

**UNIVERZITA MATEJA BELA  
V BANSKEJ BYSTRICI**

**FAKULTA PRÍRODNÝCH VIED**

**ACTA UNIVERSITATIS  
MATTHIAE BELII**

**SÉRIA CHÉMIA**

**No. 11**

**Banská Bystrica  
2010**

Redakčná rada Acta Universitatis Matthiae Belii Banská Bystrica – séria chémia č. 11

prof. RNDr. Milan Melicherčík, PhD. (predseda redakčnej rady)

doc. RNDr. Miroslav Medveď, PhD.

doc. RNDr. Fridrich Gregáň, PhD.

doc. RNDr. Jarmila Kmeťová, PhD.

RNDr. Zuzana Melichová, PhD.

Vedecký redaktor: prof. Ing. Juraj Tölgyessy, DrSc.

Výkonný redaktor: RNDr. Marek Skoršepa, PhD.

Recenzenti:           prof. Ing. Ondrej Kysel', CSc.  
                              prof. RNDr. Peter Silný, PhD.  
                              doc. Ing. Dagmar Samešová, PhD.  
                              Ing. František Šeršeň, CSc.

Fakulta prírodných vied UMB Banská Bystrica 2010

ISBN 978-80-557-0046-5

## OBSAH

|                                                                                                                                                                                                                |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Úvod</b>                                                                                                                                                                                                    | 5  |
| <b>Piliarová, L.:</b><br>Využitie RTG práškovej difrakcie pri analýze mineralogického zloženia okrových precipitátov                                                                                           | 6  |
| <b>Skoršepa, M., Kel'o, J.:</b><br>Sezónna dynamika obsahu fotosyntetických pigmentov v asimilačných orgánoch vybraných druhov listnatých drevín                                                               | 14 |
| <b>Gregáň, F., Melicherčík, M.:</b><br>Východiskové zlúčeniny na prípravu substituovaných oxazolov s potenciálnou antineoplastickou aktivitou                                                                  | 21 |
| <b>Melicherčík, M., Gregáň, F.:</b><br>Syntéza východiskových zlúčenín k príprave linkerov s rôznou dĺžkou alkylového reťazca                                                                                  | 26 |
| <b>Budzák, Š.:</b><br>Teoretický výpočet potenciálu globálneho otepľovania pre metylfluórmetyléter                                                                                                             | 33 |
| <b>Medved', M., Budzák, Š.:</b><br>Teoretické štúdium nelineárnych optických vlastností oligomérov kyanoboránu                                                                                                 | 40 |
| <b>Gregáň, F., Vaculčíková, D.:</b><br>Charakteristika bojových chemických látok, prieskum znalostí študentov a možnosť zaradenia tejto problematiky do vyučovacieho procesu                                   | 48 |
| <b>Lichvárová, M.:</b><br>Chemické experimentovanie v školskej praxi                                                                                                                                           | 53 |
| <b>Lichvárová, M., Šmahaj, V.:</b><br>Využitie multimédií v chemickom vzdelávaní                                                                                                                               | 58 |
| <b>Spodniaková Pfefferová, M., Kmeťová, J., Raganová, J., Holec, S., Hruška, M.:</b><br>Príprava budúcich učiteľov prírodovedných predmetov vo svetle výsledkov testovania prírodovednej gramotnosti PISA 2006 | 66 |
| <b>Vaculčíková, D.:</b><br>Obsahová analýza alternatívnej učebnice chémie pre základné školy                                                                                                                   | 70 |

## CONTENTS

**Piliarová, L.:**

Application of powder X-ray diffraction for mineralogical composition of ochre precipitates analysis 6

**Skoršepa, M., Keľo, J.:**

Seasonal dynamics of the photosynthetic pigments content in assimilatory organs of selected broadleaved trees 14

**Gregáň, F., Melicherčík, M.:**

The starting compounds for preparation of substituted oxazols with potential antineoplastic activity 21

**Melicherčík, M., Gregáň, F.:**

Synthesis of starting compounds for preparation of linkers with various lenght of alkynes chain 26

**Budzák, Š.:**

Ab initio prediction of global warming potentials for methyl(fluormethyl)ether 33

**Medved', M., Budzák, Š.:**

Theoretical study of nonlinear optical properties of cyanoboranes 40

**Gregáň, F., Vaculčíková, D.:**

Characterization of the combat chemical substances, research the knowledges of the students, possibilty to teach this theme on the high schools 48

**Lichvárová, M.:**

Chemical experiments in schools 53

**Lichvárová, M., Šmahaj, V.:**

Multimedia in chemistry education 58

**Spodniaková Pfefferová, M., Kmeťová, J., Raganová, J., Holec, S., Hruška, M.:**

Training of future teachers of science in the light of the results of the assessment of scientific literacy PISA 2006 66

**Vaculčíková, D.:**

Analysis of the alternative chemistry textbook for alementary schools 70

## ÚVOD

Jedenáste číslo „Acta Universitatis Matthiae Belii, Ser. chem“, ktorý dostáva čitateľ do rúk, je výsledkom práce učiteľov a vedeckovýskumných pracovníkov na projektoch našej katedry chémie fakulty prírodných vied UMB ako aj v rámci spolupráce, na ktorej sa podieľajú, resp. podieľali pracovníci v iných domácich aj zahraničných organizáciách (grantové projekty FPV UMB: VEGA, KEGA, UGA, FGA a ďalšie inštitucionálne projekty; medziuniverzitné projekty VEGA a KEGA). Ani toto číslo sa neodlišuje od tradičnej štruktúry, ktorá vyplýva z vedeckovýskumného zamerania členov katedry chémie.

Podľa obsahu, časť prezentovaných prác môžeme zaradiť do kategórie prác vedecko-experimentálnych, časť do vedecko-teoretických a časť k prácam didakticko-pedagogickým. Práce vedecké, založené na teoretických a experimentálnych výskumoch reprezentuje pestrá paleta prác, ktoré, odrážajú vedecké zameranie členov katedry chémie z oblastí: environmentálnej chémie (Využitie Rtg práškovej difrakcie pri analýze mineralogického zloženia okrov precipitátov, Sezónna dynamika obsahu fotosyntetických pigmentov v asimilačných orgánoch vybraných druhov listnatých drevín), z oblasti organickej chémie (Východiskové zlúčeniny na prípravu substituovaných oxazolov s potenciálnou antineoplastickou aktivitou, Syntéza východiskových zlúčenín k príprave linkerov s rôznou dĺžkou alkylového reťazca) a z oblasti počítačovej chémie (Teoretický výpočet potenciálu spôsobovať globálne otepľovanie pre metylfluórmetyléter, Teoretické štúdium nelineárnych optických vlastností oligomérov kyanoboránu). Práce didakticko-pedagogického charakteru sledujú predovšetkým možnosti využitia nových vedeckých poznatkov vo vyučovaní chémie, venujú sa úlohe chemického experimentu, obsahovej analýze alternatívnej učebnice chémie, príprave budúcich učiteľov prírodovedných predmetov, dotýkajú sa didaktiky chémie (Charakteristika bojových chemických látok, prieskum znalostí študentov a možnosť zaradenia tejto problematiky do vyučovacieho procesu, Chemické experimentovanie v školskej praxi, Využitie multimédií v chemickom vzdelávaní, Príprava budúcich učiteľov prírodovedných predmetov vo svete výsledkov testovania prírodovednej gramotnosti PISA 2006, Obsahová analýza alternatívnej učebnice chémie pre základné školy).

Vzhľadom k tomu, že na predchádzajúce čísla Acta Universitatis Matthiae Belii, Ser. chem., sme získali ohlasy aj zo zahraničia (ČR, Maďarsko, USA, Nemecko), redakčná rada trvala, aby všetky články mali okrem slovenského abstraktu aj anglické, resp. aby aj časť prác bola uverejnená v anglickom jazyku.

Dúfajme, že články uverejnené v našom časopise prispievajú k ďalšiemu prehĺbeniu odborných a metodických poznatkov u našich čitateľov.

Autori budú vďační za každú vecnú kritiku a konštruktívne pripomienky k ich prácam.

Banská Bystrica, september 2010

prof. RNDr. Milan Melicherčík, PhD.,  
*predseda redakčnej rady*

# VYUŽITIE RTG PRÁŠKOVEJ DIFRAKCIE PRI ANALÝZE MINERALOGICKÉHO ZLOŽENIA OKROVÝCH PRECIPITÁTOV

Lucia Pilarová

Katedra chémie, Fakulta prírodných vied UMB, Banská Bystrica

**ABSTRAKT:** Článok sa zaoberá aplikačnými možnosťami metódy rtg práškovej difrakcie pre analýzu mineralogického zloženia okrových precipitátov. Nakoľko sa okry vyznačujú veľmi slabou kryštalickou štruktúrou, stanovenie ich mineralogického zloženia je obtiažne. Rtg difrakčná analýza sa ukázala ako jedna z metód, ktorá je vhodná pre analýzu okrových precipitátov. Úpravou vzorky (sedimentácia, sitovanie, rozpúšťanie, príprava preparátov a i.) a parametrov merania (rozsah skenu, veľkosť kroku a i.) získame rtg záznam vhodný pre analýzu zloženia. V závere sa článok zaoberá vyhodnocovaním rtg záznamov využitím databáz.

**KEÚČOVÉ SLOVÁ:** Rtg žiarenie; difrakcia; oker; analýza

## 1 Úvod

Cieľom článku je predstavenie aplikačných možností metódy rtg práškovej difrakcie pre analýzu mineralogického zloženia okrových precipitátov. Okrové precipitáty vznikajú predovšetkým v oblastiach s ukončenou banskou činnosťou. Zvetrávaním sulfidických hald (predovšetkým minerálov pyritu a pyrotínu) v ťažobných oblastiach dochádza k vzniku kyslých banských vôd (acid mine drainage – AMD). Banské vody transportujú ťažké kovy a Fe do životného prostredia.<sup>1</sup> Ak v prostredí banských výtokov dôjde k zmene podmienok alebo sa vytvorí prebytok rozpustených látok, dochádza k precipitácii sekundárnych minerálov, z nich najmä železitých okrových zrazenín.<sup>1,2</sup> Tvorba týchto sekundárnych minerálov je výsledkom cyklických dejov - najmä rozpúšťania, precipitácie, sorpcie, a koprecipitácie.<sup>2</sup> Hydroxid-oxidy železa, ktoré tvoria hlavný podiel v okrových precipitátoch, svojimi sorpčnými schopnosťami (spolu s organickými zlúčeninami a ílovými minerálmi) hrajú významnú úlohu v procese transportu a stabilizácie prvkov.<sup>3</sup>

Pre nízku kryštalinitu a malú veľkosť častíc sa v minulosti často okry Fe označovali ako amorfné železité hydroxidy. V súčasnosti je však známe, že sa jedná o systém tvorený komplexom minerálov.<sup>2</sup> Tieto sekundárne minerály sú známe tým, že transportujú a zachytávajú rôzne prvky, čím sa mení ich obsah vo vodách.<sup>3</sup> Banské vody obsahujú aj prvky, ktoré v hypergénnych podmienkach netvoria samostatné minerály. Tieto kationy a anióny podliehajú adsorpčným a koprecipitačným reakciám so sekundárnymi minerálmi, čo sú hlavne geochemické mechanizmy, ktoré ovplyvňujú koncentráciu kovov vo vodách. Mnohé prvky, ktoré sa rozkladom sulfidov uvoľňujú, majú dobrú rozpustnosť pri nízkom pH, čo v podmienkach kyslých banských vôd umožňuje ich transport na veľké vzdialenosti.<sup>4,5</sup>

Najčastejšie minerály Fe okrov sú goethit, lepidokrokit, ferrihydrit, schwertmannit a jarozit<sup>5</sup>. Ich vznik závisí od lokálnych podmienok (pH, rozpustené látky, redoxný potenciál). Jarozit ( $\text{KFe}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$ ) precipituje len v extrémne kyslom (<2,5) a na  $\text{SO}_4^{2-}$  bohatom (>3000 mg/l) prostredí.<sup>6,7</sup> Schwertmannit ( $\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_6\text{SO}_4\text{-Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_{4,5}(\text{SO}_4)_{1,75}$ ) vzniká v rozmedzí pH 2,8 – 4,5 a pri koncentráciách 1000 – 3000 mg/l.<sup>6</sup> Goethit ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ) a lepidokrokit ( $\gamma\text{-FeOOH}$ ) sa formujú pri kyslom až neutrálnom pH. Ferrihydrit ( $\text{Fe}_5\text{HO}_8\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) sa väčšinou vyskytuje v sulfidických banských oblastiach, kde  $\text{pH} > 5$ , alebo kde sú vo vode prítomné vysoké koncentrácie Si alebo rozpustených organických látok.<sup>8</sup> Okrem goethitu, ktorý je jedinou stabilnou zložkou, sú všetky fázy metastabilné. Ich vzájomný pomer sa mení a je citlivým indikátorom najmä zmeny pH roztokov.

## 2 METÓDY

### 2.1 Spracovanie vzoriek okrových precipitátov

Popísaná metóda sa štandardne využíva pri spracovaní okrových precipitátov a je popísaná v prácach mnohých autorov.<sup>1,3</sup> Vzorky okrových precipitátov určené na analýzu metódou Rtg difrakcie sú podrobené postupnej sedimentácii a následne sú z nich odstránené organické zvyšky (najmä listy, konáriky a i.). Nakoľko sa pri rtg analýze na rtg zázname najvýraznejšie prejavujú reflexy dobre vykryštalizovaných minerálov, ktoré prekrývajú nevýrazné reflexy okrových precipitátov, je potrebné tieto minerály zo vzoriek odstrániť. Veľmi dôležitým krokom je preto sitovanie vzoriek okrov s použitím 45 mikrónového sita. To zabezpečí zachytenie častíc s veľkosťou vyššou ako 45 μm (predovšetkým kremeňa). Na rtg zázname po tejto úprave vzoriek budú vystupovať len reflexy malých slabovykryštalizovaných minerálov. Pri sitovaní musia byť vzorky riedené vodou z toho istého prostredia kvôli zachovaniu pH.

Ďalším procesom spracovania okrov je centrifugovanie v centrifúge rýchlosťou 3000 otáčok za minútu po dobu 10 minút. Výsledkom je oddelenie tuhej a kvapalnej fázy. Pre rtg analýzu je potrebná len tuhá fáza. Kvapalina sa opatrne zleje (môže sa použiť pre stanovenie chemického zloženia banských vôd metódami atómovej spektroskopie po zastabilizovaní niekoľkými kvapkami koncentrovanej kyseliny dusičnej). Tuhá fáza sa suší na Petriho miskách (na mikroténových fóliách pre ľahšie odobratie sušiny po vysušení) v sušiarňi cca 24 hodín pri teplote 30°C (vyššia teplota by spôsobila zmeny v minerálnom zložení). Po vysušení vzoriek sa tieto zabalia do nepriehľadnej fólie, aby nedošlo k ich oxidácii.

Vysušené vzorky sa rozotrujú najskôr v sklenej trecej miske na menšie kusy a následne v achátovej miske pre získanie požadovanej zrnitosti. Pre zabezpečenie reprezentatívnosti vzorky sa táto podrobí homogenizácii a následnej kvartácii. Pre analýzu sa odoberie cca 5 g (závisí od spôsobu prípravy preparátov).

### 2.2 Rtg analýza

Röntgenová prášková difrakčná analýza (XRD analysis) patrí medzi základné spektrálne metódy analýzy okrových precipitátov.

Metóda je vhodná na identifikáciu a charakterizáciu nerudných surovín a minerálov. Rtg záznamy podávajú informácie o minerálnom zložení, kryštalinite a usporiadanosti štruktúry materiálov.<sup>9</sup>

Metóda je založená na difrakcii rtg žiarenia na kryštáloch. Monochromatický lúč rtg žiarenia s vlnovou dĺžkou  $\lambda$  dopadá na rovnobežný sled štruktúrnych rovín (hkl) pod uhlom  $\theta$ .<sup>10</sup> Po dopade na tieto roviny sa lúč rozdelí a ďalej pokračuje dvomi smermi, v smere primárneho rtg lúča a v smere pod uhlom  $2\theta$ . Pre interpretáciu rtg záznamov sa používa Braggov zákon

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (1)$$

( $n$  - celé číslo reprezentujúce násobok vlnovej dĺžky,  $\lambda$  - vlnová dĺžka použitého rtg žiarenia,  $d$  - medzirovinná vzdialenosť,  $\theta$  - uhol dopadu rtg lúčov na štruktúrnu rovinu – závisí od natočenia goniometra).

Na registráciu difrakčných diagramov polykryštalických látok sa používa rtg difraktometer. Študovaná vzorka sa vkladá do goniometra, v ktorom sa otáča okolo osi goniometra. Dopadá na ňu rtg žiarenie vychádzajúce z rtg lampy. Toto diverguje v smere horizontálnom aj vertikálnom, preto je nutné použiť sadu clôn, ktoré rtg žiarenie ohraničujú a usmerňujú (vstupujúce rtg žiarenie – Sollerova clona – divergenčná clona – vzorka – difraktované žiarenie – vstupná clona – Sollerova clona – antirozptyľová clona – monochromátor – detektor). Pri otáčaní vzorky v goniometri sa mení uhol dopadu rtg lúčov

na danú vzorku. Toto otáčanie sa prevádza krokovým pohybom. Veľkosť krokov a dĺžka pôsobenia rtg žiarenia pri danom kroku sa nastavuje najčastejšie v intervale od  $0,01^\circ$  do  $0,2^\circ 2\theta$ .

Výstupom rtg difrakčnej analýzy sú záznamy kvánt difraktovaného rtg žiarenia. Difrakčné maximá sa prejavujú ako píky s rôznou výškou a tvarom.

### 2.2.1 *Príprava preparátov na röntgenovú práškovú difrakciu*

Popísané metódy prípravy preparátov pre Rtg difrakčnú analýzu sú štandardne používané a popísané v mnohých prácach.<sup>9</sup> Správne pripravené preparáty sú základnou podmienkou získania správneho a reprodukovateľného rtg záznamu. Na nosič vkladajú do goniometra sa musí naniesť dostatočné množstvo materiálu, aby predstavovalo pre rtg žiarenie "nekonečne hrubý preparát". Zabezpečí sa tým, aby žiarenie cez preparát neprešlo a prístroj nezaznamenával difrakciu nosiča.

Zo vzoriek okrových precipitátov je najvýhodnejšie pripraviť neorientované, alebo presnejšie náhodne orientované práškové preparáty (orientované práškové preparáty sú vhodné predovšetkým pre vrstevnaté silikáty).

V prípade materiálov, ktoré nemajú vrstevnatú štruktúru na bežnú difrakčnú analýzu stačí podrvenie a pulverizácia reprezentatívneho materiálu na hrúbku pod  $10\ \mu\text{m}$ . Ak však študované vzorky obsahujú vrstevnaté silikáty (čo je veľmi často) nastáva problém s prednostnou orientáciou týchto čiastočiek paralelne s plochami (001), čo výsledky rtg difrakcie značne skresľuje.<sup>9</sup> Pripraviť dokonale neorientovaný preparát zo vzoriek obsahujúcich vrstevnaté silikáty je prakticky nemožné. Cieľom spracovania takýchto preparátov je čo najviac sa priblížiť k ideálnej dezorientácii častíc.

V nasledujúcej časti sú spomenuté štyri najčastejšie používané postupy prípravy neorientovaných preparátov.

1. Na sklenenú platničku sa naniesie tenká vrstvička vazelíny (nesmie obsahovať difraktujúce komponenty) a na takto pripravený povrch sa naprašuje pulverizovaná vzorka v dostatočnej hrúbke.

2. Vzorka sa nasype do nosiča vzorky a jej povrch sa dezorientuje pritlačením teflónovej platničky s paralelnými ryhami v dvoch na seba kolmých smeroch (šírka ryhy max.  $0,1\ \text{mm}$ ).

3. Zmes pulverizovanej vzorky a roztavenej kolofónie sa nechá stuhnúť a opätovne pulverizuje v achátovej miske.

4. Pri malom množstve materiálu môžeme použiť sklíčko, na ktoré umiestnime suspenziu analyzovaného materiálu s acetónom. Po odparení rozpúšťadla zostane materiál dostatočne dezorientovaný.

## 3 VÝSLEDKY A DISKUSIA

Vzorky okrových zrazenín spracovaných na Katedre chémie UMB, boli podrobené Rtg difrakčnej analýze na Inštitúte mineralógie a geochemie – Albert-Ludwigs Universität Freiburg v Nemecku na prístroji Bruker AXS D8 Advance Difraktometer. Prístroj je vybavený Cu  $K\alpha$  lampou (vlnová dĺžka charakteristického žiarenia Cu  $K\alpha = 1,54178\ \text{\AA} = 1,54178 \cdot 10^{-10}\text{m}$ ) a grafitovým monochromátorom difrakčného lúča s goniometrom. Zo vzoriek boli pripravené neorientované práškové preparáty. Vzorky boli skenované v rozsahu od  $5$  do  $60^\circ 2\theta$  s veľkosťou kroku  $0,02^\circ 2\theta$  a časom pôsobenia  $3$  sekundy.



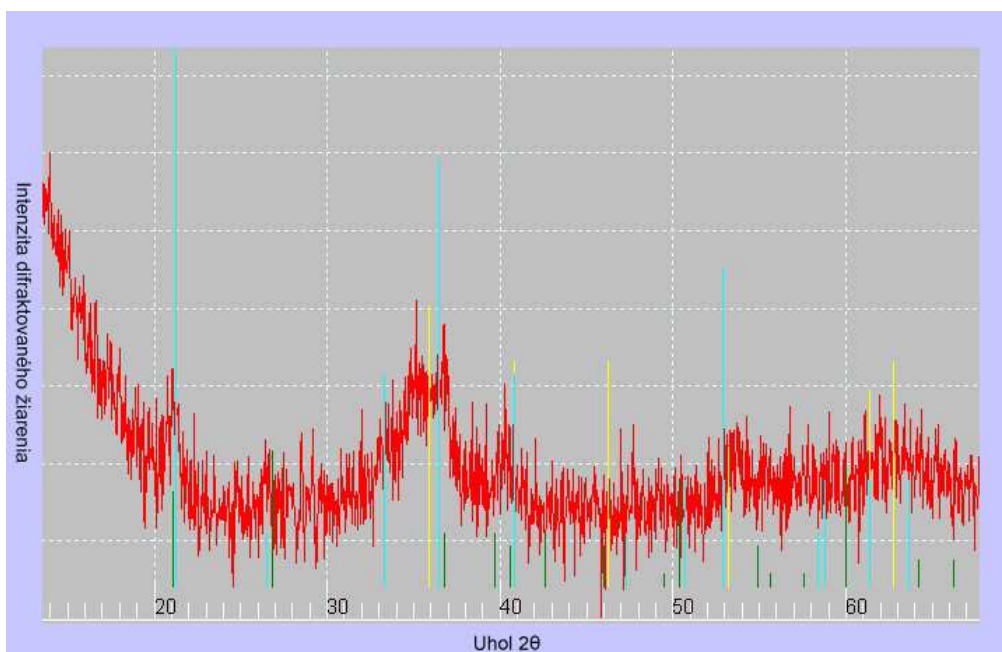
### 3.1 Vyhodnotenie röntgenového difrakčného záznamu a identifikácia minerálov

Difraktogramy kryštálov tej istej látky s rovnakou kryštalickou modifikáciou sú rovnaké a charakterizujú danú kryštalickú látku. Vyhodnocovanie rtg difrakčných záznamov prebieha na dvoch základných úrovniach - kvalitatívne alebo kvantitatívne vyhodnocovanie.

Kvalitatívna analýza predstavuje snahu čo najpresnejšie priradiť skupinám reflexov, ktoré sa vyskytujú na rtg difrakčnom zázname, prislúchajúce minerály.

Intenzita reflexu je základom kvantitatívnej analýzy a vyjadruje množstvo častíc daného minerálu vo vzorke.

Pri otočení vzorky o uhol  $\theta$  sa detektor otočí o uhol  $2\theta$ . K difrakcii žiarenia dochádza zo všetkých mriežkových rovín súčasne. Pri fotografických metódach používaných v minulosti, sa všetky difraktované lúče zaznamenávali naraz. Pohyb Rtg detektora po kruhovej dráhe však zachytáva každé difrakčné maximum zvlášť. Ak je vo vzorke mriežková rovina spĺňajúca Braggovu rovnicu napr. pri uhle  $\theta = 10^\circ$ , difraktovaný lúč dopadá na detektor natočený pod uhlom  $2\theta = 20^\circ$ . Ten informáciu o intenzite rtg žiarenia zmení na elektrický signál, ktorý je následne vynesенý ako premenná na osi  $y$  (intenzita difrakčného maxima). Premennou na osi  $x$  je uhol  $2\theta$  (obr. 1).



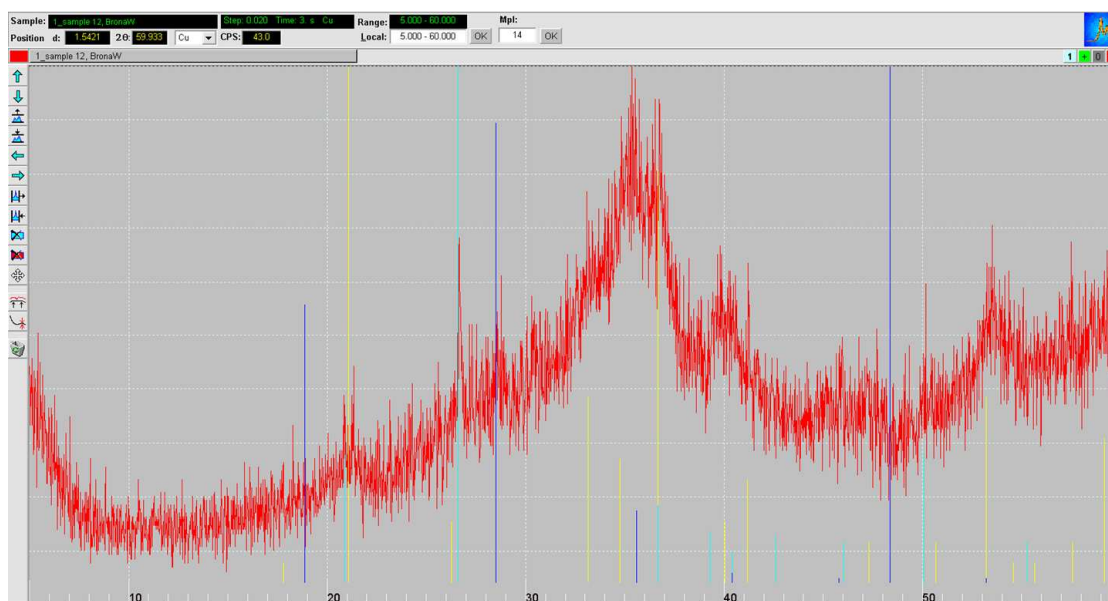
Obr.1 Rtg difrakčný záznam vzorky Fe okrových precipitátov. Závislosť intenzity difrakčného maxima na hodnote uhla  $2\theta$ .

Na základe pozície difrakčných maxím sa použitím Braggovej rovnice (1) vypočíta medzirovinná vzdialenosť  $d$ . Zo získaného difrakčného záznamu sa určia všetky uhly  $2\theta$  a medzirovinné vzdialenosti difrakčných maxím. Následne sa im priradia prislúchajúce intenzity tak, že intenzita najvyššieho maxima sa označí ako 100 a ostatné primerane k tejto hodnote. Získané údaje použijeme pri vlastnej identifikácii minerálov.

Dobre vykryštalizované minerály sa vyznačujú veľkým množstvom koherentne difraktujúcich domén. Vzhľadom k tomu, že šírka rtg difrakčných reflexov je rovná obrátenej hodnote týchto domén, budú mať reflexy veľmi úzke a veľmi ostré (obr. 2). Príkladom sú kremeň, kalcit, pyrit, dolomit. Minerály, ktoré kryštalizujú horšie, budú mať röntgenové difrakčné reflexy širšie a viac difúzne. Príkladom sú ílové minerály a slabo kryštalické oxidy a hydroxidy hliníka a železa (obr. 3).



Obr. 2 Rtg difrakčný záznam dobre vykryštalizovanej vzorky. Na zázname sú žltými čiarami vyznačené píky goethitu, svetlomodrými píky kremeňa a tmavomodrými píky albitu (záznam získaný využitím softwaru *Bede Scientific ZDS<sup>11</sup>*).



Obr. 3 Rtg difrakčný záznam slabo vykryštalizovanej vzorky. Na zázname sú žltými čiarami vyznačené píky goethitu, svetlomodrými píky kremeňa a tmavomodrými ferrihydritu. (záznam získaný využitím softwaru *Bede Scientific ZDS<sup>11</sup>*).

### 3.2 Vyhodnotenie Rtg záznamu okrových precipitátov

Pri identifikácii oxidov a hydroxidov Fe, ktoré tvoria hlavný podiel v okrových precipitátoch, spôsobuje ťažkosti ich extrémne slabá usporiadanosť. To vyžaduje špeciálnu pozornosť a prístup k rtg difrakčnej analýze. Odporúča sa použitie žiarenia produkovaného Co alebo Fe lampou, aby sme sa pri rtg zázname Fe oxidov vyhli vysokému pozadiu, ktoré spôsobuje fluorescenčný efekt pri použití najbežnejšej Cu lampy. Tomuto efektu môžeme zamedziť použitím monochromátora.

Získané údaje použijeme pri vlastnej identifikácii minerálov porovnávaním s najčastejšie používanou a najkomplexnejšou databázou difrakčných práškových údajov - Powder Diffraction File (PDF) publikovaný Joint Committee on Powder Diffraction Standards (USA)<sup>11</sup>. Záznamy z rtg difrakčných analýz hydroxid-oxidov Fe je potrebné konfrontovať aj s publikovanými kryštalografickými údajmi týkajúcimi sa danej problematiky.<sup>2,9,12</sup>

V ďalšej časti sú uvedené d-parametre minerálov<sup>9</sup> najčastejšie sa vyskytujúcich v okrových precipitátoch.

Identifikácia goethitu je pomerne jednoznačná pri hodnote 4,18 Å (100 reflex) a pomocou dvoch stredne intenzívnych reflexov 2,69 Å a 2,45 Å. So zvyšujúcou sa substitúciou hliníka sa reflex 2,45 Å posúva až k hodnote 2,40 Å.

Lepidokrokrit dáva pomerne ostrý reflex pri 6,27 Å a menej intenzívne reflexy pri hodnotách 3,29 Å a 2,47 Å. Môže dôjsť k zámene s minerálom böhmmit, ktorého rtg obraz je veľmi podobný.

Ferrihydrit môže byť identifikovaný pomocou difrakčného záznamu s 5 maximami pri hodnotách 2,50; 2,20; 1,97; 1,71; 1,50 Å.

Gibbsit sa dá identifikovať pomocou ostrého reflexu pri hodnote 4,85 Å. Ďalšie menej intenzívne reflexy sú pri 4,37; 4,31; 2,45; 2,38 Å.

Diaspor má najintenzívnejší reflex pri 3,99 Å. Skupina troch menej intenzívnych reflexov sa vyskytuje pri hodnotách 2,32; 2,13 a 2,08 Å.

Prehľadná tabuľka s d-parametrami ďalších najbežnejších minerálov je uvedená v publikácii autora Šucha et al.<sup>9</sup>

Následná identifikácia minerálov obsiahnutých vo vzorke si vyžaduje skúsenosť a prax. Pri vyhodnocovaní záznamov musíme prítomnosť predbežne identifikovaných minerálov prehodnotiť overením celých súborov reflexov charakteristických pre daný minerál. Je potrebné do analýzy zloženia zahrnúť aj informácie o vzorkách získaných z terénneho výskumu, makroskopického a mikroskopického štúdia danej vzorky. Pre stanovenie zloženia okrov sa odporúča súčasne použiť aj iné metódy analýzy (transmisná elektrónová mikroskopia, IR spektroskopia, Mössbauerova spektroskopia a i.).

Práškové metódy sa používajú nielen pri identifikácii minerálov, ale poskytujú aj iné cenné informácie. Všestrannosť techniky umožnila jej rozšírenie na kvantifikáciu substitúcie cudzieho atómu kovu v minerálnej štruktúre - hliníková substitúcia v goethite<sup>13,14</sup> a hematite<sup>15</sup> a železa v boehmite. XRD sa taktiež používa k úplnej kvantitatívnej analýze minerálnych matric.

Pre získanie spoľahlivejších výsledkov sa Rtg analýza kombinuje s X-ray fluorescence (XRF) a XRD Referencie Miera Ratioing (RIR)<sup>16</sup>. Pri jemnozrnných mineráloch, ktoré netvorí dostatočne veľké monokryštály (ily, oxidy a hydroxidy Fe a Mn) sa používa metóda tzv. Rietveldovho spresňovania<sup>17,18</sup>. Umožňuje zmenou parametrov presne porovnať ideálnu štruktúru s meranou vzorkou – fitovanie metódou najmenších štvorcov s cieľom najlepšej zhody. Metódou získame strednú veľkosť koherentných domén, spresnenie štruktúry a i. Veľmi často používanou metódou je aj metóda selektívneho rozpúšťania<sup>2,19</sup>, ktorá zabezpečí vo vzorke prítomnosť len na okry viazaných minerálov. Na Rtg zázname sa prejaví len pík minerálov tvoriacich okrové precipitáty. Zabráni sa tak prekryvu týchto píkovo dobre vykryštalizovanými detritickými minerálmi.

#### 4 ZÁVER

Röntgenová prášková difrakčná analýza patrí medzi základné spektrálne metódy analýzy okrových precipitátov. Poskytuje informácie o minerálnom zložení, kryštalinite a usporiadanosti štruktúry materiálov. V poslednej dobe jej význam neprestajne narastá. Je to metóda rýchla a presná. Vzorka sa študuje v pevnom stave, nie je potrebné časovo náročné

a často komplikované rozpúšťanie. Je použiteľná aj v prípade, že máme k dispozícii len malé množstvá látky. Pri identifikácii minerálneho zloženia sa bez nej nezaobídeme. Nakoľko sa okry vyznačujú veľmi nízkou kryštalickou štruktúrou, je potrebné pred samotnou analýzou vzorku vhodným postupom upraviť. Následná identifikácia minerálov obsiahnutých vo vzorke si vyžaduje skúsenosť a prax. Pri vyhodnocovaní záznamov musíme prítomnosť predbežne identifikovaných minerálov prehodnotiť overením celých súborov reflexov charakteristických pre daný minerál. Taktiež musíme brať do úvahy aj ostatné informácie o vzorkách dostupných z terénneho výskumu, makroskopického a mikroskopického štúdia danej vzorky. Pre stanovenie zloženia okrov sa odporúča súčasne použiť aj iné metódy analýzy (transmisná elektrónová mikroskopia, IR spektroskopia, Mössbauerova spektroskopia, Ramanovo spektrum a i.).

## LITERATÚRA

1. KUMPULAINEN, S., CARLSON, L., RÄISÄNEN, M.: *Seasonal variations of ochreous precipitates in mine effluents*. In: *Applied Geochemistry*, vol. 22, 2007, p. 760-777.
2. BIGHAM, J. M., MURAD, E.: *Mineralogy of ochre deposits formed by the oxidation of iron sulfide minerals*. In: Auerswald, K., Stanjek, H., Bigham, J. M.: *Soils and environment – Soil Processes from Mineral to Landscape scale*, Advances in GeoEcology, vol. 30, 1997, p. 193-225.
3. TRTÍKOVÁ, S., CHOVAN, M.: *Okry železa - produkty zvetrávacieho procesu na Fe a Sb-Au-As ložiskách Malých Karpát*. Bratislava : UK, 1999, p. 102.
4. TRTÍKOVÁ, S., MILOVSKÝ, R., MEDVEĎ, M.: *Výskyt ťažkých kovov v rôznych zložkách životného prostredia a problematika acidifikácie v okolí Banskej Štiavnice*. In: Medveď, M.: *Aplikovaná environmentálna chémia*. Banská Bystrica : UMB, 2001, p. 64-81.
5. BIGHAM, J. M., CARLSON, L., MURAD, E.: *Schwertmannite, a new iron oxyhydroxysulfate from Pyhäsalmi, Finland, and other localities*. In: *Mineralogical Magazine* 58, 1994, p. 641-648.
6. BIGHAM, J. M., SCHWERTMANN, U., TRAINA, S. J., WINLAND, R. L., WOLF, M.: *Schwertmannite and the chemical modeling of iron in acid sulfate waters*. In: *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 60, 1996, p. 2111-2121.
7. KAWANO, M. TOMITA, K., 2001. *Geochemical modeling of bacterially induced mineralization of schwertmannite and jarosite in sulfuric acid spring water*. In: *Am. Mineral.*, vol. 86, 2001, p. 1156-1165.
8. BIGHAM, J. M., SCHWERTMANN, U., CARLSON, L.: *Mineralogy of precipitates formed by the biogeochemical oxidation of Fe(II) in mine drainage*. In: *Catena Suppl.*, vol. 21, 1992, p. 219-232.
9. ŠUCHA, V.: *Laboratórne metódy výskumu nerudných surovín*. Bratislava : UK, 1996, p. 123.
10. KOLLER, L.: *Analytická chémia*. Košice : TU, 2002.
11. CD médium: *Bede Scientific ZDS*. International Centre for Diffraction Data, Pennsylvania (USA), 2007-2008.
12. Databáza RRUFF: <http://rruff.info/>
13. SCHULZE, D. G.: *The influence of aluminium on iron oxides. VIII. Unit-cell dimensions of Al-substituted goethites and estimation of Al from them*. In: *Clays and Clay Minerals*, vol. 32, 1984, p. 36-44.

14. SCHWERTMANN, U., CARLSON, L.: *Aluminium influence on iron oxides: XVII. Unit-cell parameters and aluminium substitution of natural goethites*. In: *Soil Science Society of America*, vol. 58, 1994, p. 256-261.
15. SCHWERTMANN, U.: *Goethite and hematite formation in the presence of clay and gibbsite at 25 °C*. In: *Soil Science Society of America*, vol. 52, 1988, p. 288-291.
16. SOLYMAR, K., SAJO, I., STEINER, J., ZOLDI, J.: *Characteristics and separability of red mud*. In: *Light Metals*, 1992, p. 209-223.
17. POST, J. E., BISH, D.L.: *Rietveld refinement of crystal structures using X-ray powder diffraction data*. In: *Modern powder diffraction. Reviews in Mineralogy*, vol. 20, 1989, p. 277-308.
18. KIRWAN, L. J., DEENEY, F. A., CROKE, G. M., HODNETT, K.: *Characterisation of various Jamaican bauxite ores by quantitative Rietveld X-ray powder diffraction and <sup>57</sup>Fe Mössbauer spectroscopy*. In: *International Journal of Mineral Processing*, vol. 91, Issues 1-2, 2009, p. 14-18.
19. MEHRA, O. P., JACKSON, M. L.: *Iron oxide removal from soils and clays by dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate*. In: *Clays & Clay Minerals, Proc. 7<sup>th</sup>. N-Atl. Conf.*, 1958, A. Swineford, Ed., Washington D.C. : Pergamon Press, 1960, p. 317-327.

#### **APPLICATION OF POWDER X-RAY DIFFRACTION FOR MINERALOGICAL COMPOSITION OF OCHRE PRECIPITATES ANALYSIS**

**ABSTRACT:** The paper deals with application possibilities of X-ray powder diffraction method for analyzing the mineralogical composition of the ochreous precipitates. They are characterized by having a very poor crystalline structure. Determination of mineralogical composition is therefore difficult. X-ray diffraction analysis has proved to be a method that is suitable for the analysis of ochre precipitates. By adjusting the sample (sedimentation, sieving, dissolution, preparing of preparations, etc.) and the parameters of measurements (scan range, step size, etc.) we obtained X-ray spectrum suitable for the analysis of the composition. Finally, the article deals with the evaluation of X-ray spectrum using X-ray databases.

**KEY WORDS:** X-ray; diffraction; ochre; analysis

# SEZÓNNA DYNAMIKA OBSAHU FOTOSYNTETICKÝCH PIGMENTOV V ASIMILAČNÝCH ORGÁNOCH VYBRANÝCH DRUHOV LISTNATÝCH DREVÍN

Marek Skoršepa<sup>a</sup>, Juraj Keľo<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Katedra chémie, Fakulta prírodných vied UMB, Banská Bystrica

<sup>b</sup> Servier Slovensko, spol. s r.o.

**ABSTRAKT:** V príspevku sa zaoberáme skúmaním sezónnej dynamiky obsahu fotosyntetických pigmentov v asimilačných orgánoch vybraných druhov listnatých drevín. Sledovali sme obsah chlorofylov a karotenoidov v listoch buka lesného (*Fagus sylvatica* L.), duba letného (*Quercus robur* L.), topoľa osikového (*Populus tremula* L.), brezy previsnutej (*Betula pendula* L.) a hraba obyčajného (*Carpinus betulus* L.). Zámerom práce je poukázať na zmeny koncentrácie fotosyntetických pigmentov v asimilačných orgánoch rastlín počas ich vegetačného obdobia a na základe nich odhaliť prípadné zdravotné problémy vybraných druhov rastlín.

**KLÚČOVÉ SLOVÁ:** asimilačné orgány; rastlinné pigmenty; chlorofyly; karotenoidy

## 1 Úvod

V priebehu vegetačného obdobia rastlín sa mení obsah fotosyntetických pigmentov v ich asimilačných orgánoch. Koncentráciu fotosyntetických pigmentov v asimilačných orgánoch rastlín ovplyvňuje množstvo faktorov. Okrem ekologických podmienok (svetlo, teplota, množstvo zrážok, minerálna výživa a pod.) daného prostredia aj vývinové (fenofázy, prirodzené sezónne zmeny obsahu pigmentov) a genetické faktory. Obsah chlorofylov sa po vyrašení listu za normálnych okolností zvyšuje až kým nedosiahne maximum. Potom začínajú prevládať degradačné procesy. Počiatočná syntéza fotosyntetických pigmentov prebieha zvyčajne rýchlejšie ako ich degradácia na konci vegetačného obdobia, čo sa prejavuje zmenou sfarbenia listov. Táto zmena je podmienená najmä degradáciou chlorofylov, pretože ich pôvodný obsah klesá až o 95%, kým v prípade karotenoidov je to v priemere len o 16%. Takmer úplné vymiznutie chlorofylov a následná prevaha karotenoidov dodávajú listom v jesennom období pestré sfarbenie.<sup>1</sup>

Cieľom práce bolo sledovať sezónnu dynamiku obsahu fotosyntetických pigmentov v asimilačných orgánoch vybraných druhov listnatých drevín. Na výskum bolo zvolených 5 nasledovných druhov drevín: buk lesný (*Fagus sylvatica* L.), dub letný (*Quercus robur* L.), topoľ osikový (*Populus tremula* L.), breza previsnutá (*Betula pendula* L.) a hrab obyčajný (*Carpinus betulus* L.).

Lokalita odberu vzoriek sa nachádzala približne 8 km od Rimavskej Soboty, medzi obcami Vyšná Pokoradz a Zahorany, v nadmorskej výške približne 400 m. V neďalekej blízkosti miesta odberu vzoriek sa nachádzali poľnohospodárske plochy a cestná komunikácia.

## 2 METÓDY

### 2.1 Odber vzoriek

Na analýzu boli z každého druhu dreviny vybraté po tri jedince. Vzhľadom na to, že v blízkosti skúmanej lokality sa nachádza cestná komunikácia, pre objektívnosť sledovania boli zvolené odberové miesta po oboch stranách cestnej komunikácie. Týmto spôsobom bolo označených celkovo 15 odberových miest – jedincov vo vzájomnej vzdialenosti 15 – 20 metrov, z ktorých sme počas celého vegetačného obdobia v roku 2006 odoberali jednotlivé vzorky na ďalšie analytické spracovanie. Začiatok odberu vzoriek sme kvôli dlhotrvajúcej zime stanovili až na obdobie mája, pretože až v tomto období sa začali listy stromov naplno

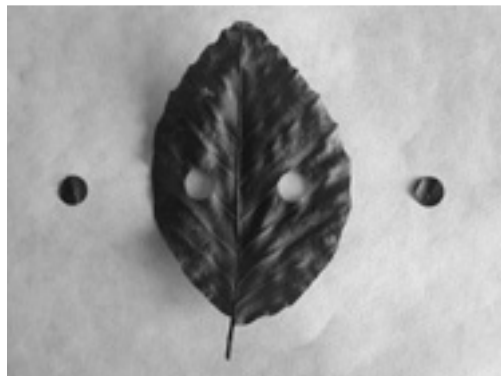
rozvíjať. Odbery boli uskutočňované v pravidelných dvojtýždňových intervaloch od 12. mája do 16. októbra. Z každého jedinca bolo vždy odobratých päť listov do čistých igelitových vreciek. Odoberatý rastlinný materiál bol následne zmrazený a uložený v mraziacom boxe až do doby ďalšieho spracovania v laboratóriu.<sup>2-6</sup>

## 2.2 Spracovanie a úprava vzoriek na analýzu

Pri všetkých analýzach rastlinného materiálu, teda aj pri stanovení pigmentov, je veľmi dôležité zvoliť vhodnú vzťažnú jednotku, na ktorú sa obsah stanovovaných pigmentov prepočítava. Vzťažnú jednotku je potrebné voliť podľa povahy objektu, resp. podľa cieľa, ktorému má analýza slúžiť.

Pri stanovení sme zvolili 2 vzťažné jednotky:

(i) sušinu (suchú hmotu rastlinného materiálu, s. hm.) a (ii) veľkosť listovej plochy. Preto sme na odber materiálu na analýzu použili tzv. terčíkovú metódu, ktorá je pri voľbe týchto vzťažných jednotiek pravdepodobne najvýhodnejšia. Pri terčíkovej metóde sa z rastlinného materiálu vykrojí jej reprezentatívna časť o presne známej ploche (napr. korkovrtom o známom priemere) a tá sa ďalej analyticky spracuje. Pri vykrajovaní terčíkov bol materiál odoberaný zo strednej časti listu, pričom sme sa čo najviac vyhýbali žilnatinu listu, ktorá by mohla skresľovať výsledky stanovenia. Materiál bol odoberaný striedavo vždy z jednej aj druhej polovice listu, pričom jeden z terčíkov slúžil na stanovenie sušiny a druhý na vlastné stanovenie koncentrácie rastlinných pigmentov (obr. 1).<sup>2,7,8</sup>



Obr. 1 Terčíková metóda odberu vzoriek

## 2.3 Vlastné stanovenie

Vlastné stanovenie fotosyntetických pigmentov bolo uskutočnené štandardnou a na tento účel často používanou metodikou podľa Lichtenthalera.<sup>9</sup> Jej podstatou je extrakcia fotosyntetických pigmentov z rastlinného materiálu do organického rozpúšťadla (v našom prípade acetónu), a následné spektrofotometrické stanovenie pigmentov v získanom extrakte.

Postup samotného stanovenia je nasledovný:

Rastlinný materiál zhomogenizujeme v tretej miske s 20 cm<sup>3</sup> acetónu ( $\varphi = 80\%$ ), s prídavkom malého množstva MgCO<sub>3</sub> (viaže kyseliny a zabraňuje rozkladu chlorofylu na feofitín) a kremičitého piesku. Získanú zmes prefiltrujeme a spektrofotometricky odmeriame absorbanciu číreho filtrátu (extraktu pigmentov) pri vlnových dĺžkach 470, 646,8 a 663,2 nm oproti čistému rozpúšťadlu. Koncentráciu pigmentov v mg.dm<sup>-3</sup> vypočítame podľa Lichtenthalerových vzťahov (Tab. 1)<sup>9</sup> a získanú hodnotu prepočítame na sušinu (mg.g<sup>-1</sup> s. hm.), resp. na listovú plochu (mg.dm<sup>-2</sup>).

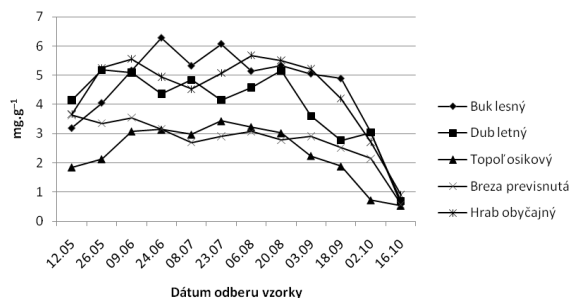
Tab. 1

Vzťahy na výpočet obsahu fotosyntetických pigmentov v mg.dm<sup>-3</sup> pre acetón ( $\varphi = 80\%$ )<sup>9</sup>

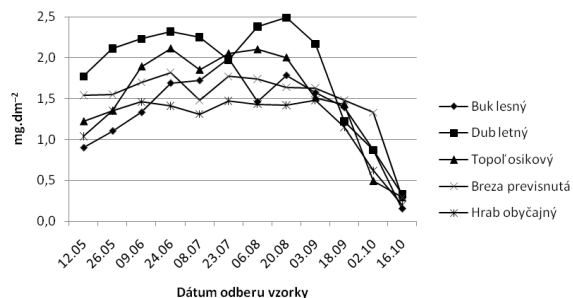
|                            |                                                                           |
|----------------------------|---------------------------------------------------------------------------|
| chlorofyl a                | $c_a = 12,5 \cdot A_{663,2} - 2,79 \cdot A_{646,8}$                       |
| chlorofyl b                | $c_b = 21,50 \cdot A_{646,8} - 5,10 \cdot A_{663,2}$                      |
| celkový obsah chlorofylov  | $c_{a+b} = 7,15 \cdot A_{663,2} + 18,71 \cdot A_{646,8}$                  |
| celkový obsah karotenoidov | $c_{x+c} = (1000 \cdot A_{470} - 1,82 \cdot c_a - 85,02 \cdot c_b) / 198$ |

### 3 VÝSLEDKY A DISKUSIA

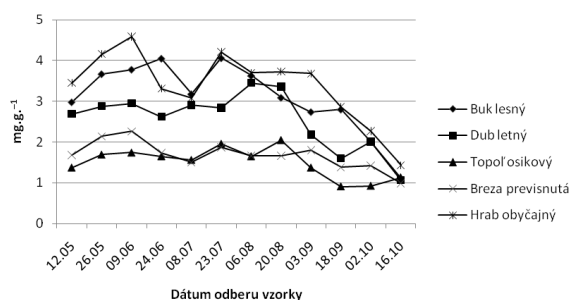
Uvedenou metódou bolo spracovaných spolu 180 vzoriek. Všetky získané výsledky vyjadrujeme v nasledovnom texte a grafoch vo vzťahu k sušine ( $\text{mg.g}^{-1}$  s. hm.) aj k listovej ploche ( $\text{mg.dm}^{-2}$ ).



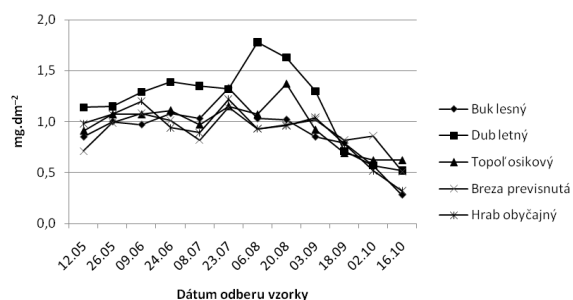
Obr. 2 Obsah *chlorofylu a* [ $\text{mg.g}^{-1}$  s. hm.]



Obr. 3 Obsah *chlorofylu a* [ $\text{mg.dm}^{-2}$ ]



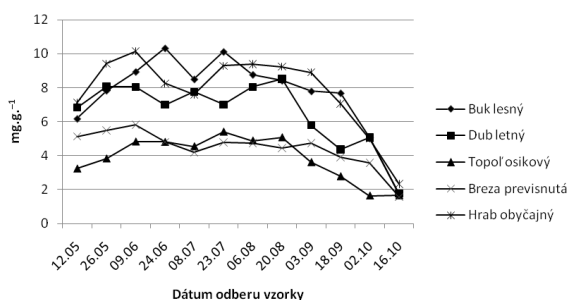
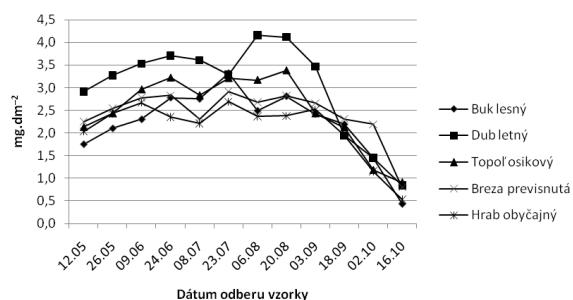
Obr. 4 Obsah *chlorofylu b* [ $\text{mg.g}^{-1}$  s. hm.]



Obr. 5 Obsah *chlorofylu b* [ $\text{mg.dm}^{-2}$ ]

Z charakteru kriviek na obr. 2 – 5, ktoré znázorňujú sezónny vývoj obsahu *chlorofylu a* a *chlorofylu b* v listoch skúmaných drevín usudzujeme, že dynamika obsahu *chlorofylu a* a *chlorofylu b* v listoch buka lesného, duba letného a hrabu obyčajného je takmer totožná. Je to viditeľné najmä vo vzťahu k sušine (obr. 2 a obr. 4). Rozdiel medzi koncentráciou *chlorofylu a* a koncentráciou *chlorofylu b* je viditeľný najmä v jarnom a jesennom období. Na jar môžeme pozorovať prudší nárast koncentrácie *chlorofylu a* v porovnaní s *chlorofylom b*. V jesennom období pozorujeme prudší pokles koncentrácie *chlorofylu a* v porovnaní s *chlorofylom b*. Tento jav počas jesenného obdobia je pravdepodobne spôsobený skutočnosťou, že kým staré neaktívne molekuly *chlorofylu a* už zanikajú, tak aktívne molekuly *chlorofylu a*, z ktorých vzniká *chlorofyl b* sú v listoch ešte stále prítomné. V súlade s vyššie uvedenými zisteniami možno u týchto troch druhov drevín pozorovať aj veľmi podobný priebeh vývoja celkového obsahu chlorofylov, ktorý je najmarkantnejší opäť najmä vo vzťahu k sušine (obr. 6).<sup>10</sup>

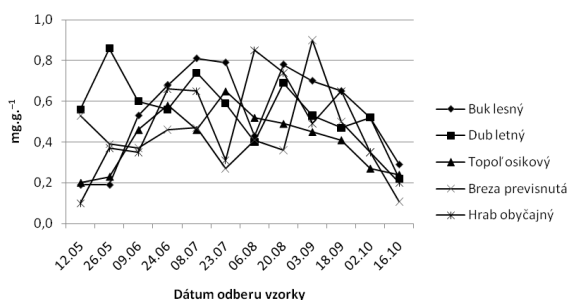


Obr. 6 Celkový obsah chlorofylov a+b [mg.g<sup>-1</sup> s. hm.]Obr. 7 Celkový obsah chlorofylov a+b [mg.dm<sup>-2</sup>]

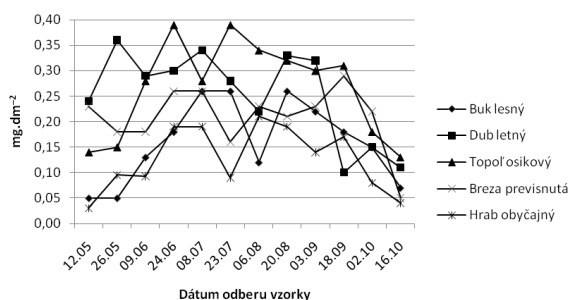
V prípade topoľa osikového sme už od mesiaca jún, teda približne mesiac od zahájenia zberu vzoriek, pozorovali viditeľné hnednutie listov, ktoré súvisí s patologickými zmenami obsahu chlorofylov. Svedčí o tom aj priebeh kriviek na obr. 6, kde je evidentná nižšia celková koncentrácia chlorofylov (prípadne aj na obr. 11, kde je zreteľný pokles pomeru koncentrácie chlorofylov voči karotenoidom). Pri hnednutí listov zostáva obsah vody v listoch nezmenený alebo sa len málo zníži. Symptómy sú viditeľné už niekoľko dní po ovplyvnení škodlivým činiteľom, čo vysvetľuje skutočnosť, že zmenu sfarbenia listov sme pozorovali už po dvoch týždňoch po predchádzajúcom odbere vzoriek. Hnednutie listov je následkom silnej intoxikácie a priameho chemického poškodenia pletív listu. Je možné ho pozorovať aj po silnom napadnutí parazitmi. Vzhľadom na to, že v bezprostrednej blízkosti odberového miesta sa nachádzali poľnohospodárske plochy, je pravdepodobnou príčinou hnednutia listov vybraných jedincov topoľa osikového nadmerná chemizácia rastlinnej výroby.

V prípade listov brezy previsnutej boli tiež pozorované isté formy patologických zmien súvisiacich najmä s obsahom chlorofylov, a to predčasné žltnutie listov a existencia tzv. zelených ostrovov na listoch. Predčasné žltnutie listov nastáva väčšinou po niekoľkých dňoch od ovplyvnenia škodlivým faktorom. Je to typická forma chronického, za prirodzených podmienok ireverzibilného poškodenia rastliny. Jeho príčinou môže byť infekcia, napadnutie parazitom, ale aj intenzívne a dlhotrvajúce slnečné žiarenie. Pokiaľ ide o zmeny pigmentov, nelíši sa od fyziologickej straty listovej zelene na jeseň, ale nastáva predčasne. Je dôležité si uvedomiť, že žltnutie sa stáva viditeľným až vtedy, keď list stratí asi polovicu obsahu chlorofylu. Predčasnemu žltnutiu listov často predchádza pomerne vysoký obsah zelených farbív, ktorý sa však postupne znižuje. Dokazuje to aj priebeh kriviek na obr. 2, 4 a 6, ktoré znázorňujú zmenu koncentrácie chlorofylov pri prepočte na sušinu. Pri prepočte na listovú plochu nebol pokles koncentrácie chlorofylov brezy taký výrazný (obr. 3, 5 a 7). Ďalším indikátorom predčasného žltnutia listov môže byť aj nízky pomer medzi koncentráciou chlorofylu *a* a chlorofylu *b* (obr. 10). Zelené ostrovy sú charakteristickým symptómom parazitických ochorení. Katabolické procesy chlorofylov tu neprebiehajú rovnomerne. Kým priamo nenapadnuté pletivá strácajú pigmenty, na miestach okolo ložísk infekcie sa objavujú zelené škvrny, ktoré na úplne žltých listoch zotrvávajú až do ich odumretia.<sup>10</sup>

Z hľadiska hodnotenia súvislostí vyplývajúcich z obsahu fotosyntetických pigmentov v asimilačných orgánoch rastlín má význam aj obsah karotenoidov (x+c), ale najmä pomer medzi celkovým obsahom chlorofylov a karotenoidov ( $a+b / x+c$ ).



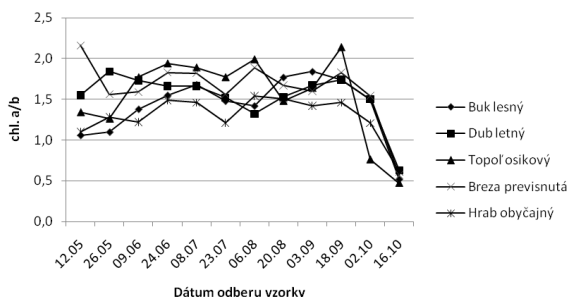
Obr. 8 Celkový obsah karotenoidov x+c  
[mg.g<sup>-1</sup> s. hm.]



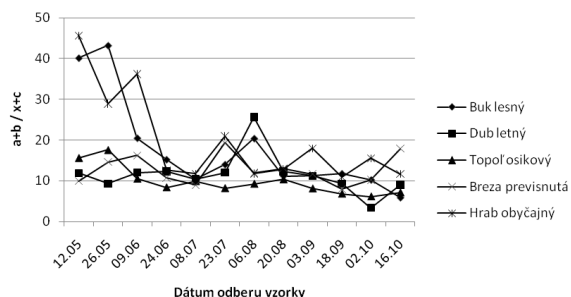
Obr. 9 Celkový obsahu karotenoidov x+c  
[mg.dm<sup>-2</sup>]

V listoch rastlín dochádza pred ich jesenným žltnutím k hromadeniu chlorofylov. Dokazujú to aj výsledky našich meraní. Na obr. 6 a 7 je viditeľný nárast koncentrácie chlorofylov v období od polovice júla do polovice augusta u buka lesného, duba letného aj hrabu obyčajného. S tým samozrejme súvisí aj prudké zvýšenie pomeru koncentrácie chlorofylov voči karotenoidom v období augusta u týchto troch drevín, ktoré súvisí s typickým zhromažďovaním chlorofylov pred obdobím jesenného žltnutia listov (obr. 11).

Z hľadiska fyziológie rastlinných pigmentov je normálne, že koncentrácia karotenoidov je v jarom období oveľa nižšia ako na jeseň. Na druhej strane, pokles koncentrácie karotenoidov v pomere ku chlorofylom v období augusta je pravdepodobne zapríčinený predjesenným zvyšovaním koncentrácie chlorofylov.<sup>10</sup>



Obr. 10 Pomer obsahov chlorofylov a/b



Obr. 11 Pomer celkového obsahu chlorofylov  
k celkovému obsahu karotenoidov a+b / x+c

U niektorých drevín sme dokonca pozorovali náhly pokles pomeru medzi koncentráciou chlorofylov a karotenoidov v priebehu prvého mesiaca odberu vzoriek, ktorý je znázornený na obr. 11. Ten je pravdepodobne zapríčinený vysokou produkciou chlorofylov na začiatku vegetačného obdobia a jej postupným ustálením, čo je z hľadiska fyziológie rastlinných pigmentov prirodzený jav.

Dôležitým ukazovateľom zdravotného stavu rastlín je aj pomer medzi koncentráciou chlorofylu *a* a chlorofylu *b*. Za normálnych okolností by tento pomer mal mať hodnotu okolo 3. U všetkých sledovaných druhov sme však zaznamenali o niečo nižšie hodnoty (obr. 10), čo v konečnom dôsledku môže indikovať vplyv rovnakého stresového faktora na všetky skúmané jedince na danom stanovišti.

#### 4 ZÁVER

Lesné dreviny sú v prírodných podmienkach často vystavené pôsobeniu rôznych stresových faktorov, ktoré sú buď biotického pôvodu (napr. parazitizmus), alebo abiotického pôvodu (napr. teplotné extrémny, nekvalitná štruktúra pôdy a jej nízka úrodnosť, rôzne formy znečistenia ovzdušia a pôdy a pod.). Nebezpečný je najmä fakt, že tieto stresové faktory zriedkakedy pôsobia izolovane. Väčšinou dochádza k ich vzájomnému prekryvaniu, pričom vstupujú do zložitých vzťahov, čím sa môžu ich škodlivé účinky znásobovať.

Lokalita, v ktorej sme uskutočnili náš výskum nie je na prvý pohľad výrazne poznačená vplyvom človeka. V blízkom okolí je rozvinutý najmä potravinársky priemysel a poľnohospodárstvo, ťažký priemysel nie je zastúpený. Avšak ako dokazujú výsledky našich meraní, tak aj v takomto, relatívne „čistom“ prostredí sa môže prejavovať škodlivý vplyv rôznych stresových faktorov na zdravotnom stave rastlín. Najmä v listoch brezy previsnutej a topoľa osikového sme v prípade niektorých pozorovaných parametrov (obsah jednotlivých typov chlorofylu a vzájomný pomer medzi chlorofylmi a karotenoidmi) namerali nižšie hodnoty. Jednou z príčin tohto stavu je okrem pôsobenia prirodzených stresových faktorov (napr. napadnutie dreviny parazitom, zlé klimatické podmienky) najmä zvyšujúca sa intenzita rastlinnej výroby v poľnohospodárstve v okolí sledovanej lokality.

#### LITERATÚRA

1. MÁRTONFI, P.: *Systematika cievnatých rastlín*. 1. vyd. Košice : UPJŠ, 2003. 181 s.
2. HASPELOVÁ-HORVATOVIČOVÁ, A.: *Asimilačné farbivá v zdravej a chorej rastline*. Bratislava : Veda, 1981. 267 s.
3. UNITED NATIONS ECONOMIC COMMISSION FOR EUROPE: *Sampling and Analysis of Needles and Leaves*. Manual on methods and criteria for harmonized sampling, assessment, monitoring and analysis of the effects of air pollution on forests (part IV). 2005. 25 p.
4. STŘELCOVÁ, K., DITMAROVÁ, Ľ., SKORŠEPA, M.: Úvod do ekofyziologického štúdia horských smrekových ekosystémov. In: *1<sup>st</sup> International Poster Day „Transport of Water, Chemicals and Energy in the System Soil-Crop Canopy-Atmosphere“*. Bratislava : Ústav hydrológie SAV, 2003. s. 354-364.
5. DITMAROVÁ, Ľ. et al.: Analýza zdravotného stavu smrekových (*Picea abies* Karst. L.) porastov s využitím fyziologických parametrov v oblasti severného Slovenska. In: *12<sup>th</sup> International Poster Day „Transport of Water, Chemicals and Energy in the System Soil-Crop Canopy-Atmosphere“*. Bratislava : Ústav hydrológie SAV, 2004. s. 38-44.
6. DITMAROVÁ, Ľ., KMEŤ, J., SKORŠEPA, M.: Analýza nešpecifického odumierania smrečín na základe fyziologických parametrov. In: *Zborník z vedeckej konferencie „Aktuálne otázky v ekofyziológii rastlín“ v Račkovej doline*. Nitra : KFR, FAPZ SPU, 2004, s. 16.
7. KMEŤ, J., DITMAROVÁ, Ľ.: *Ekofyziologický výskum bukových porastov v regióne Zvolen-Žiar nad Hronom*. 1. vyd. Zvolen : TU, 2003. 46 s.
8. ERDELSKÝ, K., FRIČ, F.: *Praktikum a analytické metódy vo fyziológii rastlín*. 1. vyd. Bratislava : SPN, 1979. 591 s.
9. LICHTENTHALER, H.: *Chlorophylls and Carotenoids: Pigments of Photosynthetic Biomembranes*. Academic Press, 1987, Methods in Enzymology, vol. 148. pp. 350-382.
10. KELO, J.: *Sledovanie sezónnej dynamiky obsahu fotosyntetických pigmentov v asimilačných orgánoch vybraných druhov rastlín*. Banská Bystrica : FPV UMB, 2007. Diplomová práca. 84 s.

## **SEASONAL DYNAMICS OF THE PHOTOSYNTHETIC PIGMENTS CONTENT IN ASSIMILATORY ORGANS OF SELECTED BROADLEAVED TREES**

**ABSTRACT:** The paper deals with the season dynamics of the photosynthetic pigments content in assimilatory organs on the selected plant species. Contents of chlorophylls and carotenoids were monitored in the following plants: Beech (*Fagus sylvatica* L.), Oak (*Quercus robur* L.), Aspen (*Populus tremula* L.), Birch (*Betula pendula* L.) and Hornbeam (*Carpinus betulus* L.). The aim of the research was to find out the concentration changes in assimilatory photosynthetic pigments of broadleaved trees during their vegetative period. The concentrations and their changes can indicate the potential health inconveniences of the researched plants.

**KEY WORDS:** assimilatory organs; plant pigments; chlorophylls; carotenoids

# VÝCHODISKOVÉ ZLÚČENINY NA PRÍPRAVU SUBSTITUOVANÝCH OXAZOLOV S POTENCIÁLNOU ANTINEOPLASTICKOU AKTIVITOU

Fridrich Gregáš, Milan Melicherčík

Katedra chémie, Fakulta prírodných vied UMB, Banská Bystrica

**ABSTRAKT:** Príspevok je zameraný na syntézu organických zlúčenín, východiskových zlúčenín potrebných na prípravu substituovaných 1,3-oxazolov ako zlúčenín, s potenciálnou antiangiogénnou aktivitou. Štvorstupňovou syntézou bol pripravený 2-azido-1-(3,5-dibróm fenyl)etanón, súčasne aj 2-metoxy-5-ethylsulfonyltioizokyanát.

**KLÚČOVÉ SLOVÁ:** syntéza organických zlúčenín; 1-(3,5-dibrómfenyl)-2-azidoetanón; antineoplastická aktivita

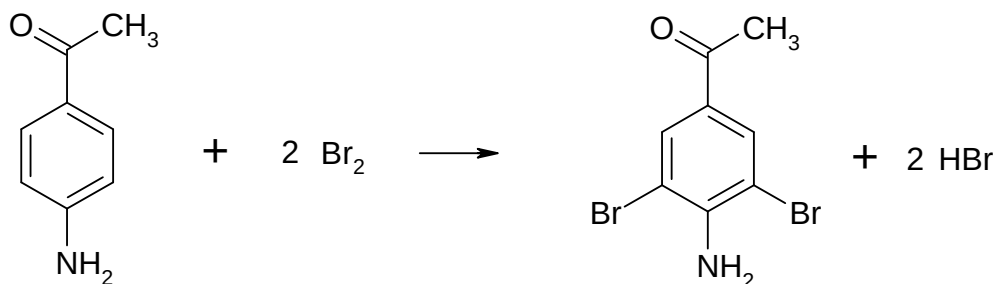
## 1 Úvod

Nádorové ochorenia sú závažným celosvetovým zdravotným problémom. Každý rok sa iba v Európskej únii diagnostikuje okolo 3,2 miliónov nových prípadov onkologického ochorenia. V súčasnosti je známych viac ako 200 typov nádorov. Vývoj nových liečiv pre túto oblasť je veľmi dôležitý. Výskum v tejto oblasti vyžaduje spoločné využitie poznatkov z biológie, medicíny farmácie, ale aj organickej chémie, a to najmä jej súčasti – organickej syntézy. Práve organická syntéza je kľúčovou oblasťou pri vývoji nových, biologicky aktívnych látok. Jednou zo skupín organických zlúčenín s potenciálnou antineoplastickou aktivitou sú aj vhodne substituované 1,3-oxazoly. V tejto práci sú uvedené syntézy niektorých organických zlúčenín vhodných práve na syntézu uvedených substituovaných 1,3-oxazolov.

## 2 EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Do reakcií sme použili komerčné chemikálie a rozpúšťadlá od Aldrich a Merck. Čistotu produktov sme sledovali pomocou TLC Silica gel 60 F<sub>254</sub>. Niektoré rozpúšťadlá, ako éter a dioxán, boli známymi postupmi upravené na bezvodé. Štruktúra pripravených zlúčenín bola potvrdená aj pomocou <sup>1</sup>H NMR spektier. Merania sa uskutočnili na spektrometri Varian VXR-300 v deuterochloroforme s použitím tetrametylsilánu ako vnútorného štandardu. Namerané hodnoty teploty topenia nie sú korigované.

### 2.1 Príprava 4-amino-3,5-dibrómacetofenónu<sup>1</sup>



### Pracovný postup

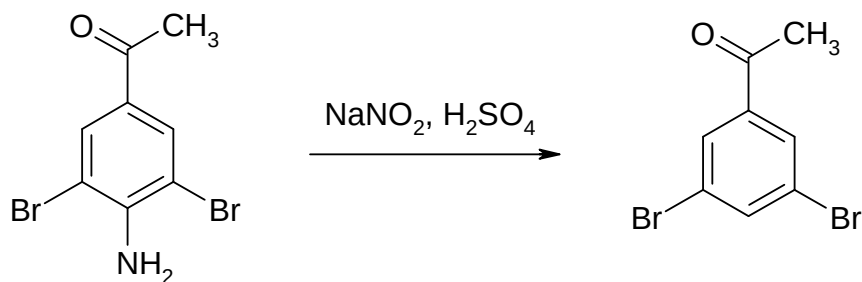
Pripravili sme roztok 67,4 g brómu v 50 cm<sup>3</sup> kyseliny octovej a polovicu objemu tohto roztoku sme pridali po častiach počas 20 min do roztoku 28,4 g (0,21 mol) 4-aminoacetofenónu tak, aby teplota zmesi bola 45 – 50 °C. Potom sme do zmesi pridali 30 cm<sup>3</sup>

vody a po premiešaní sme pridali po častiach druhú polovicu objemu roztoku brómu počas 20 min a pri teplote 45 – 50 °C. Potom sme opäť pridali 20 cm<sup>3</sup> vody. Zmes sme 20 min miešali pri 45 °C. Nakoniec sme pridali ešte 30 cm<sup>3</sup> vody, zmes sme premiešali, ochladili na teplotu miestnosti. Vylúčenú tuhú látku sme odsali a premyli 3 krát 50 cm<sup>3</sup> vody. Surový produkt sme vysušili (pozor, látka je slzotvorná).

Bezfarebná tuhá látka, *T.t.* 162 – 164 °C. Výtťažok 45,7g (75 %).

TLC: hexán:etylacetát (4:1), *R<sub>F</sub>* = 0,60. TLC ukazuje, že už surový produkt je dostatočne čistý. Kryštalizovať možno z etanolu.

## 2.2 Príprava 3,5-dibrómacetofenónu<sup>2</sup>



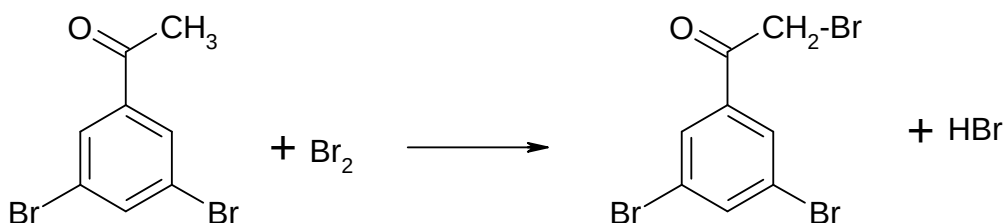
### Pracovný postup

Do suspenzie 45g (0,157 mol) 4-amino-3,5-dibrómacetofenónu v 160 cm<sup>3</sup> benzénu a 950 cm<sup>3</sup> etanolu sme za miešania prikvapkali počas 15 min 38,5 cm<sup>3</sup> koncentrovanej kyseliny sírovej tak, aby teplota reakčnej zmesi bola 50 °C. Potom sme zmes 3 hodiny zahrievali k refluxu. Zmes sme ochladili na 10 °C, pridali sme 6 g práškovej medi a pri tejto teplote sme za miešania a chladenia počas 20 min prikvapkali roztok 28 g (0,406 mol) dusitanu sodného v 40 cm<sup>3</sup> vody. Zmes sme nechali 12 hodín stáť pri teplote miestnosti. Potom sme zmes 3 hodiny zahrievali k refluxu. Zmes sme ochladili na 40 °C a filtrovali. Tuhú látku na filtri sme premyli etanolom. Získaný roztok sme zahustili na vákuovej rotačnej odparke na polovičný objem. K zmesi sme pridali rovnaký objem vody a zmes sme v oddeľovačom lieviku extrahovali do 2 krát 80 cm<sup>3</sup> chloroformu. Organickú vrstvu sme oddelili a pretrepali 2 krát 70 cm<sup>3</sup> vody. Organickú vrstvu sme vysušili bezvodým síranom sodným, sušidlo sme odfiltrovali a z roztoku za zníženého tlaku oddestilovali rozpúšťadlo. Destilačný zvyšok – olej žltej farby sme kryštalizovali z metanolu (pozor, produkt je slzotvorný).

Tuhá látka žltej farby, *T.t.* 61-63 °C, výtťažok 25,8 g (60 %).

TLC: hexán:etylacetát (4:1), *R<sub>F</sub>* = 0,66.

## 2.3 Príprava 2-bróm-1-(3,5-dibrómfenyl)etanónu<sup>3</sup>

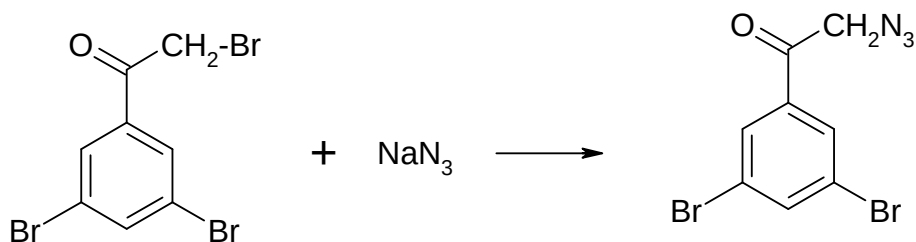


**Pracovný postup**

Do roztoku 9 g (0,0324 mol) 3,5-dibrómacetofenónu v 16 cm<sup>3</sup> bezvodého dioxánu a 30 cm<sup>3</sup> bezvodého éteru sme za miešania a chladenia prikvapkali počas 30 min roztok 5,2 g (0,0324 mol) brómu v 9 cm<sup>3</sup> bezvodého éteru tak, aby teplota zmesi bola 0 °C. Potom sme zmes 15 min zahrievali k refluxu. Reakčnú zmes sme ochladili a pretrepali v oddeľovacom lieviku 3 krát 10 cm<sup>3</sup> ľadovej vody. Organickú vrstvu sme oddelili a vysušili bezvodým síranom sodným. Sušidlo sme odfiltrovali a z filtrátu sme oddestilovali éter. Destilačný zvyšok – tuhnúci olej sme prečistili kryštalizáciou z metanolu.

Tuhá látka svetložltej farby, T.t. 85-86 °C, výtťažok 6,3 g (54 %).

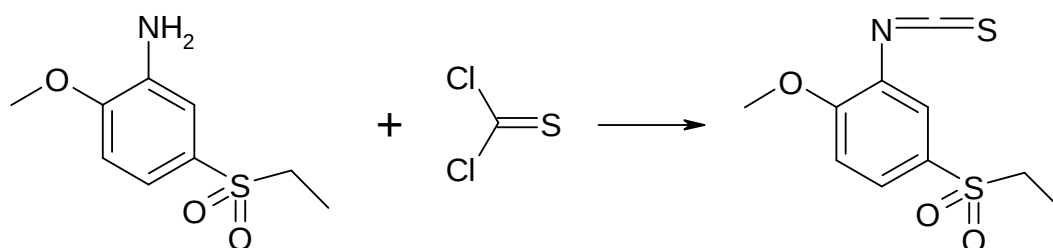
TLC: hexán,  $R_F$  = 0,72.

**2.4 Príprava 1-(3,5-dibrómfenyl)-2-azidoetanónu<sup>4</sup>****Pracovný postup**

Suspenziu 3,6 g (0,010 mol) 1-(3,5-dibrómfenyl)-2-brómetanónu v 60 cm<sup>3</sup> metanolu sme za miešania ochladili na 0 °C a pri tejto teplote sme počas 1,5 hodiny pridali po častiach 2,6 g (0,04 mol) azidu sodného a zmes sme ešte 1 hodinu miešali pri uvedenej teplote. Reakčnú zmes sme vyliali do zmesi 250 cm<sup>3</sup> vody a ľadu. Miešaním sa vylúčil olej, ktorý počas 1 hodiny stuhol. Tuhú látku sme odsali a premyli 3 krát 30 cm<sup>3</sup> vody. Surový produkt sme rozpustili v éteri, éterovú vrstvu sme vysušili bezvodým síranom sodným. Sušidlo sme odfiltrovali a z roztoku sme na vákuovej rotačnej odparke odddestilovali rozpúšťadlo.

Bezfarebná tuhá látka, T.t. 73 – 74 °C (za rozkladu). Výtťažok 2,6 g (81 %).

TLC: hexán :etylacetát (8:1),  $R_F$  = 0,41.

**2.5 Príprava 2-metoxy-5-etylsulfonylfenyltioizokyanátu<sup>5</sup>****Pracovný postup**

Do roztoku 4,3 g (0,02 mol) 2-metoxy-5-etylsulfonylanilínu v 20 cm<sup>3</sup> dichlórmetánu sme pridali 4,2 g (0,042 mol) trietylamínu. Zmes sme ochladili na -5 °C a za miešania a chladenia sme prikvapkali roztok 2,9 g (0,025 mol) tiofosgénu v 5 cm<sup>3</sup> dichlórmetánu počas 20 min tak, aby teplota zmesi bola -5 °C. Potom sme zmes 1 hodinu ešte miešali bez chladenia. Vylúčený tuhý trietylamóniumchlorid sme odsali a premyli 2 krát 5 cm<sup>3</sup> dichlórmetánu. Roztok sme v oddeľovacom lieviku pretrepali ľadovou vodou. Organickú vrstvu sme vysušili bezvodým

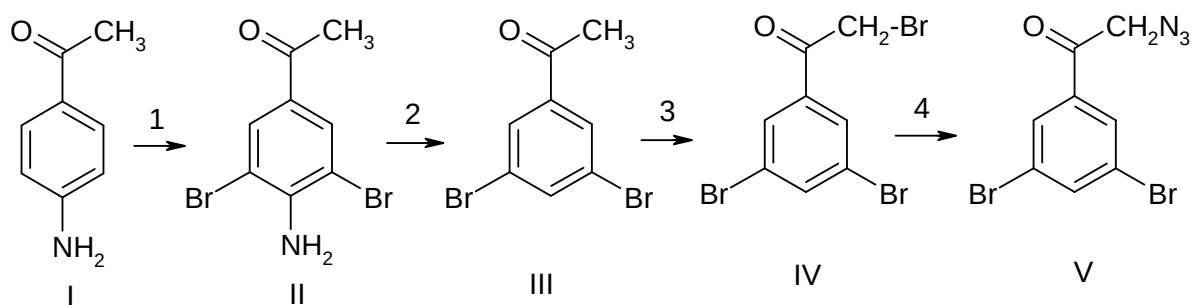
síranom sodným, pridali sme aktívne uhlie a silikagél a po premiešaní sme zmes filtrovali. Z roztoku sme oddestilovali rozpúšťadlo za zníženého tlaku.

Tuhá látka žltej farby, *T.t.* 101 – 102 °C. Výťažok 4,1 g (81 %).

TLC: hexán:etylacetát (1:5),  $R_F = 0,75$ .

### 3 VÝSLEDKY A DISKUSIA

Syntézu 2-azido-1-(3,5-dibrómfenyl)etanónu sme uskutočnili 4- stupňovou syntézou, schéma 1. Ako východiskovú zlúčeninu sme použili 4-aminoacetofenón I. Z tejto zlúčeniny sme postupne v 1. stupni syntézy pripravili 4-amino-3,5-dibrómacetofenón II, v 2. stupni 3,5-dibrómacetofenón III, v 3. stupni 2-brom-1-(3,5-dibrómfenyl)etanón IV a nakoniec v poslednom 4. stupni syntézy 2-azido-1-(3,5-dibrómfenyl)etanón V.



Obr. 1 Schéma prípravy 2-azido-1(3,5-dibrómfenyl)etanónu

Na prípravu 4-amino-3,5-dibrómacetofenónu II, schéma 1, sme ako prvú aplikovali metódu podľa autorov Bagheri et al.<sup>6</sup>, v ktorej prítlačlivým je vysoký výťažok uvedenej zlúčeniny, ktorý podľa autorov činil až 90 %. Ako reaktant sme použili NBS v prítomnosti bezvodého chloristanu lítneho a silikagélu v dichlórmetáne pri teplote miestnosti počas 5 min. Keďže nami dosiahnutý výťažok produktu bol podstatne nižší ako uvádzajú autori<sup>6</sup>, prípravu sme niekoľkokrát opakovali s tým, že sme v jednom prípade predĺžili reakčný čas na 1 hodinu. Ani v jednom prípade výťažok produktu nepresiahol 70 % s tým, že z tohto produktu sme stĺpcovou chromatografiou izolovali aj 12 % monobromderivátu 3-bromacetofenónu, ktorý sme identifikovali  $^1\text{H}$  NMR. Keďže reakcia podľa nami zistených skutočností neprebíha tak ideálne, ako uvádzajú autori,<sup>6</sup> a navyše v požadovanom produkte je prítomný aj nežiadúci monoderivát, odskúšali sme aj staršiu metódu prípravy tejto látky z roku 1915, autor Fuchs<sup>1</sup>. Autor v reakcii substituovaných anilínov použil priamo bróm, ako rozpúšťadlo použil kyselinu octovú. Reakciu sme uskutočnili viackrát a modifikovali sme reakčné podmienky s cieľom optimalizovať výťažok požadovaného produktu II, schéma 1. Optimálneho výťažku, ktorý sa pohyboval v rozmedzí 70 – 75 % už prečisteného produktu II, sme dosiahli postupným zriedňovaním v reakcii prítomnej kyseliny octovej vodou. Reakčná teplota bola 45–50 °C a reakčný čas 1 hodina.

V príprave zlúčeniny III sme aplikovali postup uvedený v literatúre.<sup>2</sup> Prvým stupňom tejto syntézy je príprava diazóniovej soli pôsobením vodného roztoku dusitanu sodného na zlúčeninu II v prostredí kyseliny sírovej pri teplote 10 °C a následným odbúraním diazóniovej skupiny zahriatím zmesi na 80 °C za katalýzy práškovej medi. Priemerný výťažok 3,5-dibrómacetofenónu III po prečistení činil 60 %. Podľa výsledkov TLC už surový produkt mal vysoký stupeň čistoty.

K monobromácii metylovej skupiny 3,5-dibrómacetofenónu III, za vzniku látky IV, sme aplikovali postup podľa autorov Rival et al.<sup>3</sup>. Prípravu sme opakovali viackrát, zistili sme, že v surovom produkte IV podľa TLC je prítomná aj škvrna inej látky než je produkt a výťažok produktu IV po prečistení ani v jednom prípade nepresiahol 54 %.



V príprave 2-azido-(3,5-dibrómfenyl)etanónu V sme postupovali podľa literatúry<sup>4</sup>, avšak použili sme modifikovaný postup. Modifikácia spočívala v reakčnej teplote 0 °C a v použití prebytku azidu sodného. Za týchto podmienok, pri dodržaní reakčného času 2 hodiny, sme dosiahli pomerne vysokého výťažku produktu, 81 %, ako aj čistoty produktu podľa TLC. O azidoch je známe, že môžu byť explozívne. Preto sme nami izolovanú zlúčeninu V v malom množstve podrobili testovaniu na explozívnosť. Zistili sme, že látka nie je citlivá na mechanický náraz, ani na plameň. Pri meraní teploty topenia sme pozorovali, že pri teplote 73 – 74 °C sa látka rozkladá. Na prípravu 2-metoxy-5-etylsulfonylfenyltioizokyanátu sme použili postup podľa literatúry<sup>5</sup>. Prípravu sme uskutočnili niekoľkokrát za nasledovných reakčných podmienok: reakčná teplota -5 °C, reakčný čas 1 hodina, rozpúšťadlo dichlórmetán a s použitím trietylamínu potrebného na viazanie vznikajúceho chlorovodíka. Priemerný výťažok produktu po prečistení činil 80 %.

#### 4 ZÁVER

V práci uvádzame syntézu piatich organických zlúčenín, ktorých jednotlivé stupne na seba naväzujú. Syntézu sme uskutočnili podľa postupov dostupných z literatúry. Pre jednotlivé látky sme odskúšali viaceré postupy podľa rôznych zdrojov literatúry. Jednotlivé stupne syntézy sme uskutočnili viackrát, súčasne bola aj možnosť niektoré kroky vylepšiť. V práci uvádzame nami odskúšané, spoľahlivé postupy prípravy modifikované podľa vybraných prác autorov<sup>1,2,3,4,5</sup>. Priebeh reakcií, ako aj čistotu pripravených zlúčenín sme sledovali TLC. Štruktúra zlúčenín bola overená aj interpretáciou <sup>1</sup>H NMR spektier, tie však na tomto mieste neuvádzame.

#### LITERATÚRA

1. FUCHS, W.: *Monatshefte Chemie*, vol. 36, 1915, pp. 118.
2. TASHIRO, M., SHUNTARO, M., NAKUMURA, H.: *J. Chem. Soc. Perkin Trans 1*, 1998, pp. 178-181.
3. RIVAL, J., GRASSY, G., MICHEL, G.: *Chem. Pharm.Bull.*, vol. 40, 1992, pp. 1170-1176.
4. HARRIS, P.A., CHEUNG, M., HUNTER, R.N.: *J.Med. Chem.*, vol. 48, 2005, pp. 1610-1619.
5. KAI, H., MORIOKA, J., MURASHI, T.: *Bioorganic and Med. Chem.Letters*, vol. 27, 1988, pp. 227.
6. BAGHERI, M., AZIZI, M., SAIDI, M.R.: *Canadian J. Chem.*, vol. 83, 2005, pp. 146-149.

#### THE STARTING COMPOUNDS FOR PREPARATION OF SUBSTITUTED OXAZOLS WITH POTENTIAL ANTINEOPLASTIC ACTIVITY

ABSTRACT: This article is from synthesis some organic compounds as startig material to preparation substituted 1,3-oxazoles as compounds with potential antineoplastic activity. 2-azido-1-(3,5-dibromophenyl)ethanone was prepared in a 4 steps synthesis and 2-methoxy-5-(ethylsulfonylphenylisothiocyanate too.

KEY WORDS: synthesis of some organic compounds; 2-azido-1-(3,5-dibromophenyl)ethanone; potential activity

# SYNTÉZA VÝCHODISKOVÝCH ZLÚČENÍN K PRÍPRAVE LINKEROV S RÔZNOU DĹŽKOV ALKYLOVÉHO REŤAZCA

Milan Melicherčík, Fridrich Gregáň

Katedra chémie, Fakulta prírodných vied UMB, Banská Bystrica

**ABSTRAKT:** Práca opisuje moderný prístup „Click chemistry“ metódy, jej objav a súčasný stav tejto techniky. Opísaná je *Huisgenová* [3+2] termická cykloadícia organického alkinu s azidom, poskytujúca oba regioizoméry 1,4- a 1,5-substituovaný 1,2,3-triazol a tiež jej Cu(I) katalyzovaná modifikácia, ktorá poskytuje selektívne 1,4-substituovaný 1,2,3-triazol. K aplikáciám *Click chemistry* boli pripravené východiskové zlúčeniny pre alkinové a azidové linkery s rôznou dĺžkou uhlíkového reťazca: terminálne alkíny  $C_4 - C_9$  a azidy  $C_2 - C_7$ .

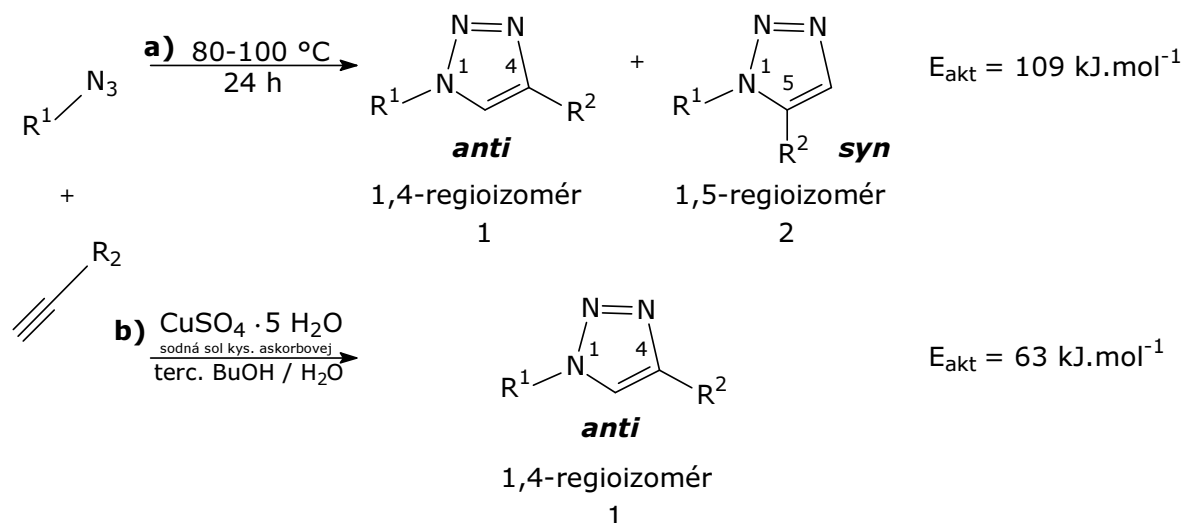
**KLÚČOVÉ SLOVÁ:** bioorganická chémia; *Click chemistry*; linkery; organické azidy; organické alkíny

## 1 Úvod

V posledných rokoch bol zaznamenaný pokrok v objavovaní a syntéze nových liekov vďaka rozvoju moderných metód. Kombinatoriálna chémia produkujúca veľké množstvo zlúčenín sa stretla napriek očakávaniam len s nízkou efektivitou z hľadiska produkcie nových, biologicky aktívnych nosných zlúčenín. Preto sa požadujú iné metódy racionálneho výskumu v tejto oblasti. Napr. syntéza bivalentných molekúl obsahujúcich známe biologicky aktívne zlúčeniny zamerané na dva biologické ciele sa zdá byť progresívnou cestou z hľadiska zníženia výskytu novej rezistencie. Kombinácia racionálneho prístupu voľby aktívnych ligandov (fokusovaná kombinatoriálna knižnica) a enzýmom selektovaná syntéza je novou progresívnou cestou navrhovania biologicky vysoko aktívnych látok – budúcich liečiv. Biologický cieľ – napr. patologicky sa vyskytujúci enzým si vytvorí svoj vlastný inhibítor z cieľenej knižnice reaktantov, ktoré má k dispozícii. Výber sa musí uskutočniť prostredníctvom vhodnej reakcie (v prípade *Click chémie* je takouto *Huisgenová* reakcia organických alkinov a azidov za vzniku 1,2,3-triazolových linkerov spájajúcich dve ideálne vzdialené aktívne molekuly). Vzájomne zreagujú v aktívnej časti biomolekuly len tie stavebné bloky, ktoré majú najvyššiu tendenciu naviazať sa na väzobné miesta proteínu, čím vznikajú veľmi potentné inhibítory. Po naviazaní sa dvoch typov ligandov v aktívnom mieste proteínu líšiacich sa dĺžkou ramienka s azidom, resp. koncovým alkínom, enzým entropickým faktorom zníži inak energetickú bariéru reakcie a pôsobí ako katalyzátor. Týmto umožní výber páru vhodných ligandov z danej knižnice a ich vzájomnú nevratnú reakciu. Ostatné ligandy v knižnici zostanú nezreagované.

V dnešnej dobe v oblasti syntéz s výskumnými účelmi je čoraz častejšie využívaná metóda spájania jednoduchších organických molekúl do zložitejších celkov. Práve *Click chemistry* bola popísaná ako metóda prispôbená na rýchle a presné spájanie väčších stavebných jednotiek ligandov, cez spojovacie mostíky nazývané linkery. Metóda bola predstavená Sharplessom v roku 2001<sup>1</sup>. Aby sa mohli reakcie klasifikovať ako Click chemistry reakcie, musia spĺňať niekoľko praktických kritérií. Musia poskytovať dostatočne vysoké výťažky. Musia byť jednoduché na prevedenie za použitia dostupných zlúčenín a necitlivé na vplyv vlhkosti a vzduchu. Okrem toho tieto reakcie musia byť tolerantné ku širokej škále organických rozpúšťadiel. Pri reakciách látok obsahujúcich azidovú skupinu za bežných reakčných podmienok je často zvýšené nebezpečenstvo, že sa prejaví charakter exotermických látok. Tieto reakcie sú kineticky riadené, prebiehajú najlepšie vo vode. Na uľahčenie priebehu reakcií sa dá využiť vplyv mikrovlnného žiarenia, alebo ultrazvuku. Z energetického hľadiska sú najlepšími stavebnými blokmi molekuly s násobnými väzbami v našom prípade hlavne alkíny. Ako reakcia ktorá je kladená za základ *Click* reakcií je

uvádzaná Huisgenová reakcia (Obr. 1). 1,2,3-triazolové aromatické heterozlúčeniny boli vybrané ako vhodné spájacie prvky medzi molekulami v *Click chemistry*<sup>1</sup>. Päťčlánkové heterocyklické zlúčeniny obsahujúce atómy dusíka, sú často používané vo farmácii a na medicínske účely, kvôli ich účinkom. Navyše tieto triazoly nemajú nežiaduce účinky na ľudský organizmus<sup>2</sup>. Nevýhodou termickej reakcie (a) je však blízka hodnota aktivačných energií vznikajúcich 1,4- a 1,5-regioizomérov, čo má za následok neselektívny charakter reakcie a pomer produktov blížiaci sa hodnotám 1:1. Hodnota  $E_{\text{akt}}$  je  $109 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , čo spôsobuje že reakčná doba je dlhá a tiež sa vyžaduje vysoká teplota.



Obr. 1 Schéma Huisgenovej reakcie

Jednoduché a lacné riešenie problému sa našlo v katalyzovanej reakcii (b). Za pomoci katalýzy iónmi medi sa aktivačná energia znížila na  $63 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , čím narástla reakčná rýchlosť  $10^8$  krát. Reakcia sa pritom stáva takmer kvantitatívnou v prospech 1,4-regioizoméru.

Dôležitú úlohu zohrávajú alkínové a azidové linkery s terminálnym halogénom, potrebným pre naviazanie sa na aktívny skelet. Cieľom tejto práce je príprava dihalogénalkánov, halogénalkoholov s rôznymi atómami halogénu, a s rôznou dĺžkou akrylového reťazca, ako aj halogénalkínov za účelom východiskových látok pre ďalšie syntézy linkerov potrebných pre *Click chémiu*.

## 2 EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

### 2.1 Čistenie a úpravy niektorých použitých chemikálií

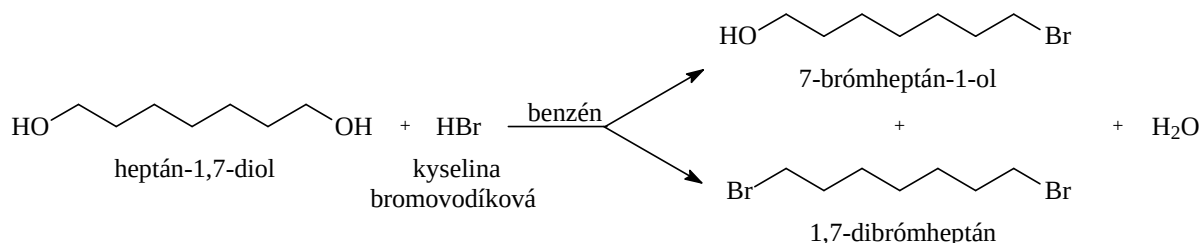
Bezvodý dietyléter sme pripravili premiešavaním  $1 \text{ dm}^3$  dietyléteru p. a. s 50 g bezvodého síranu sodného počas 30 minút. Sušidlo sme odfiltrovali a dietyléter sme zahrievali pod spätným chladičom s 10 g hydridu vápenatého a následne sme predestilovali za vylúčenia atmosférickej vlhkosti. Destilačná aparátúra sme pred použitím prepláchli a naplnili dusíkom kvôli odstráneniu vlhkosti.

Bezvodý toluén sme pripravili premiešavaním  $1 \text{ dm}^3$  benzénu p. a s 50 g bezvodého síranu sodného počas 30 minút. Sušidlo sme odfiltrovali a toluén sme predestilovali za atmosférického tlaku. Prvý podiel destilátu  $150 \text{ dm}^3$  sme oddelili (obsahoval vodu) zvyšný podiel destilátu bol dostatočne suchý.

Tionyl chlorid sme prečistili destiláciou za atmosférického tlaku v dusíkovej atmosfére za vylúčenia atmosférickej vlhkosti.  $T. \text{ v. } 79-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\rho = 1,631 \text{ g cm}^{-3}$ .

## 2.2 Príprava vybraných linkerov

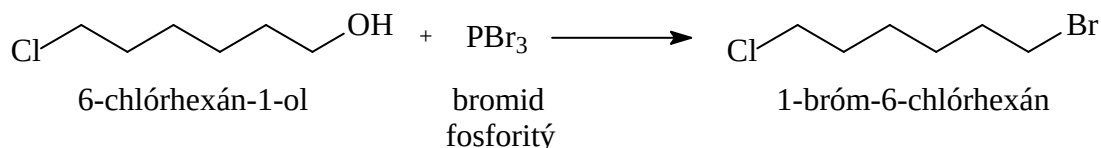
### 2.2.1 Príprava 7-brómheptán-1-olu



#### Pracovný postup:

Do banky s objemom 1 dm<sup>3</sup> s azeotropickým nástavcom k odlučovaniu vody a spätným chladičom sme vniesli 39,7 g (0,3 mol) heptán-1,7-dolu a 600 cm<sup>3</sup> benzénu. Za miešania sme pri teplote miestnosti pridali do reakčnej zmesi počas 30 minút 38 cm<sup>3</sup> kyseliny bromovodíkovej (48 %). Zmes sme potom 28 hodín zahrievali pod spätným chladičom za súčasného vylučovania vody z reakčnej zmesi. Celkovo sa vylúčilo 41 dm<sup>3</sup> vody. Reakčnú zmes sme ochladili a pretrepali v oddeľovacom lieviku 3 krát 100 cm<sup>3</sup> ľadovým 5 % vodným roztokom hydrogenuhličitanu sodného, potom ešte 100 cm<sup>3</sup> ľadovým vodným roztokom 10 % kyseliny chlorovodíkovej a nakoniec 50 cm<sup>3</sup> nasýteným vodným roztokom chloridu sodného. Organickú vrstvu sme vysušili bezvodým síranom sodným, zmes sme prefiltrovali cez skladaný filter a z roztoku sme na rotačnej odparke oddestilovali benzén. Surový produkt – svetlohnedá kvapalina 62 g (105 %), výtťažok napovedá, že v produkte je aj očakávaný 1,7-dibrómheptán. Tento surový produkt sme presušili a opakovane predestilovali s použitím krátkej kolóny za zníženého tlaku. Bezfarebná kvapalina. Výtťažok 35 g (59,3 %). *T.* v. 82-85 °C/0,5 torr,  $n_D^{20} = 1,4870$ . Literatúra<sup>3</sup> udáva *T.* v. 111-112 °C/4 torr,  $n_D^{20} = 1,4820$ . Pre 1,7-dibrómheptán: *T.* v. 255 °C/760 torr,  $n_D^{20} = 1,5010$ .

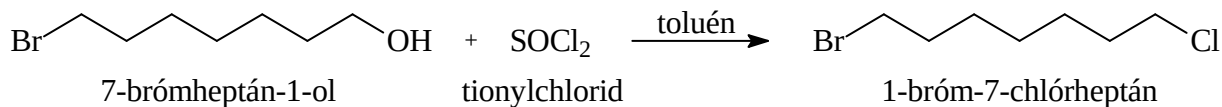
### 2.2.2 Príprava 1-bróm-6-chlórhexánu



#### Pracovný postup:

40,95 g (0,3 mol) 6-chlórhexán-1-olu sme vniesli do banky s miešadlom, teplomerom, prikvapkávacím lievikom a spätným chladičom a schladili sme na -5 °C. Počas 30 minút sme za chladenia a miešania prikvapkali 29,8 g (0,11 mol) bromid fosforitý tak, aby teplota reakčnej zmesi neprekročila 0 °C. Potom sme chladenie odstavili a zmes sme 2 hodiny zahrievali pri teplote 90 °C. Zmes sme ochladili, pretrepali 3 krát 30 cm<sup>3</sup> 5 % roztokom hydrogenuhličitanu sodného, 1 krát 30 cm<sup>3</sup> vodným roztokom chloridu sodného. Organickú vrstvu sme oddelili, vysušili bezvodým chloridom vápenatým. Sušidlo sme odfiltrovali a surový produkt sme prečistili destiláciou za zníženého tlaku. Bezfarebná kvapalina. Výtťažok 38 g (63 %). *T.* v. 57-60 °C/15 torr,  $n_D^{20} = 1,4822$ . Literatúra<sup>4</sup> udáva výtťažok 68 %. *T.* v. 109-110 °C/2 torr,  $n_D^{20} = 1,4806$ .

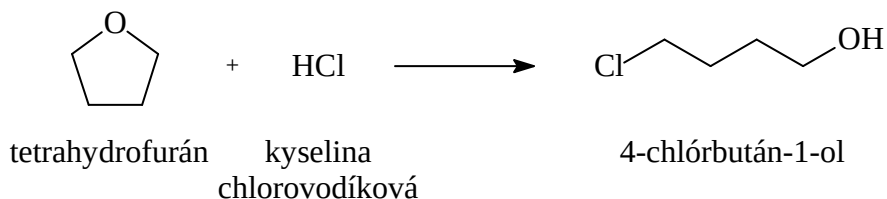
## 2.2.3Príprava 1-bróm-7-chlórheptánu



## Pracovný postup:

Do banky objemu 250 cm<sup>3</sup> sme vniesli 250 cm<sup>3</sup> bezvodého toluénu, 29,3 g (0,15 mol) 7-brómheptán-1-olu a dve kvapky dimetylformamidu. Za stáleho miešania sme počas 30 minút prikvapkali 20,5 g (0,172 mol) tionylochloridu tak, aby teplota reakčnej zmesi neprevýšila 65-68 °C. Potom sme zmes 80 minút zahrievali pod spätným chladičom za vylúčenia atmosférickej vlhkosti. Zmes sme ochladili, pridali 30 cm<sup>3</sup> dietyléteru, pretrepali 3 krát 40 cm<sup>3</sup> 5 % vodným roztokom hydroxidu sodného a 1 krát 50 cm<sup>3</sup> nasýteným vodným roztokom chloridu sodného. Organickú vrstvu sme oddelili, vysušili bezvodým chloridom vápenatým. Sušidlo sme odfiltrovali a z roztoku sme za zníženého tlaku oddestilovali rozpúšťadlo. Surový produkt je kvapalina žltej farby. Výťažok 31 g (95 %). Tento produkt sme prečistili destiláciou za zníženého tlaku. Bezfarebná kvapalina Výťažok 25 g (78 %). *T. v.* 121-123 °C/13 torr,  $n_D^{20} = 1,4820$ . Literatúra<sup>5</sup> udáva výťažok 81 %. *T. v.* 116-118 °C/13 torr,  $n_D^{20} = 1,4845$ .

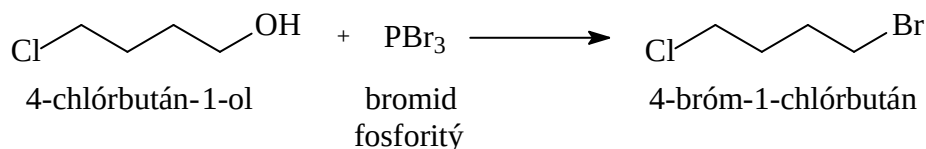
## 2.2.4Príprava 4-chlórbután-1-olu



## Pracovný postup:

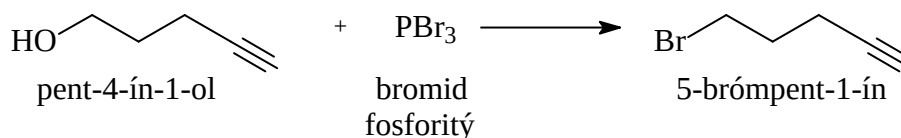
Do banky so spätným chladičom sme vniesli 72,1 g (0,1 mol) tetrahydrofuránu a za chladenia a miešania sme počas 20 minút pridali 20 g (0,2 mol) koncentrovanej kyseliny chlorovodíkovej pri teplote miestnosti. Potom sme reakčnú zmes za stáleho miešania 2 hodiny zahrievali pod spätným chladičom. Zmes sme ochladili na izbovú teplotu a produkt sme extrahovali v oddeľovacom lieviku do 3 krát 15 cm<sup>3</sup> dietyléteru. Organickú vrstvu sme pretrepali 2 krát 10 cm<sup>3</sup> 5 % vodným roztokom hydrogenuhlíčitanu sodného, a potom 1 krát 10 cm<sup>3</sup> nasýteným vodným roztokom chloridu sodného. Organická vrstva sme oddelili, presušili bezvodým síranom sodným. Sušidlo sme odfiltrovali a z roztoku sme za atmosférického tlaku oddestilovali rozpúšťadlo. Destilačný zvyšok – surový produkt sme prečistili destiláciou s použitím krátkej kolóny za zníženého tlaku. Bezvodá kvapalina Výťažok 71 g (65,3 %). *T. v.* 78-80 °C/15 torr,  $n_D^{20} = 1,4500$ . Literatúra<sup>6</sup> udáva výťažok 73 %. *T. v.* 77-79 °C/15 torr,  $n_D^{20} = 1,4520$ .

## 2.2.5Príprava 4-bróm-1-chlórbutánu



**Pracovný postup:**

Do banky s magnetickým miešadlom, teplomerom, prikvapkávacím lievikom a spätným chladičom s uzáverom s bezvodým chloridom vápenatým sme vniesli 32,6 g (0,3 mol) 4-chlórbután-1-olu. Obsah banky sme vychladili na  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$  a počas 30 minút sme za stáleho miešania a chladenia prikvapkali 27,1 g (0,1 mol) bromid fosforitý tak, aby teplota reakčnej zmesi neprekročila  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Potom sme chladenie odstavili, teplotu zmesi sme nechali samovoľne vystúpiť na teplotu miestnosti a zmes sme 2 hodiny zahrievali pri teplote  $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Zmes sme ochladili, pretrepali 5 % vodným roztokom hydrogenuhličitanu sodného a 1 krát nasýteným vodným roztokom chloridu sodného. Organickú vrstvu sme oddelili, vysušili bezvodým chloridom vápenatým. Sušidlo sme odfiltrovali a surový produkt sme prečistili destiláciou s použitím krátkej kolóny za zníženého tlaku. Bezfarebná kvapalina. Výťažok 32 g (62 %).  $T. v.$   $53\text{--}56\text{ }^{\circ}\text{C}/14\text{ torr}$ ,  $n_D^{20} = 1,484$ . Literatúra<sup>7</sup> udáva výťažok 70 %.  $T. v.$   $50\text{--}52\text{ }^{\circ}\text{C}/10\text{ torr}$ ,  $n_D^{20} = 1,4855$ .

**2.2.6Príprava 5-brómpent-1-ín****Pracovný postup:**

Do ochladeného roztoku 11 g (0,157 mol) pent-4-ín-1-olu v  $60\text{ cm}^3$  bezvodého éteru sme za stáleho miešania a chladenia prikvapkali počas 20 minút roztok 15,2 g (0,056 mol) bromidu fosforitého v  $15\text{ cm}^3$  bezvodého éteru tak, aby teplota reakčnej zmesi neprekročila  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Potom sme chladenie odstavili, teplotu sme nechali samovoľne vystúpiť na teplotu miestnosti a zmes sme ešte 2 hodiny premiešali. Reakčnú zmes sme vyliali do oddeľovacieho lievika na  $200\text{ cm}^3$  zmesi drveného ľadu a vody a následne premiešali. Organickú vrstvu sme oddelili a 3 krát pretrepali 5 % vodným (ľadovým) roztokom hydrogenuhličitanu sodného a 1 krát nasýteným vodným roztokom chloridu sodného. Organickú vrstvu sme vysušili bezvodým síranom sodným a sušidlo sme odfiltrovali. Zo zmesi sme za atmosférického tlaku oddestilovali éter a destilačný zvyšok sme prečistili destiláciou s použitím krátkej kolóny pri atmosférickom tlaku. Bezfarebná kvapalina, Výťažok 6,8 g (34 %).  $T. v.$   $105\text{--}107\text{ }^{\circ}\text{C}/760\text{ torr}$ ,  $n_D^{20} = 1,483$ . Literatúra<sup>8</sup> udáva  $T. v.$   $107\text{ }^{\circ}\text{C}/740\text{ torr}$ ,  $n_D^{20} = 1,4817$ . Literatúra<sup>9</sup> udáva  $T. v.$   $109\text{--}110\text{ }^{\circ}\text{C}/760\text{ torr}$ ,  $n_D^{20} = 1,479$ .

**3 VÝSLEDKY A DISKUSIA**

Cieľom tejto práce bolo uskutočniť syntézu dihalogénalkánov, halogénalkoholov s rôznymi atómami halogénu, a s rôznou dĺžkou akylového reťazca, ako aj halogénalkínov za účelom východiskových látok pre ďalšie syntézy linkerov potrebných pre *Click chémiu*. Celkove sme pripravili šesť látok.

7-brómheptan-1-ol sme pripravili reakciou heptán-1,7-diolu s 48 % kyselinou bromovodíkovou za varu v benzéne počas 28 hodín za súčasného odstraňovania vznikajúcej vody azeotropickou destiláciou s benzénom. Dosiahnutý výťažok 7-brómheptan-1-olu je 59 % a je porovnateľný s výťažkom, ktorý uvádza aj citovaná literatúra<sup>3</sup>. Zistená teplota varu, ako aj index lomu sú vo veľmi dobrej zhode s údajmi, ktoré uvádza citovaná literatúra<sup>3</sup>. Relatívne nízky výťažok 59 % neprekvapuje, pretože v tejto reakcii vzniká aj 1,7-dibrómheptán a jeho

vzniku sa ani zmenou reakčných podmienok nedá veľmi zabrániť. práve výsledkom toho je aj skutočnosť, že výťažok surového produktu presahoval 100 %.

1-bróm-6-chlórhexán sme pripravili pôsobením bromidu fosforitého na 6-chlórhexan-1-ol v bezvodom éteri s výťažkom 63 % po prečistení. Zistená hodnota *T. v.*, ako aj indexu lomu sa zhodujú s údajmi, ktoré uvádza citovaná literatúra<sup>4</sup>.

Príprava 1-bróm-7-chlórheptánu sme uskutočnili pôsobením tionylchloridu na 7-brómheptan-1-ol za katalýzy malého množstva dimetylformamidu počas 80 minút. Je to nukleofilná substitúcia prebiehajúca pri teplote 68 °C, počas ktorej dochádza k výmene hydroxylovej skupiny za chlór. Dosiahnutý výťažok 1-bróm-7-chlórheptánu po prečistení je 78 %. Citovaná literatúra<sup>5</sup> udáva 81 %, čo je viac, ako sme mi dosiahli. Zistená hodnota *T. v.*, ako aj indexu lomu sú v zhode s údajmi, ktoré udáva citovaná literatúra<sup>5</sup>.

4-chlórbután-1-ol sme pripravili reakciou tetrahydrofuránu s koncentrovanou kyselinou chlorovodíkovou za refluxu počas 2 hodín. Je to známa metóda. Aj v našom experimente sme dosiahli slušný výťažok po prečistení 65 %, čo je v dobrej zhode s výťažkom, ktorý udáva citovaná literatúra<sup>6</sup>.

Pripravený 4-chlórbután-1-ol sme v ďalšej syntéze použili na prípravu 1-bróm-4-chlórbutánu pôsobením bromidu fosforitého pri teplote 90 °C počas 2 hodín. Dosiahnutý výťažok pripraveného 1-bróm-4-chlórbutánu po prečistení bol 62 %, čo je v dobrej zhode s výťažkom, ktorý udáva citovaná literatúra<sup>7</sup>. Zistená hodnota *T. v.* ako aj index lomu sú vo veľmi dobrej zhode s údajmi, ktoré udáva citovaná literatúra<sup>7</sup>.

Uskutočnili sme aj prípravu 5-brómpent-1-ínu pôsobením bromidu fosforitého na pent-4-ín-1-ol v bezvodom éteri. Výťažok produktu po prečistení destiláciou za atmosférického tlaku bol iba 34 %. Zistená hodnota *T. v.* ako aj indexu lomu sú v zhode s údajmi v citovanej literatúre<sup>8,9</sup>. Nízky výťažok v tejto syntéze môžeme pripísať destilácii produktu pri atmosférickom tlaku a teplote 107-109 °C, kedy pri zvýšenej teplote môže pravdepodobne dochádzať k polymerizácii, čomu zodpovedá aj viskózný čierny zvyšok po destilácii na dne banky. Nie je vylúčené, že k čiastočnému rozkladu halogénalkínov môže dochádzať aj pri teplote miestnosti, o čom svedčí aj komerčne dostupný 3-bróm-1-propín, ktorý sa používa a uskladňuje nie v čistom stave, ale ako 80 % roztok v toluéne stabilizovaný vhodnou prísadou. Vyskúšali sme aj možnosť čistenia 5-brómpent-1-ínu adsorpčnou chromatografiou na tenkej vrstve a stĺpcovou. Táto možnosť je realizovateľná, avšak látka nie je detekovateľná UV-lampou ani parami jódu. Pravdepodobne aj tu dochádza k polymerizácii, pretože na tenkej vrstve na štarte ostáva škvŕna. Práca s halogénalkínmi vyžaduje maximálnu obozretnosť a dodržiavanie bezpečnosti práce, pretože o týchto látkach je známe, že sú nebezpečné z hľadiska toxicity, intenzívneho zápachu a známe sú aj ako lakrimátory.

#### 4 ZÁVER

V práci sa venuje pozornosť príprave dihalogénalkánov, halogénalkoholov s rôznymi atómami halogénu, a s rôznou dĺžkou akylového reťazca, ako aj halogénalkínov za účelom východiskových látok pre ďalšie syntézy linkerov potrebných pre *Click chémiu*. Substitúcia hydroxilovej skupiny v pent-4-ín-1-ole brómom (je možné dedukovať, že zrejme aj všeobecne substitúcia hydroxilovej skupiny aj v iných alkínoch brómom a zrejme aj chlór, alebo jódom) vedie k nízkym výťažkom v dôsledku čiastočnej nestálosti takýchto zlúčenín s možnosťou polymerizácie. Substitúcia hydroxilovej skupiny v halogénalkoholoch za chlór s tionylchloridom, bróm s bromidom fosforitým je bezproblémová a s dobrými výťažkami.

#### LITERATÚRA

1. HARTMUNTH, C. K., SHARPLESS, K. B.: *Drug Discovery Today*, vol. 8, 2003, pp. 1128-1137.

2. GALLARDO, H.: *J. Braz. Chem. Soc.*, vol. 18, 2007, no. 6, pp. 1285-1291.
3. SANG, S. K.: *Synthesis*, vol. 12, 1985, p. 1161.
4. FUSSARI, S. A., GRENLEE, K. W., BROWN, J. B.: *J. Amer. Oil. Chem. Soc.*, vol. 28, 1951, pp. 416-420.
5. FORTH, M. A. et al.: *J. Org. Chem.*, vol. 59, 1994, pp. 2616-2619.
6. KOLAREV, B. G., MEDVEDEVA, E. D.: *Zh. Org. Khim*, vol. 10, 1980, pp. 2032-2038.
7. OTT, E., PILLER, G.: *Helv. Chim. Acta*, vol. 39, 1956, pp. 682-685.
8. EGLINTON, B.: *J. Chem. Soc.*, 1960, pp. 3650-3655.
9. SCHLUBACH, B., WOLF, J.: *Justus Liebigs Ann. Chem.*, vol. 568, 1950, pp. 141-153.

## **SYNTHESIS OF STARTING COMPOUNDS FOR PREPARATION OF LINKERS WITH VARIOUS LENGTH OF ALKYNES CHAIN**

**ABSTRACT:** This work is describing modern „Click chemistry“ approach, its discovery and current state of art. Organic alkyne and azide [3+2] cycloaddition by *Huigen's* conditions and also its Cu(I)-catalyzed modification to give both 1,4- and 1,5-or selectively only 1,4-regioisomeric 1,2,3-triazole, respectively is described. For exploitation of *Click chemistry*, starting compounds, which were used in the manufacture of the alkynes and azides linkers with various length of carbon chain: terminal alkynes C<sub>4</sub> – C<sub>9</sub> and azides C<sub>2</sub> – C<sub>7</sub> was prepared.

**KEY WORDS:** bioorganic chemistry; *Click chemistry*; linkers; organic azide; organic alkyne



# TEORETICKÝ VÝPOČET POTENCIÁLU GLOBÁLNEHO OTEPLOVANIA PRE METYLFLUÓRMETYLÉTER

Šimon Budzák

Katedra chémie, Fakulta prírodných vied UMB, Banská Bystrica

**ABSTRAKT:** V našom príspevku sme pomocou metódy funkcionálu elektrónovej hustoty B3LYP s využitím korelačne konzistentnej cc-pVTZ bázy atómových orbitálov určili teoretickú hodnotu GWP potenciálu pre molekulu metylfluormetyléteru. Uvedená látka predstavuje potenciálnu náhradu za chlórfluórsubstituované uhl'ovodíky (CFC). Podľa našich výpočtov predstavuje z dlhodobejšieho hľadiska (100 rokov) vypustenie jedného kilogramu metylfluormetyléteru pre globálnu klímu ekvivalent 5,6 kg oxidu uhličitého.

**KLÚČOVÉ SLOVÁ:** B3LYP; potenciál globálneho otepľovania (GWP); metylfluormetyléter;

## 1 Úvod

Asi pred 25 rokmi, v čase keď bolo definitívne dokázané, že rozsiahle používanie chlórfluórsubstituovaných uhl'ovodíkov (CFC) je potrebné zakázať, začali sa hľadať ich alternatívy. Jednou z nich boli fluórétery. To, že náhradou za CFC bude éter bolo výhodné z viacerých hľadísk: étery sú oveľa reaktívnejšie, čo by malo spôsobiť kratší čas zotrvania v atmosfére, tiež nemali obsahovať atómy chlóru, čo malo zabezpečiť, že nebudú poškodzovať ozónovú vrstvu. Ako vidieť z tabuľky 1 v posledných rokoch bolo zaregistrovaných na americkom patentovom úrade viacero patentov, v ktorých sa používajú tieto molekuly. Prvé odhady hovorili, že ich dopad na globálne otepľovanie bude nulový alebo iba minimálny<sup>1</sup>. Spolu so zvyšovaním množstva aplikácií sa zvyšujú ich koncentrácie v atmosfére a zároveň aj potreba presnejších údajov o ich možných dopadoch na globálnu klímu. Ako reprezentanta uvedenej skupiny sme vybrali molekulu metylfluormetyléteru CH<sub>3</sub>-O-CH<sub>2</sub>F.

Tab. 1

Využitie fluórsubstituovaných éterov vo vybraných patentoch podaných na Americkom patentovom úrade<sup>2</sup>

| Využitie                                                                                                                                                                                                                               | Rok podania patentu |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|
| Chladiaca kvapalina pre zobrazovacie panely<br>Špeciálny chladiaci roztok<br>Ako roztok na čistenie v elektronike<br>Pracovný roztok pre magnetické materiály<br>Špeciálny čistiaci roztok pre motory<br>Nešpecifický chladiaci roztok | 2006                |
| Roztok na chladenie pracovných čepelí rezacích zariadení<br>Použitie v emulziách pri starostlivosti o vlasy<br>Ako pracovný roztok pri zariadeniach na prenos tepla<br>Plyn určený na hasenie ohňa                                     | 2005                |
| Ako chladič polovodičov                                                                                                                                                                                                                | 2004                |

Slnko, ktoré má povrchovú teplotu viac než 6000 °C, emituje žiarenie s vlnovými dĺžkami medzi 200 nm do 4 μm, s maximálnym vyžarovaním vo viditeľnom spektre<sup>3</sup>. Telesá, ako planéty, ktoré sú osvetlené slnečným žiarením, odrážajú časť z neho (bez zmeny vlnovej dĺžky) a absorbujú zvyšok, čím sa zahrievajú. Samotné potom emitujú žiarenie s vlnovou dĺžkou, ktorá závisí od ich teploty, ale určite bude dlhšia ako tá, ktorú má prijímané slnečné žiarenie, pretože objekty budú chladnejšie ako Slnko. Zem aj Mesiac môžeme považovať za

guľové telesá a príslušné výpočty ukazujú, že efektívne teploty vyžarovania by mali byť približne  $-18^{\circ}\text{C}$ . To je naozaj priemerná teplota Mesiaca, ktorý obieha okolo Slnka v rovnakej vzdialenosti ako Zem, a keby Zem, podobne ako Mesiac, nemala žiadnu atmosféru, tiež by mala  $-18^{\circ}\text{C}$ . Teleso pri tejto teplote emituje žiarenie s vlnovými dĺžkami v rozsahu od 4 do  $100\text{ }\mu\text{m}$ , t.j. v infračervenom pásme.

Vo viditeľnej časti spektra je pomerne slabá absorpcia žiarenia atmosférou: väčšina slnečného žiarenia prechádza cez atmosféru a dosahuje zemský povrch. Na druhej strane, väčšina spektra dlhých vln vyžarovaného zo Zeme, sa absorbuje. Existuje len jedna oblasť slabej absorpcie, približne medzi 8 a  $12\text{ }\mu\text{m}$ , toto je tzv. “atmosférické okno”. Tie plyny, ktoré absorbujú infračervené žiarenie, sú známe ako skleníkové plyny (angl. Greenhouse gases GHG).

Obsah skleníkových plynov v atmosfére má na rovnovážnu povrchovú teplotu Zeme veľký vplyv. Jednotlivé plyny sa v atmosfére skleníkovým efektom uplatňujú rôznou mierou nielen podľa svojich objemov, ale aj podľa svojich absorpčných vlastností v infračervenej oblasti. Schopnosť prispievať k skleníkovému efektu v určitom časovom období sa kvantitatívne charakterizuje potenciálom globálneho oteplenia (global warming potential, GWP).

## 2 METÓDY

Potenciál globálneho oteplenia GWP definujeme ako<sup>4</sup>:

$$GWP = \frac{\int_0^T a_1(t) dt}{\int_0^T a_{ref}(t) dt} \quad (1)$$

GWP je teda schopnosť plynu, látky 1 zosilňovať (žiarenie) resp. odrážať späť na zemský povrch žiarenie za čas  $T$  (štandardne sa udáva GWP pri  $T=100, 50, 20$  rokov) v porovnaní s referenčnou látkou – štandardne  $\text{CO}_2$ . Väčšina látok podlieha v atmosfére skôr či neskôr rozkladu, aby sme zohľadnili túto skutočnosť môžeme upraviť rovnicu 1 na tvar<sup>4</sup>:

$$GWP = \frac{a_1 \int_0^T e^{-t/\tau} dt}{a_{ref} \int_0^T e^{-t/\tau} dt} \quad (2)$$

kde  $\tau$  je čas zotrvania v atmosfére. Keďže našim cieľom porovnávať rovnaké hmotnosti plynu, preto upravíme rovnicu 2

$$GWP = \frac{RF_1 \left( \frac{1000}{M} \right) \int_0^T e^{-t/\tau} dt}{RF_{ref} \left( \frac{1000}{M(ref)} \right) \int_0^T e^{-t/\tau} dt} \quad (3)$$

pričom  $M$  je molekulová hmotnosť v g/mol. RF je v “radiative forcing” - radiačné zosilnenie.

Presnejšiu predstavu o tejto veličine poskytuje vzťah 4 pre jeho výpočet:

$$RF = \sum_{i=1}^{100} \sigma_i F(\nu_i) \quad (4)$$

$F(\nu_i)$  je tabelovaná funkcia - napr. v práci Pinnock et al.<sup>5</sup> (tabelovaná je pre intervaly s dĺžkou  $10\text{cm}^{-1}$ , preto sumácia 1 až 100). Uvedená funkcia popisuje intenzitu žiarenia, ktoré nie je zachytávané zemskou atmosférou v oblasti „atmosférického okna“, pričom je udávaná v jednotkách  $\text{W.m}^2.\text{cm}^{-1}.\text{molekula}$ , kde  $\sigma_i$  je absorbanca látky pri danej vlnovej dĺžke. Na obrázku 2 vidieť priebeh funkcie  $F(\nu_i)$  na intervale  $500 - 1500\text{ cm}^{-1}$ , minimum pri  $667\text{ cm}^{-1}$  zodpovedá bending vibrácii  $\text{CO}_2$ .

Pre potreby teoretických výpočtov bol vzťah 4 upravený na tvar<sup>6</sup>:

$$RF = \sum_{i=1}^{100} A_i F(\nu_i) \quad (5)$$

kde  $A_i$  je absolútna intenzita, v  $\text{km/mol}$ , daného vibračného prechodu. Ako štandard pre výpočet GWP sa používa  $\text{CO}_2$ , ktorého hodnota GWP je vždy rovná jednej.

Pri aplikácii uvedenej metodológie na molekulu metylfluórmetyléteru sme postupovali nasledovne:

- a) uskutočnili sme optimalizáciu molekulovej geometrie na úrovni B3LYP/cc-pVTZ
- b) vo výslednom energetickom minime sme určili hodnoty vibračných frekvencií pomocou analytických druhých derivácií opäť na úrovni teórie B3LYP/cc-pVTZ
- c) z rovnice 5 sme na základe intenzít vibračných prechodov vypočítali hodnotu radiačného zosilnenia a následne po zahrnutí vplyvu degradácie látky v atmosfére (rovnica 3) celkovú hodnotu GWP

Všetky DFT výpočty sme uskutočnili pomocou softvérového balíka Gaussian03W<sup>7</sup>.

### 3 VÝSLEDKY A DISKUSIA

Pri optimalizácii metylfluórmetyléteru sme našli dve energetické minimá zodpovedajúce rotamérom R1 a R2 (Obrázok 1). Energetický rozdiel medzi oboma štruktúrami je  $17,3\text{ kJ/mol}$ , pričom preferovanou štruktúrou z energetického hľadiska je rotamér R1, vid' tabuľka 2. Absolútna hodnota entropie je vyššia v prípade rotámeru R2, ide však iba o veľmi malý rozdiel  $4,92\text{ J/mol.K}$ . Pri teplote  $298\text{ K}$  bude mať rovnovážna konštanta premeny  $R2 \longrightarrow R1$  hodnotu  $K = [R1]/[R2] = \exp^{-\Delta G/RT} = \exp^{15015/8,314.298,15} = 428,6$ . Môžeme teda skonštatovať, že pri  $298\text{ K}$  bude jednoznačne dominovať izomér R1.

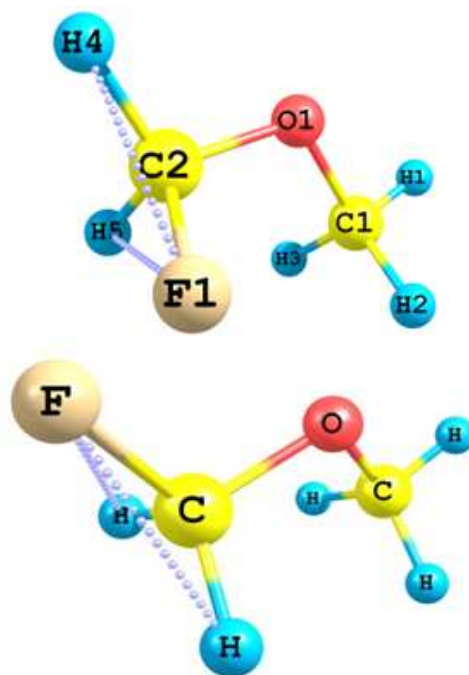
Tab. 2

Hodnoty energie, entropie a  $\Delta G^0$  pre rotaméry R1 a R2

| B3LYP/cc-pVTZ         | Rotamér 1  | Rotamér 2 |
|-----------------------|------------|-----------|
| E [hartree]           | -254,3737  | -254,3671 |
| S [J/mol.K]           | 289,7981   | 294,7194  |
| G [hartree/častica]   | -254,32820 | -254,3224 |
| $\Delta G^0$ [kJ/mol] | -15,015    |           |

Z pohľadu priestorového usporiadania oboch rotamérov je zaujímavá hodnota uhla COC 114,4° u R1 resp. 112,5° u R2. Menšia veľkosť uhla v prípade izoméru R2 je zrejme spôsobená repulziou medzi kyslíkom a atómom fluóru resp. ich neväzbovými pármami. Ďalšou zaujímavosťou z pohľadu štruktúry je veľkosť uhla HCH metylovej skupiny, ktorá obsahuje fluór. Oproti metylovej skupine bez molekuly fluóru sa tento zväčšil na 111,9° resp. 110,43° (R2). Je to efekt tvorby intramolekulárnych vodíkových väzieb H...F, ktorých dĺžka je iba  $2 \cdot 10^{-10}$  m u oboch izomérov, pričom čiastkový náboj na atóme fluóru je -0,252 elektrónu a na vodíkoch rovnakej metylovej skupiny je to 0,074 e. Ďalšie údaje sú zhrnuté v nasledujúcej tabuľke 3.

Výpočet vibračných frekvencií potvrdil, že v oboch prípadoch sa jedná o skutočné energetické minimá (všetky vibračné frekvencie sú kladné). Ako vidieť na obrázku 2 a z tabuľky 4 i malá zmena priestorového usporiadania môže mať dramatický vplyv na hodnoty vibračných frekvencií.



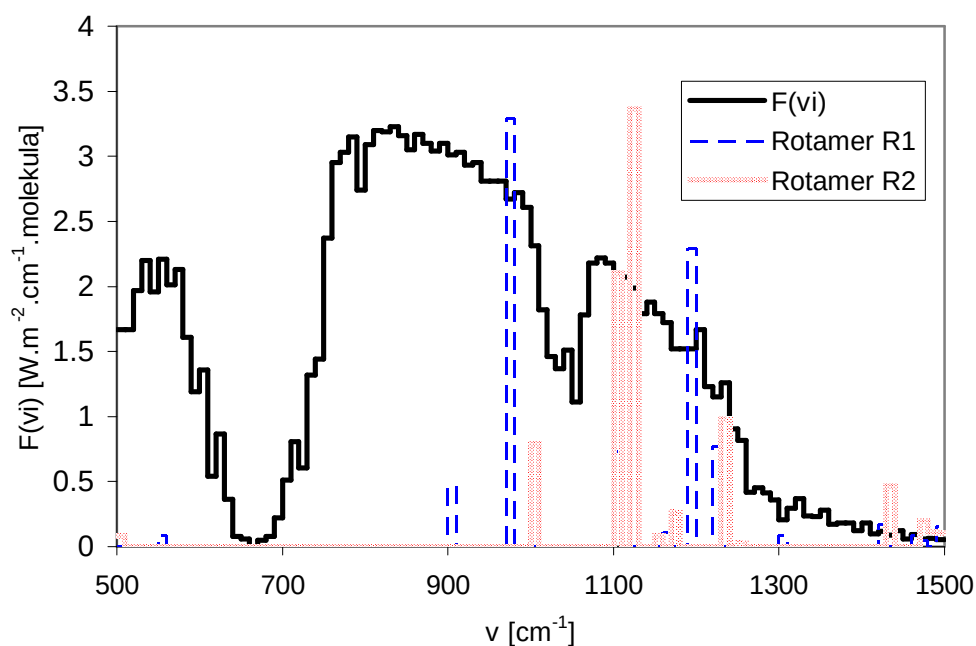
Obr. 1 Optimalizované molekulové geometrie rotamérov R1(hore) a R2 metylfluórmetyléteru, bodkované čiary znázorňujú intramolekulárne vodíkové väzby

Tab. 3

Priestorové usporiadanie rotamérov R1 a R2 molekuly  $\text{CH}_3\text{-O-CH}_2\text{F}$ , dĺžky sú uvedené  $10^{-10}$  m a väzbové uhly v stupňoch

| Parameter                 | Rotamér R1 | Rotamér R2 |
|---------------------------|------------|------------|
| r(H1-C1)                  | 1,086      | 1,086      |
| r(C1-O1)                  | 1,425      | 1,416      |
| r(O1-C2)                  | 1,369      | 1,389      |
| r(F1-C2)                  | 1,396      | 1,366      |
| r(H4-C2)                  | 1,086      | 1,098      |
| $\alpha(\text{H1-C1-H2})$ | 109,51     | 108,99     |
| $\alpha(\text{C1-O1-C2})$ | 114,4      | 112,5      |
| $\alpha(\text{H4-C2-H5})$ | 111,9      | 110,43     |

Veľmi výrazný posun nastal u frekvencií menších než  $500 \text{ cm}^{-1}$ , ktoré sú typovo rôzne deformačné vibrácie, vrátane rotácií  $\text{CH}_3$  a  $\text{CH}_2\text{F}$  skupiny voči sebe ( $136 \text{ cm}^{-1}$  resp.  $68 \text{ cm}^{-1}$ ). Najvyššiu intenzitu majú vibrácie s frekvenciou  $984 \text{ cm}^{-1}$  R1 a  $1138 \text{ cm}^{-1}$  R2, čo sú stretching vibrácie C-F väzby kombinované v menšej miere s pohybom atómov vodíka  $\text{CH}_2\text{F}$  skupiny. Druhou najintenzívnejšou vibráciou sú u oboch rotamérov vibrácie s frekvenciou  $1202 \text{ cm}^{-1}$  (R1) a  $1110 \text{ cm}^{-1}$  (R2), čo je antisymetrický stretching vibrácie C-O-C väzby.



Obr. 2 Poloha vibrácií rotamérov molekuly metylfluórmetyléteru vzhľadom na absorpciu atmosféry Zeme

Tab. 4

Vibračné frekvencie rotamérov molekuly metylfluórmetyléteru získané výpočtom na úrovni B3LYP/cc-pVTZ

| Číslo | Rotamér R1                     |                    | Rotamér R2                     |                    |
|-------|--------------------------------|--------------------|--------------------------------|--------------------|
|       | Frekvencia [cm <sup>-1</sup> ] | Intenzita [km/mol] | Frekvencia [cm <sup>-1</sup> ] | Intenzita [km/mol] |
| 1.    | 136,02                         | 2,6049             | 68,44                          | 0,0022             |
| 2.    | 175,29                         | 8,5182             | 209,80                         | 3,4623             |
| 3.    | 391,29                         | 7,4023             | 308,43                         | 0,0148             |
| 4.    | 565,16                         | 5,2953             | 512,53                         | 4,6361             |
| 5.    | 950,75                         | 27,8998            | 1009,89                        | 47,3136            |
| 6.    | 983,91                         | 198,1529           | 1110,87                        | 126,6036           |
| 7.    | 1122,60                        | 43,8689            | 1138,22                        | 202,4081           |
| 8.    | 1173,93                        | 6,4299             | 1159,64                        | 4,8256             |
| 9.    | 1202,73                        | 137,9573           | 1190,07                        | 16,0602            |
| 10.   | 1232,92                        | 46,4622            | 1239,82                        | 59,0185            |
| 11.   | 1310,39                        | 5,3007             | 1260,31                        | 1,5269             |
| 12.   | 1437,43                        | 10,0864            | 1451,73                        | 28,0935            |
| 13.   | 1476,78                        | 5,3813             | 1486,59                        | 11,7686            |
| 14.   | 1489,71                        | 2,9723             | 1491,39                        | 6,8859             |
| 15.   | 1509,37                        | 9,3733             | 1508,57                        | 6,4604             |
| 16.   | 1523,38                        | 1,9808             | 1545,69                        | 1,187              |
| 17.   | 2995,39                        | 50,4036            | 2956,59                        | 50,1929            |
| 18.   | 3003,74                        | 62,7151            | 2980,42                        | 68,7908            |
| 19.   | 3074,20                        | 33,5263            | 2999,57                        | 92,3225            |
| 20.   | 3106,24                        | 36,0373            | 3022,10                        | 51,436             |
| 21.   | 3131,36                        | 18,9253            | 3127,74                        | 17,8971            |

Uvedené rozdiely v hodnotách vibračných frekvencií a ich intenzít potom rezultujú v rozdielnom radiačnom zosilnení a tiež v hodnote potenciálu spôsobovať skleníkový efekt.

Hodnota radiačného zosilnenia bola 0,03303 pre rotamér R1 a 0,02984 pre R2, čo je rozdiel takmer 10%. To sa premietne i do hodnôt GWP, ktoré sú 5,65 a 5,11. Priemerná hodnota GWP pri teplote 298 K sa dá určiť nasledovne: Budeme predpokladať, že platí  $[R1] + [R2] = 1$ , zároveň podľa rovnice  $[R1] / [R2] = 428,6$ . Z uvedenej sústavy rovníc môžeme určiť hodnoty  $[R1]$  a  $[R2]$ .

Pre celkový GWP bude platiť:  $GWP = [R1].GWP(R1) + [R2].GWP(R2)$ . Naša výsledná hodnota navrhovaná pre metylfluórmetyléter je 5,64.

Tab. 5

Radiačné zosilnenie a hodnota GWP pre rotaméry molekuly metylfluórmetyléteru

|                                  | RF<br>[W/m <sup>2</sup> ] | Polčas života<br>[rok] | Molekulová hmotnosť<br>[g/mol] | GWP (100 ročný) |
|----------------------------------|---------------------------|------------------------|--------------------------------|-----------------|
| Rotamér R1                       | 0,03303                   | 0,2                    | 64                             | 5,65            |
| Rotamér R2                       | 0,02984                   |                        |                                | 5,11            |
| Priemerná hodnota<br>(pri 298 K) |                           |                        |                                | 5,64            |

U látky s tak krátkym časom zotrvania môže byť zaujímavá hodnota GWP v kratšom časovom horizonte. Napríklad GWP(20) má v našom prípade hodnotu 20,1 a GWP(10) dokonca hodnotu 40,6. V krátkodobom horizonte je teda efekt vypustenia 1 kg C<sub>2</sub>OH<sub>5</sub>F výraznejší no s časom prudko klesá, čo je v kontraste s látkami ako je SF<sub>6</sub>, kde efekt ich pôsobenia pretrváva veľmi dlho<sup>8</sup>. Toto je spôsobené hlavne krátkym polčasom zotrvania v atmosfére - 0,2 roka – v porovnaní s hodnotou 120 rokov pre oxid uhličitý.

#### 4 ZÁVER

Pomocou kvantovochemickej metódy DFT sme na úrovni teórie B3LYP/cc-pVTZ určili, že GWP potenciál pre molekulu metylfluórmetyléteru má hodnotu 5,64. Napriek krátkodobu vyšším hodnotám GWP (GWP(10)=40,6) nepredstavuje táto látka výraznejšie nebezpečenstvo pre globálnu klímu a z tohto pohľadu je zrejme vhodným nástupcom chlórfluórsubstituovaných uhlíkovodíkov. Tu však treba skonštatovať, že celá skupina fluórovaných éterov je z pohľadu vplyvu na globálnu klímu výrazne heterogénna od CH<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CHF<sub>2</sub> s GWP(100) len okolo 2,25<sup>9</sup> až po perfluórdimetyléter s hodnotou GWP na úrovni 1567<sup>10</sup>. I z týchto údajov sa dá vidieť, že rozhodnutia o znižovaní emisií skleníkových plynov je potrebné zakladať i na analýze ich GWP potenciálov. Veríme, že v tomto smere môžu byť kvantovochemické metódy výraznou pomocou.

#### LITERATÚRA

1. TSAI, W. T.: Environmental risk assessment of hydrofluoroethers (HFEs). *J. Hazard. Mater.* vol 119, 2005, no. 1-3, pp. 69–78.
2. United states patent and trademark office: <http://www.uspto.gov/> (2008-01-07)
3. GRAEDEL, T. E., CRUDSEN, P. J.: *Atmospheric Change*. New York: W. H. Freeman and company, 1993. ISBN 0-7167-2334-4.
4. ELROD, M. J.: Greenhouse warming potentials from the infrared spectroscopy of atmospheric gases. *J. Chem. Educ.* vol 76, 1999, no. 12, pp.1702–1705.
5. PINNOCK, S., HURLEY, M. D.; SHINE, K. P., WALLINGTON, T. J., SMYTH, T. J.: Radiative forcing of climate by hydrochlorofluorocarbons and hydrofluorocarbons. *J. Geophys. Res. Atmos.* vol. 100, 1995, no. D11, pp. 23227–23238.
6. PAPASAVVA, S.; TAI, S.; ILLINGER, K. H.; KENNY, J. E.: Infrared radiative forcing of CFC substitutes and their atmospheric reaction products. *J. Geophys. Res.* vol. 102, 1997, no. D12, pp. 13643–13650.
7. FRISCH, M. J. et al.: Gaussian 03, Revision B.04; Gaussian, Inc.: Pittsburgh PA, 2003.

8. YANG, C.F., KAM, S.H., LIU, C.H., TZOU, J., WANG, J.L.: Assessment of removal efficiency of perfluorocompounds (PFCs) in a semiconductor fabrication plant by gas chromatography. *Chemosphere*. vol. 76, 2009, no. 9, pp. 1273-1277.
9. BLOWERS, P., MOLINE, D. M.; TETRAULT, K. F., WHEELER, R. R., TUCHAWENA, S. L.: Prediction of radiative forcing values for hydrofluoroethers using density functional theory methods. *J. Geophys. Res. Atmos.* vol. 112, 2007, no. D15, pp. D15108.1-D15108.18.
10. BUDZÁK, Š.: *Ab initio výpočty potenciálu globálneho otepľovania pre vybrané molekuly plynov*. Banská Bystrica : Fakulta prírodných vied Univerzita Mateja Bela, 2008. Rigorózna práca.

### **AB INITIO PREDICTION OF GLOBAL WARMING POTENTIALS FOR METHYL(FLUORMETHYL)ETHER**

**ABSTRACT:** In the presented contribution we studied possibility to compute global warming potential for methyl(fluormethyl)ether molecule using density functional method. B3LYP method in combination with cc-pVTZ basis set provides value of 5,6 for GWP potential. The impact of methyl(fluormethyl)ether on global climate in 100 year period can be consequently evaluated as low.

**KEY WORDS:** ab initio, density functional theory, global warming potential, methyl(fluormethyl)ether

# TEORETICKÉ ŠTÚDIUM NELINEÁRNYCH OPTICKÝCH VLASTNOSTÍ OLIGOMÉROV KYANOBORÁNU

Miroslav Medved', Šimon Budzák

Katedra chémie, Fakulta prírodných vied UMB, Banská Bystrica

**ABSTRAKT:** V príspevku prezentujeme výsledky výpočtov lineárnych a nelineárnych elektrooptických vlastností oligomérov kyanoboránu získané metódou Hartreeho-Focka (HF) a poruchovou metódou druhého rádu (MP2) s базой 6-31G(d,p). Analýza väzbového poriadku väzieb v skelete reťazca ukázala, že v neplanárnom usporiadaní oligoméru, ktoré podľa predchádzajúcich prác predstavuje najstabilnejšiu konformáciu, sa vytvárajú ostrovy konjugácie s dĺžkou štyroch atómov. Dôsledkom je nízky stupeň delokalizácie, ktorý vedie k malým nelineárnym optickým odozvám študovaného systému.

**KLÚČOVÉ SLOVÁ:** anorganické konjugované oligoméry; kyanoborán; nelineárne optické vlastnosti; MP2 metóda

## 1 Úvod

Nelineárna optika je modernou oblasťou výskumu, ktorá zahŕňa štúdium javov, ku ktorým dochádza v dôsledku modifikácie optických vlastností materiálov účinkom elektromagnetického žiarenia.<sup>1</sup> Pozorovateľné zmeny takýchto materiálnych vlastností nastávajú iba pri pôsobení žiarenia s veľkou intenzitou (napr. vplyvom laserového lúča). Hoci historicky prvé experimenty v oblasti nelineárnej optiky siahajú ešte do druhej polovice 19. storočia, jej skutočný rozmach nastal až po Frankenovom objave druhej harmonickej generácie v roku 1961,<sup>2</sup> ktorý nasledoval krátko po Maimanovej prezentácii prvého funkčného rubínového lasera v roku 1960.<sup>3</sup> Onedlho po Frankenovom objave Armstrong *et al.*<sup>4</sup> publikoval prvú teoretickú prácu, v ktorej boli odvodené kvantovochemické výrazy pre výpočet prvej ( $\beta$ ) a druhej ( $\gamma$ ) molekulovej hyperpolarizovateľnosti vychádzajúce zo semiklasickej časovo závislej poruchovej teórie. Odvtedy prešlo teoretické štúdium NLO javov najmä vďaka významným pokrokom vo vývoji kvantovochemických metód ako aj vďaka možnostiam modernej výpočtovej techniky obrovským vývojom nielen z hľadiska rôznorodosti aplikácií, ale aj v kvalite teoretických predpovedí.<sup>5,6</sup>

V súčasnosti je cieľom kvantovej chémie v tejto oblasti vývoj relevantných modelov popisujúcich NLO javy, vysvetľujúcich experimentálne pozorovania, a hľadanie vzťahov chemická štruktúra-vlastnosti, ktoré by mohli byť použiteľné pri návrhu nových materiálov s požadovanými vlastnosťami.

V princípe všetky materiály, či už v plynnom, kvapalnom alebo tuhom skupenstve, vykazujú NLO vlastnosti. Intenzita optických polí potrebná na pozorovanie NLO javov sa však môže líšiť aj o niekoľko rádov, pričom závisí najmä od elektrónovej štruktúry atómov a molekúl tvoriacich médium, ich dynamického správania ako aj ich symetrie a geometrického usporiadania. Z technologického hľadiska je dôležité, aby sa NLO materiály pri normálnych podmienkach nachádzali v tuhom skupenstve (prípadne aby tvorili tenké filmy) a aby boli extrémne stabilné vo vzťahu k vonkajším podmienkam a vysoko-intenzívnym zdrojom žiarenia.

V porovnaní s tradičnými anorganickými NLO materiálmi majú organické oligo- a polyméry viaceré výhody. Rozmanitosť organických látok (vďaka vysokej úrovni metód organickej syntézy) umožňuje meniť a optimalizovať štruktúry s cieľom maximalizácie nelineárnych odoziev a ďalších vlastností. Organické štruktúry sa dajú často pripraviť v podobe tenkých kryštalických vrstiev, čím sa dá dosiahnuť optimálna orientácia reťazcov. Mnoho organických materiálov sa vyznačuje vysokou stabilitou voči vonkajším podmienkam (nedávno boli pripravené NLO materiály s termickou stabilitou do 350 °C). Napriek všeobecne prijímanému názoru o nestabilite organických materiálov voči optickému



poškodeniu existujú polymérne materiály s hranicou použiteľnosti pri laserových ps pulzoch s energiou väčšou ako  $10 \text{ GW/cm}^2$  (v porovnaní s materiálmi založenými na GaAs štruktúre, ktoré podliehajú optickému poškodeniu pri omnoho nižších hustotách výkonu). Ďalšou výhodou je, že vďaka jedinečnej chemickej štruktúre (možnosť konjugácie  $\pi$  väzieb) vykazujú organické molekulové materiály maximálne NLO vlastnosti mimo rezonancie (t.j. ďaleko od absorpčných maxím). Pri anorganických materiáloch sa naopak často dôležité NLO efekty objavujú len v rezonančnej oblasti, čo zvyšuje disipáciu tepla v médiu a tým skracuje jeho životnosť. Okrem toho pri rezonancii dochádza k výraznému poklesu intenzity NLO odozvy materiálu. Ďalšou technologickou výhodou organických polymérnych materiálov je ich relatívne nízka elektrická permitivita, ktorá navyše nie je veľmi citlivá na prechod od nízkych ku optickým frekvenciám.

Z uvedeného vyplýva, že organické NLO materiály predstavujú perspektívnu triedu materiálov. My sme sa vo svojom predchádzajúcom výskume zamerali na kvalitné kvantovochemické výpočty NLO vlastností krátkych oligomérov polymetylénimínu (PMI),<sup>7-9</sup> ktorý je známy v oblasti nelineárnej optiky ako makromolekulový materiál s veľkými NLO odozvami druhého rádu,<sup>10</sup> ktoré sú navyše veľmi citlivé na kvalitu použitej výpočtovej metódy.<sup>9</sup> Druhou oblasťou je dizajn nových NLO materiálov na báze oligomérov fosforu a bóru<sup>11</sup> a na báze kyanoboránov,<sup>12</sup> ktorých štúdium bolo motivované úspechmi pri dizajne polymérov na báze PMI, oligomérnych reťazcov bóru a uhlíka a oligomérnych reťazcov bóru a dusíka.<sup>6,13</sup> Na túto oblasť nadväzuje aj predkladaný projekt.

Oligoméry B/C/N sa vyznačujú asymetrickou monomérnou jednotkou (ide o tzv. AB systémy) – na rozdiel od tzv. push-pull oligomérov, ktorých NLO vlastnosti druhého rádu vyplývajú z pôsobenia donornej a akceptornej skupiny na delokalizovaný systém násobných väzieb „materského“ oligoméru.<sup>14</sup> Push-pull systémy prirodzene vykazujú veľké hodnoty dipólového momentu a ich prvý excitovaný stav spravidla zodpovedá prenosu náboja medzi donorom a akceptorom. Vysoké hodnoty  $\beta$  sú najmä dôsledkom veľkého prechodového dipólového momentu medzi týmto excitovaným a základným stavom. V AB systémoch<sup>15-20</sup> vyplýva asymetria nielen z rozdielných koncov reťazca (CE – chain ends), ale z každej monomérnej jednotky (UC – unit cell), nakoľko táto pozostáva minimálne z dvoch rôznych jadier a obsahuje neekvivalentné väzby. Z toho vyplýva, že AB systémy môžu (na rozdiel od push-pull systémov) vykazovať nenulovú hodnotu  $\beta$  pre polymér, pričom väčšie NLO odozvy druhého rádu sa dajú dosiahnuť skôr kombináciou veľkej delokalizácie (malý parameter BLA) a malej UC asymetrie ako naopak.<sup>21</sup> Navyše je možné pri týchto molekulách kombinovať malé hodnoty dipólového momentu a veľké hodnoty  $\beta$ .

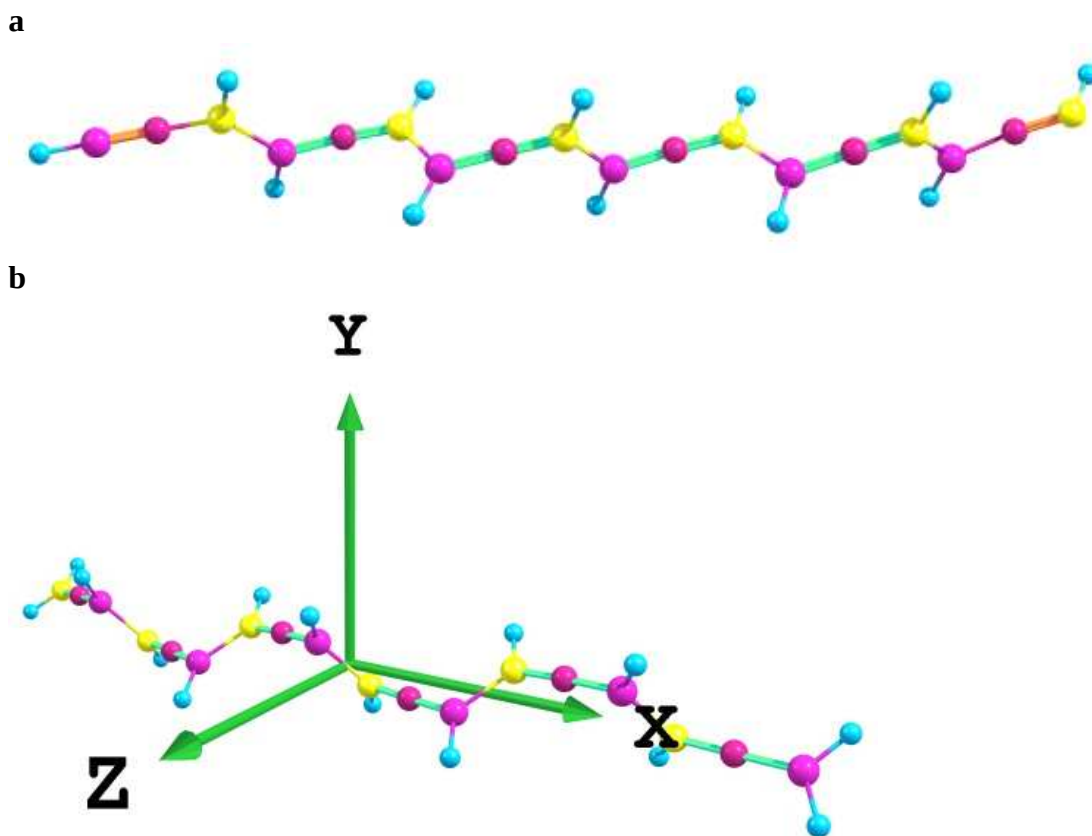
Štúdium molekúl (mono-, oligo-, prípadne polymérov) obsahujúcich atómy B, C a N nadväzuje na úspešný výskum NLO vlastností oligomérov s asymetrickou monomérnou jednotkou (AB) na báze PMI,<sup>7-9</sup> respektíve oligomérov s alternáciou atómov bóru s atómami dusíka,<sup>13</sup> prípadne fosforu.<sup>11,18</sup> Naše výsledky potvrdili, že NLO odozva AB systému je tým väčšia, čím je väčšia delokalizácia a čím je menšia (ale nenulová) asymetria monomérnej jednotky. Optimálna kombinácia týchto charakteristík v prípade modelového lineárneho PB reťazca vedie k výnimočne vysokým hodnotám  $\beta/n$ . Otázka vzniku trojitej väzby síce diskvalifikuje reálnu prípravu takýchto systémov, naznačuje však cestu, ktorou možno získať nové kvalitné NLO materiály. Prirodzeným analógom oligomérnych PB reťazcov sú reťazce  $\text{H}[\text{B}\equiv\text{N}^+]_n\text{H}$ . Ako však ukázali Jacquemin *et al.*,<sup>13</sup> predlžovaním reťazca dochádza k znižovaniu BLA parametra (limitne pre veľké  $n$  k nule), čo vedie k malým NLO odozvám. Hlavnou myšlienkou nášho výskumu preto bolo zvýšiť asymetriu takýchto reťazcov zabudovaním atómu uhlíka, ktorý je známy svojou schopnosťou tvoriť silné násobné väzby.

Štúdiom cyklických aj necyklických izomérov kyanoboránov (hľadaniu stabilných geometrií, termodynamickej stability jednotlivých izomérov, simulácii IČ spektier, NMR

chemickým posunom, ...) sa už dlhšie zaoberá Černušák *et al.*,<sup>22-24</sup> preto sme pri navrhovaní vhodných kandidátov na NLO materiály využívali poznatky o termodynamickej stabilite, väzbových vlastnostiach či šírke zakázaného pásu rôznych izomérov práve v jeho prácach.

V pilotnej štúdii<sup>12</sup> sme testovali vplyv bázy a elektrónovej korelácie na dipólový moment, polarizovateľnosť a hyperpolarizovateľnosť troch stabilných monomérnych izomérov kyanoboránu, pričom pre najstabilnejší z nich ( $\text{H}_2\text{BCN}$ ) sme spočítali pomocou CCSD response metódy aj frekvenčné závislé hodnoty (hyper)polarizovateľnosti.

V našom príspevku prezentujeme výsledky výpočtov NLO vlastností oligomérov kyanoboránu –  $(\text{HCNBNH})_n$ , ktorého stabilitu a šírku zakázaného pásu študovala Pappová *et al.*<sup>22</sup> Uvedené oligoméry sa vyznačujú pomerne veľkou šírkou zakázaného pásu (7,5-7,6 eV). Nakoľko sa pri našich výpočtoch ukázalo, že jeho základný stav ma silne multireferenčný charakter, na základe analýzy väzbových poriadkov sme navrhli pridať na koncoch reťazca po jednom atóme vodíka (typ 3). Štruktúra hexamérov pôvodného aj upraveného typu  $(\text{HCNBNH})_n$  oligomérov je zobrazená na obr. 1.



Obr. 1 Schematické zobrazenie štruktúry hexamérov a) pôvodného a b) upraveného typu  $(\text{HCNBNH})_n$ . Väzbové poriadky boli získané pomocou NBO analýzy. Jednoduché väzby sú znázornené tenšou čiarou, pričom ich farba zodpovedá sfarbeniu viazaných atómov; dvojité väzby majú tyrkysovú a trojitú oranžovú farbu.

## 2 METÓDY

Všetky výpočty boli realizované pomocou programu Gaussian03<sup>25</sup> nasledovným postupom:

1. Geometria každého z oligomérov v základnom elektrónovom stave bola získaná optimalizáciou štruktúrnych parametrov na úrovni B3LYP s bázou 6-311G(d,p). Počiatočné štruktúry oligomérov s  $n=2-6$  boli prevzaté z práce Pappová *et al.*,<sup>22</sup> v ktorej boli získané rovnakou metódou s bázou DZP, pričom bolo zistené, že rozdiely medzi B3LYP a MP2 výsledkami sú veľmi malé. Počiatočné štruktúry dlhších oligomérov boli navrhnuté tak, aby zodpovedali predĺženiu oligomérov s  $n=2-6$ .
2. Väzbové poriadky v študovaných systémoch boli určené metódou NBO (Natural Bond Orbital method)<sup>26</sup> na RHF úrovni.
3. Hodnoty dipólového momentu, polarizovateľnosti a prvej hyperpolarizovateľnosti boli počítané analyticky pomocou CPHF (Coupled-Perturbed Hartree-Fock) metódy<sup>27,28</sup> a numerickou metódou konečných diferencií na MP2 úrovni, v oboch prípadoch s bázou 6-311G(d,p). Hoci je známe, že uvedená báza je pre presné výpočty NLO vlastností nedostatočná, viaceré štúdie potvrdili, že kvalitatívne je schopná popísať závislosť lineárnych aj nelineárnych vlastností od dĺžky oligoméneho reťazca. Naviac je pri jej použití možné relatívne dobre odhadnúť aj vplyv elektrónovej korelácie na počítané veličiny. Pri výpočtoch vlastností sme sa sústredili na longitudinálne zložky, za ktoré považujeme zložky  $\mu_x$ ,  $\alpha_{xx}$  a  $\beta_{xxx}$ , pričom os  $x$  je znázornená na obr. 1 a zodpovedá osi, pozdĺž ktorej má molekula maximálny moment zotrvačnosti (štandardná orientácia molekuly v programe Gaussian03). Keďže hodnoty prepočítané na monoméru jednotku chceme porovnávať s hodnotami pre PMI, ktorého monoméru jednotka obsahuje len dva skeletové atómy, prepočítavame naše hodnoty (keďže jednotka HCNBH obsahuje tri skeletové atómy) na tzv. efektívny počet monoméru jednotiek, pričom  $n_{eff} = 1,5 \times n$ . Extrapoláciu vypočítaných hodnôt vlastností  $P$  ( $P = \mu, \alpha, \beta, \dots$ ) pre polymér sme uskutočnili pomocou vzťahu:

$$P(n_{eff})/n_{eff} = \left[ P(n_{eff})/n_{eff} \right]_{n_{eff} \rightarrow \infty} + Ae^{-cn_{eff}} \quad (1)$$

## 3 VÝSLEDKY A DISKUSIA

Pri prezentácii výsledkov sa budeme najprv zaoberať väzbovým poriadkom väzieb v skelete reťazca a diskusii o konjugácii násobných väzieb. V ďalšej časti uvedieme výsledky pre dipólový moment a polarizovateľnosť a na záver budeme analyzovať závislosť hyperpolarizovateľnosti od dĺžky reťazca. Pri výpočtoch elektrooptických vlastností zhodnotíme aj vplyv elektrónovej korelácie.

### 3.1 Väzbový poriadok a konjugácia väzieb v skelete reťazca

Na obr. 1a je zobrazená štruktúra hexaméru  $(HCN BH)_n$  navrhnutá v práci Pappová *et al.*<sup>22</sup> Ako je zrejmé z obrázku, zakončenie reťazca neodráža štruktúru v centrálnej časti. Kým na jednom konci reťazca sú atómy B a N viazané trojitou väzbou, na druhom konci reťazca sa nachádza atóm uhlíka s voľným elektrónovým párom, čo je z hľadiska stability veľmi nepriaznivá štruktúra. Naše výpočty na MCSCF úrovni potvrdili, že takáto štruktúra má multireferenčný charakter: okrem zobrazenej štruktúry s uzavretou valenčnou sférou k základnému stavu výrazne prispievajú biradikálové štruktúry.

Pridaním dvoch atómov vodíka na koncoch reťazca získame stabilnú štruktúru  $H(HCN BH)_nH$ , ktorá plne odráža väzbové pomery v centrálnej časti reťazca (obr. 1b). Na obrázku je možné vidieť, že ani táto štruktúra nie je planárna. NBO analýza potvrdila, že

v skelete reťazca sa striedajú dve dvojité väzby s jednou jednoduchou, čo vedie k vytvoreniu „ostrovov“ konjugácie s dĺžkou štyroch atómov. To je v súlade s pomerne vysokou odhadovanou hodnotou šírky zakázaného pásu pre zodpovedajúci polymér.<sup>22</sup>

### 3.2 Dipólový moment a polarizovateľnosť

Hodnoty dipólového momentu a polarizovateľnosti vypočítané metódami RHF a MP2 s použitím 6-311G(d,p) bázy sú uvedené v tab. 1 a 2. Extrapoláciou pomocou rovnice (1) sme získali pre polymér hodnoty dipólového momentu redukovaného na monoméru jednotku 0,812, resp. 0,906 a.j., na RHF a MP2 úrovniach, z čoho môžeme odhadnúť, že zahrnutie elektrónovej korelácie spôsobuje asi 10%-ný nárast RHF hodnoty. Použitím rovnakých metód a podobnej bázy (6-31G(d)) pre PMI, ktorý je považovaný za veľmi polárny polymér, dospeli Jacquemin *et al.*<sup>10</sup> k hodnotám 0,654 na RHF, resp. 0,700 a.j. na MP2 úrovni, takže môžeme konštatovať, že aj polymér H(HCNBH)<sub>n</sub>H patrí medzi veľmi polárne systémy.

Z hodnôt uvedených v tab. 2 vyplýva, že polymér H(HCNBH)<sub>n</sub>H má približne dvakrát nižšiu polarizovateľnosť ako PMI polymér (extrapolované RHF a MP2/6-31G(d) hodnoty sú 126,1, resp. 146,7 a.j.). Táto skutočnosť je pochopiteľná, nakoľko súvisí s obmedzenou delokalizáciou  $\pi$ -elektrónov v systéme H(HCNBH)<sub>n</sub>H. Korelačný príspevok k celkovej hodnote polarizovateľnosti je na úrovni 11%.

### 3.3 Prvá hyperpolarizovateľnosť

Hodnoty longitudinálnej prvej hyperpolarizovateľnosti vypočítané metódami RHF a MP2 s použitím 6-311G(d,p) bázy sú uvedené v tab. 3. Extrapoláciou pomocou rovnice (1) sme získali pre polymér hodnoty 389, resp. 870 a.j., na RHF a MP2 úrovniach, z čoho vidíme, že zahrnutie elektrónovej korelácie je oveľa výraznejšie ako v prípade predchádzajúcich veličín: korelačný príspevok k celkovej hodnote je na úrovni 55%. Použitím rovnakých metód a podobnej bázy získali Jacquemin *et al.*<sup>10</sup> pre PMI hodnoty 9171 na RHF, resp. 14011 a.j. na MP2 úrovni. Porovnanie závislosti na dĺžke reťazca je zobrazené na obr. 2. Môžeme teda konštatovať, že polymér H(HCNBH)<sub>n</sub>H vykazuje relatívne malé NLO odozvy druhého rádu.

Tab. 1

Hodnoty dipólového momentu (v a.j.) vypočítané metódami RHF a MP2 s použitím 6-311G(d,p) bázy.

| <i>n</i> | <i>n<sub>eff</sub></i> | $\mu$   |         | $\mu/n_{eff}$ |              |
|----------|------------------------|---------|---------|---------------|--------------|
|          |                        | RHF     | MP2     | RHF           | MP2          |
| 2        | 3                      | 1.7987  | 1.9343  | 0.5996        | 0.6448       |
| 4        | 6                      | 4.1351  | 4.5205  | 0.6892        | 0.7534       |
| 6        | 9                      | 6.6411  | 7.3197  | 0.7379        | 0.8133       |
| 8        | 12                     | 9.2023  | 10.1894 | 0.7669        | 0.8491       |
| 10       | 15                     | 11.7681 | 13.0682 | 0.7845        | 0.8712       |
| 12       | 18                     | 14.3287 | 15.9429 | 0.7960        | 0.8857       |
|          | $\infty$               |         |         | <b>0.812</b>  | <b>0.906</b> |

Tab. 2

Hodnoty longitudinálnej polarizovateľnosti vypočítané metódami RHF a MP2 s použitím 6-311G(d,p) bázy.

| $n$ | $n_{eff}$ | $\alpha$ |         | $\alpha/n_{eff}$ |             |
|-----|-----------|----------|---------|------------------|-------------|
|     |           | RHF      | MP2     | RHF              | MP2         |
| 2   | 3         | 124.72   | 129.93  | 41.57            | 43.31       |
| 4   | 6         | 291.71   | 314.39  | 48.62            | 52.40       |
| 6   | 9         | 470.74   | 516.39  | 52.30            | 57.38       |
| 8   | 12        | 653.32   | 724.01  | 54.44            | 60.33       |
| 10  | 15        | 835.49   | 931.93  | 55.70            | 62.13       |
| 12  | 18        | 1016.54  | 1138.89 | 56.47            | 63.27       |
|     | $\infty$  |          |         | <b>57.5</b>      | <b>64.9</b> |

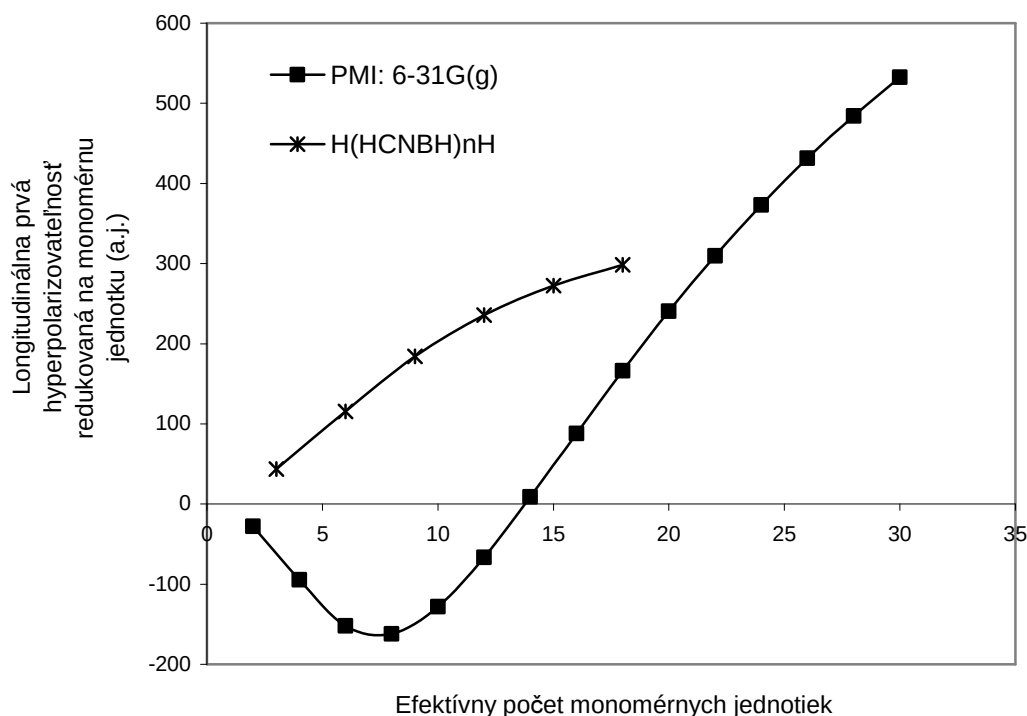
Tab. 3

Hodnoty longitudinálnej prvej hyperpolarizovateľnosti vypočítané metódami RHF a MP2 s použitím 6-311G(d,p) bázy.

| $n$ | $n_{eff}$ | $\beta$ |       | $\beta/n_{eff}$ |            |
|-----|-----------|---------|-------|-----------------|------------|
|     |           | RHF     | MP2   | RHF             | MP2        |
| 2   | 3         | 131     | 207   | 44              | 69         |
| 4   | 6         | 693     | 1214  | 116             | 202        |
| 6   | 9         | 1657    | 3140  | 184             | 349        |
| 8   | 12        | 2828    | 5581  | 236             | 465        |
| 10  | 15        | 4084    | 8224  | 272             | 548        |
| 12  | 18        | 5373    | 10952 | 298             | 608        |
|     | $\infty$  |         |       | <b>389</b>      | <b>870</b> |

#### 4 ZÁVER

V našom príspevku sme skúmali lineárne a nelineárne elektrooptické odozvy oligomérov kyanoboránu  $H(HCNBH)_nH$  metódami RHF a MP2 s bázou 6-311G(d,p). NBO analýza potvrdila, že v skelete reťazca sa striedajú dve dvojité väzby s jednou jednoduchou, čo vedie k vytvoreniu „ostrovov“ konjugácie s dĺžkou štyroch atómov. Dôsledkom je nízky stupeň delokalizácie v reťazci a malá polarizovateľnosť. Ďalej sme zistili, že zodpovedajúci polymér je veľmi polárny. Veľká asymetria monomérnej jednotky v kombinácii s nízkym stupňom delokalizácie vedie aj k malým hodnotám longitudinálnej hyperpolarizovateľnosti. Na MP2/6-311G(d,p) úrovni má náš odhad pre  $\beta/n_{eff}$  hodnotu 870 a.j.



Obr. 2 Porovnanie závislosti longitudinálnej prvej hyperpolarizovateľnosti redukovanej na monomérnu jednotku (v atómových jednotkách) od počtu monomérnych jednotiek pre oligoméry polymetylénimínu (PMI) a  $H(HCNBH)_nH$  počítanej na úrovni HF/6-31G(d,p).

## LITERATÚRA

- BOYD, R. W.: *Nonlinear Optics*. Second Edition. Amsterdam : Academic Press, 2002, 578 s., ISBN 0-12-121682-9.
- FRANKEN, P. A., HILL, A. E., PETERS, C. W., WEINREICH, G.: *Phys. Rev. Lett.* 7, 1961, 118.
- MAIMAN, T. H.: *Nature* 1987, 1960, 493.
- ARMSTRONG, J. A., BLOEMBERGEN, N., DUCUING, J., PERSHAN, P. S.: *Phys. Rev.* 127, 1962, 1918.
- BISHOP, D. M., NORMAN, P.: *Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices*, vol. 9: *Nonlinear Optical Properties*, ed. H. S. Nalwa, San Diego : Academic Press, 2001, pp. 1-62.
- CHAMPAGNE, B., KIRTMAN, B.: *Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices*, vol. 9: *Nonlinear Optical Properties*, ed. H. S. Nalwa, San Diego : Academic Press, 2001, pp. 63-126.
- MEDVEĎ, M., STACHOVÁ, M., JACQUEMIN, D., ANDRÉ, J.-M., PERPÈTE, E. A.: *J. Mol. Struct. THEOCHEM* 847, 2007, 39-46.
- MEDVEĎ, M., NOGA, J., JACQUEMIN, D., ASSFELD, X., PERPÈTE, E. A.: *J. Mol. Struct. THEOCHEM* 821, 2007, 160.
- JACQUEMIN, D., PERPÈTE, E. A., MEDVEĎ, M., SCALMANI, G., FRISCH, M. J., KOBAYASHI, R., ADAMO, C.: *J. Chem. Phys.* 126, 2007, 191108.
- JACQUEMIN, D., ANDRÉ, J.-M., PERPÈTE, E. A.: *J. Chem. Phys.* 121, 2004, 4389.
- JACQUEMIN, D., MEDVEĎ, M., PERPÈTE, E. A.: *Int. J. Quantum Chem.* 103 (2), 2005, 226.
- MEDVEĎ, M., ČERNUŠÁK, I., KEDŽUCH, S., NOGA, J.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* 70 (8), 2005, 1055.

13. JACQUEMIN, D., PERPÈTE, E., CHAMPAGNE, B.: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 4, 2002, 432.
14. KANIS, D. R., RATNER, M. A., MARKS, T. J.: *Chem. Rev.* 94, 1994, 195.
15. JACQUEMIN, D., CHAMPAGNE, B., ANDRÉ, J. M.: *Chem. Phys. Lett.* 284, 1998, 24.
16. JACQUEMIN, D., PERPÈTE, E. A., CHAMPAGNE, B., ANDRÉ, J. M., KIRTMAN, B.: *Recent Research Developments in Physical Chemistry*. In , Vol. 6; Trivandrum : Transworld Research Network, India, 2002.
17. JACQUEMIN, D., CHAMPAGNE, B., ANDRÉ, J. M.: *Macromolecules* 36, 2003, 3980.
18. JACQUEMIN, D.: *J. Phys. Chem. A* 108, 2004, 500.
19. JACQUEMIN, D., QUINET, O., CHAMPAGNE, B., ANDRÉ, J. M.: *J. Chem. Phys.* 120, 2004, 9401.
20. JACQUEMIN, D., PERPÈTE, E. A., ANDRÉ, J. M.: *J. Chem. Phys.* 120, 2004, 10317.
21. CHAMPAGNE, B., JACQUEMIN, D., ANDRÉ, J. M.: *SPIE proceedings* 2527, 1995, 71.
22. PAPPOVÁ, A., ČERNUŠÁK, I., URBAN, M., LIEBMAN, J. F.: *J. Phys. Chem. A* 104, 2000, 5810.
23. GREGUŠOVÁ, A., ČERNUŠÁK, I., MALKINA, O., NOGA, J.: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 5, 2003, 4084.
24. ČERNUŠÁK, I., URBAN, M., ERTL, P., BARTLETT, R.J.: *J. Am. Chem. Soc.* 114, 1992, 10955.
25. FRISCH, J. M., TRUCKS, G. W., SCHLEGEL, H. B., et al.: GAUSSIAN 03, Revision B.04, Gaussian Inc., Pittsburg, PA, 2003.
26. J. E. CARPENTER AND F. WEINHOLD: *J. Mol. Struct. (Theochem)* 169, 1988, 41.
27. OLSEN, J., JØRGENSEN, P.: *J. Chem. Phys.* 82, 1985, 3235.
28. RICE, J. E., HANDY, N. C.: *International Journal of Quantum Chemistry* 43, 1992, 91.

## THEORETICAL STUDY OF NONLINEAR OPTICAL PROPERTIES OF CYANOBORANES

**ABSTRACT:** In our contribution we present results of linear and nonlinear electro-optical property calculations for series of cyanoborane oligomers performed at the Hartree-Fock (HF) and the second-order Møller-Plesset perturbation theory (MP2) using the 6-311G(d,p) basis set. Analysis of natural bond orders in the chain skeleton showed that in a non-planar structure, which was found to be the most stable conformation, isolated islands with the length of four atoms are formed. This leads to a low degree of delocalizability what results in low second-order NLO responses.

**KEYWORDS:** inorganic conjugated oligomers; cyanoborane; nonlinear optical properties, MP2 method

# CHARAKTERISTIKA BOJOVÝCH CHEMICKÝCH LÁTOK, PRIESKUM ZNALOSTÍ ŠTUDENTOV A MOŽNOSŤ ZARADENIA TEJTO PROBLEMATIKY DO VYUČOVACIEHO PROCESU

Fridrich Gregáš, Dagmar Vaculčíková

Katedra chémie, Fakulta prírodných vied UMB, Banská Bystrica

**ABSTRAKT:** Bojové chemické látky sú veľmi nebezpečné pre ľudí, zvieratá a životné prostredie. Tieto látky boli v minulosti použité proti ľuďom. Táto hrozba je aktuálna aj v súčasnosti. Preto je dôležité byť informovaný o vlastnostiach bojových chemických látok aj prostredníctvom školského vzdelávania. V príspevku sú uvedené výsledky prieskumu zameraného na zistenie názorov študentov na bojové chemické látky a záujem študentov o túto problematiku.

**KEÚČOVÉ SLOVÁ:** chemické bojové látky; prieskum poznatkov

## 1 Úvod

Bojové chemické látky (BCHL) patria prevažne do skupiny organických látok, ktoré sa používajú na poškodzovanie a ničenie živej sily. Pri ich použití dochádza súčasne k značnému zamoreniu životného prostredia. Nie je tomu tak dávno, čo tieto látky boli vo výzbroji armád rôznych štátov a boli aj použité v bojových akciách, pričom mimo armády bolo týmito prostriedkami postihnuté aj civilné obyvateľstvo. Bojové chemické látky v poslednom období sa stali predmetom záujmu rôznych teroristických skupín. Nebezpečenstva ich použitia hrozí aj v súčasnosti aj napriek tomu, že používanie chemických zbraní je zakázané medzinárodnou konvenciou. Bez toho či chceme alebo nie, žijeme v čase a v prostredí, keď kedykoľvek, aj napriek zákazom, nie je vylúčená možnosť nasadenia týchto látok aj proti civilnému obyvateľstvu. Z uvedených dôvodov je žiaduce mať aspoň základné vedomosti o uvedenej problematike. Tieto vedomosti môžu nadobudnúť najmä mladí ľudia – žiaci a študenti v rámci školského vzdelávania. Súčasťou tohto príspevku je aj prieskum znalostí študentov o bojových chemických látkach a možnosti zaradenia tejto problematiky do vyučovacieho procesu. Touto cestou autori ďakujú absolventke FPV UMB v Banskej Bystrici Alexandre Kožovej za poskytnutie výsledkov z vykonaného prieskumu.<sup>1</sup>

## 2 CHARAKTERISTIKA BCHL

Bojové chemické látky (BCHL) sú veľmi toxické látky, ktoré vniknutím do organizmu spôsobujú jeho ochorenie, poškodenie, prípadne aj smrť. Vzduch, ktorý je kontaminovaný parami, hmlou alebo aerosólom bojovej chemickej látky sa za priaznivých meteorologických podmienok môže rozširovať až do vzdialenosti niekoľko kilometrov. Niektoré bojové chemické látky, najmä kvapalné, môžu dlhodobo kontaminovať terén (desiatky hodín až niekoľko dní, v zimných podmienkach i niekoľko mesiacov). Tak vznikajú zamorené priestory.<sup>2</sup>

BCHL sa do ľudského organizmu dostávajú perorálne, zažívacím ústrojom (pri požití kontaminovanej potravy, vody a pod.), inhalačne, dýchacími ústrojmi a perkutánne, vstrebávaním kožou. Svojimi účinkami BCHL znehodnocujú potraviny, vodu a znemožňujú ďalšie použitie kontaminovaného materiálu a techniky.

Podľa účinku na ľudský organizmus - toxikologická klasifikácia sa BCHL delia na:

- 1 nervovoparalytické (látka VX, IVA, sarin, soman, tabun),
- 2 pľuzgierotvorné (sírový yperit, dusíkové yperity, oxolový yperit),
- 3 všeobecnojedovaté (kyanovodík a jeho soli, chlórkyán),
- 4 dusivé (fosgén, difosgén, chlórpirín),



5 dráždivé (látka CS, látka CR, chlóracetofenón, adamzit),

6 psychoaktívne (látka BZ, LSD 25, prípadne niektoré známe drogy).

Z pohľadu chemickej štruktúry BCHL patria sem nasledovné zlúčeniny: oxid uhoľnatý, karbonyly kovov, niektoré deriváty kyseliny uhličitej (fosgén, difosgén), halogénované zlúčeniny prevažne lakrimogénneho charakteru (chlóracetofenón, brómbenzylkyanid), organické zlúčeniny síry (bis-(2-chlóretyl)sulfid, bis-(2-chlóretyltioetyl)éter), halogénované nitrozlučeniny a nitrozozlúčeniny (chlórpikrín, dichlórformoxím), halogénované amíny (dusíkové yperity), kyánové zlúčeniny (kyanovodík, kyánhalogenidy), zlúčeniny arzenu anorganické (arzenovodík) a organické (lewisit, fenyldichlórarzán, difenylkyánarzán), zlúčeniny fosforu (tabun, sarin, soman) a organické zlúčeniny fluóru (fluóracetáty).<sup>3,4,5,6</sup>

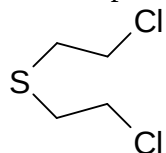
Z hľadiska účinkov je vhodné, aby BCHL boli relatívne stále voči chemickým reakciám a to najmä voči hydrolýze, oxidácii, odolné voči vyšším teplotám a inaktívne voči obalovým materiálom a chemickým vplyvom pôdy. Tieto ich vlastnosti sú však všeobecné a relatívne, pretože každá látka je do istej miery reaktívna a chemická reaktivita je podmienkou toxicity.

Základnou vlastnosťou všetkých bojových chemických látok je ich toxicita. Ich účinok sa prejaví až po vniknutí do organizmu a je úmerný dávke látky, ktorá doň vnikla. Pri porovnávaní toxickej účinnosti jedov sa pracuje metódami biologickej štatistiky a zistené účinné dávky majú relatívne presný charakter.

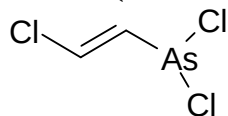
Organizmy majú rôznu odolnosť voči bojovým chemickým látkam, Zisťuje sa ED<sub>50</sub> (effective dosis) - stredná dávka, ktorá odpovedá určitému účinku, vyvolanému pri 50 % použitých pokusných zvierat alebo ich zahynutie, LD<sub>50</sub> (lethal dosis). Toxicita závisí od relatívnej odolnosti jedinca, celkového fyziologického stavu a od spôsobu vniknutia.<sup>3,4</sup>

### 3 PREHĽAD CHEMICKÝCH ŠTRUKTÚR NAJČASTEJŠIE POUŽÍVANÝCH BCHL<sup>2,3</sup>

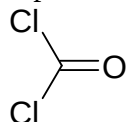
**Yperit** (bis (2-chloretyl)sulfid) - bezfarebná kvapalina so silným cesnakovým zápachom alebo zápachom pripomínajúcim chren, horčicu alebo spálenú gumu. Pľuzgierotvorná BCHL.



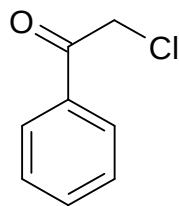
**Lewisit** (chlorvinylidichlorarzán) - bezfarebná kvapalina bez zápachu. Pľuzgierotvorná BCHL



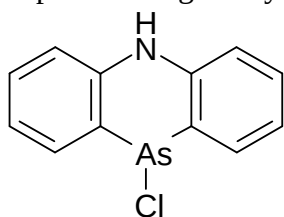
**Fosgén** (dichlorid kyseliny uhličitej) - za normálnych podmienok bezfarebný plyn so zápachom pripomínajúcim seno. Dusivá BCHL.



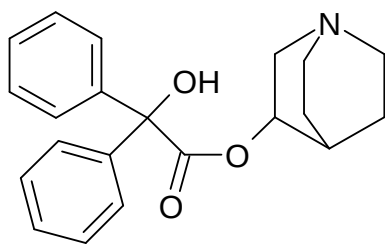
**Chlóracetofenón** - žltkastá kryštalická látka s ovocnou vôňou (vôňa čremchy). Je slabo rozpustná vo vode, ale dobre rozpustná v organických rozpúšťadlách. Slzotvorná dráždivá látka.



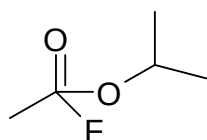
**Adamzit** (10-chlór-5,10-dihydrofenarsazin) - žltá kryštalická látka, nerozpustná vo vode, rozpustná v organických rozpúšťadlách. Látka dráždiaca horné dýchacie cesty.



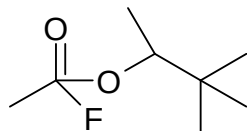
**Látka BZ** (3-chinuklidinylbenzilát) - biela kryštalická látka bez zápachu, horkej chuti. Vo vode je nerozpustná, rozpúšťa sa pôsobením liehových roztokov a zásad. Psychoaktívna BCHL.



**Sarin** (izopropylmethylfluorfosfonát) - bezfarebná číra prchavá kvapalina bez výrazného zápachu s ovocnou vôňou. Nervovoparalytická BCHL.



**Soman** (pinakolylmethylfluorfosfonát) - bezfarebná číra kvapalina s ovocnou príchuťou a gáfrovým zápachom. Nervovoparalytická BCHL.



#### 4 CIELE, VÝSLEDKY A INTERPRETÁCIA PEDAGOGICKÉHO PRIESKUMU<sup>7</sup>

Cieľom prieskumu bolo formou dotazníka zistiť názory študentov na bojové chemické látky, zdroje informácií a záujem o túto problematiku. Konkrétnu vzorku tvorili študenti 7 stredných škôl stredoslovenskej oblasti a 7 vysokých škôl z celého Slovenska. Na daných školách dotazník vyplnilo 500 respondentov.

Na otázku: „Bojíte sa BCHL?“ až 81 % študentov, zo všetkých opýtaných, odpovedalo že má strach z BCHL. Z hľadiska toxikologickej klasifikácie bojových chemických látok

študentom sú najviac známe látky jedovaté (78 %), dráždivé (62 %) a dusivé látky (53 %). Len 4 % študentov ešte nepočuli o žiadnej z uvedených látok.

Najviac informácií z oblasti BCHL získavajú opýtaní žiaci z masovokomunikačných prostriedkov – 62 % respondentov, z toho z novín 35 %, z kníh 21 %, v škole 14 % študentov. Možným zdrojom informácií je aj kurz červeného kríža, priatelia a rodina – 17 %.

Potrebu získavať informácie prostredníctvom školského vyučovania prejavilo až 66 % respondentov. Ešte výraznejšie – v 96 percentách sa prejavil ich záujem poznať vplyv BCHL na ľudský organizmus. Je zaujímavé, že hoci až 84 % študentov uviedlo, že sa v škole o BCHL neučili, až 56 % si myslí, že by sa vedeli chrániť proti BCHL a tiež by vedeli podať prvú pomoc pri zasiahnutí BCHL.

Až 71 % respondentov si myslí, že Slovensku hrozí reálna možnosť zneužitia BCHL. Ako hlavný dôvod študenti uvádzali peňažný zisk, masové zabíjanie nepriateľa, terorizmus a ocitnutie sa bojových chemických látok v nesprávnych rukách.

Tieto odpovede potvrdzujú, že pomerne výrazný vplyv na názory respondentov majú rôzne informačné zdroje, ale myslíme si, že kľúčovú, syntetizujúcu úlohu by malo zohrávať školou organizované vzdelávanie.

## 5 ZÁVER

Z výsledkov získaných z realizovaného prieskumu možno konštatovať, že bojové chemické látky vyvolávajú u študentov pocity strachu. Tieto pocity sú pravdepodobne spôsobené nedostatočnou, prípadne žiadnou informáciou o bojových chemických látkach. Aby sa týmto pocitom predchádzalo, je potrebné poskytnúť študentov čo najviac informácií z tejto oblasti. Väčšina študentov si myslí, že existuje pravdepodobnosť zneužitia bojových chemických látok na území Slovenska, práve preto by sa mali ľudia vedieť v prípade ich použitia proti nim chrániť a mali by vedieť aj poskytnúť prvú pomoc. Celkovo nemajú študenti dostatok informácií z tejto oblasti a aj tie, ktoré majú, nezískavajú v škole, ale väčšinou prostredníctvom masmédií. Tieto informácie však nemajú charakter vzdelávací a výchovný, ale prevažne informačný a často sú len dôsledkom honby za senzáciami. Z vyhodnotenia prieskumu vyplýva, že študenti majú záujem, aby sa o bojových chemických látkach na školách vyučovalo. S prihliadnutím na celospoločenskú dôležitosť by bolo užitočné zaradiť túto problematiku, ako výberový predmet, do študijných programov škôl pripravujúcich učiteľov s chemickým zameraním.<sup>8</sup>

## LITERATÚRA

1. KOŽOVÁ, A.: *Vybrané typy bojových chemických látok používaných v súčasnosti*. Diplomová práca. 2009. 95 s.
2. JANÁSEK, D.: *Nebezpečné látky*. Žilina : Žilinská univerzita, 2004, s. 98-127.
3. DALOŠ, A.: *Nebezpečné látky a ekologické havárie*. Žilina : Žilinská univerzita, 2003. 230 s.
4. BALOG, K.: *Priemyselná toxikológia*. STU : Bratislava, 2005, s. 138-160.
5. MELICHERČÍK, M., MELICHERČÍKOVÁ, D.: *Účinky vybraných organických látok na ľudský organizmus*. Bratislava : MC, 2004, s. 83-102.
6. MELICHERČÍKOVÁ, D., MELICHERČÍK, M.: Zneužitie chemických látok človekom – terorizmus. *Biológia, ekológia, chémia*, 9, 2004, č. 2, s. 24-29.
7. GAVORA, P.: Úvod do pedagogického výskumu. Bratislava : UK, 1999, s. 80-93.
8. KMEŤOVÁ, J.: Ako ďalej s prípravou budúcich učiteľov chémie. In *Zborník z medzinárodnej konferencie*, Donovaly, 2009, s. 56-61.

**CHARACTERIZATION OF THE COMBAT CHEMICAL SUBSTANCES,  
RESEARCH THE KNOWLEDGES OF THE STUDENTS, POSSIBILTY TO TEACH  
THIS THEME ON THE HIGH SCHOOLS**

**ABSTRACT:** Combat chemical substances are very dangerous for people, animals and environment. Combat chemicals were used against people in the past. However this threat is actual in the present as well. Therefore it is important to be informed within this topic. The objective of practical part was determination of opinions students about combat chemicals substances and interest students about combat chemicals substances. It was find out that the students have opinion that it is needed to learn about combat chemicals substances. Students want to acquire of informations from this themes.

**KEY WORDS:** combat chemicals; knowledge research

## CHEMICKÉ EXPERIMENTOVANIE V ŠKOLSKEJ PRAXI

Mária Lichvárová

Katedra chémie, Fakulta prírodných vied UMB, Banská Bystrica

**ABSTRAKT:** Racionálny a reálny pohľad na obraz sveta v školských podmienkach vyžaduje *model teoreticko-praktickej orientácie*, v ktorom hrá dominantnú úlohu vedľa funkčného teoretického učiva informácia o javoch a dejoch prebiehajúcich v prírode a všade okolo nás, o látkach (chemických) a ich vzájomných reakciách a ich praktickom využití v bežnom živote. Poznávanie je individuálny proces a keď sa uskutočňuje na základe vlastného pozorovania, vlastných zmyslových a praktických skúseností, získajú sa kvalitné a trvalé poznatky. Preto základným a dominantným prvkom poznávania vo vyučovaní prírodovedných predmetov je experiment.

**KEÚČOVÉ SLOVÁ:** poznávanie; pozorovanie; praktické skúsenosti; chemický experiment; prírodovedné predmety

### 1 Úvod

Z dynamiky neustále sa meniacich potrieb spoločnosti vyplýva náročnosť na výchovu a vzdelávanie mladej generácie s cieľom pripraviť mladého človeka s tvorivou invenciou, schopného samostatného rozhodovania, tvorivého myslenia a konania.

Racionálny a reálny pohľad na obraz sveta v školských podmienkach vyžaduje *model teoreticko-praktickej orientácie*, v ktorom hrajú dominantnú úlohu vedľa funkčného teoretického učiva informácie o javoch a dejoch prebiehajúcich v prírode a všade okolo nás, o látkach (chemických) a ich vzájomných reakciách a ich praktickom využití v bežnom živote.<sup>1</sup>

Poznávací proces prebieha zmyslovým vnímaním, priamym pozorovaním látok a ich vlastností, prebiehajúcich dejov, manipuláciou s látkami, abstraktným myslením a aplikovaním poznatkov v praxi. Poznávanie je individuálny proces a keď sa uskutočňuje na základe vlastného pozorovania, vlastných zmyslových a praktických skúseností, získajú sa kvalitné a trvalé poznatky. Preto základným a dominantným prvkom poznávania vo vyučovaní prírodovedných predmetov je experiment.<sup>2</sup>

Experiment pre žiaka môže byť: východiskom poznávania, zdrojom informácie, prostriedkom, ktorým sa overujú, prehľbujú a upevňujú získané poznatky, formou názorného vyjadrenia teoretickej výpovede, potvrdenia teoretického poznatku, overenia teoretickej predstavy o látkach a ich prejavoch, i ako prostriedok overenia zákonov a teórií, resp. ako prostriedok fixácie už získaného poznatku, školský experiment, či už žiacky alebo demonštračný, má obrovskú motivačnú funkciu, žiacky experiment je aj praktickou metódou výučby s manuálno-zručnostnou funkciou.<sup>3</sup>

### 2 METODIKA VÝSKUMU

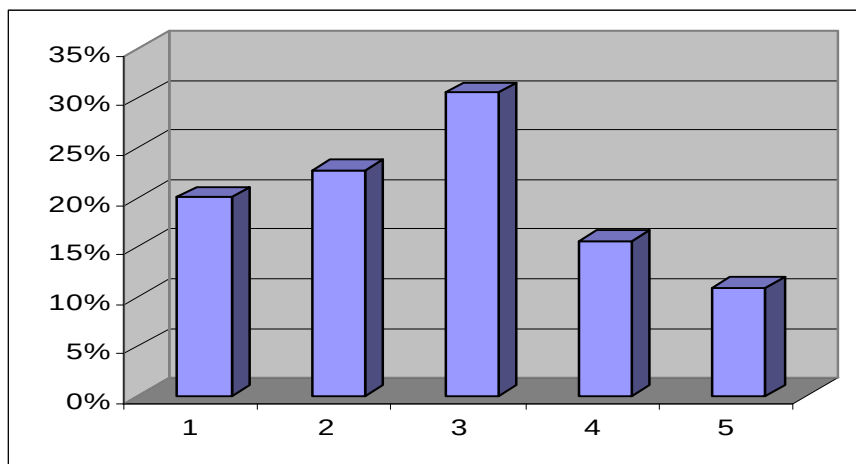
Výskum bol realizovaný na základných školách v roku 2008. Výskumnú vzorku tvorilo 510 respondentov – žiakov ôsmych a deviatych ročníkov vybraných základných škôl v okrese Banská Bystrica, Zvolen, Brezno a Ružomberok.

Cieľom výskumu bolo zistiť, aký je záujem žiakov základných škôl o vyučovací predmet chémia a čo ich vo vyučovaní chémie najviac zaujíma. Chceli sme vedieť, či majú záujem o chemické experimentovanie, či robia pokusy na hodinách chémie, prípadne na iných prírodovedných vyučovacích predmetoch.

Na získanie požadovaných údajov sme použili anonymný dotazník vlastnej konštrukcie. Kvantifikovateľné výsledky výskumu sú graficky znázornené a uvedené v percentách. Do príspevku boli vybrané výsledky niekoľkých položiek dotazníka.

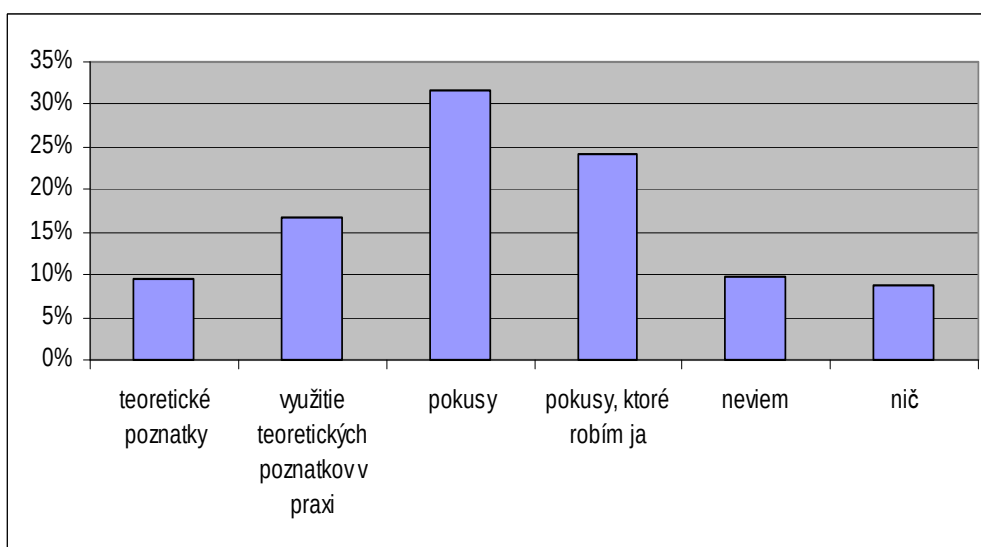
### 3 VÝSLEDKY VÝSKUMU A DISKUSIA

V prvej položke dotazníka sme sa respondentov pýtali, či je pre nich vyučovací predmet chémia zaujímavý. Respondenti mali odpovedať zakrúžkovaním jednej číselnej hodnoty od 1 po 5 na päťstupňovej škále, pričom 1 znamená najviac zaujímavý a 5 najmenej zaujímavý predmet. Číselnú hodnotu 1 vybralo 20,00 % respondentov, čiže pre nich je vyučovací predmet chémia veľmi zaujímavý, kým pre 10,98 % respondentov je vyučovací predmet chémia najmenej zaujímavý a priradilo mu hodnotu 5.



Obr. 1 Výsledky položky „Je pre vás vyučovací predmet chémia zaujímavý?“ 1 – najviac zaujímavý, 5 – najmenej zaujímavý

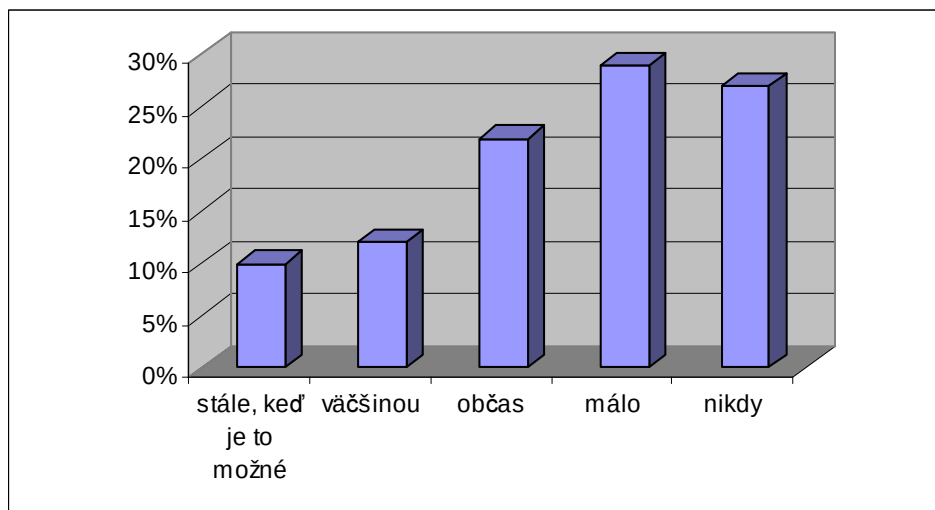
Ak by sme jednotlivým hodnotám priradili im zodpovedajúce známky, tak vyučovací predmet chémia na základných školách žiaci ohodnotili priemernou známkou 2,75. Táto hodnota zodpovedá výsledkom našich predchádzajúcich výskumov, kde chémia ako vyučovací predmet spolu s fyzikou a matematikou zaberajú v obľúbenosti vyučovacích predmetov tie posledné miesta. Ostáva výzvou pre učiteľov chémie hľadať také metódy, formy a prostriedky výučby, aby chémia bola pre žiakov zaujímavejšia.



Obr. 2 Výsledky položky „Čo vás v chémii najviac zaujalo?“

Zaujímalo nás, ktoré aktivity v priebehu vyučovania chémie žiakov najviac zaujali. Respondenti mali na výber tieto možnosti odpovedí: teoretické poznatky; využitie teoretických poznatkov v praxi; pokusy; pokusy, ktoré môžeme robiť ja; neviem; nič. Respondenti si mohli vybrať aj viac ako jednu možnosť. Ako vidieť z vyhodnotenia výsledkov (Obr.2) pre 31,57 % respondentov sú najzaujímavejšie pokusy a 24,31 % respondentov zaujímajú najviac pokusy, ktoré môžu robiť sami. Je zárazajúce, že 9,80 % respondentov sa k položke nevedelo vyjadriť a až 8,63 % respondentov odpovedalo, že ich v chémii nič nezaujalo. Pre 9,61 % respondentov sú zaujímavé teoretické poznatky a 16,08 % respondentov zaujíma využitie poznatkov v praxi. Ukazuje sa, že až 55,88 % respondentov v chémii zaujímajú pokusy a pokusy, ktoré môžu robiť sami. Ako vidíme z výsledkov, pokusy patria k významným motivačným činiteľom, ktoré v rukách učiteľa sú tým správnym kľúčom k zvýšeniu záujmu o chémiu.

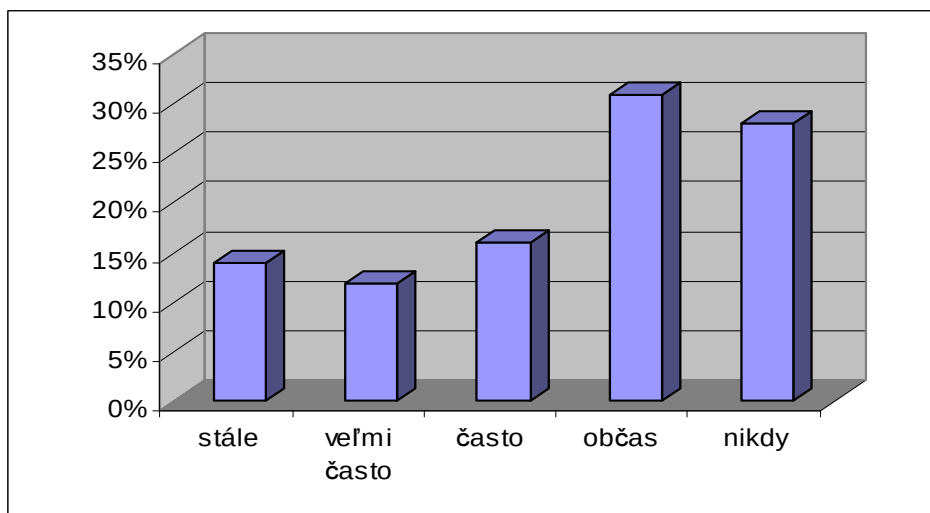
Nasledujúcou položkou dotazníka sme chceli vedieť, či robia učitelia pokusy na hodinách chémie. Respondenti si mohli vybrať z týchto ponúkaných možností: stále, keď je to možné; väčšinou; občas; málo; nikdy. Výsledky sú nasledujúce (Obr. 3):



Obr. 3 Výsledky položky: „Robí váš učiteľ pokusy na hodinách chémie?“

Aj keď berieme do úvahy to, že žiaci nevedia objektívne posúdiť fakt, či učiteľ robí pokusy stále, keď je to možné alebo či ich robí väčšinou, občas alebo málo vzhľadom na rôzne témy vyučovacích hodín chémie, jedno je isté, až 27 % respondentov odpovedalo, že učitelia nikdy nerobia pokusy na hodinách chémie. Dôvodov tohto faktu môže byť niekoľko. Môžeme len predpokladať, že je to spôsobené napr. tým, že školy nie sú dostatočne vybavené, nemajú dostatok chemikálií, alebo len učitelia nechcú meniť svoj systém prípravy na vyučovaciu hodinu a komplikovať ho prípravou pokusu. Jedným z riešení tohto dôvodu je, že učiteľ si môže vybrať a pripraviť jednoduchý pokus, ktorý nezaberie veľa času, nie je náročný na chemikálie a postačia mu aj tie látky, ktoré nájde v domácnosti. Pokusy sú ukážkou toho, že aj chémia môže byť zaujímavá. Pokus je neoddeliteľná súčasť učiva prírodovedných predmetov, jeho praktická realizácia, musí spolu s teoretickým učivom prispieť k racionálnemu, efektívnemu a tvorivému procesu výchovy a vzdelávania žiaka.

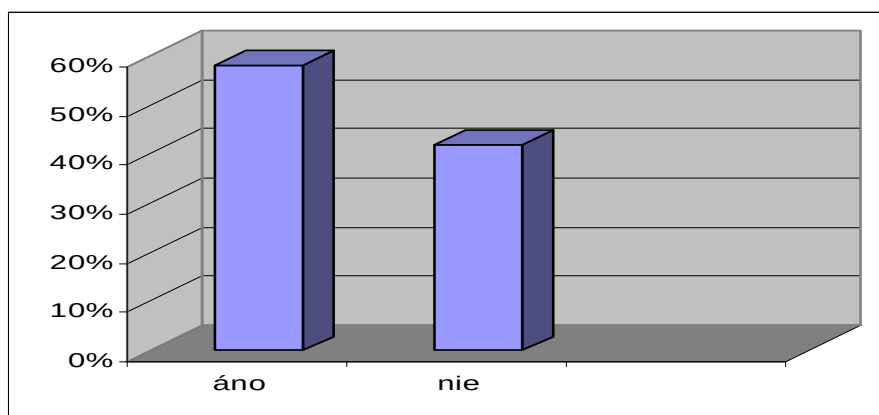
Respondenti v nasledujúcej položke odpovedali na otázku, či aj oni sami robia pokusy na vyučovacích hodinách chémie. Odpovedali nasledovne: 14 % respondentov robí pokusy stále, 11,96 % robí pokusy veľmi často a 16 % respondentov robí pokusy často. Naopak 30,98 % respondentov robí pokusy len občas a až 28 % respondentov odpovedalo, že nikdy nerobia pokusy oni sami na hodinách chémie.



Obr. 4 Výsledky položky: „Robíte pokusy priamo vy na hodinách chémie?“

Títo žiaci, ktorí nerobia na hodinách chémie pokusy, sú vo výchovno-vzdelávacom procese chémie značne ochudobnení o osobnú skúsenosť, vnútorné prežívanie a v neposlednom rade aj o motiváciu. Snaha učiteľa sprístupniť žiakom učivo prostredníctvom pokusov, či už žiackych alebo aj demonštračných, ktoré sú nenáročné na chemikálie, čas a pomôcky, by mala byť neoddeliteľná súčasť vyučovania chémie, ale aj iných prírodovedných predmetov.

Preto nás zaujímalo, či robia žiaci pokusy na iných vyučovacích predmetoch ako je chémia. Ak na dichotomickú otázku odpovedali „áno“, mali k odpovedi napísať aj to, na ktorých vyučovacích predmetoch robia pokusy. Z 58,04 % respondentov, ktorí odpovedali pozitívne, uviedli, že robia pokusy na hodinách prírodopisu prípadne fyziky. Je však až zarážajúce, že 41,96 % respondentov nerobí pokusy na ostatných prírodovedných predmetoch.



Obr. 5 Výsledky položky „Robíte pokusy aj na iných vyučovacích predmetoch ako je chémia?“

Tento fakt pre vyučovanie prírodovedných predmetov určite nie je pozitívny. Informácie získavané pozorovaním demonštračného pokusu alebo priamou experimentálnou činnosťou žiakov majú v porovnaní s inými druhmi informácií nenahraditeľnú úlohu vo vyučovaní prírodovedných predmetov. Pokus poskytuje žiakovi dostatok podnetov, ktoré u nich môžu vyvolať kognitívny konflikt, a tým ich podnietiť k aktívnemu prepracúvaniu štruktúry svojich doterajších vedomostí. Je na škodu veci, že učitelia nevyužívajú moderné prostriedky a pomôcky na experimentálnu prácu so žiakmi. Možnosti využitia moderných materiálnych



prostriedkov na experimentálnu prácu sú veľmi široké a umožňujú učiteľom robiť pokusy nie len s využitím laboratórnych pomôcok, chemikálií a laboratórnych súprav, ale aj:

- s využitím náhradných zariadení (striekačkové pokusy, monitorovacie kufríky, a pod.),
- využívať simulované experimenty prostredníctvom IKT,
- realizované experimenty sprostredkované prostredníctvom IKT, videa, CD-ROM, DVD,
- počítačom podporované experimenty.

#### 4 ZÁVER

Z výsledkov realizovaného výskumu vyplýva, že žiaci nemajú veľmi radi chémiu ako vyučovací predmet, ale majú radi chemické experimentovanie. Experiment je pre nich práve tým prostriedkom, ktorý robí pre nich chémiu zaujímavejšou. Skoro 30 % respondentov uvádza, že ani ich učitelia ba ani oni na hodinách chémie pokusy nerobia. Vyše 40 % respondentov nerobí pokusy ani na iných prírodovedných predmetoch. Preto v záujme posilnenia a podpory experimentálnej práce na základných a stredných školách je potrebné:

- na vysokých školách pripravujúcich učiteľov venovať zvýšenú pozornosť technike a didaktike školských pokusov,
- pripraviť kartotéky a zbierky jednoduchých žiackych experimentov, experimentov z chémie bežného života,
- v experimentálnej práci využívať náhradné zariadenia, (napr. prenosné laboratória – kufríky, striekačkové pokusy), chemické látky a pomôcky používané v domácnostiach, ktoré navyše pomôžu pochopiť nevyhnutnosť chemických poznatkov pre každodenný život,
- pripraviť didaktické texty vo forme tlačenej, www stránok, na CD-ROM a DVD-ROM nosičoch zameraných na experimenty,
- pripraviť projekty pre ďalšie vzdelávanie učiteľov z praxe zamerané na využívanie moderných prostriedkov určených na posilnenie experimentálnej práce na hodinách prírodovedných predmetov.

#### LITERATÚRA

1. HOLEC, S. : Posilnenie experimentálnej bázy výučby prírodovedných predmetov. In: *Vybrané problémy z didaktiky prírodovedných predmetov*. Banská Bystrica: FPV UMB, 1999. s. 5-36. ISBN 80-8055-151-0
2. LICHÁROVÁ, M. et al.: *Chemický experiment v environmentálnom vzdelávaní*. Banská Bystrica: FPV UMB, 2001. 42 s. ISBN 80- 8055-513-3
3. LICHVÁROVÁ, M., ŠMAHAJ, V.: Experiment v prírodovednom vzdelávaní. In: *Učiteľ prírodovedných predmetov na začiatku 21. storočia*. Zborník z medzinárodnej vedecko-odbornej konferencie, 2006. s. 267-271. ISBN 80-8068-462-6

#### CHEMICAL EXPERIMENTS IN SCHOOLS

**ABSTRACT:** Rational and real view of school world requires *theoretical-practical orientation model*. In this model besides theoretical subject matter plays very dominant role information about processes and phenomenon in nature and around us, about chemical substances and their interactions and practical use in everyday life. Cognition is individual process. When this is done on basis of self understanding, own sense and practical experience, the result is lasting findings and knowledge of high quality. This is the reason why experiment is the basic and dominant element of cognition in education of natural science subjects.

**KEY WORDS:** cognition; understanding; practical experience; chemical experiment; natural science subjects

## VYUŽITIE MULTIMÉDII V CHEMICKOM VZDELÁVANÍ

Mária Lichvárová<sup>a</sup>, Vladimír Šmahaj<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Katedra chémie, Fakulta prírodných vied UMB, Banská Bystrica

<sup>b</sup>Gymnázium, Považská Bystrica

**ABSTRAKT:** Vývoj počítačových technológií neustále napreduje a prináša so sebou do škôl čoraz modernejšie materiálne prostriedky umožňujúce čo v najväčšej miere aktivizovať žiaka v jednotlivých fázach vyučovacieho procesu a to vo všetkých vyučovacích premetoch. Mimoriadny úspech vo výučbe chémie na školách majú najmä multimediálne CD-ROM-y a DVD-ROM-y obsahujúce interaktívne učebnice, pracovné zošity či zbierky návodov na chemické experimenty. Prezentácia multimediálnych programov s využitím interaktívnej tabule, či sympódia, ponúka žiakom menej stereotypné metódy a formy výučby a tým zvyšuje motiváciu žiakov v procese vyučovania a učenia sa.

**KLÚČOVÉ SLOVÁ:** informačné technológie; interaktívna školská tabuľa; multimédia; metódy; formy výučby

### 1 Úvod

Informačné a komunikačné technológie sú dnes už neodmysliteľnou súčasťou materiálno-technického zázemia na školách. Využívanie nástrojov IKT vo výchovno-vzdelávacom procese sa stáva čoraz populárnejšie a atraktívnejšie. Vývoj počítačových technológií neustále napreduje a prináša so sebou do škôl čoraz modernejšie materiálne prostriedky umožňujúce čo v najväčšej miere aktivizovať žiaka vo vyučovacom procese. Ďalej umožňujú výrazne posilniť proces učenia sa žiaka v jednotlivých fázach vyučovacieho procesu a to vo všetkých vyučovacích premetoch. IKT tiež uľahčujú žiakom a študentom štúdium v domácom prostredí, domácu prípravu na vyučovanie. Pre rodičov prinášajú IKT možnosť sledovať študijné výsledky svojich detí.<sup>1,2</sup>

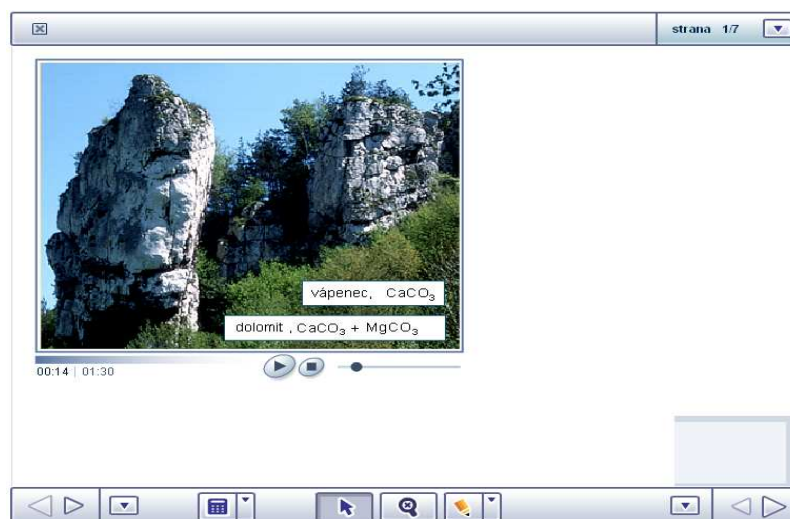
Vo vyučovaní chémie majú IKT na školách dnes už nezastupiteľné miesto. Využívanie nových technológií vo vyučovaní chémie podporuje rozvoj a zavádzanie moderných foriem výučby a nových metodicko-didaktických postupov.<sup>3,4</sup>

Mimoriadny úspech vo výučbe chémie na školách majú, tak zo strany učiteľov i žiakov, najmä multimediálne CD-ROM-y a DVD-ROM-y obsahujúce interaktívne učebnice, pracovné zošity či zbierky chemických experimentov. Prezentácia multimediálnych programov s využitím interaktívnej tabule či sympódia ponúka žiakom zaujímavejšie a menej stereotypné metódy a formy výučby a tým zvyšuje motiváciu žiakov k procesu učenia sa. Dôležitým znakom interaktívnej výučby je zjavná názornosť a systematickosť vo výučbe.<sup>6</sup>

Možnosti využitia moderných nástrojov IKT vo výučbe chémie v jednotlivých fázach vyučovacej hodiny.

### 2 MOTIVAČNÁ ČASŤ

V motivačnej časti vyučovacej hodiny môže učiteľ chémie nahradiť historický exkurz, či krátky motivačný rozhovor, napríklad motivačným videoklipom, predstavujúcim úvodný vstup do sprístupňovanej témy. Príkladom je využitie komplexného elektronického vzdelávacieho systému „Planéta vedomostí“ (pozri obrázok 1), ktorý pokrýva nosné vyučovacie predmety na základných a stredných školách.<sup>7</sup>

Obr. 1 Lekcia: „Výskyt kovov alkalických zemín v prírode“<sup>6</sup>

Digitálny obsah „Planéty vedomostí“ je dostupný prostredníctvom internetovej aplikácie a jeho maximálne využitie vo vyučovacom procese umožňuje interaktívna tabuľa.

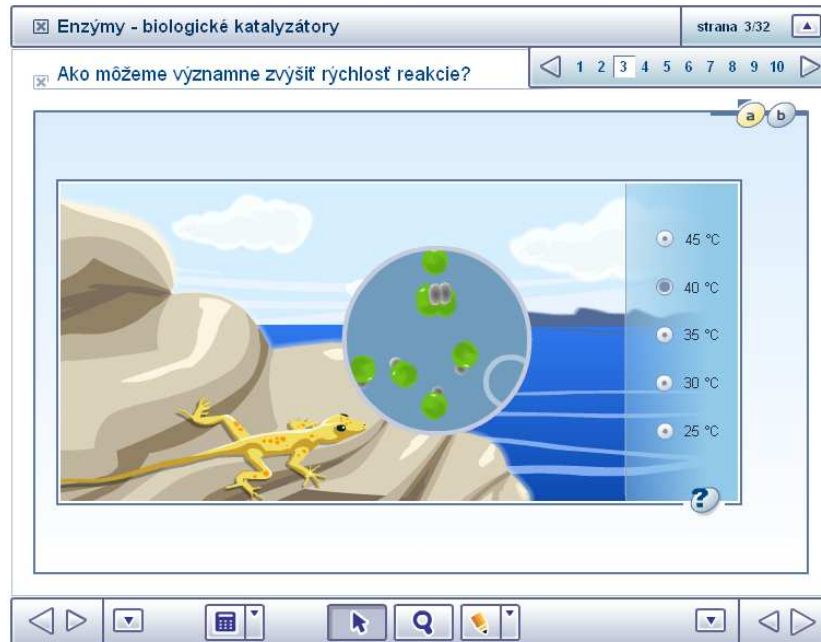
Ako motiváciu môže učiteľ chémie zaradiť do vyučovacej hodiny efektívny motivačný experiment. Nakoľko nariadenia vlády, výnosy, zákony a vyhlášky (napr. zákon č. 163/2001 Z.z. o chemických látkach a chemických prípravkoch, v znení neskorších predpisov)<sup>5</sup> zaoberajúce sa prácou s chemickými látkami výrazne obmedzujú manipuláciu s chemickými látkami na základných a stredných školách, niektoré efektívne pokusy tak nemôžu učitelia priamo realizovať na vyučovacích hodinách. Veľkým problémom je aj nedostatočné vybavenie škôl chemikáliami a laboratórnymi pomôckami. Tu nachádzajú svoje uplatnenie opäť nástroje IKT, napr. CD-ROM-y, DVD-ROM-y obsahujúce experimentálne spracovanie obsahu učiva chémie, či krátke videoklipy voľne prístupné na internete.<sup>8</sup>

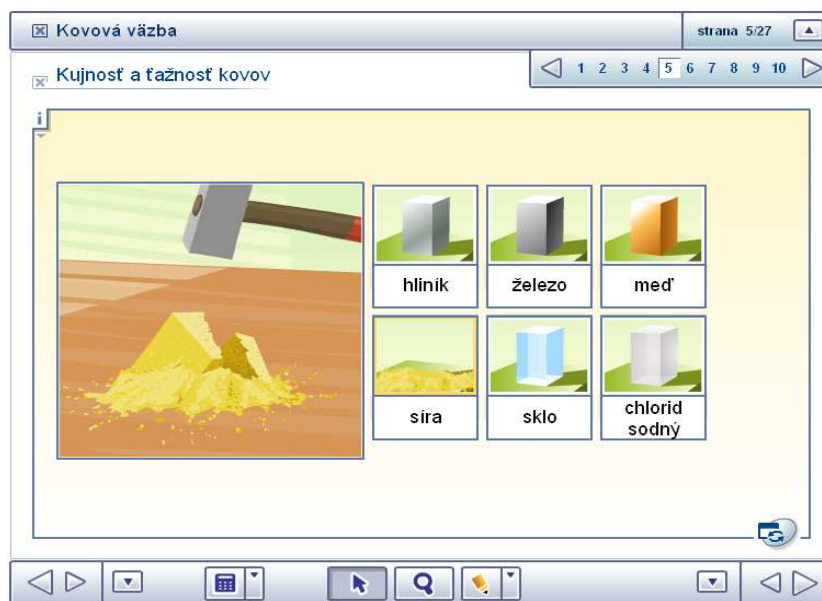
Obr. 2 Videoklip priebehu experimentu „Ovocný pohár“ dostupný na internetovom serveri [www.youtube.com](http://www.youtube.com)<sup>8</sup>

Obr. 3 Multimediálny výučbový program Chémia každodenného života<sup>2,4</sup>

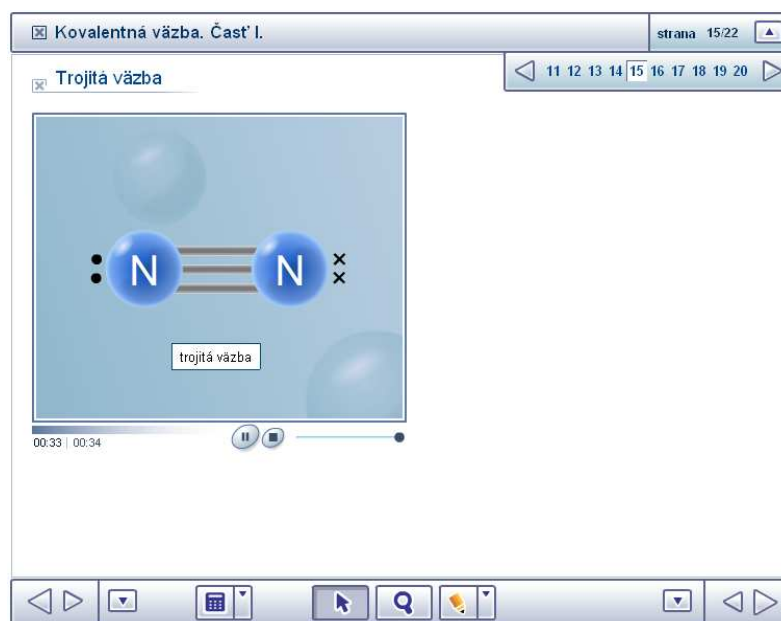
### 3 EXPOZIČNÁ ČASŤ

Pri sprístupňovaní nových teoretických chemických poznatkov a zákonitostí sú IKT veľmi prospešné. Umožňujú názorne sprístupniť žiakom a študentom mnohé abstraktné teoretické zákonitosti a javy vo forme názorných videoklipov, animácií, atraktívnych simulácií, interaktívnych cvičení, či aktivít.

Obr. 4 Lekcia „Enzymy - biologické katalyzátory“ – interaktívna aktivita prezentujúca vplyv teploty na rýchlosť chemických reakcií v živých sústavách z elektronického vzdelávacieho systému „Planéta vedomostí“<sup>6</sup>



Obr. 5 Lekcia „Kovová väzba“ – interaktívna aktivita prezentujúca kujnosť a ťažnosť vybraných chemických látok z elektronického vzdelávacieho systému „Planéta vedomostí“<sup>6</sup>



Obr. 6 Lekcia „Kovalentná väzba. Časť I.“ – simulácia vzniku trojitej kovalentnej chemickej väzby z elektronického vzdelávacieho systému „Planéta vedomostí“<sup>6</sup>

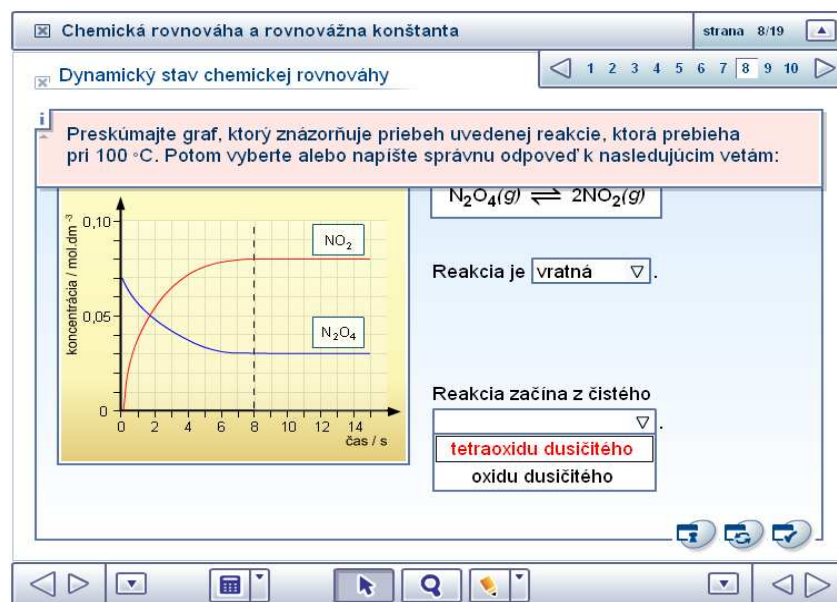
Pri sprístupňovaní nových chemických poznatkov zohráva svoju nezastupiteľnú úlohu demonštračný a žiacky chemický experiment. Experimenty, ktoré učiteľ nemôže žiakom priamo realizovať na vyučovacej hodine, či už z bezpečnostných alebo legislatívnych príčin, môže učiteľ žiakom prezentovať formou videoklipu, animácie či simulácie s využitím IKT.



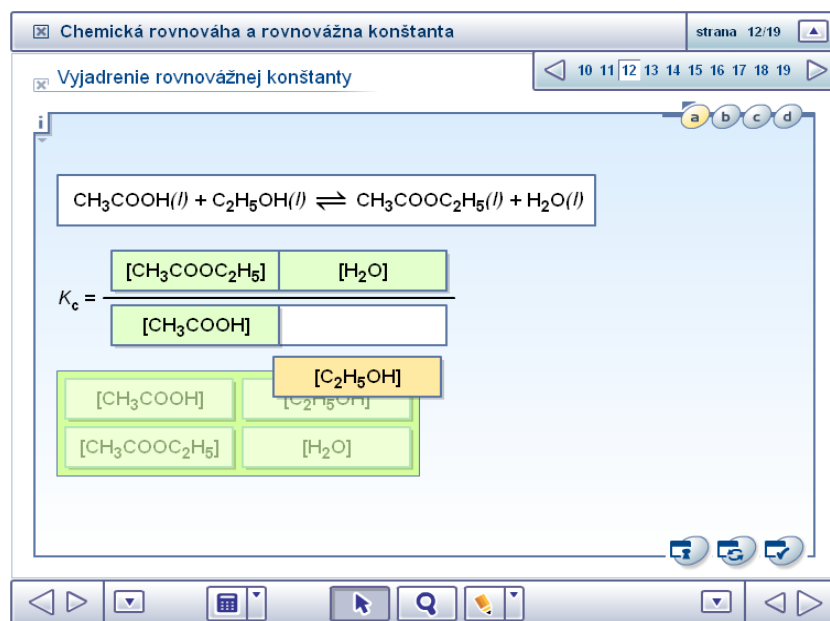
Obr. 7 Lekcia „Redoxné reakcie; redukcia dichrómanu draselného“ – videoklip zachytávajúci priebeh redukcie dichrómanu draselného<sup>6</sup>

#### 4 FIXAČNÁ ČASŤ

Nadobudnuté vedomosti je potrebné v záverečnej časti vyučovacej hodiny čo najdôkladnejšie upevniť. Pri fixácii učiva je potrebné rešpektovať aktivitu žiaka v hodine a logickosť zapamätávania. Veľmi dôležité je realizovať zhrnutie sprístupnených poznatkov a ich dôkladné utvrdenie rozličnými spôsobmi, za aktívnej účasti žiaka.



Obr. 8 Lekcia „Chemická rovnováha a rovnovážna konštanta; dynamický stav chemickej rovnováhy“ – interaktívne cvičenie z elektronického vzdelávacieho systému „Planéta vedomostí“<sup>6</sup>



Obr. 9 Lekcia „Chemická rovnováha a rovnovážna konštanta; vyjadrenie rovnovážnej konštanty“ – interaktívne cvičenie z elektronického vzdelávacieho systému „Planéta vedomostí“<sup>6</sup>

Zhrnutie učiva nikdy nesmie byť schematickým a stereotypným reprodukováním pojmov, definícií, zákonitostí, ale hlbokou modifikáciou predchádzajúcich úkonov a aktívnym pretváraním pôvodnej činnosti. Dôležité je uplatnenie motivácie, transferu a spätnej väzby.

This screenshot shows the same software interface as Figure 9, but with a results window titled "Vyhodnotenie cvičenia" (Evaluation of the exercise) open. The chemical reaction is  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}(aq) \rightleftharpoons \text{Co}^{2+}(aq) + 6\text{NH}_3(aq)$ . The equilibrium constant  $K_c$  is shown with input boxes for the concentrations. The results window displays the following data:
 

| Výsledky   |      |
|------------|------|
| počet úloh | 24   |
| správne    | 4    |
| nesprávne  | 0    |
| výsledok   | 16 % |
| počet chýb | 0    |

 A "skontrolovať" (check) button is visible at the bottom right of the results window. The main interface also shows a slide bar and a toolbar.

Obr. 10 Lekcia „Chemická rovnováha a rovnovážna konštanta; vyjadrenie rovnovážnej konštanty“ – interaktívne cvičenie z elektronického vzdelávacieho systému „Planéta vedomostí“<sup>6</sup>

Veľmi efektívne je využitie interaktívnych učebníc, cvičebníc, elektronických vzdelávacích systémov. Umožňujú overenie nadobudnutých vedomostí prostredníctvom širokého spektra rôznych typov úloh, napríklad výberom z uvedených možností, priradovaním pojmov, a podobne.



Veľkým pozitívom využitia multimediálnych vzdelávacích systémov vo fixačnej časti vyučovacej hodiny je možnosť okamžitej spätnej väzby (obr. 10). Interaktívne cvičenia disponujú možnosťou kontroly riešenia úlohy a následnej opravy riešenia v prípade uvedenia zlej odpovede.

## 5 ZÁVER

Rozvoj IKT a ich čoraz väčšie prenikanie do vyučovacieho procesu na školách otvára možnosti využitia nových, moderných, atraktívnejších metód a foriem výučby. V súčasnosti je na školách preferovaná najmä metóda práce s interaktívnou tabuľou, ktorá kombinuje výhody klasickej školskej tabule, dotykovej obrazovky a počítača v jednom. Interaktívna tabuľa umožňuje učiteľom plne využiť vzdelávací obsah multimediálnych CD-ROM-ov, DVD-ROM-ov, moderných elektronických vzdelávacích systémov, ako je napr. „Planéta vedomostí“, vlastne vytvorených prezentácií či pracovných listov.

Využívanie nástrojov IKT učiteľmi chémie však vyžaduje moderné materiálne vybavenie výučbových priestorov a vybavenie multimédiami (interaktívnymi učebnicami, cvičebnicami, zbierkami chemických experimentov, a podobne.). K tomu sú nevyhnutné vedomosti a zručnosti učiteľa pri práci s modernými nástrojmi. Preto je žiaduca výraznejšia podpora postgraduálneho vzdelávania učiteľov chémie v oblasti rozvoja informačných kompetencií učiteľov pre prácu s modernými nástrojmi IKT vo vyučovacom procese a v možnostiach uplatnenia nových metód a foriem výučby chémie.

## LITERATÚRA

1. LICHVÁROVÁ, M., ŠMAHAJ, V. et al.: Moderné prostriedky výučby využiteľné v experimentálnej práci. In: *Učiteľ prírodovedných predmetov na začiatku 21. storočia : Zborník z medzinárodnej vedecko-odbornej konferencie*. Prešov : Prešovská univerzita v Prešove, Fakulta humanitných a prírodných vied, 2006. s. 215 – 218. ISBN 80-8068-462-6.
2. LICHVÁROVÁ, M., ŠMAHAJ, V.: Chemický experiment v školskej praxi. In: *Badania w dydaktyce przedmiotów przyrodniczych*. Kraków : Akademia pedagogiczna, im Komisji Edukacji Narodowej, 2006. s. 255 – 259. ISBN 83-85886-12-5.
3. FAZEKAŠOVÁ, D. et al.: *Informačné a komunikačné technológie vo vzdelávaní učiteľov prírodovedných predmetov*. 1.vyd. Prešov : Fakulta humanitných a prírodných vied Prešovskej univerzity v Prešove, 2005. ISBN 80-8068-375-1
4. ŠMAHAJ, V.: *Experiment v chemickom vzdelávaní*. Banská Bystrica : FPV UMB, 2007. s. 60. Rigorózna práca.
5. Zákon č. 163/2001 Z.z. o chemických látkach a chemických prípravkoch, v znení neskorších predpisov
6. Manuál k multimediálne spracovaným poznatkom z predmetov matematika, fyzika, biológia, chémia upravený pre učiteľov stredných škôl a gymnázií. 2010. [CD-ROM]. Bratislava: Aglo solution, 2010. [citované 27. február 2010]. Portable Document Format.
7. *Planéta vedomostí*. 2010. [online]. Bratislava: Agemsoft, 2010. [citované 27. február 2010]. Dostupné na: [www.planetavedomosti.sk](http://www.planetavedomosti.sk)
8. Smahaj tím. 2007. [online]. Považská Bystrica, 2007. [citované 27. február 2010]. Dostupné na: <http://www.youtube.com/watch?v=6bnlt6H3LEE&feature=related>



## MULTIMEDIA IN CHEMISTRY EDUCATION

**ABSTRACT:** Development of information technologies goes further and brings modern instruments to schools that allow students to be more active in separate phases of education process and in all subjects. Multimedia CDs and DVDs with interactive school books, working papers or chemical experiments are very popular in chemistry education. Presentation of multimedia programs that use interactive blackboards or symposium offer to pupils less stereotypical methods and education forms what can increase their motivation in education process and to learn.

**KEY WORDS:** information technologies; interactive school books; multimedia; methods; education forms

## PRÍPRAVA BUDÚCICH UČITEĽOV PRÍRODOVEDNÝCH PREDMETOV VO SVETLE VÝSLEDKOV TESTOVANIA PRÍRODOVEDNEJ GRAMOTNOSTI PISA 2006

Miriam Spodniaková Pfefferová<sup>b</sup>, Jarmila Kmeťová<sup>a</sup>, Janka Raganová<sup>b</sup>, Stanislav Holec<sup>b</sup>,  
Martin Hruška<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Katedra chémie, Fakulta prírodných vied UMB, Banská Bystrica

<sup>b</sup>Katedra fyziky, Fakulta prírodných vied, UMB, Banská Bystrica

**ABSTRAKT:** V článku analyzujeme výsledky medzinárodnej štúdie PISA 2006 v oblasti prírodovednej gramotnosti a predstavujeme niektoré výstupy projektov katedry fyziky, ktorých využitie v príprave budúcich učiteľov prírodovedných predmetov, resp. vo vyučovaní prírodovedných predmetov na slovenských základných a stredných školách, môže prispieť k zvýšeniu prírodovednej gramotnosti našich žiakov.

**KLÚČOVÉ SLOVÁ:** prírodovedné vzdelávanie; výskum; integrovaný prístup; aktivizácia žiaka.

### 1 Úvod

V súčasnosti spoločnosťou rezonuje problematika školskej reformy a nových vzdelávacích programov. Pri vysvetľovaní dôvodov pre zavedenie školskej reformy sa ale nikde neobjavila zmienka o výsledkoch medzinárodného výskumu OECD PISA 2006, ktorý odhalil dôležité fakty týkajúce sa úrovne čitateľskej, matematickej a prírodovednej gramotnosti našich žiakov.

Podrobné výsledky tejto štúdie na Slovensku prezentuje národná správa<sup>1</sup> zverejnená na webovej stránke Štátneho pedagogického ústavu. V jej závere sú ponúkané dve možnosti – „považovať PISA test za neadekvátny prostriedok na meranie vzdelávacích výsledkov nášho školského systému a výsledkami sa ďalej nezaoberať, alebo sa PISA nástrojom a zisteniam (...) kriticky prizrieť a zvážiť, či by sa nedali využiť na zlepšenie slovenského školského systému – skvalitnenie prípravy učiteľov a (povinného) vzdelávania žiakov“.<sup>1</sup> Jednoznačne podporujeme druhú možnosť, ktorú by sme odporúčali do pozornosti aj pri plánovaní a uskutočňovaní reforiem v našej vzdelávacej sústave. Pokúsime sa preto analyzovať výsledky testovania prírodovednej gramotnosti slovenských žiakov a ukázať, aké možné negatívne dôsledky z nich vyplývajú v oblasti vzdelávania mladých ľudí v prírodných vedách v krátkodobom i dlhodobom časovom horizonte. Osobitnú pozornosť venujeme niektorým výstupom projektov využívaných pri príprave budúcich učiteľov prírodovedných predmetov, ktorí sú podstatným činiteľom pri riešení kritického stavu naznačeného výsledkami štúdie PISA 2006.

### 2 ÚROVEŇ PRÍRODOVEDNEJ GRAMOTNOSTI SLOVENSKÝCH ŽIAKOV Z POHLADU VÝSLEDKOV PISA 2006

Na začiatku je potrebné zdôrazniť, že štúdia OECD PISA nemeria úroveň zvládnutia učiva vymedzeného osnovami alebo inými dokumentmi na národnej úrovni. PISA sa zameriava na zisťovanie úrovne prírodovednej gramotnosti u žiakov, pričom prírodovednú gramotnosť chápe ako *"schopnosť používať vedecké poznatky, identifikovať otázky a vyvodzovať dôkazmi podložené závery pre pochopenie a tvorbu rozhodnutí o svete prírody a zmenách, ktoré v ňom v dôsledku ľudskej aktivity nastali."*<sup>1</sup> Z tejto definície vyplýva, že prírodovedná gramotnosť si vyžaduje istú úroveň čitateľskej i matematickej gramotnosti. V oboch týchto oblastiach sa slovenskí žiaci umiestnili pod priemerom OECD. Podobné je aj hlavné zistenie v oblasti prírodovednej gramotnosti, ktorá dominovala v štúdii PISA v roku 2006: slovenskí žiaci dosiahli 26. – 34. miesto spomedzi 57 zúčastnených krajín, ich výkon v oblasti prírodovednej gramotnosti bol štatisticky významne nižší ako priemer krajín OECD. Len päť z tridsiatich

členských štátov OECD dosiahlo výrazne nižšiu úroveň – Taliansko, Portugalsko, Grécko, Turecko a Mexiko.

Pozrime sa podrobnejšie na profil výkonov žiakov v prírodovednej gramotnosti na Slovensku. V zastúpení žiakov na najvyššej úrovni, úrovni 6 prírodovednej gramotnosti, je Slovensko výrazne horšie ako priemer krajín OECD. V deviatich krajinách sa na nej umiestnili viac ako dve percentá žiakov. Priemer OECD je 1,3 %, na Slovensku to bola menej ako polovica – 0,6 % žiakov. Keďže sa tento údaj považuje za dôležitý ukazovateľ inovačného potenciálu krajiny, je nutné mu venovať patričnú pozornosť pri vzdelávaní žiakov. Základná úroveň, t. j. od úrovne 2 až po úroveň 4 prírodovednej gramotnosti, je dôležitá z pohľadu prijímania a využívania nových technológií. Na Slovensku dosiahlo základnú úroveň 74 % žiakov. Dôležitým údajom je aj počet žiakov s nedostatočnou úrovňou prírodovednej gramotnosti (úroveň 1), ktorí budú mať problém aktívne sa zúčastňovať diania v spoločnosti a úspešne sa uplatniť na trhu práce. V rámci Slovenska tvorí rizikovú skupinu 20,2 % žiakov, čo je porovnateľné číslo s priemerom OECD.<sup>1</sup>

Analýza výkonov našich žiakov v jednotlivých úlohách testovania PISA 2006 naznačuje ich najväčšie zlyhania: problémy v čítaní grafov, problémy v úlohách, ktoré vyžadovali používanie dôkazov, či výber dôležitých informácií a faktorov. Rovnako boli naši žiaci neúspešní v úlohách, v ktorých mali rozpoznať problémy a otázky, ktoré sa dajú skúmať exaktnými prostriedkami.<sup>2</sup>

Len v rámci jednej samostatnej škály kompetencií prírodovednej gramotnosti – *odborné vysvetlenie pojmov* – dosiahli žiaci na Slovensku priemer OECD. Naši žiaci teda disponujú deklarativnými vedomosťami, ale nevedia ich aplikovať v praktických situáciách.

Ak sa pozrieme na dosiahnuté výsledky z hľadiska škôl, tak najlepšie výsledky dosiahli žiaci osemročných a štvorročných gymnázií, naopak najhorší výkon dosiahli žiaci SOU bez maturity a žiaci základných škôl. Nakoľko testovaní boli pätnásťroční žiaci, pri SOU bez maturity je predpoklad, že dosiahnuté výsledky sú zrkadlom vzdelávania ešte na základnej škole. V tejto súvislosti je veľmi negatívnym aj zistenie o veľkej závislosti výkonov našich žiakov od ich sociálno-ekonomického zázemia.

Z uvedeného je zrejmé, že reforma vzdelávania na ZŠ je skutočne potrebná, priam nevyhnutná. Môžeme sa pri tom inšpirovať napr. Poľskom, ktoré dosiahlo výrazné zlepšenie v oblasti prírodovednej gramotnosti, alebo Fínskom, ktoré dlhodobo dosahuje jedny z najlepších výsledkov. Spoločným spojivom oboch krajín je neskoršia diferenciácia žiakov a rovný prístup k vzdelávaniu.

Nazdávame sa, že práve žiaci základných škôl predstavujú skupinu, ktorej treba v prírodovednom vzdelávaní a v budovaní prírodovednej gramotnosti venovať väčšiu pozornosť než doteraz. Ak tak neurobíme čím skôr, čas, kedy sa to negatívne prejaví ešte výraznejšie než v súčasnosti, nastane veľmi skoro. Nebude mať kto študovať na školách prírodovedného a technického zamerania, bude nedostatok kvalifikovanej pracovnej sily pre technické odvetvia, nedostatok kvalifikovaných učiteľov prírodovedných predmetov, čo môže/bude mať za následok nedostatočnú úroveň výučby týchto predmetov atď.

Je to začarovaný kruh, pričom jednou z ciest z tohto kruhu je zmeniť princíp výučby prírodovedných predmetov: prejsť od výučby založenej na oboznamovaní sa s rôznymi slovnými, či matematickými definíciami zákonov bez možnosti spoznať tieto zákony v praxi, vo svete okolo nás, k metódam využívajúcim aktívnejší prístup žiakov, ako sú napr. bádateľské metódy, projektové vyučovanie, experimentálna činnosť s využitím modernej techniky a pod.

Použitím spomenutých i ďalších metód aktivizujúcich žiaka môžeme dosiahnuť zlepšenie v oblastiach, ktoré boli Achillovou päťou našich žiakov vo výskume PISA. Na to, aby došlo k zmene používaných metód, je potrebná ochota a príležitosť zmeniť zaužívaný spôsob výučby, ako aj vytvorenie dostatočného priestoru v obsahovej časti predmetov, ktoré sú

v mnohých prípadoch predimenzované. Nutnou podmienkou je aj potrebné materiálne zabezpečenie, nedostatkom ktorého trpí podľa zistení PISA 75 % škôl na Slovensku (priemer OECD je 42 %).<sup>1</sup>

### 3 APLIKÁCIA INTEGROVANÉHO PRÍSTUPU VO VYUČOVANÍ PRÍRODOVEDNÝCH PREDMETOV V PRÍPRAVE BUDÚCICH UČITEĽOV

Ak majú učitelia pripravovať žiakov tak, aby uspeli v porovnaníach s rovesníkmi pri meraniach a hodnoteniach typu PISA, musia byť aj učitelia na túto činnosť adekvátne pripravení po obsahovej a metodologickej stránke. Pracovisko autorov článku sa problematike prípravy budúcich učiteľov prírodovedných predmetov i výučbe prírodovedných predmetov na základných a stredných školách venuje pomerne dlhé obdobie. V poslednom desaťročí dominujú iniciatívy zdôrazňujúce vzájomnú prepojenosť prírodných vied jednak v obsahovej, ale najmä v metodologickej oblasti. V rámci medzinárodných i domácich grantových projektov sa hľadajú možnosti, ako vo vyučovaní prírodovedných predmetov preniesť dôraz od zhromažďovania a reprodukovania teoretických poznatkov k podstate prírodovedného poznávania: využívaniu rozličných výskumných metód a postupov, tvorbe hypotéz, ich overovaniu, získavaniu a interpretácii dát, formulovaniu záverov apod.

Myšlienka ponúknuť aspoň časti populácie možnosť učiť sa prírodným vedám vo vzájomných súvislostiach a adekvátne na to pripraviť aj budúcich učiteľov prírodovedných predmetov bola jednou z nosných ideí projektu TEMPUS *Príprava učiteľov prírodovedných predmetov 2000* (1995 – 1998). V rámci tohto projektu bol do študijného programu troch slovenských vysokých škôl začlenený nový predmet – *Integrovaná prírodoveda*. Učebnica<sup>3</sup>, ktorá v rámci projektu tiež vznikla, bola minulý rok aktualizovaná a doplnená o návrhy experimentov zakomponovaných do príslušných kapitol.

Úsilie prezentovať prírodné vedy integrovane s dôrazom na samostatné bádateľské aktivity študentov pokračovalo aj v nasledujúcich rokoch, kedy bol (ako výstup projektu ComLab) predmet *Integrovaná prírodoveda* rozšírený o experimentálnu časť. Súbor učebných materiálov, ktorý bol v tejto súvislosti vytvorený<sup>4-7</sup>, obsahuje popri integrácii poznatkov a metód fyziky, chémie, biológie a geografie aj integráciu rozličných počítačom podporovaných metód a prostriedkov (reálnych počítačom podporovaných experimentov, simulácií, animácií a videosekvencií). Matematická a pojmová náročnosť týchto materiálov bola zvolená tak, aby sa jednotlivé experimentálne aktivity mohli využívať nielen na prípravu budúcich učiteľov, ale aj v rámci prírodovedného vzdelávania na stredných, prípadne i na základných školách.

Prvá z troch vytvorených publikácií, *Integrovaná prírodoveda v experimentoch*, je určená v prvom rade učiteľom i študentom učiteľstva prírodovedných predmetov. Jej súčasťou je teoretická časť venovaná najmä problematike využitia bádateľských metód vo vyučovacom procese a školským experimentálnym aktivitám využívajúcim podporu informačných a komunikačných technológií. Druhá časť publikácie obsahuje metodické návody k súboru experimentov. Spolu s touto publikáciou tvoria ucelený súbor ďalšie dve diela: *Integrovaná prírodoveda v experimentoch – žiacke pracovné listy* a *Integrovaná prírodoveda v experimentoch – virtuálne laboratórium*. Každý z návrhov experimentov predstavuje možnosť vytvárania a rozvíjania práve tých zručností, ktorých nedostatočná úroveň robila našim žiakom najväčšie problémy pri riešení úloh PISA 2006. Posledne menovaná publikácia sprístupňuje na CD nosiči jednotlivé experimenty aj pomocou krátkych videosekvencií a ukážok nameraných dát a ich spracovania (pre potreby učiteľa). Takýmto spôsobom sprostredkované experimenty plnia aj funkciu návodov na uskutočňovanie vlastných experimentálnych aktivít. Pri nedostatku experimentálnych zariadení poskytujú postačujúcu predstavu o uskutočnení reálnych experimentov a ponúkajú príležitosť využiť ponúkané namerané experimentálne dáta.

Ďalšie rozšírenie integrovaného prístupu vo vyučovaní prírodovedných predmetov a posilňovanie bádateľských aktivít či riešenia problémov z reálneho života predstavuje kurz *Skúmanie interakcií človeka s prostredím*<sup>8</sup>, ktorý je zatiaľ dostupný len v anglickom jazyku.

#### 4 ZÁVER

Spojivom všetkých uvedených iniciatív bola snaha vytvoriť materiály vhodné na vyučovanie prírodovedných predmetov, v ktorých by sa spájali poznatky viacerých prírodných vied a využívali aktívne poznávacie postupy. Návodov na experimenty, ktoré sú súčasťou týchto materiálov, sú koncipované tak, aby stimulovali žiaka aktívne pracovať počas celej realizácie experimentu a rozvíjali jeho tvorivé myslenie. S predstavenými materiálmi pracujú budúci učitelia v rámci už spomenutého predmetu *Integrovaná prírodoveda*, kde sa oboznamujú s využívaním integrovaného prístupu vo vyučovaní a s novými aktivizujúcimi metódami nielen v rovine teoretickej, ale hlavne v praktickej. Vďaka tomu môžu tieto metódy jednoduchšie začleniť do vyučovacieho procesu počas svojej pedagogickej praxe.

Vytvorené materiály sú dostupné prostredníctvom webovej stránky Katedry fyziky FPV UMB v Banskej Bystrici. Pre učiteľov prírodovedných predmetov na základných i stredných školách môžu byť teda vhodnou pomôckou či zdrojom inšpirácie, ako učiť žiakov prírodné vedy aktívne a pútavo. Žiakom poskytujú príležitosť pre rozvoj celého radu zručností, ktorých nadobudnutie je nutnou podmienkou pre dosiahnutie prírodovednej gramotnosti.

#### LITERATÚRA

1. *Národná správa OECD PISA SK 2006*. <http://www.statpedu.sk/buxus/docs//projekty/PISA/pisa2006nsprava.pdf> (2008-08-08).
2. REHÚŠ, M.: *Hlavné zistenia a zlyhania – PISA 2006*. <http://www.ineko.sk/clanky/hlavne-zistenia-a-zlyhania-pisa-2006> (2008-08-08).
3. HOLEC, S. et al.: *Prírodoveda*. Banská Bystrica: Fakulta prírodných vied UMB, projekt TEMPUS SJEP 09272-95, 1999.
4. HOLEC, S. et al.: *Integrovaná prírodoveda v experimentoch*. Banská Bystrica: Fakulta prírodných vied UMB, 2004.
5. HOLEC, S. et al.: *Integrovaná prírodoveda v experimentoch. Žiacke pracovné listy*. Banská Bystrica: Fakulta prírodných vied UMB, 2004.
6. HOLEC, S. et al.: *Integrovaná prírodoveda v experimentoch. Virtuálne laboratórium*. Banská Bystrica: Fakulta prírodných vied UMB, 2004. [CD-ROM].
7. HOLEC, S. et al.: *Integrovaná prírodoveda v experimentoch*. <http://www.fpv.umb.sk/kat/kf/Leon> (2006-01-15).
8. RAGANOVÁ, J. et al.: *Investigations of human-environment interactions*. <http://www.e-prolab.com/en/human-env/human-env.html> (2008-08-08).

#### TRAINING OF FUTURE TEACHERS OF SCIENCE IN THE LIGHT OF THE RESULTS OF THE ASSESSMENT OF SCIENTIFIC LITERACY PISA 2006

**ABSTRACT:** The paper analyses results of an international assessment of scientific literacy PISA 2006 and introduces some of the project outcomes of Physics department. Their use in science teacher training or at school science lessons can contribute to an increase of scientific literacy of Slovak pupils.

**KEY WORDS:** science education; research; integrated activation for student.

# OBSAHOVÁ ANALÝZA ALTERNATÍVNEJ UČEBNICE CHÉMIE PRE ZÁKLADNÉ ŠKOLY

Dagmar Vaculčíková

Katedra chémie, Fakulta prírodných vied UMB, Banská Bystrica

**ABSTRAKT:** Príspevok je zameraný na obsahovú analýzu alternatívnej učebnice chémie pre základné školy. Pre množstvo príkladov z reálneho života, riešenia environmentálnych problémov, námety na samostatnú prácu žiakov je táto učebnica často používaná na mnohých základných školách na zvýšenie účinnosti environmentálnej edukácie.

**KLÚČOVÉ SLOVÁ:** životné prostredie; environmentálna edukácia; alternatívna učebnica; obsahová analýza učebného textu

## 1 ÚVOD

Ministerstvo školstva Slovenskej republiky rozhodnutím z 11. apríla 1995 schválilo preložený nemecký originál Umwelt Chemie ako 1. vydanie alternatívnej učebnice chémie pre základné školy<sup>1</sup>. Učebnica je určená pre 8. a 9. ročník základných škôl ako pomôcka pri vyučovaní chémie, príprave na vyučovanie a opakovaní učiva.

Už z prekladu názvu nemeckého originálu vyplýva, že chemické poznatky sú v učebnici dôsledne vysvetľované so zreteľom na životné prostredie. Okrem obsahovej analýzy učebného textu, vychádzajúcej z environmentálneho minima, učebných osnôv pre environmentálnu výchovu, je užitočné upozorniť aj na rozmanité prostriedky využívané pri realizácii environmentálnej edukácie sprostredkované touto učebnicou<sup>2</sup>.

## 2 OBSAHOVÁ ANALÝZA UČEBNÉHO TEXTU

Obsah učebnice je členený na 19 tematických celkov, ktoré sú postupne v príspevku analyzované s dôrazom položeným na obsah predkladaného textu a použité prostriedky.

V téme *Látky a ich vlastnosti* uvedený poznatok, že počas zohrievania mnohých plastov vznikajú horľavé a jedovaté látky, upozorňuje na nebezpečenstvo takéhoto spôsobu zaobchádzania napríklad s *odpadom z plastov*. Oddelovanie látok je aplikované na priemysel, napríklad filtrácia pri príprave pitnej vody alebo pri čistení odpadovej vody, keď sa kal oddeľuje pieskovými a štrkovými filtrami. Premena látok – chemická reakcia je dávaná do súvislosti s procesmi, ktoré prebiehajú pri *spaľovaní ropy a uhlia*, ktoré obsahujú zlúčeniny síry. Dôsledkom je poškodzovanie životného prostredia vznikajúcim oxidom siričitým. *Oxid uhoľnatý* vznikajúci aj pri činnosti spaľovacích motorov je spomínaný aj v našich učebniciach chémie.

Výrazne environmentálne podávané a experimentálne podložené sú poznatky o *vode*, *kyslíku* v nej a závislosti množstva kyslíka vo vode od fyzikálno-chemických faktorov. *Chlór*, halogén, je charakterizovaný, ako jeden z najreaktívnejších nekovov. Že negatívne pôsobí aj v životnom prostredí, ničí farbivá v listoch a kvetoch rastlín, je demonštrované pokusom. V súvislosti s *kyselinami* je spomínaný nielen ich negatívny význam, keď nehody a *kyslé dažde* zapríčiňujú poškodenie lesov a odpadové vody obsahujúce kyseliny poškodzujú život vo vodných tokoch, ale aj ich pozitívny význam. *Chlorid sodný*, najznámejší chlorid uvádzaný v učebniciach, sa vo veľkom množstve spotrebúva v zime ako soľ na posýpanie pri rozmrazovaní zľadovatenej ciest. Ďalej je v texte zdôraznené, že použitie tejto látky nie je neškodné. Veľké množstvo soli spolu s dažďovou vodou a vodou z roztopeného ľadu sa dostáva do pôdy a do riek a dôsledkom je odumieranie rastlín a poškodzovanie životného prostredia. Správa z novín potvrdzuje snahu obcí obmedziť používanie soli a jej náhradu

inertným materiálom. Alarmujúce sú aj informácie, že je takto poškodených až 60 % stromov, z toho 30 % veľmi ťažko.

*Oxidu siričitému* ako ekologickému jedu je venovaná samostatná kapitola. Pozornosť je venovaná *kyslým dažďom* a oxidom, ktorých reakciou s vodou vznikajú, poškodzovaniu lesov a dôsledkom hynutia lesov, ale aj korózii, smogu, znečisteniu ovzdušia a opatreniam na udržanie čistoty ovzdušia. Text dopĺňajú názorné obrázky. Článok z ročenky Ministerstva životného prostredia Slovenskej republiky o ovzduší za rok 1992 upozorňuje, že Slovenská republika leží v strede Európy, v oblasti s najväčším regionálnym znečistením na kontinente. Uvádzané sú tiež *zdroje znečistenia* v najväčších mestách Slovenska – podiel cezhraničného diaľkového prenosu škodlivín na regionálnom znečistení ovzdušia a kyslosti zrážkových vôd na Slovensku je viac ako 60 %.

Vznik *kyseliny uhličitej* rozpúšťaním oxidu uhličitého v dažďovej vode a urýchľovanie korózie, tiež premena hornín obsahujúcich uhličitan vápenatý je vysvetlená v ďalšej časti. Úlohu, uviesť možné zdroje znečistenia vody v rieke, ktorá je najbližšie k bydlisku žiaka, dopĺňa mapa stavu znečistenia riek Slovenskej republiky.

V informatívnom texte *Vápenec proti kyslým dažďom*, ktorým je uvedená téma *Neutralizácia*, sú vysvetlené sporné výsledky vápenia lesných pôd. Varovne treba vnímať upozornenie, že pre záchranu lesov treba urýchlene znížiť obsah škodlivín v ovzduší. Zdôraznené je tiež, že jednak odpad obsahujúci kyseliny alebo *hydroxidy* sa musí neutralizovať na mieste vzniku (in situ), aby bolo chránené životné prostredie pred znečistením škodlivými látkami, ale životné prostredie nesmú znečisťovať ani produkty neutralizácie. Takýmto spôsobom podávané informácie spĺňajú požiadavky nevyhnutné na rozvíjanie ekologického myslenia – teda myslenia v súvislostiach. Nie je to ojedinelý príklad, možno ho považovať za metódu práce podávania environmentálnych poznatkov v tejto učebnici. Text dopĺňa schéma neutralizačného zariadenia v priemyselných podnikoch. Prvá úloha v závere témy sa týka významu správnej kyslosti pôdy a vody pre rastliny a živočíchy.

Téma *Hnojivá* je uvedená vyzdvihnutím ich pozitívnych, ale upozornením aj na negatívne vlastnosti. Predávkovaním hnojív sa v pôde a v podzemnej vode zvyšuje obsah škodlivých látok, ktoré znižujú kvalitu rastlín a ohrozujú zdravie ľudí. Správa z novín informuje o možnosti poškodenia zdravia v súvislosti s rastúcim *obsahom dusičnanov v podzemnej a pitnej vode*, ale aj o snahe vedcov pomôcť pri znižovaní obsahu dusičnanov v pitnej vode. Okamžitým opatrením je miešanie s vodou s nízkym obsahom dusičnanov, pripojenie na verejný vodovod alebo úprava podzemnej vody. Vysvetlená je aj škodlivosť predávkovania hnojív, v dôsledku čoho dochádza k zníženiu kvality produktov, náchylnosti na choroby, ich hromadeniu v pôde a podzemnej vode a poškodeniu zdravia hlavne detí (premena dusičnanov na dusitany). Zdôraznené je zvyšovanie znečisťovania životné prostredie oxidmi dusíka ( $\text{NO}_x$ ), ktoré vznikajú počas spaľovania pohonných hmôt v motoroch aj zo vzdušného dusíka. V kapitole o hnojivách okrem kyseliny dusičnej je spomenutý aj pozitívny a negatívny význam *kyseliny fosforečnej* a fosforečnanov a súvislosť s možným poškodzovaním životného prostredia v dôsledku eutrofizácie vody. Keďže fosforečnany ohrozujú život vo vodných tokoch, aj dve problémovo - pracovné úlohy sú zamerané na tento závažný problém súvisiaci so znečisťovaním vody. Téma končí výzvou na čo najrýchlejšie zabránenie tejto hrozbe.

V úvodnom texte *organickkej chémie*, nápadito ilustrovanom, už v názve, ale aj v nasledujúcom texte, je zdôraznené, že zásoby uhlia, ropy a zemného plynu sú obmedzené a naznačená je aj iná možnosť ich využitia ako len zdroja energie. Okrem vyčerpatelnosti uhlia – fosílného paliva, je pozornosť upriamená aj na znečisťovanie životného prostredia produktom *spaľovania uhlia* (obsahuje až 2 až 6 % zlúčenín síry) – oxidom siričitým. Vysvetlené sú spôsoby *odsírovania uhlia* alebo v súčasnosti častejšie používaného odsírovania odpadových plynov priamo v spaľovacích zariadeniach. Obsah oxidu siričitého

v  $1\text{m}^3$  vzduchu sa takto znižuje z 3000 mg asi na 400 mg. Environmentálne veľmi závažnú tému dopĺňajú námety na dva žiacke pokusy. Porovnaním produktov horenia drevených pilín a uhlia môže žiak dospieť k environmentálne vhodnejšiemu rozhodnutiu.

Z environmentálneho hľadiska dvom závažným problémom je venovaná kapitola *Ropa a zemný plyn*. Jednak je to hrozba vyčerpania zásob ropy a zemného plynu v priebehu niekoľkých desiatok rokov (a možná obnova banskej ťažby uhlia), čo dokumentuje správa z novín vo výberovom učive, tiež ohrozenie svetových morí v dôsledku úniku ropy do vody pri lodných nešťastiach.

V kapitole *Znečisťovanie životného prostredia produktmi z ropy* je už v názve pomenovaný ďalší závažný environmentálny problém - znečisťovanie zásob pitnej vody nevhodnou manipuláciou s ropným olejom a unikaním ropných látok puklinami v motoroch. Vysvetlený je aj vznik kyslých dažďov v dôsledku spaľovania ropy a zemného plynu (obsahujú tiež zlúčeniny síry) a spôsob odsírenia ropných frakcií. Dôsledky znečistenia životného prostredia si môžu žiaci overiť na vhodne volených experimentoch. Úlohy za kapitolou obsahujú ďalšie námety rozširujúce rozsah základného učiva. V úvodnom texte k téme sú uhl'ovodíky charakterizované ako jednoduché organické zlúčeniny, ale spomínajú sa aj v súvislosti s únikom miliárd  $\text{m}^3$  výfukových plynov do ovzdušia, ktorých spolu s oxidom uhľnatým, oxidmi dusíka, zlúčeninami olova (u nás v súčasnosti sa používa len bezolovnatý benzín) sú súčasťou. Sú to jedovaté látky ohrozujúce životné prostredie a zdravie ľudí. Pomocou katalyzátorov možno znížiť obsah škodlivín vo výfukových plynach až o 90 %. Ilustračný obrázok aj text informujú o výrobe bionafty z repky olejnej na Spiši. Aj v texte o metáne - najjednoduchšej organickej zlúčenine, sú naznačené možnosti získavania energie z alternatívnych zdrojov – z biomasy sa získava bioplyn.

V téme *Halogénderiváty uhl'ovodíkov* je poukázané na ich široké využitie v rôznych sférach života, ale súčasne aj na to, že pre nebezpečné vlastnosti sa používanie niektorých z nich (freóny) v mnohých kultúrnych krajinách výrazne obmedzuje.

Z praktického hľadiska vysokú informačnú hodnotu má kapitola *Benzín – pohonná látka z uhl'ovodíkov*. Okrem výroby benzínu je pozornosť venovaná predovšetkým chemickým reakciám v spaľovacích motoroch a ich dôsledkom pre životné prostredie.

V téme *Alkoholy* sú uvedené pokusy s využitím čistého metanolu aj zmesi metanolu s benzínom ako *pohonných látok budúcnosti*. Zdôraznené je, že úspešné ukončenie pokusov bude znamenať ochranu životné prostredie aj úsporu energie. Uvedená informácia z tlače upriamuje pozornosť na škodlivosť oxidačného produktu metanolu – *metanálu* (formaldehydu), ktorý je súčasťou náterov, niektorých pracích prostriedkov, kozmetických výrobkov, farieb a voskov a môže sa uvoľňovať do prostredia, čím prispieva k jeho znečisteniu a ohrozuje zdravie ľudí.

Otázka na úvod, či potrebujeme rôzne pracie a čistiace prostriedky na látky každého druhu, je zodpovedaná na základe analýzy ich vlastností v kapitole *Mydlá a pracie prostriedky*. Učivo je doplnené názornými obrázkami a námetmi na žiacke pokusy a odpovedá na všetky aspekty používania pracích prostriedkov. V texte je aj informácia o porušovaní biologickej rovnováhy vo vode *fosfátmi* (sodné soli kyseliny fosforečnej), preto vyspelé krajiny znižujú obsah fosforečnanov v pracích prostriedkoch a nahrádzajú ich hlinítokremičitanmi. Životné prostredie môže byť chránené presným dávkovaním pracích prostriedkov (záležitosť spotrebiteľa) aj vyzrážaním fosforečnanov v sedimentačných nádržiach (chemické čistenie vody). *Otázky a úlohy* v závere sú zamerané na doplnenie a utvrdenie dôležitých informácií z hľadiska šetrného vzťahu k životné prostredie.

Na pochopenie množstva druhov a funkcií sacharidov a bielkovín je zameraná predposledná kapitola učebnice *Sacharidy a bielkoviny*. Z ekologického hľadiska významné je zdôraznenie, že *rastliny vytvárajú živiny*, ktoré sú základným zdrojom energie pre všetky životné funkcie živočíchov. Zdôraznenie nevyhnutnosti šetriť prírodnými zdrojmi je zrejmé



aj z informácie, že celulóza je síce najčastejšie syntetizovanou zlúčeninou v prírode, ale *drevo je cennou surovinou* a na výrobu papiera a lepenky sa stále viac používa starý, použitý papier.

Poslednou témou učebnice sú *Plasty*, vďaka svojim výhodným vlastnostiam okrídlene v učebnici nazvané aj ako materiály podľa želania. Tak ako v predchádzajúcom texte, aj informácie o plastoch sú podávané v širokých súvislostiach, teda uvedené sú výhody aj ich nevýhody ich používania. Ide o problémy so širokým použitím plastov, ale predovšetkým s odstraňovaním *odpadu z plastov*. Zdôraznený, aj ilustráciou, je najlepší spôsob „odstránenia“ odpadu – zabrániť jeho vzniku v takom veľkom množstve (v duchu hesla *Odpady minimalizuj, opätovne využívaj, recykluj*).

### 3 ZÁVER

Nemeckú učebnicu Chémia pre základné školy, používanú našimi učiteľmi ako doplnkovú, nemožno z kvantitatívneho ani kvalitatívneho hľadiska porovnávať s našimi učebnicami chémie. Na rozdiel od našich učebníc, kde teoretické poznatky sú dopĺňané poznatkami z praktického života, v nemeckej učebnici, cez poznávanie svojho bezprostredného okolia empirickým spôsobom, sa žiak informuje o chemických procesoch, ktoré ho obklopujú a nadväzne na to sú mu teoretické poznatky vysvetľované.

Každá kapitola je uvedená *motivačno - informačným textom* a aktualizovaná *reálnymi situáciami* vzniknutými v dôsledku poškodenia životného prostredia. Zreteľne je oddelené *základné a výberové učivo*. Predkladaný *text nepôsobí katastroficky*. Sú v ňom informácie o kontaminácii a narušení životného prostredia, ale aj vysvetlenie *eliminácie týchto zásahov* na konkrétnych zariadeniach a názorných schémach z reálneho prostredia.

Výraznými symbolmi sú *označené pokusy*, ktoré robí žiak, demonštračné pokusy učiteľa a problémové úlohy alebo práce. Okrem toho za každou kapitolou je časť *Otázky a úlohy*, v ktorej sú uvedené ďalšie úlohy, čiastočne aj s prehĺbením obsahu základného učiva daných kapitol.

Zvolené *obrázky* nemajú len ilustračnú funkciu, ale zvyšujú názornosť textu uvedenými schémami, vyjadrením závislosti rôznych veličín, obrázkami z reálneho života a pod.

Ak by sme predsa chceli posudzovať kvalitatívnu stránku tejto alternatívnej učebnice z hľadiska požiadaviek našich učebných osnov pre environmentálnu výchovu, musíme uviesť, že v nej chýbajú témy o zriedňovaní ozónovej vrstvy a skleníkovom efekte. Možno sa domnievať, že fyzikálna podstata týchto javov rozhodla o zaradení uvedených tém do učebníc s fyzikálno – chemickým zameraním.

### LITERATÚRA

- 1 GREB, E., KEMPER, A., QUINZLER, G.: *Chémia pre základné školy*. 1. vydanie alternatívnej učebnice chémie pre základné školy. Bratislava : SPN, 1995. 239 s.
- 2 KELCOVÁ, M., UGROCKÁ, M. et. al.: *Environmentálne minimum: Učebné osnovy environmentálnej výchovy pre základné školy a stredné školy*. Bratislava : Ministerstvo školstva Slovenskej republiky, 1996.

## **ANALYSIS OF THE ALTERNATIVE CHEMISTRY TEXTBOOK FOR ELEMENTARY SCHOOLS**

**ABSTRAKT:** Our contribution is devoted to an analysis of the alternative chemistry textbook for elementary schools. Due the numerous examples from real life, solutions of environmental problems and topics for self study, is this textbook frequently used in many elementary schools to increase the efficiency of environmental education.

**KEY WORDS:** environment; environmental education; alternative textbook; analysis of textbook

**Názov:** ACTA UNIVERSITATIS MATTHIAE  
BELII BANSKÁ BYSTRICA - séria chémia

**Autori:** podľa textu

**Vedecký redaktor:** prof. Ing. Juraj Tölgyessy, DrSc.  
**Výkonný redaktor:** RNDr. Marek Skoršepa, PhD.

**Náklad:** 50 ks (CD)  
**Rozsah:** 75 strán  
**Formát:** B5  
**Vydanie:** prvé

**Vydavateľ:** Fakulta prírodných vied UMB Banská Bystrica 2010

**Tlač:** Bratia Sabovci s.r.o., Zvolen

**ISBN 978-80-557-0046-5**