

**UNIVERZITA MATEJA BELA  
V BANSKEJ BYSTRICI**

**FAKULTA PRÍRODNÝCH VIED**

**ACTA UNIVERSITATIS  
MATTHIAE BELII**

**SÉRIA CHÉMIA**

**No. 14**

Banská Bystrica  
2012

Redakčná rada Acta Universitatis Matthiae Belii Banská Bystrica – séria chémia č. 14

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

doc. RNDr. Miroslav Medved', PhD.

doc. RNDr. Fridrich Gregáň, PhD.

doc. RNDr. Jarmila Kmeťová, PhD.

doc. Ing. Dagmar Samešová, PhD.

RNDr. Zuzana Melichová, PhD.

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

Výkonný redaktor: RNDr. Marek Skoršepa, PhD.

Recenzenti: prof. Ing. Ondrej Kysel', CSc.

prof. RNDr. Peter Silný, PhD.

Ing. Emília Hroncová, PhD.

Ing. František Šeršeň, CSc.

Fakulta prírodných vied UMB Banská Bystrica 2012

ISBN 978-80-557-0387-9

## OBSAH

<b>Úvod</b>	5
<b>Tirčová, B., Kmet'ová, J.:</b> Hodnotenie radiačnej záťaže za účelom posúdenia kvality radiačnej ochrany u pracovníkov INMM v Banskej Bystrici v rokoch 1997 – 2010.	6
<b>Sýkorová, M., Nagyová, I.:</b> Ľubietová - štúdium zloženia a sorpčných vlastností ílových minerálov ako prírodných sorbentov toxicických kovov	12
<b>Trstenská, Z., Skoršepa, M.:</b> Sledovanie Sezónnej dynamiky obsahu flavonoidov v breze previsnutej ( <i>Betula pendula</i> L.)	21
<b>Gažová, K., Skoršepa, M.:</b> Porovnanie obsahu fotosyntetických pigmentov v rozličných pletivách vybraných druhov rastlín	28
<b>Budzák, Š.:</b> Termodynamika tvorby molekúl $H_2X_2$ ( $X = O, S, Se$ )	43
<b>Iliaš, M.:</b> Spektroskopické a elektrické vlastnosti molekúl FCu, FAg a FAu: porovnávacie štúdium korelačných a relativistických efektov	51
<b>Kaplánová, L., Medved', M.:</b> Možnosti zefektívnenia odhadovania toxicity ropných látok pomocou multiparametrického QSAR modelu	68
<b>Gáliková, J.:</b> Oxidokomplexy vanádu(V) s alfa-hydroxykarboxylovými kyselinami	78
<b>Gregáň, F., Pádej, M.:</b> Aromatické sulfónamidy s potenciálnou antiglaukomovou aktivitou, príprava vhodných východiskových zlúčenín	86
<b>Juračková, I., Kmet'ová, J.:</b> Prírodovedná gramotnosť žiakov základných škôl	95
<b>Lichvárová, M.:</b> Je chemický pokus pre žiaka motiváciou?	101
<b>Melicherčík, M., Melicherčíková, D.:</b> Vplyv kyselín na hodnoty pH v prostredí ľudského organizmu	106

## CONTENTS

<b>Introduction</b>	5
<b>Tirčová, B., Kmet'ová, J.:</b> The assesment of radiation exposure in order to evaluate the radiation protection quality of INMM workers in Banska Bystrica in 1997 – 2010	6
<b>Sýkorová, M., Nagyová, I.:</b> Ľubietová - Study of composition and sorptive properties of clay minerals as natural sorbents for toxic metals	12
<b>Trstenská, Z., Skoršepa, M.:</b> Isolation a determination of flavonoids in their natural sources	21
<b>Gažová, K., Skoršepa, M.:</b> A comparison study of photosynthetic pigments content in different tissues of selected plant species	28
<b>Budzák, Š.:</b> Thermodynamics of formation of molecules $H_2X_2$ ( $X = O, S, Se$ )	43
<b>Iliaš, M.:</b> Spectroscopic and electric properties of FCu, FAg and FAu: comparative study of correlation and relativistic effects	51
<b>Kaplánová, L., Medved', M.:</b> Efficient estimation of toxicity of petrochemicals by multiparametric QSAR models	68
<b>Gáliková, J.:</b> Vanadium(V) oxido complexes with alpha-hydroxycarboxylic acids	78
<b>Gregáň, F., Pádej, M.:</b> Aromatic sulfonamides with antiglaukomic activity, synthesis of suitable starting compounds	86
<b>Juračková, I., Kmet'ová, J.:</b> Natural science literacy of elementary school pupils	95
<b>Lichvárová, M.:</b> Is chemistry experiment a motivation for a pupil?	101
<b>Melicherčík, M., Melicherčíková, D.:</b> Impact of acids on pH values in human body	106

## ÚVOD

Štrnáste číslo „Acta Universitatis Matthiae Belii, Ser. Chem“, ktoré dostáva čitateľ do rúk, je výsledkom práce učiteľov, vedeckovýskumných pracovníkov a doktorandov na projektoch našej katedry chémie Fakulty prírodných vied UMB v Banskej Bystrici, ako aj v rámci spolupráce, na ktorej sa podielajú, resp. podielali naší pracovníci v iných domácich aj zahraničných organizáciach (grantové projekty: LPP-1-2011-1-ES-COMENIUS-CMP (ref. 517587), COST Action CM10002 oc-2009-2-5734, APVV-0059-10, APVV SK-PL-0028-09, VEGA č. 2/0065/11, KEGA č. 034KU-4/2011, UGA UMB I-10-005-01 a I-12-005-03). 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 prácам didakticko-pedagogickým. Práce vedecké, založené na teoretických a experimentálnych výskumoch reprezentuje pestrá paleta prác, ktoré, odrážajú vedecké zameranie členov katedry chémie z oblasti: environmentálnej chémie (Hodnotenie radiačnej zát'aže za účelom posúdenia kvality radiačnej ochrany u pracovníkov INMM v Banskej Bystrici v rokoch 1997-2010, Ľubietová – štúdium zloženia a sorpčných vlastností ílových minerálov ako prírodných sorbentov toxicických kovov, Sledovanie sezónnej dynamiky obsahu flavonoidov v breze previsnutej (*Betula pendula* L.), Porovnanie obsahu fotosyntetických pigmentov v rozličných pletivách vybraných druhov rastlín) z oblasti počítacovej chémie (Termodynamika tvorby molekúl  $H_2X_2$  (X = O, S, Se), Spektroskopické a elektrické vlastnosti molekúl FCu, FAg a FAu: porovnávanie štúdium korelačných a relativistických efektov, Možnosti zefektívnenia odhadovania toxicity ropných látok pomocou multiparametrického QSAR modelu), a z oblasti anorganickej a organickej chémie (Oxidokomplexy vanádu (V) s alfa-hydroxykarboxylovými kyselinami, Aromatické sulfónamidy s potenciálnou antiglaukomovou aktivitou: príprava vhodných východiskových zlúčenín). Práce didakticko-pedagogického charakteru sledujú predovšetkým možnosti využitia nových vedeckých poznatkov vo vyučovaní chémie, úroveň prírodovednej gramotnosti žiakov, úlohu chemického pokusu vo výučbe chémie a možnosti ďalšieho vzdelávania učiteľov (Prírodovedná gramotnosť žiakov základných škôl, Je chemický pokus pre žiaka motiváciou?, Vplyv kyselín na hodnoty pH v prostredí ľudského organizmu).

Pretože na prechádzajúce čísla Acta Universitatis Matthiae Belii, Ser. Chem., sme získali ohlasy z iných univerzít a tiež aj zo zahraničia, redakčná rada trvala na tom, aby všetky články mali okrem slovenského abstraktu aj anglické.

Dúfame, že články uverejnené v našom zborníku prispejú k ďalšiemu prehľbeniu odborných a metodických poznatkov u našich čitateľov.

Autori budú vďační za každú vecnú kritiku a konštrukívne pripomienky k ich prácам.

Banská Bystrica, jún 2012

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

## HODNOTENIE RADIAČNEJ ZÁŤAŽE ZA ÚČELOM POSÚDENIA KVALITY RADIAČNEJ OCHRANY U PRACOVNÍKOV INMM V BANSKEJ BYSTRICI V ROKOCH 1997 – 2010.

Barbora Tirčová<sup>a</sup>, Jarmila Kmet'ová<sup>b</sup>

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

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

**ABSTRAKT:** V predkladanom príspevku je hodnotená úroveň optimalizácie radiačnej ochrany na oddelení nukleárnej medicíny Inštitútu nukleárnej a molekulárnej medicíny (INMM) v Banskej Bystrici. Vlastné merania z rokov 2008–2009 sú doplnené o archívne údaje Slovenskej legálnej metrológie. Pre meranie osobných dávkových ekvivalentov Hp (10), Hp (0,07) a následné stanovenie efektívnych dávok z vonkajších zdrojov ionizujúceho žiarenia boli použité osobné dozimetre. Na meranie ekvivalentných dávok vo viac exponovanej ruke boli použité prstové termoluminiscenčné dozimetre. Dozimetre vyhodnocovala Slovenská legálna metrológia v rámci celoštátnej služby v jedno, alebo trojmesačných intervaloch.

**KEÚČOVÉ SLOVÁ:** nukleárna medicína; radiačná záťaž; radiačná ochrana

### 1 ÚVOD

História nukleárnej medicíny v Banskej Bystrici siaha do roku 1971, kedy bola spustená skúšobná prevádzka oddelenia nukleárnej medicíny. Normálna prevádzka bola zahájená o rok neskôr (február 1972). V roku 1994 nastala rekonštrukcia priestorov v rámci ktorej došlo na oddelení k priestorovým úpravám, čo prispelo k posilneniu jedného zo spôsobov radiačnej ochrany na ochranu pracovníkov pred vonkajším ožiareniom – ochrany vzdialenosťou. 1. júla 2006 sa oddelenie nukleárnej medicíny v Banskej Bystrici zlúčilo s Inštitútom nukleárnej a molekulárnej medicíny v Košiciach. Na sledovanom pracovisku sa v súčasnosti vykonáva viac ako desať rôznych druhov vyšetrení, pri ktorých sa používajú najmä diagnostické rádionuklidy  $^{99m}\text{Tc}$  a Kr (v menšej miere Ga, Y a In – 111). Medzi činnosti dôležité z hľadiska radiačnej ochrany sa radí príprava rádionuklidov a rádiofarmák pre aplikáciu priamo na pracovisku spojená s elúciou Mo – Tc generátorov, výroba a delenie značeného preparátu pre aplikáciu pacientom, vlastná aplikácia pacientom a kontrola kvality rádiofarmák. Tiež starostlivosť o pacientov po aplikácii rádiofarmák, kalibrácia a kontrola kvality parametrov meracích prístrojov a vyšetrovacích zariadení a nakladanie s inštitucionálnymi rádioaktívnymi odpadmi. Pri vykonávaní týchto úkonov sú pracovníci trvalo vystavení žiareniu, pretože dynamický zdroj žiarenia predstavujú aj pacienti s aplikovanými rádiofarmakami. Oddelenie je vybavené Gamakamerou SOPHA MEDICAL DSX rectangular a Gamakamerou DS7 s akvizičnou a vyhodnocovacou konzolou (Sopha medical, FRA) s vyvolávacím automatom, laminárny boxom a tieneným digestorom s vlastným meračom aktivity (curiementor). Pre meranie vzoriek in vitro disponuje oddelenie scintilačným studňovým detektorom. Na oddelení sa nachádza gama sonda pre preoperačnú navigáciu a rádiometer pre meranie kontaminácie. Priestorová kontrola prostredia je na oddelení zabezpečená detekčnými sondami. Rádiofarmaceutický úsek je vybavený laminárny boxom a digestorom, oba s oloveným tienením (doplňené oloveným sklom). Každý z nich je opatrený meračom aktivity. Pracovníci rádiofarmaceutického úseku pracujú vždy v tienenom digestore, laminári. Rovnako aj používané striekačky majú špeciálny olovený (prípadne wolfrámový) kryt a po natiahnutí rádiofarmaka sú tieto, už vo svojom striekačkovom kryte vkladané do ďalšieho tienenia (olovom), ktoré je určené na prenos ku kamerám, alebo do aplikačnej miestnosti. Na oddelení je vymedzené špeciálne miesto pre rádioaktívny odpad, kde sa odpad skladuje týždne, alebo mesiace podľa individuálneho typu

rádiofarmaka. Po uplynutí potrebnej doby sa odpad premeriava a likviduje prostredníctvom spolupráce s komerčnou firmou.<sup>1</sup>

## 2 METÓDY

Pre meranie osobného dávkového ekvivalentu Hp (10) a Hp (0,07) boli použité osobné dozimetre (osobné štvorpozičné beta–gama termoluminiscenčné dozimetre TLD typ LBG 1111). V rámci lekárskych pracovísk sa celotelové dozimetre spravidla nosia na referenčnom mieste – ľavej prednej strane hrudníka, v prípade nosenia ochrannej zástery sa umiestňujú na vonkajšej strane zástery (so známym ekvivalentom Pb), prstové dozimetre sa nosia pod rukavicou na prstoch pravej, prípadne aj ľavej ruky a to podľa rozhodnutia dohliadajúcej osoby v závislosti na charaktere práce. Za účelom zistenia ekvivalentných dávok vo viac exponovanej ruke boli použité osobné prstové termoluminiscenčné dozimetre TLD typ PD 8016. Pre hodnoty osobného dávkového ekvivalentu, ktoré sú na úrovni 3/10 limitu (vyšetrovacia úroveň) sa vyhodnocuje vedľa Hp (10), resp. Hp (0,07), tiež energia žiarenia a uskutoční sa prepočet tejto hodnoty na efektívnu dávku, resp. ekvivalentnú dávku a na absorpciu žiarenia v ochrannej zástere. Efektívna dávka bola určená z osobného dávkového ekvivalentu Hp (10) a energie žiarenia. Dozimetre vyhodnocovala Slovenská legálna metrológia v rámci celoštátnej služby v jedno, alebo trojmesačných intervaloch, pričom kombinovaná štandardná neistota hodnôt efektívnej dávky a ekvivalentných dávok je menšia ako 30 %. Najnižšia záznamová úroveň týchto dozimetrov je 0,05 mSv. Pri stanovení celoročnej záťaže personálu INMM v Banskej Bystrici sme uvažovali všetkých pracovníkov, ktorí na danom pracovisku vykonávali pracovnú činnosť (tab.1). Údaje získané monitorovaním pracovníkov v priebehu rokov 2008 – 2009 boli doplnené údajmi z rokov 1997–2007 a údajmi z roku 2010. Rok 1996 nebolo možné do hodnotenia zaradiť vzhľadom na merací rozsah vtedy používaných dozimetrov (od 0,1mSv).

Tab. 1  
Početnosť jednotlivých profesných kategórii v priebehu rokov 1997 – 2010

Hodnotené obdobie	1997–2000	2001–2004	2005–2010
Lekár	4	5	4
Laborant	14	9	2
Farmaceut	4	3	2
Rtg. laborant	2	1	1
Ambulantná sestra	2	1	1
Sanitár	5	4	1
Fyzik	2	1	1

## 3 VÝSLEDKY A DISKUSIA

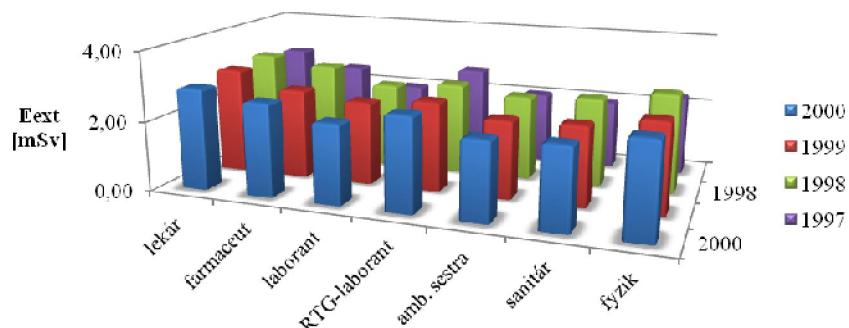
V rámci hodnotenia úrovne radiačnej ochrany sme porovnávali priemerné efektívne dávky prislúchajúce jednotlivým profesným kategóriám s ročnými limitmi. Podľa paragrafu č. 11 Nariadenia vlády č. 345/2006 Z.z o základných bezpečnostných požiadavkách na ochranu zdravia pracovníkov a obyvateľov pred ionizujúcim žiarením je limitnou efektívnu dávkou pre pracovníkov pracujúcich so zdrojmi ionizujúceho žiarenia 100 mSv počas piatich za sebou nasledujúcich kalendárnych rokov (tzn., v priemere 20 mSv za kalendárny rok), pričom efektívna dávka v žiadnom kalendárnom roku nesmie prekročiť 50 mSv.<sup>2</sup>

Ročné efektívne dávky všetkých profesných skupín sú uvedené v tabuľkách č. 2,3 a 4 spolu s vypočítanou SD, táto hodnota nie je uvedená v prípadoch keď početnosť skupiny neprekročila početnosť 2, keďže pre tieto prípady je uvádzanie SD neprípustné, a grafoch č. 1,2 a 3

Tab. č. 2

Prehľad efektívnych dávok v mSv (priemer + jedna smerodajná odchýlka) pre jednotlivé profesné kategórie v rokoch 1997 – 2000

	<b>Lekár</b>	<b>Farmaceut</b>	<b>Laborant</b>	<b>Rtg - laborant</b>	<b>Amb. sestra</b>	<b>Sanitár</b>	<b>Fyzik</b>
1997	2,95	2,5±0,73	2,01±0,23	2,69	2,06	1,98±0,17	2,31
1998	3,13±0,56	2,93±0,66	2,48±0,42	2,64	2,43	2,54±0,44	2,84
1999	3,06±0,5	2,59±0,6	2,40±0,80	2,58	2,23	2,28±0,19	2,59
2000	2,91±0,61	2,67±0,62	2,28±0,34	2,68	2,23	2,29±0,23	2,65
Suma/4 roky	<b>12,05</b>	<b>10,69</b>	<b>9,17</b>	<b>10,59</b>	<b>8,9</b>	<b>9,09</b>	<b>10,39</b>

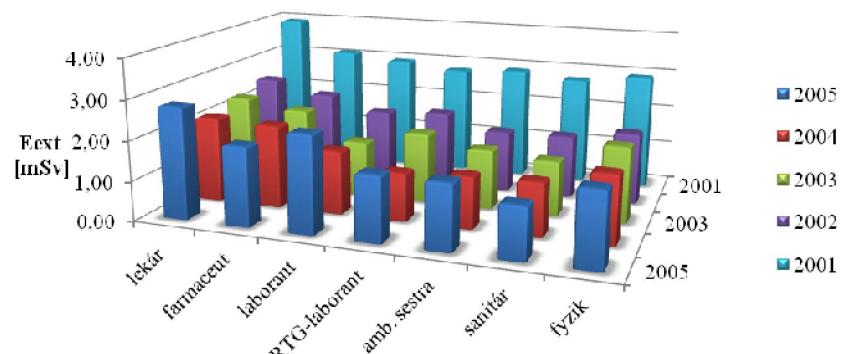


Obr. 1 Porovnanie efektívnych dávok jednotlivých profesných kategórií v rokoch 1997 – 2000.

Tab.3

Prehľad efektívnych dávok v mSv (priemer + jedna smerodajná odchýlka) pre jednotlivé profesné kategórie v rokoch 2001 – 2005

	<b>lekár</b>	<b>farmaceut</b>	<b>laborant</b>	<b>RTG-laborant</b>	<b>amb. sestra</b>	<b>sanitár</b>	<b>fyzik</b>
2001	3,94±0,47	3,1±0,38	2,95±0,62	2,80	2,89	2,75±0,15	2,93
2002	2,52±0,80	2,19±0,56	1,84±0,40	1,94	1,57	1,6±0,20	1,81
2003	2,32±0,79	2,12±0,3	1,41±0,37	1,78	1,51	1,38±0,91	1,90
2004	2,15±0,57	2,09±0,24	1,59±0,48	1,21	1,30	1,33±0,06	1,70
2005	2,81±0,71	1,99	2,44	1,63	1,63	1,29	1,83
Suma/ 5rokov	<b>13,73</b>	<b>11,49</b>	<b>10,23</b>	<b>9,35</b>	<b>8,90</b>	<b>8,34</b>	<b>10,17</b>

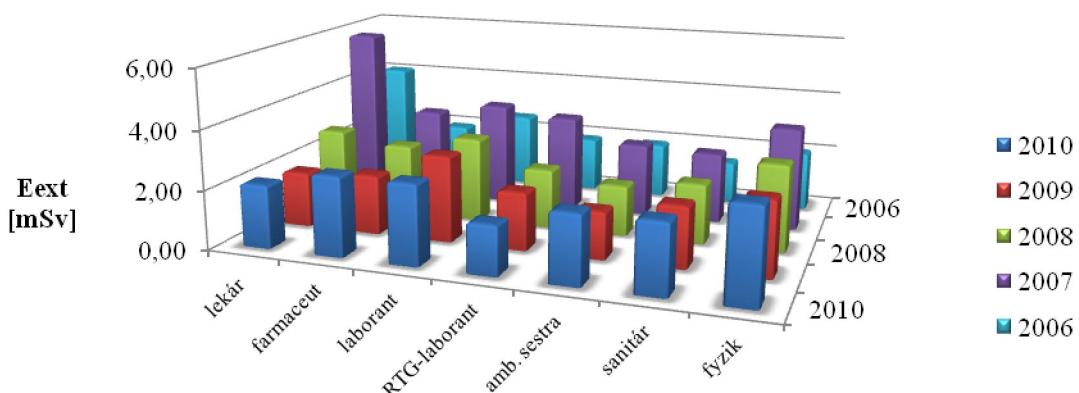


Obr. 2 Porovnanie efektívnych dávok jednotlivých profesných kategórií v rokoch 2001 – 2005

Tab. 4

Prehľad efektívnych dávok v mSv (priemer + jedna smerodajná odchýlka) pre jednotlivé profesné kategórie v rokoch 2006 – 2010

	lekár	farmaceut	laborant	RTG-laborant	amb. sestra	sanitár	fyzik
2006	4,08±0,49	1,96	2,56	1,89	1,9	1,45	2,03
2007	5,83±2,07	3,09	3,52	3,26	2,50	2,41	3,50
2008	2,74±0,46	2,42	2,89	2,03	1,72	2,03	2,93
2009	3,11±1,06	2,01	2,92	1,95	1,59	2,05	2,53
2010	2,14±0,66	2,69	2,70±0,81	1,66	2,31	2,34	3,12
Suma/ 5rokov	<b>17,9</b>	<b>12,16</b>	<b>14,58</b>	<b>10,79</b>	<b>10,02</b>	<b>10,28</b>	<b>14,11</b>



Obr. 3 Porovnanie efektívnych dávok jednotlivých profesných kategórií v rokoch 2006 – 2010

Hodnotenie úrovne radiačnej ochrany na pracovisku na základe hodnotenia efektívnej dávky z externých zdrojov bolo vykonané v súlade s primárny použitím tejto veličiny v radiačnej ochrane pracovníkov. Podľa ICRP (International Commission on Radiological Protection) je primárny použitím efektívnej dávky práve retrospektívne hodnotenie dávok pre dôkaz vyhoveniu limitom, či porovnanie s optimalizačnými medzami.<sup>3</sup> Efektívna dávka z externých zdrojov je veličinou využiteľnou tiež v prospektívnom hodnotení dávok pre plánovanie a optimalizáciu radiačnej ochrany. Efektívna dávka je v takomto význame využívaná pre účely regulácie na celom svete. V praktických postupoch radiačnej ochrany je efektívna dávka používaná k usmerňovaniu rizík stochastických účinkov u pracovníkov a obyvateľstva. Výpočet efektívnej dávky alebo príslušných konverzných koeficientov pre vonkajšiu expozíciu ionizujúcim žiareniom a tiež dávkových koeficientov pre vnútorné ožiarenie je založený na absorbovanej dávke, váhových faktoroch a referenčných hodnotách pre ľudské telo a jeho orgány a tkanivá. Efektívna dávka nie je založená na údajoch od jednotlivých osôb. V bežnom použití efektívna dávka neznamená dávku vztiahnutú na jednotlivca, ale skôr dávku vztahovanú k referenčnému človeku v danej expozičnej situácii. U konkrétnych jednotlivcov pri retrospektívnom hodnotení dávok, ktoré môžu podstatne prekračovať dávkové limity, predstavuje efektívna dávka prvú približnú mieru celkovej ujmy. Pokial' je potrebné dávku žiarenia a riziko určiť presnejším spôsobom, sú potrebné ďalšie zvláštne odhady orgánových, alebo tkanivových dávok, najmä pokial' sa požaduje pre konkrétnego jedinca stanovenie rizík vztiahnutých k orgánom. V rámci diskusie uvádzame prehľad o radiačnej záťaži na zahraničných pracoviskách. Junker hodnotil radiačnú záťaž pracovníkov z Lekárskej fakulty v Hannoveri vrátane zamestnancov nukleárnej medicíny v roku 1990. Išlo o hodnotenie celkom 520 pracovníkov. Na oddelení nukleárnej medicíny predstavoval priemerný dávkový ekvivalent pre pracovníka 0,12 mSv/rok<sup>4</sup>. Jansen

z Biofyzikálneho ústavu Univerzity Slobodného štátu Oranžsko v Južnej Afrike hodnotil radiačnú záťaž rádiofarmaceutov na oddelení nukleárnej medicíny v dvoch nemocniciach v priebehu rokov 1985 – 1992. V nemocnici „A“ predstavovala efektívna dávka 10,2 mSv a 8,37 mSv za rok, v závislosti na použitom type dozimetrov a dávka na ruke 223,5 mSv za rok. V nemocnici „B“ bola efektívna dávka 6,94 mSv a 4,43 mSv za rok.<sup>5</sup> D`Hallum et al. hodnotili radiačnú záťaž pracovníkov na piatich oddeleniach nukleárnej medicíny v Belgicku. Najnižšiu záťaž zistili u upratovačiek, administratívnych pracovníkov a fyzikov. Jednalo sa celkom o 24 osôb (medián 0,02 mSv, rozsah 0 – 0,76 mSv). U lekárov (celkom 15 osôb) zistil pomerne nízku efektívnu dávku (medián 0,28, rozsah 0–2,32 mSv). Iba 20 % lekárov malo efektívnu dávku za rok vyššiu ako 1 mSv. Celý personál zodpovedný za transport pacientov obdržal dávku vyššiu ako 1 mSv (celkom 3 osoby, medián 3,57 mSv, rozsah 1,12 – 4,32 mSv). Ešte vyššie dávky obdržali rádiofarmaceuti (celkom 4 osoby, medián 3,21 mSv, rozptyl 1,67 – 4,6 mSv). Najvyššie dávky autori zistili u rádiologických asistentov ( celkom 40 osôb, medián 5,07 mSv, rozsah 0,3 – 20 mSv).<sup>6</sup> Lottes et al. hodnotili štyri roky radiačnú záťaž lekárov a pracovníkov pripravujúcich a naťahujúcich rádiofarmaká na klinike nukleárnej medicíny. Priemerná ročná efektívna dávka pre lekára predstavovala 0,7 mSv (maximum 3 mSv), pre pracovníkov pripravujúcich rádiofarmaká 1,2 mSv (maximum 2,4 mSv).<sup>7</sup>

#### 4 ZÁVER

Cieľom práce bola analýza radiačnej záťaže pracovníkov INMM v Banskej Bystrici. Z výsledkov vyplýva, že z hľadiska efektívnej dávky sú radiačne najviac zataženými profesnými kategóriami lekár, technik a laborant. Vysoké hodnoty prislúchajú aj kategórii rádiofarmaceut ( skôr označovaný ako rtg. asistent). Odborne je to aj pri porovnaní hľbkového a povrchového osobného dávkového ekvivalentu. V sledovanom období nedošlo ani v jednom prípade k prekročeniu limitov ročných, ani päťročných dávok (Nariadenie vlády SR č. 345/2006 Z. z.) a možno tak konštatovať, že radiačná ochrana na pracovisku INMM v Banskej Bystrici je dostatočne optimalizovaná a naše pozorovania tak dokumentujú dobrú úroveň radiačnej ochrany. Pre lepšie porovnanie meraní vykonávaných na rôznych pracoviskách je výhodné vzťahovať dávky na spracovávanú aktivitu rádiofarmák, alebo na obdobie v priebehu ktorého boli pracovníci dozimetricky monitorovaní. Spotrebovaná aktivita sa v priebehu sledovaného obdobia medzi jednotlivými rokmi výrazne nemenila. Táto skutočnosť sa prejavila aj blízkymi hodnotami efektívnych dávok z externých zdrojov. Spotrebovaná aktivita predstavovala pre <sup>99m</sup>Tc v rokoch 2006 – 2010: 328,95; 328,95; 332,05; 322,05 a 327,50. Hodnoty sú uvedené v GBq. Aj napriek prísному dodržiavaniu dvoch hlavných princípov radiačnej ochrany „ochrana vzdialenosťou“ a používanie ochranných pomôcok, tretí z hlavných princípov „ochrana časom“ nie je možné úplne dodržiavať, pretože na základe výrazného zníženia stavu zamestnancov nie je možné ich časté striedanie pri činnostiach s vysokou radiačnou záťažou. Táto skutočnosť môže vysvetľovať mierny nárast hodnôt efektívnych dávok v rámci jednotlivých profesných kategórií.

#### LITERATÚRA

- 1 MIKŠÍKOVÁ, I.: *Osobné oznámenie*.
- 2 Zbierka zákonov SR: Nariadenie vlády Slovenskej republiky č.345/2006 Z.z. o základných bezpečnostných požiadavkách na ochranu zdravia pracovníkov a obyvateľov pred ionizujúcim žiareniom.
- 3 Doporučení Mezinárodní komise radiologické ochrany 2007: *Publikace 103*. Praha: Státní úřad pro jadernou bezpečnost, 2009. 276 s. ISBN 978-80-254-5829-7
- 4 JUNKER, D.: Nuclear medicine – personnelexposure and release of radioactivity. *Nuklearmedizin*; 30(4), 1991 pp. 141–148. ISSN 0029-5566

- 5 JANSEN, S. E., ASWEGEN, V. A., LOTTER, M. G., HERBST, C. P., OTTOK, A. C.: Staff radiation doses during eight years in a nuclear medicineradiopharmacy. *Nucl Med Commun*; 15(2), 1994 pp.114–118. ISSN 0143-3636
- 6 D'HALLUIM, M., RIVER, M., POUCKE, V. L., JACOBS, F., HAM, H., DIERCKX, R.: Radiationexposures aminy nuclear medicine workers. *Eur J Nucl Med*; 30 (Suppl 2), 2003 pp. 244. ISSN 1619-7070
- 7 LOTTES, G., SCHÖBER, O.: Die Strahlenexposition des Personals in der Nuklearmedizin über 4 Jahre. Ist eine Personendosimetrie überflüssig? *Nuklearmedizin*; A120, 1995; pp. 34. ISSN 0029-5566

## **THE ASSESSMENT OF RADIATION EXPOSURE IN ORDER TO EVALUATE THE RADIATION PROTECTION QUALITY OF INMM WORKERS IN BANSKA BYSTRICA IN 1997 – 2010**

**ABSTRACT:** The level of optimisation of radiation protection at the department of nuclear medicine in Nuclear and Molecular Medicine Institute (INMM) in Banska Bystrica is evaluated in the paper. The archive data of Slovak legal metrology were added to our measurements recorded in 2008 – 2009. The personal dosimeters were used to measure the personal dosage equivalents Hp(10), Hp(0.07) and subsequent determination of the effective dosage from external sources of ionizing radiation. The finger thermoluminescent dosimeters were used for equivalent dose determination of more exposed hand. The dosimeters were evaluated by Slovak legal metrology within the national service in the one- or three-months interval.

**KEY WORDS:** nuclear medicine; radiation exposure, radiation protection

# ĽUBIETOVÁ - ŠTÚDIUM ZLOŽENIA A SORPČNÝCH VLASTNOSTÍ ÍLOVÝCH MINERÁLOV AKO PRÍRODNÝCH SORBENTOV TOXICKÝCH KOVOV

Martina Sýkorová<sup>a</sup>, Iveta Nagyová<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Geologický ústav SAV, Ďumbierska 1, Banská Bystrica

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

**ABSTRAKT:** Staré banské záťaže predstavujú potenciálne nebezpečenstvo uvoľňovania toxicických kovov do životného prostredia a tým aj nebezpečenstvo kontaminácie všetkých jeho zložiek. Následne predstavujú možné riziká pre zdravie a život ľudí. Je preto dôležité posúdenie rizík na základe experimentálne nameraných výsledkov. Práca sa zaobráva posúdením možných rizík z toxicických kovov na obyvateľstvo v oblasti Ľubietová, pochádzajúcich z haldového poľa Ľubietová – Podlipa, ktoré sa nachádza v bezprostrednej blízkosti obce. V práci sú uvedené výsledky štúdia zloženia a sorpčných vlastností ílových minerálov z haldových polí, prírodných sorbentov, ktoré tvoria prirodzenú geochemickú bariéru, ktorá zabráňuje kontaminácii tak povrchovej ako aj podzemnej vody používanej na závlahy ako aj na pitie. Určenie potenciálu tvorby kyslých banských vód a voľnej sorpčnej kapacity ílových minerálov, nám dáva pohľad na správanie sa toxicických kovov v sledovanej lokalite. Analýza drenážnych, povrchových a podzemných vód zo sledovanej oblasti, ktorá bola vykonaná metódou AAS, potvrzuje minimálne riziko tvorby kyslých banských vód ako aj masového uvoľňovania toxicických kovov do prostredia. Štúdiom voľnej sorpčnej kapacity bolo potvrdené, že prírodné sorbenty sú nasýtené medou, ktorej zvýšené koncentrácie vo vodách boli zaznamenané predovšetkým v bezprostrednej blízkosti haldového poľa.

**KLÚČOVÉ SLOVÁ:** toxicické kovy; haldové pole Ľubietová - Podlipa; potenciál tvorby kyslých banských vód; sorpčné vlastnosti ílových minerálov; analýza prírodných vód

## 1 ÚVOD

Ťažké kovy patria medzi znečistujúce látky, kvôli svojim nebezpečným vlastnostiam vyžadujú pravidelný monitoring vo všetkých zložkách životného prostredia. Hlavným znakom týchto kovov je skutočnosť, že už pri nízkych koncentráciách sa stávajú toxicími (pokiaľ nie sú esenciálne). Staré banské záťaže sú možným zdrojom kyslých banských vód (AMD – acid mine drainage), ktoré predstavujú riziko vyplavovania potenciálne toxicických kovov do podzemných a povrchových vód. Mobilita tăžkých kovov v prírode je podmienená ich schopnosťou sorpcie na prírodné sorbenty. Medzi najdôležitejšie prírodné sorbenty patrí skupina ílových minerálov a hydrogeothit, ktoré vznikajú pri zvetrávaní hornín. V posledných rokoch je riešená vysoko aktuálna problematika odstránenia a zamedzenia šíreniu sa toxicických kovov do okolitého prostredia. Ílové minerály a zeolity pre ich vynikajúce sorpčné schopnosti spolu s fytoremediačnými metódami patria medzi najlacnejšie remediačné technológie na fixáciu kovov.

Ľubietová patrila v minulosti medzi najvýznamnejšie lokality tăžby medi a železa. V uvedenej oblasti sú známe tri hlavné haldové polia – Podlipa, na východnom okraji obce, Svätodušná a Kolba v závere doliny Peklo. Tăžba medených a železných rúd mala a stále má vplyv na formovanie krajinných ekosystémov a ich kvalitu. Na lokalite Podlipa sa nachádza uzavretá halda, ktorá je zreteľne zmenená historickou exploataciou Cu rúd už od 15. storočia, a ktorá má bezprostredný vplyv na kvalitu podzemných a povrchových vód, ktoré obyvatelia obce používajú na pitné a závlahové účely. Teda priamo vplýva aj na zdravie obyvateľov obce. Tieto prírodné vody nepodliehajú pravidelnej kontrole, napokialko obec má verejný vodovod.

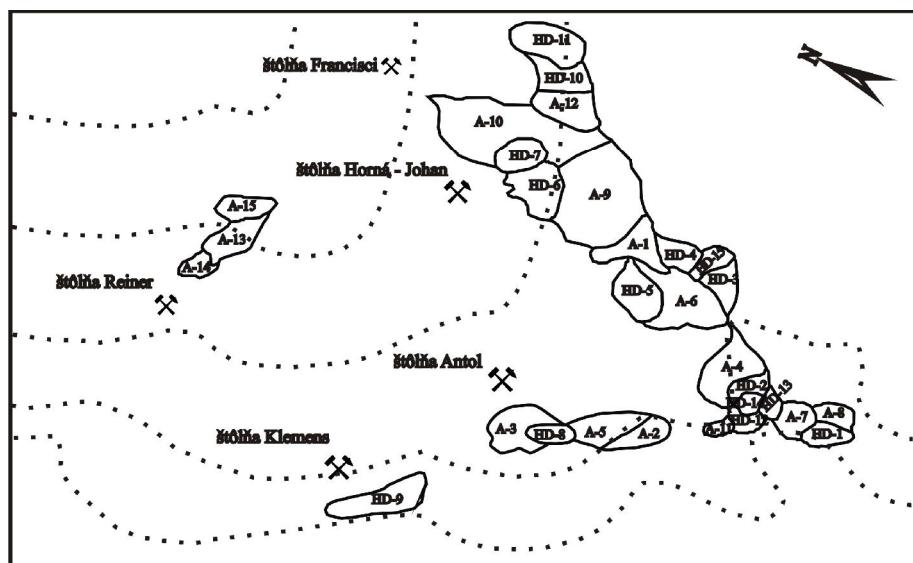
Cieľom práce bol monitoring oblasti Ľubietová – Podlipa z pohľadu chemického zloženia prírodných vód a ílových minerálov. Boli analyzované sorpčné vlastnosti ílových minerálov, ako prírodných sorbentov, ktoré v danej lokalite tvoria prirodzenú geochemickú bariéru.

Ďalším cieľom bolo stanovenie potenciálu tvorby kyslých banských vód a neutralizačného potenciálu odkaliska, ktoré poskytuje pohľad na možné správanie sa toxickej kovov v sledovanej lokalite. Na základe zistených skutočností je možné navrhnuť ďalší postup na odstránenie toxickej kovov z vód.

## 2 METÓDY

### 2.1 Odber a úprava vzoriek sedimentov a prírodných vód

Odberové miesta technogénnych sedimentov, z ktorých boli vyizolované ílové minerály, z oblasti Lúbietová – Podlipa sú zakreslené na obrázku 1. Z povrchu haldového poľa sa odobralo 28 reprezentatívnych vzoriek technogénnych sedimentov. Vzorka Aref reprezentuje referenčnú plochu bez zrudnenia mimo haldového poľa. Zmesné frakcie ílových minerálov, pre ich Rtg-difrakčnú analýzu a pre štúdium ich zloženia a sorpčných vlastností, sa získali zo sedimentov podľa metodiky publikovanej Šuchom et al.<sup>1</sup>. Ich rtg-difrakčná analýza sa uskutočnila na Geologickom ústave SAV na rtg-difraktografe Philips Analytical.



Obr. 1 Odberové miesta technogénnych sedimentov haldového poľa Lúbietová – Podlipa<sup>2</sup>

Na určenie pH vo výluhu sedimentov podľa Pulforda et al.<sup>3</sup> bolo použité prenosné zariadenie Multi 340i od firmy WTW, Nemecko.

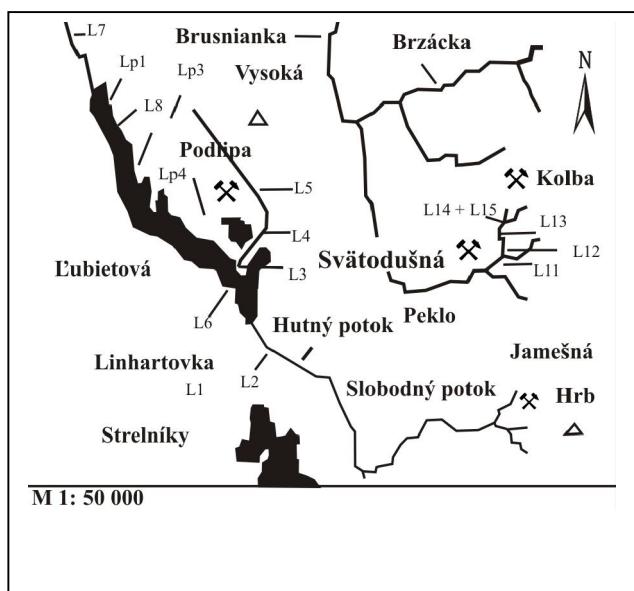
Rozklad ílových minerálov sa robil v mikrovlnnom zariadení MWS-2 Berghof microwave system podľa postupu uvedenom v práci Sýkorovej.<sup>4</sup>

Odbory vzoriek drenážnych, povrchových a podzemných vód v sledovanom období od 6.5.2009 do 18.3.2010 sa vykonali v odberových miestach vyznačených na obrázku 2. Odbory boli vykonané podľa STN EN ISO 5667<sup>5</sup>. Celkovo bolo vykonaných 5 odberov v 12-tich odberových miestach. Priamo pri odbere vzoriek vód bola meraná teplota vody, teplota vzduchu a pH (sonda SenTix 41). Na meranie bolo použité prenosné zariadenie Multi 340i od firmy WTW, Nemecko.

#### Odberové miesta:

- L1 – minerálna voda Linhartovka;
- L2 – vzorka povrchovej vody z Hutného potoka nad obcou Ľubietová;
- L3 – vzorka drenážnej vody z „retenčnej nádrže“ pod haldovým poľom Podlipa;
- L4 – vzorka drenážnej vody z malého jazierka v depresii pod haldovým poľom Podlipa;
- L5 – vzorka vody z potoka SV od severného okraja haldového poľa – referenčná lokalita;
- L6 – vzorka povrchovej vody z Hutného potoka po pripojení potoka drenujúceho Zelenú dolinu pod haldovým poľom Podlipa;
- L7 – vzorka povrchovej vody z Hutného potoka pod obcou Ľubietová a pod galvanizovňou KNK;
- L8 – vzorka povrchovej vody určenej na závlahy, v strede dediny pri bytovke;
- LP1 – vzorka pitnej vody pri obecných lesoch;
- LP2 – vzorka pitnej vody v strede dediny pri bytovke;
- LP3 – vzorka pitnej vody za základnou školou;
- LP4 – vzorka pitnej vody na Podlipe za jazierkom.

Predúprava vzoriek vody pre následné stanovenie kovov metódou AAS sa vykonala podľa normy STN EN ISO 5667<sup>6</sup>. Vzorka sa konzervovala príďavkom koncentrovanej kyseliny dusičnej na hodnotu pH<2, skladovala pri teplote 5°C a analyzovala do 1 mesiaca.



Obr. 2 Odberové miesta vód<sup>7</sup>

## 2.2 Analýza kovov v ílových mineráloch a vo vodách

Na stanovenie Cu, Ni, Pb, Co, Cd, Fe bol použitý spektrometer AAS AVANTA Σ od firmy GBC Scientific s plameňovou (FLAME) aj elektrotermickou (ETA) atomizáciou. Pri analýzach ETA bol použitý autosampler PAL 3000. Vyhodnotenie výsledkov ako aj obsluha prístroja bola uskutočnená softwarom GBC Avanta ver.2.0.

Ako zdroj žiarenia bola použitá výbojka s dutou katódou. Pre stanovenie v plameni bola použitá zmes plynov acetylén – vzduch pri prietokoch acetylénu  $1,1 \text{ dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$  a vzduchu  $11,5 \text{ dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ . Na vyhodnocovanie absorbancií sa použili maximá píkov. Stanovenie technikou ETA prebiehalo v atmosfére argónu o prietoku  $4 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ . Na vyhodnocovanie absorbancií boli použité plochy píkov.

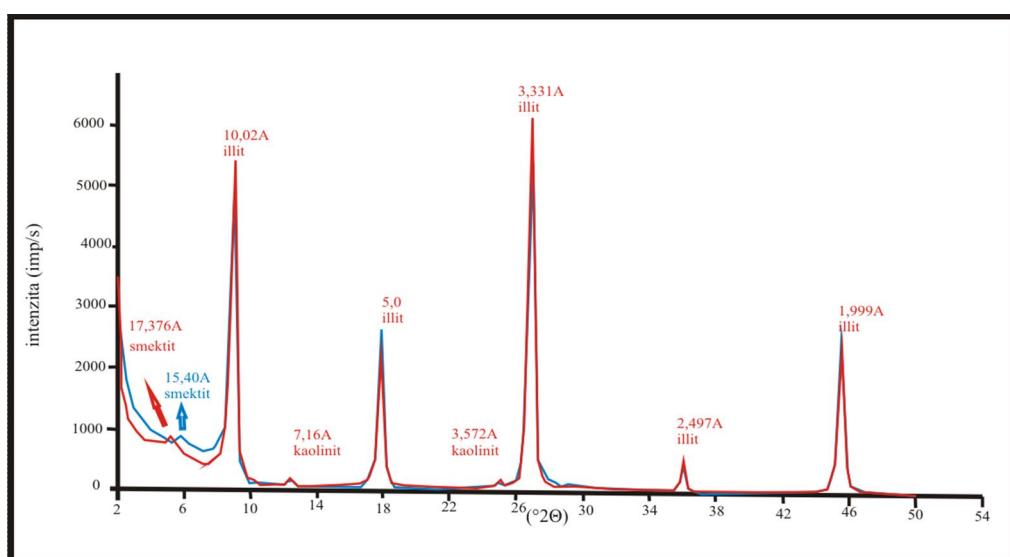
Na stanovenie As a Sb bola použitá metóda AAS s technikou generovania hydridov. Analýzy sa uskutočnili na RÚVZ v Banskej Bystrici na prístroji PERKIN ELMER 4100 ZL v prietokovom systéme Flow Injection Analyser 100.

## 2.3 Stanovenie neutralizačného potenciálu (NP), potenciálu celkovej acidity (AP) a čistého neutralizačného potenciálu (NNP)

Hodnota neutralizačného potenciálu sa vypočíta na základe stanovenia množstva kyseliny, ktorá sa zneutralizuje materiálom odkaliska. Tento obsah neutralizačných látok v depónii sa stanoví jednoduchou priamou alebo spätnou titráciou. Prepočítava sa na  $\text{H}_2\text{SO}_4$  alebo na  $\text{CaCO}_3$  na 1 tonu haldového materiálu.<sup>8</sup>

Potenciál tvorby kyslosti možno vypočítať podľa postupu Sobeka et al.<sup>9</sup> (popísaného v práci Lintnerovej a Majerčíka)<sup>8</sup> vynásobením percentuálnym obsahom celkovej (prípadne sulfidickej) síry koeficientom 31,25. Výsledný údaj zodpovedá množstvu kyseliny, ktorú môže potenciálne materiál haldového poľa vyprodukovať. Pri použití uvedeného koeficientu je obsah kyseliny prepočítaný na kg  $\text{CaCO}_3$ , ktorý je potrebný na neutralizáciu vzniknutej kyseliny z 1 tony materiálu odkaliska.

Cistý neutralizačný potenciál sa získa rozdielom NP a AP. Táto hodnota svedčí o tom kol'ko neutralizačných látok (kg  $\text{CaCO}_3$ ) je potrebné pridať do odkaliska na 1 tonu haldového materiálu, aby nedochádzalo k jeho okysľovaniu.



Obr. 3 Rtg – difraktogram vzorky ílových minerálov<sup>2</sup>

## 2.4 Stanovenie zloženia a sorpčných vlastností ílových minerálov

Pre štúdium zloženia a sorpčných vlastností ílových minerálov sa použila ílová frakcia sedimentov z haldového poľa Ľubietová – Podlipa. Rtg – difrakčná analýza ílovej frakcie, ktorá sa uskutočnila v laboratóriach Geologického ústavu SAV v Bratislave na rtg-difraktorgafe Philips nám poskytla mineralogické zloženie študovanej frakcie (Obr. 3)<sup>2</sup>.

Vplyv času na adsorpciu Cu(II) iónov sa stanovil podľa postupu Bhattacharyya a Gupta.<sup>9</sup>

Celková kapacita ílových sorbentov pre ión med'natý sa stanovila prietokovou metódou podľa firmy Iontosorb ([www.iontosorb.cz](http://www.iontosorb.cz))<sup>10</sup>.

Podľa postupu uvedeného v práci Bhattacharyya a Gupta<sup>11</sup> sa stanovovala katiónová výmenná kapacita pôvodnej ílovej frakcie ako aj po jej kyslej aktivácii kyselinou sírovou<sup>12</sup> a aktivácii roztokom NaCl.<sup>13</sup>

Proces sorpcie Cu(II) na ílovú frakciu bol popísaný Langmuirovou adsorpčnou izotermou. Sorpcie Cu(II) na ílovú frakciu boli sledované v časovom intervale 6 hodín pri konštantnom pH 5,3; napäťo pri vyššej hodnote pH ako 5,7 dochádza k vylučovaniu Cu(II) z roztoku vo forme Cu(OH)<sub>2</sub> a sorpcia je neúčinná.<sup>13</sup> Obsah sorbentu bol 2 g dm<sup>-3</sup> a počiatočné koncentrácie Cu(II) v roztoku boli 10, 20, 30, 40, 50 mg dm<sup>-3</sup>. Adsorpčné izotermy sa merali pre pôvodnú ílovú frakciu ako aj po jej kyslej aktivácii.<sup>13</sup> Na základe týchto experimentov boli vypočítané koeficienty Langmuirovej adsorpčnej izotermy.<sup>13</sup>

## 3 VÝSLEDKY A DISKUSIA

### 3.1 Zloženie ílových frakcií a prírodných vod

V oblasti haldových polí sa identifikovali ílové frakcie sedimentov pomocou rtg – difrakčnej analýzy, a zistilo sa, že prírodné sorbenty sú tvorené ílovými minerálmi skupiny illitu a smektitu a kaolinitu (Obr. 3)<sup>2</sup>. Na študovanej lokalite dochádza k uvoľňovaniu predovšetkým medi do drenážnych vod a svedčí o tom aj vytváranie sekundárnych minerálov medi na haldovom poli.

Stanovované boli preto obsahy vybraných toxickejších kovov v ílových mineráloch ako prírodných sorbentoch toxickejších kovov ako aj ich obsahy v prírodných vodách.

Distribúcia potenciálne toxickejších kovov v technogénnych sedimentoch je značne nerovnomerná. Svedčí to o ich primárnej koncentrácií v jednotlivých častiach haldového poľa, ako aj o ich geochemických vlastnostiach. Pre med' boli pozorované najvyššie obsahy v ílových mineráloch (Tab. 1), preto bolo potrebné zistiť, či disponujú ešte voľnou sorpčnou kapacitou pre tento kov. Naše výsledky obsahov potenciálne toxickejších kovov v ílových mineráloch, získané po minerálnom rozklade metódou AAS<sup>12</sup>, boli pomerne v dobrej zhode s výsledkami uvedenými v práci Andreáša et al. nameranými metódou ICP – MS (Tab. 1)<sup>13</sup>. Menšie rozdiely mohli byť spôsobené nehomogenitou vzoriek, ako aj rôznymi spôsobmi rozkladu. Skúmané boli rovnaké vzorky ako v práci Andreáša et al.<sup>13</sup>

Tab. 1  
Minimálny a maximálny obsah sledovaných kovových prvkov v ílových mineráloch stanovený FLAME AAS<sup>4</sup>  
a ICP – MS<sup>13</sup>

Obsah [mg kg <sup>-1</sup> ]	Cu AAS	Cu ICP	Pb AAS	Pb ICP	Co AAS	Co ICP	Cd AAS	Cd ICP	Ni AAS	Ni ICP
$\rho_{\min}$	546	574	6,8	14,8	4,6	10,3	ND	<0,1	8,4	12,2
$\rho_{\max}$	2722	3324	249,4	63,8	27,6	58,3	ND	0,2	119,4	55,0

Na základe monitoringu vybraných ľahkých kovov (Cu, Cd, Co, Ni, Pb, As, Sb) vo vodách z obdobia od 6.5.2009 do 18.3.2010 sme zistili (Tab. 2), že prekročenie limitných

konzentrácií nastalo len u koncentrácií medi v drenážnych vodách z haldového poľa Podlipa, kde bola presiahnutá limitná hodnota koncentrácie medi pre povrchové vody ( $20 \mu\text{g dm}^{-3}$ ), aj pre povrchové vody určené na závlahy ( $500 \mu\text{g dm}^{-3}$ ) podľa NV SR č. 269/2010 Z.z.<sup>14</sup>. Pozadová vzorka presahovala len limit Cu pre povrchové vody ( $20 \mu\text{g dm}^{-3}$ ). Pitné vody nepresahovali limitné hodnoty určené NV SR č. 496/2010 Z.z.<sup>15</sup>

Zvýšené koncentrácie medi v drenážnych vodách poukazujú na nasýtený stav sorbentov, ílových minerálov, a teda na možné vyplavovanie tohto potenciálne toxického kovu do vód.

Tab. 2

Minimálne a maximálne hodnoty koncentrácie potenciálne toxických prvkov v drenážnych, povrchových, podzemných a pitných vodách<sup>4</sup>

Obsah [ $\mu\text{g dm}^{-3}$ ]	Cu	Pb	Co	Ni	As	Sb	Cd
$P_{\min}$	0,39	0,031	0,2	0,05	0,1	0,1	0,018
$P_{\max}$	2220,0	5,8	12,2	14,6	0,3	0,5	0,23

### 3.2 Posúdenie možnosti vzniku kyslých banských vód

Pre zhodnotenie rizika uvoľnenia ľažkých kovov vplyvom tvorby kyslých banských vód bolo potrebné zistiť neutralizačný potenciál (NP) a potenciál tvorby kyslosti (AP) odkaliska (Tab. 3). O riziku vzniku kyslých banských vód najlepšie vypovedá pomer NP : AP. Ak je blízky hodnote 1, riziko tvorby AMD je vysoké. V našom prípade jeho získaná hodnota, výrazne vyššia ako 3 (24,3 z výsledkov získaných pre celkovú síru  $S_{\text{tot}}$ , a 41,9 pre sulfidickú síru  $S_S$ ) nasvedčuje, že v konečnom dôsledku je toto riziko zanedbateľné. Študované však boli ílové frakcie v najbližšej vzdialosti od odberového miesta s najvyšším obsahom Cu v ílovej frakcii, a teda aj v oblasti najvyšších koncentrácií Cu v drenážnej vode, kde sa neutralizačný potenciál pohyboval okolo 30 kg CaCO<sub>3</sub> na tonu haldového materiálu. K rovnakým záverom, dospel aj Andráš et al., ktorý vypočítal priemernú hodnotu pomeru zo všetkých odberových miest NP : AP 7,4.<sup>13</sup> (pre celkovú síru  $S_{\text{tot}}$ ), pričom zohľadnil aj oblasti s takmer úplným deficitom uhličitanov ako aj jednu oblasť s výrazne vyšším obsahom a to 127 kg CaCO<sub>3</sub> na tonu haldového materiálu. Namerané hodnoty pH vo výluhu zo sedimentov v celej sledovanej oblasti sa pohybovali od 4,2 do 7,9. Rovnako pH drenážnych, povrchových aj podzemných vód v celej sledovanej oblasti, ktoré sa v sledovanom období pohybovalo od 6,4 – 8,4, potvrdzuje, že k tvorbe kyslých banských vód nedochádza.

Tab.3

Neutralizačný potenciál (NP), potenciál tvorby kyslosti (AP) a čistý neutralizačný potenciál (NNP)<sup>4</sup>

	NP (kg CaCO <sub>3</sub> /t)	AP (kg CaCO <sub>3</sub> /t)	NNP	NP:AP	SS(%)	AP (kg CaCO <sub>3</sub> /t)	NNP	NP:AP
priemer	30,39	6,09	24,3	15,3	0,09	2,92	27,48	41,9

### 3.2 Adsorpčné experimenty

Pokles pH a redoxného potenciálu (Eh) v sedimentoch haldových polí Cu-ložiska Ľubietová môže spôsobiť uvoľnovanie toxickej kovov z tujej fázy do podzemnej alebo povrchovej vody. Nakol'ko sa tvorba kyslých vód nepotvrdila meraním pH vo výluhu zo sedimentov a prírodných vód, ani výpočtom, pristúpilo sa k štúdiu sorpčných vlastností ílových frakcií. Rovnako uvoľnovanie toxickej kovov môže byť spôsobené aj nedostatočnou voľnou sorpčnou kapacitou ílových minerálov ako prírodných sorbentov v danej lokalite. Na základe chemického zloženia ílových frakcií, bola vybraná pre podrobnejšie štúdium jej sorpčných

schopností ílová frakcia A-4, ktorá obsahovala najväčšie množstvo sorbovanej medi ( $2722 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ). Zistované bolo u nej, akou disponuje voľnou sorpčnou kapacitou.

Stanovením celkovej kapacity sorbentu prietokovou metódou bolo zistené, že ílová frakcia A-4 bola schopná z roztoku  $\text{CuSO}_4$  sorbovať už len  $0,3 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  ílovej frakcie.

Študované boli adsorpčné izotermy (pri teplote  $20 \pm 2^\circ\text{C}$ ) pôvodnej aj aktivovanej (po kyslej aktivácii) ílovej frakcie A-4. Na základe zistenej časovej závislosti adsorpcie Cu boli sorpcie vykonávané počas 240 minút, po ustálení rovnovážnej koncentrácie. Proces sorpcie medi bol popísaný Langmuirovou adsorpčnou izotermou, ktorá je pri prácach obdobného charakteru preferovaná. Podmienky pri meraní boli zvolené na základe práce Bhattacharyaa et. al.<sup>10</sup> Sorpčnú izotermu pre pôvodný a aktivovaný sorbent charakterizujú Langmuirove koeficienty uvedené v tabuľke 4 spolu s hodnotou korelačného koeficientu.

Tab.4

Hodnoty koeficientov Langmuirovej izotermy a korelačného koeficientu<sup>4</sup>

Ílová frakcia A- 4	Korelačný koeficient	$K_L (\text{dm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$M (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$
pôvodná	0,873	-0,118	0,351
po kyslej aktivácii	0,964	-1,205	0,383

Konštanta  $M$ , charakterizuje maximálne adsorbované množstvo medi v  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$  ílovej frakcie, je v obidvoch prípadoch blízka hodnote, ktorú sme získali prietokovou metódou ( $0,3 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  ílovej frakcie). Konštanta  $K_L$  reprezentuje adsorpčnú rovnovážnu konštantu, ktorá sa vzťahuje k adsorpčnému procesu, nadobúda zápornú hodnotu. To svedčí o opačnom procese, teda desorpcii Cu(II) z ílovej frakcie do roztoku. Jedná sa teda o neúčinnú sorpciu, ktorá je spôsobená v prípade pôvodnej ílovej frakcie A-4 jej nasýtením med'ou. Jej kyslá aktivácia zjavne na priebeh sorpcie nevplýva, podobne to bolo aj v prípade kaolinitu a montmorillonitu v práci Bhattachariaa a Gupta.<sup>11</sup> Zatiaľ čo kaolinit a montmorillonit sa vyznačujú niekoľkonásobne vyššou adsorpčnou schopnosťou v porovnaní s illitom, ktorý tvorí podstatnú časť ílovej frakcie.

Stanovenie katiónovej výmennej kapacity sa vykonalo s pôvodnou ílovou frakciou A-4 ako aj s jej oboma aktivovanými formami. Tie sme dosiahli kyslou aktiváciou roztokom kyseliny sírovej o koncentráции  $c = 0,25 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  a aktiváciou roztokom  $\text{NaCl}$  o koncentráции  $c = 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ . V uvedených sorbentoch neboli viditeľné rozdiely v množstvách adsorbovanej medi. Zistená katiónová výmenná kapacita bola  $4,726 \text{ meq}/100 \text{ g}$  sorbentu.

#### 4 ZÁVER

V práci sú zhodnotené výsledky monitoringu vybraných toxickej kovov vo vodách z oblasti Ľubietová za obdobie od 6.5.2009 do 18.3.2010. Bola sledovaná kvalita povrchových vód, povrchových vód určených na zavlažovanie, podzemných a drenážnych vód. Hodnoty koncentrácií vybraných toxickej kovov nepresahovali limitné hodnoty, okrem vzoriek drenážnych vód z odberových miest L3 ( $\rho_{\text{Cu}} = 1390 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) a L4 ( $\rho_{\text{Cu}} = 1920 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ ), kde bola presiahnutá limitná hodnota pre med' pre povrchové vody ako aj povrchové vody určené na závlahy podľa NV SR č. 269/2010 Z.z.<sup>13</sup> V podzemnej vode používanej na pitné účely neboli presiahnuté limity podľa NV SR č. 496/2010 Z.z.<sup>14</sup>

Druhým cieľom bolo posúdenie rizika toxickej kovov spôsobené vyplavovaním z materiálu haldy tvorbou kyslých banských vód, ako aj prekročením sorpčnej kapacity ílových minerálov, ktoré fungujú v sledovanej lokalite ako prirodzená geochemická bariéra. Hlavnú zložkou prírodných sorbentov predstavuje illit a smektit a vedľajší kaolinit ako bolo potvrdené rtg - štruktúrnou analýzou. Je možné konštatovať, že pravdepodobnosť vzniku kyslých banských vód je zanedbateľná, pretože haldové pole má vysoký neutralizačný potenciál  $30,39 \text{ kg CaCO}_3$  na 1 tonu haldového materiálu. To, že je schopné neutralizovať

vznikajúcu kyslosť sa potvrdilo aj nameranými pH hodnotami, tak vo výluhu sedimentov ako aj prírodných vôd, ktoré sa pohybujú prevažne v mierne kyslej až slabo zásaditej oblasti.

Ďalej v práci je študovaná voľná sorpčná kapacita pre med' vo vzorke prírodného sorbentu z najvyšším obsahom kovov (A-4). Potvrdilo sa, že ílová frakcia disponuje minimálnou voľnou sorpčnou kapacitou pre med' (0,3 mg Cu na gram ílovej frakcie). Záporná smernica Langmuirovej izotermy svedčí o posunutí rovnováhy sorpcie v smere rozkladu adsorpčného komplexu med' – sorbent. Zmenou prírodných podmienok napr. pH, teploty atď. môže dochádzať k reverzibilnému deju, vyplavovaniu medi do vodného roztoku, čo je aj v súlade so skutočnosťou.

Zistená katiónová výmenná kapacita (4,726 meq/100 g sorbentu) je oproti ílovým minerálom montmorillonitového typu výrazne nižšia. Možnosť riešenia remediacie v sledovanej oblasti by bola použitím sorbentu montmorillonitového typu.

### **Poděkovanie:**

Práca bola vypracovaná v rámci riešenia projektu MŠ SR a SAV VEGA č.1/0789/08 a č.2/0065/11.

### **LITERATÚRA**

1. ŠUCHA, V., ŠRODOŇ, J., ZATKALÍKOVÁ, V., FRANCÚ, J.: Zmiešanovrstevnatý minerál typu illit/smektit: separácia identifikácia, využitie. *Mineralia Slovaca*, vol. 23, 1991, s. 267-274.
2. ANDRÁŠ, P., NAGYOVÁ, I., MELICOVÁ, Z.: Ílové materiály z haldových polí ložiska Ľubietová ako vhodné sorbenty pre sorpciu tăžkých kovov. In: *Zborník príspevkov z vedeckej konferencie „Výskum a manažment zachovania prírodných hodnôt Zvolenskej kotliny“*. Banská Bystrica : FPV UMB, 2008, s. 213-220.
3. PUFORD, I.C.: *Ekoanalytická chémia*. Banská Bystrica : FPV UMB, 2001. 89 s.
4. SÝKOROVÁ, M.: *Stanovenie toxických prvkov v prírodných vodách z oblasti Ľubietová*. Diplomová práca, Banská Bystrica : Univerzita Mateja Bela, 2010, 63 s.
5. STN EN ISO 5667-1: 2007 Kvalita vody. Odber vzoriek. Časť 1: Pokyny na návrhy programov odberu vzoriek a techniky odberu vzoriek.
6. STN EN ISO 5667-3: 2005 Kvalita vody. Odber vzoriek. Časť 3: Pokyny na konzerváciu vzoriek vody a manipuláciu s nimi.
7. BOROŠOVÁ, D., NAGYOVÁ, I., MELICOVÁ, Z.: Hodnotenie rizika kontaminácie vôd arzénom a antimónom v banskej oblasti Ľubietová. In : *Chemické listy*. vol. 104, 2010, no. 16, s. 680-686.
8. LINTNEROVÁ, O., MAJERČÍK, R.: Neutralizačný potenciál sulfidického odkaliska Lintich pri Banskej Štiavnici – metodika a predbežné hodnotenie. *Mineralia Slovaca*, vol. 37, 2005, s. 517-528.
9. SOBEK, A.A. et al.: Field and laboratory methods applicable to overburden and minesoils. In : *Environmental Protection Technology EPA 600/2-78-054*, Cincity : OH, 1978, 203 s.
10. www.iontosorb.cz (cit. 23.5.2010).
11. BHATTACHARYYA, K.G., GUPTA, S.S.: Kaolinite, montmorillonite, and their modified derivates as adsorbents for removal of Cu (II) form aqueous solution. *Separation and Purification Technology*, vol. 50, 2006, pp. 388-397.
12. BHATTACHARYYA, K.G., GUPTA, S.S.: Pb (II) uptake by kaolinite and montmorillonite in aqueous medium : influence of acid activation of the clays. *Colloids and surfaces : Psysicochemica an engineering aspect*, vol. 277, 2006, pp. 191-200.

13. ANDRÁŠ, P., LICHÝ, A., KRIŽÁNI, I., RUSKOV, J.: Haldové pole Ľubietová – Podlipa ako zdroj environmentálneho rizika a možnosti využitia īlovej frakcie ako prírodného sorbentu īažkých kovov. *Mineralia Slovaca*, vol. 41, 2009, s. 201-212.
14. Nariadenie vlády Slovenskej republiky č. 269/2010 Z.z., ktorým sa ustanovujú požiadavky na dosiahnutie dobrého stavu vody. Bratislava: Vláda Slovenskej Republiky. 2010. 103 s.
15. Nariadenie vlády Slovenskej republiky č. 496/2010 Z.z. ktorým sa mení a dopĺňa nariadenie vlády Slovenskej republiky č. 354/2006 Z. z., ktorým sa ustanovujú požiadavky na vodu určenú na īudskú spotrebu a kontrolu kvality vody určenej na īudskú spotrebu Bratislava: Vláda Slovenskej Republiky. 2011. 19 s.

## **ĽUBIETOVÁ - STUDY OF COMPOSITION AND SORPTIVE PROPERTIES OF CLAY MINERALS AS NATURAL SORBENTS FOR TOXIC METALS**

**ABSTRACT:** Old mining dumps are potential threat of releasing of toxic metals into the environment and thus the risk of contamination of all its components. Following they are the possible risks to human health and life. It is therefore important to assess the risks on the base of the experimentally measured results. The paper deals with the assessment of the potential risks of toxic metals for populations of Ľubietová, from dump field Ľubietová - Podlipa, located in the immediate vicinity of the village. The paper presents the results of the study of composition and sorption properties of clay minerals from sediments - natural sorbents from dump fields, which form a natural geochemical barrier that prevents contamination of both surface and subsurface water used for irrigation and for drinking. Determination of the potential of acid mine water and free sorption capacity of clay minerals, gives us insight into the behavior of toxic metals in a given locality. Analysis of drainage, surface and subsurface waters of the study area, which was done by the AAS method, confirming that the risk of acid mine water and the mass releasing of toxic metals into the environment is negligible. By studying the free sorption capacity was confirmed that natural sorbents are saturated with copper, which increased concentrations of copper in water, mainly in the immediate vicinity of the dump field.

**KEY WORDS:** damp field Ľubietová - Podlipa; potential of acid mine water; sorption properties of clay minerals; the analysis of natural waters;

# SLEDOVANIE SEZÓNNEJ DYNAMIKY OBSAHU FLAVONOIDOV V BREZE PREVISNUTEJ (*BETULA PENDULA L.*)

Zuzana Trstenská, Marek Skoršepa

Katedra chémie, Fakulta prírodných vied UMB, Banská Bystrica

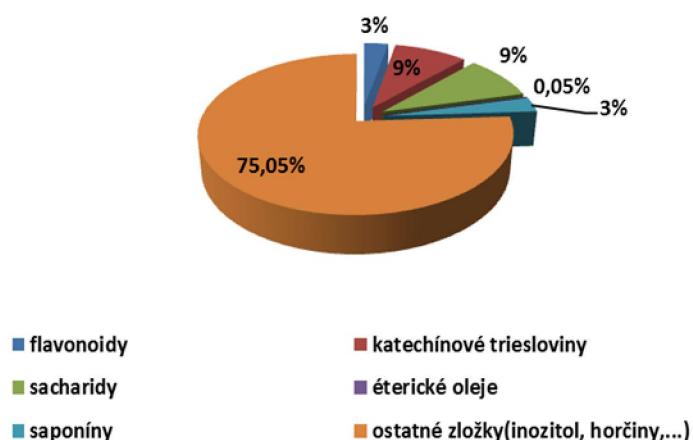
**ABSTRAKT:** V príspevku sa zaobráme sledovaním sezónnych zmien v koncentrácií flavonoidných pigmentov v asimilačných orgánoch brezy previsnutej (*Betula pendula L.*). Spektrofotometricky sme stanovili obsah flavonoidov vo vybraných vzorkách a posúdili sme vplyvy jednotlivých faktorov na skúmaný rastlinný materiál a samotné farbivá. Zámerom príspevku je rozšíriť komplex poznatkov o flavonoidných pigmentoch a prispieť tak k lepšiemu pochopeniu zmien obsahu rastlinných farbív v priebehu vegetačného obdobia.

**KLÚČOVÉ SLOVÁ:** rastlinné pigmenty; flavonoidné pigmenty; flavonoidy; breza previsnutá (*Betula pendula L.*)

## 1 ÚVOD

Flavonoidy tvoria v prírode značne rozšírenú skupinu rastlinných farbív. Ich koncentrácia v rastlinných orgánoch je ovplyvňovaná prirodzenými periodickými cyklami súvisiacimi s rôznymi fázami vegetačného obdobia, ale aj rôznymi inými prírodnými a antropogénnymi faktormi. V priebehu vegetačného obdobia sa ich koncentrácia v listoch, ako najvýznamnejších asimilačných orgánoch rastlín, mení v určitom rozmedzí. Premena flavonoidov závisí od ostatných látok prítomných v bunkách asimilačných orgánov ale aj od prítomnosti, resp. neprítomnosti, externých faktorov.

Medzi najdôležitejšie skupiny flavonoidov sa všeobecne radia flavóny, antokyaníny, flavanoly, no existujú aj zložitejšie farbivá, ktoré vznikajú rôznymi stupňami oxidácie jednotlivých farbív.<sup>1</sup>



Obr. 1 Chemické zloženie listu brezy previsnutej

V listoch brezy previsnutej je v porovnaní s inými rastlinami vyšší celkový obsah flavonoidov. To je dôvod, prečo je na štúdium týchto pigmentov jedným z najvhodnejších materiálov. Chemické zloženie listu brezy previsnutej je však pestré (obr. 1). Okrem flavonoidov, ktoré sú zastúpené v množstve okolo 3 %, obsahuje aj značné množstvo katechínových trieslovín (asi 9 %), sacharidov (9 %), približne 0,05 % éterického oleja a asi 3 % saponínov. V listoch sa tiež nachádzajú živice, inozitol a horčiny.<sup>1,2</sup>

Zámerom práce bolo sledovať zmeny v obsahu flavonoidných pigmentov vo vybraných rastlinných vzorkách brezy previsnutej (*Betula pendula* L.), počas celého vegetačného obdobia.

## 2 METÓDY

### 2.1 Odber vzoriek

Všetky vzorky boli odoberané na území mesta Liptovský Mikuláš. Mesto sa nachádza v nadmorskej výške 577 metrov nad morom. Na analýzu sme použili vzorky z troch rozdielnych stanovišť (obr. 2).

Prvé odberové miesto sa nachádza v areáli predpokladaného zdroja znečistenia (autobusová a železničná stanica), druhé v relatívne čistom prostredí mestského parku a tretie sa vyskytuje v bezprostrednej blízkosti obytných budov.

Vzorky listov sme začali odoberať na začiatku vegetačného obdobia a pokračovali sme pravidelne v perióde dvoch týždňov. S odberom sme začali 21.5.2010 a ukončený bol vtedy, keď už listy stratili zelené sfarbenie, zožltli a opadli (22.10.2010), čo indikovalo postupné ukončovanie vegetačného obdobia.

Jednotlivé vzorky listov boli odoberané ručne do igelitových vreciek, približne vo výške 170 cm od povrchu zeme. Keďže metodika stanovenia flavonodiov vyžadovala použitie suchých vzoriek, listy boli po odbere voľne vysušené do konštantnej hmotnosti.

### 2.2 Vlastné stanovenie

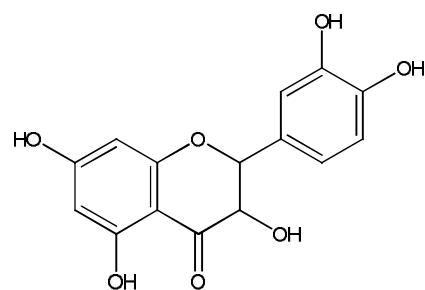
Pred samotným stanovením je potrebné flavonoidy extrahovať zo vzorky suchých (vysušených) listov. Následne sa zistí hodnota absorbancie extraktu pri vlnovej dĺžke 425 nm. Celkový obsah flavonoidov vyjadrieme ako hyperozid, pričom predpokladáme, že jeho špecifická absorbancia je 500. Hyperozid predstavuje glykozid kvercetín, ktorý sa nachádza v listoch brezy.

Na prípravu extraktu odvážime 0,2 g vzorky (suchých listov) a dáme ju do varnej banky. Pridáme 20 cm<sup>3</sup> acetónu, 2 cm<sup>3</sup> koncentrovanéj HCl, 1 cm<sup>3</sup> roztoku urotropínu (metenamínu) a zmes zahrievame pod spätným chladičom 30 minút pri jej teplote varu.

Po ochladení roztok prefiltrujeme cez vatu do odmernej banky objemu 100 cm<sup>3</sup>. Listy spolu s vatou kvantitatívne prenesieme do varnej banky a znova ich zahrievame spolu s 20 cm<sup>3</sup> acetónu ďalších 10 minút. Prefiltrujeme ich cez čistú vatu a oba filtráty spojíme. Tento postup opakujeme, kým to objem odmernej banky dovolí. Súčasne tým zvyšujeme množstvo farbív v extrakte. Pri poslednom filtrovaní acetónom premyjeme filtračný lievik a tým do odmernej banky prenesieme všetky farbivá. Z tohto acetónového extraktu odpipetujeme 20 cm<sup>3</sup>, pridáme 20 cm<sup>3</sup> destilovanéj vody a zmes pretrepávame s 15 cm<sup>3</sup> etylacetátu (etylester kyseliny octovej) a 3-krát s 10 cm<sup>3</sup> etylacetátu. Spojené etylacetátové výtrepky ešte pretrepeme s 50 cm<sup>3</sup> destilovanéj vody, prefiltrujeme cez 2 g bezvodého Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> do odmernej banky objemu 50 cm<sup>3</sup> a objem



Obr. 2 Mapa s vyznačenými odberovými miestami



Obr. 3 Štruktúra kvercetínu

doplníme etylesterom kyseliny octovej. Takto získame tzv. základný roztok.

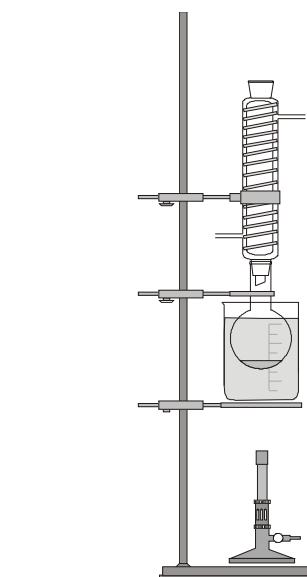
Na prípravu porovnávacieho roztoku zo základného roztoku odpipetujeme  $10 \text{ cm}^3$  do odmernej banky objemu  $25 \text{ cm}^3$ , ktorú potom doplníme pripravenou zmesou metanolu a koncentrovanej kyseliny octovej (95:5).

Podobne pripravíme aj roztok na vlastné stanovenie, k roztoku etylesteru a metanolu s kyselinou octovou však ešte pridáme  $1\text{cm}^3$  roztoku  $\text{AlCl}_3$  ( $w = 2 \%$ ) v zmesi metanolu a kyseliny octovej.

Pripravené roztoky necháme 30 minút postáť a potom pri vlnovej dĺžke  $\lambda = 425 \text{ nm}$  zmeriame absorbanciu skúšaného roztoku oproti porovnávaciemu roztoku.

Množstvo (obsah) flavonoidov v listoch určíme dosadením do vzťahu:

$$x(\%) = \frac{A_{425} \cdot 1,25}{m}$$



Obr. 4 Schéma extrakčnej aparátury<sup>3,4</sup>

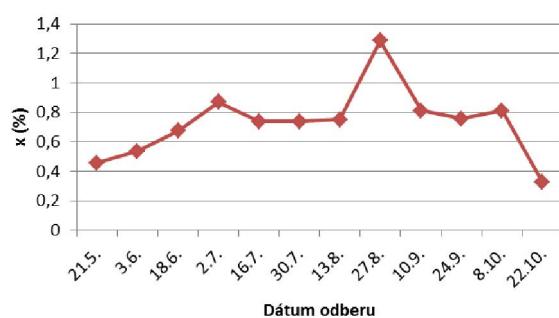
kde  $A_{425}$  je absorbancia pri vlnovej dĺžke  $\lambda = 425 \text{ nm}$  a  $m$  je hmotnosť navážky vzorky (suchých listov brezy) v gramoch.<sup>3,4</sup>

### 3 VÝSLEDKY A DISKUSIA

V rámci našej štúdie sme počas sezónneho sledovania obsahu flavonoidných farbív v listoch brezy previsnutej celkovo spracovali a stanovili obsah flavonoidov v 36 vzorkách z troch rôznych stanovišť.<sup>5</sup>

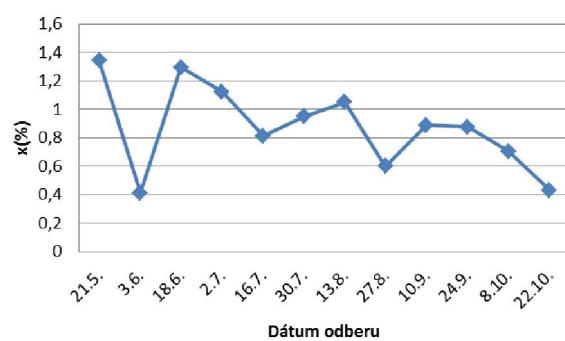
#### 3.1 Sezónny obsah flavonoidných farbív vo vzorkách listov brezy (*Folium betulae L.*)

Na obrázkoch 5 - 8 je znázornený priebeh vývoja obsahu flavonoidných farbív počas sledovaného vegetačného obdobia z rôznych odberových miest a ich vzájomné porovnanie.



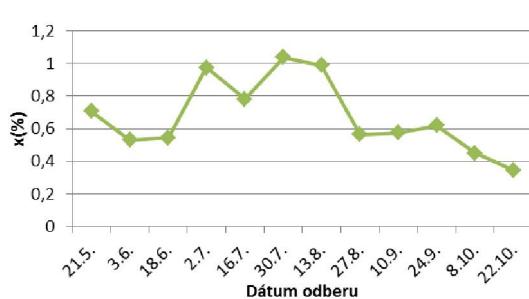
Obr. 5 Sezónny obsah flavonoidov [x(%)]

Odberové miesto č. 1

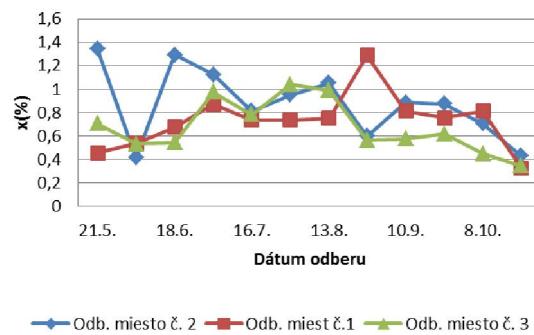


Obr. 6 Sezónny obsah flavonoidov [x(%)]

Odberové miesto č. 2



Obr. 7 Sezónny obsah flavonoidov [x(%)]  
Odberové miesto č. 3



Obr. 8 Sezónny obsah flavonoidov [x(%)]  
Vzájomné porovnanie odberových miest

Obr. 5 zobrazuje výsledky analýzy prvého odberového miesta (železničná a autobusová stanica). Najväčší obsah flavonoidných farbív bol zaznamenaný koncom mesiaca augusta a začiatkom septembra, teda maximálne množstvo flavonoidov korešponduje s vrcholom vegetačného obdobia brezy, keď dozrievajú aj jej plody.

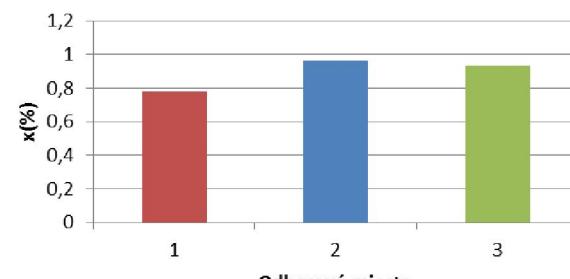
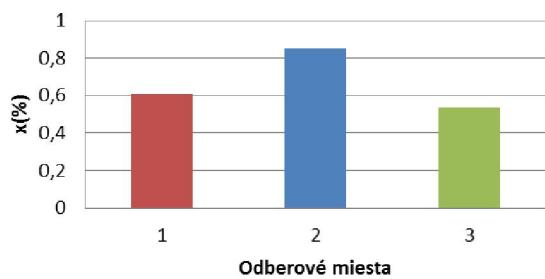
Približne rovnaký priebeh možno sledovať aj na obr. 7, ktorý predstavuje odberové miesto č. 3 (obytná plocha). Rovnako ako v prípade prvého odberového miesta môžeme konštatovať, že počas vrcholu vegetačného obdobia sa vo vzorkách brezových listov vyskytovalo maximálne množstvo flavonoidných farbív.

V prípade odberového miesta 2 (obr. 6, park) sme zaznamenali, že vrchol koncentrácie sledovaných farbív bol dosiahnutý už na začiatku vegetačného obdobia. Postupným dozrievaním plodov a rastom listov dochádzalo v neskorších obdobiach sezóny k čiastočnému poklesu množstva flavonoidných pigmentov.

Na základe vzájomného preloženia všetkých troch kriviek a ich porovnania (obr. 8) konštatujeme, že obsah sledovaných farbív v jednotlivých vzorkách závisí hlavne od doby (dátumu) ich odberu. Vo všetkých troch prípadoch platí, že po dosiahnutí vrcholu vo vegetačnom období (vo vzorke č. 1 a 3 v auguste a vzorke č. 2 v júni) dochádza k poklesu obsahu farbív. Tiež môžeme konštatovať, že množstvo, v akom sa pigment vo vzorke nachádza, závisí aj od odberového miesta, teda od sledovaného stanovišťa (železničná a autobusová stanica, mestský park, bytová zóna). Rozdielne podmienky, v ktorých sa skúmané jedince vyvýhajú (napr. rozdielna miera znečistenia) majú tiež určitý vplyv na obsah farbív vo vzorkách, pretože prítomnosť znečistujúcich látok v ovzduší a v pôde ovplyvňuje nielen morfológické vlastnosti (veľkosť, tvar listov), ale vplyva aj na obsah farbív v listoch.

### 3.2 Porovnanie obsahu flavonoidných pigmentov v závislosti od dátumu odberu

Vzhľadom na skutočnosť, že vzorky boli odoberané v štrnásťdňových intervaloch (teda 2 odbery v kalendárnom mesiaci), uvádzame tiež aj porovnanie priemerných zistených hodnôt koncentrácie flavonoidných pigmentov v rámci jednotlivých kalendárnych mesiacov.

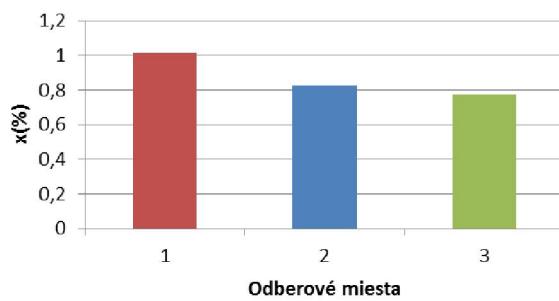


Obr. 9 Priemerný obsah flavonoidov [x(%)] vo vzorkách z jednotlivých odberových miest v mesiaci jún

V mesiaci jún (obr. 9) sme zistili, že priemerný obsah farbív pre odberové miesto č. 2, ktoré sa nachádzalo v priestore mestského parku, dosahuje vyššie hodnoty v porovnaní s odberovými miestami č. 1 a 3. Táto skutočnosť môže byť spôsobená tým, že v čase odberu vzoriek bolo vegetačné obdobie už v pokročilom štádiu, alebo tiež, že koncentrácia znečistenín v ovzduší nemala až taký vplyv na obsah farbív v listoch ako vo vzorkách z ostatných dvoch odberových miest.

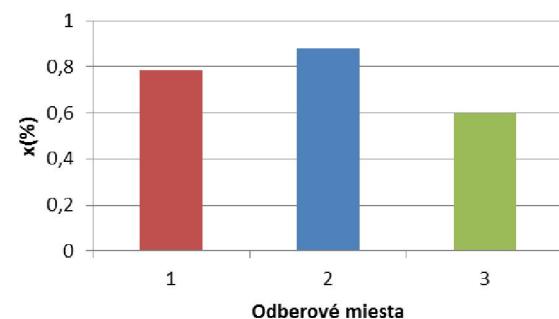
V mesiaci júl (obr. 10) sledujeme postupné vyrovnávanie priemerného obsahu sledovaných pigmentov na všetkých troch stanovištiach, pričom všetky hodnoty sú mierne vyššie v porovnaní s predchádzajúcim mesiacom, čo súvisí s faktom, že sa postupne blížime k vrcholu vegetačného obdobia.

Mesiac august všeobecne pokladáme v prípade brezy za vrchol vegetačného obdobia a z tohto dôvodu predpokladáme, že v tomto čase sa bude vo vzorkách nachádzať maximálne množstvo pigmentov. Táto skutočnosť sa však potvrdila len v prípade odberového miesta č. 1. V ostatných vzorkách sledujeme v tomto mesiaci mierny pokles v priemernej koncentrácií flavonoidov (obr. 11).



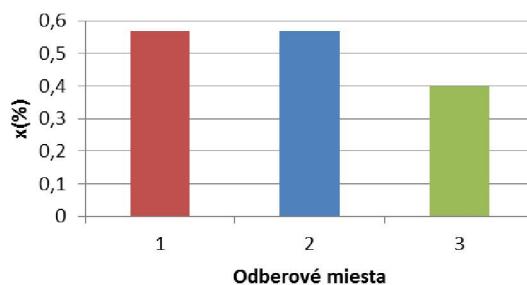
Obr. 11 Priemerný obsah flavonoidov [x(%)] vo vzorkách z jednotlivých odberových miest v mesiaci august

Obr. 10 Priemerný obsah flavonoidov [x(%)] vo vzorkách z jednotlivých odberových miest v mesiaci júl

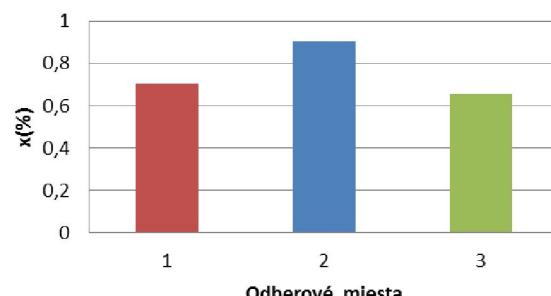


Obr. 12 Priemerný obsah flavonoidov [x(%)] vo vzorkách z jednotlivých odberových miest v mesiaci september

September je mesiac, v ktorom sa oficiálne začína jeseň. Toto obdobie má teda výrazný vplyv na vývoj listov. Dochádza k úbytku slnečného žiarenia a k následným viditeľným diferenciám na listoch, no prejavujú sa aj vnútorné zmeny. Ako vidieť z grafu na obr. 12, v porovnaní s predchádzajúcim mesiacom pozorujeme pokles v obsahu farbív vo vzorkách z odberových miest č. 1 a 3.



Obr. 13 Priemerný obsah flavonoidov [x(%)] vo vzorkách z jednotlivých odberových miest v mesiaci október



Obr. 14 Priemerný obsah flavonoidov [x(%)] vo vzorkách z jednotlivých odberových miest za celé vegetačné obdobie

Mesiac október predstavuje koniec vegetačného obdobia brez previsnutej, a preto sme ďalej nepokračovali v odbere listov. Rastlinný materiál postupne menil nielen zafarbenie súvisiace s degradáciou chlorofylov, ale zaznamenali sme aj podstatné zníženie obsahu flavonoidných pigmentov (obr. 13) približne na úroveň, ktorú sme zistili na začiatku vegetačného obdobia. Biosyntéza flavonoidov prebieha predovšetkým v listoch. Ked'že množstvo fixovaného uhlíka závisí aj od veľkosti povrchu listu, môžeme tvrdiť, že na obsah flavonoidov rovnako ako znečistenie alebo klimatické faktory, vplýva aj veľkosť samotného listu. Čím je list väčší, tým vyššiu biosyntetickú aktivitu vykazuje a vzniká viac flavonoidov (aj iných pigmentov). Preto na začiatku vegetačného obdobia, keď listy len rastú, nachádzame v nich menšie množstvo pigmentov.

Obr. 14 zobrazuje priemerný obsah farbív vo vzorkách z jednotlivých odberových miest za celé vegetačné obdobie. Najvyšší obsah pigmentov bol zistený v listoch odoberaných zo stanovišťa 2 (mestský park), teda miesto s relatívne čistým životným prostredím. Výrazne nižšie priemerné hodnoty obsahu flavonoidov boli zaznamenané na ostatných dvoch odberových miestach (železničná stanica a obytná štvrt). Jedným z dôvodov týchto rozdielov môže byť vyššia úroveň znečistenia prostredia, v ktorom sa vzorky odoberali. Predpokladáme, že uvedené znečistenie bolo spôsobené hlavne prítomnosťou plynných znečistujúcich látok z dopravy.

Na základe získaných výsledkov a ich porovnania môžeme teda povedať, že na obsah flavonoidov výrazne vplýva aj prostredie, v ktorom sa rastliny nachádzajú. Prítomnosť znečistenia, klimatické pomery a samotné vegetačné obdobie má teda výrazný vplyv na vývoj obsahu flavonoidov v asimilačných orgánoch rastlín.

#### 4 ZÁVER

Vývoj akýchkoľvek rastlinných pigmentov prítomných v asimilačných orgánoch rastlín v priebehu vegetačného obdobia vykazuje určité spoločné charakteristické črty. Ked'že sme sa v práci venovali len sledovaniu obsahu flavonoidov, porovnáme základné charakteristiky sezónnej dynamiky ich vývoja s vývojom asimilačných pigmentov (chlorofylov a karotenoidov) z výskumov iných autorov týkajúcich sa brez previsnutej.<sup>6</sup>

Najvýznamnejšími asimilačnými pigmentami sú chlorofyly. Ich obsah v rastlinných bunkách je veľmi úzko spätý s obsahom karotenoidov, ktoré fungujú ako tzv. pomocné fotosyntetické pigmenty. Ak v priebehu počiatočných fáz vegetačného obdobia dochádza k postupnému zvyšovaniu intenzity fotosyntézy, automaticky sa to prejavuje na zvýšení koncentrácie chlorofylov a tiež karotenoidov. Najvyššia koncentrácia týchto pigmentov sa zaznamenáva vo vrcholnom období vegetačnej sezóny, teda približne v mesiacoch júl a august. Po dosiahnutí koncentračného maxima dochádza k postupnému ubúdaniu fotosyntetických pigmentov, čo samozrejme vedie k zníženiu intenzity fotosyntézy, ako javu, ktorý predchádza obdobiu vegetačného pokoja.<sup>6</sup> Flavonoidy patria, rovnako ako karotenoidy, medzi pomocné fotosyntetické pigmenty. Nemajú však až takú významnú úlohu ako karotenoidy. Napriek tomu si môžeme všimnúť, že sezónny priebeh vývoja týchto pigmentov vykazuje rovnaké črty ako u spomínaných významnejších fotosyntetických pigmentov, teda nárast ich koncentrácie v úvodných fázach vegetačného obdobia až po dosiahnutie maxima, a potom pozvoľný pokles ich koncentrácie. To, že rozdiely medzi minimálnymi hodnotami (na začiatku a konci vegetačného obdobia) a maximom (vo vrchole vegetačného obdobia) v prípade flavonoidov nie sú až také markantné ako u chlorofylov a karotenoidov naznačuje, že flavonoidné pigmenty plnia v asimilačných orgánoch aj iné úlohy, nielen tie, ktoré súvisia s fotosyntézou.

## LITERATÚRA

1. PETERSON, J., DWYER, J.: Flavonoids: Dietary Occurrence and Biochemical Activity. In: *Nutrition Research /a/, vol. 18, 1998, no. 12, pp. 1995 - 2018.*
2. TOMKO, J. et al.: *Farmakognózia - Učebnica pre farmaceutické fakulty*. 2. Vyd. Martin: Osveta, 1999. 423 s. ISBN 80-8063-014-3
3. MAJCHRÁKOVÁ, K.: *Laboratórne metódy izolácie a stanovenia rastlinných pigmentov*. Banská Bystrica: Fakulta prírodných vied UMB, 2007. 104 s. [Diplomová práca].
4. SKORŠEPA, M., VACULČÍKOVÁ, D., CEJPEK, K.: *Biochemické experimentálne metódy*. 1. vyd. Banská Bystrica : FPV UMB, 2008, 203 s. ISBN 978-80-8083-570-5.
5. TRSTENSKÁ, Z.: *Izolácia a stanovenie flavonoidov v ich prírodných zdrojoch*. Banská Bystrica: Fakulta prírodných vied UMB, 2011. 61 s. [Diplomová práca].
6. KEĽO, J.: *Sledovanie sezónnej dynamiky obsahu fotosyntetických pigmentov v asimilačných orgánoch vybraných druhov rastlín*. Banská Bystrica: Fakulta prírodných vied UMB, 2007. 71 s. [Diplomová práca].

## ISOLATION A DETERMINATION OF FLAVONOIDS IN THEIR NATURAL SOURCES

**ABSTRACT:** The paper deals with the monitoring of seasonal changes in concentration of flavonoid pigments in assimilatory organs of white birch (*Betula pendula* L.). The content of flavonoids was determined spectrophotometrically and an influence of individual factors on examined plant material and individual pigments was evaluated. The aim of the research is to increase a complex knowledge of important flavonoid pigments and contribute in understanding the changes of plant pigment content during the vegetation period.

**KEY WORDS:** plant pigments; flavonoid pigments, flavonoids; white birch (*Betula pendula* L.)

# POROVNANIE OBSAHU FOTOSYNTETICKÝCH PIGMENTOV V ROZLIČNÝCH PLETIVÁCH VYBRANÝCH DRUHOV RASTLÍN

Katarína Gažová, Marek Skoršepa

Katedra chémie, Fakulta prírodných vied UMB, Banská Bystrica

**ABSTRAKT:** V príspevku sa zaobráme porovnaním obsahu fotosyntetických pigmentov v rozličných orgánoch vybraných druhov rastlín. Analyzovali sme obsah chlorofylov a karotenoidov v rozličných orgánoch a pletivách (koreň, stonka, list, kvet, borka, lyko, plod) nasledovných druhov rastlín: tulipán záhradný (*Tulipa gesneriana*), narcis žltý (*Narcissus pseudonarcissus*), hyacint východný (*Hyacinthus orientalis*), vratič obyčajný (*Tanacetum vulgare L.*), vŕba krehká (*Salix fragilis L.*), buk lesný (*Fagus silvatica L.*), čerešňa vtácia (*Cerasus avium*), javor polný (*Acer campestre L.*), breza biela (*Betula pendula Ehrh.*), jarabina vtácia (*Sorbus aucuparia L.*), jabloň domáca (*Malus domestica*), smrek obyčajný (*Picea abies Karst. L.*), jedľa biela (*Abies alba Mill.*), smrekovec opadavý (*Larix decidua Mill.*), borovica lesná (*Pinus sylvestris*) a tis obyčajný (*Taxus baccata L.*). Fotosyntetické pigmenty boli stanovené spektrofotometricky. Zámerom príspevku je prispieť k vytvoreniu komplexu poznatkov o fotosynteticky významných pigmentoch, ako látok s istou chemickou štruktúrou, určitými fyzikálno-chemickými vlastnosťami a špecifickými funkciami.

**KRÚČOVÉ SLOVÁ:** asimilačné pigmenty; rastlinné pletivá; fotosyntetické pigmenty; chlorofyly; karotenoidy

## 1 ÚVOD

Rastlinné pigmenty sú dôležitou funkčnou súčasťou rastlinných pletív. Z pohľadu výživy samotných rastlín, a sekundárne aj heterotrofných organizmov, majú najväčší význam predovšetkým fotosyntetické pigmenty. Tieto pigmenty majú špecifickú lokalizáciu, nachádzajú sa v rôznych rastlinných orgánoch a pletivách, a to nielen v listoch, ale aj v kvetoch, stonkách, plodoch, borke, lyku a koreňoch.

Cieľom práce bolo pozorovať obsah fotosyntetických pigmentov v rozličných častiach vybraných druhov rastlín. Odber vzoriek sme vykonávali v rôznych fytocenózach (les, lúka, pole, záhrada, rieka) v lokalite obce Radoľa (tab. 1), ktorá leží v južnej časti okresu Kysucké Nové Mesto, na ľavom brehu rieky Kysuca, 9 km severne od Žiliny. Obec sa nachádza v údolí Vadičovskej doliny v nadmorskej výške 360 m.n.m (v strede obce). Odbery z lesného typu sme vykonali v zmiešanom lese v lokalite Veľké Ostré (550 m.n.m.) a Veľké Vreteno (821 m.n.m.), ktoré spadajú do oblasti Kysuckej vrchoviny. Odbery z riečneho typu sú z brehu Vadičovského potoka (345 m.n.m.). Vzorky niektorých rastlín (breza biela, smrekovec opadavý) boli odobraté v blízkosti cestnej komunikácie.

Tab. 1  
Charakteristika skúmanej lokality

lokalita	obec Radoľa
zemepisná dĺžka	18°47'
zemepisná šírka	49°17'
nadmorská výška	345 m.n.m – 821 m.n.m.
geologický podklad	flyšové pásmo: pieskovce, ilovce
pôdne pomery	kambizeme
priemerný ročný zrážkový úhrn	779 mm

Na výskum boli zvolené 4 druhy bylín (tab. 2): tulipán záhradný (*Tulipa gesneriana*), narcis žltý (*Narcissus pseudonarcissus*), hyacint východný (*Hyacinthus orientalis*), vratič obyčajný (*Tanacetum vulgare L.*); 8 druhov listnatých drevín (tab. 3): vŕba krehká (*Salix fragilis L.*), buk lesný (*Fagus silvatica L.*), čerešňa vtácia (*Cerasus avium*), javor polný (*Acer campestre L.*), breza biela (*Betula pendula Ehrh.*), jarabina vtácia (*Sorbus aucuparia L.*),

jabloň domáca (*Malus domestica*), a 5 druhov ihličnatých drevín (Tab. 4): smrek obyčajný (*Picea abies* Karst. L.), jedľa biela (*Abies alba* Mill.), borovica lesná (*Pinus sylvestris* L.), smrekovec opadavý (*Larix decidua* Mill.), tis obyčajný (*Taxus baccata* L.).

Tab. 2  
Skúmané druhy bylín a ich charakteristiky

Dátum odberu	Názov rastliny	Analyzovaná časť	Lokalita	Osvetlenie
12.04.2009	Tulipán záhradný	koreň, stonka, list, kvet	záhrada	slnko
20.04.2009	Narcis žltý	koreň, stonka, list, kvet	záhrada	slnko
20.04.2009	Hyacint východný	koreň, stonka, list, kvet	záhrada	slnko
23.08.2009	Vratič obyčajný	koreň, stonka, list, kvet	lúka	slnko

Tab. 3  
Skúmané druhy listnatých drevín a ich charakteristiky

Dátum odberu	Názov rastliny	Analyzovaná časť	Lokalita	Osvetlenie
29.06.2009	Vŕba krehká	list, borka, lyko	Vadičovský potok	slnko
29.06.2009	Buk lesný	list, borka, lyko	zmieš. les Veľké Ostré	slnko
07.07.2009	Breza biela	list, borka, lyko	cestná komunikácia	tieň
01.08.2009	Čerešňa vtáčia	list, borka, lyko	Vadičovský potok	slnko
23.08.2009	Javor poľný	list, borka, borka, lyko	pole	slnko
01.10.2009	Jarabina vtáčia	list, borka, lyko	Vadičkovský potok	slnko
04.10.2009	Jabloň domáca	list, borka, lyko	záhrada	slnko

Tab. 4  
Skúmané druhy ihličnatých drevín a ich charakteristiky

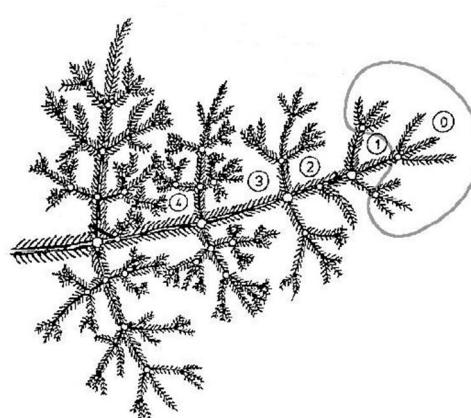
Dátum odberu	Názov rastliny	Analyzovaná časť	Lokalita	Osvetlenie
21.06.2009	Smrek obyčajný	ihlice, borka, lyko	zmieš. les Veľké Ostré	tieň
27.06.2009	Jedľa biela	ihlice, borka, lyko	zmieš. les Veľké Ostré	slnko
07.07.2009	Borovica lesná	ihlice, borka, lyko	zmieš. les Veľké Vreteno	tieň
02.08.2009	Tis obyčajný	ihlice, borka, lyko	záhrada	slnko
16.08.2009	Smrekovec opadavý	ihlice, borka, lyko	cestná komunikácia	slnko

## 2 METÓDY

### 2.1 Odber vzoriek

Odberu vzoriek sme venovali mimoriadnu pozornosť, pretože variabilita fotosyntetických pigmentov je veľká nielen vzhľadom na stanovište rastliny, ale obsah pigmentov môže byť odlišný aj v jednotlivých rastlinách. Na variabilitu materiálu najviac pôsobia už aj malé rozdiely v intenzite osvetlenia. V rastlinách rastúcich na malej ploche môže byť obsah pigmentov v strede porastu odlišný od obsahu na jeho okrajoch.

Začiatok odberu vzoriek sme stanovili na obdobie apríla. Odbery sme uskutočňovali počas celého vegetačného obdobia, od 12. apríla 2009 do 4. októbra 2009. Odoberali sme rozličné časti rastlín rôznych druhov bylín, listnatých a ihličnatých drevín (listy, ihlice, stonka, kvety, borka, lyko, koreň). U ihličnatých drevín sme odoberali rôzne ročníky ihlíc - 0., 1., 2., 3. (obr. 1). Ihlice vzoriek nultého ročníka smrekovca opadavého sme odoberali z krátkych vetvičiek predchádzajúceho roka, čo je v súlade s publikovanou metodikou<sup>1</sup>.



Obr. 1 Výber ihličia<sup>1</sup>

## 2.2 Vlastné stanovenie

Vlastné stanovenie fotosyntetických pigmentov bolo uskutočnené štandardnou a na tento účel často používanou metodikou podľa Lichtenthalera.<sup>2</sup> 0,2 g rastlinného materiálu (list, ihlice, borka, lyko, kvet, plod, koreň) rozotrieme v trecej miske a dokonale zhomogenizujeme spolu s 20 cm<sup>3</sup> 80 % acetónu, malým množstvom kremičitého piesku a MgCO<sub>3</sub> (zamedzuje tvorbe produktu degradácie chlorofylu - feofytinu). Po prefiltrovaní extraktu pigmentov spektrofotometricky odmeriame absorbanciu číreho acetónového extraktu oproti extrahovadlu pri vlnových dĺžkach 470,0; 646,8 a 663,2 nm.

Koncentráciu pigmentov v extrakte v mg·dm<sup>-3</sup> vypočítame podľa Lichtenthalerových vzťahov (tab. 5)<sup>2,3</sup> a získanú hodnotu prepočítame na suchú hmotu vzorky (mg·g<sup>-1</sup> s. hm.).

Tab. 5

Vzťahy na výpočet obsahu fotosyntetických pigmentov v mg·dm<sup>-3</sup> pre acetón ( $\varphi = 80\%$ )<sup>2,3</sup>

chlorofyl a	$c_a = 12,25 \cdot A_{663,2} - 2,79 \cdot A_{646,8}$
chlorofyl b	$c_b = 21,50 \cdot A_{646,8} - 5,10 \cdot A_{663,2}$
celkový obsah chlorofylu	$c_{a+b} = 7,15 \cdot A_{663,2} + 18,71 \cdot A_{646,8}$
celkový obsah karotenoidov	$c_{x+c} = (1000 \cdot A_{470} - 1,82 \cdot c_a - 85,02 \cdot c_b) / 198$

Tento postup bol zopakovaný trikrát pre každú časť rastliny (koreň, stonka, list, ihlice, kvet, plod). Meranie bolo realizované prístrojom SP-880 Visible Spectrophotometer (Metertech Inc.).

## 3 VÝSLEDKY A DISKUSIA

V priebehu vegetačného obdobia 2009 sme v rozličných orgánoch vybraných druhov bylín, listnatých drevín a ihličnatých drevín stanovovali koncentráciu chlorofylu a karotenoidov. Sledované boli nasledovné parametre: obsah *chlorofylu a*, obsah *chlorofylu b*, celkový obsah *chlorofylu a* a *b* (*a+b*), pomer *chlorofylu a* ku *chlorofylu b* (*a/b*), celkový obsah *karotenoidov* (*x+c*) a tiež pomer celkového obsahu *chlorofylu* k celkovému obsahu *karotenoidov* (*a+b/x+c*). Obsah sledovaných farbív je prepočítaný na suchú hmotu vzorky [mg·g<sup>-1</sup> s. hm]. Spolu bolo spracovaných 201 vzoriek<sup>6</sup>.

### 3.1 Obsah fotosyntetických pigmentov vo vzorkách sledovaných bylín

V sledovaných vzorkách bylín sme porovnávali koncentráciu chlorofylu a karotenoidov v rôznych orgánoch – koreň, stonka, list, kvet. Pri každej zo sledovaných bylín uvádzame osobitne len grafy obsahu *chlorofylu a* a *chlorofylu b* v rôznych častiach rastliny (obr. 2 – 9). Ostatné sledované parametre uvádzame formou porovnania v rámci celej skupiny sledovaných bylín (obr. 10 – 13).

Na zafarbení kvetov sa podielajú najmä tri veľké skupiny pigmentov - antokyány, karotenoidy a betalaíny. Karotenoidy podmienjujú žlté až červené zafarbenie, preto môžeme pozorovať zvýšený obsah karotenoidov v kvetoch skúmaných bylín. Biela farba kvetov (hyacint východný) nie je spôsobená farbivom, ale prítomnosťou vzduchu v intracelulárnych priestoroch.

Na obr. 2, 3 a 10 - 13 sú graficky znázornené sledované parametre týkajúce sa obsahu asimilačných pigmentov v rozličných častiach (koreň, stonka, list, kvet) tulipánu záhradného (*Tulipa gesneriana*). Z výsledkov na obr. 2 a 3 usudzujeme, že koncentrácia *chlorofylu a* a koncentrácia *chlorofylu b* je najvyššia v listoch a stonke tulipánu záhradného, najnižšia v korení. Značné množstvo chlorofylu môžeme pozorovať aj vo vyvýhajúcich sa kvetoch tulipánu. Obsah *chlorofylu a* v porovnaní s *chlorofylom b* je vyšší.

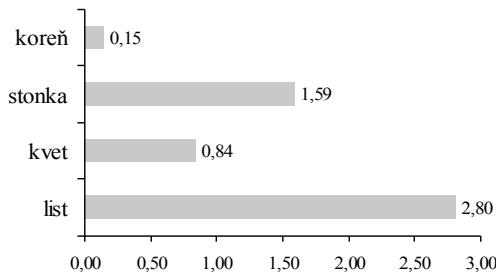
Na obr. 11 je znázornená koncentrácia karotenoidov, najvyšší obsah karotenoidov môžeme pozorovať v červených kvetoch tulipánu ( $1,14 \text{ mg.g}^{-1}$  s. hm.), najnižší v koreni ( $0,10 \text{ mg.g}^{-1}$  s. hm.).

Hodnota pomeru *chlorofyllov a/b*, 2,47 (obr. 12) v listoch svedčí o tom, že tulipán záhradný nie je pod vplyvom stresových faktorov.

Výsledky stanovenia koncentrácie fotosynteticky významných pigmentov v rôznych orgánoch narcisu žltého (*Narcissus pseudonarcissus*, obr. 4, 5 a 10 -13) a hyacintu východného (*Hyacinthus orientalis*, obr. 6, 7 a 10 - 13) sú podobné s výsledkami zistenými analýzou pletív tulipánu záhradného. Zaujímavý je výsledok stanovenia koncentrácie *karotenoidov* ( $0,03 \text{ mg.g}^{-1}$  s. hm.) v bielom kvete hyacintu (obr. 11), kde nízka hodnota koncentrácie karotenoidov potvrdzuje, že biely kvet neobsahuje takmer žiadne farbivá.

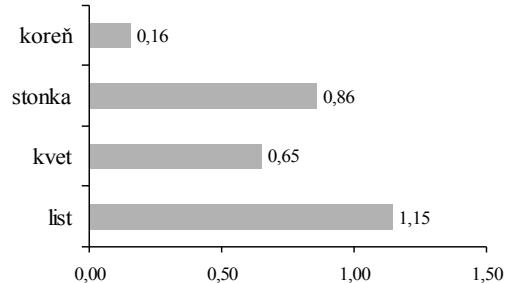
Výsledky koncentrácií asimilačných pigmentov v rôznych častiach vratiča obyčajného (*Tanacetum vulgare L.*) sú znázornené na obr. 8, 9 a 10 - 13. Na obr. 8 a 9 môžeme pozorovať, že najvyššia koncentrácia *chlorofylu a* a *chlorofylu b* je v asimilačných orgánoch-listoch, najnižšia v koreni. Obsah *chlorofylu a* v porovnaní s *chlorofylom b* je vyšší. Pri odberu sme pozorovali veľmi silno sfarbené listy vratiča obyčajného, o čom svedčí aj vysoká koncentrácia celkového obsahu *chlorofyllov a+b* ( $6,19 \text{ mg.g}^{-1}$  s. hm.), ktorá je zobrazená na obr. 10.

Podľa obr. 11 usudzujeme, že najvyššia koncentrácia karotenoidov je v žltých kvetoch vratiča obyčajného ( $1,49 \text{ mg.g}^{-1}$  s. hm.), najnižšia v koreni ( $0,10 \text{ mg.g}^{-1}$  s. hm.). Podľa pomeru *chlorofyllov a/b* (2,53, obr. 12) v listoch môžeme usúdiť, že vratič obyčajný nie je pod vplyvom stresových faktorov.



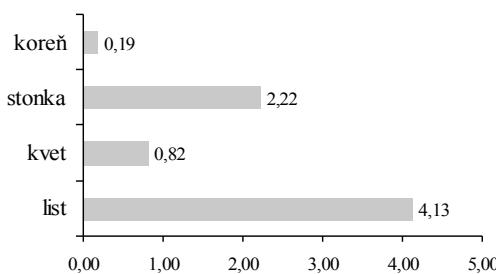
Obr. 2 Tulipán záhradný

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



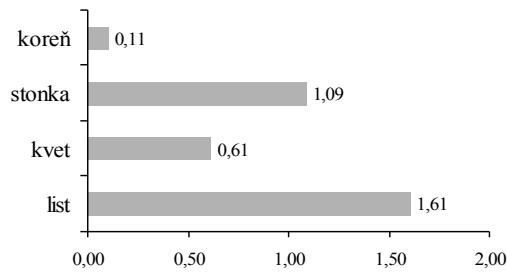
Obr. 3 Tulipán záhradný

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



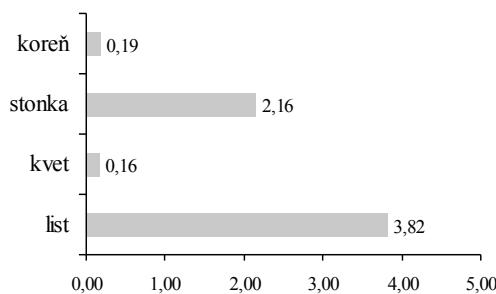
Obr. 4 Narcis žltý

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



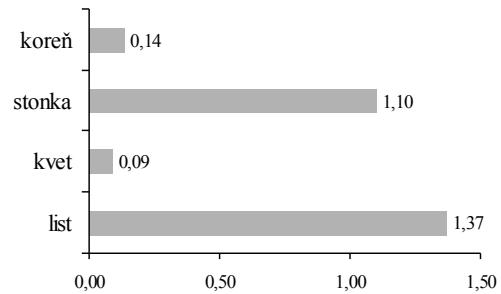
Obr. 5 Narcis žltý

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



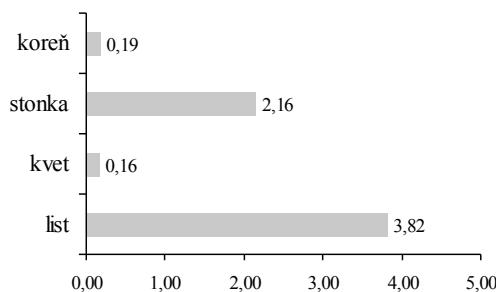
Obr. 6 Hyacint východný

Obsah chlorofylu a [mg.g⁻¹ s. hm.]



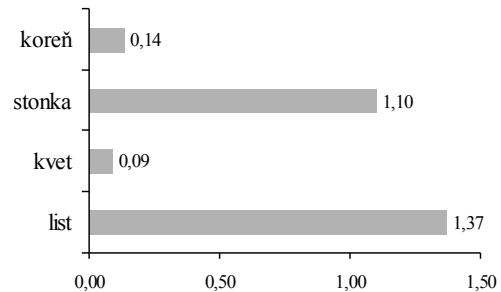
Obr. 7 Hyacint východný

Obsah chlorofylu b [mg.g⁻¹ s. hm.]



Obr. 8 Vratič obyčajný

Obsah chlorofylu a [mg.g⁻¹ s. hm.]

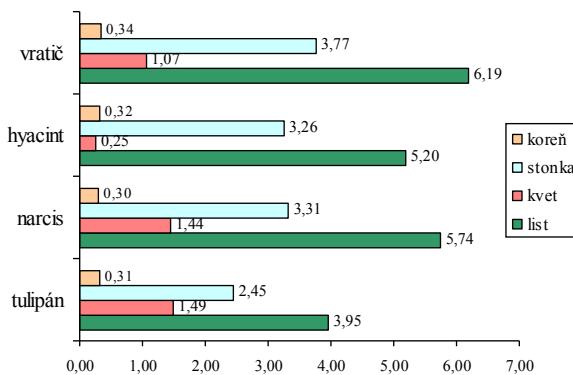
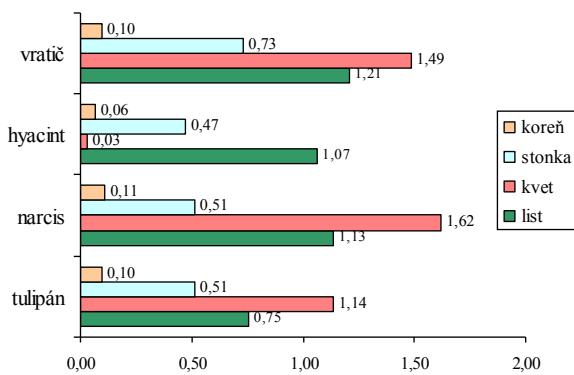


Obr. 9 Vratič obyčajný

Obsah chlorofylu b [mg.g⁻¹ s. hm.]

Na obr. 10 je graficky znázornené porovnanie celkového obsahu chlorofylor *a+b* v rozličných orgánoch (list, kvet, stonka, koreň) všetkých sledovaných druhov bylín. Koncentrácia celkového obsahu chlorofylor *a+b* závisí od druhu rastliny, jej časti, obdobia odberu (tab. 2), od intenzity svetla a tepla.

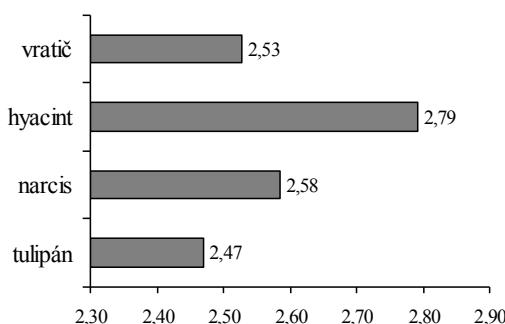
Na obr. 11 je uvedené porovnanie koncentrácie celkového obsahu karotenoidov *x+c* v rozličných orgánoch (list, kvet, stonka, koreň) sledovaných druhov bylín. Najvyššia koncentrácia karotenoidov bola zaznamenaná v kvetoch bylín, s výnimkou hyacintu bieleho (z dôvodov uvedených vyššie).

Obr. 10 Porovnanie celkového obsahu chlorofylu *a+b* všetkých druhov bylín [mg.g⁻¹ s. hm.]Obr. 11 Porovnanie celkového obsahu karotenoidov *x+c* všetkých druhov bylín [mg.g⁻¹ s. hm.]

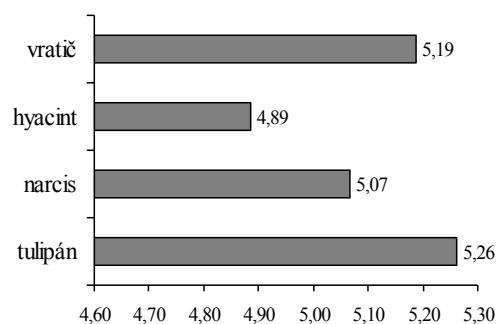
Porovnanie hodnôt pomoru chlorofylor *a/b* a hodnôt pomoru celkového obsahu chlorofylor ku celkovému obsahu karotenoidov *a+b/x+c* v listoch vybraných druhov bylín je

graficky znázornené na obr. 12 a 13. Z výsledkov vyplýva, že zistené hodnoty sa len minimálne odlišujú od ideálnych hodnôt (ideálna hodnota pre pomer *chlorofylov a/b* v listoch je 3, ideálna hodnota pre pomer  $a+b/x+c$  v listoch je 5), a preto je možné konštatovať, že sledované bylinky nie sú pod vplyvom stresových faktorov.

Pomer *chlorofylov a/b* v koreni, stonke a kvete je veľmi variabilný a neustále sa mení. V týchto orgánoch je podstatne menej *chlorofylov* ako v listoch. Vyplýva to z veľmi dôležitej (fotosyntetizujúcej) funkcie listov, ako primárnych orgánov fotosyntézy.



Obr. 12 Porovnanie pomeru *chlorofylov a/b* v listoch všetkých druhov bylín



Obr. 13 Porovnanie pomeru celkového obsahu *chlorofylov* k celkovému obsahu *karotenoidov* ( $a+b/x+c$ ) v listoch všetkých druhov bylín

### 3.2 Obsah fotosyntetických pigmentov vo vzorkách sledovaných listnatých drevín

V sledovaných vzorkách listnatých drevín sme porovnávali koncentráciu *chlorofylov* a *karotenoidov* v týchto orgánoch – listy, plody, lyko, borka. Pri každej zo sledovaných listnatých drevín uvádzame (podobne ako v predchádzajúcim prípade u vzoriek bylín) osobitne len grafy obsahu *chlorofylu a* a *chlorofylu b* v rôznych častiach rastliny (obr. 14 – 27). Ostatné sledované parametre uvádzame formou porovnania v rámci celej skupiny sledovaných listnatých drevín (obr. 28 – 31).

U listnatých drevín môžeme pozorovať prirodzenú sezónnu zmenu koncentrácie asimilačných pigmentov a rozdielnosť medzi listami slneného a tieneného typu. V jarnom a jesennom období je viditeľný rozdiel medzi obsahom *chlorofylu a* a *chlorofylu b*. Na jar je koncentrácia *chlorofylu a* vyšia ako koncentrácia *chlorofylu b*. V jesennom období je koncentrácia *chlorofylu a* naopak nižšia v porovnaní s koncentráciou *chlorofylu b*. Tento jav spôsobuje skutočnosť, že kým staré neaktívne molekuly *chlorofylu a* už zanikajú, aktívne molekuly *chlorofylu a*, z ktorých vzniká *chlorofyl b*, sú v listoch ešte stále prítomné.

V jesennej časti vegetačného obdobia dochádza k značnému poklesu obsahu *chlorofylu*. Tento vzostup súvisí so zvýšenou aktivitou drevín spojenou s nahromadením zásobných látok pre zimné obdobie. Minimálne koncentrácie súvisia s degradáciou *chlorofylu* a s fyziologickými zmenami tesne pred opadnutím asimilačných orgánov.

Pomer *chlorofylov a/b* v zdravých asimilačných orgánoch drevín dosahuje hodnotu okolo 3, pri narušenom fyziologickom stave asimilačných orgánov sa výrazne mení. Podľa Lichtenthalera (1987) v zdravých asimilačných orgánoch drevín sa pomer celkového obsahu *chlorofylov* ku celkovému obsahu *karotenoidom* ( $a+b/x+c$ ) pohybuje v rozmedzí 5 - 8, pri zhoršenom fyziologickom stave hodnota pomeru klesá.<sup>2</sup>

Na obr. 14, 15 a 28 - 31 je znázornené porovnanie koncentrácie asimilačných pigmentov v rôznych častiach (list, lyko, borka) vŕby krehkej (*Salix fragilis L.*). Z výsledkov na obr. 14 a 15 usudzujeme, že najvyššia koncentrácia *chlorofylu a* a *chlorofylu b* je v asimilačných orgánoch – listoch, najnižšia v lyku. Vzorky z vŕby krehkej sme odobrali v jarnom

vegetačnom období, môžeme teda pozorovať vyšší obsah *chlorofylu a* v porovnaní s *chlorofylom b*.

Z obr. 29 vyplýva, že najvyššia koncentrácia celkového obsahu *karotenoidov x+c* u vrby krehkej je v listoch, najnižšia v lyku. Hodnota pomeru *chlorofylov a/b* v listoch (2,86, obr. 30) svedčí o tom, že vrba krehká nie je pod vplyvom stresových faktorov.

Výsledky stanovenia koncentrácie asimilačných pigmentov v rôznych častiach buka lesného (*Fagus sylvatica L.*) a čerešne vtáčej (*Cerasus avium*) sú podobné s výsledkami analýz vrby krehkej. Zistené koncentrácie pigmentov u buka lesného sú zobrazené na obr. 16, 17 a 28 – 31, u čerešne vtáčej na obr. 18, 19 a 28 – 31. Vzorky buka lesného a čerešne vtáčej sme odoberali tiež v jarnom období. U buka lesného môžeme pozorovať vysokú koncentráciu *chlorofylu a* a *chlorofylu b* v listoch tieneného typu. Ak je v tienených listoch viac chlorofylu, zodpovedá to faktu, že, ak listy majú k dispozícii menej svetla, snažia sa ho zachytiť a využiť v čo najväčšej miere, a preto majú vyšší obsah chlorofylu.

Borka čerešne vtáčej je červenohnedá, obsahuje viac karotenoidov ako lyko (borka - 0,17 mg.g<sup>-1</sup> s. hm., lyko - 0,11 mg.g<sup>-1</sup> s. hm.).

Pri odbere vzoriek z brezy bielej (*Betula pendula Ehrh.*) sme pozorovali farebné zmeny – tzv. diskoloráciu listov. Na listoch boli viditeľné striedajúce sa svetlozelené a tmavozelené plochy. Pravdepodobnou príčinou mozaikovitosti listov môže byť infekcia, napadnutie vírusmi alebo škodcami.<sup>4</sup>

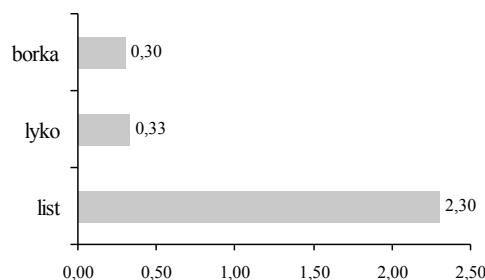
Porovnanie koncentrácie asimilačných pigmentov u brezy bielej je uvedené na obr. 20, 21 a 28 - 31. Môžeme pozorovať veľmi nízke koncentrácie *chlorofylu a* a *chlorofylu b*. Z hodnôt pomeru *chlorofylov a/b* (3,13, obr. 30) a pomeru celkového obsahu *chlorofylov ku karotenoidom a+b/x+c* (2,25, obr. 31) usudzujeme, že breza biela je pod vplyvom určitých stresových faktorov, čo taktiež korešponduje so spomínaným viditeľným rozdielom v sfarbení listov.

Zaujímavá je aj nízka hodnota koncentrácie karotenoidov v borke brezy bielej na obr. 29 (0,05 mg.g<sup>-1</sup> s. hm.). Borka brezy bielej obsahuje biele farbivo - betulín.

Na obr. 22, 23 a 28 - 31 sú graficky znázornené parametre týkajúce sa obsahu fotosynteticky významných pigmentov v rozličných orgánoch (list, plod, lyko, borka) javora poľného (*Acer campestre L.*). Z obr. 22 a 23 vyplýva, že najvyššia koncentrácia *chlorofylu a* a *chlorofylu b* je v asimilačných orgánoch – listoch, najnižšia v borke a lyku. Značné množstvo chlorofylu sa nachádza aj vo vyvýjajúcich sa plodoch.

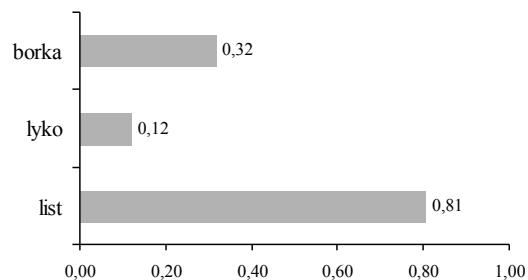
Najvyššia koncentrácia karotenoidov u javora poľného je v listoch, najnižšia v žltosivej borke (obr. 29). Z hodnoty pomeru *chlorofylov a/b* (2,40, obr. 30) môžeme konštatovať, že javor poľný nie je pod vplyvom stresových faktorov.

Vzorky z jarabiny vtáčej (*Sorbus aucuparia L.*) a jablone domácej (*Malus domestica*) sme odoberali v jesennom období, pred opadnutím lístia. Sledované parametre u týchto dvoch drevín sú zobrazené na obr. 24, 25 a 28 -31 pre jarabiu vtáčiu a na obr. 26, 27 a 28 -31 pre jablonu domácu. U oboch drevín môžeme pozorovať v listoch veľmi nízke koncentrácie *chlorofylu a* a *chlorofylu b*. U jablone domácej vidíme, že koncentrácia *chlorofylu b* je vyššia ako koncentrácia *chlorofylu a*. V jesennom období dochádza v listoch k degradácii chlorofylu. Takmer úplné vymiznutie chlorofylu odkrýva karotenoidy, čo môžeme pozorovať na obr. 29 pre obe dreviny. Z obr. 29 je tiež zrejmá aj vysoká koncentrácia karotenoidov v červených plodoch jarabiny vtáčej.



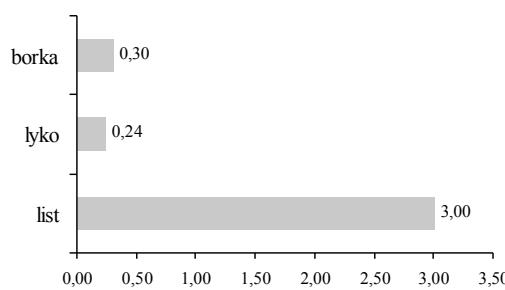
Obr. 14 Vŕba krehká

Obsah chlorofylu a [mg.g<sup>-1</sup> s. hm.]



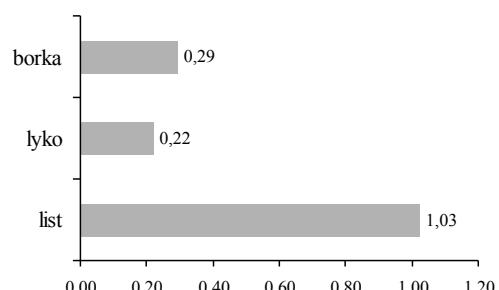
Obr. 15 Vŕba krehká

Obsah chlorofylu b [mg.g<sup>-1</sup> s. hm.]



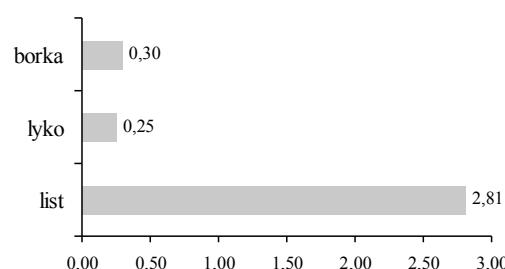
Obr. 16 Buk lesný

Obsah chlorofylu a [mg.g<sup>-1</sup> s. hm.]



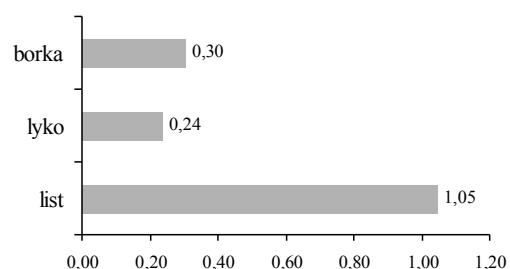
Obr. 17 Buk lesný

Obsah chlorofylu b [mg.g<sup>-1</sup> s. hm.]



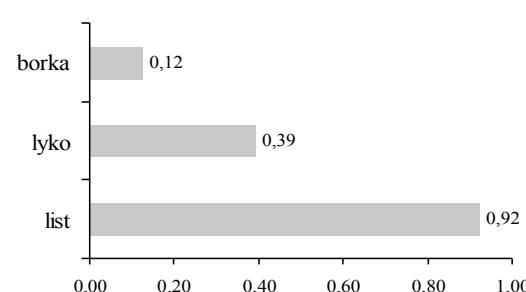
Obr. 18 Čerešňa vtáčia

Obsah chlorofylu a [mg.g<sup>-1</sup> s. hm.]



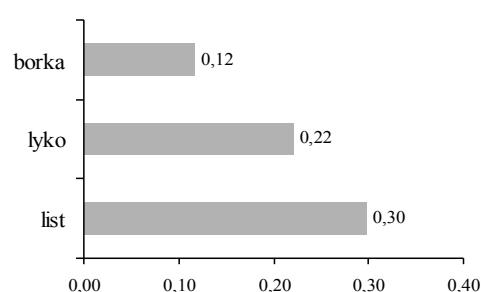
Obr. 19 Čerešňa vtáčia

Obsah chlorofylu b [mg.g<sup>-1</sup> s. hm.]



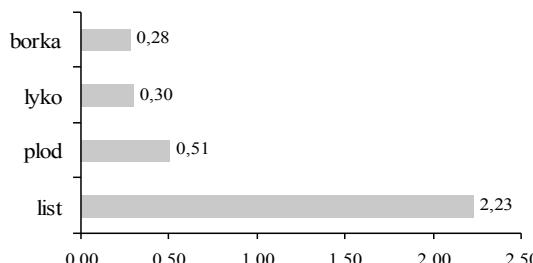
Obr. 20 Breza biela

Obsah chlorofylu a [mg.g<sup>-1</sup> s. hm.]



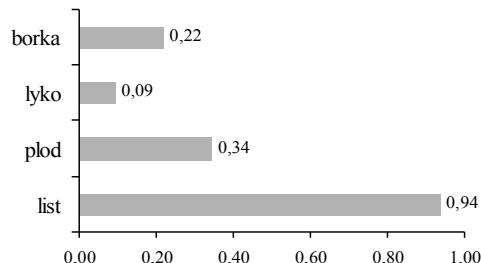
Obr. 21 Breza biela

Obsah chlorofylu b [mg.g<sup>-1</sup> s. hm.]



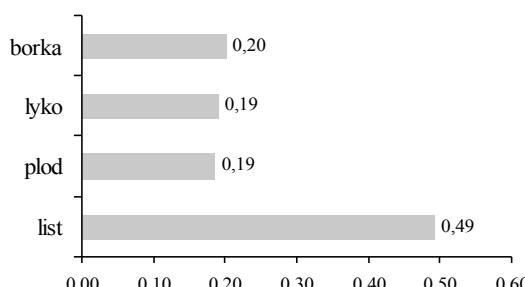
Obr. 22 Javor poľný

Obsah chlorofylu a [mg.g⁻¹ s. hm.]



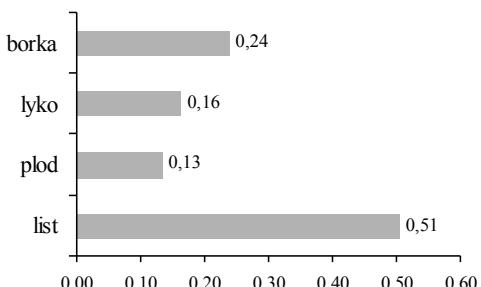
Obr. 23 Javor poľný

Obsah chlorofylu b [mg.g⁻¹ s. hm.]



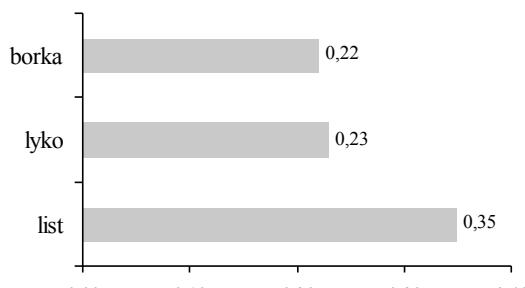
Obr. 24 Jarabina vtáčia

Obsah chlorofylu a [mg.g⁻¹ s. hm.]



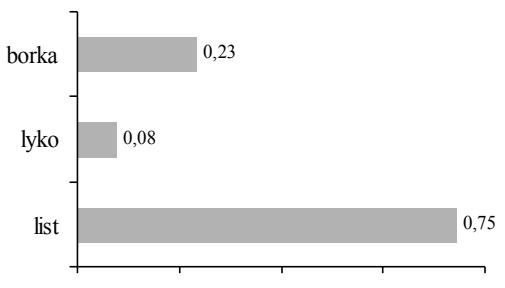
Obr. 25 Jarabina vtáčia

Obsah chlorofylu b [mg.g⁻¹ s. hm.]



Obr. 26 Jabloň domáca

Obsah chlorofylu a [mg.g⁻¹ s. hm.]

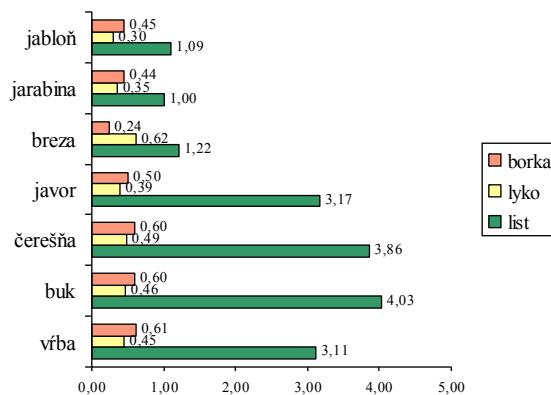


Obr. 27 Jabloň domáca

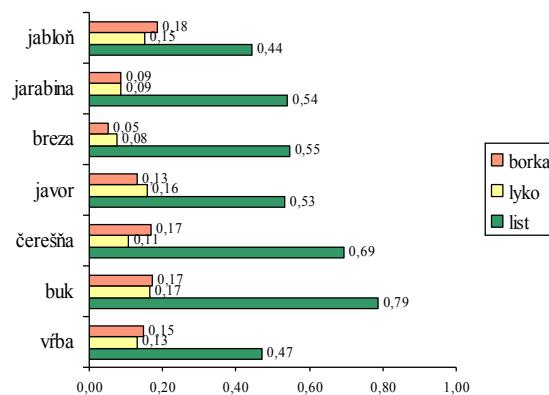
Obsah chlorofylu b [mg.g⁻¹ s. hm.]

Na obr. 28 je graficky znázornené porovnanie celkového obsahu chlorofylov a+b v rozličných častiach (list, lyko, borka) všetkých sledovaných druhov listnatých drevín. Konštatujeme, že celkový obsah chlorofylu a+b závisí od druhu dreviny, od vegetačného obdobia a od osvetlenia. V jarnom a letnom vegetačnom období pozorujeme vyššie koncentrácie chlorofylov ako v jesennom, v ktorom dochádza k degradácii chlorofylov, tesne pred opadaním asimilačných orgánov.

Obr. 29 zobrazuje porovnanie celkového obsahu karotenoidov v rozličných častiach (list, lyko, borka) vybraných druhov listnatých drevín. Koncentrácia karotenoidov v lyku a borke dosahuje nízke hodnoty.

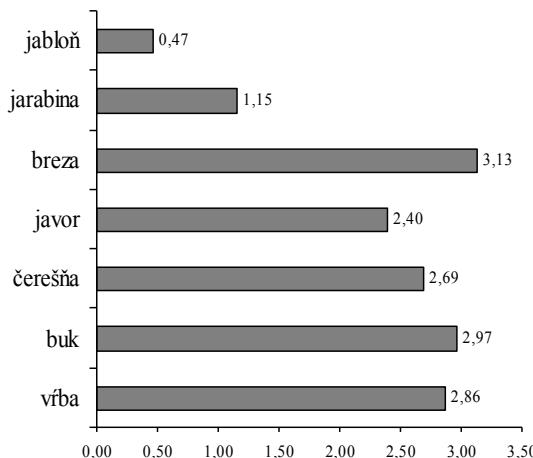


Obr. 28 Porovnanie celkového obsahu *chlorofylu a+b* všetkých listnatých drevín [mg.g<sup>-1</sup> s. hm.]

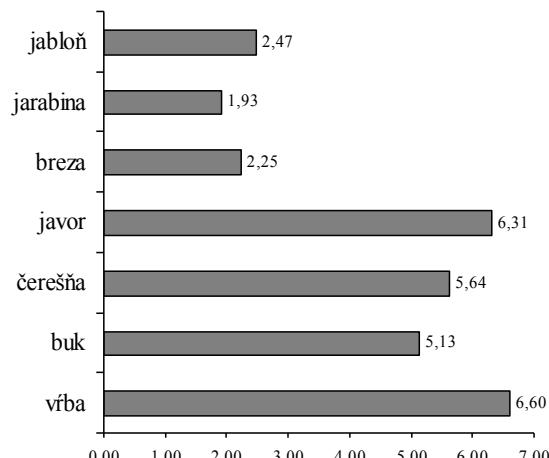


Obr. 29 Porovnanie celkového obsahu *karotenoidov x+c* všetkých druhov listnatých drevín [mg.g<sup>-1</sup> s. hm.]

Porovnanie hodnôt *pomeru chlorofyllov a/b* a hodnôt *pomeru celkového obsahu chlorofyllov ku karotenoidom a+b/x+c* v listoch uvádzame na obr. 30 a 31. Na základe hodnôt pomerov u vŕby krehkej, buka lesného, čerešne vtácej a javora poľného môžeme konštatovať, že nie sú pod vplyvom stresových faktorov. U brezy bielej usudzujeme, že je pod vplyvom bližšie nešpecifikovaného biotického stresu (infekcie, vírusy, škodcovia). U jarabiny vtácej a jabloni domácej pozorujeme znížené pomery obsahov chlorofyllov a pomery obsahov chlorofyllov ku karotenoidom v dôsledku degradácie chlorofyllov.



Obr. 30 Porovnanie pomeru chlorofyllov a/b v listoch všetkých druhov listnatých drevín



Obr. 31 Porovnanie pomeru celkového obsahu chlorofyllov k celkovému obsahu karotenoidov (a+b/x+c) v listoch všetkých druhov listnatých drevín

### 3.3 Obsah fotosyntetických pigmentov vo vzorkách sledovaných ihličnatých drevín

V sledovaných vzorkách ihličnatých drevín sme porovnávali koncentráciu chlorofyllov a karotenoidov v týchto orgánoch – ihlice, lyko, borka. Sledovali sme tiež rôzne ročníky ihlic (0., 1., 2., 3.). Pri každej zo sledovaných ihličnatých drevín uvádzame (podobne ako v predchádzajúcich prípadoch u vzoriek bylín a listnatých drevín) osobitne len grafy obsahu

*chlorofylu a a chlorofylu b* v rôznych častiach rastliny (obr. 32 – 41). Ostatné sledované parametre uvádzame formou porovnania v rámci celej skupiny sledovaných ihličnatých drevín (obr. 42 – 45).

U ihličnatých drevín je významný rozdiel medzi jednotlivými ročníkmi ihlíc vo všetkých sledovaných parametroch. S vekom ihlíc sa zvyšuje obsah chlorofyllov (maximum v 3. ročníku ihlíc). Pod vplyvom stresových faktorov obsah pigmentov klesá a dosahuje minimum v 3. ročníku, tam kde zdravé stromy vykazujú maximum.

So zhoršovaním fyziologického stavu ihlíc obsah chlorofylu i rýchlosť fotosyntézy klesá a stúpajú hodnoty pomeru *chlorofylov a/b*. Naopak pomer celkového obsahu chlorofylov ku karotenoidom  $a+b/x+c$  so zhoršovaním fyziologického stavu klesá. Podľa Lichtenthalera (1987) v zdravých stromoch sú hodnoty pomeru *chlorofylov ku karotenoidom (a+b/x+c)* v rozmedzí 5 - 8. Ak sú stromy pod vplyvom stresových faktorov, potom sú hodnoty v intervale 3 - 5, pričom ihlice môžu mať ešte zelenú farbu.. V žltozelenosfarbených ihliciach sa pomery pohybujú pod hodnotou 3 a často medzi hodnotami 1 a 2.<sup>2,5</sup>

Na obr. 32, 33 a 42 - 45 je znázornené porovnanie obsahu asimilačných pigmentov v rôznych častiach (ihlice- 0., 1., 2., 3. ročník, lyko, borka) smreka obyčajného (*Picea abies* Karst. L.). Z obr. 32 a 33 vyplýva, že najvyššia koncentrácia *chlorofylu a a chlorofylu b* bola zistená v asimilačných orgánoch - ihliciach, najnižšia v borke. Z rozdielu medzi sledovanými ročníkmi vyplýva, že najvyššia koncentrácia *chlorofylu a a chlorofylu b* je v 3. ročníku, najnižšia v novovzniknutom ročníku (nultý ročník). Je možné konštatovať, že v staršom ročníku ihlíc je vysšia koncentrácia *chlorofylu a a chlorofylu b*. Pri odbere sme pozorovali, že ihlice z roku 2009 (0. ročník) boli svetlozelené, čo dokazujú aj nízke hodnoty obsahu chlorofylov.

Na obr. 43 je zobrazená koncentrácia karotenoidov. Smrek obyčajný má červenohnedú šupinovitú borku, ktorá obsahuje viac karotenoidov ako lyko (borka-  $0,24 \text{ mg.g}^{-1}$  s. hm., lyko-  $0,13 \text{ mg.g}^{-1}$  s. hm.). Podľa hodnôt pomeru *chlorofylov a/b* a pomeru *chlorofylov ku karotenoidov a+b/x+c* v asimilačných orgánoch môžeme usúdiť, že smrek obyčajný nie je pod vplyvom stresových faktorov.

Výsledky stanovenia koncentrácie pigmentov v orgánoch jedle bielej (*Abies alba* Mill.) a borovice lesnej (*Pinus sylvestris* L.) sú podobné s výsledkami zistenými u smreka obyčajného. Grafické znázornenie týchto výsledkov je uvedené na obr. 34, 35 a 42 – 45 pre jedľu bielu a na obr. 36, 37 a 42 - 45 pre borovicu lesnú. Podobne ako pri smreku obyčajnom pozorujeme rozdiel medzi jednotlivými ročníkmi ihlíc v koncentráции pigmentov. Z borovice lesnej sme odoberali len 0., 1. a 2. ročník ihlíc, pretože ihlice vytrvávajú spravidla 2 roky.

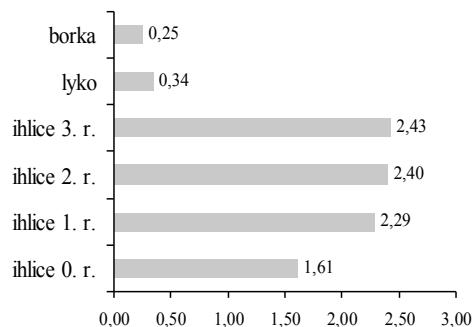
Na obr. 38, 39 a 42 – 45 porovnanie koncentrácie asimilačných pigmentov v orgánoch smrekovca opadavého (*Larix decidua* Mill.). Smrekovec opadavý patrí medzi ihličnany, ktoré na jeseň opadávajú, preto sme odoberali len mladé, novovzniknuté ihlice. Počas odberu ihlíc zo smrekovca sme pozorovali viditeľné žltnutie ihlíc. Žltnutie ihlíc je spôsobené chlorofylovým defektom, ktorý je následkom zníženej syntézy chlorofylov spojenej so zosilneným odbúravaním chlorofylu. Vzhľadom na to, že v bezprostrednej blízkosti odberového miesta sa nachádza cestná komunikácia, je pravdepodobnou príčinou zažltnutia smrekovca opadavého znečistenie ovzdušia a pôdy – abiotický stres.<sup>4</sup> Svedčí o tom aj nízka hodnota koncentrácie celového obsahu *chlorofylov a+b* (obr. 42). Z grafu na obr. 43 je zrejmá vyššia koncentrácia karotenoidov v porovnaní s *chlorofylom a a chlorofylom b*.

Borka smrekovca opadavého je červenkastá, silne popukaná. Na obr. 43 môžeme pozorovať, že koncentrácia karotenoidov je vyššia v borke ( $0,15 \text{ mg.g}^{-1}$  s. hm.) ako v lyku ( $0,09 \text{ mg.g}^{-1}$  s. hm.).

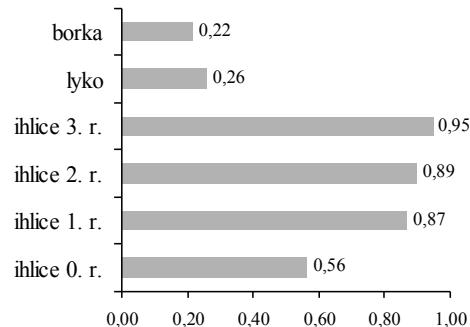
Pri odbere tisu obyčajného (*Taxus baccata* L.) sme pozorovali tmavo zelené ihlice a hnedočervenú borku. Odobrali sme 0., 1. a 2. ročník ihlíc. Grafické znázornenie porovnania

koncentrácie asimilačných pigmentov je uvedené na obr. 40, 41 a 42 - 45. Z grafov na obr. 40 a 41 vidíme, že s vekom ihlíc sa zvyšuje aj koncentrácia chlorofylu.

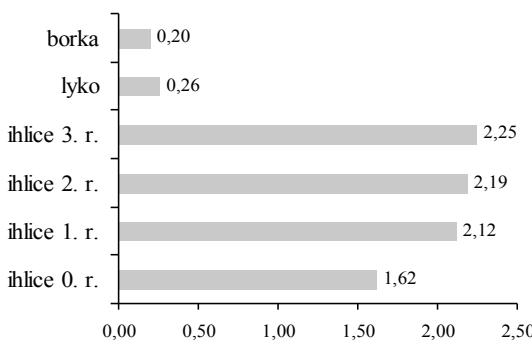
Na obr. 43 je zobrazená koncentrácia karotenoidov, v hnedočervenej borke pozorujeme viac karotenoidov ako v lyku (borka -  $0,31 \text{ mg.g}^{-1}$  s. hm., lyko –  $0,13 \text{ mg.g}^{-1}$  s. hm.).



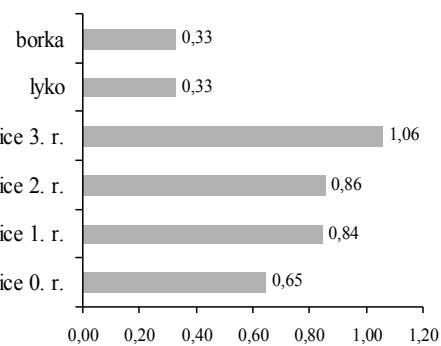
Obr. 32 Smrek obyčajný

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

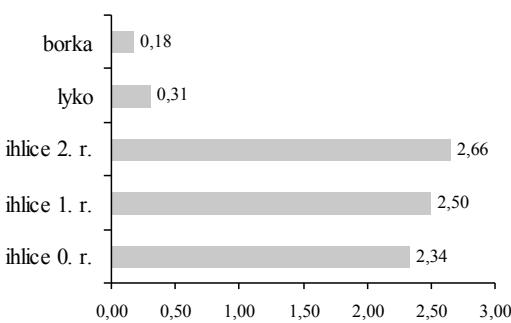
Obr. 33 Smrek obyčajný

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

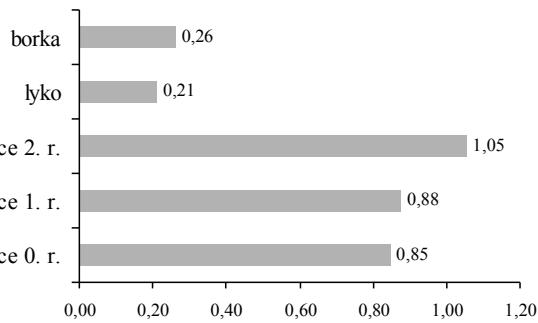
Obr. 34 Jedľa biela

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

Obr. 35 Jedľa biela

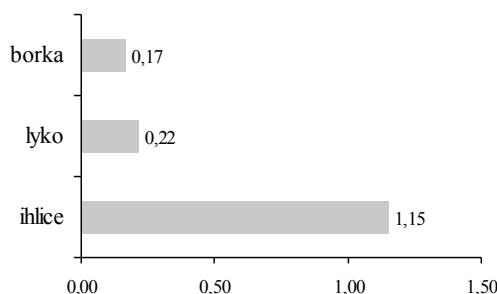
Obsah chlorofylu b [ $\text{mg.g}^{-1}$  s. hm.]

Obr. 36 Borovica lesná

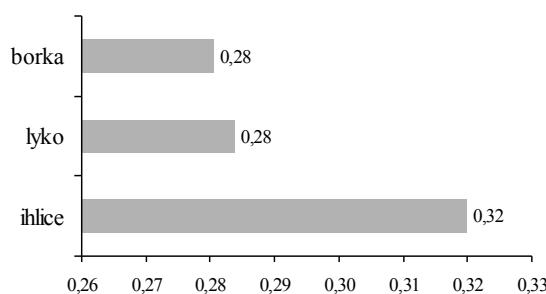
Obsah chlorofylu a [ $\text{mg.g}^{-1}$  s. hm.]

Obr. 37 Borovica lesná

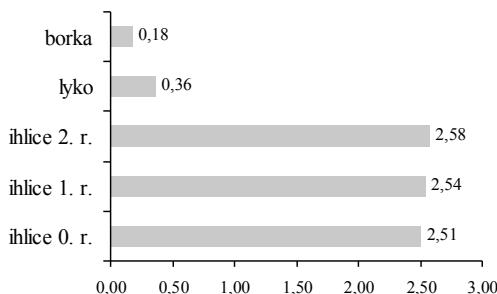
Obsah chlorofylu b [ $\text{mg.g}^{-1}$  s. hm.]



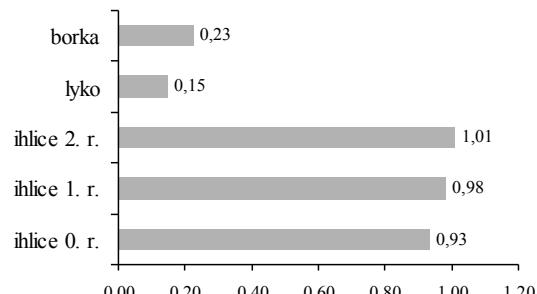
Obr. 38 Smrekovec opadavý  
Obsah chlorofylu a [mg.g<sup>-1</sup> s. hm.]



Obr. 39 Smrekovec opadavý  
Obsah chlorofylu b [mg.g<sup>-1</sup> s. hm.]

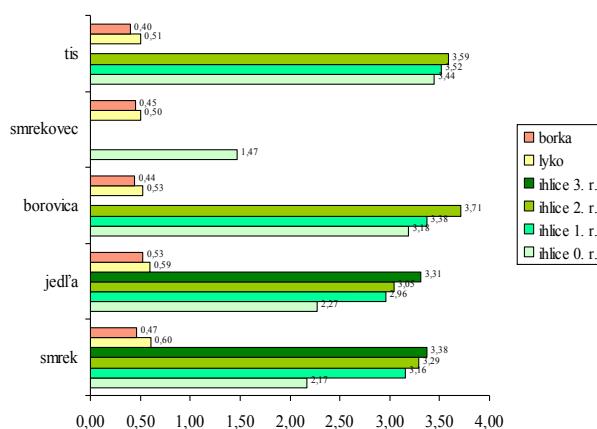


Obr. 40 Tis obyčajný  
Obsah chlorofylu a [mg.g<sup>-1</sup> s. hm.]

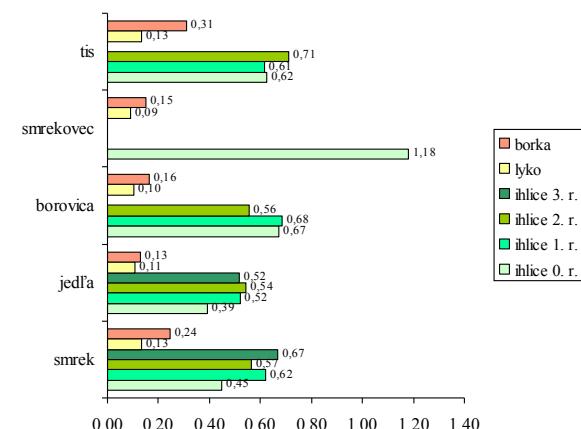


Obr. 41 Tis obyčajný  
Obsah chlorofylu b [mg.g<sup>-1</sup> s. hm.]

Porovnanie celkového obsahu chlorofylov *a+b* a celkového obsahu karotenoidov *x+c* v rozličných častiach (ihlice, lyko borka) sledovaných ihličnatých drevín je znázornené na obr. 42 a 43. Analyzovali sme len niektoré ročníky ihlic, tie ktoré neboli analyzované v grafoch chýbajú. Všeobecne sa celková koncentrácia chlorofylov *a+b* zvyšuje s vekom ihlic, najnižšia je v mladých, novovzniknutých ihliciach. U smrekovca opadavého môžeme pozorovať veľmi nízku koncentráciu chlorofylov, čo súvisí s vplyvom abiotického stresu. Z obr. 43 je zrejmá všeobecne vyššia koncentrácia karotenoidov v borke v porovnaní s lykom.

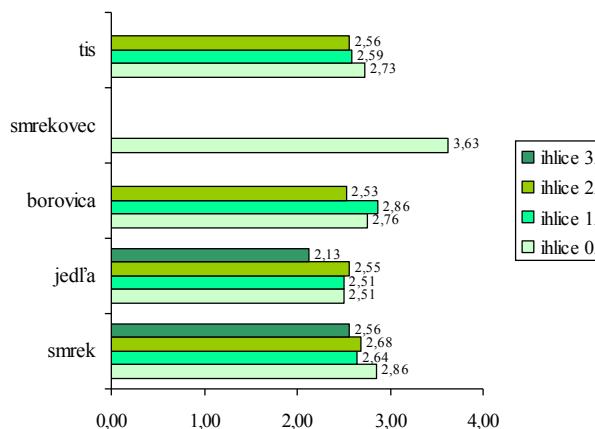


Obr. 42 Porovnanie celkového obsahu chlorofylu *a+b*  
všetkých druhov ihličnatých drevín [mg.g<sup>-1</sup> s.  
hm.]

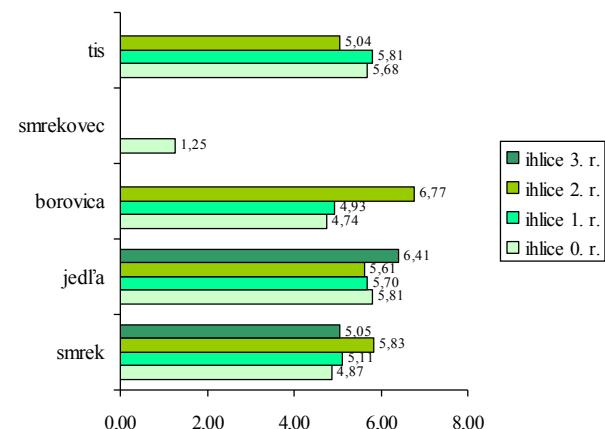


Obr. 43 Porovnanie celkového obsahu karotenoidov  
*x+c* všetkých druhov ihličnatých drevín  
[mg.g<sup>-1</sup> s. hm.]

Na obr. 44 a 45 je znázornené porovnanie hodnôt *pomeru chlorofylov a/b* a hodnôt *pomeru celkového obsahu chlorofylov ku karotenoidom a+b/x+c* v ihliciach. Analyzované boli len niektoré ročníky ihlíc, tak ako to je zobrazené v grafoch. Na základe zistených hodnôt usudzujeme, že smrek obyčajný, jedľa biela, borovica lesná a tis obyčajný nie sú pod vplyvom stresových faktorov. U smrekovca opadavého sme pozorovali žltnutie ihlíc, o čom svedčí aj zvýšený pomer *chlorofylov a/b* a znížený pomer *celkového obsahu chlorofylov ku karotenoidom x+c*.



Obr. 44 Porovnanie pomeru *chlorofylov a/b* v ihliciach všetkých druhov ihličnatých drevín



Obr. 45 Porovnanie pomeru celkového obsahu *chlorofylov* k celkovému obsahu *karotenoidov (a+b/x+c)* v ihliciach všetkých druhov ihličnatých drevín

#### 4 ZÁVER

V rámci nášho výskumu sme porovnávaním obsahu fotosyntetických pigmentov v bylinách zistili, že najväčšie množstvo chlorofylov sa nachádza v asimilačných orgánoch - listoch a pozorovali sme zvýšené koncentrácie karotenoidov v kvetoch skúmaných bylín. V listnatých drevinách pozorujeme prirodzenú sezónnu zmenu koncentrácie asimilačných pigmentov a rozdielnosť medzi listami slneného a tieneného typu. U ihličnatých drevín bol pozorovaný významný rozdiel medzi ročníkmi ihlíc v celkovom obsahu *chlorofylov a+b*, v *pomere chlorofylov a/b*, v koncentrácií karotenoidov. S vekom ihlíc sa zvyšuje aj obsah chlorofylov (maximum v 3. ročníku ihlíc).

Celkový obsah chlorofylov a+b a celkový obsah karotenoidov x+c v sledovaných rastlinách však závisí od ekologických podmienok (svetlo, teplota, množstvo zrážok, minerálna výživa) daného prostredia, vývinových a genetických faktorov.

V listoch brezy bielej (*Betula pendula* Ehrh.) a ihliciach smrekovca opadavého (*Larix decidua* Mill.) sme v prípade niektorých skúmaných parametrov (obsah jednotlivých typov chlorofylu a vzájomný pomer medzi nimi) pozorovali vplyv stresových faktorov. Pravdepodobnou príčinou žltnutia ihlíc u smrekovca opadavého je abiotický stres (znečistenie ovzdušia a pôdy), keďže sme ho odoberali v blízkosti cestnej komunikácie. U brezy bielej sme pozorovali mozaikovitosť listov, ktorá je spôsobená biotickým stresom (parazit, vírusy).

#### LITERATÚRA

1. RAUTIO, P., FÜRST, A., STEFAN, K., RAITIO, H., BARTELS, U.: Sampling and Analysis of Needles and Leaves. Manual Part XII. *Manual on methods and criteria for harmonized sampling, assessment, monitoring and analysis of the effects of air pollution*

- on forests*, Hamburg : UNECE, ICP Forests Programme Co-ordinating Centre, 2010. 19 pp. ISBN: 978-3-926301-03-1.
- 2. LICHTENTHALER, H.: Chlorophylls and Carotenoids: Pigments of Photosynthetic Biomembranes. *Methods in Enzymology*, vol. 148, 1987, pp. 350 – 382.
  - 3. SKORŠEPA, M., VACULČÍKOVÁ, D., CEJPEK, K.: *Biochemické experimentálne metódy*. 1. vyd. Banská Bystrica : FPV UMB, 2008, 203 s. ISBN 978-80-8083-570-5.
  - 4. SLOVÁKOVÁ, L., MISTRÍK, I.: *Fyziologické procesy rastlín v podmienkach stresu*. 1. vyd. Bratislava : UK, 2007. 240 s. ISBN 978-80-223-2322-2.
  - 5. DITMAROVÁ, L., KMEŤ, J., STŘELCOVÁ, K.: Vybrané prvky mikroklímy porastu a fyziologický stav buka (*Fagus sylvatica* L.) a smreka (*Picea abies* Karst. L.) v oblasti Prednej Poľany. In: *International Scientific Conference „ Bioclimatology and natural hazards“*. Poľana nad Detvou : [s.n.], 2007.
  - 6. GAŽOVÁ, K.: *Porovnanie obsahu fotosyntetických farbív v rozličných pletivách vybraných druhov rastlín*. Banská Bystrica: Fakulta prírodných vied UMB, 2010. 80 s. [Diplomová práca].

## A COMPARISON STUDY OF PHOTOSYNTHETIC PIGMENTS CONTENT IN DIFFERENT TISSUES OF SELECTED PLANT SPECIES

**ABSTRACT:** The paper deals with the comparison of content of the photosynthetic pigments in different tissues of selected plant species. We analysed the content of chlorophylls and carotenoids in different parts and tissues (root, stem, leaf, flower, bork, fibre, fruit) in the following species of plants: Didier's tulip (*Tulipa gesneriana*), daffodil (*Narcissus pseudonarcissus*), garden hyacinth (*Hyacinthus orientalis*), common tansy (*Tanacetum vulgare* L.), crack willow (*Salix fragilis* L.), beech (*Fagus sylvatica* L.), cherry (*Cerasus avium*), field maple (*Acer campestre* L.), silver birch (*Betula pendula* L.), European mountain ash (*Sorbus aucuparia* L.), apple (*Malus domestica*), Norway spruce (*Picea abies* Karst.), silver fir (*Abies alba* Mill.), European larch (*Larix decidua* Mill.), Scots pine (*Pinus sylvestris*) and Yew (*Taxus baccata* L.). The determination of the pigments was performed by spectrophotometry. The aim of the research was to contribute in creating a complex knowledge of important photosynthesis pigments as agents with certain chemical structure, physicochemical properties and specific functions.

**KEY WORDS:** assimilatory organs; plant tissue, photosynthetic pigments; chlorophylls; carotenoids

# TERMODYNAMIKA TVORBY MOLEKÚL H<sub>2</sub>X<sub>2</sub> (X = O, S, Se)

Šimon Budzák<sup>a</sup>

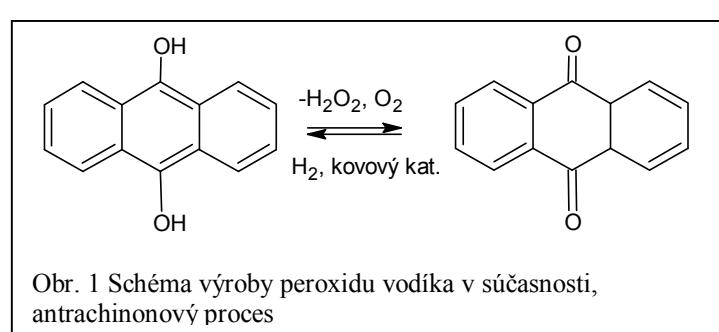
<sup>a</sup> Katedra chémie, Fakulta prírodných vied UMB, Banská Bystrica

**ABSTRAKT:** V predkladanom príspevku je študovaná reakcia vzniku peroxidu vodíka, disulfidu vodíka a diselenidu vodíka z radikálov HX. Pri výpočtoch bola použitá metóda B3LYP a metóda plne renormalizovaných spriahnutých klastrov - CR-CCL, s využitím aug-cc-pVTZ bázy atómových orbitálov. Týmito metódami boli určené celkové reakčné termodynamické charakteristiky a molekulová geometria reaktantov a produktov. Výsledky sú blízke experimentálnym hodnotám. Rozdiely v reakčnej entalpii oproti experimentu pochádzajú z použitia malej bázy a nedostatočného zahrnutia korelačnej energie počas optimalizácie molekulovej geometrie. Nahradenie aproximácie harmonického oscilátora za brzdený rotor u príslušných vibrácií nevedie k výraznému zlepšeniu teoretických výsledkov.

**KLÚČOVÉ SLOVÁ:** entalpia; entropia; brzdený rotor; peroxid vodíka; korelačná energia

## 1 ÚVOD

Zlúčeniny vodíka s prvkami 16. skupiny PSP všeobecného vzorca H<sub>2</sub>X<sub>2</sub> predstavujú zo štrukturálneho hľadiska zaujímavú skupinu. Oproti prvému predpokladu ich najstabilnejšia konformácia nie je *cis* ani *trans*, ale zošikmené (angl. označenie skewed) usporiadanie s dihedrálnym uhlom HXXH okolo 90°.



Obr. 1 Schéma výroby peroxidu vodíka v súčasnosti, antrachinonový proces

Ako prvý pripravil a popísal prípravu peroxidu vodíka francúzsky chemik Louis Jacques Thénard v roku 1818. Jeho postup bol založený na reakcii peroxidu bárnatého s kyselinou dusičnou.<sup>1</sup> Súčasná moderná výroba peroxidu vodíka funguje na princípe

autooxidácie 2-alkyl antrahydrochinónu na 2-alkyl antrachinón (Obr 1).<sup>2</sup>

Disulfid vodíka (H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>) je analogická zlúčenina k peroxidu vodíka. Pri jej príprave sa môže vychádzať z polysulfidov alkalických kovov, ich rozpustením vo vode a následným okyslením kyselinou chlorovodíkovou vzniká zmes polysulfidov vodíka (H<sub>2</sub>S<sub>n</sub>). Disulfid vodíka sa od tejto zmesi dá oddeliť napríklad frakčou destiláciou.<sup>3,4</sup> Samotný disulfid vodíka pomerne ľahko disproporcionuje na sulfán a síru.

Pre diselenid vodíka (H<sub>2</sub>Se<sub>2</sub>) je disproporcionácia natoľko výrazná, že sa ho dosiaľ nepodarilo experimentálne študovať.

Všetky opísané molekuly obsahujú vo svojom infračervenom spektre nízku vibračnú frekvenciu, ktorá zodpovedá vzájomnej rotácii HX skupín okolo väzby X-X. Existencii tejto brzdenej rotácie v spektre H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a H<sub>2</sub>S<sub>2</sub> sa venovali viaceré experimentálne práce. Ich cieľom bolo okrem iného určiť výšku bariéry pre rotáciu v molekulách H<sub>2</sub>X<sub>2</sub>,<sup>5-7</sup> a tiež určiť zodpovedajúce termodynamické parametre.<sup>8,9</sup> Podobne ako pre experimentálnu chémiu i pre teoretické metódy predstavuje presné určenie rotačných bariér výzvu a zároveň možnosť otestovať nové prístupy. Pri výpočte entropie molekúl H<sub>2</sub>X<sub>2</sub> je dôležitou otázkou či budeme vibračnú frekvenciu zapovedajúcu vnútornnej rotácií chápať a opisovať ako harmonický oscilátor alebo sa pokúsime nájsť energetické hladiny zodpovedajúceho brzdeného rotora riešením príslušnej Schrödingerovej rovnice. V nasledujúcom príspevku sa pokúsime ukázať k akej presnosti sa dá dopracovať použitím oboch aproximácií a ako ich ovplyvňujú ďalšie

metodologické faktory ako sú škálovanie vibračných frekvencií, či hustota bodov pri popise energetickej hyperplochy a použitie jednotlivých kvantovochemických metód. Výsledné hodnoty štandardnej entropie a entalpie porovnáme a využijeme pri určení reakčných entalpií a entropií pre vznik molekúl  $H_2X_2$  z radikálov HX.

## 2 METÓDY

V našej práci sme použili štandardný funkcionál elektrónovej hustoty (DFT) B3LYP. O tejto metóde je známe, že poskytuje dobré hodnoty väzbových dĺžok a uhlov v energetickom minime. Pri optimalizácii geometrií sme zvolili konvergenčné kritéria na úrovni  $10^{-5}$  pre veľkosť gradientu energie a  $6 \cdot 10^{-5}$  pre maximálnu zmene geometrie oproti predchádzajúcemu kroku. V nájdenom energetickom minime sme realizovali výpočet vibračných frekvencií, ako analytické druhé derivácie energie voči zmene geometrie.

Vibračné energie nulového bodu a termochemické vlastnosti boli vypočítané na rovnakej úrovni ako geometrická optimalizácia, použitím štandardných postupov štatistickej termodynamiky, pomocou implementácie v programe Gaussian03.<sup>10</sup> Použili sme harmonickú approximáciu, pričom sme na zohľadnenie jej metodologickej nedostatočnosti (anharmonického charakteru vibrácií) a dosiahnutie celkovo lepšej zhody s experimentom použili na výpočet príspevkov jednotlivých termochemických vlastností aj vibračné frekvencie preškálované parametrom 0,97.

Našim cieľom bolo korigovať partičnú funkciu na brzdenú rotáciu HX skupín. V tejto oblasti pracuje viacero vedeckých skupín. Zrejme najväčšieho rozšírenia sa dočkala implementácia Ayalu a Schlegela,<sup>11</sup> ktorá bola zahrnutá do pravdepodobne najrozšírenejšieho kvantovochemického softvéru - Gaussianu. Táto implementácia ma však pretrvávajúce problémy s identifikáciou brzdených rotácií a vonkoncom nepredstavuje pohodlný „black box“ prístup. Jej druhou nevýhodou je, že poskytuje iba približné korekcie na brzdenú rotáciu a negarantuje teda dostatočnú presnosť.<sup>11</sup> V našej práci sme pri korekcii partičnej funkcie na brzdené rotácie vychádzali z článku Broadbelt a kol.<sup>12</sup> V skúmaných molekulách sme určili os brzdenej rotácie – jednoduchú väzbu X-X (O-O, S-S, Se-Se). Potom sme potrebovali opísať profil 1-D energetickej hyperplochy, zistiť ako sa mení energia so zmenou dihedrálneho uhla HXXH, zistiť výšku energetickej bariéry. Principiálne je možné získať tento energetickej profil ako nerelaxovaný sken hyperplochy, alebo naopak relaxovaný. Hlavným rozdielom je, či okrem zmeny dihedrálneho uhla HXXH dooptimalizujeme aj zvyšné geometrické parametre (dĺžka väzieb HX a XX, uhol HXX), alebo ich ponecháme na hodnotách z energetickejho minima. Z literatúry je známe, že nerelaxovaný sken vedie k vyšším energetickej bariéram oproti experimentu, na druhej strane relaxácia zvyšných parametrov je výpočtovo náročnejšia. Vzhľadom na veľkosť študovaných systémov sme sa rozhodli relaxovať všetky parametre. Ďalším technickým detailom je hustota bodov na energetickej hyperploche – v našej práci sme použili zmenu dihedrálneho uhla s krokom  $5^\circ$ ,  $10^\circ$ ,  $20^\circ$  a  $30^\circ$  - s cieľom sledovať ako sa prejaví kvalita použitej hyperplochy na hodnotách štandardnej entropie. Hodnoty energie v závislosti od zmeny dihedrálneho uhla sa následne preložia vhodnou periodickou funkciou, v našom prípade to bol Furrierov rad:

$$V(\theta) = \sum_{k=1}^n (a_k (1 - \cos(k\theta)) + b_k \sin(k\theta)) \quad (1)$$

Táto funkcia sa použije pri riešení 1-D Schrödingerovej rovnice.

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 I_{red}} \frac{d^2}{d\theta^2} \Psi + V(\theta)\Psi = E\Psi, \quad (2)$$

Kde  $I_{\text{red}}$  predstavuje redukovaný moment zotrvačnosti danej rotácie a  $h$  je Plancková konštantá. Jej riešením získame súbor energetických hladín brzdeného rotora ( $\varepsilon_j$ ), ktoré potom vstupujú do partičnej funkcie:

$$q_i = \frac{1}{\sigma_{ri}} \sum_j g_j \exp\left(-\frac{\varepsilon_j}{kT}\right) \quad (3)$$

V rovnici 3 predstavuje  $\sigma$  číslo symetrie,  $g$  degeneráciu príslušnej energetickej hladiny,  $k$  Boltzmanovú konštantu. Ak máme k dispozícii partičnú funkciu, môžeme získať hodnoty štandardných entropií, entalpií či tepelných kapacít danej látky.

Na záver je ešte potrebné rozlísiť, kedy budeme považovať danú rotáciu za brzdenú a kedy za voľnú. Podľa definície IUPAC je rotácia voľná, ak sa v časovej škále a možnostiach experimentu nedajú rozpoznať rozdielne konfigurácie molekuly. Naopak rotácia je brzdená ak sa experimentálne dajú pozorovať. Z teoretického pohľadu je potrebné zvoliť istú výšku bariéry, ktorá bude považovaná za dostatočne nízku na to, aby bola rotácia brzdená. V našom prípade sme porovnávali výšku bariéry s hodnotou  $kT$ , zodpovedajúcou tepelnej energii pri danej teplote. Ak je hodnota  $kT$  4 krát vyššia ako bariéra rotácie budeme rotáciu považovať za voľnú. V tabuľke 1 je zosumarizovaná výška bariéry, ktorá sa v našom prístupe (a v literatúre všeobecne) považuje za voľnú rotáciu pri danej teplote. V prípade takejto rotácie nepotrebuje riešiť Schrödingerovu rovnicu, ale môžeme priamo určiť hodnotu partičnej funkcie:

$$q = \sqrt{\frac{8\pi^3 kTI_{\text{red}}}{(\sigma h)^2}}, \quad (4)$$

kde je použitá symbolika totožná s rovnicami 2 a 3.

Tab. 1  
Výška energetickej bariéry, pri ktorej bude rotácia považovaná z voľnú.

Teploplota [K]	Bariéra [kJ/mol]
50	0.1
100	0.2
200	0.4
300	0.6
500	1.0
800	1.7
1000	2.1
1500	3.1
2000	4.2

Výpočty na úrovni B3LYP sme realizovali pomocou softvéru Gaussian03. V nedávnej minulosti boli publikované práce uvádzajúce nový koncept medzi metódami spriahnutých klastrov (CC), hierarchiu kompletne renormalizovaných spriahnutých klastrov.<sup>13</sup> Tieto by mali byť vhodné práve na hľadanie tranzitných stavov, výpočty týkajúce sa biradikálov a celkovo molekúl, ktoré sa dajú ľahko charakterizovať jedným Slaterovým determinantom. Keďže je stále publikovaných iba málo výsledkov používajúcich tieto metódy otestovali sme ich na našom systéme. Vybrali sme CR-CCL prístup, neiteratívne zahŕňajúci trojité excitácie, teda formálne zodpovedajúci CCSD(T) metóde. Tieto najnáročnejšie výpočty energie sme uskutočnili v softvéri Gamess verzie Október 2011<sup>14</sup>.

### 3 VÝSLEDKY A DISKUSIA

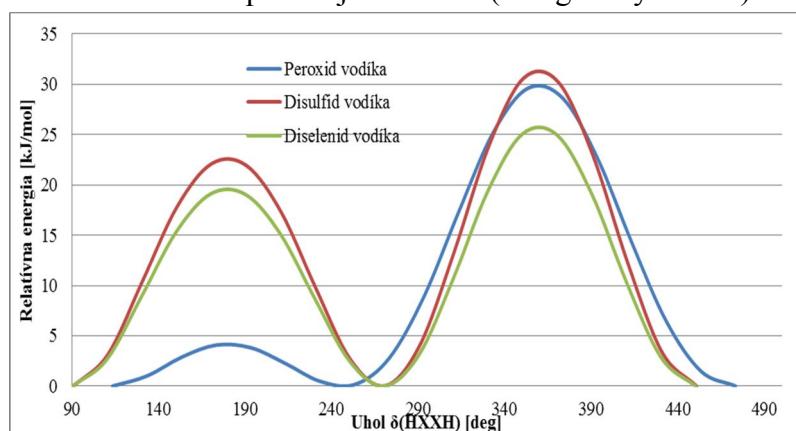
Prvým krokom pri analýze vzniku molekúl  $H_2X_2$  z radikálov HX bolo nájdenie optimálnych geometrií molekúl reaktantov a produktov. V prípade peroxidu vodíka a disulfánu máme k dispozícii aj experimentálne údaje a môžeme naše výsledky porovnať (tabuľka 2). Vo všeobecnosti je lepšia zhoda medzi teóriou a experimentom pre molekulu  $H_2S_2$  než pre peroxid vodíka. Dĺžka väzieb HX je predpovedaná v dobrej zhode s experimentom naopak dĺžka väzby O-O je metódou B3LYP precenená, toto zlyhanie môže byť spôsobené nedostatočným zahrnutím elektrónovej korelácie v použitej schéme DFT funkcionálu. Ďalším rozdielom medzi experimentom a teóriou sú u molekuly  $H_2O_2$  hodnoty uhla  $\alpha(HOO)$  a dihedrálneho uhla  $\delta(HOOH)$ , kde sa rozdiel oproti experimentu pohybuje na úrovni okolo  $6^\circ$ . Pri disulfáne sú všetky parametre vo výbornej zhode s experimentom okrem veľkosti uhla  $\alpha(HSS)$  tu je rozdiel okolo  $8^\circ$  oproti experimentu. Napriek tomu je možné sledovať trendy v zmenách štruktúry so zmenou typu atómu. Uhol  $\alpha(HXX)$  sa v rade O, S, Se postupne zmenšuje z hodnoty  $100,7^\circ$  na hodnotu  $96,6^\circ$  u diselenidu vodíka. Dihedrálny uhol definujúci zošikmenie HX skupín sa tiež znižuje na hodnotu okolo  $90^\circ$ . Hodnoty dĺžok väzieb HX a XX sa so zväčšujúcim sa atómovým polomerom X samozrejme zväčšujú.

Tab. 2

Usporiadanie molekúl  $H_2X_2$  ( $X = O, S, Se$ ) v energetickom minime, B3LYP/aug-cc-pVTZ

Metóda	uhol $\alpha(HXX)$ [deg]	r(HX) [nm]	r(XX) [nm]	uhol $\delta(HXXH)$ [deg]
$H_2O_2$ – teória	100,7	0,0967	0,1156	113,4
$H_2O_2$ – experiment <sup>15</sup>	94,8	0,0950	0,1475	119,8
$H_2S_2$ – teória	98,4	0,1349	0,2087	90,9
$H_2S_2$ – experiment <sup>16</sup>	90,3	0,1342	0,2056	90,3
$H_2Se_2$ – teória	96,6	0,1476	0,2360	90,3

Na obrázku 2 je zobrazená energetická hyperplocha pre rotáciu okolo dihedrálneho uhla HXXH. Hyperplocha obsahuje lokálne maximá zodpovedajúce *trans* (energeticky nižšie) a *cis* (energeticky vyššie) konformácií. Maximálna výška bariéry pre vnútornú rotáciu je potom 29,6 kJ/mol( $H_2O_2$ ), 30,6 kJ/mol( $H_2S_2$ ) a 25,1 kJ/mol( $H_2Se_2$ ). Výraznejším faktom je znižovanie rozdielu medzi *cis* a *trans* konformáciou so zväčšujúcim sa protónovým číslom X (25,5; 8,6 a 5,9 kJ/mol). Tento jav zrejme súvisí s predlžovaním väzieb XX a HX, čo v konečnom dôsledku znamená menšiu repulziu medzi atómami vodíka a voľnými elektrónovými párami na atónoch X.

Obr. 2 Energetická hyperplocha pre postupnú rotáciu dihedrálneho uhla HXXH o  $360^\circ$ .

Na určenie zmeny Gibbsovej energie reakcie  $2 HX \rightarrow H_2X_2$ , sme potrebovali určiť energiu a hodnoty vibračných frekvencií aj pre radikály  $HX$ . V tomto prípade sme použili unrestricted verziu metódy B3LYP. Spinová kontaminácia bola akceptovateľne veľká, čo nás oprávňovalo použiť metódu UB3LYP pre optimalizáciu a výpočet vibračných frekvencií.

Konkrétna hodnota  $S^2$  bola 0,7527; 0,7541 a 0,753 oproti nekontaminovanej hodnote 0,75. V snahe vylepšiť elektronickú časť reakčnej entalpie sme v optimalizovaných geometriách reaktantov i produktov uskutočnili výpočet energie pomocou metódy renormalizovaných spriahnutých klastrov so zahrnutím triexcitácií (CR-CCL). Výsledná zmena reakčnej energie na tejto úrovni je v prípade peroxidu vodíka -215,3 kJ/mol, po pripočítaní hodnôt  $\Delta ZPVE$  a termálnych korekcií k entalpii sa táto hodnota zvýši na -198,6 kJ/mol. Experimentálna hodnota reakčnej entalpie je -214,1 kJ/mol, čo je rozdiel 15,5 kJ/mol oproti teoretickej hodnote. Zmena entropie (člen  $T\Delta S$ ) je oproti experimentálnej hodnote väčšia o 3,5 kJ/mol. Celkové reakčné  $\Delta G$  sa v aproximácii harmonického oscilátora líši oproti experimentu o 8 kJ/mol – čo je viac než akceptovateľná chemická presnosť na úrovni 4 kJ/mol (~1 kcal/mol). V prípade vzniku disulfidu vodíka je celkové reakčné  $\Delta G$  vyššie oproti experimentu o 9,3 kJ/mol. Trend je rovnaký, teda výraznejší rozdiel v reakčnej entalpii je čiastočne kompenzovaný chybou opačného znamienka v entropickom člene. S prechodom od peroxidu vodíka k disulfidu vodíka sa reakčná entalpia výrazne znižuje, pri minimálnej zmeni entropickeho člena. U diselenidu vodíka je  $\Delta H$  vyššie než u disulfánu (~36 kJ/mol), zvýšená je aj hodnota entropického členu – i keď len minimálne.

Otázkou však zostáva odkiaľ pochádza teoretická chyba, rozdiel oproti experimentu. Možnosti je viacero – my sme sa zamerali na zahrnutie brzdených rotácií do výpočtu reakčnej entalpie a entropie, postupom opísaným v metodológii. Ako možno vidieť v tabuľke 3 nahradenie nízkej vibrácie a riešenie daného pohybu ako brzdenej rotácie vedie k minimálnym zmenám. Konkrétnie došlo k zvýšeniu reakčnej entalpie vo všetkých prípadoch, priemerne o 1 kJ/mol. V prípade zmeny reakčnej entropie (člen  $T\Delta S$ ) dochádza tiež k jej zvýšeniu, v prípade peroxidu vodíka o 0,6 kJ/mol, u jeho ľažších analógii o 0,3 resp. o zanedbateľných 0,1 kJ/mol.

Tab. 3

Energetické charakteristiky reakcie  $2 \text{HX} \rightarrow \text{H}_2\text{X}_2$ , B3LYP/CCSD(T)/aug-cc-pVTZ

Vznik molekuly	$\Delta H$ [kJ/mol]	$T\Delta S$ [kJ/mol]	$\Delta G$ [kJ/mol]
$\text{H}_2\text{O}_2$ – teória HO	-198,6	-36,6	-162,0
$\text{H}_2\text{O}_2$ – teória BR	-197,7	-36,0	-161,7
$\text{H}_2\text{O}_2$ – experiment <sup>17</sup>	-214,1	-40,1	-174,0
$\text{H}_2\text{S}_2$ – teória HO	-252,1	-37,4	-214,7
$\text{H}_2\text{S}_2$ – teória BR	-250,7	-37,7	-213,0
$\text{H}_2\text{S}_2$ – experiment <sup>18</sup>	-265,3	-41,4	-224,0
$\text{H}_2\text{Se}_2$ – teória HO	-215,4	-38,7	-176,6
$\text{H}_2\text{Se}_2$ – teória BR	-214,4	-38,6	-175,8

Z metodologického hľadiska je zaujímavý vplyv škálovania vibračných frekvencií na výslednú hodnotu štandardnej entropie. V tabuľke 4 sú zhrnuté výsledky pre peroxid vodíka. Musíme konštatovať, že rozdiel štandardnej entropie oproti experimentu je veľmi malý (~1 J/mol.K) v prípade všetkých aproximácií. Odlišnosti v reakčnej entropii oproti experimentu zrejme vznikajú najmä pri výpočtoch entropie radikálov XH. Najmenej presná je kombinácia, keď sú všetky vibračné frekvencie neškálované a approximované harmonickým oscilátorom. Zvyšné kombinácie vedú k lepším výsledkom, v prípade peroxidu vodíka sa zdá byť najvhodnejšie použiť model brzdeného rotora pre nahradenie príslušnej vibračnej frekvencie a zvyšné hodnoty neškálovať. V prípade systémov s väčším počtom vibračných frekvencií sa však ukazuje škálovanie vibračných frekvencií ako veľmi užitočný postup preto sme ho ponechali aj my.

Tab. 4

Štandardné entropie peroxidu vodíka, B3LYP/aug-cc-pVTZ, v závorke rozdiel oproti experimentu<sup>17</sup>

Úroveň teórie	S°[J/mol.K]
HO, neškálovené f.	233,20 (-1,32)
HO, škálované f.	233,48 (-1,04)
BR, neškálované f.	235,55 (1,03)
BR, škálované f.	235,64 (1,12)
Experiment	234,52

Pri riešení rovnice 2 sme použili vo všetkých prípadoch energetickú hyperplochu s krokom 20°. Tabuľka 5 zobrazuje entropiu peroxidu vodíka, ktorú získame ak použijeme energetickú hyperlochu s rôznou hustotou bodov. Použitie mriežky s krokom 30° znamená chybu 0,24 J/mol.K oproti kroku 5°. Odstránenie tejto zanedbateľnej chyby však znamená minimálne 6x viac potrebného výpočtového času, použitie hyperplochy s krokom 20° považujeme za dostatočne presné a bolo použité aj pri výpočte reakčných charakteristik.

Tab. 5

Štandardné entropie peroxidu vodíka, B3LYP/aug-cc-pVTZ, vibračné frekvencie boli vo všetkých prípadoch škálovane faktorom 0,97

Úroveň teórie	S°[J/mol.K]
HO	233,48
BR, hyperplocha 30°	235,56
BR, hyperplocha 20°	235,64
BR, hyperplocha 10°	235,74
BR, hyperplocha 5°	235,80
Experiment <sup>17</sup>	234,52

Z uvedeného vyplýva, že rozdiel medzi teoretickými hodnotami  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  a experimentom nepochádza zo zlého opisu molekulových vibrácií (brzdených rotácií). Výrazné zlepšenie hodnôt reakčnej entalpie sa dá dosiahnuť až použitím väčších báz atómových orbitálov. Korelačná energia konverguje v prípade veľmi presných metód spriahnutých klastrov veľmi pomaly. My sme otestovali použitie báz aug-cc-pVQZ a aug-cc-pV5Z na najmenšom systéme – vzniku peroxidu vodíka. Reakčná entalpia postupne klesá z -198,6 (aug-cc-pVTZ báza), cez -204,0 kJ/mol na -206,1 kJ/mol v najväčšej báze aug-cc-pV5Z. Hodnota reakčnej entalpie extrapolovaná na nekonečnú bázu je potom -207,9 kJ/mol v approximácii harmonického oscilátora a -207,0 kJ/mol pri použití brzdeného rotora. Tento postup znižuje chybu výpočtu na polovicu oproti použitiu aug-cc-pVTZ bázy. Ďalšie zlepšenie by sa dalo dosiahnuť použitím CCSD(T) metódy aj na optimalizáciu molekulových geometrií, čo je však výpočtovo veľmi náročné. Rovnako proces extrapolácie výsledkov na nekonečnú bázu pri ostatných skúmaných reakciách sme neuskutočnili pre výpočtovú náročnosť.

#### 4 ZÁVER

V predkladanom príspevku sme študovali reakciu vzniku peroxidu vodíka, disulfidu vodíka a diselenidu vodíka z radikálov HX (X = O, S, Se). Pri výpočtoch bola použitá metóda B3LYP a metóda plne renormalizovaných spriahnutých klastrov - CR-CCL, s využitím aug-cc-pVTZ bázy atómových orbitálov. Týmito metódami boli určené celkové reakčné termodynamické charakteristiky a molekulová geometria reaktantov a produktov. Výsledky sú blízke experimentálnym hodnotám, pričom najvyššie rozdiely sme zaznamenali pri molekule peroxidu vodíka, pričom chyba v predpovedaných väzbových uhloch (dihedrálnych

uhloch) je výraznejšia než u dĺžok väzieb. Výraznejšie rozdiely v reakčnej entalpii oproti experimentu, chyba 15,5 kJ/mol u reakčnej entalpie pre vznik peroxidu vodíka, pochádzajú z použitia malej bázy a nedostatočného zahrnutia korelačnej energie počas optimalizácie molekulovej geometrie. Nahradenie aproximácie harmonického oscilátora za brzdený rotor u príslušných vibrácií nevedie k výraznému zlepšeniu výsledkov na tejto úrovni teórie.

## LITERATÚRA

1. THÉNARD, L. J.: Observations sur des nouvelles combinaisons entre l'oxygène et divers acides. *Annales de chimie et de physique, 2nd series*, vol. 8, 1818, pp. 306–312.
2. CAMPOS-MARTIN, M., GEMA BLANCO-BRIEVA, J., FIERRO, L. G.: Hydrogen Peroxide Synthesis: An Outlook beyond the Anthraquinone Process. *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 45, 2006, pp. 6962–6984.
3. PARSON, W., PARSON, P., LLEWELLYN, B.: Preparation and Properties of the Persulfides of Hydrogen. *J. Amer. Chem. Soc.*, vol. 43, 1921, pp. 2539–48.
4. HAHN, J., SCHMIDT, P., REINARTZ, K., BEHREND, J., WINNEWISSE, G., YAMADA, K.M.T.: Synthesis and molecular structure of disulfane. *Z. Naturforsch. B*, vol. 46, 1991, pp. 1338–1342.
5. FLAUD, J., CAMY-PEYRET, C., JOHNS, J.W.C., CARLI, B.: The far infrared spectrum of  $\text{H}_2\text{O}_2$ . First observation of the staggering of the levels and determination of the cis barrier. *J. Chem. Phys.*, vol. 91, 1989, pp. 1504–1510.
6. SAMDAL, S., MASTRYUKOV, V.S., BOGGS, J.E.: Structural changes as a function of torsional motion studied by ab initio calculations Part 4. The dependence of the dynamic behavior of the structural parameters for  $\text{H}_2\text{O}_2$  and  $\text{H}_2\text{S}_2$  on basis sets and comparison with experimental results. *J. Mol. Struct.*, vol. 346, 1995, pp. 35–40.
7. VEILLARD, A., DMUYNK J.: Barrier to internal rotation in hydrogen persulphide. *Chem. Phys. Lett.*, vol. 4, 1970, pp. 476–478.
8. BENSON, S.W.: Thermochemistry and kinetics of sulfur-containing molecules and radicals. *Chem. Rev.*, vol. 78, 1978, pp. 23–35.
9. ALLERES, D.R., COOPER, D.L., CUNNINGHAM, T.P., GARRETT, J., KARADAKOV, P.B., RAMIMONDI, M.: Bonding in YXXY dihalides and dihydrides of dioxygen and disulfur. *J. Chem. Faraday Trans.*, vol. 91, 1995, pp. 3357–3362.
10. FRISCH, M.J., et al: Gaussian 03, Revision C.02, 2004, Gaussian, Inc.: Wallingford CT.
11. AYALA, P. Y., SCHLEGEL, H. B.: Identification and treatment of internal rotation in normal mode vibrational analysis. *J. Chem. Phys.*, vol. 108, 1998, pp. 2314–2325.
12. PFAENDTNER, J., YU, X., BROADBELT, L. J.: The 1-D hindered rotor approximation. *Theor. Chem. Account.*, vol. 118, 2007, pp. 881–898.
13. PIECUCH, P., et all.: Efficient computer implementation of the renormalized coupled-cluster methods: The R-CCSD[T], R-CCSD(T), CR-CCSD[T], and CR-CCSD(T) approaches. *Comput. Phys. Commun.*, vol. 149, 2002, pp. 71–96.
14. SCHMIDT, M. W., et all: General Atomic and Molecular Electronic Structure System. *J. Comput. Chem.*, vol. 14, 1993, 1347–1363.
15. REDINGTON, R. L., OLSON, W. B., CROSS, P. C.: Studies of Hydrogen Peroxide: The Infrared Spectrum and the Internal Rotation Problem. *J. Chem. Phys.*, vol. 36, 1962, pp. 1311–1326.
16. BEHREND, J., MITTLER, P., WINNEWISSE, G., YAMADA, K.M.T.: Spectra of Deuterated Disulfane and Spectroscopic Determination of Its Molecular Structure. *J. Mol. Spect.*, vol. 150, 1991, pp. 99–119.
17. GURVICH, L.V., VEYTS, I. V., ALCOCK, C. B.: Thermodynamic Properties of Individual Substances. Fourth Edition, Hemisphere Pub. Co., New York, 1989

18. FRENKEL, M., et all: Thermodynamics of Organic Compounds in the Gas State, Thermodynamics. Research Center, College Station, TX, 1994.

## THERMODYNAMICS OF FORMATION OF MOLECULES $H_2X_2$ ( $X = O, S, SE$ )

ABSTRACT: In the present contribution the reaction of formation of hydrogen peroxide, hydrogen disulphide and hydrogen diselenide from the HX radicals was studied. The calculations utilized the B3LYP method and the fully renormalized coupled cluster method - CR-CCL, in combination with aug-cc-pVTZ basis set. These methods were intended for the overall reaction and thermodynamic characteristics of the molecular geometry of the reactants and products. The results are close to the experimental values. Differences in reaction enthalpy compared to the experiment come from the small basis set and from the lack of inclusion of correlation energy during geometry optimization. Change of harmonic oscillator approximation for the corresponding vibration to the hindered rotor approximation does not significantly improve theoretical results.

KEY WORDS: enthalpy; entropy; hindered rotor, hydrogen peroxide; correlation energy

# SPEKTROSKOPICKÉ A ELEKTRICKÉ VLASTNOSTI MOLEKÚL FCU, FAG A FAU: POROVNÁVACIE ŠTÚDIUM KORELAČNÝCH A RELATIVISTICKÝCH EFEKTOV

Miroslav Iliaš

Katedra chémie, Fakulta prírodných vied UMB, Banská Bystrica

**ABSTRAKT:** Predpovedané sú vybrané spektroskopické a elektrické vlastnosti série dvojatémových molekúl FCu, FAG a FAu. Takisto je analyzovaný väzbový charakter a úloha relativistických a korelačných efektov. Ukázalo sa, že užitočné je porovnať odlišné relativistické efekty v nami prezentovanej sérii FMe a v nedávno počítanej sérii molekúl AlMe. V týchto porovnaniah sa ukazuje užitočným použiť elektrické vlastnosti. Demonstrovali sme, že v sérii FMe je väzba iónová, kým v AlMe sérii sa blíži kovalentému charakteru.

**KLÚČOVÉ SLOVÁ:** FCu; FAG; FAu; korelačné efekty; relativistické efekty; porovnávanie štúdium

## 1 ÚVOD

Ab initio metódy<sup>1</sup> ("výpočty od základu"), založené na riešeniach rovníc kvantovej mechaniky pre mnohočasticové systémy, predstavujú dnes už uznávaný prostriedok na teoretické skúmanie (spektroskopických, elektrických a iných veličín) chemických systémov (atómov, molekúl, metastabilných stavov, radikálov apod.), predovšetkým tých, ktoré sú pre experimentálne merania ľažko dostupné. Nezastupiteľnú úlohu vo rozvíjaní kvantovochemických metód, vhodných aj pre systémy s ľažkými prvkami (napr. Hg, Au, Pb,...) zohráva teória relativity.<sup>2,3</sup> Modernými metódami súčasnej kvantovej chémie sa predpovedajú vlastnosti skúmaných systémov (atómov a dvojatémových molekúl), a skúma sa, ako na počítané veličiny vplývajú korelačné a relativistické efekty. Takisto - porovnaním vypočítaných výsledkov s dostupnými experimentami - preverujeme správne fungovanie použitých ab initio teoretických metód.

Séria molekúl FMe (Me=Cu, Ag, Au) prezentovaných v tejto práci<sup>14</sup> rozšíruje poznatky, získaných zo štúdia dvoch iných sérii molekúl, ktoré študovali Barysz, Sadlej a Urban.<sup>15,16</sup> Obe predchádzajúce série BMe<sup>15</sup> a AlMe<sup>16</sup> spolu s FMe sú charakteristické rovnakými väzbovými pomermi: vo všetkých sa tvoria stabilné dvojatémové molekuly v  ${}^1\Sigma$  základnom spektroskopickom stave, pričom väzba je v nich tvorená prevzne  $\sigma$  orbitálom, ktorý pozostáva z 2p valenčného orbitálu B, Al, resp. F a ns valenčného orbitálu atómu Me. Séria molekúl BMe bola skúmaná metódami CASPT2<sup>17</sup> a CCSD(T)<sup>18</sup> s iteratívnym zahrnutím mono- a biexcitačných operátorov spolu s neiteratívnym výpočtom efektu triexcitácie.<sup>19</sup> Séria AlMe bola skúmaná matódou CCSD(T). Relativistické efekty boli zahrnuté Douglass-Kroll-Hess (DK) metódou v jej spinovo-spriemerovanej forme podľa Hessa.<sup>7,8,9,10</sup> Obe spomenuté práce<sup>15,16</sup> ukazujú, že korelačné a relativistické efekty zvyšujú väzbovú energiu, skracujú väzbové vzdialenosťi, zvyšujú harmonickú vibračnú frekvenciu a znižujú polarizovateľnosť (tie boli počítané len u AlMe). Popri tom korelačné a relativistické efekty vedú k zmene polarity u molekúl AlMe. Dipólový moment zlúčenín AlMe v rovnovážnych medzijadrových vzdialosťach je záporný na nerelativistickej SCF úrovni (NR-SCF), menej záporný na DK-SCF úrovni a kladný na NR-CCSD(T) úrovni. Táto zmena polarity je ďalej zosilnená relativistickými efektami. Kladné znamienko zodpovedá polarite  $Al^{(+)}Me^{(-)}$ , čo znamená, že relativita podporuje prenos náboja z Al na kov Me. V sérii BMe sú trendy podobné, len menej transparentné.

Vo vlastnostiach molekúl FMe sa dajú očakávať odlišné trendy. Vychádzajúc z exelentnej analýzy P. Pyykkö,<sup>20</sup> rozšírenej o pseudopotenciálové výpočty P. Schwerdtfegera a kol.,<sup>21</sup> môžeme dedukovať, že oproti BMe a AlMe relativistické efekty

budú zoslabovať silu väzby a spôsobovať odlišné trendy v polarite molekúl FMe. Je to zaujímavé, lebo FMe majú rovnaký spôsob väzby ako BMe a AlMe ( $\sigma$  väzbový orbitál, tvorený  $2p$  valenčným orbitálom fluóru a  $ns$  valenčným orbitálom kovu Me).

Našim cieľom je predpovedať molekulové vlastnosti v sérii FMe, pozorne ich porovnať s AlMe sériou a diskutovať o rozdieloch väzbových charakterov medzi FMe a AlMe. Takisto porovnáme naše výsledky s inými dostupnými teoretickými a s experimentálnymi údajmi.

## 2 POČÍTANÉ VELIČINY A ICH STRUČNÁ CHARAKTERISTIKA

Elektrické vlastnosti študovaných atómov a molekúl sme získali metodou konečných diferencií (angl. "finite field")<sup>25</sup>, ktorej podstatou tvorí Taylorov rozvoj energie systému podľa intenzity elektrického poľa  $F$ :

$$E(F) = E(0) + \left(\frac{\partial E}{\partial F}\right)_{F=0} F + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial F^2}\right)_{F=0} F^2 + \dots \quad (1)$$

Záporná hodnota prvej derivácie v tomto rozvoji prestavuje permanentný dipólový moment systému  $\mu$  (v našom prípade dvojatémových molekúl, udávame ho v jednotkách Debye, kde  $1 D = 1/3 \cdot 10^{-29}$  C.m) a záporná druhá derivácia (bez faktora  $1/2$ ) je zase dipólová polarizovateľnosť (alebo polarizovateľnosť, udávame ju v a.u., kde  $1 a.u. = 0,148185 \cdot 10^{-24} m^3$ ) systému  $\alpha$  (atómu; v prípade dvojatémovej molekuly počítame zložku  $\alpha_{zz}$ ). Výpočtovo sa zahrnutie vonkajšieho elektrického poľa rieši pridaním jednoelektrónového operátora poruchy s malou váhou  $F$ , reprezentujúcej vonkajšie elektrické pole, k fokovmu operátoru<sup>25</sup> a príslušné derivácie sa spočítajú numericky:

$$\mu_e(AB) = -\left(\frac{\partial E}{\partial F}\right)_{F=0} = -\frac{E(+F) - E(-F)}{2F} \quad (2)$$

$$\alpha_e(A^+, AB) = -\left(\frac{\partial^2 E}{\partial F^2}\right)_{F=0} = -\frac{[E(+F) + E(-F) - 2E(0)]}{F^2} \quad (3)$$

Volíme takú orientáciu molekulových systémov XMe (X=F, Al, Az) v súradnicovom systéme, aby dipólovému momentu (vektorová veličina konvenčne smerujúca od záporného náboja ku kladnému nábuju) s kladným znamienkom prislúchala polarita väzby  $X^{(+)}Me^{(-)}$ .

K spektroskopickým vlastnostiam<sup>24</sup> dvojatémových systémov, ktoré tvoria hlavnú náplň tejto práce, radíme rovnovážnu medzijadrovú vzdialenosť  $r_e$ , ktorú nájdeme v minime potenciálovej krivky dvojatémovej molekuly AB, t.j.  $r(AB)=r_e \Leftrightarrow E(AB) = E_{\min}$ . Disociačnú energiu  $D_e$  molekuly AB nájdeme tak, že od súčtu energií izolovaných atómov A, B v zodpovedajúcich spektroskopických stavoch odčítame elektrickú energiu molekuly AB v minime, t.j.  $D_e(AB)=E(A)+E(B)-E_{\min}(AB)$ . Disociačnú energiu molekuly AB, korigovanú vzhľadom k superpozičnej chybe bázy (BSSE), získame z predošlého vzťahu tak, že energie atómov A, B počítame v báze molekuly AB, pričom funkcie bázy centrované na druhom, fiktívnom atóme (tzv. ghost atom) ostávajú prázdne.

U dvojatémových molekúl AB sa celková energia skladá zo súčtu elektrickej  $E_{el}$ , ktorú počítame kvantovochemickými metódami pre jednotlivé medzijadrové vzdialenosťi  $r_{AB}$ , vibračnej energie  $E_{vibr}$  a rotačnej energie  $E_{rot}$ ;  $E_{total}(AB)=E_{el}+E_{vibr}+E_{rot}$ . Pre všetky tri príspevky k celkovej energii AB platí  $E_{el} \ll E_{vibr} \ll E_{rot}$ . Vibračná energia v primeranej aproximácii je kvadratickou funkciou tzv. vibračného kvantového čísla  $v$  a rotačná energia je funkciou tzv. rotačného kvantového čísla  $J$ :

$$E_{vibr}(v) = hc \varpi_e(v + \frac{1}{2}) - hc \varpi_e x_e(v + \frac{1}{2})^2 \quad (4)$$

$$E_{rot}(J) = hc B_e J(J+1) \quad (5)$$

(V presnejšom priblížení by rozvoj vibračnej energie bol až do kubického člena a takisto by sme počítali aj s vibračno-rotačným spriahnutím. Spektroskopické konštanty, vystupujúce v týchto vzťahoch a charakterizujúce dvojatémové molekuly, sú (nazývajú sa aj vibračno-rotačné charakteristiky dvojatémovej molekuly)  $\omega_e$  - harmonická vibračná frekvencia, udávaná v  $\text{cm}^{-1}$ , konšanta anharmonicity  $\omega_{ex_e}$  (v  $\text{cm}^{-1}$ ) a rotačná konšanta  $\mathbf{B}_e$  (tiež v  $\text{cm}^{-1}$ ). Potenciálová krivka (z nej vypočítame vibračno-rotačné charakteristiky) dvojatémovej molekuly obsahuje sadu vibračných hladín podľa kvantového čísla  $v$  a v rámci každej je niekoľko rotačných hladín, ktoré sú funkciou rotačného čísla  $J$ . Molekula AB v základnom stave má vibračné a rotačné kvantové čísla  $v$  a  $J$  rovné nule, a teda jej elektronická energia je zvýšená o vibračnú energiu nulovej hladiny. S ohľadom na to sa disociačná energia molekuly  $D_e$  koriguje vzhľadom k nulovej vibračnej hladine a pre takto upravenú disociačnú energiu platí vzťah:

$$D_0^0 = D_e - \frac{1}{2} hc \omega_e + \frac{1}{4} hc \omega_e x_e \quad (6)$$

### 3 METODIKA

Pri riešení mnohočasticového problému sa základná rovnica kvantovej mechaniky - Schrödingerova rovnica<sup>25</sup>, kde  $\hat{H}$  je operátor celkovej energie ( $E$ ) systému, popísaného vlnovou funkciou  $|\psi\rangle$ , uvažuje v tzv. Born-Oppenheimerovej aproximácii, v rámci ktorej sú jadrá v pevných, fixovaných polohách, a v ich elektrostatických poliach sa pohybujú všetky elektróny. Hamiltonián v takejto aproximácii je súčtom jednoelektrónových a dvojelektrónových členov a má tvar:

$$\hat{H} = \sum_i \left( -\frac{1}{2} \Delta_i - \sum_A \frac{Z_A}{r_{iA}} \right) + \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} \quad (7)$$

(Sumácie s  $i$  a s  $i < j$  idú cez všetky elektróny v systéme, sumácia s  $A$  ide cez všetky jadrá; prvý člen v zátvorke je operátor kinetickej energie  $i$ -teho elektrónu v poli ostatných jadier a dvojelektrónové členy v nasledujúcej sumácii predstavujú Coulombovskú repulziu medzi  $i$ -tym a  $j$ -tym elektrónom).

Mnohoelektrónová vlnová funkcia, splňajúca Pauliho podmienku<sup>25</sup>, je vyjadrená v tvare normovaného determinantu:

$$\Phi_0 = \hat{A} \{ \lambda_1(1) \lambda_2(2) \dots \lambda_n(n) \} \quad (8)$$

kde  $A$  je antisymetriačný operátor, pôsobiaci na súčin jednoelektrónových vlnových funkcií - spinoorbitálov - všetkých  $n$  elektrónov systému. Spinoorbitál pre jeden elektrón je súčinom priestorovej funkcie (molekulový orbitál) a dichotomickej spinovej funkcie elektrónu:

$$\lambda_i(i) = \varphi_i(i) \sigma(i); \sigma(i) = \alpha, \beta. \quad (9)$$

Celková energia SCF je strednou hodnotou operátora celkovej energie (hamiltoniánu):

$$E_{SCF} = \langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_0 \rangle \quad (10)$$

Minimalizáciou funkcionálu SCF energie vzhľadom na molekulové orbitály získame operátorovú rovnicu pre jeden ( $i$ -ty) elektrón, v ktorej  $\hat{F}(i)$  je tzv. Fockov efektívny

jednoelektrónový operátor a  $\varepsilon_i$  je orbitálna energia elektrónu, nachádzajúceho sa v molekulovom orbitály  $\varphi_i$ .

$$\hat{F}(i)\varphi_i = \varepsilon_i\varphi_i \quad (11)$$

Fockova operátorová rovnica sa rieši iteráčne vzhládom na  $\varphi_i$ , lebo Fockov operátor je funkciou generujúcich sa molekulových orbitálov. Pre zjednodušenie sa molekulový orbitál lieárne rozvinie do určitého počtu vopred definovaných jednoelektrónových funkcií  $\chi_\mu(1)$  - atómových orbitálov, ktoré tvoria tzv. bázu mnohoelektrónového systému<sup>25</sup> (tzv. LCAO approximácia):

$$\varphi_i(1) = \sum_{\mu} c_{\mu}^i \chi_{\mu} \quad (12)$$

Takto získame sústavu rovníc Hartree-Fock-Roothana, ktorou sa iteráčne hľadajú rozvojové koeficienty molekulových orbitálov. Výstupom po vyriešení HF rovníc je celková energia SCF, orbitálne energie a rozvojové koeficienty molekulových orbitálov, ktoré sa členia na obsadené a virtuálne.

Tvar Fockovho operátora závisí od podmienok, kladených na molekulové orbitály v Slaterovom determinante. Iný je jeho zápis pre closed-shell (CS) systémy,<sup>26</sup> v ktorých obsadzovanie molekulových orbitálov párnym počtom elektrónov systému je po dvoch a majú pri tom opačné spiny; iný zasa pre open-shell (OS) systémy,<sup>27</sup> kde časť molekulových orbitálov je obsadzovaných po dvoch elektrónoch a vrchné obsadené molekulové orbitály majú po jednom elektróne.:

$$\Phi_{0,cs} = |\varphi_1 \bar{\varphi}_1 \varphi_2 \bar{\varphi}_2 \dots \varphi_n \bar{\varphi}_n| \quad (13)$$

$$\Phi_{0,os} = |\varphi_1 \bar{\varphi}_1 \varphi_2 \bar{\varphi}_2 \dots \varphi_n \bar{\varphi}_n \varphi_{n+1} \varphi_{n+2} \dots \varphi_{n+m}| \quad (14)$$

Podľa vyššie uvedeného zápisu jednodeterminantových vlnových funkcií je v *closed-shell* systémoch  $n$  molekulových orbitálov obsadených  $2n$  elektrónmi, ktorých spiny sa vzájomne kompenzujú, takže ich výsledný spin je rovný nule. V *open-shell* systémoch (s  $2n+m$  elektrónmi) sa prvých  $n$  molekulových orbitálov obsadzuje po dvoch elektrónoch s opačnými spinmi, zvyšných  $m$  molekulových orbitálov je obsadených zostávajúcimi  $m$  elektrónmi so spinom  $\alpha$ , a celkový spin takéhoto *open-shell* systému činí  $m/2$ .

Riešenie SCF problému je štandardným štartujúcim krokom pri kvantovochemických výpočtoch, v ktorom sada získaných obsadených a virtuálnych orbitálov ďalej postupuje do korelačných výpočtov.

### 3.1 Korelačné energie

Jednoelektrónový model (HF-SCF) predpokladá, že každý z elektrónov sa pohybuje v spriemernenom poli všetkých ostatných elektrónov a neprihliada teda ku korelácii ich pohybov. Nie je možné zo schémy SCF vylúčiť prípad, keď dva elektróny s rovnakým spinom obsadzujú ten istý priestorový orbitál ("Fermiho diera"), ani prípad, keď dva elektróny s opačnými spinmi sa nachádzajú v tom istom mieste ("coulombická diera").<sup>25</sup>

Tento nedostatok modelu sa nazýva korelačná chyba a na jej kvantitatívny odhad sa zavádzajú výsledky nazývané *korelačná energia*,<sup>28</sup> definovaná ako rozdiel "presnej" nerelativistickej energie systému a Hartree-Fockovej limity ("najnižšej" energie, ktorá sa dá dosiahnuť rozšírením bázy):

$$E_{\text{corr}} = E_{\text{exact, non-relativistic}} - E_{\text{SCF}} \quad (15)$$

Aj keď štandardom na výpočet korelačnej energie je metóda CI,<sup>29</sup> pre jej výpočtovú náročnosť sa dáva v súčasnosti prednosť poruchovým metódam a najmä metódam spriahnutých klastrov (CC), ktoré sú použité v tejto práci.

### 3.2 MBPT2, mnohočasticová poruchová metóda do druhého poriadku

Jej základom<sup>1</sup> je pridanie operátora poruchy (s určitou váhou) a neporušenému hamiltoniánu, ktorého riešenia poznáme:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{W} \quad (16)$$

$$\hat{H}_0 |\phi_i^{(0)}\rangle = E_i^{(0)} |\phi_i^{(0)}\rangle \quad (17)$$

Vlnová funkcia a celková energia mnohočasticového systému sa rozvíjajú do mocninového radu:

$$\begin{aligned} |\psi_i\rangle_{MBPT} &= |\phi_i^{(0)}\rangle + \lambda |\phi_i^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\phi_i^{(2)}\rangle + \dots \\ E_{i,MBPT} &= E_i^{(0)} + \lambda E_i^{(1)} + \lambda^2 E_i^{(2)} + \dots \end{aligned} \quad (18)$$

V rozvoji vlnovej funkcie je prvým členom (pre  $i=0$ )  $|\Phi_0\rangle$  - SCF vlnová funkcia základného stavu; podobne v rozvoji energie je prvým členom ( $i=0$ )  $E_0$  - SCF energia základného stavu. Algebraickými úpravami, pri ktorých usporiadavame členy pri rovnakých mocninách  $\lambda$  a robíme projekciu na neporušené vlnové funkcie  $|\Phi_i\rangle$  a použitím tzv. Moller-Plessetovho delenia hamiltoniánu dostaneme v rozvoji energie člen pri prvej mocnine  $\lambda$  rovný nule, a člen pri druhej mocnine  $\lambda$  je príspevkom ku korelačnej energii, ktorý možno vyjadriť v tvare:

$$E_{corr,MBPT2} = \sum_{i,j,a,b} \frac{|\langle ij \| ab \rangle|^2}{\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_a - \epsilon_b} \quad (19)$$

V čitateli uvedeného výrazu je antisymetrizovaný dvojelektrónový integrál cez molekulové spinoorbitály, v menovateli sú príslušné orbitálne energie z SCF problému. Sumácia ide cez všetky obsadené ( $i,j$ ) a virtuálne ( $a,b$ ) spinoorbitály. Aj keď poruchová energia do druhého poriadku MBPT2 (alebo presnejšie MP2, lebo ide vyššie zmienené delenie hamiltoniánu) sa uvedeným vzťahom ľahko vypočíta, predstavuje len malú časť z celkovej korelačnej energie systému.

### 3.2 CCSD(T), metóda spriahnutých klastrov

Metóda spriahnutých klastrov<sup>28</sup> (coupled cluster, CC), zahrňujúca podstatnú časť korelačnej energie, predpokladá tzv. exponenciálny rozvoj referenčnej vlnovej funkcie základného stavu.

$$|\psi_{CC}\rangle = \exp(\hat{T}) |\phi_0\rangle \quad (20)$$

Operátor  $\hat{T}$  je súčtom tzv. excitačných operátorov, ktoré z referenčného determinantu vytvárajú všetky mono-, bi-, tri- až po najvyššiu excitáciu:

$$\begin{aligned}\hat{T} &= \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + \dots \\ \hat{T}_1 |\phi_o\rangle &= \frac{1}{1!} \sum_{i,a} t_i^a |\phi_i^a\rangle \\ \hat{T}_2 |\phi_o\rangle &= \frac{1}{2!} \sum_{i,j,a,b} t_{ij}^{ab} |\phi_{ij}^{ab}\rangle\end{aligned}\tag{21}$$

V tejto schéme ( $i, j\dots$ ) znamenajú obsadené spinoorbitály a ( $a, b\dots$ ) neobsadené (virtuálne) spinoorbitály. Projektovaním Schrödingerovej rovnice pre vlnovú funkciu CC zľava na základný a na excitované determinenty a s využitím formalizmu druhého kvantovania<sup>29</sup> dostaneme vzťah pre CC korelačnú energiu a aj rovnice pre excitačné amplitúdy, ktoré sa riešia iteračne:

$$\Delta E_{corr} = \left\langle \phi_0 \middle| \hat{H}_N \exp(\hat{T}) \middle| \phi \right\rangle_C \tag{22}$$

$$0 = \left\langle \phi_{ij\dots}^{ab\dots} \middle| \hat{H}_N \exp(\hat{T}) \middle| \phi_0 \right\rangle_C \tag{23}$$

V našej práci sme použili verziu CC metódy s iteratívnym zahrnutím mono- a biexcitácií (CCSD), pričom triexcitácie sú odvodené z poruchovej teórie a vyrájajú sa pomocou skonvergovanych amplitúd mono- a biexcitácií (tzv. neiteratívne triply) - CCSD(T) metóda. Teda CCSD(T) korelačná energia je súčtom CCSD korelačnej energie a energie od neiteratívnych triplov  $E_{NIT3}$ . Metóda CCSD(T) je upravená tak, že sú uvažované len tie excitácie, pri ktorých sa zachováva Z-ová zložka celkového spinu  $M_S$ ; hovoríme, že je spinovo-adaptovaná, a to pre closed-shell,<sup>30</sup> ako aj pre open-shell<sup>31</sup> systémy, pričom o fyzikálnej ekvivalentnosti oboch metód svedčí napríklad to, že ak v open-shell CCSD(T) metóde nastavíme nulový počet nespárených elektrónov, dostaneme energiu rovnakú ako v metóde closed-shell CCSD(T).

### 3.3 Relativistické efekty

Ako sa ukázuje, klasická (nerelativistická) kvantová mechanika, popisujúca systémy s ťažími prvkami, zlyháva. Najjednoduchší argument proti nerelativistickému prístupu je, že rýchlosť pohybu elektrónu v blízkosti ťažkého jadra je porovnatelná rýchlosť svetla; a teda v zmysle Einsteinovych vzťahov hmotnosť elektrónu relativisticky narastá, relativisticky sa kontrahuje orbitál pre elektrónom a celkovo energetické pomery takéhoto elektrónu v atóme sú výrazne odlišné od nerelativisticky ponímaného elektrónu.<sup>32</sup>

Na adekvátny popis takýchto systémov, obsahujúcich atómy s veľkým protónovým číslom, je potrebné použiť iný teoretický aparát, ktorý zlúčuje princípy klasickej kvantovej mechaniky a teórie relativity.

Vychádzajúc z tejto myšlienky, Paul A.M. Dirac v roku 1928 odvodil a vyriešil exaktnú rovnicu pre sústavu vodíkového typu.<sup>32</sup> Táto vlnová rovnica pre elektrón (získal ju z Einsteinovho vzťahu pre celkovú energiu voľnej častice nahradením dynamických premenných príslušnými operátormi a z ďalších iných predpokladov), pohybujúci sa v poli jadra s nábojom  $+Ze$ , spĺňa podmienky relativistických Lorentzovksých transformácií. Oproti nerelativistickej Schrödingerovej rovnici sú riešenia pre elektrón v tvare štvorzložkových stĺpcových vektorov a závisia od štyroch kvantových čísel, v ktorých je priamo obsiahnutý aj spin elektrónu. Celkovo Diracova rovnica realistickejšie popisuje elektrón v atóme vodíka.

Rozšírenia na mnohoelektrónové systémy<sup>31</sup> aj keď nesplňajúce podmienku Lorentzovskej invariantnosti, spočívajú v pridaní operátora medzielektrónovej repulzie, a to buď v tvare Coulombovho interakčného člena  $1/r_{ij}$  (ako v klasickom nerelativistickom hamiltoniáne) alebo vo forme relativisticky správnejšieho Columb-Breit medzielektrónového

interakčného operátora. Príslušný 4-komponentný mnohočasticový operátor relativistickej energie sa podľa to aj nazýva Dirac-Coulomb, resp. Dirac-Coulomb-Breit hamiltonián.

Dôsledkom relativistického kvantovo-chemického riešenia pre chemický systém<sup>20</sup> je napríklad zvýšenie stability s- a p-orbitálov (tzv. relativistická kontraktia) a relativistická expansia d- a f- orbitálov (zvýšenie ich difúznosti), dôsledom čoho je napríklad zvýšenie ionizačného potenciálu u tých ľahkých prvkov, ktorých elektróny odchádzajú z valenčných s-orbitálov (napr. Au, Hg). V súčasnosti sú dostupné programy pre mnohoelektrónové systémy, založené na 4-komponentných prístupoch.<sup>33</sup> Podobne ako je 1-komponentná nerelativistická HF-SCF metóda, existuje aj analogická 4-komponentná Dirac-Hartree-Fock aproximácia, kde vlnová funkcia je napísaná v tvare jedného (single determinant) alebo viacerých determinantov (MC DHF), pozostávajúcich zo 4-zložkových spinorov, ktorých jednotlivé členy sa ďalej - podľa LCAO princípu - rozvíjajú do funkcií bázy.<sup>32</sup>

Korelačné energie sa následne získavajú spôsobom, podobným ako v nerelativistických prístupoch: sú vyvinuté korelačné 4-komponentné metódy,<sup>32</sup> napr. poruchová do 2. poriadku (MP2),<sup>34</sup> ďalej metódy konfiguračnej interakcie ako aj metóda spriehnutých klastrov CCSD(T).<sup>35</sup>

Avšak všetky 4-komponentné metódy, aj keď sú dobre prepracované (zahrňujú spin-orbit interakciu už na SCF úrovni, vyváženosťou bázy sa predchádza tzv. variačnému kolapsu, atď) a dávajú veľmi presné výsledky, sú výpočtovo veľmi náročné. Sústredujú sa preto prevažne na malé a stredné systémy a slúžia ako štandardy na porovnanie s aproximatívnejšími (kvázirelativistickými) prístupmi.

Širšie využitie zodpovedajúcich výpočtových metód pre väčšie systémy s ľahkými atómami viedie cez zredukovanie harwarovo a časovo veľmi náročných 4-komponentných metód na aproximatívnejšie 2- alebo 1-komponentné. V našej práci sme využili dva aproximativne 1-komponentné kvázirelativistické prístupy - MVD a DK, ktoré bližšie predstavíme v nasledujúcej stati.

### 3.4 MVD, hmotnostno-rýchlosný a Darwinov kvázirelativistický jednokomponentný poruchový prístup do prvého poriadku

Cesta k odvodeniu MVD hamiltoniánu ide cez tzv. Foldy-Wouthuysenovu transformáciu<sup>5,6</sup> Diracovho 4-komponentného hamiltoniánu elektrón vo vonkajšom potenciály. Po sérii úprav získame takýto jednokomponentný hamiltonián (bez operátora spin-orbitálnej interakcie):

$$\hat{H}_{MVD} = \hat{H}_{nr} - \frac{1}{8mc^2} \sum_i \hat{p}_i^4 + \frac{\pi}{2mc^2} \sum_i \sum_A \delta(\vec{r}_{iA}) \quad (24)$$

Prvý člen je klasický nerelativistický hamiltonián, druhý je tzv. mass-velocity (MV alebo hmotnostno-rýchlosný) člen a tretí sa nazýva Darwinov (D) člen. Oba operátory (MV+D) sa nedajú zahrnúť do výpočtov variačne, preto sa pridávajú ako porucha s malou váhou W k fockovmu operátoru (metóda "finite field") a poruchový príspevok prvého poriadku od relativity k energii (SCF, korelačnej) nájdeme numericky ako prvú deriváciu E(W) podľa W:

$$E_{SCF,corr}^{MVD} = E_{SCF,corr} + \left[ \frac{\partial E(W)}{\partial W} \right]_{W=0} \quad (25)$$

Výhodou MVD poruchového prístupu je, že výslednú energiu možno rozdeliť na nrelativistické (SCF a korelačné) a relativistické príspevky (k energii SCF a ku korelačnej energii). Nedostatkom tohto prístupu je, že poruchovým zahrnutím nezískame priamo kvázirelativistickú vlnovú funkciu a že MVD prístup zlyháva pre ľahké prvky.

Uvedené nedostatky odstarňuje alternatívny Douglass-Kroll-Hess prístup.

### 3.5 DK, Douglass-Krol-Hess (DK) kvázirelativistický jednokomponentný variačný prístup

Kedžže F.W. transformácia vedie k vysoko singulárnym operátorom, nevhodným na variačné využitie, Douglass-Kroll<sup>7,8,9,10,11</sup> predstavili alternatívnu úpravu Diracovo hamiltoniánu pre časticu vo vonkajšom poli. Po spinovom spriemerovaní sa získa mnohoelektrónový, jednokomponentný no-pair hamiltonián:

$$\hat{H}_+^{sf1} = \sum_i E_i + \sum_i V_{eff}^{sf}(i) + \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} \quad (26)$$

Je variačne stabilný a oproti nerelativistickému hamiltoniánu vyžaduje len modifikáciu jednoelektrónových integrálov, čo je výpočtovo veľmi rýchle. Poskytuje priamo kvázirelativistickú vlnovú funkciu. Vyžaduje len špeciálne kontrahované bázy, ktoré sa nazývajú NpPol bázy.

### 3.6 Použité bázy

Pre nerelativistické a MVD kvázirelativistické výpočty atómových vlastností boli použité polarizačné gausovské bázy GTO/CGTO PolM<sup>35</sup> (16.12.6.4/9.7.3.2) pre Zn, (19.15.9.4/11.9.5.2) pre Cd a (21.17.11.9/13.11.7.4) pre Hg.

Pre DK prístup nie sú vhodné pôvodné nerelativistické bázy, je treba použiť iné kontrakcie pôvodných nekontrahovaných báz, lebo v tomto kváziorelativistickom prístupe sa pridáva relativistický člen k fockovmu operátoru. Takéto bázy, majúce rovnakú štruktúru ako PolMe bázy a označované ako NpPolMe, boli skonštruované Kellom a Sadlejom.<sup>13</sup>

Tieto bázy boli ďalej dopĺňané difúznymi funkciami 3s3p1d1f, ako aj funkciami s vyššími uhlovými momentami, a to až po NpPolMe+4g4h2i. Exponenty difúznych funkcií boli získané postupom "even tempered way", podľa ktorého sú ďalšie exponenty generované z geometrickej postupnosti, ktorú exponenty vytvárajú. Exponenty a kontrakčné koeficienty funkcií s vyššími uhlovými momentami boli vzaté z f-setu pôvodnej NpPolMe bázy.

V molekulových výpočtoch sme použili bázy PolMe<sup>36</sup> / NpPolMe<sup>37</sup> (16.12.6.4/9.7.3.2) pre Cu, (19.15.9.4/11.9.5.2) pre Ag a (21.17.11.9/13.11.7.4) pre Au. Báza pre fluór PolF<sup>38</sup> / NpPolF<sup>39</sup> bola rozsahu (10.6.4/5.3.2).

Pre kovy alkalických zemín, vystupujúcich v zlúčeninách s Cu, Ag a Au sa využili NpPolAz bázy<sup>40</sup> (10.6.4/5.3.2) pre Be, (13.10.4/7.5.2) pre Mg, ((13.5.4/9.7.2) pre Ca, (18.15.10/11.9.4) pre Sr a (21.18.12/13.11.6) pre Ba.

### 3.7 Korelované elektróny, použitý softvér

V sérii molekúl FCu, FAg a FAu sme korelovali  $2s^2 2p^5$  elektróny F a  $(n-1)p^6 (n-1)d^{10} ns^1$  elektróny kovov skupiny medi. Efekt korelácie  $(n-1)s^2$  elektrónov bol sledovaný u FCu a FAg a ukázal sa ako veľmi malý. Kebyže chceme korelovať aj  $(n-1)s2$  elektróny Au, museli by zahrnúť aj  $4f^4$  elektróny, pretože v Au podľa DK-SCF orbitálnych energií  $4f$  hladina leží vyššie než  $5s$  hladina.<sup>37</sup>

Výpočty metodami SCF a MBPT2 boli vykonané systémom kvatovochemických programov MOLCAS-3.<sup>41</sup> Closed-shell CCSD(T) výpočty boli následne realizované programom T.J. Leeho, A.P. Rendella a J.E. Riceho TITAN.<sup>42</sup> Open-shell CCSD(T) výsledky sa získali programom P. Neogádyho,<sup>43</sup> ktorý bol taktiež pripojený k systému programov MOLCAS-3. Jednoelektrónové DK kvázirelativistické integrály boli vygenerované programom B.A. Hessa SEWR.<sup>44</sup> Vibračno-rotačné charakteristiky sa vypočítali programom Dunham<sup>46</sup> z bodov potenciálových kriviek dvojatómových molekúl.

Všetky menované programy bežali na počítačoch CONVEX 3400 a HP-UNIX.

## 4 VÝSLEDKY A DISKUSIA

### 4.1 Spektroskopické veličiny

Rovnovážne medzijadrové vzdialenosťi, disociačné energie a harmonické vibračné frekvencie molekúl FCu, FAg a FAu získané metódami SCF, CCSD a CCSD(T) sú zhrnuté v Tab.1.

Tab. 1: Nerelativistické (NR) a Douglas-Kroll (DK) kvázirelativistické rovnovážne medzijadrové vzdialenosťi, disociačné energie<sup>a</sup> a harmonické vibračné frekvencie molekúl FCu, FAg a FAu

	Rovnováž. medzij. vzdial. (v Å)			Disociačná energia (v eV)			$\omega_e$ (v cm <sup>-1</sup> )		
	NR	DK	$\Delta^b$	NR	DK	$\Delta^b$	NR	DK	$\Delta^b$
<b>CuF</b>									
SCF	1.823	1.805	-0.018	2.53	2.48	-0.05	566.4	576.5	10.1
MBPT2	1.746	1.720	-0.026				622.7	644.9	22.2
CCSD	1.773	1.752	-0.021	4.06	4.04	-0.02	609.1	628.0	18.9
CCSD(T)	1.775	1.752	-0.023	4.08	4.04	-0.04	598.7	614.7	16.0
<b>AgF</b>									
SCF	2.072	2.034	-0.038	2.17	1.94	-0.23	473.4	491.5	18.1
MBPT2	2.035	1.990	-0.045				493.3	515.7	22.4
CCSD	2.047	2.004	-0.043	3.57	3.23	-0.34	488.7	508.5	19.8
CCSD(T)	2.046	2.004	-0.042	3.55	3.32	-0.23	486.2	505.1	18.9
<b>AuF</b>									
SCF	2.133	1.977	-0.156	2.04	1.34	-0.70	458.2	541.9	83.7
MBPT2	2.098	1.923	-0.175				479.0	583.1	104.1
CCSD	2.109	1.947	-0.162	3.30	2.79	-0.51	474.0	564.3	90.3
CCSD(T)	2.109	1.947	-0.162	3.39	2.93	-0.46	470.6	555.5	84.9

<sup>a</sup>DK-CCSD(T) superpozičná chyba bázy je 0.20 eV pre CuF, 0.16 eV pre AgF a 0.32 eV pre AuF ; všetky údaje v tabuľke 5 sú nekorigované na BSSE.

<sup>b</sup>Rozdiel medzi DK a NR hodnotami.

Obe série - nerelativistických (NR) a kvázirelativistických (DK) výsledkov sú v tejto tabuľke prezentované pre ukávanie dôležitosti korelačných a relativistických efektov. V DK výsledkoch je zahrnutý zmiešaný korelačno-relativistický príspevok. Tento príspevok tu nebudeme analyzovať (je urobené v prácach<sup>15,16</sup>), len zdôrazníme, že je nie je zanedbateľný.

Pozorujeme veľký príspevok elektrónovej korelácie vo všetkých vlastnostiach, najmä v  $D_e$ . Čistý korelačný efekt (rozdiel NR-CCSD(T) a NR-SCF hodnoty) zosilňuje väzbu a činí 1.55 eV (FCu), 1.38 eV (FAg) a 1.35 eV (FAu). Vcelku je rovnaký pre všetky tri valenčne-izoelektrónové molekuly a je analogický<sup>16</sup> v sérii AlCu (1.48 eV), AlAg (1.17 eV) a AlAu (1.17 eV). Fakt, že korelačné efekty sú dôležitejšie u FCu a AlCu než u iných molekúl v sériach, je zdôvodnený väčším podielom d-orbitálu medi v chemickej väzbe molekuly. U  $\omega_e$  pozorujeme analogické trendy. Po zvážení elektrónovej korelácie (na úrovni NR-CCSD(T) ) zistíme, že  $\omega_e$  je väčšia oproti príslušnej SCF hodnote vo všetkých prípadoch o 32, 13 a 12 cm<sup>-1</sup> pre FCu, FAg a FAu a o 60, 29 a 16 cm<sup>-1</sup> v podobnej sérii AlMe. Rovnako aj medzijadrové vzdialenosťi vykazujú regulérne správanie (skracovanie) vplyvom elektrónovej korelácie.

Odlišná situácia nastáva pri skúmaní relativistických efektov (počítaných ako rozdiel DK-CCSD(T) a NR-CCSD(T) hodnôt). Kým rovnovážne medzijadrové vzdialenosťi sa relativisticky skracujú a  $\omega_e$  relativisticky narastá u oboch sérií FMe a AlMe<sup>16</sup> (o 16, 19 a 85 cm<sup>-1</sup> pre FCu, FAg a FAu a o 15, 32 a 113 cm<sup>-1</sup> pre AlCu, AlAg a AlAu), odlišné správanie je pozorované u disociačných energií: Väzba je relativisticky *destabilizovaná* v sérii FMe ale v sérii AlMe je relativisticky *stabilizovaná* (a takisto je to aj v sérii BMe<sup>15</sup>). Teda DK-CCSD(T) disociačná energia AlAu je väčšia než u FAu.

Vysvetlenie je založené na analýze elektronegativít atómov v našich dvojatómových molekulách (takúto analýzu robili aj Schwerdtfeger<sup>21</sup> a Pyykkö<sup>20</sup>). Oveľa nižšia elektronegativita atómu Al v porovnaní s atómom fluóru vedie k odlišnej polarite molekúl FMe proti AlMe. Detailnejšia analýza elektrických vlastností je uvedená v nasledujúcej časti.

#### 4.2 Elektrické veličiny

Dipólové momenty a dipólové polarizovateľnosti molekúl FMe sú zhrnuté v Tab. 2.

Tab. 2: Dipólové momenty a dipólové polarizovateľnosti molekúl FCu, FAg a FAu<sup>a</sup>

	Dipól. moment <sup>b</sup> (v D)			Polarizovateľ. (v a.u.)		
	NR	DK	$\Delta^c$	NR	DK	$\Delta^c$
<b>CuF</b>						
SCF	-6.58	-6.41	0.17	14.70	14.98	0.28
MBPT2	-5.33	-5.07	0.26	21.12	21.74	0.62
CCSD	-5.61	-5.37	0.24	20.94	21.71	0.77
CCSD(T)	-5.54	-5.33	0.21	20.71	20.58	-0.13
<b>AgF</b>						
SCF	-7.53	-7.10	0.43	18.95	19.95	1.00
MBPT2	-6.66	-6.09	0.57	25.53	27.06	1.53
CCSD	-6.78	-6.22	0.56	25.49	27.16	1.67
CCSD(T)	-6.63	-6.06	0.57	27.63	29.63	2.00
<b>AuF</b>						
SCF	-7.53	-5.80	1.73	21.51	25.01	3.50
MBPT2	-6.66	-4.39	2.27	28.36	34.01	5.65
CCSD	-6.74	-4.62	2.12	28.66	33.26	4.60
CCSD(T)	-6.59	-4.40	2.19	31.02	35.86	4.84

<sup>a</sup>Dipólové momenty a dipólové polarizovateľnosti sú počítané v rovnovážnych vzdialenosťach pre každú z uvedených metód, uvedených v tabuľke č.1.

<sup>b</sup>Vibračné spriemerovanie vzhľadom k vibračnej hladine v=0 viedie len k zanedbateľnej zmene dipólových momentov a preto tu nie je uvedené.

<sup>c</sup>Rozdiel medzi DK a NR hodnotami.

Všetky tri molekuly tejto série, ako ukazujú výsledky metód (vrátene nekorelovanej, nerelativistickej SCF) ukazujú rovnaký obraz: Polarita väzby je F<sup>(-)</sup>Me<sup>(+)</sup>, čo je v kontraste s molekulami AlMe, ktorých polarita je opačná, Al<sup>(+)</sup>Me<sup>(-)</sup> prinajmenšom so zahrnutím elektrónovej korelácie.

Relativistické efekty v sérii AlMe súia záporný náboj na Me, zvlášť výrazne u AlAu. Aj tvar kriviek dipólových momentov sa lísi u oboch sérií, u FMe sú takmer lineárne. Všeobecne polarita molekúl AlMe vykazuje zložitejšie správanie než u molekúl FMe.

Polarita  $F^{(-)}Me^{(+)}$  je spôsobená vysokou elektrónovou afinitou atómu fluóru (-3.20 eV v NpPol báze metódou DK-CCSD(T)), ktorá je o mnoho výšia ako afinity viazaných kovov (-1.20, -1.26 a -2.20 eV pre Cu, Ag a Au).<sup>48</sup> Keďže ionizačný potenciál kovu Me je relativisticky zosilnený o 0.23, 0.56 a 2.09 eV pre Cu, Ag a Au,<sup>48</sup> je posun náboja z Me na F relativisticky zoslabený. Je to spôsobené tým, že v tomto posune náboja je primárne zahrnutý ns elektrón a zároveň ns orbitál je relativisticky kontrahovaný.<sup>20,21</sup> Tento zoslabený posun náboja je potvrdený poklesom aboslútnej hodnoty dipólového momentu molekúl FMe vplyvom relativity, ktorý je najvýraznejší, ako sa očakáva, u FAu. Pokles väzbovej energie FMe vplyvom relativistických efektov, diskutovanej v predchádzajúcej časti, je v súlade so zmenami dipólového momentu.

Odlišné trendy vplyvom relativity sú pozorované v sérii AlMe.<sup>16</sup> U týchto zlúčenín je posun náboja z Al na Me relativisticky zosilnený, lebo elektrónová afinita Me relativisticky rastie, obzvlášť u atómu zlata. To potvrdzujú aj niektoré práce,<sup>48,58</sup> v ktorých sú použité rovnaké alebo príbuzné metódy ako v našej práci. Iným rozdielom je, že väzby FMe sú veľmi iónové - ich dipólové momenty v absolútnych hodnotách sú o mnoho väčšie než u molekúl AlMe. Popri tom sú medzijadrové vzdialenosťi u FMe výrazne kratšie ako u AlMe molekúl. AlMe väzby sú oproti FMe viac kovalentné. Lineárna závislosť dipólových momentov FMe od medzijadrových vzdialenosťí je v kontraste s komplikovanejším tvarom kriviek dipólových momentov AlMe, čo je v súlade s našou interpretáciou.

Zaujímavé trendy sú v polarizovateľnostiach FMe a v ich porovnaní s polarizovateľnosťami AlMe.<sup>16</sup> Pozorujeme veľký rozdiel v polarizovateľnostiach v oboch sériach: a) polarizovateľnosti molekúl AlMe sú všeobecne oveľa väčšie (3,5 až 13 násobne) než u molekúl FMe; b) polarizovateľnosti molekúl FMe (v absolútnych hodnotách) sú menej ovplyvnené korelačnými efektami ako séria AlMe. Taktiež znamienka zmien v polarizovateľnostiach vplyvom elektrónovej korelácie v obidvoch skúmaných sériach sú rozdielne; c) polarizovateľnosti FMe sú relativitou ovplyvnené menej oproti AlMe sérii. Polarizovateľnosť AlAu<sup>16</sup> poklesne vplyvom relativity zo 179 a.u. (NR-CCSD(T)) na 125 a.u. (DK-CCSD(T)), t.j. o 54 a.u. Príslušný rozdiel pre FAu je 4.9 a.u. - z nerelativistickej NR-CCSD(T) 31.0 a.u. na relativistickú DK-CCSD(T) hodnotu 35.9 a.u. Inými slovami, relativistické efekty činia 43 % celkovej DK-CCSD(T) polarizovateľnosti AlAu a len 14 % u FAu.

Zaujímavý pohľad na väzbový charakter FAu môže byť vtedy, keď porovnáme polarizovateľnosti molekúl FMe sú súčtom polarizovateľností iónov  $F^{(-)}$  a  $Me^{(+)}$ . Toto porovnanie je znázornené v Tab. 3 s CCSD(T) údajmi.

Je pozorovateľné, že molekulové polarizovateľnosti sú kvalitatívne podobné sume polarizovateľností iónov v nerelativistickom aj v DK kvázirelativistickom prístupe. To demonštruje iónový charakter väzieb  $F^{(-)}Me^{(+)}$ . Podobné porovnanie pre molekuly AlMe ukazuje, že molekulová polarizovateľnosť je kvalitatívne podobná súčtu polarizovateľností  $Al^{(+)}$  a  $Au^{(+)}$  (polarizovateľnosť  $Al^{(+)}$  je 24.1 a.u. a polarizovateľnosť  $Au^{(+)}$  je 88.7 DK-CCSD(T) metódou; polarizovateľnosť atómu Al je 47.2 a.u., polarizovateľnosti atómu Au v rovnakej metóde je 35.6 a.u. a polarizovateľnosť molekuly AlAu je 125.0<sup>16</sup>).

#### 4.3 Porovnanie vypočítaných hodnôt s dostupnými experimentálnymi a teoretickými hodnotami

Porovnanie našich hodnôt s experimentálnymi údajmi a s výsledkami iných teoretických metód je uvedené v Tab. 4.

Pri zvážení použitých malých PolMe a NpPolMe báz je rozumný súhlas väčšiny vypočítaných veličín s experimentami. Krátko, naše medzijadrové vzdialenosťi sú systematicky väčšie - o 0.007 Å pre FCu a 0.021 Å pre FAg.

Tab. 3: Porovnanie CCSD(T) polarizovateľností (v a.u.) iónov  $\text{Me}^+$  a  $\text{F}^-$  s polarizovateľnosťami molekúl  $\text{FMe}$ .

Ión. pol.	$\text{Cu}^+$	$\text{Ag}^+$	$\text{Au}^+$
NR	6.36	8.68	10.41
DK	6.62	9.28	12.21
Suma <sup>a</sup>	$\text{F}^- + \text{Cu}^+$	$\text{F}^- + \text{Ag}^+$	$\text{F}^- + \text{Au}^+$
NR	16.78	19.10	20.83
DK	17.07	19.73	22.66
Mol.pol.	$\text{FCu}$	$\text{FAg}$	$\text{FAu}$
NR	20.71	27.63	31.02
DK	20.58	29.63	35.86

<sup>a</sup>NR-CCSD(T) a DK-CCSD(T) polarizovateľnosti  $\text{F}^-$  sú 10.42 a 10.45 a.u. (počítané s  $2s^2 2p^6$  korelovanými elektrónmi).

Tab. 4: Spektroskopické a elektrické vlastnosti molekúl  $\text{FCu}$ ,  $\text{FAg}$  a  $\text{FAu}$  získané z DK-CCSD(T) potenciálových kriviek a ich porovnanie s experimentálnymi a inými teoretickými údajmi

Vlastnosť	Molekula		
	${}^{19}\text{F} {}^{63}\text{Cu}$	${}^{19}\text{F} {}^{107}\text{Ag}$	${}^{19}\text{F} {}^{197}\text{Au}$
$r_e$ (v Å)			
Táto práca	1.752	2.004	1.947
Experiment	1.745 <sup>a</sup>	1.983 <sup>a</sup>	
Iné teoret. výsledky	1.721 <sup>b</sup> 1.749 <sup>d</sup> 1.730 <sup>e</sup> 1.723 <sup>f</sup> 1.773 <sup>g</sup> 1.725 <sup>m</sup>	1.993 <sup>b</sup> 2.032 <sup>d</sup> 1.996 <sup>e</sup> 1.994 <sup>f</sup> 2.000 <sup>h</sup> 1.977 <sup>m</sup>	1.938 <sup>c</sup> 1.946 <sup>i</sup> 1.939 <sup>j</sup> 1.899 <sup>m</sup>
$\omega_e$ (v cm <sup>-1</sup> )			
Táto práca	614.7	505.1	555.5
Experiment.	622.6(5) <sup>a</sup>	513.45 <sup>a</sup>	560 <sup>k</sup>
Iné teoret. výsledky	653 <sup>b</sup> 659 <sup>d</sup> 655 <sup>e</sup> 652 <sup>f</sup> 632.6 <sup>g</sup> 633 <sup>m</sup>	516 <sup>b</sup> 563 <sup>d</sup> 511 <sup>e</sup> 519 <sup>f</sup> 574 <sup>h</sup> 521 <sup>m</sup>	539.4 <sup>c</sup> 525.3 <sup>i</sup> 538.6 <sup>j</sup> 590 <sup>m</sup>
$\omega_{e\chi_e}$ (v cm <sup>-1</sup> )			
Táto práca	3.65	3.04	2.25
Experiment	3.95 <sup>a</sup>	2.59 <sup>a</sup>	1.0 <sup>k</sup>

Iné teoret. výsledky	3.07 <sup>g</sup>	3.11 <sup>h</sup>	2.71 <sup>c</sup> 2.43 <sup>i</sup> 2.72 <sup>j</sup>
$B_e$ (v cm <sup>-1</sup> )			
Táto práca	0.376	0.260	0.257
Experiment	0.379 <sup>a</sup>	0.266 <sup>a</sup>	(0.24) <sup>l</sup>
Iné teoret. výsledky		0.261 <sup>h</sup>	0.259 <sup>c</sup> 0.256 <sup>i</sup> 0.259 <sup>j</sup>
$D_e$ ( $D_0$ ) (v eV)			
Táto práca	4.04 (4.01)	3.32 (3.29)	2.93 (2.89)
Experiment	(4.4(2)) <sup>a</sup>	(3.6(4)) <sup>a</sup>	3.20 <sup>n</sup>
Iné teoret. výsledky	3.81 <sup>g</sup>		3.10 (3.07) <sup>c</sup> (2.87) <sup>i</sup> (3.08) <sup>j</sup>
$\mu_{re}$ (v D)			
Táto práca	-5.33	-6.06	-4.40
Experiment	-5.7(7) <sup>a</sup>	-6.2(2) <sup>a</sup>	-
Iné teoret. výsledky	-5.21 <sup>g</sup>		-4.88 <sup>c</sup> -5.68 <sup>j</sup>
$\alpha_{re}$ (in a.u.)			
Táto práca	20.58	29.63	35.86
Experiment	-	-	-
Iné teoret. výsledky			34.32 <sup>c</sup>

<sup>a</sup>experimentálne hodnoty sú prevzaté z práce<sup>24</sup><sup>b</sup>všetky elektróny (AE) zahrnuté do metódy funkcionálu hustoty (DFT), práca<sup>59</sup><sup>c</sup>relativisticky spriemerovaná pseudopotenciálová (ARPP) metóda CCSD(T), práca<sup>60</sup><sup>d</sup>pseudopotenciálová (PP) DFT, práca<sup>59</sup><sup>e</sup>LDF (program DMol), práca<sup>61</sup><sup>f</sup>LDF (program DGauss), práca<sup>61</sup><sup>g</sup>CCSD(T), práca<sup>62</sup><sup>h</sup>metóda efektívneho relativistického potential (RECP) MRCI-MP2, práca<sup>63</sup><sup>i</sup>AE DK-MRCI, práca<sup>64</sup><sup>j</sup>ARPP QCISD(T), práca<sup>64</sup><sup>k</sup>Hodnoty pre  $\omega_e$  a  $\omega_{ex_e}$  sú nesprávne uvádzané v práci<sup>64</sup> pre prvý excitovaný stav FAu. Naša hodnota pre  $\omega_{ex_e}$ , 2.25 cm<sup>-1</sup> je odlišná od experimentu, 1.0 cm<sup>-1</sup>, a blíži sa hodnote  $\omega_{ex_e}$  pre prvý excitovaný stav (2.5 cm<sup>-1</sup>) ako je uvedené v práci<sup>65</sup>. Náš údaj pre  $\omega_{ex_e}$  súhlasí s inými teoretickými výpočtami<sup>60,64</sup>.<sup>l</sup>predpokladaná hodnota, práca<sup>65</sup><sup>m</sup>priama 4-komp. relativistická MP2 (26 korelovaných elektrónov), práca<sup>34</sup><sup>n</sup>práca<sup>66</sup>

Pre AuF je súhlas s najaktuálnejšou teoretickou predpovedou<sup>60</sup> v rámci 0.01 Å. Pri harmonických vibračných frekvenciach sú všetky tri rozdiely od experimentov menšie než 10 cm<sup>-1</sup>. Disociačné energie sú výrazne a systematicky nižšie v porovnaní s experimentom. Rozdiely sú okolo 0.4 eV (t.j. 9.3 %) pre FCu, 0.4 eV (t.j. 9.6 %) pre FAg a 0.27 eV (t.j. 8.4%) pre FAu. Poznamenaváme, že nedávne teoretické výpočty FCu<sup>62</sup> predpovedajú De 3.81 eV, čo je o 0.6 eV viac než experimentálna hodnota. Autori v tejto práci použili rovnakú metódu CCSD(T) ako v našej práci, ale s iným počtom korelovaných elektrónov a s inou bázou. Taktiež zistili veľké problémy pri použití aproximatívnej CC metódy, konkrétnie metódy QCISD(T) (viď aj prácu<sup>67</sup>). Použitie QCISD(T) vo výpočte dipólových momentov viedie k úplnému zlyhaniu tejto metódy vypvom nevyváženeho aproximatívneho prístupu, zvlášť v prípade monoexcitácií v iteratívnom riešení CC rovníc. V kontraste k QCISD(T) rigoróznejšia CCSD(T) metóda poskytuje dipólové momenty vcelku v súlade s príslušnými experimentami. Náš dipólový moment FCu je v dobrej zhode s teoretickým údajom spomínamej práce<sup>62</sup>. Súhlas s analogickým pseudopotenciálovým výpočtom molekuly FAu Schwerdtfegerom a kol.<sup>60</sup> je menej uspokojivý (rozdiel je 0.48 D). V obidvoch prípadoch (t.j. u FCu a FAg) je naša hodnota nižšia než experiment, u FCu je s ním v lepšej zhode. Pre FAu nie je známa experimentálna hodnota. Naša dipólová polarizovateľnosť FAu veľmi dobre súhlasí s pseudopotenciálovým CCSD(T) výpočtom Schwerdtfegera a kol.<sup>60</sup> Ked' zvážime, že použité bázy NpPol sú špeciálne navrhnuté pre výpočty elektrických vlastností (takisto aj Pol bázy, viď prácu<sup>38</sup>) a že v našich výpočtoch sú do úvahy brané všetky elektróny, lepší súhlas našich dipólových momentov s experimentami nie je prekvapujúci. Toto ale nemusí nevyhnutne platiť pre disociačné energie a iné spektroskopické vlastnosti.

## 5 ZHRNUTIE

Sú predpovedané vybrané spektroskopické a elektrické vlastnosti série dvojatémových molekúl FCu, FAg a FAu. Hlavným cieľom práce bolo (okrem predpovedí molekulových vlastností) analyzovať väzbový charakter a špeciálne úlohu relativistických (korelačných) efektov v sérii molekúl. Ukázalo sa, že užitočné je porovnať odlišné relativistické efekty v nami prezentovanej sérii FMe a v nedávno počítanej sérii molekúl AlMe. V týchto porovnaniach sa ukazuje užitočným použiť elektrické vlastnosti. Demonstrovali sme, že v sérii FMe je väzba iónová, kým u AlMe sa blíži kovalentému charakteru.

Iónový charakter je v zhode s väčšími dipólovými momentami molekúl FMe než u AlMe a potvrdzuje ho aj takmer lineárna závislosť dipólových momentov FMe od medzijadrových vzdialenosí. Súčasne sú rovnovážne medzijadrové vzdialenosí FMe kratšie než u AlMe molekúl. Polarita dipólových momentov je opačná v porovnávaných sériach. Tieto fakty poukazujú na príspevky relativistických efektov, ktoré zoslabujú väzby FMe, kým väzby AlMe zosilňujú. Tok náboja v FMe ide od kovu Me k halogénu F a na druhej strane sú relativisticky stabilizované ns elektróny lokalizované najmä na atóme kovu, takže relativistické zoslabenie väzieb je pochopiteľné (najviac je 0.46 eV u FAu - tabuľka č.1). Ionizačný potenciál zlata, v ktorom dominujú relativistické efekty, vzrástá z nerelativistickej NR-CCSD(T) hodnoty 7.04 eV na kvázirelativistickú DK-CCSD(T) hodnotu 9.12.<sup>48</sup> Oproti molekulám FMe sme zaregistrovali výrazný nárast väzbových energií AlMe (v prípade AlAu z NR-CCSD(T) hodnoty 1.68 eV na DK-CCSD(T) 3.41 eV), čo je vysvetlené tokom náboja - v tomto prípade z Al na Au, čo je aj podmienené relativistickým nárastom elektrónovej affinity Au o 1.07 eV.<sup>48</sup> To je v úplnej zhode s charakteristikou elektrických vlastností AlMe, hlavne dipólových momentov a dipólových polarizovateľností v práci Urbana a Sadleja<sup>16</sup>. Podrobnejšia analýza elektrických vlastností je užitočnou pomôckou (spolu s koncepciou elektronegativít použitou v prácach<sup>20,21</sup> pri pochopení väzbových vlastností a najmä pri posudzovaní úlohy relativistických efektov, ktoré vplývajú na chemické väzby v modelových systémoch).

Predkladaná práca potvrdila, že CCSD(T) metóda v spojení s DK prístupom je primeraným prostriedkom, ktorý súčasne zahrňuje korelačné aj relativistické efekty pre systémy s malou spin-orbitálnou interkaciou ( $^1S$ ,  $^2S$ ,  $^1\Sigma$ ,  $^2\Sigma$ ). Oproti poruchovému MVD zahrnutiu prístup DK poskytuje lepšie výsledky. Rigorózna relativistická 4-komponentná metóda CCSD(T)<sup>35</sup> je sice pre systémy s ťažkými prvkami adekvátnejšia, no pre svoju extrémnu výpočtovú náročnosť je zatiaľ málo prakticky využívaná.

## LITERATÚRA

1. ČÁRSKY, P., URBAN, M.: *Ab initio výpočty v chémii*, Praha : SNTL, 1985, 285 s.
2. PYYKKÖ, P.: *The Effects of Relativity in Atoms, Molecules, and Solid States*, eds. S.Wilson, I.P. Grant and B.L.Gyorffy (Plenum Press, New York, 1991) p.1.
3. POWELL, R.E.: *J. Chem. Educ.* 45, 1968, p. 558; D.R. McKelvey: *J. Chem. Educ.* 60, 1983, p. 112.
4. ILIAŠ, M., NEOGRÁDY, P. pripravované do tlače.
5. MOSS, R.E.: *Advanced Molecular Quantum Mechanics* (Chapman and Hall, London, 1973).
6. COVAN, R.D. , GRIFFIN, D.C.: *J. Opt. Soc. Am.* 66, 1976, p. 1010.
7. DOUGLASS, N., KROLL, M.: *Ann. Phys.* 82 , 1974, p. 89; J. Sucher: *Phys.Rev. A* 22, 1980, p. 348.
8. HESS, B.A.: *Phys. Rev. A* 33, 1986, p. 3742.
9. HESS, B.A., CHANDRA, P.: *Phys. Scr.* 36, 1987, p. 412.
10. R. SAMZOW, B.A. HESS AND G. JENSEN: *J. Chem. Phys.* 96, 1992, p. 1227.
11. GLEICHMANN, M.M., HESS, B.A.: *Chem. Phys. Lett.* 227, 1994, p. 229.
12. HÄUSSERMANN, U., DOLG, M., STOLL, H., PREUSS, H., SCHWERDTFEGER, P., PITZER, R.M.: *Mol. Phys.* 78, 1993, p. 1211.
13. KELLÖ, V., SADLEJ, A.J.: *Theor. Chim. Acta* 94, 1996, p. 93.
14. ILIAŠ, M., FURDÍK, P., URBAN, M.: *J. Phys. Chem.* xx, 1998, p. xxxx.
15. BARYSZ, M., URBAN, M.: *Adv. Chem. Phys.* 28, 1997, p. 257.
16. URBAN, M., SADLEJ, A.J.: *Mol. Phys.* 92, 1997, p. 587.
17. ANDERSSON, K., MALMQUIST, P.A., ROOS, B.O., SADLEJ, A.J.: *Chem. Phys.* 94, 1990, p. 5483.
18. RAGHAVACHARI, K., TRUCKS, G.W., POPLE, J.A., GORDON, M.H.: *Chem. Phys. Letters* 157, 1989, p. 479.
19. URBAN, M., NOGA, J., COLE, S.J., BARTLETT, R.J.: *J. Chem. Phys.* 83, 1985, p. 4041.
20. PYYKKÖ, P.: *Chem.Rev.* 88, 1988, p. 563.
21. SCHWERDTFEGER, P., DOLG, M., SCHWARZ, W.H.E., BOWMAKER, G.A., BOYD, P.D.W.: *J. Chem. Phys.* 91, 1989, p. 1762.
22. BAUSCHLICHER JR., C.W., LANGHOFF, S.R., PARTRIDGE, H., WALCH, S.P.: *J.Chem.Phys.* 86, 1987, p. 5603.
23. CHEN, H., M. KRASOWSKI, G. FITZGERALD: *J. Chem. Phys.* 98, 1993), 8710.
24. HUBER, K.P., G. HERZBERG: *Molecular Structure and Molecular Spectra*; Van Nostrand-Reinhold, New York, 1979.
25. POLÁK, R., ZAHRADNÍK, R.: *Kvantová chemie*, SNTL, Praha, 1985.
26. ROOTHAN, C.C.J.: *Rev. Mod.Phys.* 23, 1951, p. 69.
27. ROOTHAN, C.C.J.: *Rev. Mod.Phys.* 32, 1960, p. 179.
28. URBAN, M., ČERNUŠÁK, I., KELLÖ, V. NOGA, J., in *Methods in Computational Chemistry* 1, ed. S. Wilson (Plenum, New York, 1987), p.117.
29. SIEGBAHL, P.E.M.: *The Configuration Iteration Method*, European Summerschool in Quantum Chemistry 1991 (ESQC-91).

30. LEE, T.J., RENDELL, A.P., TAYLOR, P.R.: *J.Phys.Chem.* 94, 1990, p.5463.
31. NEOGRÁDY, P., URBAN, M., HUBAČ, I.: *J.Chem.Phys.* 97, 1992, p. 5074.
32. ALMLÖF, J., GROOPEN, O.: *Reviews in Computational Chemistry*, Vol 8; ed. by K. B. Lipkovitz and D. B. Boyd; New York: VCH Publishers, 1996.
33. *MOLFDIR*, dostupné na <http://theochem.chem.rug.nl/~bert/RelQuant>
34. *Relativistika*, dostupné na <http://zopyros.ccqc.uga.edu/~kellogg/docs/rltvt>
35. KELLÖ, V., SADLEJ, A.J.: *Theor. Chim. Acta* 91, 1995, p. 353.
36. NEOGRÁDY, P., KELLÖ, V., URBAN, M., SADLEJ, A.J.: *Theoret. Chim. Acta* 93, 1996, p. 101.
37. KELLÖ, V., SADLEJ, A.J.: *Theoret. Chim. Acta* 94, 1996, p. 93.
38. (a) SADLEJ, A.J.: *Coll. Czechoslov. Chem. Commun.* 53, 1988, p. 1995. (b) SADLEJ, A.J.: *Theoret. Chim. Acta* 79, 1991, p. 123.
39. KELLÖ, V., SADLEJ, A.J., *to be published*, available at the network address [http://www.qch.fns.uniba.sk/NpPol\\_bases.txt](http://www.qch.fns.uniba.sk/NpPol_bases.txt).
40. MIADOKOVÁ, I., KELLÖ, I., SADLEJ, A.J.: *Theor. Chim. Acta* 96, 1997, p. 166.
41. ANDERSSON, K., BLOMBERG, M.R.A., FÜLSCHER, M., KELLÖ, V., LINDH, R., MAMQVIST, P.A., NOGA, J., OLSEN, J., ROOS, B.O., SADLEJ, A.J., SIEGBANHN, P.E.M., URBAN, M., WIDMARK, P.-O.: *MOLCAS System of Quantum Chemistry Programs*, Release 3. Theoretical Chemistry, University of Lund, Lund, Sweden and IBM Sweden, 1994.
42. LEE, T.J., A.P. RENDELL, J.E. RICE: *TITAN, a set of electronic structure programs included in the MOLCAS System*. See also: T.J. LEE, A.P. RENDELL, P.R. TAYLOR: *J. Phys. Chem.* 94, 1990), 5463.
43. NEOGRÁDY, P.: *CC programs for symmetry adapted CCSD and CCSD(T) calculations with ROHF reference functions*, Department of Physical Chemistry, Comenius University, Bratislava, Slovakia, 1996.
44. HESS, B.A.: *Program SEWR*, private communications.
45. ACES II program suite.
46. KELLÖ, V.: *Program DUNHAM*, Department of Physical Chemistry, Comenius University, Bratislava, Slovakia, 1995, See also: G. Simons, R.G. Parr, J.M. Finlan: *J. Chem. Phys.* 59, 1973, p. 3229..
47. NEOGRÁDY, P., KELLÖ, V., URBAN, M., SADLEJ, A.J.: *Theor. Chim. Acta* 93, 1996, p. 101.
48. NEOGRÁDY, P., KELLÖ, V., URBAN, M., SADLEJ, A.J.: *Int. J. Quantum Chem.* 63, 1997, p. 557.
49. PIERLOOT, K., DUMEZ, B., WIDMARK, P.O., ROOS, B.O.: *Theor. Chim. Acta* 90, 1995, p. 87.
50. MOORE, C.E.: *Analyses of Optical Spectra*, NSRDS-NBS 34, Office of Standard References Data, National Bureau of Standards, Washington, D.C., 2002.
51. ANDRAE, D., HÄUSSERMANN, U., DOLG, M., STOLL, H., PRESS, H.: *Theor. Chim. Acta* 77, 1990, p. 123.
52. MIGDALEK, J., BOJARA, A.: *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 21, 1988, p. 2221.
53. MIGDALEK, J., BOJARA, A.: *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 18, 1985, p. 1533.
54. LEE, T.J., TAYLOR, P.R.: *Int. J. Quantum Chem., Symposium* 23, 1989, p. 199.
55. SCHWERDTFEGER, P., BOWMAKER, G.A.: *J. Chem. Phys.* 100, 1994, p. 4487; P. SCHWERDTFEGER: *Chem. Phys. Lett.* 183, 1991, p. 454.
56. MIGDALEK, J., BOJARA, A.: *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 20, 1987, p. L1-6.
57. KELLÖ, V., SADLEJ, A.J.: *Theor. Chim. Acta* 91, 1995, p. 353.
58. KALDOR, U., HESS, B.A.: *Chem. Phys. Lett.* 230, 1994, p. 229.
59. CHEN, H.; KRASOWSKI, M.; FITZGERALD, G. *J. Chem. Phys.* 98, 1993, p. 8710.

60. SCHWERDTFEGER, P., MCFEATERS, J.S., LIDDELL, M.J., HRUŠÁK, J., SCHWARZ, H.: *J. Chem. Phys.* 103, 1995, p. 245.
61. SOSA, C., ANDZELM, J., ELKIN, B.C., WIMMER, E., DOBBS, K.D., DIXON, D.A.: *J. Phys. Chem.* 96, 1992, p. 6630.
62. HRUŠÁK, J., TEN-NO, S., IWATA, S.: *J. Chem. Phys.* 106, 1997, p. 7185.
63. RAMIREZ-SOLIS, A., SCHAMPS, J.: *J. Chem. Phys.* 102, 1995, p. 4482.
64. SCHWERDTFEGER, P., MCFEATERS, J.S., STEPHENS, R.L., LIDDELL, M.J., DOLG, M., HESS, B.A.: *Chem. Phys. Lett.* 218, 1994, p. 362.
65. SAENGER, K.L., SUN, C.P.: *Phys. Rev. A* 46, 1992, p. 670.
66. SCHRÖDER, D., HRUŠÁK, J., TORNIEPORTH-OETTING, I.C., Klapötke, T.M., SCHWARZ, H.: *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 33, 1994, p. 212.
67. WATS, J.D., URBAN, M., BARTLETT, R.J.: *Theoret. Chim Acta* 90, 1995, p. 341.
68. GAŽO, J. a kol.: *Všeobecná a anorganická chémia*, 3. vydanie, Bratislava : ALFA, 1974, 804 s.

## SPECTROSCOPIC AND ELECTRIC PROPERTIES OF FCU, FAG AND FAU: COMPARATIVE STUDY OF CORRELATION AND RELATIVISTIC EFFECTS

**ABSTRACT:** Spectroscopic and electric properties of the series of diatomic molecules FCu, FAg, and FAu are calculated using the coupled cluster CCSD(T) method and considering relativistic effects by the no-pair one-component Douglas–Kroll–Hess approximation. The correlation and relativistic effects in the FM series ( $M = Cu, Ag, Au$ ) are compared with these effects in the AIM series. Differences in the bonding character and consequently also in molecular properties in FM and AIM are primarily due to different relativistic effects in both series. Relativity destabilized all bonds in the FM series but led to the increase of bond energy in all AIM diatomics. At the same time correlation effects were similar in all FM and AIM molecules, making all bonds considerably stronger. The different influences of relativistic effects on the bond energy are interpreted in traditional terms of electronegativities of constituent atoms supplemented by the comparative analysis of correlation and relativistic effects on electric properties in both the FM and the AIM series. The polarity of FM and AIM molecules is opposite and the dipole polarizabilities in the FM series are much lower than those in the AIM series.

**KEY WORDS:** FCu; FAg; FAu; correlation effects; relativistic effects; comparative study; spectroscopic properties; electric properties

# MOŽNOSTI ZEFEKTIVNENIA ODHADOVANIA TOXICITY ROPNÝCH LÁTOK POMOCOU MULTIPARAMETRICKÉHO QSAR MODELU

Lucia Kaplánová a Miroslav Medved'

Katedra chémie, Fakulta prírodných vied UMB, Banská Bystrica

**ABSTRAKT:** Odhadovaniu toxicity chemických zlúčenín sa v dnešnej dobe venuje veľká pozornosť, nakoľko nie je časovo ani ekonomicky možné pre každú látku vypracovať samostatnú toxikologickú štúdiu. Jednou z možností ako odhadovať toxicitu vybranej skupiny zlúčenín je hľadanie vzťahov medzi toxicitou a štruktúrnymi charakteristikami (*angl. structure-activity relationships, SAR*), tzv. deskriptormi chemických látok na molekulovej úrovni. Typickou charakteristikou je napr. logaritmus rozdeľovacieho koeficienta ( $\log P$ ), ktorý často koreluje s biologickou aktivitou chemických látok. Získaná (dvojparametrová) korelácia následne umožňuje odhadovať aktivitu inej - štruktúrne podobnej - zlúčeniny. V našom príspevku sme sa zaoberali možnosťami získania kvalitnejšej - viacparametrovej - korelácie, pričom pri hľadaní relevantných deskriptorov používame metódu klasifikačných stromov. Na skupine neutrálnych organických ropných látok so známou akútou, semiakútou a chronickou toxicitou voči rybám sme ukázali, že klasifikačné stromy sú efektívnym nástrojom na identifikáciu významných deskriptorov a že následná viacparametrová lineárna regresia umožňuje skvalitniť odhad toxicity vybranej skupiny chemických látok.

**KEÚCOVÉ SLOVÁ:** SAR analýza; molekulové deskriptory; klasifikačné stromy; viacparametrová lineárna regresia; toxicita; ropné látky

## 1 ÚVOD

Hľadanie vzťahov medzi štruktúrou molekuly a jej biologickou aktivitou (*angl. structure-activity relationships, SAR*) je v súčasnosti dôležitou tému výskumu v mnohých oblastiach chémie, biológia, farmakológie, toxikológie a environmentalistiky. SAR analýza umožňuje kvalitatívne stanovenie chemickej štruktúry zodpovednej za biologický či iný účinok v organizme alebo prostredí, čo umožňuje modifikáciu účinku zmenou chemickej štruktúry.<sup>1</sup> SAR techniky zvyšujú pravdepodobnosť úspechu, skracujú čas a znižujú náklady potrebné na výskum.

SAR prístup je založený na predpoklade, že zmena správania zlúčenín, vyjadrená meraním fyzikálnych a chemických vlastností, môže byť v korelácii so zmenami v molekulárnej štruktúre vyjadrenej deskriptormi.<sup>1,2</sup>

V dnešnej dobe je takmer nemožné vypracovať samostatnú toxikologickú štúdiu pre každú zlúčeninu. Pri hodnotení rizika sa však môže využiť vzťah medzi štruktúrou a aktivitou danej zlúčeniny pre primárne hodnotenie jej toxickej vlastnosti. Ekotoxicita sa dá predpovedať na základe vzťahu štruktúry a aktivity, pričom modifikácia znácej štruktúry spôsobuje predpovedateľné zmeny vlastností a toxicity danej zlúčeniny. Lokálne toxicke účinky látky na tkanivá závisia od jej fyzikálnych a chemických vlastností. Chemicá reaktivita je tiež typickou vlastnosťou závislou na štruktúre. Pri zmene základnej štruktúry dochádza ku zmene biologickej aktivity, pričom platia určité pravidlá. Napr. zavedenie alebo odstránenie alkylovej skupiny zvyšuje lipofilitu, ktorá sa často prejavuje zvýšeným príjemom-absorpciou; rozvetvenie alkylového reťazca sťaže oxidačný metabolismus; halogénové atómy na uhlíkovej kostre zvyšujú lipofilitu, často blokujú aj miesta hydroxylačného metabolismu a preto menia štruktúru na perzistentnejšiu a pod.<sup>3</sup>

Princíp SAR bol prepracovaný tak, aby dokázal určiť kvantitatívny vzťah medzi chemickou štruktúrou a biologickou aktivitou, známy ako *quantitative structure-activity relationship* (QSAR).<sup>4,5</sup> O histórii QSAR sa môžeme dočítať napr. v prácach Wayneho Shultzá<sup>6</sup> alebo Gramaticu.<sup>7</sup> QSAR model je v podstate matematická rovnica kvantitatívne opisujúca vzťah medzi štruktúrou zlúčenín (skupinou deskriptorov) a ich aktivitou. Ako

závislá premenná vystupuje vhodne zvolená biologická aktivita skúmanej série zlúčenín. Najpoužívanejšou biologickou premennou je  $\log 1/C$ , kde  $C$  je koncentrácia vyvolávajúca určitý efekt, napr. minimálna inhibičná koncentrácia (MIC), alebo inak definované koncentrácie: EC<sub>50</sub>, LC<sub>50</sub>, LC<sub>100</sub>. Ako nezávisle premenné sa v QSAR rovniciach využívajú rozličné vlastnosti látok – deskriptory, čo sú parametre kvantitatívne vyjadrujúce štruktúru zlúčeniny a fyzikálno-chemické vlastnosti z nej vyplývajúce.<sup>1,5</sup> V dnešnej dobe už existuje viac ako 3000 deskriptorov, ktoré sa dajú vypočítať pomocou kommerčných softvérów. Medzi najdôležitejšie parametre patria parametre hydrofobicity, najmä  $\log P$  ( $K_{ow}$ ),  $P$  je rozdeľovací koeficient zlúčeniny v systéme oktanol-voda. V QSAR modeloch možno využiť aj ďalšie parametre ako polarizovateľnosť, Hammettove konštenty, dipólový moment, stérické parametre, molekulová hmotnosť, geometrické charakteristiky, topologické parametre, indikátorové premenné, ktoré "kódujú" chemickú zlúčeninu - druh a polohu substituenta.<sup>1,5,8,9</sup>

QSAR prístupy zvyčajne využívajú ako pracovný nástroj jednoduchú (dvojparametrovú) alebo viacparametrovú lineárnu regresiu (LR). Podmienkou jej použitia je linearita vzťahov medzi aktivitou chemických látok a zvolenými deskriptormi. Ukazovateľmi kvality korelácie sú korelačný koeficient  $R$ , koeficient determinácie  $R^2$ , ako aj  $t$ -test významnosti regresných koeficientov. Ďalšími používanými metódami na predikciu SAR sú nelineárna regresia, modelové stromy (kombinácia rozhodovacieho stromu a LR), učenie založené na inštanciach (k-najbližších susedov), neurónové siete.<sup>10</sup>

Najpoužívanejším QSAR softvérom na výpočet ekotoxických vlastností chemických látok je ECOSAR (*Ecological Structure Activity Relationships*).<sup>11</sup> Tento program je určený na predikciu toxicity vodných organizmov skupiny priemyselných zlúčenín. Program počíta chemickú akútну (krátkodobú), ale aj chronickú (dlhodobú) toxicitu vodných organizmov ako sú ryby, vodné bezstavovce a vodné rastliny.

ECOSAR používa na predpovedanie toxicity netestovaných chemických zlúčenín ekotoxiologické údaje o chemických zlúčeninách s podobnou štruktúrou ako majú netestované látky. Hodnoty toxicity použité pre QSAR v programe ECOSAR boli zozbierané z verejne dostupných experimentálnych štúdií a dôverných zdrojov predložených U.S. EPA. QSAR prístup v programe ECOSAR vyjadruje koreláciu dvojparametrovou LR medzi  $\log P$  a toxicitou vodných organizmov v rámci špecifických skupín. ECOSAR obsahuje knižnicu s viac ako 120 triedami zlúčenín, pre ktoré existuje viac ako 440 rôznych QSAR modelov, pričom umožňuje predpovedať akútну a chronickú hodnotu toxicitu pre jednotlivé skupiny vodných organizmov.<sup>11</sup>

Cieľom našej práce bolo zlepšiť QSAR koreláciu pomocou viacparametrovej LR. Na identifikáciu významných deskriptorov sme pritom použili modernú techniku doložania v dátach (*datamining*) – tzv. klasifikačné stromy,<sup>12-14</sup> ktorá dokáže z veľkého množstva dát (rádovo stovky až tisíce deskriptorov) pre trénovaciú skupinu látok so známostou ekotoxicitou určiť štatisticky najvýznamnejšie deskriptory súvisiace s danou aktivitou.

V našej práci sme sa sústredili na predikciu akútnej, semiakútnej a chronickej toxicity chemických látok pre vodné stavovce – ryby, pričom sme sa zamerali na skupinu neutrálnych organických zlúčenín, ktoré tvoria významnú zložku rophej zmesi.<sup>15</sup>

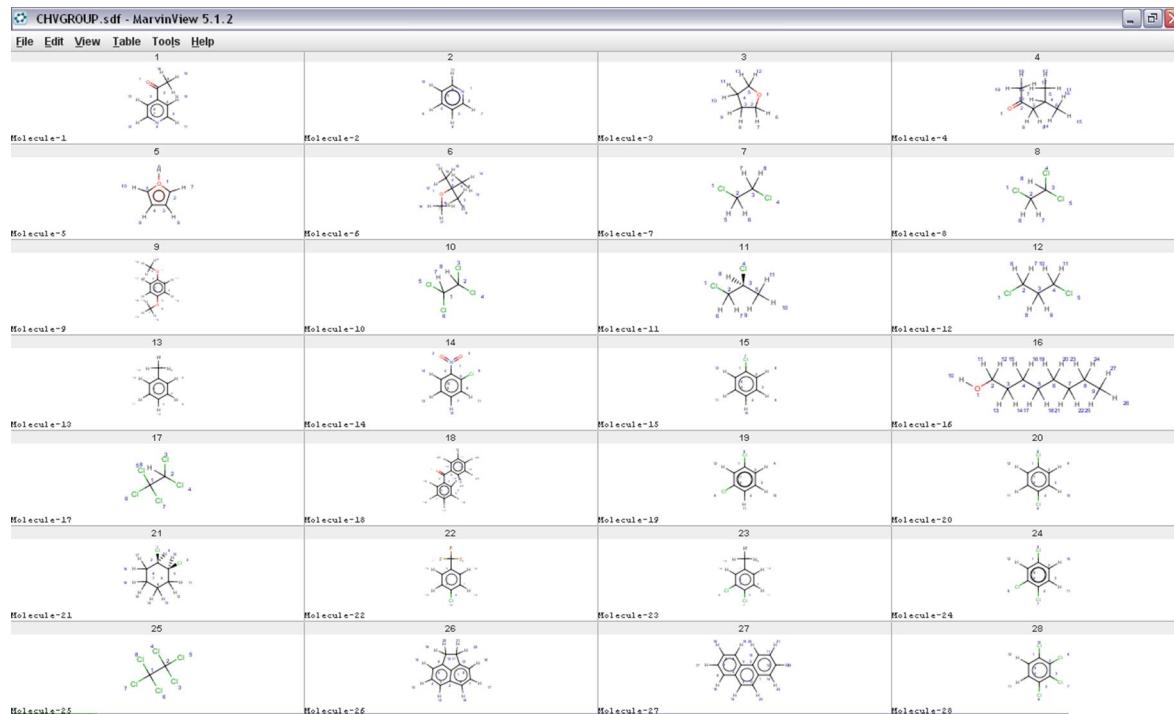
Toxicita je schopnosť chemickej látky vyvolať poškodenie organizmu a je charakterizovaná smrtiacou dávkou. Určenie toxicity sa robí na testovacích zvieratách. Toto testovanie je náročné finančne, potrebná je podrobne vypracovaná metodika.<sup>16</sup> Stanovovanie toxicity pre vybrané skupiny živočíchov nám významne pomáha pri určovaní toxicítých účinkov na človeka. Pri testovaní toxicity sa do úvahy berú rôzne dĺžky expozície danej škodliviny a preto sa vykonáva viac druhov biotestov.<sup>17</sup>

Testy akútnej toxicity sú krátkodobými testami, ktoré hodnotia účinky látok na organizmus za krátke časové obdobie. Zvyčajne sa hodnotia účinky po 24 až 96 hodinovej expozícii. U rýb sa sleduje zrýchlené dýchanie, prekrvanie žiabier, kŕčovité pohyby, strata

stability, úhyn a iné. Semiakútymi testami sa stanovuje koncentrácia, ktorá vyvolá 50 % úhyn rýb po 14 dňoch pôsobenia, a koncentrácia, ktorá nespôsobuje poškodenie rýb. V priebehu testov sú ryby kŕmené, pričom expozícia je semistatická alebo prietoková. Na vyhodnotenie akútnej a semiakútnej toxicity sa používajú hodnoty EC50, LC50 alebo NOEC.<sup>17</sup> Testy chronickej toxicity slúžia na meranie účinkov toxicických látok za dlhšie časové obdobie. Toto časové obdobie sa charakterizuje ako 1/10 životného cyklu organizmu alebo viac. Chronicke testy hodnotia účinky toxicických látok na reprodukciu, rast a správanie vyvolané biochemickými poruchami. Na hodnotenie chronickej toxicity sa používajú rôzne stanovenia, napr.: schopnosť vysedenia a liahnutia vajec (%), rast (dĺžka a váha) a prežívanie (%). Liahnutie sa pozoruje vizuálne, rast sa stanovuje vážením a meraním.<sup>17</sup>

## 2 METÓDY

Hodnoty ekotoxicických vlastností skupiny vybraných ropných látok sme získali z databázy počítačového softvéru ECOSAR. Databázu zlúčení pre výpočet deskriptorov a samotný QSAR model sme vytvorili pomocou programu DSViewer Pro. Programom MarvinBeans<sup>18</sup> sme pre jednotlivé zlúčenia databázy vygenerovali skupinu vybraných deskriptorov, ktoré popisujú molekulu z hľadiska fyzikálno-chemických vlastností. Následne boli deskriptory pomocou programu R klasifikované na základe ich štatistickej významnosti pomocou klasifikačného stromu, pričom sme získali skupinu najvýznamnejších deskriptorov pre daný QSAR model. Tieto boli potom použité pri jednoduchej (dvojparametrickej) a multiparametrickej LR.



Obr. 1 Ukážka z databázy štruktúr vybraných látok vytvorené pomocou programu DSViewer Pro

## 2.1 Generovanie deskriptorov

Pre vytvorenie databázy chemických zlúčenín sme pracovali s programom DSViewer Pro. Vstupnými údajmi pre vytvorenie databázy boli štruktúry zlúčenín vo formáte *mol*. Výsledkom bola databáza chemických štruktúr vybraných zlúčenín vo formáte *sdf* (obr. 1), ktorá bola použitá vo výpočtoch 13 vybraných deskriptorov (z toho deväť 3-D deskriptorov, dva 1-D deskriptory a dva deskriptory hydrofobicity) uvedených v tab. 1. Pre generovanie deskriptorov popisujúcich vlastnosti molekúl sme použili programový balík ChemAxon,<sup>17</sup> konkrétnie program MarvinBeans, ktorý sa spúšťa cez príkazový riadok pomocou príkazu *cxcalc* a zadáním konkrétneho deskriptora (napr. *logP*) program vygeneruje deskriptor pre celú databázu zlúčenín (zadanú vo formáte *sdf*). Program umožňuje aj počítanie viacerých deskriptorov v jednom kroku, pričom ich usporiada do tabuľky vo formáte *txt*.

Tab. 1: Zoznam deskriptorov použitých v práci<sup>18</sup>

Skratka deskriptora	Popis deskriptora	Typ deskriptora
<b>AccC</b>	hydrogen bond acceptor atom count in molecule	1-D
<b>ASA-</b>	accessible surface area of all atoms with negative partial charge	3-D
<b>ASA</b>	accessible surface area	3-D
<b>ASA+</b>	accessible surface area of all atoms with positive partial charge	3-D
<b>ASAH</b>	accessible surface area of all hydrophobic atoms	3-D
<b>ASAP</b>	accessible surface area of all polar atoms	3-D
<b>logd</b>	logarithm of distribution coefficient	deskriptor hydrofobicity
<b>logp</b>	logarithm of partition coefficient	deskriptor hydrofobicity
<b>mass</b>	molecule mass	1-D
<b>msa</b>	molecular surface area	3-D
<b>pol</b>	molecular polarizability	3-D
<b>PSA</b>	polar surface area	3-D
<b>vdwsa</b>	Van der Waals Surface Area	3-D

## 2.2 Generovanie klasifikačných stromov

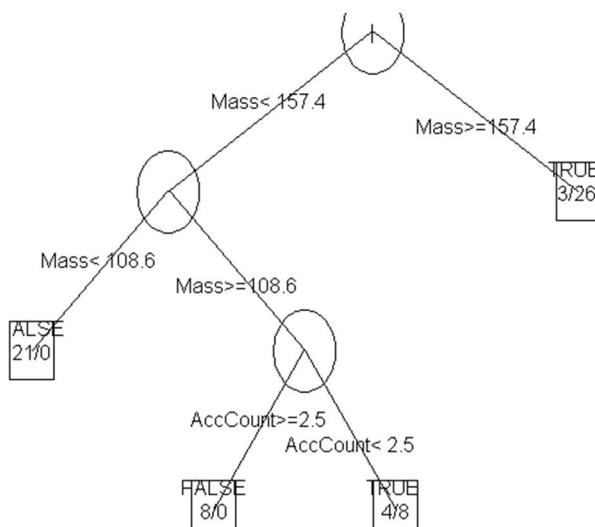
Na generovanie klasifikačných stromov bola použitá sada softvérových balíkov, tzv. softvér R, určená pre manipuláciu s dátami, ktorá ponúka širokú škálu štatistických metód, pričom okrem samotných výpočtov umožňuje aj grafické zobrazenie výsledkov. Výhodou softvéru R je, že umožňuje veľmi efektívne spracovanie veľkého množstva údajov, obsahuje sadu

operátorov pre výpočty na poliach a maticiach, ako aj veľký ucelený súbor čiastkových nástrojov pre analýzu dát, grafické zariadenia pre analýzu dát.<sup>19</sup>

V našej práci sme pracovali s verziou programu R 2.12.2, pričom sme používali najmä grafické štatistické metódy klasifikačného stromu, a to pre určenie štatistickej významnosti jednotlivých deskriptorov skupín chemických zlúčenín.

Ako vstupný údaj pre štatistické zhodnotenie deskriptorov pomocou klasifikačného stromu v programe R sme použili maticu deskriptorov vo formáte *txt* získaných z programu MarvinBeans. Matica nesmie obsahovať prázadne miesta. Na prípravu práce s programom R sme využili textový editor Tinn R, ktorý slúži na vytvorenie príkazov potrebných na prácu v programe R.

Generovaním klasifikačného stromu (obr. 2) získame štatisticky najvýznamnejší deskriptor pre závislosť biologická aktivita–deskriptor. Odstránením tohto deskriptora zo vstupnej databázy získame druhý najlepšie popisujúci deskriptor atď. Okrem nájdenia najvýznamnejších deskriptorov máme vo výslednom strome zaznamenanú aj hraničnú hodnotu daného deskriptora (táto hodnota „rozdeľuje“ látky podľa toxicity určenej hodnotou s LC50) ako aj úspešnosť daného uzla pri zaradovaní trénovacej skupiny látok.



Obr. 2 Príklad klasifikačného stromu

### 3 VÝSLEDKY A DISKUSIA

#### 3.1 QSAR model pre akútну toxicitu (Fish 96h)

Pri analýze korelácie toxickej aktivity skupiny neutrálnych organických látok pre skupinu rýb za 96 hodín sme mali k dispozícii toxikologické údaje pre 287 zlúčenín. Zo štruktúr zlúčenín vo formáte *mol* sme pomocou programu Viewer Pro vytvorili *sdf* databázu a pomocou programu MarvinBeans sme vypočítali 13 deskriptorov (tab. 1), opisujúcich štruktúrne a fyzikálno-chemické vlastnosti zlúčenín. Pomocou metódy klasifikačného stromu sme určili skupinu najvýznamnejších deskriptorov: logP, polarizovateľnosť (*pol*), molekulová hmotnosť (*mass*) a veľkosť povrchu všetkých hydrofóbnych atómov v molekule (*ASA<sub>H</sub>*, *accessible surface area of all hydrophobic atoms*). Pre tieto deskriptory sme potom vypočítali dvojparametrovú LR pre koreláciu s logLC50. Najvýznamnejším z nich je logP (korelačný

koeficient  $R = 0,9415$ , koeficient determinácie  $R^2 = 0,8865$ ), čo potvrdzuje dobrú voľbu deskriptora v programe ECOSAR. Korelačné koeficienty *pol*, *mass* a *ASAH* boli 0,7268, 0,6667 a 0,5750. Napriek nižším hodnotám korelačného koeficientu môžu hrať tieto deskriptory dôležitú úlohu vo viacparametrovej LR. Párové závislosti medzi deskriptormi ukázali čiastočnú koreláciu medzi *pol* a *mass* ( $R^2 = 0,6258$ ) a *pol* a *ASAH* ( $R^2 = 0,6113$ ). Ostatné páry mali koeficient determinácie menší ako 0,5.

Tab. 2 Výsledky multiparametrickej lineárnej regresie pre model Fish 96h

	Rovnica regresnej priamky	$R$	$R^2$	$R^2_{adj}$
1	$\log LC50 = -0,798\log P - 0,021pol - 0,004mass + 0,001ASAH + 2,016$	0,952	0,907	0,906
2	$\log LC50 = -0,807\log P - 0,005mass - 0,001ASAH + 2,059$	0,952	0,906	0,905
3	$\log LC50 = -0,791\log P - 0,006pol - 0,004mass + 2,142$	0,952	0,906	0,905
4	$\log LC50 = -0,798\log P - 0,005mass + 2,120$	0,952	0,906	0,905
5	$\log LC50 = -0,813\log P - 0,057pol + 0,002ASAH + 2,025$	0,949	0,901	0,900

V tab. 2 sú uvedené výsledky viacparametrovej LR pre model Fish 96h. Pri porovnaní s pôvodnými výsledkami jednoduchej LR ( $\log LC50 = -0,8948\log P + 1,6808$ ,  $R = 0,9415$ ,  $R^2 = 0,8865$ ) môžeme skonštatovať, že sa nám podarilo vylepšiť závislosť a teda celý QSAR model používaný pri stanovovaní akútnej toxicity vybraných rýb. Ako je tiež vidieť z tab. 2, pre vylepšenie modelu nie je potrebné pridávať veľké množstvo ďalších parametrov. Výrazné vylepšenie sa nám podarilo dosiahnuť už pridaním jedného deskriptora do regresnej rovnice (tab. 2, riadok 4). Najlepší výsledok sme získali pri použití všetkých štyroch deskriptorov ( $\log P$ , *pol*, *mass* a *ASAH*).

### 3.2 QSAR model pre semiakútну toxicitu (Fish 14d)

Pri analýze korelácie semiakútnej toxickej aktivity skupiny látok pre skupinu rýb za 14 dní sme mali k dispozícii toxikologické údaje pre 70 neutrálnych organických zlúčenín. Podobne ako pri QSAR modeli pre akútну toxicitu sme spomedzi 13 deskriptorov pomocou metódy klasifikačných stromov určili 4 najvýznamnejšie deskriptory. Boli to  $\log P$ , molekulová hmotnosť (*mass*), polarizovateľnosť (*pol*) a veľkosť prístupného povrchu atómov s čiastkovým záporným nábojom (*ASA*-), *accessible surface area of all atoms with negative partial charge*). Ako v predchádzajúcim v prípade, aj pre tieto deskriptory sme urobili dvojparametrovú LR pre koreláciu s  $\log LC50$ . Hodnoty korelačného koeficientu boli (v uvedenom poradí): 0,9535; 0,8606; 0,7986; a 0,7738. Opäť sme najvyšší korelačný koeficient zaznamenali pri deskriptore  $\log P$ , ktorý je použitý v programe ECOSAR. Párové závislosti naznačili pomerne silnú koreláciu medzi deskriptormi *pol* a *mass* ( $R^2 = 0,8865$ ). Z toho by sa dalo usudzovať, že pri viacparametrovej LR postačí vziať do úvahy iba jeden z nich. Ako však vidieť z tab. 3, kde sú výsledky viacparametrovej LR prezentované, najlepší výsledok sme získali práve pri použití týchto dvoch deskriptorov (spolu s  $\log P$ ), aj keď v porovnaní s modelom ( $\log LC50$ ;  $\log P$ , *mass*) ide o veľmi malý rozdiel.

Pri porovnaní s pôvodnými výsledkami jednoduchej LR ( $\log LC50 = -0,8858\log P + 1,6490$ ,  $R = 0,9535$ ,  $R^2 = 0,9092$ ) môžeme skonštatovať, že sa nám podarilo vylepšiť závislosť a teda celý QSAR model používaný pri stanovovaní semiakútnej toxicity neutrálnych

organických látok pre ryby. Ako je tiež vidieť z tab. 3, pre vylepšenie modelu nie je potrebné pridať veľké množstvo ďalších parametrov. Vylepšenie sa nám podarilo dosiahnuť už pridaním jedného deskriptora do regresnej rovnice (tab. 3, riadok 3). V tomto prípade môžeme skonštatovať, že deskriptor *ASA-* vyhodnotený ako jeden zo štatisticky významných deskriptorov pre model Fish 14d nemá veľký vplyv na toxickú aktivitu zlúčenín.

Tab. 3: Výsledky multiparametrickej lineárnej regresie pre model Fish 14d

	Rovnica regresnej priamky	<i>R</i>	<i>R</i> <sup>2</sup>	<i>R</i> <sup>2 adj</sup>
1	$\log LC50 = -0,672 \log P + 0,025 pol - 0,011 mass + 2,334$	0,973	0,947	0,945
2	$\log LC50 = -0,691 \log P - 0,037 pol - 0,012 mass + 0,001 ASA- + 2,254$	0,973	0,947	0,944
3	$\log LC50 = -0,667 \log P - 0,008 mass + 2,340$	0,973	0,946	0,944
4	$\log LC50 = -0,664 \log P - 0,008 mass + 0,001 ASA- + 2,334$	0,973	0,946	0,943
5	$\log LC50 = -0,663 \log P - 0,053 pol - 0,004 ASA- + 2,397$	0,967	0,935	0,932

### 3.3 QSAR model pre chronickú toxicitu (Fish ChV)

V tomto prípade ide o QSAR model pre vyjadrenie korelácie medzi chronickou toxickou aktivitou zlúčenín a deskriptormi pre skupinu rýb. Vstupné údaje sme získali z databázy programu ECOSAR, pričom LR analýzu sme robili pre skupinu 42 zlúčenín skupiny neutrálnych organických zlúčenín. Pre tieto zlúčeniny sme vypočítali skupinu 13 deskriptorov a pomocou metódy klasifikačných stromov sme určili skupinu najvýznamnejších deskriptorov: *logP*, *pol*, *mass* a *ASA-*. Získali sme teda rovnakú skupinu deskriptorov ako v prípade modelu pre semiakútну toxicitu, klasifikačné stromy však naznačili väčší význam deskriptora *pol* v porovnaní s *mass*. Zodpovedajúce hodnoty korelačného koeficientu boli (v uvedenom poradí): 0,8230; 0,7292; 0,7190; a 0,5629, t.j. podstatne nižšie ako v prípade akútnej a semiakútnej toxicity. Najvyšší korelačný koeficient sme opäťovne zaznamenali pri deskriptore *logP*, ktorý je použitý v programe ECOSAR. Párové závislosti naznačili istú koreláciu medzi deskriptormi *mass* a *ASA-* ( $R^2 = 0,7652$ ). Výsledky viacparametrovej LR sú uvedené v tab. 4.

Tab. 4: Výsledky multiparametrickej lineárnej regresie pre model Fish (ChV)

	Rovnica regresnej priamky	<i>R</i>	<i>R</i> <sup>2</sup>	<i>R</i> <sup>2 adj</sup>
1	$\log LC50 = -0,612 \log P - 0,094 pol - 0,008 ASA- + 0,007 mass + 1,291$	0,862	0,742	0,715
2	$\log LC50 = -0,535 \log P - 0,079 pol - 0,004 ASA- + 1,435$	0,858	0,736	0,715
3	$\log LC50 = -0,534 \log P - 0,061 pol - 0,006 mass + 1,415$	0,847	0,717	0,695
4	$\log LC50 = -0,798 \log P - 0,004 ASA- + 0,001 mass + 0,917$	0,841	0,708	0,685
5	$\log LC50 = -0,705 \log P - 0,064 pol + 1,762$	0,835	0,696	0,681

Pri porovnaní s pôvodnými výsledkami jednoduchej lineárnej regresie ( $\log LC50 = -0,8926 \log P + 0,6894$ ,  $R = 0,8230$ ,  $R^2 = 0,6774$ ), môžeme skonštatovať, že sa nám podarilo

mierne vylepšiť závislosť a teda celý QSAR model používaný pri stanovovaní chronickej toxicity vybraných rýb. Pre vylepšenie tohto modelu je postačujúce pridať do pôvodného modelu jeden ďalší parameter (tab. 4, riadok 5). Pridávaním viacerých deskriptorov dochádza k ďalšiemu vylepšeniu daného modelu, pričom najlepší výsledok sme dosiahli pri modeli obsahujúcim všetky 4 deskriptory ( $\log LC50$ ;  $\log P$ , *pol*, *ASA-*, *mass*).

#### 4 ZÁVER

Z hľadiska toxikológie patria ropné látky do viacerých skupín, rozdelených na základe podobných vlastností. Vzhľadom na rozsiahlosť skupiny nie je možné vypracovať toxikologickú štúdiu pre každú látku samostatne, preto sa hľadajú alternatívne metódy získavania toxikologicky významných vlastností. Jednou z možností je použitie SAR resp. QSAR postupov, ktorým sme sa venovali v našej práci.

Zaoberali sme sa toxikológiou vybranej skupiny ropných látok, konkrétnie skupinou neutrálnych organických látok, ktorých toxikologické údaje sme získali z databázy programu ECOSAR. V práci sme vypracovali tri QSAR modely pre skupinu vodných stavovcov, konkrétnie rýb, a 3 expozičné časy zodpovedajúce akútnej, semiakútnej a chronickej toxicite vybranej skupiny látok.

Hlavným cieľom práce bolo vylepšenie pôvodných QSAR modelov programu ECOSAR založených na dvojparametrickej závislosti  $\log LC50$  vs.  $\log P$  použitím metódy multiparametrickej LR, pričom na hľadanie ďalších významných deskriptorov sme použili metódu klasifikačných stromov.

Pre model Fish 96h sme mierne vylepšenie modelu (v zmysle hodnoty korelačného koeficientu) dosiahli už pridaním jedného ďalšieho parametra (molekulovej hmotnosti) do pôvodného modelu. Pôvodný korelačný koeficient modelu získaného jednoduchou LR  $\log LC50$  vs.  $\log P$ ,  $R = 0,9415$  sa nám podarilo zvýšiť na hodnotu  $R = 0,9520$ . Pridaním ďalších parametrov sa kvalita modelu zvyšuje už len mierne.

Pre model Fish 14d sa nám rovnako podarilo vylepšenie pôvodného modelu už pridaním jedného deskriptora, a to molekulovej hmotnosti. Pôvodný korelačný koeficient modelu jednoduchej lineárnej regresie  $\log LC50$  vs.  $\log P$ ,  $R = 0,9535$  sa pridaním parametra molekulovej hmotnosti upravil na  $R = 0,9730$ . Aj v tomto modeli platí, že ďalšie deskriptory nemajú výrazný vplyv na kvalitu QSAR modelu.

V modeli Fish ChV sme pracovali s najmenším počtom vstupných údajov, čo môže byť jednou z príčin rozdielnych výsledkov v porovnaní s modelmi Fish 96h a Fish 14d. V tomto prípade sa nám vylepšenie pôvodného ECOSAR modelu jednoduchej LR  $\log LC50$  vs.  $\log P$ ,  $R = 0,8230$  podarilo až vytvorením nového modelu použitím deskriptorov  $\log P$ , *pol*, *ASA-* a *mass*. V porovnaní s dvojparametrickým modelom došlo k zvýšeniu hodnoty korelačného na 0,8620.

Záverom môžeme konštatovať, že vylepšenie dvojparametrických QSAR modelov programu ECOSAR použitím metódy multiparametrickej LR sa nám podarilo dosiahnuť pre všetky 3 skúmané modely už pridaním jedného ďalšieho deskriptora, a teda použitie metódy klasifikačných stromov pri hľadaní významných deskriptorov sa ukázalo ako efektívne.

#### LITERATÚRA

1. REMKO M.: *Medicínska chémia*. Bratislava : SAP, 2002. 315 s. ISBN 80-88908-92-2
2. GONG, Z., XIA, B., ZHANG, R., ZHANG, X. FAN, B.: Quantitative Structure–Activity Relationship Study on Fish Toxicity of Substituted Benzenes I: *QSAR & Combinatorial Science*, vol. 27, 2008. pp. 967-976.
3. FARGAŠOVÁ, A.: *Environmentálna toxikológia a všeobecná ekotoxikológia*. Bratislava : ORMAN, 2008. 348 s. ISBN 978-80-969675-6-8

4. KUCHAŘ, M., REJHOLEC, V.: *Využití kvantitatívnych vzťahů mezi strukturou a biologickou aktivitou*. Praha : Academia, 1987. 264 s.
5. PAPA, E., DEARDEN, J.C., GRAMATICA, P.: Linear QSAR regression models for prediction of bioconcentration factors by physicochemical properties and structural theoretical molecular descriptors, In: *Chemosphere*, vol. 67, 2007, pp. 351-358.
6. WAYNE SCHULTZ, T., CRONIN, M.T.D., WALKER, J.D., APTULA, A.: Quantitative structure-activity relationship (QSARs) in toxicology: a historical perspective, In: *Theochem*, vol. 622, 2003, pp. 1-22.
7. GRAMATICA, P.: *A short history of QSAR evolution*, [on-line], [citované 2010-16-10]. Dostupné na: <[http://www.qsarworld.com/Temp\\_Fileupload/Shorthistoryofqsar.pdf](http://www.qsarworld.com/Temp_Fileupload/Shorthistoryofqsar.pdf)>.
8. DI MARZIO, W., GALASSI, S., TODESCHINI, R., CONSOLARO, F.: Traditionnal versus WHIM molecular descriptors in QSAR approaches applied to fish toxicity studies, In: *Chemosphere*, vol. 44, 2001, pp. 401-406.
9. De ROODE, D., HOEKZEMA, C., de VRIES-BUITENWEG, S., van de WAART, B.: QSARs in ecotoxicological risk assessment, In: *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, vol. 45, 2006, pp. 24-35.
10. YAO, X. J., PANAYE, A., DOUCET, J. P., ZHANG, R. S., CHEN, H. F., LIU, M. C., HU, Z. D., FAN, B. T., Comparative Study of QSAR/QSPR Correlations Using Support Vector Machines, Radial Basis Function Neural Networks, and Multiple Linear Regression, In: *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, 2004, 44 (4), pp. 1257-1266.
11. EPA: *Ecological Structure Activity Relationships (ECOSAR)*, [on-line], [citované 2010-21-10]. Dostupné na: <<http://www.epa.gov/oppt/newchems/tools/21ecosar.htm>>
12. STACHOVÁ, M.: *Využitie numerických a štatistických metód pri štúdiu molekulových systémov*. Dizertačná práca, Banská Bystrica : Univerzita Mateja Bela v Banskej Bystrici, 2009. 51 s.
13. BERRY, M.J.A.: LINOFF, G.S.: *Data Mining Techniques*, 2nd ed. Wiley Publishing, 2004. ISBN 0-471-47064-3
14. PARALIČ, J.: *Objavovanie znalostí v databázach*. Košice : Elfa, 2003. ISBN 80-89066-60-7
15. LINTNEROVÁ, O.: *Vplyv ťažby nerastných surovín na životné prostredie*, Bratislava : Univerzita Komenského, 2002. 160 s. ISBN 80-223-1630-X
16. BESEDA, I. et al.: *Toxikológia*, Zvolen : TU vo Zvolene, 1994. 160 s.
17. FARGAŠOVÁ, A.: *Ekotoxikologické biotesty*, Bratislava : PERFEKT, 2009. 317 s. ISBN 978-80-8046-422-6
18. ChemAxon Ltd.: *cxcalc calculations*, [on-line], [citované 2011-17-03]. Dostupné na: <<http://www.chemaxon.com/marvin/help/applications/cxcalc-calculations.html>>
19. The R Project for Statistical Computing, [on-line], [citované 2011-04-04]. Dostupné na: <<http://www.r-project.org/>>

## **EFFICIENT ESTIMATION OF TOXICITY OF PETROCHEMICALS BY MULTIPARAMETRIC QSAR MODELS**

**ABSTRACT:** Estimation of toxicity of chemical compounds is of strong general concern due to high economical demands of experimental toxicological studies. A possible way leading to reliable estimations of toxicity of for a group of structurally similar compounds is to search for relations (so called structure-activity relationships, SAR) between the toxicity and molecular structural characteristics referred to as molecular descriptors. As a typical example one can consider logarithm of partition coefficient ( $\log P$ ) that often correlates with biological activity of chemical substances. The obtained (two-parametric) correlation enables us to estimate the activity of the other – structurally similar – compound. In our contribution we analyze possibilities to improve reliability of the estimation by applying multiparametric linear regression. The relevant descriptors are identified using the datamining approaches, namely by the classification tree method. For a group of neutral organic oil substances with known acute, semi-acute, and chronic toxicities for fishes we show that the classification tree method is an efficient tool for identification of important descriptors and the obtained multiparametric linear regression significantly improves the reliability of our estimation of the toxicity of the selected set of compounds.

**KEY WORDS:** SAR analysis; molecular descriptors; classification trees; multiparametric linear regression; toxicity; oil substances

# OXIDOKOMPLEXY VANÁDU(V) S ALFA-HYDROXYKARBOXYLOVÝMI KYSELINAMI

Jana Gáliková<sup>a</sup>

Katedra chémie, Fakulta prírodných vied UMB, Banská Bystrica

**ABSTRAKT:** Z reakčného systému  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ — $\text{NMe}_4\text{OH}$ —kyselina (*rac*)-mandľová— $\text{H}_2\text{O}$ —etanol bol kryštalizáciou pripravený prvý oxido-mandelátokomplex vanádu(V) s predpokladaným zložením  $(\text{NMe}_4)_2[\text{V}_2\text{O}_4((\text{rac})\text{-mand})_2] \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$  (*mand* =  $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_3^{2-}$ ), ktorý bol charakterizovaný elementárnu analýzou a infračervenou spektroskopiou. Z ďalších reakčných systémov  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ —MOH—kyselina (*R*)-mandľová— $\text{H}_2\text{O}$ —zrážadlo,  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ —MOH—kyselina (*R*)-jablčná— $\text{H}_2\text{O}$ —zrážadlo (kde M =  $\text{NMe}_4^+$ ,  $\text{NEt}_4^+$ ,  $\text{NBu}_4^+$ ) sa nepodarilo pripraviť tuhý kryštalický produkt.

**KRÚČOVÉ SLOVÁ:** vanád; kyselina mandľová; kyselina jablčná

## 1 ÚVOD

V posledných rokoch bola venovaná značná pozornosť zlúčeninám vanádu v biologických systémoch. Zistilo sa, že vanád môže byť viazaný v aktívnom centre enzýmu. Medzi tieto enzýmy patria nehemové haloperoxidáz, ktoré sa vyskytujú v morských hnedých, červených a zelených riasách, lišajníkoch a mikroskopických hubách<sup>1</sup> a nitrogenázy v bakteriách fixujúcich dusík<sup>2</sup>.

Zlúčeniny vanádu prejavujú antitumorovú aktivitu<sup>3, 4</sup> (peroxidokomplexy vanádu(V)) a inzulínmimetické účinky<sup>5, 6</sup>. Cieľom výskumu inzulínmimetik je vývoj orálnych antidiabetík. V roku 1990 boli prvýkrát navrhnuté jednojadrové a dvojjadrové komplexy vanádu(IV) ako orálne aktívne inzulínmimetiká<sup>7</sup>. V roku 2001 bola publikovaná práca, ktorá sa stala základom pre liečenie diabetu zlúčeninami vanádu a naznačila nové možnosti vo vývoji aktívnejších inzulínmimetických zlúčenín vanádu<sup>8</sup>. Rozvoj poznatkov o bioanorganickej chémii vanádu inicioval sériu štúdií zaobrajúcich sa interakciou zlúčenín vanádu s biologicky významnými ligandami. Do skupiny biogénnych ligandov patria aj  $\alpha$ -hydroxykarboxylové kyseliny ako sú kyselina mandľová a jablčná.

V súčasnosti je záujem o chirality v koordinačnej chémii veľmi živý, hlavne z nasledovných dôvodov: opticky aktívne koordinačné zlúčeniny sú veľmi dôležité enantioselektívne katalyzátory<sup>9</sup>, aktívne centrá v metaloenzýmoch často majú chirálne okolie, ktoré zabezpečuje ich stereošpecifickú funkciu<sup>10</sup>, chirálne koordinačné zlúčeniny s paramagnetickými centrami sa intenzívne študujú ako chirálne molekulové magnety<sup>11</sup> a chirálne koordinačné polyméry sa využívajú v asymetrickej heterogénnej katalýze a enantioselektívnych separáciach<sup>12</sup>.

Významnou súčasťou výskumu chirálnych koordinačných zlúčenín je štúdium stereoselektivity ich tvorby t.j. štúdium závislosti zloženia a stereochémie komplexov na enantiomernej forme ligandu. Z predchádzajúcich štúdií týkajúcich sa tartarátokomplexov vanádu(V) sa podarilo zatiaľ dokumentovať jedený prípad javu stereošpecifickej tvorby v prípade dvojjadrových oxido-tartarátokomplexov, ktorý je však prvým a zatiaľ jediným prípadom spomedzi  $\alpha$ -hydroxykarboxylato-oxidokomplexov vanádu(V)<sup>13, 14, 15</sup> ( $\text{H}_4\text{tart}$  = kyselina víonna ( $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ )).

Kyselina jablčná ( $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}(\text{COOH})_2$ ) má jeden asymetrický uhlík, preto existuje vo forme dvoch stereoisomérov, z toho dvoch opticky aktívnych, *S*-jablčná (ľavotočivá kyselina jablčná) a *R*-jablčná (pravotočivá kyselina jablčná), ktoré v ekvimolárnej zmesi tvoria racemickú zmes. Získané výsledky z  $^{51}\text{V}$  NMR spektier vodných roztokov obsahujúcich vanád(V), kyselinu (*R*- alebo *S*-) jablčnú a peroxid vodíka<sup>16</sup> a vyriešené štruktúry peroxidokomplexov vanádu(V) s príslušnými izomérmi kyseliny jablčnej ilustrujú zložitosť

týchto systémov<sup>17, 18, 19</sup>. Oxido-malátokomplexom vanádu(V) bola venovaná zatiaľ malá pozornosť (bola publikovaná len jedna štruktúra oxido-malátokomplexu vanádu(V)<sup>20</sup>, na rozdiel od peroxydo-malátokomplexov vanádu(V)<sup>21</sup> ( $H_3mal$  = kyselina jablčná ( $C_4H_6O_5$ ))).

Kyselina mandľová (( $C_8H_8O_3$ , (kyselina 2-hydroxy-2-fenyloctová) patrí medzi monokarboxylové  $\alpha$ -hydroxykyseliny. Má jeden asymetrický uhlík, z čoho vyplýva existencia dvoch stereoizomérov, kyselina (*S*)-mandľová a (*R*)-mandľová, ktoré v ekvimolárnej zmesi tvoria racemickú zmes. Za posledných dvadsať rokov neboli publikované práce týkajúce sa špeciácie oxido- a peroxydo-mandelátokomplexov vo vodných roztokoch<sup>22, 23</sup>. V literatúre zatiaľ nebola popísaná syntéza a charakterizácia žiadneho neperoxidického mandelátokomplexu vanádu(V), na rozdiel od štruktúrne charakterizovaných peroxydo-mandelátokomplexov vanádu(V)<sup>24, 25</sup> ( $H_2mand$  = kyselina mandľová ( $C_8H_8O_3$ )).

Vzhľadom na uvedený stav vo výskume oxidomandeláto-, oxidomalátokomplexov vanádu(V), práca bola zameraná na syntézu nových oxidokomplexov vanádu(V) s príslušnými kyselinami a charakterizáciu pripravených komplexov pomocou spektrálnych metód a difrakčných metód s dôrazom na monokryštálovú rtg. difraciu.

## 2 METÓDY

$NH_4VO_3$  bol prečistený rekryštalizáciou z vody, všetky ďalšie chemikálie boli reagenčnej čistoty a kommerčne získané (LACHEMA, MERCK) bez ďalšieho čistenia. Infračervené spektrá boli namerané v nujolovej suspenzii alebo v KBr tabletách na prístroji Nicolet 750 Magna FTIR. Elementárna organická analýza (C,H,N) bola uskutočnená na prístroji 1106 CHN analyzér (Carlo Erba, Italy). Vanád(V) bol stanovený volumetricky titráciou s odmerným roztokom  $FeSO_4$  ( $c = 0,1$  mol/L) a difenylamínom ako indikátorom. Digitálny pH-meter HANNA–Fisher bol použitý na stanovenie pH pomocou kombinovanej elektródy.

### 2.1 Stanovenie vanádu(V) v oxidokomplexoch reduktometricky

Komplex sa najprv vyžíhal v muflovej peci pri 823 K na  $V_2O_5$ , po jeho ochladení sa pridalo niekoľko kvapiek koncentrovanej kyseliny dusičnej a vzorka sa znova prežihala. Následne bol vo vyžíhanej vzorke stanovený vanád(V) odmerným roztokom síranu železnatého v prostredí 3 mol/L kyseliny fosforečnej s difenylamínom ako indikátorom.

#### 2.1.1 Postup stanovenia

Po vyžíhaní sa ku vzorke pridá asi v 20 mL vody, 25 mL 3 mol/L  $H_3PO_4$ , kde sa rozpustí a doplní sa vodou na objem 100 mL. Pridá sa 1–2 kvapky difenylamínu a titruje sa štandardizovaným odmerným roztokom síranu železnatého do zeleného sfarbenia

#### 2.1.2 Príprava a štandardizácia odmerného roztoku

13,9 g  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  sa rozpustí v cca. 250 mL vody, pridá sa 1,4 mL 96%  $H_2SO_4$  a doplní sa vodou na objem 500 mL. Roztok sa štandardizuje na návažok  $K_2Cr_2O_7$ . Návažok  $K_2Cr_2O_7$  sa rozpustí v cca. 20 mL vody. Pridá sa 10 mL 2 mol/L  $H_2SO_4$  a 5 mL 3 mol/L  $H_3PO_4$  a doplní sa na objem 100 mL. Pridá sa 1–2 kvapky DFA a titruje sa odmerným roztokom síranu železnatého. Pozorovaný farebný prechod je z modrofialovej do svetlozelenej.

Prebieha reakcia:  $6Fe^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ \rightarrow 6Fe^{3+} + 2Cr^{3+} + 7H_2O$

### 2.2 Príprava $(NMe_4)_2[V_2O_4((rac)-mand)_2] \cdot 1,5H_2O$ (mand = $C_8H_8O_3^{2-}$ ) (I)

$NH_4VO_3$  (0,117 g, 1 mmol) sa rozpustí vo vodnom roztoku  $NMe_4OH$  (0,9 mL 1,1 mol/L roztoku, 1 mmol) a v 2 mL vody. K tomuto roztoku bol pridaný roztok kyseliny (*rac*)-

mandľovej (1 mL 1 mol/L roztoku, 1 mmol). K vzniknutému žltému roztoku (pH ~ 4,6) bolo pridaných 10 mL etanolu. Žlté kryštály boli izolované po 5. dňoch od začiatku kryštalizácie roztoku pri 253 K. Kryštály boli odfiltrované na Büchnerovom lieviku, premyté etanolom a uschované v mrazničke pri teplote 253 K.

Žlté kryštály sú rozpustné vo vode a slabu rozpustné v acetonitrile a v metanole.

Analýza: Vypočítaný obsah (%) pre ( $C_{24}H_{39}N_2O_{11,50}V_2$ ) (zistený obsah, %): C 44,9 (45,5); H 6,1 (6,3); N 4,4 (4,1); V 15,9 (16,4).

### 3 VÝSLEDKY A DISKUSIA

#### 3.1 Charakterizácia $(NMe_4)_2[V_2O_4((rac)-mand)_2] \cdot 1,5H_2O$ (1)

Žltý komplex  $(NMe_4)_2[V_2O_4((rac)-mand)_2] \cdot 1,5H_2O$  (1) ( $mand = C_8H_6O_3^{2-}$ ,  $NMe_4^+ =$  tetrametylamónny(1+) katión) bol pripravený kryštalizáciou z reakčného systému  $NH_4VO_3$ — $NMe_4OH$ —kyselina (rac)-mandľová— $H_2O$ —etanol, kde pomer látkových množstiev vanádu(V) a kyseliny mandľovej bol 1 : 1. Zlúčenina 1 bola uchovávaná pri teplote 253 K niekoľko týždňov bez známky redukcie vanádu(V) na vanád(IV).

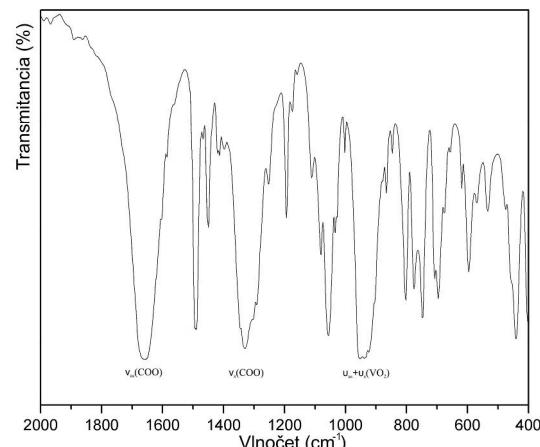
V infračervenom spektre komplexu 1 sa nachádzajú vlnočty pásov valenčných vibrácií skupiny  $COO^-$  a  $VO_2$  (Tab.1).

Tab. 1

Priadenie vlnočtov charakteristických pásov ( $cm^{-1}$ ) v infračervenom spektre zlúčeniny  $(NMe_4)_2[V_2O_4((rac)-mand)_2] \cdot 1,5H_2O$  (1)

Zlúčenina	$v_{as} + v_s(VO_2)$	$v_s(COO^-)$	$v_{as}(COO^-)$
1	924	1330	1655
	939		
	952		

Pásy zodpovedajúce  $v_{as}(COO^-)$  sa nachádzajú v oblasti  $1655\text{ cm}^{-1}$  a pásy  $v_s(COO^-)$  v oblasti  $1330\text{ cm}^{-1}$ . Ak  $\Delta$  hodnota ( $\Delta = v_{as}(COO^-) - v_s(COO^-)$ ) je väčšia ako  $200\text{ cm}^{-1}$ , potom možno predpokladať, že ligand sa viaže monodentátnym spôsobom na atóm vanádu<sup>26</sup>. Tri silné pásy v oblasti okolo od  $924 - 952\text{ cm}^{-1}$  zodpovedajú  $v_{as}$  a  $v_s(VO_2)$  (Obr. 1). Štruktúra komplexu 1 nebola vyriešená pomocou rtg. štruktúrnej analýzy. Na základe výsledkov elementárnej analýzy a infračervených spektier, môžeme predpokladať, že zloženie komplexu pravdepodobne zodpovedá  $(NMe_4)_2[V_2O_4((rac)-mand)_2] \cdot 1,5H_2O$ .



Obr.1 Infračervené spektrum zlúčeniny  $(NMe_4)_2[V_2O_4((rac)-mand)_2] \cdot 1,5H_2O$  (1)

#### 3.2 Neúspešné syntézy oxidomandeláto- a oxidomalátokomplexov vanádu(V)

Z predchádzajúcich štúdií týkajúcich sa oxidokomplexov vanádu(V) s malátoligandom bol doposiaľ štruktúrne charakterizovaný len jediný dvojjadrový oxido-malátokomplex zloženia  $Cs_2[V_2O_4((R)-Hmal)((S)-Hmal)] \cdot 2H_2O$ <sup>20</sup>. Naopak v prípade mandelátokomplexov vanádu(V) nebola doposiaľ publikovaná štruktúra oxido-mandelátokomplexu vanádu(V), na rozdiel od štruktúrne charakterizovaných peroxydo-mandelátokomplexov vanádu(V)<sup>24, 25</sup>.

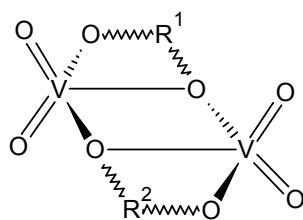
V snahe pripraviť nové oxidokomplexy vanádu(V) s ďalšími  $\alpha$ -hydroxykarboxylovými kyselinami (kyselina mandľová a jablčná), bola urobená celá séria doposiaľ neúspešných

pokusov z nasledujúcich reakčných systémov:  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ —MOH—kyselina (*R*)-mandľová— $\text{H}_2\text{O}$ —zrážadlo,  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ —MOH—kyselina (*R*)-jablčná— $\text{H}_2\text{O}$ —zrážadlo, kde M =  $\text{NMe}_4^+$ ,  $\text{NEt}_4^+$ ,  $\text{NBu}_4^+$  ( $\text{NBu}_4^+$  = tetrabutylamónny(1+) katión,  $\text{NEt}_4^+$  = tetraethylamónny(1+) katión), zrážadlo: etanol, acetón, acetonitril. Systémy boli študované za rôznych podmienok ako pomer reagujúcich látok ( $\text{NH}_4\text{VO}_3$  a kyseliny mandľovej alebo jablčnej v pomere 1 : 1, 1 : 2, 2 : 1), pH výsledného roztoku (v oblasti pH 3 až 8), doba kryštalizácie, teplota kryštalizácie (pri 253 K, 270 K) a rôzne rozpúšťadlá (etanol, acetón, acetonitril).

### 3.3 Oxidokomplexy vanádu(V) s $\alpha$ -hydroxykarboxylovými kyselinami

Reakciami  $\alpha$ -hydroxykarboxylových kysélin s vanadičanmi vznikajú oxidokomplexy vanádu(V) s  $\alpha$ -hydroxykarboxylátoligandami, so všeobecným vzorcom  $\text{M}_n[\text{V}_2\text{O}_4\text{L}_2]$  (L =  $\alpha$ -hydroxykarboxylátoligand)<sup>27, 28</sup>.

Dvojjadrový komplexný anión všetkých štruktúrne charakterizovaných oxidokomplexov vanádu(V) s  $\alpha$ -hydroxykarboxylátoligandami obsahuje charakteristickú skupinu  $\text{V}_2\text{O}_4(\mu-\text{O})_2$  (Obr. 2), v ktorej dva pentakoordinované atómy vanádu sú navzájom viazané cez dva atómy kyslíka z hydroxylových skupín ligandu. Koordinačná sféra atómu vanádu je zložená z dvoch atómov kyslíka hydroxylových skupín ligandov, atómu kyslíka z karboxylovej skupiny a dvoch terminálnych atómov kyslíka z  $\text{VO}_2$  skupiny<sup>28</sup>. Dva terminálne atómy kyslíka vo  $\text{VO}_2$  skupine sa nachádzajú v *cis* konfigurácii.



Obr. 2 Skupina  $\text{V}_2\text{O}_4(\mu-\text{O})_2$  v oxidokomplexoch vanádu(V) s  $\alpha$ -hydroxykarboxylátoligandami.

Tab. 2

Štruktúrne charakterizované oxidozlúčeniny vanádu(V) s  $\alpha$ -hydroxykarboxylátoligandami

Číslo zlúčeniny	Zlúčenina
2	$(\text{NH}_4)_6[\text{V}_2\text{O}_4(\text{cit})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ <sup>32</sup>
3	$\text{K}_2(\text{NH}_4)_4[\text{V}_2\text{O}_4(\text{cit})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ <sup>33</sup>
4	$\text{K}_2\text{Na}_2[\text{V}_2\text{O}_4(\text{cit})(\text{H}_2\text{cit})] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ <sup>34</sup>
5	$\text{K}_3\text{Na}[\text{V}_2\text{O}_4(\text{Hcit})_2] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ <sup>35</sup>
6	$(\text{NH}_4)_4[\text{V}_2\text{O}_4(\text{Hcit})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ <sup>32</sup>
7	$\text{K}_4[\text{V}_2\text{O}_4(\text{Hcit})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ <sup>31</sup>
8	<i>rac</i> -[Ni( <i>phen</i> ) <sub>3</sub> ][ $\text{V}_2\text{O}_4(\text{Hcit})(\text{EtO})$ ]·2 $\text{H}_2\text{O}$ <sup>36</sup>
9	<i>rac</i> -( <i>ncpH</i> ) <sub>2</sub> [ $\text{V}_2\text{O}_4(\text{Hcit})(\text{OH})$ ]·2 $\text{H}_2\text{O}$ <sup>36</sup>
10	$\text{Na}_2[\text{V}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{cit})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ <sup>37</sup>
11	$(\text{NMe}_4)_2[\text{V}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{cit})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ <sup>37</sup>
12	$(\text{NH}_4)_2[\text{V}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{cit})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ <sup>38</sup>
13	$\text{K}_2[\text{V}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{cit})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ <sup>38, 39</sup>
14	$(\text{NH}_4)_2[\text{V}_2\text{O}_4(\text{glyc})_2]$ <sup>40, 41</sup>
15	$\text{Rb}_2[\text{V}_2\text{O}_4(\text{glyc})_2]$ <sup>20</sup>
16	$[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}^+]_2[\text{V}_2\text{O}_4((S)\text{-lact})_2] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ <sup>42</sup>
17	$\text{Cs}_2[\text{V}_2\text{O}_4((S)\text{-lact})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ <sup>20</sup>
18	$\text{Na}_2[\text{V}_2\text{O}_4(\text{mlact})_2] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ <sup>43</sup>
19	$(\text{NBu}_4)_2[\text{V}_2\text{O}_4(\text{mlact})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
20	$\text{Cs}_2[\text{V}_2\text{O}_4((R)\text{-Hmal})((S)\text{-Hmal})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ <sup>20</sup>
21	$\text{K}_2[\text{V}_2\text{O}_4((R)\text{-Hcit})((S)\text{-Hcit})] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ <sup>45</sup>
22	$(\text{NH}_4)_2[\text{V}_2\text{O}_4(\text{deglyc})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ <sup>46</sup>
23	$(\text{NEt}_4)_2[\text{V}_2\text{O}_2((2R,3R)\text{-tart})((2S,3S)\text{-tart})]$ <sup>14</sup>
24	$(\text{NMe}_4)_2[\text{V}_2\text{O}_2((2R,3R)\text{-tart})((2S,3S)\text{-tart})]$ <sup>14</sup>
25	$(\text{NMe}_4)_2[\text{V}_2\text{O}_4((2R,3R)\text{-H}_2\text{tart})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ <sup>14</sup>

Skratky:  $\text{H}_2\text{glyc}$  = kyselina glykolová ( $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3$ ),  $\text{H}_3\text{mal}$  = kyselina jablčná ( $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$ ),  $\text{H}_4\text{tart}$  = kyselina vínna ( $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ ),  $\text{H}_4\text{cit}$  = kyselina citrónová ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ),  $\text{H}_4\text{hcit}$  = kyselina homocitrónová ( $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_7$ ),  $\text{H}_2\text{lact}$  = kyselina mliečna ( $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ ),  $\text{H}_2\text{mlact}$  = kyselina methylmliečna ( $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_3$ ),  $\text{H}_2\text{deglyc}$  = kyselina dietylglykolová ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_3$ ),

*phen* = 1,10-fenantrolín, *ncp* = neokuproin (2,9- dimethyl - 1,10-fenantrolín), *Ph<sub>4</sub>P* = tetrafenylfosfóniový(+) katión

Koordinačný polyéder {VO<sub>5</sub>} okolo atómu vanádu možno opísť ako tetragonálnu pyramídu alebo ako deformovanú trigonálnu bipyramídu. Stupeň deformácie trigonálnej bipyramídy smerom ku tetragonálnej pyramíde možno vyjadriť pomocou stupňa trigonality  $\tau^{29, 30}$ . Ak  $\tau = 0$ , koordinačná geometria okolo atómu vanádu je štvorcová pyramída. V prípade, že  $\tau = 1$ , koordinačná geometria okolo atómu vanádu je trigonálna bipyramída<sup>31</sup>.

V tabuľke 2 sú uvedené vybrané oxidozlúčeniny vanádu(V) s  $\alpha$ -hydroxykarboxylátoligandami.

#### 4 ZÁVER

Z vodno-ethanolového roztoku reakčného systému NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>—NMe<sub>4</sub>OH—kyselina (*rac*)-mandľová—H<sub>2</sub>O—ethanol sa podarilo pripraviť prvý oxido-mandelátokomplex vanádu(V) s predpokladaným zložením (NMe<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[V<sub>2</sub>O<sub>4</sub>((*rac*)-*mand*)<sub>2</sub>]·1,5H<sub>2</sub>O. Naopak z reakčného systému s opticky aktívou kyselinou mandľovou (NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>—MOH—kyselina (*R*)-mandľová—H<sub>2</sub>O—zrážadlo) sa doposiaľ nepodarilo pripraviť tuhý produkt.

Z reakčného systému s opticky aktívou kyselinou jablčnou (NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>—MOH—kyselina (*R*)-jablčná—H<sub>2</sub>O—zrážadlo) sa takisto nepodarilo získať tuhý produkt.

#### LITERATÚRA

1. VILTER, H.: *Metal ions in biological systems. Vanadium and Its Role in Life*. Sigel H., Sigel A. Eds. Marcel Dekker, Inc., 31, New York, 1995, pp. 325-362.
2. ROBSON, R. L., EADY, R. R., RICHARDSON, E. H., MILLER, R. W., HAWKINS, M., POSTGATE, J. R.: The alternative nitrogenase of Azotobacter chroococcum is a vanadium enzyme. *Nature*, vol. 322, 1986, pp. 388-390.
3. DJORDJEVIC, C., WAMPLER, G. L.: Antitumor activity and toxicity of peroxy heteroligand vanadates(V) in relation to biochemistry of vanadium. *J. Inorg. Biochem.*, vol. 25, 1985, pp. 51-55.
4. DJORDJEVIC, C.: *Metal ions in biological systems. Vanadium and Its Role in Life*. Sigel H., Sigel A. Eds. Marcel Dekker, Inc., 31, New York, 1995, pp. 595-612.
5. SHECHTER, Y., KARLISH, S. J. D.: Insulin-like stimulation of glucose oxidation in rat adipocytes by vanadyl(IV) ions. *Nature*, vol. 284, 1980, pp. 556-558.
6. SHAVER, A., NG, J. B., HALL, D. A., LUM, B. S., POSNER, B. I.: Insulin mimetic peroxyvanadium complexes: preparation and structure of potassium oxodiperoxo (pyridine-2-carboxylato) vanadate(V), K<sub>2</sub>[VO(O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>NCOO)]·2H<sub>2</sub>O, and potassium oxodiperoxo (3-hydroxypyridine-2-carboxylato) vanadate(V), K<sub>2</sub>[VO(O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(OHC<sub>5</sub>H<sub>3</sub>NCOO)]·3H<sub>2</sub>O, and their reactions with cysteine. *Inorg. Chem.*, vol. 32, 1993, pp. 3109-3113.
7. SAKURAI, H., TSUCHIYA, K., NUKATSUKA, M., KAWADA, J., ISHIKAWA, S., YOSHIDA, H., KOMATSU, M.: *J. Clin. Biochem. Nutr.*, vol. 8, 1990, pp. 193-200.
8. CUSI, K., CUKIER, S., DEFRONZO, R. A., TORRES, M., PUCHULU, F. M., REDONDO, P. J. C.: Vanadyl sulfate improves hepatic and muscle insulin sensitivity in type 2 diabetes. *J. Clin. Endocrinol. Metab.*, vol. 86, 2001, pp. 1410-1417.
9. ZENG, Q. L.: Synthesis of Chiral Sulfoxides. *Progress in Chemistry*, vol. 19, 2007, pp. 745-750.
10. ZHOU, Z. H., ZHAV, H., TSAI, K. R.: Enantiomeric and mesomeric mandelate complexes of molybdenum—on their stereospecific formations and absolute configurations. *J. Inorg. Biochem.*, vol. 98, 2004, pp. 1787-1794.

11. napr. CORONADO, E., GALAN-MASCAROS, J. R., GOMEZ-GARCIA, C. J., MARCIA-MARTINEZ, A.: Chiral Molecular Magnets: Synthesis, Structure and Magnetic Properties of the Series [M(L-tart)] (M = MII, FeII, CoII, NiII, L-tart = (2R,3R) □ (+) tartrate). *Chem. Eur. J.*, vol. 12, 2006, pp. 3484-3492.
12. ANOKHINA, E. V., JACOBSON, A. J.:  $[Ni_2O(L\text{-Asp})(H_2O)_2] \cdot 4H_2O$ : A Homochiral 1D Helical Chain Hybrid Compound with Extended Ni-O-Ni Bonding. *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 126, 2004, pp. 3044-3045.
13. SCHWENDT, P., TRACEY, A. S., TATIERSKY, J., GÁLIKOVÁ, J., ŽÁK, Z.: Vanadium(V) Tartrato Complexes: □ Speciation in the  $H_3O^+(OH^-)/H_2VO_4^-/(2R,3R)$ -Tartrate System and X-ray Crystal Structures of  $Na_4[V_4O_8((rac)\text{-tart})_2] \cdot 12H_2O$  and  $(NEt_4)_4[V_4O_8((R,R)\text{-tart})_2] \cdot 6H_2O$  (*tart* =  $C_4H_2O_6^{4-}$ ). *Inorg. Chem.*, vol. 46, 2007, pp. 3971-3983.
14. GÁLIKOVÁ, J., SCHWENDT, P., TATIERSKY, J., TRACEY, A. S., ŽÁK, Z.: Stereospecific formation of dinuclear vanadium(V) tartrato complexes. *Inorg. Chem.*, vol. 48, 2009, pp. 8423-8430.
15. GÁLIKOVÁ, J., TATIERSKY, J., RAKOVSKÝ, E., SCHWENDT, P.: Synthesis and characterization of dinuclear vanadium(V) oxido peroxydo tartrato complexes. *Trans. Met. Chem.*, vol. 35, 2010, pp. 751-756.
16. JUSTINO, L. L. G., RAMOS, M. L., CALDEIRA, M. M., GIL, V. M. S.: NMR spectroscopy study of the peroxovanadium(V) complexes of L-malic acid. *Inorg. Chim. Acta*, vol. 356, 2003, pp. 179-186.
17. napr. KALIVA, M., GIANNADAKI, T., SALIFOGLOU, A., RAPTOPOULOU, C. P., TERZIS, A., TANGOULIS, V.: pH-dependent investigations of vanadium(V) peroxymalate complexes from aqueous solutions. In search of biologically relevant vanadium(V)-peroxy species. *Inorg. Chem.*, vol. 40, 2001, pp. 3711-3718.
18. REHDER, D., WEIDEMANN, C., DUCH, A., PRIEBESCH, W.:  $^{51}V$  shielding in vanadium(V) complexes: A reference scale for vanadium binding sites in biomolecules. *Inorg. Chem.*, vol. 27, 1988, pp. 584-587.
19. JUSTINO, L. L., RAMOS, M. L., NOGUEIRA, F., SOBRAL, A. J. F. N., GERALDES, C. F. G. C., KAUPP, M., BURROWS, H. D., FIOLHAIS, C., GIL, V. M. S.: Oxoperoxo vanadium(V) complexes of L-lactic acid: density functional theory study of structure and NMR chemical shifts. *Inorg. Chem.*, vol. 47, 2008, pp. 7317-7326.
20. BIAGIOLI, M., STRINNA-ERRE, L., MICERA, G., PANZANELLI, A., ZEMA, M.: Molecular structure, characterization and reactivity of dioxo complexes formed by vanadium(V) with  $\alpha$ -hydroxycarboxylate ligands. *Inorg. Chim. Acta*, vol. 310, 2000, pp. 1-9.
21. napr. DJORDJEVIC, C., LEE-RENSLO, M., SINN, E.: Peroxo malato vanadates(V): syntheses, spectra and structure of the  $(NH_4)_2[VO(O_2)(C_4H_4O_5)]_2 \cdot 2H_2O$  dimer with a rhomboidal  $V_2O_2$ (hydroxyl) bridging core. *Inorg. Chim. Acta*, vol. 233, 1995, pp. 97-102.
22. CALDEIRA, M. M., RAMOS, M. L., OLIVEIRA, N. C., GIL, V. M.: Complexes of vanadium(V) with  $\alpha$ -hydroxycarboxylic acids studied by  $^1H$ ,  $^{13}C$ , and  $^{51}V$  nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Can. J. Chem.*, vol. 65, 1987, pp. 2434-2440.
23. GIL, V. M. S.: NMR comparative study of the complexation of oxoions of V(V), Mo(VI), W(VI) and U(VI) with  $\alpha$ -hydroxycarboxylic acids. *Pure and Appl. Chem.*, vol. 61, no. 5, 1989, pp. 841-848.
24. AHMED, M., SCHWENDT, P., MAREK, J., SIVÁK, M.: Synthesis, solution and crystal structures of dinuclear vanadium(V) oxo monoperoxo complexes with mandelic acid:  $(NR_4)_2[V_2O_2(O_2)_2(mand)_2] \cdot xH_2O$  [R=H, Me, Et; *mand* = mandelato(2-)= $C_8H_6O_3^{2-}$ ]. *Polyhedron*, vol. 23, 2004, pp. 655-663.

25. KUTÁ SMATANOVÁ, I., MAREK, J., ŠVANČAREK, P., SCHWENDT, P.: Bis(tetra-n-butylammonium) bis[(mandelato)oxo(peroxo)-vanadate(V)] mandelic acid solvate. *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, 56, 2000, pp. 154-155.
26. NAKAMOTO, K.: *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, fourth ed. Wiley, New York, 1990, pp. 253.
27. TRACEY, A. S., WILLSKY, G. R., TAKEUCHI, E. S.: *Vanadium Chemistry, Biochemistry, Pharmacology and Practical Applications*. Taylor and Francis Group, LLC, Boca Raton, 2007, pp. 7-112.
28. SCHWENDT, P., ŠVANČÁREK, P., SMATANOVÁ, I., MAREK, J.: Stereospecific formation of  $\alpha$ -hydroxycarboxylato oxo peroxy complexes of vanadium(V). Crystal structure of  $(NBu_4)_2[V_2O_2(O_2)_2(L-lact)_2] \cdot 2H_2O$  and  $(NBu_4)_2[V_2O_2(O_2)_2(D-lact)(L-lact)] \cdot 2H_2O$ . *J. Inorg. Biochem.*, vol. 80, 2000, pp. 59-64.
29. ADDISON, A. W., RAO, T. N., REEDIJK, J., VAN RIJN, J., VERSCHOOR, G. C.: Synthesis, structure, and spectroscopic properties of copper(II) compounds containing nitrogen-sulphur donor ligands; the crystal and molecular structure of aqua[1,7-bis(N-methylbenzimidazol-2';-yl)-2,6-dithiaheptane]copper(II) perchlorate. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1984, pp. 1349-1356.
30. VUČKOVIĆ, G., ANTONIJEVIĆ-NIKOLIĆ, M., LIS, T., MROZIŃSKI, J., KOBARIK, M., RADANOVIĆ, D. D.: X-ray analyses, spectroscopic and magnetic properties of  $[Cu_4(\text{succinato})(\text{tpmc})_2](ClO_4)_6 \cdot 2C_2H_5OH \cdot 4H_2O$  and  $[Cu_2(C_6H_5COO)\text{tpmc}](ClO_4)_3 \cdot 0.5CH_3OH \cdot 0.5H_2O$  complexes. *J. Mol. Struct.*, vol. 872, 2008, pp. 135-144.
31. KALIVA, M., GIANNADAKI, T., SALIFOGLOU, A., RAPTOPOULOU, C. P., TERZIS, A.: A new dinuclear vanadium(V)-citrate complex from aqueous solutions. Synthetic, structural, spectroscopic, and pH-dependent studies in relevance to aqueous vanadium(V)-citrate speciation. *Inorg. Chem.*, vol. 41, 2002, pp. 3850-3858.
32. KALIVA, M., RAPTOPOULOU, C. P., TERZIS, A., SALIFOGLOU, A.: Systematic studies on pH-dependent transformations of dinuclear vanadium(V)-citrate complexes in aqueous solutions: A perspective relevance to aqueous vanadium(V)-citrate speciation. *J. Inorg. Biochem.*, vol. 93, 2003, pp. 161-173.
33. ZHOU, Z. H., WAN, H. L., HU, S. Z., TSAI, K. R.: Syntheses and structures of the potassium-ammonium dioxocitratovanadate(V) and sodium oxocitratovanadate(IV) dimers. *Inorg. Chim. Acta*, vol. 237, 1995, pp. 193-197.
34. ZHOU, Z. H., ZHANG, H., JIANG, Y. Q., LIN, D. H., WAN, H. L., TSAI, K. R.: Complexation between vanadium(V) and citrate: spectroscopic and structural characterization of a dinuclear vanadium(V) complex. *Trans. Met. Chem.*, vol. 24, 1999, pp. 605-609.
35. ZHOU, Z. H., MIAO, J. Y., WAN, H. L.: Synthesis and crystal structure of protonated sodium potassium dimeric(citrate) dioxovanadium(V). *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao (Chem. J. Chin. Univ., Chin. Ed.)* vol. 18, 1997, pp. 13-14.
36. CHEN, C. Y., ZHOU, Z. H., MAO, S. Y., WAN H. L. J.: Asymmetric dinuclear hydroxyl and ethoxyl citrato dioxovanadates(V). *Coord. Chem.*, vol. 60, 2007, pp. 1419-1426.
37. TSARAMYRSI, M., KAVOUSANAKI, D., RAPTOPOULOU, C. P., TERZIS, A., SALIFOGLOU, A.: Systematic synthesis, structural characterization, and reactivity studies of vanadium(V)-citrate anions  $[VO_2(C_6H_6O_7)]_2^{2-}$ , isolated from aqueous solutions in the presence of different cations. *Inorg. Chim. Acta*, vol. 320, 2001, pp. 47-59.
38. ZHOU, Z. H., YAN, W. B., WAN H. L., TSAI, K. R., WANG, J. Z., HU, S. Z.: Metal-hydroxycarboxylate interactions: Syntheses and structures of  $K_2[VO_2(C_6H_6O_7)]_2$  center dot  $4H_2O$  and  $(NH_4)_2[VO_2(C_6H_6O_7)]_2$  center dot  $2H_2O$ . *J. Chem. Crystallogr.*, vol. 25, 1995, pp. 807-811.

39. WRIGHT, D. W., HUMISTON, P. A., ORME-JOHNSON, W. H., DAVIS W. M.: A Unique Coordination Mode for Citrate and a Transition Metal:  $K_2[V(O)_2(C_6H_6O_7)]_2 \cdot \text{cntdot} \cdot 4H_2O$ . *Inorg. Chem.*, vol. 34, 1995, pp. 4194-4197.
40. ZHOU, Z. H., WANG, J. Z., WAN, H. L., TSAI, K. R.: *Chem. Res. Chin. Univ.*, vol. 10, 1994, pp. 102-106.
41. HU, S. Z.: *Jiegou Huaxue (Chin. J. Struct. Chem.)*, vol. 19, 2000, pp. 157.
42. HATI S., BATCHELOR, R. J., EINSTEIN, F. W. B., TRACEY, A. S.: Vanadium(V) Complexes of  $\alpha$ -Hydroxycarboxylic Acids in Aqueous Solution. *Inorg. Chem.*, vol. 40, 2001, 6258-6265.
43. BOURNE, S. A., CRUYWAGEN, J. J., KLEINHORST, A.: Disodium bis[ $\mu$ -2-hydroxy-2-methyl-propanoato(2-)]- $O^1, O^2:O^2; O^2:O^1, O^2$ -bis-[dioxovanadate(V)] heptahydrate. *Acta Crystallogr.*, C55, 1999, pp. 2002-2004.
44. SMATANOVÁ, I., MAREK, J., ŠVANČÁREK, P., SCHWENDT P.: Bis(tetra-n-butylammonium) bis[(methylacetato)dioxovanadate(V)] dihydrate. *Acta Crystallogr.*, C54, 1998, pp. 1249-1251.
45. WRIGHT, D. W., CHANG, R. T., MANDAL, S. K., ARMSTRONG, W. H., ORME-JOHNSON, W. H.: A novel vanadium(V) homocitrate complex: synthesis, structure, and biological relevance of  $[K_2(H_2O)_5][(VO_2)_2(R,S\text{-homocitrate})_2] \cdot H_2O$ . *J. Biol. Inorg. Chem.*, vol. 1, 1996, 143-151.
46. HAMBLEY, T. W., JUDD, R. J., LAY, P. A.: Synthesis and crystal structure of a vanadium(V) complex with a 2-hydroxy acid ligand,  $(NH_4)_2[V(OC(CH_2CH_3)_2COO)(O)_2]_2$ : a structural model of both vanadium(V) transferrin and ribonuclease complexes with inhibitors. *Inorg. Chem.*, vol. 31, 1992, pp. 343-345.

## VANADIUM(V) OXIDO COMPLEXES WITH ALPHA-HYDROXYCARBOXYLIC ACIDS

**ABSTRACT:** The first oxido mandelato complex of vanadium(V),  $(NMe_4)_2[V_2O_4((rac)\text{-mand})_2] \cdot 1.5H_2O$  ( $\text{mand} = C_8H_6O_3^{2-}$ ), was prepared by crystallization from  $NH_4VO_3$ — $NMe_4OH$ —(*rac*)-mandelic acid— $H_2O$ —ethanol system. The complex was characterized by elemental analysis and FTIR. No solid products were isolated from the reaction systems of  $NH_4VO_3$ —MOH—(*R*)-mandelic acid— $H_2O$ —organic solvent,  $NH_4VO_3$ —MOH—(*R*)-malic acid— $H_2O$ —organic solvent, where M =  $NMe_4^+$ ,  $NEt_4^+$ ,  $NBu_4^+$ .

**KEY WORDS:** vanadium; mandelic acid; malic acid

# AROMATICÉ SULFÓNAMIDY S POTENCIÁLNOU ANTIGLAUKÓMOVOU AKTIVITOU, PRÍPRAVA VHODNÝCH VÝCHODISKOVÝCH ZLÚČENÍN

Fridrich Gregáň, Martin Pádej

Katedra chémie, Fakulta prírodných vied UMB, Banská Bystrica

**ABSTRAKT:** Práca je zameraná na syntézu 4-dialkylaminoalkoxylbenzylamínov ako východiskových zlúčenín potrebných k príprave vybranej skupiny N-(4-dialkylaminoalkoxybenzyl)benzén-1,4-disulfónamidov a analogických 4-sulfamoyl-N-(4-dialkylaminoalkoxybenzyl)benzamidov. U zlúčenín uvedenej štruktúry bola zistená výrazná antiglaukomová aktivita.

**KLÚČOVÉ SLOVÁ:** syntéza 4-dialkylaminoalkoxylbenzylamínov, skupiny N-(4-dialkylaminoalkoxybenzyl)benzén-1,4-disulfónamidov a 4-sulfamoyl-N-(4-dialkylaminoalkoxybenzyl)benzamidov, potenciálna antiglaukomová aktivita.

## 1 ÚVOD

Už z dávnejšej minulosti je známe, že niektoré zlúčeniny zo skupiny aromatických sulfónamidov majú vlastnosti inhibítarov karboanhydrázy a s tým súvisiacu antiglaukomovú aktivitu<sup>1</sup>. Postupne boli syntetizované viaceré aromatické a heterocyklické sulfónamidy, u viacerých z nich sa zistila významná antiglaukomová aktivita<sup>2-4</sup>. V klinickej praxi sa uplatnili najmä Acetazolamid, Brinzolamid a Dorzolamid<sup>3-6</sup>. V tejto práci sú uvedené syntézy východiskových 4-dialkylaminoalkoxylbenzylamínov pomocou dvoch metód v ktorých v jednom prípade východiskovou látkou je 4-hydroxybenzaldehyd<sup>7,8</sup> a v druhom prípade 4-hydroxybenzonitril<sup>9,10</sup>. Finálne 1,4-disulfónamidy a 4-sulfamoylbenzamidy sa pripravili reakciou 4-dialkylaminoalkoxylbenzylamínov s 4-sulfamoylbenzénsulfamoylchloridom respective s 4-sulfamoylbenzoylchloridom. Sú to zlúčeniny štrukturálne blízke novelizovaným vysokoúčinným sulfónamidom, ktoré sú predmetom patentu s perspektívou výstupu do medicínskej praxe a je predpoklad, že aj u týchto zlúčenín možno očakávať vysoký stupeň activity ako inhibítarov karboanhydrázy a teda aj antiglaukómovej activity.

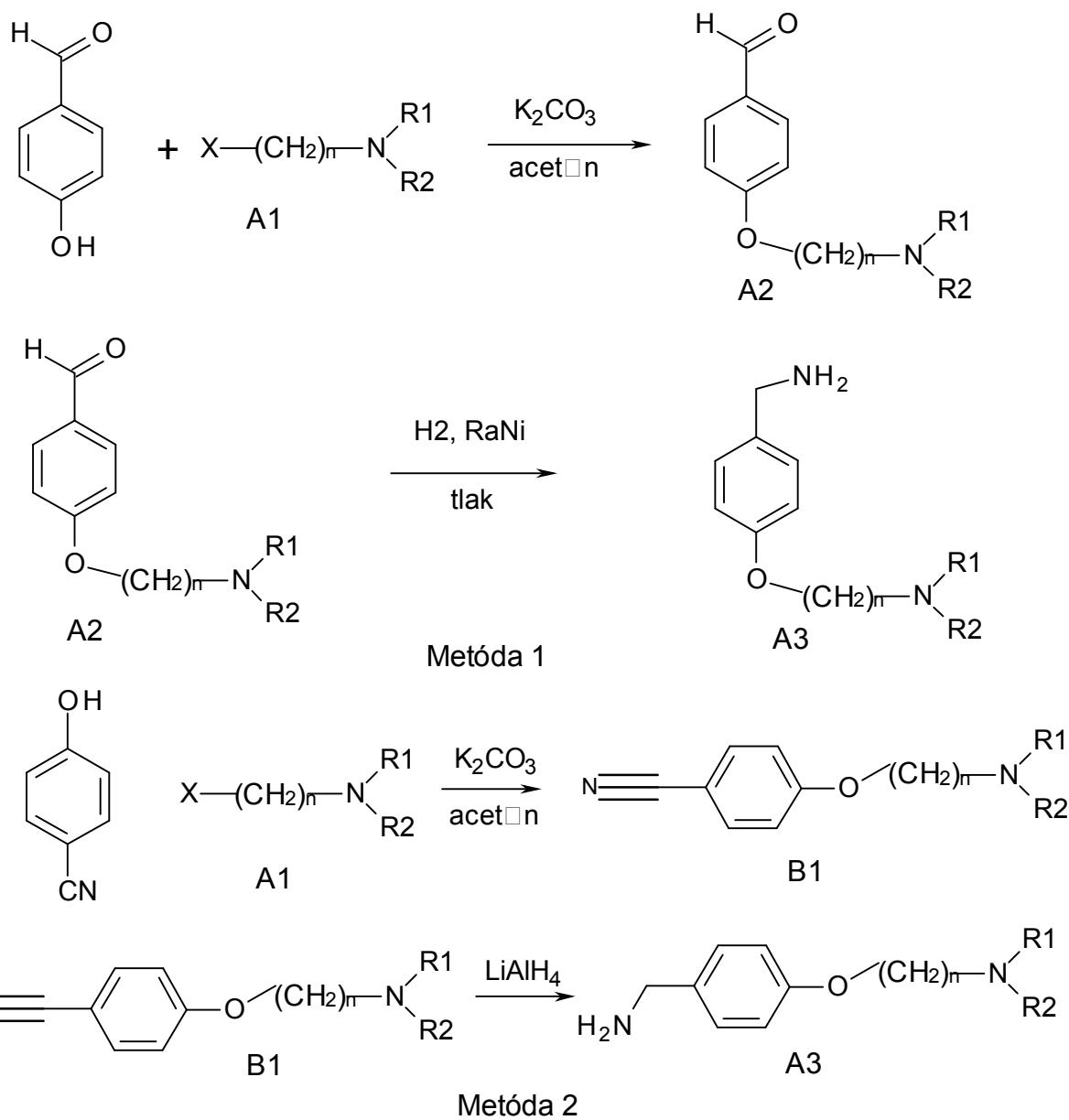
## 2 EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Pri realizácii experimentálnej časti práce sme použili kommerčné chemikálie a rozpúšťadlá od Merck a Aldrich. Čistotu produktov sme sledovali pomocou TLC Silica gel 60 F<sub>254</sub> Merck. Niektoré rozpúšťadlá sme známymi postupmi upravili na bezvodé. Identifikácia syntetizovaných zlúčenín, ktoré sú popísané v literatúre sa uskutočnila porovnaním zistených a publikovaných fyzikálno-chemických konštánt. Štruktúru pripravených zlúčenín sme potvrdili <sup>1</sup>H NMR spektrami a aj výsledkami elementárnej analýzy. Merania sa uskutočnili spektrometrom Varian VXR-300 v deuterovanom chloroforme s použitím tetrametylchlorsilánu – TMS ako vnútorného štandardu. Chemický posun je udávaný v ppm. Namerané hodnoty teploty topenia nie sú korigované.

Syntézu východiskových 4-dialkylaminoalkoxylbenzylamínov sme uskutočnili pomocou dvoch metód v ktorých v jednom prípade východiskovou látkou je 4-hydroxybenzaldehyd<sup>7,8</sup> a v druhom prípade 4-hydroxybenzonitril<sup>9,10</sup>. Metódy syntézy týchto látok sú uvedené na obr. 1. Ďalšími reagenciami sú 4-sulfamoylbenzénsulfonylchlorid<sup>11,12</sup> a 4-sulfamoylbenzoylchlorid<sup>13,14</sup>.

Syntézu N-(4-diethylaminoethoxybenzyl)benzen-1,4-disulfónamidu sme uskutočnili reakciou 4-diethylaminoethoxybenzylamínu s 4-sulfamoylbenzénsulfonylchloridom<sup>15</sup>. Syntézu 4-

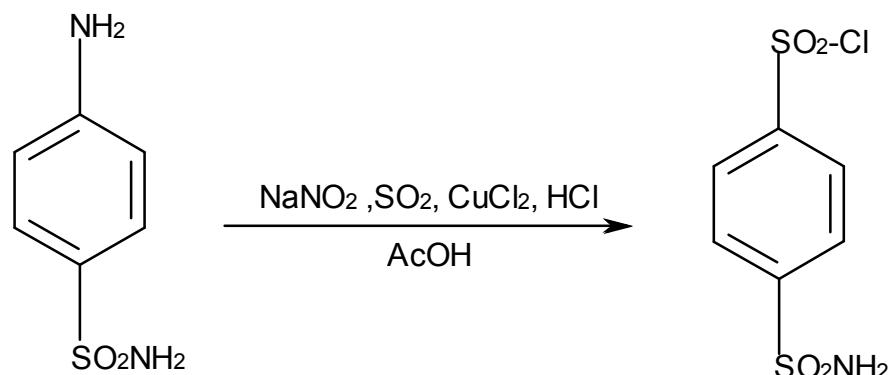
sulfamoyl-N-(4-diethylaminortoxybenzyl)benzamidu sme uskutočnili reakciou diethylaminoethoxybenzylamínu s 4-sulfamoylbenzoylchloridom<sup>16</sup>.



A3.  $X=Br, Cl,$   
 $n=2, 3 \quad R1, R2=alkyl$

Obr. 1 Príprava 4-dialkylaminoalkoxybenzylamínov A3.

### Príprava 4-sulfamoylbenzénsulfonylchloridu

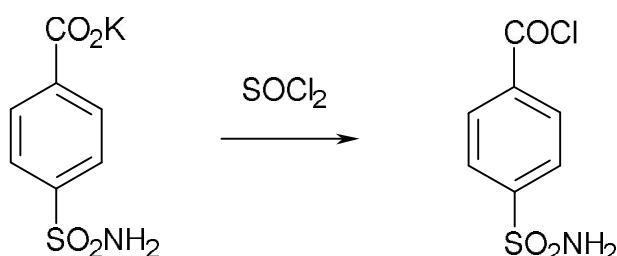


#### Pracovný postup

Do Erlenmeyerovej banky objemu 1 dm<sup>3</sup> sme vnesli 54 cm<sup>3</sup> a 72 cm<sup>3</sup> koncentrovanej kyseliny chlorovodíkovej. Roztok sme vychladili na 0°C a po častiach a za miešania sme postupne pridali po častiach 24 g (0,139 mol) sulfanilamidu. Zmes sme pri tejto teplote ešte 1 h miešali. Do tejto miešanej zmesi sme počas 30 min prikvapkali 9,6 g (0,14 mol) roztoku dusitanu sodného v 16 cm<sup>3</sup> destilovanej vody tak, aby teplota zmesi neprestúpila 0°C. Zmes sme potom ešte pri tejto teplote 30 min miešali. Medzitým sme pripravili roztok 36 g (0,56 mol) oxidu siričitého v 100 cm<sup>3</sup> kyseliny octovej. Oxid siričitý sme pripravili postupným pridávaním 100 g pyrosiričitanu sodného do 200 cm<sup>3</sup> 40 percentnej kyseliny sírovej v odsavačke. Vznikajúci oxid siričitý sme vysušovali prebubľovaním cez koncentrovanú kyselinu sírovú. K tomuto miešanému roztoku sme pridali 1,4 g CuCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O a zmes sme premiešali a pridali sme v troch dávkach, za chladeniaroztok pripravenej diazóniovej soli tak, aby teplota zmesi neprestúpila teplotu 5°C. Asi po 15 min nastáva vývoj dusíka. Potom sme pridali do zmesi 200cm<sup>3</sup> zmesi vody a drveného ľadu a zmes sme 20 min miešali. Vylúčený tuhý produkt sme odsali a premyli trikrát ľadovou vodou a produkt sme vysušili.

Výťažok surového produktu: 23g(65 %). Kryštalizácia z 1,2-dichlóretánu, bezfarebná tuhá látka T.t. 155-156 °C (v zatavenej kapiláre) literatúra<sup>11</sup> udáva 155-156 °C.

### Príprava 4-sulfamoylbenzoylchloridu

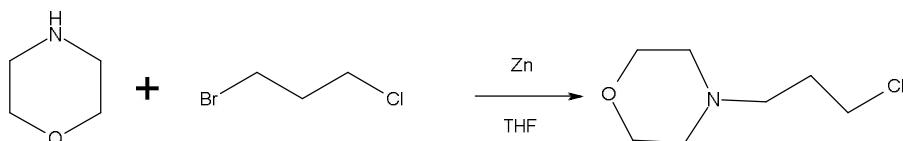


#### Pracovný postup

Do trojhrdlovej banky s teplomerom a miešadlom sme vnesli 55 cm<sup>3</sup> (0,75 mol) čerstvo predestilovaného tionychloridu a 3 kvapky dimetylformamidu. Túto miešanú zmes sme vyhriali na 40 °C a pridali sme po častiach v priebehu 30 min 35,8 g (0,15 mol) 4-sulfamoylbenzoylchloridu. Po pridaní sme zmes ešte 40 min miešali pri teplote 50 °C. Potom sme z reakčnej zmesi vydestilovali tionylchlorid a tuhú látku sme extrahovali trikrát 100 cm<sup>3</sup> bezvodého dioxánu. Zmes sme prefiltrovali a z roztoku sme na vákuovej odparke

vydestilovali dioxán. Tuhý zvyšok sme prečistili kryštalizáciou z 1,2-dichlóretánu . Bezfarebná tuhá látka , vťažok 15 g (45 %) , T.t. 149-150 °C (v zatavenej kapiláre), literatúra<sup>13</sup> udáva T.t. 141-143 °C .

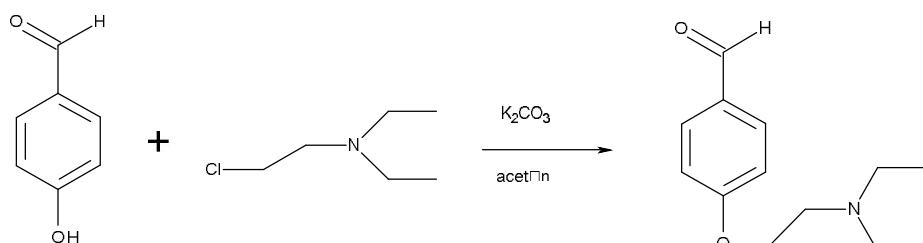
### Príprava N-(3-chlórpropyl)morfolínu<sup>17</sup>



### Pracovný postup

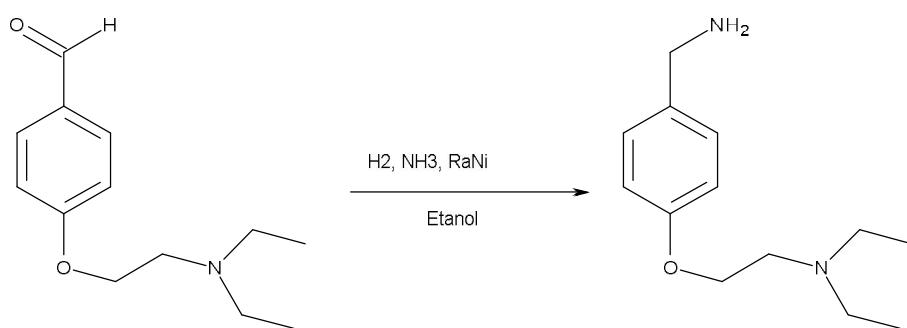
Do miešaného roztoku 8,7 g (0,1 mol) morfolínu a 15,7 g (0,1 mol) 1-bróm-3-chlórpantanu v 80 cm<sup>3</sup> bezvodého tetrahydrofuránu sme pridali po častiach počas 15 min pridali 6,5 g (0,1 mol) aktivovaný práškový zinok pri teplote miestnosti . Pri tejto teplote sme zmes ešte 1 hodinu miešali.Zmes sme prefiltrovali, tuhú látku sme premyli 2 krát 5 cm<sup>3</sup> tetrahydrofuránu . Z filtrátu sme vydestilovali rozpúšťadlo, surový produkt sme rozpustili v 20cm<sup>3</sup> etylacetátu a v oddel'ovacom lieviku pretrepali najprv dvakrát 10 cm<sup>3</sup> 5 % vodným roztokom hydrogéuhličitanu sodného a jedenkrát vodou . Organickú vrstvu sme vysušili bezvodým síranom sodným . Sušidlo sme odfiltrovali , z roztoku sme na rotačnej odpárke vydestilovali etylacetát a surový produkt sme prečistili destiláciou za zníženého tlaku. Bezfarebná kvapalina, výt'ažok 6,2 g (38 %), T.v. 60 – 63 °C/ 67 Pa (0,5 torr),  $n_D^{20} = 1,474$ , literatúra<sup>17</sup> udáva T.v. 110°C/ 2,7 kPa (20 torr),  $n_D^{20} = 1,474$  .

### Príprava 4-diethylaminoethoxybenzaldehydu<sup>18</sup>

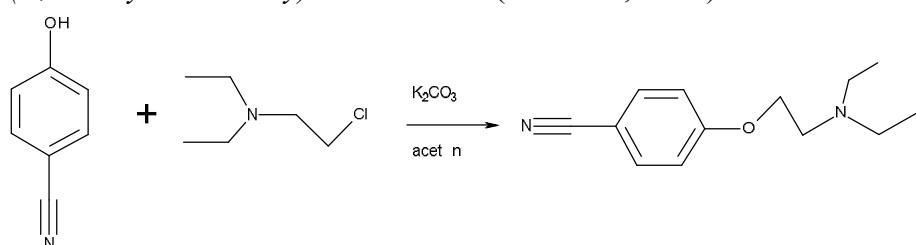


### Pracovný postup (metóda 1, obr.1)

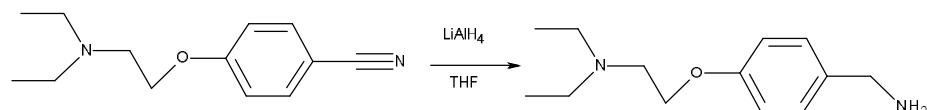
K miešanému roztoku 18,3 g (0,15 mol) benzaldehydu a 21,7 g (0,16 mol) N,N-dietyl-2-chlóretylamínu sme pridali 22,1 g (0,16 mol) bezvodého rozpráškovaného uhličitanu draselného a zmes sme 12 hodín zahrievali k miernemu varu. Potom sme zmes ochladili na 0 °C , tuhú látku sme odsali premyli acetónom. Z filtrátu sme vydestilovali na vákuovej odpárke rozpúšťadlo a surový produkt sme prečistili destiláciou za zníženého tlaku. Bezfarebná kvapalina, výt'ažok 8,3 g (50 %), T.v. 115-121 °C/67 Pa (0,5 torr) ,  $n_D^{20} = 1,542$ , literatúra<sup>18</sup> udáva T.v. 123-125 °C/ 106 Pa (0,8 torr),  $n_D^{20} = 1,536$ .

*Príprava 4-diethylaminoethoxybenzylamínu<sup>18</sup> (metóda 1, obr.1)**Pracovný postup (metóda 1, obr. 1)*

Roztok 17,9 g (0,08 mol) 4-diethylaminoethoxybenzaldehydu, 80 cm<sup>3</sup> 10 % roztoku amoniaku v etanole a 4,0 g RaNi sme v autokláve miečali pri tlaku 80 atm. Pri teplote zmesi 80 °C počas 6 hodín. Zo zmesi sme po ochladení odfiltrovali RaNi a z roztoku sme vydestilovali etanol na vákuovej odparke. Surový produkt sme prečistili destiláciou za zniženého tlaku. Kvapalina svetložltej farby, výťažok 13,0 g (72,8 %), T.v. 138-140 °C/ 67 Pa (0,5 torr),  $n_D^{20} = 1,531$ , literatúra<sup>18</sup> udáva T.v. 108-109 °C/27 Pa (0,2 torr),  $n_D^{20} = 1,522$ .

*Príprava 4-(N,N-diethylaminoethoxy)benzonitriliu<sup>19</sup> (metóda 2, obr.1)**Pracovný postup (metóda 2, obr.1)*

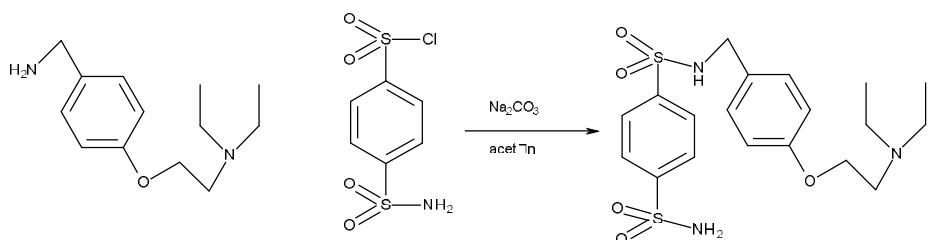
Do miešaného roztoku 4,0 g (0,025 mol) 4-hydroxybenzonitriliu v 20 cm<sup>3</sup> acetónu sme pridali 7 g (0,05 mol) bezvodého uhličitanu draselného a po častiach počas 15 min pri teplote miestnosti 2,6 g (0,025 mol) N-(2-chlóretyl)-N,N-diethylamínu. Zmes sme potom 1 hodinu miešali pri teplote miestnosti a následne 3 hodiny za varu. Priebeh reakcie sme monitorovali pomocou TLC, sústava –acetón. Zmes sme ochladili na teplotu miestnosti, tuhé anorganické látky sme odsali, premyli acetónom. Z filtrátu sme vydestilovali acetón, destilačný zvyšok sme extrahovali do etylacetátu, túto zmes sme filtrovali. Z filtrátu sme na vákuovej odparke vydestilovali etylacetát a destilačný zvyšok sme prečistili destiláciou za zníženého tlaku. Bezfarebná kvapalina, výťažok 2,8 g (51 %), T.v. 111-112 °C/40Pa (0,3 torr),  $n_D^{20} = 1,526$ , literatúra<sup>19</sup> uvádza T.v. 144-146 °C/57Pa (0,5 torr).

*Príprava 4-diethylaminoethoxybenzylamínu<sup>20</sup> (metóda 2, obr.1)*

### Pracovný postup

Do suspenzie 2,1 g (0,055 mol) lítiumalumíniumhydridu v 20 cm<sup>3</sup> bezvodého tetrahydrofuranu sme za chladenia počas 30 min v atmosfére argónu prikvapkali roztok 4,0 g (0,0183 mol) 4-diethylaminoethoxybenzonitrilu tak, aby teplota reakčnej zmesi neprestúpila 5 °C. Potom sme zmes ešte 1 hodinu zahrievali k miernemu varu. Zmes sme ochladili a prikvapkali do zmesi 12 cm<sup>3</sup> vody tak, aby teplota zmesi neprestúpila 20 °C. Potom sme zmes ešte 15 min miešali pri teplote miestnosti. Zmes sme odsali, tuhý zvyšok sme premyli 2 krát 10 cm<sup>3</sup> tetrahydrofuranu. Z filtrátu sme na vákuovej odparke vydestilovali tetrahydrofuran a destilačný zvyšok sme prečistili destiláciou za zníženého tlaku. Bezfarebná kvapalina, výťažok 3,5 g (67 %), T.v. 139-141 °C/ 70 Pa (0,5 torr),  $n_D^{20} = 1,530$ , literatúra<sup>19</sup> udáva T.v. 108-109 °C/27 Pa (0,2 torr),  $n_D^{20} = 1,522$ .

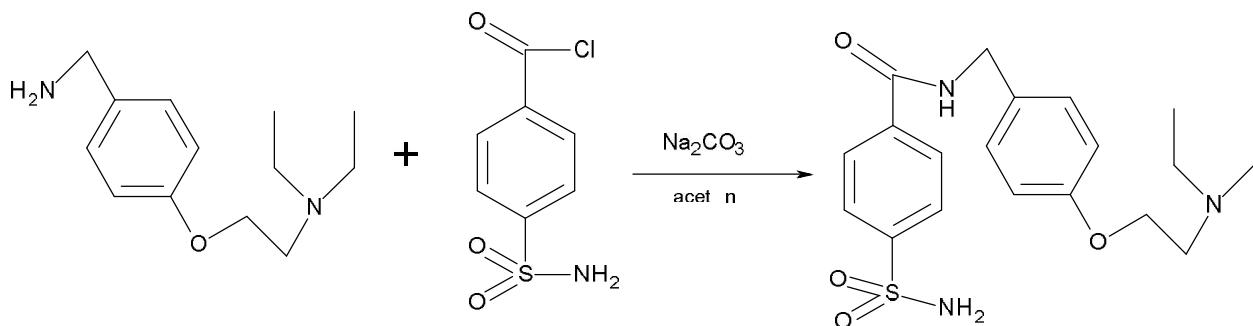
### Príprava 4-(diethylaminoethoxybenzyl)benzén-1,4-disulfónamidu<sup>15,21</sup>



### Pracovný postup

Do roztoku 2,34 g (0,022 mol) uhličitanu sodného v 5,5 cm<sup>3</sup> vody sme pridali po častiach pri teplote miestnosti roztok 4,4 g (0,022 mol) 4-diethylaminoethoxybenzylamínu v 12 cm<sup>3</sup>. Do tejto zmesi sme za chladenia počas 30 min pridali po častiach 5,6 g (0,022 mol) 4-sulfamoylbenzénsulfonylchlorid tak, aby teplota zmesi neprestúpila 5 °C. Potom sme zmes 10 hodín ešte miešali pri teplote miestnosti, vylučuje sa tuhá látka, túto sme odsali, premyli sme malým objemom ľadovej vody a vysušili. Surový produkt sme prečistili kryštalizáciou z 2-propanol:voda (5:1). Bezfarebná tuhá látka, výťažok 6,1 g (69 %), T.t. 72 -74 °C. <sup>1</sup>H NMR (merané v DMSO) 1,074 (t, 6H, CH<sub>3</sub>), 2,642 (q, 4H, CH<sub>2</sub>-N), 2,875 (t, 2H, CH<sub>2</sub>-N), 4,044 (t, 2H, CH<sub>2</sub>-O), 6,893 (d, 2H, Har.), 7,126 (d, 2H, Har-O), 7,639 (s, 2H, SO<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>), 8,005 (dd, 4H, Har,-SO<sub>2</sub>), 8,391 (t, 1H, NH-SO<sub>2</sub>).

### Príprava 4-sulfamoyl-N-(4-diethylaminoethoxybenzyl)benzamidu<sup>16,21</sup>



## Pracovný postup

Do ochladeného roztoku 0,88 g (0,004 mol) uhličitanu sodného v 6 cm<sup>3</sup> vody sme pridali po častiach pri teplote miestnosti roztok 0,93 g (0,0042 mol) 4-diethylaminoethoxybenzylamínu v 5 cm<sup>3</sup> acetónu. Do tejto zmesi sme za chladenia počas 30 min pridali po častiach 4-sulfamoylbénzénsulfonylchlorid tak, aby teplota zmesi neprestúpila 0 °C. Potom sme zmes 10 hodín ešte miešali pri teplote miestnosti. Vylúčila sa tuhá látka, túto sme odsali, premyli sme malým objemom ľadovej vody a vysušili. Surový produkt sme prečistili kryštalizáciou z 2-propanol:voda (4:1). Bezfarebný olej, výťažok 0,85 g (51 %). <sup>1</sup>H NMR (merané v DMSO) 1,074 (t, 6H, CH<sub>3</sub>), 2,642 (q, 4H, CH<sub>2</sub>-N), 2,875 (t, 2H, CH<sub>2</sub>-N), 4,044 (t, 2H, CH<sub>2</sub>-O), 6,893 (d, 2H, Har.), 7,126 (d, 2H, Har-O), 7,779 (s, 2H, SO<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>), 8,015 (dd, 4H, Har,-CO), 8,425 (t, 1H, CO-NH).

## 3 VÝSLEDKY A DISKUSIA

Syntetizované zlúčeniny sú zo skupiny takých sulfónamidov, u ktorých bola zistená výrazná antiglaukomová aktivita<sup>21</sup>. Syntetizovali sme N-(4-diethylaminoethoxybenzyl)-1,4-disulfónamid a 4-sulfamoyl-N-(4-diethylaminoethoxybenzyl)benzamid, ako finálne zlúčeniny. Štruktúru pripravených zlúčenín sme potvrdili interpretáciou <sup>1</sup>H NMR spektier. Reaktantami k príprave uvedených zlúčenín bol 4-diethylaminoethoxybenzylamín<sup>20</sup> 4-sulfamoylbénzénsulfonylchlorid<sup>11,12</sup> a 4-sulfamoylbénzoylchlorid<sup>13,14</sup>. Hoci posledne uvedené chloridy sú v literatúre opísané, ich príprava nie je jednoduchá, najmä v súvislosti s izoláciou a prečistením týchto zlúčenín. Podarilo sa nám ich získať vo veľmi čistom stave, keď najvhodnejším rozpúšťadlom ku kryštalizácii sa osvedčil 1,2-dichlóretán. 4-diethylaminoethoxybenzylamín sme pripravili dvomi odlišnými metódami. V jednej metóde východiskovou zlúčeninou je 4-hydroxybenzaldehyd<sup>18</sup>, a v druhej metóde 4-hydroxybenzonitril<sup>20</sup>, obidve metódy sa osvedčili. V súvise reakcii sme reakciou 4-hydroxybenzaldehydu s N-halogénalkyl-N,N-4-dialkylaminoalkylamínmy pripravili 4-dialkylaminoalkoxybenzaldehydy, z ktorých sme v reakcii s vodíkom a roztokom amoniaku v etanole za prítomnosti RaNi v autokláve za tlaku pripravili v dobrom výťažku 4-dialkylaminoalkoxybenzylamíny<sup>18</sup>. Podobne sme postupovali aj v prípade 4-hydroxybenzonitrilu, z ktorého sme pripravili v reakcii s N-halogénalkyl-N,N-4-dialkylaminoalkylamínmy príslušné 4-dialkylaminoalkoxybenzaldehydy. Nitrilovú skupinu v týchto zlúčeninách sme v dobrých výťažkoch redukovali na aminoskupinu pôsobením LiAlH<sub>4</sub> v tetrahydrofurané<sup>20</sup>. Reakciu 4-diethylaminoethoxybenzylamínu s aromatickými sulfonylchloridmi ako aj s aromatickými karbonylchloridmi podľa dostupnej literatúry je možné realizovať v chloroforme, respektívne dichlórmetyane v prítomnosti trietylaminu ako aj v acetón-vodnom prostredí v prítomnosti K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, alebo Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub><sup>15,16,21</sup>. V našom prípade sme tieto reakcie realizovali s pozitívnym výsledkom vo vodno-acetónovom prostredí. Výťažky finálnych N-(4-diethylaminoethoxybenzyl)-1,4-disulfónamidu a 4-sulfamoyl-N-(4-diethylaminoethoxybenzyl)benzamidu boli prijateľné, blízko 50 %<sup>22,23</sup>. Pre potreby farmakologického hodnotenia sú potrebné hydrogénchloridy týchto látok, orientačne sme vyskúšali ich prípravu, problém je získať tieto hydrogénchloridy v tuhom stave, keďže sú to značne hygrokopické zlúčeniny.

## 4 ZÁVER

Pripravené zlúčeniny sú zo skupiny takých sulfónamidov, u ktorých bola zistená výrazná antiglaukomová aktivita<sup>21</sup>. Syntetizovali sme N-(4-diethylaminoethoxybenzyl)-1,4-disulfónamid a 4-sulfamoyl-N-(4-diethylaminoethoxybenzyl)benzamid. Štruktúru pripravených zlúčenín sme potvrdili interpretáciou <sup>1</sup>H NMR spektier. Súčasťou práce je aj odskúšanie dvoch metód prípravy 4-dialkylaminoalkoxybenzylamínov ako východiskových zlúčenín potrebných

k príprave finálnych sulfónamidov. V jednej metóde východiskovou zlúčeninou je 4-hydroxybenzaldehyd<sup>18</sup> a v druhej metóde 4-hydroxybenzonitril<sup>20</sup>, obidve metódy sa osvedčili.

## LITERATÚRA

1. SUPURAN, C.T., SCOZZAFAVA, A., CASINI, A.: Discovery and Evaluation of 2-Anilino-5-sulfonamides. *Med. Res. Rev.*, vol. 7, 2006, pp. 146-148.
2. REMKO, M., LIETH, C.W.: Theoretical study of gasphase acidity, lipophilicity and solubility of some biological active sulfonamides. *Bioorganic and Med. Chem.*, vol. 12, 2004, pp. 5395-5403.
3. REMKO, M., KOŽÍŠEK, J., SEMANOVÁ, J., GREGÁŇ, F.: Synthesis, crystal and molecular structure of two biologicaly active aromatic sulfonamides and their hydrochloride salts. *J. Mol. Structure* vol. 973, 2010, pp. 18-26.
4. ČAMBOROVÁ, J., REMKO, M.: Inhibitóry karboanhydrázy ako antiglaukomatiká. *Pharma Journal*, vol. 12, 2002, pp. 57-59.
5. DE SANTIS, I.: Preclinical overview of Brinzolamide. *Survey of Ophthalmology*. vol.44, 2003, pp 119-129.
6. WROBLEWSKI, T.: Study of pKa, solubility, liphophilicity of Dorzolamide. *Drugs of Future*, vol. 24, 1999, pp. 120-121.
7. MARIANI, E.: Dialkylaminoalkoxyphenylmethylene. *Farmaco.*, vol. 46, 1991, pp. 657-658.
8. GOLDBERG, M.W.: SANDOS Ltd.: Swiss Patent 3,502,652, 1970.
9. GAVINA, P., TATAY, S.: Synthesis of a novel ditopic ligand incorporating directly bonded 1,10-phenanthroline and tetrapyridine units. *Tetrahedron Lett.*, vol. 47, 2006, pp. 3471-3473.
10. SHADBOL, T., SHARPE, C.J.: Some Aryloxyalkylamines, N-Arylethylenediamines. *J. Med. Chem.*, vol. 14, 1971, pp. 836-842.
11. MILLER, E., SPRAGUE, J., M.: The preparation of some Amino Sulfonamides. *J. Amer. Chem. Soc.*, vol. 62, 1940, pp. 2099-2103.
12. CROSS, P.E., GADSBY, B.: Substituted benzenesulfonamides, *J. Med. Chem.* vol 21, 1978, pp. 845-850.
13. HOLLAND, G.F., Funderburk, W.H.: *J. Med. Chem.*, vol. 21, 1978, pp. 845-850.
14. HOWER, J.F., HENKERS, R.W.: Spin Label Investigation of Enzyme. *J. Amer. Chem. Soc.*, vol. 93, 1971, pp. 6665-6666.
15. GUBERT, S., BRASO, M.A., SACRISTIAN, A.: Synthesis and pharmacological screening of new angiotensin inhibitors. *Farmaco.*, vol.45, 1990, pp. 59-79.
16. SAGAGUCHI, J., NISHINO, H.: Chem.Pharm.Bull. vol.40, 1992,pp. 202-211.
17. CHESWORTH, R., ZAWISTOSKI., M.P.: Synthesis of some dialkylalkoxy derivates. *Bioorganic Med.Chem.Letters.*, vol 14, 2003, pp. 2483-2486.
18. MURTHY, M.S.R., JIOTHIRMAI, B.,Zinc Mediated Alkylation of Cyclic Secondary Amines. *Synthetic Communications*, vol.33, 2004, pp. 2729-2734.
19. COSSAY, H.D., SHARPE, C.J., STEPHENS, F.F.: Some antimicrobial Compounds in Heterocyclic Series. *J. Chem. Soc.*, 1965, pp. 4322-4326.
20. YURUGI, S.: Studies of N-Heterocyclic Compounds. *Chem. Pharm. Bull.*, vol. 21, 1973, pp. 1641-1650.
21. HOFFMANN-LA ROCHE INC. Patent US, 2000, 6150373 A1.
22. UNIMED PHARMA SPOL: SRO.2008, Patent 2008,WO 2008/ 130332 A1.
23. PÁDEJ, M.: Štúdium vlastností niektorých sulfónamidov s potenciálnym antiglaukemickým účinkom. Diplomová práca. Banská Bystrica : FPV UMB 2012. s. 52.
24. TOMÁŠEK, V.: Súhrn poznatkov o syntéze a vlastnostiach sulfónamidov s účinkom proti zelenému zákalu. Bakalárska práca. Banská Bystrica : FPV UMB, 2012. s. 48.

## **AROMATIC SULFONAMIDES WITH ANTIGLAUKOMIC ACTIVITY, SYNTHESIS OF THE SUITABLE STARTING COMPOUNDS**

**ABSTRACT:** Some substituted 1,4-disulfonamides and substituted 4-sulfamoylbenzamides were prepared. These compounds are from group organic compounds with potential antiglaukomic activity. Method preparation of the starting compounds were found and synthesis of these starting compounds were realized too.

**KEY WORDS:** 4- dialkylaminoalkoxybenzenesulfonamides derivates, antiglaukomic activity, synthesis of 4-dialkylaminoalkoxy benzylamines

# PRÍRODOVEDNÁ GRAMOTNOSŤ ŽIAKOV ZÁKLADNÝCH ŠKÔL

Ivana Juračková, Jarmila Kmet'ová

Katedra chémie, Fakulta prírodných vied UMB, Banská Bystrica

**ABSTRAKT:** Prírodovedná gramotnosť je charakterizovaná najmä z pohľadu výkonu žiakov, teda čo by mal prírodovedne gramotný žiak vedieť a aké schopnosti a zručnosti by mal nadobudnúť. Zistovanie úrovne prírodovednej gramotnosti žiakov základných škôl sa uskutočňuje v medzinárodných testovaniach TIMSS a PISA, na základe ktorých sa vytvára aj národné hodnotenie. Cieľom príspevku je zhodnotiť úroveň prírodovednej gramotnosti žiakov na začiatku ich štúdia na nižšom sekundárnom stupni vzdelávania. Východiskom je analýza obsahu integrovaného predmetu Prírodoveda na primárnom stupni vzdelávania so zameraním na obsah chemického charakteru. Súčasťou prieskumu je aj vyhodnotenie názorov učiteľov primárneho stupňa vzdelávania na výučbu prírodovedy.

**KEÚČOVÉ SLOVÁ:** prírodovedná gramotnosť; primárne vzdelávanie; nižšie sekundárne vzdelávanie; učebný predmet Prírodoveda; chemické poznatky v Prírodovede.

## 1 ÚVOD

Rozvoj prírodovedného poznania, a teda aj prírodovednej gramotnosti patrí v súčasnosti medzi nevyhnutné oblasti rozvoja funkčnej gramotnosti. Z hľadiska potrieb štúdie PISA je prírodovedná gramotnosť chápana 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 nastali v dôsledku ľudskej činnosti“.<sup>1</sup> Na základe dimenzií vedeckého poznania boli formulované aspekty prírodovednej gramotnosti, podľa ktorých by mal prírodovedne gramotný žiak byť schopný:

- aktívne si osvojiť a používať pojmový systém prírodných vied,
- aktívne si osvojiť a používať metódy a postupy prírodných vied (empirické a racionálne metódy a postupy),
- aktívne si osvojiť a používať zásady hodnotenia prírodovedného poznania,
- aktívne si osvojiť a používať spôsoby interakcie prírodovedného poznania s ostatnými segmentmi ľudského poznania alebo spoločnosti<sup>2</sup>.

Hodnotením výsledkov žiakov v oblasti prírodovedného vzdelávania, teda hodnotením úrovne prírodovednej gramotnosti, sa zaoberá medzinárodná štúdia OECD PISA a štúdia IEA TIMSS. V štúdii PISA je jednou z testovaných oblastí aj prírodovedná gramotnosť u 15 – ročných žiakov v trojročných intervaloch. Štúdia TIMSS sa realizuje každé 4 roky u žiakov 8. ročníka základných škôl, 1. ročníka osemročných gymnázií a žiakov 4. ročníka základných škôl<sup>1,3,4</sup>.

V školskom systéme v Slovenskej republike sa rozvoj prírodovedného vzdelávania realizuje už v predprimárnom vzdelávaní pomocou jednoduchých hier a umeleckej činnosti sprevádzaných neformálnymi rozhovormi. Na základných školách sa vyučovanie rozdeľuje na primárne (ISCED 1) a nižšie sekundárne vzdelávanie (ISCED 2), kde sa prírodovedná gramotnosť rozvíja vo vzdelávacích oblastiach a predmetoch uvedených v Tab. 1<sup>5,6</sup>. Jej rozvoj podporuje aj obsah prierezových tém „Environmentálna výchova“ a „Ochrana života a zdravia“. K samotnému dosiahnutiu rozvoja prírodovednej gramotnosti primerane veku žiaka dochádza len postupným rozvíjaním klúčových kompetencií. Z hľadiska rozvoja prírodovednej gramotnosti hrajú klúčovú úlohu kompetencia učiť sa (ISCED 1) alebo kompetencia k celoživotnému učeniu sa (ISCED 2) a kompetencia riešiť problém.

Z hľadiska poznania úrovne prírodovednej gramotnosti žiakov nižšieho sekundárneho vzdelávania je dôležité poznať úroveň prírodovednej gramotnosti žiakov pred ich vstupom na

nižší sekundárny stupeň vzdelávania. Ide teda o poznanie úrovne prírodovednej gramotnosti žiakov na konci primárneho vzdelávania. Zároveň ďalší rozvoj prírodovednej gramotnosti na nižšom sekundárnom stupni vzdelávania je závislý od stupňa jej rozvoja na primárnom stupni. Ťažiskovým vyučovacím predmetom pre rozvoj prírodovednej gramotnosti na primárnom stupni vzdelávania je Prírodoveda. Tá predstavuje úvod do systematizácie a objektivizácie spontánne nadobudnutých poznatkov a predstáv žiaka. Integruje poznatky z viacerých prírodovedných odborov, z biológie, chémie, fyziky a zdravovedy<sup>7</sup>.

Tab. 1

Prehľad predmetov rozvíjajúcich prírodovednú gramotnosť na základných školách

Stupeň vzdelávania	Vzdelávacia oblasť	Vyučovací predmet	Minimálna časová dotácia
ISCED 1	Príroda a spoločnosť	Prírodoveda	3
		Vlastiveda	3
	Človek a svet práce	Pracovné vyučovanie	1
ISCED 2	Človek a príroda	Fyzika	5
		Chémia	4
		Biológia	5
	Clovek a svet práce	Svet práce	1

## 2 METÓDY

Cieľom prieskumu bolo komparáciou obsahovej analýzy dokumentov vyhodnotiť predchádzajúce a súčasné pedagogické dokumenty vyučovacieho predmetu Prírodoveda, zistiť úroveň vedomostí z oblasti prírodovednej gramotnosti a zistiť názory učiteľov na výučbu prírodovedy v primárnom stupni vzdelávania. Boli využité viaceré výskumné metódy: obsahová analýza, didaktický (vedomostný) test, dotazníková metóda, kvantitatívna a kvalitatívna analýza výsledkov didaktického testu a dotazníka.

Prieskumu sa zúčastnilo 219 žiakov 4. ročníka zo 14 tried, 7 základných škôl a 41 učiteľov primárneho stupňa vzdelávania. Prieskum bol realizovaný v marci 2012, tesne pred úplným ukončením prírodovedného vzdelávania na primárnom stupni základných škôl.

Pomocou obsahovej analýzy vzdelávacieho štandardu pre Prírodovedu bol identifikovaný obsahový a výkonový štandard predmetu Prírodoveda z oblasti vedného odboru chémia, na základe čoho bol vytvorený didaktický test s úlohami chemického charakteru. Test tvorilo 12 úloh. Úlohy 3 – 5 a 7 – 9 boli otvorené so širokou odpoved'ou, úlohy 1, 11 a 12 boli otvorené so stručnou odpoved'ou, priraďovacia bola 6 úloha a úloha 2 a 10 boli kombinované. Žiaci mali na vyplnenie testu 35 – 40 minút.

Dotazník pre učiteľov mal za cieľ zistiť spokojnosť učiteľov primárneho vzdelávania s obsahom predmetu Prírodoveda a s učebnicami Prírodovedy ako faktormi, ktoré do značnej miery ovplyvňujú rozvoj prírodovednej gramotnosti žiakov primárneho vzdelávania. Dotazník tvorilo 14 položiek. Prvých 11 bolo škálovaných s možnosťou vyjadriť sa k vol'be odpovede, prípadne ju bližšie vysvetliť. Položky 12 – 14 boli otvorené<sup>8</sup>.

Didaktické testy a dotazníky boli do škôl distribuované osobne alebo pomocou kontaktných osôb. Dotazníky boli navyše rozposlané aj elektronicky.

## 3 VÝSLEDKY A DISKUSIA

Na základe odpovedí získaných v dotazníkoch od učiteľov primárneho vzdelávania možno vyslovit názor, že nové odporúcané učebnice väčšine učiteľom nevyhovujú a nepomáhajú im pri rozvoji prírodovednej gramotnosti žiakov v dostatočnej miere, predošlé učebnice považujú

za vyhovujúcejšie. Toto tvrdenie si dovoľujeme vysloviť aj napriek tomu, že návratnosť dotazníka bola len 41 % a naopak práve preto, že priemerná dĺžka pedagogickej praxe učiteľov zúčastnených na prieskumu bola 21 rokov, čo podľa nás oprávňuje zúčastnených vyjadrovať sa k problematike v dotazníku.

Nová učebnica Prírodovedy pre 1. ročník ZŠ od autoriek Wiegerová a Česlová im poskytuje dostatok metodických pokynov no nedostatok úloh a námetov pre ďalšiu prácu žiakov. O učebniciach Prírodovedy pre 2., 3. a 4. ročník od autoriek Wiegerová, Česlová a Kopáčová si naopak väčšina myslí, že neposkytujú ani dostatok metodických pokynov.

Už spomínanú učebnicu pre 1. ročník by väčšina opýtaných učiteľov rozdelila na samostatnú metodickú príručku pre učiteľov a pracovný list pre žiakov. Vyjadrili sa o nej aj takto:

- „*Súbor pracovných listov, ktoré ju tvoria je pekný, ale chýba prehľad učiva, podľa ktorého by mohli rodičia s deťmi doma pracovať.*“
- „*Obsahuje nevhodné údaje pre prvákov. Kladú sa v nej otázky, na ktoré má žiak písomne odpovedať, ale to prváci na začiatku roka vôbec nevedia. Pri vystrihovaní musím pomáhať všetkým žiakom, obrázky sú malé.*“

O druhácej učebnici si učitelia prieskumu myslia, že neposkytuje dostatok textu pre žiakov a ani úloha otázok pre ich prácu. Tretiacka a štvrtácka učebnica sice podľa nich neobsahuje dostatok textu, ale dostatok otázok a úloh. Sami ale dodávajú, že sú „nesystémové, náročné a strohé na informácie, pretože žiaci v nich nachádzajú len otázky, ale odpovede už nie“.

Asi tretina učiteľov si pri vypracovaní tematických výchovno-vzdelávacích plánov pomohla plánmi v učebnici no zároveň sa našlo aj viacero takých, ktorí si vypracovali vlastné plány, pretože učebnice nedorazili na školy včas.

Pri poskytovaní námetov pre experimentálnu činnosť učiteľov a žiakov ako aj námetov na projektové vyučovanie učebnice obstáli, no bližšie informácie a presnú realizáciu napr. pokusov si musia vyhľadať sami. Žiaci majú teda podľa učiteľov možnosť pracovať na pokusoch zväčša len pod ich vedením, preto im poskytujú návody na ich realizáciu nielen v škole ale aj doma.

Ako vyplynulo z výsledkov, početnosť realizácie demonštračných ale aj žiackych pokusov je závislá najmä na materiálno-technickom vybavení škôl a časovej dotácií pre predmet Prírodoveda. Riešením zväčša tohto nedostatku je podpora zo strany rodičov, kedy si žiaci pomôcky a materiál, ak je to možné, nosia sami.

To, čo učitelia hodnotia kladne je to, že učebnice poskytujú žiakom samostatne premýšľať o skúmaných javoch, čo bolo aj cieľom obsahovej reformy školstva z roku 2008.

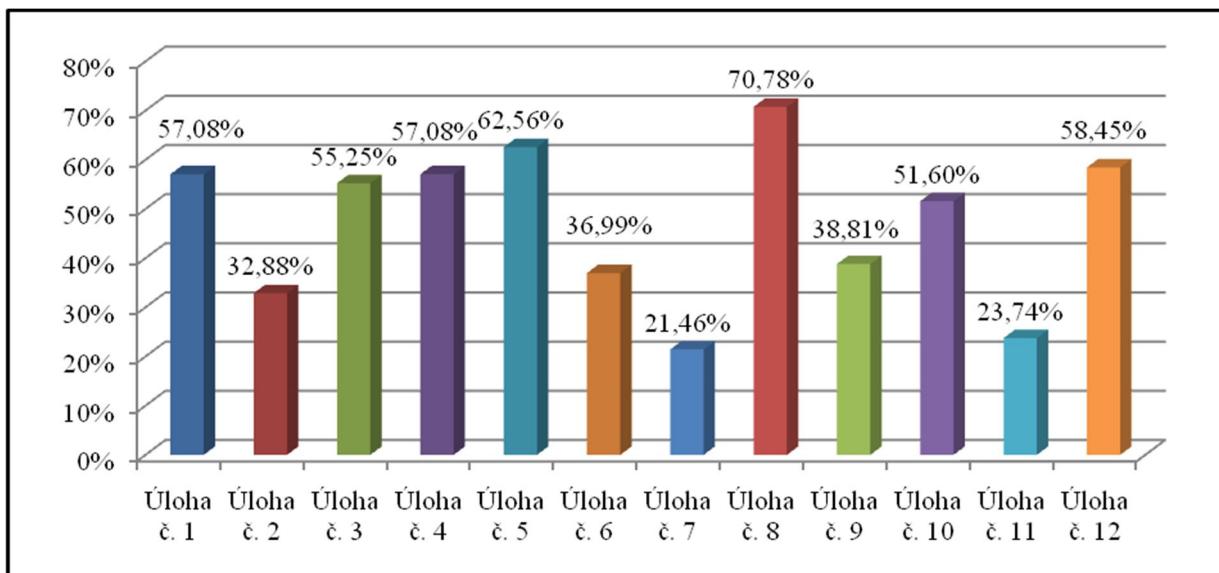
Ako nedostatok naopak vidia množstvo úloh, ktoré nabáda žiakov k dokresleniu, dopíšaniu, nalepeniu prípadne vystrihnutiu priamo z alebo do učebnice. Pre učiteľov to znamená viac času stráveného vytváraním pracovných listov alebo naopak neobľúbené prepisovanie žiakov do ich vlastných zošítov.

V porovnaní s predošlými učebnicami im chýbajú v nových učebniacach spracované témy: rastliny a živočíchy (konkrétnie druhy – slovenské), poznávame a meríame, obeh vody v prírode, ročné obdobia, sviatky a pamätné dni a vtáky. Za nevhodne spracované témy považujú témy týkajúce sa chémie a fyziky (Veci okolo nás, Načo nám slúžia elektrické zásuvky?, Technika a technické objavy atď.).

Na základe výsledkov z dotazníka možno uviesť skutočnosť vyplývajúcu z vyjadrení učiteľov, že učivo Prírodovedy by malo byť striktne rozdelené do ročníkov, jednoduchšie spracované. V súčasnosti ho považujú aj za predimenzované a nesystematické. Učebnice by mali obsahovať aj časť, kde by žiaci našli aj zhrnutie učiva, otázky a úlohy na jeho upevnenie. Pre jednoduchšiu prácu učiteľa by mali byť vytvorené k učebniciam aj metodické príručky

a pracovné zošity pre učiteľov. Našli sa už aj takí učitelia, ktorí svoju nespokojnosť s hodnotenými učebnicami vyjadrili tak, že pre nový školský rok objednávajú iné učebnice (od autorov Adame, Kováčiková).

O konkrétnej úrovni prírodovednej gramotnosti žiakov nižšieho sekundárneho vzdelávania na začiatku ich štúdia hovoria výsledky didaktického testu. Celkovo žiaci dosiahli priemernú relatívnu úspešnosť 47,22 %, čo je porovnatelný výsledok s výsledkom testovania TIMSS v oblasti prírodných vied v roku 2007 u žiakov s rovnakým vekom (50 %)<sup>9</sup>. Úspešnosť žiakov riešenia jednotlivých úloh vyjadruje Obr. 1.



Obr. 1 Graf závislosti úspešnosti žiakov v jednotlivých testových úlohách

Najlepšie vyriešenou úlohou bola úloha č. 8 zameraná na metódy oddelovania zložiek zmesi. Žiaci mali opísť, ako by z vedra, v ktorom bola voda, piesok a kamene získali len vodu. Najčastejšie z pomedzi správnych odpovedí by žiaci použili sitko. Len pári žiakov odlíšilo, že na piesok by potrebovali ako filter látka, gázu alebo niečo podobné. Predpokladáme, že úlohu riešili aj za pomoci každodenných situácií.

Druhou najlepšie zodpovedanou úlohou bola úloha č. 5. Žiaci mali napísať, prečo horolezci pri výstupe na Himaláje potrebujú kyslíkový prístroj. 62 % žiakov odpovedalo správne a ako dôvod uvádzalo riedky vzduch alebo málo kyslíka. Odpovede na túto otázku možno vysvetlujú prečo žiaci na úlohu č. 6 odpovedali správne len v 36 %. Len toľko žiakov totiž správne priradilo zložkám vzduchu správny podiel. Až 31 % žiakov si myslí, že hlavnou zložkou vzduchu je kyslík, ktorý dýchame a priradili mu najväčší podiel ako zložky vzduchu.

Treťou najúspešnejšou úlohou bolo porovnanie hmotnosti rovnakého objemu rôznych látok na miskách váh. V podstate len 58 % žiakov uviedlo, že rovnaký objem piesku je ľažší ako rovnaký objem vody, ktoré predstavovali rovnaké vedrá. Tieto odpovede naopak môžu poukazovať na malú experimentálnu činnosť alebo prepojenie s každodenným životom. Toto zistenie si odporuje so závermi TIMSS 2007, v ktorej sa pri definovaní dosiahnutej úrovne slovenských žiakov hovorí, že dokážu vysvetliť javy každodenného života. Tiež podporuje fakt, že naši žiaci dosiahli z troch hodnotených oblastí najhoršie skóre v oblasti uvažovanie<sup>9</sup>.

Najhoršie vyriešenou úlohou bola úloha č. 7. Kde mali žiaci vysvetliť, prečo si kačice premaštujú perie. Neúspech pri tejto úlohe kladieme za vinu aj nevhodne formulovanéj úlohe, preto sa jej bližšie venovať nebudeme.

Druhou najhoršie vyriešenou úlohou bola úloha týkajúca sa zmeny látok pri zahrievaní (úloha č. 11). Ako sa ukázalo potvrdila sa Piagetova teória kognitívneho vývinu, že žiaci

primárneho vzdelávania sú schopní pracovať len na úrovni konkrétnych operácií, teda s konkrétnym vnímaním predmetov, čo tvrdí aj Žoldošová v analýze situácie v primárnom prírodovednom a technickom vzdelávaní<sup>10</sup>, ako aj výskumy ďalších odborníkov z danej problematiky<sup>11</sup>.

Náročnou úlohou pre žiakov bola úloha, v ktorej mali z radu slov vybrať to slovo, ktoré do radu nepatrí (úloha č. 2). Odlišovacím prvkom malo byť skupenstvo látok. Ani túto tému žiaci nezvládli najlepšie. Je pre nich problém predstaviť si niektoré látky len v mysli a určiť tak ich skupenstvo. Stále sa preukazuje potreba konkrétnej manipulácie s javmi alebo predmetmi.

Prekvapením bola úloha č. 3. Polovica žiakov, pravdepodobne na základe vlastnej skúsenosti s kryštalizáciou kuchynskej soli z jej roztoku, poznali správnu odpoveď. Preto možno súhlasíť aj s výsledkami práce Krupovej, ktorá prišla k záveru, že žiaci si pomocou experimentálnej činnosti lepšie osvojujú skúmané javy a poznatky<sup>3</sup>.

Úloha č. 4 bola vyriešená s polovičnou úspešnosťou aj napriek tomu, že v súčasnosti už je obeh vody v prírode zaradený do minimálneho obsahu učiva Prírodovedy. Žiaci sa totiž ešte v materskej škole tento jav učia vysvetliť a opísat' na základe hry, ktorú sa naučia. Preto možno súhlasíť aj s výsledkami práce Somorovej, ktorá hry a hračky v prírodovednom vzdelávaní na primárnom stupni považuje za opodstatnené<sup>12</sup>.

Hodnotením prírodovednej gramotnosti žiakov na konci nižšieho sekundárneho vzdelávania sa zaoberala medzinárodná štúdia PISA 2006 a 2009. Slovenskí žiaci však dosiahli podpriemerné skóre. Problém im robili úlohy, ktoré neboli modelové a ich riešenie si vyžadovalo aj získanie ďalších informácií.

#### 4 ZÁVER

Na základe prieskumu možno konštatovať, že aj čiastočná nespokojnosť učiteľov s učebnicami či obsahom Prírodovedy môže viest' k nižšej úrovni prírodovednej gramotnosti žiakov na primárnom stupni vzdelávania. Otvára sa tak otázka nápravy tejto nespokojnosti nielen s učebnicami a obsahom Prírodovedy ale aj otázka nespokojnosti s dosahovanou úrovňou slovenských žiakov v medzinárodných testovaniach úrovne prírodovednej gramotnosti. Domnievame sa, že aj tak abstraktné poznatky a javy z oblasti chémie vyučované v Prírodovede na primárnom stupni základných škôl sa za pomoci premyslených hier a pokusov, s použitím vhodných aktivizujúcich metód podporujúcich tvorivosť žiakov, dá dosiahnuť postupne vyššia úroveň prírodovednej gramotnosti žiakov nielen na primárnom stupni vzdelávania<sup>13</sup>.

#### LITERATÚRA

1. Národná správa PISA 2006. [online]. Bratislava: ŠPÚ, 2007. Dostupné na internete: <[http://www.nucem.sk/documents//27/medzinarodne\\_merania/pisa/publikacie\\_a\\_diseminacia/1\\_narodne\\_spravy/N%C3%A1rodn%C3%A1\\_spr%C3%A1va\\_PISA\\_2006.pdf](http://www.nucem.sk/documents//27/medzinarodne_merania/pisa/publikacie_a_diseminacia/1_narodne_spravy/N%C3%A1rodn%C3%A1_spr%C3%A1va_PISA_2006.pdf)>. ISBN 978-80-89225-37-8
2. ČERNOCKÝ, B. et al.: *Přírodovědná gramotnost ve výuce, příručka pro učitele se souborem úloh*. Praha : Národní ústav pro vzdělání, školské poradenské zařízení a zařízení pro další vzdělávaní pedagogických pracovníků (NÚV), divize VÚP, 2011. ISBN 978-80-86856-84-1
3. KRUPOVÁ, I.: *Uplatňovanie experimentálnej metódy v prírodovednom vzdelávaní na 1. stupni ZŠ*: dizertačná práca. Banská Bystrica : PF UMB, 2008. 232 s.
4. Medzinárodné merania. [online]. Bratislava: Národný ústav certifikovaných meraní vzdelávania, 2011. [cit. 2012-04-21] Dostupné na internete: <[http://www.nucem.sk/sk/medzinarodne\\_merania](http://www.nucem.sk/sk/medzinarodne_merania)>

5. Štátny vzdelávací program pre 1. stupeň základnej školy v Slovenskej republike. [online]. Bratislava: Štátny pedagogický ústav, 2011. [cit. 2012-04-17] Dostupné na internete: <[http://www.statpedu.sk/files/documents/svp/1stzs/isced1/isced1\\_spu\\_upra-va.pdf](http://www.statpedu.sk/files/documents/svp/1stzs/isced1/isced1_spu_upra-va.pdf)>
6. Štátny vzdelávací program pre 2. stupeň základnej školy v Slovenskej republike. [online]. Bratislava: Štátny pedagogický ústav, 2011. [cit. 2012-04-17] Dostupné na internete: <[http://www.statpedu.sk/files/documents/svp/2stzs/isced2/isced2\\_spu\\_upra-va.pdf](http://www.statpedu.sk/files/documents/svp/2stzs/isced2/isced2_spu_upra-va.pdf)>
7. ŽOLDOŠOVÁ, K.: Štátny vzdelávací program, Prírodoveda – príloha ISCED 1. [online]. Bratislava : Štátny pedagogický ústav, 2011. [cit. 2012-03-19] Dostupné na internete: <[http://www.statpedu.sk/files/documents/svp/1stzs/isced1/vzdelavacie\\_oblasti/prirodoveda\\_isced1.pdf](http://www.statpedu.sk/files/documents/svp/1stzs/isced1/vzdelavacie_oblasti/prirodoveda_isced1.pdf)>
8. GAVORA, P.: Úvod do pedagogického výskumu. 4. rozš. vyd. Bratislava : Polygrafické stredisko UK, 2008. 272 s. ISBN 978-80-223-2391-8
9. JELEMENSKÁ, P.: Výkony žiakov 4. ročníka základnej školy v matematike a v prírovedených predmetoch: Národná správa z merania TIMSS 2007. [online]. Bratislava: ŠPÚ a Národný ústav certifikovaných meraní vzdelávania, 2009. Dostupné na internete: <[http://www.nucem.sk/documents/27/medzinarodne\\_merania/timss/publikacie/N%C3%A1rodn%C3%A1\\_spr%C3%A1va\\_web.pdf](http://www.nucem.sk/documents/27/medzinarodne_merania/timss/publikacie/N%C3%A1rodn%C3%A1_spr%C3%A1va_web.pdf)>. ISBN 978-80-89225-44-6
10. ŽOLDOŠOVÁ, K.: Analýza situácie v primárnom prírodovednom a technickom vzdelávaní. In: Námety na počiatocnú reformu vzdelávania. Bratislava : Štátny pedagogický ústav, 2007. s. 175–223. ISBN 978-80-969777-6-5
11. PAŚKO, I.: Kształtowanie postaw proekologicznych uczniów klas I-III szkół. Kraków : Wydaw. Naukowe AP, Kraków, 2001. 205 s. ISBN 83-7271-114-3
12. SOMOROVÁ, T.: Využívanie hier a hračiek pri prírodovednom poznávaní: bakalárska práca. Banská Bystrica : PF UMB, 2008. 46 s.
13. JURAČKOVÁ, I.: Prírodovedná gramotnosť žiakov základných škôl: diplomová práca. Banská Bystrica : FPV UMB, 2012, 64 s.

## NATURAL SCIENCE LITERACY OF ELEMENTARY SCHOOL PUPILS

ABSTRACT: Literacy in natural science is defined from perspective of pupils' achievements, in other words what they should know and what skills they should gain. Testing of natural science literacy is carried out within international testings TIMSS and PISA, based on which national rating is developed. The goal of the article is to evaluate the level of natural science literacy at the beginning of their study at lower grade at secondary school. Starting point is the analysis of the content of integrated subject called Natural Science at primary school education system with the focus on the content related to chemistry. One part of the research are the opinions with regards to education of Natural Science at primary school that are provided by teachers.

KEY WORDS: Natural Science literacy; primary school education; lower grade secondary education; subject Natural Science; chemistry knowledge in Natural Science.

## JE CHEMICKÝ POKUS PRE ŽIAKA MOTIVÁCIOU?

Mária Lichvárová

Katedra chémie, Fakulta prírodných vied UMB, Banská Bystrica

**ABSTRAKT:** Základným a dominantným prvkom poznávania vo vyučovaní prírodovedných predmetov je pokus. Žiacky pokus má obrovskú motivačnú funkciu. Podnecuje žiaka k činnosti a má povahu vnútorného motív. Vzbudzuje v ňom túžbu po poznaní chemických zákonitostí a umožňuje mu pochopiť javy a deje prebiehajúce v jeho okolí. Je najlepším motivačným činiteľom, ktorý môže vzbudiť záujem žiaka o chémiu.

**KLÚČOVÉ SLOVÁ:** pozorovanie; chemický pokus; žiak; motivácia; prírodovedné predmety

### 1 ÚVOD

Pokus pre žiaka môže byť: východiskom poznávania, zdrojom informácie, prostriedkom, ktorým sa overujú, prehľbjujú a upevňujú získané poznatky, formou názorného vyjadrenia teoretickej výpovede, žiacky pokus je praktickou metódou výučby a má obrovskú motivačnú funkciu.

Motivácia je otázka „prečo“ ľudskému správaniu. Je to vzbudenie, udržanie a usmerňovanie ľudskej energie a aktivity. Motivovanie je potom také usporiadanie podnetov smerom k žiakovi, aby sa vyvolala činnosť smerujúca k dosiahnutiu cieľov. Podnetom (motívom) rozumieme to, čo žiaka podnecuje k činnosti, alebo naopak to, čo mu bráni niečo vykonať, alebo zareagovať. Motívy pôsobiace na žiaka môžu mať povahu: vnútorného motív (záujem o učivo, túžba po poznaní, uspokojenie zvedavosti, a pod.), alebo vonkajšieho motív (učenie sa pre zlepšenie prospechu, pre pochvalu, pod hrozbou a pod.).

Výkon žiaka závisí od jeho schopnosti a od motivácie. Žiaci sa chcú učiť vtedy, keď vedia, že to, čo sa učia, budú v živote potrebovať; keď sa učia, dosiahnu zvyčajne dobré výsledky a tým priaznivý ohlas u učiteľov, spolužiakov i rodičov; to, čo sa učia je zaujímavé, vzbudzuje ich zvedavosť a keď zistia, že vyučovanie je zábavné.

Práve tieto atribúty ponúka v chémii a ostatných prírodných vedách žiacky pokus. Chemický pokus je teda najlepším motivačným činiteľom, ktorý môže vzbudiť záujem žiaka o chémiu. Podnecuje ho k túžbe po poznaní chemických zákonitostí a umožňuje mu pochopiť javy a deje prebiehajúce v jeho okolí.. Cez pokus a jeho efekt sa žiak chémii učí tým, že si na základe vizuálneho vnímania pamäta nielen priebeh chemickej reakcie, ale aj fyzikálne a chemické vlastnosti reagujúcich látok a čo je tiež podstatné, naučí sa s nimi pracovať. Ak sa skutočný priebeh pokusu nezhoduje s predpokladmi žiakov, podnecuje ich to dopátrať sa správneho vysvetlenia pozorovaného javu. Motív je jedným zo základných impulzov každého aktu učenia sa.

### 2 METODIKA VÝSKUMU

Stáva sa tradíciou, že v laboratóriách Katedry chémie FPV UMB, okrem iného, pripravujeme pre žiakov základných škôl v Banskej Bystrici aktivity, zamerané na realizáciu žiackych pokusov. Pokusy sú zamerané na tému: roztoky, voda a vzduch. Preto nás zaujímalо, či tieto aktivity majú pre žiakov význam, či splňajú svoj účel.

Výskum bol realizovaný v novembri a decembri v roku 2011. Výskumnú vzorku tvorilo 191 respondentov – žiakov siedmych ročníkov jedenástich základných škôl v meste Banská Bystrica a ich učitelia chémie.

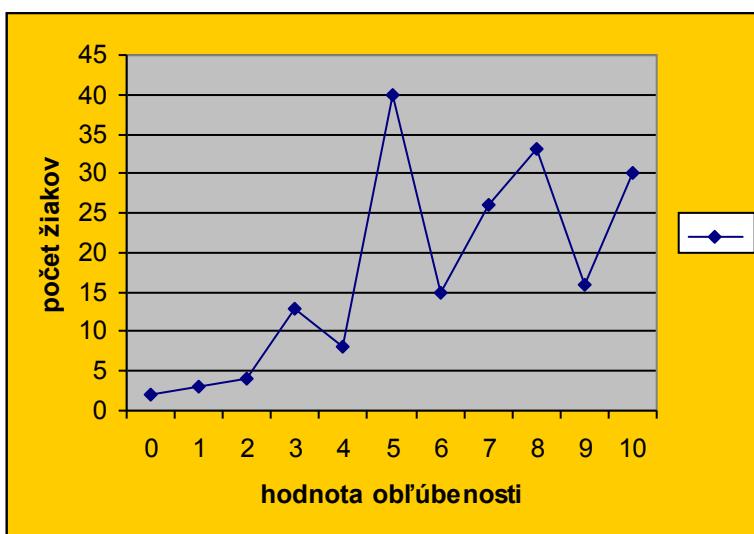
Cieľom výskumu bolo zistiť, aký je záujem žiakov základných škôl o vyučovací predmet chémia a či je pre nich vyučovanie chémie s chemickými pokusmi zaujímavejšie. Chceli sme vedieť, čo sa im páčilo na pokusoch, ktoré robili, čo ich najviac zaujalo v laboratóriu, a či sa

toho veľa naučili. Zaujímalo nás, či po získaných skúsenostiach, ešte sa budú chcieť k nám do laboratórií vrátiť a robiť pokusy.

Na získanie požadovaných údajov sme použili anonymné dotazníky vlastnej konštrukcie. Dotazníky boli odlišné pre žiakov a učiteľov. Kvantifikovateľné výsledky výskumu sú graficky znázornené a uvedené v percentách. Do príspevku boli vybrané výsledky niekoľkých položiek dotazníka určeného pre žiakov..

### 3 VÝSLEDKY VÝSKUMU A DISKUSIA

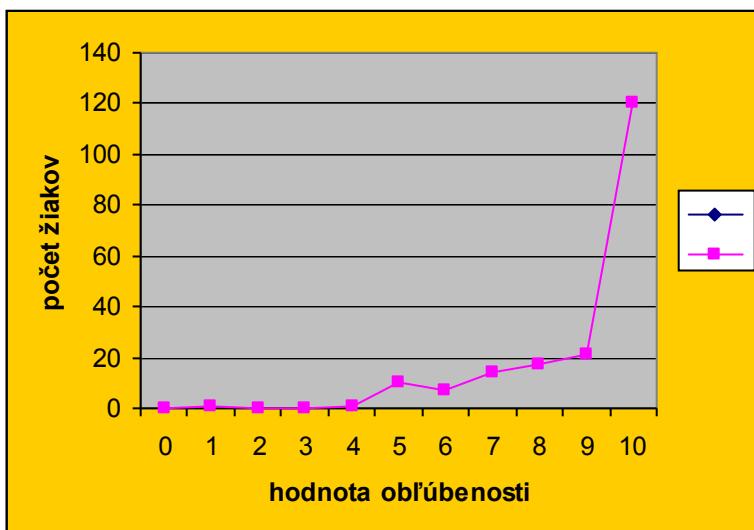
V prvej položke dotazníka pre žiakov sme sa respondentov pýtali, či majú radi chémiu ako vyučovací predmet. Respondenti mali odpovedať zakrúžkováním jednej číselnej hodnoty na škále od 0 po 10, pričom 0 znamená, že chémiu ako vyučovací predmet majú najmenej radi a 10 najviac radi. Číselnú hodnotu 5, ako medián, si vybralo 20,94 % respondentov. Tých, ktorí si zvolili hodnotu nižšiu ako 5, čiže oni chémiu veľmi neoblúbjujú, bolo 15,7 % respondentov. Pre 57,59 % respondentov je chémia celkom oblúbeným predmetom, žiaci ju majú radi.



Obr. 1 Výsledky položky: Na škále od 0 po 10 (0-najmenej, 10-najviac) vyznačte jednu hodnotu, ktorú priradíte odpovedi na otázku: Mate radi chémie ako vyučovací predmet?

Na položku, či majú hodiny chémie radšej, keď sa na nich robia pokusy, odpovedali respondenti zakrúžkováním jednej číselnej hodnoty na škále od 0 po 10, podobne ako v predchádzajúcej položke. Nula znamená nemali radi a 10 znamená mali veľmi radi chémiu, ak sa na hodinách robia, alebo budú robiť pokusy. Číselnú hodnotu 5, ako medián, vybralo 10 respondentov, čo predstavuje 5,23 %. Tých, ktorí si zvolili hodnotu nižšiu ako 5, boli dva. Až 93,71 % respondentov má vyučovacie hodiny chémie s chemickým pokusom oveľa radšej ako bez pokusov. Teda zaradenie chemických pokusov, či už žiackych alebo demonštračných, do vyučovacích hodín, zvyšuje obľúbenosť chémie u žiakov.

V tabuľke sú uvedené rozdiely hodnôt, ktoré uviedli jednotliví respondenti na druhú a prvú položku. U 35 respondentov bol rozdiel hodnôt nulový, avšak u 25 z nich na prvú aj druhú položku bola uvedená hodnota 10, teda maximálna. Z toho vyplýva, že iba u 10 respondentov chemický pokus nemá vplyv na ich obľúbenosť predmetu chémia. U všetkých ostatných 94,77 % respondentov je hodnota rozdielu v rozmedzí od 1 až po 8. Aj keď hodnotu osiem uviedol iba jeden žiak, a šiesti žiaci uviedli hodnotu sedem, je to až obdivujúce, aký význam pre týchto žiakov chemický pokus má.



Obr. 2 Výsledky položky: Na škále od 0 po 10 (0-najmenej, 10-najviac) vyznačte jednu hodnotu, ktorú priradíte odpovedi na otázku: Mali by ste, alebo mate hodiny chémie radšej, keby ste na nich robili pokusy?

Tab.č.1 Rozdiel hodnôt, ktoré uviedli respondenti pri prvej a druhej položke

<b>Rozdiel hodnôt:</b> <b>Mate hodiny chémie radšej keby ste na nich robili pokusy – mate radi chémiu ako vyučovací predmet</b>	
Hodnota rozdielu	Počet žiakov
0	35 z toho 25 žiakov udalo hodnotu 10-10
1	24
2	39
3	22
4	20
5	22
6	2
7	6
8	1

To je dôležitý argument, ktorý jednoznačne nasvedčuje tomu, že chemický pokus je motivačným činiteľom pre žiakov. Je až neuveriteľné, že v priemere u všetkých respondentov oblúbenosť chémie vzrástla o hodnotu 2,6.

Položka, „Čo sa vám páči na chemických pokusoch?“ bola otvorená. Respondenti mohli vyjadriť vlastný názor bez toho, aby mali ponúknuté možnosti odpovede. Ich názory sú prezentované nasledovne (číslo uvádza počet respondentov, ktorí uviedli túto alternatívnu):

- sú veľmi zaujímavé 53
- napätie (prekvapenie), čo vznikne 46
- priebeh reakcii 23
- zistujem nové veci 23
- všetko 20
- viac sa naučím, lepšie pochopím 19
- sám robím pokusy 15
- výbuch, oheň 12
- je to super, „hustéé“, nevšedné 13

- mam rád pokusy 3
- ešte som to nevidel
- dokazovanie vecí, ktoré sa bežne dejú
- môžem to využiť v živote
- sú podobné ako kúzla

Aj z týchto odpovedí jednoznačne vyplýva, že chemický pokus je veľkou motiváciou pre žiakov.

Na ďalšiu otvorenú položku: „Čo tu v laboratóriu bolo pre vás najviac zaujímavé?“ respondenti odpovedali takto:

- pokusy 66

Niektorespondenti si vybrali a pomenovali niektoré z pokusov, ktoré sami robili:

- výroba kyslíka 21
- povrchové napätie vody 15
- destilácia 20
- ako prilepiť hrnček bez lepidla 18
- zhášanie sviečok 2
- pokusy s ohňom 2
- dôkaz oxidu uhličitého vo vydychovanom vzduchu 4

- všetko bolo super 36
- laboratórium 15
- že sme sami robili pokusy 9
- dobre som sa cítil 8
- nápady na pokusy 2
- zaujímavé rozprávanie
- obhliadka pomôcok
- digestor
- fascinuje ma, čo s čím reaguje 3
- živé prostredie
- poriadok
- prvýkrát som videla laboratórium
- aparátura.

Aj z týchto výstižných odpovedí respondentov na danú položku vyplýva presvedčivý záver. Chemický pokus je to, čo pomôže získať a motivovať žiakov učiť sa chémie a porozumieť jej.

Pri odpovediach na polootvorenú položku: „Chcete tu do laboratórií katedry chémie ešte prísť?“ si respondenti vybrali jednu z možností. Svoju zvolenú odpoveď však museli zdôvodniť. Odpoved' áno vybralo 184 respondentov, čo činí 96,33 %. Jeden žiak nemá záujem vrátiť sa do laboratória a šesť respondentov sa nevedelo rozhodnúť, či ešte chcú alebo nechcú prísť do laboratória. Uvedené zdôvodnenia ich odpovedí:

- páči sa mi tu 35
- je to veľmi zaujímavé 51
- rád robím pokusy 66
- zábavnejšie ako v škole 16
- bolo to super 19
- chémia ma zaujíma 12
- vyhnev sa škole 18
- v budúcnosti využijem 3
- tešil by som sa na nové pokusy
- také pokusy v škole nikto nebude robiť
- cítim sa ako ozajstný chemik

- nádherné laboratórium
- nerozmýšľal som
- „nekvantujem“

Z uvedených odpovedí jednoznačne vyplýva, že žiaci radi robia pokusy, že v laboratóriu sa im páčilo, bolo to pre nich zaujímavé a dvanásť uviedli, že chémia ich zaujíma. Respondenti uvádzali väčšinou viac dôvodov, prečo sa chcú do laboratórií vrátiť. Ako jednu z možnosti osemnásť uviedli aj to, že sa „vyhnú škole“. Bolo to pre nás potešujúce, že to nebol jediný uvedený dôvod, pre ktorý by sa chceli k nám žiaci ešte vrátiť.

#### 4 ZÁVER

Z výsledkov realizovaného výskumu vyplýva, že žiaci nepovažujú chémiu ako vyučovací predmet za neobľúbený, ale majú radi chemické experimentovanie. Pokus je pre nich práve tým prostriedkom, pre ktorý chémiu majú radi. Chemické pokusy, ktoré sami robili v laboratóriu, boli pre nich veľmi zaujímavé, výsledky pokusov prekvapivé, nevšedné, dokonca podobné ako kúzla. Niektorí žiaci uviedli, že to ešte nevideli a môžu to využiť v živote. Najviac boli pre nich zaujímavé pokusy, laboratórium, že sami mohli robiť pokusy a tzv. živé prostredie. Veľmi pozitívne pre nás bolo to, že iba jeden respondent sa k nám do laboratórií nechce vrátiť, lebo „nekvantuje“. Asi sa domnieval, že bude robiť tie isté pokusy ako už robil. Všetci ostatní chcú prísť lebo: radi robia pokusy, bolo to pre nich veľmi zaujímavé a cítili sa ako ozajstní chemici. Z ich vyjadrení jednoznačne vyplýva, že chemický pokus je pre žiakov motivujúci, a že takéto aktivity žiaci aj ich učitelia radi privítajú aj v budúcnosti. Takáto popularizácia a motivácia učiť sa chémiu z vlastného záujmu určite zvýši záujem u týchto žiakov aj o štúdium chémie v budúcnosti a pomôže im pri výbere budúceho povolania.

#### LITERATÚRA

1. LICHVÁROVÁ, M. : Chemické experimentovanie v školskej praxi. In: *Acta Universitatis Matthiae Belii, séria chémia, No. 11.* Banská Bystrica : FPV UMB, 2010. s. 53-57. ISBN 978-80-557-0046-5
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

#### IS CHEMISTRY EXPERIMENT A MOTIVATION FOR A PUPIL?

**ABSTRACT:** Fundamental and dominant element of cognition in natural science education is an experiment. Pupil's experiment has a great motivation function. Provokes a pupil to activity and has a character of inner motivation. Inspires a wish for understanding of chemistry patterns and enables to understand processes going on around him. Chemistry experiment is the best motivation factor that can raise pupil's interest for chemistry.

**KEY WORDS:** observation; chemistry experiment; pupil; motivation; natural sciences subjects

# VPLYV KYSELÍN NA HODNOTY pH V PROSTREDÍ ĽUDSKÉHO ORGANIZMU

Milan Melicherčík<sup>a</sup>, Danica Melicherčíková<sup>b</sup>

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

<sup>b</sup>Katedra chémie, Pedagogická fakulta KU, Ružomberok

**ABSTRAKT:** Na základe výsledkov prieskumu zameraného na zistenie úrovne vedomostí budúci učiteľov chémie o kyselinách v ľudskom organizme poskytujeme v práci ucelenejší pohľad na prítomnosť kyselín v ľudskom organizme a ich vplyv na pH hodnoty v jednotlivých častiach organizmu (koža, pot, žalúdočná šťava, svalstvo a krv). Zároveň poskytujeme návrhy ako pracovať s mimoučebnicovým textom za účelom prehľbenia chemickej vzdelanosti uplatniteľnej v bežnom živote.

**KRÚČOVÉ SLOVÁ:** chémia; vyučovanie chémie; ľudský organizmus; kyseliny; acidobázická rovnováha

## 1 ÚVOD

Aký význam majú kyseliny v našom živote? Sú pre nás organizmus prínosom, či záťažou? Odpoveď iste nie je jednoduchá, ale má divergentný charakter. Tak ako vo všetkých oblastiach prírody, aj v tomto prípade, význam kyselín pre ľudský organizmus závisí od uhla pohľadu.

Samotný výraz *kyselina* vyvoláva u väčiny ľudí ostražitosť, pretože pojem kyselina spájajú s leptavými účinkami kyselín, predovšetkým všeobecne známej kyseliny sírovej  $H_2SO_4$ , či kyseliny chlorovodíkovej  $HCl$ . S uvedenými kyselinami sa v bežnom živote stretнемe, napr. elektrolyt v olovených akumulátoroch, čistenie povrchov kovov pred letovaním a pod.

Posilnenie negatívneho postoja ku kyselinám podporujú aj informácie o nepriaznivých účinkoch na zdravie vplyvom prekyslenia organizmu spôsobenom nesprávnym výberom potravín, ich spracovaním, ako aj zanedbávaním pitného režimu.

V rámci rozvoja chemického vzdelávania na školách nižšieho (ZŠ) a vyššieho (SŠ, gymnáziá) sekundárneho vzdelávania je vhodné prehodnotiť poskytovanie informácií o anorganických a organických kyselinách, presnejšie neupozorňovať iba na nežiadúce účinky danej kyseliny na ľudský organizmus, ale aj o jej celkovom priaznivom účinku na zdravý ľudský organizmus. Treba zamerať pozornosť na kyseliny, ktoré sú prítomné v zdravom ľudskom organizme.

Cieľom prezentácie informácií týkajúcich sa kyselín prítomných v ľudskom organizme nie je osvojenie si poznatkov na najvyššej úrovni poznania, ale prevažne postačuje úroveň porozumenia (Nemierkova taxonómia). Cieľom je prezentovať ucelenejší pohľad na dynamické procesy v ľudskom organizme a predovšetkým na vzájomné ovplyvňovanie dejov priamo, bezprostredne, či sprostredkovanie, cez niekoľko medzistupňov, medziproduktov.

## 2 METÓDY ,VÝSLEDKY A DISKUSIA

Platný Štátny vzdelávací program (ŠVP) aj pod vplyvom opakovanych neúspešných hodnotení prírodovednej gramotnosti v rámci medzinárodného projektu PISA (2003, 2006) vyžaduje výraznú zmenu v interpretácii chemických poznatkov. Kladie dôraz predovšetkým na komplexnejšie prezentovanie poznatkov, ako aj silné prepojenie na praktický život. Keďže v školskom systéme je najschodnejšie zmeny vo vzdelávaní realizovať cez prípravu učiteľov, zistovali sme pripravenosť študentov učiteľstva chémie na požadované zmeny.

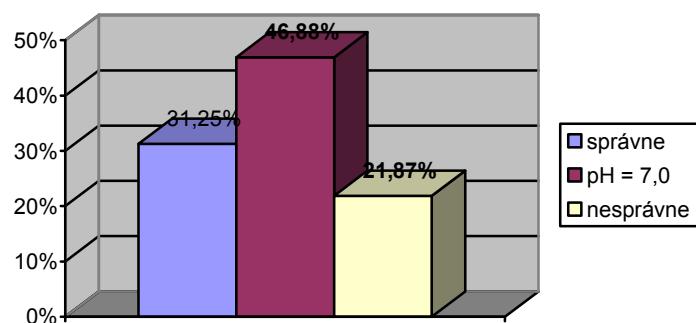
V práci uvádzame časť výsledkov výskumu, ktorý sme realizovali na Fakulte prírodných vied UMB v Banskej Bystrici, Prírodovedeckej fakulte UK v Bratislave a Pedagogickej

fakulte KU v Ružomberku. Vedomostnú úroveň respondentov sme zistovali didaktickým vedomostným testom v ktorom prevažná časť otázok malo otvorený charakter. Bola použitá kvantitatívna a kvalitatívna analýza výsledkov didaktického testu. Okrem iného nás zaujímalо, či študenti učiteľstva chémie pred ukončením bakalárskeho štúdia majú svoje vedomosti dostatočne prepojené na reálny život, na procesy prebiehajúce v ľudskom organizizme. Vybrali sme dve hypotézy zo spomenutého výskumu, ktoré výstižne reprezentujú sledovanú oblasť.

Hypotéza 1. – menej ako 50 % respondentov nepozná správnu odpoveď na otázku: „Aké hodnoty nadobúda pH krvi, kože a potu?“;

Hypotéza 2. – menej ako 30 % respondentov pri odpovedi na otázku: „Aké kyseliny je možné identifikovať v ľudskom organizizme?“ uvedie viac ako tri príklady.

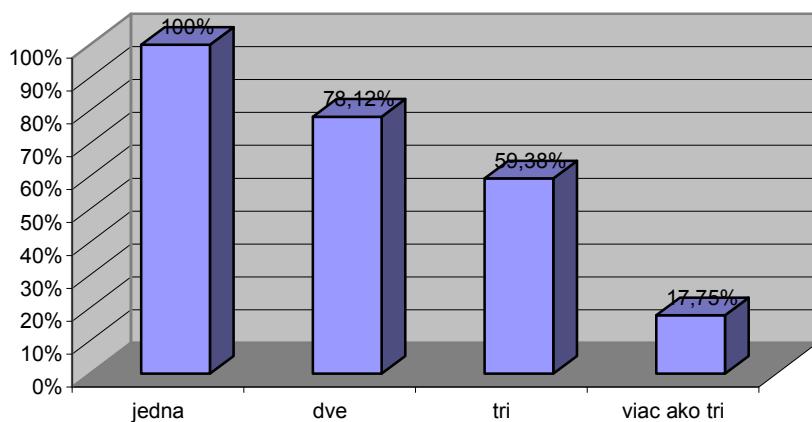
Získané výsledky uvádzame v globále, bez porovnávania úrovne vzdelania študentov sledovaných univerzít zo skúmaného hľadiska.



Graf 1 Vyjadrenia respondentov o hodnotách pH krvi ľudského organizizmu

Naša prvá hypotéza sa potvrdila, pretože len 31,25 % respondentov uvedlo správnu odpoveď, že pH krvi zdravého človeka sa môže meniť v intervale 7,36-7,44. Oveľa nepriaznivejšie boli výsledky správnych odpovedí pri určovaní pH kože (12,5 %) a pH potu (9,37 %). I keď sa hypotéza potvrdila, nie je to dôvod na radosť. Skutočnosť upozorňuje, že aj v poskytovaní informácií z chémie v bakalárskom štúdiu treba realizovať výraznejšie zmeny.

Pri uvádzaní kyselín vyskytujúcich sa v ľudskom organizizme sme rozhodli, že v prípade uvedenia žlčových či nukleových kyselín, to budeme brať ako jeden údaj.



Graf 2 Vyjadrenie respondentov o počte kyselín v ľudskom organizizme

Aj naša druhá hypotéza sa potvrdila, pretože len 17,75 % respondentov uviedlo viac ako tri kyseliny nachádzajúce sa v ľudskom organizme. Zaujímavé bolo zistenie, ktoré kyseliny respondenti uvádzali najčastejšie. Každý z respondentov uviedol kyselinu chlorovodíkovú prítomnú v žalúdku. Ďalšími najčastejšie uvádzanými kyselinami boli nukleové kyseliny a kyselina močová. Ojedinele boli uvedené žlčové kyseliny, kyselina mliečna. Kyselina pyrohroznová, či kyselina octová, maslová a iné vôbec neboli uvedené. hoci s Krebsovým cyklom sa vo vysokoškolskom štúdiu oboznámili.

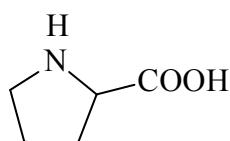
Kedže náš výskum preukázal, že študenti majú vedomosti z chémie izolované, nedokážu ich využiť v iných situáciách ako pri ktorých boli získané, navrhli sme súbor informácií, ktoré možno využiť v rámci rozvoja chemickej, resp. prírodovednej gramotnosti.

### 3 KYSELINY OVPLYVŇUJÚCE pH PROSTREDIA V ĽUDSKOM ORGANIZME

#### 3.1 Koža

Svoju pozornosť môžeme sústredit v úvode na povrch tela, kožu. Koža je plošne najväčší orgán ľudského tela, ktorý vytvára imunitné rozhranie medzi vonkajším a vnútorným prostredím. Koža nás ochraňuje pred vplyvom žiarenia, ako aj pred mechanickým a chemickým vplyvom. A práve táto posledná funkcia nás v súvislosti so zvolenou problematikou zaujíma.

Ochranný plášť kože tvorí voda, bielkoviny, lipidy a má hodnotu pH z intervalu 4,5-6,0. Kyslosť povrchu kože udržuje predovšetkým kyselina 2-pyrolidínkarboxylová.



kyselina 2-pyrolidínkarboxylová

Zaujímavá môže byť aj otázka, že prečo má povrch kože práve hodnotu pH 4,5-6,0? Táto hodnota pH je blízka izoelektrickému bodu keratínu, ktorý je zo všetkých látok fyzikálne a chemicky najstálejší.<sup>1</sup>

I ked' sa v kultúrne vyspelej spoločnosti kladie veľký dôraz na osobnú hygienu, je treba na hodinách chémie prediskutovať aj skutočnosť, že pričasté umývanie mydlom s pH v alkalickej oblasti (väčšina toaletných mydiel) znížuje alkalickoneutralizačné schopnosti kože a zvyšuje tým možnosť pôsobenia mikroorganizmov. Vývoju a rozmnožovaniu mikroorganizmov zabráňujú mastné kyseliny (kyselina olejová a ďalšie vyššie mastné kyseliny) vylučované na povrch kože kožným mazom.

#### 3.2 Pot

Uvoľňovanie potu vnímame ako termoregulačnú reakciu organizmu na prostredie. Hodnota pH potu sa pohybuje v intervale 4,0-5,5. Potom sa okrem vody z organizmu vylučuje:

- oxid uhličitý CO<sub>2</sub> (asi 1,5 % z celkového výdaja CO<sub>2</sub> pľúcami);
- minerálne látky, predovšetkým NaCl (0,5 %);
- dusíkaté látky – močovina, aminokyseliny.

Pot obsahuje aj kyselinu urokánovú, ktorá má ochranný význam pre pôsobením ultrafialového žiarenia.

### 3.3 Žalúdočná šťava

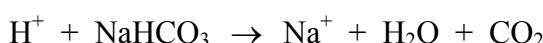
Je všeobecne známe, že kyselina chlorovodíková je súčasťou žalúdočnej šťavy, ktorá okrem nej obsahuje hlien mucín, vodu, enzýmy (pepsín), ako aj katióny ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ), či anióny ( $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ). Denne sa vytvorí 2-3 dm<sup>3</sup> žalúdočnej šťavy, ktorá obsahuje 11-16 g HCl.<sup>1</sup>

Na základe poznatkov o podmienenom vylučovaní žalúdočnej šťavy možno poukázať na hodnoty pH v organizme. Kým pH krvi sa v zdravom organizme môže meniť len v úzkom intervale hodnôt  $7,4 \pm 0,04$  (7,36-7,44), len v stotinách hodnôt, inak to je v prostredí žalúdka zdravého človeka, kde sa hodnoty pH menia v jednotkách, teda v intervale 1,7-7,2. V prázdnom žalúdku sa vylučuje len malé množstvo žalúdočnej šťavy a preto je tam neutrálne, či mierne alkalické prostredie. Vizuálna, čuchová, hmatová, chuťová, či sluchová registrácia potravy podmieňuje sekréciu kyseliny chlorovodíkovej a pH žalúdočnej šťavy dosahuje hodnotu 1. Po premiešaní žalúdočnej šťavy s potravou sa kyslosť v prostredí žalúdka mierne zniží, pH dosahuje hodnoty približne 1,7. Pri týchto hodnotách pH je aktivita enzymu pepsín (rozklad bielkovín) najvyššia. Koncentrácia vodíkových iónov  $\text{H}^+$  v žalúdočnej šťave pri trávení je asi miliónkrát vyššia ako v cytoplazme buniek (pH = 7,2).<sup>1</sup>

Vodíkový ión  $\text{H}^+$  pre vznik HCl pochádza z ionizujúcich molekúl vody v cytoplazme krycích buniek. Aktívny transport  $\text{H}^+$  na miesto vzniku HCl je energeticky náročný (pohyb proti koncentračnému gradientu). Pri fyzickej záťaži, žalúdočných ochoreniach, ako aj pri rekonsiliácii, pozorujeme zníženú tvorbu žalúdočnej šťavy, teda aj kyseliny chlorovodíkovej HCl. Tieto stavy organizmu preto vyžadujú diétne stravovanie.

#### Nadmerná produkcia HCl

Niekterí jedinci po konzumácii určitého druhu potravín (rajčiaková polievka, čierne chlieb a pod.) majú zvýšené vylučovanie žalúdočných štiav. Kyslý obsah žalúdka sa dostáva do pažeráka, čo sa prejaví pálením záhy, pálivým pocitom za hrudnou košou. Nadmerné prekyslenie žalúdka zmierni mlieko, sóda bikarbóna  $\text{NaHCO}_3$ , dôkladne požutie niekoľkých sladkých mandlí, či rôzne farmaceutické prípravky, ktoré budú upraviať pH (antacída) alebo obmedzia vylučovanie žalúdočnej šťavy.<sup>2</sup>

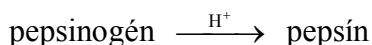


Farmaceutické prípravky okrem priaživého účinku pri dlhodobejšom užívaní môžu v organizme pôsobiť aj nepriaživo. Napr. antacída obsahujú hliníkové ióny  $\text{Al}^{3+}$  (až 50 mg v jednej tablete), ktoré znižujú absorpciu vápenatých iónov  $\text{Ca}^{2+}$ , čo oslabuje štruktúru kostí (alumíniová osteopatia)<sup>3,4</sup> a pravdepodobne sa podielajú aj na Alzheimerovej chorobe.

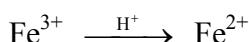
#### Účinok na ľudský organizmus

Prítomnosť kyseliny chlorovodíkovej HCl v žalúdočnej šťave ovplyvňuje:

- aktiváciu inaktívneho pepsinogénu na aktívny pepsín;



- zabezpečuje najväčšiu aktivitu pepsínu, ktorý sa podielá na metabolizme bielkovín;
- má antibakteriálny účinok, zabraňuje rozmniožovaniu kvasiniek a plesní v žalúdku;
- vytvára kyslé prostredie potrebné aj pre optimálne vstrebávanie železa a vápnika.  $\text{Fe}^{3+}$  ióny prítomné v potrave sa v kyslom prostredí redukujú na  $\text{Fe}^{2+}$  ióny, ktoré sa môžu vstrebávať.



Málo rozpustný  $\text{CaCO}_3$  sa v prítomnosti  $\text{HCl}$  mení na rozpustný, dobre vstrebateľný chlorid vápenatý  $\text{CaCl}_2$



- zabraňuje inaktiváciu vitamínov B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub> a C.

### *3.4 Energia svalových buniek*

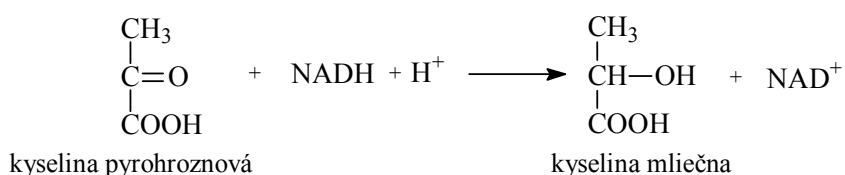
V ľudskom organizme je mnoho procesov, ktorých priebeh je podmienený dostatočným prísunom energie (pohyb svalov, udržanie teploty tela, tvorba stavebných, ochranných látok a pod.). Každé dieťa už v útlom veku získava informáciu, že treba jest', prijímať potravu, aby sme mali dostatok energie potrebnej k pohybu. Anglický biochemik, nositeľ Nobelovej ceny (1953) Hans Adolf sir Krebs (1900-1981)<sup>5</sup> proces uvoľňovania energie z priatej potravy (sacharidov, lipidov, proteínov) rozčlenil na tri etapy, ktoré neskôr na jeho počest' dostali pomenovanie *Krebsov cyklus*.

1. etapa – typické sú katabolické deje, pri ktorých sa zložitejšie molekuly štiepia na jednoduchšie (napr. proteíny na aminokyseliny; polysacharidy na jednoduché sacharidy; lipidy na glycerol a mastné kyseliny);
  2. etapa – dochádza k degradácii jednoduchších molekúl;
  3. etapa – dokončuje sa oxidácia živín (citrátový cyklus), napr. nadmerný uhlík zo živín sa vylúči vo forme oxidu uhličitého  $\text{CO}_2$ , nadmerné, nevyužité atómy vodíka sa z organizmu odstránia vo forme vody  $\text{H}_2\text{O}$  a pod. Táto etapa zahŕňa aj proces bunečného dýchania (oxidačná fosforylácia), pri ktorej sa tvorí ATP (zárobáren energie pre organizmus).

Výhodnou surovinou pre získavanie energie v ľudskom organizme je glukóza (resp. glykogén – zásobný polysacharid), ktorá je krvou privádzaná k bunkám. Proces degradácie glukózy sa nazýva *glykolýza*. Produkty glykolýzy závisia od prísnu kyslíka. Pri dostatočnom prívode kyslíka do buniek (napr. svalových) prebieha *aerobná glykolýza*, pri ktorej sa uvoľní oxid uhličitý  $\text{CO}_2$  a voda  $\text{H}_2\text{O}$ , ako aj dostatok energie potrebnej na tvorbu ATP a ADP. Pri nedostatočnom prívode kyslíka  $\text{O}_2$  do buniek prebieha *anaeróbna glykolýza*, ktorá je spojená so vznikom kyseliny mliečnej (svalová glykolýza) alebo etanolom  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  (alkoholová glykolýza). Po vstupe glukózy do bunky cez bunečnú membránu sa pôsobením v bunke prítomných enzymov, cez viaceré medziprodukty, vytvorí *kyselina pyrohroznová*  $\text{CH}_3\text{-CO-COOH}$ .

Kyselina mliečna  $\text{CH}_3\text{-CHOH-COOH}$  je spojovacím článkom medzi aeróbnym a anaeróbnym metabolismom. Hlavným zdrojom okrem priečne pruhovaného svalstva je aj koža, mozog, črevo. Kyselina mliečna a pyruvát sa podieľajú na vzájomnej reverzibilnej reakcii, ktorá je regulovaná prísunom kyslíka. Ak je kyslíka nedostatok, tak dochádza k tvorbe kyseliny mliečnej a ak je kyslíka dostaok, tak kyselina mliečna sa konvertuje na pyruvát.

Kyselina mliečna predstavuje medziprodukt sacharidového metabolismu. Jej koncentrácia v krvi závisí od svalovej činnosti a pohybuje sa v intervale  $0,55\text{--}2,22 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$ . Zvyšovanie koncentrácie kyseliny mliečnej v plazme a v tkanivách, je spôsobené tým, že v bunkách existuje enzym laktátdehydrogenáza (LDH) redukujúci prebytok kyseliny pyrohroznovej na kyselinu mliečnu, pričom atómy vodíka poskytuje  $\text{NADH} + \text{H}^+$ .

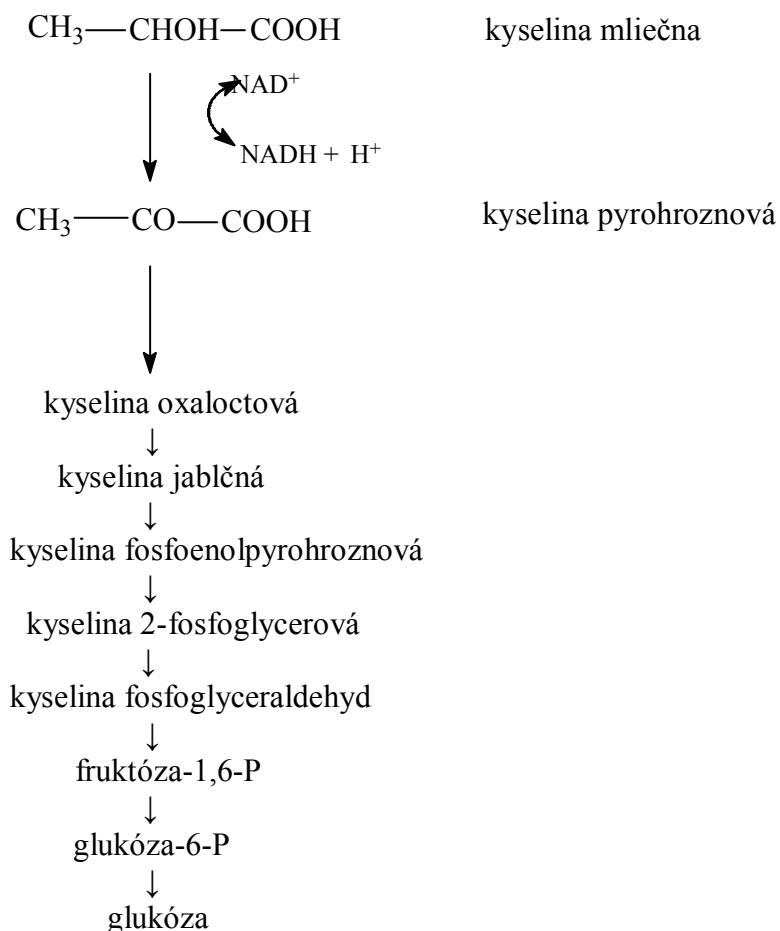


Uvedený dej prebieha pri nedostatku kyslíka  $O_2$  (kyslíkový dlh) dodávaného krvou do tkanív (napr. namáhavá práca svalov a pod.). Kyselina mliečna je dobrým zdrojom energie v niektorých tkanivách (svaloch), napr. sa dobre oxiduje v srdcovom svale.<sup>1</sup>

### *Didaktická poznámka*

*Odporúčame študentom prezentovať schému Krebsovho cyklu s vysvetlením jednotlivých stupňov len na úrovni poznania i napriek tomu, že ŠVP pre 3. roč. gymnázii nezaraduje uvedené informácie do výkonového štandardu.<sup>6</sup> Interpretácia dejov znázornených v schéme významne môže posilniť prírodovednú, resp. čitateľskú gramotnosť, v ktorej už po trikrát (v rokoch 2003, 2006, 2009) v projekte PISA nedosahujeme ani priemernú svetovú úroveň.*

Kyselina mliečna vo svaloch vzniká pri ich zvýšenej aktivite, kedy spaľovanie glukózy kyslíkom nestačí dodať potrebné množstvo energie. Tvorba kyseliny mliečnej je pre organizmus výhodná, lebo organizmus ju dokáže zmeniť opäť na kyselinu pyrohroznovú, čím získa pre energiu potrebnú glukózu. Proces nie je jednoduchý, ale je významný. Výhoda je aj v tom, že kyselina mliečna a kyselina pyrohroznová (ako jediné metabolity glykolýzy), môžu prechádzať bunkovými membránami a tak ich ďalší metabolismus môže prebiehať aj v iných bunkách, takže nemusia sa zhromažďovať len v mieste vzniku



I napriek tomu, že kyselina mliečna rýchlo difunduje do krvi, hromadí sa vo svaloch. Keď jej koncentrácia v bunke presiahne určitú hranicu poklesne pH (kyslejšie prostredie), v ktorom sa inhibuje aktivita enzýmov. Uvedený stav sa prejaví svalovou únavou a bolestami svalov. Určitým dôkazom zmeny pH prostredia vo svaloch je aj poznatok, že mäso zveri ulovenej štvaním má kyslú chut'.

Kedžže kyselina mliečna obsahuje asymetrický uhlík, má dva opticky aktívne formy [kyselina D (-) mliečna, kyselina L (+) mliečna], je známy aj racemát (D + L). Vo svaloch sa tvorí pravotočivá kyselina mliečna, preto dostala v minulosti prezývku „kyselina mäsomliečna“. Recemickú kyselinu mliečnu objavil r. 1780 C. W. Scheele v kyslom mlieku. Mliečny cukor sa v mlieku rozkladá za vzniku kyseliny mliečnej, vplyvom ktorej sa vyzráža kazeín ako tvaroh.

### *Didaktická poznámka*

*Práve upozornenie, že vplyv zmeny pH prostredia ovplyvňuje priebeh dejov v ľudskom organizme, je dôležitou informáciou, aby boli ľahšie pochopené účinky zmien na štandardný stav organizmu. Pre zaujímavosť je možné uviesť pomer aeróbnej a anaeróbnej glykolýzy pri rôznych svalových námahách, cvičeniach.*

Tab. 1

Prínos energie z aeróbnej a anaeróbnej glykolýzy pri rôznych telesných aktivitách<sup>8</sup>

Aktivita	Doba trvania aktivity	energia získaná glykolýzou	
		aeróbnu	anaeróbnu
beh na 100 m	10 s	15 %	85 %
beh na 2 míle	10 min	80 %	20 %
beh na dlhé trate	60 min	95 %	5 %

*Pri príliš veľkej námahe (napr. tréningu) a nedostatočnom dýchaní sa stretávame so svalovou horúčkou – prekyselením svalov, prípadne celého organizmu, čo môže mať v určitých prípadoch za následok aj smrť (ušťvanie zveri, maratónskeho bežca a pod.). Pri vysokom zatažení organizmu kyselinou mliečnou sa zvýší spotreba zásaditých látok (biogénnych prvkov) na dosiahnutie acidobázickej rovnováhy. Spotrebované zásadité látky treba do organizmu dodať čo najskôr, aby sa neznížila výkonnosť a imunita organizmu. Prirodzeným zdrojom uvedených látok sú zásadotvorné potraviny. Zásadotvornosť alebo kyselinotvornosť potraviny nie je určovaná jej chutou, ale látkami ich metabolizmu. Napr. kyseliny prítomné v citróne, ktoré ovplyvňujú jeho chuť, sa v organizme metabolizujú na CO<sub>2</sub> a H<sub>2</sub>O, látky ľahko odstrániteľné z organizmu (dýchaním, potením). Zvyšné látky minerálnych prvkov z citróna poskytujú prevažne zásadité reakcie. Medzi najznámejšie kyselinotvorné potraviny zaradujeme tie, ktoré obsahujú väčšie koncentrácie bielkovín, ktoré sa metabolizujú na aminokyseliny. Zásadotvorná potrava by mala v strave prevažovať (80 %), zdrojom je predovšetkým čerstvá zelenina a ovocie, ako aj niektoré mliečne výrobky (jogurt, kefír).*

### 3.5 Krv

V ľudskom organizme má krv veľmi dôležité funkcie, ktoré si vyžadujú stálu hodnotu, resp. meniacu sa hodnotu vo veľmi úzkom intervale pH. Krv má veľmi slabú alkalickú reakciu. V tepnách má krv hodnotu pH 7,4±0,04 (t.j. 7,36-7,44), v žilách má krv kyslejšiu reakciu. Organizmus má viac mechanizmov na udržanie acidobázickej rovnováhy, pretože ak hodnoty pH krvi klesnú pod 7,36 (acidóza), prípadne stúpne nad 7,44 (alkalóza) dochádza k narušeniu mnohých funkcií v organizme, čo sa prejaví ochorením organizmu. Prekyslenie organizmu sa podielá na viacerých ochoreniach, napr. astme, cukrovke, črevných problémoch, neurologických ochoreniach (depresie, duševná skleslosť), dýchacích problémoch, srdcových ochoreniach, osteoporóze, či kožných problémoch.

Tab. 2

Hodnoty koncentrácií karboxylových kyselín prítomných v plazme

Kyselina	Hodnoty kyselín v krvi ( $\mu\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ )	
	priemer	min-max
kyselina octová	51	0-103

kyselina propiónová	0,9	0,5-5,1
kyselina izomaslová	2,3	0,7-4,4
kyselina maslová	1,0	0,3-1,5
kyselina izovalérová	1,6	0,3-2,7
kyselina valérová	0,6	0,3-1,2
kyselina hexánová	0,8	0-1,6
kyselina oktánová	1,5	<5

Pri analýze krvnej plazmy bolo zistených niekoľko neesterifikovaných karboxylových kyselín s krátkym i dlhým reťazcom. Hlavný podiel karboxylových kyselín s krátkym reťazcom má kyselina octová, čo je pre mnohých prekvapujúca skutočnosť.

Voľné mastné kyseliny sú v plazme v 3-10 % neesterifikované. Ich hodnoty sa vo vývoji človeka menia. Napríklad v pupočníkovej krvi sú ich hodnoty nízke, ale niekoľko hodín po narodení sa zvyšujú. Pred prepubertou bývajú o niečo vyššie ako u dospelých. Vyššie hodnoty sú na konci gravidity, ako aj pri hladovaní, diabetickej kóme, pri cirhóze pečene, v záťažových situáciach a pod.

Na pH krvi veľmi výrazne pôsobí zloženie stravy. Každá potrava ktorú stravíme zanecháva v našom tele zbytkový „popol“, ktorý je kyslý, zásaditý alebo neutrálny. Z uvedeného dôvodu delíme potraviny na kyselinotvorné a zásadotvorné. Delenie sa nezhoduje s chuťou potraviny, ale vyjadruje fyziologické pôsobenie potravy na organizmus po metabolizme.

Tab. 3

Rozdelenie potravín na kyselinotvorné a zásadotvorné získané pomocou titrácie popola zo 100 g potraviny 1 mol dm<sup>-3</sup> kyselinou alebo zásadou

Potraviny			
kyselinotvorné	spotreba zásady (cm <sup>3</sup> )	zásadotvorné	spotreba kyseliny (cm <sup>3</sup> )
vaječný žltok	51,83	uhorka	31,50
mäso hydinové	24,32	špenát	28,01
mäso hovädzie	23,51	sušená figa	27,81
šošovica	17,80	hrozienka	15,1
tvaroh	17,49	hlávkový šalát	14,12
ovsené vločky	17,30	rajčiak	13,67
ražná múka	16,49	citrón	9,90
čierny chlieb	12,01	pomaranč	9,61
biely chlieb	10,99	mrkva	9,54
vlašské orechy	9,22	red'kovka	6,05
čokoláda	8,10	zemiak	5,10
mast'	4,43	banán	4,38
maslo	4,33	hruška	3,26
ryža	3,18	karfiol	3,04
zelený hrášok	2,29	mlieko	1,69
cibuľa	1,09	jablko	1,38

#### 4 ZÁVER

Našim cieľom bolo pripraviť súbor informácií podnetných na diskusiu k zamysleniu sa nad svojím životným štýlom, nad udržaním si kvality života, zdravia, ako aj na rozvoj a prehľbení chemickej, resp. prírodovednej gramotnosti. Využívanie vyučovacích metód podporujúcich aktivitu študentov pri získavaní poznatkov sa isto priaznivo prejaví aj pri ďalšom medzinárodnom hodnotení prírodovednej (chemickej) gramotnosti v rámci projektu PISA.

Diskusia o určitej komplexnejšej téme napomáha k osvojeniu si vedomostí, nevyvoláva stresové prostredie a navyše sa vyučujúci môžu dozviedieť o úrovni a hĺbke poznania danej problematiky jednotlivými študentmi, čo ho výrazne usmerní pri výbere nasledujúcich

didaktických postupov. Umožní mu to riadiť vyučovací proces tak, aby si každý študent (s rôznymi záujmami, schopnosťami) z vyučovacej hodiny odniesol nové poznanie uplatnitelné v jeho živote. To je cesta k prehĺbeniu záujmu o chémii, uvedomieniu si potreby neustále prehľbovať a rozširovať si chemickú vzdelenosť po celý svoj život.

Práca bola vypracovaná v rámci riešenia projektu KEGA č. 034/KU-4/2011 „Možnosti motivačných a projektových aktivít v gymnaziálnom učive chémie“.

## LITERATÚRA

1. TROJAN, S. et al.: *Fyziológia I.* Martin : Osveta, 1992. 411 s. ISBN 80-217-0452-7
2. LONG, M.: *Rodinná encyklopédia medicíny a zdravia.* Čestlice : Rebo productions, 1999. 999 s. ISBN 80-7234-074-3
3. MELICHERČÍK, M., MELICHERČÍKOVÁ, D.: *Bioanorganická chémia : chemické prvky a ľudský organizmus.* Bratislava : Príroda, 1997. 188 s. ISBN 80-07-01028-9
4. VELÍŠEK, J., HAJŠLOVÁ, J.: *Chemie potravín I.* 3. vyd. Tábor : Ossis, 2009. 580 s. ISBN 978-80-86659-15-2
5. PAULIČKA, I. et al.: *Všeobecný encyklopedický slovník G-L.* Praha : Cesty, 2002. 944 s. ISBN 80-7181-659-0
6. MÄČKO, P., KUCHÁROVÁ, D., PICHANIČOVÁ, I.: *Štátny vzdelávací program CHÉMIA, príloha ISCED 3A.* 1. upravená verzia. Bratislava : ŠPÚ, 2009.
7. VOET, D., VOETOVÁ, J. G.: *Biochemie.* Praha : Victoria Publishing a. s., 1990. 1348 s. ISBN 80-85605-44-9
8. GANONG, W. F.: *Přehled lékařské fyziologie.* Jinočany : H&H, 1995. 685 s. ISBN 80-85787-36-9

## IMPACT OF ACIDS ON pH VALUES IN HUMAN BODY

ABSTRACT: On the bases of the survey results focused on the level of knowledge of future teachers of chemistry of acids in the human body in this paper we provide a more complete view of the presence of acids in the human body and their influence on pH values in different parts of the body (skin, sweat, gastric juice, and muscles blood). We also provide suggestions on how to work with non course book text in order to deepen chemical education applicable in everyday life.

KEY WORDS: chemistry; teaching chemistry; human body; acids; acid-basic equilibrium

<b>Názov:</b>	ACTA UNIVERSITATIS MATTHIAE BELII BANSKÁ BYSTRICA - séria chémia č. 14
<b>Autori:</b>	podľa textu
<b>Vedecký redaktor:</b>	prof. Ing. Juraj Tölggyessy, DrSc.
<b>Výkonný redaktor:</b>	RNDr. Marek Skoršepa, PhD.
<b>Náklad:</b>	70 ks (CD)
<b>Rozsah:</b>	115 strán
<b>Formát:</b>	A4 (CD)
<b>Vydanie:</b>	prvé
<b>Vydavateľ:</b>	Fakulta prírodných vied UMB Banská Bystrica 2012
<b>Tlač:</b>	Bratia Sabovci s.r.o., Zvolen
<b>ISBN 978-80-557-0387-9</b>	