

## 58. SJEZD CHEMICKÝCH SPOLEČNOSTÍ – DODATKY

### VPLYV TYPU ŠKROBU A PLASTIFIKÁCIE ŠKROBU NA VLASTNOSTI ZMESI PCL – ŠKROB

**PETER BUGAJ, ANNA NAHÁLKOVÁ, PAVOL ALEXY, IDA VAŠKOVÁ a PETER KRKOŠKA**

*Oddelenie plastov a kaučuku, Ústav polymérnych materiálov, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská technická univerzita, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika  
peter.bugaj@stuba.sk*

V práci sa sledoval vplyv typu škrobu v závislosti od jeho rastlinného pôvodu na vlastnosti PCL – škrobových kompozitov. Testoval sa kukuričný škrob, dva typy Waxy škrobu a amarantový škrob. Jednotlivé typy škrobu sa dávkovali do zmesi v natívnej a plastifikovanej forme, pričom plastifikácia škrobu sa robila buď samostatne alebo počas prípravy kompozitov. Pre prípravu zmesi ako aj pre plastifikáciu škrobu sme použili dvojzávitkový extrúder s možnosťou odplynu. Maximálne množstvo škrobu, ktoré bolo možné do PCL matrice zamiešať, záviselo od jeho rastlinného pôvodu. Najmenej (len 15 obj.%) bolo možné zamiešať v prípade kukuričného škrobu, naopak, najviac bolo možné zamiešať predželatínovaného WAXY škrobu (až 40 obj.%). Vďaka najmenším rozmerom primárnych častí vykazovali najlepšie mechanické vlastnosti zmesi obsahujúce amarantový škrob. Štúdium morfológického usporiadania zmesi pomocou REM sa ukázalo, že ani jeden z testovaných škrobov v natívnej forme nezmenil počas miešania tvar a veľkosť primárnych častíc. Podstatné zlepšenie mechanických vlastností bolo pozorované, keď sa testované škroby plastifikovali pomocou zmesi glycerínu a vody. Plastifikácia škrobu v samostatnom stupni pritom viedla k podstatne horším vlastnostiam, ako keď sa škrob plastifikoval počas jeho miešania spolu s PCL. Pri jednotnom dávkovaní škrobu do PCL 30 obj.% boli pevnosti a relatívne predĺženie pri pretrhnutí niekoľkonásobne vyššie v prípade plastifikácie škrobu počas jeho homogenizácie s PCL v porovnaní so samostatnou prípravou plastifikovaného škrobu. Na základe morfológických štúdií lomových plôch pripravených zmesí možno konštatovať, že proces plastifikácie umožnil pripraviť zmesi s podstatne jemnejšou štruktúrou, ako v prípade zmesí obsahujúcich natívny škrob. Počas prípravy zmesi dochádza k dezintegrácii pôvodného škrobového zrna, čím vznikajú v PCL matrici podstatne menšie domény škrobového polyméru. Okrem toho sa zlepšuje kompatibilita na rozhraní fáz, najmä ak sa použije na plastifikáciu vyššia koncentrácia zmäkčovadiel.

### HOW TO DISTINGUISH THE UNDISTINGUISHABLE?

**JAKUB M. MILCZAREK<sup>a</sup>, JANINA ZIĘBA-PALUS<sup>b</sup>, PAWEŁ KOŚCIELNIAK<sup>a,b</sup>, and GRZEGORZ ZADORA<sup>b</sup>**

*<sup>a</sup> Jagiellonian University, Department of Analytical Chemistry, ul. R. Ingardena 3, 30-060 Kraków, Poland, <sup>b</sup>Institute of Forensic Research, ul. Westerplatte 9, 31-033 Kraków, Poland*

Car paint as physical evidence is probably one of the samples most commonly examined in crime laboratories. Chips of paint coat or paint smear are very often transferred to the clothing of a hit-and-run victim on impact with an automobile or as a consequence of other road accidents.

In forensic investigations two kinds of research activities are usually performed: identification and comparison of samples (originating e.g. from the victim and from the suspected vehicle).

Typical automotive refinishment consists of at least four layers: first primer, primer surfacer, basecoat and clearcoat. In our research 20 clearcoats of a known composition were examined. Two techniques were applied: infrared spectrometry (FT-IR) and pyrolytic gas chromatography coupled with mass spectrometry (Py-GC/MS).

For IR measurements the spectrometer FTS 40Pro+UMA 500 (Digilab) was used. IR spectra in the mid-infrared range were recorded in transmission mode, at the resolution of 8 cm<sup>-1</sup>. Each spectrum represented a collection of 256 scans.

For the Py-GC/MS analysis TurboMass Gold system from Perkin Elmer Instruments was employed. The GC program was: 40 °C maintained for 2 min; increase 10 °C min<sup>-1</sup> to 300 °C, 300 °C maintained for 2 min; increase 30 °C min<sup>-1</sup> to 320 °C; 320 °C maintained for 3 min. A RTX-35MS capillary column (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm) was used. Pyrolysis was performed at 400 and 750 °C with and without derivatisation agent (10% TMAH water solution).

The information about the acrylic binders and, consequently, about the polymer components is able to be obtained due to the Py-GC/MS procedure developed<sup>1</sup>. Final identification of these components is performed by juxtaposing peaks from the pyrograms gained with those stored in the computer library. Binders of identical type and similar infrared spectra can be effectively differentiated. The results obtained, draw to the conclusion that Py-GC/MS appears as valuable, very informative analytical technique being complementary to the FT-IR technique in the field of investigation of car paint samples for forensic pur-

poses<sup>2</sup>. In the case when paint samples are undistinguishable on the base of their IR spectra the application of Py-GC/MS enables their full differentiation providing identification of minor polymer components.

## REFERENCES

1. Milczarek J. M., Zięba-Palus J., Kościelniak P.: Application of pyrolysis-gas chromatography to car paint analysis for forensic purposes, *Problems of Forensic Science* 2006, z. XLI (accepted in press).
2. Zięba-Palus J.: *J. Mol. Struct.* 511-512, 327 (1999).

*The research was financially supported by the State Committee for Scientific Research, Poland, within the project no 0 T00C 013 26.*

### STUDIUM VANADOCENOVÝCH KOMPLEXŮ S BIOGENNÍMI $\alpha$ -AMINOKYSELINAMI

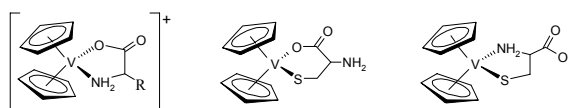
**HANA PALÁČKOVÁ**<sup>\*,a</sup>, **JAROMÍR VINKLÁREK**<sup>a</sup>  
a **IVANA ČISAŘOVÁ**<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Katedra obecné a anorganické chemie, Univerzita Pardubice, nám. Čs. legií 565, 532 10Pardubice, <sup>b</sup>Katedra anorganické chemie, Univerzita Karlova, Hlavova 2030, 128 40 Praha 2  
hana.palackova@upce.cz

Z publikovaných prací zabývajících se studiem cytostatiky aktivních lomených metallocenů  $Cp_2ML_2$  ( $Cp = \eta^5$ -cyklopentadienový kruh;  $M = Ti, V, Mo$ ;  $L =$  acidoligand) vyplývá, že vazba  $Cp_2M^{2+}$  fragmentu k proteinům by mohla hrát významnou roli při popisu molekulárního mechanismu účinku těchto sloučenin<sup>1</sup>. Z tohoto důvodu se v současné době zaměřuje zájem celé řady vědců na studium metallocenových komplexů s aminokyselinami resp. proteiny<sup>2-4</sup>.

Reakcí VDC s biogenními  $\alpha$ -aminokyselinami byly připraveny komplexy typu  $[Cp_2V(aa)]^{0/+}$ , jejichž struktura byla navržena na základě výsledků spektrálních metod (IR, Raman, EPR, MS), elementární analýzy a v případě komplexů  $[Cp_2V(N,O-val)]PF_6$  a  $[Cp_2V(N,O-leu)]PF_6$  rovněž RTG analýzy.

Bylo prokázáno, že všechny studované aminokyseliny se vážou k vanadocenovému fragmentu chelátovou vazbou. Ta je téměř ve všech případech uskutečněna přes dusík aminoskupiny a kyslík karboxylové skupiny. Výjimku tvoří pouze dva připravené komplexy s cysteinem  $[Cp_2V(S,O-cys)]$  a  $[Cp_2V(N,S-cys)]$ , v nichž se chelátové



vazby účastní vždy reaktivní thiolová skupina postranního řetězce. Způsob vazby cysteinu k vanadocenovému fragmentu byl v těchto komplexech určen na základě shody EPR parametrů izolovaných komplexů s příbuznými komplexy  $[Cp_2V(S,O-thioprop)]$  a  $[Cp_2V(N,S-cysam)]^+$ . Struktura komplexu  $[Cp_2V(N,S-cysam)]BPh_4$  byla rovněž určena RTG analýzou.

*Tato práce vznikla za podpory výzkumného záměru MSM0021627501 a grantu 3310/75/FR361135 MŠMT ČR.*

## LITERATURA

1. Mokhsi G., Harding M. M. J.: *Inorg. Biochem.* 83, 205 (2001).
2. Klapötke T. M., Köpf H.: *Organometallics* 13, 3628 (1994).
3. Vujevic G., Janiak C.: *Z. Anorg. Allg. Chem.* 629, 2585 (2003).
4. Vinklárek J., Paláčková H.: *Inorg. Chem.* 45, 2156 (2006).

### DERIVÁTY STYRYLBEZOTIAZOLU A ICH AMONIÓVÉ SOLI AKO PRODUCENTI SINGLETOVÉHO KYSLÍKA

**FRANTIŠEK ŠERŠEŇ**<sup>a</sup>, **IVICA SIGMUNDOVÁ**<sup>b</sup>  
a **MAREK CIGÁŇ**<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Chemický ústav, <sup>b</sup>Katedra organickej chémie, Prírodovedská fakulta, Univerzita Komenského v Bratislave, Mlynská dolina CH2, 842 15 Bratislava, Slovensko  
sersen@fns.uniba.sk

Reaktivne formy kyslíka (hydroxylové, superoxidové aniónové radikály a singletový kyslík ( $^1O_2$ )) za istých podmienok predstavujú potenciálne nebezpečenstvo pre živé organizmy. Z nich  $^1O_2$  (hoci sám nie je radikál) je vysoko reaktívny, ktorý je schopný v bunkách reagovať s proteínmi, lipidmi a DNA, čo predstavuje riziko pre vznik chorobných procesov v živých organizmoch. Na druhej strane vysoká reaktivita  $^1O_2$  sa dá využiť na fotodynamickú terapiu rakovinových nádorov.

Táto práca sa zaoberá schopnosťou niekoľkých derivátov styrylbenzotiazolu a ich amonióvých solí (schéma 1) produkovať  $^1O_2$ .

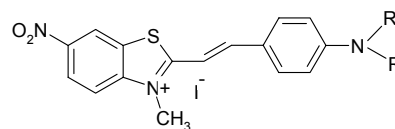


Schéma 1

$^1O_2$  bol generovaný v chloroformových roztokoch ožarovaním viditeľným svetlom. Koncentrácia študovaných zlúčenín bola  $10^{-4}$  mol  $dm^{-3}$ . Detekciu  $^1O_2$  sme uro-

Tabuľka I

Koncentrácie (*c*) TEMPO radikálov po 10 minútovom ožarovaní CHCl<sub>3</sub> roztokov študovaných zlúčenín

Substituent R	<i>c</i> TEMPO [mmol dm <sup>-3</sup> ]
CH <sub>3</sub> - báza	0,34
CH <sub>3</sub> - soľ	0,57
Fenyl - báza	0,81
Fenyl -soľ	9,39
Metylenová modrá	1,69

bili nepriamo, cez jeho reakciu s 2,2,6,6-tetrametyl-piperidínom (TEMP). Reakciou TEMP s <sup>1</sup>O<sub>2</sub> vzniká 2,2,6,6-tetrametyl-piperidín-*N*-oxid (TEMPO), ktorý je radikál a preto ho možno ľahko zaregistrovať pomocou EPR.

Zistili sme, že všetky študované zlúčeniny sú schopné produkovať <sup>1</sup>O<sub>2</sub>, pričom bázy boli menej účinné ako ich amóniové soli. Účinnosť produkcie <sup>1</sup>O<sub>2</sub> jednotlivými derivátmi je prezentovaná v tabuľke I. Na porovnanie ich účinnosti je v poslednom riadku uvedená aj účinnosť známeho producenta <sup>1</sup>O<sub>2</sub>, metylénovej modrej. Najúčinnnejším producentom <sup>1</sup>O<sub>2</sub> bol 2-[(*E*)-2-(4-difenyl)-vinyl]-3-metyl-6-nitrobenzotiazólium-jodid, ktorý bol ca. 5,5krát účinnejší ako metylénová modrá.

Táto práca vznikla za podpory grantu MŠSR VEGA. 1/3411/06.

## ANTIOXIDAČNÉ VLASTNOSTI NIEKTORÝCH DERIVÁTOV 3-FORMYLCHROMÓNU

**FRANTIŠEK ŠERŠEŇ<sup>a</sup>, MARGITA LÁCOVÁ<sup>b</sup>**  
a DUŠAN LOOS<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Chemický ústav, <sup>b</sup>Katedra organickej chémie, Prírodovedská fakulta, Univerzita Komenského v Bratislave, Mlynská dolina CH2, 842 15 Bratislava, Slovensko  
sersen@fns.uniba.sk

Chromóny sú základnou stavebnou jednotkou flavonoidov, ktoré sú známe tým, že niektoré ich deriváty majú veľmi vysokú antioxidačnú účinnosť.

Práca sa zaoberá antioxidačnými vlastnosťami 10 derivátov 3-formylchromónu (schéma 1), ktoré pomôžu vysvetliť vzťah medzi štruktúrou a ich antioxidačnou aktivitou.

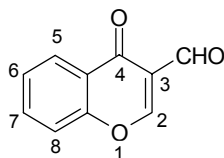


Schéma 1

Tabuľka I

SC<sub>50</sub> hodnoty účinnosti vychytávania DPPH radikálov študovaných 3-formylchromónov

3-Formylchromóny so substituentami v polohách:	SC <sub>50</sub> [mmol dm <sup>-3</sup> ]	SC <sub>50</sub> [mg ml <sup>-1</sup> ]	r <sup>2</sup>
bez substituentov	neaktívna		
6-nitro	neaktívna		
6-hexyl-7-hydroxy	neaktívna		
6-hydroxy	neaktívna		
6-metyl	9324	1680	0,935
6-fluor	5177	1000	0,925
6-hydroxy-8-nitro	1670	372,72	0,937
6-chlór	1527	320,00	0,945
7-hydroxy	0,667	126,75	0,941
7,8-dihydroxy	0,104	21,47	0,954

Antioxidačná aktivita bola stanovená metódou vychytávania 1,1-difenyl-2-pikrylhydrazylových (DPPH) radikálov. Účinnosť vychytávania týchto radikálov bola vyjadrená hodnotou SC<sub>50</sub>, t.j. koncentráciou, pri ktorej intenzita absorpčného pásu pri 517 nm poklesne na polovicu.

Zistili sme, že niektoré študované zlúčeniny majú antioxidačné vlastnosti, čo sa prejavilo ich schopnosťou vychytávať DPPH radikály. Hodnoty SC<sub>50</sub> sú prezentované v tabuľke I. Z tejto tabuľky vyplýva, že rozhodujúcim faktorom pre antioxidačnú účinnosť študovaných 3-formylchromónov je prítomnosť hydroxylových skupín v polohe 7, alebo 8. Najúčinnnejší derivát je 7,8-dihydroxy-3-formylchromón.

Táto práca vznikla za podpory grantu MŠSR VEGA 1/3411/06.

## PŘÍPRAVA SLOUČENIN TYPU LN<sub>2</sub>ZR<sub>2-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>7</sub>

**LUKÁŠ VÁLEK, PETRA ŠULCOVÁ a MIROSLAV TROJAN**

Katedra anorganické technologie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, nám. Čs. Legii 565, 532 10 Pardubice, Česká republika;  
lukasvalek@email.cz

Mezi nejstarší keramické pigmenty patří tzv. neapolská žlutá (Pb<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>), která je ovšem v současné době z ekologického pohledu považována za nepřijatelnou. Hlavní nevýhodou tohoto pigmentu je přítomnost problematického olova a také antimonu. Z tohoto důvodu jsou hledány možné náhrady či úpravy složení tak, aby připravené sloučeniny byly použitelné jako pigmenty, byly ekologicky bezproblémové a měly také zajímavý barevný odstín, tj. žlutý, oranžový až červený.

Tato práce se zabývá syntézou a hodnocením vlastností sloučenin typu  $\text{Ln}_2\text{Zr}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_7$  s pyrochlorovou strukturou, kde  $x = 0,02, 0,05$  a  $0,1$ ,  $M = \text{V}, \text{Cr}$  a  $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$  a  $\text{Y}$ . Cílem je získat zajímavé sloučeniny s pigmentovými vlastnostmi, které by mohly nahradit již zmíněný  $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ .

Pigmenty byly připravovány suchým způsobem při teplotách 1400 a 1500 °C. Připravené pigmenty byly aplikovány jednak v plném tónu do organického pojivového systému a pak také do keramické glazury. Barevné vlastnosti jednotlivých aplikací byly objektivně posouzeny pomocí spektrofotometru ColorQuest XE (HunterLab, USA) v systému barevných souřadnic CIE  $L^*a^*b^*$  (cit.<sup>1</sup>) v oblasti vlnových délek (400–700 nm). U pigmentů byla posuzována také jejich sytost  $S$ , která se vypočítá podle:  $S = [(a^*)^2 + (b^*)^2]^{1/2}$ .

Pigmenty obsahující praseodym a terbium jsou tmavě hnědé. Pigmenty  $\text{Nd}_2\text{Zr}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_7$  poskytují šedý až šedo-modrý odstín. Pigmenty s erbiem jsou růžové až oranžové, ostatní pigmenty jsou si barevně podobné, tj. žluté až žlutošedé. Bylo zjištěno, že pigmenty s vanadem jsou při stejných koncentracích dopantů barevně zajímavější než tytéž pigmenty obsahující chrom.

*Tato práce vznikla za podpory grantu č. 104/05/2081, Grantová agentura ČR.*

#### LITERATURA

1. Šulcová P.: *Vlastnosti anorganických pigmentů a metody jejich hodnocení*. Skriptum, Univerzita Pardubice, Pardubice 2000.