

SPEKTROSKOPICKÁ SPOLEČNOST JANA MARKA MARCI



Agilent Technologies

Authorized Distributor



Generálními sponzory Spektroskopické společnosti Jana Marka Marci jsou firma ThermoFisher Scientific s.r.o. spolu s partnery PragoLab s.r.o. a Nicolet CZ s.r.o. a firma Agilent Technologies Inc. zastoupená autorizovaným distributorem HPST, s.r.o.

**BULLETIN
SPEKTROSKOPICKÉ SPOLEČNOSTI
JANA MARKA MARCI**

170

únor 2016

<http://www.spektroskopie.cz>
e-mail sekretariátu: immss@spektroskopie.cz
telefonní číslo sekretariátu: 722 554 326

P.F. 2016

Redakční rada Bulletinu přeje všem členům Spektroskopické společnosti Jana Marka Marci do nového roku hodně štěstí, zdraví a úspěchů v práci i v osobním životě. Předem děkujeme za Vaše příspěvky a upozornění na zajímavé akce u nás i v zahraničí.

99. schůze hlavního výboru Společnosti

Dne 10. prosince 2015 se konala 99. schůze hlavního výboru naší Společnosti, zvoleného na období 2016 až 2020. Volby proběhly korespondenčně elektronickou formou a hlasovací listy byly zpracovány volební komisí ve složení prof. Matějka (předseda), doc. Čáslavský (místopředseda), prof. Komárek a dr. Sysalová. Tato komise byla zvolena

předsednictvem hlavního výboru. Oznámení o konání voleb s kandidátní listinou (pro odsouhlasení a doplnění kandidátů) bylo rozesláno členům SSJMM dne 16. 11. 2015. Ve volbách do HV, jež se uskutečnily v období od 23. 11. 2015 do 4. 12. 2015, získalo potřebnou nadpoloviční většinu hlasů všech 28 kandidátů. Volební komise deklarovala platnost výsledků voleb a tyto byly rozeslány členům Společnosti. Nově zvolení členové HV zvolili elektronickou anonymní volbou 5 členů nového předsednictva. Všichni kandidáti obdrželi nadpoloviční počet hlasů a splnili tak podmínku pro zvolení. Čtyři další členové PHV byli zvoleni odbornými sekcemi do funkcí předsedů sekcí a stali se tak (dle Stanov) členy PHV. Na 505. schůzi (nově zvoleného) PHV (10. prosince 2015) se uskutečnily volby do funkcí předsedy, dvou místopředsedů, tajemníka a hospodáře Společnosti. Složení nového

HV a PHV je uvedeno na internetových stránkách Společnosti.

Na schůzi HV byly zveřejněny a schváleny výsledky hospodaření za 1. až 3. čtvrtletí, plán odborných akcí na rok 2016 (viz www stránky Společnosti). Poté následovala prezentace příspěvků účastníků Soutěže mladých spektroskopiků a vyhlášení výsledků.

Seminář RADIOANALYTICKÉ METODY IAA 15 Udělení medaile Vladimíra Majera Ing. Miloslavu Vobeckému, CSc.

Jiří Mizera

Seminář IAA 15 pořádala odborná skupina instrumentálních radioanalytických metod SSJMM spolu s odbornou skupinou jaderné chemie České společnosti chemické a katedrou jaderných reaktorů Fakulty jaderné a fyzikálně inženýrské ČVUT v Praze dne 30. června 2015 v posluchárně katedry v areálu Matematicko-fyzikální fakulty UK v Praze 8 – Troji, V Holešovičkách 2.

Semináře se zúčastnilo 39 účastníků z následujících pracovišť a firem: Ústav jaderné fyziky AVČR, v.v.i., Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská ČVUT v Praze, Státní ústav radiační ochrany, v.v.i. Praha a Ostrava, Ústav analytické chemie AVČR, v.v.i., Centrum výzkumu Řež, s.r.o., Ústav teoretické a experimentální fyziky ČVUT v Praze, Canberra-Packard, s.r.o., Výzkumný ústav vodohospodářský TGM, v.v.i., INIS, ČEZ, a.s., Fakulta elektrotechnická ČVUT v Praze, a Istanbul Technical University. V rámci semináře bylo předneseno celkem 13 příspěvků, které budou publikovány ve sborníku semináře v první polovině příštího roku. Poděkování patří katedře jaderných reaktorů FJFI ČVUT v Praze za poskytnutí přednáškové místnosti a audiovizuálního vybavení a firmě Canberra-Packard, s.r.o. za finanční zajištění občerstvení účastníků semináře.

V rámci semináře IAA 15 byla slavnostně předána medaile Vladimíra Majera Ing. Miloslavu Vobeckému, CSc., dlouholetému zasloužilému členu, bývalému členu hlavního výboru a místopředsedovi SSJMM. Medaile byla M. Vobeckému udělena za jeho vědecké výsledky v oboru instrumentálních radioanalytických metod a zásluhy o rozvoj tohoto oboru v České republice i bývalém Československu. Medaile Vladimíra Majera je udělována odbornou skupinou jaderné chemie České společnosti chemické osobám, které se významně zasloužily o rozvoj

jaderné chemie nebo rozhodným způsobem přispěly k rozvoji některé její oblasti. První medaile Vladimíra Majera byla udělena v roce 2014 in memoriam prof. Ing. Petru Benešovi, DrSc. (viz bulletin SSJMM, listopad 2014). V roce 2015 byly uděleny dvě medaile; kromě kolegy Vobeckého jí byl oceněn doc. RNDr. Adolf Zeman, CSc., za zásluhy o rozvoj jaderné chemie a aktivní účast na zavádění nového studijního oboru jaderná chemie na FJFI ČVUT v Praze (viz Chem. Listy 109 (2015) 809-811).



Ing. Miloslav Vobecký, CSc. se narodil 20. 10. 1929. Vystudoval Státní průmyslovou školu chemickou a poté VTAAZ v Brně, obor chemická technologie výbušnin. Krátce působil v Synthesii Semtín a Chemku Strážské. Dlouholetou odbornou kariéru radiochemika zahájil v r. 1956 v oddělení jaderné spektroskopie (OJS) právě založeného Ústavu jaderné fyziky Vládního výboru pro výzkum a mírové využití jaderné energie (ÚJF, později převzat ČSAV). Po přestěhování laboratoří OJS z Hostivaře do nově vybudovaného areálu v Řeži a po absolvování aspirantury na Leningradské státní universitě vybudoval v OJS vyspělé radiochemické pracoviště - chemickou skupinu OJS, kterou vedl až do konce r. 1971.

V OJS M. Vobecký významně přispěl k rozvoji spektroskopie záření beta, konverzních elektronů a záření gama. Vypracoval původní metody přípravy tenkých filmů jako podložek radioaktivních zdrojů, vhodných i jako vstupní okénka Geiger-Müllerových počítačů. Jako jeden z prvních v tehdejší Československu se zabýval radiochemickými postupy separace radionuklidů z terčů ozařovaných v jaderném reaktoru a cyklotronu v ÚJF a synchrotronu ve Spojeném ústavu jaderných výzkumů v Dubně, SSSR. Jednalo se především o separace neutrondeficitních izotopů vzácných zemin, vznikajících při ozařování Ta a Ce protony o energii 660 MeV pro studium struktury deformovaných jader. M. Vobecký zavedl

radiochemickou separaci prvků vzácných zemin bez přídavku nosiče chromatografií na iontoměničích. V té době byl tento postup používán jen v několika málo laboratořích na světě, např. G.T. Seaborgem v Berkeley.

Od druhé poloviny 60. let se M. Vobecký začal věnovat vývoji radioanalytických metod, zejména neutronové aktivační analýzy (NAA) a nedestrukční metody stanovení stupně vyhoření jaderného paliva. Obě metody využívaly nové metody vysokorozlišovací spektroskopie záření gama s polovodičovými Ge(Li) detektory, při jejichž vývoji a výrobě se Ústav jaderného výzkumu ČSAV (v r. 1959 byl ÚJF přejmenován) v té době zařadil v celosvětovém měřítku mezi průkopnická pracoviště, a též zásluhou M. Vobeckého vybudoval špičkovou gama-spektroskopickou laboratoř. Ve spolupráci s radioanalytickou laboratoří Ústavu nerostných surovin v Kutné Hoře se M. Vobecký podílel na vypracování přehledu možností nedestrukční, tzv. instrumentální NAA (INAA) pro stanovení prvků v nerostných materiálech – horninách a minerálech, a vyvinul mj. nedestrukční metodu stanovení uranu měřením zpožděných neutronů. V r. 1969 byla jeho kolektivu svěřena analýza vzorků hornin z amerických lunárních expedic Apollo 11 a 12. Ve vzorcích minerálů a skel separovaných z měsíční horniny se podařilo, přes jejich velmi malá, někdy jen mikrogramová množství, stanovit metodou INAA až 30 prvků. O výsledcích analýz lunárních vzorků připravil M. Vobecký souborný referát pro 2nd Lunar Scientific Conference v Houstonu v lednu 1971. Z politických důvodů se však účast M. Vobeckého na konferenci neuskutečnila. Politická represe M. Vobeckého pokračovala. Nebylo mu dovoleno pracovat na analýze vzorků z dalších amerických ani sovětských lunárních expedic, a koncem r. 1971 byl donucen jím vybudované pracoviště v Ústavu jaderného výzkumu ČSAV opustit.

V dalších letech pracoval M. Vobecký v Geologickém ústavu a Ústavu nukleární biologie a radiochemie ČSAV, jehož část byla později administrativně převedena do Ústavu analytické chemie AV ČR, v.v.i. Na těchto pracovištích pokračoval v rozvoji metody INAA. Věnoval se jak metodickému vývoji (příprava standardů, studium jaderných interferencí ze štěpení U a Th, koincidenční měření záření gama, vývoj BGO detektorů záření gama), tak důležitým aplikacím (stanovení stop prvků, zejména Se, I a Br, v biologických materiálech, INAA hlubokomořských sedimentů, arzenidu galia, aj.). Zabýval se možnostmi využití měření promptního záření gama emitovaného při ozařování látek neutrony (metoda

PGNAA) a metodou štěpných trosk. Vypracoval řadu nedestrukčních radioanalytických postupů pro průmyslové využití (stanovení S a C v uhlí, Ni a Cr v rudách radiačním zachytem neutronů, stanovení Si a C v uhlí nepružným rozptylem neutronů, aj.). Od r. 2002 působí též v Ústavu technické a experimentální fyziky ČVUT v Praze.

Zásluhy M. Vobeckého o rozvoj radioanalytických metod u nás spočívají nejen ve výsledcích jeho odborné činnosti, ale v nemenší míře i v jeho organizačním talentu a nadšení. V rámci svých organizačních aktivit ve Spektroskopické společnosti Jana Marka Marci založil v r. 1971 a do roku 2011 vedl odbornou skupinu instrumentálních radioanalytických metod. Byl dlouholetým členem hlavního výboru SSJMM a v letech 1993-1999 jejím místopředsedou. V letech 1972-1992 pořádal každoročně konferenci o instrumentální aktivační analýze (IAA), na níž se setkávali domácí odborníci i pozvaní zahraniční hosté z oboru NAA a dalších radioanalytických metod. Tato setkání byla pro rozvoj oboru a navazování kontaktů mezi odborníky v uvedených metodách neocenitelná a dodnes nezapomenutelná jak po odborné, tak po společenské stránce. Tradice konferencí IAA byla obnovena M. Vobeckým seminářem IAA - Radioanalytické metody, který je organizován každoročně od roku 2003. M. Vobecký se podílel na organizaci řady mezinárodních akcí, zejména Spektroskopických a Radiochemických (RadChem) konferencí organizovaných za účasti SSJMM, konference Nuclear Methods in the Life Sciences, a řady odborných seminářů pořádaných SSJMM, na nichž také přispíval kromě odborných sdělení i referáty o velikánech naší a světové vědy. Vynikající vědecké úspěchy Ing. M. Vobeckého, CSc. v oboru instrumentálních radioanalytických metod a jeho zásluhy o domácí rozvoj tohoto oboru, i jeho další odbornou a organizační činnost ocenila SSJMM v r. 1980 udělením medaile Jana Marka Marci z Kronlandu.

Kurz Atomové Absorpční Spektrometrie

Jiřina Sysalová

Ve dnech 23.-26.11.2015 se konal v konferenčním centru VŠCHT Praha, kolej Sázava, Praha 4-Kunratice Kurz atomové absorpční spektrometrie, označený jako základní. Přítomno bylo 46 účastníků, z toho 7 ze Slovenska. Všichni obdrželi nové učební texty, sestavené samotnými lektory kurzu, s řadou novinek v AAS. Edičních a technických prací na skriptech se ujal prof. Vítězslav Otruba, CSc. (MU

Brno). Tato skripta navíc pomáhají zaplnit mezeru ve vydávání české odborné literatury a v chemických laboratořích mohou být cennou pomůckou jak při sepisování odborných textů, tak při osvojování terminologie a zaškolování pracovníků. Kvalitní lektorský tým se skládal z předních našich specialistů v AAS, kteří mají letitou praxi v oboru, někteří učí na vysokých školách a všichni se věnují vědecké činnosti, takže nebyl problém odpovídat na různé dotazy účastníků, které se během přednášek vyskytovaly. Diskuse probíhaly i neformálně během přestávek. Účastníci obdrželi předem program kurzu a na závěr ve čtvrtek osvědčení o absolvování kurzu. Pro zájemce bylo zajištěno ubytování v koleji Volha. V rámci přednášek byly probrány základní principy AAS, plamenová technika, elektrotermické atomizátory, otázky generování a atomizace těkavých sloučenin a zpracování výsledků chemické kvantifikace. Mimo rámec skript bylo zařazeno i několik odborných přednášek, které se týkaly řešení nějakého zajímavého problému. Poděkování patří i 9 firmám, které kurz AAS podpořily. Osm z nich bylo na kurzu přítomno, účastníci se tak mohli seznámit s řadou novinek jak prostřednictvím propagačních materiálů a kontaktováním zástupců, tak z jejich přednášek, které byly součástí odborného programu kurzu. Jedná se o tyto firmy: Amedis, s.r.o., Analytika, s.r.o., HPST, s.r.o., Chromspec, s.r.o., Labicom, s.r.o., PE Systems, s.r.o., Pragolab, s.r.o., RMI, s.r.o., Shimadzu Handels GmbH.

Organizace kurzu proběhla bez komplikací, odborný program byl dodržen. Účastníci kurzu vysoce hodnotili fakt, že obdrželi učební texty při registraci, a vysokou úroveň přednášek. K úrovni kurzu přispěla, kromě kvality přednášejících, také moderní technická vybavenost Konferenčního centra, celkově přátelské a komorní prostředí a ochotný personál.

Zvláště potěšující je, že ačkoli v posledních letech je na trhu řada konkurenčních technik, metoda AAS je stále v laboratořích přítomna a má dostatek svých zájemců, jak ukázal tento kurz.

Soutěž o nejlepší práci mladých autorů v oboru spektroskopie, ročník 2015

Tomáš Matoušek

Spektroskopická společnost vyhlašuje každoročně soutěž o nejlepší práce v oboru spektroskopie. Práce přihlášené do soutěže jsou nejprve posouzeny odborníky z daného oboru, a poté prezentovány před Hlavním výborem společnosti. Po loňské neúrodě, kdy kategorie publikovaných prací vůbec nebyla

vyhlášena, jsme byli potěšeni velkým počtem přihlášek - osm diplomových prací v kategorii A a sedm publikovaných prací a jejich souborů v kategorii B. Protože v obou kategoriích převládaly práce z oboru molekulové spektroskopie, měli jsme letos nadmíru povolaného čestného předsedu poroty, pana profesora **Karla Volku**.

Jako první představili své práce a byli podroběni zvědavým dotazům pana profesora Volky zkušenější spektroskopici. Ze šesti přednesených prezentací se Hlavní výbor rozhodl ocenit první cenou práce **Mgr. Jiřího Kesslera** z Ústavu organické chemie a biochemie AVČR, předpovídající spektra Ramanovy optické aktivity proteinů na základě kvantově chemických výpočtů. Druhou cenu si odnesl soubor publikací věnovaný také pokročilým výpočtům, nazvaný „Vznik a propagace relativistických efektů v NMR spektroskopii“ **Mgr. Jana Víchy, Ph.D.** z Centra polymerních systémů Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně. Třetí cena připadla **Ing. Marcelle Dendisové, Ph.D.** z Ústavu fyzikální chemie Vysoké školy chemicko-technologické v Praze, studující sorpční efekty na Au, Ag a Cu povrchích s využitím in-situ EC-SERS. Ve velké konkurenci tak už ceny nezbyly na další velmi dobré příspěvky **Mgr. Františka Karlického, Ph.D.** (Regionální centrum pokročilých technologií a materiálů a Katedra fyzikální chemie, Přírodovědecká fakulta, Univerzita Palackého), **Ing. Pavla Urbánka, Ph.D.** (Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Centrum polymerních systémů) a **Lukáše Krásného, Ph.D.** (Mikrobiologický ústav AV ČR).

Poté bylo představeno pět vynikajících diplomových prací kategorie A. Po nerozhodném výsledku hlasování byly uděleny dvě první ceny: **Mgr. Peteru Urbanovskému** za práci „MRI kontrastné látky pre angiografické aplikácie“, vypracovanou na Katedře anorganické chemie Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy, a **MUDr. Mgr. Adamu Tesařovi** za práci „Ramanova spektroskopie jako nástroj k diagnostice Alzheimerovy choroby“ pocházející z Oddělení fyziky biomolekul Fyzikálního ústavu Matematicko-fyzikální fakulty Univerzity Karlovy. Třetí cenu pak získala **Mgr. Veronika Sutrová** z Katedry fyzikální a makromolekulární chemie Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy s prací „Optimization of new active surfaces based on plasmonic nanoparticle assemblies for SERS, SERRS and surface-modified luminescence“. Velmi pěkné diplomové práce ukázaly i další soutěžící, **Ing. Marie Švecová** (Ústav analytické chemie VŠCHT Praha) a **Mgr. Eva Háková** (Ústav organické chemie a biochemie AV ČR).

Už v průběhu schůze předcházející soutěži se Hlavní výbor spektroskopické společnosti rozhodl, že vzhledem k příznivým výsledkům hospodaření společnosti se už letos změní forma odměn, což bylo plánováno původně až pro příští ročník soutěže. Cestovní granty pro kategorii B tedy byly vyplaceny formou finanční odměny.

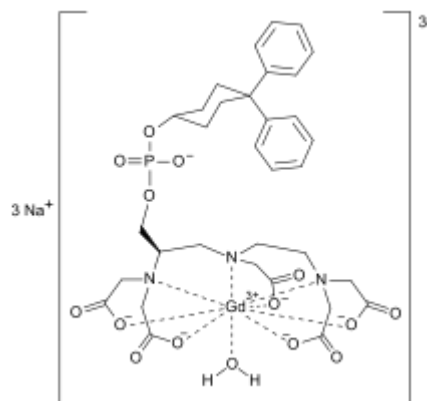
Souhrny oceněných prací přinášíme níže.

MRI kontrastné látky pre angiografické aplikácie

Peter Urbanovský, 1. cena v kategorii diplomových prací

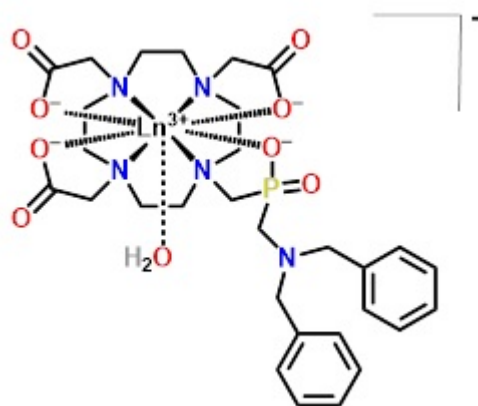
Nukleární magnetická tomografie (MRI) je v současnosti velmi rozšířenou neinvazivní diagnostickou metodou využívající silné magnetické pole. Pro lepší vizualizaci detailů se aplikuje pacientovi tzv. kontrastná látka, založená převážně na komplexech Gd^{3+} . Aplikovaná kontrastná látka ovlivňuje rychlost relaxace protonů molekul vody. Účinnost kontrastní látky se nazývá relaxivita r_1 a je definovaná jako rychlost pozdĺžnej relaxácie nukleárního spinu 1H_2O vztáhnutý na koncentracii $[Gd(L)(H_2O)]$. Tieto komplexy musia byť termodynamicky stabilné a kineticky inertné, pretože voľný Gd^{3+} je veľmi toxický ($LD_{50}(Gd^{3+}, \text{myš, i.v.}) = 0,35 \text{ mmol/kg}$ [1]). Najčastejšie sa používajú komplexy s oktaedrátnymi ligandmi, v ktorých je koordinačné miesto 9 doplnené jednou molekulou vody.

Jedným z typov vyšetrenia je angiografia, pri ktorej je výstupom snímok obehovej sústavy pacienta. U tohto vyšetrenia je nutné zabezpečiť, aby sa kontrastná látka zdržiavala v krvnom riečisku po dostatočne dlhú dobu a zároveň, aby jej polčas vylučovania z tela nebol príliš dlhý [2]. Bežné (nízkomolekulárne) kontrastné látky majú polčasy vylučovania z tela rádovo jednotky až desiatky minút vďaka rýchlej renálnej filtrácii. Doba zotrvania kontrastnej látky v krvnom riečisku ide predĺžiť nekovalentným naviazaním kontrastnej látky na makromolekulu – v takejto podobe ostáva kontrastná látka v plazme a neodchádza obličkami z tela. Výhodou tohto prístupu je tiež navýšenie účinnosti kontrastnej látky vďaka pomalej rotácii molekuly (podľa štandardnej teórie relaxácie je relaxivita vyššia pri pomalej rotácii). Ako vhodná makromolekula sa javí najzastúpenejšia bielkovina v ľudskom tele, sérový albumín (HSA). Na tomto princípe funguje v súčasnej dobe kontrastná látka Ablavar® (Obr. 1), ktorá však koluje v krvnom riečisku až príliš dlho (polčasom sú hodiny) a toxické Gd^{3+} sa z nej môže uvoľňovať. Pendantná 4,4-bis(fenyl)cyklohexylová skupina sa viaže do hydrofóbnej dutiny HSA.



Obr. 1: Kontrastná látka Ablavar®, ktorej hydrofóbná pendantná skupina silno interaguje s HSA

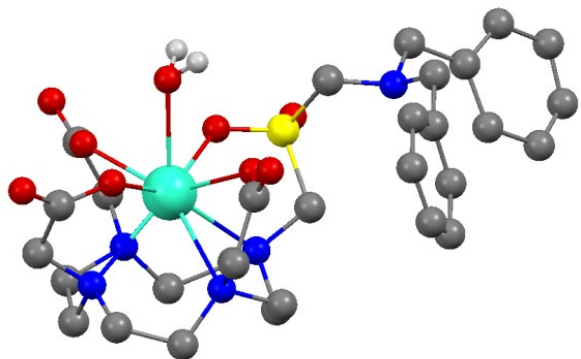
Predložená diplomová práca zhrňa poznatky o kontrastnej látke založenej na ligande **L1** s *P*-[bis(benzyl)amino]methylovou pendantnou skupinou, vid' Obr. 2. Látka **L1** bola navrhnutá pre vytvorenie efektívnej hydrofóbnej a reverzibilnej interakcie s HSA. Vďaka protonizovateľnej bis(benzyl)amínovej skupine by mala byť interakcia s HSA pH-senzitívna. Toto je nová vlastnosť kontrastnej látky (v minulosti študované kontrastné látky pre angiografiu cieľili len na zvýšenie pevnosti interakcie $[Gd(L)(H_2O)]-HSA$ [3]). Po protonizácii $[Gd(L1)(H_2O)]^-$ pri $pH < 5$ by sa mal suprakomplex $[Gd(HL1)(H_2O)]-HSA$ rozpadat' vďaka repulzii kladne nabitých postrannej skupiny kontrastnej látky s kladne nabitým okolím väzobného miesta v HSA a $[Gd(HL1)(H_2O)]$ komplex sa rýchlejšie eliminuje z organizmu.



Obr. 2: Ln^{3+} komplex ligandu **L1** $[Ln(L1)(H_2O)]^-$

Charakterizácia ligandu **L1** a medziproduktov jeho syntézy bola uskutočnená základnými metódami, akými sú multinukleárna magnetická rezonancia, hmotnostná spektrometria, elementárna analýza a röntgenoštruktúrna analýza monokryštálov. Hodnoty pK_A pripraveného ligandu boli zistené metódami pH titrácie pomocou 1H - a ^{31}P -NMR a potenciometricky.

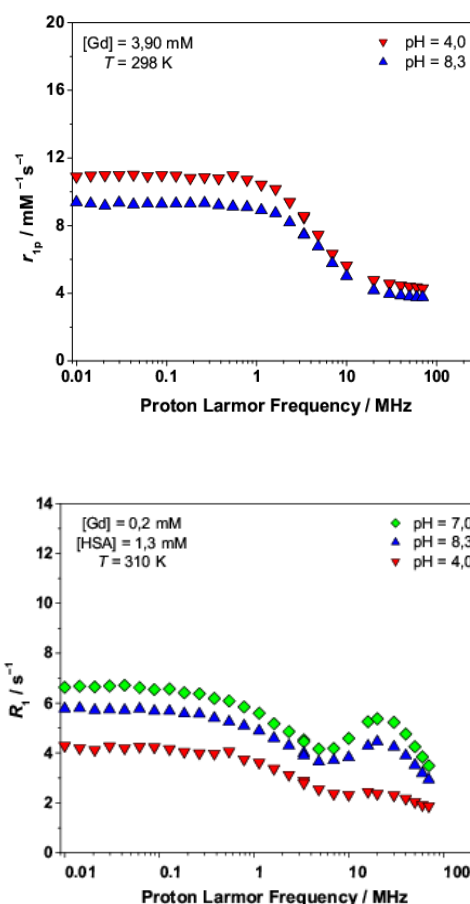
Stabilita komplexov pripraveného ligandu **L1** s biogénnymi kationmi kovov (Cu^{2+} a Zn^{2+}) a s Gd^{3+} bola stanovená potenciometricky (hodnoty $\log K_{\text{ML}}$). Štruktúra pripravených komplexov Ln^{3+} ligandu **L1** bola stanovená röntgenoštruktúrnou analýzou (celkovo bolo stanovených 10 štruktúr komplexov a voľného ligandu).



Obr. 3: Štruktúra kontrastnej látky $[\text{Gd}(\mathbf{L1})(\text{H}_2\text{O})]^-$ získaná röntgenoštruktúrnou analýzou monokryštálu

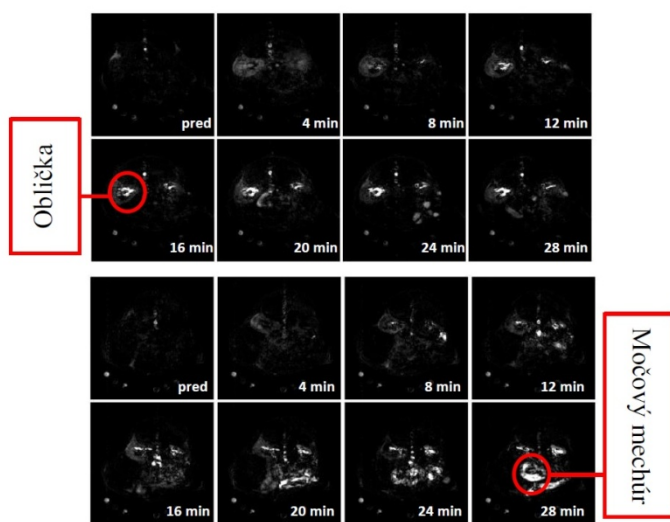
Pre zistenie počtu koordinovaných vôd k centrálnemu atómu u Gd^{3+} -komplexov boli využité komplexy Dy^{3+} , Eu^{3+} a Tb^{3+} . Zmena chemických posunov ^{17}O -NMR Dy^{3+} komplexov na ich koncentrácii, luminiscenčné merania Eu^{3+} a Tb^{3+} komplexov a vysokorozlíšené UV-VIS meranie ($^1\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_0$) Eu^{3+} komplexov potvrdili čiastočnú zmenu koordinačného čísla centrálného atómu z 9 na 8 po deprotonizácii pendantnej aminoskupiny už medzi Gd^{3+} a Tb^{3+} komplexmi (labilizácia H_2O). Relaxivita kontrastnej látky $[\text{Gd}(\mathbf{L1})(\text{H}_2\text{O})]^-$ je pH-závislá (Obr. 4). Protonizovaná forma $[\text{Gd}(\mathbf{HL1})(\text{H}_2\text{O})]$ má mierne vyššiu relaxivitu. V súlade s predpokladom v prítomnosti HSA vykazuje vyššiu relaxivitu komplex $[\text{Gd}(\mathbf{L1})(\text{H}_2\text{O})]^-$ s deprotonizovanou pendantnou aminoskupinou (Obr. 4). Relaxačné parametre (zistené súčasným fitovaním ^1H -NMRD profilov (protónová nukleárna magnetická rezonančná disperzia, závislosť r_1 na veľkosti indukcie magnetického poľa B , resp. rezonančnej frekvencie protónu ν_{H}) a teplotne závislých ^{17}O -NMR) Gd^{3+} -komplexu látky **L1** ukázali, že látka $[\text{Gd}(\mathbf{L1})(\text{H}_2\text{O})]^-$ s deprotonizovanou pendantnou aminoskupinou má zatiaľ najrýchlejšiu pozorovanú rýchlosť výmeny koordinovanej molekuly H_2O ($\tau_{\text{M}} = 6,0 \pm 0,2$ ns) pre Gd^{3+} -komplexy podobných ligandov. Po pridaní HSA k roztoku $[\text{Gd}(\mathbf{L1})(\text{H}_2\text{O})]^-$ sa relaxivita niekoľkonásobne zvýši. Profily ^1H -NMRD pri rôznych hodnotách pH (odpovedajúce časticiam s $-\text{NBn}_2 / -\text{HN}^+\text{Bn}_2$ v pendante) potvrdzujú predpokladaný rozpad suprakomplexu $[\text{Gd}(\mathbf{L1})(\text{H}_2\text{O})]^-$ -HSA po protonizácii pendantnej aminoskupiny kontrastnej látky. Tento reverzibilný vznik a rozpad suprakomplexu bol potvrdený i fluorescenčným meraním látok po pridaní farbiva viažuceho sa do špecifického miesta HSA.

Experimenty *in vivo* potvrdili zrýchlenú exkréciu látky z tela so zachovaním zvýšenej relaxivity v krvi.



Obr. 4: pH-závislý ^1H -NMRD profil študovanej kontrastnej látky ($[\text{Gd}(\mathbf{HL1})(\text{H}_2\text{O})]$ pri $\text{pH} < 5$ a $[\text{Gd}(\mathbf{L1})(\text{H}_2\text{O})]^-$ pri $\text{pH} > 8$) bez prítomnosti HSA (hore) a s prítomnosťou HSA (dolu). Pri týchto hodnotách pH je kontrastná látka na pendantnom ramene protonizovaná ($\text{pH} = 4,0$) alebo deprotonizovaná ($\text{pH} = 8,3$). Pri $\text{pH} = 7,0$ je látka prítomná v oboch formách.

Pripravený ligand **L1** jeho komplexy Ln^{3+} potvrdzujú „proof of principle“ – možnú laditeľnosť reverzibilnej hydrofóbnej interakcie MRI kontrastnej látky s HSA pre angiografické vyšetrenie a tým i nepriamo sledovať pH *in vivo* ako napríklad nízke pH v karcinómoch [4]. Na Obr. 5 sú znázornené snímky z *in vivo* experimentu, kde bola porovnaná kontrastná látka Ablavar $^{\text{®}}$ s látkou $\text{Na}[\text{Gd}(\mathbf{L1})(\text{H}_2\text{O})]$. Z porovnania je zrejma podobná relaxivita (získaný kontrast) oboch látok, no látka $[\text{Gd}(\mathbf{L1})(\text{H}_2\text{O})]^-$ sa vylučuje z tela myši rýchlejšie.



Obr. 5 Abdominálne MRI snímky myši pred podaním a po 4, 8, ..., 28 min od podania kontrastnej látky Ablavar® (hore) a $\text{Na}[\text{Gd}(\text{L1})(\text{H}_2\text{O})]$ (dole), zvýraznená je vylučovacia sústava myši (obličky, močovody a močový mechúr).

Bibliografia:

- [1] Bousquet, J. C., a iní. Gd-DOTA: characterization of a new paramagnetic complex. *Radiology*. 1988, Zv. 166, 3, s. 693–698.
- [2] Ting, W. W., a iní. Nephrogenic fibrosing dermatopathy with systemic involvement. *Archives of dermatology*. 2003, Zv. 139, 7, s. 903–906.
- [3] Caravan, P. Protein-Targeted Gadolinium-Based Magnetic Resonance Imaging (MRI) Contrast Agents: Design and Mechanism of Action. *Accounts of Chemical Research*. 2009, Zv. 42, 7, s. 851–862.
- [4] Griffiths, J. R. Are cancer cells acidic? *British Journal of Cancer*. 1991, Zv. 64, 3, s. 425–427.

Ramanova spektroskopie jako nástroj k diagnostice Alzheimerovy choroby

Adam Tesař, 1. cena v kategorii diplomových prací

Alzheimerova nemoc (AD) je nejčastější demencí v lidské populaci a představuje tak problém pro stárnoucí populaci. V současnosti dostupná léčba je schopna pouze zpomalit progresi onemocnění, proto je důležité AD diagnostikovat v časném stadiu. Spolehlivá diagnostická metoda pro časnou fázi tohoto onemocnění však stále chybí. Nicméně byly již publikovány články popisující slibné užití vibrační spektroskopie na tomto poli (jak je ukázáno v úvodu diplomové práce), a proto jsme se zaměřili na možnost vývoje nové diagnostické metody pomocí Ramanovy spektroskopie kapkově nanášených povlaků (DCDR) ve vzorcích mozkomíšního moku (MM) a krevního séra (KS). DCDR nám jako

relativně nová technika, založená na interakci molekul se speciálním hydrofobním povrchem, umožnila provádět měření za koncentrací nižších až o dva řády než je tomu obvyklé u standardní Ramanovy spektroskopie, což bylo pro tuto práci nezbytné.

V rámci diplomové práce byl nově vyvinut reprodukovatelný a optimalizovaný postup měření a analýzy vzorků KS pomocí DCDR. Pro vzorky MM nebylo nutné hledat vhodný diagnostický postup, jelikož jej již stanovil Mgr. Jakub Klener ve své diplomové práci „Diagnostika neurodegenerativních chorob pomocí Ramanovy spektroskopie“. Celý postup byl však rozšířen o užití CaF_2 destiček jako substrátu pro DCDR diagnostiku. Možnost užití CaF_2 destiček jako levnějšího a dostupnějšího substrátu pro DCDR užití v klinické praxi byla kriticky porovnána pro vzorky KS a MM vzhledem ke komerčně dostupným substrátům.

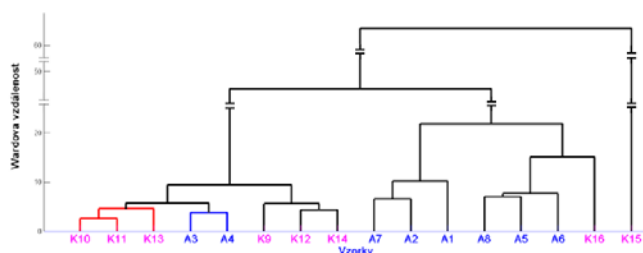
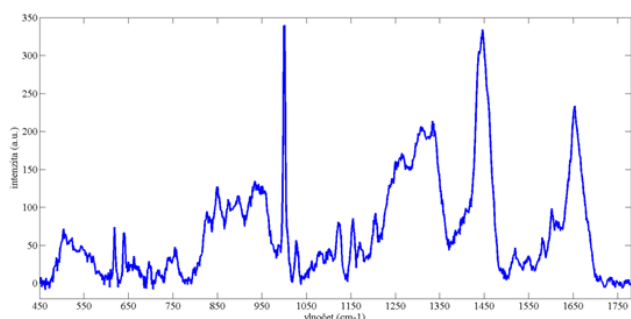
Následně byl v rámci práce analyzován rozsáhlý soubor Ramanových spekter, změřených výše zmíněným postupem, vzorků MM a KS souboru 55 pacientů (s medicínsky přesně definovanou diagnosou) s cílem ověřit dříve publikovanou vysokou senzitivitu spektroskopické diagnostiky AD ze vzorků MM a nalézt novou diagnostickou metodu na vzorcích KS. Soubory spekter byly analyzovány pomocí analýzy hlavních komponent, shlukové analýzy a za užití neuronových sítí. Zatímco malé soubory vzorků MM i KS vykazovaly vysokou senzitivitu, pro celý soubor pacientů senzitivita prudce klesla na zhruba 40 %. Senzitivita i specifita metody na MM byla značně ovlivněna volbou spektrálních intervalů, a největší senzitivity i specifity dosahovaly intervaly obsahující pásy na 980, 1080 a 1249 cm^{-1} , které byly již dříve popsány jako signifikantní pro AD. Výsledky na vzorcích KS byly nejvíce citlivé při analýze aplikované na celé spektrum a spektrálních intervalech (obsahujících pásy 1250, ~1080 a ~956 cm^{-1}) určených na menších souborech vzorků pomocí analýzy hlavních komponent. Výsledky jak v MM, tak KS vykazovaly vysokou specifitu k AD (max. 92 %). Užitím neuronových sítí bylo naopak dosaženo vysoké senzitivity (89 %), ale nízké specifity na vzorcích MM i KS.

Dosažené výsledky jsou zasazeny do širšího medicínského rámce a jsou interpretovány v souladu s patogenetickými mechanismy AD. Práce přitom poukazuje na jasný rozpor s dosud publikovanými studiemi zabírajícími se diagnostikou neurodegenerativních onemocnění pomocí vibrační spektroskopie. Zatímco námi studovaný soubor pacientů byl volen jako „reálně se vyskytující“

v medicínské praxi, většina dosud publikovaných studií pracovala s medicínsky „ideálními“ soubory pacientů. Práce tak ukazuje, že aplikace vibrační spektroskopie v oblasti diagnostiky AD je mnohem obtížnější a vzdálenější medicínské praxi než se doposud zdálo.



Obr. 1 a) 10× zvětšení DCDR vzorku krevního séra s jasně odlišitelným prstýnkem proteinu
b) DCDR vzorek mozkomíšního moku s mnohočetnými krystaly solí



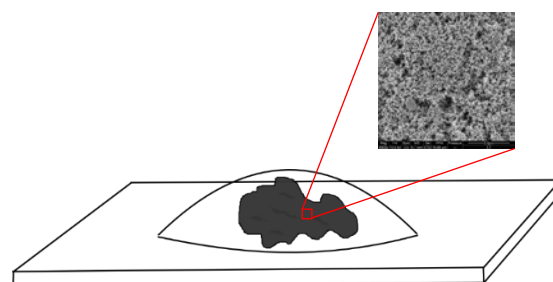
Obr. 2 a) vzorek typického spektra krevního séra po odečtení fluorescenčního pozadí (nahore)
b) vzorek klastrové analýzy MM na souboru 16 pacientů (6 – pacientů s Alzheimerovou demencí (A) a 10 zdravých kontrol (K))

Optimalizace nových aktivních povrchů tvořených soubory plasmonických nanočástic pro studium SERS, SERRS a povrchem modifikované luminescence vybraných molekul

Veronika Sutrová, 3. cena v kategorii diplomových prací

Povrchem zesílený Ramanův rozptyl (Surface-enhanced Raman scattering, SERS) a povrchem zesílená luminescence (Surface-enhanced

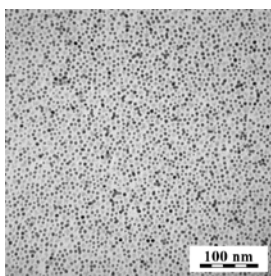
luminescence, SEL) využívají interakce záření (nejčastěji viditelného) se systémy tvořenými nanostrukturami plasmonických kovů (nejčastěji Ag a Au) a molekulami či ionty. Předkládaná práce se soustředila zejména na prokázání klíčového vlivu lokalizace molekul či iontů vzhledem k aktivnímu nanostrukturálnímu povrchu na dosažení a celkovou velikost povrchového zesílení optických procesů, konkrétně SERS, SERRS (Surface-enhanced resonance Raman scattering) a SEL v systémech tvořených nově připravenými 3-dimenzionálními (3D) Ag agregáty s nanohoubovitou vnitřní strukturou a komplexními molekulárními tris (2,2'- bipyridyl) ruthenatými dikationty ($[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, známými jako senzitivátory v solárních článcích).



Obr. 1: Schématické znázornění 3D Ag „nanosponge“ agregátu s včleněným $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ do jeho vnitřní struktury

Prostřednictvím $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ byly 3D Ag agregáty otestovány jako vzorky pro SERS a SERRS a jako aktivní povrchy pro SEL. 3D Ag agregát s vnitřní nanohoubovitou strukturou byl připraven z fraktálních 2D fúzovaných agregátů ($D = 1,87 \pm 0,02$) získaných modifikací hydrosolu Ag nanočástic (NČ) připraveného redukcí AgNO_3 pomocí $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$. Pro SERS měření byl připraven Ag agregát se začleněnými kationty $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ a Cl^- anionty, který byl převrstven tenkou vrstvou vodné fáze. Pro SEL měření byl 3D agregát připraven začleněním pouze Cl^- iontů a následně převrstven 1×10^{-5} M vodným roztokem $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$. Získané hodnoty mezi SERRS (1×10^{-14} M) a SERS (1×10^{-15} M) spektrální detekce $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ určené při excitační vlnové délce 445 a 532 nm odpovídají mezi detekce na úrovni jedné molekuly. Bylo zjištěno, že k dosažení meze detekce na úrovni jedné molekuly přispívá zesílení elektromagnetickým mechanismem v důsledku lokalizace $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ do silných polí („hot spots“), efektivní soustředění „hot spots“ do laserového svazku při Ramanově mikrospektroskopickém měření a molekulární rezonance $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$. Luminescenční měření 3D Ag agregátu převrstveného vodným roztokem 1×10^{-5} M $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ prokázala zesílení intenzity luminescence (konkrétně fosforescence) faktorem 70.

Metodou PLIM (Phosphorescence lifetime imaging microscopy) byly ze vzorku získány tři různé doby života excitovaného stavu $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$. Doba života excitovaného stavu 367 ns odpovídá volnému $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, další dvě, tj. 75 ns a 17 ns, odpovídají lokalizaci kationtů $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ do blízkosti povrchu Ag agregátu, anebo do jeho pórů. Dále bylo v práci prokázáno, že zesílení luminescence (faktorem 7 – 8) lze dosáhnout rovněž 2D-spoluuspořádáním plasmonických NČ a NČ luminoforů vzájemně srovnatelné velikosti, konkrétně Au NČ a polovodičových ZnCdSeS kvantových teček v poměrech 1:1, 1:2 a 2:1.



Obr. 2: Spoluuspořádané hydrofobní Au NČ a ZnCdSeS kvantové tečky v poměru 1:2

Interpretace spekter Ramanovy optické aktivity proteinů.

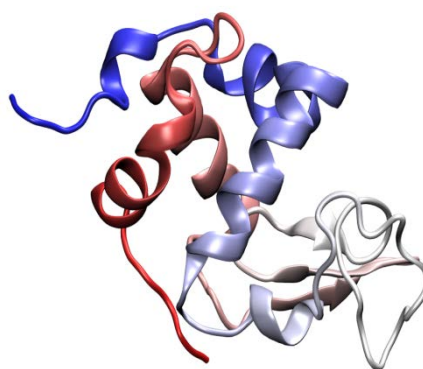
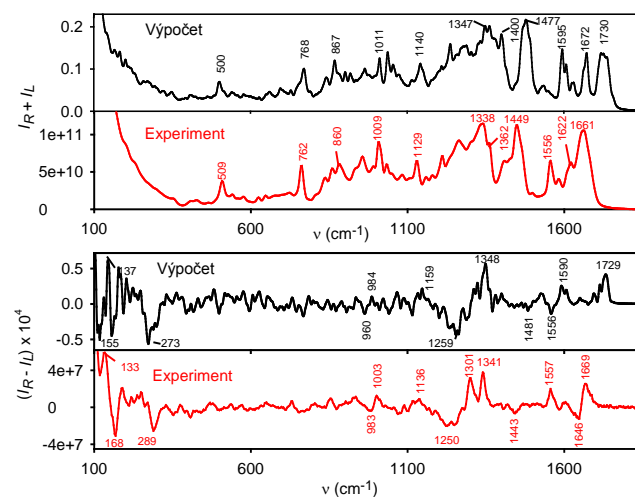
Jiří Kessler, 1. cena v kategorii publikovaných prací

Ramanova optická aktivita (ROA) je nová a dynamicky se rozvíjející metoda poskytující unikátní informace o molekulové struktuře. Její užití ke studiu struktury proteinů je zajímavé například díky možnosti sledovat konformační změny relevantní k biologickým procesům. Nesprávné konformace proteinů jsou také spojeny s celou řadou nemocí, z nichž nejznámější jsou neurodegenerativní choroby doprovázené s tvorbou proteinových agregátů.

Experimentální Ramanova a ROA spektra jsou často součtem tisíců vibračních přechodů, a standardní výpočetní metody k jejich interpretaci a získání strukturální informace nejsou použitelné. Až kombinace molekulárně-dynamických a kvantově-chemických metod nám umožnily porozumět pozorovaným spektrálním rysům a jejich vztahu např. k sekundární struktuře. V minulosti jsme k tomuto účelu vyvinuli metodu výběrů klastrů,¹ snižující počet potřebných geometrií z molekulové dynamiky, či helikální periodické okrajové podmínky,² zrychlující výpočet některých systémů.

V další práci jsme postupy testovali pro simulace infračervených a VCD (vibrační cirkulární dichroismus) spekter fibrilární struktury poly-L-glutamové kyseliny. Výpočty zreprodukovaly experimentální spektra, a bylo možné provést jejich interpretaci včetně potvrzení sekundární struktury fibrily.³

Na základě těchto zkušeností jsme vyvinuli obecný postup umožňující vysoce přesný a uživatelsky nenáročný postup pro simulaci spekter vibrační optické aktivity proteinů. Základem je program, který tyto obří molekuly rozdělí na fragmenty, a znovu „složí“ vlastnosti potřebné pro výpočet spektra. Funkčnost softwaru jsme ověřili na souboru pěti globulárních proteinů: hovězím α -lactalbuminu, lidském a slepičím lyzosomu, concanavalinu A a lidském sérovém albuminu. Pětice tak zahrnuje proteiny různých velikostí i sekundárních struktur.



Obr.1: Příklad vypočtených a experimentálních Ramanových a ROA spekter pro hovězí α -lactalbumin.

Takto vypočtená Ramanova a ROA spektra poskytla vynikající shodu s experimentem (obr. 1), doposud dosažitelnou jen pro malé molekuly. To nám umožnilo např. provést přiřazení dominantních

vibračních módů, zreprodukovat rozdíly mezi proteiny s odlišnou sekundární strukturou (lidský sérový albumin - α -helix vs. concanavalin A - β -skládaný list, atd.) a vysvětlit rozdíly mezi spektry mezilidského a slepičího lysozymu způsobené rozdílným obsahem aromatických aminokyselin.⁴

Tyto výsledky tak ukazují, že vyvinutá metoda umožňuje relativně snadno simulovat Ramanova a ROA spektra proteinů s vysokou přesností, což otevírá cestu k širšímu použití ROA spektroskopie ve strukturní biologii.

Literatura:

- 1) Kessler, J.; Dračínský, M.; Bouř, P. *J. Comput. Chem.* **2013**, 34, 366.
- 2) Kessler, J.; Bouř, P. *J. Comput. Chem.* **2014**, 35, 1552.
- 3) Kessler, J.; Keiderling, T. A.; Bouř, P. *J. Phys. Chem. B* **2014**, 18 (24), 6937.
- 4) Kessler, J.; Kapitán, J.; Bouř, P. *J. Phys. Chem. Letters* **2015**, 6, 3314.

Vznik a propagace relativistických efektů v NMR spektroskopii

Jan Vícha, 2. cena v kategorii publikovaných prací



Relativistické efekty vznikající v důsledku vysokých rychlostí elektronů v extrémně komprimovaných orbitalech prvků s vysokým protonovým číslem ovlivňují mimo jiné také NMR chemický posun sousedních lehkých atomů. Vliv relativistického příspěvku k magnetickému stínění na lehkém atomu (σ_{rel}) může dosáhnout až stovek ppm a posunout tak signály těchto atomů zcela mimo standardní NMR regiony. Je proto důležité detailně porozumět mechanismu přenosu těchto efektů, známému pod zkratkou HALA efekt (Heavy Atom – Light Atom efekt). Naše práce se věnovala studiu tohoto mechanismu převážně z pohledu těžkého atomu.

K podrobnějšímu studiu byla využita modulace σ_{rel} na atomu dusíku v purinovém ligandu vyvolaná změnou vazebných poměrů *trans* substituentu, pozorovaná během optimalizace výpočetní metodiky pro výpočty NMR chemických posunů v komplexech platiny a iridia.¹ Následná analýza odhalila,² že za změny σ_{rel} v řádu několika desítek ppm je zodpovědná modulace množství d-orbitalů těžkého prvku ve vazbě s pozorovaným atomem v důsledku měnícího se *trans* efektu. Kovalentně vázané *trans* substituenty (např. založené na síře) totiž zapojují do vazby větší množství d-orbitalů iridia než jejich polárnější protějšky (např. založené na kyslíku) a snižují tak dostupnost d-orbitalů pro přenos relativistického stínění v *trans* poloze. Na základě analogie se vztahy známými z EPR spektroskopie, které se ukázaly jako platné také pro popis modulace σ_{REL} v diamagnetických komplexech iridia, jsme předpověděli širší aplikovatelnost našich závěrů i na ostatní těžké prvky a následně se zaměřili na hledání jednoduchého a obecně platného vztahu mezi elektronovou strukturou molekuly a jejím relativistickým stíněním. Podařilo se jej nalézt ve formě tzv. delokalizačního indexu (DI) z Atoms In Molecules analýzy, kterým lze kvantitativně vyjádřit kovalenci dané vazby (míru sdílení elektronů), a který po vynásobení elektronegativitou studovaného lehkého atomu velmi dobře koreluje s velikostí σ_{rel} .³ Zavedením elektronegativity se potlačí vliv různých atomů ligandu, např. dusíku a uhlíku, a lze tak porovnávat molekuly i se strukturně velmi odlišnými ligandy.

Pomocí kovalence vazby se tak podařilo najít obecný prostředek zastřešující všechny faktory ovlivňující přenos σ_{REL} . Platí, že čím je vazba se sledovaným lehkým atomem kovalentnější, tím vyšší bude σ_{REL} . Tohoto zjištění lze využít pro kvalitativní určení σ_{REL} na základě jednoduché vazebné analýzy, kdy není třeba náročných relativistických výpočtů, nebo naopak ke stanovení míry kovalence vazeb, jsou-li známy σ_{REL} atomů které je tvoří. Toto může najít uplatnění např. u hydridů těžkých kovů, jejichž ¹H NMR chemický posun je z velké části tvořen právě relativistickými příspěvky.

Literatura:

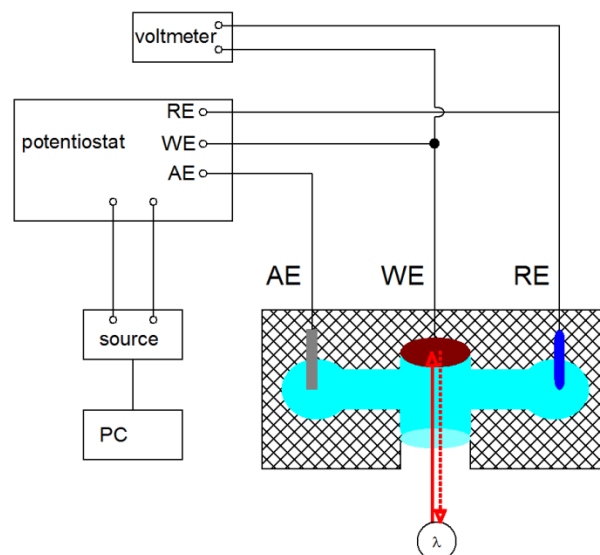
- 1) Vícha, J.; Patzschke, M.; Marek, R. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, 15 (20), 7740–7754
- 2) Vícha, J.; Straka, M.; Munzarová, M. L.; Marek, R. *J. Chem. Theory Comput.* **2014**, 10 (4), 1489–1499
- 3) Vícha, J.; Foroutan-Nejad, C.; Pawlak, T.; Munzarová, M. L.; Straka, M.; Marek, R. *J. Chem. Theory Comput.* **2015**, 11 (4), 1509–1517

Studium sorpčních efektů na Au, Ag a Cu površích s využitím *in-situ* EC-SERS

Marcela Dendisová, 3. cena v kategorii publikovaných prací

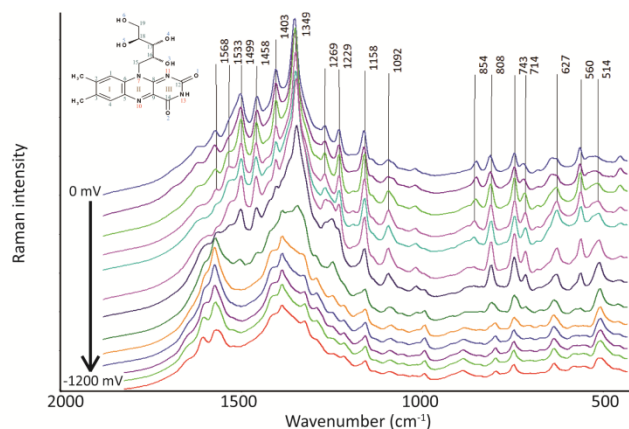
Spektroskopie povrchem zesíleného Ramanova rozptylu se od svého objevení¹ (Fleischmann) využívá v řadě oborů. SERS spektroskopie je vhodná metoda pro studium nejen nízkomolekulárních látek o nízkých koncentracích. Pokud jsou tyto látky adsorbovány na speciálních substrátech, dojde k zesílení Ramanova signálu řádově $10^4 - 10^9$ krát. Aby došlo k tomuto zesílení, musí být substráty připraveny z plasmonických kovů a být zdrsňeny na nano až mikro úrovni. Mezi vhodné zesilující substráty patří např. zdrsňené elektrody, koloidní systémy, nanočástice. K povrchovému zesílení² přispívají dva hlavní mechanismy. Majoritním mechanismem je elektromagnetický mechanismus, který je dán povrchovou plasmonovou rezonancí daného kovu, a minoritním mechanismem je chemický mechanismus, který je dán vznikem tzv. povrchového komplexu mezi adsorbovanou molekulou a atomy kovu na povrchu substrátu.

Zesílení závisí na mnoha faktorech, především na druhu kovu a jeho morfologii, na vlastnostech rozpouštědla v případě koloidních systémů, na teplotě substrátu³, na aplikovaném potenciálu, na použité excitační vlnové délce nebo na afinitě molekuly vůči danému povrchu. SERS spektroskopie je metoda vhodná pro studium procesů odehrávajících se v blízkosti povrchu. V této práci byly studovány adsorpční procesy při změně potenciálu na zlatých, stříbrných a měděných površích v *in-situ* uspořádání. Au, Ag a Cu substráty byly připravovány elektrochemickým pokovováním platinového terčíku (průměr 10 mm, tloušťka 2 mm) z komplexní lázně obsahující ion daného kovu v dvouelektrodeovém uspořádání. Ke studiu těchto procesů byla využívána speciální spektroelektrochemická cela² uvedená na Obr. 1. Cela je navržena pro připojení k Ramanově sondě Ramanova spektrometru Dimension P2, excitujícího záření 785 nm. Elektrolyt obsahoval studovanou látku o koncentraci 10^{-5} mol.l⁻¹. Na pracovní elektrodu byl vkládán potenciál od 0 do -1200 mV a zpět s krokem 100 mV. Při každém stabilizovaném potenciálu bylo změřeno spektrum. Ze spekter lze odhadnout orientaci molekuly vůči povrchu, protože nejvíce zesíleny jsou vibrační módy kolmé k povrchu. Experimentální data byla navíc doplněna o DFT výpočty spekter molekul v přítomnosti kovového klastru.

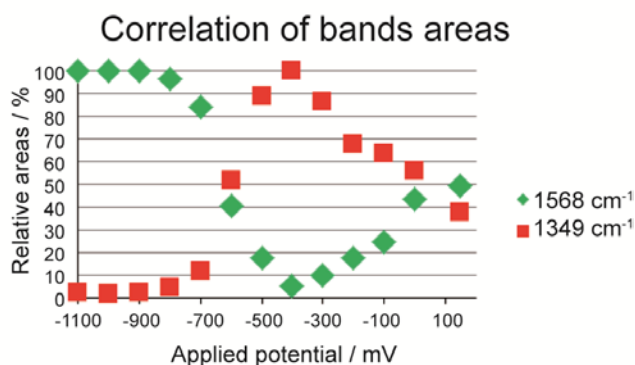


Obr. 1 Schéma spektroelektrochemického zapojení

První část studie byla zaměřena na re-orientaci riboflavinu v závislosti na aplikovaném potenciálu a použitém kovu⁴ (Obr. 2). Riboflavin obsahuje několik heteroatomů a existuje tak více možností, jak se může sorbovat na povrch. Bylo zjištěno, že způsob adsorpce výrazně závisí na aplikovaném potenciálu a klíčovou roli zde hraje druh kovu. Nejreaktivnějším kovem v celém potenciálovém okně byla měď. Byla pozorována změna způsobu adsorpce *in-situ*, jak je vidět na Obr. 3, kde jsou vyneseny plochy pásu charakteristického pro adsorpci přes heterocykly a přes aromatický kruh.

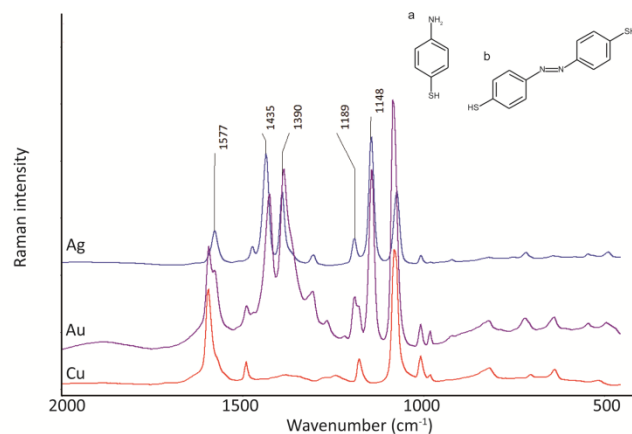


Obr. 2 Struktura riboflavinu a *in-situ* SERS spektra riboflavinu adsorbovaného na měděném povrchu při změně potenciálu od 0 do -1200 mV



Obr. 3 Plochy pásů charakteristických pro adsorpci přes heterocykly (1349 cm^{-1}) a přes aromatický kruh (1568 cm^{-1}) v závislosti na změně potenciálu

Pomocí elektrochemické SERS spektroskopie byla studována fotokatalytická reakce 4-aminobenzothioliu na 4,4'-dimerkaptoazobenzen na Au, Ag a Cu povrchu⁵. Z literatury vyplývá, že tato reakce je možná na Au a Ag površích a že závisí na excitační vlnové délce. Během experimentů bylo zjištěno, že tato reakce probíhá na Au a Ag površích a je ovlivněna také aplikovaným potenciálem. Při potenciálu okolo -600 mV se na povrchu nacházel jak 4-ABT, tak produkt reakce 4,4'-DMAB, jak je vidět i na Obr. 4, zatímco při velmi negativním potenciálu pouze 4-ABT. V případě měděného povrchu došlo pouze k chemisorpci 4-ABT bez jakékoli chemické změny. Tento efekt je pravděpodobně způsoben rozdílnou afinitou thiolové a aminoskupiny vůči mědi. Aby došlo k reakci i na měděném povrchu, je nutné použít excitaci s vyšší energií.



Obr. 4 Struktura 4-ABT (a) a 4,4'-DMAB (b) a in-situ SERS spektra 4-ABT na Ag, Au a Cu povrchu při potenciálu -600 mV . Ve spektrech jsou vyznačeny pásy 4,4'-DMAB

Reference

- 1) M. Fleischmann, P. J. Hendra, A. J. McQuillan, *Chem. Phys. Lett.*, 1974, **26**, 163-166.
- 2) M. Dendisová-Vyškovská, G. Broncová, M. Člupek, V. Prokopec, P. Matějka, *Spectrochim. Acta A*, 2012, **99**, 196-204.
- 3) A. Kokaislová, T. Helešicová, M. Ončák, P. Matějka, *J. Raman Spectrosc.*, 2014, **45**, 750-757.
- 4) M. Dendisová-Vyškovská, A. Kokaislová, M. Ončák, P. Matějka, *J. Mol. Struct.*, 2013, **1038**, 19-28.
- 5) M. Dendisová, L. Havránek, M. Ončák, P. Matějka, *J. Phys. Chem. C*, 2013, **117**, 21245-21253.

Životní jubilea v roce 2015*

Jubilantům upřímně blahopřejeme a přejeme pevné zdraví do dalších let

Spektroskopická společnost JMM

85 let

RNDr. Václav Macháček, CSc., Geindustria
Černošice

80 let

Prof. Ing. Zdenek Janout, CSc., Ústav technické
a exp. fyziky ČVUT
Prof. RNDr. Vratislav Kapička, DrSc., Masarykova
univerzita PŘF ÚFE
Prof. Ing. Ivan Nedbal, CSc., ČVUT FJFI katedra
materiálů
RNDr. Josef Otruba, Ústav jaderného výzkumu

75 let

Doc. RNDr. Igor Bartoš, DrSc., Fyzikální ústav AV
ČR
RNDr. Václav Černý, CSc., Univerzita Pardubice
KOACH
Prof. RNDr. Lubomír Dvořák, CSc., Univerzita
Palackého PŘF
Dr. Václav Haber, CSc., UK PŘF, katedra
anorganické chemie
Doc. Ing. Karel Handlíř, Univerzita Pardubice
KOACH
RNDr. Vladislav Kubelka, CSc., ZENTIVA VUFB
k.s.
Doc. RNDr. Irena Němcová, CSc., UK, PŘF, katedra
analytické chemie
MUDr. Růžena Šlechtová, VFN, Odd. dopingové
kontroly
Ing. Karel Ubik, CSc., ÚOCHB AV ČR
RNDr. Vladimír Vorlíček, CSc., Fyzikální ústav AV
ČR
Doc. Ing. Jan Vošta, CSc., VŠCHT, Ústav energetiky
Doc. RNDr. Milan Zvára, CSc., UK, MFF, Fyzikální
ústav

70 let

Doc. Ing. Marie Balíková, CSc., I.LF, UK, Ústav
toxikologie
RNDr. Irena Brožová, Český hydrometeorologický
ústav

Mgr. Věra Gajewská, KHS, laboratoř AAS
Ing. Ivan Gregora, CSc., Fyzikální ústav AV ČR
Ing. Jaroslava Hřebíčková,
Střední uměleckoprůmyslová škola sklářská
Eduard Krouský, CSc., Fyzikální ústav AV ČR
Ing. Ludmila Soukupová, Ústav chemických procesů
AV ČR
Ing. Ladislav Vondrák, Povodí Ohře, statní podnik
OVHL
RNDr. Pavel Zachař, VŠCHT

65 let

Ing. Pavel Borek, LECO Instrumente Plzeň,
spol.s.r.o.
p.g. Jaroslav Burda, Ústav jaderného výzkumu
Doc. RNDr. Bohumil Dočekal, CSc., Ústav
analytické chemie AV ČR
Ing. Robert Hlaváč, CSc., ALTEC spol.s.r.o.
Ing. Zuzana Chottová, Český hydrometeorologický
ústav
RNDr. Jana Kubizňáková, CSc.,
Český hydrometeorologický ústav
Prof. Ing. Antonín Lyčka, DrSc., Výzkumný ústav
organických syntéz, a.s.
Ing. Miroslav Perný, UNS-Laboratorní služby s.r.o.
RNDr. Lubomír Peřina, EKOCENTRUM
Ing. Oldřich Příbyl, VU lesního hospodářství
a myslivosti
Ing. Pavel Roubíček, České lupkové závody, a.s.
Ing. Julie Sucharová, Ph.D., VÚ Silva Taroucy pro
krajinu a okr. zahrad.
RNDr. Jiřina Sysalová, CSc., VŠCHT, Centrální
laboratoře
Ing. Jarmila Škrhová, Spolana a.s.
Doc. RNDr. Miroslava Trchová, CSc., Ústav
makromolekulární chemie AV ČR
Prof. RNDr. Štěpán Urban, CSc., VŠCHT, Ústav
analytické chemie

60 let

Ing. Martin Bernas, CSc., ČVUT FEL Kat.
radioelektroniky
Ing. Otakar Blahož, ANMAT TRADING spol.s.r.o.
Ing. Petr Homola, Zdravotní ústav se sídlem v H. K.
Doc. Ing. Aleš Horna, CSc., RADANAL s.r.o.
Ing. Petr Krňák, CSc., AMEDIS spol.s.r.o.

Dana Kučvová, Sokolovská uhelná a.s., sekce CL
Doc. Ing. Zuzana Limpouchová, CSc., UK, PřF
katedra fyzikální chemie
Prof. RNDr. Petr Malý, DrSc., UK, MFF
Ing. Vera Marešová, CSc., ÚSLT 1.LF, UK
RNDr. Karel Maxa, Zdravotní ústav se sídlem v Plzni
Ing. Miloš Petřík, Povodí Labe s.p., OVHL
Doc. Ing. Michal Ritz, Ph.D., VŠB-TU Ostrava,
KACH
Ing. Jiřina Švorčíková, VŠCHT CL 84
Prof. Ing. Miroslav Vlček, CSc., Univerzita
Pardubice, KOACH
Prof. RNDr. Blanka Vlčková, CSc., UK, PřF katedra
fyzikální chemie
Ing. Magda Vosmanská, CSc., VŠCHT, Ústav
analytické chemie

50 let

Prof. Ing. Lenka Hernychová, Ph.D., Masarykův
onkologický ústav, Brno
Doc. Dr. Ing. Petr Klusoň, VŠCHT, Ústav org.
technologie
Ing. Jana Matěnová, LOM Praha s.p., o.z. VTUL
a PVO
RNDr. Jana Matoušková, CSc., VÚ lesního
hospodářství a myslivosti
Prof. RNDr. Martin Mihaljevič, CSc., UK, PřF,
Ústav geochemie
RNDr. Eva Mihóková, CSc., Fyzikální ústav AV ČR
RNDr. Helena Pelantová, Mikrobiologický ústav AV
ČR
Prof. RNDr. Jan Valenta, Ph.D., UK, MFF, KCHFO

*U jubilantů, kteří jsou v důchodu, je uvedeno
poslední pracoviště.

Smuteční oznámení

Zarmoucení oznamujeme, že 9. 2. 2016 zemřel náš
kolega RNDr. Jiří Toman, dlouholetý člen
Československé spektroskopické společnosti, resp.

Spektroskopické společnosti J. M. Marci. V loňském
roce dosáhl věku 80 let.

Čest jeho památce!

Slovenská
spektroskopická
spoločnosť, člen Zväzu
slovenských vedecko-
technických spoločností



Spektroskopická
spoločnosť
Jana Marka Marci

XXI. SLOVENSKO - ČESKÁ SPEKTROSKOPICKÁ KONFERENCIA

venovaná spomienke na prof. Ing. M. Mathernyho, DrSc.

16. – 20. október 2016

NÍZKE TATRY – LIPTOVSKÝ JÁN

SLOVENSKO

XXI. Slovensko-česká spektroskopická konferencia nadväzuje na vzájomnú spoluprácu Českej a Slovenskej spektroskopickéj spoločnosti, ktorá bola vo forme národných spektroskopických konferencií obnovená v roku 2008, XIX. Slovensko-českou konferenciou v Častej-Papierničke a zároveň pokračuje v tradícii Slovenských spektroskopických konferencií, ktoré sa začali odborným seminárom v roku 1970 v Hrabušiciach. Cieľom konferencie bude vzájomná výmena poznatkov a skúseností domácich aj zahraničných spektroskopikov zo školstva, vedy, výskumu a laboratórnej praxe. Konferencia vzhľadom na svoje široké zameranie poskytne priestor pre prezentáciu súčasného stavu a riešenia problémov vo všetkých etapách analytického postupu súvisiacich s uplatnením spektroskopie pri analýze rôznorodých materiálov.

Organizačný výbor

XXI. Slovensko-českej spektroskopickéj konferencie
16. – 20. október 2016, Liptovský Ján, Nízke Tatry, Slovensko
Kontakt: Silvia Ružičková, Technická univerzita v Košiciach, Hutnícka fakulta,
Ústav recyklačných technológií
055/6022304, silvia.ruzickova@tuke.sk
www.spektroskopia.sk



3. podzimní školu rentgenové mikroanalýzy

12. - 15. dubna 2016

hotel Jehla, Žďár nad Sázavou

Odborný program:

principy rtg. mikroanalýzy
základy teorie rozptylu rychlých elektronů
vznik, vlastnosti a detekce rtg. Záření
zpracování rtg. spekter
metody kvantitativní analýzy
aplikace a příbuzné metody
prezentace firem

Náplň školy bude sestavena tak, aby byla přínosem jak začátečníkům, tak i zkušeným pracovníkům v oboru.

Začátek školy je plánován na 12. dubna 12:00, její zakončení na 15. dubna ve 12:00.

Registrační poplatek

členové SSJMM a studenti
ostatní účastníci

do 29. února 2016

4000 Kč + 21% DPH

5000 Kč + 21% DPH

od 1. března 2016

5000 Kč + 21% DPH

6000 Kč + 21% DPH



Spektroskopická společnost Jana Marka Marci

ve spolupráci

s Přírodovědeckou fakultou Masarykovy univerzity

pořádá



Kurz laserové ablace

23. - 26. května 2016

Brno, Masarykova Univerzita, Univerzitní Kampus Bohunice

Zaměření kurzu: princip laseru a laserové ablace
základní instrumentace pro laserem indukovanou plazmovou spektrometrii (LIBS)
základy instrumentace ICP-MS a ICP-OES
aplikace metody LIBS
využití LA-ICP-MS



Spektroskopická společnost Jana Marka Marci

ve spolupráci

s Přírodovědeckou fakultou Masarykovy univerzity

pořádá



Školu molekulové spektrometrie

(spektrofotometrie, luminiscenční spektrometrie a chiroptické metody)

13. - 15. června 2016

Brno, Masarykova Univerzita, Univerzitní Kampus Bohunice

Škola molekulové spektrometrie, pořádaná pod záštitou Spektroskopické společnosti JMM, si klade za cíl kvalitně seznámit současné či budoucí uživatele s následujícími spektroskopickými technikami: molekulová spektrometrie v oblasti UV-Vis, luminiscenční spektrometrie, CD spektroskopie a dalších příbuzných technik. Jako hlavní přednášející budou pozváni přední odborníci v oblasti molekulové spektrometrie a jejich výklad doplní ukázka dané instrumentace. Odbornost přednášek bude rozdělena do dvou úrovní – přednášky základní úrovně (50 min.) seznámí účastníky kurzu s principem metod a instrumentací, odborné přednášky (20 - 30 min.) ukáží možné aplikace spektroskopických technik na řešení konkrétních vědeckých problémů.

Doktorští a magisterští studenti mají možnost se přihlásit do **Studentské sekce** a přednést 10 min. přednášku (v této sekci je možné přednášet česky i anglicky, studenti získají o přednášce potvrzení od Spektroskopické společnosti).

Vybraní přednášející a jejich přednášky:

Prof. Michaela Vorlíčková (Biofyzikální ústav AV)
CD spektroskopie a konformační vlastnosti DNA

Doc. Přemysl Lubal (MU)
Luminiscenční senzory

Prof. Martin Hof (Ústav fyzikální chemie J. Heyrovského AV)
Bude upřesněno.

Dr. Ivona Voráčková (AV, Brno)
Optické vlastnosti nanočástic

Doc. Ctirad Hofr (MU)
Úvod do fluorescenční anizotropie

Dr. Markéta Vaculovičová (CEITEC VUT)
Optická detekce pro separační techniky

Dr. Dominik Heger (MU)
Základy UV-Vis spektrofotometrie

Dr. Michal Žitňan (VUT)
Fluorescence lifetime imaging

Doc. Petr Táborský (MU)
Úvod do luminiscenční spektrometrie

Dr. Filip Mravec (VUT)
Fluorescenční korelační spektroskopie

Dr. Oldřich Machalický (UP)
Vztah mezi strukturou organických molekul a jejich absorpčními a luminiscenčními spektry

a další...



HPST, s.r.o.
Pisnická 372/20
142 00 Praha 4
Česká republika

Tel.: +420 244 001 231
Fax: +420 244 001 235
E-mail: info@hpst.cz
Web: www.hpst.cz

Autorizovaný
distributor
Agilent
Technologies



Agilent Technologies

Authorized Distributor

AGILENT 5977B HES GC/MSD: NOVÝ IONTOVÝ ZDROJ – NEČEKANÉ MOŽNOSTI

Nová řada GC/MSD systémů **Agilent 5977B** rozšiřuje pro jednoduché kvadrupóly nabídku iontových zdrojů o nejnovější generaci **HES (High Efficiency Source)** – iontových zdrojů s vysokou účinností ionizace, používaných již 2 roky u nejcitlivějších GC/QQQ systémů řady Agilent 7010.

Díky **pokročilé fokusaci iontů** (vlastní extrakčním iontovým zdrojům) a inovačnímu **umístění vláken v ose analyzátoru** dosahuje tato generace iontových zdrojů 10ti násobné citlivosti ve srovnání s ostatními extrakčními iontovými zdroji, a až 30–50ti násobné citlivosti v porovnání se standardními inertními iontovými zdroji. Revoluční design HES přináší dvě zásadní výhody:

Výhoda #1 vyšší citlivost

Zvýšená citlivost přináší detekční limity (IDL) na úrovni 10–50ti násobku standardních iontových zdrojů a lepší odstup signálu od šumu.

Výhoda #2 zapotřebí méně vzorku

Menší množství odebíraného vzorku, nižší potřeba jeho zkoncentrování před analýzou, menší znečištění inletu, delší životnost kolon, menší spotřeba rozpouštědel a standardů: úspora provozních nákladů.



GC/MSD analyzátory: garantovaná řešení pro konkrétní aplikace z oblasti forenzní analýzy, analýzy životního prostředí nebo analýzy potravin. Rychlý start bez starostí!

Informace o produktu na stránkách Agilent Technologies:

www.agilent.com/chem/5977B

Pro bližší informace a cenovou nabídku prosím kontaktujte našeho produktového specialistu:

Ing. Ivo Novotný, tel. 724 309 027, e-mail ivo.novotny@hpst.cz.





plynová chromatografie ICP-OES příprava vzorku
elementární ANALÝZA elektrochemie SEA
analýza povrchů separační techniky
DVS REOLOGIE ATOMOVÁ spektroskopie
GC temperace kapalinová chromatografie
UV-VIS spektrometrie GC-MS lyofilizátory
konfokál B.E.T. LIMS MIKROSKOPIE koncentrátory
CHNSO analýza AAS analýza částic HPLC
hmotnostní SPEKTROMETRIE centrifugy EXTRUZE
ICP-MS **SERVIS** termická analýza AIR monitoring
XPS widefield TEXTURA spotřební materiál NMR
DLS automatické dávkování iGC TOC analýza RVC

www.pragolab.cz



SPECTRO CS s.r.o.

Certifikace dle ISO 9001: 2009, Certifikát TÜV SÜD Czech číslo: 05.094.716-1
Rudná 1361/51, 700 30 Ostrava – Zábřeh, Tel: +420 596 762 840, Fax: +420 596 762 849, info@spectro.cz, www.spectro.cz



specialisté v oboru spektrometrie nabízejí přístroje firem:



Ruční a mobilní spektrometry	Jiskrové spektrometry	ED - RTG spektrometry	ICP-OES spektrometry	ICP-MS spektrometry	Příprava materiálu pro RTG
Analýza v terénu, RTG a jiskrové/obloukové přístroje	Analýza kovových materiálů	Analýza pevných, kapalných a práškových materiálů	Analýza roztoků pro ultra nízké limity detekce	Plně simultánní MS spektrometr	Tavičky, lisy, mlýnky, spotřební a referenční materiály pro XRF
Referenční materiály	Automatické systémy	GD spektrometry	Analýzátory ořezových kovů	Ruční IČ spektrometry	Analýzátory částic
Referenční materiály všeho druhu od firmy MBH	Kontejnerová laboratoř na klíč od firmy FLSmidth	Hloubková analýza materiálů Distribuce prvků dle hloubky	Přístroje pro prediktivní údržbu pomocí analýzy olejů a maziv - kompletní zařízení pro tribotechnickou analýzu - na požádání zašleme podrobné informace		
Zastoupení na Slovensku: SPECTRO APS spol. s r.o., Izabely Textorisovej 13, 036 01 Martin, www.spectroaps.sk					

ICP spektrometr **SPECTRO ARCOS** *Vlajková loď firmy SPECTRO*

Jedná se o nový model (2015) ICP spektrometru, který je nástupcem velice úspěšného původního ICP spektrometru **SPECTRO ARCOS**, jenž se osvědčil zejména při analýze těžkých a komplikovaných matic (podle sloganu „tam kde ostatní končí, my začínáme...“).

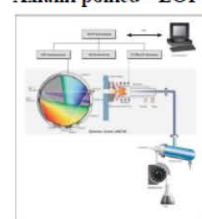
Přístroj se vyrábí jak s axiálním, tak s radiálním snímáním plasmy:



Radiální pohled - SOP



Axiální pohled - EOP

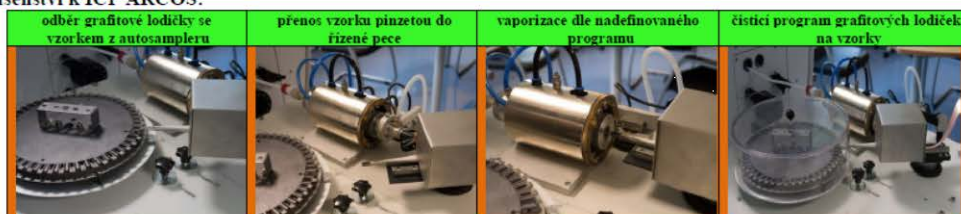


a nově i v provedení **MULTI VIEW**.

MULTI VIEW je systém s kombinací axiálního a radiálního pohledu, který na rozdíl od systému **DUAL VIEW** nabízí oba pohledy v plnohodnotné kvalitě. Přístroj s **DUAL VIEW** je v podstatě vždy zařízení s axiálním pozorováním doplněné o radiální pohled, který však nemá nejlepší parametry. Naproti tomu náš systém **MULTI VIEW** vám skutečně nabízí dva plnohodnotné přístroje v jednom. Tím si zajistíte neomezené možnosti jeho použití v široké škále aplikací, od pitných vod přes matrice půd, kalů až po složité analýzy kovových vzorků, zasolených roztoků, skla, drahých kovů atd. Přístroj je ovládán příjemným analytickým SW, analýza je rychlá (sken za 3 sekundy) a nezávislá na počtu zvolených čar a prvků při velmi dobrém stabilním rozlišení. Provoz spektrometru je velmi ekonomický bez nároku na další spotřebu argonu, klimatizaci laboratoře, externí chlazení vodou apod.

Díky tomu, že spektrometr umožňuje simultánní měření a zpracování tranzientního signálu (závislost intenzity na čase) pro libovolný počet čar a prvků, je vhodný pro spojení se vstupním vnašecím zařízením pro rychlé děje jako je laserová ablace, elektrotermická vaporizace (ETV) apod., a tím poskytuje možnost analyzovat mikromnožství pevných vzorků bez nutnosti převádění do roztoku!

ETV jako příslušenství k ICP ARCOS:



NABÍDKA PUBLIKACÍ SPEKTROSKOPICKÉ SPOLEČNOSTI JMM

2. Podzimní škola rentgenové mikroanalýzy 2012 - sborník přednášek na CD	199,- Kč
Škola luminiscenční spektrometrie 2011 - sborník přednášek na CD	199,- Kč
Podzimní škola rentgenové mikroanalýzy 2010, sborník přednášek na CD	199,- Kč
Inorganic Environmental Analysis	161,- Kč
Referenční materiály (přednášky)	93,- Kč
Názvosloví IUPAC (Part XII: Terms related to electrothermal atomization; Part XIII: Terms related to chemical vapour generation)	35,- Kč
Kurz ICP pro pokročilé	245,- Kč
5. kurz ICP spektrometrie 2009	350,- Kč
6. kurz ICP spektrometrie 2011	350,- Kč
Kurz AAS pro pokročilé (1996)	120,- Kč
Metodická příručka pro uživatele FTIR	149,- Kč
Skripta Kurz HPLC/MS (2001)	100,- Kč
12. Spektroskopická konference	190,- Kč
13. Spektroskopická konference (2007 Lednice)	130,- Kč
Sborník přednášek ze semináře Radioanalytické metody IAA '03	62,- Kč
Sborník přednášek ze semináře Radioanalytické metody IAA '04	78,- Kč
AAS II – kurz pro pokročilé (2006)	435,- Kč
Sborník přednášek ze semináře Radioanalytické metody IAA '05	126,- Kč

Spektroskopická společnost Jana Marka Marci

se sídlem: Thákurova 7, 166 29 Praha 6 e-mail: immss@spektroskopie.cz
<http://www.spektroskopie.cz>

Adresa pro zasílání korespondence: Přírodovědecká fakulta Masarykovy univerzity, Kotlářská 2,
611 37 Brno

Adresa sekretariátu pro osobní kontakt: Univerzitní kampus Bohunice, pavilon A14

Úřední hodiny: úterý 10 – 12 h, čtvrtek 10 – 12 h

Telefon: 549 49 1436, fax: 549 49 2494, mobil: 722 554 326, tajemník Tomáš Vašina

redakční rada:

prof. RNDr. Josef Komárek, DrSc. (předseda)

Doc. Ing. Josef Čáslavský, CSc., prof. RNDr. Viktor Kanický, DrSc.

tech. redakce: Mgr. Rostislav Červenka, Ph.D.

redakční uzávěrka: 10. 1. 2016

uzávěrka příštího čísla: 10. 4. 2016