

- Skokánek, M. (1975): *Thesis, Inst. of Inorg. Chem. ČSAV, Praha.*
- Sláma, I. — Kodejš, Z. (1979): *Temperature and Composition Dependence of the Viscosity of Highly Concentrated Aqueous Electrolyte Solutions. — J. Solution Chem. 8, 801.*
- Stokes, R.H. (1948): *Ionic Hydration and Activity in Electrolyte Solutions. — J. Am. Chem. Soc. 70, 1870.*
- Uhlmann, D.R. (1972): *A Kinetic Treatment of Glass Formation. — J. Non-Cryst. Solids 7, 337.*
- Tammann, N. — Hesse, W. (1926): *The Dependence of Viscosity upon the Temperature of Supercooled Liquids. — Z. Anorg. Allg. Chem. 156, 245.*
- Vogel, H. (1921): *The Law of the Relation between the Viscosity of Liquids and the Temperature. — Phys. Z. 22, 645.*

## Rovnovážné a transportní vlastnosti vysoce koncentrovaných vodných roztoků

Rovnovážné a transportní vlastnosti vodných roztoků jsou ovlivňovány jak interakcemi mezi molekulami vody, tak interakcemi iontů rozpuštěných solí s molekulami vody. Podíl obou typů interakcí na vlastnostech roztoků závisí na koncentraci rozpuštěných solí v roztoku. Je diskutován vliv struktury roztoků na jejich základní termodynamické a transportní vlastnosti. V přehledu jsou uvedeny modely používané k odvozování vztahů mezi vlastnostmi systémů sůl-rozpouštědlo v oblasti koncentrací ředěných roztoků až po bezvodé solné taveniny. Je diskutována otázka podchladiitelnosti těchto roztoků v souvislosti s jejich transportními vlastnostmi.

Alven-dato de la manuskripto: 31.3.1983

## Angla-Esperanta telekomunika vortaro

La verkon eldonis la aŭtoro *Christian Bertin*, okaze de **Monda Komunika Jaro** (1983), proklamita de Unuiĝinta Naciaro. La 72-paĝa blukovrila libreto estas produktita per redukta fotokopiado de A4-formata originalo al la formato A5.

La vortaro entenas pli ol 1600 terminojn ne nur por fakuloj, ĉar ĝi enhavas ankaŭ la kutimajn vortojn uzatajn en telekomunikado inter aparatoj kaj personoj.

Apendice troviĝas interesaj tabeloj, ekz. tabelo de literoj kun diakritaj signoj en la latin-alfabetaj lingvoj, tabeloj pri transsendo de Esperanta teksto per internaciaj teleteksa kaj videoteksa servoj.

La eldonaĵo estas mendebla ĉe la aŭtoro. Adreso: 60, *Allée de la Renaudière, F-355100 CESSON-SÉVIGNÉ*, Francio. La baza prezo estas 30 francaj frankoj, t. e. 11,20 nederlandaj guldenoj. Ekde 3 ekzempleroj estas donata rabato.

## Singulet-oksigeno

Ivan Mach\* — Josef Vepřek-Šiška\*\* (Ĉeĥoslovakio)

### 1. Enkonduko

La plejmulto el reakcioj de molekul-oksigeno havas tion malfavorajn parametrojn de aktivigo, ke sub normalaj kondiĉoj la koncernaj reakcioj preskaŭ ne okazas. Relative malalta reagiveco de oksigeno kun organikaj substratoj kaŭzas, ke organikaj molekuloj troviĝas en la atmosfero de nia planedo kaj ne oksidiĝas. La stabilecon de organikaj molekuloj en la oksigenatmosfero sub normalaj kondiĉoj oni klarigas per spin-baro de la interago de substrat-molekuloj kun oksigeno:



Aliflanke ja oni scias, ke molekul-oksigeno kondiĉas ekzistadon de la fiemosfero kaj biosfero tiamaniere, ke ĝi ludas fundamentan rolon ĉe direktita oksidado de organikaj materialoj, ĉe kiuj liberiĝas ĥemi-energio kiel pelforto de la vivprocesoj. Kiamaniere oni do povas liberigi tiun ĉi energion malgraŭ nefavoraj aktivig-parametroj ĉe oksigen-reakcioj, kiuj estas spine bari-taj?

Unu el kondiĉoj por efektiviĝi proceson de oksidado estas ĉirkaŭiri la spin-baron. Ĝenerale oni povas tion atingi per iniciato, t.e. per termika, kataliza, enzima, fotoiniciata aŭ fotokataliza efikadoj. Per la fotoiniciato ĉe la reakcioj de la oksigen-molekuloj estiĝas forte reagopova, aktiva formo de oksigeno — la singulet-oksigeno, kiu reagis kun substrato en spine permesita interago:



\* inĝeniero, kandidato de ĥemiaj sciencoj

\*\* doktoro, inĝeniero, kandidato de ĥemikaj sciencoj. Ambaŭ en: *Ústav anorganické chemie, Československá akademie věd, Majakovského 24, 160 00 PRAHA 6.*



La singuleta (ekscitita) stato de oksigen-molekulo ne estas stabila. Ĝi partoprenas kiel reagiva interprodukto en vico da sistemoj, kiujn oni ĝis nelonge konsideradis kiel sferon de baza tripleta stato de oksigen-molekulo. Temas speciale pri sistemoj, en kiu oksidado estas influata per lumo en la naturo, ĉu viva (fotodinamika fenomeno, fotokarcinogeneco), ĉu neviva (poluaj procezoj en atmosfero), laboratorioj (fotosensivigaj reakcioj) aŭ industriaj procezoj (degenerado aŭ stabiligado de polimeroj). Post trovo de singuleta molekulo-oksigeno en ĥemia sistemo en 1963 (*Khan - Kasha 1963*) sekvis ŝtorma evoluo de tiu ĉi sfero, kiu estas jam dudekon da jaroj interes-centro de multnombraj ĥemiistoj, bioĥemiistoj, biologoj kaj kuracistoj.

## 2. Malkovro de la singulet-oksigeno

Post malkovro de oksigeno (*Scheele 1777*) oni iom-post-iome konstatis, ke tiu ĉi ĥemia individuo partoprenas en preskaŭ ĉiuj viv-procesoj. Ajna progreso ĉe fizika priskribo de oksigen-molekulo ĉiam parte respondis demandon, kial oksigeno estas tiom grava por la plej vastaj grupoj de ĥemiaj reakcioj. Post malkovro de la paramagnetismo ĉe oksigen-molekulo *Faraday* kaj la postsekvinta interpreto surbaze de la teorio de molekula orbitoj (*Mulliken 1928*) montriĝis supozo, ke unikecon de la oksigen-molekulo kaŭzas situo de elektron-spinoj en respektivaj molekulo-orbitoj. Eksterordinare estas, ke ties baza stato havas tripletan karakteron (du nepar-elektronoj). Tamen estis pli kaj pli klare, ke tiom vasta amplekso de oksigen-ĥemio estas samtempe kondiĉita per ekzistado de du pli altaj energi-statoj (du parigitaj elektronoj), simboligitaj per  $O_2(^1\Delta_g)$  kaj  $O_2(^1\Sigma_g^+)$ , kiujn supozis *Mulliken* en 1928.

Post ties spektroskopia identigo dum 1931 kaj 1933 (v. tab. 1), plua studado limiĝis sole al la gasa fazo, malgraŭ tio, ke jam en 1931 *Kautsky* kaj *de Bruijn* antaŭdiris partoprenon de la singulet-oksigeno ĉe fotooksidadoj en solvaĵoj. En 1963 oni sukcesis pruvi, ke la singulet-oksigeno povas ekesti kaj ekzisti en solvaĵoj, ekz. dum la reago de hidrogenperoksido kun *NaClO*. De tiu ĉi tempo estis la singulet-oksigeno identigita kiel produkto aŭ reagiva interprodukto jam en centoj da ĥemiaj sistemoj (*Khan 1976*).

## 3. Produktado kaj detektado de la singulet-oksigeno

Tab. 2 montras la plej kutimajn ĥemiajn aŭ fizikajn metodojn por produkti la singulet-oksigenon. La plej gravaj detekt-metodoj estas prezentitaj en tab. 3.

Tab. 1. Fizikaj kaj spektroskopiaj stat-konstantoj de la singulet-oksigeno

	ekvilibra interatom-distanco ( $10^{-10}\text{m}$ )	ondolongo de absorbiĝo	transir-energio (kJ/mol)	daŭro de ekzistado (s)
$O_2(^1\Sigma_g^+)$	1,227	762,14	156,8	7,1
$O_2(^1\Delta_g)$	1,216	1268,7	94,2	2700

Tab. 2. Produkt-metodoj de la singulet-oksigeno.

La termoĥemiaj	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. reakcio de <math>H_2O_2</math> kun <i>NaClO</i></li> <li>2. malkombiniĝo de aromataj endoperoksidoj</li> <li>3. malkombiniĝo de trietilfosfidozonido (<math>C_2H_5O</math>), <math>PO_3</math></li> <li>4. reakcio inter kali-superoksido kun <math>H_2O_2</math></li> </ol>
La fotoĥemiaj	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. fotolizo de ozono ĉe 253,7 nm kaj 313 nm</li> <li>2. fotoiniciata energi-transporto el molekulo de sensivigilo (koloraĵo) al oksigeno</li> </ol>
La fizikaj	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. mikroonda elektra sparko en la oksigen-kurento ĉe 2450 MHz, eventuale en <math>CO_2</math>, <math>N_2O</math></li> <li>2. ekscito de oksigeno helpe de helium-neona lasero ĉe la lumondolongo 633,4 nm</li> </ol>

Tab. 3. Detektometodoj por la singulet-oksigeno

1. lumineska spektroskopio de transiroj ĉe la biomolekulaj partikloj $^1(\Delta_g)$ ( $^1\Delta_g$ )	1. ĥemia identigo de specifaj produktoj de oksidado
2. elektrona paramagnet-resonanco	2. lasera fleŝ-fotolizo
3. masspektroskopio	3. kalorimetrio de malestingado de $O_2(^1\Delta_g)$ sur kobalto

#### 4. Reakcioj de la singulet-oksigeno

Hemia karaktero de la singulet-oksigeno eliras el la strukturo de ties molekul-orbitaloj  $2p\pi$  (v. fig. 1):

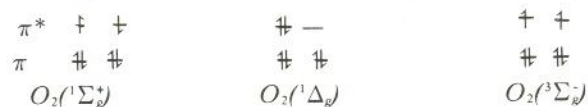


Fig. 1: Strukturo de orbitaloj  $2p\pi$  en la oksigen-molekulo

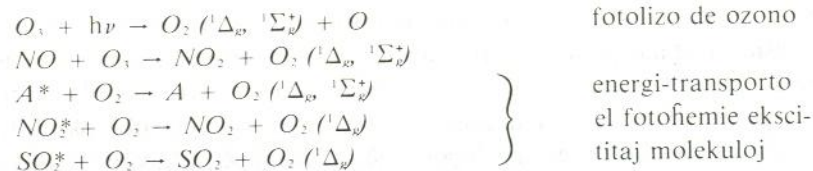
Dum la reakcioj en solvaĵo partoprenas antaŭ ĉio la formo de  $O_2(^1\Delta_g)$  kun unu vaka orbitalo  $2p\pi^*$ . Energie pli riĉa stato de  $O_2(^1\Sigma_g^+)$  nome facile senekscitiĝas al energie malpli riĉa singulet-stato per karambolado kun molekuloj de solvento. Molekulo de  $O_2(^1\Delta_g)$  estas forte elektrofila, ĉar ĝi disponas pri vaka molekul-orbitalo  $2p\pi^*$ , kies energio estas nur iom pli granda ol tiu de la okupita. La vaka orbitalo situas sur ambaŭ ekstretoj de la molekulo, do hemiaj interagoj povas okazi samtempe ĉe ambaŭ ekstretoj de la oksigen-molekulo kaj tiamaniere povas estiĝi oksigen-pontoj.

Per oksidado pere de singulet-oksigeno, kiu estas generata ĥemie aŭ fizike, oni povas produkti alilhidroperoksidojn, cikloperoksidojn kaj endoperoksidojn, kiuj ne ĉiam estas facile atingeblaj (Gorman — Rodgers 1981, Anby — Rabek 1979). Tiuj servas por sintezado de pluj valoraj produktoj (medikamentoj, parfumoj k.s.).

#### 5. Singulet-oksigeno kaj vivmedio

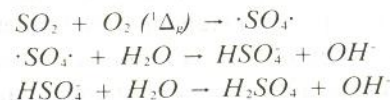
Grava, tamen ne tre trastudita grupo de reakcioj de la singulet-oksigeno estas ĝiaj interagoj kun partikloj de poluita atmosfero sub la influo de sunradioj.

Restaĵoj de brulprocesoj kaj industriaj gas-poluantoj (ozono,  $CO_2$ ,  $NO$ ,  $NO_2$ ,  $SO_2$ , gasaj hidrokarbonidoj kaj ties derivaĵoj) povas partopreni ĉe fotoĥemiaj reakcioj en smogo, per kiuj estiĝas la singulet-oksigeno, ekz.:



A = hidrokarbonido

Tiamaniere estiĝinta singulet-oksigeno kiel tre reagiva smog-konsistaĵo en industriaj aglomeroj povas iniciati pluajn reakciojn, per kiuj estiĝas sekundaraj atmosfer-malpurigoj, ekz. tre korodiva aerosolo de  $H_2SO_4$ :



Fotodetruo efikas la singulet-oksigeno kontraŭ polimeraj pakaj-materialoj. Tion oni povas preventi dum teknologia procedo, utiligante plenigaĵojn, kiuj efike senaktivigas la singulet-oksigenon, kaj tiamaniere stabiligas la materialojn kontraŭ nedezirinda influo.

#### 6. Singulet-oksigeno en la biologio kaj bioĥemio

Oksidad-procesoj ludas gravan rolon en ĉiuj ĉel-sistemoj. Post eksperimenta konstato, ke la singulet-oksigeno partoprenas iujn procesojn en la viva histo, oni proponis vicon de meĥanismoj de ties efikado en biologiaj sistemoj.

Ĉe la t.n. fotodinamika efikado estiĝas la singulet-oksigeno per energi-transporto de lum-ekscitita sensivigilo (kutime koloraĵoj kaj pigmentoj de la porfirina tipo) sur la tripletan oksigenon. La reagopovaj oksigen-partikloj poste detruas la viv-histojn. Tio okazas ekz. ĉe la haŭtmalsano **eritropoeta protoporfirio**, kie sub la influoj de lumo kaj la sensiviganta haŭt-pigmento protoporfirino estiĝas  $O_2(^1\Delta_g)$ , kaŭzanta eritemon de haŭto kaj hemolizon de haŭtvejnetoj (kapilaroj). La terapio enigis en la korpon medikamentojn, kiuj la singulet-oksigenon senaktivigas, do estingantojn, ekz.  $\beta$ -karotenon kaj vitaminon E ( $\alpha$ -tokoferolo).

Interago de la singulet-oksigeno kun la pirola kerno okazas ĉe detruado de filorofilo en la folioj de la verdaj plantoj fine de veget-sezono. Oni proponis meĥanisman por fotokarcinogena funkciado de policiklaj hidrokarbonidoj.



kiuj supozas estiĝon de la singulet-oksigeno en la proceso de energi-transporto el molekulo de hidrokarbonido sur oksigenon kaj per la interago de  $O_2(^1\Delta_g)$  kun la bazoj de DNA. Dum kuracado de la novnaskit-hepatito oni profitas de la fakto, ke la amasiĝintan flavan bilirubinon eblas oksidi fotoi-niciate per la singulet-oksigeno post haŭt-prilumo per ultraviola radiado kaj tiamaniere transigi al neĝenaj senkoloraj substancoj.

## 7. Konkludo

Malgraŭ la — ne pli ol dudek jaroj daŭranta — historio de tiu ĉi limfako de fotohemio, neorganika kaj organika hemioj, la singulet-oksigeno trovis jam vicon da aplikoj en la organika sintezo, teĥnologio de polimeroj, biologio, kuracado kaj la scienco pri la vivmedio. El la teoria vidpunkto estas interese, ke reakcioj de la singulet-oksigeno, kontraste al la termikaj oksidad-procesoj (ekz. brulado, eksplodoj) estas specifaj, energie ekonomiaj kaj ste-ĥiometriaaj.

Evidenta analogio kun oksidad-procesoj, kiuj okazas en vivaj organismoj, kaj vasto de la teĥnologiaj aplikoj aludas, ke la singulet-oksigeno restos ankaŭ plue en la interes-centro de kaj multaj teoriistoj, kaj eksperimentaj ĥe-miistoj.

## Referencoj

- Khan, A.U. — Kasha, M. (1963): *Red Chemiluminescence of Molecular Oxygen in Aqueous Solution.* — *J. Chem. Phys.*, 39, 2105.
- Kautsky, H. — de Bruijn, M. (1931): *Die Aufklärung der Photolumineszenztilgung fluorescien-der Systeme durch Sauerstoff.* — *Naturwissenschaften* 19, 1043.
- Khan, A.U. (1976): *Singlet Molecular Oxygen — A New Kind of Oxygen.* — *J. Phys. Chem.*, 20, 2219.
- Gorman, A.A. — Rodgers, M.A.J. (1981): *Singlet Molecular Oxygen.* — *Chem. Soc. Rev.*, 10(2), 205.
- Rånby, B. — Rabek, J.F. (1979): *Singlet Oxygen.* — *J. Wiley, London.*

## Singletový kyslík

*Přes teprve dvacetiletou historii této hraniční oblasti fotochemie, anorganické a organické chemie nalezl singletový kyslík již celou řadu aplikací v organické syntéze, technologii polymerů, biologii, biochemii, lékařství a nauce o prostředí. Z teoretického hlediska je zajímavé, že reakce singletového kyslíku jsou specifické, energeticky nenáročné a stechiometricky probíhající oxidační děje na rozdíl od termických oxidačních procesů (např. hoření a exploze).*

*Zřejmá analogie s oxidačními procesy, probíhajícími v živých organismech a šíře technologických aplikací dávají tušit, že singletový kyslík zůstane i nadále v popředí zájmu teoretických i experimentálních chemiků.*

Alven-dato de la manuskripto: 20.2.1983



oficiala organo de  
internacia sciencia asocio esperantista  
(isae)

Pizo (Italio), 1983