

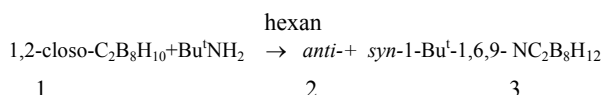
## 2L-01

AZADIKARBABORAN *arachno*-1,6,9-NC<sub>2</sub>B<sub>8</sub>H<sub>13</sub>  
A JEHO *N*-ALKYL A *C*-HALO DERIVÁTY

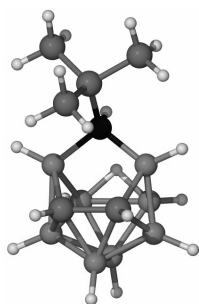
ZBYNĚK JANOUŠEK\*, RADIM DOSTÁL, JAN  
MACHÁČEK, DRAHOMÍR HNYK a BOHUMIL ŠTÍBR

Ústav anorganické chemie AV ČR, 250 68 Řež u Prahy  
janousek@iic.cas.cz

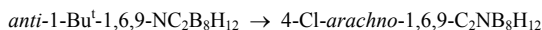
Před několika lety<sup>1</sup> jsme popsali reakci Bu<sup>t</sup>NH<sub>2</sub> s closo-1,2-C<sub>2</sub>B<sub>8</sub>H<sub>10</sub> (1) která vede ke směsi dvou isomerů, anti- (2) a syn-11 Bu<sup>t</sup>-1,6,9-NC<sub>2</sub>B<sub>8</sub>H<sub>12</sub> (3) v poměru 9:1.



V našem příspěvku nyní publikujeme X-ray strukturu anti-isomeru (2), která potvrzuje strukturu intuitivně navrženou v našem předběžném sdělení<sup>1</sup> na základě dvoudimenzionální [<sup>11</sup>B-<sup>11</sup>B] a [<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H] NMR korelační spektroskopie, kombinované s měřením <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>B(selective)} NMR spekter.



Na základě DFT výpočtu (B3LYP/6-311G\*) jsme zjistili, že anti-isomer (2) je o 8 kJ mol<sup>-1</sup> stabilnější. Oba isomery (2) a (3) reagují s NaH za vzniku jediného aniontu, 1-Bu<sup>t</sup>-1,6,9-NC<sub>2</sub>B<sub>8</sub>H<sub>11</sub><sup>-</sup> (4), ze kterého po okyselení vzniká pouze jediný isomer; více stabilní anti-isomer (2). Tato reakce je příkladem přímé expanse klastru z closo- na arachno- uspořádání a je obecná pro primární a sekundární aminy, jak jsem zjistili reakcí closo-karboranu (1) s CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub> a Et<sub>2</sub>NH. Matečný karboran 1,6,9-NC<sub>2</sub>B<sub>8</sub>H<sub>13</sub> (5) byl připraven v nízkém výtěžku reakcí karbotanu (1) v hexanu nasyceném amoniakem. Jeho chloro derivát (4), byl izolován ve vysokém výtěžku při reakci anti-isomeru (2) s bezvodým AlCl<sub>3</sub> v benzenu při teplotě refluxu.



Tato práce vznikla za podpory MŠMT (projekt LC523).

## LITERATURA

1. Janoušek Z., Fusek J., Štíbr B.: J. Chem. Soc. Dalton. Trans. 1992, 2694.

## 2L-02

CHARACTERIZATION OF Zr<sup>4+</sup>-DOPED TiO<sub>2</sub>  
PREPARED BY HOMOGENOUS CO-PRECIPITATION  
METHOD WITH EMPHASIS ON PHOTOCATALYTIC  
DEGRADATION OF 4-CP

JOZEF LUKÁČ\*, MARIANA KLEMENTOVÁ, JAN  
ŠUBRT, SNEJANA BAKARDJIEVA, LÓRANT  
SZATMÁRY, VÁCLAV ŠTENGL, and P. BEZDIČKA

Institute of Inorganic Chemistry AS CR, 250 68 Řež u Prahy  
lukacj@iic.cas.cz

The mixtures from Zr<sup>4+</sup>-doped TiO<sub>2</sub> were prepared by the homogenous co-precipitation method of the aqueous solutions containing TiOSO<sub>4</sub> and ZrCl<sub>4</sub> using urea as the precipitation agent. Titanium dioxide has a wide range of applications due to its excellent physical and chemical properties, for example as white pigment, in cosmetics or catalyst carrier. Furthermore, it is used as semiconductor with photocatalytic activities with applications in environmental purification, decomposition of carbon dioxide or hydrogen generation. Preparation of Zr<sup>4+</sup>-doped TiO<sub>2</sub> from TiCl<sub>4</sub> by sol-gel method or controlled precipitation from TiCl<sub>4</sub>, belong to the most widely used methods of synthesis materials. However, these methods are rather expensive and potentially environmentally harmful<sup>1</sup>. Homogeneous precipitation of acid aqueous solutions of TiOSO<sub>4</sub> with urea is a cheap and ecologically safe method to synthesise nanocrystalline titanium oxide nanoparticles<sup>2,3</sup>. In the present study, we used this method to synthesis of TiO<sub>2</sub> nanoparticles doped with different Zr<sup>4+</sup> contents (0–8 wt.%). Therefore, relationship between conditions of synthesis (concentration of reactants, temperature) and the crystallite size, specific surface area, pore size distribution, morphology of porous titanium dioxide doped with zirconium is investigated with emphasis on photocatalytic degradation of 4-chlorophenol (4-CP). Degradation of 4-CP as a model material for decomposition of organic compounds was used. A lot of analysis was realization, such as X-Ray powder diffractions by Siemens D5005, the SEM studies by XL30 Philips CP microscope equipped with EDX. Transmission electron micrographs was acquired by JEOL JEM 3010 microscope and a measurement of the specific surface area was performed by the Coulter SA 3100. Formation of colloid nanoparticles of mixed Ti<sup>4+</sup>-Zr<sup>4+</sup> oxides assembled into 1–2 μm porous spherical clusters was observed; the clusters consist of small oxide particles with 4–7 nm size. All of the doped samples exhibit the high specific surface areas. The precipitates do not contain impurities of SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> or Cl<sup>-</sup>. We have found, the best results on the degradation of 4-CP for all tested samples showed the sample with the small content of Zr<sup>4+</sup> in TiO<sub>2</sub>. Moreover, Degussa P25 which is used as the standard material has the rate constant  $k = 1.23 \text{ hrs}^{-1}$ . On the second side, in the our case the quickest sample has the constant  $k = 1.76 \text{ hrs}^{-1}$ . The rate constants was expressed by pseudo-first-order. This method is an adequate way to preparation of Zr<sup>4+</sup>-doped TiO<sub>2</sub> mixed oxides with better photocatalysts efficiency than the self TiO<sub>2</sub> and at the appropriate condition of preparation even better than Degussa P-25.

This work was supported by the Academy of Sciences of the

Czech Republic (Project No. AV OZ 40320502) and by the Ministry of Education of the Czech Republic (Project No. 1M4531477201).

## REFERENCES

1. Lukáč J., Klementová M., Bakardjieva S., Šubrt J., Szatmáry L., Štengl V., Grusková A.: J. Mat. Science, in press.
2. Štengl V., Šubrt J., Bezdička P., Marikova M., Bakardjieva S., in: *Diffusion and Defect Data, Solid State Data – Part B: Solid State Phenomena*, p. 121. Scitech Publications, Switzerland 2003.
3. Bakardjieva S., Šubrt J., Štengl V., Vecernikova E., bezdička P., in: *Diffusion and Defect Data, Solid State Data – Part B: Solid State Phenomena*, p. 7. Scitech Publications, Switzerland 2003.

## 2L-03

## BOROFOSFÁTOVÁ SKLA HOŘEČNATÁ

**PETR MOŠNER, JAROSLAV POSPÍŠIL  
a LADISLAV KOUDELKA**

*Katedra obecné a anorganické chemie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, nám.Čs. legií 565, 532 10 Pardubice, Česká republika  
petr.mosner@upce.cz*

Zvláštní skupinou oxidických sloučenin na bázi fosforu a boru, které obsahují jak fosforečnanové, tak boritanové skupiny vzájemně spojené vazbou P-O-B jsou borofosforečnany. Jednou z perspektivních oblastí pro využití borofosforečnanů jsou skla. Mnohé z těchto skel se vyznačují některými unikátními vlastnostmi, jako jsou vysoké hodnoty koeficientu teplotní roztažnosti, nízké teploty měknutí, relativně nízké teploty syntézy těchto skel atp. Vlastnosti borofosfátových skel mohou být pozitivně ovlivněny přidavkem iontů s malým iontovým poloměrem a vysokým nábojem, jako je např. kation  $\text{Ti}^{4+}$ .

V rámci práce byl studován vliv přidavku oxidu titaničitého na strukturu, fyzikálně-chemické vlastnosti a termické chování borofosfátových skel hořečnatých připravených v kompoziční řadě  $50\text{MgO}-10\text{B}_2\text{O}_3-40\text{P}_2\text{O}_5+x\text{TiO}_2$ , kde  $x = 0$  až 56 mol.%  $\text{TiO}_2$ . Skla byla připravena postupnou dehydratací a tavením výchozí směsi v korundovém kelímku při teplotách 1280–1380 °C. Vzniklá tavenina byla prudce ochlazená mezi dvěma měděnými bloky.

Z Ramanových spekter vyplynulo, že oxid titaničitý se do strukturní sítě skel vestavuje ve formě oktaedrů  $\text{TiO}_6$ , což vede k postupné přeměně metafosfátových strukturních jednotek se dvěma můstkovými kyslíky na difosfátové jednotky s jedním můstkovým kyslíkem a orthofosfátové jednotky bez můstkového kyslíku. Studium fyzikálně-chemických vlastností ukázalo, že s rostoucím obsahem oxidu titaničitého klesá měrná hmotnost, vzrůstá molární objem a výrazně se zvyšuje chemická odolnost skel. Z křivek DSC vyplynulo, že všechna studovaná skla při zahřívání krystalizují v rozmezí teplot od 650 °C do 737 °C. Produktem krystalizace skel jsou zejména sloučeniny  $\text{Mg}(\text{PO}_3)_2$ ,  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{BPO}_4$ ,  $\text{TiP}_2\text{O}_7$  a  $\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ . Zjištěné teploty skelné transformace  $T_g$  se

pohybovaly v rozmezí 60–170 °C pod hodnotami krystalizačních teplot. S rostoucím přidavkem oxidu titaničitého hodnoty  $T_g$  klesají, což svědčí o poklesu vazebných sil ve struktuře skel.

*Tato práce vznikla za finanční podpory projektu MŠMT ČR 0021627501.*

## 2L-04

## TESTING THE CATALYSTS OF THE GROWTH OF CARBON NANOTUBES USING HF CVD TECHNOLOGY

**MAGDA KADLEČÍKOVÁ<sup>a</sup>, ANNA VOJAČKOVÁ<sup>a</sup>,  
KAROL JESENÁK<sup>b</sup>, JURAJ BREZA<sup>a</sup>, VIERA  
LUPTÁKOVÁ<sup>b</sup>, and PETER SZABÓ<sup>a</sup>**

*<sup>a</sup> Department of Microelectronics, Faculty of Electrical Engineering and Information Technology, Slovak University of Technology, Ilkovičova 3, 812 19 Bratislava, <sup>b</sup> Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Natural Sciences, Comenius University, Mlynská dolina CH-2, 842 15 Bratislava  
kadlecikova@stuba.sk, jesenak@stuba.sk*

In the synthesis and deposition of carbon nanotubes (CNTs), particles of the catalysts present reaction centres with an enhanced probability of the growth of CNTs. It is well known that the most efficient catalysts used in the synthesis of CNTs employ the first-row transition metals of the 4<sup>th</sup> column of the periodic chart of elements, Fe, Co and Ni. Our experimental work concerns with preparation of catalyst and subsequent evaluation of the deposits of CNTs by SEM, TEM and Raman spectroscopy. Carbon nanotubes were prepared using Hot Filament Chemical Vapour Deposition. The deposition of CNTs was carried out in a HF CVD reactor, where a precursor is activated by five tungsten filaments heated up to 2200 °C. A pressure of 3 kPa was found to be suitable for deposition of CNTs, while the other parameters remain constant. Using the pressure of 3 kPa the density of CNTs film was much higher than the density in other samples. By testing some catalysts we found that the best catalyst for the HF CVD method of preparation of CNTs was the mixture of  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  and  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ . Another catalyst is the Fe-containing clay montmorillonit (MMT).

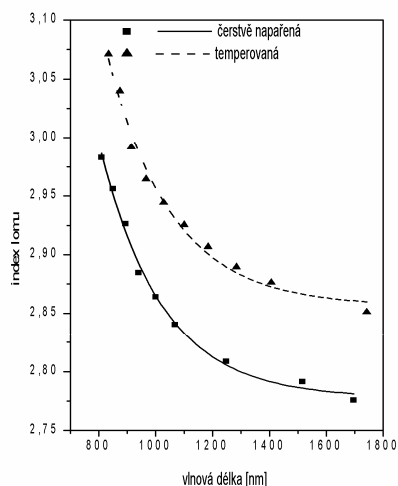
*This work has been supported by grants VEGA 1/3034/06, 1/2040/05 and 1/2061/05 of the Ministry of Education of the Slovak Republic.*

## 2L-05

OPTICKÉ VLASTNOSTI TENKÝCH VRSTEV  
SYSTÉMU  $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{80-x}(\text{As}_2\text{Te}_3)_x(\text{SnTe})_{20}$ VÁCLAV PARCHANSKÍ<sup>a</sup>, BOŽENA FRUMAROVÁ<sup>b</sup>  
a MILOSLAV FRUMAR<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická, nám. Čs. legií 565, 532 10 Pardubice, <sup>b</sup> Společná laboratoř chemie pevných látek Ústavu makromolekulární chemie Akademie věd České republiky a Univerzity Pardubice, Studentská 84, 532 10 Pardubice  
Vaclav.Parchanski@upce.cz

Objemová skla kvaternárního systému  $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{80-x}(\text{As}_2\text{Te}_3)_x(\text{SnTe})_{20}$  ( $x = 0, 5, 10, 15, 20$ ) byla připravena přímou syntézou z prvků polovodičové čistoty. Amorfni tenké vrstvy byly připraveny metodou vakuového napařování objemových vzorků na substráty z podložních mikroskel. Z transmisních spekter byly Swanepoelovou<sup>1</sup> a Wemple-DiDomenicovou<sup>2</sup> metodou určeny základní parametry tenkých vrstev (tloušťka, index lomu  $n_0$ , závislost indexu lomu na vlnové délce (obr. 1), relativní permitivita  $\epsilon_0$ , energie lineárního oscilátoru  $E_0$ , disperzní energie  $E_d$ ). Hodnoty indexu lomu se pohybují v rozsahu  $n_0 = 2,5$ – $2,9$ . Relativní permitivita  $\epsilon_0$  je v rozmezí 6,3–8,9. Krátkovlnná absorpční hrana leží v okolí 650 nm. Byly studovány změny optických parametrů a struktury tenkých vrstev v důsledku expozice zářením a temperace pod teplotou skelného přechodu. Bylo zjištěno,



Obr. 1. Spektrální závislost indexu lomu tenké vrstvy  $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{80}(\text{SnTe})_{20}$

že temperací tenkých vrstev dochází k posunu krátkovlnné absorpční hrany k delším vlnovým délkám, růstu hodnoty indexu lomu  $n_0$  a růstu hodnoty relativní permitivity  $\epsilon_0$  a ke změnám struktury tenkých vrstev.

## LITERATURA

1. Swanepoel R.: J. Phys. E: Sci. Instrum. 16, 1214 (1983).
2. Wemple S. H., DiDomenico M.: Phys. Review, B 3, 1338 (1971).

## 2L-06

SENSORIC STRUCTURES BASED ON  $\text{TiO}_2$  FILMS  
PREPARED BY SOL-GEL METHODSKAROL JESENÁK<sup>a</sup>, LUBOMÍR KUČTA<sup>a</sup>, GUSTÁV  
PLESCH<sup>a</sup>, BOŽENA KOZLOVSKÁ<sup>a</sup>, ANDREJ  
PLECENÍK<sup>b</sup>, and PETER KÚŠ<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Natural Sciences, Comenius University, 842 15 Bratislava,  
<sup>b</sup> Department of Experimental Physics, Faculty of Mathematics, Physics and Informatics, Comenius University, 842 15 Bratislava  
jesenak@fns.uniba.sk

Titanium dioxide based thin films are highly promising for application in automotive industry as lambda sensors. The both best known phases of titanium dioxide – rutile and anatase show good sensing properties. For preparation of thin semiconducting films mostly sol-gel deposition and r.f. sputtering have been used. Thick films have been frequently prepared by screen printing of nanopowders. The sol-gel method allows a relatively simple non-vacuum preparation of nanosized films with well controlled and tailored properties. This technique leads to layers of high homogeneity and purity. A chemical doping of the active film, which is necessary for a fine tuning of the energy gap and introduction of catalytic metals, is mostly relatively easy. In this contribution a fabrication of simple sensoric structures by combination of physical deposition techniques and a sol-gel preparation of titanium dioxide are presented. Sensoric structures and the necessary buffer layers were deposited by dc and r.f. magnetron sputtering, thermal deposition and electron gun deposition. The optical lithography and physical vacuum deposition techniques allows the fabrication of these microstructures with high precision. On the other hand, the sensoric active  $\text{TiO}_2$  films were deposited by sol-gel method based on hydrolysis of titanium alkoxide. The use of chemical way of preparation of the sensoric layer leads to films with improved control of the phase composition. The microstructure and topography of the layers was controlled by scanning electron microscopy and AFM. The basic electrical characteristics of prepared sensoric structures were performed.

The authors wish to thank to Science and Technology Assistance Agency Slovakia (APVV) – project APVT-20-0011804 for financial support.

## 2L-07

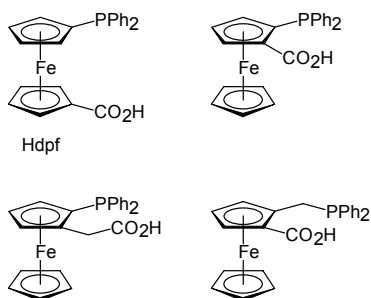
## FERROCENOVÉ FOSFINKARBOXYLOVÉ LIGANDY

PETR ŠTĚPNIČKA

Katedra anorganické chemie, Přírodovědecká fakulta Univerzity Karlovy v Praze, Hlavova 2030, 128 40 Praha  
stepnic@natur.cuni.cz

Ferrocenové ligandy se těší badatelskému zájmu i po více než padesáti letech od objevu jejich mateřské sloučeniny, tj. ferrocenu samotného. Stálý zájem je stimulován především širokými možnostmi jejich následného využití. Prakticky nejúspěšnější oblast, ve které se ferrocenové ligandy prosadily, představují aplikace v katalýze organických reakcí komplexů přechodných kovů. I přes značný rozvoj a pozornost se však chemie takových ferrocenových ligandů omezuje především na sloučeniny, které obsahují obvyklé *N*- a *P*-donorové skupiny<sup>1</sup>.

V roce 1996 jsme popsali vůbec první ferrocenový fosfin-karboxylový ligand, 1'-(difenylfosfino)ferrocenkarboxylovou kyselinu (Hdcpf)<sup>2</sup>. Od té doby se řada námi připravených a studovaných sloučenin podstatně rozšířila (viz Schéma)<sup>3</sup>.



Schéma

Tento příspěvek je věnován stručnému popisu cesty od přípravy a charakterizace Hdcpf jako nejjednoduššího zástupce této třídy donorů a jejich vybraných koordinačních sloučenin až k následnému využití jako organokovové syntony a složky různých katalytických systémů<sup>3</sup>.

Tato práce vznikla s finanční podporou Grantové agentury České republiky.

## LITERATURA

1. Vybrané reference: (a) *Ferrocenes - Homogeneous Catalysis, Organic Synthesis, Materials Science*, (Togni A., Hayashi T., ed.), VCH, Weinheim 1995. (b) Togni A.: *New Chiral Ferrocenyl Ligands for Asymmetric Catalysis*, v knize: *Metalloenes - Synthesis, Reactivity, Applications*, (Togni A., Halterman R. L., ed.), díl 2, kapitola 11, 685-721. Wiley-VCH, Weinheim 1998. (c) Atkinson R. C. J., Gibson V. C., Long N. J.: *Chem. Soc. Rev.* 33, 313 (2004).
2. Podlaha J., Štěpnička P., Císařová I., Ludvík J.: *Organometallics* 15, 543 (1996).
3. Štěpnička P.: *Eur. J. Inorg. Chem.* 3787 (2006).

## 2L-08

## NOVEL RUTHENIUM(III)-BASED COMPOUNDS INVOLVING CYTOKININ DERIVATIVES: SYNTHESIS, CHARACTERISATION AND CYTOTOXICITY

MIROSLAVA MALÁROVÁ<sup>a</sup>, KAMILA ŠTĚPÁNKOVÁ<sup>a</sup>, IGOR POPA<sup>b</sup>, and ZDENĚK TRÁVNÍČEK<sup>a,b</sup>

<sup>a</sup> Department of Inorganic Chemistry, Palacký University, Křížkovského 10, 771 47 Olomouc, <sup>b</sup> Laboratory of Growth Regulators, Faculty of Science, Palacký University & Institute of Experimental Botany ASCR, Šlechtitelů 11, 783 71 Olomouc  
malarova@yahoo.com

Some of ruthenium complexes involving aromatic *N*-donor heterocycles have attracted attention for their potential application as chemotherapeutic agents<sup>1</sup>. As an example of a novel and promising ruthenium anticancer agents with selective antitumor activity, the complexes of the (X)[*trans*-RuCl<sub>4</sub>(dmsO)<sub>2</sub>(L)] type {X= HL or Na; dmsO= dimethyl sulfoxide; L= imidazol}, named NAMI and NAMI-A, respectively<sup>2,3</sup>, can be mentioned. Although many Ru-complexes with aromatic *N*-donor heterocycles, e.g. pyridine<sup>4</sup>, 2,2'-bipyridine, 1,10-phenanthroline, and their derivatives<sup>5</sup>, have been synthesized and described in the literature up to now, there exist a few Ru-complexes involving purine-like ligands only.

Herein, we present the first Ru(III)-complexes with cytokinin-derivatives. Cytokinins, i.e. N6-substituted adenine derivatives, are an important class of plant growth hormones which affect variety physiological processes such e.g. cell

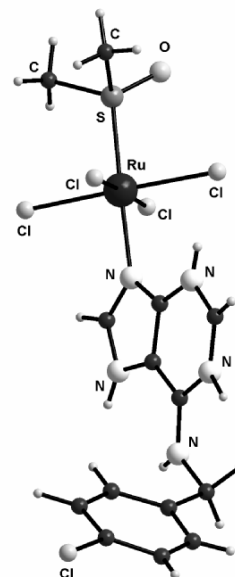


Figure 1. The molecular structure of III

division and differentiation. The Ru(III)-complexes of the composition  $[\text{Ru}(\text{H}^+\text{L})(\text{dms}_2\text{S})\text{Cl}_4]$  {where L = e.g. 6-(2-chlorobenzylamino)purine (2Cl-Bap) **I**, 6-(3-chlorobenzylamino)purine (3Cl-Bap) **II** or 6-(4-chlorobenzylamino)purine (4Cl-Bap) **III** } have been prepared by the reaction between  $(\text{dms}_2\text{S})[\text{trans-RuCl}_4(\text{dms}_2\text{S})_2]$  and the appropriate cytokinin in dms<sub>2</sub>S, ethanol or acetone solution. All compounds were characterized by suitable physical techniques (i.e. elemental analysis, IR, VIS, NMR, EI+ MS spectroscopies, TGA/DSC, conductivity and magnetic measurements). The molecular structure of  $[\text{Ru}(\text{3Cl-Bap H}^+)(\text{dms}_2\text{S})\text{Cl}_4]$  and  $[\text{Ru}(\text{4Cl-Bap H}^+)(\text{dms}_2\text{S})\text{Cl}_4]$  were determined by single crystal X-ray analysis. In both structures, Ru(III) ions are coordinated by one protonated cytokinin derivative, four chloride ligands and one molecule of dms<sub>2</sub>S in a distorted octahedral geometry (Figure 1). The cytotoxicity of the complexes against selected human cancer cell lines (K-562, MCF-7, G-361 and HOS) was also tested and the results will be discussed within the framework of the presentation.

*This work was supported by a grant MSM6198959218.*

## REFERENCES

1. Sava G., Bergamo A.: *Int. J. Oncol.* 17, 353 (2000).
2. Mestroni G., Alessio E., Sava G., Pacor S., Coluccia M.: *Metal Complex in Cancer Chemotherapy*, (Keppler B. K., ed.), p. 157. VCH, Weinheim 1993.
3. Rademakher-Lakhai J. M., Van den Bonghard D., Pluim D., Beijnen B. H., Schellens J. H. M.: *Clin. Cancer Research* 10, 3717 (2004).
4. Aird R. E., Cummings J., Ritchie A. A., Muir M., Morfia R. E., Chen H., Adler P. J.: *Br. J. Cancer* 86, 1652 (2002).
5. Hotze A. C. G., Bacac M., Velders A. H., Jansen B. A. J., Koojiman H., Spek A. L., Haasnoot J. G., Reedijk J.: *J. Med. Chem.* 46, 1743 (2003).

## 2L-09

### PŘÍPRAVA A STRUKTURA POLOSENDVIČOVÝCH TITANIČITÝCH KOMPLEXŮ S HALOGENOSILYLOVÝMI SUBSTITUENTY NA CYKLOPENTADIENYLOVÉM KRUHU

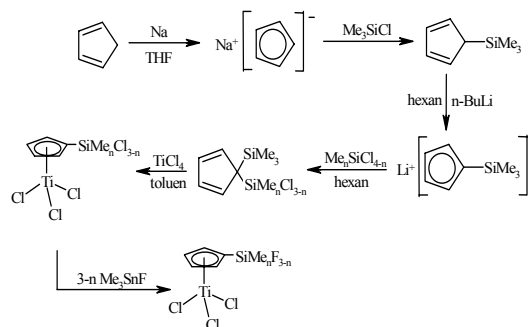
MICHAL DUŠEK<sup>a</sup>, MILAN ERBEN<sup>a</sup> a JAN MERNA<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Katedra obecné a anorganické chemie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, nám. Čs. legií 565, 532 10 Pardubice; <sup>b</sup> Ústav polymerů, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 1903, 166 28 Praha 6 milan.erben@upce.cz

Polosendvičové komplexy typu  $\text{Cp}'\text{TiCl}_3$  ( $\text{Cp}'$  = substituovaný nebo nesubstituovaný cyklopentadienylový kruh) jsou hojně studovány pro jejich katalytickou aktivitu při polymeracích olefinů. Modifikovat katalytické vlastnosti daných komplexů lze zejména substitucí na Cp kruhu<sup>1</sup>, přičemž nejčastěji používanými substituenty jsou alkylové skupiny, jež vykazují elektronově donorové vlastnosti. Obecným předpokladem je, že katalytická aktivita vzrůstá spolu s poklesem elektronové hustoty na centrálním atomu titanu, tedy s přítomností substi-

tuentů, jež jsou schopny elektrony z centrálního atomu do jisté míry odtahovat.

Cílem této práce byla příprava sloučenin s halogenosilylovými substituenty, které by mohly vykazovat elektronově akceptorové vlastnosti. Byly připraveny metallocenové sloučeniny typu  $[\text{SiMe}_{(3-x)}\text{Cl}_x]\text{CpTiCl}_3$  a  $[\text{SiMe}_{(3-x)}\text{F}_x]\text{CpTiCl}_3$  ( $x = 0, 1, 2, 3$ ) (obr. 1) a ty byly studovány spektroskopickými metodami. Pro jejich syntézu byla využita reakce odpovídajícího chloridového derivátu s  $\text{Me}_3\text{SnF}$  jakožto fluoračním činidlem.



Obr. 1. Syntéza polosendvičových komplexů; ( $n = 0, 1, 2, 3$ )

Vliv elektronových vlastností halogenosilylových substituentů byl studován pomocí multinukleární NMR a elektronové spektroskopie. Na základě zjištěných údajů byl objektivně posouzen vliv substituentu na Cp kruhu na elektronové okolí centrálního kovu a bylo zjištěno, že elektronově akceptorové vlastnosti jeví oba trihalogenosilylové substituenty ( $-\text{SiCl}_3$  a  $-\text{SiF}_3$ ).

U připravených sloučenin byla též testována jejich katalytická aktivita pro polymeraci styrenu.

*Tato práce byla financována v rámci výzkumného záměru MSM 0021627501 Ministerstva školství mládeže a tělovýchovy a interního grantu Univerzity Pardubice FG 360011.*

## LITERATURA

1. Deck P. A.: *Coord. Chem. Rev.*, v tisku

## 2L-10

### PŘÍPRAVA CYKLOPENTADIENYLOVÝCH KOMPLEXŮ TITANU S ELEKTRONOVĚ AKCEPTOROVÝMI SUBSTITUENTY

MILAN ERBEN<sup>a</sup> a MICHAL DUŠEK

Katedra obecné anorganické chemie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, nám. Čs. legií 565, 532 10 Pardubice milan.erben@upce.cz

Cyklopentadienylové komplexy s kovy skupiny 4 vykazují katalytickou aktivitu pro homogenní polymerace  $\alpha$ -alkenů za vzniku polymerů s přesně definovanou strukturou.

Typickými představiteli těchto sloučenin jsou sloučeniny obecného vzorce  $Cp^*TiX_3$ , ( $X$  je acidoligand, alkyl, aryl apod.,  $Cp^*$  je ligand obsahující  $C_5$ -kruh  $\eta^5$ -vázaný ke kovu, např. cyklopentadienyl, indenyl, fluorenyl). Do dnešní doby byla připravena celá řada takovýchto sloučenin a stále jsou hledány nové látky, jež budou mít vlastnosti vhodné pro průmyslovou výrobu polyolefinů. V současné době jsou již používány katalyzátory s aktivitou přesahující výtěžky 25 tun polymeru na gram katalyzátoru za hodinu.

Hlavním způsobem modifikace metallocenového katalyzátoru  $Cp^*TiX_3$  je vnesení jednoho či více substituentů na cyklopentadienylový kruh a v literatuře je popsáno velké množství takto odvozených látek. Nejčastěji jsou jako substituenty používány alkylové či arylové skupiny případně skupiny organokřemičité. Tyto substituenty však zvyšují elektronovou hustotu na centrálním atomu kovu, což může v konečném důsledku vést k snížení katalytické aktivity. Proto jsou intenzivně hledány cesty jak připravit metallocenové komplexy kovů skupiny 4, jež by na  $Cp$  kruhu nesly substituenty s výraznými elektronově akceptorovými (EA) vlastnostmi.

Tento příspěvek se zabývá přípravou a vlastnostmi titaničitých metallocenových sloučenin, kde je na pětičlenném kruhu vázána EA skupina karboalkoxylová, perfluoroalkoxylová, pentafluorofenylová atp. Na připravených sloučeninách bude demonstrován vliv redistribuce elektronové hustoty na jejich stabilitu a spektroskopické vlastnosti. Stejně tak budou diskutovány i faktory limitující přípravu těchto látek jakož i komplexů s jinými EA substituenty, jako jsou např. skupiny  $-COR$ ,  $-CN$  či  $-NO_2$ .

## 2L-11

### Cu(II) KOMPLEXY S PURINOVÝMI DERIVÁTY, VLASTNOSTI A ANTIRADIKÁLOVÁ AKTIVITA

**ALENA KLANICOVÁ<sup>a</sup>, ZDENĚK TRÁVNÍČEK<sup>a,b</sup>,  
IGOR POPA<sup>b</sup>, JÁN VANČO<sup>c</sup> a ZDENĚK ŠINDELÁŘ<sup>a</sup>**

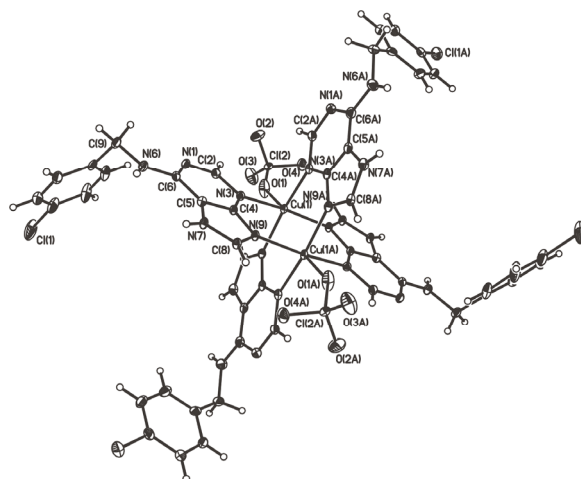
<sup>a</sup> Katedra anorganické chemie, Přírodovědecká fakulta, Univerzita Palackého, Křížkovského 10, 771 47 Olomouc,

<sup>b</sup> Laboratoř růstových regulátorů, Univerzita Palackého & Ústav experimentální botaniky AVČR, Šlechtitelů 11, 783 71 Olomouc, <sup>c</sup> Ústav chemických léčiv, Farmaceutická fakulta, Veterinární a farmaceutická univerzita Brno, Palackého 1-3, 612 42 Brno

klanicova@prfholt.upol.cz, trav@aix.upol.cz

Deriváty 6-benzylaminopurinu jsou známy řadou svých biologických účinků. V rostlinných tkáních, kde se přirozeně vyskytují jako fytohormony stimulující růst a dělení buněk<sup>1</sup>. Na druhou stranu mohou vyvolat zastavení růstu buněk živočišných tumorů. Kancerostatický účinek může být umocněn tvorbou komplexu s vhodným přechodným kovem (Pt, Pd, Co, Fe, Cu)<sup>2,3</sup>.

Reakcí  $Cu(ClO_4)_2 \cdot 6 H_2O$  s deriváty 6-benzylaminopurinu byly připraveny dvojjaderné komplexy o složení  $[Cu_2(\mu-L^{1-8})_4(ClO_4)_2](ClO_4)_2 \cdot n$  solv, kde  $L^{1-8}$  = různě substituované deriváty adeninu,  $n = 0-4$ , solv = EtOH, MeOH nebo



Obr. 1. Molekulová struktura komplexu  $[Cu_2(\mu-L^6)_4(ClO_4)_2] (ClO_4)_2 \cdot 4 EtOH \cdot H_2O$

$H_2O$ . Komplexy byly charakterizovány pomocí chemické analýzy prvků, IR, UV-Vis,  $^1H$  a  $^{13}C$  NMR spektroskopie, magnetochemických a vodivostních měření. Struktura komplexu  $[Cu_2(\mu-L^6)_4(ClO_4)_2] (ClO_4)_2 \cdot 4 EtOH \cdot H_2O$  (obr. 1) byla vyřešena pomocí monokrystalové rentgenostrukturní analýzy.

Koordinační sféra centrálních atomů připravených dvojjaderných  $Cu(II)$  komplexů se podobá aktivnímu místu enzymu  $Cu,Zn-SOD$  (superoxid dismutasy), který je znám jako jeden z nejdůležitějších savčích intracelulárních antioxidantů<sup>4</sup>. Proto byly studované komplexy podrobeny také testování *in vitro* antiradikálové aktivity. Ze získaných hodnot  $IC_{50}$  vyplývá, že testované komplexy mědi vykazují až stonásobně vyšší antiradikálový účinek než výchozí látky.

Tato práce vznikla za podpory grantu MŠMT ČR 6198959218 a GA ČR 203/04/1168.

## LITERATURA

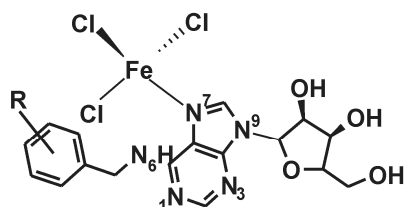
1. Miller C. O., Skoog M. H., Von Saltza M. H., Strong F. M.: J. Am. Chem. Soc. 78, 1392 (1955).
2. Maloň M., Trávníček Z., Maryško M., Marek J., Doležal K., Holub J., Rolčík J.: Transition Met. Chem. 27, 580 (2002).
3. Klanicová A., Trávníček Z., Popa I., Čajan M., Doležal K.: Polyhedron 25, 1421 (2006).
4. Johnson F., Giulivi C.: Mol. Aspects. Med. 26, 340 (2005).

## 2L-12

KOMPLEXY  $\text{Fe}^{\text{III}}$  S  $\text{N}^6$ -SUBSTITUOVANÝMI DERIVÁTY ADENOSINU: PŘÍPRAVA, SPEKTRÁLNÍ A MAGNETICKÉ VLASTNOSTI, CYTOTOXICITAJIŘÍ MIKULÍK<sup>a</sup>, ZDENĚK TRÁVNÍČEK<sup>a,b,\*</sup>, IGOR POPA<sup>b</sup>, RADEK ZBOŘIL<sup>c</sup> a VLADIMÍR KRYŠTOF<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Katedra anorganické chemie, PŘF UP, Křížkovského 10, 771 47 Olomouc, <sup>b</sup> Laboratoř Růstových Regulátorů, PŘF UP & Institut Experimentální Botaniky AS CR, Šlechtitelů 11, 783 71 Olomouc, <sup>c</sup> Katedra Fyzikální Chemie, PŘF UP, Tr. Svobody 8, 771 46 Olomouc  
trav@risc.upol.cz

V naší práci jsou prezentovány zcela nové  $\text{Fe}^{\text{III}}$  komplexy (**1–7**) s  $\text{N}^6$ -benzylsubstituovanými deriváty adenosinu obecného složení  $[\text{Fe}(\text{L}_n)\text{Cl}_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $n = 1–7$ ). Připravené komplexy byly studovány elementární analýzou,  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauerovou, EPR, ES+ MS, IR,  $^1\text{H}$  a  $^{13}\text{C}$  NMR spektroskopii, magnetochemickými a vodivostními měřeními, a termickou analýzou (TGA a DSC). Z výsledků metod bylo zjištěno, že molekula krystalové vody ovlivňuje magnetické a spektrální vlastnosti komplexů. Hodnoty efektivních magnetických momentů u všech připravených sloučenin jsou značně nižší ( $5,32–5,56 \mu_{\text{eff}}/\mu_{\text{B}}$ ) než je hodnota čistě vysokospinového stavu  $d^5$  ( $S = 5/2$ ;  $5,90 \mu_{\text{eff}}/\mu_{\text{B}}$ ), a pravděpodobně tak spadají do kategorie  $S = 5/2–3/2$  *spin-admixed* sloučenin s procentuálním zastoupením 75–85 % ( $S = 5/2$ ) a 15–25 % ( $S = 3/2$ ). Chemické posuny v  $^1\text{H}$  a  $^{13}\text{C}$  NMR spektrech naznačují koordinaci ligandu přes  $\text{N}^7$  atom.

R = Cl, F,  $\text{CF}_3$ ,  $\text{OCF}_3$ Obr. 1. Předpokládaná struktura komplexů typu  $[\text{Fe}(\text{L}_n)\text{Cl}_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 

U všech připravených látek byla testována také cytotoxicita na čtyřech lidských nádorových liniích (maligní melanom (*G-361*), maligní kostní nádor (*HOS*), myeloidní leukémie (*K-562*) a prsní adenokarcinom (*MCF-7*)). Zvýšená selektivní cytotoxicita byla zaznamenána u komplexu  $[\text{Fe}(\text{L}_2)\text{Cl}_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**2**),  $\{\text{L}_2 = \text{N}^6$ -(4-fluorobenzyl)adenosin;  $\text{IC}_{50}$  hodnoty 8–16  $\mu\text{M}$  u linií *HOS*, *K-562* a *MCF-7*\} a u komplexu  $[\text{Fe}(\text{L}_6)\text{Cl}_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**6**),  $\{\text{L}_6 = \text{N}^6$ -(4-trifluoromethoxybenzyl)adenosin;  $\text{IC}_{50} = 4 \mu\text{M}$  u linie *MCF-7*\}. Zbývající sloučeniny jsou necytotoxické a vykazují hodnoty  $\text{IC}_{50} > 50 \mu\text{M}$ .

Tato práce vznikla za podpory výzkumného záměru MSM 6198959218.

## 2L-13

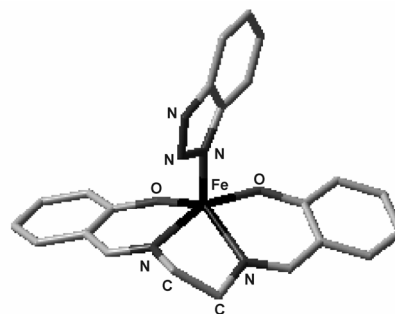
SYNTEZA A CHARAKTERIZACE  $\text{Fe}(\text{III})$ -KOMPLEXŮ SE SCHIFFOVÝMI BÁZEMI OBECNÉHO SLOŽENÍ  $[\text{Fe}(\text{salen})(\text{L}')]^+$  a  $[\text{Fe}(\text{saloph})(\text{L}')]^+$ ZDENĚK ŠINDELÁŘ<sup>a</sup>, MICHAL ČAJAN<sup>a</sup>, RADEK ZBOŘIL<sup>b</sup> a ZDENĚK TRÁVNÍČEK<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Katedra anorganické chemie, Křížkovského 10, 771 47 Olomouc, <sup>b</sup> Katedra fyzikální chemie, Tr. Svobody 26, Olomouc  
trav@aix.upol.cz, Zdenek.Sindelar@upol.cz

Jednojaderné komplexní sloučeniny  $\text{Fe}(\text{III})$  obsahující Schiffovy báze typu  $\text{salen}^{2-}$  a  $\text{saloph}^{2-}$  v kombinaci s *N*-heterocyklickými ligandy obsahujícími více atomů dusíku v cyklu byly popsány dříve a jsou pro svoje zajímavé magnetické vlastnosti stále v popředí zájmu<sup>1</sup>. Jejich složení však dosud vždy odpovídalo obecnému vzorci  $[\text{Fe}(\text{L})(\text{HL}')]\text{A}$  resp.  $[\text{Fe}(\text{L})(\text{HL}')_2]\text{A}$ , kde *L* představuje Schiffovu bázi odvozenou od derivátů salicylaldehydu a ethylendiaminu, případně 1,2-diaminobenzenu, *HL'* elektroneutrální *N*-heterocyklický ligand (př. imidazol, pyrazol) a *A* anion (nejčastěji  $\text{BPh}_4^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ). Některé z těchto sloučenin vykazují tzv. *spin-crossover* chování, případně jsou charakteristické vznikem přechodných spinových stavů nebo tzv. *spin-admixed* stavů.

V této práci je popsáno celkem osm nových pentakoordinovaných  $\text{Fe}(\text{III})$ -komplexů obecného složení  $[\text{Fe}(\text{salen})(\text{L}')]^+$ , resp.  $[\text{Fe}(\text{saloph})(\text{L}')]^+$  (kde *L'* = deprotonizovaný heterocyklus, tj. 1*H*-imidazol (imzH), 1*H*-benzimidazol (bimzH), 1*H*-1,2,4-triazol (trizH) resp. 1*H*-benzotriazol (btrizH), 5-aminotetrazol (atzH) a 5-methyltetrazol (mtzH), a právě tyto elektroneutrální sloučeniny představují nový typ *Fe-salen* a *Fe-saloph* komplexů. Strukturně nejbližší popsany typ sloučenin představují metaloporfyrinové systémy obsahující tzv.  $\sigma$ -vázané axiální *N*-ligandy<sup>2,3</sup>. Elektroneutrální jednojaderné  $\text{Fe}(\text{III})$ -komplexy výše uvedeného složení byly získány reakcí  $\mu$ -oxokomplexu  $\text{Fe}(\text{III})$  obsahujícího Schiffovu bázi s příslušným heterocyklem v bezvodém *n*-butanolu.

Syntetizované komplexy byly studovány pomocí FT-IR, EI+ MS, UV-VIS a Mössbauerovy spektroskopie, měření teplotních závislostí magnetické susceptibilita a pomocí tech-

Obr. 1. Pravděpodobná geometrie molekuly komplexu  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{salen})(\text{btriz})]$  (optimalizováno B3LYP/6-311+G\*)

nik termické analýzy (TG/DTA/DSC). U vybraných komplexů byla rovněž provedena kvantově chemická analýza struktury a spektrálních vlastností na HF a DFT úrovních (obr. 1). U komplexů byla sledována jejich *SOD-like* aktivita (antisuperoxidázová) a cytotoxicita na vybraných lidských nádorových liniích.

*Tato práce vznikla za podpory grantu MSM6198959218.*

#### LITERATURA

1. Kennedy B. J., McGrath A. C., Murray S. K., Skelton, B. W., White A. H.: *Inorg. Chem.* 26, 483 (1987).
2. Guillard N., Jagerovic N., Tabard A., Richard P., Courthaudon L., Louati A., Lecomte C., Kadish K. M.: *Inorg. Chem.* 30, 16 (1991).
3. Guillard N., Perrot I., Tabard A., Richard P., Lecomte C., Liu Y. H., Kadish K. M.: *Inorg. Chem.* 30, 27 (1991).

#### 2L-14

#### EFFECT OF ORGANIC FLUOROLIGAND AND/OR FLUORIDE ON PHOTOREDOX STABILITY OF IRON (III) COMPLEXES

**RASTISLAV ŠÍPOŠ, MÁRIO IZAKOVIČ, and JOZEF ŠÍMA\***

*Department of Inorganic Chemistry, Slovak Technical University, Radlinského 9, 812 37 Bratislava  
rasto.sipos@gmail.com*

Photochemical behaviour of iron(III) complexes [Fe(4-R-benacen)X(CH<sub>3</sub>OH)] and [Fe(3-R-salen)X(CH<sub>3</sub>OH)], where R = H, Cl or F; X = Cl or F; 4-R-benacen(2-) and 3-R-salen(2-) are *N,N'*-ethylenebis(4-R-benzoylacetoneiminato) and *N,N'*-ethylenebis(3-R-salicylaldiminato) ligands, respectively, was investigated in methanolic solutions by steady-state photolysis at four different wavelengths. The course of photoredox processes was followed by UV-VIS spectrophotometry and spin-trapping EPR. It was shown that the coordination of fluoride anion to the central atom significantly increased the photoredox stability of the iron(III) central atom in cases of complexes with both benacen and salen-type ligands. On the other hand, the presence of fluorine atom on the benacen ligand had no significant effect on the photoredox behaviour of the complexes when compared with analogous unsubstituted or chloro-containing tetradentate ligands. Integral quantum yield of Fe(II) formation decreased with increasing wavelength of the incident radiation. Spin-trapping EPR documented the presence of <sup>•</sup>CH<sub>2</sub>OH radicals in irradiated systems. As final products of photoredox processes, Fe(II) and CH<sub>2</sub>O were determined. <sup>19</sup>F-NMR showed that fluorine atoms of the 4-F-benacen ligand did not interact with the central atom. The mechanism of photophysical and photochemical deactivation steps is proposed.

*This work was supported by the VEGA grant 1/2452/05 and Science and Technology Assistance Agency under the contract No. APVT-20-005504.*

#### REFERENCE

1. Šíma J., Izakovič M., Šípoš R., Švorec J.: *J. Fluorine Chem.*, submitted.

#### 2L-15

#### VLIV POMĚRU Na<sup>+</sup> A K<sup>+</sup> V SILNĚ ALKALICKÉM ELEKTROLYTU NA KINETIKU ROZPOUŠTĚNÍ Fe ANODY

**ZUZANA MÁCOVÁ a KAREL BOUZEK**

*ÚAT, VŠCHT Praha, Technická 5, 166 28 Praha  
zuzana.macova@vscht*

Železany jsou díky neobvykle vysokému oxidačnímu stavu centrálního atomu železa (+VI) nestabilní a v neutrálním a především kyselém prostředí podléhají rychlému rozkladu. To komplikuje nejen přípravu, ale zvláště separaci vzniklého produktu z roztoku. Řešení tohoto problému představuje přímá syntéza pevného železanu. V poslední době bylo navrženo několik postupů, jež jsou vesměs založeny na rozdílné rozpustnosti železanů v různých směsných elektrolytech<sup>1,2</sup>. Přístup založený na přidavku kationtu, jehož součin rozpustnosti s železanem je dostatečně nízký, je však spojen s nebezpečím inhibice povrchu anody precipitátem omezeně rozpustného produktu. Cílem této práce je stanovit vliv složení anolytu na vlastnosti vrstev pokrývajících povrch anody a tím na kinetiku jejího rozpouštění.

K tomu byla využita metoda elektrochemické imedanční spektroskopie (EIS). EIS umožňuje stanovit *in situ* odpor, který kladou vrstvy vznikající během anodické polarizace na povrchu elektrody přenosu náboje. Hodnota tohoto odporu je přímo úměrná inhibičním vlastnostem povrchové vrstvy.

Byla změřena řada imedančních spekter anody vyrobené z oceli s vysokým obsahem křemíku v 14 M roztocích hydroxidu alkalických kovů s různým poměrem Na<sup>+</sup>: K<sup>+</sup> jako kationtu v pasivní a transpasivní potenciálové oblasti. Výsledky těchto experimentů umožnily identifikovat oblast experimentálních podmínek, které zabezpečují intenzivní rozpouštění anody.

Kinetika rozpouštění však představuje pouze jeden z hlavních parametrů určujících konečný výtěžek syntézy. Druhým rozhodujícím parametrem je stabilita produktu. V oblasti experimentálních podmínek zabezpečujících dostatečnou účinnost rozpouštění anody byla realizována série vsádkových elektrolyzů, která umožnila kvantifikovat podíl rozpuštěného železa přítomného v anolytu v oxidačním stupni +VI a +III. Výsledky těchto experimentů přispěly k bližšímu pochopení mechanismu inhibice povrchu anody v prostředí silně alkalického anolytu a vlivu přítomného kationtu na něj. Zároveň umožnily optimalizovat podmínky elektrochemické syntézy železanu.

*Tato práce vznikla za podpory Grantovou agenturou ČR projektu č. 104/05/0066.*

#### LITERATURA

1. Licht S.: Electrolytic production of solid Fe(VI) salts; U. S. Patent PCT/IL00/00588, 29 March 2001.
2. Maxey J., Nelson C., Minevski Z., Taylor D.: Electrochemical method for producing ferrate(VI) compounds; U.S. patent No. 2003159942, 28 August 2003.

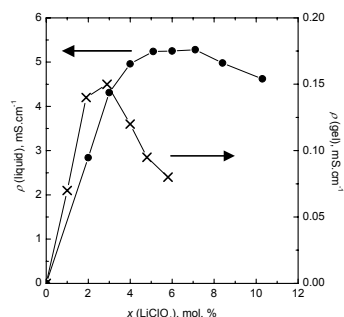
## 2L-16

## IONTOVÁ VODIVOST LITHNÝCH SOLÍ V PMMA POLYMERNÍCH GELOVÝCH ELEKTROLYTECH

MARTINA NÁDHERNÁ, JAKUB REITER\* a JIŘÍ VONDRÁK

Ústav anorganické chemie AV ČR, 250 68 Řež  
reiter@iic.cas.cz

Polymerní elektrolyty na bázi aprotických systémů vykazují vysokou elektrochemickou stabilitu a dobrou iontovou vodivost<sup>1,2</sup>. Pro jejich přípravu byla vyvinuta metoda radikálové polymerizace<sup>2–4</sup>. Jejich použití v sekundárních lithno-iontových bateriích a elektrochromních prvcích vyžaduje vysokou koncentraci lithných solí ( $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ). Vzhledem k aplikaci byly tyto elektrolyty na bázi poly(methylmethakrylátu) a propylen-karbonátu zkoumány s důrazem na studium transportních, především difuzních procesů a interakcí ion-rozpouštědlo<sup>3</sup>.



Obr. 1. Vliv koncentrace  $\text{LiClO}_4$  na vodivost kapalného (PC- $\text{LiClO}_4$ ) a polymerního (PMMA-PC- $\text{LiClO}_4$ ) elektrolytu (teplota 22 °C)

Lithné soli vykazují v nevodných rozpouštědlech vysokou míru asociace, což se projevuje nižší vodivostí ve srovnání např. se solemi sodnými. Tento efekt byl pozorován rovněž v PMMA-PC polymerních elektrolytech<sup>4</sup>. Obr. 1 ukazuje výrazné maximum vodivosti u kapalného i polymerního elektrolytu, kdy je míra disociace  $\text{LiClO}_4$  nejvyšší. Tato studie ukazuje, že kromě vysokého obsahu lithné soli je nutné optimalizovat také poměr sůl-rozpouštědlo. Byl také sledován vliv teploty na vodivost a asociaci iontů a byly stanoveny zdánlivé aktivační energie připravených elektrolytů s různými lithnými solemi.

Tato práce vznikla za podpory Akademie věd ČR (AV0Z40320502), Grantové agentury ČR (104-06-1471) a Grantové agentury AV ČR (B208130604).

## LITERATURA

1. Vondrák J., Reiter J., Velická J., Klápště B., Sedlaříková M., Dvořák J.: J. Power Sources 146, 436 (2005).
2. Reiter J., Vondrák J., Velická J., Mička Z.: Chem. Listy 100, 133 (2006).
3. Reiter J., Vondrák J., Velická J., Mička Z.: Electrochim.

Acta 50, 4469 (2005).

4. Reiter J., Michálek J., Vondrák J.: J. Power Sources, v tisku.

## 2L-17

## POROVNÁNÍ Vlivu KŘEMÍKU A UHLÍKU PŘÍTOMNÉHO VE STRUKTUŘE ŽELEZNÉ ANODY NA ÚČINNOST ELEKTROCHEMICKÉ PŘÍPRAVY ŽELEZANU

ZUZANA MÁCOVÁ a KAREL BOUZEK

ÚAT, VŠCHT Praha, Technická 5, 166 28 Praha  
zuzana.macova@vscht

Železany ( $\text{FeO}_4^{2-}$ ) jsou díky neobvyklému oxidačnímu stavu železa (+VI) velmi silným oxidačním činidlem. Díky tomu našly uplatnění např. v technologii čištění odpadních vod či při konstrukci tzv. vysokokapacitních baterií. Na druhé straně je tato jejich vlastnost příčinou jejich obtížné přípravy a ředevším pak stabilizace a dlouhodobého uchovávání.

Jedním ze způsobů přípravy železanu je anodická oxidace železné elektrody v koncentrovaném roztoku alkalického hydroxidu. Podle dřívějších výsledků<sup>1</sup> klesá při použití čisté železné anody účinnost procesu s dobou elektrolýzy. Za příčinu deaktivace během ustálené anodické polarizace je považována postupná přeměna vrstvy  $\text{FeOOH}$  pokrývajících povrch anody na  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Jako možný způsob eliminace tohoto efektu byla navržena katodická polarizace pracovní elektrody či střídavá modulace vloženého proudu. Optimálním řešením se ukázal být i výběr vhodného materiálu anody<sup>1,2</sup>. Výsledky<sup>1</sup> ukázaly, že přítomnost karbidu železa  $\text{Fe}_3\text{C}$  ve slitině anody mění porozitu a soudržnost pasivační vrstvy na povrchu. Přednostním rozpouštěním této fáze dochází k lokálnímu narušení povrchové vrstvy, které umožňuje kontinuální rozpouštění materiálu anody. Podobných výsledků dosáhl též Lapique<sup>2</sup> ovšem s materiálem s vysokým obsahem křemíku. Obě složky tj.  $\text{Fe}_3\text{C}$  a Si zřejmě plní při rozpouštění anody shodnou funkci. Ověření této teorie bylo cílem předkládané práce.

Byly vybrány dva elektrodové materiály – bílá litina (3,16 hm.% C ve formě  $\text{Fe}_3\text{C}$ ) a křemíkatá ocel (3,17 hm.% Si). Byly změřeny potenciodynamické polarizační křivky obou materiálů, které umožnily porovnat stabilitu jejich pasivních vrstev a náchylnost k aktivnímu anodovému rozpouštění. Následně byla provedena série vsádkových elektrolýz. Byla stanovena proudová účinnost syntézy železanů v prostředí 14 M NaOH v závislosti na proudové hustotě a teplotě elektrolytu. Byla rovněž provedena metalografická analýza vzorků výše zmíněných anodových materiálů před a po krátkodobé anodické polarizaci. Změny struktury povrchu vzorku způsobené expozicí povrchu vzorku alkalickému elektrolytu v průběhu anodické polarizace umožnily posoudit, která fáze je zodpovědná za aktivaci povrchu anody.

Tato práce vznikla za podpory Grantovou agenturou ČR projektu č. 104/05/0066.

## LITERATURA

1. Bouzek K., Roušar I.: J. Appl. Electrochem. 27, 679 (1997).
2. Lescuras-Darrou V., Lapique F., Valentin G.: J. Appl. Electrochem. 32, 57 (2002).

## 2L-18

## CHARACTERIZATION OF MIXED-LAYER CLAY MINERALS USING FTIR SPECTROSCOPY AND THERMAL ANALYSIS (TG/DTA)

**LENKA VACULÍKOVÁ<sup>a</sup>, EVA PLEVOVÁ<sup>a</sup>,  
and ZUZANA NAVRÁTILOVÁ<sup>b</sup>**

<sup>a</sup> Institute of Geonics, AS CR, Studentska 1768, 708 00 Ostrava - Poruba, <sup>b</sup> Ostrava University, Department of Chemistry, 30. dubna 22, 701 03 Ostrava  
vaculikova@ugn.cas.cz, plevova@ugn.cas.cz,  
zuzana.navratilova@osu.cz

Mixed-layer clay minerals are materials in which different kinds of clay layers alternate with each other. The mixing or interstratification in vertical stacking can be regular (ordered), segregate regular, or random. Commonly occur mixed-layer clays are illite-smectite, chlorite-smectite, kaolinite-smectite, illite-chlorite, kaolinite-chlorite<sup>1</sup>. Real possibilities of FTIR spectroscopy application along with thermal analysis (TG/DTA) for examining mixed-layer clay minerals are presented. These methods have been used to examine synthetic and natural clay mineral mixtures. Synthetic clay mineral mixtures with various ratios of the individual components were prepared by grinding into agate mortar. Standards of minerals were obtained from The Source Clays Repository of The Clay Minerals Society (CMS). The infrared spectra were recorded on Nicolet Avatar 320 FTIR spectrometer in 4000–400 cm<sup>-1</sup> spectral region. The KBr pressed-disc technique was used for preparing a solid sample for routine scanning of the spectra<sup>2</sup>. Discs for the 4000–3000 cm<sup>-1</sup> region were heated in the furnace overnight at 150 °C to minimize the water adsorbed on KBr and clay sample<sup>3</sup>. TG/DTA curves were obtained on thermal instrument Setsys 12, Setaram. In order to provide an adequate characterization of clay mineral composition, X-ray diffraction was also utilized. The position and intensity of absorption bands which characterize individ-

ual clay mineral components were observed in measured IR spectra for the purpose of finding the detection limits for individual clay minerals in synthetic and natural mixtures. Obtained results were compared with the results of the above mentioned analytical techniques.

*This work was supported by Czech Science Foundation, grant No. 105/03/D079 and grant No. 205/05/0871.*

## REFERENCES

1. Weiss Z., Kužvart M., in: *Jílové minerály – jejich nanostruktura a využití*, kap. 8, p. 203. Karolinum, Praha 2005.
2. Farmer V. C.: *The Infrared Spectra of Minerals*. Mineral. Soc., London 1974.
3. Russell J. D., Fraser A. R., in: *Clay Mineralogy: Spectroscopic and Chemical Determinative Methods*, p. 11. M. J. Wilson., Aberdeen 1994.

## 2L-19

## PRÍPRAVA TETRAOKTYLAMÓNÍUM-MONTMORILLONITU

**VLADIMÍR ŠTEFAN FAJNOR a MARTINA ČÁKYOVÁ**

*Katedra anorganickej chémie, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského, Mlynská dolina CH-2, 842 15 Bratislava  
fajnor@fns.uniba.sk*

V práci sa skúmali možnosti interakcie tetraoktylamónnych iónov s kryštálkami montmorillonitu, izolovaného z bentonitu lokality Jelšovský Potok, Stredné Slovensko. Cieľom práce bolo zistiť optimálne podmienky prípravy tetraoktylamónium-montmorillonitu, teda prípravy organoílu, v ktorom by boli anorganické kationy kompletne vymenené za objemné organické ióny. Výsledky niekoľkých sérii experimentov vedú k záveru, že vhodné podmienky prípravy sú: vodný roztok bromidu tetraoktylamónia s koncentráciou 0,12 mol dm<sup>-3</sup>, teplota 65 °C, doba interakcie 3 h a záverečné premytie organoílu desaťnásobkom horúcej destilovanej vody. Takto pripravený organomontmorillonit neobsahuje zvyšky organického prekursoru zistiteľné metódami termickej analýzy [DTA-TG], resp. röntgen difrakčnou práškovou analýzou.