

1P-01

SYNTHESIS AND PROPERTIES
OF $[\text{Zn}(\text{2-BrC}_6\text{H}_4\text{COO})_2\text{mpc}_2]$ ANNAMÁRIA ERDÉLYIOVÁ^{a*}, KATARÍNA
GYÖRYOVÁ^a, RÓBERT GYEPES^b, JANA
KOVÁŘOVÁ^c, and LADISLAV HALÁS^a^a University of P. J. Šafárik, Moyzesova 11, 041 54 Košice,
Slovak Republic, ^b Charles University, Albertov 8, 128 43
Prague 2, Czech Republic, ^c Institute of Macromolecular
Chemistry, AV ČR, Heyrovského nám. 2, 162 06 Prague 6,
Czech Republic
annamaria.erdelyiova@student.upjs.sk

Zinc is one of the most important trace elements in the organism. It has a considerable effect on many biological processes. Some of aromatic carboxylic acids have antimicrobial properties and their carboxylic group is available to interact with zinc. For the preparation of effective antimicrobial species it is important to gain information about the structure of the compound. It is of our interest to study the compounds of halogenobenzoic acids with zinc and bioactive ligands.

New zinc(II) 2-bromobenzoate complex compound with methyl-3-pyridylcarbamate (mpc) was prepared by the reaction of zinc 2-bromobenzoate and methyl-3-pyridylcarbamate ($\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{O}_8\text{N}_4\text{Br}_2\text{Zn}$ (Mh: 770.49): Calc.: C, 43.61; H, 3.14; N, 7.27; Zn, 8.49. Exp.: C, 43.93; H, 3.13; N, 7.25; Zn, 8.46 %).

The obtained compound $[\text{Zn}(\text{2-BrC}_6\text{H}_4\text{COO})_2\text{mpc}_2]$ was characterized by elemental analysis, thermal and spectral methods of analysis. It was found that the studied complex compound is stable up to 165°C. Above this temperature the thermal decomposition is accompanied with the loss of methyl-3-pyridylcarbamate, which is followed by the decomposition of carboxylate anion. Mass spectrometer was used for the determination of intermediate products of thermal decomposition.

X-ray diffraction experiment was carried out to characterize the structural properties of $[\text{Zn}(\text{2-BrC}_6\text{H}_4\text{COO})_2\text{mpc}_2]$. We found out that two 2-bromobenzoates are chelated to the zinc atom and two methyl-3-pyridylcarbamate ligands are coordinated to zinc by the nitrogen atom of the pyridine ring.

Financial support of the Slovak Ministry of Education (VEGA project 1/0122/08) is gratefully acknowledged.

REFERENCES

1. Györyová K., Chomič J., Szunyogová E., Piknová L., Zelenák V., Vargová Z.: J. Therm. Anal. Cal. 84, 727 (2006).
2. Szunyogová E., Mudroňová D., Györyová K., Nemcová R., Kovářová J., Piknová-Findoráková L.: J. Therm. Anal. Cal. 88, 355 (2007).
3. Zelenák V., Sabo M., Massa W., Llewellyn P.: Inorg. Chim. Acta 357, 2049 (2004).

1P-02

TOXICITA SYNTETICKÝCH Ni(II), Cu(II) a Zn(II)
DITHIOKARBAMÁTŮ V NÁDOROVÉ LINII HELABORIS CVEK^{a*}, JAN TARABA^b, ZDENĚK DVOŘÁK^a
a JITKA ULRICOVÁ^a^a Ústav lékařské chemie a biochemie, Univerzita Palackého,
775 15 Olomouc, ^b Katedra anorganické chemie, Masarykova
Univerzita, 611 37 Brno
cvekb@seznam.cz

V nedávné studii se ukázalo, že lék disulfiram (antabus), užívaný desítky let klinicky při léčbě alkoholismu, dokáže, je-li podáván se zinkem, *in vivo* potlačit růst melanomu¹. Autoři tuto terapii úspěšně použili u pacientky s metastází v játrech. Disulfiram tvoří s kovy dithiokarbamátové komplexy, které jsou schopny vstoupit do buňky a selektivně *in vitro* potlačit melanom bez poškození zdravých melanocytů². Podstatou efektu je *in vivo* prokázána inhibice proteazomu³. Cílem naší studie bylo u syntetických, dobře charakterizovaných komplexů určit jejich cytotoxicitu.

Komerčně dostupné ligandy diethyldithiokarbamát (DDTC) a dibenzylthiokarbamát (BZDTC) byly ve vodném prostředí smíchány s Cu(II), Zn(II) a dosud netestovaným Ni(II) v poměru 2:1. Ihned vzniklé sraženiny byly rekrystalizovány z organických rozpouštědel. Výsledky rtg. difrakce jsou v souladu s publikovanými údaji: čtvercové planární či tetraedrická koordinační sféra s možnou tvorbou dimerů (cit.⁴⁻⁶).

Toxicita na modelové nádorové linii HeLa byla stanovena pomocí MTT testu. Oba zinečnaté komplexy byly srovnatelně toxické ($\text{Zn}(\text{DDTC})_2$ $\text{IC}_{50} = 3,5 \mu\text{M}$, $\text{Zn}(\text{BZDTC})_2$ $\text{IC}_{50} = 7 \mu\text{M}$), naopak oba nikelnaté komplexy nevykazovaly cytotoxicitu ani při maximální dostupné koncentraci (20 μM). Mezi toxicitou měďnatých komplexů byl zásadní rozdíl: zatímco sloučenina $\text{Cu}(\text{DDTC})_2$ byla 10× toxičtější než $\text{Zn}(\text{DDTC})_2$, sloučenina $\text{Cu}(\text{BZDTC})_2$ nedosáhla hodnoty IC_{50} ani při nejvyšší dosažitelné koncentraci (20 μM). Toxické komplexy jsou inhibitory proteazomu^{7,8}.

Tato práce je součástí projektu podporovaného granty MSM 6198959216 a GA ČR 303/08/P137.

LITERATURA

1. Brar S. S., Grigg C., Wilson K. S., Holder W. D., Dreau D., Austin C.: Mol. Cancer Ther. 3, 1049 (2004).
2. Cen D., Brayton D., Shahandeh B., Meyskens F. L.: J. Med. Chem. 47, 6914 (2004).
3. Chen D., Cui Q. C., Yang H., Dou Q. P.: Cancer Res. 66, 10425 (2006).
4. Hogarth G.: Prog. Inorg. Chem. 53, 71 (2005).
5. Decken A., Gossage R. A., Chan M. Y.: Appl. Organomet. Chem. 18, 101 (2004).
6. Cvek B., Husárek J., Pastorek R., Šindelář Z.: Acta Univ. Palacki. Olom., Chemica 43, 68 (2004).
7. Cvek B., Dvořák Z.: Curr. Pharm. Des. 13, 3155 (2007).
8. Dou Q. P.: nepublikované výsledky.

1P-03

TARTARÁTOKOMPLEXY VANÁDU(V)

JANA GÁLIKOVÁ^a, PETER SCHWENDT^a a ZDIRAD ŽÁK^b

^a Katedra anorganickej chémie, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava, Slovenská republika, ^b Katedra anorganickej chémie, Prírodovedecká fakulta, Masarykova Univerzita, Kotlářská, 611 37 Brno, Česká republika
galikova@fns.uniba.sk

Tmavočervené tartarátokomplexy vanádu(V) zloženia $M_4[V_4O_8(\text{rac-C}_4\text{H}_2\text{O}_6)_2] \cdot \text{aq}$ ($M = \text{K}^+, \text{Na}^+$) alebo $M_4[V_4O_8(R,R\text{-C}_4\text{H}_2\text{O}_6)_2] \cdot \text{aq}$ ($M = \text{N}(\text{CH}_3)_4^+, \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4^+, \text{NH}_4^+, \text{K}^+, \text{Na}^+$) boli izolované z mierne kyslého prostredia (pH~6). Štvorjadrové oxokomplexy vanádu(V) s kyselinou 2*R*,3*R*-vinnou obsahujú štvorjadrový anión, ktorý sa skladá z cyklického skeletu $V_4O_8^{4+}$ a z dvoch ligandov ($R,R\text{-C}_4\text{H}_2\text{O}_6$)⁴⁻. V prípade oxokomplexu s racemickou kyselinou vinnou základná bunka obsahuje štvorjadrové anióny s rozdielnymi enantiomermi kyseliny vinnéj $[V_4O_8((R,R)\text{-C}_4\text{H}_2\text{O}_6)_2]$ a $[V_4O_8((S,S)\text{-C}_4\text{H}_2\text{O}_6)_2]$ ¹.

Z kyslého prostredia (pH ~ 2) sa podarilo izolovať červené komplexy typu $(\text{N}(\text{CH}_3)_4)_2[V_2O_2(\text{rac-C}_4\text{H}_2\text{O}_6)_2]$ **I**, $(\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4)_2[V_2O_2(\text{rac-C}_4\text{H}_2\text{O}_6)_2]$ **II** a žltý komplex $(\text{N}(\text{CH}_3)_4)_2[V_2O_2(R,R\text{-C}_4\text{H}_2\text{O}_6)_2] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ **III**. Komplexy **I**, **II** a **III** boli charakterizované pomocou spektrálnych metód (IČ a Ramanovou spektroskopiou, ⁵¹V NMR spektroskopiou) a pomocou rtg. štruktúrnej analýzy.

Komplexy s racemickou kyselinou vinnou obsahujú dvojjadrový anión, kde dve VO_2^+ skupiny sú spojené mostíkovými bis-didentátnymi tartarátoligandami, jedným *R,R*-a jedným *S,S*-tartarátoligandom. V látke **III** sa dvojjadrový anión skladá z dvoch VO_2^+ skupín spojených bis-didentátnymi *R,R*-tartarátoligandami. Tvorba dvojjadrových aniónových tartarátokomplexov vanádu(V) je teda stereošpecifická.

Táto práca vznikla s podporou Univerzity Komenského a MŠ SR (Grant VEGA 1/4462/07).

LITERATÚRA

- Schwendt P., Tracey A. S., Tatiersky J., Gáliková J., Žák Z.: Inorg. Chem. 46, 3971 (2007).

1P-04

DEKAVANADIČNAN AKO MOSTÍKOVÝ LIGAND

LENKA KLIŠTINCOVÁ, ERIK RAKOVSKÝ a PETER SCHWENDT

Katedra anorganickej chémie, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava, SR
klistincova@fns.uniba.sk

Boli pripravené tri nové zlúčeniny, v ktorých dekanadičnanový anión figuruje ako mostíkový ligand – $(\text{NH}_4)_2[\text{Cu}_2(\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO})_4(\text{V}_{10}\text{O}_{28})] \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ (**I**), (2-

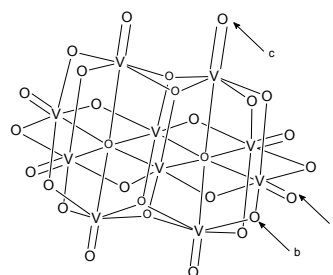


Schéma 1. Dekavanadičnanový anión

-hydroxyetylpyridinium)₂[$\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{O},N\text{-2-hydroxyetylpyridin})_2(\text{V}_{10}\text{O}_{28})] \cdot x \text{H}_2\text{O}$ (**II**) a (2-hydroxyetylpyridinium)₂[$\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{V}_{10}\text{O}_{28})] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (**III**). Štruktúra **I** pozostáva z 1D polymérnych reťazcov, ktoré tvoria pravidelne sa opakujúce dvojjadrové jednotky $\text{Cu}_2(\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO})_4^{4+}$ premostované dekanadičnanovým aniónom. Štruktúra **II** je tvorená komplexnými kationmi $\{\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{O},N\text{-hydroxyetylpyridin})\}^{4+}$ a mostíkovými $\{\text{V}_{10}\text{O}_{28}\}^{6-}$ aniónmi, ktoré spájajú vždy dva atómy medi. Štruktúra obsahuje voľné kationy organického ligandu a molekuly kryštálovej vody. Štruktúra **III** obsahuje jednotky, v ktorých dekanadičnanový anión spája dva atómy mangánu. Atómy mangánu majú oktaedrickú koordinačnú sféru doplnenú molekulami vody. Štruktúra obsahuje voľné kationy organického ligandu a molekuly kryštálovej vody. Porovnanie štruktúr týchto zlúčenín je veľmi zaujímavé. V štruktúre **I** sa dekanadičnanový anión koordinuje cez terminálne atómy kyslíka $\text{V}=\text{O}$ ležiace v hlavnej rovine aniónu (schéma 1, poloha a), v štruktúre **II** sa viaže cez mostíkové atómy kyslíka $\text{V}-\text{O}-\text{V}$ (schéma 1, poloha b) a v štruktúre **III** dochádza ku koordinácii cez terminálne atómy kyslíka, ktoré neležia v hlavnej rovine aniónu (schéma 1, poloha c). Dosiaľ bola publikovaná len jedna štruktúra zlúčeniny, kde sa dekanadičnanový anión viaže ako ligand kovalentnou väzbou $\text{V}-\text{O}-\text{M}$ na centrálny atóm prechodného kovu $[\text{Cu}(2,2'\text{-bpy})_2]_2(\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}) \cdot 2,2'\text{-bpy} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**IV**) ($\text{bpy} = 2,2\text{-bipyridin}$)¹. V tomto prípade sú donorovými atómami mostíkové atómy kyslíka (schéma 1, poloha b).

Táto práca vznikla s podporou Univerzity Komenského a MŠ SR (Grant Vega 1/4462/07).

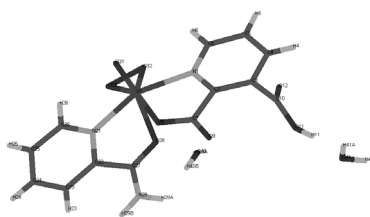
LITERATÚRA

- Li T. H., Lü J., Gao S., Li F., Cao R., Chem. Lett. 36, 356 (2007).

1P-05

MONOPEROXOKOMPLEXY VANÁDU(V)
S ORGANICKÝMI LIGANDAMI S NO A NOO
DONOROVÝM SETOMSILVIA PACIGOVÁ^a, MICHAL SIVÁK^a a ROBERT
GYEPES^b^a Katedra anorganické chémie, Přírodovědecká fakulta,
Univerzita Komenského, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava,
SR, ^b Katedra anorganické chémie, Karlova Univerzita, Pří-
rodovědecká fakulta, Albertov, 128 00 Praha, ČR
pacigova@fns.uniba.sk

Z reakčního systému $V_2O_5 - H_2O_2 - L - H_2O - S$ (L – kyselina chinolinová (H_2quin), pikolinová ($Hpic$) alebo 2,6-pyridindikarboxylová (H_2dipic), pikolinamid (pa); S – isopropanol pri (1-2), acetonitril pri (3)) boli pripravené nové jednojadrové monoperoxokomplexy vanádu(V) zloženia: $[VO(O_2)(pic)(pa)] \cdot H_2O$ (1), $[VO(O_2)(Hquin)(pa)] \cdot 2 H_2O$ (2) a $[Hpa][VO(O_2)(dipic)(H_2O)] \cdot H_2O$ (3). Ich RTG štruktúrna analýza ukázala, že koordinačným polyédrom vanádu v uvedených komplexoch je pentagonálna bipyramída. V štruktúre 1 a 2 (obr. 1), sú štyri „voľné“ polohy polyédra (3 ekvatoriálne a 1 axiálna) obsadené dvomi bidentátnymi organickými ligandami s NO donorovým setom ($Hquin(1-)$, $pic(1-)$ resp. pa). Obsadenie týchto polôh v polyédri vanádu donorovými atómami je v súlade s empiricky odvodenými stereochemickými pravidlami¹: dva atómy dusíka sú v ekvatoriálnych polohách a dva atómy kyslíka v ekvatoriálnej a axiálnej polohe. V štruktúre 3 tridentátny $dipic(2-)-N,O,O$ ligand obsadzuje tri ekvatoriálne polohy a akva ligandom axiálnu polohu. Štruktúra komplexu 3 je tvorená aj kationmi $Hpa(1+)$ s protonizovaným dusíkom aromatického kruhu. Supramolekulovú architektúru komplexov 1-3 tvoria popri klasických vodíkových väzbách aj C–H...O väzby. Ku stabilizácii štruktúry komplexov prispievajú π – π interakcie medzi pyridínovými kruhmi $pic(1-)$, $dipic(2-)$ a pa ligandov.

Obr. 1. Molekulová štruktúra $[VO(O_2)(Hquin)(pa)] \cdot 2 H_2O$ (2)Táto práca vznikla s podporou Univerzity Komenského
a MŠ SR (Grant VEGA 1/4462/07).

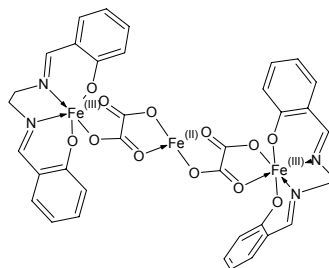
LITERATÚRA

1. Tatitsky J., Schwendt P., Sivák M., Marek J.: Dalton Trans. 13, 2305 (2005).

1P-06

HETEROTRIJADERNÉ $(Fe(III))_2 - M(II)$ SALENOVÉ
KOMPLEXY S OXALÁTOVÝMI MŮSTKY A JEJICH
MAGNETICKÉ A SPEKTRÁLNÍ VLASTNOSTIZDENĚK ŠINDELÁŘ^a, RADOVAN HERCHEL^a,
ZDENĚK TRÁVNÍČEK^a a RADEK ZBOŘIL^b^a Katedra anorganické chemie, Přírodovědecká fakulta Uni-
verzita Palackého Olomouc, Křížkovského 10, 771 47 Olo-
mouc, ^b Katedra fyzikální chemie, Přírodovědecká fakulta,
Univerzita Palackého Olomouc, Třída svobody 26, 771 46
Olomouc
zdenek.sindelar@upol.cz

Bylo připraveno celkem šest komplexů o složení, které nejlépe vyjadřuje obecný vzorec $[\{ Fe^{III}(salen) \}_2 \{ \mu - (M^{II}(ox))_2 \}] \times 3 H_2O$. Kde $M^{II} = Mn^{II}, Fe^{II}, Co^{II}, Ni^{II}, Cu^{II}, Zn^{II}$. H_2salen je Schiffova báze vzniklá kondenzací salicylaldehydu a ehylen-diaminu, $ox =$ oxalátový anion $C_2O_4^{2-}$. Komplexy byly připraveny reakcemi $[Fe(salen)Cl]$ s oxalátem amonným, kdy tyto reakce vedly ke vzniku komplexu $[\{ Fe(salen) \}_2 (\mu - ox)]$. Ten následně reagoval s dihydráty oxalátů příslušných kovů $M^{II}(C_2O_4) \cdot 2H_2O$ za vzniku komplexů výše uvedeného složení. Reakce probíhaly v prostředí voda-etanol. Předpokládaná struktura připravených sloučenin je zřejmá z obrázku:



Připravené komplexy byly charakterizovány chemickou analýzou prvků, UV-VIS, FT-IR a Moessbauerovou spektroskopii, metodami termické analýzy (TG/DTA), vodivostními měřeními a studiem teplotní závislosti magnetické susceptibility (300 – 2 K). V současnosti probíhají pokusy o přípravu monokrystalů vhodných pro monokrystalovou rentgenovou strukturní analýzu. Geometrie komplexů je také optimalizována za využití DFT výpočtů.

Popsané sloučeniny mají při nízkých teplotách, 2 až 5 K, magnetické vlastnosti molekulárních magnetů s relativně vysokými hodnotami koercitivity, řádově až 100 G. Při vyšších teplotách vykazují tyto komplexy složité výměnné interakce, pro jejichž popis hledáme vhodné modely. Připravené heteronukleární komplexy mohou také sloužit jako prekurzory pro přípravu dobře definovaných směsných oxidů spinelového typu, které jsou rovněž magneticky zajímavými materiály.

Tato práce vznikla za podpory grantu Ministerstva školství
mládeže a tělovýchovy České republiky, Výzkumný záměr
MSM619895218.

1P-07

TETRAKYANOPLATNATANY MEDI: ŠTYRI $v(C\equiv N)$ PÁSY – PREDPOKLAD ZLOŽITEJ ŠTRUKTÚRY**MARTIN VAVRA^a, IVAN POTOČNÁK^a, MICHAL DUŠEK^b a KARLA FEJFAROVÁ^b**

^a Katedra Anorganickej chémie, Prírodovedecká fakulta UPJŠ, Moyzesova 11, 041 54 Košice, Slovensko, ^b Fyzikálny ústav AV ČR, v. v. i., Na Slovance 2, 182 21 Praha 8, Česká republika
martin.vavra@upjs.sk

Dôležitým údajom pre charakterizáciu tetrakyanoplatnatanových komplexov je poloha a počet absorpčných pásov v $(C\equiv N)$ v IČ spektrách. Tieto pásy sú zvyčajne pozorované v intervale 2120–2210 cm^{-1} a keďže sa v tejto oblasti spektra nevyskytujú takmer žiadne iné absorpčné pásy, ľahko sa identifikuje ich poloha i počet, ktorý súvisí s počtom rôznych typov kyanidových skupín v štruktúre danej látky. Jedným z cieľov nášho výskumu je príprava nízkorozmerných (iónových, jedno- a dvojrozmerných) med'natých zlúčenín s aniónom $[Pt(CN)_4]^{2-}$, pričom k načrtnutiu možnej štruktúry danej látky využívame aj výsledky IČ spektroskopie.

Väčšina nami pripravených tetrakyanoplatnatanových komplexov medi obsahuje vo svojich spektrách jeden alebo dva $v(C\equiv N)$ absorpčné pásy čo znamená, že daná zlúčenina obsahuje nízky počet rozdielnych kyanidových skupín a jej štruktúra je jednoduchá. Toto sme potvrdili vyriešením ich štruktúr, ktoré ukázali že ide o jednorozmerné zlúčeniny obsahujúce jeden typ mostíkovej a jeden typ koncovo viazanej kyanidovej skupiny¹. Ale v prípade niekoľkých zlúčenín sme pozorovali až štyri $v(C\equiv N)$ absorpčné pásy, čo znamená väčší počet rôznych kyanidových skupín a teda zložitejšiu štruktúrny typ. Na overenie tohto predpokladu sme vyriešili kryštalové štruktúry týchto látok. Tieto ukázali, že zlúčeniny obsahujú alebo viacjadrové komplexné kationy a nekoordinované anióny $[Pt(CN)_4]^{2-}$, alebo sú tvorené nekonečnými neutrálnymi dvojrozmernými sieťami, pričom v súlade so štyrmi nameranými $v(C\equiv N)$ absorpčnými pásmi obsahujú tieto zlúčeniny štyri rôzne typy kyanidových skupín. V zlúčeninách s viacjadrovými kationmi sú dva typy koncovo viazanej a dva typy mostíkovej kyanidovej skupiny, zatiaľ čo v prípade dvojrozmerných zlúčenín má anión $[Pt(CN)_4]^{2-}$ tri rôzne mostikové kyanidové skupiny a štvrtá je viazaná koncovo. V tomto príspevku uvidíme prípravu, fyzikálnochemickú charakterizáciu a kryštalové štruktúry týchto zlúčenín, ako aj príslušné spektrálno-štruktúrne korelácie.

Táto práca vznikla za podpory grantov APVV 20-005204, VVGS 45/07-08, VEGA 1/0079/08, VVGS PF 18/2008/CH a za podpory Grantovej agentúry ČR 202/06/0757.

LITERATÚRA

1. Vavra M., Potočná I., Dušek M., Wagner C., Steinborn D., v zborníku: *Chemistry, environment & human activity in civilization development*, poster S2-PS2-47, s. 114, Toruń, Poľsko 2007.

1P-08

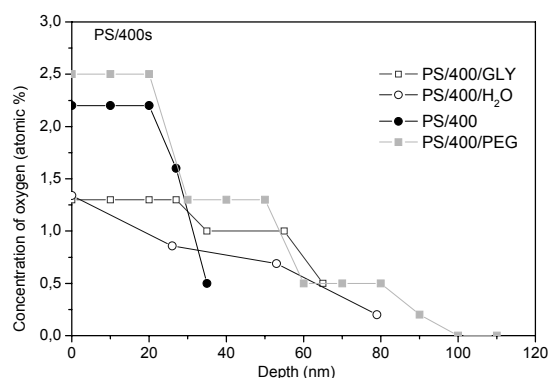
ZMĚNA POVRCHOVÝCH VLASTNOSTÍ U MODIFIKOVANÉHO POLYSTYRENU

KATEŘINA KOLÁŘOVÁ^a, ANNA MACKOVÁ^b, PETR SLEPIČKA^a a VÁCLAV ŠVORČÍK^a

^a VŠCHT Praha, Technická 5, 166 28 Praha 6, ^b ÚJF AV ČR, 250 68 Řež u Prahy
Kolarova@vscht.cz

Díky variabilitě a dobré dostupnosti jsou v medicínské praxi stále více využívány polymerní materiály. Jejich nejširší použití je pro zdravotnický pomocný materiál, nosný materiál pro růst a přenos buněk resp. pro implantáty. U materiálů používaných pro tyto účely má zásadní význam vzájemná interakce mezi povrchem materiálu a buňkami, které na něm rostou. Materiál poskytuje mechanickou stabilitu a buněčná složka vytváří novou tkáň díky extracelulární matrix. Pro podpoření či naopak potlačení buněčné adheze a růstu se povrch materiálu různým způsobem modifikuje. Jedním ze způsobů modifikace je expozice polymeru v plasmě a následné roubování chemických sloučenin. V závislosti na složení plynu přispívá plasma k úpravě polymeru, k jeho ablaci, aktivaci a nebo zesíťování. Díky tomu je možné kontinuálně měnit chemické a fyzikální vlastnosti jako například: smáčivost, přilnavost, index lomu, tvrdost, chemickou odolnost, lubricitu či biokompatibilitu. Dochází ke změně povrchové morfologie. Je to způsobeno tím, že v plasmě jsou přednostně degradovány amorfni oblasti polymeru. Fyzikálně chemické změny na povrchu modifikovaného polymeru byly studovány pomocí goniometrie, mikroskopie atomárních sil (AFM), Rutherfordova zpětného rozptylu (RBS) a infračervené spektroskopie (FTIR).

Po modifikaci PS v plasmě dochází k oxidaci povrchu polymeru a tím i ke změně jeho polaritě. Nejvyšší koncentrace kyslíku na povrchu byla stanovena u vzorků roubovaných polyethylenglykolem (PEG). Při máčení vzorku ve vodě dochází k poklesu oxidovaných struktur na povrchu materiálu,



Obr. 1. Koncentrační profil kyslíku u modifikovaného PS

což potvrzuje i měření obsahu a profilu kyslíku pomocí RBS, neboť došlo k odleptání povrchové modifikované vrstvy PS. Obdobné výsledky byly naměřeny po roubování glycínem (GLY).

Tato práce vznikla za podpory grantu GA ČR č. 204/06/0225, MŠMT MSM č. 6046137302 a LC 06041, GA AV ČR č. KAN400480701 a 200100801.

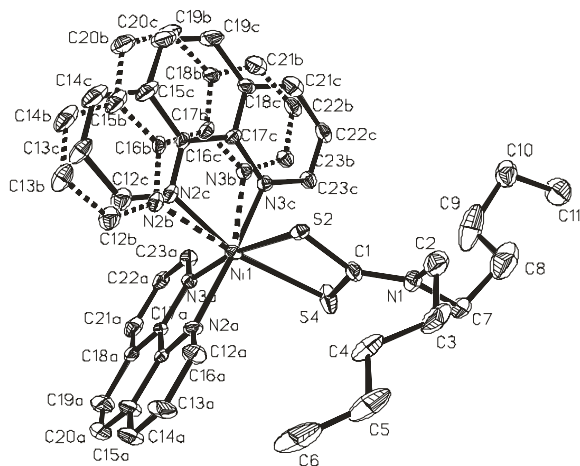
1P-09

STRUKTURA KOMPLEXU $[\text{Ni}(\text{Pe}_2\text{dtc})(\text{phen})_2]\text{ClO}_4$

JIRÍ KAMENÍČEK^{a*}, RICHARD PASTOREK^a
a VÁCLAV PETŘÍČEK^b

^a Katedra anorganické chemie PŘF UP, Křížkovského 10, 771 47 Olomouc, ^b Fyzikální ústav Akademie věd, Na Slovance 10, 182 21 Praha
jiri.kamenicek@upol.cz

Komplex $[\text{Ni}(\text{Pe}_2\text{dtc})(\text{phen})_2]\text{ClO}_4$ byl připraven reakcí jemně rozpráskovaných výchozích komponent $[\text{Ni}(\text{Pe}_2\text{dtc})_2]$ (Pe_2dtc^- = dipentylthiokarbamat)¹, *o*-fenanthrolinu (phen) a $\text{LiClO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ v methanolu (molární poměr 1:2:1). Přesný pracovní postup syntézy a další výsledky fyzikálně chemického studia lze nalézt v práci². Odtud vyplynulo, že se jedná o paramagnetický komplex ($\mu_{\text{eff}}/\mu_{\text{B}} = 3,21$), elektrolyt typu 1:1 (v acetonu). Nyní bylo nově rentgenostrukturní analýzou (obr. 1) potvrzeno deformované oktaedrické uspořádání chromoforu NiN_4S_2 , přičemž skupina ClO_4^- není koordinována na centrální atom. Struktura vykazuje značný disorder jak u chloristanu, tak u jednoho z fenanthrolinových ligandů (obsazovací poměr b/c = 0,41/0,59). Veškeré další podrobnosti o struktuře lze nalézt v databázi CCDC³.



Obr. 1. Molekulová struktura komplexu $[\text{Ni}(\text{Pe}_2\text{dtc})(\text{phen})_2]\text{ClO}_4$; ClO_4^- není zakreslena z důvodu přehlednosti

LITERATURA

1. Pastorek R., Kameníček J., Cvek B., Pavlíček M., Šindelář Z., Žák Z.: J. Coord. Chem. 56, 1123 (2003).

2. Trávníček Z., Pastorek R., Slovák V.: Polyhedron 27, 411 (2008).
3. Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, CB2 1EZ, UK; deposit No. CCDC 626512.

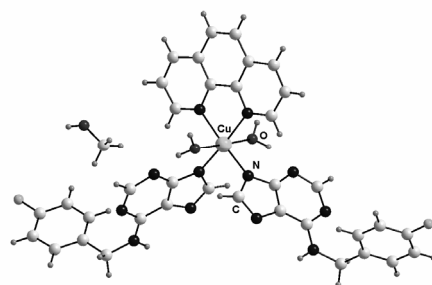
1P-10

JEDNOJADERNÉ Cu(II) KOMPLEXY S KOMBINACÍ DVOU RŮZNÝCH DUŠÍKATÝCH AROMATICKÝCH HETEROCYKLŮ V KOORDINAČNÍ SFÉŘE

ALENA KLANICOVÁ^a, JOSEPH D. HOUCK^b, PETER BARAN^b a ZDENĚK TRÁVNÍČEK^a

^a Katedra anorganické chemie, Přírodovědecká fakulta Univerzity Palackého, Křížkovského 10, 771 47 Olomouc, ČR, ^b Juniata College, von Liebig Science Center 2035, 1700 More Street, Huntingdon PA, 166 52 USA
alena.klanicova@upol.cz

Výzkum derivátů adeninu probíhá již desítky let kvůli jejich různorodé biologické aktivitě, např. stimulace růstu a dělení buněk nebo naopak inhibice cyclin-dependentních kinas, enzymů klíčových pro zdárný průběh buněčného cyklu. Jejich biologický účinek může být výrazně ovlivněn, resp. rozšířen, koordinací těchto organických molekul na vhodný přechodný kov. Byla připravena série jednojaderných oktaedrických Cu(II) komplexů s heterogenní koordinační sférou obsahující kombinaci derivátů 6-(benzylamino)purinu (L) a 1,10-fenanthrolinu (phen). Připravené látky byly charakterizovány chemickou analýzou prvků, FTIR, UV/VIS a MS spektroskopií, měřením magnetické susceptibility, vodivostním měřením, termickou analýzou (TG/DTA) a některé z nich monokrystalovou rentgenovou strukturní analýzou (Obrázek 1). Z výsledků uvedených technik vyplývá, že připravené látky mají složení $[\text{Cu}(\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{phen})] \times n (\text{MeOH})$, kde $n = 1$ nebo 2. Studium biologické aktivity (cytotoxicity, anti-radikálové aktivity) je předmětem dalšího studia, stejně jako rozšíření řady těchto látek o další sloučeniny.



1P-11

CONTRIBUTION TO FERROCENYL SUBSTITUTED CARBORANES AND METALLACARBORANES

JOSEF HOLUB^{a*}, BOHUMIL ŠTÍBR^a, and PETR ŠTĚPNIČKA^b

^a Institute of Inorganic Chemistry of the ASCR, v.v.i., 250 68 Řež near Prague, ^b Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Natural Sciences, Charles University, Hlavova 2030, 128 42 Prague 2
holub@iic.cas.cz

The reaction between 4-Me₂S-*arachno*-B₉H₁₃ and alkynes is known to generate the derivatives of *nido*-5,6-C₂B₈H₁₂ (ref.¹). Herein we report that analogous treatment of 4-Me₂S-*arachno*-B₉H₁₃ with ethynylferrocene, FcC≡CH (Fc = ferrocenyl) in boiling benzene afforded an unseparable 2:1 mixture of 6-Fc-*nido*-5,6-C₂B₈H₁₁ and 5-Fc-*nido*-5,6-C₂B₈H₁₁. This was converted to pure 6-Fc-*nido*-5,6-C₂B₈H₁₁ by the action of Proton sponge (PS), followed by acidification. Dehydrogenation by heating of 6-Fc-*nido*-5,6-C₂B₈H₁₁ at 400 °C led to the isolation of 1-Fc-*closo*-1,10-C₂B₈H₉, while treatment of 6-Fc-*nido*-5,6-C₂B₈H₁₁ with *t*-BuNC and PS generated pure tautomers 7-*t*-BuNH₂-8-Fc-*nido*-7,8,9-C₃B₈H₉ and 7-*t*-BuNH-8-Fc-*nido*-7,8,9-C₃B₈H₁₀ via dissolution in MeCN and CH₂Cl₂, respectively. Both tautomers sharply differ in NMR properties and gave rise to a pair of cage isomeric *closo* ferratricarbollides, 1-η⁵-C₅H₅-2-Fc-12-*t*-BuNH-*closo*-1,2,4,12-FeC₃B₈H₉ and 1-η⁵-C₅H₅-2-Fc-10-*t*-BuNH-*closo*-1,2,4,10-FeC₃B₈H₉, upon heating with [(η⁵-C₅H₅)Fe(CO)₂]₂ in mesitylene at reflux.

Supported by the Ministry of Education of the Czech Republic (project no. LC 523).

REFERENCE

- Štíbr B., Teixidor F., Viñas C., Fusek J.: J. Organomet. Chem. 690, 125 (1998).

1P-12

THE SAME COMPOUND CAN BE ISOLATED IN TWO DIFFERENT STRUCTURES
ABSOLUTE TAUTOMERISM IN THE ELEVEN-VERTEX NIDO-TRICARBABORANE SERIESMARIO BAKARDJIEV^a, JOSEF HOLUB^{a*}, BOHUMIL ŠTÍBR^a, DRAHOMÍR HNYK^a, and IVANA ČÍSAŘOVÁ^b

^a Institute of Inorganic Chemistry of the ASCR, v.v.i., 250 68 Řež near Prague, ^b Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Natural Sciences, Charles University, Hlavova 2030, 128 42 Prague 2
mario@iic.cas.cz

We reported previously on the synthesis, polyhedral rearrangement and metal-insertion reactions involving the “zwitterionic” eleven-vertex *nido*-tricarbaboranes of the 7-*L*-*nido*-7,8,9-C₃B₈H₁₀ type (where L = amines)¹. Herein, we

demonstrate that the 7-*t*-BuNH₂-8,9-R₂-*nido*-7,8,9-C₃B₈H₈ zwitterions (where R = combinations of H, Me and/or Ph) undergo quantitative conversion into structurally different neutral tautomers 7-*t*-BuNH-8,9-R₂-*nido*-7,8,9-C₃B₈H₉ in proton non transferring solvents (PNTS), e.g. CH₂Cl₂, CHCl₃, and hexane. Proton transferring solvents (PTS), e.g. CH₃CN, EtOH, and acetone, convert, also quantitatively, compounds 7-*t*-BuNH-8,9-R₂-*nido*-7,8,9-C₃B₈H₉ into zwitterions 7-*t*-BuNH₂-8,9-R₂-*nido*-7,8,9-C₃B₈H₈ and the conversion proceeds via common anions [7-*t*-BuNH-8,9-R₂-*nido*-7,8,9-C₃B₈H₈][−]. The tautomeric pairs of each compound sharply differ in NMR parameters and melting points. The conversions described above represent the first case of absolute tautomerism² in the whole area chemistry.

Supported by the Ministry of Education of the Czech Republic (project no. LC 523).

REFERENCES

- Štíbr B.: J. Organomet. Chem. 690, 2694 (2005).
- Bakardjiev M., Holub J., Hnyk D., Čísařová I., Londeborough M. G. S., Perekalin D. S., Štíbr B.: Angew. Chem. Int. Edit. 44, 6222 (2005).

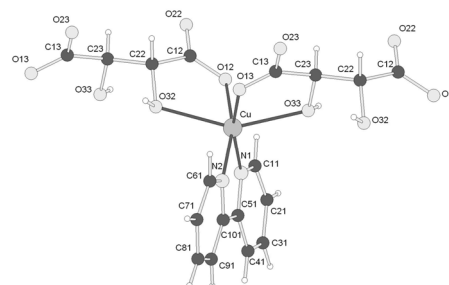
1P-13

PRÍSPEVOK K ŠTÚDIU KRYŠTÁLOVÝCH ŠTRUKTÚR TARTARÁTO KOMPLEXOV

IVANA SABOVÁ^a, JURAJ ČERNÁK^{a*}, JURAJ KUCHAR^a a ZDIRAD ŽÁK^b

^a Katedra anorganickej chémie, Ústav chemických vied, Univerzita P. J. Šafárika, Moyzesova 11, 041 54 Košice, SR, ^b Ústav chémie, Prírodovedecká fakulta, Masarykova univerzita, Kotlářská 2, 611 37 Brno, ČR
ivana.sabova@upjs.sk

Štúdium magnetických vlastností koordinačných zlúčenín predstavuje v súčasnosti jeden z hlavných smerov výskumu v koordinačnej chémii. Významnú skupinu molekulo- vých magnetov tvoria komplexy na báze karboxyláto ligandov, napr.^{1,2} V rámci tejto práce sa zo sústavy voda-etanol (2:1) obsahujúcej Cu(II)-bpy-tar (bpy = 2,2'-bipyridín, tar = tartarát = C₄H₆O₆^{4−}) izolovala nová zlúčenina [Cu(bpy)(tar)] · 5 H₂O (obr. 1), ktorá sa charakterizovala chemickou prvkou-



vou analýzou, infračervenou spektroskopiou a termickou analýzou. Z výsledkov monokryštálovej štruktúrnej analýzy sa zistilo, že štruktúra je tvorená reťazcami zloženia $[-\text{Cu}(\text{bpy})(\mu_4\text{-tar})-]_n$ a molekulami kryštálovej vody. Atóm Cu (II) je v oktaedrickom obklopení tvorenom dvoma atómami dusíka pochádzajúcich z chelátovo viazanej molekuly bpy a štyroch atómov kyslíka pochádzajúcich z dvoch chelátovo viazaných molekúl tartarátu ligandov. Výsledky sa diskutujú.

Táto práca vznikla za podpory grantov VEGA (1/3550/06) a APVV (20-005204).

LITERATÚRA

1. Sarkar S., Mondal A., Chopra D., Ribas J., Rajak K. K.: Eur. J. Inorg. Chem. 17, 3510 (2006).
2. Chailuecha C., Youngme S., Pakawatchai C., Chaichit N., van Albada G. A., Reedijk J.: Inorg. Chim. Acta 359, 4168 (2006).

1P-14

KOMPLEXY ŽELEZA S DVOJFUNKČNÝMI N-DONOROVÝMI LIGANDAMI A PSEUDOHALOGENIDOVÝMI ANIÓNMÍ

IVAN POTOČNÁK^a, LUCIA VÁHOVSKÁ^a a PETER HERICH^b

^a Katedra anorganickej chémie, Prírodovedecká fakulta, Univerzita P. J. Šafárika v Košiciach, Moyzesova 11, 041 54 Košice, Slovensko, ^b Katedra anorganickej chémie, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Palackého v Olomouci, Křížkovského 10, 771 47 Olomouc, Česká republika
ivan.potocnak@upjs.sk

Spin crossover (SC, spinový prechod) je jav, pozorovaný hlavne pre Fe(II) komplexy s donorovými atómami dusíka, ktorý reprezentuje prechod z vysoko-spinového stavu 5T_2 ($S = 2$) do nízko-spinového stavu 1A_1 ($S = 0$) a je sprevádzaný magnetickými a štruktúrnymi zmenami. Tento prechod môže byť indukovaný malými zmenami vonkajších podmienok, ako je zmena teploty, tlaku alebo svetelného žiarenia, vďaka čomu sa takéto systémy využívajú ako funkčné materiály v rôznych oblastiach, ako napríklad zobrazovacie zariadenia alebo nárazové indikátory a pod.¹

Prvý spinový prechod pre Fe(II) zlúčeniny bol zaznamenaný v roku 1964 v komplexoch $[\text{Fe}(\text{phen})_2\text{X}_2]$ ($\text{X} = \text{NCS}, \text{NCSe}$ a $\text{phen} = 1,10\text{-fenantrolín}$).² Keďže v našej predchádzajúcej práci sme používali podobné pseudohalogenidové anióny X, konkrétne $\text{N}(\text{CN})_2$, $\text{ONC}(\text{CN})_2$ a $\text{C}(\text{CN})_3$, rozhodli sme sa preštudovať možnosti prípravy molekulových zlúčenín všeobecného vzorca $[\text{Fe}(\text{L})_2\text{X}_2]$, kde $\text{L} = \text{phen}, 2,2'\text{-bipyridín (bpy)}$ a $4,4'\text{-di-}t\text{-butyl-}2,2'\text{-bipyridín (tbbpy)}$, $\text{X} = \text{N}(\text{CN})_2$, $\text{ONC}(\text{CN})_2$ a $\text{C}(\text{CN})_3$, ktoré by mohli vykazovať SC.

V tomto príspevku uvádzame fyzikálnochemickú charakterizáciu a kryštálovú štruktúru viacerých kryštallických zlúčenín Fe(II) s menovanými ligandami L a aniónmi X, pri príprave ktorých sa postupovalo podľa nasledovnej reakčnej schémy:

1. $\text{FeY}_2 + 2 \text{L} \rightarrow [\text{Fe}(\text{L})_2\text{Y}_2]$
2. $[\text{Fe}(\text{L})_2\text{Y}_2] + 2 \text{NaX} \rightarrow [\text{Fe}(\text{L})_2\text{X}_2] + 2 \text{NaY}$

($\text{Y} = \text{Cl}, \text{ClO}_4, \frac{1}{2} \text{SO}_4$; $\text{X} = \text{N}(\text{CN})_2, \text{ONC}(\text{CN})_2, \text{C}(\text{CN})_3$; $\text{L} = \text{phen}, \text{bpy}, \text{tbbpy}$).

Zo získaných výsledkov je zrejmé, že väčšina nami pripravených zlúčenín nemá požadované zloženie, ale ide o iónové látky so zložením $[\text{Fe}(\text{L})_3]\text{X}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$, ktoré sú pri izbovej teplote diamagnetické a nevykazujú SC.

Táto práca vznikla za podpory grantu VEGA č. 1/0079/08. Ďakujeme prof. W. Massovi (PU Marburg) a Dr. M. Matikovej-Maľarovej (UP Olomouc) za meranie štruktúrnych dát.

LITERATÚRA

1. Gütlisch P., Garcia Y., Goodwin H. A.: Chem. Soc. Rev. 29, 419 (2000).
2. Baker W.A. Jr., Bobonich H. M.: Inorg. Chem. 3, 1184 (1964).

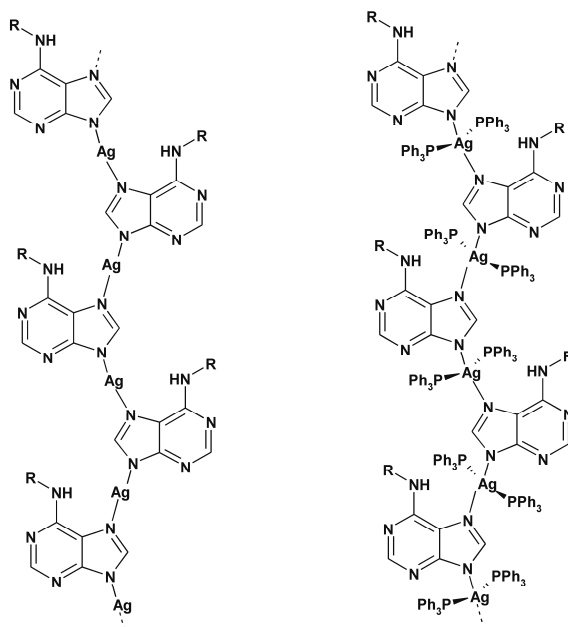
1P-15

SYNTEZA A STUDIUM KOMPLEXNÍCH SLOUČENIN STŘÍBRA S DERIVÁTY AROMATICKÝCH CYTOKININŮ

TOMÁŠ ŠILHA, JIŘÍ MIKULÍK a ZDENĚK TRÁVNÍČEK

Katedra anorganické chemie, PřF UP, Křížkovského 10, 771 47 Olomouc
tomassilha@centrum.cz

Naše práce zahrnuje syntézu a charakterizaci dvou typů komplexů Ag^I (obr. 1) se substitučními deriváty 6-benzylaminopurinu. Komplexy byly připraveny reakcemi AgNO_3 s organickým ligandem v methanolu za přídavku NaOH



Obr. 1. Schéma předpokládané struktury dvou typů připravených Ag-komplexů

v poměru 1:2:2, a následně studovány řadou fyzikálních technik, jmenovitě chemickou analýzou prvků (C, H, N, Ag), UV-VIS FT-IR a Ramanovou spektroskopií, a termickou (TGA / DTA / DSC) analýzou. Na základě výsledků výše uvedených metod bylo zjištěno, že se jedná sloučeniny obecného složení $[\text{Ag}(\text{L})]_n$ (kde HL je derivát 6-benzylaminopurinu), v nichž organická molekula vystupuje jako můstkující ligand koordinující se pravděpodobně přes donorové atomy N7 a N9 imidazolového cyklu. Reakce výše uvedených Ag komplexů s PPh_3 pak následně vede ke vzniku komplexů o složení $[\text{Ag}(\text{L})(\text{PPh}_3)_2]_n$. Vzhledem k možnosti výskytu antibakteriální aktivity u připravených sloučenin bude další studium zahrnovat i provedení relevantních biologických testů.

Tato práce vznikla za podpory grantu MSM6198959218.

1P-16

COMPUTED STRUCTURES OF KNOWN AND NEW MACROPOLYHEDRAL CLUSTERS

DRAHOMÍR HNYK, JAN MACHÁČEK, and MICHAEL G.S. LONDESBOROUGH

*Institute of Inorganic Chemistry of the ASCR, v.v. i., No. 1001, 250 68 Husinec-Řež
hnyk@iic.cas.cz*

Despite considerable progress that has been achieved in the area of structural chemistry of “free” boranes and heteroboranes by means of the *ab initio*/GIAO/NMR method^{1,2}, such an approach has been sparsely applied in the area of macropolyhedral boron clusters. Some macropolyhedral clusters have been known for decades [e.g. $\text{B}_{20}\text{H}_{16}$ consisting of two fused *closo* B_{12} icosahedra with 4-vertex of two fused *closo* B_{12} icosahedra with 4-vertex sharing³, *anti*- $\text{B}_{18}\text{H}_{22}$, *syn*- $\text{B}_{18}\text{H}_{22}$ with a joint edge through which two *nido*- B_{10} arrangements are fused⁴] but their computational studies using the above approach are entirely missing. On the recent experimental front, two anions, $[\text{B}_{19}\text{H}_{22}]^-$ and $[\text{B}_{19}\text{H}_{21}]^{2-}$, have been prepared in the Institute of Inorganic Chemistry of the Academy of the ASCR, v.v.i.. Macropolyhedral cluster in which there are two face-shared *closo* B_{12} icosahedra, i.e. $[\text{B}_{18}\text{H}_{21}]^-$, referred to as “*twinned icosahedra*” (fig. 1), has also been recently prepared but elsewhere and has been ^{11}B NMR-characterized experimentally⁵. In order to get a deeper insight into structural parameters that can be referred to the corre-

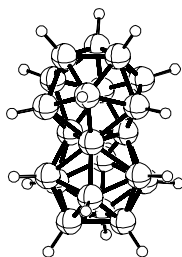


Fig. 1 $[\text{B}_{21}\text{H}_{18}]^-$

sponding solutions, we report here the computed geometries (MP2/6-31G*) of the above compounds checked using GIAO-computed ^{11}B NMR shifts calculations, in which Huzinaga-type II basis set was employed.

Supported by Grant Agency of the Academy of Sciences of the Czech Republic (project no. IAA400320601) and by the Ministry of Education of the Czech Republic (project LC523).

REFERENCES

1. Hnyk D., Holub J.: Dalton Trans. 22, 2620 (2006).
2. Bühl M., Holub J., Hnyk D., Macháček J.: Organometallics 25, 2173 (2006).
3. Miller N. E., Forstner J. A., Muetterties E. L.: Inorg. Chem. 3, 1690 (1964).
4. Pitochelli A. R., Hawthorne M. F.: J. Am. Chem. Soc. 84 3218 (1962).
5. Bernhardt E., Bauer D. J., Finze M., Willner H: Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 46, 2927 (2007).

1P-17

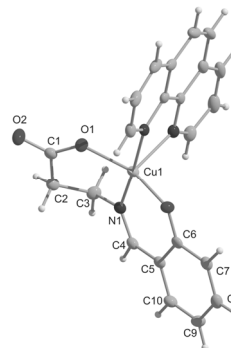
ŠTRUKTÚRA A PRO/ANTI-OXIDAČNÁ AKTIVITA MOLEKULOVÝCH Cu(II) KOMPLEXOV ODVODENÝCH OD N-SALICYLIDÉN-β-ALANÍNU

JÁN VANČO^{a,b}, JAROMÍR MAREK^{a,c} a ZDENĚK TRÁVNÍČEK^a

^a Katedra anorganické chemie, Přírodovědecká fakulta, Univerzita Palackého v Olomouci, Křížkovského 10, 771 47 Olomouc, ^b Ústav chemických léčiv, Farmaceutická fakulta, Veterinární a farmaceutická univerzita Brno, Palackého 1/3, 612 42 Brno, ^c Ústav experimentální biologie, Přírodovědecká fakulta, Masarykova Univerzita, Kamenice 5/A2, 625 00 Brno
vancoj@vfu.cz

V rámci skríningu významných biologických aktivit u komplexných zlúčenín s trojdonorovými Schiffovými zásadami bola testovaná skupina látok všeobecného vzorca $\text{Cu}(\text{sal-}\beta\text{-ala})(\text{L})\cdot x\text{H}_2\text{O}$, kde sal- β -ala je N-salicylidén- β -alanín(2-), L sú ligandy voda, 8-hydroxychinolín (quin) a 1,10-fenantrolín (phen).

Cieľom výskumu týchto látok bola snaha o potenciáciu



Obr. 1. Molekulová štruktúra komplexu $\text{Cu}(\text{sal-b-ala})(\text{phen})\cdot 3\text{H}_2\text{O}$

ich afinity k molekule DNA a sledovanie vplyvu ligandov na štruktúru a aktivitu východiskového antioxidačne vysoko účinného akvakomplexu.

Výsledky *in vitro* a *in vivo* testov antioxidačnej aktivity potvrdili, že koordináciu *N*-donorových ligandov nie je zásadne ovplyvnená antisuperoxidová aktivita komplexov. Predovšetkým v prípade komplexu s 1,10-fenantrolínom sa ale významne zvýšila jeho afinita k DNA a v modeli peroxidom vodíka indukovaného oxidačného stresu aj schopnosť posobiť ako vysokoúčinná chemická nukleáza. Táto je spájovaná s prooxidačným pôsobením indukciou Fentonovej reakcie. Komplex s 1,10-fenantrolínom tiež prejavil významnú cytotoxicitu na piatich ľudských karcinómálnych líniiach.

Táto práca vznikla s podporou grantov MŠMT MSM 6198959218 a MSM 6215712403.

1P-18

PRÍPRAVA A CHARAKTERIZÁCIA [Zn₂(2-BrC₆H₄COO)₄.phen₂]

ANNAMÁRIA ERDÉLYIOVÁ^{a*}, KATARÍNA GYÖRÝOVÁ^a, RÓBERT GYEPES^b, JANA KOVÁŘOVÁ^c a LADISLAV HALÁS^a

^a Univerzita P. J. Šafárika v Košiciach, Moyzesova 11, 041 54 Košice, Slovenská republika, ^b Univerzita Karlova v Prahe, Albertov 8, 128 43 Praha 2, Česká republika, ^c Ústav makromolekulárnej chémie AV ČR, Heyrovského nám. 2, 162 06 Praha 6, Česká republika
katarina.gyoryova@upjs.sk

Je dobre známe, že zinok je biogénny prvok s imunostimulačným účinkom. Je súčasťou viac ako 300 enzýmov, a preto je nenahraditeľný pre základné metabolické procesy v ľudskom organizme. Niektoré aromatické karboxylové kyseliny môžu mať antimikrobiálne vlastnosti. Fenazón (phen) patrí k bioaktívnym ligandom s antipyretickým a anestetickým účinkom.

Za účelom štúdia fyzikálnochemických vlastností a biologickej aktivity sme pripravili v literatúre doteraz nepopísanú zlúčeninu [Zn₂(2-BrC₆H₄COO)₄.phen₂], reakciou kyseliny 2-brómbenzoátu zinočnatého s fenazónom.

Pripravenú zlúčeninu sme charakterizovali elementárnou analýzou, termickými a spektrálnymi metódami. Prítomnosť jednotlivých funkčných skupín sme potvrdili IČ spektrami. Študovaná zlúčenina je stála do teploty 180 °C a potom sa rozkladá za uvoľnenia fenazónového ligandu a následne dochádza k rozkladu karboxylátového aniónu. Medziprodukty tepelného rozkladu boli dokázané hmotnostnou spektrometriou.

Po vyriešení kryštálovej štruktúry sme zistili, že ide o dvojjadrový komplex, pričom dva atómy zinku sú mostíkovo viazané cez väzby -O-C-O- dvoch karboxylátových skupín. Na každý atóm zinku sa koordinuje ďalší 2-brómbenzoát cez kyslík karboxylátovej skupiny. Fenazónový ligand sa na zinok viaže atómom kyslíka C=O skupiny.

Táto práca vznikla za podpory grantu VEGA 1/0122/08.

LITERATÚRA

1. Szunyogová E., Mudroňová D., Győryová K., Nemcová R., Kovářová J., Píknová-Findoráková L.: J. Therm. Anal. Cal. 88, 355 (2007).
2. Zelenák V., Sabo M., Massa W., Llewellyn P.: Inorg. Chim. Acta 357, 2049 (2004).

1P-19

STRUKTURA A SPEKTRÁLNÍ VLASTNOSTI KOMPLEXŮ Fe(II) a Fe(III) S DUSÍKATÝMI HETEROCYKLY

MICHAL ČAJAN a ZDENĚK TRÁVNÍČEK

*Katedra anorganické chemie, Přírodovědecká fakulta, Palackého Univerzita v Olomouci, Křížkovského 10, 771 41 Olomouc
michal.cajan@upol.cz*

Heterocyklické sloučeniny jsou látky obecně vykazující rozsáhlou škálu nejrůznějších fyziologických účinků. Například, některé *N*6-substituované deriváty adeninu mohou mimo jiné významným způsobem ovlivňovat procesy související s regulací buněčného cyklu, s čímž je také dána jejich schopnost více či méně inhibovat růst rakovinných buněk. Bylo také zjištěno, že fyziologické účinky těchto molekul mohou být výrazně zesíleny koordinací heterocyklu na vhodné ionty přechodných kovů. K pochopení mechanismu působení těchto látek je nezbytné získat přesné údaje o jejich struktuře, distribuci elektronové hustoty a souvisejících vlastnostech. Kombinace experimentálních metod strukturní analýzy a metod teoretické chemie představují velmi účinný nástroj pro získání těchto informací.

Mezi významné biogenní prvky patří bezesporu také železo. Kromě standardních fyzikálně chemických technik lze ke studiu strukturních vlastností koordinačních sloučenin železa s výhodou využít ⁵⁷Fe Mössbauerovy spektroskopie. V prezentované práci se tedy zabýváme schopností Fe^{II} a Fe^{III} iontů vytvářet komplexní sloučeniny s heterocyklickými sloučeninami, především deriváty 6-(benzylamino)purinu (*Bap*) různě substituovaného na fenylovém i purinovém jádře (např. [Fe^{III}(Bap)Cl₃], [Fe^{II}(BapH⁺)Cl₃(H₂O)], apod.). Kromě analýzy struktury, resp. způsobu koordinace purinového jádra na ion přechodného kovu, je zvláštní důraz kladen na charakterizaci oxidačního a spinového stavu centrálního kovu a jejich souvislost se složením a geometrií koordinační sféry využitím právě ⁵⁷Fe Mössbauerovy spektroskopie. Experimentálně získaná spektroskopická data, včetně Mössbauerových parametrů, jsou v příspěvku konfrontována s údaji získanými na úrovni teorie funkcionálu hustoty (DFT). Míra přesnosti výpočtu Mössbauerových parametrů různými DFT funkcionály byla testována na řadě již známých komplexů železa s jednoduchými ligandy.

Práce vznikla za podpory Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy ČR (grant č. MSM6198959218).

1P-20

VÝZNAM VODÍKOVÝCH VÄZIEB V ŠTRUKTÚRE NITROBENZOÁTOMEĎNATÝCH KOMPLEXOV S NIKOTÍNAMIDOM

ZUZANA VASKOVÁ^a, JÁN MONCOL^a, MARIA KORABIK^b a DUŠAN VALIGURA^a^a Oddelenie anorganickej chémie, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská technická univerzita, Radlinského 9, Bratislava 812 37, Slovenská republika,^b Faculty of Chemistry, University of Wrocław, Wrocław 50-383, Poland

zuzana.vaskova@stuba.sk

Vodíkové väzby hrajú kľúčovú rolu vo vytváraní kryštálovej štruktúry a našli široké uplatnenie v kryštálovom inžinierstve pri budovaní metalloorganických sietí¹, s možným uplatnením v heterogénnej katalýze, molekulovej elektronike, príp. ako magnetické a optické materiály².

Pri štúdiu nitrobenzoátov meďnatých s nikotínamidom (nia), boli pripravené tri nové jednojadrové komplexy. Reakcie so stechiometrickým pomerom Cu : nia = 1 : 2 v sústave s aniónom kyseliny 4-nitrobenzoovej (4-O₂Nbz) poskytli látku zloženia [Cu(4-O₂Nbz)₂(nia)₂(H₂O)₂] **I** (podobne ako s aniónom kyseliny 2-nitrobenzoovej³). Atóm meďi je v ekvatoriálnej rovine koordinovaný dvojicami atómov dusíka pyridínových kruhov a atómov kyslíka karboxylových skupín. Axiálne polohy sú doplnené atómami kyslíka molekúl vody. Reakciami so zmeneným pomerom Cu : nia = 1 : 1 sa izoloval komplex zloženia [Cu(4-O₂Nbz)₂(nia)₂]·2(4-O₂NbzH) **II**. Axiálne polohy koordinačného polyédra sú obsadené atómami kyslíka karbox. skupiny aniónov. Molekuly nekoordinovanej kyseliny sa karbox. skupinou viažu na karboxamidovú skupinu nikotínamidu. Reakcie s aniónom kyseliny 3-nitrobenzoovej (3-O₂Nbz) poskytli vždy iba produkt neobvyklého zloženia [Cu(3-O₂Nbz)₂(nia)(H₂O)₂] **III**. Atóm meďi je koordinovaný v tvare tetragonálnej pyramídy. Ekvatoriálnu rovinu tvoria atómy kyslíka aniónov kyselín, dusík pyridínového kruhu a atóm kyslíka vody. V axiálnej polohe je atóm kyslíka ďalšej molekuly vody. V štruktúre komplexu **III** sa nachádza systém medzimolekulových vodíkových väzieb, ktorý je rovnaký ako v dimére [Cu(μ₂-nia)(5-methoxysalicylato)₂(H₂O)]₂⁴. Tieto dve odlišné látky prejavili rovnaké správanie v magnetickom poli. Komplex **III** je dôkazom, že neobvyklé magnetické správanie je podmienené prítomnosťou uvedených vodíkových väzieb.

Táto práca vznikla s podporou grantov MŠ SR (VEGA 1/4454/07 a 1/0353/08).

LITERATÚRA

1. Beatty A. M.: Coord. Chem. Rev. 246, 131 (2003).
2. Burrows A. D.: Structure and Bonding 108, 55 (2004).
3. Stachová P., Melník M., Korabik M., Mrozinski J., Koman M., Glowiak T., Valigura D.: Inorg. Chim. Acta 360, 1517 (2007).
4. Valigura D., Moncol J., Korabik M., Pučeková Z., Lis T., Mrozinski J., Melník M.: Eur. J. Inorg. Chem. 2006, 3813.

1P-21

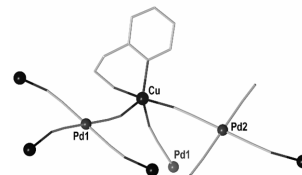
TWO NOVEL COMPLEXES BASED ON TETRACYANOPALLADATES OF Cu(II)

JURAJ KUCHÁR, MIROSLAVA MARTONOVÁ, and JURAJ ČERNÁK

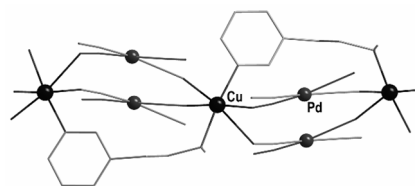
Department of Inorganic Chemistry, Institute of Chemistry, P. J. Šafárik University, Moyzesova 11, 041 54 Košice, SR juraj.kuchar@upjs.sk

Studies of various physical phenomena associated with magnetism are of current interest of chemists and physicists. It is well known that besides covalent bonds also weak interactions may play an important role in mediating magnetic exchange interactions. As a continuation of our previous studies^{1,2} we have from the aqueous systems Cu²⁺-L_N-[Pd(CN)₄]²⁻ (L_N = 2(2-aminoethyl)pyridine (2epy) and 3(2-aminoethyl)pyridine (3epy)) isolated two novel complexes exhibiting composition Cu(2epy)Pd(CN)₄ (**I**) and Cu(3epy)Pd(CN)₄·H₂O (**II**), respectively.

The crystal structure of **I** is formed of a complicated 3D framework built up of [Cu(2epy)]²⁺ and [Pd(CN)₄]²⁻ building units linked via μ₂-bridging cyano ligands (Fig. 1).

Fig. 1. Part of the structure of **I**

Substitution of 2epy ligand by the 3epy one leads to formation of [Cu(μ-NC)₄Pd]_n square net layers in which pairs of hexacoordinated Cu(II) atoms are additionally bridged by 3epy ligand (Fig. 2). The results are discussed.

Fig. 2. View of the layer in **II**

Financial support from the part of Grants VEGA (No. 1/3550/06) and VVGS (45/07-08) are acknowledged. One of the authors (JK) thanks DAAD for scholarship.

REFERENCES

1. Kuchár J., Černák J., Mayerová, Z., P. Kubáček, Žák Z.: Solid State Phenomena 90-91, 328 (2003).
2. Čižmár E., Orendáčová A., Orendáč M., Kuchár J., Vavra M., Potočník I., Černák J., Casini E., Feher A.: Phys. Status Solidi B 243, 268 (2006).

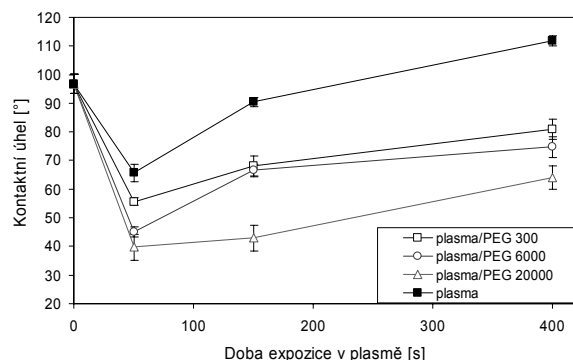
1P-22

VLIV MOLEKULOVÉ HMOTNOSTI PEG
NA POVRCHOVÉ VLASTNOSTI MODIFIKOVANÉHO
PEZUZANA MAKAJOVÁ, NIKOLA KASÁLKOVÁ, PETR
SLEPIČKA, KATEŘINA KOLÁŘOVÁ a VÁCLAV
ŠVORČÍK*Ústav inženýrství pevných látek, Vysoká škola chemicko-
technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6
zuzana.makajova@vscht.cz*

Polymerní materiály mají využití např. v medicíně nebo ve tkáňovém inženýrství a v dalších technických odvětvích. Pro řadu aplikací polymerů je potřeba povrch polymerů vhodně modifikovat. Pro bioaplikace bývá povrch polymeru exponován v plasmatickém nebo laserovém výboji a posléze roubován např. aminokyselinami nebo jinými sloučeninami.

V této práci byly studovány fyzikálně-chemické vlastnosti polyethylenu (PE). PE folie byla modifikována po dobu 50, 150, 400 s plasmatickým výbojem a následně roubována z vodného roztoku poly(etylen glykolem) (PEG) o různé molekulové hmotnosti (300, 6000, 20 000). Změny smáčivosti povrchu byly studovány goniometricky, změny v povrchové morfologii mikroskopem atomárních sil (AFM).

Bylo zjištěno, že v závislosti na době expozice vzorků v plasmě dochází ke změně hodnot kontaktního úhlu (smáčivosti). Roubováním vzorků PEG dochází k poklesu kontaktního úhlu, který závisí na molekulové hmotnosti PEG. Povrchová modifikace vede také k výrazným změnám povrchové morfologie.



Obr. 1. Závislost kontaktního úhlu HDPE na době expozice v plasmě a následném roubování při různých molekulových hmotnostech PEG

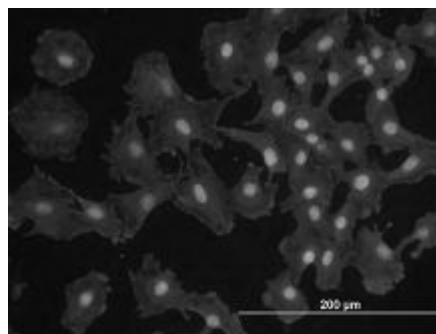
Tato práce vznikla za podpory grantu GA ČR č. 204/06/0225, MŠMT MSM č. 6046137302 a LC 06041, GA AV ČR č. KAN400480701 a 200100801.

1P-23

POVRCHOVÁ MODIFIKACE POLYETHYLENU
PRO TKÁŇOVÉ INŽENÝRSTVÍNIKOLA KASÁLKOVÁ^a, MARTIN PAŘÍZEK^b, LUCIE
BAČÁKOVÁ^b, PAVEL RAUCH^c, MARTINA
BLÁŽKOVÁ^c, PETR SLEPIČKA^a a VÁCLAV
ŠVORČÍK^a*^a Ústav inženýrství pevných látek, VŠCHT Praha, Technická
5, 166 28 Praha 6, ^b Fyziologický ústav AV ČR, Videňská
1083, 142 20 Praha 4, ^c Ústav biochemie a mikrobiologie,
VŠCHT Praha, Technická 5, 166 28 Praha 6
nikola.kasalkova@vscht.cz*

Polymerní materiály nacházejí uplatnění ve vědě i praktických aplikacích, např. v tkáňovém inženýrství. Jeho cílem je nahradit nebo vytvořit tkáň a orgány poškozené onemocněním, zraněním nebo vrozenou anomálií¹. Polymery přicházejí do přímého kontaktu s organismem, a proto odezva živého organismu na biomateriál závisí na jeho vlastnostech², které lze různými metodami modifikovat a tím získat polymery s vyšší biokompatibilitou. Byly studovány fyzikálně-chemické a biologické vlastnosti lineárního polyethylenu (HDPE). HDPE folie byla modifikována plasmatickým výbojem a následně roubována následujícími látkami: bovinním sérovým albuminem (BSA), uhlíkem ve formě nanočástic (C) a jejich kombinací (BSA+C). Povrchová morfologie byla studována pomocí mikroskopie atomárních sil (AFM). Změny kontaktního úhlu byly měřeny goniometricky. Metodou kultivace *in vitro* byla zjišťována adheze a proliferace hladkých svalových buněk z aorty potkana (VSMC).

Bylo zjištěno, že modifikací plazmatem dochází ke změnám povrchové morfologie a kontaktního úhlu. Z testů *in vitro* vyplývá, že modifikace a následné roubování výrazně zvyšuje počet adherovaných a proliferujících buněk.



Obr. 1. Morfologie VSMC buněk po 48 hod na HDPE modifikovaném plazmatem a následně roubovaném BSA

Tato práce vznikla za podpory grantu GA ČR č. 204/06/0225, MŠMT MSM č. 6046137302 a LC 06041, GA AV ČR č. KAN400480701 a 200100801.

LITERATURA

1. http://www.ceskahlava.cz/files/Zpravodaj_3_Veda_media_06-2007.pdf, staženo 31.3.2008.
2. Ikada Y.: Biomaterials 15, 725 (1994).

1P-24

Au NANOVRSTVY NA POLYMERU
MODIFIKOVANÉM V PLAZMĚ

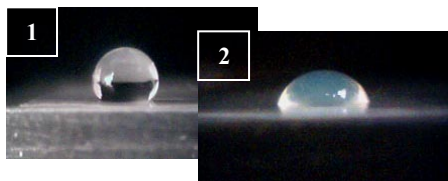
PETR SLEPIČKA^a, ZDENKA KOLSKÁ^b, JOSEF NÁHLÍK^a, TOMÁŠ HUBÁČEK^a, OLGA BLÁHOVÁ^c a VÁCLAV ŠVORČÍK^a

^a Ústav inženýrství pevných látek, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha, ^b Katedra chemie, Univerzita J. E. Purkyně, České Mládeže 8, 400 96 Ústí nad Labem, ^c Západočeská univerzita v Plzni, Nové technologie - výzkumné centrum v západočeském regionu, Univerzitní 8, 306 14 Plzeň, petr.slepicka@vscht.cz

Povrchová modifikace ovlivňuje interakci kov-polymer a umožňuje transformovat polymerní materiály na vysoce ceněné finální produkty, které se uplatňují zejména v průmyslu plastů, potravinářství, elektronice a biomedicině. Modifikaci lze provádět např. laserovým svazkem¹ či plazmatickým výbojem². Plazmatická expozice polymeru mění jeho povrchové vlastnosti a to může vést ke zvýšení adheze kovových vrstev.

V této práci byly modifikovány PET a PTFE Ar⁺ plazmou při odlišných dobách expozice. Na studovaných vzorcích byl goniometricky měřen kontaktní úhel. Povrchová morfologie byla studována AFM. Na povrch polymerů byly naprášeny Au vrstvy a studována jejich tloušťka metodami AFM a AAS. Adheze a scratch testy na stukturu Au/polymer byly provedeny nanoindentační technikou. Elektrické vlastnosti Au vrstev na polymeru (resistance, koncentrace nosičů náboje) byly studovány metodou van der Pauw. Některé z těchto veličin byly také popsány matematickými modely s cílem předpovědět hodnoty veličin pro odlišné podmínky modifikace.

Plazmatická expozice vede k okamžitému růstu smáčivosti polymerního povrchu a mění povrchovou drsnost polymeru a následně deponované Au vrstvy. Elektrické vlastnosti kovové vrstvy závisí na její tloušťce a povrchové drsnosti polymeru.



Obr. 1. Fotografie kapky H₂O na povrchu PTFE; (1) nemodifikovaný, (2) ihned po modifikaci

Tato práce vznikla za podpory grantu GA ČR č.102/06/1106, MŠMT MSM č. 6046137302 a LC 06041, GA AV ČR č. KAN 400480701 a 200100801.

LITERATURA

1. Slepicka P., Rebollar E., Heitz J., Švorčík V.: App. Surf. Sci. 254, 3585 (2008).
2. Park S. C., Yoon S. S., Nam J. D.: Thin Solid Films 516, 3028 (2008).

1P-25

MODIFIKACE POVRCHOVÉ VRSTVY PP A PTFE
PLAZMATEM

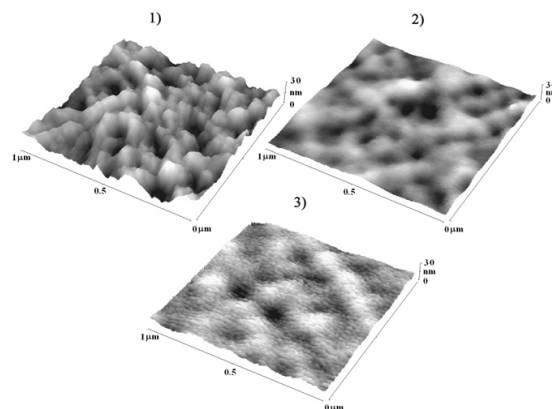
ALEŠ CHALOUPKA, TOMÁŠ HUBÁČEK, PETR SLEPIČKA, JAKUB SIEGEL a VÁCLAV ŠVORČÍK

Ústav inženýrství pevných látek, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha ales.chaloupka@vscht.cz

Polymery nacházejí uplatnění v různých oborech lidské činnosti, např. biomateriály, vrstvy a ochranné povlaky, kompozity, mikroelektronika. Obecně lze říci, že pro uplatnění v těchto oborech jsou požadovány speciální povrchové vlastnosti polymerů, např. chemické složení, hydrofilita, drsnost, el. vodivost, krystalinita, a mechanické vlastnosti. Polymery většinou všechny tyto vlastnosti nemají, ale mají výborné objemové fyzikální a chemické vlastnosti. Dále jsou relativně levné a jednoduše se zpracovávají. Další zlepšení jejich vlastností se dosahuje povrchovou modifikací¹. Jednou z těchto metod je modifikace plazmatem.

Tato práce se zabývá působením Ar⁺ plazmatu na povrch PP a PTFE. Goniometricky byla studována změna kontaktního úhlu v závislosti na době modifikace polymerů a na výkonu plazmatu. Dále byl sledován i proces stárnutí polymeru po expozici. Morfologie povrchu a drsnost obou polymerů byla měřena metodou AFM.

Po modifikaci dochází ke snížení kontaktního úhlu. Vlivem stárnutí polymeru se kontaktní úhel zvyšuje. Povrchová morfologie se působením plazmatu výrazně mění. Drsnost PTFE i PP je závislá na době expozice vzorků plazmatem.



Obr. 1. AFM snímky povrchu biaxiálně orientovaného PP; (1) nemodifikovaný PP, (2) modifikovaný PP 60 s, (3) modifikovaný PP 140 s

Tato práce vznikla za podpory grantu GA ČR č. 102/06/1106, MŠMT MSM č. 6046137302 a LC 06041, GA AV ČR č. KAN400480701 a 200100801.

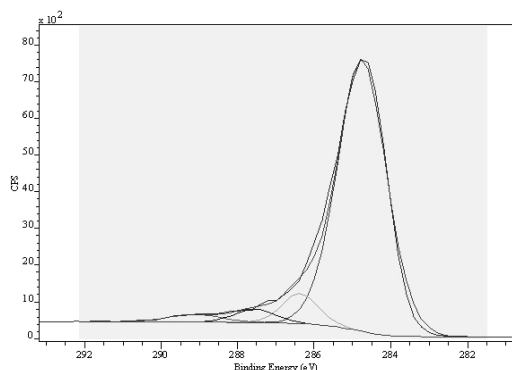
LITERATURA

1. Kotál V., Švorčík V., Slepicka P., Bláhová O., Šutta P., Hnatowicz V.: Plasma Proc. Polym. 4, 69 (2007).

1P-26**UHLÍKOVÉ NANOVRSTVY NA POLYMERNÍM SUBSTRÁTU****TOMÁŠ HUBÁČEK^a, ALEŠ CHALOUPKA^a, PETR SAJDL^b a VÁCLAV ŠVORČÍK^a**

^a Ústav inženýrství pevných látek, Vysoká škola chemicko-technologická, Technická 5, 166 28 Praha, ^b Ústav energetiky, Vysoká škola chemicko-technologická, Technická 5, 166 28 Praha
 hubacekt@vscht.cz

Uhlíkové vrstvy lze využít pro mnoho rozdílných aplikací od automobilového průmyslu po průmysl oděvní. Využití těchto vrstev závisí na jejich chemickém složení a metodě depozice. Atraktivní je využití uhlíkových vrstev v tkáňovém inženýrství jako povlaky pro různé implantáty¹. Tyto vrstvy mohou být použity jako materiály bioinertní nebo bioaktivní, což závisí na jejich povrchových vlastnostech a chemickém složení². V této práci byly studované vrstvy připraveny metodou napařování. Byl sledován vliv vzdálenosti vzorku od zdroje uhlíku. Jako substrát byl použit PET. Na vzorcích byl goniometricky měřen kontaktní úhel. Tloušťka připravených vrstev byla studována profilometrem a AFM. AFM byla také



Obr. 1. XPS spektrum – nabitá uhlíková část spektra

studována povrchová morfologie a drsnost připravených vrstev. Chemické složení povrchu bylo charakterizováno pomocí metody XPS. Po nanesení uhlíkové vrstvy dochází ke zvýšení smáčivosti vzorku a nedochází k významné změně drsnosti povrchu. Podle očekávání, se vzdáleností zdroje uhlíku od substrátu klesá tloušťka deponované vrstvy. V povrchové uhlíkové vrstvě bylo detekováno “malé” množství kyslíku navázaného na atomy C.

Tato práce vznikla za podpory grantu GA ČR č. 204/06/0225, MŠMT MSM č. 6046137302 a LC 06041, GA AV ČR č. KAN400480701 a 200100801.

LITERATURA

1. Ritwik K. R., Kwang-Ryeol L.: J. Biomed. Mater. Res., B 83, 72 (2006).
2. Kubová O., Švorčík V., Heitz J., Moritz S., Romanin Ch., Matějka P., Macková A.: Thin Solid Films 515, 6765 (2007).

1P-27**ELEKTRICKÉ VLASTNOSTI KOMPOZITNÍCH VRSTEV NA BÁZI CNT A POLYMERŮ****ONDŘEJ KVÍTEK, OLEKSIY LYUTAKOV, IVAN HUTTEL a VÁCLAV ŠVORČÍK**

Ústav inženýrství pevných látek, Vysoká škola chemicko-technologická, Technická 5, 166 28 Praha
 Lyutakoo@vscht.cz

Kompozity díky kombinaci vlastností několika odlišných materiálů mohou vykazovat naprosto odlišné vlastnosti než materiály výchozí. V posledních letech jsou studovány „atraktivní“ kompozitní materiály na bázi polymerů a nové modifikace uhlíku – karbonových nanotroubek (CNT). V těchto strukturách polymer slouží jako matrice, ve které jsou dispergované CNT. Vhodně připravené kompozity vykazují specifické mechanické, elektrické a optické vlastnosti, které mohou být používány v mikro- a optoelektronice.

V této práci byly připraveny struktury CNT v matricích polymerů (PMMA, PS). Byly studovány teplotní závislosti elektrických vlastností těchto vrstev pro různé koncentrace CNT. Tloušťka připravených vrstev byla měřena profilometrem Hommel 1000, jejich elektrické vlastnosti pikoampermetrem Keithley 487 a fázové změny metodou DSC.

Bylo ukázáno, že různě dotované vrstvy vykazují tři principiálně odlišné oblasti volt-amperového chování, tzn. tři mechanismy transportu náboje. Elektrické vlastnosti kompozitů tak závisí na teplotě a fázových přechodech.



Obr. 1. Schéma sítě CNT dispergovaných v polymerní matrici mezi kovovými elektrodami

Tato práce vznikla za podpory grantu GA ČR č. 102/06/0424, MŠMT MSM č. 6046137302 a LC 06041, GA AV ČR č. KAN400480701 a 200100801.

LITERATURA

1. Gruner G.: J. Mat. Chem. 16, 3533 (2006).
2. Ajayan M., Tour J.: Nat. Mat. Sci. 447, 1066 (2007).

1P-28**KORÓZNA ODOLNOSŤ ZLIATIN
VO FLUORIDOVÝCH TAVENINÁCH****MARTA AMBROVÁ, VLADIMÍR DANIELIK a PAVEL
FELLNER***Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská
technická univerzita, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slo-
venská republika
marta.ambrova@stuba.sk*

Korózna odolnosť kovových zliatin MONICR (Ni-Mo-Cr) sa merala elektrochemickými metódami v tavenine LiF-NaF-KF eutektického zloženia (46,5 mol.% LiF; 11,5 mol.% NaF; 42,0 mol.% KF) pri teplote 680 °C v inertnej atmosfére argónu a za prístupu vzduchu. Rýchlosť korózie sa skúmala dvomi metódami: meraním polarizačného odporu¹ a stanovením koncentrácie korózných produktov chronopotenciometriou, kde sa zisťovala časová závislosť koncentrácie korózných produktov na povrchu elektródy. Výsledky získané oboma metódami boli porovnané digitálnou simuláciou difúzie rozpustných korózných produktov do elektrolytu založenou na vzťahoch uverejnených v práci². Predpokladal sa kontinuálny vznik korózných produktov a ich následná difúzia od kovovej vzorky. Zisťovala sa koncentrácia korózných produktov na povrchu vzorky ako aj jej distribúcia v elektrolyte v čase 1, 2, 3 a 4 hodiny. Zo získaných výsledkov vyplynulo, že obe metódy sú v dobrej zhode.

Povrch vzoriek bez a za prítomnosti korózných produktov sa analyzoval pomocou SEM, RTG difrakčnej analýzy a RTG mikroanalýzy. Zloženie zatuhnutých tavenín sa analyzovalo pomocou RTG difrakčnej práškovej analýzy.

Táto práca vznikla za podpory agentúry VEGA, č. projektu 1/0535/08.

LITERATÚRA

1. Joska L., Novák P.: Polarizační odpor – standardní technika monitorování koroze, Sborník přednášek z II. konference s mezinárodní účastí „Koroze a její vliv na pevnost a životnost konstrukcí z oceli“, Brno, 12 – 13. 3. 2001, s. 61–66.
2. Feldberg S. W.: Electroanal. Chem. 3, 199 (1969).

1P-29**VYLUČOVANIE POVLAČOV VOLFRÁMU
Z TAVENÍN****VLADIMÍR DANIELIK a MARGARÉTA MRKVOVÁ***Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, STU
v Bratislave, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, SR
vladimir.danielik@stuba.sk*

Rozvoj nových technológií často vyžaduje materiály so špecifickými vlastnosťami ako odolnosť voči korózii, vysokým teplotám, tvrdosť a pod. Je potrebné pripravovať nové materiály, resp. netradične využiť tradičné materiály. Vylučovanie povlakov na vhodných podkladoch nám dáva možnosť

prípraviť materiál s jedinečnými vlastnosťami pri rozumnej cene. Žiaruvzdornosť, korózna odolnosť, odolnosť voči oteru a oteru, tvrdosť molybdénu, volfrámu a ich karbidov ich predurčujú ako sľubné anorganické materiály v odvetviach, kde sa používajú vysokoteplotné, agresívne prostredia. V porovnaní so súčasnými výrobnými metódami by elektrochemické vylučovanie povlakov alebo práškov volfrámu a molybdénu bolo ekonomicky výhodnejšie. Avšak tieto kovy nie je možné pripraviť v čistom stave elektrolyzou vodných roztokov kvôli nízkemu nadpätíu vodíka^{1,2}.

Cieľom tejto práce bolo vylúčiť volfrámové povlaky na oceli (obyčajnej i nehrdzavejúcej) z tavenín. Pre porovnanie sa použili tiež niklové a molybdénové matrice). Elektrolytické vylučovanie sa realizovalo jednosmerným prúdom v taveninách Na₃AlF₆ – NaCl (900 °C), LiF – NaCl (800 °C; 850 °C) a LiF – NaF – KF (480 °C). Experiment sa realizoval v argónovej atmosfére, v grafitovom tégliku pri katódových prúdových hustotách v rozsahu 0,02–0,07 A cm⁻². Pri teplotách nad 800 °C sa vylučovali povlaky volfrámu, ktoré však mali dentritickú štruktúru. Pri teplotách pod 800 °C sa vylučoval práškový volfrám.

Hladké povlaky pri teplotách nad 800 °C sa podarilo pripraviť použitím impulzového prúdu, kde anódový impulz rozpúšťal zárodky dentritickej štruktúry. Príprava povlakov pomocou impulzového prúdu pri teplotách pod 800 °C je zatiaľ v štádiu experimentov.

Táto práca vznikla s podporou agentúry VEGA, č. projektu 1/0535/08 a podporou Ministerstva školstva SR v rámci projektu MVTs Ukr/SR/STU/08.

LITERATÚRA

1. Socha J., Zak T., Safarzynski S.: Powloki Ochronne 6, 2, (1978).
2. Gerlach G., Coumans C.: Galvanotech. 88, 767 (1997).

1P-30**INTERAKCIA TAVENINY OKTADECYLAMÍNU
S KAOLINITOM****VLADIMÍR ŠTEFAN FAJNOR^a, NOÉMI BOHÁKOVÁ^a
a JANA HRACHOVÁ^b***^a Katedra anorganickej chémie, Prírodovedecká fakulta Uni-
verzity Komenského, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava,**^b Ústav anorganickej chémie, Slovenská akadémia vied, Dúbravská cesta 9, 845 36 Bratislava, SR
fajnor@fns.uniba.sk*

Diferenčnou termickou analýzou, termogravimetriou, röntgenovou fázovou analýzou a infračervenou spektroskopiou sa študoval organokaolinit, ktorého príprava spočívala v zahriatí zmesi kaolinitu z lokality Sedlec (Karlovy Vary, Česká republika) s oktadecylamínom na vodnom kúpeli počas troch hodín a následnom premytí taveniny chloridom uhličitým.

Zistilo sa, že vzniknutý organoílový komplex oktadecylamin-kaolinit sa termicky rozkladá v teplotnom intervale 200–500 °C, a to v troch na seba nadväzujúcich stupňoch.

V atmosfére dusíka ide o endotermické deje spojené s hmotnostnými úbytkami zachytenými na termogravimetrických krivkách. V atmosfére vzduchu ide o exotermické oxidačné reakcie, pričom sú hmotnostné úbytky v oboch prípadoch prakticky zhodné. Teplota topenia čistého oktaedecylamínu ($\sim 52^\circ\text{C}$) sa na termoanalytických krivkách neprejavuje samostatným termickým efektom. Pozoruhodné je, že priebeh dehydroxylácie a ani priebeh kryštalizácie vysokoteplotných fáz kaolinitu (mullit a cristobalit) nie je prítomnosťou oktaedecylamínu zásadne ovplyvnený. Z analýzy infračervených spektier však vyplýva, že tavenina oktaedecylamínu s kaolinitom vytvára organoilový komplex. Potvrzuje to vznik pásov pri vlnotoch 2930 a 2860 cm^{-1} charakterizujúcich asymetrické a symetrické valenčné C-H vibrácie CH_2 skupín. V oblasti deformačných vibrácií sa nachádza komplexný pás pozostávajúci z dvoch zložiek približne pri 1488 a 1470 cm^{-1} , ktoré patria deformačným C-H vibráciám CH_3 a CH_2 skupín. Intenzita pásu pri 1488 cm^{-1} je v porovnaní s pásom pri 1470 cm^{-1} výrazne nižšia, keďže oktaedecylamín obsahuje len jednu CH_3 skupinu v alkylamóniovom reťazci. Z celkového hmotnostného úbytku 60 % vypočítaného z termogravimetrických kriviek (do teploty 1050°C) vyplýva, že kaolinit a oktaedecylamín tvoria organoilový komplex v hmotnostnom pomere 1 : 1.

1P-31

FÁZOVÉ ROVNOVÁHY V SÚSTAVÁCH S OBSAHOM ZLÚČENÍN ŽIARUVZDORNÝCH KOVŮ

JANA GABČOVÁ a VLADIMÍR DANIELIK

Oddelenie anorganickej technológie FCHPT STU
v Bratislave, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, SR
jana.gabcova@stuba.sk

Rozvoj nových technológií si vyžaduje nové materiály so špecifickými vlastnosťami, ako sú odolnosť voči vysokým teplotám, tvrdosť apod. Je teda potrebné pripraviť takéto materiály, resp. netradične využiť materiály známe.

Táto práca je súčasťou rozsiahleho projektu, ktorého cieľom je štúdium mechanizmu a kinetiky elektrochemických reakcií pri vylučovaní volfrámu, molybdénu a karbidov týchto kovov z tavenín fluoridov a chloridov alkalických kovov a kovov alkalických zemín a hliníka.

Taveniny anorganických solí majú vlastnosti, pre ktoré sú mnohé z nich vhodným, častokrát jediným, médium pre celý rad technicky dôležitých procesov. Majú tiež význam pri výskume a vývoji nových technológií. Využíva sa pritom mimoriadna schopnosť tavenín rozpúšťať ťažko rozpustné oxidy, vysoká elektrická vodivosť a u väčšiny z nich relatívne nízky tlak pár pri vysokých teplotách. Podmienkou ďalšieho využitia tavenín v praxi je štúdium ich fyzikálnochemických vlastností, ako sú: rozpustnosť, elektrická vodivosť, hustota a pod.

Úvodná časť projektu sa venuje štúdiu fázových rovnováh v taveninových sústavách $\text{LiF} - \text{NaCl}$ a $\text{NaCl} - \text{Na}_3\text{AlF}_6$ s postupným pridávaním zlúčeniny s obsahom žiaruvzdorného kovu. Študovala sa rozpustnosť eutektických zmesí ($\text{LiF} - \text{NaCl}$)_E a ($\text{NaCl} - \text{Na}_2\text{AlF}_6$)_E s prídavkom rôznych množstiev Na_2MoO_4 z hľadiska výberu vhodného kúpeľa na elektrolytic-

ké vylučovanie molybdénu.

Rozpustnosť sa študovala metódou klasickej termickej analýzy. Experiment sa realizoval v elektricky vyhrievanej peci. Jednotlivé vzorky sa navažovali do Pt-téglikov. Celkový návažok bol 20 g. Na meranie teploty sa použil termočlánok PtRh 10 – Pt. Údaje termočlánku (krivky chladnutia) sa zaznamenávali počítačom. Rýchlosť chladnutia nepresiahla 2°C min^{-1} .

Táto práca vznikla s podporou grantov MŠ SR VEGA
č. 1/0535/08 a Ukr/SR/STU/08.

1P-32

ŠTÚDIUM MODIFIKOVANÝCH FORIEM PRÍRODNÉHO ZEOLITU TYPU KLINOPTILOLITU S OBSAHOM FARMACEUTICKÝCH ÚČINNÝCH LÁTOK

**MÁRIA REHÁKOVÁ^a, VLADIMÍRA TOMEČKOVÁ^b
a MICHAELA HLINKOVÁ^a**

^a Ústav chemických vied, Prírodovedecká fakulta, Univerzita P. J. Šafárika, 041 54 Košice, ^b Ústav lekárskej chémie, biochémie, klinickej biochémie, Lekárska fakulta, Univerzita P. J. Šafárika, 040 66 Košice, SR
maria.rehakova@upjs.sk

Chalkóny a ich syntetické cyklické analógy (*E*-2-arylmetylén-1-indanóny, *E*-2-arylmetylén-1-tetralóny a *E*-2-arylmetylén-1-benzosuberóny) sú biologicky aktívne zlúčeniny s protirakovinovou aktivitou. Cytotoxita a interakcia týchto látok bola potvrdená *in vitro* na rakovinových bunkách, mitochondriách ako aj proteínoch pomocou fluorescenčných excitovaných a emisných spektier^{1,2}.

Pokračovaním tohto výskumu v súčasnosti je štúdium prípravy a charakterizácie modifikovaných foriem prírodného zeolitu typu klinoptilolitu z domáceho východoslovenského ložiska v Nižnom Hrabovci s obsahom chalkónov, konkrétne Q510 (*E*-2-4'-metoxy-1-benzosuberón) a Q525 (*E*-2-4'-dimetylamo-1-benzosuberón). Cieľom tohto štúdia je dosiahnuť synergickú cytoprotektívnu a protinádorovú aktivitu študovaných produktov. Z literatúry³ sú známe, údaje o protinádorovej aktivite prírodného zeolitu typu klinoptilolitu. Z toho dôvodu prírodný zeolit typu klinoptilolitu v našich študovaných produktoch je jednak ako prírodný nosič a regulátor uvoľňovania cytostaticky účinných látok, ale jednak sám má prispieť k protinádorovej aktivite.

Súčasný štúdium je zamerané na rôzne alternácie prípravy modifikovaných foriem prírodného zeolitu typu klinoptilolitu s rôznym obsahom chalkónov a ich charakterizáciu CHN analýzami, RTG, IČ, NMR spektroskopiou a metódami termickej analýzy TG, TDA a DTG.

Táto práca vznikla s podporou grantového projektu Vedeckej grantovej agentúry Slovenskej republiky, č. 1/0107/08 a rakúskeho vedeckého grantu ASO SK-06/07-14/2007.

LITERATÚRA

1. Tomečková V., Perjési P., Guzy J., Kušnír J., Chovanová Z., Chavková Z., Mareková M.: J. Biochem. Biophys. Methods 61, 135 (2004).

2. Tomečková V., Fodor K., Kušnir J., Perjési P.: *IIIrd Congress of the Society of the Hungarian Molecular and Predictive Epidemiology 3–4 November 2006, Pécs*, p. 85.
3. Pavelić K., Pavelić J.: *J. Mol. Med.* 78, 708 (2001).

1P-33**VPLYV VYMENITEĽNÝCH KATIÓNOV ALKALICKÝCH KOVOV NA REKRYŠTALIZÁCIU MONTMORILLONITU Z LOKALITY „JELŠOVÝ POTOK“****VLADIMÍR ŠTEFAN FAJNOR^a a JANA HRACHOVÁ^b**

^a *Katedra anorganickej chémie, Prírodovedecká fakulta Univerzity Komenského, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava,*
^b *Ústav anorganickej chémie, Slovenská akadémia vied, Dúbravská cesta 9, 845 36 Bratislava, SR*
fajnor@fns.uniba.sk

Kryštalová štruktúra dioktaédrického smektitu montmorillonitu pretrvávajú až do teplotného intervalu 800–900 °C. Vymeniteľné kationy v medzivrstvovom priestore ovplyvňujú nielen dehydratáciu a dehydroxyláciu tohto ílového minerálu, ale majú vplyv aj na jeho rekryštalizáciu.

Z montmorillonitu, izolovaného plavením bentonitu z lokality Jelšovský potok pri Starej Kremnici, sa pôsobením roztokov chloridov alkalických kovov pripravili monoiónové vzorky. Dvoj a osemhodinovým žiňaním vzoriek montmorillonitu v elektrickej téglikovej peci pri teplote 800 °C a 900 °C sa vyvinuli vysokoteplotné fázy, ktoré boli identifikované röntgenovou (rtg) práškovou analýzou v rozsahu merania 4–64 °2θ.

Po dvojhodinovom žiňaní sa na rtg zázname Li-montmorillonitu objavilo 7 difrakcií β-kremeňa. Všetky ostatné vzorky boli röntgenoamorfne. Z uvedeného vyplýva, že lítový kation pôsobí ako mineralizátor. Po dvoj a osemhodinovom žiňaní pri teplote 900 °C vykazuje Li-montmorillonit na rtg zázname 6 difrakcií β-kremeňa, 3 difrakcie β-cristobalitu a 3 difrakcie spinelu. β-kremeň postupne rekryštalizuje na β-cristobalit. Na-montmorillonit vykazuje po dvoch hodinách žiňania 4 difrakcie β-kremeňa, 2 difrakcie β-cristobalitu a 2 difrakcie spinelu. Po ôsmich hodinách žiňania sa počet difrakcií týchto troch minerálov zvyšuje. K-montmorillonit ostáva po dvoch hodinách žiňania röntgenoamorfny, ale po ôsmich hodinách sa objavujú 3 difrakcie β-kremeňa a 3 difrakcie spinelu. K rekryštalizácii kremeňa na cristobalit nedochádza. V rtg zázname Rb-montmorillonitu sa po dvoch hodinách žiňania objavuje jedna difrakcia kremeňa a jedna difrakcia spinelu. Po ôsmich hodinách sú pozorované dve difrakcie kremeňa a 3 difrakcie spinelu, ale žiadna difrakcia cristobalitu. Cs-montmorillonit zostáva po dvoch hodinách žiňania pri teplote 900 °C röntgenoamorfny. Po ôsmich hodinách žiňania sa objavujú tri difrakcie spinelu, ale žiadna difrakcia kremeňa, resp. cristobalitu. Veľký polomer Cs iónov neumožňuje zapadnutie tohto kationu do hexagonálnych dutín siete tetraédrov a tým blokuje kryštalizáciu vysokoteplotných fáz montmorillonitu.

1P-34**CHARAKTERIZÁCIA PRÍRODNÝCH A SYNTETICKÝCH ZEOLITICKÝCH MATERIÁLOV PROTÓNOVOU MAGNETICKOU REZONANCIOU****STANISLAVA NAGYOVÁ^a, MÁRIA REHÁKOVÁ^b a DUŠAN OLCÁK^a**

^a *Katedra fyziky, Fakulta elektrotechniky a informatiky, Technická univerzita, 042 00 Košice,* ^b *Ústav chemických vied, Prírodovedecká fakulta, Univerzita P. J. Šafárika, 041 54 Košice, SR*
stanislava.nagyova@tuke.sk

Protónová magnetická rezonancia ¹H NMR významne prispela ku charakterizácii modifikovaných prírodných a syntetických zeolitických produktov. Boli to predovšetkým organomodifikované zeolitické produkty o obsahu oktaedrocyklamóniového aniónu, ktoré boli študované v spolupráci s Prírodovedeckou fakultou UK^{1,2} a to z hľadiska ich využitia v environmentálnej oblasti ako nanosorbenty pri znižovaní obsahu polutantov vo vodách s hlbším zameraním na toxické zlúčeniny arzenu a chrómu. Ďalšou skupinou študovaných organomodifikovaných zeolitov boli syntetické zeolitické materiály s obsahom organických diamínov, zaujímavé z hľadiska heterogénnej katalýzy³.

¹H NMR metóda má veľký význam aj pri výskume zeolitických materiálov typu prírodného klinoptilolitu, uzatvárajúcich vo svojich dutinách farmaceuticky účinné látky s protinádorovou aktivitou. Umožňuje identifikáciu prítomných látok v materiáli a spolu s MAS NMR meraniami aj na iných jadrách okrem jadier vodíka aj detailný popis vnútorného usporiadania.

V súčasnosti sa zaoberáme sorpciou pyridínu a jeho derivátov do pórovitého zeolitického materiálu, kde predpokladáme ich naviazanie koordinačnou väzbou na prechodný kov v štruktúre zeolitu, čo umožňuje ich odstránenie z okolitého prostredia alebo zníženie ich obsahu. Skúmané mednaté formy prírodného klinoptilolitu s obsahom pyridínu a jeho derivátov boli pripravené viacerými postupmi syntézy, ktoré ovplyvňovali výsledné produkty. Ich vplyv sa prejavil na obsahu pyridínu a jeho derivátov a na vlastnostiach, vrátane farieb konečných produktov. Pripravené zeolitické produkty boli charakterizované termickou analýzou (TG, DTA, DTG), RTG, IČ, NMR spektroskopiou, CHN analýzou a metódami na stanovenie merného povrchu a objemu pórov nízkoteplotnou adsorpciou dusíka s cieľom posúdiť proces sorpcie a desorpcie.

Táto práca vznikla s podporou grantu VEGA č. 1/0107/08.

LITERATÚRA

1. Reháková M., Chmielewská E., Nagyová S.: *Solid State Phenomena* 90–91, 411 (2003).
2. Chmielewská E., Nagyová S., Reháková M., Bogdančíkova N.: *Chemistry for the Protection of the Environment 4, Wastewater, Sludge Environmental Impact and Planning*, Springer, vol. 59, 1–17 (2005).
3. Reháková M., Wadsten T., Nagyová S., Bastl Z., Briančin J.: *J. Incl. Phenom.* 39, 181 (2001).

IP-35

**MEĎNATÉ FORMY PŘÍRODNÝCH
A SYNTETICKÝCH ZEOLITOV S OBSAHO
PYRIDÍNU A JEHO DERIVÁTŮV****LUBICA FORTUNOVÁ^{a*}, STANISLAVA NAGYOVÁ^b,
SILVIA ČUVANOVÁ^c a MÁRIA REHÁKOVÁ^a**^a Ústav chemických vied, Prírodovedecká fakulta, Univerzita
P. J. Šafárika, 041 54 Košice, ^b Katedra fyziky, Elektrotech-
nická fakulta, Technická Univerzita, 042 00 Košice, ^c Ústav
Geotechniky SAV, Watsonova 45, 043 53 Košice, SR
lubica.fortunova@upjs.sk

Štúdium prípravy a charakterizácie meďnatých foriem
přírodního zeolitu typu klinoptilolitu z domácího východo-
slovenského ložiska v Nižnom Hrabovci a syntetického zeoli-
tu ZSM5 s obsahom pyridínu a jeho derivátov navazuje na
naše predchádzajúce štúdium organomodifikovaných meďna-
tých foriem ZSM5^{1,2}. Súčasné štúdium zeolitických materiá-
lov bude príspevkom pre výskum a vývoj materiálov využí-
teľných v environmentálnej oblasti pri znižovaní obsahu to-
xických látok (pyridínu a jeho derivátov). Sorpciou pyridínu
alebo jeho derivátov do priestorov pórovitého materiálu a ich
naviazaním koordinačnou väzbou na prechodný kov, prítom-
ný v štruktúre pórovitého materiálu je možné dosiahnutie
zníženia ich obsahu alebo ich odstránenie z okolitého prostre-
dia. Štúdium navazuje aj na výskum biomodifikovaných fo-
riem zeolitu³ mikroorganizmami *Thiobacillus ferrooxidans*,
s cieľom zväčšenia sorpčného povrchu, a tým získania efek-
tívnejších výsledkov sorpčných procesov, ako aj možnosti
využívania mikroorganizmov v procesoch biosorpcie toxic-
kých iónov, zameranej v tomto štádiu na meďnaté kationty.

Výsledné produkty meďnatých foriem s obsahom pyridí-
nu a jeho derivátov boli ovplyvňované experimentálnymi
podmienkami syntézy. Ich vplyv sa prejavil na obsahu pyridí-
nu a jeho derivátov, ako aj vlastnostiach, vrátane farieb ko-
nečných produktov. Pripravené modifikované zeolitické pro-
dukty boli charakterizované metódami termickej analýzy (TG,
DTA, DTG), RTG, IČ, NMR spektroskopiou, CHN analýzou
a metódami stanovením merného povrchu objemov pórov
nízkoteplnou adsorpciou dusíka cielené k posudzovaniu
sorpcie a desorpcie.

Táto práca vznikla s podporou grantu VEGA č. 1/0107/08.

LITERATÚRA

1. Reháková M., Wadsten T., Nagyová S., Bastl Z., Brian-
čin J.: J. Incl. Phenom. 39, 181 (2001).
2. Čuvanová S., Reháková M., Finocchiaro P., Pollicino A.,
Bastl Z., Nagyová S., Fajnor V.Š.: Termochimica Acta
452, 13 (2007).
3. Reháková M., Kušnierová M., Gaberová L., Fortunová
L., Čuvanová S.: Chem. Listy 8, 717 (2007).

IP-36

**KOMPLEXNÍ POSOUZENÍ VLIVU FYZIKÁLNĚ-
CHEMICKÝCH VLASTNOSTÍ HORNIN NA JEJICH
TEPELNou ROZTAŽNOST****EVA PLEVOVÁ, ALENA KOŽUŠNÍKOVÁ a LENKA
VACULÍKOVÁ**Ústav geoniky AV ČR, v.v.i., Studentská 1768, 708 00 Ostrava
plevova@ugn.cas.cz

Fyzikálně-chemické vlastnosti hornin mají výrazný vliv
na chování hornin během jejich tepelného namáhání¹.
S nárůstem teploty dochází v horninách k chemickým přemě-
nám a polymorfním transformacím minerálů spojených
s projevy roztažnosti². Soubor těchto fyzikálně-chemických
změn lze velmi dobře sledovat zejména pomocí metod termic-
ké analýzy. Intenzita vlivu působení teploty na horniny je
závislá především na mineralogickém složení horniny, na její
struktúře a textuře a na prostorové orientaci minerálů³.

Předložený příspěvek se zabývá posouzením vlivů slože-
ní a stavby vybraných pískovců, žul a mramorů na jejich
teplotní roztažnost spolu s vlivem fázových změn a dalších
reakcí probíhajících vlivem nárůstu teploty. Vybrané oriento-
vané vzorky hornin byly podrobeny měření tepelné roztažnos-
ti metodou TMA ve třech na sebe kolmých osách na koneč-
nou teplotu 800 a 1000 °C. Ze tří sledovaných typů hornino-
vých materiálů je nejvýraznější vliv teploty na tepelnou roz-
tažnost pozorován u mramorů, méně u žul a nejméně pak
u pískovců.

V případě mramorů dochází k nestejně dilatace usměrně-
ných zrn kalcitu a mramory tudíž vykazují výraznou anizotropii
v jednom směru. V případě žul při zahřívání sice také
dochází k různé dilataci zrn jednotlivých horninotvorných
minerálů (křemene, draselných živců, plagioklasů), avšak tyto
minerály nejsou přednostně usměrněné, a proto rozdíly tepel-
né roztažnosti v jednotlivých osách nejsou tak výrazné jako
u vzorků mramoru. U pískovce je pak mezizrnový prostor vy-
plněn sice heterogenní, ale relativně jemnozrnnou směsí jílo-
vých minerálů, které způsobují zmírnění dopadu dilatace hor-
ninotvorných minerálů a tudíž vliv orientace vzorku na vý-
slednou tepelnou roztažnost je zanedbatelný.

Pro získání komplexních informací o změnách roztaž-
nosti v závislosti na minerálním složení a fyzikálně-
chemických přeměnách během tepelného namáhání materiálu
byly dané vzorky dále podrobeny simultánnímu měření TG/
DTA, FT-IR spektroskopie a RTG difrakce.

*Tato práce vznikla za podpory grantu GA ČR 105/07/P416
a výzkumného záměru CEZ: AV0Z30860518.*

LITERATURA

1. Romeo I., Capote R., Lunar R.: J. Struct. Geol. 29, 1353
(2007).
2. Rawley R.: Appl. Clay Sci. 8, 449 (1994).
3. Battaglia S.: Nuovo Cimento C, 16C, 453 (1993).

1P-37

CHARACTERIZATION OF THE BROWN COAL AFTER MICROWAVE-ASSISTED EXTRACTION

SILVIA ČUVANOVÁ^a, MICHAL LOVÁS^a, ŠTEFAN JAKABSKÝ^a, and LENKA VACULÍKOVÁ^b

^a Institute of Geotechnics of SAS, Watsonova 45, 043 53 Košice, Slovak Republic, ^b Institute of Geonics AS CR, Studentská 1768, 708 00 Ostrava-Poruba, Czech Republic
cuvanova@saske.sk

This article presents a new approach to evaluation of coal with implementation microwave extraction of powders. It is known from literature¹ that coal is a chemically and physically extremely complex and heterogeneous material, consisting of organic (carbon) and inorganic (minerals) constituents. The organic part of the coal also contains sulphur, oxygen, and nitrogen in the functional groups. The microwave extraction (MAE) was realised in microwave furnace with using different solvent (methanol, toluene, dichloromethane). The temperature of boiling was increased about 13–40 °C depending on the type of solvent in open loop system at conditions of the microwave heating.

The sample of brown coal was from locality Handlová in Slovakia. The samples before and after extraction were analysed by Fourier Transform Infrared (FT-IR) spectroscopy. This technique is a widely used analytical technique for determining the different functional groups of a coal structure^{2,3}. The method by which the spectra can be subtracted one from the other, allows the distinguishing of one coal from another by characteristic functional groups. It confirmed the presence of aliphatic CH_x stretching vibration at 3000–2800 cm⁻¹ and deformation vibration occur at 1470–1450, 1380–1375, 720–700 cm⁻¹. More intense aromatic C=C ring stretching vibration is at 1600 cm⁻¹. The peaks 900–750 cm⁻¹ are due to two to four adjacent H atoms in the aromatic nuclei. The broad band at 3500–3400 cm⁻¹ represents –OH stretching vibration of water.

The knowledge of the structural parameters can provide a whole vision of the structural changes of the coal.

This work was supported by the Slovak Research and Development Agency under the contract No. APVV-51-035505 and the Slovak Grant Agency for Science VEGA grant No. 2/7163/27.

REFERENCES

1. Georgakopoulos A., Iordanidis A., Kapina V.: Energy Sources 25, 995 (2003).
2. Vassilev S. V., Tascón J. M. D.: Energy Fuels 17, 271 (2003).
3. Xuguang S.: Spectrochim. Acta, Part A 62, 557 (2005).

1P-38

SEPARÁCIA A IDENTIFIKÁCIA ÍLOVÝCH MINERÁLOV Z HALDOVÝCH POLÍ LOŽISKA ĽUBIETOVÁ PRE ÚČELY ŠTÚDIA ICH SORPČNÝCH VLASTNOSTÍ

PETER ANDRÁŠ*, IVETA NAGYOVÁ a ZUZANA MELICHOVÁ

Fakulta prírodných vied, Univerzita Mateja Bela, Tajovského 40, 974 01 Banská Bystrica, SR
andras@savbb.sk

Pokles pH a redoxného potenciálu (Eh) v sedimentoch haldových polí Cu-ložiska Ľubietová spôsobuje uvoľnenie ťažkých kovov (predovšetkým Cu, Fe, Cd, As, Sb, Pb, Zn, Mn, Ni, Co) z tuhej fázy, kde sa tieto nachádzajú vo forme ťažšie rozpustných minerálov alebo v sorpčnom komplexe, do podzemnej a povrchovej vody. Odolnosť krajinných zložiek voči kontaminácii ťažkými kovmi je významne podmienená rôznymi prírodnými sorbentami¹.

Ako sorbenty na fixáciu kovov možno použiť predovšetkým ílové minerály. Tieto zväčša kryštalické hlinitokremičitany s vrstevnatou štruktúrou, sú väčšinou nositeľmi stálych negatívnych povrchových nábojov², ktoré môžu sorbovať kationy Ca(II), Mg(II), K(I), Na(I), Al(III), Mn(II) a kationy ťažkých kovov.

V oblasti haldových polí sme identifikovali rtg-difrakčnou analýzou hlavne illit a montmorillonit, menej kaolinit a chlority.

Pre štúdium sorpčných vlastností ílových minerálov sme získali uvedené monominerálne frakcie podľa metodiky, ktorá pozostáva z odstránenia organickej hmoty, uhlíčanov, železa a chloridov. Suspenzia ílových minerálov sa vysušila pri laboratórnej teplote na skličku. Týmto postupom sa dosiahne súhlasná orientácia šupinek ílových minerálov, ktorá zvýrazní difrakčné reflexy, výhodné pre identifikáciu jednotlivých minerálov³.

Táto práca vznikla za podpory grantu MŠ SR VEGA, č. 1/0789/08.

LITERATÚRA

1. Rusková J.: Acta Universitatis Matthiae Belii, Séria environmentálna ekológia, IV./V., 22 (2003).
2. Kozáč J.: Mineralia Slovaca, Geovestník 28, 5 (1969).
3. Šucha V., Šrodoň J., Zatkalíková V., Franců J.: Mineralia Slovaca 23, 267 (1991).

1P-39

INTERAKCIA TAVENINY KYSELINY STEÁROVEJ
S ALOFÁNOMVLADIMÍR ŠTEFAN FAJNOR^a, NOÉMI BOHÁKOVÁ^a
a JANA HRACHOVÁ^b^a Katedra anorganickej chémie, Prírodovedecká fakulta Univerzity Komenského, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava,^b Ústav anorganickej chémie, Slovenská akadémia vied, Dúbravská cesta 9, 845 36 Bratislava, SR
fajnor@fns.uniba.sk

Analýza pomerne rozsiahlej literatúry vedie k záverom, že organoily možno pripraviť štyrmi rôznymi spôsobmi:

- sorpciou organických molekúl z plynnej fázy,
- interakciou v kvapalnom prostredí,
- interakciou v tuhom skupenstve v procese mletia,
- sorpciou organickej látky z jej taveniny na ílový minerál.

Hoci alofány tvoria skupinu dôležitých amorfných ílových minerálov, ich interakcia s organickými látkami je na okraji záujmu, i keď sa preukázalo, že značne spomaľujú oxidáciu organických látok pri vyšších teplotách.

Vzorka alofánu sa získala z mineralogickej zbierky Slovenského národného múzea v Bratislave. Snímky z elektrónového mikroskopu ukázali, že vzorka pozostáva z veľmi malých agregátov sférických častíc, bez výraznejších a určitejších tvarov. Vo väčšom počte sa vyskytujú pre elektrónový lúč nepriehľadné izometrické zrná s ostrým ohraničením, ktoré patria karbonátom. Prítomnosť kalcitu v alofáne potvrdila röntgenová fázová analýza, ako aj diferenčná termická analýza.

Výskum metódami infračervenej spektroskopie, rtg a termickej analýzy ukázal, že po roztavení kyseliny steárovej dochádza k jej chemisorpcii na alofáne a k oxidácii komplexu alofán-kyselina steárová dochádza (za prítomnosti vzduchu) až pri neobvykle vysokej teplote 500 °C. V atmosfére dusíka dochádza k niekoľkostupňovému (endotermickému) rozkladu v teplotnom intervale 300–600 °C a plynným produktom rozkladu je popri CO₂ a H₂O celý rad uhľovodíkových plynov.

1P-40

DEPOZICE TENKÝCH VRSTEV Ge₂Sb₂Te₅
TECHNIKOU RADIOFREKVENČNÉHO
MAGNETRONOVÉHO NAPRAŠOVÁNÍJAN GUTWIRTH^a, TOMÁŠ WÁGNER^a, PETER
BEZDIČKA^b, JIŘÍ ORAVA^a, EVA KOTULANOVÁ^b,
MILAN VLČEK^c a MILOSLAV FRUMAR^a^a Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická, Katedra obecné a anorganické chémie a Výzkumné centrum LC 523, nám. Čs. legií 565, 532 10 Pardubice, ^b Ústav anorganické chémie AV ČR v.v.i., 250 68 Husinec-Řež, ^c Společná laboratoř chémie pevných látek Ústavu makromolekulární chémie AV ČR v.v.i. a Univerzity Pardubice, Studentská 84, 532 10 Pardubice
Jan.Gutwirth@upce.cz

Jednou ze současných aplikací chalkogenidových materiálů je jejich použití jakožto aktivního materiálu paměti založených na fázové změně. Reversibilní fázové změny se docílují optickými pulsy (přepisovatelné optické disky) resp. pulsy elektrickými (PC-RAM paměti). Detekce je založena na rozdílné optické reflektivitě resp. elektrickém odporu amorfní a krystalické fáze. V současnosti komerčně nejužívanějším je systém Ge-Sb-Te.

Tenké vrstvy Ge-Sb-Te byly deponovány technikou magnetronového naprašování s radiofrekvenčně buzeným plazmatem. Složení, chemická homogenita a povrchová morfologie deponovaných filmů byly studovány technikou SEM-EDX, zatímco krystalinita byla stanovována technikou XRD. Optické vlastnosti (optické energie zakázaného pásu E_g^{opt} , spektrální závislost indexu lomu) a tloušťky připravených tenkých vrstev byly určeny na základě UV-Vis-NIR spektroskopie a spektrální elipsometrie VASE.

Byl určen vliv depozičních parametrů (RF výkon, tlak Ar, úhlová odchylka od planoparalelní geometrie) na složení, krystalinitu, optické vlastnosti a depoziční rychlost tenkých vrstev.

Autoři děkují Ministerstvu školství, mládeže a tělovýchovy (grant Výzkumného centra LC 523, grant MSM 0021627501), Grantové agentuře ČR (grant GA 203/06/1368) a Evropské komisi (FP 6 project IST-2004-017406) za finanční podporu.

1P-41

SYNTHESIS AND PHOTOCATALYTIC ACTIVITY
OF TiO₂ THICK FILMS DEPOSITED ON Al₂O₃
CERAMIC FOAMSMELINDA VARGOVÁ^a, MICHAL GORBÁR^b, KAROL
JESENÁK^a, ULRICH VOGT^b, and GUSTAV PLESCH^a^a Faculty of Natural Sciences, Comenius University, Mlynská dolina, Bratislava, 842 15, Slovak Republic, ^b EMPA, Swiss Federal Laboratories for Materials Testing and Research, Laboratory for High Performance Ceramics, Ueberlandstr. 129, CH-8600 Dübendorf, Switzerland
vargova@fns.uniba.sk

Photocatalytic degradation of organic pollutants is presently becoming one of the most promising technologies of environmental chemistry. TiO₂ has a unique performance for photoactivated degradation of various contaminants in water or air. It can be used either in form of water suspensions or as films deposited on various carriers. Although numerous reports have been made on preparation and photocatalytic activity studies of TiO₂ films on flat substrates, e.g. glass, research on TiO₂ films on other supports has been largely lacking. Ceramic foams with open porosity exhibit interesting combination of properties such as high porosities (85–90 %) with spherical-like cells connected to each other through openings and windows, high temperature stability, high permeability, low thermal conductivity and low heat capacity. These make them to highly suitable substrates for various catalytic applications.

In this work the use of Al₂O₃ foams as substrates for thick films of TiO₂ is reported. Al₂O₃ foam substrates with

pore sizes of 10 and 15 ppi (ppi = pores per inch), which were fabricated by “Schwartzwalder” replica method and sintered at 1400 °C. TiO₂ was synthesized by sol-gel method and by coprecipitation. The phase composition of the obtained titania powders was characterized by XRD and their specific surfaces were determined by BET. The porous foams were coated with TiO₂ aqueous slurries by wash coating technique and subsequently annealed above 600 °C. The sol-gel synthesized TiO₂ was deposited by dip-coating and annealed at same temperatures. The final sol coating was the result of three coating cycles. The microstructure of the deposited TiO₂ thick films was studied by SEM. The obtained results show that the above deposition conditions led to crack-free coatings with a thickness of about 10 µm, where anatase clearly prevails over rutile. For comparison thick films containing of TiO₂ photochemical standard Degussa P25 were prepared under the same conditions. The photocatalytic activity of the obtained samples was investigated by the determination of total organic carbon (TOC) in the process of photochemical decomposition of phenol in aqueous TiO₂ solution. The relations between the technique of the TiO₂ synthesis and the photocatalytic activity of the obtained films are discussed.

This work was supported by the Slovak Research and Development Agency (project APVT-20-0011804).

1P-42

NANOSTRUKTURNÍ NIKL PRO PALIVOVÉ ČLÁNKY

TEREZA UHLÍŘOVÁ^a, PETER BARATH^{a,b} a JAKUB REITER^{a,*}

^a Ústav anorganické chemie AV ČR, v. v. i., 250 68 Řež,

^b Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií VUT v Brně, 602 00 Brno
peter.barath@phd.feec.vutbr.cz

V devadesátých letech 20. století přinesl objev tzv. lyotropních kapalných krystalů (LLC) zcela nové možnosti přípravy nanostrukturních látek^{1–3}. Jde o vysoce organizované struktury systému neionogenní surfaktant – voda, ve kterých lze připravovat celou řadu mezoporézních materiálů, především oxidů a kovů. Náplní našeho současného výzkumu je příprava a studium niklu pro katalyzátor oxidace vodíku v nízkoteplotních H₂-O₂ palivových článcích.

Nanostrukturní nikl byl galvanostaticky vyloučen na elektrodu (skelný uhlík) z lyotropního kapalného krystalu o složení 50:50 hm.% Brij® 56 (Fluka) – vodná niklovací lázeň (0,2 M (CH₃COO)₂Ni, 0,5 M CH₃COONa, 0,2 M H₃BO₃). Srovnávací vzorek byl vyloučen z vodné niklovací lázně za shodných podmínek. Elektrochemické měření a studium oxidace vodíku bylo provedeno na rotační diskové elektrodě (Metrohm) a potenciostatu PGSTAT 30 (Eco Chemie).

Voltametrická měření ukázala, že při potenciálech mezi 0,1 a 0,5 V vs. Hg/HgO dochází k tvorbě a následné redukci několika monovrstev Ni(OOH) nezávisle na metodě přípravy niklu. Vzhledem ke shodnému náboji, jímž byl nikl v obou případech vyloučen, je jediným faktorem ovlivňujícím reaktivitu vzorku přítomnost kanálů a pórů ve struktuře niklu vy-

loučeného z LLC. Poměr ploch píků oxidace niklu je 8,9 : 1 ve prospěch mezoporézního niklu, který je zároveň více reaktivní, neboť k jeho oxidaci dochází při nižším potenciálu. Vlastní píky oxidace a redukce jsou také výrazně ostřejší. Tyto výsledky svědčí o rychlém transportu látek k mezoporézní struktuře. Měření při vyšších rychlostech polarizace (20 a 100 mV s⁻¹) ukázala vysokou rychlost výměny náboje.

Současný výzkum je zaměřen na studium oxidace vodíku (HOR) na připraveném nanostrukturním niklu, kde se uplatní vyšší reaktivita niklu a rychlý transport molekul vodíku k elektrodě a H₃O⁺ iontů od elektrody. Naše první výsledky měření na rotační diskové elektrodě ukázaly výraznou katalytickou aktivitu.

Tato práce vznikla za podpory Akademie věd ČR (AV0Z40320502), MŠMT ČR (LC523) a Grantové agentury AV ČR (B200320801).

LITERATURA

1. Attard G. S., Bartlett P. N., Coleman N. R. B., Elliott J. M., Owen J. R.: *Langmuir* 14, 7340 (1998).
2. Nelson P. A., Elliott J. M., Attard G. S., Owen J. R.: *Chem. Mater.* 14, 524 (2002).
3. Bartlett P. N., Birkin P. N., Ghanem M. A., de Groot P., Sawicki M.: *J. Electrochem. Soc.* 148, C119 (2001).

1P-43

VLIV MINERALIZÁTORŮ NA BAREVNOST SLOUČENINY Ce_{0,8}Tb_{0,05}Y_{0,15}O_{1,925}

LUCIE VITÁSKOVÁ a PETRA ŠULCOVÁ

*Katedra anorganické technologie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, nám. Čs. legií 565, 532 10 Pardubice
lucie.vitaskova@student.upce.cz*

Vysokoteplotní keramické pigmenty jsou jednou z oblastí výzkumu na katedře anorganické technologie, které je v poslední době věnována velká pozornost. Pigmenty na bázi CeO₂ patří mezi nové netradiční keramické pigmenty, které lze díky jejich vysoké termické a chemické stabilitě označit jako vysokoteplotní pigmenty. Tyto pigmenty poskytují zajímavý barevný odstín v glazuře, který se pohybuje od růžově oranžového až po červenohnědý a vyznačují se také ekologickou bezproblémovostí.

Cílem našeho výzkumu bylo zhodnotit především barevné možnosti sloučeniny Ce_{0,8}Tb_{0,05}Y_{0,15}O_{1,925}, která byla připravována klasickým suchým způsobem, přičemž byla ověřována možnost přidávků různých mineralizátorů, které by mohly příznivě ovlivnit výsledný barevný odstín. Jako mineralizátory byly použity: NaCl, H₃BO₃, Na₂SiF₆, Na₃AlF₆, LiF, NaF, K₂CO₃, AlF₃, Li₂CO₃ a Na₂CO₃, a to v množství 10 hm.%. Kalcinace byla prováděna při teplotách 1300–1500 °C.

Všechny připravené pigmenty byly aplikovány do organického pojivového systému (Balakom, a.s.), a keramické glazury G 05091 (Glazura, s.r.o., Roudnice nad Labem) s teplotou glazování 1000 °C. Všechny pigmentové aplikace byly objektivně hodnoceny pomocí barevných souřadnic

systému CIE $L^*a^*b^*$ (1976) v oblasti viditelného světla (400 až 700 nm). Měření barevnosti bylo provedeno pomocí spektrofotometru ColorQuest XE (HunterLab, USA). Vedle koloristických vlastností byl sledován také vliv mineralizátorů a teploty výpalu na velikost pigmentových částic.

Na základě získaných výsledků barevných vlastností bylo ověřeno, že přítomnost mineralizátorů může výrazně ovlivnit výsledný barevný odstín pigmentu $\text{Ce}_{0.8}\text{Tb}_{0.05}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{1.925}$, který je při teplotě výpalu 1600 °C a po aplikaci v keramické glazure oranžový. Bylo zjištěno, že při teplotě výpalu 1300 °C podporuje přítomnost mineralizátoru Li_2CO_3 vznik příspěvku červeného odstínu v konečné barvě pigmentu a způsobuje tak její posun do sytějších odstínů oranžové barvy. Naopak zbývající mineralizátory způsobují posun odstínů ke světlejším žlutě oranžovým odstínům. Zvýšením teploty výpalu na 1400 °C dochází k tvorbě sytějšího oranžového odstínu v přítomnosti mineralizátoru Na_2CO_3 a LiF , při použití Li_2CO_3 se již u pigmentu projevuje jeho tendence ke spékání a dochází tak k jeho znehodnocení. Naopak při použití mineralizátoru NaCl dochází k tvorbě žlutého zbarvení, tento trend se projevovat i při vyšší teplotě výpalu, a to 1500 °C. Příznivým zjištěním je skutečnost, že při použití některých mineralizátorů (např. NaCl či K_2CO_3) dochází ke snižování velikosti pigmentových částic.

Tato práce vznikla za podpory GA ČR (projekt č. 104/08/0289).

1P-44

VLIV DOPUJÍCÍCH ELEMENTŮ NA BAREVNÉ VLASTNOSTI PIGMENTU $\text{M}_{1-x}\text{Pr}_x\text{FeO}_3$

JANA LUXOVÁ*, PETRA ŠULCOVÁ a MIROSLAV TROJAN

*Katedra anorganické technologie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, nám. Čs. legií 565, 532 10 Pardubice
petra.sulcova@upce.cz*

Perovskity představují důležitou skupinu chemických sloučenin z důvodu jejich široké aplikace, neboť se používají např. jako katodové materiály pro pevné oxidické palivové články¹, katalyzátory² či magnetické materiály³. Náš zájem je zaměřen na takové perovskitové sloučeniny, které by byly jednak ekologické, ale také zajímavé z pigmentářského hlediska⁴.

V rámci této práce byly připraveny a hodnoceny pigmenty typu $\text{M}_{1-x}\text{Pr}_x\text{FeO}_3$, kde $\text{M} = \text{Y}^{3+}$, Al^{3+} , Zn^{2+} atd., přičemž byl sledován vliv dopujících elementů na barevné vlastnosti výchozího pigmentu PrFeO_3 .

Pigmenty byly připraveny reakcí v pevné fázi, kdy byly zhomogenizované výchozí suroviny, jež byly ve stechiometrickém poměru, kalcinované v elektrické peci. Kalcinace probíhala při teplotě 1000 °C s výdrží 120 min na maximální teplotě. Jako výchozí suroviny byly použity oxidy resp. uhličitany příslušných elementů.

Hlavním cílem bylo posoudit vliv dopujících prvků na výsledný barevný vzhled pigmentu. Vzorke testovaných pigmentů byly dispergovány do dvou pojivových systémů, a to

do transparentní glazury P 04791 a do akrylátového pojiva v tónu plném a ředěném s TiO_2 v hmotnostním poměru 1:1 a 1:4. Barevné vlastnosti byly měřeny pomocí přístroje ColourQuest XE (HunterLab, USA) a barva byla hodnocena v systému CIE $L^*a^*b^*$. Barevný vzhled pigmentů se pohyboval v různých odstínech hnědé barvy a to v závislosti na použitém dopujícím prvku.

Dalším úkolem bylo zjistit velikost částic připravených pigmentů. k těmto účelům byl použit přístroj Mastersizer 2000 MU (Malvern Instr., VB).

Tato práce byla podporována projektem GA ČR č. 104/08/0289.

LITERATURA

1. Kuščer D., Hrovat M., Holc J., Bernik S., Kolar D.: J. Power Sources 61, 161 (1996).
2. Yamazoe N., Teraoka Y.: Catalysis Today 8, 175 (1990).
3. Schmool D. S., Keller N., Guyot M., Krishnan R., Tessier M.: J. Appl. Phys. 86, 5712 (1999).
4. Trojan M., Šolc Z., Novotný M.: *Pigments, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, Vol. 19. J. Wiley and Sons, New York 1996.

1P-45

ELEKTROCHEMICKÉ REDOXNÍ PROCESY V LYOTROPNÍCH KAPALNÝCH KRYSTALECH

TEREZA UHLÍŘOVÁ^a, JAKUB REITER^{a,*} a JOHN R. OWEN^b

^a Ústav anorganické chemie AV ČR, v. v. i., 250 68 Řež, ČR,
^b University of Southampton, Highfield, Southampton, Hants SO17 1BJ, United Kingdom
teruhl@seznam.cz

Některé neionogenní surfaktanty mohou vytvářet s vodou kapalně lyotropní krystaly (LLC) ve formě vysoce organizovaných struktur¹, v jejichž prostředí je možné připravovat celou řadu nanomateriálů, kovů i oxidů. Tyto látky se připravují především elektrochemicky, kdy je během elektrodepozice limitujícím faktorem rychlost difúze iontů uvnitř organizované struktury kapalného krystalu. Na rozdíl od kapalných roztoků, kde jsou ionty rovnoměrně solvatovány, v LLC je možná distribuce iontů mezi dvě fáze – polární vodnou a nepolární fází surfaktantu. Pro studium difúze a transportu iontů v prostředí LLC byly zvoleny dva elektrochemicky vysoce reverzibilní systémy $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} / [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ a ferrocen (Fc) / ferricinium (Fc^+)².

LLC byl připraven smícháním neionogenního surfaktantu Brij® 56 (Fluka) s vodným roztokem 1M KCl v poměru 50:50 hm.% a příslušnými komplexy při 50 °C. Ochlazením vznikl krystal, který za těchto podmínek vytváří hexagonální strukturu. Elektrochemická měření byla prováděna na potenciostat PGSTAT 30 (Eco Chemie) s použitím elektrody (Ø 1,6 mm) a ultramikroelektrody (Ø 20 µm) z platiny.

Ferro-ferricyanidový systém vykázal vysoce reverzibilní chování v prostředí LLC v širokém rozsahu polarizačních rychlostí 10^{-4} – 10^{-1} V s⁻¹. Srovnání s měřením ve vodném roztoku ukázalo posun půlvolného potenciálu o –80 mV, který lze

vysvětlit sníženou stabilitou vysoce nabitého iontu $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ v méně polárním prostředí LLC. Z voltametrických dat byly vypočítány difúzní koeficienty ferro-ferrikyanidového páru 6,2, resp. $6,7 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

Pár Fc/Fc^+ se od $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ liší především výrazně nižší rozpustností ferrocenu ve vodě (pod 10^{-5} M), což znemožňuje přímé srovnání elektrochemického chování ve vodě a v LLC. Vzhledem k nižší polaritě je ferrocen dobře rozpustný v LLC a podléhá zde vysoce reverzibilní elektrochemické oxidaci. Je-li v prostředí LLC rozpuštěna sůl Fc^+BF_4^- , míra reverzibility redoxní reakce byla nižší. Difúzní koeficient ferrocenu v LLC je přibližně $2,5 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

Tato práce vznikla za podpory Akademie věd ČR (AV0Z40320502), MŠMT ČR (LC523), Grantové agentury AV ČR (B200320801) a British Council Chevening Scholarship.

LITERATURA

- Attard G. S., Glyde J. C.: *Nature* 378, 366 (1995).
- Reiter J., Uhlířová T., Owen J. R.: *Electrochim. Acta*, připravováno.

1P-46

BAREVNÉ VLASTNOSTI SLOUČENIN TYPU $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,6}(\text{Ln}_2\text{O}_3)_{0,4}$

EVA PROKLEŠKOVÁ a PETRA ŠULCOVÁ

*Katedra anorganické technologie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, nám. Čs. Legií 565, 532 10 Pardubice, Česká republika
eva.prokleskova@student.upce.cz*

Za nejuniverzálnější anorganické pigmenty s oranžovými a žlutými odstíny byly ještě donedávna pokládány chromové oranže a žlutě, jejichž základem jsou z chemického hlediska chromany olovnaté. Jejich hlavní nevýhodou je však toxicita podmíněná přítomností olova a šestimocného chromu. V současné době jsou tedy na pracovišti autorů hledány nové anorganické pigmenty, které eliminují použití těžkých kovů, a jenž by svoji barevnost i ostatními pigmentovými vlastnostmi zmíněné žluté a oranžové pigmenty nahradily. Za takové pigmenty lze označit sloučeniny, jejichž podstatou je Bi_2O_3 , který sám o sobě má světle žlutou barvu, ovšem vhodným dopováním (zejména lanthanoidy) lze docílit výrazné změny barevných vlastností a také zvýšení termické stability¹.

V této práci byla hlavní pozornost soustředěna na sledování barevných vlastností sloučenin typu $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,6}(\text{Ln}_2\text{O}_3)_{0,4}$, kde Ln = Eu, Gd, Lu, Tm, Yb a Ce. Příprava pigmentů $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,5}(\text{Ln}_2\text{O}_3)_{0,5}$ je založena na suché homogenizaci výchozích oxidů, tj. Bi_2O_3 (Lachema Pliva, ČR), Eu_2O_3 , Gd_2O_3 , Lu_2O_3 , Tm_2O_3 , Yb_2O_3 a CeO_2 (Bochemie, ČR). Připravené směsi byly kalcinovány v elektrické peci při teplotě 850 °C. Pigmenty byly následně aplikovány do organického pojivového systému (Balakom, a.s.) v plném tónu a v ředěném tónu s TiO_2 v poměru 1:1. Tyto aplikace byly objektivně hodnoceny pomocí barevných souřadnic systému CIE $L^*a^*b^*$. Měření barevnosti bylo provedeno pomocí spektrofotometru ColorQuest XE (HunterLab, USA)². U pigmentů bylo dále po-

mocí přístroje Mastersizer 2000 MU (Malvern Instruments, Velká Británie) sledováno rozdělení velikosti jejich částic.

Syntetizované pigmenty typu $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,6}(\text{Ln}_2\text{O}_3)_{0,4}$, kde Ln = Eu, Gd, Tm, Lu, Yb a Ce, pokrývají žádaný sortiment žluto-oranžových a oranžových odstínů. Zároveň lze konstatovat, že vzhledem k použitým výchozím surovinám, jsou tyto sloučeniny z hygienického a ekologického hlediska bezproblémové. Připravené pigmenty mají poměrně velkou hodnotu střední velikosti částic d_{50} (2,2–7,8 μm). Pro využití těchto práškových materiálů do organických pojivových systémů bude nutné snížit velikost jejich částic na cca 1 μm .

Tento výzkum je na pracovišti autorů podporován GA ČR (projekt č. 104/08/0289).

LITERATURA

- Šulcová P., Jurčíková D., Voženílková J., Trojan M.: *Sb. konf. „Nové trendy v anorganické technologii 2005“*, 26.5.–27.5.2005, Praha, str. 134–141.
- Šulcová P.: *Vlastnosti anorganických pigmentů a metody jejich hodnocení*, 1. vydání. Univerzita Pardubice, Pardubice 2000.

1P-47

DITHIOKARBAMÁTY NIKLU JAKO KATALYZÁTORY OXIDACE GRAFITU

VÁCLAV SLOVÁK^a, RICHARD PASTOREK^b a PETR SLOVÁK

^a Katedra chemie, Přírodovědecká fakulta, Ostravská Univerzita v Ostravě, 30. dubna 22, 701 03 Ostrava, ^b Katedra anorganické chemie, Přírodovědecká fakulta, Univerzita Palackého, Křížkovského 10, 771 47 Olomouc
vaclav.slovak@osu.cz

V rámci hledání vztahů mezi strukturou anorganických látek a jejich katalytickou aktivitou při oxidaci nebo oxidační pyrolyze uhlíkatých materiálů byl sledován vliv 27 komplexních dithiokarbamátů niklu na oxidaci grafitu.

Průběh oxidace vzorků grafitu dopovaných katalyzátory (0,01 mol.%) byl sledován termogravimetricky. Kinetické parametry byly vypočteny metodou přímé nelineární regrese¹ s použitím modelu reakce n-tého řádu. Vliv složení komplexu na aktivační energii oxidace jako míry katalytické účinnosti byl posuzován analýzou rozptylu na hladině významnosti 0,05.

Všechny použité komplexy výrazně snižovaly aktivační energii oxidace z původních 217 kJ mol^{-1} u nedopovaného grafitu na hodnoty v rozmezí 120–160 kJ mol^{-1} .

Přes známý vliv přítomnosti halogenidů na katalytickou aktivitu sloučenin kovů² se ve skupině sledovaných komplexů, z nichž 9 obsahovalo halogenidy, tento faktor statisticky významně neprojevil.

Vzhledem k povaze použitých komplexů byl studován především vliv typu dithiokarbamátového ligandu, který se ukázal statisticky významný. Katalytická účinnost komplexů podle přítomného dithiokarbamátu roste v řadě hmidtc (hexamethylenimindithiokarbamát) < dpedtc (dipentylidithiokarbamát) < bzbdtc (benzylbutylidithiokarbamát) < bzmdtc

(benzylmehyldithiokarbamat) < HPhdtc (fenyldithiokarbamat). Výraznější efekt tedy vykazovaly dithiokarbamaty s aromátem ve struktuře.

Významný se také ukázal i vliv dalších ligandů. Přítomnost dusíkatých heterocyklů (phen, bpy) katalytickou účinnost snižuje, naopak přítomnost PPh₃ vede k výraznějšímu snížení aktivační energie oxidace grafitu.

Statisticky významně se na katalytické účinnosti projevuje také vliv přítomného aniontu respektive neiontová povaha komplexu. Právě neiontové komplexy nejvýrazněji snižovaly aktivační energii. Anionty zvyšovaly katalytickou účinnost v řadě BPh₄[−] < FeCl₄[−] ≈ ClO₄[−] < PF₆[−]. Sloučeniny boru jsou známy svou schopností inhibovat hoření, proto nejmenší katalytická účinnost komplexů s BPh₄[−] nepřekvapuje. Naopak překvapující je vysoká katalytická účinnost komplexů obsahujících fosfor (PF₆[−] nebo PPh₃), neboť i fosfáty jsou častou složkou retardérů hoření.

Nejvýraznějším katalyzátorem ($E_a = 123 \text{ kJ mol}^{-1}$) oxidace grafitu ze skupiny studovaných komplexů byl [NiI(bzmdtc)(PPh₃)], který vyhovuje zjištěným kritériím pro účinný katalyzátor – neiontový komplex s aromatickým dithiokarbátem a PPh₃ jako ligandy.

LITERATURA

1. Slovák V.: *Thermochim. Acta.* 372, 175 (2001).
2. Mul G., Kapteijn F., Moulijn J. A.: *Appl. Catal., B* 12, 33 (1997).

1P-48

GLASS FORMATION IN THE Bi₂O₃ – PbCl₂ – TeO₂ SYSTEM

PETR KOSTKA^a, JULIEN GAURY^b and CLEMENT CONSEIL^b

^a*Institute of Inorganic Chemistry of the ASCR, v. v. i., V Holešovičkách 41, 182 00 Praha 8 – Kobylisy, Czech Republic,* ^b*Université de Rennes 1, UFR Structure et Propriétés de la Matière, Campus de Beaulieu, 350 42 Rennes, France*
kostka@iic.cas.cz

Tellurium oxide glasses have been observed in a large range of compositions. They have potential applications as optoelectronic materials for optical amplification or fiber sensors^{1,2}. In previous work we studied glass formation in PbCl₂-Sb₂O₃-TeO₂ system³. The aim of this research is to investigate analogical TeO₂ based vitreous phases containing Bi₂O₃ instead of Sb₂O₃.

New glass compositions have been investigated in the Bi₂O₃-PbO-TeO₂ and Bi₂O₃-PbCl₂-TeO₂ systems. Glass preparation is carried out in open tubes at room atmosphere, using chemically pure (>99 %) reagents. Glass samples were obtained by quenching for less stable compositions and by casting in metal moulds for bulks.

Vitreous regions have been determined in both ternary systems. The glass formation is predominantly observed along the TeO₂-PbCl₂ binary line. The use of lead chloride instead of lead oxide increases the resistance against devitrification and extends the vitreous composition range.

The investigation of physical properties is focused on

thermal properties (glass transition temperature T_g, crystallization temperature T_x, thermal stability etc.) and optical properties (especially optical transmissivity in visible and infrared region of spectra).

This work was supported by the Czech Science Foundation (grant No. 104/08/0734).

REFERENCES

1. Wang J. S., Vogel E. M., Snitzer E.: *Optical Materials* 3, 187 (1994).
2. Dutreilh-Colas M., Thomas P., Champarnaud-Mesjard J.-C., Fargin E.: *Phys. Chem. Glasses* 44, 349 (2003).
3. Kostka P., Lezal D., Poulain M., Pedlikova J., Novotna M.: *Solid State Phenom.* 90&91, 241 (2003).