

2L-01**A STUDY OF THE INTERACTIONS BETWEEN DICARBA-CLOSO-DODECABORANE-THIOL DERIVATIVES AND GOLD, SILVER AND COPPER SURFACES****TOMÁŠ BAŠE^{a*}, ZDENĚK BASTL^b, JAN MACHÁČEK^a, and JENS LANGECKER^a**

^a Institute of Inorganic Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, Area of research institutes, č.p. 1001, 250 68 Husinec-Řež, ^b J. Heyrovský Institute of Physical Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, Dolejškova, č.p. 1001, 250 68 Husinec-Řež, Czech Republic
tbase@iic.cas.cz

Gold forms structures ranging from a single atom to the bulk metal. We are interested in the interactions of various dimensional levels of gold with carboranethiol isomers^{1,2}. These include bulk gold surfaces, micrometer crystals, colloids, and ionic gold complexes. Our attention has been especially paid to the following carboranethiol species: 1,2-(HS)₂-1,2-C₂B₁₀H₁₀ (**I**), 9,12-(HS)₂-1,2-C₂B₁₀H₁₀ (**II**), 1,12-(HS)₂-1,12-C₂B₁₀H₁₀ (**III**). The molecules **I** and **II** represent dipoles of 4.1 D and 5.9 D, and their attachment to a gold surface changes the value of the work function (WF) fittingly with the orientation of the dipoles on the surface¹⁻⁴. The derivative **III** proved as a useful building block with a free thiol group available for further chemical modification². In this contribution we would like to make a brief overview of our previous results that deal with the carboranethiol-modified gold films, micrometer crystals, colloids, and square planar Au³⁺ complexes. Special attention will be paid to a comparison of the carboranethiol derivatives **I** and **II** assembled on gold, silver and copper flat surfaces¹⁻⁷.

Grant project no.P205/10/0348 (GA ČR).

REFERENCES

1. Baše T., Bastl Z., Plzák Z., Grygar T., Plešek J., Carr M. J., Malina V., Šubrt J., Boháček J., Večerníková E., Kříž O.: *Langmuir* 21, 7776 (2005).
2. Baše T., Bastl Z., Šlouf M., Klementová M., Šubrt J., Vetushka A., Ledinski M., Fejfar A., Macháček J., Carr M. J., Londesborough M. G. S.: *J. Phys. Chem., C* 112, 14446 (2008).
3. Baše T., Bastl Z., Londesborough M. G. S., Macháček J.: *NSTI-Nanotech* 1, 312 (2008), ISBN 978-1-4200-8503-7.
4. Lübben J. F., Baše T., Rupper P., Künniger T., Macháček J., Guimond S.: *J. Colloid Interface Sci.* 354, 168 (2011).
5. Baše T., Londesborough M. G. S., Bould J.: Czech patent 300905.
6. Baše T., Bastl Z., Hávránek V., Lang K., Bould J., Londesborough M. G. S., Macháček J., Plešek J.: *Surf. Coat. Tech.* 204, 2639 (2010).
7. Bould J., Macháček J., Londesborough M. G. S., Macías R., Kennedy J. D., Bastl Z., Rupper P., Baše T.: *Inorg. Chem.* 51, 1685 (2012).

2L-02**SOLUTION PROPERTIES OF IRON(III) COMPLEXES WITH 4-FLUOROSALICYLIC ACID – SPECTRA AND SPECIATION****RASTISLAV ŠÍPOŠ^a, JOZEF ŠIMA^a, and BÉLA GYURCSIK^b**

^a Institute of Inorganic Chemistry, Technology, and Materials, Slovak University of Technology, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovak Republic, ^b Department of Inorganic and Analytical Chemistry, Szeged University, Szeged, H-6720, Hungary
sipos.rastislav@stuba.sk

The formation of iron(III) complexes with chelating 4-fluorosalicylate anions L⁻ was investigated in aqueous solutions as a function of the pH and $c(\text{Fe}^{3+}) : c(\text{HL})$ molar ratio by pH potentiometry combined with UV-VIS spectrophotometry. The data revealed that stable aquated mono-, bis-, and (4-fluorosalicylato) iron(III) complexes are formed, together with their monohydroxo and dihydroxo analogues. The stability constants of all present iron(III) species were calculated. Based on pH and metal:ligand ratio dependent distribution of the species, electronic absorption spectra of the complexes in the visible region were obtained.

This work was supported by the Ministry of Education of the Slovak Republic through the VEGA project No. 1/0985/12.

2L-03**MODES OF SYNTHESIS OF COMPOUNDS WITH ATOMS IN EXTREMELY HIGH OXIDATION NUMBERS****JOZEF ŠIMA and JÁN HÍVEŠ**

Institute of Inorganic Chemistry, Technology, and Materials, Slovak University of Technology, Radlinského 9, 812 37 Bratislava
jozef.sima@stuba.sk

Compounds containing atoms in their highest oxidation numbers are of importance both from theoretical and application point of views. As for theoretical chemistry, preparation and stabilization investigation of such compounds extended our knowledge on the validity of the Mendeleev periodic law and on the predictability based on theoretical approaches trying to unveil and rationalize structure-property correlations. As for practical viewpoint, such compounds, due to their oxidation ability, can be applicable in environmental protection, defense against accidental or intentional release of harmful substances, as well as in purposefully controlled technological advanced oxidation processes. Preparation of compounds with extremely high oxidation states is of importance also for philosophy of science because it enables to pull down invisible fences and even dogmas obstructing to face scientific challenges.

The term „extremely high oxidation states“¹ stands for maximum oxidation states of elements (transition metals will

be mostly discussed in this contribution) having been reached or possibly reachable in the future. It has been understood that in common chemical conditions the maximum oxidation state of transition metal atoms is equal to the number of its valence electrons, e.g. Cr(VI), Mn(VII), Os(VIII). There is still a tacitly accepted barrier taking the number VIII as the maximum oxidation number (even the Czech and Slovak chemical nomenclature ends with this number).

There are described and characterized some octavalent compounds of iron, osmium, ruthenium, and xenon (e.g. FeO_4 , RuO_4 , OsO_4 , K_4XeO_6), however, a question on the oxidation number higher than VIII is not definitely answered. Taking into account the number of the valence electrons of iridium (9 electrons) and platinum (10 electrons) atoms, there is no *a priori* reason definitely to deny the existence of oxo and/or fluorocompounds of Ir(IX) and Pt(X). Such species have been theoretically investigated and their thermodynamic and kinetic stability estimated by quantum-chemical methods².

Extremely high oxidation states, IX and X including, might be achieved through four principal ways, namely three chemical processes (chemical oxidation, electrochemical oxidation, photoionization) and one nuclear process (β -emission) from an appropriate isotope of a preceding (in periodic system) octavalent atom.

Electrochemical oxidation is the main technique to prepare compounds with atoms of very high oxidation number. Electrochemical electron abstraction from a M(VIII) atom could be exploited only if conditions preferring such an abstraction rather than that from the other atoms exist. It relates to the relative order of the valence orbital energies. Detail analysis of electronic structure combining the results of photoelectron spectroscopical techniques and quantum-chemical calculations can assist in solving this issue. Another intricate task may lie in the finding and utilizing an appropriate mode of the identification of the product containing a M(IX) or M(X) atom. In our laboratory the synthesis, isolation and stabilization of ferrate(VI) compounds via electrochemical way has been systematically and successfully investigated^{3–5}. Other authors (details see in¹) identified through Mössbauer spectroscopy also FeO_4 presence during electrolysis.

Applying photoionization by UV or X-ray radiation both the ground-state or excited-state cations with the atom M in a higher oxidation state can be produced provided that the ejected photoelectron originates from a metal-localized orbital. From this viewpoint, platinum(VIII) compounds seem to be the most promising candidate since two extractable 5d electrons are localized on the central platinum(VIII) atom.

Untraditional mode of formation of molecules or ions with extremely high oxidation state is a nuclear process of β -radiation emission. It is obvious that the emission of an electron from a nucleus of a β -emitter isotope of ruthenium (such as ^{103}Ru , ^{105}Ru and ^{106}Ru) or osmium (such as ^{193}Os and some other isotopes) present in the form of their tetroxides RuO_4 and OsO_4 will lead directly to the cationic species RhO_4^+ and IrO_4^+ with the central atom in the oxidation number IX. Due to the fact that the β -radiation emission leads to an increase in a positive charge of the central atom without modifying the bonding electrons distribution, it is clear that the originating species contain the central atom is a higher oxidation state. Using Mössbauer spectroscopy, the formation of IrO_4^+ with

the Ir(IX) atom was actually proved. Even if not very stable, ultrafast techniques operating at femtosecond and attosecond time domains enable to detect and characterize the formed short-live species.

Highly sophisticated quantum-chemical *ab initio* calculations including relativistic effects indicate the thermodynamic and kinetic stability of several potential high-valence species selecting thus those deserving the primary attention.

This work was supported by the Ministry of Education of the Slovak Republic through the VEGA project No. 1/0985/12.

REFERENCES

- Šíma J.: *Found. Chem.* 11, 135 (2009).
- Šíma J.: *Found. Chem.* 14, (2012), in press.
- Máčová Z., Bouzek K., Híveš J., Sharma V. K., Terryn, R. J., Baum J. C.: *Electrochim. Acta* 54, 2673 (2009).
- Híveš J., Máčová Z., Benová M., Bouzek K.: *J. Electrochem. Soc.* 155, E113 (2008).
- Híveš J., Benová M., Bouzek K., Sitek J., Sharma V. K.: *Electrochem. Acta* 54, 203 (2008).

2L-04

METYL- A METOXYSALICYLÁTOMEĎNATÉ ADUKTY S KOFEÍNOM – PRÍPRAVA A VLASTNOSTI

MIROSLAVA PUCHOŇOVÁ, VLADIMÍR JORÍK, JAN MONCOL a DUŠAN VALIGURA

*Oddelenie anorganickej chémie UACHaM, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, STU v Bratislave, Radlinského 9, 812 37 Bratislava
miroslava.puchonova@stuba.sk*

Komplexy medi sú v súčasnosti v centre pozornosti bioanorganickej chémie pre schopnosť centrálného atómu interagovať so širokou paletou bioaktívnych zlúčenín. Hladina medi v živých systémoch je prísne regulovaná a preto sú dôležité poznatky o možnostiach jej interakcií s rôznymi látkami. V našom laboratóriu sa štúdium sústreďuje na salicyláty meďnaté a v tomto príspevku sa prezentujú poznatky o x-metyl- a x-metoxysalicylátoch meďnatých ($x = 3, 4, 5$) v interakcii s dominantne dusíkatým ligandom kofeínom (kof), o ktorom je známe, že dokáže blokovat špecifické receptory adenosínu v nervových tkanivách vrátane mozgu¹. Je tiež známe, že jeho schopnosť vystupovať ako ligand do značnej miery ovplyvňujú podmienky syntézy². Cieľom tejto práce bolo spoznávanie vzťahu medzi zložením, štruktúrou a vlastnosťami komplexov a pozornosť sa venuje aj ich príprave. Produkty boli pripravené vo vodnom, vodno-etanolovom alebo vodno-metanolovom prostredí, s využitím molových pomerov $\text{Cu} : \text{kofeín} 1 : 2$ a $1 : 4$. Boli pripravené a charakterizované komplexy $\text{Cu}(x\text{-Mesal})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{kof})_2$, kde $x = 3$ pre (1), $x = 5$ pre (2) ako aj $\text{Cu}(x\text{-MeOs})_2(\text{H}_2\text{O})_z(\text{kof})_2$ kde $x = 4$ a $z = 4$ pre (3) $x = 5$ a $z = 2$ pre komplex (4). Všetky produkty boli svetlomodrosfarbené, čím sa na prvý pohľad výrazne odlišovali od zeleného bis(kofeín)tetrakis(3,5-dinitro-benzoátu)dimeďnatého². Komplexu (1) bola metódou RTG štruktúrnej analýzy polykryštalických látok vyriešená štruktúra, pričom sa ukázalo, že

na rozdiel od dimérneho komplexu² je kofeín mimo koordinačnej sféry Cu a tvorí s komplexom $[\text{Cu}(\text{3-Mesal})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ adukt vrstevnatej štruktúry. Spektrálne vlastnosti produktu (4) sú natoľko podobné, že možno navrhnúť veľmi podobné štruktúrne usporiadanie aj v tomto prípade. Monokryštálovou metódou bola získaná štruktúra pre (3) $[\text{Cu}(\text{4-MeOsAl})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{kof})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ a na základe spektrálnych údajov sa predpokladá veľmi podobné usporiadanie stavebných častíc (s výnimkou vody mimo koordinačnej sféry) aj pre komplex (2). Možno uzavrieť, že pripravené látky patria do kategórie aduktov typu kokryštálov s molekulami kofeínu mimo koordinačnej sféry Cu(II).

Táto práca vznikla za podpory grantu VEGA 1/0052/11.

LITERATÚRA

1. Smith A.: Food Chem. Toxicol. 40, 1243 (2002).
2. Stachová P., Moncol J., Valigura D., Lis T.: Acta Crystallog. C62, m375 (2006).

2L-05

KŘEMÍKOVÉ SOLÁRNÍ ČLÁNKY – SOUČASNÁ VÝROBA A PŘIPRAVOVANÉ (NANO) TECHNOLOGICKÉ TRENDY

ALEŠ PORUBA, RADIM BAŘINKA a MILAN VANĚČEK

*Solartec s.r.o., Televizní 2618, 756 61 Rožnov pod Radhoštěm, Fyzikální ústav Akademie věd ČR, v. v. i., Cukrovarnická 10, 162 53 Praha 6
ales.poruba@solartec.cz*

Zvyšování konverzní účinnosti solárních článků společně se snižováním výrobních nákladů jsou trendy výzkumu a vývoje ve fotovoltaice posledních let s cílem dosáhnout co nejdříve cenové parity elektřiny ze standardních typů zdrojů. Cílem tohoto příspěvku je představit současné i budoucí technologie výroby křemíkových solárních článků a to jak na bázi (mono, resp. multi-) krystalického křemíku, tak i článků s křemíkem tenkovrstvým (amorfni a mikrokrytický).

Společnost Solartec s.r.o. se zabývá výzkumem, vývojem a výrobou solárních článků 1. generace, což jsou objemové křemíkové články převážně z monokrytického křemíku¹. Aktuální dosahovaná konverzní účinnost článků je 18,0 až 18,5 % a to s použitím standardní sítotiskové technologie. Celý postup výroby obsahuje následující technologické kroky:

- odleptání pohmožděné defektní povrchové vrstvy a anizotropní texturační leptání (pro snížení optické odrazivosti),
- fosforová difuze pro vytvoření povrchového p-n přechodu (oblast vnitřního elektrického pole přerostající generované páry elektron – díra),
- odstranění povrchového směsného oxidu po fosforové difuzi ($\text{SiO}_2 + \text{P}_2\text{O}_5$),
- PECVD depozice SiN_x vrstvy na budoucí přední stranu solárních článků (antireflexní a pasivační vrstva),
- sítotiskové nanášení metalických past (Ag pasta na přední stranu – motiv prstů a busbárů, Ag/Al pasta pro busbá-

ry na zadní straně a Al pasta téměř na celou zadní stranu vyjma plochy tištěné Ag/Al pastou),

- sintrace sítotiskových past v infračervené pásové peci
- přerušení n+ vrstvy mezi přední a zadní stranou článků – tzv. izolace hran,
- měření článků na solárním testeru a třídění článků.

Matematicko-fyzikální modelování programem PC1D ukazuje, že dosažitelná účinnost článků se sítotiskovou Al pastou je omezena hranicí okolo 19 % a to z důvodu nízké kvality právě zadního kontaktu. Tento typ kontaktu má nedostatečně nízkou povrchovou rekombinaci (omezuje dosažitelné napětí článků) a rovněž optická interní reflektivita infračerveného záření je relativně nízká (okolo 65 až 70 %, což omezuje dosažitelnou generovanou proudovou hustotu).

Budoucí inovovaný design struktury objemových solárních článků je se zadní stranou pasivovanou dielektricky (např. pomocí Al_2O_3) a lokálními kontakty k polovodičové struktuře. Vylepšení optických vlastností struktury (záchyt IČ záření díky vysoké interní odrazivosti) se dá dosáhnout např. pomocí modifikace morfologie (původně pyramidálního) povrchu pomocí technologie plasmatického leptání².

Tenkovrstvé křemíkové sluneční články (studované v ČR zejména ve Fyzikálním ústavu AVČR, v. v. i. v Praze) se vyznačují 100 až 1000krát nižší spotřebou aktivního materiálu – křemíku. Tloušťka p-i-n struktury amorfniho Si článku je 200 až 250 nm (přičemž dotované p+ a n+ vrstvy mají tloušťku 15 až 30 nm), v případě tandemové struktury amorfni (a-Si:H) a mikrokrytický ($\mu\text{-Si:H}$) křemík – tzv. „micromorph tandem“ je celková tloušťka aktivní struktury 1,5 až 2 μm . Substrátem pro plazmatickou depozici všech jednotlivých křemíkových vrstev je sklo s nanosenou transparentní vodivou elektrodou TCO (Transparent Conductive Oxide). Depozice Si vrstev probíhá v RF výboji (většinou 13,56; 27; nebo 40 MHz) ze směsi SiH_4 a H_2 . Dle konkrétních depozičních podmínek je výsledkem buď amorfni, nebo mikrokrytická struktura. Zadní kontakt je obvykle tvořen napařenou, nebo naprášenou Al nebo Ag vrstvou, někdy se speciální tenkou difuzní TCO bariérou na poslední n+ Si vrstvě.

Na rozdíl od krystalických Si článků, kde do fotovoltaických (FV) panelů jsou jednotlivé solární články spojovány sériově, případně sério-paralelně pomocí pocínovaných Cu pásků (busbárů na přední a zadní straně), plocha tenkovrstvých FV panelů je nejdříve (před depozicí Si vrstev) rozdělena na jednotlivé segmenty (budoucí články) laserovým „řezáním“ TCO (tzv. „laser scribing“). Po depozici křemíkových vrstev a nakonec po nanesení zadního kontaktu je „laser scribing“ aplikován znovu pro dokončení segmentace a zároveň realizace integrovaného sériového propojení jednotlivých článků.

Komerčně dosahované účinnosti tenkovrstvých panelů jsou okolo 7 % pro a-Si:H struktury a cca 10 % pro tandemový „micromorph“. Dominantním problémem tenkovrstvých článků je nedostatečná absorpce slunečního záření jako následek malé tloušťky aktivního absorbéru (v případě tlustších vrstev pak nastává problém s nedostatečným sběrem generovaných párů elektron – díra). U standardních struktur se optická absorpce zvyšuje pomocí rozptylu světla se snahou jeho zachytu ve struktuře. K tomuto účelu jsou aplikovány TCO vrstvy s nanometricky hrubým povrchem. Ještě větší potenciál mají pak nedávno navržené 3D tenkovrstvé solární struktury, kdy TCO je realizováno s podobou nanosloupců, respektive

nano-děr (tzv. „swiss cheese“ struktura). Dle matematického FDTD (Finite Difference in Time Domain) modelování³ existuje u těchto struktur vysoká pravděpodobnost zvýšení generované proudové hustoty až o 30 %, přičemž tloušťka všech Si vrstev bude do 1 μm.

Tato práce vznikla za podpory evropského grantu “N2P”, číslo CP-IP-214134 v rámci FP7.

LITERATURA

1. Poruba A., Bařinka R., Čech P., Bařinková P., Hladík J. Mudroň I.: *Proc. of the IWTPV'10, Prague, May 2010*.
2. Linaschke D. at al.: *Proc. of the 23th EPVSEC, 1-5 September 2008, Valencia, Spain, s. 1907–1910*.
3. Poruba A., Klapetek P., Vaněček M.: *J. Non-Cryst. Solids, v tisku (prezentováno na ICANS 24, Nara, Japan)*.

2L-06

PŘÍPRAVA A DELAMINACE VRSTEVNATÝCH NIKELNATÝCH HYDROXIDŮ VE VODNÉM PROSTŘEDÍ

BARBORA SCHNEIDEROVÁ^{a,b}, JAN DEMEL^a, JOSEF PLEŠTIL^c, PAVEL JANDA^d a KAMIL LANG^a

^a Ústav anorganické chemie AV ČR, v. v. i., Husinec-Řež 1001, 250 68 Řež, ^b Katedra anorganické chemie, Přírodovědecká fakulta Univerzity Karlovy v Praze, Hlavova 2030/8, 128 43 Praha 2, ^c Ústav makromolekulární chemie AV ČR, v. v. i., Heyrovského náměstí 2, 162 06 Praha 6, Břevnov, ^d Ústav fyzikální chemie J. Heyrovského AV ČR, v. v. i., Dolejškova 3, 182 23 Praha 8
schneiderova@iic.cas.cz

Vrstevnaté hydroxidy jsou v poslední době studované hlavně z důvodu schopnosti vyměňovat interkalované anionty a tím výrazně měnit fyzikální i chemické vlastnosti výsledných materiálů. Vrstevnatý hydroxid $(\text{Ni}_2(\text{OH})_3(\text{A}^n)_{1/n} \cdot x\text{H}_2\text{O})$ patří do nepříliš studované skupiny jednoduchých vrstevnatých hydroxidů se strukturou podobnou brucitu $(\text{Mg}(\text{OH})_2)$, kde je jedna čtvrtina hydroxidových skupin nahrazena organickým či anorganickým aniontem (A^n). Anionty v mezivrstvi tak kompenzují kladný náboj, který vrstva získává vlivem deficitu hydroxidových skupin.

Delaminace vrstevnatých materiálů představuje metodu, při níž dochází k oddělení jednotlivých vrstev od sebe a vzniku hydroxidových nanodestiček, které lze využít jako 2D stavební jednotky pro přípravu nových nanomateriálů a nejrůznějších kompozitů. Delaminace se obvykle provádí v silně polárních rozpouštědlech jako je formamid. Ukázalo se, že schopnost delaminace je ovlivněna interkalovaným aniontem v mezivrstvi, což umožňuje delaminaci v praktičtějších rozpouštědlech jako je butanol a voda.

Cílem této práce byla delaminace vrstevnatého hydroxidu nikelnatého s interkalovaným laktátem a dusičnanem $\text{Ni}_2(\text{OH})_3(\text{A}^-) \cdot \text{H}_2\text{O}$, ($\text{A}^- = \text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3^-, \text{NO}_3^-$) ve vodném prostředí. Delaminací těchto materiálů byly připraveny koloidní roztoky hydroxidových nanodestiček s maximálními koncentracemi přesahujícími 20 mg ml⁻¹, s tloušťkou nanodestiček od 1 nm

do 3 nm a s laterálními rozměry přesahujícími 80 nm. Tyto disperze byly použity k přípravě tenkých transparentních vrstev s tloušťkou kolem 100 nm pro studium jejich elektrochemických vlastností. Dále byl studován vliv krystalinity výchozího materiálu na schopnost delaminace. Připravené materiály byly charakterizovány pomocí rentgenové difrakce, infračervené spektroskopie a transmisní elektronové mikroskopie. Morfologie nanodestiček byla studována metodami SAXS a AFM.

Tato práce vznikla za podpory grantu GA ČR P207/10/1447.

2L-07

PŘÍPRAVA FOTOAKTIVNÍCH FILMŮ OXIDU ZINEČNATÉHO S PORFYRINY

JAN HYNEK^{a,b}, JAN DEMEL^a a KAMIL LANG^a

^a Ústav anorganické chemie AV ČR, v. v. i., Husinec-Řež 1001, 250 68 Řež, ^b Katedra anorganické chemie, Přírodovědecká fakulta Univerzity Karlovy v Praze, Hlavova 2030/8, 128 43 Praha 2
hynek@iic.cas.cz

Oxid zinečnatý je polovodič s katalytickými, fotokatalytickými, a luminiscenčními vlastnostmi. Novým způsobem přípravy ZnO nanočástic je solvotermální rozklad delaminovaného vrstevnatého hydroxidu zinečnatého s interkalovaným dodecylsulfátovým aniontem (LZH-DS) v *n*-butanolu. Vznikající hexagonální nanodestičky ZnO mají tloušťku 0,6–0,7 nm a laterální rozměr 15–25 nm. Částice se vyznačují vysokým zastoupením krystalové roviny {001}, která je silně polarizovaná a má dobré fotokatalytické vlastnosti. Koloidní disperze ZnO nanodestiček mohou být využity pro přípravu transparentních filmů¹.

Porfyriny jsou látky s absorpcí a luminiscencí ve viditelné oblasti, které se řadí mezi tzv. fotosenzitizátory a mohou sloužit jako zdroj reaktivního singletového kyslíku.

Cílem této práce je příprava transparentních sandwichových filmů oxidu zinečnatého obsahujících molekuly porfyrinů mezi jednotlivými nanovrstvami ZnO. Solvotermálním rozkladem LZH-DS byla připravena koloidní disperze ZnO nanodestiček, který byl dip-coatován na skleněnou podložku. Porfyriny byly adsorbovány na povrch ZnO vrstev z jejich vodných roztoků. Opakováním těchto operací byly vytvořeny filmy obsahující porfyriny 5,10,15,20-tetrakis(4-sulfonatofenyl)porfyrin (TPPS), Pd(II)-5,10,15,20-tetrakis(4-sulfonatofenyl)porfyrin (PdTPPS), Zn(II)-5,10,15,20-tetrakis(4-sulfonatofenyl)porfyrin (ZnTPPS) a Pd(II)-5,10,15,20-tetrakis(4-karboxyfenyl)porfyrin (PdTPPC). Vlastnosti připravených filmů byly studovány metodami absorpční a fluorescenční spektroskopie. V případě filmů obsahujících TPPS byl prokázán přenos energie z oxidu zinečnatého na adsorbované molekuly porfyrinu, u filmů obsahujících ZnTPPS k tomuto jevu nedochází. Metodou časově rozlišené fluorescence byly měřeny doby života excitovaných stavů porfyrinu v připravených filmech, s výsledky v rozmezí 0,5–5 ns.

Tato práce vznikla za podpory grantu GA ČR P207/10/1447.

LITERATURA

1. Demel J., Pleštil J., Bezdička P., Janda P., Klementová M., Lang K.: J. Phys. Chem., C 115, 24702 (2011).

2L-08

BISFOSFONÁTY A BISFOSFINÁTY
V MOLEKULÁRNÍM ZOBRAZOVÁNÍ

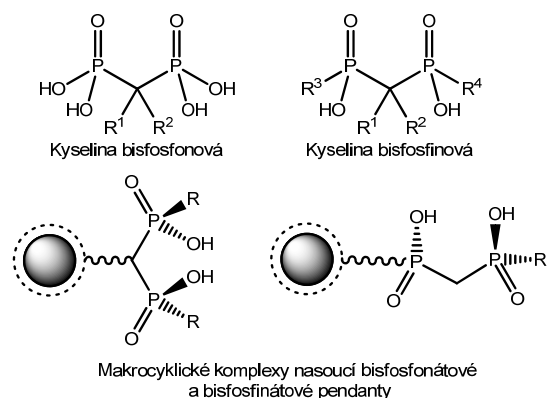
VOJTĚCH KUBÍČEK

Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta, Katedra anorganické chemie, Hlavova 2030, 128 40 Praha 2
kubicek@natur.cuni.cz

Molekulární zobrazování je souhrnný název pro techniky magnetické rezonance, nukleární medicíny a fluorescenčního zobrazování, kde jsou využívány kontrastní látky. Základem těchto kontrastních látek jsou často ionty kovů. Pro aplikaci musí být tyto ionty použity ve formě stabilního komplexu, aby byly omezeny jejich toxické účinky a nespecifická vazba v tkáních. Nejčastěji využívanými ligandy jsou lineární a cyklické polyaminopolykarboxyláty.

Připojením bisfosfonové skupiny získávají tyto komplexy kovů řadu nových aplikací: *i*) vysoká afinita k hydroxoapatitu přináší v využití ve vyšetření a léčbě kostních tkání; *ii*) silná sorpce na povrch oxidických materiálů umožňuje zakotvení komplexů na povrch anorganických nanočástic (např. TiO_2), přičemž získané materiály lze uplatnit pro značení buněk a sledování jejich osudu v organismu; *iii*) interakce bisfosfonové skupiny s ionty kovů moduluje vlastnosti komplexů a látky jsou tak potencionálními senzory koncentrace těchto iontů v tělních tekutinách; *iv*) přítomnost bisfosfonové skupiny urychluje rychlost vzniku komplexů, která je důležitým aspektem při vývoji nových kontrastních látek.

Vysoká afinita bisfosfonátů ke kostní tkáni je však současně limitujícím faktorem, který vylučuje řadu dalších biomedicinských aplikací. Tento problém je možno obejít využitím bisfosfinátů, jejichž afinita ke kostní tkáni je vlivem nižšího náboje výrazně omezena, přičemž však zůstává zachován P–C–P motiv, který je důležitý pro koordinační chování těchto látek.



Tato práce vznikla za podpory grantu GA ČR No. P207/10/P153.

2L-09

WHEN MOISTURE IS AN ENEMY – ATTEMPTS AT
SYNTHESIS OF NEW PSEUDOBIINARY, MIXED-
CATION, AND MIXED-ANION SALTS OF HSO_3F
SUPERACID

TOMASZ MICHAŁOWSKI

University of Warsaw, Dept. of Chemistry, Pasteura 1, 02-093
Warszawa, Poland
tmichalowski@chem.uw.edu.pl

The chemistry of superacids and their derivatives has been developed for over half a century with some remarkable successes¹. But there are still many unknowns. Corrosive nature of acid reagents and lack of stability of certain precursors used in this chemistry, seem to be the main limiting factors slowing down development of this field. However, given the wide array of possible applications of superacids and their derivatives in both organic and inorganic synthesis, their use as catalysts and weakly coordinating agents in both academic and industrial practices, attempts are undertaken to overcome the difficulties. One good example is chemistry of the derivatives of fluorosulfuric acid, HSO_3F , which is in focus of our research.

The crystal structures of four 'simple' fluorosulfates of monovalent metals (MSO_3F where $\text{M}=\text{Na}$, Rb , Tl and Ag) have not been determined until very recently^{2,3}. The closed packed NaSO_3F crystallizes in the hexagonal unit cell ($\text{P6}_3/\text{mmc}$), which has not been previously observed for any other fluorosulfate. RbSO_3F is orthorhombic and isostructural with KSO_3F (Pnma), while TlSO_3F also crystallizes orthorhombic (Pnma) but its crystal structure resembles more that of tetragonal CsSO_3F . The related AgSO_3F adopts a unique monoclinic structure type ($\text{P2}_1/\text{m}$) and it shows substitutional F/O disorder. Attempts to characterize InSO_3F are ongoing.

The fluorosulfate anion is not only weakly coordinating but also capable of withstanding strongly oxidizing conditions and it stabilizes cations of divalent silver in $\text{Ag}(\text{SO}_3\text{F})_2$ (ref.⁴) and in a mixed-valence silver(I)-silver(II) fluorosulfate – $\text{Ag}[\text{I}]_2\text{Ag}[\text{II}](\text{SO}_3\text{F})_4$ (ref.⁵), which is best formulated as $\{\text{Ag}[\text{I}]_2(\text{SO}_3\text{F})^+\} \{\text{Ag}[\text{II}](\text{SO}_3\text{F})_3^-\}$. We are now trying to extend chemistry of fluorosulfates towards new mixed-cation (for example $\text{M}(\text{I})/\text{Ag}(\text{II})$ where $\text{M} = \text{Na}$, K , Rb and Cs) and mixed-anion derivatives (for example sulfate-fluorosulfate and fluoride-fluorosulfate of $\text{Ag}(\text{II})$) (ref.⁶). The multiple-stage syntheses of these derivatives utilizing $(\text{SO}_3\text{F})_2$ were conducted in a moisture- and air- free environment under controlled temperature conditions. The products of syntheses were characterized using powder x-ray diffraction, vibrational spectroscopy (Raman, IR) and thermogravimetric-calorimetric methods with the evolved gas analysis wherever applicable. Outcome of these investigations will be described.

REFERENCES

1. Olah G.: J. Org. Chem. 70, 2413 (2005).
2. Michałowski T., Leszczyński P. J., Cyrański M., Dobrzycki Ł., Budzianowski A., Grochala W.: J. Fluor. Chem., in press 2012

- Grochala W., Cyrański M. K., Derzsi M., Michałowski T., Malinowski P. J., Mazej Z., Kurzydłowski D., Koźminski W., Budzianowski A., Leszczyński P. J.: Dalton Trans. 41, 2034 (2012).
- Malinowski P. J., Derzsi M., Mazej Z., Jaglicic Z., Leszczyński P. J., Michałowski T., Grochala W.: Eur. J. Inorg. Chem. 16, 2499 (2011).
- Michałowski T., Malinowski P., Derzsi M., Mazej Z., Jaglicic Z., Leszczyński P., Grochala W.: Eur. J. Inorg. Chem. 16, 2508 (2011).
- Michałowski T., Mazej Z., Grochala W.: unpublished results 2012.

Tato práce vznikla za finanční podpory grantu GA ČR P207/10/0176.

LITERATURA

- Ferrocenes: Ligands, Materials and Biomolecules, (Štěpnička P., ed.). J. Wiley, Chichester 2008.
- Štěpnička P., Schulz J., Klemann T., Siemeling U., Císařová I.: Organometallics 29, 3187 (2010).
- Štěpnička P., Zábranský M., Císařová I.: ChemistryOpen v tisku.
- Siemeling U., Klemann T., Bruhn C., Schulz J., Štěpnička P.: Dalton Trans. 40, 4722 (2011).
- Siemeling U., Klemann T., Bruhn C., Schulz J., Štěpnička P.: Z. Anorg. Allg. Chem. 637, 1824 (2011).

2L-10 SEMI-HOMOLOGICKÉ FOSFINOFERROCENOVÉ LIGANDY

PETR ŠTĚPNIČKA

Univerzita Karlova v Praze, Fakulta přírodovědecká, Katedra anorganické chemie, Hlavova 2030, 128 40 Praha 2
stepnic@natur.cuni.cz

Ferrocenové donory difosfinového typu se díky svým specifickým koordinačním vlastnostem a prakticky univerzálnímu použití v katalýze již dávno zařadily mezi tzv. privilegované ligandy¹. Takový stav přirozeně podporuje zájem o design nových sloučenin a to jak v obecné rovině, tak i s ohledem na konkrétní praktické aplikace. Možností, jak měnit vlastnosti fosfinových donorů, je mnoho. Náhrada stávající či zavedené další funkční skupiny v molekule již etablovaného ligandu, která je i podstatou prezentované práce, představuje jen jednu z nich.

Tento příspěvek se zaměřuje na prozatím nepopsaný způsob modifikace základních struktur ferrocenových difosfinů a smíšených fosfinových donorů spočívající v zavedení jedné (pouze jedné) methylenové skupiny mezi ferrocenový skelet a modifikující substituent.

Pozornost bude věnována sloučeninám uvedeným ve schématu 1, které reprezentují vybrané základní typy ligandů, jmenovitě difosfin **I**², fosfino-amin **II**³, fosfino-pyridin **III**^{4,5} a fosfino-ether **IV**, jmenovitě pak jejich přípravě, koordinačním vlastnostem a katalytickému použití.

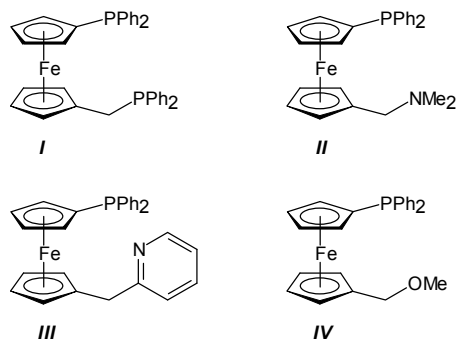


Schéma 1.