

1L-01 CHEMIE KARBENOVÝCH KOMPLEXŮ CHROMU A ŽELEZA

DALIMIL DVOŘÁK

Ústav organické chemie, Vysoká škola chemicko-technologická, Technická 5, 166 28 Praha 6
dalimil.dvorak@vscht.cz

Karbenové komplexy přechodných kovů, které nesou jako ligand dvojvazný atom uhlíku, jsou zajímavé jak strukturou (obsahují formálně dvojnou vazbu kov-uhlík) tak i svojí jedinečnou reaktivitou. O tom svědčí i udělení dvou Nobelových cen za chemii. První obdržel v roce 1973 E. O. Fischer za jejich objev. Druhá Nobelova cena byla udělena v roce 2005 Y. Chauvinovi, R. R. Schrockovi a R. H. Grubsovi za objevy v oblasti metathese alkenů, která je karbenovými komplexy přechodných kovů katalyzovaná.

V naší skupině jsme vypracovali novou syntézu aminokarbenových komplexů železa¹ a studovali jejich reaktivitu. Reakce těchto komplexů s elektronově deficitními alkeny vede k γ -ketoderivátům² (Schéma 1). Termolýza chelatovaných aminokarbenových komplexů nesoucích dvojnou vazbu v postranním řetězci poskytla, v závislosti na struktuře, deriváty tetrahydropyridinu³ nebo dihydropyrrolu⁴ (Schéma 2). Na rozdíl od obdobných komplexů chromu zde nedochází k intramolekulární cyklopropanaci.

Při studiu obecných vlastností aminokarbenových komplexů chromu jsme se zaměřili na vysvětlení bráněné rotace aromátu v aminokarbenových komplexech nesoucích benzenové jádro přímo vázané na karbenový atom uhlíku. Prokázali jsme, že tato bráněná rotace je důsledkem sterických interakcí *N*-substituentů s benzenovým jádrem⁵. V případě, kdy je benzenové jádro v *o*-poloze vůči aminokarbenovému zbytku substituované, je rotační bariéra tak vysoká, že bylo možno

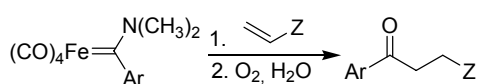


Schéma 1. Reakce aminokarbenových komplexů železa s elektronově deficitními alkeny

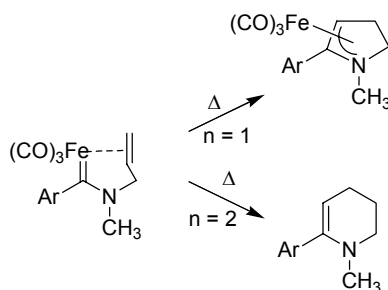


Schéma 2. Termolýza nenasyčených aminokarbenových komplexů železa

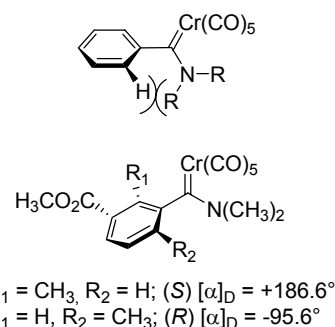


Schéma 3. Bráněná rotace a axiálně-chirální aminokarbenové komplexy chromu

izolovat enantiomery vzniklého axiálně-chirálního komplexu⁶ (Schéma 3).

Vodíkové atomy v α -poloze vůči karbenovému ligandu jsou kyselé. Ukázali jsme, že vzniklý anion je možno využít jako stabilizovaný nukleofil při palladiem katalyzované allylové substituci⁷. Anionty aminokarbenových komplexů reagují podle očekávání ve smyslu allylové substituce za vzniku nových, nenasyčených karbenových komplexů. Při reakci alkoxykarbenových komplexů však dochází k přenosu alkoxyvinylové skupiny a vznikají ketony. Allylovou substitucí je možno provést i enantioselektivně, ale enantiomerní přebytek jsou u těchto reakcí ve srovnání s běžnými *C*-nukleofily nižší. Studium elektronakceptorních vlastností chrompentakarbonylmethylenové skupiny ukázalo, že ke kyselosti vodíkových atomů v sousedství karbenového ligandu přispívá více mezo-erní stabilizace vzniklého aniontu než záporný induktivní efekt karbenového ligandu.

Tato práce vznikla za podpory grantů GA ČR (203/95/0160, 203/00/1240, 203/03/0035) a Centra základního výzkumu LC06070: Struktura a syntetické aplikace komplexů přechodných kovů MŠMT ČR.

LITERATURA

- Dvořák D.: *Organometallics* 14, 570 (1995).
- Rotrekl I., Vyklický L., Dvořák D.: *J. Organometal. Chem.* 617, 329 (2001).
- Vyklický L., Dvořáková H., Dvořák D.: *Organometallics* 20, 5419 (2001).
- Meca L., Císařová I., Dvořák D.: *Organometallics* 22, 3703 (2003).
- Tobrman T., Meca L., Dvořáková H., Černý J., Dvořák D.: *Organometallics* 25, 5540 (2006).
- Meca L., Císařová I., Drahoňovský D., Dvořák D.: *Organometallics* 27, 1850 (2008).
- Drahoňovský D., Borgo V., Dvořák D.: *Tetrahedron Lett.* 43, 7867 (2002).

1L-02 CO NABÍZÍ SOUČASNÁ RTG STRUKTURNÍ ANALÝZA?

BOHUMIL KRATOCHVÍL

*Ústav chemie pevných látek, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6
bohumi.kratochvil@vscht.cz*

Významný objev RTG difrakce v roce 1912 (cit.¹) vedl ke vzniku nové analytické techniky – RTG strukturní krystalografie. U nás se počátky RTG strukturní analýzy datují mnohem později. Okolo roku 1950 začal fyzik Allan Linek řešit strukturu ethylendiamonium-tartarátu, aby vysvětlil mechanismus jeho piezoelektrických vlastností. Řešení dosáhl až v roce 1957 a model vyřešené struktury byl vystaven na EX-PO1958 v Bruselu.

RTG strukturní analýza se postupně rozdělila na malé molekuly (zhruba do 1000 nevodíkových atomů) a velké molekuly (proteinová krystalografie, ale netýkající se pouze proteinů).

Současná rutinní RTG strukturní analýza je svojí rychlostí srovnatelná se spektrálními technikami. Chemikovi podává velmi užitečnou, ale na druhé straně statickou informaci. Krystalová struktura v ozařovaném objemu krystalu je prostoro-ově zprůměrována do jedné elementární buňky, resp. její asymetrické části, a časově do délky trvání difrakčního experimentu. Výzvou RTG strukturní analýzy je sledovat měnící se strukturu látky během chemické reakce *in situ*.

Dnes se rutinně studují struktury anorganické, mineralogické, farmaceutické, organické a organokovové, struktury pro ukládání jaderného odpadu, struktury typu hostitel-host, struktury aperiodické, struktury potravinářských ingrediencí, struktury zajímavých materiálů, struktury amorfních a semi-krystalických fází, struktury monitorované pro zachování a konzervaci kulturního dědictví a jiné. Vedle pevné fáze se ojedinele studují i strukturní jevy v kapalinách. Hledají se cesty, jak řídit krystalizaci a budovat struktury elektronové, krystalové, mikro- a nanostruktury s předem vytipovanými vlastnostmi. Zkoumají se krystalové stavební jednotky a jejich vztah k samospořádávajícím procesům vedoucím k supramolekulám. Velká pozornost je věnována strukturnímu studiu fázových přechodů a reakcím typu monokrystal → monokrystal a monokrystal → prášek. Zdokonaluje se RTG difrakční experiment za normálních a extrémních podmínek a jeho časově-rozlišené verze, vyvíjejí se RTG zdroje (laboratorní i synchrotronové) a detektory RTG záření a v neposlední řadě i matematické metody zpracování difrakčních dat.

V prezentaci bude podrobněji zmíněna revoluční metoda „charge flipping“² pro řešení krystalových struktur. Dále bude porovnána monokrystalová a prášková RTG strukturní analýza³, bude zmíněna aplikace RTG strukturní analýzy při výzkumu léčivých látek (kokrystaly), budou komentovány časově rozlišené RTG difrakční experimenty pro studium chemických reakcí *in situ*, na příkladech budou ilustrovány modulované struktury, stanovení nábojových a deformačních hustot a krystalografické studie za extrémních podmínek vysokého tlaku a teploty.

Závěrem bude diskutován současný stav a význam teore-

tické predikce krystalových struktur⁴.

Práce byla podpořena grantem GA ČR 203/07/0040 a výzkumným záměrem MŠMT ČR 6046137302.

LITERATURA

1. Friedrich W., Knipping P., Laue M.: Sitzungsber. Bayer. Akad. Wiss. 1912, 303.
2. Oszlányi G., Sütö A.: Acta Crystallogr. A 60, 134 (2004).
3. Hušák M., Rohlíček J., Čejka J., Kratochvíl B.: Chem. Listy 101, 697 (2007).
4. Day M. G.: 24th European Crystallographic Meeting ECM24, Marrakech 2007. Abstrakt MS1401.

1L-03

IMPROVED SYNTHESIS OF [closo-1-CB₉H₁₀]⁻ ANION AND NEW C-SUBSTITUTED DERIVATIVES

Dedicated to Professor Jaromír Plešek on the occasion of his 80th birthday in recognition of his major contributions to cluster borane chemistry

BRYAN RINGSTRAND^{a,b}, DEVON BATMAN^a, RICHARD K. SHOMAKER^c, and ZBYNĚK JANOUŠEK^{}**

*^a Institute of Inorganic Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, 250 68 Řež, The Czech Republic, ^b on leave from Dr. Piotr Kaszynski's Organic Materials Research Group, Department of Chemistry, Vanderbilt University, Nashville, Tennessee 37235, ^c Department of Chemistry and Biochemistry, University of Colorado at Boulder, Boulder, CO 80309-0215
bryan.ringstrand@Vanderbilt.edu*

Monocarbaborane anion CB₉H₁₀⁻ (*I*)¹ belongs to the group of anions of general formula CB_nH_{n+1}⁻, where the anionic charge is highly delocalized. These anions possess chemical, electrochemical and thermal stability; thus, they are useful in weakly coordinating and low coordinating anion chemistry². From this group, the [closo-1-CB₁₁H₁₂]⁻ anion is the most studied³ because of its ease of accessibility. However, new synthetic breakthroughs produced monocarbaboranes *via* Brelochs reactions^{4–6} of aldehydes with *nido*-B₁₀H₁₄ starting an accelerated expansion in sub-icosahedral monocarbaborane chemistry, revealing compounds with highly desirable characteristics. Suitably-substituted anions of this new, underdeveloped, class of compounds are among the most stable compounds even to the most aggressive reagents. They are also highly lipophilic and can be extremely difficult to oxidize. This combination of properties makes these anions useful in applications as diverse as counterions for reactive cationic organometallic catalysts, electrolytes for non-aqueous solvent and electrical batteries, and solubilizers of cations in organic solvents.

The work was supported by grant “Contact” (project ME857) and project LC523 of the Ministry of Education, Youth and Sport of the Czech Republic. Financial support from the Na-

tional Science Foundation (CHE-0446688) is also gratefully acknowledged.

REFERENCES

1. Knoth W. H.: *Inorg. Chem.* 10, 598 (1971).
2. Strauss S. H.: *Chem. Rev.* 93, 927 (1993).
3. Körbe S., Schreiber P. J., Michl J.: *Chem. Rev.* 106, 5208 (2006).
4. Brelloch B., in: *Contemporary Boron Chemistry*, (M. G. A. K. Davidson, Hughes K. Wade, ed.), p. 212–214. Royal Society of Chemistry, Cambridge 2000.
5. Franken A., Ormsby D. L., Kilner C. A., Clegg W., Thornton-Pett M., Kennedy J. D.: *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 14, 2807 (2002).
6. Franken A., Clegg W., Kilner C. A., Kennedy J. D.: *Chem. Comm.* 3, 328 (2004).

1L-04

VYUŽITIE SYMETRIE SPINOVÉHO HAMILTONIÁNU NA VÝPOČET MAGNETICKÝCH VLASTNOSTÍ POLYMÉRNÝCH KOORDINAČNÝCH ZLÚČENÍN

RADOVAN HERCHEL

Katedra anorganické chemie, Přírodovědecká fakulta, Univerzita Palackého, Křížkovského 10, 771 47 Olomouc
radovan.herchel@upol.cz

Výpočet magnetických vlastností – magnetizácie a susceptibility pre polymérne komplexné zlúčeniny je zväčša založený na využití spinového hamiltoniánu so zahrnutím izotropnej výmennej interakcie a Zeemanovho členu. Výsledné interakčné matice je následne potrebné diagonalizovať, aby sa získali hodnoty energetických hladín v magnetickom poli a z nich sa vypočítali magnetické vlastnosti pri rôznej teplote a magnetickom poli^{1,2}. S narastajúcim počtom paramagnetických centier sa výpočet značne komplikuje, pretože prudko narastá počet energetických hladín a tým aj rozmery matíc, ktoré je potrebné diagonalizovať – výsledná matica sa stáva exaktne „neriešiteľnou“ v reálnom čase a preto je potrebné využiť symetriu spinového hamiltoniánu a generovať novú bázu spinových funkcií, ktoré zodpovedajú ireducibilným reprezentáciám danej bodovej grupy symetrie, čo následne umožňuje rozložiť výslednú interakčnú maticu na submatice³.

Pre polymérne látky je významná možnosť zahrnúť dostatočný počet centier do výpočtu a tak imitovať ich polymérny charakter čo umožňuje interpretovať nielen teplotnú závislosť susceptibility, pre ktorú existujú aproximatívne vzťahy, ale aj polovú závislosť magnetizácie pri nízkych teplotách. Tento postup umožňuje vierohodnejšie stanoviť hodnoty parametrov a plne využiť meracie možnosti dnešných SQUID magnetometrov.

Pre paramagnetické centrá so spinom $S > 1$ je okrem izotropnej výmennej interakcie často potrebné zahrnúť i interakcie opisujúce magnetickú anizotropiu, ktorá významne vplýva na zmenu ich magnetických vlastností.

Prezentované budú výsledky pre 1D polyméry medi ($S = 1/2$), niklu ($S = 1$), železa ($S = 5/2$) a mangánu ($S = 5/2$).

Práca vznikla za podpory grantu MŠMT ČR MSM619895218.

LITERATÚRA

1. Kahn O.: *Molecular Magnetism*. VCH, New York 1993.
2. Boča R.: *Theoretical Foundations of Molecular Magnetism*. Elsevier, Amsterdam 1999.
3. Waldmann O.: *Phys. Rev.*, B 61, 6138 (2000).

1L-05

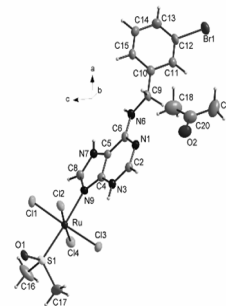
INTERAKCIA Ru(III) KOMPLEXOV OBSAHUJÚCICH DERIVÁT 6-BENZYLAMINOPURÍNU S DNA

MIROSLAVA MATÍKOVÁ-MAĽAROVÁ^a, VERONIKA PRAŽÁKOVÁ^b, JÁN VANČO^{a,c} a ZDENĚK TRÁVNÍČEK^a

^aKatedra anorganické chemie, Přírodovědecká fakulta UP, Křížkovského 10, 771 47 Olomouc, ^bÚstav přírodních léčiv, Farmaceutická fakulta VFU, Palackého 1/3, 612 42 Brno, ^cÚstav chemických léčiv, Farmaceutická fakulta VFU, Palackého 1/3, 612 42 Brno
miroslava.matikova@upol.cz

Mnohé komplexy ruténia s *N*-donorovými ligandami, ako sú amoniak, amíny, imíny ale predovšetkým aromatické heterocyklické zlúčeniny, sú v súčasnosti intenzívne študované najmä vďaka ich vysokej cytotoxickej aktivite voči ľudským nádorovým líniam^{1,2}. Mechanizmus ich účinku na molekulárnej úrovni nie je doposiaľ úplne objasnený a jednú z metód, významne prispievajúcich k objasneniu ich účinku, je výskum interakcie takýchto Ru-komplexov s DNA^{3,4}.

Účinnosť pôsobenia oktaedrických Ru(III) komplexov všeobecného zloženia [*trans*-Ru^{III}Cl₄(DMSO)(H⁺L)] \times sol (I–VI), kde L = derivát 6-benzylaminopurínu a sol = DMSO, EtOH, Me₂CO, ako chemických nukleáz bola študovaná metódou štiepenia plazmidovej dsDNA pôsobením H₂O₂ za prítomnosti/nepřítomnosti askorbátu ako redukčného činidla. Modelovým substrátom bol plazmid *E. coli* pRSET-B. Pripravené komplexy boli študované v troch rôznych molárnych pomeroch, prepočítaných na jeden pár báz plazmidovej DNA (2,5:1; 1:1 a 0,5:1). V závislosti na molárnom pomere, intenzita fragmentácie stúpala od jednoreťazcových zlomov, až po úplnú hydrolyzu na malé nedefinovatelné fragmenty.



Obr. 1. Ukážka štruktúry študovaného komplexu (I)

Táto práca vznikla za podpory grantov MŠMT ČR MSM619895218 a GA ČR 203/08/P436.

LITERATÚRA

1. Ang W. H., Dyson P. J.: *Eur. J. Inorg. Chem.* 2006, 4003.
2. Clarke M. J.: *Coord. Chem. Rev.* 232, 69 (2002).
3. Reedijk J: *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 100, 3611 (2003).
4. Bešker N., Coletti C., Marrone A., Re N.: *J. Phys. Chem.* 111, 9955 (2007).

1L-06

**STUDIUM SYNTÉZY, STRUKTURY
A CYTOSTATICKÉ AKTIVITY VANADOCENOVÝCH
SLOUČENIN S BIOGENNÍMI AMINOKYSELINAMI**

**JAROMÍR VINKLÁREK, HANA PALÁČKOVÁ a JANA
HOLUBOVÁ**

*Katedra obecné a anorganické chemie, Fakulta chemicko-
technologická, Univerzita Pardubice, Studentská 95, 532 10
Pardubice
jaromír.vinklarek@upce.cz*

Bis(η^5 -cyklopentadienyl)dihalogenidové komplexy Cp_2MX_2 přechodných kovů 4., 5. a 6. skupiny jsou v současné době předmětem intenzivního zájmu především v souvislosti s jejich biologickou aktivitou¹. Ve většině biologických experimentů byl neaktivnějším metalocenovým komplexem titanocendichlorid (Cp_2TiCl_2) a vanadocendichlorid (Cp_2VCl_2). Tyto metaloceny byly preklinicky vyzkoušeny vůči rozsáhlému panelu lidských karcinomů (heterotrans-plantovaných na bezthymové myši). Na rozdíl od *cis*-Pt(NH₃)₂Cl₂ titanocendichlorid ani vanadocendichlorid toxikologický obraz (nefrototoxicita, myelotoxicita či teratogenita) nejeví. Mechanismus cytostatického účinku metalocenových sloučenin není doposud uspokojivě vyřešen. Dosavadní poznatky vyplývající z biologických, cytologických i chemických studií ukazují, že podstatou je zřejmě inhibice replikace DNA v rakovině buňce, která probíhá přímou interakcí s DNA nebo interakcí s enzymy, které se na replikaci podílejí.

V příspěvku bude diskutována možnost vazby antitumorově aktivního Cp_2VCl_2 s biogenními α -L-aminokyselinami. Na základě výsledků elementární analýzy, hmotnostní spektrometrie, vibračních spekter, EPR spektroskopie a RTG analýzy bylo potvrzeno, že všechny studované biogenní kyseliny jsou schopny vázat se vanadocenovému fragmentu $[Cp_2V]^{2+}$ za tvorby stabilních sloučenin. Většina kódovaných aminokyselin se váže k vanadocenovému fragmentu chelátovým typem vazby, který je uskutečněn přes dusík aminoskupiny a kyslík karboxylové skupiny jedné molekuly aminoskupiny $[Cp_2V(N,O-aa)Cl]$. Jiný typ chelátových komplexů byl nalezen pro L-cystein. Byly identifikovány komplexy $[Cp_2V(N,S-aa)Cl]$ $[Cp_2V(O,S-aa)Cl]$. Jedinou výjimkou, kde byla pozorována monodentátní vazba dvou molekul aminokyseliny k vanadocenovému fragmentu je L-prolin v popsáném komplexu $[Cp_2V(O-pro)_2Cl_2]$.

V neposlední řadě bylo rovněž dokázáno, že vanadocenové komplexy s biogenními aminokyselinami jsou zajímavé i z hlediska přímého použití jako antitumorové agens.

Tato práce vznikla za podpory výzkumného záměru MSM 0021627501.

LITERATURA

1. Köpf-Maier P., Köpf H.: *Chem. Rev.* 87, 1137 (1987).
2. Vinklárek J., Paláčková H., Honzíček J., Holubová J., Holčápek M., Císařová I.: *Inorg. Chem.* 45, 2156 (2006).

1L-07

**SYNTHESIS, SPECTRAL, MAGNETIC PROPERTIES
AND CRYSTAL STRUCTURES OF IRON
COMPLEXES WITH DERIVATIVES OF PYRIDINE**

**SILVIA ŠTEFÁNIKOVÁ^a, IVETA
ONDREJKOVIČOVÁ^a, MARIÁN KOMAN^a, JERZY
MROZIŃSKI^b, and TADEUSZ LIS^b**

^a Faculty of Chemical and Food Technology, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovakia, ^b Faculty of Chemistry, F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław, Poland
silvia.galkova@stuba.sk

It is well known that iron cations play an active role in various biological processes. From our point of view it was challenging to study the interactions between iron cations and derivatives of pyridine that occur in living systems and are used as medicaments. Recently our attention has been focused on study of interactions between Fe(NCS)₃ and several derivatives of pyridine such as nicotinamide (nia), 2-pyridylmethanol (2-pm), methyl-3-pyridylcarbamate (mpc), *N,N'*-diethylnicotinamide (dena) and 3-pyridylmethanol (3-pm)¹.

Here we describe syntheses and spectral properties of $[Fe(NCS)_2(dena)_2]_n$ (**I**), $[3-pmH \times 3-pm][Fe(NCS)_4(3-pm)_2]$ (**II**), $[Fe(NCS)_3(nia)_3]$ (**III**), $[Fe(NCS)_3(mpc)_3]$ (**IV**) and $[Fe(NCS)_2(2-pm)_2]$ (**V**), and magnetic properties as well as the crystal structures of iron(II) complex (**I**) and iron(III) complex (**II**). Single crystal X-ray diffraction methods show that the complex (**I**) crystallizes in the triclinic P-1 and complex (**II**) crystallizes in the monoclinic P2(1)/c space group. The complex (**I**) is high-spin $S = 2$ ($^5T_{2g}$) and as a result effects due to zero-field splitting are anticipated at low temperatures. The complex (**II**) is high-spin $S = 5/2$ ($^5T_{2g}$).

In all complexes derivatives of pyridine are coordinated to iron atom through N atom of pyridine ring. However, in polymeric complex (**I**) dena acts as bidentate bridging ligand coordinated also by O atom of $-CO(NEt_2)$ group and in complex (**V**) 2-pm is bonded as chelating ligand by oxygen atom of $-CH_2OH$ group to Fe(II) atom, too.

This work was supported by the Science and Technology Assistance Agency under the contract VEGA No. 1/0353/08, VEGA No. 1/4454/07 and by the Ministry of Polish Ministry of Science and Higher Education Grant No. 1T09A12430.

REFERENCE

1. Galková S., Ondrejkoovičová I., in: *Achievements in Coordination, Bioinorganic and Applied Inorganic Chemistry*, p. 74–79. STU Press, Bratislava 2007.

1L-08

TEMPERATURE-DEPENDENT COMPLEXATION OF RONICOL TO COPPER(II) IN AQUEOUS MEDIA - STUDY BY TWO-DIMENSIONAL ESR SIMULATION

**RASTISLAV ŠÍPOŠ^a, JOZEF ŠIMA^a, MILAN MELNÍK^a
TERÉZIA SZABÓ-PLÁNKA^b, NÓRA VERONIKA
NAGY^c, ANTAL ROCKENBAUER^c**

^a Department of Inorganic Chemistry, Slovak Technical University, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovakia,

^b Department of Physical Chemistry, University of Szeged, Rerrich Béla tér 1, H-6720 Szeged, Hungary, ^c Chemical Research Center, Hungarian Academy of Sciences, P.O. Box 17, H-1525 Budapest, Hungary
rasto.sipos@gmail.com

The copper(II)–ronicol L (3-pyridylmethanol, acting as a non-steroidal anti-inflammatory drug in clinical practice) systems were investigated in aqueous solutions by the two-dimensional ESR evaluation method¹ at 298 K, and the computer simulation of the individual anisotropic spectra at 77 K. The data revealed that the paramagnetic copper(II) complexes $[\text{CuL}]^{2+}$, $[\text{CuL}_2]^{2+}$, $[\text{CuL}_3]^{2+}$, and $[\text{CuL}_4]^{2+}$ are formed up to $\text{pH} \approx 7$ at a moderate and high excess of ligand. When compared to chelating ligands², two differences were observed for the complexation of ronicol with copper(II): 1) in contrast to the well-resolved spectra in frozen solution, considerable line-broadening and distortion of spectral shapes occurred at 298 K which was interpreted with *cis-trans* isomeric equilibria and medium-rate interconversion of various complexes on the ESR time-scale. 2) At low temperature, dramatic changes in the concentration distribution occurred: the minor complexes with greater number of coordinating ligands ($[\text{CuL}_3]^{2+}$, and, in particular, $[\text{CuL}_4]^{2+}$) became highly favoured. An explanation for this fact was given by the discussion of the free-energy term.

The work was performed in the framework of Hungarian-Slovak Intergovernmental S&T Cooperation (Grant TÉT SK-25/2006). Furthermore, the financial support of the Hungarian Scientific Research Fund OTKA (Grant K-72781) and the Slovak Fund (VEGA 1/0353/08) is gratefully acknowledged.

REFERENCES

1. Šípoš R., Szabó-Plánka T., Rockenbauer A., Nagy N. V., Šima J., Melník M.: J. Phys. Chem., submitted
2. Szabó-Plánka T., Gyurcsik B., Nagy N. V., Rockenbauer A., Šípoš R., Šima J., Melník M.: J. Inorg. Biochem. 102, 101 (2008).

1L-09

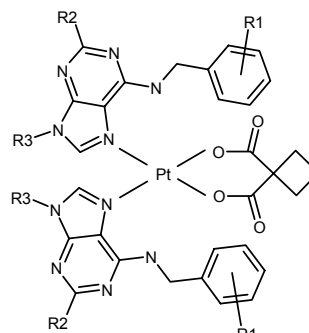
ČTVERCOVÉ Pt(II) KOMPLEXY ODVOZENÉ OD KARBOPLATINY S VYBRANÝMI DERIVÁTY 6-(BENZYLAMINO)PURINU

**LUKÁŠ DVORŽÁK^a, IGOR POPA^{a,b} a ZDENĚK
TRÁVNÍČEK^{a,*}**

^a Katedra anorganické chemie, Přírodovědecká fakulta Univerzity Palackého, Křížkovského 10, 771 47 Olomouc,

^b Laboratoř růstových regulátorů, Přírodovědecká fakulta Univerzity Palackého a Ústav experimentální botaniky AV ČR, Šlechtitelů 11, 783 71 Olomouc
rybarlucas@seznam.cz

Karboplatina, diammin-(cyklobutan-1,1-dikarboxyláto)-platnatý komplex, je již řadu let využívána jako kancerostaticum tzv. druhé generace. Současným obecným trendem v oblasti vývoje protinádorových léčiv na bázi komplexů platiny je snaha o přípravu strukturně podobných sloučenin s cílem zvýšit cytotoxické účinky při současném snížení toxicity připravených sloučenin na lidský organismus (kancerostatika 3. generace). V rámci výše uvedených snah byla připravena série komplexů obecného vzorce $[\text{Pt}(\text{HL})_2(\text{CBDCA})]$ (obr. 1), kde HL je vhodný derivát 6-(benzylamino)purinu a CBDCA je dianion kyseliny cyklobutan-1,1-dikarboxylové.



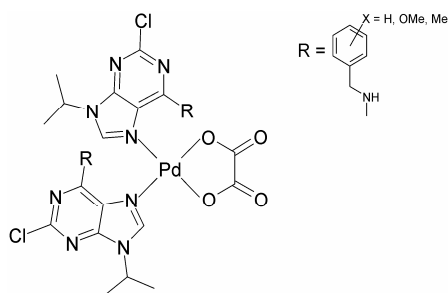
Obr. 1. Předpokládaná struktura připravených Pt(II) komplexů

Připravené komplexy byly charakterizovány dostupnými fyzikálně-chemickými technikami (chemická analýza prvků, FTIR, Ramanova a multinukleární NMR spektrometrie, termická analýza). Na základě výsledků plynoucích z výše zmíněných technik jde o čtvercové Pt(II) komplexy s chromoforem PtN_2O_2 , ve kterých je *N*-donorový ligand koordinován přes *N7* atom imidazolového kruhu. V současnosti probíhá optimalizace geometrie vybraného komplexu pomocí DFT výpočtů a probíhají snahy o přípravu monokystalů vhodných pro X-ray analýzu. Jedním z cílů práce je i studium *in vitro* cytotoxicity připravených komplexů.

Tato práce vznikla za podpory grantu MSM6198959218.

IL-10**Pd(II) OXALÁTOKOMPLEXY S 2,6,9-TRI-SUBSTITUOVANÝMI DERIVÁTY PURINU: SYNTÉZA, VLASTNOSTI****PAVEL ŠTARHA^a, IGOR POPA^{a,b} a ZDENĚK TRÁVNÍČEK^a**^a Katedra anorganické chemie, PŘF UP v Olomouci, Křížkovského 10, 771 47 Olomouc, ^b Laboratoř růstových regulátorů, PŘF UP & ÚEB AV ČR, Šlechtitelů 11, 783 71 Olomouc
pavel.starha@upol.cz

V této práci se zabýváme syntézou a studiem fyzikálně-chemických a biologických vlastností Pd(II) oxalátokomplexů s vybranými 2,6,9-trisubstituovanými deriváty purinu (L_n). Komplexy byly připraveny vícestupňovou syntézou vycházející z K_2PdCl_4 . Meziprodukty a finální produkty byly charakterizovány následujícími fyzikálně-chemickými metodami: chemická analýza prvků, UV-VIS, FT-IR, Ramanova a multinukleární NMR spektroskopie, vodivostní měření, hmotnostní spektrometrie, termická analýza (TG/DTA) a monokrystalová rentgenová strukturní analýza.



Obr. 1. Schematické znázornění připravených Pd(II) komplexů

Na základě výsledků výše uvedených metod studia je zřejmé, že byly připraveny komplexy obecného složení $[Pd(L_n)(ox)]$, kde H_2Ox = kyselina šťavelová. Centrální Pd(II) ion je bidentátně koordinován oxalátovým dianionem a dvěma *N*-donorovými purinovými deriváty (L_n) – tyto jsou koordinovány přes atomy *N7* imidazolových purinových cyklů a v rámci molekuly komplexu zaujímají „head-to-tail“ orientaci. Připravené Pd(II) komplexy mají mírně deformovanou čtvercovou geometrii.

In vitro studium cytotoxicity připravených komplexů vůči vybraným lidským nádorovým liniím je předmětem dalšího studia a bude diskutováno v rámci prezentace.

Tato práce je podporována grantem MŠMT ČR MSM6198959218.

IL-11**NANOMATERIÁLY A FOTOKATALYTICKÉ VLASTNOSTI TiO_2** **ANTONÍN MLČOCH**České technologické centrum pro anorganické pigmenty, Nábřeží Dr. E. Beneše 24, 751 62 Přešov
antonin.mlcoch@precheza.cz

Nanotechnologie a nanomateriály jsou považovány za perspektivní pro řešení rozhodujících problémů lidstva, jako jsou ochrana životního prostředí, energie a zdraví. Skutečnost, že velikost částic významně ovlivňuje řadu vlastností známých látek, jako jsou optické, elektrické, magnetické, chemické a mechanické, nabízí nové průmyslové aplikace. Jedním z perspektivních nanomateriálů je oxid titaničitý. Hlavní oblasti aplikace těchto TiO_2 specialit jsou katalyzátory, UV absorbery pro nátěrové hmoty, kosmetiku a plasty, mikroelektronika, textil, stavební materiály a zdravotnictví.

Vývoj v ČTC AP jak v laboratorním, tak poloprovodním měřítku je zaměřen na implementaci vědeckých poznatků do zavedení ekonomických a životnímu prostředí přátelských technologií do průmyslové výroby.

Cílem bylo připravit optimální strukturu TiO_2 s vysokou fotoaktivitou a dále nanostrukturu vhodnou pro přípravu UV absorberů. Při vývoji postupu z ilmenitu bylo zjištěno, že již v roztoku titanyl-sulfátu vzniklého rozkladem ilmenitu kyselinou sírovou je možno identifikovat určité „clustery“, které mohou hrát roli při následné termické hydrolyze díky vysoké reaktivitě titaničitého prekurzoru. Bylo zjištěno, že fotoaktivita závisí na morfologii, struktuře a chemickém složení, na charakteru povrchu, velikosti částic a velikosti pórů. Závislost na měrném povrchu není jednoznačná s ohledem na rozdílný charakter povrchu (např. na velikost pórů, adsorpci/desorpci organických polutantů).

Hledání příčinných souvislostí mezi materiálovými charakteristikami a fotoaktivitou nanokrystalického oxidu titaničitého a poznání technologických faktorů, které ji ovlivňují, jsou předmětem našich studií.

Zkušební vzorky nanostruktur TiO_2 připravených byly zkoumány pomocí XRD, BET, SEM, HRTEM, UV-VIS a EPR spektrometrie a dále byla zjišťována fotoaktivita a samoumyvatelnost nátěrů připravených z nanomateriálů^{1,2}.

Tato práce vznikla za finanční podpory z prostředků státního rozpočtu prostřednictvím MPO ČR FT- 04-025.

LITERATURA

1. Kovář P., Červenka P., Mlčoch A.: VZ TK 501493, ČTCAP prosinec 2007.
2. Kovář P., Mlčoch A.: TK 501494, ČTCAP prosinec 2007.

IL-12 FOTOFYZIKÁLNÍ VLASTNOSTI INTERKALOVANÝCH VRSTEVNATÝCH MATERIÁLŮ

KAMIL LANG

Ústav anorganické chemie, v.v.i., AV ČR, 250 68 Řež
lang@iic.cas.cz

Hybridní materiály na bázi anorganický nosič–organická fotoaktivní molekula, např. porfyriny, se využívají v katalýze, fotosenzitizovaných reakcích, při imobilizaci biomolekul nebo v nelineární optice. V samouspořádaných filmech jsou molekuly porfyrinů ve vzájemné interakci a sdílejí absorbovanou excitační energii. Během přípravy fotofunkčních materiálů musejí být tyto interakce potlačeny, protože sdílení vede k disipaci energie a tím k výraznému snížení doby života excitovaných stavů a následně k ovlivnění všech fotoindukovaných reakcí. Metodou, jak tomuto zabránit, je imobilizace jednotlivých molekul v pevných materiálech majících uspořádanou strukturu jako např. zeolity, vrstevnaté křemičitany nebo podvojně vrstevnaté hydroxidy (layered double hydroxides, LDH).

Tématem přednášky je popis strukturních, spektrálních a fotofyzikálních vlastností LDH materiálů obsahujících interkalované porfyriny¹. Struktura LDH se skládá z uspořádaných kladně nabitých hydroxidových vrstev, jejichž náboj je kompenzován anionty nacházející se spolu s molekulami vody v prostoru mezi vrstvami. Chemické složení je popsáno obecným vzorcem $[M^{II}_{1-x}M^{III}_x(OH)_2]^{x+}[A^{n-}x/n \times yH_2O]^{x-}$, kde M^{II} a M^{III} představuje kovové ionty, A^{n-} jsou kompenzující porfyrinové anionty a x leží převážně v rozmezí 0,20 a 0,35. Z kovových iontů studujeme Mg(II), Zn(II) a Al(III), a anionty jsou porfyriny – 5,10,15,20-tetrakis(4-sulfonatofenyl) porfyrin a Pd(II)-5,10,15,20-tetrakis(4-karboxyfenyl) porfyrin.

Pozornost je věnována metodám přípravy nanostrukturálních hybridních materiálů, jak ve formě prášků, tak orientovaných filmů, vlivu struktury LDH matrice na uspořádání interkalovaných molekul, popsání jejich fotofyzikálních vlastností (fluorescence, tripletové stavy, přenos energie, singletový kyslík), popisu mikroskopické struktury hybridů a možným aplikacím v oblasti materiálů s definovanými fotofyzikálními vlastnostmi. Porfyriny v pevných LDH nosičích si zachovávají vlastnosti jako jsou fluorescence a produkce tripletových stavů po excitaci. Tripletové stavy interagují hlavně s kyslíkem za vzniku excitované formy kyslíku, tj. singletového kyslíku $O_2(^1\Delta_g)$. Měřené doby života $O_2(^1\Delta_g)$ jsou 6–64 μs . Hlavním cílem je kvantitativní popis reaktivity excitovaných stavů v pevných maticích, charakterizace struktury nosičů a příprava fotofunkčních materiálů.

Tato práce vznikla za podpory grantu GA ČR 203/06/1244.

LITERATURA

- Lang K., Bezdička P., Bourdelande J. L., Hernando J., Jirka I., Káfuňková E., Kovanda F., Kubát P., Mosinger J., Wagnerová D. M.: Chem. Mater. 19, 3822 (2007).

IL-13 EXTRÉMNE RÝCHLE CHLADENIE ROZTAVENÝCH SOLÍ A INÉ POKROČILÉ METÓDY VÝSKUMU – APLIKÁCIA NA KRYOLITOVÉ TAVENINY

MIROSLAV BOČA^a, MARIÁN KUCHARÍK^a, MICHAL
KORENKO^a a DUŠAN JANÍČKOVIČ^b

^a Institute of Inorganic Chemistry, Slovak Academy of Sciences, Dúbravská cesta 9, 845 36 Bratislava, ^b Institute of Physics, Slovak Academy of Sciences, Dúbravská cesta 9, 845 36 Bratislava, Slovakia
uachboca@savba.sk

Výskum kryolitových tavenín je dôležitý pre hliníkársky priemysel. Pod kryolitovou taveninou rozumieme kvapalnú fázu zliučiny Na_3AlF_6 , v ktorej sú rozpustené ďalšie zložky najmä Al_2O_3 . Spôsob interakcie týchto dvoch zložiek je predmetom výskumu od samého počiatku priemyselnej výroby hliníka. Rozvoj moderných techník umožňuje aplikovať postupy, ktoré boli donedávna neznáme. Jednou z nich je aj „Rapid Solidification Processing“ (RPS).

RPS je metóda chladenia, pri ktorej sa dosahuje rýchlosť chladenia 10^5 – 10^6 °C s^{-1} . Pri takejto rýchlosti chladenia sa dá v určitom priblížení uvažovať, že stav, ktorý existoval v kvapalnej fáze, bude zachovaný ako metastabilný stav v tuhej fáze. Takto pripravenú látku možno analyzovať ktoroukoľvek štandardnou technikou.

RPS metódou boli pripravené vzorky s počiatočným zložením $Na_3AlF_6 - x$ hm.% Al_2O_3 ($x = 10, 20$ a 30). Časť vzoriek bola žiňaná pri rôznych teplotách (750 °C a 950 °C) v rôznej atmosfére s cieľom relaxácie metastabilného stavu. Vzorky boli potom študované röntgenovou difrakčnou analýzou, infračervenou a Ramanovou spektroskopiou, pričom sa sledovala prítomnosť rôznych fáz oxohlitanov sodných.

Ďalšou aplikovanou metódou, ktorá posúva hranice výskumu tavenín je neuronová difrakčná analýza pri vysokých teplotách.

Práca vznikla za podpory grantu VEGA 2/7077/27.

IL-14 KRYŠTALIZÁCIA A TERMICKÁ STABILITA LÍTNOKREMIČITÝCH SKIEL S PRÍDAVKOM OXIDU TITANIČITÉHO A ZIRKONIČITÉHO

VILIAM PAVLÍK a EUGEN JÓNA

Katedra chémie a technológie anorganických materiálov,
Fakulta priemyselných technológií v Púchove,
Trenčianska univerzita Alexandra Dubčeka v Trenčíne,
I. Krasku 491/30 02001 Púchov, Slovensko
pavlik@fpt.tnuni.sk

Základná informácia z hľadiska existencie a potenciálnej aplikácie skiel je ich stabilita voči kryštalizácii. Navrhnuté kritérium na zisťovanie stability skiel bola aktivačná kryštalizačná energia, E^{1-5} , ktorá v sebe zahŕňa proces nukleácie aj kryštalizácie. Boli pripravené sklá s prídavkom TiO_2 a ZrO_2 zloženia: $Li_2O \cdot 2 SiO_2 \cdot n TiO_2 \cdot n ZrO_2$ (pričom $n = 0; 0,015; 0,031$;

0,050; 0,075; 0,1; 0,15; 0,2). Tieto systémy boli porovnané so systémom $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2 \text{SiO}_2 \cdot m \text{ZrO}_2$ (pričom $m = 0,030; 0,062; 0,100$) kde sa zistilo, že tieto sklá majú vyššiu termickú stabilitu ako pripravené s TiO_2 a ZrO_2 s rovnakým mólovým pomerom. Pri štúdiu termickej stability skiel sa použila diferenčná termická analýza (DTA) a pre zistenie formovania sa kryštalizačných nukleí bola použitá RTG analýza. Zo získaných údajov sa vypočítala aktivačná energia, E :

$$\ln(T_f^2/\beta) = E_{(Tf)} / RT_f + \ln E_{(Tf)} / R - \ln A \quad (1)$$

$$\ln(T_p^2/\beta) = E_{(Tp)} / RT_p + \ln E_{(Tp)} / R - \ln A \quad (2)$$

$$\ln \beta = E_{(\beta)} / RT_p \quad (3)$$

kde T_p je teplota maxima exotermického píku na DTA krivke, T_f je teplota inflexného bodu a β je rýchlosť ohrevu vzoriek.

Pri sústavách s prídavkom do 0,050 mólových množstiev oxidov hodnoty aktivačných energií klesajú oproti základnej sústave. Pri prídavku $n = 0,075$ oxidov hodnoty E prudko rastú a ďalej sa zvyšujú iba mierne. So zvyšujúcim sa prídavkom ZrO_2 sa proces kryštalizácie stáva energeticky viac náročný a kryštalizácia prebieha pomalšie. Môže to byť spôsobené odlišným spôsobom zabudovania oxidu zirkoničitého do kremičitanovej siete tetraédrov. ZrO_2 pri vyšších koncentráciách pôsobí ako sieťotvorný oxid. Oxid titaničitý môže pôsobiť pri nižšom obsahu ako nukleátor. Tieto výsledky súhlasia aj s hodnotami teplôt T_p , ktoré sa so zvyšujúcim prídavkom ZrO_2 zvyšujú. Kryštalická fáza bola dokázaná pomocou RTG analýzy.

Zistilo sa, že so zvyšujúcim sa prídavkom oxidov TiO_2 a ZrO_2 hodnoty aktivačných energií stúpajú od mólového množstva 0,075, tj. stúpa aj termická stabilita lítokremičitých skiel voči kryštalizácii.

Táto práca vznikla za podpory grantu VEGA 1/3161/06 a CUGA.

LITERATÚRA

1. Sakka S., Tashiro M.: J. Ceram. Soc. Japan. 69, 67 (1961).
2. Stookey S. D.: Glastechn. Ber. 32 k, V/1 (1959).
3. Moriya T.: J. Ceram. Soc. Japan. 63, 1129 (1960).
4. Jóna E.: J. Therm. Anal. Cal. 76, 85 (2006).
5. Jóna E.: J. Therm. Anal. Cal. 84, 673 (2006).

1L-15

SANACE ORGANICKÝCH KONTAMINANTŮ A KOVŮ METODOU STABILIZACE/SOLIDIFIKACE IN SITU

ALENA RODOVÁ^a a ONDŘEJ URBAN^b

^a Výzkumný ústav anorganické chemie, a. s., Revoluční 1521/84, 400 01 Ústí nad Labem, ^b DEKONTA, a. s., Volutová 2523, 158 00 Praha 5
alena.rodova@vuanch.cz

Stabilizace/solidifikace je soubor fyzikálních a chemických procesů, kterými lze přeměnit kontaminanty na méně rozpustnou, imobilní nebo méně toxickou formu a fixovat je v sanovaném materiálu pomocí vhodných činidel. Sanační zásah *in situ* probíhá přímo v místě výskytu kontaminace.

Výzkumný ústav anorganické chemie ve spolupráci se společností DEKONTA realizoval laboratorní zkoušky, v rámci kterých bylo testováno přibližně 30 stabilizačních

receptur. Stabilizovány byly materiály kontaminované toxickými kovy (As, Sb, Ni, Tl) a organickými látkami (NEL, PAU). Jako stabilizační činidla byla použita řada látek, např. cement, pálené vápno, vápenný hydrát, energosádrovec, popílek, bentonit nebo vodní sklo v různých dávkách a kombinacích.

Připravené stabilizáty byly podrobeny standardním výluhovým testům dle vyhlášky 294/2005 Sb. a dle metody U. S. Environmental Protection Agency (Toxicity Characteristic Leaching Procedure 1311). Byly realizovány dynamické zkoušky se srážkovou vodou a zkoušky geomechanických vlastností. Na základě výsledků zkoušek je navrhována technologie sanace metodou stabilizace/solidifikace *in situ* v pilotním měřítku na vybraných lokalitách v České republice i zahraničí.

Autoři děkují za finanční podporu projektu Výzkum a ověření metody sanace kontaminovaných zemín progresivní technologií stabilizace a solidifikace in situ (FI-IM3/095) Ministerstvu průmyslu a obchodu České republiky.

LITERATURA

1. Spence R. D., Shi C.: Hazardous, Radioactive and Mixed Wastes. CRC Press, Boca Raton 2005.
2. Urban O., Rodová A.: Výzkum a ověření metody sanace kontaminovaných zemín progresivní technologií stabilizace a solidifikace in situ II. Zpráva o řešení projektu (2007).

1L-16

ANORGANICKÉ POLYMERY

MILAN ALBERTI

Ústav fyzikální elektroniky, Přírodovědecká fakulta Masarykovy univerzity, Kotlářská 2, 611 37 Brno
alberti@chemi.muni.cz

Termín anorganické polymery je zpravidla používán pro makromolekulární látky, jejichž hlavní řetězce jsou tvořeny atomovými uskupeními, např. Si - O, P - N, B - N, S - N, B - O, P - O, Al - N, C - N, jakož i dalšími vzájemnými kombinacemi uvedených prvků. Různými badateli jsou připouštěny širší definice anorganických polymerů a proto jsou běžně zahrnovány do této třídy látek alotropické modifikace prvků např. P, S, C, anorganická skla, DLC a DLN vrstvy, zeolity, celá plejáda binárních sloučenin, jakými jsou karbidy, oxidy a nitridy.

V posledních letech se čím dál častěji hovoří o organometallických polymerech, resp. anorganicko / organických polymerech, anorganicko / organických hybridních polymerech, organokovových polymerech anebo o polymerech obsahujících kov, přičemž jsou míněny polymery, v jejichž hlavních řetězcích se střídají atomy kovů s organickými skupinami. V této souvislosti je často používán termín nové hybridní materiály a anorganicko/organické hybridní materiály. Přednáška je především zaměřena na pokroky v chemii sloučenin křemíku – polysilanů, polysiloxanů, polysilazanů, polykarbosilanů, silseskvioxanů, dále fosforu – polyfosfazanů, bóru – polyborazanů a polyaminoborazanů a

jejich ekvivalentních nitridů. Prezentovány jsou způsoby přípravy prekurzorů, metody polymerizačních procesů vedoucí k tvorbě příslušných polymerů, jejich chemická reaktivita, struktura, fyzikální vlastnosti a rovněž současné a potenciální aplikace v technické praxi.

Tato práce vznikla za podpory grantu MSM 0021622411.

LITERATURA

1. Wisian-Neilson, P., Allcock H. R., Wynne K. J.: *Inorganic and Organometallic Polymers II*, ACS Symposium Series 572, s. 1–536. American Chemical Society, Washington DC 1994.
2. Allcock H. R.: *Chemistry and Applications of Polyphosphazenes*, s. 1–725. J. Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey 2003.
3. Gleria M., De Jaeger R.: *Phosphazenes a Worldwide Insight*, s. 1–1047. Nova Science Publishers, Inc. Hauppauge, New York 2004.
4. De Jaeger R., Gleria M.: *Inorganic Polymers*, s. 1–893. Nova Science Publishers, Inc. Hauppauge, New York 2007.

1L-17

STUDIUM SYNTÉZY A VLASTNOSTÍ PYROCHLOROVÝCH PIGMENTŮ TYPU Sr-Tb-Sn

ŽANETA DOHNALOVÁ, PETRA ŠULCOVÁ
a **MIROSLAV TROJAN**

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

Struktura perovskitových sloučenin je odvozena od tmavě hnědého až černého přírodního minerálu perovskitu CaTiO_3 . V perovskitu jsou atomy kyslíku a vápníku seskupeny v nejtěsnějším kubickém uspořádání a atom titanu je vnesen do oktaedrické dutiny. V případě sloučenin SrSnO_3 a CaSnO_3 dochází vlivem většího atomu cínu k rozšíření oktaedrických dutin, kubická perovskitová struktura je deformována a přechází na strukturu orthorombickou. Vestavění jinovalentních iontů lanthanoidů do hostitelské perovskitové mřížky cínicitanů vede ke vzniku bodových poruch. Snadnější nestechiometrická substituce částí strontnatých iontů trojmocnými ionty lanthanoidů vytváří kladný náboj, který je kompenzován buď vznikem negativně nabitých kationtových vakancí (V''_{Sr}) nebo vznikem elektronů ($2e^-$). Je však možné dosáhnout také nestechiometrické substituce na straně iontů Sn^{4+} , která je kompenzována vznikem vakancí v aniontové podmřížce¹.

Klasickou keramickou metodou syntézy byly připravovány dvě řady perovskitových sloučenin obsahující Sr-Tb-Sn. Výchozí sloučeniny Tb_4O_7 , SnO_2 a SrCO_3 byly homogenizovány v achátové misce a poté byly v korundových vypalovacích nádobkách podrobeny dvoustupňové kalcinaci. První kalcinace byla provedena při teplotě 1000 °C po dobu 2 hodin. Po vychladnutí a vyjmutí z pece byly výpalky opět zhomogenizovány rozdrcením v třecí misce a podrobeny dru-

hé kalcinaci při vyšších teplotách (1300–1550 °C) po dobu 3 hodin. Takto připravené pigmenty byly podrobeny studiu základních pigmentově-aplikačních vlastností, tzn. měření distribuce velikosti částic a barevných vlastností a dále byly studovány jejich strukturní vlastnosti.

Bílý SrSnO_3 se při syntéze reakcí v pevné fázi za teploty 1500 °C vyznačuje orthorombickou strukturou. Teoreticky jednodušší syntéza pigmentů typu $\text{Sr}_{1-x}\text{Tb}_x\text{SnO}_3$ se ukázala jako náročnější a za daných reakčních podmínek se nepodařilo syntetizovat jednofázovou sloučeninu. Pigmenty druhé řady $\text{SrSn}_{1-x}\text{Tb}_x\text{O}_3$ se jeví jako barevně zajímavé potenciální anorganické pigmenty žluté barvy. Rentgenová difrakční analýza prokázala úplné proreagování reakčních směsí již při nižších teplotách, avšak z hlediska barevnosti se jako nevhodnější teplota jeví 1500 °C.

Tato práce vznikla za podpory výzkumného záměru č. MSM 0021627501 a projektu grantové agentury ČR č. 104/08/0289.

LITERATURA

1. Lei B., Li B., Zhang H., Li W.: *Opt. Mater.* 29, 1491 (2007).

1L-18

STUDIUM POLYETHYLENU PO INTERAKCI S PLAZMATEM

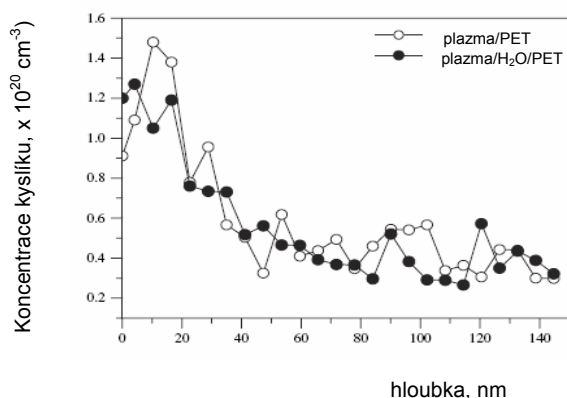
JAKUB SIEGEL^a, PETR SLEPIČKA^a, ANNA MACKOVÁ^b a VÁCLAV ŠVORČÍK^a

^a Ústav inženýrství pevných látek, Vysoká škola chemicko-technologická, Technická 5, 166 28 Praha, ^b Ústav jaderné fyziky AV ČR, 250 68 Řež u Prahy
jakub.siegel@vscht.cz

Možnosti aplikace polymerů v různých odvětvích průmyslu stoupají se schopností lidstva nalézat nové techniky zpracování, výroby či úpravy těchto materiálů. Počátkem minulého století byl nárůst spotřeby spojen především s nově objevenými polymerními materiály a jejich masovou produkcí. Na začátku 21. století je situace odlišná. Hnací silou pro nové aplikace polymerů v oblastech s dynamickým rozvojem (optika, fotonika, elektrotechnika) je zejména úprava vlastností stávajících polymerů pro specifické aplikace. Vhodnou metodou, jak modifikovat povrchové vlastnosti polymerů při zachování charakteristických vlastností objemových, je expozice povrchu plazmatem^{1,2}.

Tato práce se zabývá modifikací polyethylenu Ar plazmatem. Sledovány byly změny chemického složení v povrchové vrstvě FTIR, XPS a RBS metodami. Povrchová morfologie a drsnost byla studována AFM. Gravimetrickými měřeními byla stanovena tloušťka ablatované vrstvy a studována rozpustnost modifikované povrchové vrstvy polymeru.

Modifikace iniciovaná plazmatem způsobuje ablaci PE a nárůst koncentrace funkčních skupin obsahujících kyslík v povrchové vrstvě polymeru (několik desítek nm). Koncentrace kyslíku závisí na stárnutí vzorku po expozici. Důsledkem modifikace je i rozpustnost tenké povrchové vrstvy ve vodě.



Obr. 1. Koncentrační profil kyslíku v PE po modifikaci plazmatem a leptání ve vodě

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. Siegel J., Řezničková A., Chaloupka A., Slepíčka P., Švorčík V.: Radiat. Eff. Def. Sol., v tisku.
2. Švorčík V., Kotál V., Siegel J., Sajdl P., Macková A., Hnatowicz V.: Polym. Degrad. Stabil. 92, 1645 (2008).

1L-19

“MACRO-DEFECT-FREE” MATERIÁLY – VÝZVA PRE CHÉMIU A TECHNOLOGIU?

MILAN DRÁBIK a SVETOZÁR BALKOVIC

Ústav anorganické chémie SAV, 845 36 Bratislava, SR
uachmdra@savba.sk

Výskum cementu poskytuje pozoruhodné cesty na dosiahnutie požadovaných vlastností. Hoci Portlandský cement ako materiál pre stavebné účely na celom svete dominuje, existuje niekoľko významných technológií pre spracovanie cementov, zaznamenávame takto aj nové materiály a nové techniky zhutňovania (napr. mechanické lisovanie, extrúzia, použitie doplnkových materiálov – selektívnych promótorov interakcií, tuhnutia a tvrdnutia). Výsledkom je zvýšené zosieťovanie hydratovaných fragmentov v prototypoch takých materiálov, akými sú pevné cementy (DSP, Ductal), alebo MDF materiály na báze polymérnych hybridných systémov (uhlíkaté polyméry, epoxidové živice, alebo polyfosforečnany prímiešané do cementu). MDF materiály zatiaľ trpia na neželaný vplyv vlhkosti. Príspevok je venovaný potenciálu anorganickej chémie a materiálovej chémie pre túto technologicky novú a uživateľsky perspektívnu oblasť.

Spracovania surovínovej zmesi pri syntéze MDF materiálov je sprevádzané mechano-chemickými interakciami – sieťovaním atómov z cementu s atómami z polyméru. Mechanické efekty v priebehu strižného miešania spôsobujú štiepe-

nie polymérnych reťazcov a vznikajúce radikály vstupujú do hydratačných reakcií cementových fáz. Princiálne sa jedná o mechanochemický mechanizmus; tak mechanické efekty ako aj chemické reakcie sú synergicky zodpovedné za vznik hutnej zosieťovanej viskoelastickej lokálnej štruktúry a mikroštruktúry v produkte a ovplyvňujú jeho technologicky relevantné vlastnosti. Preukázané interakcie funkčných skupín atómov so zrnami cementu a v jeho hydratačných produktoch poukazujú na význam nano-, resp. atomárnych rozhraní v MDF materiáloch. Siete Al(Fe)-O-C(P) stabilné termodynamicky, ale predovšetkým v podmienkach potenciálneho používania, znižujú afinitu nedoreagovanej suroviny k nežiadúcim sekundárnym reakciám so vzdušnou vlhkosťou a síranmi.

Výsledky prezentované v tejto práci boli získané v rámci projektu VEGA 0055 a projektu vedecko-technickej spolupráce ÚACH SAV a PC Ladce, a. s.

1L-20

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND CATALYTIC PROPERTIES OF NANOSTRUCTURED CERIAS DOPED COPPER

MAŁGORZATA M. ZAITZ, MARCIN MOLEND, MAREK DROZDEK, BARBARA DUDEK, LUCJAN CHMIELARZ, and ROMAN DZIEMBAJ

Department of Chemical Technology, Faculty of Chemistry, Jagiellonian University, ul. R. Ingardena 3, 30-060 Kraków, Poland
malgorzata@zaitz.eu

The polymer electrolyte fuel cell (PEMFC) can generate electricity without polluting the environment. In those systems hydrogen is used as a fuel. The anode in PEMFC is made of platinum and as a consequence is very sensitive to the poisoning by CO. Therefore, CO removal in a hydrogen rich fuel is a critical issue, even small amounts of CO must be removed (<10 ppm) before entering the fuel cell. Preferential oxidation was proposed for removing CO from hydrogen-rich gas streams. This reaction can be conducted at relative low temperature and atmospheric pressure which is a great advantage. Nevertheless, size and morphology of catalyst grains are essential and need to be controlled. Closely interacting copper oxide and ceria are one of the most interesting catalysts for CO preferential oxidation in a H₂-rich stream (CO-PROX) as well as in volatile organic compounds (VOC) total combustion. In the present work the synthesis procedure, physico-chemical characterisation and catalytic activity of Cu-doped ceria catalysts were investigated.

Precursors of nanostructured Ce_{1-x}Cu_xO₂ (0 ≤ x ≤ 0.2) catalysts were prepared in reverse microemulsion¹. The obtained precursors were calcined at 500 °C in air stream to produce ceria doped copper. Thermal decomposition of ceria precursors was controlled by thermal analysis methods (EGA-TGA/DTG/SDTA)². The structure of the obtained nanostructured powders was estimated from XRD measurements and average crystallites size was calculated from Debye-Scherrer formula. Surface morphology, specific surface area and pores distribution were evaluated on the basis of the BET method.

Catalytic properties of the copper doped cerias were examined with respect to their performance in CO-PROX process and in VOC total combustion^{2,3}.

REFERENCES

1. Martínez-Arias A., Hungría A. B., Fernández-García M., Conesa J. C., Munuerab G.: *J. Power Sources* 151, 32 (2005).
2. Avgouropoulos G., Papavasiliou J., Tabakova T., Idakiev V., Ioannides T.: *Chem. Engin. J.* 124, 41 (2006).
3. Martínez-Arias A., Gamarra D., Fernández-García M., Wang X. Q., Hanson J. C., Rodriguez J. A.: *J. Catalysis* 240, 1 (2006).