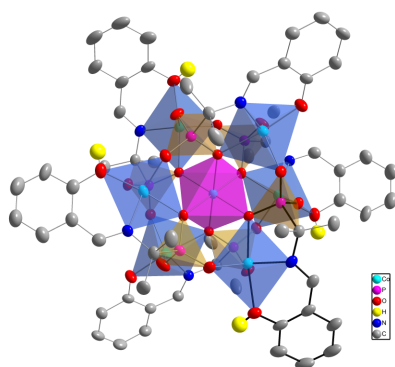


# 4. konference Pokroky anorganické chemie PANCH 2023

Sborník abstraktů



25.–29. června 2023

Brno

Masarykova univerzita, Ústav chemie



## Slovo úvodem

4. konference Pokroky anorganické chemie (PANCH 2023) se letos koná po vynucené pauze v důsledku pandemie covidu. Konference navazuje na tradiční setkání anorganických chemiků pořádaná v dvouletém cyklu střídavě v České a Slovenské republice. Předcházející úspěšné akce v Třešti 2014, Kutné Hoře 2016 a Levoči 2018 nastavily vysokou laťku pro vědeckou náplň a společenský program. Letošní konferenci pořádá Ústav chemie Přírodovědecké fakulty Masarykovy univerzity s cílem obnovit přerušenu kontinuitu interakce mezi anorganickými chemiky z České a Slovenské republiky a poskytnout jim prostor pro prezentaci nových výsledků, neformální osobní setkání a hledání nových spoluprací. Stejně jako v předešlých setkáních dává program konference podstatný prostor studentům a začínajícím badatelům.

V době přípravy tohoto sborníku bylo na konferenci přihlášeno celkově přes 70 účastníků, kteří představí 55 prezentací. Osm plenárních přednášek ukáže práci šesti domácích a dvou zahraničních renomovaných odborníků. Mladí výzkumníci přednesou své výsledky v 37 studentských prezentacích. Jednací jazykem bude čeština, slovenština a angličtina. V rámci konference proběhne soutěž mladých chemiků o nejlepší přednesený konferenční příspěvek a vítězové budou oceněni knižními dary poskytnutými brněnskou pobočkou ČSCH. Konferenční příspěvky mají široký tematický rozsah zahrnující všechny moderní trendy současné anorganické chemie, ať už se jedná o koordinační, organokovovou, materiálovou a bioanorganickou chemii, katalýzu, design a charakterizaci různých porézních, hybridních a magnetických materiálů, vývoj nových látek s biologickými účinky a sloučenin pro medicínální diagnostiku.

Konference proběhne v Brně, které je se šesti státními a pěti soukromými vysokými školami složenými z 29 fakult druhým největším centrem vyššího vzdělávání v České republice. S téměř 90 000 vysokoškolskými studenty má Brno největší poměr vysokoškoláků k celkovému počtu obyvatel a úroveň kvalifikace je s 23,7 % absolventů vysokých škol také nejvyšší v zemi. Během posledních let si Brno získalo reputaci jako nejlepší lokalita země pro základní i aplikovaný výzkum a pokročilé technologie. Rozvíjí se zde informační a telekomunikační technologie, mezinárodní lékařský výzkum a biotechnologie. Významní světoví výrobci v Brně navazují na dlouhou vědeckou tradici v oblasti elektronové mikroskopie a město je jedním ze tří světových center, kde se produkuje více než třetina všech elektronových mikroskopů na světě. Univerzitní kampus Bohunice je od září 2010 sídlem tří fakult a ústavu CEITEC Masarykovy univerzity a jeho šestiletá výstavba byla největším stavebním projektem v oblasti vysokého školství ve střední Evropě.

Doufáme, že odborný a společenský program konference PANCH 2023 přinese všem účastníkům mnoho nových poznatků, užitečných informací, zajímavých podnětů a příjemných zážitků.

Těšíme se na viděnou v Brně.

Za organizační výbor  
Jiří Pinkas

## Organizační výbor konference PANCH 2023

### Předseda

prof. RNDr. Jiří Pinkas, Ph.D.

### Členové

prof. RNDr. Jiří Příhoda, CSc.  
prof. RNDr. Přemysl Lubal, Ph.D.  
doc. Mgr. Marek Nečas, Ph.D.  
Mgr. Jaroslav Dorošenko, Ph.D.  
Mgr. Jan Chyba, Ph.D.  
Mgr. Zdeněk Moravec, Ph.D.  
Mgr. Martin Sojka, Ph.D.  
Mgr. Aleš Stýskalík, Ph.D.  
Ing. Helena Vaverková

## PLENÁRNÍ PŘEDNÁŠKY

### FUNKCIONALIZOVANÉ AZAMAKROCYKLY – NOSIČE IONTŮ KOVŮ PRO RADIOMEDICÍNU A JINÉ APLIKACE

#### VOJTĚCH KUBÍČEK

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

Azamakrocyklické ligandy jsou využívány a studovány jako nosiče kovů v medicíně, katalýze a řadě dalších aplikací. Důvodem je vysoká termodynamická stabilita, která je u mnoha komplexů doprovázena značnou kinetickou inertností. Kombinace těchto vlastností snižuje riziko rozpadu komplexu a uvolnění kovu v těle pacienta či v průběhu chemického procesu. Mezi nejstudovanější azamakrocykly patří cyklam (1,4,8,11-tetraazacyklododekan), který je vhodný obzvláště pro komplexaci dvojmocných iontů kovů z pravé části první přechodné řady. Deriváty cyklamu jsou v nukleární medicíně studovány jako nosiče radioizotopů mědi pro diagnostiku i terapii, v katalýze pak nejčastěji jako ligandy pro koordinaci iontů kobaltu a niklu.

Struktura mateřského makrocyklu je obvykle modifikována zaváděním různých skupin na atomy dusíku. Tyto skupiny mohou propojit dva atomy dusíku, čímž vznikají přemostěné ligandy vykazující často zvýšenou inertnost. Nejčastěji jsou však zaváděny koordinující skupiny. Tato tzv. „pendantní“ ramena většinou zvyšují stabilitu i inertnost komplexů. Současně také ovlivňují mechanismus a rychlost jejich tvorby. Nejčastěji jsou využívány záporně nabitě skupiny, jako jsou karboxyláty, fenoláty či fosforové deriváty, které kompenzují kladný náboj iontu kovu.

Mezi běžně studovanými azamakrocykly jsou deriváty cyklamu specifické svojí schopností tvořit izomerní formy lišící se orientací substituentů na atomech dusíku. Izomery se liší geometrií, stabilitou, rychlostí vzniku i dalšími vlastnostmi, které jsou důležité pro různé aplikace<sup>1,2</sup>.

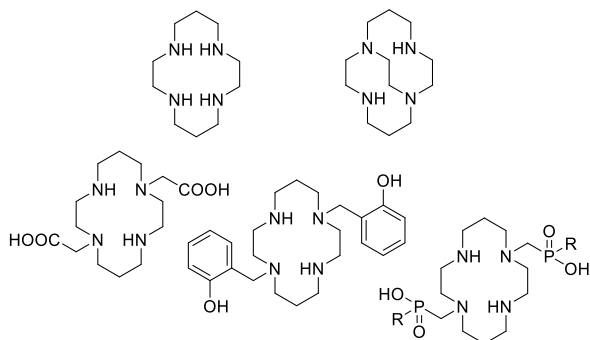


Schéma 1. Struktura cyklamu, přemostěného cyklamu a symetricky substituovaných derivátů cyklamu nesoucích karboxylátová, fenolátová a fosforová pendantní ramena

V rámci našeho výzkumu se dlouhodobě věnujeme právě studiu struktury, termodynamických a kinetických vlastností derivátů cyklamu nesoucích fosfonátová a fosfinátová pendantní ramena<sup>3,4</sup>. Obzvláště fosfinátová ramena jsou atraktivní z hlediska různých aplikací, protože umožňují připojení další funkční skupiny. Takto byla studována chelatující pendantní ramena, jejichž přítomnost ovlivňuje rychlost tvorby komplexu<sup>5</sup>, ramena schopná vazby na hydroxoapatit, která slouží pro cílené zobrazování kostní tkáň<sup>6</sup>, a ramena nesoucí reaktivní skupiny vhodné pro připojení biomolekul, které cíleně ovlivňují biodistribuci komplexu. V poslední době pak byla věnována pozornost též karboxylátovým<sup>8</sup> a fenolátovým derivátům a redoxním vlastnostem komplexů, které jsou důležité pro medicínské i technologické aplikace.

*Tato práce vznikla za podpory grantu GAČR 21-23261S.*

#### LITERATURA

1. Bosnich B., Poon C. K., Tobe M. L.: *Inorg. Chem.* 4, 1102 (1965).
2. Meyer M., Dahaoui-Gindrey V., Lecomte C., Guillard R.: *Coord. Chem. Rev.* 178–180, 1313 (1998).
3. Kotek J., Lubal P., Hermann P., Císařová I., Lukeš I., Godula T., Svobodová I., Táborský P., Havel J.: *Chem. Eur. J.* 9, 233 (2003).
4. Pazderova L., David T., Hlinová V., Plutnar J., Kotek J., Lubal P., Kubíček V., Hermann P.: *Inorg. Chem.* 59, 8432 (2020).
5. David T., Kubíček V., Gutten O., Lubal P., Kotek J., Pietzsch H.-J., Rulišek L., Hermann P.: *Inorg. Chem.* 54, 11751 (2015).
6. Pazderová L., Benešová M., Havlíčková J., Vojtíčková M., Kotek J., Lubal P., Ullrich M., Walther M., Schulze S., Neuber Ch., Rammelt S., Pietzsch H.-J., Pietzsch J., Kubíček V., Hermann P.: *Dalton Trans.* 51, 9541 (2022).
7. David T., Hlinová V., Kubíček V., Bergmann R., Striese F., Berndt N., Szöllösi D., Kovács T., Máthé D., Bachmann M., Pietzsch H.-J., Hermann P.: *J. Med. Chem.* 61, 8774 (2018).
8. Maďar M., Koláčná L., Koucký F., Havlíčková J., Kotek J., Kubíček V., Ludvík J., Hermann P.: *J. Organomet. Chem.* 989, 122641 (2023).

**NANOMATERIALS BASED ON RARE EARTH IONS:  
FROM EFFECTIVE INORGANIC LUMINOPHORES  
TO MULTIFUNCTIONALIZED SYSTEMS AND  
ADVANCED APPLICATIONS**

**STEFAN LIS**

*Department of Rare Earths, Faculty of Chemistry, Adam Mickiewicz University, Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań, Poland  
stefan.lis@amu.edu.pl*

Luminescent nanomaterials doped with lanthanide ions have attracted considerable attention and due to their unique spectroscopic properties they can be applied in various fields, e.g. optoelectronics, display panels, solar cells, forensic and medical materials. The lecture presents selected nanomaterials based on inorganic matrices (e.g.: fluorides, vanadates, borates, phosphates, silicates, etc.) doped with luminescent lanthanide ( $\text{Ln}^{3+}$ , also  $\text{Ln}^{2+}$ ) ions, characterized by efficient emission properties. As application materials, they should show: phase purity, high crystallinity and homogeneity, small particle size and narrow particle size distribution, they should not be agglomerated.

The obtained nanoparticles (NP), i.e. nanoluminophores (NL) and up-converting luminophores (UCNL), and their core-shell functionalized systems and multifunctional hybrids were characterized in detail structurally and spectroscopically. The excitation and emission spectra, intensity parameters, chromaticity diagrams, lifetime measurements and quantum efficiencies of the nanoluminophores are described. Their emission effectiveness together with energy transfer and charge transfer schemes, quenching phenomena and color purity with chromaticity coordinates in relation to their composition, structure, size and morphology are discussed. Nanoparticles with exceptional luminescence properties having nanosized dimensions, and chemical and photophysical stability can be considered as promising materials for many applications.

Examples of effective NLs and UCNLs doped with  $\text{Ln}^{3+}$  (or  $\text{Ln}^{2+}$ ) and their surface functionalized, by coating with organic compounds, hybrid systems for sensor, anti-counterfeiting, biomedical and analytical applications are discussed in depth. It will be shown that the luminescence of selected  $\text{Ln}^{3+}$  or  $\text{Ln}^{2+}$ -doped NLs can be successfully used in (nano)-manometry and nanothermometry as optical pressure sensors<sup>1</sup>, capable of measuring pressure and multifunctional optical sensors for (nano)-manometry, high-pressure<sup>2</sup> and temperature upconversion luminescence of Ln-doped NLs (ref.<sup>3</sup>). Novel luminescent-magnetic cellulose microfibers, based on  $\text{Ln}^{3+}$ -doped NPs (e.g.  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{NH}_2/\text{PAA}/\text{LnF}_3$  or  $\text{CeF}_3:\text{Tb}^{3+}$  NPs and  $\text{CePO}_4:\text{Tb}^{3+}$  nanorods) used as nanomodifiers of the fibers are presented. Such multifunctional NLs are excellent materials for textile and documents protection against counterfeiting<sup>4</sup>. The presentation also shows and discusses examples of effective NLs doped with lanthanide ions ( $\text{Tb}^{3+}$  lub  $\text{Eu}^{3+}$ ) and their surface functionalized with organic compounds hybrid systems for biomedical and analytical applications. Luminescent NPs doped with  $\text{Ln}^{3+}$  in systems functionalized with the desired organic ligand molecules, e.g.:  $\text{LaF}_3:\text{Tb}^{3+}$  5%,  $\text{Ce}^{3+}$  10%@ $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$  NPs with acetylsalicylic acid (aspirin) coated on the surface, or ligand sensitized: 2,6-pyridine dicarboxylic acid (2,6-PDA) capped- $\text{LaF}_3:\text{Eu}^{3+}$  and adenosine capped- $\text{SrF}_2:\text{Eu}^{3+}$  NPs<sup>5</sup>, showed high

hemocompatibility and therefore can be successfully used in biomedical research. Nanoparticles functionalized with organic compounds have also proven to be very useful for analytical purposes. We have developed new highly sensitive and highly selective fluorescence methods based on energy transfer from the analyte ion to the  $\text{Tb}^{3+}$  ion (3,5-Dihydroxy Benzoic Acid-Capped  $\text{CaF}_2:\text{Tb}^{3+}$  NPs, ref.<sup>6</sup>), or  $\text{Eu}^{3+}$  ion (adenosine capped  $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{3+}$  nanocrystals<sup>7</sup> and DPA capped- $\text{LaF}_3:\text{Eu}^{3+}$  NPs) for the determination of metal species (e.g.  $\text{WO}_4^{2-}$ ,  $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ) in real water samples.

REFERENCES

1. Runowski M., Shyichuk A., Tyminski A., Grzyb T., Lavín V., Lis S.: ACS Appl. Mater. Interfaces 10, 17269 (2018).
2. Zheng T., Sójka M., Runowski M., Woźny P., Lis S., Zych E.: Adv. Opt. Mater. 9, 22, 2101507 (2021).
3. Stopikowska N., Runowski M., Woźny P., Lis S., Du P.: Nanomaterials 12 (5), 799 (2022).
4. M Skwierczyńska, P Woźny, M Runowski, P Kulpiński, Lis S.: Carbohydr. Polym. 279, 119010 (2022).
5. Kwiatek D., Mrówczyńska L., Stopikowska N., Runowski M., Lesicki A., Lis S.: ChemMedChem 15, 1490 (2020).
6. Adusumalli V. N. K. B., Runowski M., Lis S.: ACS Omega 5, 4568 (2019).
7. Adusumalli V. N. K. B., Lis S., Park Y. I.: J. Mater. Chem. C 10, 17494 (2022).

## BORANES – A SOURCE OF LIGHT

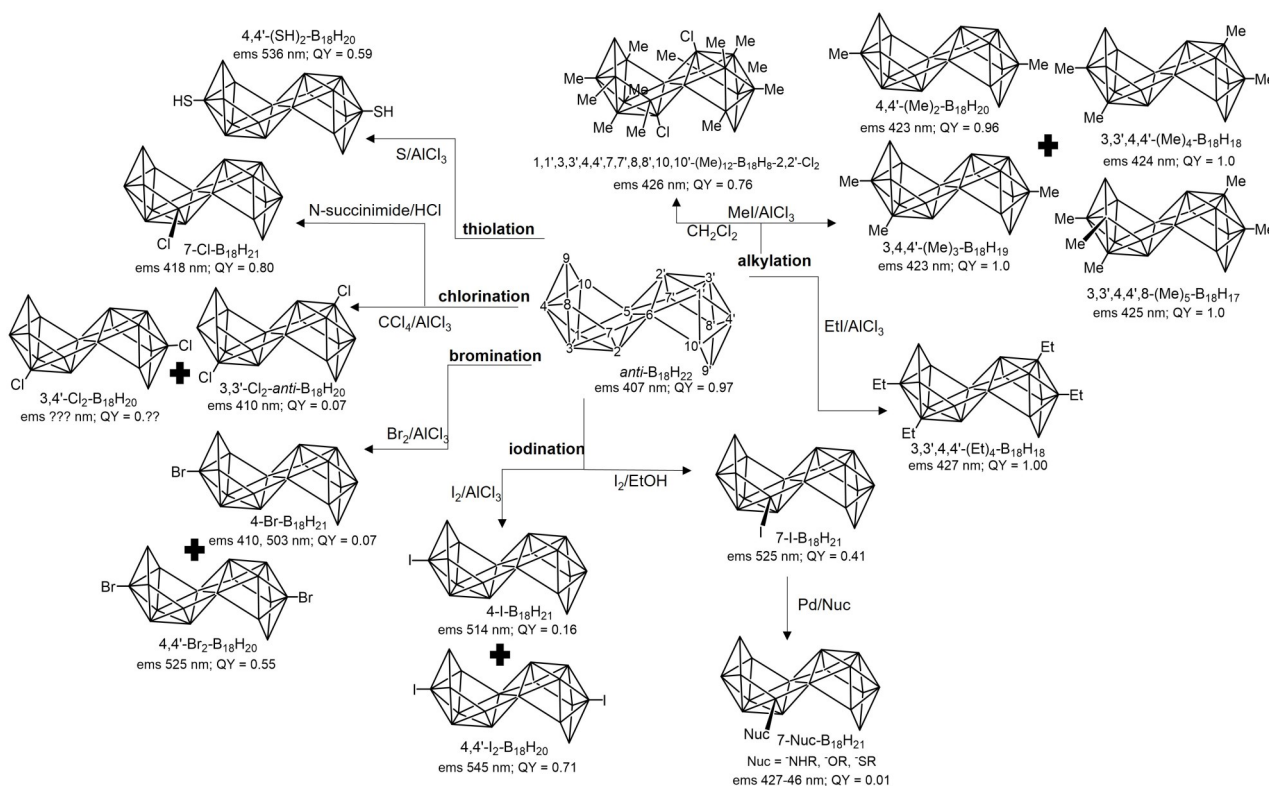
## MICHAEL G. S. LONDESBOROUGH

*Institute of Inorganic Chemistry of the Czech Academy of Sciences, 250 68 Husinec-Rež č.p. 1001, Czech Republic  
michaell@iic.cas.cz*

We are interested in how the chemical modification of macropolyhedral boron hydride clusters produces changes in their physical properties, and in particular, with a regard to the interaction of these molecules with laser light. At very high excitation energies, our investigations hold relevance to the generation of boron-proton plasmas, and, at lower excitation energies, emission from electronically excited states that form the basis for an important class of light sources. Here, there is a renewed interest in the binary boron hydride cluster compound *anti*-B<sub>18</sub>H<sub>22</sub> due to the discovery of its utility as a new class of laser material.<sup>1</sup> It is also of particular interest as it fluoresces in the elusive blue region of the spectrum with a quantum yield approaching unity,<sup>2</sup> it is highly photostable<sup>1</sup>, and it is readily soluble in organic polymer matrices<sup>1,3</sup>. These are all factors of general practical benefit regarding the fabrication of optical devices. The photophysics of *anti*-B<sub>18</sub>H<sub>22</sub> may be modified by replacing some of its cluster terminal hydrogen atoms with substituents or ligands such as -SH,<sup>4</sup> bromine,<sup>5,6</sup> iodine,<sup>7</sup> alkyls,<sup>8,9</sup> and pyridine<sup>10,11</sup> to give molecules capable of, for example, environment-sensitive thermochromic luminescence,<sup>10</sup> single-molecule multiple emissions,<sup>5</sup> and the photosensitisation of oxygen.<sup>7</sup> Recently, metal-catalysed and metal-free nucleophilic substitution of the

iodine group in 7-I-B<sub>18</sub>H<sub>21</sub><sup>7,12</sup> has been demonstrated,<sup>13</sup> leading to a series of luminescent B-N, B-O and B-S substituted octadecaborane derivatives.<sup>13</sup> In addition, a monochlorinated derivative of *anti*-B<sub>18</sub>H<sub>22</sub>, the blue fluorescent 7-Cl-B<sub>18</sub>H<sub>21</sub> has been reported, featuring a quantum yield of luminescence of 0.8.<sup>14</sup> Collectively, these entries into the literature are the beginnings of a systematic survey of the functionalisation of *anti*-B<sub>18</sub>H<sub>22</sub>, from which there are starting to emerge several broader patterns linking the photophysical behaviour of these molecules to their chemical structure. Accompanying these trends are tentative explanations based on, for example, the principles of ‘Total Cluster Volume’,<sup>8</sup> cluster electron density mapping,<sup>8</sup> and the cluster-position of substitution.<sup>12</sup>

Our current research is expanding on these promising beginnings, seeking to fully understand the potential and limitations of this and other new luminescent borane molecules at a fundamental level with an aim to maximise laser efficiency and photostability, and offer emission at tuneable wavelengths. This seminar will present how these goals can be achieved by forging a comprehensive understanding of the photophysics and photochemistry of *anti*-B<sub>18</sub>H<sub>22</sub>,<sup>15</sup> and investigating the effect chemical substitutions and derivatizations have on the absorption and emission characteristics of this and related boranes<sup>3-9</sup>. Ultimately, the successful completion of these aims will further the prospects of the boranes as a novel and competitive alternative to present organic laser dyes.



Scheme 1. A summary of luminescent derivatives of *anti*-B<sub>18</sub>H<sub>22</sub>

*Tato práce vznikla za podpory grantu Czech Science Foundation Project No. 18-20286S a 23-07563S.*

## REFERENCES

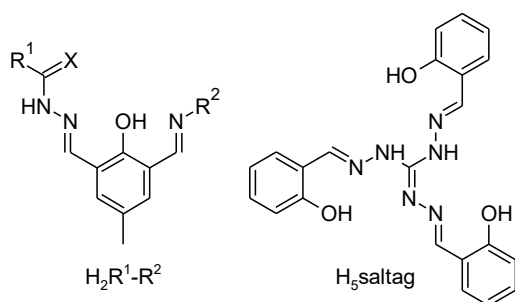
1. Cerdán L., Braborec J., Garcia-Moreno I., Costela A., Londesborough M. G. S.: *Nat. Commun.* 6, 5958 (2015).
2. Londesborough M. G. S., Hnyk D., Bould J., Serrano-Andrés L., Sauri V., Oliva J. M., Kubat P., Polivka T., Lang K.: *Inorg. Chem.* 51, 1471 (2012).
3. Ševčík J., Urbánek P., Hanulíková B., Čapková T., Urbánek M., Antoš J., Londesborough M. G. S., Bould J., Ghasemi B., Petříkovský L., Kuřitka I.: *Materials* 14, 589 (2021).
4. Sauri V., Oliva J. M., Hnyk D., Bould J., Braborec J., Merchan M., Kubat P., Císařová I., Lang K., Londesborough M. G. S.: *Inorg. Chem.* 52, 9266 (2013).
5. Anderson K. P., Waddington M. A., Balaich G. J., Stauber J. M., Bernier N. A., Caram J. R., Djurovich P. I., Spokoyny A. A.: *Dalton Trans.* 49, 16245 (2020).
6. Anderson K. P., Hua A. S., Plumley J. B., Ready A. D., Rheingold A. L., Peng T. L., Djurovich P. I., Kerestes C., Snyder N. A., Andrews A., Caram J. R., Spokoyny A. M.: *Dalton Trans.* 51, 9223 (2022).
7. Londesborough M. G. S., Dolanský J., Bould J., Braborec J., Kirakci K., Lang K., Císařová I., Kubat P., Roca-Sanjuán D., Francés-Monerris A., Slušná L., Noskovičová E., Lorenc D.: *Inorg. Chem.* 58, 10248 (2019).
8. Bould J., Lang K., Kirakci K., Cerdán L., Roca-Sanjuán D., Francés-Monerris A., Clegg W., Waddell P. G., Fuciman M., Polivka T., Londesborough M. G. S.: *Inorg. Chem.* 59, 23, 17058 (2020).
9. Londesborough M. G. S., Lang K., Clegg W., Waddell P. G., Bould J.: *Inorg. Chem.* 59, 2651 (2020).
10. Londesborough M. G. S., Dolanský J., Cerdán L., Lang K., Jelínek T., Oliva J. M., Hnyk D., Roca-Sanjuán D., Francés-Monerris A., Martinčík J., Nikl M., Kennedy J. D.: *Adv. Opt. Mater.* 5, 1600694 (2017).
11. Londesborough M. G. S., Dolanský J., Jelínek T., Kennedy J. D., Císařová I., Kennedy R. D., Roca-Sanjuán D., Francés-Monerris A., Lang K., Clegg W.: *Dalton Trans.* 47, 1709 (2018).
12. Olsen F. P., Vasavada R. C., Hawthorne M. F.: *J. Am. Chem. Soc.* 90, 3946 (1968).
13. Anderson K. P., Djurovich P. I., Rubio V. P., Liang A., Spokoyny A. M.: *Inorg. Chem.* 61, 38, 15051 (2022).
14. Anderson K. P., Rheingold A. L., Djurovich P. I., Soman O., Spokoyny A. M.: *Polyhedron* 227, 116099 (2022).
15. Cerdán L., Francés-Monerris A., Roca-Sanjuán D., Bould J., Dolanský J., Fuciman M., Londesborough M. G. S.: *J. Mater. Chem. C* 8, 12806 (2020).

## A COORDINATION CHEMISTRY JOURNEY: FROM BIOINORGANIC MODELS TO MOLECULAR SPINTRONICS

### WINFRIED PLASS

*Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Friedrich-Schiller-Universität Jena, Humboldtstraße 8, 07743 Jena  
sekr.plass@uni-jena.de*

Metal ions play a versatile and important role in most areas of chemistry with a broad spectrum of potential applications ranging from the biological environment to highly sought-after technologies such as those needed in quantum information science. The ligand scaffolds depicted in Scheme 1 have been successfully used to develop molecular designs that allow to address topical questions in the above areas.



Scheme 1. Examples for di- and trinucleating ligands (X = O/S)

Metalloproteins with dinuclear, unsymmetrically coordinated metal cores are widely spread, but challenging to model in coordination chemistry. Using the double Schiff base design given in Scheme 1 (left), it was possible to generate homo- and heterodinuclear metal complexes with deliberately metal-selective binding sites (Fig. 1)<sup>1–3</sup>. It will be shown how Fe(II) and Mn(II) ions can be coordinatively discriminated using this ligand design.

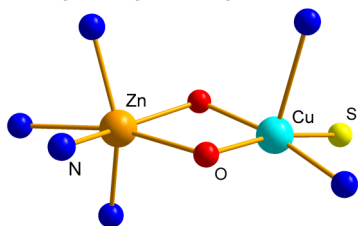
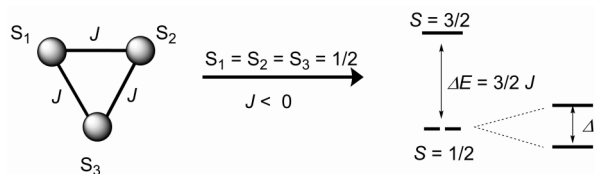


Fig. 1. Metal core of a heterodinuclear Cu-Zn complex

In contrast, spintronic applications utilizing spin-electric coupling by addressing molecular spin chirality can be based on spin-frustrated molecular qubits, which require a  $C_3$ -symmetric molecular design,<sup>4,5</sup> for which the coupling and energy-splitting schemes are given in Scheme 2.



Scheme 2. Coupling scheme and energy splitting of a spin-frustrated system

Ligands based on the  $C_3$ -symmetric design given in Scheme 1 (right) are perfectly suited for such molecular systems as we could show for different systems including trinuclear Cu(II)<sup>6–8</sup>, Ce(II)<sup>9</sup>, and Fe(III) complexes<sup>5</sup>. The core moiety of the Fe(III) complex is depicted in Fig. 2. This ligand design can also be used to generate related lanthanide complexes as potential single-molecule toroics.

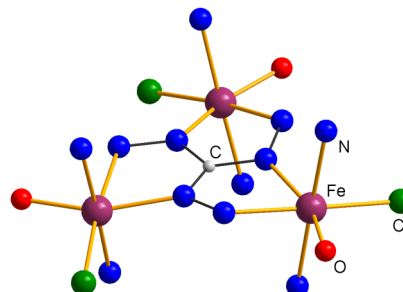


Fig. 2. Metal core of a trinuclear  $C_3$ -symmetric Fe complex

*This work was supported by the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG).*

### REFERENCES

- Schmidt M., Görls H., Plass W.: RSC Adv. 6, 75844 (2016).
- Roth A., Spielberg E. T., Plass W.: Inorg. Chem. 46, 4362 (2007).
- Roth A., Buchholz A., Rudolph M., Schütze E., Kothe E., Plass W.: Chem. Eur. J. 14, 1571 (2008).
- Plass W.: Coord. Chem. Rev. 253, 2286 (2009).
- Kintzel B., Böhme M., Plaul D., Görls H., Yeche N., Seewald F., Klauss H.-H., Zvyagin A. A., Kampert E., Hermannsdörfer T., Pascua G., Baines C., Luetkens H., Plass W.: Inorg. Chem. 62, 3420 (2023).
- Spielberg E. T., Gilb A., Plaul D., Geibig D., Hornig D., Schuch D., Buchholz A., Ardavan A., Plass W.: Inorg. Chem. 54, 3432 (2015).
- Kintzel B., Böhme M., Liu J., Burkhardt A., Mrozek J., Buchholz A., Ardavan A., Plass W.: Chem. Commun. 54, 12934 (2018).
- Liu J., Mrozek J., Myers W. K., Timco G. A., Winpenny E. P., Kintzel B., Plass W., Ardavan A.: Phys. Rev. Lett. 122, 037202 (2019).
- Kintzel B., Fittipaldi M., Böhme M., Cini A., Tesi L., Buchholz A., Sessoli R., Plass W.: Angew. Chem. Int. Ed. 60, 8832 (2021).

**OD CÍNU K BORU****ALEŠ RŮŽIČKA**

*Katedra obecné a anorganické chemie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, Studentská 573, Pardubice, Česká republika  
ales.ruzicka@upce.cz*

Před 60 lety byly kovem katalyzované transformace víceméně fantazií. V dnešní době se kovem katalyzované reakce běžně používají pro tak sofistikované přeměny, jako jsou cross-coupling reakce, metateze a mnoho dalších. Přestože se procesy katalyzované přechodnými kovy staly nedílnou součástí organické syntézy, účinnost používaných katalyzátorů není zdaleka dokonalá, a některé typy reakcí jsou stále přílišnou výzvou. Dalším aspektem, který volá po změně přístupu od drahých katalyzátorů na bázi platinových kovů je jejich predikovaná roční spotřeba. Tato změna je s těžší dosažitelná s katalyzátory na bázi ušlechtilých přechodných kovů, a alternativní katalýza založená na prvcích hlavních skupiny nebo jejich kombinace s prvky první řady přechodných kovů se zdá být, kromě zapojení nových materiálů, organokatalýzy nebo kombinovaných přístupů elektro/fotochemie, jedním ze způsobů, jak uspět.

V naší pracovní skupině se zabýváme mnoha různými přístupy ke studiu sloučenin nepřechodných prvků, jejich reaktivity a využití. V rámci tohoto příspěvku bude souhrnně diskutováno několik recentních výsledků v oblasti koordinační chemie nepřechodných kovů a boru. Společným znakem této prezentace bude zapojení elektronově bohatých ligandů obsahujících dusík jdoucí od amidů přes amidinaty/guanidinaty až po karbenové ligandy.



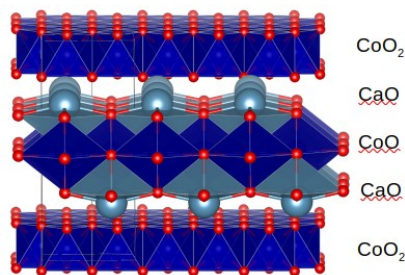
## FÁZOVÉ A KRYSTALOCHEMICKÉ ROVNOVÁHY V SYSTÉMECH S MISFITOVÝMI A MODULOVANÝMI STRUKTURAMI

**DAVID SEDMIDUBSKÝ**

*Ústav anorganické chemie, Vysoká škola chemicko-technologická, Technická 5, 166 28 Praha 6, Česká republika  
sedmidub@vscht.cz*

V oblasti materiálového výzkumu oxidů přechodných kovů vzbudily v posledních třech dekáдах nebyvalou pozornost dvě skupiny materiálů – vysokoteplotní supravodiče na bázi kuprátů odvozených od perovskitové struktury a kobaltity pro vysokoteplotní termoelektrickou konverzi. Význam těchto materiálů pro aplikace především v oblasti energetiky je nesporný, nicméně obě skupiny vykazují i řadu neobyčejných vlastností, jejichž popis a interpretace jsou výzvou pro různé disciplíny základního výzkumu. Jednou z nich je nesouměřitelnost struktury kobaltitů (tzv. misfitové struktury) i některých zástupců kuprátů na bázi bismutu, pro jejichž popis se využívají  $(3+d)$ -rozměrné superprostorové grupy ( $d=1-3$ ) a speciální programy jako JANA<sup>1</sup>.

Struktura misfitových kobaltitů je vystavěna z hexagonálních vrstev  $[\text{CoO}_2]$  tvořených oktaedry  $\text{CoO}_6$  se společně sdílenými hranami (typ  $\text{CdI}_2$ ) a bloků se strukturálním typem NaCl sestávajících ze tří  $[\text{Ca}_2\text{CoO}_3]$  nebo čtyř  $[\text{Bi}_2(\text{Sr}/\text{Ca})_2\text{O}_4]$  vrstev, přičemž jeden z mřížových parametrů ( $b$ ) je v každém bloku různý a jejich poměr  $b_{\text{hex}}/b_{\text{RS}}$  je iracionální číslo. To vede k chemickým vzorcům s neceločíselnými stechiometrickými koeficienty i pro dokonale uspořádané a bezporuchové struktury:  $[\text{Ca}_2\text{CoO}_3][\text{CoO}_2]_{1,62}$  (Obr. 1),  $[\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{O}_4][\text{CoO}_2]_{1,82}$ ,  $[\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{O}_4][\text{CoO}_2]_{1,7}$ . Kromě toho mohou bloky typu NaCl akomodovat různé defekty, jako jsou vakance nebo substituenty na kationtových podmřížích, stejně jako komplexní modulované motivy.



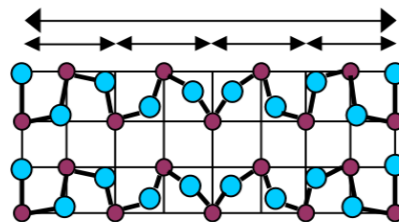
Obr. 1. Struktura  $[\text{Ca}_2\text{CoO}_3][\text{CoO}_2]_{1,62} \approx \text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  s parametrem nesouměřitelnosti  $q = b_1/b_2 \approx 1,62$

Modulované struktury oxidových supravodičů, misfitové struktury termoelektrických kobaltitů stejně jako celá řada dalších fází s nesouměřitelnými strukturami objevených v poslední době představuje výzvu pro jejich termodynamický popis, zejména pokud parametr nesouměřitelnosti (modulační vektor)  $q$  vykazuje variabilitu vzhledem k prediktorům ( $T$ ,  $p$ , aktivita složky, celkové složení). Bohužel žádný z komerčních programů pro výpočet fázových a chemických rovnováh nemá implementován adekvátní model, který by zahrnoval minimalizaci Gibbsovy energie vzhledem k tomuto parametru.

V tomto příspěvku byly k popisu misfitových a modulovaných fází použity modely na různé úrovni složitosti, od stechiometrických fází s reálnými koeficienty

(pro  $\text{BiSrCoO}$ )<sup>2</sup>, přes ideální míšení dvou koncových členů s různým obsahem kyslíku (pro  $\text{BiCaCoO}$ )<sup>3</sup> až po komplexní model založený na „Compound energy formalism“ s 16 koncovými členy  $(\text{CaCoO})^4$ . V přednášce budou prezentovány kompletní termodynamické evaluace ternárního systému Ca-Co-O a kvarternárních systémů Bi-Sr-Co-O a Bi-Ca-Co-O včetně izotermických a izoaktivních ( $p_{\text{O}_2}$ ) řezů a projekcí likvidu příslušných fázových diagramů. V případě popisu fází s proměnlivou kyslíkovou stechiometrií je nedílnou součástí termodynamického popisu detailní analýza experimentálních dat tepelné kapacity.

Bismutové supravodivé kupráty s obecným (idealizovaným) vzorcem  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4+\delta}$  vykazují kromě různých substitučních poruch jako  $\text{Bi}^{3+} \rightarrow \text{Sr}^{2+}$  nebo  $\text{Sr}^{2+} \rightarrow \text{Ca}^{2+}$  také modulaci struktury ve vrstvách  $\text{BiO}_{1+\delta/2}$ , která je příčinou kyslíkové nestechiometrie  $\delta$ . Jak je patrné z Obr. 2, dochází v důsledku postupného vychýlení atomů O z jejich ideálních poloh k včlenění jednoho atomu O navíc v průběhu periody 4–5-násobku základního mřížového parametru, přičemž perioda modulace může být v rámci dané fáze variabilní.



Obr. 2. Modulovaná struktura vrstev  $\text{BiO}_{1+\delta/2}$  v supravodiči  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+\delta}$  s variabilní periodou  $q = 4-5 \times a$  (na obrázku ukázán souměřitelný vektor  $q=4a$ ), kde  $\delta/2=q^{-1}$ .

Podobně jako v případě misfitových kobaltitů je nestechiometrie dosaženo bez jakéhokoliv příspěvku konfigurační entropie, vrstvy  $\text{BiO}_{1+\delta/2}$  jsou tedy kompletně uspořádány (bez vzniku vakancí či intersticiálů), ač s periodou odlišnou od základní struktury. V přednášce budou na základě experimentálních dat<sup>5</sup> fáze  $\text{Bi}_{2+x}\text{Sr}_{2-y}\text{CuO}_{6+\delta}$  nastíněny možnosti jejího termodynamického popisu a rovnovah s koexistujícími fázemi.

*Tato práce vznikla za podpory grantu GAČR 20-03253S.*

### LITERATURA

- Petříček V., Dušek M., Palatinus L.: Z. Kristallogr. 229 (5), 345 (2014).
- Jankovský O., Sedmidubský D.: J. Eur. Ceram. Soc. 38, 131 (2018).
- Spejchalová L. et al.: J. Eur. Ceram. Soc. 42, 5756 (2022).
- Sedmidubský D. et al.: J. Sol. St. Chem. 194, 199 (2012).
- Sedmidubský D., Pollert E.: Physica C 217, 203 (1993).

## ŽELEZNATÉ A ŽELEZITÉ SPIN Crossover KOMPLEXY – MATERIÁLY S LADITEĽNÝMI MAGNETICKÝMI VLASTNOSTAMI

IVAN ŠALITROŠ<sup>a,b</sup>

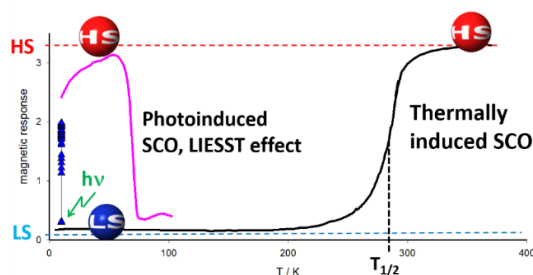
<sup>a</sup> Oddelenie anorganickej chémie, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská technická univerzita v Bratislave, Radlinského 9, Sk-81237 Bratislava, Slovensko, <sup>b</sup> Středoevropský technologický institut VUT, Purkyňova 123, 61200 Brno, Česká republika  
ivan.salitros@stuba.sk

Dôležitou vlastnosťou mnohých koordinačných zlúčenín je ich magnetická aktivita. Popri rutinne sa správajúcich paramagnetických komplexoch možno pozorovať „kuriózne“ magnetiká, schopné meniť svoje magnetické vlastnosti v závislosti od vonkajších podnetov (zmena teploty, tlaku, elektrického alebo magnetického poľa, alebo ožarovanie svetlom). Do tejto skupiny patria napríklad známe koordinačné polyméry s magnetickým usporiadaním ďalekého dosahu (fero- alebo ferimagnety), ktorých región magnetickej bistability je definovaný šírkou hysterézie magnetizácie v magnetickom poli.

Popri fero- alebo ferimagnetických materiáloch však existujú aj koordinačné zlúčeniny, ktoré vykazujú laditeľné magnetické vlastnosti na princípe javu križenia spinových stavov (tzv. „spin crossover“ efekt, SCO)<sup>1</sup>. Ich magnetická bistabilita má pôvod v elektrónovej štruktúre komplexných častíc, a nevyžaduje vytvorenie magnetických domén. SCO jav možno definovať ako vratnú zmenu spinového stavu v centrálnom atóme komplexu, vyvolanú najčastejšie zmenou teploty alebo ožiarovaním materiálu svetlom s charakteristickou vlnovou dĺžkou. Tento unikátny jav vykazujú komplexy, ktorých centrálny atóm majú valenčnú konfiguráciu  $3d^4-3d^7$ , a často sa pozoruje v prípade železnatých komplexov s *N*-donorovými aromatickými ligandami alebo v prípade železitých komplexov s chelátujúcimi *N,O*-donorovými Schiffovými ligandami.

Železnaté SCO komplexy vykazujú magnetickú bistabilitu medzi diamagnetickým LS stavom ( $S = 0$ ) a paramagnetickým HS stavom ( $S = 2$ ) (Obr. 1), pričom železité SCO komplexy vykazujú spinový prechod medzi oboma paramagnetickými LS ( $S = 1/2$ ) a HS ( $S = 5/2$ ) stavmi. Komplexy v týchto spinových stavoch sa navzájom líšia rôznymi fyzikálnymi vlastnosťami na molekulovej (väzbové vzdialenosti, dipólový moment, objem molekuly,...) ale aj na makroskopickej úrovni (magnetický moment, mriežkové parametre, farba, merný odpor, tepelná kapacita...).

Aplikačne najzaujímavejšou možnosťou prepínania medzi LS a HS stavmi je aktivácia SCO prechodu svetlom. Prepínanie medzi HS a LS stavmi možno vyvolať ožarovaním materiálu pri konštantnej teplote selektívnymi vlnovými dĺžkami, pričom takýto prechod by mal byť v ideálnom prípade vratný a mnohonásobne reprodukovateľný (Obr. 1). Fotoindukovaný SCO prechod možno realizovať dvoma spôsobmi: *i*) priamou excitáciou elektrónov centrálného atómu pomocou mechanizmu zachytenia svetlom indukovaného excitovaného spinového stavu (tzv. LIESST efekt, z angl. „Light Induced Excited Spin State Trapping“) alebo *ii*) fotozomerizáciou ligandových častí, ktoré vyvolávajú zmenu ligandového poľa (tzv. LD-LISCO efekt, z angl. „Ligand Driven – Light Induced SCO“).



Obr. 1. Teplotne indukovaný a fotoindukovaný SCO prechod železnatého komplexu sledovaného pomocou magnetických meraní

Magnetické stavy SCO komplexov možno teda vratne prepínať vonkajším zásahom, a to umožňuje ich možné využitie v rôznych oblastiach nanotechnológií (zaznamenávanie informácií, senzorika, spintronika, nanomechanika...). No ich aplikácii stále bráni viacero prekážok spojených s existenciou magnetickej bistability pri pracovných podmienkach zariadení (napr. izbová teplota, atmosférický tlak, vlhkosť vzduchu...),<sup>2</sup> v ktorých by sa tieto magnetické materiály využívali. Preto je potrebné pripravovať nové koordinačné zlúčeniny s magnetickou bistabilitou, implementovať ich do hybridných nanočastíc, povrchov či mikroelektronických zariadení, študovať ich (nielen) magnetické vlastnosti a lepšie pochopiť vlastnosti spinového prechodu.

Príspevok sa venuje *i*) železnatým koordinačným zlúčeninám s tridentátmi aromatickými *N*-donorovými ligandmi<sup>2</sup> a *ii*) železitým koordinačným zlúčeninám s pentadentátmi Schiffovými ligandmi<sup>3</sup>. V týchto triedach magneticky aktívnych látok sa pozornosť zameria na molekulový dizajn a racionálnu syntézu organických ligandov, štruktúru a magnetické vlastnosti koordinačných zlúčenín, fotomagnetickú aktivitu a v neposlednom rade možnosť prípravy hybridných systémov – nanopovrchov a nanočastíc, obsahujúcich magneticky aktívne komplexy<sup>4</sup>.

Prezentované výsledky vznikli vďaka finančnej podpore projektov: APVV-19-0087, APVV-18-0197, VEGA 1/0029/22.

### LITERATÚRA

1. *Spin-Crossover Materials: Properties and Applications*; (Halcrow M. A., Ed.). John Wiley & Sons Ltd, Chichester 2013.
2. a) Šalitraš, I. et al. *Inorg. Chem.* 58 (2019) 4310; b) Šalitraš, I. et al. *Dalton Trans* 43 (2014) 16584; c) Šalitraš, I. et al. *Dalton Trans* 49 (2020) 17786; d) Šalitraš, I. et al. *New J. Chem.* 47 (2023) 1488;
3. a) Šalitraš, I. et al. *Inorg. Chem.* 59 (2020) 3141; b) Šalitraš, I. et al. *Chem. Eur. J.* 24 (2018) 5191; c) Šalitraš, I. et al. *Inorg. Chem.* 51 (2012) 12755.
4. a) Kemp, N. T., Šalitraš, I. et al. *J. Phys. Chem. C* 124 (2020) 13393; b) van Molen, S. J., Šalitraš, I. et al. *ACS Nano* 9 (2015) 4496.

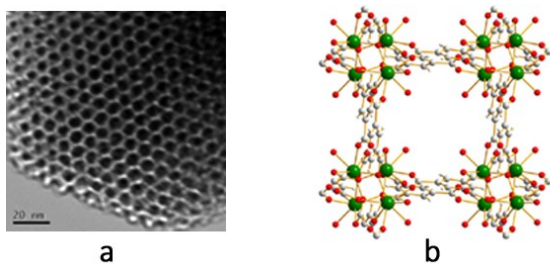
## ANORGANICKÉ NANOPÓROVITÉ MATERIÁLY: OD ŠTRUKTÚRNEJ DOKONALOSTI K APLIKÁCIAM

**VLADIMÍR ZELENÁK**

*Katedra anorganickej chémie, Prírodovedecká fakulta UPJŠ,  
Moyzesova 11, 041 54 Košice, Slovensko  
vladimir.zelenak@upjs.sk*

Pórovité materiály sú v anorganickej chémii pomerne známe a zahŕňajú širokú skupinu látok ako sú zeolity, uhlíkové nanotrúbice, aktívne uhlie, aerogély, pilierované íly a ďalšie. Mnohé z nich našli svoje priemyselné uplatnenie a sú technologicky užitočné pre celý rad aplikácií napríklad v katalýze, sorpcii čistení plynov, premene energie v palivových článkoch, lítium-iónových batériách, sanácii životného prostredia a ďalších<sup>1</sup>.

V posledných dvoch dekádach nanopórovité materiály zažili svoju renesanciu, ktorá súvisela s objavom nových typov nanopórovitých látok. Prvým typom boli pórovité materiály všeobecne označované ako periodická mezopórovitá silika (PMS)<sup>2</sup>, druhým typom zlúčeniny označované ako metal organic-frameworks (MOF, metalo-organické siete)<sup>3</sup>. Objav týchto dvoch tried materiálov spadá približne do rovnakého obdobia a pre oba typy je charakteristická pravidelná pórovitá sústava a veľký špecifický povrch (Obr. 1). Po chemickej stránke a z pohľadu štruktúry sú však oba triedy materiálov značne odlišné. MOF predstavujú skupinu koordinačných zlúčenín, označujeme ich aj ako pórovité koordinačné polyméry, ktoré patria k intrakryštalickým pórovitým materiálom, t.j. ich pórovitý systém je výsledkom pravidelnej kryštálovej štruktúry. Tá vedie k výnimočným, bezprecedentným veľkostiam špecifického povrchu, pozorovanými pre tieto materiály, čo ich predurčuje predovšetkým pre aplikácie v oblasti adsorpcie plynov, katalýzy. Na druhej strane PMS patria k amorfným materiálom, t.j. steny pórov sú tvorené amorfným oxidom kremičitým, avšak póry vykazujú pravidelné usporiadanie na dlhú vzdialenosť. Chemické zloženie a vlastnosti PMS umožňujú ich ľahkú chemickú modifikáciu a takto cielenie ich vlastností pre konkrétny účel. Taktiež z pohľadu veľkosti pórov sa obe triedy materiálov líšia. MOF patria prevažne k mikropórovitým materiálom (póry veľkosti < 2 nm), zatiaľ čo PMS prevažne k mezopórovitým materiálom a ich typická veľkosť pórov je 4–7 nm.



Obr. 1. a) HRTEM snímok pórovitej štruktúry PMS SBA-15. b) Pohľad na pórovitú štruktúru v MOF zloženia  $\{[\text{Ce}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{DMF}\}_n$ .

V rámci prednášky predstavím obe triedy spomínaných nanopórovitých materiálov v kontexte výskumu, ktorému sa venujeme na našom pracovisku. V prípade PMS sa sústredím na ich aplikáciu ako sorbentov plynov<sup>4</sup>, ale aj inteligentných nosičov liečiv a predstavím možnosti použitia PMS na prípravu systémov, ktoré uvoľňujú liečivo vplyvom

chemických<sup>5</sup> (pH, redoxné procesy) alebo fyzikálnych<sup>6</sup> (elektromagnetické žiarenie<sup>7</sup>) stimulov, ako aj štúdiom cytotoxicity takýchto systémov a experimenty na laboratórnych zvieratách. V rámci MOF, ktoré sú krásne a unikátne z pohľadu ich štruktúry a topológie, sa sústredím na aplikácie zahrňujúce adsorpciu plynov<sup>7</sup>, katalýzu<sup>8</sup> ale aj použite ako možných kompozitných materiálov v Li-S batériách<sup>9</sup>.

*Táto práca vznikla aj za podpory grantov z agentúr VEGA (č. 1/0865/21) a APVV (č. APVV-20-0512).*

### LITERATÚRA

- Zhao D., Thallapally P. K., Petit C., Gascon J.: ACS Sustainable Chem. Eng. 7, 7997 (2019).
- a.) Beck J. S., Vartuli J. C., Roth W. J., Leonowicz M. E., Kresge C. T., Schmitt K. D., Chu C. T. W., Olson D. H., Sheppard E. W., Mccullen S.: J. Am. Chem. Soc. 114, 10834 (1992). b.) Zhao D., Feng J., Huo, Q., Melosh N., Fredrickson G. H., Chmelka B. F., Stucky G. D.: Science 279, 548 (1998).
- a.) Li H., Eddaoudi M., O'Keeffe M., Yaghi O. M.: Nature 402, 276 (1999). b.) Rowsell J. L. C., Yaghi O. M.: Microp. Mesop. Materials 73, 3 (2004).
- a.) Zeleňák V., Skřínska M., Zukaľ A., Čejka J.: Chem. Eng. J. 348, 327 (2018). b.) Zeleňák V., Skřínska M., Siperstein F. R., Patti A.: Appl. Surf. Sci. 476, 886 (2019).
- a.) Beňová E., Bergé-Lefranc D., Zeleňák V., Almáši M., Huntošová V., Hornebecq V.: Appl. Surf. Sci. 504, 144028 (2020). b.) Žid L., Zeleňák V., Girman V., Bednarčík J., Zeleňáková A., Szűcsová J., Hornebecq V., Hudák A., Šuleková M., Váhovská L.: RSC Adv. 10, 15825 (2020).
- a.) Beňová E., Zeleňák V., Halamová D., Almáši M., Petruľová V., Psoťka M., Zeleňáková A., Bačkor M., Hornebecq V.: J. Mater. Chem. B 5, 817 (2017). b.) Almáši M., Alexovič-Matiašová A., Šuleková M., Beňová E., Ševc J., Váhovská L., Lisnichuk M., Girman V., Zeleňáková A., Hudák A., Zeleňák V.: Sci. Rep. 11, 20191 (2021).
- Almáši M., Zeleňák V., Gyepes R., Zauška L., Bourrelly S.: RSC Adv. 10, 32323 (2020).
- Almáši M., Zeleňák V., Opanasenko M., Čejka J.: Catalysis Lett. 148, 2263 (2018).
- Király N., Capková D., Almáši M., Kazda T., Čech O., Čudek P., Fedorková-Straková A., Lisnichuk M., Meynen V., Zeleňák V.: RSC Adv. 12, 23989 (2022).

## PŘEDNÁŠKY

### EFFECT OF METAL-ORGANIC FRAMEWORKS GRINDING ON PARTICLE SIZE AND TEXTURAL PROPERTIES

MIROSLAV ALMÁŠI<sup>a\*</sup>, TOMÁŠ ZELENKA<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Science, Pavol Jozef Šafárik University, Moyzesova 11, SK-040 01 Košice, Slovak Republic, <sup>b</sup> Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Ostrava, 30. Dubna 22, CZ-702 00 Ostrava, Czech Republic  
miroslav.almasi@upjs.sk

Metal-organic frameworks (MOFs) belong to the class of microporous coordination polymers consisting of metal ions and organic linkers with a large surface area and pore volume, thanks to which they find diverse applications, for example in gas adsorption and separation, catalysis, drug delivery, or as heavy metal adsorbents<sup>1</sup>. Currently, efforts are being made to prepare composite materials containing, in addition to MOFs, another meso/macroporous component such as porous oxides (silica, titania, zirconia) or hierarchically porous carbons, to prepare materials with advanced and unique properties<sup>2</sup>. Therefore, it is necessary to synthesise MOF materials with small grain sizes, which can be achieved, for example, by mechanochemical grinding and incorporating them into the larger pores of the mentioned meso/macro materials.

Our work intended to prepare two MOF materials, HKUST-1 and MOF-76, whose common feature is the same organic component, benzene-1,3,5-tricarboxylic acid (H<sub>3</sub>BTC), but they differ in the central atom, Cu(II) for HKUST-1 and Gd(III) for MOF-76. The different central atoms and connectivity of the BTC linker caused the different framework shapes and the porosity of materials (e.g.  $S_{BET}$  (HKUST-1) = 1500 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>,  $S_{BET}$  (MOF-76) = 700 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>). The compounds can be prepared in the form of cubic (HKUST-1) and needle-like (MOF-76) crystals. The as-synthesized materials were subsequently ground under different conditions (rpm, time, number and type of balls) in planetary mills. Particle size measurements by DLS and XPCS showed a decrease in particle size from microns to nano, but PXRD showed that the compounds' frameworks were destroyed under long-time milling conditions. The textural properties of the original/ milled materials were studied by nitrogen adsorption, which demonstrated a reduction in the  $S_{BET}$  of treated materials. Moreover, adsorption measurements of carbon dioxide at 0 °C were also performed. More detailed impact of MOF milling conditions on stability, textural properties and CO<sub>2</sub> storage capacity will be presented in more detail at the conference.

This work was supported by APVV project SK-CZ-RD-21-0068, LUASK22049 (INTER-EXCELLENCE II, MŠMT), KEGA 006UPJŠ-4/2021, and project from P. J. Šafárik University no. VVGS-2022-2123.

#### REFERENCES

1. Yusuf V. F., Malek N. I., Kailasa S. K.: ACS Omega 49, 44531 (2022).
2. Peng Y., Xu J., Ma J., Bai Y., Cao S., Zhang S., Pang H.: Adv. Coll. Interface Sci. 307, 102732 (2022).

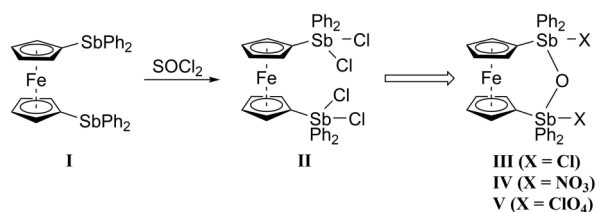
### KOMPLEXY A REAKCIE FEROCÉNOVÉHO DISTIBÍNU

JAKUB ANTALA, JIŘÍ SCHULZ, IVANA CÍSAŘOVÁ, PETR ŠTĚPNIČKA

Katedra anorganické chemie, Přírodovědecká fakulta, Univerzita Karlova, Hlavova 2030/8, 128 40 Praha 2, Česká republika  
stepnic@natur.cuni.cz

Zatiaľ čo boli popísané mnohé ferocénové zlúčeniny s fosforovými donorovými skupinami, chémia ferocénových ligandov obsahujúcich ťažšie prvky skupiny 15 ostáva takmer nepreskúmaná. Tento príspevok sa zameriava na donorové vlastnosti a reaktivitu antimónového analógu ikonického a široko študovaného ligandu 1,1'-bis(difenylfosfín)ferocénu (dppf). Látka 1,1'-bis(difenylstibín)ferocén (**I**) bola pripravená metaláciou 1,1'-dibrómferocénu *n*-butyllítom a následnou reakciou s (difenyl)chlórstibínom.<sup>1</sup> Schopnosť látky **I** vystupovať ako ligand bola skúmaná pomocou reakcií s rôznymi prekurzormi prechodných kovov (Ru(II), Rh(III), Pd(II), Pt(II), Au(I)), ku ktorým sa **I** viaže v chelátovom alebo mostíkovom móde. Rozdielna reaktivita látky **I** dáva vzniknúť látkam, ktoré nemajú dppf profajšok. Reakciou **I** s tionylchloridom vzniká stiborán fc(SbPh<sub>2</sub>Cl)<sub>2</sub> (**II**, fc = ferocén-1,1'-diy), ktorý môže byť podrobený hydrolyze alebo abstrakcii chloridu pomocou AgX (X = NO<sub>3</sub>, ClO<sub>4</sub>) v prítomnosti stopového množstva vody za vzniku Sb–O–Sb mostíkových ferocénofánov fc(SbPh<sub>2</sub>X)<sub>2</sub>O (X = Cl (**III**), NO<sub>3</sub> (**IV**), ClO<sub>4</sub> (**V**)). Oxidáciou **I** pomocou tetrafluoroboritanu nitrozónia vznikol neočakávaný produkt Ph<sub>2</sub>SbfcSbPh<sub>2</sub>F<sub>2</sub>. Oxidácia **I** chloristanom strieborným nespôsobila vznik ferocénia. Namiesto toho boli v závislosti na látkovom pomere AgClO<sub>4</sub> a ligandu pripravené dva strieborné komplexy. Vyššia afinita antimónu k tvrdším donorovým atómom bola demonštrovaná reakciou **II** s fluoridom draselným za vzniku fc(SbPh<sub>2</sub>F<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. Pripravené látky boli charakterizované pomocou štandardných techník a rentgenoštruktúrnou analýzou, ak to bolo možné. Všeobecne je antimón považovaný za „slabo koordinujúci ťažký fosfor“, ale náš výskum ukázal, že to nie je úplne pravda.

Táto práca vznikla za podpory grantu GAČR 21-02316S.



#### LITERATÚRA

1. Schulz J., Antala J., Císařová I., Štěpnička P.: Dalton Trans. 52, 1198 (2023).

## DIIMINOIZOINDOLY AKO VARIABILNÉ PROTOLIGANDY PRE KOORDINAČNÚ A ORGANOKOVOVÚ CHÉMIU

STANISLAVA ČIEFOVÁ, PETR ŠVEC, ALEŠ RŮŽICKA

Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická, Katedra obecné a anorganické chemie, Studentská 95 Pardubice 532 10, Česká republika  
stanislava.ciefova@student.upce.cz

Deriváty izoindolu možno nájsť v mnohých rezistentných pigmentoch<sup>1</sup>, liečivách, ale aj v prírode ako súčasť alkaloidov<sup>2</sup>. V rámci nášho výskumu bol študovaný potenciál týchto zlúčenín taktiež v oblasti koordinačnej a organokovovej chémie.

Pripravené boli protoligandy na báze substituovaných diiminoizoindolov s vysokou variabilitou substituentov a rozmanitými vlastnosťami. Zaujímavú reaktivitu vykazovali diiminoizoindoly substituované acylhalogenidmi. Tieto protoligandy v svojej štruktúre obsahujú karbonylovú skupinu, ktorá im umožňuje vytvárať šesťčlenné metalocykly. Pripravené boli mononukleárne (1,4) i dinukleárne komplexy (2), u ktorých je možné, v niektorých prípadoch, pozorovať výnimočné metalofilné interakcie.

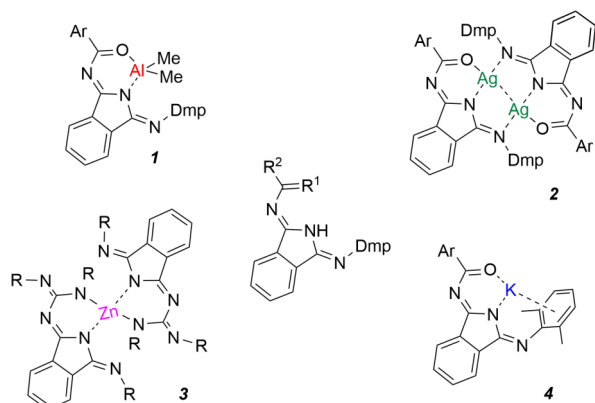


Schéma 1. Vybrané štruktúry pripravených komplexov

Podobné metalocykly boli pripravené aj v prípade diiminoizoindolov substituovaných guanidínovou jednotkou. V ich štruktúre sa však na koordinácii kovu podieľa guanidínový dusík (3).

Navzdory tomu, že diiminoizoindoly sú rozšírené najmä, v iných oblastiach chémie, táto práca poukazuje na fakt, že môžu ponúknuť široké spektrum väzobných možností a stať sa zaujímavými protoligandmi v koordinačnej a organokovovej chémii.

Táto práca vznikla za podpory grantu GA ČR 21-02964S.

### LITERATURA

- Herbst W., Hunger K., Wilker G.: *Industrial Organic Pigments*, 3. vyd., str. 400. Wiley, Weinheim 2004.
- Speck K., Magauer T.: *The Chemistry of Isoindole Natural Products*. Beilstein J. Org. Chem. 9, 2048 (2013).

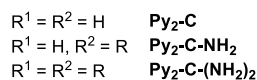
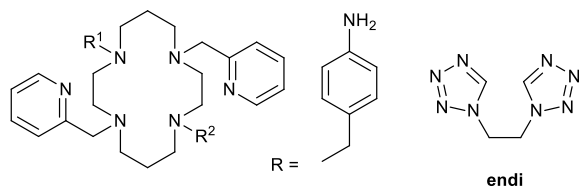
## MULTIFUNKČNÍ MOLEKULOVÉ MAGNETICKÉ MATERIÁLY

BOHUSLAV DRAHOŠ\*

Katedra anorganické chemie, Přírodovědecká fakulta, Univerzita Palackého v Olomouci, 17. listopadu 12, 771 46, Olomouc, Česká republika  
bohoslav.drahos@upol.cz

Multifunkční molekulové magnetické materiály představují zajímavou obast výzkumu, ve které dochází ke kombinaci více magnetických vlastností, jejichž nositelé jsou samotné molekuly, kdy se především jedná o molekuly koordinačních sloučenin<sup>1</sup>.

V tomto případě se snažíme připravit takový multifunkční magnetický materiál, který by v sobě kombinoval tzv. křížení spinových stavů (z angl. spin crossover = SCO) s tzv. jednomolekulovým magnetismem (s angl. single-molecule magnetism = SMM). V rámci tohoto výzkumu tak byly zkoumány oktaedrické Fe(II) komplexy s makrocyklickými ligandy typu **Py<sub>2</sub>-C** (Obr. 1) odvozenými od cyklu (1,4,8,11-tetraazacyclotetradekan), u kterých byl v minulosti pozorován SCO. Tohoto spojení s SMM mělo být dosaženo buď zavedením vhodné koordinující se funkční skupiny (*p*-aminobenzyl)<sup>2,3</sup>, která by umožňovala po její jednoduché modifikaci koordinaci dalšího kovu (typicky lanthanoidu), anebo kokrytalizací izostrukturálních komplexů Fe(II) a Co(II) s ligandem **Py<sub>2</sub>-C**<sup>4</sup>. Druhý postup se ukázal jako úspěšnější, a proto byl následně zkoumán i směsný systém Fe(II) a Co(II) komplexů s tetrazolovým ligandem **endi** (Obr. 1) vytvářející koordinační 1D polymer. Výsledky jednotlivých postupů, jejich úspěšnost a detaily jejich provedení budou blíže představeny v příspěvku.



Obr. 1. Strukturální vzorce studovaných ligandů

Tato práce vznikla za institucionální podpory Katedry anorganické chemie PřF Univerzity Palackého v Olomouci.

### LITERATURA

- Sieklucka B., Pinkowicz D.: *Molecular Magnetic Materials: Concepts and Applications*, Wiley-VCH, New York 2017.
- Drahoš B., Císařová I., Laguta O., Santana V. T., Neugebauer P., Herchel R.: *Dalton Trans.* 49, 4425 (2020).
- Drahoš B., Antal P., Šalitraš I., Herchel R.: *Metals* 10, 366 (2020).
- Drahoš B., Šalitraš I., Císařová I., Herchel R.: *Dalton Trans.* 50, 11147 (2021).

## MECHANISMUS VZNIKU KOMPLEXŮ Ln(III) S LIGANDEM 18-py<sub>2</sub>N<sub>4</sub>Ac<sub>4</sub>: IMPLIKACE PRO JEJICH POUŽITÍ V NUKLEÁRNÍ MEDICÍNĚ

JAN FALTEJSEK<sup>a\*</sup>, PETER URBANOVSKÝ<sup>a</sup>,  
VOJTĚCH KUBÍČEK<sup>a</sup>, PŘEMYSL LUBAL<sup>b</sup>, PETR  
HERMANN<sup>a</sup>

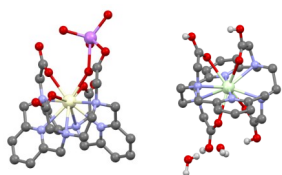
<sup>a</sup> Katedra anorganické chemie, Přírodovědecká fakulta,  
Univerzita Karlova, Hlavova 2030, Praha, 128 43

<sup>b</sup> Ústav chemie, Přírodovědecká fakulta, Masarykova  
Univerzita, Kamenice 735/5, Brno, 625 00, Česká republika  
faltejsej@natur.cuni.cz

Polyazamakrocyclické ligandy se v radiomedicíně používají již dlouho a jejich komplexy jsou studovány jako možná diagnostická/terapeutická činidla. Kromě jiných parametrů je důležité urychlit vzniku těchto komplexů, jelikož  $t_{1/2}$  rozpadu většiny kovových radionuklidů jsou krátké. Protože makrocyclické ligandy obvykle komplexují pomalu, je běžné zahřívání soli kovového radionuklidu s velkým nadbytkem ligandu. Zahřívání na vysokou teplotu ale není kompatibilní s citlivými biologicky aktivními substráty pro cílenou radionuklidovou terapii či zobrazování pomocí PET/SPECT.

Tato práce se zabývá formační kinetikou a mechanismem vzniku komplexů Ln(III) s makrocyclickým 18-py<sub>2</sub>N<sub>4</sub>Ac<sub>4</sub>, který obsahuje dva pyridinové kruhy a čtyři aminové skupiny s pendantními acetáty. Dříve se ligand značil H<sub>4</sub>pyta a jeho studie jsou překvapivě poměrně omezené<sup>1,2</sup>.

Komplexy Ln(III)-H<sub>4</sub>pyta jsou dekakoordinované a velmi termodynamicky stabilní (tj. vhodné pro radiofarmacii). Je ale nutné prozkoumat i jejich kinetické vlastnosti. Ukázalo se, že průběh komplexace je (oproti zlatému standartu H<sub>4</sub>dota)<sup>3</sup> komplikovanější. Kombinace dat z formačních kinetik, UV-Vis spekter, NMR studií a struktur v pevném stavu ukázala, že komplexace probíhá přes dva dobře rozlišitelné děje. Nejdříve kvantitativně vzniká kinetický izomer **I**, který se pomalu přeměňuje na konečný termodynamický izomer **II**. Oba děje bylo možné kvantitativně popsat. Rychlost těchto dějů závisí jak na pH roztoku (pro druhý krok je optimální pH 3,5–5), tak na teplotě. Celková komplexace je pouze mírně pomalejší než pro komplexy Ln(III)-H<sub>4</sub>dota.



Obr. 1. Struktury intermediátu (izomer **I**, vpravo) a konečného komplexu (izomer **II**, vlevo) v pevné fázi

### LITERATURA

- Miao L., Bell D., Rothremel G. L., Bryant H. *et al.*: *Supramol Chem.* 6, 365 (1996).
- Valencia L., Martinez J., Macías A., Bastida R. *et al.*: *Inorg. Chem.* 41, 5300 (2002).
- Tóth É., Brücher E., Lázár I., Tóth I.: *Inorg. Chem.* 33, 4070 (1994).

## PŘÍPRAVA BISKARBENOVÝCH ZLATNÝCH KOMPLEXŮ S FERROCENOVÝMI SUBSTITUENTY

MICHAL FRANČ, IVANA CÍSAŘOVÁ, PETR  
STĚPNIČKA

Faculty of Science, Charles University, Department of  
Inorganic Chemistry, Hlavova 2030/8, 128 43, Praha 2,  
Czech Republic  
stepnic@natur.cuni.cz

Koordinací aktivované izokyanidy vzbudily pozornost poté, co bylo zjištěno, že z nich lze snadno připravit karbenové komplexy adičními reakcemi protických nukleofilů<sup>1</sup>. Karbeny se v posledních letech těší velkému zájmu jako nová třída ligandů pro přechodné kovy a katalýzu. Jejich předností je schopnost stabilizovat katalyticky aktivní centra a urychlit tím katalytické procesy<sup>2</sup>. Tato práce představuje přípravu biskarbenových zlatných komplexů s ferrocenovými substituenty pomocí adičních reakcí aminů<sup>3</sup>. Východní látkou byl bis(izokyanoferrocenového)zlatného komplex, který byl reakcí aminů na protické karbeny Fischerova typu. Všechny nově připravené sloučeniny (schéma 1) byly charakterizovány pomocí NMR (až na nerozpustnou látku **V**) IR spektroskopie, elementární analýzy, MS a jejich struktura v pevném stavu byla určena pomocí rentgenové difrakční analýzy.

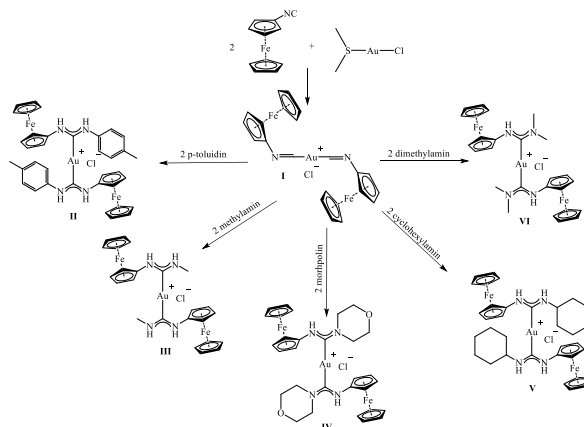


Schéma 1. Nově připravené komplexy

Tato práce vznikla za podpory UNCE/SCI/014.

### LITERATURA

- Michelin R. A., Pombeiro A. J. L., Guedes da Silva M., Fátima C.: *Coord. Chem. Rev.* 218, 75 (2001).
- Hahn F. E., Jahnke M. C.: *Angew. Chem. Int. Ed.* 47, 3122 (2008).
- Wanick S. D., Förster C., Heinze K.: *Eur. J. Inorg. Chem.* 2022 (2021).

## BIOLOGICKÁ AKTIVITA KOMPLEXOV ZIRKÓNIA S DERIVÁTI MI 8-HYDROXYCHINOLÍNU TYPU SHIFFOVÝCH BÁZ

MICHAELA HARMOŠOVÁ<sup>a</sup>, MARTIN KELLO<sup>b</sup>,  
MÁRIA VILKOVÁ<sup>a</sup>, ERIKA SAMOLOVÁ<sup>c</sup>, IVAN  
POTOČNÁK<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Ústav chemických vied, Univerzita Pavla Jozefa Šafárika v Košiciach, Moyzesova 11, 041 54 Košice, Slovenská republika, <sup>b</sup> Ústav farmakológie, Univerzita Pavla Jozefa Šafárika v Košiciach, Trieda SNP 1, 040 11 Košice, Slovenská republika, <sup>c</sup> Fyzikálny ústav AV ČR, Na Slovance 2, 182 21 Praha, Česká republika  
michaela.krescankova@student.upjs.sk

Viacrokovou organickou syntézou bola pripravená Schiffova báza 2-[(2-hydroxyfenyl)imino]metyl} chinolín-8-ol (HLH) a jej 5,7-dibróm- (HBrLH) a 5,7-dijód-deriváty (HILH) (Schéma 1), ktoré sa použili na syntézu komplexov [Zr(L)<sub>2</sub>·2DMF (**1**), [Zr(BrL)<sub>2</sub>·DMF (**2**) a [Zr(IL)<sub>2</sub>·2DMF (**3**). Pripravené produkty boli charakterizované elementárnou analýzou, IČ a NMR spektroskopiou, pomocou ktorej bola sledovaná aj stabilita pripravených látok v DMSO, a v prípade HBrLH, HILH a **3** aj monokryštálovou RTG štruktúrnou analýzou.

V komplexe **3** sa na centrálny atóm zirkónia(IV) chelátovo tetradentátne viažu dva ligandy IL cez dva atómy kyslíka a dva atómy dusíka. Mimo koordinačnej sféry sú prítomné molekuly DMF. V komplexoch **1** a **2** predpokladáme analogickú štruktúru.

Kvôli zlej rozpustnosti bola študovaná *in vitro* cytostatická aktivita len komplexu **2** a jeho ligandu HBrLH voči 8 rakovinovým bunkovým líniam rôzneho pôvodu (krčok maternice, hrubé črevo, pankreas, koža, prsník, pľúca, pečeň a krv) a ich selektivita bola študovaná voči zdravej bunkovej línii BJ-5ta (ľudske dermálne fibroblasty). HBrLH je porovnateľne aktívny s referenčným liečivom, cisplatinou, avšak komplex **2** vykazoval nižšiu biologickú aktivitu. Selektivita **2** ani HBrLH nebola pozorovaná.

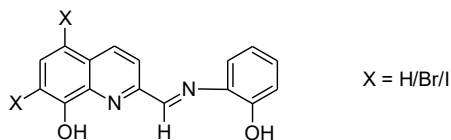


Schéma 1. Štruktúrny vzorec ligandov HLH, HBrLH a HILH

Tato práca vznikla za podpory grantov VEGA 1/0126/23, VVGS-PF2022-2134 a VVGS-2022-2182.

## AKTIVACE MALÝCH MOLEKUL INZERCÍ DO VAZBY Ti-C

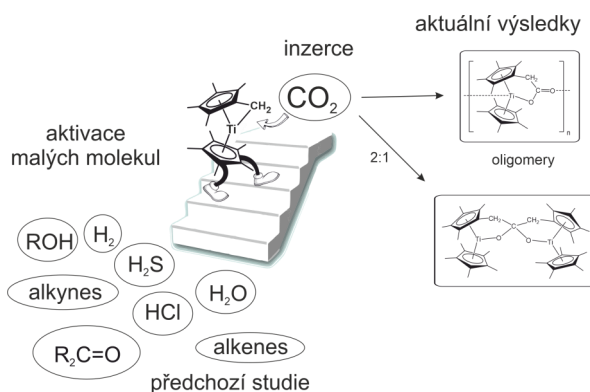
MICHAL HORÁČEK, KAREL MACH, JIŘÍ PINKAS

Ústav fyzikální chemie J. Heyrovského AV ČR, v. v. i.,  
Dolejškova 2155/3, 18223, Praha 8, Česká republika  
michal.horacek@jh-inst.cas.cz

Intramolekulární aktivace ligandů v komplexech raně přechodných kovů, téma základního výzkumu organokovových a koordinačních sloučenin, které souvisí s aplikovaným výzkumem katalyzátorů pro reakce tvořící vazbu C–C.

V dřívějších pracích jsme prokázali použití titanocen-hydridového komplexu pro katalytickou hydrogenaci alkynů a dienů vedoucí k příslušným olefinům a nasyceným uhlovodíkům při nízkém tlaku vodíku a laboratorní teplotě<sup>1</sup>. Byla studována příprava nových sloučenin titanu za využití termických a fotolytických aktivací vytěsněním etylénu alkynů<sup>2</sup>.

Tento příspěvek si klade za cíl ukázat, že titanocenové sloučeniny s aktivovanou methylenovou vazbou jsou cennými činidly pro syntézu nejrůznějších derivátů titanocenu. Využívá se při tom náchylnosti intramolekulární vazby Ti–C k inserčním reakcím s vícenásobnými nebo polárními σ-vazbami.



Aktuální výsledky popisují schopnost nízkovaleนต์ní sloučenin titanu aktivovat CO<sub>2</sub> za současného zabudování této molekuly do své struktury<sup>3</sup>. Motivace pro tuto studii pochází ze schopnosti titanových sloučenin obsahujících poutanou methylenovou vazbu vkládat do této vazby Ti–C ketony. Inzerce molekuly oxidu uhličitého tak otevírá cestu k vysoce stabilním titanocenovým sloučeninám obsahujícím navázanou C=O skupinu schopných další derivatizace.

### LITERATURA

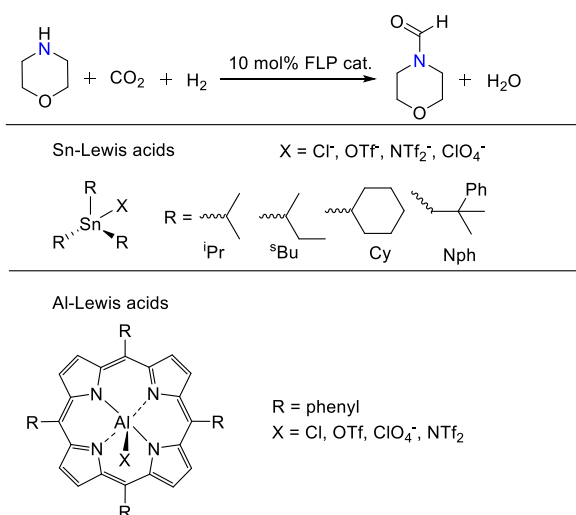
1. Pinkas J., Kubista J., Gyepes R., Mach K., Horacek M.: European Journal of Inorganic Chemistry 2020 (1), 128 (2020).
2. Pinkas J., Gyepes R., Cisarova I., Kubista J., Horacek M., Zilkova N., Mach K.: Dalton Transactions 47 (27), 8921 (2018).
3. Pinkas J., Gyepes R., Polasek M., Mach K., Horacek M.: Dalton Transactions 51 (26), 10198 (2022).

## FRUSTRATED LEWIS PAIRS CATALYSE N-FORMYLATION OF AMINES WITH CO<sub>2</sub> AND H<sub>2</sub>

**MARTIN HULLA\***, ALEXANDROS PAPARAKIS,  
NITIN KUMAR

Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Science,  
Charles University, Albertov 6, 128 43 Prague 2, Czech  
Republic  
martinhulla@natur.cuni.cz

Frustrated Lewis pairs (FLPs) are a rapidly expanding group of hydrogenation catalysts based on sterically hindered Lewis acids (LAs) and Bases<sup>1</sup>. The most common LAs are electron deficient boranes with perfluoroaryl substituents but these typically suffer from low thermal and hydrolytic stability. Herein, we present more robust LAs based on tin and aluminium that form FLPs together with 2,4,6-collidine and allow catalytic hydrogenation of CO<sub>2</sub> with H<sub>2</sub>. In the presence of secondary amines these reactions yield formamides with simultaneous elimination of water.



Mechanistic investigations showed that the reactions proceed by reduction of CO<sub>2</sub> to 'free' formate, which subsequently reacts with the amine to yield formamide. Moreover, CO<sub>2</sub> reduction is so fast that N-formylation of amines can be achieved in the presence of alkenes, ketones, esters and carboxylic acids without their concomitant reduction<sup>2</sup>.

This work was supported by Czech Science foundation project 21-27431M (MH).

## REFERENCES

- Stephan D. W.: *J. Am. Chem. Soc.* 137, 10018 (2015).
- Paparakis A., Turnell-Ritson R. C., Sapsford J. S., Ashley A. E., Hulla M.: *Catal. Sci. Technol.* 13, 637 (2023).

## SYNTEZA NESYMETRICKY SUBSTITUOVANÝCH DERIVÁTOV CYKLÁMU

**MICHAL CHRAPPA**, PETR HERMANN

Karlova univerzita, Přírodovědecká fakulta, Katedra  
anorganické chemie, Hlavova 2030, Praha 2, 128 00, Česká  
republika  
chrappam@natur.cuni.cz

Koordinačné zlúčeniny medi sú zaujímavé pre svoje potenciálne využitie v rádiomedicíne pri zobrazovaní pomocou metódy PET aj rádioterapii. Toxicita samotného rádioizotopu kovu vyžaduje, aby bol do tela aplikovaný vo forme komplexu s vhodným ligandom. Pre koordináciu meďnatého iónu sú vhodné rôzne polyazamacrocykly, medzi nimi hlavne deriváty cyklámu (1,4,8,11-tetraaza-tetracyklohexánu)<sup>1</sup>.

Potenciálne radiofarmaká sa musia vyznačovať termodynamickou stabilitou, k čomu prispieva makrocyclický efekt ligandu, a kinetickou inertnosťou, aby v organizme nedochádzalo k vyvážovaniu iónu kovu. Tieto vlastnosti môžu byť vylepšované zavádzaním vhodných koordinujúcich pendantných ramien na cyklámový skelet.

Viacere výhody majú pendantné ramená na báze kyselín fosforu. V predchádzajúcom štúdiu bolo ukázané, že fosfonátové aj bis-(fosfinátové) ramená rôznymi spôsobmi zvyšujú rýchlosť komplexácie na derivát makrocyclu pri zachovaní kinetickej inertnosti, čo umožňuje lepšie využiť potenciál aktivity koordinovaného iónu rádioikovu<sup>2</sup>.

Naším zámerom bolo pripraviť jeden z prvých nesymetricky substituovaných derivátov cyklámu, ktorý by spájal výhody fosfonátového a bis-(fosfinátového) pendantného ramena (Schéma 1). Aby bolo možné látku syntetizovať bolo nutné vychádzať z novopripraveného ortogonálne chráneného makrocyclu, využitá bola kombinácia skupiny Boc a benzylovej chrániacej skupiny (Schéma 1).

Obe pendantné ramená sú na makrocyclus zavedené reakciou Mannichovho typu. Bis-(fosfinátové) rameno musí byť modifikované hydroxymetyláciou, aby bolo možné odstrániť benzylové skupiny v poslednom kroku reakčnej schémy. V súčasnosti prebiehajú merania koordinačných vlastností pripraveného ligandu.

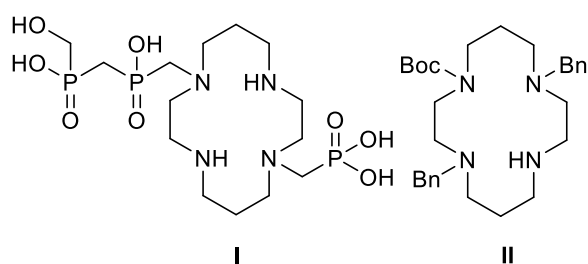


Schéma 1. Nové pripravené zlúčeniny

## LITERATÚRA

- Wadas T. J., Wong E. H., Weisman G. R., Anderson C. J.: *Chem. Rev.* 2858, 110 (2010).
- David T., Kubiček V., Gutten O., Lubal P., Kotek J., Pietzsch H.-J., Rulíšek L., Hermann P.: *Inorg. Chem.* 54, 11751 (2015).



## A UNIFIED SYNTHETIC APPROACH TO POROUS HYBRID SINGLE-SITE METALLOSILICATES

MARTIN KEJIK<sup>a</sup>, ZDENEK MORAVEC<sup>a</sup>, LUCIE SIMONIKOVA<sup>a</sup>, ALES STYSKALIK<sup>a</sup>, CRAIG BARNES<sup>b</sup>, JIRI PINKAS<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Department of Chemistry, Faculty of Science, Masaryk University, Kotlarska 2, CZ-61137 Brno, Czech Republic,

<sup>b</sup> University of Tennessee, Department of Chemistry, Knoxville, TN 37996-1600, USA  
jpinkas@chemi.muni.cz

A low-temperature non-hydrolytic sol-gel strategy to produce uniformly dispersed metallosilicate sites in highly porous hybrid silicate matrices is reported. The materials can be used either directly as catalysts or as well-defined model systems in the research and development of heterogeneous catalysis. In the procedure, the readily available<sup>1,2</sup> spherosilicate molecular building block (Me<sub>3</sub>Sn)<sub>8</sub>Si<sub>8</sub>O<sub>20</sub> is cross-linked in two steps by irreversible condensation reactions with high-valence d- and p-block chlorides and alkylmetals in toluene or THF. The corresponding SnMe<sub>3</sub>X (X = Cl, Me, Et) species are liberated as byproducts and statistically connected rigid amorphous micro- to mesoporous networks are formed. Initially, a limited amount of the metal site precursor (e.g., pyridine–AlX<sub>3</sub>,<sup>3</sup> Et<sub>3</sub>N–AlMe<sub>3</sub>, [Me<sub>4</sub>N][AlCl<sub>4</sub>],<sup>3</sup> ZnEt<sub>2</sub>, SbCl<sub>3</sub>, Ph<sub>3</sub>SbCl<sub>2</sub>, PCl<sub>3</sub>, TiCl<sub>4</sub>,<sup>2</sup> VOCl<sub>3</sub>,<sup>1,4</sup>) is introduced to an excess of the building block to achieve full condensation. Minimum site separation of ≈1 nm is forced by the bulky building block leading to a high degree of spatial uniformity (observed by STEM-EDS) as well as sharp spectroscopic signatures (observed by <sup>31</sup>P MAS and <sup>27</sup>Al TQ/MAS NMR techniques). In the second step, a limited amount of a ditopic hybrid linker is added to produce extensively cross-linked gels while maximizing the probability of full condensation. The byproducts of the condensation reactions are inert, volatile, and they do not interfere with the subsequent steps. This way, a variety of organic ligands and sensitive moieties (pyridine–Al(OSi≡)<sub>3</sub>, Sb(OSi≡)<sub>3</sub>, Ph<sub>3</sub>Sb(OSi≡)<sub>2</sub>) could be incorporated. The limits of the system and the interplay of parameters, such as site loading, linker flexibility, stoichiometry, and solvent effects, were explored and correlated with structure, condensation, and porosity.

The financial support by GACR Junior 20-03636Y and the CIISB research infrastructure project LM2018127 funded by MEYS CR is gratefully acknowledged.

### REFERENCES

1. Ghosh N. N., Clark J. C., Eldridge G. T., Barnes C. E.: Chem. Commun. 2004, 856 (2004).
2. Clark J. C., Barnes C. E.: Chem. Mater. 19, 3212 (2007).
3. Styskalik A., Abbott J. G., Orick M. C., Debecker D. P., Barnes C. E.: Catalysis Today 334, 131 (2019).
4. Lee M.-Y., Jiao J., Mayes R., Hagaman E., Barnes C. E.: Catalysis Today 160, 153 (2011).

## ANTIPROLIFERATÍVNE MEĎNATÉ KOMPLEXY SO 7-BRÓM-8-HYDROXYCHINOLÍNOM A JEHO DERIVÁTMI

MARTINA KEPEŇOVÁ<sup>a</sup>, MARTIN KELLO<sup>b</sup>, ERIKA SAMOĽOVÁ<sup>c</sup>, MIROSLAVA LITECKÁ<sup>d</sup>, MÁRIA VILKOVÁ<sup>a</sup>, IVAN POTOČNÁK<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Ústav chemických vied, Univerzita Pavla Jozefa Šafárika v Košiciach, Moyzesova 11, 041 54 Košice, Slovenská republika, <sup>b</sup> Ústav farmakológie, Univerzita Pavla Jozefa Šafárika v Košiciach, Trieda SNP 1, 040 11 Košice, Slovenská republika, <sup>c</sup> Fyzikálny ústav AV ČR, Na Slovance 2, 182 21 Praha, Česká republika, <sup>d</sup> Centrum inštrumentálnych techník, Ústav anorganickej chémie AV ČR, Husinec-Řež 1001, 250 68 Řež, Česká republika  
martina.kepenova@student.upjs.sk

Deriváty 8-hydroxychinolínu so svojimi výraznými biologickými účinkami ponúkajú široké spektrum využitia vo farmaceutickom priemysle<sup>1</sup>. Študovaných bolo mnoho derivátov, u ktorých koordináciu na centrálné atómy kovov, došlo k výraznému zvýšeniu biologickej aktivity<sup>2</sup>.

Trojica syntetizovaných derivátov 7-bróm-8-hydroxychinolínu (H7-BrQ): 5-chlór-7-bróm-8-hydroxychinolín (HClBrQ), 5-jód-7-bróm-8-hydroxychinolín (HIBrQ) a 5-nitro-7-bróm-8-hydroxychinolín (HNBrQ) sa použila na prípravu nových meďnatých komplexov zloženia [Cu(7-BrQ)<sub>2</sub>] (**1**), [Cu(ClBrQ)<sub>2</sub>] (**2**), [Cu(IBrQ)<sub>2</sub>] (**3**) a [Cu(NBrQ)<sub>2</sub>](DMF)<sub>2</sub>] (**4**). Tieto boli charakterizované infračervenou spektroskopiou a elementárnou analýzou a pre komplexy **1**, **2** a **3**, a ligandy HClBrQ a HIBrQ bola vyriešená kryštálová štruktúra. Stabilita študovaných komplexov v roztoku DMSO a DMSO:H<sub>2</sub>O (1:1) bola overená UV-Vis spektroskopiou porovnaním so spektrami tuhých látok meraných tzv. nujolovou technikou.

Antiproliferatívna aktivita pripravených komplexov a im prislúchajúcich ligandov bola študovaná na 7 líniah rakovinových buniek, doplnená o štúdium selektivity, študovanej na jednej línii zdravých buniek (Cos-7). Najvýraznejšia aktivita bola zistená pre komplex **4** (IC<sub>50</sub> = 5,4–7,7 μM), ktorý vykazoval aj výraznú mieru selektivity.

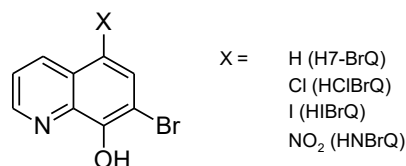


Schéma 1. Štruktúrny vzorec použitých ligandov

Táto práca vznikla za podpory grantov VEGA 1/0126/23, VVGS-PF2022-2134 a VVGS-2022-2182.

### LITERATÚRA

1. Song Y., Xu H., Chen W., Zhan P., Liu X: Med. Chem. Com. 6, 61 (2015).
2. Zhou X.: J. Inorg. Biochem. 238, 112051 (2023).

## OBJEMNÉ TETRA/PENTATOPICKÉ LIGANDY V PÓROVITÝCH KOORDINAČNÝCH POLYMÉROCH

**NIKOLAS KIRÁLY, MIROSLAV ALMÁŠI, VLADIMÍR ZELENÁK**

*Katedra anorganickej chémie, Ústav chemických vied, Prírodovedecká fakulta UPJS, Moyzesová 11, 041 54 Košice, Slovenská republika  
nikolas.kiraly@student.upjs.sk*

Prezentovaná práca sa venuje pórovitým koordinačným polymérom známym ako metalo-organické siete (MOF). Tieto zlúčeniny v sebe spájajú anorganickú a organickú chémiu, pričom zabudovaním porfyrínov a ich derivátov do štruktúry MOF vzniká nová podtrieda tejto chémie a to tzv. metalo-porfyrínátové siete (MPF). Zlúčeniny typu MOF/MPF nachádzajú svoje uplatnenie v širokom spektre aplikácií od uskladňovania a separácie plynov, heterogénnej katalýzy, v biomedicínskych aplikáciách až po energetické aplikácie v Li-S batériách<sup>1</sup>. Experimentálna časť práce je rozdelená do dvoch podkapitol a tými sú chémiia zlúčenín typu MPF a typu MOF. V prvej časti boli zosyntetizované štyri nové metalo-porfyrínátové siete a jedna zlúčenina typu MPF modifikovaná post-syntetickými metódami s cieľom zlepšiť jej vlastnosti. V podkategórii MOF bola zosyntetizovaná nová organická kyselina H<sub>4</sub>MTA, ktorá bola plne charakterizovaná a využitá ako stavebná jednotka zlúčenín typu MOF. Celkovo bolo zosyntetizovaných osem nových zlúčenín a jedna zlúčenina úspešne post-synteticky modifikovaná dvomi iónmi kovov. U šiestich zlúčenín, ktoré boli získané v kryštalickom stave, bola riešená ich kryštalová štruktúra. Všetky zlúčeniny boli charakterizované celým spektrom fyzikálno-chemických metód. Z výsledkov infračervenej spektroskopie sme dokázali prítomnosť organických častí a molekúl rozpúšťadiel v dutinách pripravených látok. Výsledky „*in-situ*“ DRIFT spektier s ohrevom v kombinácii s termickou analýzou boli využité pre určenie podmienok aktivácie koordinačných polymérov. U vybraných zlúčenín bola študovaná vysoko-energetická prášková RTG difrakcia (HE-PXRD). Sorpčné vlastnosti boli študované pomocou adsorpcie/desorpcie adsorbátov ako didusík, argón, oxid uhličitý, divodík a metán. U všetkých zlúčenín boli charakterizované textúrne vlastnosti ako veľkosť špecifického povrchu a objem pórov. Vybrané zlúčeniny našli uplatnenie v rôznych sférach aplikácií od nízko/vysokotlakej adsorpcie plynov, adsorpcie divodíka alebo v energetických aplikáciách ako aditíva do Li-S batérií a v neposlednom rade aj v biomedicínskych aplikáciách ako katalyzátor vývoja singletového kyslíka.

*Predkladaná práca vznikla s podporou grantov: VEGA 1/0865/21, APVV VBLT (SK-CZ-RD-21-0068), VVGS-2023-2538 a špičkový výskumný tím MŠVVAŠ SR – TRIANGEL.*

### LITERATÚRA

1. Zhou H.-C., Kitagawa S.: *Chemical Society Reviews* 43 (16), 5415 (2014).

## BIS(BENZIMIDAZOLOVÉ) KOMPLEXY, SYNTÉZA A JEJICH VLASTNOSTI

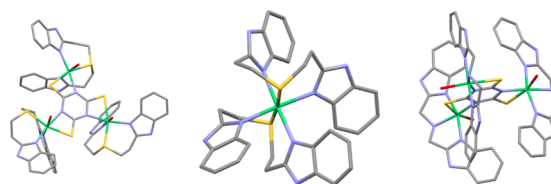
**ZDENĚK ŠINDELÁŘ, PAVEL KOPEL**

*Katedra anorganické chemie, Přírodovědecká fakulta, Univerzita Palackého, 17. listopadu 12, 779 00 Olomouc, Česká republika  
pavel.kopel@upol.cz*

Benzimidazol je bicyklická molekula složená z benzenového a imidazolového kruhu. Tato sloučenina je izostrukturální s přirozeně se vyskytujícími nukleotidy. Jeho podobnost s přírodními molekulami vedla k přípravě derivátů, které lze využít v medicíně. Velmi široké spektrum biologických aktivit, zahrnuje antimikrobiální, antitumorovou, antivirovou, antioxidační, protizánětlivou, antidiabetickou, antiparazitní, antihelmintickou, antikoagulační, antialergickou, antiprotozoální, antikonvulzivní, protinádorovou a cytotoxickou aktivitu.

Kromě toho lze benzimidazoly využít jako optické senzory pro biologické zobrazování a ve fotovoltice. Na toto téma existuje nejen mnoho prací, ale také řada přehledů, například o lanthanoidových komplexech<sup>1</sup>, o komplexech přechodných kovů první řady a komplexech přechodných kovů druhé a třetí řady<sup>2,3</sup>.

V naší práci jsme se zaměřili na přípravu bis (benzimidazolů) a jejich komplexů, které vykazují především biologickou aktivitu. Tyto sloučeniny lze využít jako můstky mezi kovovými centry nebo chelatační ligandy s atomy dusíku, kyslíku či síry<sup>4</sup>.



Obr. 1. **Struktury komplexních kationtů nikelnatých s bis(benzimidazoly).** Zleva  $[\text{Ni}_3(\text{tebb})_3(\text{H}_2\text{O})_3(\mu\text{-ttc})]$ ,  $[\text{Ni}(\text{tebb})_2]$  a  $[\text{Ni}_3(\text{abb})_3(\text{H}_2\text{O})_3(\mu\text{-ttc})]$ ; abb = 1-(1H-benzimidazol-2-yl)-N-(1H-benzimidazol-2-ylmethyl)methanamin, ttcH<sub>3</sub> = trithiokyanurová kyselina, tebb = 2-[2-[2-(1H-benzimidazol-2-yl)ethylsulfanyl]ethyl]-1H-benzimidazol.

### LITERATURA

1. Cruz-Navarro A., Hernández-Romero D., Flores-Parra A. et al: *Coord. Chem. Rev.* 427, 213587 (2021).
2. Hernandez-Romero D., Rosete-Luna S., Lopez-Monteon A., et al: *Coord. Chem. Rev.* 439, 213930 (2021).
3. Suarez-Moreno G. V., Hernandez-Romero D., Garcia-Barradas O. et al: *Coord. Chem. Rev.* 472, 214790 (2022).
4. Šindelář Z., Kopel P.: *Inorganics* 11, 113 (2023).

## STUDIUM MAGNETICKÝCH VÝMĚNNÝCH INTERAKCÍ A ANIZOTROPIE U HETEROBIMETALICKÝCH KOMPLEXŮ LANTHANOIDŮ

**KAMIL KOTRLE, IVAN NEMEC, RADOVAN HERCHEL**

*Katedra anorganické chemie, Přírodovědecká fakulta, Univerzita Palackého v Olomouci, 17. listopadu 1192/12, 779 00 Olomouc, Česká republika  
kamil.kotrle@upol.cz*

Komplexy lanthanoidů jsou v současnosti velmi studovanou skupinou látek v oblasti výzkumu molekulového magnetismu. V syntéze jedno-molekulových magnetů, kterým je věnována tato práce, mají velmi důležitou pozici hlavně komplexy těžších lanthanoidů, zejména Dy<sup>III</sup>, Tb<sup>III</sup> a Er<sup>III</sup>.

Tato práce je věnována přípravě série komplexů Cu<sup>II</sup> – Ln<sup>III</sup> (Gd, Tb, Dy) s ligandem typu Schiffovy báze (Schéma 1) s obecným složením [CuLn(L)(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]. Tyto komplexy jsou izostrukturální, obsahují měď s koordinačním číslem 4 a geometrií ve tvaru čtverce, a ionty lanthanoidů s koordinačním číslem 10 a geometrií ve tvaru čtrnáctistěnu (C<sub>2v</sub>). Obecně je u sloučenin tohoto typu trendem, že se v komplexech Cu–Ln vyskytují většinou ferromagnetické výměnné interakce, a že tyto sloučeniny mívají potenciálně zajímavé vlastnosti jako jedno-molekulové magnety<sup>1</sup>.

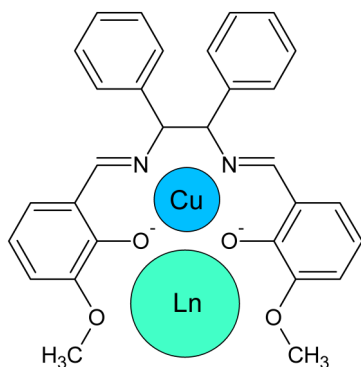


Schéma 1. Schéma struktury ligandu L

Tyto koordinační sloučeniny byly následně studovány pomocí magnetochemických a teoretických metod, s cílem popsat jejich magnetické vlastnosti, zejména parametr  $U_{\text{eff}}$  typický pro jedno-molekulové magnety, a velikost a typ magnetické výměnné interakce pomocí jedné z metod dostupných pro 3d-4f komplexy<sup>2</sup>.

*Tato práce vznikla za podpory grantu IGA\_PrF\_2023\_007.*

### LITERATURA

- Ishida T., Watanabe R., Fujiwara K., Okazawa A., Kojima N., Tanaka G., Yoshii S., Nojiri H.: *Dalt. Trans.* 44, 41 (2012).
- Kotrle K., Nemeč I., Moncol J., Čizmár E., Herchel R.: *Dalt. Trans.* 39, 50 (2021).

## FUNKCIONALIZOVANÉ DEKAVANADIČNANY S BIOLOGICKÝMI ÚČINKAMI

**LUKÁŠ KRIVOSUDSKÝ<sup>a</sup>, JANAKI DEVI SOMASUNDARAM<sup>b</sup>**

*<sup>a</sup> Katedra chemickej teórie liečiv, Farmaceutická fakulta, Univerzita Komenského v Bratislave, Odbojárov 10, 832 32 Bratislava, Slovensko, <sup>b</sup> Katedra anorganickej chémie, Přírodovědecká fakulta, Univerzita Komenského v Bratislave, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava, Slovensko  
lukas.krivosudsky@uniba.sk, somasundaram1@uniba.sk*

Dekavanadičnanový anión,  $\text{H}_x\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{(6-x)-}$ , je hlavnou časticou v roztokoch vanadičnanov pri koncentrácii nad 1 mM a v pH rozsahu 2–6. Tento anión má mnoho biologických účinkov (napr. inhibícia ATPáz, depolarizácia mitochondriálnej membrány, antimikrobiálne a antivirotické účinky), ktoré vyplývajú najmä s jeho schopnosti interagovať s biomakromolekulami. Hoci existujú stovky solí  $\text{H}_x\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{(6-x)-}$ , menej časté sú dekanadátokomplexy a ešte menej sú jasné podmienky ich vzniku. V tomto príspevku sa zaoberáme systematickým štúdiom vzniku a izolácie komplexov  $\text{H}_x\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{(6-x)-}$  za variabilných podmienok, t.j. zmena koncentrácie, ligandov, centrálného atómu. Tieto štúdie priniesli cenné výsledky v oblasti dizajnovania štruktúry dekanadátokomplexov do budúcnosti. Bolo pripravených a charakterizovaných päť nových látok (Somasundaram, J. D. *et al.*, 2023):

(Hnad)<sub>2</sub>{[Co(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>(nad)]<sub>2</sub>[μ-V<sub>10</sub>O<sub>28</sub>]}·6H<sub>2</sub>O **I**, {[Co(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>(izo-nad)]<sub>2</sub>]<sub>3</sub>]<sub>3</sub>V<sub>10</sub>O<sub>28</sub>·4H<sub>2</sub>O **II**, {[Co(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>[Co(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(μ-pza)]<sub>2</sub>}[μ-V<sub>10</sub>O<sub>28</sub>]}·4H<sub>2</sub>O **III**, {[Co(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>(μ-pza)]<sub>3</sub>·V<sub>10</sub>O<sub>28</sub>}·4H<sub>2</sub>O **IV**, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>{[Ni(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>(2-hep)]<sub>2</sub>·V<sub>10</sub>O<sub>28</sub>·2H<sub>2</sub>O **V**, nad = nikotín-amid, izo-nad = izonikotinamid, pza = pyrazinamid, 2-hep = 2-hydroxyetylpyridín.

Látky **I** a **III** sú dekanadátokomplexy, látky **II**, **IV** a **V** sú komplexné soli s V<sub>10</sub>O<sub>28</sub><sup>6-</sup>. <sup>51</sup>V NMR spektroskopia potvrdila, že látky **I** a **III** sú stabilné vo vodných roztokoch. Ani jedna látka nevykazovala preukázateľnú interakciu s modelovými proteínmi taumatín, lyzozým a proteínáza K. V reakcii katalytickej oxidácie vody dosiahla látka **I** až 9-násobnú účinnosť oproti nekoordinovanému  $\text{H}_x\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{(6-x)-}$  produkujúc 143,37 nmol O<sub>2</sub>. Látka **I** je navyše menej toxická voči bunkovým líniam A549 o 40 % (0,05 mM) a HeLa o 26 % (0,1 mM).

*Táto práca bola podporená Vedeckou grantovou agentúrou Ministerstva školstva Slovenskej republiky a Slovenskej akadémie vied, Projekt VEGA č. 1/0669/22.*

### LITERATÚRA

- Somasundaram J. D., Ebrahimi A., Nandan S. P., Cherevan A., Eder D., Šupolíková M., Nováková E., Gyepes R., Krivosudský L.: *J. Inorg. Biochem.* 239, Article No. 112067 (2023).

## STRUCTURAL AND SOLUTION STUDY OF SCANDIUM(III) COMPLEXES WITH PHOSPHONATE DERIVATIVES OF H<sub>4</sub>DOTA

JAN KUBINEC, PETER URBANOVSKÝ, IVANA ČISAŘOVÁ, JAN KOTEK, PETR HERMANN

Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Science, Charles University in Prague, Hlavova 2030/8, Praha 2, 128 43, Czechia  
kubinecj@natur.cuni.cz

Radioisotopes of metal ions are used as a part of experimental metal-based radiopharmaceuticals. Among the metal radioisotopes, scandium ones have potential be used in medicine. The positrons emitters (<sup>43</sup>Sc *t*<sub>1/2</sub> = 3.9 h and <sup>44</sup>Sc *t*<sub>1/2</sub> = 4.0 h) could be used for positron emission tomography (PET)<sup>1</sup> and that with β<sup>-</sup> emission (<sup>47</sup>Sc *t*<sub>1/2</sub> = 80 h) for therapeutic applications<sup>2</sup>. The Sc(III) must be bound in a stable and inert complexes. Despite of favorable properties and increasing availability of Sc-radioisotopes, fully suitable ligands for Sc(III) for *in vivo* applications have not been published<sup>3</sup>.

Common chelators for metal ions in radiopharmaceuticals are derivatives of polyazamacrocycles. Very hard Sc(III) ion forms the most stable/inert complexes with DOTA-like ligands<sup>4</sup> and phosphorus(V) oxoacids are hard Lewis basis, so it should suits to Sc(III) ion requirements.

In this contribution, we present series of cyclen-based ligands (Fig. 1) containing phosphonate and acetate pendant arms to investigate influence of their number on properties of Sc(III) complexes. Their Sc(III) complexes were prepared and fully characterized by spectral methods. Solid-state structures of some of them were determined by X-ray diffraction. Structural parameters were evaluated and compared with solution properties to determine the most suitable ratio of phosphonate and acetate pendant arms for good complexation. Dissociation kinetics of the prepared Sc(III) complexes was studied as well.

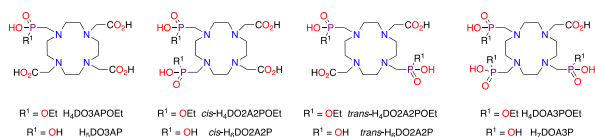


Fig. 1. Structure of investigated phosphonate derivatives of H<sub>4</sub>DOTA

This work was carried out in frame of NECTAR COST Action (CA18202) and was supported by the Ministry of Education of the Czech Republic (LTC20044) and Grant Agency of the Charles University (No. 407322).

### REFERENCES

- Fersing C., Masurier N., Rubira L., Deshayes E., Lisowski V.: *Pharmaceuticals* 15, 234 (2022).
- Loveless C. S., Radford L. L., Ferran S. J., *et al.*: *EJNMMI Res.* 2019, 9 (2019).
- Vaughn B. A., Koller A. J., Boros E.: *Methods of Enzymology* 651, 343 (2021).
- Pniok M., Kubiček V., Havlíčková J., Kotek J., *et al.*: *Chem. Eur. J.* 20, 7944 (2014).

## TERNÁRNÍ MAKROCYKLICKÉ KOMPLEXY KOVŮ S FLUORIDOVÝM ANIONTEM PRO VYUŽITÍ V POZITRONOVÉ EMISNÍ TOMOGRAFII

LUCIE KUNCOVÁ, VOJTĚCH KUBÍČEK

<sup>a</sup> Katedra anorganické chemie, Hlavova 2030/8, 128 43 Praha 2, Česká republika  
kuncovalu@natur.cuni.cz

Radiofarmaka obsahující ve své struktuře radioizotop <sup>18</sup>F našla svá uplatnění v radiodiagnostice již před desítkami let. V současnosti bylo připraveno a studováno celé spektrum látek obsahující ve své struktuře navázaný atom fluoru na nekovový prvek v molekule. Do této skupiny patří i nejvíce využívané radiofarmakum pro pozitronovou emisní tomografii <sup>18</sup>F-fluorodeoxyglukosa<sup>1</sup>. Využití látek tohoto typu se mnohdy potýká s problémy, které převážně spočívají v přípravě značených analogů a neselektivní kumulaci v organismu.

Tento projekt je založen na přípravě makrocyclických komplexů s nenasycenou koordinační sférou, které umožňují v posledním kroku navázat fluoridový anion (Schéma 1). Pokud je tvorba ternárního komplexu rychlá a komplexy vykazují vysokou stabilitu za fyziologických podmínek, je možné komplex dále modifikovat o bioaktivní molekulu (targetující skupinu) umožňující specifickou kumulaci v těle pacienta. Dříve byly podrobně studovány některé hlinité komplexy, které se dostaly až do preklinických studií<sup>2</sup>. V rámci tohoto projektu byly studovány komplexy dalších tvrdých kovových iontů jako jsou Ga<sup>3+</sup> či Zr<sup>4+</sup>, které vykazují značnou afinitu k fluoridovým aniontům a s vhodnými ligandy mohou tvořit kineticky i termodynamicky stále komplexy<sup>3</sup>.

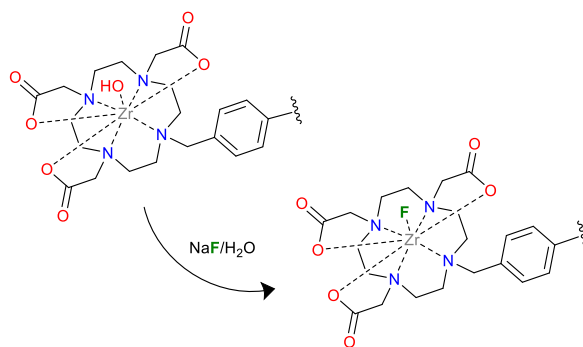


Schéma 1. Příprava ternárního makrocyclického komplexu

### LITERATURA

- Kelloff G.J., Hoffman J. M., Johnson B.: *Clin. Cancer Res.* 11(8), 2785 (2005).
- Kumar K., Ghosh A.: *Bioconjug. Chem.* 29(4), 953, (2018).
- Kuncová L.: *Diplomová práce*, Univerzita Karlova (2022).

## KOMPLEXY MEDI S 3-(1-(2-PYRIDYLAMINO) ETYLIDÉN)-2H-CHROMÉN-2,4-DIÓNOM A JEHO HALOGENDERIVÁTI

JAKUB KURJAN<sup>a</sup>, MÁRIA VILKOVÁ<sup>a</sup>, MIROSLAVA LITECKÁ<sup>b</sup>, IVAN POTOČNÁK<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Ústav chemických vied, Univerzita Pavla Jozefa Šafárika v Košiciach, Moyzesova 11, 041 54 Košice, Slovenská republika, <sup>b</sup> Centrum inštrumentálnych techník, Ústav anorganickej chémie AV ČR, Husinec-Řež 1001, 250 68 Řež, Česká republika  
jakub.kurjan@student.upjs.sk

Kumarín a jeho deriváty sú študované vďaka pomerne širokému spektru biologických vlastností (antikoagulačná, protirakovinová, antibakteriálna, antifungálna, anti-HIV aktivita)<sup>1</sup>, čo z týchto zlúčenín robí zaujímavé ligandy pri syntéze komplexov prechodných kovov v oblasti medicínskej chémie. Publikované komplexy medi<sup>2</sup> s derivátmi kumarínu vykazujú zaujímavú cytotoxickú aktivitu, v niektorých prípadoch je táto aktivita a zároveň aj selektivita voči nádorovým bunkám vyššia v porovnaní s cisplatinou.

Na základe uvedeného boli pripravené 4 nové deriváty kumarínu, a to 3-(1-(2-pyridylamino)etylidén)-2H-chromén-2,4-dión (HL) a jeho halogenderiváty (Schéma 1), ktoré boli použité ako ligandy pri syntéze komplexov medi(II). Pripravené ligandy ako aj komplexy boli charakterizované IČ a NMR spektroskopiou a CHN elementárnou analýzou. V prípade ligandu HL a meďnatých komplexov s týmto ligandom a jeho F a Br-derivátmi bola riešená ich kryštalová štruktúra. Protinádorová aktivita pripravených komplexov a ligandov bude študovaná na vybraných nádorových líniiach.

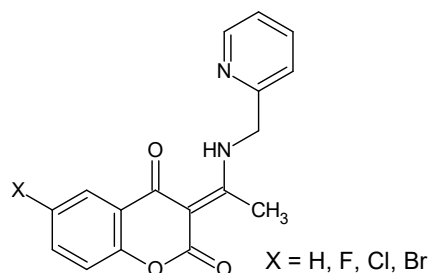


Schéma 1. Syntetizované deriváty kumarínu

Táto práca vznikla za podpory grantu VEGA 1/0126/23.

### LITERATÚRA

1. Matos M. et al., v knihe: *Phytochemicals-Isolation, Characterisation and Role in Human Health*, kap. 5, s 114. InTech, 2015.
2. Lu W. et al.: *J. Inorg. Biochem.* 238, 112030 (2023).

## KOMPLEXY STRIEBRA NA BÁZE AMINOKYSELINOVÝCH A DIPEPTIDOVÝCH LIGANDOV AKO PROTOTYPY TERAPEUTICKÝCH ČINIDIEL

GABRIELA KUZDEROVÁ<sup>a\*</sup>, ZUZANA VARGOVÁ<sup>a</sup>, MICHAELA RENDOŠOVÁ<sup>a</sup>, RÓBERT GYEPES<sup>b</sup>, MÁRIA VILKOVÁ<sup>c</sup>, PETRA OLEJNÍKOVÁ<sup>d</sup>, MARTIN KELLO<sup>e</sup>

<sup>a</sup> Katedra anorganickej chémie, Prírodovedecká fakulta, Univerzita P.J. Šafárika, Moyzesova 11, 041 54 Košice, Slovenská republika, <sup>b</sup> Katedra anorganickej chémie, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Karlova, Hlavova 2030, 128 00 Praha, Česká republika, <sup>c</sup> Laboratórium NMR, Prírodovedecká fakulta, Univerzita P.J. Šafárika, Moyzesova 11, 041 54 Košice, Slovenská republika, <sup>d</sup> Ústav biochémie a mikrobiológie, Slovenská technická univerzita, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika, <sup>e</sup> Ústav farmakológie, Lekárska fakulta, Univerzita P.J. Šafárika, Trieda SNP 1, 040 01 Košice, Slovenská republika  
gabriela.kuzderova@student.upjs.sk

Infekcie vyvolané patogénnymi mikroorganizmami sa dnes považujú za jednu z najväčších hrozieb globálnej zdravotnej starostlivosti o čom svedčí aj pretrvávajúce ochorenie COVID-19. V dôsledku vzniku a rýchleho šírenia rezistencie mikroorganizmov na antibiotiká je potrebné vyvíjať nové a účinné látky na boj proti mikrobiálnym ochoreniam<sup>1</sup>.

Najčastejšie študovanými anorganickými materiálmi sú zlúčeniny na báze striebra, keďže je preukázané, že strieborné ióny dokážu efektívne poškodzovať bunkovú membránu a genetický materiál patogénnych buniek<sup>2</sup>. V súvislosti s týmito poznatkami sú práve komplexné zlúčeniny striebra vhodné na liečbu mikrobiálnych infekcií, ktoré dokážu aj efektívne zvyšovať terapeutické účinky antibiotík. Dôležitý je aj výber ligandu v týchto zlúčeninách. Ideálnymi kandidátmi sú aminokyseliny alebo peptidy, ktoré predstavujú nízku toxicitu, pretože sú to látky, ktoré sa prirodzene vyskytujú v ľudskom tele<sup>3</sup>.

V príspevku bude prezentovaná charakterizácia pripravených koordinačných zlúčenín striebra na báze glycinových a prolínových aminokyselín a vybraných druhov dipeptidov spolu s výsledkami testovania antimikrobiálnej a protinádorovej aktivity vybraných strieborných komplexov.

Táto práca vznikla za podpory slovenských grantov VEGA (číslo grantu: 1/0037/22), KEGA (číslo grantu: 006UPJŠ-4/2021) a VVGS (číslo grantu: 2023-2543).

### LITERATÚRA

1. Aljeldah M. M.: *Antibiotics*. 11 (2022).
2. Bruna T., Maldonado-Bravo F., Jara P., Caro N.: *Int. J. Mol. Sci.* 22 (2021).
3. Tornesello A. L., Borrelli A., Buonaguro L., Buonaguro F. M., Tornesello M. L.: *Molecules* 25 (2020).

## MACROCYCLIC CHELATORS FOR SELECTIVE GALLIUM(III) COMPLEXATION

VIKTOR LEBRUŠKA<sup>a</sup>, VOJTĚCH KUBÍČEK<sup>a</sup>, SUSANNE KOSSATZ<sup>b</sup>, JAN KOTEK<sup>a</sup>, PETR HERMANN<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Department of Inorganic Chemistry, Univerzita Karlova (Charles University), Hlavova 2030 Prague 2, 12843, Czech Republic; <sup>b</sup> Department of Nuclear Medicine, University Hospital Klinikum Rechts der Isar and Central Institute for Translational Cancer Research (TranslaTUM), Technical University Munich, Munich 81675, Germany  
lebruskv@natur.cuni.cz

Radioisotope <sup>68</sup>Ga is currently the most used metal radioisotope in PET (positron emission tomography). The price of <sup>68</sup>Ga is significantly lower than price of commonly used radioisotopes thanks to its accessibility by portable <sup>68</sup>Ge/<sup>68</sup>Ga generator. For Ga(III) clinical application, it is necessary to use compounds with targeting vectors (molecules with specific cumulation in tissues). Stable connection can be achieved using macrocyclic chelators, which form thermodynamically stable and kinetically inert complexes with Ga(III). Complexes of Ga(III) must be formed at low pH. The complexation is usually slow in acidic solutions, therefore the aim in this area is to find chelators with fast complexation in these harsh conditions<sup>1</sup>.

Common chelators with acetic pendant arms are not optimal for complexation in acidic solutions because of their high protonation constants. On the other hand, phosphinate groups showed better properties for the complexation of Ga(III), thanks to their low protonation constants and preorganisation for the complexation of small ions<sup>2</sup>.

This project is focused on chelators with methylene-bis (phosphinate) pendant arm. Novel chelators **I** – **III** bearing this pendant arm were synthesized. These chelators are based on TACN macrocycle (Figure 1). Their acid base properties and stability constants with Ga(III), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) were studied by potentiometric titrations. UV-Vis spectroscopy and NMR were utilized to study the formation kinetics of Ga(III) complexes. The main goal was to study radiolabelling of these promising compounds and the pharmacokinetics of <sup>68</sup>Ga complexes *in-vivo*. The formation kinetics of these complexes, radiolabelling and behaviour *in-vivo* were compared with a variety of chelators bearing phosphinic or phosphonic pendant arms (**IV** – **VIII**).

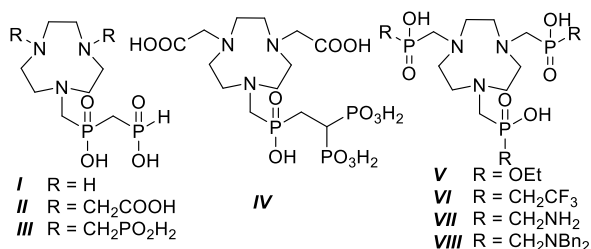


Fig. 1. Chelators studied for complexation of Ga(III)

## REFERENCES

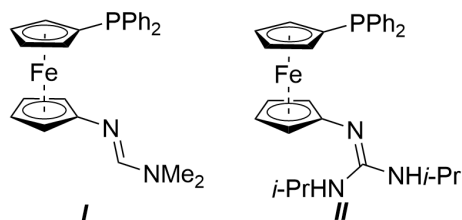
- Notni J., et al.: Chem. – Eur. J. 16, 7174–7185 (2010).
- Šimeček J., et al.: Inorg. Chem. 51, 577 (2012).

## SYNTEZA A KOORDINAČNÍ VLASTNOSTI HYBRIDNÍHO FERROCENOVÉHO FOSFINOAMIDINU

CHINKI BINNANI, ZDENĚK LEITNER, IVANA CÍSAŘOVÁ, PETR ŠTĚPNIČKA

Přírodovědecká fakulta, Univerzita Karlova v Praze, Hlavova 8, Praha 2, 128 00, Česká republika  
stepnic@natur.cuni.cz

Cílem tohoto příspěvku je prezentovat optimalizovanou syntézu a koordinační vlastnosti nového hybridního ferrocenového fosfinoamidinu **I**, který rozšiřuje knihovnu již známých heteroanulárně funkcionalizovaných ferrocenových fosfinů, nesoucích polární bazický substituent a potenciální donor (analogický guanidin **II**). Koordinační vlastnosti ligandu byly studovány v reakcích s vhodnými Pd(II) prekurzory a také s polosendvičovými komplexy zbylých prvků triády lehkých platinových kovů. Všechny látky byly studovány prostřednictvím NMR a IČ spektroskopie, hmotnostní spektrometrie, elementární analýzy ve vybraných případech také prostřednictvím rentgenostrukturální analýzy.

Schéma 1. Struktura ligandu **I** a analogického guanidinu **II**

Ligand byl získán reakcí primárního ferrocenového fosfinoaminu<sup>2</sup> s dimethylformamid-diethylacetalem. Testována byla potřeba chránění difenylfosfinové skupiny prostřednictvím tvorby aduktu s boranem. Reakci ligandu byl poté s [PdCl<sub>2</sub>(MeCN)<sub>2</sub>] v závislosti na stechiometrii reakce získán komplex [PdCl<sub>2</sub>(*I*-κ<sup>2</sup>P,N)], případně *trans*-[PdCl<sub>2</sub>(*I*-κP)<sub>2</sub>]. Dále byl ligand ponechán reagovat s polosendvičovými dimerními prekurzory Ru(II) a Rh(III) za zisku příslušných κP-komplexů, z nichž byly následně abstrakcí chloridu připraveny příslušné P,N-chelátové komplexy.

Tato práce vznikla za podpory grantu GA ČR 23-06718S.

## LITERATURA

- Bárta O., Císařová I., Štěpnička P.: Dalton Trans. 50, 14662 (2021).
- Škoch. K, Císařová I., Schulz J., Siemeling U., Štěpnička P.: Dalton Trans. 46, 10339 (2017).

## METALO-ORGANICKÉ SIETE S MULTITOPICKÝMI LIGANDMI

**NINA LENÁRTOVÁ, VLADIMÍR ZELENÁK**

*Katedra anorganickej chémie, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Pavla Jozefa Šafárika, Košice 041 54, Slovensko vladimir.zelenak@upjs.sk*

Táto práca sa zameriava na zlúčeniny typu metalo-organických sietí, ktoré vo svojej štruktúre obsahujú multitopické ligandy. Prvým typom ligandov sú porfyrinátové ligandy, ktoré patria medzi tetradentátne zlúčeniny ako napríklad ligand  $H_4TPPS$  ( $H_4TPPS$ =kyselina 4,4',4'',4'''-(porfín-5,10,15,20-tetrayl)tetrakis(benzénsulfónová))<sup>1</sup>.

Kombináciou spomínaného ligandu a iónov kovov ako sú Pr(III), Eu(III) alebo Sm(III) sa nám podarilo pripraviť nové metalo-porfyrinové siete, konkrétne  $\{[Pr_4(H_2TPPS)_3] \cdot 11H_2O\}_n$  (UPJS-10) a  $\{[Eu/Sm(H_2TPPS)] \cdot H_3O^+ \cdot 16H_2O\}_n$  (UPJS-11) ( $H_2TPPS$ =4,4',4'',4'''-(porfyrín-5,10,15,20-tetrayl)tetrakisbenzénsulfonát(4-)). Tieto zlúčeniny boli ďalej skúmané pomocou dostupných fyzikálno-chemických metód ako je infračervená spektroskopia, UV-Vis spektroskopia, elementárna analýza, monokryštalová RTG štruktúrna analýza, termická analýza a sorpčné merania<sup>2</sup>.

Druhým ligandom, ktorým sa zaoberáme v našej práci je ligand  $H_6PET$ -2. Táto zlúčenina pozostáva z triptycenu, na ktorom je naviazaných šesť ramien 4-bifenylnkarboxylovej kyseliny (Obr. 1). Previedli sme úplnú organickú syntézu tohoto ligandu a následne sme sa sústredili na prípravu nových komplexov obsahujúcich ligand  $H_6PET$ -2.

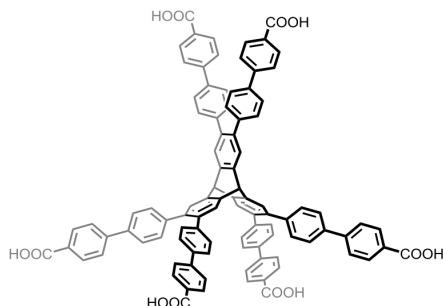


Schéma 1. Štruktúrny vzorec ligandu  $H_6PET$ -2

*Táto práca vznikla za podpory Vedeckej grantovej agentúry MŠVVaŠ SR – VEGA č. 1/0865/21.*

### LITERATÚRA

1. Lenártová N.: *Metalo-organické siete obsahujúce porfyrinátové siete*, Diplomová práca, Košice UPJŠ, 2018.
2. Király N., Zelenák V., Lenártová N., Zelenáková A., Čizmár E., Almáši M.: ACS Omega 6, 24637 (2021).

## HYBRID ACID ALUMINOSILICATE CATALYSTS

**LUCIE LEONOVA<sup>a</sup>, ZDENEK MORAVEC<sup>a</sup>, PETR SAZAMA<sup>b</sup>, JANA PASTVOVA<sup>b</sup>, DAMIEN P. DEBECKER<sup>c</sup>, ALES STYSKALIK<sup>a</sup>**

*<sup>a</sup> Department of Chemistry, Masaryk University, Kotlarska 2, 611 37 Brno, Czech Republic, <sup>b</sup> J. Heyrovsky Institute of Physical Chemistry, Czech Academy of Sciences, Dolejskova 3, 182 23 Prague, Czech Republic, <sup>c</sup> Institute of Condensed Matter and Nanoscience, UCLouvain, Place Louis Pasteur 1, 1348 Louvain-La-Neuve, Belgium styskalik@chemi.muni.cz*

Hybrid porous materials based on metallosilicates are extensively studied for their catalytic performance. Organic groups incorporated in aluminosilicates can modify properties such as acidity and porosity<sup>1,2</sup>. Since the influence of hydrophobicity on catalysis is difficult to determine without accurate measurements, a detailed characterization is necessary to evaluate the interaction between the catalyst, reactants, and products.

Herein, the aluminosilicate catalysts were prepared by non-hydrolytic sol-gel either by acetamide<sup>3</sup> or alkylhalide elimination<sup>2</sup>. The non-aqueous condensations provided well-dispersed aluminum atoms (Si/Al~16) in the porous silica structure. The introduction of organic groups into the structure was approached by either post-synthetic modification<sup>3</sup> or one-pot synthesis<sup>2</sup>.

While both methods successfully led to the organic group introduction, only the two-step synthesis led to a marked change in water sorption properties. In both cases, we have observed improved catalytic performance compared to pristine inorganic materials (in ethanol dehydration and/or aminolysis of styrene oxide). While in the two-step synthesis, the higher catalytic activity can be tied with water sorption measurements (the more hydrophobic surface, the more active sample), the same conclusion can not be drawn for hybrid aluminosilicates prepared by one-pot synthesis. In the latter case, the Lewis acid site content increased upon organic group introduction and correlated with the enhanced ethylene selectivity.

This comparative study on hybrid aluminosilicate catalysts, therefore, shows the necessity of thorough characterization for a proper understanding of the relationship between synthetic approach and catalytic performance.

*The work has been financially supported by the Czech Science Foundation under the project GJ20-03636Y.*

### REFERENCES

1. Styskalik A., Abbott J. G., Orick M. C., Debecker D. P., Barnes C. E.: Catal. Today 334, 131 (2019).
2. Styskalik A., Kordoghli I., Poleunis C., Delcorte A., Moravec Z., Simonikova L., Kanicky V., Aprile C., Fusaro L., Debecker D. P.: J. Mater. Chem. A 8, 23526 (2020).
3. Leonova L., Moravec Z., Sazama P., Pastvova J., Kobera L., Brus J., Styskalik A.: Manuscript submitted in ChemCatChem.

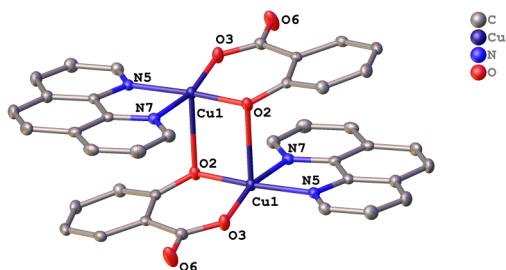
## PRÍPRAVA A CHARAKTERIZÁCIA Cu(II) KOMPLEXOV OBSAHUJÚCE NESTEROIDNÉ PROTIZÁPALOVÉ LIEČIVÁ

MATÚŠ LIŠŤIAK, FLÓRA JOZEFÍKOVÁ, JÁN MONCOE

Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU v Bratislave, Radlinského 9, Bratislava 812 37, Slovensko  
matus.listiak@stuba.sk

Meď, ako centrálny atóm aktívneho miesta rôznych metaloproteinov, hrá dôležitú úlohu v širokej škále biologických procesov<sup>1</sup>. Ukázalo sa, že komplexné zlúčeniny meď s nesteroidnými protizápalovými liečivami (NSAID) sú v porovnaní s ich nekomplexovanou formou účinnejšie a vyznačujú sa aj nižšou gastrointestinálnou toxicitou. NSAID predstavujú skupinu liečiv s protizápalovými, analgetickými a antipyretickými vlastnosťami<sup>2</sup>. NSAID sú schopné koordinácie na ióny prechodných kovov prostredníctvom svojich N-/O-donorových atómov<sup>3</sup>. Medzi najbežnejšie NSAID liečivá patria deriváty kyseliny salicylovej.

Pripravili sme 7 meďnatých komplexov obsahujúcich kyselinu salicylovú a jej deriváty, a planárny organický ligand 1,10-fenantrolín a 2,2'-bipyridín. Komplexy **1-3**, **5**, **6** sú dvojjadrové, pričom ich koordinačné polyédre majú tvar deformovanej pyramídy (Obr. 1). Komplex **4** sa v základnej bunke nachádza vo forme jednojadrového komplexu s apikálne koordinovanou molekulou etanolu a súčasne aj vo forme dvojjadrového komplexu. Komplex **7** je jednojadrový a má pyramídálny tvar. Všetky komplexy boli dodatočne charakterizované infračervenou spektroskopiou a elementárnou analýzou.



Obr. 1. Štruktúra komplexu **1** s vynechanými atómami vodíka

Tato práca vznikla za podpory grantu APVV-18-0016, APVV-19-0087.

### LITERATÚRA

- Jozefíková F., Perontsis S., Koňáriková K., Švorc L., Mazúr M., Psomas G., Moncol J.: *J. Inorg. Biochem.* 228, 111696 (2022).
- Santos A. C. F., Monteiro L. P. G., Gomes A. C. C., Martel F., Santos T. M., Leite Ferreira B. J. M.: *Int. J. Mol. Sci.* 23, 2855 (2022).
- Masuri S., Vanhara P., Cabiddu M. G., Morán L., Havel J., Cadoni E., Pivetta T.: *Molecules* 27, 1 (2021).

## TERMODYNAMIKA CHELÁTOVÉHO EFEKTU V SYSTÉMU Pd(II)-ŠŤAVELAN

PŘEMYSL LUBAL<sup>a</sup>, ROMANA MICHALICOVÁ<sup>a</sup>, VIKTORIE ŠIRUČKOVÁ<sup>a</sup>, LARS IVAR ELDING<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Ústav chemie, Přírodovědecká fakulta, Masarykova univerzita, Kamenice 5, 625 00 Brno, Česká republika,

<sup>b</sup> Centrum pro analýzu a syntézu, Přírodovědecká fakulta, Lundská univerzita, P.O.Box 124, SE-221 00, Lund, Švédsko  
lubal@chemi.muni.cz

Koordinační roztoková chemie Pd(II) iontů je dlouhodobě studována, jelikož Pd(II) komplexy mohou být modelovými Pt(II) komplexy vzhledem k jejich vyšší reaktivitě, dobře definovanému oxidačnímu stavu a snadnosti přípravy. Znalosti o termodynamických a kinetických datech Pd(II)-oxalato komplexů jsou důležité, jelikož je lze využít pro popis *in vivo* reaktivity Pt(II)-oxalátových sloučenin používaných jako kancerostatická léčiva, např. oxaliplatina nebo pro přípravu Pd-nanočástic<sup>1,2</sup>. Navíc <sup>107</sup>Pd izotop patří k nejvíce zastoupeným prvkům mezi dlouhodobými štěpnými produkty ve vyhořelém jaderném palivu<sup>1,2</sup>.

Komplexace Pd(II) iontů se šťavelany ve vodných roztocích byla studována molekulovou absorpční spektroskopií za různých experimentálních podmínek (např. teplota, iontová síla). Termodynamické parametry ( $\log_{10} K_{1,H} = 3,38(8)$ ,  $DH^0 = -33(3)$  kJ mol<sup>-1</sup>,  $DS^0 = -48(11)$  J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>,  $T = 298,2$  K;  $I = 1,00$  M HClO<sub>4</sub>)<sup>2</sup> byly stanoveny pro reakci



Dále byly vypočteny konstanty stability pro  $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{ox})]$  a  $[\text{Pd}(\text{ox})_2]^{2-}$  komplexy ( $\log_{10} b_1^0 = 9,04(6)$ ,  $\log_{10} b_2^0 = 13,1(3)$ ,  $I = 0$  M,  $T = 298,2$  K) pomocí SIT<sup>2</sup>. Vznik  $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{ox})]$  komplexu je 2-krokový proces, který byl studován na spektroskopické *stopped-flow* instrumentaci. Rychlosturčující krokem je tvorba monodentátního  $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{ox})]$  komplexu, která je následována rychlým krokem odpovídajícím uzavření chelátového kruhu za současné tvorby termodynamicky stabilního  $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{ox})]$  komplexu. Termodynamické parametry vypočtené pro oba kroky ukazují, že zvýšená stabilita  $[\text{Pd}(\text{ox})]$  species je pro první krok (vznik monodentátního komplexu) způsobena zvýšeným entropickým příspěvkem, kdežto entalpický příspěvek je důležitý pro druhý krok (uzavření chelátového kruhu).

Tato práce vznikla za podpory grantu Masarykovy univerzity (MUNI/A/1421/2022), MŠMT ČR (LTC20044), EU programu (COST CA18202 Nectar Action) a Švédského institutu.

### LITERATURA

- Lubal P., Elding L. I.: *J. Sol. Chem.* 35, 769 (2006).
- Pilný R., Lubal P., Elding L. I.: *Dalton Trans.* 2014, 12243.



## HIGHLY POROUS HYBRID ZIRCONIUM PHOSPHONATES BY NON-HYDROLYTIC SOL-GEL METHODS

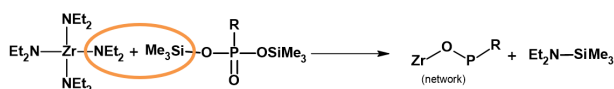
PETR MACHAC, ALES STYSKALIK, JIRI PINKAS

Department of Chemistry, Faculty of Science, Masaryk University, Kotlarska 2, CZ-61137 Brno, Czech Republic  
machac.petr94@gmail.com

Organic-inorganic hybrid materials are attractive heterogeneous catalysts and catalyst supports<sup>1</sup>. They combine the inorganic network stability with properties brought by the organic building blocks, i.e., controlled hydrophobicity, and improved hydrothermal stability. The combination of such a hybrid with catalytically active metal may lead to successful catalyst material<sup>2</sup>. Zirconium phosphonates are promising Lewis acidic catalysts, but their conventional preparation (hydrothermal methods) yield usually microporous layered structures<sup>3</sup>. Non-hydrolytic sol-gel process can be applied to obtain amorphous mesoporous 3D structures<sup>4</sup>.

We proposed a synthetic route to zirconium phosphonates based on the reaction of Zr dialkylamides with trimethylsilyl phosphonates (eq. 1)<sup>2</sup> with both terminal and bridging organic groups (Me, tBu, Ph, ethylene, phenylene, xylylene). The nature of organic substituents in phosphonates played a significant role in final product porosity. The surface area reached up to 700 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. Pore sizes were usually in the mesoporous range (2.5 nm) even without templates. The degree of condensation ranged from 65 to 85 %. Thus, there were still ~25 % of residual reactive groups on the xerogel surface available for post-synthetic grafting.

Structure and acidity of zirconium phosphonates were thoroughly characterized by solid-state NMR spectroscopy. The high atomic homogeneity was verified by IR spectroscopy and STEM-EDS. The degree of condensation was determined gravimetrically and by TG-DSC. ICP-OES confirmed the Zr:P ratios, which were ranging from 0.5 to 1. Catalytic activity of Zr sites was confirmed in a batch mode on a model reaction: aminolysis of styrene oxide.



Equation 1.

### REFERENCES

1. Wight A. P., Davis M. E.: *Chem. Rev.* 102 (10), 3589 (2002).
2. Machac P., Alauzun J. G., Styskalik A., Debecker D. P., Mutin P. H., Pinkas J.: *Microporous Mesoporous Mater.* 311, 110682 (2021).
3. Taddei M., Sassi P., Costantino F., Vivani R.: *Inorg. Chem.* 55 (12), 6278 (2016).
4. Styskalik A., Skoda D., Barnes C., Pinkas J.: *Catalysts* 7 (6), 168 (2017).

## GEOMETRY INDEX FOR 6-COORDINATE COMPOUNDS

JÁN MONCOL

Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Chemical and Food Technology, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovak Republic

In coordination chemistry and chemical crystallography, the geometry index or structural parameter ( $\tau$ ) is a number ranging from 0 to 1 that indicates what the geometry of the coordination center is. The first such parameter for five coordinate compounds was developed in 1984 by Addison *et al.*<sup>1</sup> To distinguish whether the geometry of the coordination center is a trigonal bipyramidal or a square pyramid, the  $\tau_5$  parameter was proposed.<sup>1</sup> The advantage of the  $\tau_5$  parameter proposed in this way is a simple calculation requiring only the two greatest valence angles of the coordination center. When  $\tau_5$  is close to 0 the geometry is similar to square pyramid, while if  $\tau_5$  is close to 1 the geometry is similar to trigonal bipyramidal.

In 2007 Houser *et al.* developed the analogous  $\tau_4$  parameter to distinguish whether the geometry of the coordination center is square planar or tetrahedral.<sup>2</sup> Similar to the previous case, only the two greatest valence angles of coordination center are needed to calculate  $\tau_4$  parameter. When  $\tau_4$  is close to 0 the geometry is similar to square planar, while if  $\tau_4$  is close to 1 then geometry is similar to tetrahedral.

A similar parameter has not yet been introduced for hexacoordinated compounds. In the case of hexacoordinate compounds, two borderline cases are known: a very regular octahedron and a rarely trigonal prism. Octahedral coordination geometries are ubiquitous as the fundamental geometries of transition metal hexacoordinated complexes. Non-octahedral structures can be realized by considering a trigonal twist about the threefold axis of the octahedron (twist angle  $\phi = 60^\circ$ ) with a trigonal prismatic stereochemistry at  $\phi = 0^\circ$ .<sup>3</sup>

From these reasons for the existence of octahedral and trigonally prismatic complexes, it is appropriate to introduce a new geometry index  $\tau_6$  to indicate the geometry hexacoordinate complexes. For a simple calculation of the  $\tau_6$  parameter, the three greatest valence angles of the coordination center are sufficient, with a number ranging from 0 to 1. When  $\tau_6$  is close to 0 the geometry is similar to an octahedron, while if  $\tau_6$  is close to 1 the geometry is similar to a trigonal prism.

*This work was created with the support of the Research and Development Agency under contract no. APVV-19-0087 of the Slovak Science Grant Agency (Project 1/0686/23)*

### REFERENCES

1. Addison A. W., Rao N. T., Reedijk J., van Rijn J., Verschoor G. C.: *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (7), 1349 (1984).
2. Yang L., Powell D. R., Houser R. P.: *Dalton Trans.* (9), 955 (2007).
3. Banerjee S., Ghosh A., Wu B., Lussahn P.-G., Janiak C.: *Polyhedron* 24, 593 (2005).

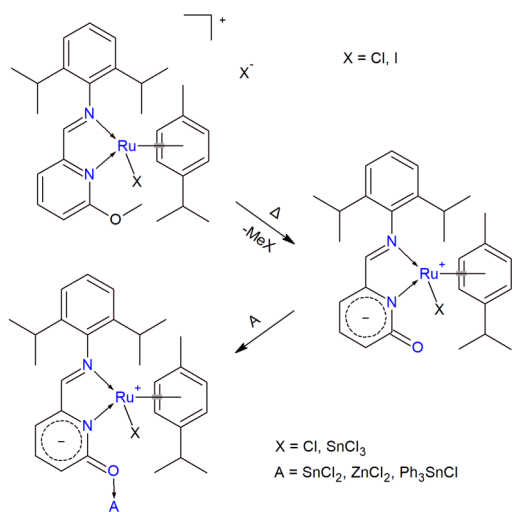
## HETEROBIMETALICKÉ Ru(II) KOMPLEXY NA BÁZI IMINOPYRIDONU

ONDŘEJ MOŽDIAK, ALEŠ RŮŽIČKA, ROMAN JAMBOR

Katedra obecné a anorganické chemie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, Studentská 573, 532 10 Pardubice, Česká republika  
roman.jambor@upce.cz

Polymetalické komplexy obsahující fragment pyridin-2-onu jsou intenzivně studovány, nicméně variabilita koordinačních módů tohoto fragmentu s možností můstkování omezuje predikovatelnost struktury, která navíc silně závisí na použitém rozpouštědle<sup>1</sup>. V této práci jsme studovali termickou eliminační reakci iontových  $\eta^6$ -koordinovaných Ru(II) komplexů obsahující ligand na bázi methoxypyridin-iminu. V nekoordinujících rozpouštědlech a v pevné fázi dochází k eliminaci MeX a vzniku neutrálních komplexů obsahující fragment pyridon-imin. Tato spontánní a kvantitativní termická demethylace je unikátní. V literatuře popsané rovnovážné konverze hydroxypyridinu na pyridon byly umožněny přidávkou silné báze<sup>2</sup>.

Obsazení dusíkových donorových atomů koordinací na Ru a následný vznik volné, elektronově bohaté karbonylové skupiny nabízí možnost koordinace dalšího kovového fragmentu za vzniku dobře definovaných polymetalických komplexů způsobem „komplex jako ligand“. Byly připraveny *N,N*-koordinované Ru(II) komplexy s *O*-koordinovaným SnCl<sub>2</sub>, ZnCl<sub>2</sub> a Ph<sub>3</sub>SnCl. Neutrální a polymetalické Ru(II) komplexy byly testovány jako katalyzátory *transfer-hydrogenace* ketonů.



### LITERATURA

1. Blake A. J., Milne P. E. Y., Winpenny R. E. P.: *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 3727 (1993).
2. Nakasone T., Nishioka T., Asato E., Kinoshita I., Takara S.: *Polyhedron* 45, 152 (2012).

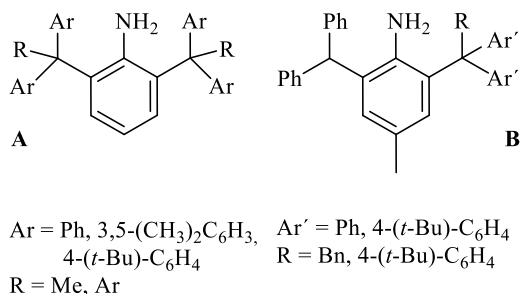
## ROVNOVÁHA MEZI STERICKOU ZÁBRANOU A REAKTIVITOU ANILINŮ

VLASTIMIL NĚMEC, JAN VRÁNA, ALEŠ RŮŽIČKA

Katedra obecné a anorganické chemie, FCHT, Univerzita Pardubice, Studentská 573, 532 10 Pardubice II, Česká republika  
nemvlas@seznam.cz

Kinetická stabilizace centrálního atomu ve smyslu výměny ligandů nebo oxidace (respektive redukce) hraje důležitou roli v syntetické chemii. Stericky objemné ligandy, které jsou schopny stabilizace, mají své využití například při přípravě sloučenin nepřechodných kovů v neobvyklém oxidačním stavu, které mohou vykazovat vlastnosti přechodných kovů, a proto je lze využít v homogenní katalýze nebo aktivaci malých molekul<sup>1</sup>.

Stericky náročné aniliny jsou základem mnoha ligandů, a to například *N*-heterocyklických karbenů,  $\beta$ -diketiiminátů, amidinátů, guanidinátů a dalších<sup>2</sup>. Před dvěma lety byl publikován článek pojednávající o neobjemnějších anilínech (Obr. 1A)<sup>3</sup>. Avšak terciální uhlíkové skelety v poloze *ortho*-, zvláště ty na bázi triarylmethanu, by mohly zabránit následným reakcím těchto anilínů. Proto byly připraveny nesymetrické aniliny (Obr. 1B), které budou vykazovat sterickou náročnost, ale stále by byla možnost další reaktivity<sup>4</sup>. Obsahem sdělení bude diskuze výsledků se zaměřením na reaktivitu těchto sloučenin.



Obr. 1. Aniliny prezentované a porovnávané v této práci

### LITERATURA

1. (a) Power P. P.: *Nature* 463, 171 (2010); (b) Fischer R. C., Power P. P.: *Chem. Rev.* 110, 3877 (2010).
2. (a) Hopkinson M. N., Richter C., Schedler M., Glorius F.: *Nature* 510, 485 (2014); (b) Janssen-Muller D., Schleppehorst C., Glorius F.: *Chem. Soc. Rev.* 46, 4845 (2017); (c) Asay M., Jones C., Driess M.: *Chem. Rev.* 111, 354 (2011); (d) Jones C.: *Coord. Chem. Rev.* 254, 1273 (2010).
3. Vrána J., Samsonov M. A., Němec V., Růžička A.: *Chem. Commun.* 56, 2487 (2020).
4. Vrána J., Samsonov M. A., Němec V., Růžička A.: *Dalton Trans.* 50, 14352 (2021).

**ETHANOL DEHYDROGENATION OVER Cu/SiO<sub>2</sub> CATALYST****TOMAS POKORNY<sup>a</sup>, VIT VYKOUKAL<sup>a</sup>, PETR MACHAC<sup>a</sup>, NICOLA SCOTTI<sup>b</sup>, ZDENEK MORAVEC<sup>a</sup>, ALES STYSKALIK<sup>a</sup>**<sup>a</sup> Department of Chemistry, Masaryk University, Kotlarska 2, CZ-61137 Brno, Czech Republic, <sup>b</sup> CNR-SCITEC, Via Golgi 19, 20133 Milano, Italy  
styskalik@chemi.muni.cz

Copper in the form of nanoparticles (NPs) is a well-known redox catalyst active in numerous catalytic reactions, including ethanol dehydrogenation to acetaldehyde. This reaction is critical for the future due to the ongoing changes in the oil industry: ethanol dehydrogenation is the first step of possible sustainable production of butadiene from bioethanol. Cu catalysts suffer from low stability during time-on-stream due to nanoparticle sintering and coking. Therefore, we have studied particle size and doping effects of Cu/SiO<sub>2</sub> catalysts to improve their stability<sup>1</sup>.

This work is focused on the preparation of SiO<sub>2</sub>-supported nanoparticles (Cu/SiO<sub>2</sub>; 2.5 wt%; commercial Aerosil-300 as support) by several methods to control the size of the nanoparticles: dry impregnation, strong electrostatic adsorption<sup>2</sup>, sol-gel method<sup>3</sup>, and deposition of pre-prepared NPs by solvothermal hot-injection synthesis. Catalysts with leading performance were doped with Ni and Zn (Cu:M ratio: 10:1 and 100:1 wt%) by dry impregnation.

Prepared nanoparticles were in the range of 15 nm. The catalysts prepared by hydrolytic sol-gel (sub-nanometer particles) and dry impregnation (3.9 nm) exhibited outstanding performance at 255 °C (65 % ethanol conversion and 2.79 g g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup> acetaldehyde productivity and 57 % of ethanol conversion and 2.42 g g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup> acetaldehyde productivity, respectively). All catalysts suffered from the sintering and coking above 255 °C causing severe deactivation. The most stable catalyst (dry impregnation) stabilized at 50 % ethanol conversion after 14 h of time-on-stream. Doping the most active (hydrolytic sol-gel) and the most stable (dry impregnation) catalysts with Ni and Zn led to the following results: (i) Nickel enhanced the catalytic activity at 220 °C but caused a strong deactivation at higher temperatures; (ii) Zn-doped catalysts exhibited better stability up to 290 °C without losing both activity and selectivity.

The work has been financially supported by the Czech Foundation under project GJ20-03636Y and CIISB research infrastructure project LM2015043.

## REFERENCES

1. Pokorny T., Vykoukal V., Machac P., Moravec Z., Scotti N., Roupčova P., Styskalik A.: ACS Sustain. Chem. Eng. submitted.
2. Jiao L., Regalbuto J.: J. Catal. 260, 329 (2008).
3. Styskalik A., Skoda D., Barnes C., Pinkas J.: Catalysts 7, 168 (2017).
4. Vykoukal V., Halasta V., Babiak M., Bursik J., Pinkas J.: Inorg. Chem. 58, 15246 (2019).

**NOVEL Mn(II) COMPLEXES WITH MACROCYCLIC LIGANDS CONTAINING VARIOUS PENDANT ARMS – A COMPREHENSIVE STUDY IN THE CONTEXT OF MRI****MARIE PRAŽÁKOVÁ<sup>a</sup>, DAOUA NDIAYE<sup>b</sup>, ÉVA TÓTH<sup>b</sup>, BOHUSLAV DRAHOŠ<sup>a</sup>**<sup>a</sup> Department of Inorganic chemistry, Faculty of Science, Palacký University, 17. listopadu 1192/12, 779 00 Olomouc  
<sup>b</sup> Centre de Biophysique Moléculaire, CNRS-UPR 4301, Université d'Orléans, rue Charles Sadron, 45071 Orléans, France  
marie.prazakova01@upol.cz

MRI is one of the most common modalities in diagnostic medicine. Its low sensitivity can be improved by the use of contrast agents (CAs). All clinically used CAs are based on Gd(III) complexes.<sup>1</sup> As more biocompatible alternatives, Mn(II) complexes are extensively studied due to their favorable properties but obtaining thermodynamically stable and kinetically inert Mn(II) complex represents a challenge for the design of suitable macrocyclic ligands.<sup>2</sup> In the past, 15-membered pyridine-based macrocycle (15-pyN<sub>3</sub>O<sub>2</sub>; Fig. 1) was investigated providing seven-coordinate Mn(II) complexes with two inner-sphere water molecules but insufficient thermodynamic stability.<sup>3</sup> We have modified this parent macrocycle with one acetic acid pendant arm (**L1**; Figure 1) to increase stability, solubility and kinetic inertness of the Mn(II) chelate.<sup>4</sup> A comprehensive X-ray, potentiometric, dissociation kinetic and relaxometric study was carried out and the results showed higher thermodynamic stability and kinetic inertness in comparison to the parent Mn(15-pyN<sub>3</sub>O<sub>2</sub>). Other bulkier pendant arms such as pyridine (**L2**; Figure 1) and benzimidazole (**L3**; Figure 1) were studied as well.

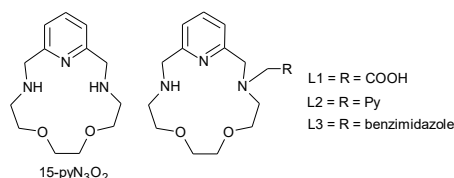


Fig. 1. Structural formulas of the discussed ligands L1-L3 and the parent macrocycle 15pyN<sub>3</sub>O<sub>2</sub>

The authors acknowledge the financial support from the Student Grant Competition at Palacký University Olomouc IGA PrF 2023\_007 and Palacký University Endowment fund 2022.

## REFERENCES

1. Gupta A., Caravan P., Platas-Iglesias C., Gale E. M., Inorg. Chem. 59, 6648 (2020).
2. Drahoš B., Lukeš I., Tóth É.: Eur. J. Chem. 2012, 1975 (2012).
3. Drahoš B., Kotek J., Hermann P., Lukeš I., Tóth E., Inorg. Chem. 49, 3224 (2010).
4. Pražáková M., Ndiaye D., Tóth É., Drahoš B.: Dalton Trans., submitted.

## THE STUDY OF BENZOATOCOPPER (II) COMPLEXES WITH PYRIDYLBENZIMIDAZOLES AND THEIR POTENTIAL BIOLOGICAL ACTIVITIES

**KARIN PREINEROVÁ, MIROSLAVA PUCHOŇOVÁ, JÁN MONCOE**

*Department of inorganic chemistry, Faculty of chemical and food technology, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovak republic*

In recent decades, the effort to develop new drugs has focused on compounds containing transition metals. One group of these compounds are copper complexes, which are of interest due to their potential anticancer, antimicrobial, and anti-inflammatory effects<sup>1</sup>.

The focus of this study is to prepare copper complexes with N-donoring ligands such as derivatives of benzimidazoles, specifically positional isomers of 2-(x-Pyridyl)benzimidazoles where x stands for 2, 3, and 4 and compounds belonging among NSAIDs specifically positional isomers of methylsalicylic (MeSalH) and methylbenzoic acid (MeBenzH). Derivatives of benzimidazoles exhibit low structural requirements and molecules containing benzimidazole ring have significant anti-inflammatory, potentially anticarcinogenic, antiproliferative and antiparasitic properties<sup>2</sup>. Six novel Cu(II) complexes with molecular structures  $[\text{Cu}(2\text{-PyBzim})_2(3\text{-MeSal})] \times (3\text{-MeSal})$  (**I**),  $[\text{Cu}_2(2\text{-PyBzim})_2(3\text{-MeBenz})_4] \times (\text{H}_2\text{O}) \times (\text{EtOH})$  (**II**),  $[\text{Cu}_2(2\text{-PyBzim})_2(3\text{-MeBenz})_2] \times (\text{EtOH})$  (**III**),  $[\text{Cu}(3\text{-PyBzim})_2(3\text{-MeBenz})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \times 2\text{H}_2\text{O}$  (**IV**),  $[\text{Cu}(4\text{-PyBzim})_2(3\text{-MeBenz})_2]$  (**V**),  $[\text{Cu}(4\text{-PyBzim})_2(2\text{-MeBenz})]$  (**VI**) were prepared.

Subsequent aim of this study is observation of reaction changes on the final product and analysis of properties of prepared complexes by spectral methods – Infrared spectroscopy, elemental analysis, EPR spectroscopy, UV-Vis spectroscopy. We also focus on the determination of the acaricidal activity of these complexes and the interactions with calf-thymus DNA will be studied by viscosity measurements and UV-Vis spectroscopy.

*This work was supported by the Scientific Grant Agency of the Slovak Republic VEGA 1/0686/23.*

### REFERENCES

1. Tisato F., Marzano C., Porchia M., Pellei M., Santini C.: *Med. Res. Rev.* 30 (4), 708 (2010).
2. Akhtar W., Khan M. F., Verma G., Shaquiquzaman M., Rizvi M. A., Mehdi S. H., Akhter M., Alam M. M.: *Eur. J. Med. Chem.* 126, 705 (2017).

## ŠTÚDIUM METALO-ORGANICKÝCH SIETÍ OBSAHUJÚCICH FLUOROVANÉ LIGANDY

**DÁVID PRINCÍK, VLADIMÍR ZELENÁK**

*Katedra anorganickej chémie, Ústav chemických vied, Prírodovedecká fakulta UPJŠ, Moyzesová 11, 041 54 Košice, Slovenská republika  
david.princik@student.upjs.sk*

Posledné dve dekády prinášajú obrovský rozmach materiálov známych pod všeobecným označením MOF (metal-organic frameworks), ktoré možno opísať aj ako polymérne pórovité koordinačné zlúčeniny. Tieto všestranné materiály dominujú svojou veľkosťou špecifického povrchu a vnútorným objemom pórov a z tohoto dôvodu nachádzajú široké uplatnenie v heterogénnej katalýze<sup>1</sup> alebo ako sorpčné materiály<sup>2</sup>. Napriek veľkým výhodám majú tieto materiály aj nevýhody. Z komerčného hľadiska je najväčšou nevýhodou hydrolytická labilita, ktorá znemožňuje všestrannejšie využitie týchto materiálov, hlavne v priemyselnom odvetví. Existujú viaceré metódy smerujúce k zvýšeniu hydrolytickej odolnosti MOF, no častokrát vedú k obsadeniu pórov a poklesu sorpčnej kapacity plynov<sup>3</sup>.

Prezentovaná práca sa venuje syntetickej modifikácii MOF komplexov pomocou hydrofóbných ligandov, v ktorých hydrofóbný účinok zabezpečuje aromatický skelet ligandu a atómy fluóru na ňom viazané. Boli pripravené dve série MOF komplexov s dvoma typmi fluorovaných ligandov reprezentovaných kyselinou 3,3'-difluorobifenyl-4,4'-dikarboxylovou (**L1**) a kyselinou 3,3'-bis(trifluorometyl)-bifenyl-4,4'-dikarboxylovou (**L2**). Tieto ligandy boli jednotlivo podrobené solvotermálnym syntézam s hydrátmi chloridov lantanoidov a všetky takto pripravené MOF komplexy boli podrobené IR, TG a SXR/D/PXRD meraniam potvrdzujúcim ich zloženie. Na vybraných fluorovaných MOF boli študované adsorpcie dusíka, oxidu uhličitého a vodíka. Detailné informácie budú prezentované počas priebehu konferencie.

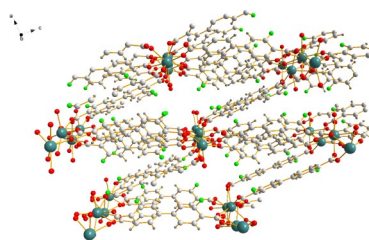


Schéma 1. 1D kanál v komplexe  $\{[\text{Dy}_2(\text{L1})_3] \cdot 2,7 \text{ DMF} \cdot 3,5 \text{ H}_2\text{O}\}_n$

*Tato práca vznikla za podpory Vedeckej grantovej agentúry MŠVVaŠ SR – VEGA č. 1/0865/21.*

### LITERATÚRA

1. Li S., Zhang Y., Hu Y., Wang B. a kol.: *J. Materiomics.* 7, 1029 (2021).
2. Qiu Q. F., Chen C. X., Zeng Z., a kol.: *Inorg. Chem.* 59, 14856 (2020).
3. Jiang S. Y., He W. W., Li S. L. a kol.: *Inorg. Chem.* 57, 6118 (2018).

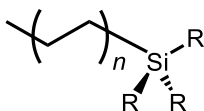
## POLYETHYLENY TERMINOVANÉ KŘEMÍKEM A JEJICH VYUŽITÍ

VÁCLAV RÁLIŠ<sup>a,b</sup>, VOJTĚCH VARGA<sup>a</sup>, MARTIN LAMAČ<sup>a</sup>, MICHAL HORÁČEK<sup>a</sup>, JIŘÍ PINKAS<sup>a</sup>

<sup>a</sup> J. Heyrovský Institute of Physical Chemistry, The Czech Academy of Sciences, Dolejškova 3, 182 23, Prague 8, Czech Republic; <sup>b</sup> Charles University Faculty of Science Hlavova 8, 12800, Prague 2, Czech Republic  
ralisv@natur.cuni.cz

V poslední době se zabýváme polyethyleny terminovanými silylovou skupinou ( $\text{SiR}_3$ , kde  $\text{R} = \text{H}, \text{Me}, \text{Ph} \dots$ ) připravenými pomocí hydrosilan/ $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  systému pro aktivaci komplexů raných přechodných kovů.<sup>1</sup> Tyto polymery mají nízkou molekulovou hmotnost (zpravidla okolo 1000 Da) a vykazují za laboratorní teploty nízkou rozpustnost v běžných organických rozpouštědlech. Pro rozpuštění polymeru je potřeba použít výševroucí rozpouštědla jako například toluen a zvýšenou teplotu.

Předmětem našeho zkoumání jsou postmodifikace těchto polymerů, jedná se například o konverze koncových skupin na silanoly, či fluorsilany a prozkoumání možnosti ukotvení tzv. single site katalyzátorů na těchto materiálech.



Obr. 1. Obecný vzorec studovaných polymerů, kde  $\text{R} = \text{Ph}, \text{Me}, \text{H}, \text{F} \dots$

Tato práce vznikla za podpory grantu Grantové agentury České republiky (projekt 21-01308S).

### LITERATURA

- Varga V., Lamač M., Horáček M., Gyepes R., Pinkas J.: Dalton. Trans. 45, 10146 (2016).

## PŘÍPRAVA P,N-DONOROVÝCH FERROCENOVÝCH LIGANDŮ POMOCÍ NEGISHIHO CROSS-COUPLINGU

DAVID REZAZGUL, IVANA CÍSAŘOVÁ, PETR ŠTĚPNICKÁ, JIŘÍ SCHULZ

Katedra anorganické chemie, Přírodovědecká fakulta, Univerzita Karlova, Hlavova 2030/8, 128 40, Praha, Česká republika  
schulz@natur.cuni.cz

P,N-donorové ligandy tvoří rozmanitou skupinu látek s bohatým využitím například v homogenních zlatem katalyzovaných reakcích. Tyto ligandy využívají donorových skupin, které se liší svou tvrdostí z hlediska teorie HSAB, a tedy i koordinačním chováním, a geometrických specifík skeletu, na kterém jsou navázány. Ferrocen jako skelet nabízí unikátní set geometrických vlastností a mimořádné flexibility; navíc je chemicky stabilní a při jeho modifikaci lze využít mnoho syntetických postupů obecně využívaných v rámci organické chemie, jakými jsou například spojovací reakce. Využití Negishiho spojovací reakce představuje nový a obecný způsob pro přípravu P,N-donorových ferrocenových ligandů. Tímto způsobem bylo připraveno celkem šest P,N-donorových ferrocenových ligandů. Katalytická aktivita jejich zlatných komplexů byla testována při cyklizaci *N*-(prop-2-yn-1-yl)benzamidů a oxidativní cyklizaci fenylacetylenů.

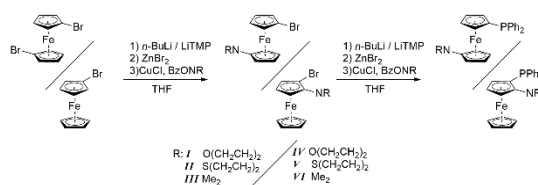


Schéma 1. Syntetický postup přípravy hetero/homo-annulárně substituovaných ferrocenových ligandů

### LITERATURA

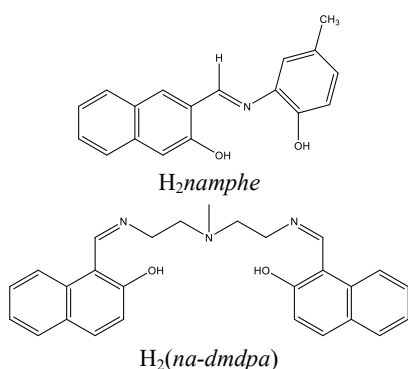
- Carrol M. P. Guiry P. J.: Chem. Soc. Rev. 43, 819 (2014).
- Noël T., Eycken J. V.: Green Process. Synth. 2, 297 (2013).
- Berman A. M., Johnson J. S.: J. Am. Chem. Soc. 126, 5680 (2004).

## PENTACOORDINATED Ni(II) COMPLEXES: SYNTHESIS AND CRYSTAL STRUCTURES

**RICHARD SMOLKO<sup>a,\*</sup>, IRENE ARA<sup>b</sup>,  
LARRY R. FALVELLO<sup>b</sup>, JURAJ ČERNÁK<sup>a</sup>**

<sup>a</sup> Pavol Jozef Šafárik University in Košice, Faculty of Science, Moyzesova 11, 040 01, Košice, Slovakia, <sup>b</sup> Universidad de Zaragoza, Departamento de Química Inorgánica, Pedro Cerbuna 12, E-50009 Zaragoza, Spain  
richard.smolko@student.upjs.sk

Pentacoordinated nickel(II) (S=1) complexes have proven to be very interesting from a magnetochemical point of view, since they may exhibit, especially in the case of trigonal bipyramidal coordination, exceptionally large values of the single ion magnetic anisotropy parameter, *D*. That is a very important aspect for observation of the phenomenon of slow magnetic relaxation<sup>1</sup>. While the preparation of hexacoordinated Ni(II) complexes is easy, the synthesis of pentacoordinated Ni(II) complexes is not straightforward. Several strategies leading towards pentacoordinated Ni(II) complexes exist. Possible approaches can be based on the use of pentadentate Schiff base ligands (SB), or a combination of tridentate SB with bidentate ligands. Of high importance is the large spatial demand of the ligands used which can prevent an insertion of a sixth ligand into the Ni(II) central atom coordination sphere.



Starting from the nickel acetate tetrahydrate, we have successfully prepared and characterized several pentacoordinated Ni(II) complexes, comprising solely the voluminous pentadentate SB ligand, *e.g.*, (*na-dmdpa*)<sup>2-</sup> or a combination of the tridentate SB ligand, *e.g.*, (*namphe*)<sup>2-</sup> with a voluminous N,N'-donor coligand. The crystal structures of all prepared complexes were elucidated, and the results are discussed.

We acknowledge the grant schemes (APVV-18-0016, VEGA 1/0189/22, vvgp-pf-2022-2140, vvgp-2023-2519), grant PID2021-124880NB-I00 (Spain) funded by MCIN/AEI/10.13039/501100011033 and "ERDF A way of making Europe," for their financial aid.

### REFERENCES

1. Nemeč I., Herchel R., Svoboda I., Boča R., Trávníček Z.: Dalton Trans. 44, 9551 (2015).
2. Andruh M.: Chem. Commun. 47, 3025 (2011).

## THE EXPERIMENTAL AND THEORETICAL STUDY OF THE THERMODYNAMIC AND KINETIC PROPERTIES OF Pb(II) MACROCYCLIC COMPLEXES

**VIKTORIE ŠIRŮČKOVÁ<sup>a,\*</sup>, PŘEMYSL LUBAL<sup>a</sup>,  
PETR HERMANN<sup>b</sup>**

<sup>a</sup> Department of Chemistry, Masaryk University, Kamenice 5, CZ-62500 Brno, <sup>b</sup> Department of inorganic chemistry, Charles University, Hlavova 2030., CZ-128 40 Praha, Czech Republic  
239146@mail.muni.cz

The investigation of the thermodynamic and kinetic properties of Pb(II) complexes is vitally important for many applications. For example, lead radioisotopes (<sup>203/212</sup>Pb) have the potential to be utilized in nuclear medicine and therefore, their complexes should exhibit a high thermodynamic stability and a kinetic inertness under physiological conditions.<sup>1</sup> In order to design and implement Pb(II) complexes with desired properties, it is important to understand how ligand identity affects these properties. In this work, we investigated the kinetic and thermodynamic properties of Pb(II) complexes with cyclen-based macrocyclic ligands having two (DO2A), three (DO3A) or four (DOTA) acetic-acid pendant arms, and mono-phosphonic/phosphinic (DO3AP, DO3AP<sup>PrA</sup>, DO3AP<sup>ABn</sup>) or tetra-phosphonic/phosphinic (DOTP, DOTP<sup>H</sup>, DOTP<sup>Ph</sup>, DOTP<sup>OEt</sup>) acid derivatives. The rates of formation and dissociation under varying conditions were monitored using UV-Vis spectroscopy. The most kinetically inert complexes were those with DOTA, while the most kinetically labile complexes were those with four phosphinic acid derivative pendant arms, indicating that acetates confer kinetic stability. The thermodynamic stability followed the order DOTA ~ DO3AP<sup>ABn</sup> < DO3AP<sup>PrA</sup> < DO3AP.

The proposed mechanism of formation of these complexes postulates that the Pb(II) ion is first captured by the pendant arms of the ligand into an out-of-cage complex. This is followed by the slower incorporation of the ion into the macrocyclic cavity. The results from the kinetics of formation studies supported this hypothesis. Ligands with four phosphinic-acid derivatives exhibited the highest rates of formation, while ligands with fewer pendant arms (DO2A and DO3A) exhibited the lowest.

The geometry of the complexes was also computationally optimized using Gaussian and calculated structural parameters, such as bond lengths, were correlated with rates of formation and dissociation. It was determined that longer Pb-N bond lengths correlated with faster rates of formation while longer Pb-O bond lengths correlated with slower rates of dissociation.

Financial support from Masaryk University (MUNI/1286/2017) and Ministry of Education of the Czech Republic (CEITEC 2020 – LQ 1601) is acknowledged.

### REFERENCE

1. Pipin C. G., McMurry T. J., Brechbiel M. W., McDonald M., Lambrecht R., Milenic D., Roselli M., Colcher D., Gansow O. A.: Inorg. Chim. Acta 239, 43 (1995).

## PŘÍPRAVA A REAKTIVITA BORANYLIOVÝCH SLOUČENIN

**KAREL ŠKOCH**

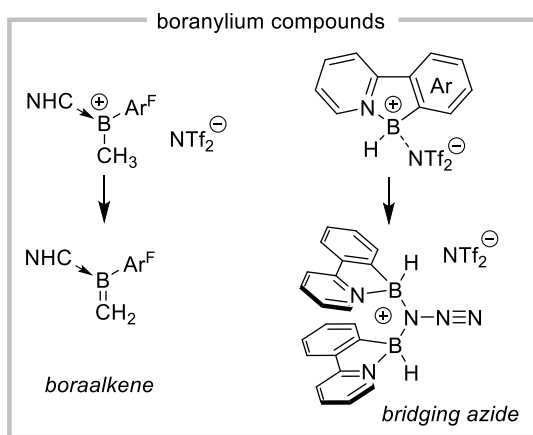
Ústav Anorganické Chemie AV ČR, v.v.i., Husinec-Řež 1001,  
250 68, Česká republika  
skocho@iic.cas.cz

Boranyliové sloučeniny představují třídu látek obsahující atom boru formálně nesoucí pozitivní náboj čímž je zvýšena jejich elektrofilicita, tedy Lewisova kyselost<sup>1,2</sup>. Přestože jsou jejich výsledné vlastnosti výrazně ovlivněny přítomností stabilizujících ligandů, koordinačním okolím boru a charakterem protianiontu, lze obecně říct že se jedná o zajímavou skupinu sloučenin s potencionálním využitím jako katalyzátory pro elektrofilní reakce, chemických senzorů i funkčních materiálů.

V rámci této prezentace budou představeny dva přístupy pro studium boranyliových solí: v rámci prvního bude diskutován systém těžící z přítomnosti N-heterocyklického karbenu, jakožto silného  $\sigma$ -donoru, který umožňuje přípravu ojedinělého heteroolefinu, boraalkenu. Jeho reaktivita bude demonstrována na popisu různých (cyklo)adičních reakcích<sup>3</sup>.

Druhým diskutovaným přístupem bude strategie založená na stabilizaci slabším donorem, ovšem podpořená chelatací, v toto případě ligandy odvozenými od derivátů 2-fenylpyridinu.

V rámci sdělení bude kladen důraz na popis struktury a reaktivity těchto sloučenin. Krátce budou zmíněny i jejich fotofyzikální vlastnosti, které jsou v současné době studovány.



Tato práce vznikla za podpory grantu GAČR 230866.

### LITERATURA

1. Piers W. E., Bourke S. C., Conroy K. D.: *Angew. Chem. Int. Ed.* 44, 5016 (2005).
2. Tan X., Wang H.: *Chem. Soc. Rev.* 51, 2583 (2022).
3. Škoch K., Chen C., Daniliuc C. G., Kehr G., Erker G.: *Dalton Trans.* 51, 7695 (2022).

## Ni(II) COORDINATION COMPOUNDS WITH N,O-DONOR BENZIMIDAZOLE LIGANDS

**MÁRIA TKÁČOVÁ, VLADIMÍR KUČTANIN,  
FLÓRA JOZEFÍKOVÁ, JÁN MONCOLE**

Department of Inorganic Chemistry, Institute of Inorganic Chemistry, Technology and Materials, Slovak University of Technology, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovakia  
maria.tkacova@stuba.sk

Preparation of coordination compounds of transition metals with biologically active ligands has become one of the popular options for the development of new more effective drugs<sup>1</sup>. Benzimidazole derivatives are one of the substances potentially usable as biologically active ligands, which are also used as drugs in clinical practice and exhibit anti-inflammatory, potentially anticarcinogenic, antiproliferative and antiparasitic properties<sup>2</sup>; they are also used as proton pump inhibitors (Omeprazole), anthelmintics (Albendazole, Mebendazole) or antipsychotics (Pimozide)<sup>3</sup>. Therefore presented study demonstrates preparation, characterization and the study of biological activity of Ni(II) coordination compounds with N,O-donor benzimidazole ligands.

Benzimidazole ligands (2-hydroxymethylbenzimidazole H<sub>2</sub>L, 2-hydroxyethylbenzimidazole H<sub>2</sub>L<sup>1</sup>, 6-methyl-2-hydroxymethylbenzimidazole H<sub>2</sub>L<sup>2</sup>) were prepared by a modified Phillips method. Subsequently, twelve mononuclear complexes and six tetranuclear complexes were prepared with these ligands. Coordination compounds were characterized by elemental analysis, IR and UV-Vis spectroscopy and crystal structures for all complexes were determined by using single-crystal X-Ray diffraction. Interactions with calf-thymus DNA for chosen complexes and free ligand (H<sub>2</sub>L) were studied by UV-Vis spectroscopy.

This work was supported by Grant Agencies of the Slovak Republic: APVV-19-0087, APVV-18-0016 a VEGA 1/0686/23.

### REFERENCES

1. Tisato F., Marzano C., Porchia M., Pellei M., Santini C.: *Med Res Rev.* 30, 708 (2010).
2. Keri R. S., Hiremathad A., Budagumpi S., Nagaraja B. M.: *Chem Biol & Drug Des.* 86, 19 (2015).
3. Akhtar W., Khan M. F., Verma G., Shaquiquzaman M., Rizvi M. A., Mehdi S. H., Akhter M., Alam M. M.: *Eur. J. Med. Chem.* 126, 705 (2017).

### ŠTRUKTURÁLNA DIVERZITA KOMPLEXOV ŽELEZA S LIGANDOM 5,5'-DIMETYL-2,2'-BIPYRIDÍN V ZÁVISLOSTI OD SYNTETICKÝCH PODMIENOK

JANA TOMIČOVÁ<sup>a</sup>, MIROSLAVA MATIKOVÁ-MAĽAROVÁ<sup>a</sup>, ERIKA SAMOĽOVÁ<sup>b</sup>, JURAJ KUČHÁR<sup>a</sup>, BRANISLAV VILIAM HAKALA<sup>c</sup>, JURAJ ČERNÁK<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Katedra anorganickej chémie, Prírodovedecká fakulta, Univerzita P. J. Šafárika, Moyzesova 11, 041 54 Košice, Slovenská republika, <sup>b</sup> Fyzikálny ústav akadémie vied Českej republiky, Na Slovance 2, 182 21 Praha 8, Česká republika <sup>c</sup> Jülich Centre for Neutron Science-2 and Peter Grünberg Institute-4 (JCNS-2/PGI-4), Forschungszentrum Jülich GmbH, Germany, Institute of Crystallography, RWTH Aachen University, 52066 Aachen, Germany  
jana.tomicova@student.upjs.sk

Železo je jedným z 3d kovov s bohatou koordinačnou schopnosťou a pripravené komplexné zlúčeniny predstavujú atraktívne materiály na štúdium magnetických vlastností, akými sú spin-crossover (SCO), paramagnetizmus či molekulové magnety<sup>1</sup>. 2,2'-bipyridín (*bipy*), v prípade substitúcie pyridínových kruhov dáva vznik derivátov, ktoré ladia špecifické elektronické a sterické vlastnosti kovu. Už samotný  $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^{2+}$  kation, bol dôkladne skúmaný a vďaka svojim jedinečným schopnostiam pochádzajúcim zo SCO má potenciál ako funkčný materiál pre magnetické, resp. elektronické zariadenie. Preto nie je prekvapivé, že aj viac ako storočie po objavení, predstavujú komplexy železa s *bipy* jedno z najatraktívnejších odvetví výskumu pre koordinačnú chémiu<sup>2</sup>. Okrem tris-kationov železa je možné pripraviť aj vysokospinové heteroleptické komplexy s jednou alebo dvomi koordinovanými molekulami *bipy*, s pomerne náročnou prípravou, a práve tieto málo početné komplexy s heteroleptickou koordinačnou sférou predstavujú z magnetického hľadiska zaujímavú skupinu látok. V súvislosti s uvedeným sme sa preto sústredili na prípravu chlorido komplexov železa v oxidačnom stave II a III s ligandom 5,5'-dimetyl-2,2'-bipyridín (*5dmbipy*) použitím diferencovaných syntetických postupov. Je dôležité podotknúť, že aj malá zmena v procese prípravy môže viesť ku štruktúrnym zmenám výsledného produktu. Využili sme preto laboratórnu a solvotermálnu metódu prípravy komplexov, čo nás viedlo k získaniu štyroch odlišných produktov a zo štruktúrneho aspektu ich možno rozdeliť na dva iónové solvatomorfy  $[\text{Fe}(\text{5dmbipy})_3][\text{Fe}_2\text{OCl}_6]$  a  $[\text{Fe}(\text{5dmbipy})_3][\text{Fe}_2\text{OCl}_6] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ , molekulový komplex  $[\text{Fe}(\text{acac})\text{Cl}_2(\text{5dmbipy})]$  a dimérny komplex  $[\text{Fe}_2\text{Cl}_4(\text{5dmbipy})_2]$ .

Táto práca bola podporená projektami grantových agentúr Slovenskej republiky APVV-18-0016 a VEGA 1/0189/22.

#### LITERATÚRA

1. Shiga T., Kumamaru R., Newton G. N., Oshio H.: Dalton Trans. 49, 1485 (2020).
2. Schöne S., Radoske T., März J., Stumpf T., Ikeda-Ohno A.: Inorg. Chem. 57, 21, 13318 (2018).

### NEW Ni(II) COMPLEXES WITH *N,N'*-CHELATING 2-AMINOMETHYLBENZIMIDAZOLE, PREPARATION AND CHARACTERIZATION

RUDOLF VARGA, VLADIMÍR KUČTANIN, JAN PAVLIK, JAN MONCOE

Department of Inorganic Chemistry, Institute of Inorganic Chemistry, Technology and Materials, Slovak University of Technology, Radlinského 9, 81237 Bratislava, Slovakia  
rudolf.varga@stuba.sk

An important class of heterocyclic compounds in many natural and synthetic compounds for the development of new drugs are benzimidazoles<sup>1</sup>. Use of benzimidazoles can be found in liquid crystal materials due to their special physicochemical properties based on fluorescence modulation mechanisms<sup>2</sup>. The benzimidazole moiety involves in a variety of biological processes. For example, *N*-ribosyl-dimethylbenzimidazole is part of the chemical structure of vitamin B12<sup>3</sup>. Benzimidazole derivatives are of intensive researches due to their coordination ability besides their biological importance<sup>4</sup>.

New Ni(II) complexes of general formula  $\text{NiL}_x\text{Y}_z$  have been synthesized, where L is 2-aminomethylbenzimidazole (Figure 1) and Y are inorganic anions such as  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{ClO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{N}_3^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{SeCN}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  as well as organic anion  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ . All newly prepared complex compounds (**1-15**) were characterized by X-ray structural analysis and by spectral techniques such as infrared spectroscopy and UV-Vis spectroscopy. Magnetic measurements were also performed for compounds (**1-6**).

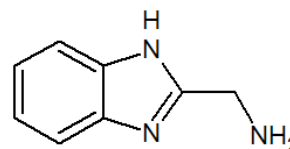


Fig. 1. Schematic representation of the ligand 2-aminomethylbenzimidazole

This work was supported by the Scientific Grant Agency of the Slovak Republic APVV-19-0087, APVV-18-0016 a VEGA 1/0686/23.

#### REFERENCES

1. Chen R. H., et al.: Asian J. Chem. 26, 926 (2014).
2. Qin, H., et al.: Org. Chem. Front. 6, 205 (2019).
3. Bonnett R.: Chem. Rev. 63, 573 (1963).
4. MacHura B., et al.: Polyhedron 45, 221 (2012).



## PŘÍPRAVA FUNKČNÍCH FERROCENOVÝCH DERIVÁTŮ C–H AKTIVACÍ

**VĚRA VARMUŽOVÁ, PETR ŠTĚPNIČKA**

*Katedra Anorganické chemie, Přírodovědecká fakulta, Univerzita Karlova, Hlavova 2030, 128 00 Praha 2  
petr.stepnicka@natur.cuni.cz*

Tato studie se zaměřuje na nepřilíš probádané skupiny látek, kterými jsou anelované ferrocenové sloučeniny s kondenzovaným dusíkatým heterocyklem. Ferrocenová kostra poskytuje molekule planární chiralitu a díky přítomnému donorovému atomu mohou být tyto látky využity jako ligandy v katalýze přechodnými kovy či jako organokatalyzátory<sup>1</sup>.

Z komerčně dostupného bromferrocenu byl tříkrokovou syntézou připraven [(methylsulfonyl)amino]ferrocen. Z této látky nebylo možné kaskádovou nukleofilní substitucí/C–H aktivací/aromatizací připravit anelovaný ferroceno[c]izochinolin **1**. Nicméně optimalizace jednotlivých kroků odděleně s izolací příslušných meziproductů poskytlo žádanou látku **1** v celkovém výtěžku reakční sekvence 67 %.

Intermediát **2**, který je produktem C–H aktivační reakce byl využit pro přípravu kationtového ruthenatého komplexu **3**, ve kterém látka **2** vystupuje jako  $\eta^6$ -ligand a váže se svým fenylovým kruhem. Analogický komplex látky **1** se nepodařilo připravit kvůli její nestabilitě.

Pomocí optimalizované reakční sekvence byla připravena i látka s dalším ortho-kondenzovaným benzenovým kruhem benzo[*f*]ferroceno[*c*]izochinolin.

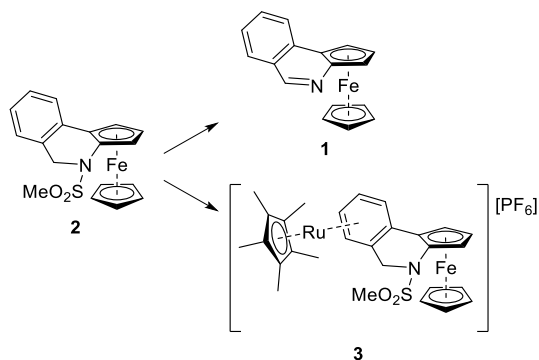


Schéma 1. Anelované ferrocenové deriváty

### LITERATURA

- Bernardo O., González-Pelayo S., López L. A.: Eur. J. Inorg. Chem. e202100911 (2022).

## STRUKTURA A REAKTIVITA BIMETALICKÝCH GUANIDINÁTŮ NEPŘECHODNÝCH KOVŮ

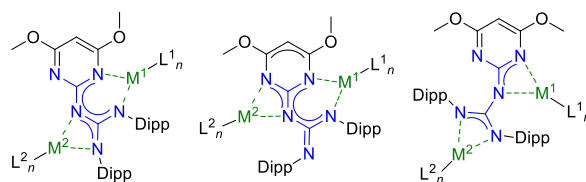
**LUKÁŠ VLK, TOMÁŠ CHLUPATÝ, ALEŠ RŮŽIČKA**

*Katedra obecné a anorganické chemie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, Studentská 573, 532 10 Pardubice, Česká republika  
st54138@upce.cz*

Poččetně skupina *N*-donorových ligandů, guanidinátů, se v poslední době těší zvyšující se pozornosti. Monoanionické komplexy přechodných i nepřechodných kovů byly úspěšně použity jako katalyzátory v organické syntéze, iniciátory polymerací, prekurzory tenkých vrstev a reagenty v dalších chemických transformacích.<sup>1,2</sup>

Elektronově bohatá  $n$ - $\pi$  konjugovaná planární CN<sub>3</sub> jednotka guanidinátu je schopna ubytovat širokou škálu prvků právě díky elektronické flexibilitě a stabilizujícímu chelatajícímu efektu nejčastějšího  $\kappa^2$ -bidentátního uspořádání.<sup>1,2</sup> Další modifikací koordinačního okolí centrálního atomu v podobě vhodné substituce na atomu N guanidinátu lze docílit požadovaných sterických vlastností či zavést přídatné donorové centrum. Značný potenciál skýtá zavedení druhého kovového centra s možným dvojfunkčním či kooperativním efektem vzniklé molekuly.<sup>3</sup>

Systém na Obrázku 1 disponuje rozšířeným konjugovaným systémem obsahujícím pyrimidimový kruh, který umožňuje tvorbu šestičlenných nebo čtyřčlenných chelátů a dvojnásobnou deprotonaci. V závislosti na typu vázaného kovu byly pozorovány tři strukturální módy bimetalických guanidinátů, lišící se elektronovým okolím jednotlivých koordinačních kavit. Dalším předmětem zájmu je výzkum vztahů mezi strukturním uspořádáním a následnou reaktivitou příslušných homo- a heterobimetalických komplexů.



Obr. 1. Pozorované koordinační módy studovaných guanidinátů

Tato práce vznikla za podpory grantu GAČR č. 21-02964S.

### LITERATURA

- Edelmann F. T.: Adv. Organomet. Chem. 61, 55 (2013).
- Carillo-Hermosilla F., Fernández-Galán R., Ramos A., Elorriaga D.: Molecules 27, 5962 (2022).
- Maity R., Birenheide B. S., Breher F., Sarkar B.: ChemCatChem 13, 2337 (2021).

## SYNTHESIS AND ANALYTICAL APPLICATIONS OF CDTE-QD'S NANOPARTICLES

IVAN LANDRY YUMDJO YOUNBISSI, PETRA HUMAJOVÁ, PATRIK BALIAK, ALŽBĚTA JEBAVÁ, LENKA ŘEZÁČOVÁ, PŘEMYSL LUBAL

Department of Chemistry, Přírodovědecká fakulta, Masarykova univerzita, Kamenice 5, 625 00 Brno, Czech Republic  
493489@mail.muni.cz

The recent nanotechnological methods enable the assembly and characterization of well-defined objects in nanometer scale. The quantum-dot (QD) colloid particles of diameter 1–10 nm are usually low-soluble CdTe compounds and their solubility is increased by surface covering of thiol containing compounds and also by increase of solution pH which leads to dissociation of functional carboxylate and/or protonated amine groups. Their exceptional physico-chemical and optical properties as well as higher photostability compared to organic fluorophores can be used for development of new analytical methods for the detection and determination of ions and molecules important in biology and medicine. QD-based nanoparticles exhibit broad excitation and narrow emission band where their position depends on their kind, morphology and size and thus the maximum of emission band can be tuned by synthetic process.

This contribution deals with synthesis and characterization of various QD-CdTe nanoparticles covered by thiol containing compounds (e.g. mercaptopropionic acid, dimercaptosuccinic acid, glutathione, cysteine, 2-mercaptoethanesulfonic acid *etc.*). The physico-chemical processes of nanoparticles in presence of Cu(II) and Pb(II) ions were studied and some of them were employed for their analytical determination by means of luminescence spectroscopy. The analytical procedure was optimized for experimental conditions (e.g. pH, concentration of nanoparticles and analyte) and then it was utilized for determination of both metal ions in water samples. The proposed simple and fast method can be employed for environmental analysis.

Tato práce vznikla za podpory grantu Masarykovy univerzity (MUNIA/1421/2022), MŠMT ČR (LTC20044) a EU programu (COST CA18202 Nectar Action).

## MAGNETICKY ZAJÍMAVÉ Co(II) KOMPLEXY S PYRIDINOVÝMI MAKROCYKLIČKÝMI LIGANDY

EVA ZAHRADNÍKOVÁ<sup>a</sup>, CÉLINE PICHON<sup>b</sup>, JEAN-PASCAL SUTTER<sup>b</sup>, RADOVAN HERCHEL<sup>a</sup>, PETR HALAŠ<sup>a</sup>, BOHUSLAV DRAHOŠ<sup>a\*</sup>

<sup>a</sup> Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Science, Palacky University, 17. listopadu 12, CZ-771 46 Olomouc, Czech Republic, <sup>b</sup> CNRS Laboratoire de Chimie de Coordination (LCC) - UPR 8241, 205 route de Narbonne - BP44009, 31077 Toulouse Cedex 4, France  
bohoslav.drahos@upol.cz

Molekulový magnetismus je relativně novým odvětvím chemie, které v posledních letech zaznamenalo značný vývoj. Cílená syntéza tzv. jednomolekulových magnetů (SMMs), tedy látek vykazujících pomalou relaxaci magnetizace čistě molekulárního původu, by mohla vést k vývoji nových vysokokapacitních paměťových zařízení, využití by rovněž mohly najít ve spintronice či kvantových počítačích<sup>1,2</sup>.

Jedním ze způsobů, jak ladit magnetickou anizotropii, což je klíčový parametr při přípravě efektivnějších SMMs, je vytvoření určitého konkrétního a stabilního koordinačního okolí centrálního atomu (koordinační číslo, geometrie, síla ligandového pole), v čemž právě mohou pomoci makrocyclické ligandy. Syntéza makrocyclických ligandů je tedy samostatnou kapitolou, která bude představena v rámci prezentace. Nejdůležitější cyklizační krok byl monitorován a optimalizován, což vedlo k výraznému navýšení výtěžků reakcí. Prezentovány budou pyridinové makrocyclické ligandy (Schéma 1) a jejich především kobaltaté komplexy, případně komplexy s jinými ionty přechodných kovů, se zaměřením na syntézu, molekulovou strukturu a magnetické vlastnosti daných systémů<sup>3</sup>.

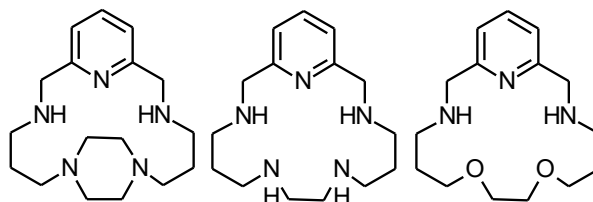


Schéma 1. Vybrané 17členné pyridinové makrocyclické ligandy

Tato práce vznikla za podpory grantu UP GA\_PrF\_2023\_007.

### LITERATURA

- Gatteschi D., Sessoli R., Villain J.: *Molecular Nanomagnets*, Oxford University Press, New York 2006.
- Sutter J.-P., et al.: Chem. Soc. Rev. 51, 3280 (2022).
- Zahradníková E., Herchel R., Šalitrůš I., Císařová I., Drahoš B.: Dalton Trans. 49(26), 9057 (2020).

**IMOBILIZOVANÉ POLYAMÍNY NA PÓROVITÝCH MATERIÁLOCH PRE EFEKTÍVNY ZÁCHYT TOXICKÝCH KOVOVÝCH IÓNOV****EUBOŠ ZAUŠKA<sup>a\*</sup>, TOMÁŠ ZELENKA<sup>b</sup>, MIROSLAV ALMÁŠI<sup>a</sup>**

<sup>a</sup> *Katedra anorganickej chémie, Prírodovedecká fakulta, Univerzita P. J. Šafárika, Moyzesová 11, SK-04101 Košice, Slovenská republika*, <sup>b</sup> *Katedra chémie, Prírodovedecká fakulta, Ostravská Univerzita, 30. Dubna 22, CZ-702 00 Ostrava, Česká republika*  
l.zauska@gmail.com

Na štúdiu adsorpcie toxických kovových iónov pri nízkych koncentráciách sa použila séria materiálov zo skupiny SBA-X (Santa Barbara Amorphous, X= 12, 15 a 16) s post-synteticky modifikovaným povrchom. Ide konkrétne o polyetylénimín (PEI) a jeho Schiffová báza so salicylaldehydom (PS). Adsorpčné merania  $\text{Cu}^{2+}$  katiónov a kinetické modelovanie ukázali, že matematické modely možno aplikovať na adsorpčné procesy s nelineárnou klesajúcim trendom. Adsorpcia katiónov na nemodifikovaných vzorkách bola ovplyvnená morfológiou častíc. SBA-15 s hexagonálnou symetriou má najlepšie výsledky v adsorpčnej kapacite iónov kovu ( $\text{Cu}^{2+}$ : 6,72 mg g<sup>-1</sup>) SBA-12 s kubickým tvarom má nižšiu adsorpčnú kapacitu ako SBA-15 ( $\text{Cu}^{2+}$ : 6,22 mg g<sup>-1</sup>) a SBA-16 so sférickým tvarom najnižšiu celkovú adsorpčnú kapacitu ( $\text{Cu}^{2+}$ : 3,17 mg g<sup>-1</sup>). Povrchovo modifikované materiály s PEI vykázali zvýšenú adsorpčnú kapacitu a adsorpčnú rýchlosť oproti nemodifikovaným materiálom. V porovnaní, materiál SBA-12-PEI zachytil 15,89 mg g<sup>-1</sup>  $\text{Cu}^{2+}$ , SBA-15-PEI vykázal podobný záchyt  $\text{Cu}^{2+}$  (15,10 mg g<sup>-1</sup>) a SBA-16-P mal najlepšiu adsorpčnú kapacitu (18,39 mg g<sup>-1</sup>). Schiffové bázy zvýšili adsorpčné kapacity materiálov vzťahnuté na meďnaté katióny. Pre porovnanie, SBA-12-PS adsorbovala 18,43 mg g<sup>-1</sup>. Taktiež tu bol pozorovaný mierny pokles pri materiáli SBA-15-PS (17,18 mg g<sup>-1</sup>) a výraznejší nárast pre materiál SBA-16-PS (20,93 mg g<sup>-1</sup>). Vplyvom morfológie na adsorpciu, väčšie mezopóry (SBA-15>SBA-12>SBA-16) poskytujú väčšiu adsorpčnú kapacitu, ale zároveň nižšia kapilarita spôsobuje pomalšiu kinetickú rýchlosť adsorpcie. Modifikované materiály zabezpečovali záchyt kovov silnou chemisorpciou, teda tvorbu koordinačných väzbami a tvorbou kavit v prípade Schiffových báz. Kinetické štúdie poukazujú na dva typy mechanizmov dané modelom pseudo-druhého poriadku v prípade nemodifikovaných materiálov a Elovichov kinetický model opisuje chemisorpciu pri modifikovaných vzorkách. Tieto mechanizmy sú ovplyvnené vnútro-časticovej difúzie, ktorú opisuje Weberov-Morrisov model.

*Práca vznikla za podpory grantu APVV SK-CZ-RD-21-0068 a PF-VVGS-2021-2092.*

**LITERATÚRA**

1. Zauska L., Zelenka T., Lisnichuk M.: Mater. Today Commun. 35, 106049 (2023).

---

**AUTORSKÝ REJSTŘÍK**

---

- Almáši M. 134, 140, 157  
Antala J. 134  
Ara I. 152
- Baliak P. 156  
Barnes C. 139  
Binnani Ch. 144
- Císařová I. 134, 136, 142, 144, 151
- Černák J. 152, 154  
Čiefová S. 135
- Debecker D. P. 145  
Drahoš B. 135, 149, 156
- Elding L. I. 146
- Faltejsek J. 136  
Falvello L. R. 152  
Franc M. 136
- Gyepes R. 143
- Hakala B. V. 154  
Halaš P. 156  
Harmošová M. 137  
Herchel R. 141, 156  
Hermann P. 136, 138, 142, 144, 152  
Horáček M. 137, 151  
Hulla M. 138  
Humajová P. 156
- Chlupatý T. 155  
Chrappa M. 138
- Jambor R. 148  
Jebavá A. 156  
Jozefíková F. 146, 153
- Kejik M. 139  
Kello M. 137, 139, 143  
Kepeňová M. 139  
Király N. 140  
Kopel P. 140  
Kossatz S. 144  
Kotek J. 142, 144  
Kotrlé K. 141
- Krivosudský L. 141  
Kubíček V. 125, 142, 136, 144  
Kubinec J. 142  
Kuchár J. 154  
Kuchtanin V. 153, 154  
Kumar N. 138  
Kuncová L. 142  
Kurjan J. 143  
Kuzderová G. 143
- Lamač M. 151  
Lebruška V. 144  
Leitner Z. 144  
Lenártová N. 145  
Leonova L. 145  
Lis S. 126  
Lištiak M. 146  
Litecká M. 143, 139  
Londesborough M. G. S. 127  
Lubal P. 136, 146, 152, 156
- Mach K. 137  
Machac P. 147, 149  
Matíková-Mařarová M. 154  
Michalíková R. 146  
Moncol J. 146, 147, 150, 153, 154  
Moravec Z. 139, 145, 149  
Moždiak O. 148
- Ndiaye D. 149  
Nemec I. 141  
Němec V. 148
- Olejníková P. 143
- Paparakis A. 138  
Pastvova J. 145  
Pavlik J. 154  
Pichon C. 156  
Pinkas J. 137, 139, 147, 151  
Plass W. 129  
Pokorný T. 149  
Potočňák I. 137, 139, 143  
Pražáková M. 149  
Preinerová K. 150  
Princík D. 150  
Puchoňová M. 150
- Ráliš V. 151  
Rendošová M. 143  
Rezazgui D. 151  
Růžička A. 130, 135, 148, 155
- Řezáčová L. 156
- Samořová E. 137, 139, 154  
Sazama P. 145  
Scotti N. 149  
Sedmidubský D. 131  
Schulz J. 134, 151  
Simonikova L. 139  
Smolko R. 152  
Somasundaram J. D. 141  
Styskalik A. 139, 145, 147, 149  
Sutter J.-P. 156
- Šalitroš I. 132  
Šindelář Z. 140  
Širůčková V. 146, 152  
Škoch K. 153  
Štěpnička P. 134, 136, 144, 151, 155  
Švec P. 135
- Tkáčová M. 153  
Tomičová J. 154  
Tóth É. 149
- Urbanovský P. 136, 142
- Varga R. 154  
Varga V. 151  
Vargová Z. 143  
Varmužová V. 155  
Vilková M. 137, 139, 143  
Vlk L. 155  
Vrána J. 148  
Vykoukal V. 149
- Youmbissi Yumdjo I. L. 156
- Zahradníková E. 156  
Zauška E. 157  
Zeleňák V. 133, 140, 145, 150  
Zelenka T. 134, 157



# lach:ner

Lach-Ner is producer and supplier of pure and laboratory chemicals with a strong distribution network, especially in Central and Eastern Europe.

We offer a wide range of basic laboratory chemicals. For the completeness of the assortment, we also offer a portfolio of our partners:



ACRÖS  
ORGANICS

Alfa Aesar

CPAchem



tel.: +420 315 618 315  
e-mail: [info@lach-ner.com](mailto:info@lach-ner.com)  
[www.lach-ner.com](http://www.lach-ner.com)



## 3P Micro

### Automatický analyzátor adsorpce

- BET a velikost pórů 0,4-400 nm
- Až 3 nezávislé měřicí a 4 odplyň. stanice
- Sorpční kinetika pro kontrolu rovnováhy
- Sorpce plynů, par a měření hustoty

### + 3x cryoTune

- Ekonomický kryostat pro 82-323 K
- Kompatibilní s většinou analyzátorů adsorpce
- Tichý, nízká spotřeba, kapalný dusík jako chladivo

= až 3 zcela nezávislá měření - různé plyny i teploty sorpce

## 3P Instruments

výrobce s 30letou historií



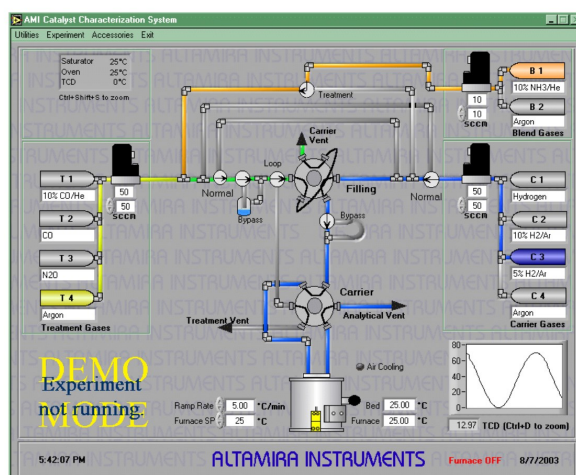
Altamira Instruments

## AMI-300

### Automatická průtočná chemisorpce

- Charakterizace katalyzátorů
- Vlastní příprava směsí plynů a par
- Analýza reakcí a vazeb na povrchu katalyzátoru pomocí FTIR
- Mnoho variant, intuitivní SW

reaktorová řešení na míru



*Konferenci PANCH 2023 finančně podpořily firmy:*



**CZECH CHEMICAL SOCIETY SYMPOSIUM SERIES • ročník/volume 21 (2023), čís./no. 3 • ISSN 2336-7202 (Print), ISSN 2336-7210 (On-line) • ISSN 2336-7229 (CD-ROM) • evidenční číslo MK ČR E 21999 • Vydává Česká společnost chemická jako časopis Asociace českých chemických společností ve spolupráci s VŠCHT Praha, s ČSPCH a ÚOCHB AV ČR za finanční podpory Rady vědeckých společností ČR, Akademie věd ČR, Nadace Český literární fond a kolektivních členů ČSCH • IČO 444715 • Published by the Czech Chemical Society • VEDOUcí REDAKTOR/EDITOR-IN-CHIEF: V. Vyskočil • REDAKTOŘI/ EDITORS: J. Barek, E. Benešová, P. Drašar, P. Holý, P. Chuchvalec, M. Jurášek, Z. Kolská, B. Kratochvíl, J. Masák, J. Podešva, P. Šmejkal; Webové stránky: P. Drašar • TECHNICKÁ REDAKTORKA/EDITORIAL ASSISTANT: R. Rápková • Redakce čísla (ISSUE EDITOR) J. Pinkas • ADRESA PRO ZASÍLÁNÍ PŘÍSPĚVKŮ/ MANUSCRIPTS IN CZECH, SLOVAK OR ENGLISH CAN BE SENT TO: Chemické listy, Novotného lávka 5, 116 68 Praha 1; tel./phone +420 221 082 370, e-mail: chem.listy@csvts.cz • PLNÁ VERZE NA INTERNETU/FULL VERSION ON URL: <http://www.ccsss.cz> • TISK: TG TISK s.r.o., 5. května 1010, 563 01 Lanškroun • SAZBA, ZLOM: ČSCH, Chemické listy • Copyright © 2023 Czech Chemical Society Symposium Series/Česká společnost chemická • Cena výtisku 180 Kč • This journal has been registered with the Copyright Clearance Center, 2322 Rosewood Drive, Danvers, MA 01923, USA, where the consent and conditions can be obtained for copying the articles for personal or internal use • Pokyny pro autory najdete na <http://www.ccsss.cz>, zkratky časopisů podle Chemical Abstract Service Source Index (viz <http://cassi.cas.org/search.jsp>) • Molekulární námět na obálce: Vladimír Palivec • Dáno do tisku 25.5.2023.**