

# 2. konference Pokroky anorganické chemie (PANCH 2016)

Sborník abstraktů



Kutná Hora, Česká republika  
19.-23. června 2016

Organizační výbor:  
Petr Štěpnička a Ivan Němec  
(Katedra anorganické chemie Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy v Praze)



### **Slovo úvodem**

2. konference Pokroky anorganické chemie (PANCH 2016) navazuje na tradiční setkání anorganických chemiků pořádaná střídavě v České a Slovenské republice a zejména pak na předcházející konferenci, která se v novém formátu konala v červnu 2014 v Třešti. Letošní konferenci pořádá katedra anorganické chemie Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy v Praze s cílem svést dohromady anorganické chemiky z České a Slovenské republiky a poskytnout jim fórum pro prezentaci nových výsledků, neformální setkání a případné hledání nových spoluprací. Jako již tradičně dává program konference velký prostor studentům a začínajícím badatelům.

V době přípravy tohoto sborníku bylo na konferenci přihlášeno 41 ústních sdělení, které doplňovala jedna plenární dvojpřednáška (sic!) a ještě sedm vyžádaných přednášek domácích renomovaných odborníků. Počet konferenčních příspěvků a jejich mimořádný tematický rozsah zahrnující koordinační, organokovovou a bioanorganickou chemii, katalýzu, design a charakterizace různých anorganických a hybridních materiálů až po vývoj nových léčiv a sloučenin pro lékařskou diagnostiku odráží široký záběr a moderní trendy současné anorganické chemie a navíc jasně dokládá šíři výzkumu v oblasti anorganické a materiálové chemie v našich zemích.

Konference proběhne v Kutné Hoře, jejíž historie je od nepaměti spojena s těžbou stříbrných rud a metalurgií a tak i svázána s anorganickou chemií. Jedinečná atmosféra malebného města, které je památkovou rezervací a bylo zapsáno na seznam světového kulturního dědictví UNESCO, jistě umocní odborný program konference PANCH 2016.

*Na shledanou v Kutné Hoře!  
Petr Štěpnička a Ivan Němec*

## PLENÁRNÍ PŘEDNÁŠKA

### DEVELOPMENT OF CRYSTALLINE MATERIALS

LADISLAV BOHATÝ, PETRA BECKER

University of Cologne, Institute of Geology and Mineralogy,  
Section Crystallography, Greinstr. 6, D-50939 Köln, Germany  
ladislav.bohaty@uni-koeln.de; petra.becker@uni-koeln.de

Strategies for the development of crystalline materials are outlined in the bipartite talk using the examples of two classes of materials: 1. *Materials for nonlinear optics* and 2. *Magnetoelectrics and magnetoelectric multiferroics*. The focus of the talk is on (large) single crystal materials, which possess one or more functionalities corresponding to one of the two above mentioned areas, however, without aiming to the step of device development.

In general, development of crystalline materials, from the presented point of view of materials crystallography, encompasses both, approaches of solid state chemistry as well as of solid state physics, and the translation of the physical background theory of the property in question into terms of crystal chemistry is one of the fundamental tasks in materials development. In addition, symmetry (or the absence of symmetry) and the resulting anisotropy of physical properties (or even their presence at all) in crystals plays a key role for the targeted realization of physical effects in these materials. A third central issue of materials development is the question of availability of single crystals of required size and quality, a crucial aspect which in many cases turns out to be a bottleneck. Consequently, development of crystalline materials includes also the development of strategies of synthesis and single crystal growth.

**Example 1: Materials for nonlinear optics.** The interaction of the electric field  $E$  of light with matter, causing a polarization  $P$ , in general is nonlinear:

$$P_i = \chi_{ij}^{(1)} E_j + \chi_{ijk}^{(2)} E_j E_k + \chi_{ijkl}^{(3)} E_j E_k E_l + \dots$$

For nonlinear optical (NLO) materials the linear  $\chi^{(1)}$  and one or both of the nonlinear susceptibilities,  $\chi^{(2)}$  and  $\chi^{(3)}$  usually are relevant. While the occurrence of  $\chi^{(2)}$  is restricted by symmetry (demanding non-centrosymmetric optical media)  $\chi^{(1)}$  and  $\chi^{(3)}$  are possible in media of any symmetry. For the development of NLO materials a detailed knowledge of  $\chi^{(1)}$ , i.e. refractive indices and their dispersion within the transparency range of the material, is the mandatory basic information, needed particularly for the calculation of phase matching (PM) possibilities for  $\chi^{(2)}$  or  $\chi^{(3)}$ -based parametric NLO effects. For the effective realization of NLO effects in crystals, furthermore, an appreciably high nonlinearity, i.e. a high value of the effective NLO susceptibility, for the direction of possible phase matching is needed. In special cases this can be calculated from microscopic theories. In practical materials development preliminary information about the magnitude of  $\chi^{(2)}$  susceptibility can be gained from SHG powder measurement<sup>1</sup>.

In the talk the effective generation of second harmonic (SHG) but also of optical parametric down-conversion (PDC)

with collinear or with non-collinear PM are presented on the example of monoclinic  $\text{BiB}_3\text{O}_6$ . The interplay of  $\chi^{(2)}$  and  $\chi^{(3)}$  processes, where stimulated Raman scattering (SRS) as  $\chi^{(3)}$  process is involved, are shown on the example of tetragonal  $\text{Ba}_2\text{MgGe}_2\text{O}_7$ . Here, cascaded  $\chi^{(2)} \leftrightarrow \chi^{(3)}$  processes lead to broad frequency combs, and phase matched sum frequency generation (SFG) of the fundamental wave with different Stokes and anti-Stokes components of SRS result in multi-wavelength nonlinear-lasing.

In nonlinear optical crystals several functionalities can be combined, as it is illustrated on the example of monoclinic  $\text{LaBO}_2\text{MoO}_4$ . In the crystal structure of this compound structural units with high hyperpolarizability are combined with structural units that give rise to effective SRS-promoting vibration modes, and, additionally, the structure can act as host for laser-active rare earth ions, e.g.  $\text{Nd}^{3+}$ .

**Example 2: Magnetoelectrics and magnetoelectric multiferroics.** Magnetoelectric multiferroics (MF) are characterized by the simultaneous and coupled occurrence of ferroelectricity and magnetic order (e.g. ferro-, ferri- or antiferromagnetic order). Magnetoelectrics (ME) are crystals with space-time symmetry that allows the presence of the (linear) magnetoelectric effect. At present, several mechanisms, from which magnetoelectric multiferroicity can arise, are known<sup>2</sup>. In the following MF materials basing on the inverse Dzyaloshinskii-Moriya interaction are selected. Here, a complex spiral-like, ordered arrangement of magnetic moments in the crystal structure destroys spatial inversion symmetry and allows (or in some cases even enforces) the spontaneous occurrence of electric polarization<sup>3</sup>. Accordingly, crystal structures with topologies from which magnetic frustration as a possible source of complex magnetic order may be expected, are of special interest. In terms of crystal chemistry new MF materials of this type could be found among compounds of, e.g., transition metal ions with unpaired electrons, arranged in chains of their coordination polyhedra and with an interchain connectivity involving an odd number of chains.

Clinopyroxenes with the general composition  $AMX_2O_6$  were developed in our research groups as a new family of MF and ME materials as a result of the above given strategy. In the clinopyroxene structure chains of edge-sharing  $[MO_6]$  octahedra ( $M = \text{e.g. Fe}^{3+}, \text{Cr}^{3+}$ ) are linked via  $[XO_4]$  tetrahedra ( $X = \text{Si, Ge}$ ) in a triangular manner. Depending on composition, simple collinear magnetic order (which, however, by symmetry can allow linear magnetoelectric effect, as in the case of  $\text{LiFeSi}_2\text{O}_6$  and  $\text{LiCrSi}_2\text{O}_6$ ), but also, in the case of  $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$  and  $\text{NaFeGe}_2\text{O}_6$ , complex spiral magnetic order occurs. In fact, these crystals are magnetoelectric multiferroics. The talk presents aspects of the multiferroic and the magnetoelectric properties of members of the clinopyroxene family and also sheds light on single crystal growth of these compounds.

### REFERENCES

1. Kurtz S. K., Perry T. T.: J. Appl. Phys. 39, 3798 (1968).
2. Khomskii D.: Physics 2, 20 (2009).
3. Mostovoy M. V.: Phys. Rev. Lett. 96, 067601 (2006).

## ZVANÉ PŘEDNÁŠKY

### KYANIDOKOMPLEXY OD DIESBACHA PO SÚČASNOSŤ

JURAJ ČERNÁK

Univerzita P. J. Šafárika v Košiciach, Prírodovedecká fakulta,  
Ústav chemických vied, Katedra anorganickej chémie, Moyze-  
sova 11, 041 54 Košice, SR  
juraj.cernak@upjs.sk

Kyanidokomplexy patria medzi najstaršie koordinačné zlúčeniny. Príprava modrého pigmentu Berlínskej modrej, ktorý je možné popísať vzorcom  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  a ktorá je pripisovaná Diesbachovi, bola zverejnená už na začiatku 18. storočia; túto písomnú správu je možné považovať za prvú zmienku o kyanidokomplexe v odbornej literatúre<sup>1</sup>. Za iný významný medzník vo vývoji poznatkov o kyanidokomplexoch je možné považovať rok 1897: v tomto roku Hofmann a Küspert zverejnili informáciu o príprave adičnej zlúčeniny  $\text{Ni}(\text{CN})_2 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ , dnes známej ako Hofmannov klatrát<sup>2</sup>. Výrazný nárast záujmu o kyanidokomplexy bol zaznamenaný po zavedení metódy monokryštálovej štruktúrnej analýzy do bežnej laboratórnej praxe. Najmä v dôsledku veľmi malej rozpustnosti Berlínskej modrej sa jej kryštálová štruktúra popisala pomerne neskoro až po tom, ako Buser a Ludi boli úspešní v príprave jej monokryštálov v roku 1972 (cit.<sup>3</sup>). Podobne v prípade Hofmannovho klatrátu a jeho analógov impulzom na ich ďalšie štúdium bola práca Raynera a Powella, v ktorej aplikujú metódu monokryštálovej štruktúrnej analýzy ukázali, že molekuly benzénu netvoria priamu chemickú väzbu s kyanidom nikelnatým, ale sú umiestnené v dutinách tvorených hostiteľskou zložkou na báze kyanidokomplexu<sup>4</sup>. Systematicky túto skupinu zlúčenín a ich analógov vrátane tzv. mineralomimetických štruktúr skúmali prof. Iwamoto z Tokya a jeho žiaci<sup>5,6</sup>. Ako svedčí výrazný počet publikovaných prác evidovaných v profesijných databázach s témou kyanido-komplexov, záujem o ne neustále pretrváva, pričom v súčasnosti je ich výskum podnecovaný najmä z dôvodu ich pozoruhodných magnetických vlastností<sup>7</sup>. V rámci prednášky sa predstavia príklady rôznych typov kyanidokomplexov ako aj príspevok pracoviska autora k tejto problematike.

Táto práca vznikla za podpory grantov APVV-14-0078 a VEGA 1/0075/13 MŠVVaŠ SR.

#### LITERATÚRA

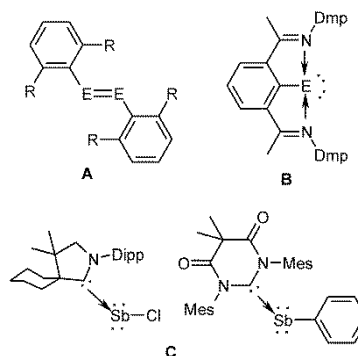
1. Kraft A.: Bull. Hist. Chem. 33, 61 (2008).
2. Hofmann K. A., Küspert F.: Z. anorg. Chem. 15, 204 (1897).
3. Buser J., Ludi A.: J. Chem. Soc., Chem. Comm. 1299 (1972).
4. Rayner J. H., Powell H. M.: J. Chem. Soc. 319 (1952).
5. Iwamoto T., Miyoshi T., Miyamoto T., Sasaki Y., Fujiwara S.: Bull. Chem. Soc. Jap. 40, 1174 (1967).
6. Iwamoto T., Kitazawa T., Nishikiori S., Kuroda R., in *Chemical Physics of Intercalation II*, s. 325-332. Plenum Press, New York 1983.
7. Tanase S., Reedijk J.: Coord. Chem. Rev. 250, 2501 (2006).

### MOŽNOSTI STABILIZACE ORGANOANTIMONNÝCH A BISMUTNÝCH SLOUČENIN JAKO LIGANDŮ PRO PŘECHODNÉ KOVY

IVA VRÁNOVÁ, MONIKA KOŘENKOVÁ, LIBOR  
DOSTÁL\*

Katedra obecné a anorganické chemie, FCHT, Univerzita  
Pardubice, Studentská 573, Pardubice, 532 10  
libor.dostal@upce.cz

Prvky 15. skupiny periodického systému se ve svých organokovových sloučeninách obvykle vyskytují ve dvou stabilních kladných oxidačních stavech +V a +III. Je ovšem možné uvažovat i o třetí možnosti a to tvorbě sloučenin s centrálním atomem ve formálním oxidačním stavu +I. Tato možnost byla studována a kladně posouzena i z teoretického úhlu pohledu<sup>1</sup>. I přesto byla stabilizace monomerních organoantimonných a bismutných sloučenin typu RE (R = monoanionický ligand, E = Sb nebo Bi) obsahující tedy ve své struktuře formálně dva volné elektronové až do nedávna nedosažitelná a to i při použití stericky extrémně náročných ligandů, které slavily úspěch na poli nízkovalečních sloučenin jiných prvků nepřechnodných skupin<sup>2</sup>. Využití výše zmíněných ligandů vedlo pouze k dimerním sloučeninám obsahující formálně násobnou vazbu Sb=Sb, případně Bi=Bi (obr. 1A). O prvním příkladu opravdu monomerní organoantimonné a bismutné sloučeniny informovala naše skupina, přičemž k jejich stabilizaci bylo využito tzv. N,C,N-chelatujících (pincerových) ligandů (obr. 1B)<sup>3</sup>. Poměrně nedávno byly připraveny dva analogické antimonné deriváty, ve kterých bylo ke stabilizaci reaktivního kovového centra využito karbo-nových ligandů (obr. 1C)<sup>4</sup>. V poslední době se naše skupina zabývá možností cílené přípravy většího spektra organoantimonných i organobismutných sloučenin obsahující různé typy chelatujících ligandů a jejich použití jako ligandů pro přechodné kovy<sup>5,6</sup>. Diskuze výsledků dosažených naší skupinou na tomto poli bude obsahem sdělení.



Obr. 1.

Tato práce vznikla za podpory grantu GAČR P207/15-06609S.

## LITERATURA

1. Pyykkö P.: Chem. Rev. 88, 563 (1988).
2. Fischer R.C., Power P.P.: Chem. Rev. 110, 3877 (2010).
3. Šimon P., De Proft F., Jambor R., Růžička A., Dostál L.: Angew. Chem. Int. Ed. 49, 5468 (2010).
4. Kretschmer R., Ruiz D.A., Moore C.E., Rheingold A.L., Bertrand G.: Angew. Chem. Int. Ed. 53, 8176 (2014).
5. Vránová I., Alonso M., Lo R., Sedlák R., Jambor R., Růžička A., De Proft F., Hobza P., Dostál L.: Chem. Eur. J. 21, 16917 (2015).
6. Vránová I., Alonso M., Jambor R., Růžička A., Erben M., Dostál L.: Chem. Eur. J. v tisku: DOI: 10.1002/chem.201601272.

### METALLAKARBORANOVÉ STRUKTURNÍ BLOKY S VYUŽITÍM V RACIONÁLNÍM VÝVOJI LÉČIV A DALŠÍCH OBLASTECH

**BOHUMÍR GRÜNER<sup>a,\*</sup>, JOSEF HOLUB<sup>a</sup>, VÁCLAV ŠÍCHA<sup>a</sup>, JAN NEKVINDA<sup>a</sup>, JANA ŠTĚPÁNKOVÁ<sup>b</sup>, MARIÁN HAJDÚCH<sup>b</sup>, JIŘÍ BRYNDA<sup>c</sup>, PAVLÍNA ŘEZÁČOVÁ<sup>c,d</sup>**

<sup>a</sup> Ústav anorganické chemie AV ČR, v.v.i., Hlavní 1001, 250 68 Řež, <sup>b</sup> Ústav molekulární a translační medicíny při ÚPOL, Hněvotínská 5, 771 47 Olomouc, <sup>c</sup> Ústav molekulární genetiky AV ČR, v.v.i., Vídeňská 1083, 142 20 Praha 4, <sup>d</sup> Ústav organické chemie a biochemie AV ČR, v.v.i., Flemingovo nám. 2, 166 10 Praha 6  
gruner@iic.cas.cz

Metallakaborany jsou mladším sourozencem metallocepných komplexů s karboranovými ligandy namísto cyklopentadienylových kruhů. Nabízejí však do jisté míry odlišné chemické chování, strukturní variabilitu a širokou škálu vlastností<sup>1</sup>. Trojrozměrná struktura karboranových ligandů se zdá být ideální platformou pro přípravu látek s designovou substitucí, vhodnou pro řadu nadějných aplikací. Nicméně, chemické cesty pro jejich cílenou modifikaci byly do nedávna o poznání méně rozvinuty než je tomu u organokovových sloučenin.

Tento příspěvek shrnuje krátce historii metallakaboranů a komentář o jejich rozmanitých strukturních motivech. S ohledem na vývoj strukturních bloků s ponencíalem využití v biomedicině kriticky zhodnocuje vlastnosti jednotlivých strukturních archetypů a dosud dostupné možnosti jejich substitucí. V rámci společné spolupráce autorských pracovišť byly již dříve identifikovány iontové metallakaborany jako nadějný typ látek pro specifickou inhibici of HIV proteasy (HIV-PR)<sup>2</sup>. Následně se podařilo prokázat, že sulfamidovou skupinou substituované karborany mohou specificky inhibovat isoenzym Karbonická anhydrasa IX (CA IX).<sup>3</sup> Odtud zamýšlená substituce karboranového farmakoforu za objemnější metallakaboranový skelet si vyžádala extensivní rozvoj metod substituční chemie.

Zvláštní pozornost je zde proto věnována nedávným pokrokům v chemii kobalt bis(dicarbollid)ového iontu [(1,2-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>10</sub>)<sub>2</sub>-3,3'-Co<sup>III</sup>], který patří v chemii klastrových sloučenin boru k nejstálejším a i díky diamagnetickým vlastnostem, nejvíce studovaným sloučeninám. Jsou shrnuty výsledky nově vyvinutých metod exo-skeletální modifikace jak

na skeletálním atomu boru B(8) nitriliovými, alkylammoniovými a sulfamidovými skupinami<sup>4</sup>, tak širokou paletou funkčních skupin na atomech uhlíku, které zahrnují zavedení alkyldihydroxylových<sup>5</sup>, methylsulfonových, toluensulfonových, alkylaminových<sup>6</sup>, karboxylových<sup>7</sup>, rhodanidových a dalších skupin, včetně polycyklických isoindolonových motivů<sup>8</sup>, na skelet. Tyto látky nabízejí širokou škálu terminálních organických funkčních skupin, a mohou tak přímo sloužit jako strukturní bloky v racionálním vývoji léčiv.

Potenciál nově připravených sloučenin je demonstrován na nedávno dosažených pokrocích v syntéze a optimalizaci struktur specifických a selektivních sulfamidových inhibitorů isoenzymu CA IX. Tento transmembránový metalloenzym, který patří mezi nově identifikované cíle pro protinádorovou léčbu, je zodpovědný za výměnu CO<sub>2</sub> v tkáních hypoxických nádorů. Náhrada karboranových za metallakaboranové bloky<sup>9</sup> vedla po další strukturní optimalizaci k dosažení subnanomolárních hodnot K<sub>i</sub> a výraznému zvýšení selektivity. Na základě základě dat z enzymatických studií je diskutován vliv strukturních faktorů na inhibiční aktivitu. Specifická vazba inhibitorů v aktivním místě je dokumentována prvními molekulárními strukturami komplexu enzym-metallakaboranový inhibitor.

Tyto výsledky jsou ilustrovány krátkým souhrnem dostupných znalostí o chování kobalt bis(dicarbollidu) ve vodném roztoku, výstupy ze studia základních farmakologických faktorů, jako je vazba na plasmové proteiny, přechod přes buněčnou membránu a jsou doplněny některými výsledky ze studia farmakokinetiky na myším modelu.

Tato práce vznikla za podpory grantu GA ČR 15-05677S.

## LITERATURA

1. Grimes R. N.: *Carboranes*, 2nd Ed., Academic Press Publications (Elsevier, Inc.), London 2011.
2. Cígler P., Kožíšek M., Řezáčová P., Brynda J., Otwinowski Z., Pokorná J., Plešek J., Grüner B., Dolečková L., Máša M., Sedláček J., Bodem J., Kraeusslich H.-G., Král V., J. Konvalinka J.: Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 102, 15394 (2005).
3. Brynda J., Mader P., Šícha V., Fábry M., Poncová K., Bakardiev M., Grüner B., Cígler P., Řezáčová P.: Angew. Chem., Intl. Ed. Eng. 52, 13760 (2013).
4. Šícha V., Plešek J., Kvičalová M., Císařová I., Grüner B.: Dalton Trans. 38, 851 (2009).
5. Grüner B., Švec P., Šícha V., Padělková Z.: Dalton Trans. 41, 7498 (2012).
6. Nekvinda J., Švehla J., Císařová I., Grüner B.: J. Organomet. Chem. 798, 112 (2015).
7. Nekvinda J., Šícha V., Hnyk D., Grüner B.: Dalton Trans. 43, 5106 (2014).
8. Grüner B., Šícha V., Císařová I.: Inorg. Chem. 54, 3148 (2015).
9. Brynda J., Cígler P., Grüner B., Řezáčová P., Šícha V., Bakardjiev M., Holub J., Džubák P., Hajdúch M.: Carborane inhibitors of Carbonic Anhydrase, Eur. Pat. EP 2771015, granted 16 March 2016.

## MAKROCYKLICKÉ KOMPLEXY KOVŮ PRO RADIODIAGNOSTIKU ANEB KAŽDÁ MINUTA SE POČÍTÁ

VOJTĚCH KUBÍČEK

Universita Karlova, Přírodovědecká fakulta, Katedra anorganické chemie, Hlavova 8, 128 40 Praha 2  
kubicek@natur.cuni.cz

Moderní medicína využívá řadu neinvazivních diagnostických technik, které jsou označovány souhrnným názvem „molekulární zobrazování“. Významnou roli zde hrají techniky využívající radioisotopy – pozitronová emisní tomografie (PET) a jednofotonová emisní tomografie (SPECT). V rámci metody PET se kromě nekovových radioisotopů, jako jsou např.  $^{18}\text{F}$  a  $^{11}\text{C}$ , studuje a využívá celá řada isotopů kovů. Mezi nejvýznamnější patří  $^{68}\text{Ga}$ ,  $^{64}\text{Cu}$ ,  $^{44}\text{Sc}$  a řada isotopů lanthanoidů. Ionty kovů však nemohou být aplikovány do těla pacienta ve volné formě, protože by docházelo k nespecifickému ukládání v tkáních. Proto jsou tyto kovové radioisotopy aplikovány ve formě komplexů s polydentátními ligandy. Tyto komplexy musí vykazovat vysokou termodynamickou stabilitu a kinetickou inertnost. Právě požadavek na kinetickou inertnost vede k přednostnímu využívání ligandů založených na polyazamacrocyklickém skeletu. Nejběžnějšími makrocycly jsou 1,4,7-triazacyklononan (TACN), 1,4,7,10-tetraazacyklo-dodekan (CYCLEN) a 1,4,8,11-tetraazatetradekan (CYCLAM) (Schéma 1). Aby bylo dosaženo dostatečné termodynamické stability komplexů, jsou tyto makrocycly modifikovány pomocí tzv. pendantních ramen obsahujících další koordinující skupiny. Zavedením pendantních ramen odvozených od kyseliny octové jsou získány nejčastěji využívané a studované ligandy NOTA, DOTA a TETA (Schéma 1).

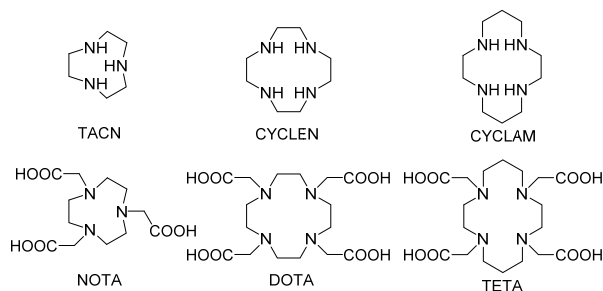


Schéma 1. Nejčastěji využívané makrocycly a jejich karboxylové deriváty

Komplexace iontů kovů makrocyclickými ligandy však často probíhá pomalu. Vzhledem ke krátkému poločasu rozpadu využívaných radionuklidů je právě rychlost komplexace kritickým parametrem při vývoji nových ligandových systémů pro radiofarmacii. U rychle komplexujících systémů je možné připravit radiofarmaka s vysokou specifickou aktivitou, která tak umožňují získat vysokou kvalitu obrazů vyšetřovaných tkání.

Náš dlouhodobý výzkum ukázal, že rychlost komplexace může být významně ovlivněna nahrazením karboxylových skupin pendantních ramen skupinami obsahujícími fosfonáty

a fosfináty<sup>1,2</sup>. Na rozdíl od karboxylových skupin umožňují právě fosfináty prodloužení pendantních ramen a připojení dalších funkčních skupin. Dle povahy jednotlivých skupin pak mohou tyto ligandy vykazovat zvýšenou či sníženou rychlost komplexace.

Komplexace radioisotopů probíhá za velmi nízkých koncentrací. To snižuje rychlost komplexace a vede k nízké efektivitě celého procesu. Proto byly studovány ligandy obsahující pendantní rameno, které nese sekundární koordinační centrum (Schéma 2). Toto centrum „vyčtyává“ ionty kovových isotopů z roztoku a napomáhá přenosu do kavity makrocycly. Důležitá je však povaha tohoto centra. Přítomnost slabě koordinujících sekundárních center vede ke zvýšení rychlosti komplexace iontu kovu v makrocycly. Pokud je však komplexace v sekundárním centru příliš silná, zvyšuje se významně stabilita reakčních intermediátů, což může mít i opačný efekt a přenos iontu kovu do dutiny makrocycly zpomalit<sup>3,4</sup>.

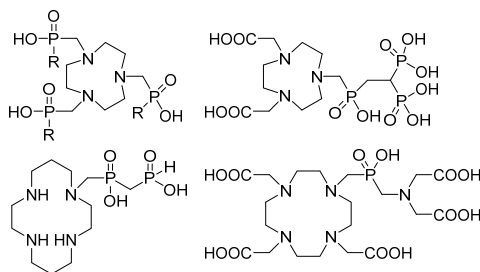


Schéma 2. Studované makrocyclické ligandy s fosfonátovými a fosfinátovými pedantními rameny

Tato práce vznikla za podpory grantu GAČR 13-08336S.

### LITERATURA

- Notní J., Hermann P., Havlíčková J., Kotek J., Kubíček V., Plutnar J., Loktionova N., Riss P. J., Rösch F., Lukeš I.: *Chem. Eur. J.* 16, 7174 (2010).
- Šimeček J., Schulz M., Notní J., Plutnar J., Kubíček V., Havlíčková J., Hermann P.: *Inorg. Chem.* 51, 577 (2012).
- David T., Kubíček V., Gutten O., Lubal P., Kotek J., Pietzsch H.-J., Rulíšek L., Hermann P.: *Inorg. Chem.* 54, 11751 (2015).
- Procházková S., Hraníček J., Kubíček V., Hermann P.: *Polyhedron* 111, 143 (2016).

**VYUŽITIE HELIKÁLNEJ SYMETRIE  
PRI KVANTOVO-CHEMICKÝCH VÝPOČTOCH  
NANORÚRIEK: ŠTRUKTURÁLNE ASPEKTY  
A STABILITA SUPRAVODIVÝCH NANORÚRIEK  
MgB<sub>2</sub>**

**PAVOL BAŇACKÝ<sup>a</sup>, PAVOL NOGA<sup>b</sup>, VOJTECH  
SZÖCS<sup>a</sup>, JOZEF NOGA<sup>a,c</sup>**

<sup>a</sup> Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského v Bratislave, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava, <sup>b</sup> Materiálovotechnická fakulta, Slovenská technická univerzita, 917 24 Trnava, <sup>c</sup> Ústav anorganickej chémie, Slovenská akadémia vied, 845 36 Bratislava, Slovenská republika  
jozef.noga@fns.uniba.sk

V tomto príspevku prezentujeme implementáciu výpočtu pásovej štruktúry nanorúriek s úplným využitím helikálnej symetrie. Náš prístup sa vo viacerých technických, ale aj teoretických aspektoch líši od prechádzajúcich návrhov<sup>1-3</sup>.

Vo všeobecnosti sa dá ľubovoľná nanorúrka s periodickou štruktúrou skonštruovať zrolovaním pásky, ktorá má konečný rozmer v jednom smere translácie, a postupuje do nekonečna v druhom smere translácie. To umožňuje, aby sa takýto systém popísal ako pseudo-dvojdimenziálna mriežka s minimálnou základnou bunkou.

V súčasnosti sa nanorúrky štandardne popisujú ako jedno-dimenziálny problém s podstatne väčšou základnou bunkou. Okrem neúmerne zvýšených výpočtových nákladov, pri jednodimenziálnom prístupe je výsledná pásová štruktúra zbytočne komplikovaná a veľmi neprehľadná z dôvodu veľkej základnej bunky. V našom prístupe sa zredukovaním základnej výpočtovej bunky na minimálnu možnú úroveň výrazne zjednoduší i pásová štruktúra, pričom sa stáva dobre čitateľnou. Metóda je po prvýkrát implementovaná na *ab initio* úrovni, v súčasnosti v jednočasticovom priblížení s využitím bázy Gaussovských orbitalov.

Doterajšie zjednodušené prístupy výpočtu pásovej štruktúry nanorúriek boli buď obmedzené na aproximatívne modelové Hamiltoniány<sup>1,2</sup> alebo sa využívala symetria pri výpočte integrálov cez bodové grupy, tak ako v molekulách<sup>3</sup>.

V prvom prípade sa viacčasticové integrály väčšinou obmedzujú na jednocentrové kde je rotačno-translačná invariancia automaticky zachovaná, a teda možno použiť minimálnu základnú bunku. V druhom prípade je základná bunka rovnaká ako pri jednodimenziálnom prístupe, ale pásovú štruktúru možno čiastočne zjednodušiť využitím bodovej symetrie základnej bunky.

V našej prvej implementácii sme sa rovnako obmedzili na modelový INDO Hamiltonián<sup>4</sup> a pracovali sme s bázou Slaterových orbitalov v priblížení cyklického klastra<sup>5</sup>. Dvojcentrové dvoj-elektrónové integrály však zostávali zachované a pre zabezpečenie ich rotačno-translačnej invariance bolo potrebné uskutočniť na každom centre lokálnu transformáciu súradnicovej sústavy tak, aby jedna z osí smerovala kolmo do centra nanorúry. To isté bolo potrebné uskutočniť i pri úplnej *ab initio* metóde aj pre všeobecné štvorcentrové integrály elektrónovej repulzie.

Napriek známym nedostatkom semiempirických metód, pri ich kontrolovanom používaní možno často dosiahnuť požadovaný kvalitatívny výsledok. Výpočtami uskutočnenými

naším predbežným programom v INDO aproximácii sme ukázali, že nanorúrky diboridu horčička môžu dosiahnuť rovnakú stabilitu ako trojdimenziálna kryštalická štruktúra<sup>6</sup>. Najstabilnejšie formy však prekvapujúco nie sú odvodené od zmiešaných trigonálno-hexagonálnych štruktúrnych motívov vrstvy, ktoré sú často považované za 2D prekurzory nanorúrok bóru. Stabilnejšie sa ukazujú štruktúry odvodené od multivrstvových plástových B-sietí v hexagonálnej mriežke. Naše výsledky ukazujú, že stabilita 25-vrstvového MgB<sub>2</sub> plátu je porovnateľná so stabilitou v objeme. Kľúčovým parametrom mnohostennej nanorúry odvodené z takéhoto plátu je jej vnútorný polomer, ktorého vypočítaná hodnota je 32,6 nm. Vonkajší polomer takejto nanorúry je 51 nm, pričom koncové atómy horčička sú umiestnené z vonkajšej strany vrchnej vrstvy.

Charakter elektrónovej pásovej štruktúry týchto mnohostenných nanorúrok zodpovedá charakteru a topológii supravodivého MgB<sub>2</sub> v tuhej fáze. Naše výsledky indikujú, že kvázi 1D supravodič mnohostennej MgB<sub>2</sub> nanorúry je stabilnou štruktúrou a mohol by byť syntetizovaný.

*Táto práca vznikla s podporou Agentúry pre výskum a vývoj SR (kontrakt APVV-0211-11) ako aj Grantovej agentúry MŠVVaŠ SR a SAV – VEGA projekt 1/0336/12.*

#### LITERATÚRA

- White C. T., Robertson D. H., Mintmire J. W.: Phys. Rev. B 47, 5485 (1993).
- D'yachkov P. N., Makaev D. V.: Phys. Rev. B 76, 195411 (2007).
- Noel Y., D'Arco P., Demichelis R., Zicovich-Wilson C. M., Dovesi R.: J. Comp. Chem. 31, 855 (2010).
- Bañacký P., Noga J., Szöcs V.: J. Phys. Chem. Solids 73, 1044 (2012).
- Noga J., Baňacký P., Biskupič S., Boča R., Pelikán P., Svrček M., Zajac A.: J. Comput. Chem. 20, 253 (1999)
- Bañacký P., Noga P., Szöcs V., Noga J.: Phys. Status Solidi B 252, 2052 (2015).

#### **PŘÍPRAVA MEZOPORÉZNÍCH MATERIÁLŮ NEHYDROLYTICKÝMI SOL-GELOVÝMI METODAMI**

**JIŘÍ PINKAS\*, ALEŠ STÝSKALÍK, DAVID ŠKODA,  
MARTIN KEJÍK**

Ústav chemie, Přírodovědecká fakulta, Masarykova univerzita, Kotlářská 2, 611 37 Brno  
jpinkas@chemi.muni.cz

Porézní materiály hrají důležitou roli v mnoha oblastech chemie a chemické technologie. Vedle klasických zeolitů, koordinačních polymerů (MOFs) a kovalentních porézních sítí (COFs) jsou vyvíjeny nové třídy amorfních porézních systémů pro specifické funkce v heterogenní katalýze, adsorpci a separaci plynů, ukládání CO<sub>2</sub>, vodíku a methanu, elektronice, senzorech a konstrukci baterií. Hlavním cílem je připravit struktury s vysokým povrchem, velkým objemem pórů, řízenou velikostí a tvarem pórů, chemickou a termickou stabilitou, strukturální flexibilitou a chemickými funkcemi vlastnostmi. Syntézy porézních materiálů založené na vodných

sol-gelových reakcích selhávají v mnoha případech směsných oxidů z důvodu rozdílné reakční rychlosti a následné fázové separace. Proto byly vyvinuty principiálně odlišné nehydrolytické sol-gelové (NHSG) metody založené na polykondenzačních reakcích vhodných prekurzorů s vyloučením vody.

V rámci našeho studia NHSG metod jsme vypracovali postup syntézy křemičitofosforečnanových mikroporézních xerogelů s vysokým měrným povrchem ( $568 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) založeným na esterové eliminaci z  $\text{Si}(\text{OAc})_4$  a  $\text{OP}(\text{OSiMe}_3)_3$  (cit.<sup>1</sup>). Získané xerogely obsahují Si-O-P vazby a překvapivě také skupiny  $\text{SiO}_6$  (Schéma 1). Obdobné reakce acetoxyasilanů s trimethylsilyl estery fosforečných a fosfonových kyselin vedou k dobře zesíťovaným maticím, navíc můstkové acetoxyasilany  $(\text{AcO})_3\text{Si-X-Si}(\text{OAc})_3$  poskytují gely s vysokým povrchem ( $700 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) a mesoporézním charakterem<sup>2</sup>. V syntéze prvního mesoporézního nanokrytalického fosforečnanu křemičitého  $\text{Si}_5\text{P}_6\text{O}_{25}$  jsme využili templátování pomocí Pluronic P123 a po kalcinaci jsme získali materiál s povrchem  $128 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  a póry s průměrem 20 nm. Tyto xerogely vykazují výbornou katalytickou aktivitu a selektivitu pro dimeraci methylstyrenu<sup>3</sup>.

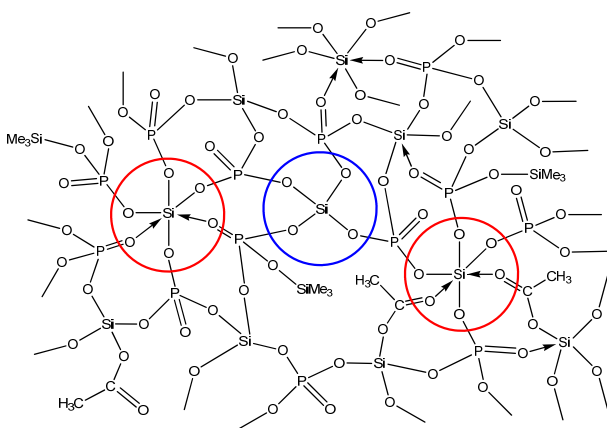


Schéma 1. Struktura křemičitofosforečnanových xerogelů

Studované NHSG reakce dosahují kondenzačních stupňů 80–90 %. Zbytkové organické skupiny  $\equiv\text{Si-OAc}$  a  $\equiv\text{P-OSiMe}_3$  na povrchu gelu jsme využili pro reakce s různými činidly ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_3$ ,  $\text{POCl}_3$ ,  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{AlMe}_3$ ,  $\text{Al}(\text{NMe}_2)_3$  a  $\text{AlCl}_3$ ), abychom selektivně vytvořili Brønstedovské ( $\equiv\text{P-OH}$ ) a Lewisovské (čtyřkoordinovaný Al) kyselé místa vhodná pro použití v katalýze<sup>4</sup>. Hybridní organokřemičitanové xerogely s možností ovlivnit poměr mikro/mesoporézního objemu byly připraveny reakcí  $\text{Si}(\text{OAc})_4$  nebo  $\text{HSi}(\text{OAc})_3$  s benzen-1,3,5-triolem a dosáhly povrchů až  $933 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  a rekordních objemů pórů  $1,36 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ .

Nové templátové NHSG syntézy titanokřemičitanových<sup>5</sup>, zirkonokřemičitanových<sup>6</sup>, hliníkokřemičitanových<sup>7</sup> a cínokřemičitanových xerogelů jsme založili na acetamidových eliminačních reakcích mezi  $\text{Si}(\text{OAc})_4$  a amidy příslušných kovů  $\text{M}(\text{NR}_2)_x$ , které vedou k tvorbě vazeb Si-O-M. Mesoporézního charakteru a vysokých měrných povrchů ( $> 600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) jsme dosáhli použitím templátových činidel Pluronic P123 a F127, které vede k tzv. wormhole typu pórů. Metalokřemičitanové mesoporézní xerogely založené na Ti,

Zr a Al jsou stabilní při kalcinaci až do  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  a katalyzují epoxidaci cyklohexenu, Meerwein-Ponndorf-Verley (MPV) redukcí nebo aminolýzu styren oxidu. Polykondenzační reakce  $\text{Si}(\text{OAc})_4$  a  $\text{Sn}(\text{NEt}_2)_4$  poskytují cínokřemičitanové xerogely s vazbami Si-O-Sn, které se po kalcinaci na vzduchu při  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  transformují na stabilní mesoporézní siliku s homogenně dispergovanými nanočásticemi  $\text{SnO}_2$ . Tento materiál vykazuje dobrou aktivitu a selektivitu v aminolýze styrene oxidu s anilinem. Zahřívání cínokřemičitanového xerogelu v inertní atmosféře dusíku vede k redukcí na nanočástice Sn rozptýlené v matici složené z  $\text{SiO}_2$  a uhlíku. Tento kompozitní materiál byl syntetizován i s přídavkem Li a byly studovány jeho elektrochemické vlastnosti s cílem využít ho jako anodový materiál pro baterie. Charakterizační měření ukázala dobré vlastnosti se specifickou kapacitou  $1300 \text{ mAh g}^{-1}$  po prvním cyklu a  $500 \text{ mAh g}^{-1}$  po dvacátém cyklu při proudové hustotě  $50 \text{ mA g}^{-1}$ .

#### LITERATURA

1. Styskalik A., Skoda D., Moravec Z., Barnes C. E., Pinkas J.: *Micro. Meso. Mater.* 197, 204 (2014).
2. Styskalik A., Skoda D., Moravec Z., Babiak M., Barnes C. E., Pinkas J.: *J. Mater. Chem. A*, 3, 7477 (2015).
3. Styskalik A., Skoda D., Moravec Z., Barnes C. E., Pinkas J.: *RSC Advances* 5, 73670 (2015).
4. Styskalik A., Skoda D., Moravec Z., Barnes C. E., Pinkas J.: *New J. Chem.* 40, 3705 (2016).
5. Skoda D., Styskalik A., Moravec Z., Bezdicka P., Barnes C. E., Pinkas J.: *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 74, 810 (2015).
6. Skoda D., Styskalik A., Moravec Z., Bezdicka P., Pinkas J.: *J. Mat. Sci.* 50, 3371 (2015).
7. Skoda D., Styskalik A., Moravec Z., Bezdicka P., Babiak M., Klementova M., Barnes C. E., Pinkas J.: *RSC Advances* 6, 24273 (2016).

#### GRAFEN, JEHO DERIVÁTY A ANORGANICKÉ ANALOGY

**ZDENĚK SOFER\*, JAN LUXA, ONDŘEJ JANKOVSKÝ, ŠTĚPÁN HUBER, DANIEL BOUŠA, VLASTIMIL MAZÁNEK, KATEŘINA KLÍMOVÁ, DAVID SEDMIDUBSKÝ**

*Ústav anorganické chemie, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6  
zdenek.sofer@vscht.cz*

Grafen patří v posledním desetiletí k nejintenzivněji studovaným materiálům. Za tento neobyčejný zájem vědčí mnoha unikátním vlastnostem. Tyto byly poprvé identifikovány roku 2004, kdy byl grafen připraven mechanickou exfoliací a byly charakterizovány jeho základní elektrické vlastnosti<sup>1</sup>. Jedná se o polovodič s nulovou energií zakázaného pásu, ve kterém je možný díky jeho struktuře balistický transport volných nositelů náboje. Z jeho struktury vyplývá také unikátně vysoká tepelná vodivost. Grafen se také vyznačuje velmi nízkou absorpcí v oblasti viditelného záření, pouhé 2,4 %. Pro aplikace grafenu je mimo jiné velmi důležitá jeho výtečná mechanická pevnost.



Metody syntézy grafenu je možné rozdělit do dvou základních kategorií, procesy „top-down“ a „bottom-up“. „Top-down“ procesy přípravy grafenu jsou založeny na exfoliaci grafitu na jednotlivé vrstvy – grafen. Tento postup je obvykle realizován oxidací grafitu a následnou redukcí připraveného oxidu grafitu. Oxidace grafitu dále zeslabí Van der Waalovy vazby mezi jednotlivými rovinami a je možné jej snadno exfoliovat na jednotlivé monovrstvy. Oxidace grafitu je typicky prováděna v prostředí koncentrovaných kyselin za použití chlorečnanu nebo manganistanu draselného jako oxidačních činidel. Pro redukcí oxidu grafitu jsou používány metody chemické, termické případně elektrochemické redukce<sup>2</sup>.

Zásadní nedostatkem grafenu pro některé jeho aplikace je nulová energie zakázaného pásu a dominantní vodivost typu n. Tyto nedostatky je možné odstranit dopováním a chemickými modifikacemi. Dopování grafenu je možné realizovat substitucí atomů uhlíku např. borem, dusíkem nebo sírou<sup>3,4</sup>. Elektronová struktura grafenu může být také modifikována kovalentním navázáním různých funkčních skupin na grafenový skelet<sup>5,6</sup>. Jednou z neefektivnějších metod chemické modifikace grafenu umožňující změnu jeho transportních vlastností je kovalentní navázání aryl derivátů substituovaných různými funkčními skupinami umožňující injektování nebo zachytávání elektronů a tím efektivní ovlivnění transportních vlastností grafenu. Tento způsob chemické modifikace je založen na reakci diazoniových solí s grafenem radikálovým mechanismem. Dalším z efektivních způsobů chemické modifikace je využití reakcí založených na substituci kyslíkových funkčních skupin kovalentně vázaných na povrchu grafenu. Podle metody přípravy se na povrchu oxidu grafenu vyskytují zejména hydroxyly, epoxidy, ketony a karboxylové kyseliny. Tyto funkční skupiny je možné efektivně modifikovat, např. výměnou hydroxylové skupiny za amino skupinu.

Grafen je možné efektivně modifikovat kovalentním navázáním vodíku, nebo halogenů. Tímto způsobem je možné získat hydrogenovaný grafen, tzv. grafan o teoretickém složení  $(C_1H_1)_n$ , nebo např. fluorografan s teoretickým složením  $(C_1F_1)_n$ . Těmito postupy lze efektivně měnit energii zakázaného pásu od 0 eV pro čistý grafen až po cca 3,5 eV pro čistý grafan, resp. fluorografan. Fluorografan je možné na rozdíl od ostatních halogenderivátů grafenu syntetizovat ve stechiometrické podobě  $(C_1F_1)_n$ . Ostatními halogeny lze skelet grafenu substituovat pouze do určitého stupně. Syntéza fluorografanu se obvykle realizuje pomocí přímé reakce grafenu a jeho derivátů s elementárním fluorem. Za zvýšené teploty a tlaku je možné připravit až plně fluorovaný grafen o složení  $(C_1F_1)_n$ <sup>7</sup>. Syntéza zcela hydrogenovaného grafenu o ideálním složení  $(C_1H_1)_n$  dosud nebyla popsána v literatuře. Jako nejperspektivnější se jeví hydrogenace založená na reakci grafenu s alkalickým kovem v kapalném amoniaku s vodou jako zdrojem protonů<sup>8</sup>.

Po objevu grafenu se začala pozornost soustřeďovat na další vrstevnaté materiály, které se vyznačují anizotropií vlastností a možností přerušení Van der Waalových vazeb mezi jednotlivými rovinami. V současnosti jsou intenzivně studovány anorganické analogy grafenu jako je např. fosforen, silicen a germicen odvozené od vrstevnaté struktury fosforu, křemíku a germania<sup>9</sup>. Na rozdíl od grafenu se jedná o polovodiče s nenulovou energií zakázaného pásu. Tyto materiály jsou velmi perspektivní pro aplikace v mikroelektronice a optoelektronice. Z vrstevnatých sloučenin jsou v současnosti ne-

jintenzivněji studované dichalkogenidy přechodných kovů jako např.  $MoS_2$ . Tyto materiály mají vysoký aplikační potenciál v elektrokatalýze<sup>10</sup>.

*Tato práce vznikla za podpory grantu GACR 15-09001S a 16-05167S.*

#### LITERATURA

- Novoselov K. S., Geim A. K., Morozov S. V., Jiang D., Zhang Y., Dubonos S. V., Grigorieva I. V., Firsov A. A.: *Science* 666, 305 (2004).
- Poh H. L., Šaněk F., Ambrosi A., Zhao G., Sofer Z., Pumera M.: *Nanoscale* 5002, 4 (2012).
- Poh H. L., Šimek P., Sofer Z., Pumera M.: *ACS Nano* 5262,7 (2013).
- Poh H. L., Šimek P., Sofer Z., Tomandl I., Pumera M.: *J. Mater. Chem. A* 13146, 1 (2013).
- Bouša D., Pumera M., Sedmidubský D., Šturala J., Luxa J., Mazánek V., Sofer Z.: *Nanoscale* 1493, 8 (2016).
- Bouša D., Jankovský O., Sedmidubský D., Šturala J., Pumera M., Sofer Z.: *Chem. Eur. J.* 17728, 21 (2015).
- Mazánek V., Jankovský O., Luxa J., Sedmidubský D., Janoušek Z., Šembera F., Mikulics M., Sofer Z.: *Nanoscale* 13646, 7 (2015).
- Bouša D., Luxa J., Sedmidubský D., Huber Š., Jankovský O., Pumera M., Sofer Z.: *RSC Advances* 6475, 6 (2015).
- Balendhran S., Walia S., Nili H., Sriram S., Bhaskaran M.: *Small* 640, 11 (2015).
- Ambrosi A., Sofer Z., Pumera M.: *J. Mater. Chem. A* 8981, 2 (2014).

## PŘEDNÁŠKY

### VÝVOJ, DIZAJN A APLIKÁCIE ZLÚČENÍN TYPU METAL-ORGANIC FRAMEWORKS

**MIROSLAV ALMÁŠI, VLADIMÍR ZELENÁK**

*Katedra anorganickej chémie, Ústav chemických vied, Prírodovedecká fakulta, Univerzita P. J. Šafárika, Moyzesova 11, 040 01 Košice, Slovenská republika  
miroslav.almasi@upjs.sk*

Príprava, štúdium vlastností a aplikácií zlúčenín typu metal-organic frameworks (MOFs) je jednou z najperspektívnejších oblastí dnešnej materiálovej a anorganickej chémie. Zlúčeniny pod označením MOF sa ukazujú zaujímavé z viacerých praktických hľadísk ako napríklad nosiče liečiv, katalyzátory alebo sú perspektívne pre separáciu a záchyt technologicky dôležitých plynov, predovšetkým divodíka ako paliva budúcnosti, respektíve oxidu uhličitého ako hlavnej zložky skleníkových plynov<sup>1</sup>.

Metal-organic frameworks možno definovať ako polymérne komplexné zlúčeniny skladajúce sa z kationov kovov (konektorov), ktoré sú premostené pomocou organických ligandov (linkerov). Výsledný dizajn štruktúry a jej rozmernosť závisia od viacerých faktorov, avšak jedným z dominantných je voľba stavebných častíc.

V prednáške budú prezentované 3D koordinačné polyméry na báze rôzne rozmerných karboxylových kyselín: od kyseliny mravčej, ktorá reprezentuje najmenšiu a najjednoduchšiu karboxylovú kyselinu (HFOR), ďalej kyselinu trimisovú (H<sub>3</sub>BTC)<sup>2,3</sup>, až najobjemnejšiu kyselinu metántetrabenzoovú (H<sub>4</sub>MTB)<sup>4,5</sup> v kombinácii s prechodnými a vnútorne prechodnými prvkami. U pripravených zlúčenín typu MOF bude prezentovaná závislosť medzi veľkosťou pórov, ich sorpčnými vlastnosťami (N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>) a zároveň katalytickou aktivitou testovanou v Knoevenagelovej kondenzácii rôzne rozmerných aldehydov (heptanal, cyklohexán karbaldehyd, benzaldehyd, 4-terbutyl-benzaldehyd, 3,5-ditertbutyl-benzaldehyd a 2-naftaldehyd) a aktívnych metylénových zlúčenín (malonitril, metylkyanoacetát a etylacetoacetát).

*Táto práca vznikla s podporou projektov VEGA 1/0583/11, APVV 0073-14 a KEGA 002UPJŠ-4/2015.*

#### LITERATÚRA

1. Silva P., Vilela S. M. F., Tomé J. P. C., Paz P. A.: Chem. Soc. Rev. 44, 6774 (2015).
2. Almáši M., Zelenák V., Opanasenko M., Císařová I.: Catal. Today 243, 3098 (2015).
3. Almáši M., Zelenák V., Kuchár J., Bourrelly S., Llewellyn P. L.: Colloids Surf. A. 496, 114 (2016).
4. Almáši M., Zelenák V., Opanasenko M., Čejka J.: Dalton Trans. 43, 3730 (2014).
5. Almáši M., Zelenák V., Zukal A., Kuchár J., Čejka J.: Dalton Trans. 45, 1233 (2016).

### PŘÍPRAVA A KATALYTICKÉ VLASTNOSTI FOSFINOFERROCENOVÉHO GUANIDINU

**ONDŘEJ BÁRTA, IVANA CÍSAŘOVÁ, PETR ŠTĚPNIČKA\***

*Katedra anorganické chemie, Přírodovědecká fakulta Univerzity Karlovy v Praze, Hlavova 2030/8, 128 43 Praha 2  
stepnic@natur.cuni.cz*

Polární fosfinové ligandy nalezly uplatnění v celé řadě homo-genních i bifázových katalytických procesů<sup>1</sup>. Většina těchto fosfinů je substituována aniontovými funkčními skupinami. Naopak funkcionalizace kationtovými substituenty není zcela běžná, ačkoli jejich zavedení do molekuly může příznivě ovlivnit katalytický účinek daného ligandu. Zejména v případě dusíkatých bazí se může projevit vliv jejich bazicity a schopnosti vytvářet vodíkové vazby. Ferrocenový skelet se ukázal jako výhodný synthon pro přípravu katalyticky účinných polárních fosfinů, zvláště pak fosfinoamidů<sup>2</sup>. Tento příspěvek popisuje přípravu fosfinoferrocenového guanidinu, jeho komplexů a studii jeho katalytických vlastností.

N-[1'-(difenylfosfino)ferrocenylmethyl]guanidin (**2**) byl připraven ve formě jeho hydrochloridu přímou guanylací 1'-(difenylfosfino)-1-(aminomethyl)ferrocenu (**1**) (schéma 1). Posléze byly připraveny palladnaté komplexy tohoto ligandu, mimo jiné neobvyklý zwitteriontový komplex [PdCl<sub>3</sub>(2H)].

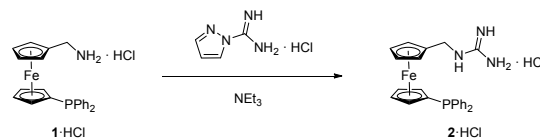


Schéma 1. Příprava N-[1'-(difenylfosfino)ferrocenylmethyl]guanidinu

Pro katalytické testy byla zvolena Suzuki-Miaurova spojovací reakce mezi *para*-substituovanými arylbromidy a bicyklickými triolboráty typu K[MeC(CH<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>BC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Y]<sup>3</sup> vedoucí k bifenyliům (schéma 2). Bylo zjištěno, že reakce poskytuje uspokojivé výsledky v homogenním i bifázovém provedení. Podmínky reakce byly optimalizovány a ukázalo se, že již po 3 hodinách při 80 °C a při použití 0.2% katalyzátoru je dosaženo vynikajících výsledků u většiny studovaných substrátů. Získané výsledky budou diskutovány.

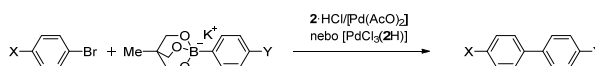


Schéma 2. Obecné schéma testované katalyzované reakce

*Tato práce vznikla za podpory Grantové agentury České republiky (projekt č. 13-08890S).*

#### LITERATURA

1. Shaughnessy K. H.: Chem. Rev. 109, 643 (2009).

2. Štěpnička P.: Chem. Soc. Rev. 41, 4273 (2012).  
 3. Yamamoto Y., Takizawa M., Yu X.-Q., Miyaura N.:  
 Angew. Chem. Int. Ed. 47, 928 (2008).

## REAKTIVITA HYBRIDNÍHO GUANIDINÁTOVÉHO LIGANDU S VYBRANÝMI NEPŘECHODNÝMI KOVY 2., 13. A 14. SKUPINY

**MICHAL BÍLEK\***, EMILIE RIEMLOVÁ, ZDEŇKA PADEĽKOVÁ, ALEŠ RŮŽIČKA

*Katedra obecné a anorganické chemie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, Studentská 573, 532 10 Pardubice*  
 bilek.michal@centrum.cz

Moderní koordinační chemie se v poslední době vydává cestou studia stabilizace spíše neobvyklých, obecně nižších, oxidačních stavů kovů. Nutnou podmínkou existence tohoto typu sloučenin je přítomnost vhodného ligandového systému, přičemž jako dostatečné se jeví použití  $\pi$ -elektronově bohatých nenasycených NC(N)N systémů jako jsou guanidináty. Nejjednodušší způsob přípravy komplexních sloučenin s využitím zmíněného ligandu je tzv. přímá cesta (bez transmetalace kroku). Jedná se o protonolýzu výchozí sloučeniny příslušného kovu a kumulovaného systému základního N=C(NH)–NH skeletu  $N,N,N'$ -trisubstituovaných hybridních guanidínů.

V rámci tohoto příspěvku bude diskutována příprava komplexů vybraných kovů 2., 13. a 14. skupiny stabilizovaných hybridními guanidinátovými ligandy.

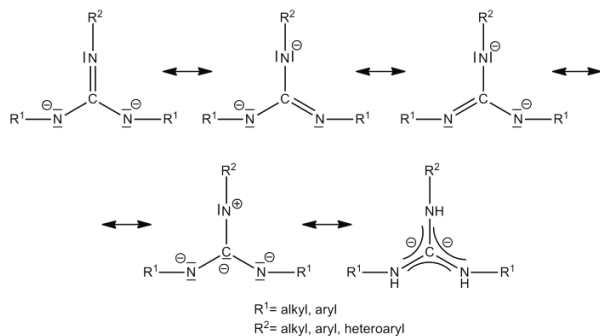


Schéma 1. Vybrané rezonanční struktury 2x deprotonovaného guanidinátového ligandu<sup>1</sup>

*Tato práce vznikla za podpory grantu Grantové agentury, ČR; grant č. P207/12/0223.*

### LITERATURA

1. Chlupatý T., Olejník R., Růžička A., v knize: *Lithium: Technology, Performance and Safety*, kap. 4, s. 89–93. Nova Science Publishers, Inc., New York 2013.

## d-PRVKY JAKO RELAXAČNÍ ČINIDLA V <sup>19</sup>F-MRI

**JAN BLAHUT\*\*<sup>a</sup>**, PETR HERMANN<sup>a</sup>, ANDREA GÁLISOVÁ<sup>b</sup>, VÍT HERYNEK<sup>b</sup>, IVANA CÍSAŘOVÁ<sup>a</sup>, ZDENĚK TOŠNER<sup>c</sup> a JAN KOTEK<sup>a</sup>

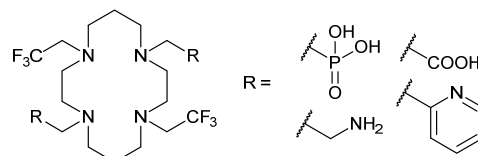
<sup>a</sup> *Katedra Anorganické chemie, Přírodovědecká Fakulta Univerzity Karlovy v Praze, Hlavova 2030, 128 43 Praha 2,*  
<sup>b</sup> *Pracoviště Radiodiagnostiky a Intervenční Radiologie, Oddělení Magnetické Resonance, IKEM, Videňská 1958, 140 21 Praha 4,*  
<sup>c</sup> *NMR Laboratoř, Přírodovědecká Fakulta Univerzity Karlovy v Praze, Hlavova 2030, 128 43 Praha 2*  
 blahutj@natur.cuni.cz

Využití *d*-prvků jako paramagnetických center upravujících NMR relaxační vlastnosti blízkých NMR aktivních jader namísto častěji využívaných *f*-prvků bylo až doposud přehlíženo variantou. V prezentované práci<sup>1</sup> je ukázána aplikace iontů přechodných kovů v zobrazování jádra <sup>19</sup>F magnetickou rezonancí (<sup>19</sup>F-MRI). Úspěšná aplikace této techniky v medicíně se odvíjí právě od vhodně nalažených relaxačních parametrů tohoto jádra. V doposud zkoumaných kontrastních látkách založených na derivátech fluorovaných uhlovodíků neumožňuje dlouhý relaxační čas *T*<sub>1</sub> dostatečně rychlé měření. Naopak systémy založené na kombinaci micelárních struktur s komplexy Gd<sup>3+</sup> vykazují rychlou ztrátu signálu vlivem *T*<sub>2</sub> relaxace<sup>2</sup>.

Derivatizací skeletu 1,4,8,11-tetraazacyklotetradekanu (cyklam) trifluorethylovými skupinami, případně dalšími skupinami (viz obr. 1), a následnou komplexací iontu Ni<sup>2+</sup> (či Co<sup>2+</sup>, Co<sup>3+</sup> a Cu<sup>2+</sup>) byly připraveny kontrastní látky vykazující vhodný poměr *T*<sub>1</sub>/*T*<sub>2</sub> relaxačních rychlostí umožňující jejich detekci ve fantomových vzorcích a také na zvířecím modelu.

Velkým benefitem připravených látek je jejich vliv na relaxační vlastnosti okolních molekul vody, díky čemuž je možné kontrast lokalizovat také ve frekvenčním kanálu <sup>1</sup>H a získat tak bimodální kontrastní látku.

Mimo tyto aplikační aspekty vykazují komplexy připravených ligandů s přechodnými kovy i další zajímavé vlastnosti, jako je výrazná stabilizace kobaltu v oxidačním čísle 2+ nebo snadné přechody mezi čtvercově planárním a oktaedrickým uspořádáním nikelnatých komplexů. Nad čímž srdce zapáleného anorganického chemika jistě zaplesá.



Obr. 1. Studované ligandy

*Tato práce vznikla za podpory grantu GAUK 1076016.*

### LITERATURA

1. Blahut J., Hermann P., Gálisová A., Herynek V., Císařová I., Tošner Z., Kotek J.: Dalton Trans. 45, 474 (2016).  
 2. Tirota I., Dichiarante V., Pigliacelli C., Cavallo G., Terraneo G., Bombelli F. B., Metrangolo P., Resnati G.: Chem. Rev. 115, 1106 (2015).

## REAKTIVITA GERMYLENU BORAGUANIDINÁTU S CC A NC NENASYCENÝMI SYSTÉMY

JIRÍ BÖSERLE, LIBOR DOSTÁL\*

Katedra obecné a anorganické chemie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, Studentská 95, 532 10 Pardubice  
jiri.boserle@student.upce.cz

Boraguanidinátové ligandy jsou dianionické  $N,N'$ -chelatající ligandy odvozené od isoelektronových guanidinátových ligandů formálním nahrazením atomu uhlíku atomem boru v tzv. střеше ligandu<sup>1</sup>. Přestože lze volbou substituentů na centrálním skeletu  $BN_3$  přesně doladit elektronové a sterické vlastnosti těchto ligandů, představují boraguanidinátové ligandy poměrně neprozkoumanou oblast organokovové chemie<sup>2</sup>.

Jednou z mála strukturně charakterizovaných sloučenin prvků 14. skupiny obsahujících ve své struktuře boraguanidinátový ligand je již dříve syntetizovaný germylen **1** (Schéma 1)<sup>3</sup>.

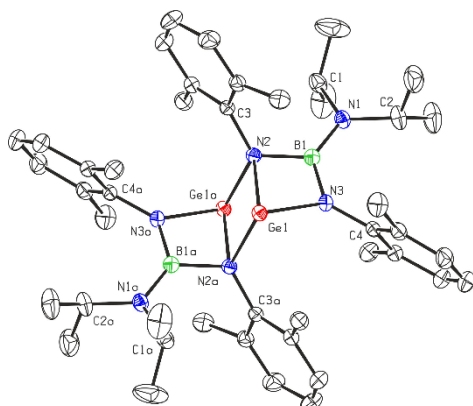


Schéma 1. Molekulová struktura germylenu **1** (cit.<sup>3</sup>)

Tato práce je zaměřena na reaktivitu germylenu **1** se sloučeninami obsahujícími ve své struktuře dvojnou nebo trojnou CC resp. NC vazbu. Germylen **1** byl podroben řadě reakcí s různými reaktanty, přičemž vznikaly spirocyklické sloučeniny nebo poměrně neobvyklé cyklodigermabuteny, které vznikaly reakcí germylenu **1** se symetricky nebo nesymetricky substituovanými acetyleny. Oproti tomu struktura produktů vzniklých při reakcích germylenu **1** s různě substituovanými isonitryly RNC závisela na elektronových a sterických vlastnostech substituentů R.

Tato práce vznikla za podpory grantu GAČR P207/12/0223.

### LITERATURA

1. Fedorchuk Ch., Copsey M., Chivers T.: *Coord. Chem. Rev.* 251, 897 (2007).
2. Corrente A. M., Chivers T.: *Inorg. Chem.* 47, 10073 (2008).
3. Böserle J., Jambor R., Růžička A., Dostál L.: *RSC Adv.* 6, 19377 (2016).

## HEPTAKOORDINOVAVÉ PŘECHODNÉ KOVY V KOMPLEXECH S 15-ČLENNÝM PYRIDINOVÝM MAKROCYKLIKÝM LIGANDEM

BOHUŠLAV DRAHOŠ\*, RADOVAN HERCHEL, ZDENĚK TRÁVNÍČEK

Katedra anorganické chemie, Regionální centrum pokročilých technologií a materiálů, Přírodovědecká fakulta, Univerzita Palackého v Olomouci, 17. listopadu 12, 771 46 Olomouc  
bohuslav.drahos@upol.cz

Komplexy heptakoordinovaných přechodných kovů v poslední době přitahují pozornost v oblasti molekulového magnetismu, a to především kvůli jejich možnému uplatnění ve vysokokapacitních paměťových médiích nebo spintronice<sup>1</sup>. Aby bylo zaručeno koordinační číslo sedm, vybrané přechodné kovy ( $M = Mn^{II}, Fe^{II}, Co^{II}$  a  $Ni^{II}$ ) byly komplexovány pentadentátním 15-členným pyridinovým makrocyclickým ligandem **L** (3,12,18-triaza-6,9-dioxabicyklo[12.3.1]oktadeka-1(18),14,16-trien). Pentagonálně-bipyramidální koordinanční sféra byla v axiálních polohách doplněna (i) dvěma jednoduchými jednozavaznými ligandy X vytvářející jednojaderné komplexy typu  $[M(L)X_2]$  (cit.<sup>2,3</sup>), kde  $X = Cl^-, Br^-, I^-, NCS^-, N_3^-, C(CN)_3^-,$  aj., (ii) jednoduchými bidentátními můstkujícími ligandy Y za tvorby polymerních vícejaderných komplexů typu  $\{[M(L)(m-Y)]^n\}_n$ , kde  $Y = N_3^-, CN^-, C(CN)_3^-, N(CN)_2^-,$  a (iii) komplexními jednotkami  $[M'(CN)_6]^{3-}$  ( $M' = Fe^{III}, Co^{III}$ , aj.) za tvorby heteronukleárních oligomerních komplexů typu  $\{[M(L)]_3[M'(CN)_6]_2\}$ .

Změnou axiálních ligandů v komplexech typu (i) bylo možné ladit velikost magnetické anizotropie, především v komplexech s  $Ni^{II}$  a  $Co^{II}$ , v komplexech s  $Mn^{II}$  byl jejich vliv spíše zanedbatelný<sup>3</sup>. Všechny  $Co^{II}$  komplexy vykazovaly chování polem-indukovaných jedno-molekulových magnetů (vykazovaly pomalou relaxaci magnetizace). V polymerních a heteronukleárních komplexech typu (ii) i (iii) byla zkoumána povaha a síla magnetické výměny mezi kovovými centry<sup>3</sup>.

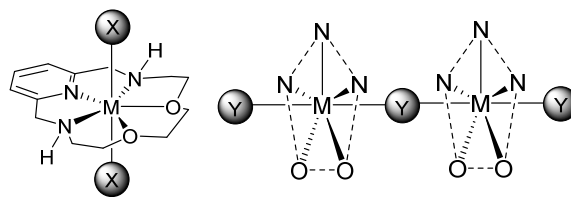


Schéma 1. Schématické znázornění struktury jednojaderných (vlevo) a vícejaderných (vpravo) komplexů s makrocyclickým ligandem **L**

### LITERATURA

1. Kumar Bar A., Pichon C., Sutter J. P.: *Coord. Chem. Rev.* 308, 346 (2016).
2. Drahoš B., Herchel R., Trávníček Z.: *Inorg. Chem.* 54, 3352 (2015).
3. Drahoš B., Herchel R., Trávníček Z.: *RSC Adv.* 6, 34674 (2016).

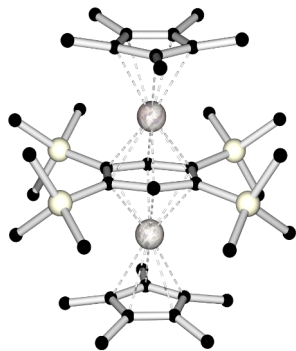
## STUDIUM DVOUJADERNÉHO KOMPLEXU TITANU S CYKLICKÝM MŮSTKOVÝM LIGANDEM MEZI KOVY

KAREL MACH<sup>a</sup>, RÓBERT GYEPES<sup>\*b,c</sup>

<sup>a</sup> Ústav fyzikální chemie J. Herovského Akademie věd ČR, v.v.i, Dolejškova 3, 182 23 Praha 8, <sup>b</sup> Katedra anorganické chemie Přírodovědecké fakulty, Univerzity Karlova v Praze, Hlavova 2030/8, 128 43 Praha 2, Česká republika, <sup>c</sup> Katedra chemie, Pedagogická fakulta, Univerzita J. Selyeho, Bratislavská 3322, 945 01 Komárno, Slovenská republika

Organoprvkové komplexy kovů IV.B. skupiny, zejména sloučeniny titanu s koordinovaným bis(trimethylsilyl)acetylenem (BTMSA) představují významnou skupinu látek<sup>1</sup>, neboť se s výhodou dají využít pro syntézu mnoha dalších sloučenin, vykazující často velmi různorodou geometrii i chemické vlastnosti. Kromě jeho komplexů s kovy se i samotná molekula BTMSA dá použít k přípravě nových sloučenin.

Reakcí Cp\*TiMe<sub>3</sub> (kde Cp\* značí permethylcyklopentadienyl a Me methyl) se dvěma ekvivalenty BTMSA se jako vedlejší produkt reakce dala izolovat dvoujaderná molekula **1** mající symetrický cyklický ligand jako můstek propojující obě kovová centra (obr. 1).



Obr. 1. Dvoujaderná molekula **1**. Vodíkové atomy nejsou pro přehlednost zakresleny. Na centrálním ligandu jsou jako substituenty přítomny trimethylsilylové skupiny

Pro vysvětlení překvapivé termální stability **1** byla molekula studována nejenom pomocí DFT metod, ale na základě získaných DFT výsledků byl pro přesný popis elektronové struktury molekuly použit i multikonfigurační výpočet.

Přednáška bude věnována diskuzi zvláštní elektronové struktury komplexu **1**. Kromě zmiňované termální stability totiž vykazuje komplex další pozoruhodnou charakteristiku – přítomnost centrálního planárního ligandu ve tvaru téměř ideálního šestiúhelníku umístěného symetricky mezi kovy. Přírozenou interpretací této geometrie je předpoklad aromaticity ligandu, ovšem tento předpoklad je v rozporu s počtem násobných vazeb reaktantů. Na základě výpočtů bylo zjištěno, že se v tomto případě nejedná o substituovaný benzenový ligand koordinovaný mezi kovy, ale o cyklický dien, jehož složitá interakce s oběma kovy aromatický systém simuluje, následkem čeho dochází k dosažení téměř stejného řádu vazby všech centrálních uhlíků na kovy.

## LITERATURA

1. Burlakov V. V., Polyakov A. V., Yanovsky A. I., Struchkov Yu. T., Shur V. B., Vol'pin M. E., Rosenthal U., Görls H.: *J. Organomet. Chem.* 476, 197 (1994).

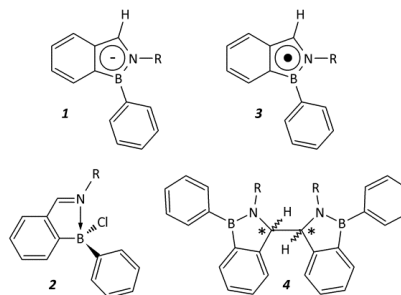
## 1*H*-2,1-BENZAZABOROLYLOVÉ RADIKÁLY A AROMATICKÉ ANIONTY – VYSOCE REAKTIVNÍ ČÁSTICE VEDOUcí K MOLEKULÁM S VÝJIMEČNOU C-C VAZBOU

MARTIN HEJDA, LIBOR DOSTÁL\*

Katedra obecné a anorganické chemie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, Studentská 573, 532 10 Pardubice  
martin.hejda@student.upce.cz

Vedlejším tématem naší pracovní skupiny je již po nějakou dobu příprava heterocyklických sloučenin obsahujících kovalentní vazbu B-N či N-B-N v pětičlenném kruhu<sup>1,2</sup>.

Nedávno jsme ve formě krátkého sdělení publikovali<sup>3</sup> syntézu prvního 1*H*-2,1-benzazaborolylového aniontu **1** (isoelektronového se známým indenylovým aniontem) ve formě jeho draselné soli, využitím redoxní transformace ve skeletu redoxně-aktivního *C,N*-chelatujícího ligandu *C,N*-chelatovaného chloroboranu **2**. Následně zkoumání reaktivity tohoto 6π-aromatického C<sub>3</sub>BN kruhu annulovanému k benzenovému jádru ukázalo na jeho extrémní reaktivitu k různým činidlům, ale rovněž i k výchozím *C,N*-chelatovaným chloroboranům. Nyní jsme byli schopni charakterizovat odpovídající neutrální radikál **3**, který vystupuje jako velice nestálá částice v průběhu redukce *C,N*-chelatovaného chloroboranu draslíkem za vzniku zmíněného 1*H*-2,1-benzazaborolylového aniontu. Samovolná terminace těchto neutrálních 1*H*-2,1-benzazaborolylových radikálů vede ke vzniku dimerů – derivátů bis(1*H*-2,1-benzazaborolu) **4**, jejichž centrální vazba C(sp<sup>3</sup>)-C(sp<sup>3</sup>) – na spojnici obou heterolytických jednotek – vykazuje vskutku mimořádné vlastnosti. V příspěvku bodou ukázány poslední výsledky práce a detailně budou diskutovány především reakční mechanismy.



Tato práce vznikla za podpory grantu GAČR P207/12/0223.

## LITERATURA

1. Hejda M., Lyčka A., Jambor J., Růžička A., Dostál L.: *Dalton Trans.* 42, 6417 (2013).
2. Hejda M., Lyčka A., Jambor J., Růžička A., Dostál L.: *Dalton Trans.* 43, 12678 (2014).



3. Hejda M., Jambor J., Růžička A., Lyčka A., Dostál L.: Dalton Trans. 43, 9012 (2014).

## SLOUČENINY KOVŮ 4. SKUPINY S CYKLOPENTADIENYLOVÝMI A DUSÍK OBSAHUJÍCÍMI LIGANDY

**MICHAL HORÁČEK\***

Ústav Fyzikální Chemie J. Heyrovského, AVČR, v.v.i.,  
Doležkova 2155/3, 182 23 Praha 8  
michal.horacek@jh-inst.cas.cz

Zajímavější se o přípravu a potencionální využití hybridních sloučenin kovů 4. skupiny obsahující kombinaci typově odlišných ligandů jsme v našich pracích popsali jednoduchou metodou přípravy komplexů obsahující substituovaný cyklopentadienylový kruh a *C*, *N*-chelující<sup>1</sup> či  $\beta$ -diketiminátový ligand s methoxy skupinami<sup>2</sup>. Získané sloučeniny obsahující  $\beta$ -diketiminátový ligand byly testovány jako katalyzátory pro polymerizaci ethylenu s různými aktivátory (MAO, MMAO and  $Al^iBu_3/(Ph_3C)[B(C_6F_5)_4]_2$ ).

Tento příspěvek demonstruje variabilitu koordinačních schopností kovů 4. skupiny ve sloučeninách obsahujících cyklopentadienylové a různé dusík obsahující ligandy s proměnlivými sterickými a elektronickými vlastnostmi. Oproti již zmíněným *C,N*-chelujícím a  $\beta$ -diketiminátovým ligandům jsme pracovali i se stericky náročným 2,6-diisopropylanilinem a *N,N*-chelujícím derivátem anilinu (Schéma 1)<sup>3</sup>. Tyto studie vedly k přípravě dimerních sloučenin obsahující tyto ligandy v můstku mezi dvěma atomy kovu. Potvrdila se rovněž odlišnost ve stabilitě amidových a imidových komplexů rostoucí v řadě od titanu k hafniu.

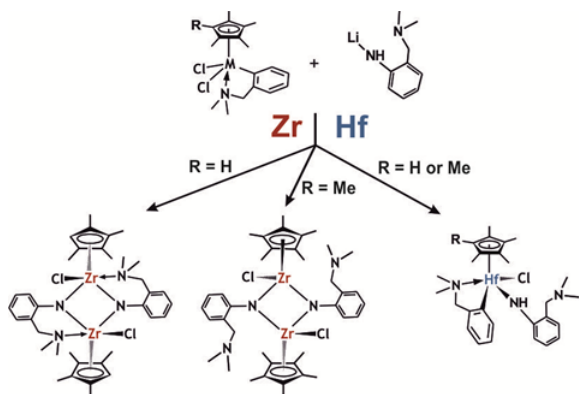


Schéma 1. Rozdílné reakční produkty zirkonia a hafnia při reakci s  $Li[NHC_6H_4-2-(CH_2NMe_2)]$

### LITERATURA

- Havlík A., Lamač M., Pinkas J., Padělková Z., Růžička A., Gyepes R., Horáček M.: J. Organomet. Chem. 719, 64 (2012).
- Havlík A., Lamač M., Pinkas J., Varga V., Růžička A., Olejník R., Horáček M.: J. Organomet. Chem. 786, 71 (2015).
- Havlík A., Lamač M., Pinkas J., Růžička A., Horáček M.: RSC Adv. 73(5), 59154 (2015).

## REAKTIVITA LIGANDŮ OBSAHUJÍCÍCH IMINOVOU FUNKČNÍ SKUPINU S $HSiCl_3$

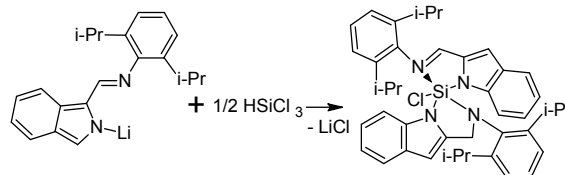
**HANA HOŠNOVÁ, MIROSLAV NOVÁK, ZDĚŇKA RŮŽIČKOVÁ, ROMAN JAMBOR\***

Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická,  
Studentská 573, 532 10 Pardubice  
hana.hosnova@student.upce.cz

K redukci  $C=N$  funkční skupiny lze využít řadu hydrogenačních činidel. V poslední době je využíváno katalýzy pomocí frustrovaných Lewisovských párů<sup>1</sup> a v neposlední řadě existuje několik příkladů, kdy je redukce iminové funkční skupiny indukována  $N \rightarrow Si$  koordinací bez přítomnosti katalyzátoru<sup>2</sup>.

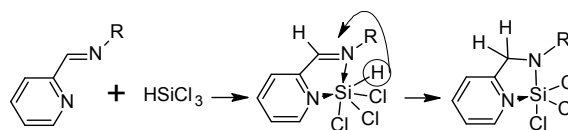
Vrámcí této práce byla studována reaktivita  $HSiCl_3$  v sérii *N*- a *C*-monoanionických a *N*-neutrálních ligandů obsahující iminovou funkční skupinu. Tyto ligandy se liší nejen svými náboji, ale i sterickou náročností.

Vliv typu ligandu na průběh hydrosilylační reakce byl zkoumán u stericky náročného *N*-monoanionického indolového ligandu 2-[ $CH=N(C_6H_3-2,6-iPr_2)$ ] $C_8H_5NH$  (rovnice 1) ve srovnání s pyrrolovým 2-[ $CH=N(C_6H_3-2,6-iPr_2)$ ] $C_4H_3NH$  a *C*-monoanionickým fenylovým ligandem 2-[ $CH=N(C_6H_3-2,6-iPr_2)$ ] $C_6H_4Br$ .



Rovnice 1. Reakce lithné soli indolového derivátu s  $HSiCl_3$

Reakci neutrálních *N,N*- a *N,N,N*-chelujících ligandů obsahujících jednu nebo dvě iminové funkční skupiny 2-[ $CH=N(R)$ ] $C_3H_4N$  ( $R = Ph; 2,4,6-Ph_3C_6H_2$ ) (rovnice 2) a 2,6-[ $CH=N(C_6H_3-2,6-iPr_2)$ ] $C_5H_3N$ ) s  $HSiCl_3$  byly připraveny odpovídající  $N \rightarrow Si$  koordinované amidy křemičité jako produkty spontánní hydrosilylační reakce iminové funkční skupiny indukované  $N \rightarrow Si$  intermolekulární koordinací *N,N*-chelovaných chlorsilanů.



Rovnice 2. Reakce *N,N*-chelujícího ligandu s  $HSiCl_3$

Vhodnou volbou ligandů lze určovat rychlost redukce iminové funkční skupiny.

Tato práce vznikla za podpory grantu GA ČR (15-07091S).

### LITERATURA

- D. J. Parks, W. E. Piers: J. Am. Chem. Soc. 118, 9440 (1996).
- M. Novák, Dostál L., Alonso M., De Proft F., Růžička A., Lyčka A., Jambor R.: Chem. Eur. J. 20, 2542 (2014).

## NANOKOMPOZITY NA BÁZE ANORGANICKEJ MATRICE A UHLÍKOVÝCH NANORÚROK PRIPRAVENÉ METÓDOU CVD

**MICHAL HUBEŇÁK<sup>a\*</sup>, KAROL JESENÁK<sup>a</sup>,  
MAGDALÉNA KADLEČÍKOVÁ<sup>b</sup>, MICHAL  
KOLMAČKA<sup>b</sup>**

<sup>a</sup> Katedra anorganickej chemie, Prírodovedcká fakulta Univerzity Komenského v Bratislave, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava, <sup>b</sup> Ústav elektroniky a fotoniky, Fakulta elektrotechniky a informatiky Slovenskej technickej univerzity v Bratislave, Ilkovičova 3, 812 19 Bratislava  
michalhubenak@gmail.com

Nanokompozity na báze uhlíkových nanorúrok (CNTs) tvoria významnú časť výskumu anorganických materiálov<sup>1-3</sup>. Jednou z hlavných metód prípravy kompozitov, ktoré pozostávajú z anorganickej matrice a uhlíkových nanorúrok je metóda chemickej depozície z pár (HF CVD)<sup>4-6</sup>.

Ako substráty pre syntézu boli použité dva typy anorganických matric prírodného charakteru.

Prvým typom boli ílové minerály, ktoré sa vyznačujú podobným chemickým zložením, avšak veľmi rozdielnou morfológiou. Použili sme montmorillonit, chryzotil a vermikulit. Vzorky boli pred syntézou obohatené o železo z vodného roztoku  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ . Atómy a ióny železa (v rôznych oxidačných stavoch) majú funkciu katalyzátora rastu CNTs. Ďalšou skupinou látok boli banské odpady, ktoré sa vyznačujú nižšou homogenitou avšak obsahujú častice schopné katalýzy rastu CNTs. Využili sme tmavý sediment z odkalovacej nádrže v Markušovciach a zrazeniny banských vôd z Poproču.

Syntézy prebiehali v HF CVD reaktore. Tlak pracovného plynu počas syntézy nepresiahol 3000 Pa a bol tvorený zmesou plynov: vodík, metán. Teplota aktívneho miesta počas syntézy dosahovala približne 620 °C. Teplota volfrámových vlákien, ktoré aktivujú zmes plynov, bola 2020 °C. Celkový čas depozície bol 25 min.

Produkty boli analyzované predovšetkým skenovacou elektrónovou mikroskopiou, kde sa preukázalo pokrytie substrátov uhlíkovou fázou. Vzorka montmorillonitu preukázala najvyššiu koncentráciu CNTs. V prípade banských odpadov možno sledovať pokrytie nielen CNTs, ale aj uhlíkovými nanostenami.

Ďakujeme grantovej agentúre VEGA za finančnú podporu projektu č. 1/0947/16.

### LITERATÚRA

1. Zhou J. P., Gong Q. M., Yuan K. Y., Wu J. J., Chen Y. F., Sha C., Liang J.: *Mat. Sci. Eng. A* 520, 153 (2009).
2. Hu Z., Dong S., Hu J., Lu B.: *Cer. Int.* 39, 2147 (2013).
3. Zapata-Solvas E., Gomez-Garcia D., Dominguez-Rodriguez A.: *J. Eur. Ceram. Soc.* 32, 3001 (2012).
4. Kadlečíková M., Breza J., Jesenák K., Pastorková K., Luptáková V., Kolmačka M., Vojačková A., Michalka M., Vávra I., Križanová Z.: *Appl. Surf. Sci.* 254, 5073 (2008).
5. Breza J., Pastorková K., Kadlečíková M., Jesenák K., Čaplovičová M., Kolmačka M., Lazišťan F.: *Appl. Surf. Sci.* 258, 2540 (2012).

6. Pastorková K., Jesenák K., Kadlečíková M., Breza J., Kolmačka M., Čaplovičová M., Lazišťan F., Michalka M.: *Appl. Surf. Sci.* 258, 2661 (2012).

## PORPHYRIN-BASED CONJUGATED MICROPOROUS POLYMERS AS SOLID-STATE PHOTSENSITIZERS OF SINGLET OXYGEN

**JAN HYNEK<sup>\*</sup>, JIŘÍ RATHOUSKÝ, JAN DEMEL,  
KAMIL LANG**

*Institute of Inorganic Chemistry of the CAS, v.v.i., 25068 Řež,  
Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Science,  
Charles University in Prague, 128 43 Prague  
hynek@iic.cas.cz*

Conjugated microporous polymers (CMPs) are polymeric materials with large surface areas and microporous nature<sup>1</sup>. CMPs built of porphyrin units can be used as solid sensitizers of reactive singlet oxygen,  $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ , under visible light irradiation for the preparation of bactericidal materials. Presented CMPs, prepared using the Suzuki coupling polycondensation reactions, were rationally designed in order to maximize their photosensitizing properties by tuning the porphyrins environment. Combination of tetrasubstituted porphyrin and para-disubstituted benzene as a linker led to CMPs with planar arrangement of porphyrin units (2D CMPs), whereas the utilization of trans-disubstituted porphyrins with substituted tetraphenyl methane led to materials with a diamond-like structure (3D CMPs). The prepared materials were characterized by MAS-NMR, FTIR, and thermal and elemental analyses. The surface areas and pore characteristics were investigated by nitrogen sorption measurement at 77 K.

To elucidate the structure – properties relationship we investigated the photophysical and photochemical properties of the CMPs and compared them with the properties of two known porphyrin-based 2D CMPs and metal-organic frameworks (MOFs). The efficiency of the  $\text{O}_2(^1\Delta_g)$  generation was determined using an *in-situ* reaction with 9,10-diphenylanthracene. 3D CMPs displayed a markedly higher  $\text{O}_2(^1\Delta_g)$  productivity in comparison with 2D CMPs and MOFs. CMPs were stable in organic solvents and underwent no measurable photobleaching. The  $\text{O}_2(^1\Delta_g)$  production activity of the CMPs correlated with neither the surface area nor with the pore volume. Enlarging the distance between neighboring porphyrin cores leads to materials producing  $\text{O}_2(^1\Delta_g)$  in higher yields. Thus, short-range environment of the porphyrin units plays crucial role on the photophysical properties of the CMPs. Compared with the MOFs, the CMPs offer the control over the porphyrin environment and superior stability by replacing the susceptible coordination bonds with the robust covalent bonds; therefore, the CMPs are more suitable and more efficient photosensitizers.

*This work was supported by the Czech Science Foundation (No. 16-15020S) and the Grant Agency of the Charles University in Prague (No. 252216).*

### REFERENCE

1. J.-X. Jiang et. al: *Angew. Chem. Int. Ed.* 46, 8574 (2007).

## FUSION OF NHC'S AND AMIDINATO-ALUMINUM CHEMISTRY. NORMAL OR ABNORMAL?

TOMÁŠ CHLUPATÝ\*, JAN TUREK, ZDEŇKA RŮŽIČKOVÁ, ALEŠ RŮŽIČKA

Department of General and Inorganic Chemistry, Faculty of Chemical Technology, University of Pardubice, Studentská 573, 532 10 Pardubice  
tom-mail@seznam.cz

The propensity of highly electron-deficient aluminium (III) compounds to interact with such Lewis bases as amines, phosphines or donor solvents is one of the cornerstones of classical organometallic chemistry. The first unusual example of congested Lewis adducts built up from the *N*-Heterocyclic carbene as a  $\sigma$ -electron donating system and aluminium(III) species was reported by Arduengo<sup>1</sup> in early 1990s. However, since then only little attention has been directed toward aluminium-carbene complexes and only a handful of examples of abnormal carbenes of main group metals<sup>2</sup> and zinc<sup>3</sup> are known.

The direct synthesis and structure of normal vs. abnormal amidinato-aluminium *N*-heterocyclic carbenes supported by a series of theoretical calculations will be demonstrated.

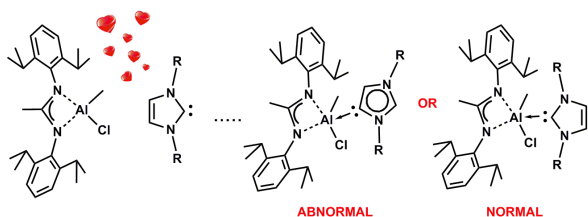


Fig. 1. Fusion of NHC's and amidinato-aluminum chemistry

Financial support from the Grant Agency of Czech Republic (grant nr. P207/12/0223) is acknowledged.

### REFERENCES

1. Arduengo A. J., Dias H. V. R., Calabrese J. C., Davison F.: *J. Am. Chem. Soc.* 114, 9724 (1992).
2. for example: (a) Cui H., Cui Ch.: *Dalton Trans.* 40, 11937 (2011); (b) Cui H., Shao Y., Li X., Kong L., Cui Ch.: *Organometallics* 28, 5191 (2009); (c) Whittell G. R., Balmod E. I., Robetson A. P. M., Patra S. K., Haddow M. F., Manners I.: *Eur. J. Inorg. Chem.* 3967 (2010); (d) Turbervill R. S. P., Goicoechea J. M.: *Aust. J. Chem.* 66, 1131 (2013).
3. Jochmann P., Stephan D. W.: *Chem.-Eur. J.* 20, 8370 (2014).

## PRÍPRAVA A ŠTÚDIUM VLASTNOSTÍ KOORDINAČNÝCH ZLÚČENÍN ŽELEZA S KATIÓNOM [mpcH]<sup>+</sup>

MÁRIO IZAKOVIČ, IVETA ONDREJKOVIČOVÁ  
ZUZANA LUKAČOVIČOVÁ, JÁN MONCOL, MARIAN KOMAN

Oddelenie anorganickej chémie, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská technická univerzita v Bratislave, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovensko  
mario.izakovic@stuba.sk

Metylester kyseliny 3-pyridylkarbamátvej (*mpc*) nazývaný aj 3-metoxykarbonylamidopyridín, ako aj zlúčeniny obsahujúce jeho protizovanú formu [mpcH<sup>+</sup>] sú študované najmä pre ich potenciálne farmaceutické aplikácie. Práca nadväzuje na naše výsledky štúdia vlastností komplexov s derivátmi pyridínu<sup>1</sup>. Je známe, že deriváty pyridínu (*L*) a ich protizované formy [LH<sup>+</sup>] sú biologicky aktívne. Napríklad, skúmaním vlastností zinočnatých komplexných zlúčenín s *mpc* sa zistilo, že vykazujú biologickú aktivitu proti bežným bakteriálnym kmeňom<sup>2</sup>.

V práci sú prezentované tri nové iónové koordinačné zlúčeniny obsahujúce kation [mpcH]<sup>+</sup> zloženia [mpcH][FeCl<sub>4</sub>] (hnédé kryštály), [mpcH]<sub>2</sub>[Fe(NCS)<sub>4</sub>(mpc)<sub>2</sub>] (svetlohnedé kryštály) a [mpcH]Cl × H<sub>2</sub>O (bezfarebné kryštály). Pripravené zlúčeniny sú charakterizované elementárnou analýzou, IČ a UV-Vis spektroskopiou a tretia zlúčenina aj <sup>1</sup>H NMR spektroskopiou. RTG monokryštálová štruktúrna analýza potvrdila iónový charakter zlúčenín.

Koordinačná zlúčenina [mpcH][FeCl<sub>4</sub>] obsahuje 3-metoxykarbonylamidopyridínový kation [mpcH]<sup>+</sup> a tetraédrický tetrachloridoželezitý anión [FeCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup>. Železnatá zlúčenina [mpcH]<sub>2</sub>[Fe(NCS)<sub>4</sub>(mpc)<sub>2</sub>] obsahuje dva kationy [mpcH]<sup>+</sup> a anión [Fe(NCS)<sub>4</sub>(mpc)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup>. Ióny sú spojené dvomi podobnými vodíkovými väzbami, ktoré sa nachádzajú medzi atómom dusíka pyridínového kruhu v katióne a atómom kyslíka karbamátvej skupiny v anióne. Atóm Fe(II) v anióne je oktaédricky obklopený šiestimi atómami N; štyri atómy N zo štyroch skupín NCS<sup>-</sup> sa nachádzajú v ekvatoriálnej rovine a dva atómy N z dvoch molekúl *mpc* sú v axiálnych polohách.

Monohydrát chloridu 3-metoxykarbonylamidopyridína [mpcH]Cl · H<sub>2</sub>O je iónová zlúčenina tvorená kationmi [mpcH]<sup>+</sup>, aniónmi Cl<sup>-</sup> a tiež molekulami vody. Ióny tvoria nekonečné reťazce viazané systémom vodíkových väzieb. Vodíkové väzby sa nachádzajú medzi chloridovým aniónom a atómami dusíka pyridínového kruhu v katióne [mpcH]<sup>+</sup>.

Tato práca vznikla s finančnou podporou grantov VEGA 1/0056/13 a APVV-14-0078.

### LITERATÚRA

1. Lukačovičová Z., Lacková D., Brienik M., Ondrejkočičová I., Záborský O., Doháňošová J., Koman M.: *Chem. Pap.* 69, 1093 (2015).
2. Zeleňák V., Sabo M., Massa W., Llewellyn P.: *Inorg. Chim. Acta* 357, 2049 (2004).



## INFLUENCE OF SURFACE SODIUM IONS TO THE SPECIATION OF VANADIUM

KATEŘINA JAREŠOVÁ\*, KATEŘINA RAABOVÁ,  
ROMAN BULÁNEK

Univerzity of Pardubice, Studentská 95, Pardubice CZ-532 10  
st41793@upce.cz

Vanadium-based catalysts are very important class of industrial catalysts used for various oxidation reactions. Speciation of metal oxide dispersed on inert support has an influence to its catalytic performance. If the amorphous silica is used as a support, usually unsuitable 3D oxidic nanoparticles are formed at significantly lower concentration than with other supports like Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> or ZrO<sub>2</sub>. Recently, it has been reported that impregnation of SiO<sub>2</sub> by small amount of sodium ions causes improvement of active phase dispersion<sup>1</sup>.

Aim of this work is verifying this findings and inspection of vanadium complexes distribution on modified and unmodified silica support. For this purpose, two series of supported vanadium oxide catalyst were prepared – one series with pure amorphous fumed silica and one with silica partially neutralized with sodium ions on surface. The latter was prepared by incipient wetness impregnation from sodium nitrate solution. Concentration of sodium was 0.4 %wt. Catalysts were prepared in non-water environment with vanadium (V) oxytriisopropoxide by incipient wetness impregnation under a dry nitrogen. 2-propanol was used as a solvent. Concentration of vanadium in both series varied from 0.8 to 14 %.

In order to get information about molecular structure of vanadium, samples were investigated by spectroscopic methods including DR-UV VIS and Raman spectroscopy. Redox properties of samples were characterized by TPR and TPO experiments. Among the two series there were not any significant changes in the vanadia distribution. All samples were characterized by 2D tetrahedrally coordinated vanadium species in contrast to classical aqueous impregnation route. However from TPR-TPO studies we found out, that there were considerable changes in the reducibility of the samples. Partially neutralized silica was reduced at higher temperature than the conventional fumed silica (typically the temperature was about 20 °C higher for Na-SiO<sub>2</sub>), on the other hand, reoxidation of the catalyst took place at lower temperature (difference of cca 25 °C) then in the case of fumed silica.

Thanks to the fact, that these materials contain predominantly tetrahedrally coordinated vanadium species, these catalyst could be a promising material for selective ODH reaction of propane and/or butane<sup>2</sup>.

Authors thank the Czech Science Foundation for the support (GAČR 15-19780S).

### REFERENCES

- Grant J. T., Carrero C. A., Love A. M., Verel R., Hermans I.: ACS Catal. 5, 5787 (2015).
- Bulánek R., Kalužová A., Setnička M., Zukal A., Čičmanec P., Mayerová J.: Cat. Tod. 179, 149 (2012).

## UTILISATION OF ADDITION REACTIONS ON 3-AMINO-1,2,4-TRIAZINE IN PREPARATION OF NOVEL NLO-ACTIVE COMPOUNDS

MATOUŠ KLODA<sup>a</sup>, IVANA ČÍSAŘOVÁ<sup>a</sup>, TOMÁŠ JANDA<sup>b</sup>, PETR NĚMEC<sup>b</sup>, IVAN NĚMEC<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Charles University in Prague, Faculty of Science, Department of Inorganic Chemistry, Hlavova 2030, 128 42 Prague 2, <sup>b</sup> Charles University in Prague, Faculty of Mathematics and Physics, Department of Chemical Physics and Optics, Ke Karlovu 2027, 121 16 Prague 2  
matous.kloda@gmail.com

Thanks to their high polarisability, amino derivatives of nitrogen-containing heterocycles have proven to be interesting starting molecules for preparation of novel nonlinear optical materials<sup>1</sup>. Previously unexplored, 3-amino-1,2,4-triazine continues this trend as a molecule with promising NLO properties. The reduced  $\pi$ -electron density of its cation also allows addition reactions with nucleophiles such as water or alcohols. Such reactions were previously observed on related heterocyclic molecules<sup>2</sup>. The reaction products are chiral, which brings a significant advantage in preparation of materials exhibiting second harmonic generation, and their NLO properties are comparable to unmodified 3-amino-1,2,4-triazine. The addition reaction of water was studied by Raman spectroscopy in solution and consequently a range of salt of hydroxy-, methoxy- and ethoxy- derivatives of 3-amino-1,2,4-triazine with both organic and inorganic acids was prepared.

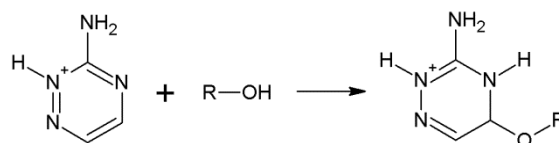


Fig. 1. The addition reaction on 3-amino-1,2,4-triazine; R = H, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

Prediction of the nonlinear optical properties of 3-amino-1,2,4-triazine, its cation and addition products with water, methanol and ethanol was based on quantum chemical calculations. Additionally, the calculation results were used for interpretation of recorded vibrational spectra of the products and solutions. The prepared crystalline materials were also characterised by the methods of X-ray diffraction analysis. Finally, measurements of second harmonic generation efficiency of powder samples were performed for materials fulfilling the necessary symmetry condition.

This work was supported by the Czech Science Foundation (grant no. 14-05506S).

### REFERENCES

- Matulková I., Cihelka J., Pojarová M., Fejfarová K., Dušek M., Vaněk P., Kroupa J., Krupková R., Fábry J., NĚmec I.: CrystEngComm 14, 4625 (2012).
- Albert A.: Adv. Heterocycl. Chem. 20, 117 (1976).

## RESPONZIVNÍ KONTRASTNÍ LÁTKY PRO TOMOGRAFII MAGNETICKÉ REZONANCE

**TEREZA KRCHOVÁ<sup>a,\*</sup>, ANDREA GÁLISOVÁ<sup>b</sup>,  
VÍT HERYNEK<sup>b</sup>, DANIEL JIRÁK<sup>b</sup>, JAN BLAHUT<sup>a</sup>,  
JAN KOTEK<sup>a</sup>**

<sup>a</sup> Katedra anorganické chemie, PřF UK v Praze, Hlavova 8, 128 43 Praha 2; <sup>b</sup> Pracoviště radiodiagnostiky a intervenční radiologie, oddělení magnetické rezonance, IKEM, Vídeňská 1958/9, 140 21 Praha 4  
tereza.krchova@natur.cuni.cz

Tomografie magnetické rezonance (Magnetic Resonance Imaging; MRI) je v současné době jednou z nejdůležitějších zobrazovacích a diagnostických metod využívaných v klinické praxi. Tato neinvazivní metoda poskytuje snímky s vysokým prostorovým rozlišením a zajišťuje nejen anatomické informace, ale také data o funkčním stavu orgánů. Jelikož je lidské tělo složeno především z vody (~70 %), poskytuje tomografie magnetické rezonance relevantní diagnostické informace i bez podání kontrastních látek, avšak jejich aplikace vede ke zlepšení kontrastu patologií či různých specifických tkání v MRI obrazu a tím usnadňuje diagnostiku onemocnění<sup>1</sup>.

V posledních letech se předmětem výzkumu mnoha laboratoří staly takové kontrastní látky, které vykazují schopnost detekovat změny pH v tkáních, což je informace důležitá například pro diagnostiku nádorových onemocnění, návrh způsobu léčby či její monitorování. Jako vhodné se pro tento účel ukázaly tzv. kontrastní látky typu PARACEST (PARAMagnetic Chemical Exchange Saturation Transfer) využívající přenosu saturace mezi vyměnitelnými protony vody a dané paramagnetické látky. MRI kontrast produkovaný těmito látkami je totiž velmi citlivý na okolní podmínky<sup>2</sup>.

Naším cílem byla příprava takového makrocyclického ligandu, jehož komplexy s ionty lanthanoidů by mohly sloužit jako pH-senzory nezávislé na koncentraci dané kontrastní látky. Abychom zajistili kinetickou inertnost komplexů a zároveň vhodné PARACEST-vlastnosti důležité pro pH-senzitivní kontrastní látky, připravili jsme nový makrocyclický ligand s pendantním ramenem obsahujícím aminoskupinu a fosfonovou kyselinu (DO3A-NP). Bylo zjištěno, že komplexy tohoto ligandu by mohly být použity jako koncentracně-nezávislé pH-senzitivní kontrastní látky využívající nejen efektu PARACEST, ale také techniky MRS (Magnetic Resonance Spectroscopy). Komplexy připravených ligandů mají tedy velký potenciál pro další aplikace a rozšiřují tak možnosti využití kontrastních látek ke sledování pH *in vivo*.

Tato práce vznikla za podpory grantu GAUK 110213.

### LITERATURA

1. Soesbe T. D., Wu. Y., Sherry A. D.: *NMR Biomed.* 20, 829 (2013).
2. Hingorani D. V., Berstein A. S., Pagel M. D.: *Contrast Media Mol. Imaging* 245 (2014).

## PRÍPRAVA A CHARAKTERIZÁCIA KOMPLEXOV Ni(II) SO SCHIFFOVÝMI ZÁSADAMI

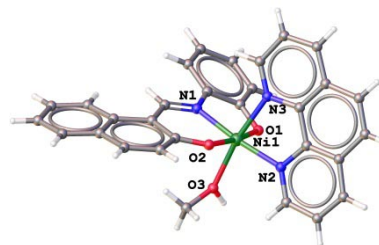
**VLADIMÍR KUCHANTIN, JÁN MONCOL, PETER SEGĽA\***

Oddelenie anorganickej chémie, FCHPT STU, Radlinského 8, 812 37 Bratislava, Slovenská Republika  
vladimir.kuchtanin@stuba.sk, peter.segla@stuba.sk

Schiffové zásady využívané ako ligandy v koordinačnej chémii boli v literatúre v značnej miere študované pre ich nenáročnú prípravu, rozmanité sterické a elektrónové vlastnosti v závislosti od typu a polohy substituenta, ako aj dobrej rozpustnosti v bežných rozpúšťadlách<sup>1</sup>. O komplexné zlúčeniny prechodných kovov s O, N donorovými Schiffovými zásadami je v poslednom desaťročí veľký záujem pre ich schopnosť modulácie koordinačného polyédra, ako aj ich možnosť vytvárať neobvyklé supramolekulové siete a zlúčeniny<sup>2</sup>.

Práca je zameraná na prípravu a reaktivitu nikelnatých koordinačných zlúčenín s ONO-chelátovými Schiffovými zásadami (L). V závislosti od zvolených podmienok reakcie a substrátov je možné docieľiť vznik štvorcovo-planárnych komplexov zloženia [NiLB] (kde B sú N-donorové deriváty pyridínu, piperidínu, imidazolu), ako aj komplexných zlúčenín s oktaédrickou stereochemiou nikelnatého iónu zloženia [NiL<sub>2</sub>], alebo [NiL(bipy)(MeOH)] a [NiL(phen)(MeOH)] (Obr. 1).

Študované komplexné zlúčeniny boli charakterizované IČ a UV-VIS spektroskopiou. V prípade štvorcovo-planárnych komplexov bola študovaná aj katalytická aktivita Kumadovej reakcie. RTG štruktúrnou analýzou bola potvrdená štruktúra v prípade všetkých študovaných komplexov.



Obr. 1. Molekulová štruktúra komplexu [NiL(phen)(MeOH)]

Autori by sa chceli poďakovať Slovenským grantovým agentúram za finančnú podporu VEGA (1/0056/13 a 1/0522/14) a APVV (APVV-0014-0078).

### LITERATÚRA

1. Shi Q., Xu L., Ji J., Li Y., Wang R., Zhou Z., Cao R., Hong M., Chang A. S. C.: *Inorg. Chem. Commun.* 7, 1254 (2004)
2. You Z. L., Zhu H. L., Liu W. S.: *Z. Anorg. Allg. Chem.* 630, 1617 (2004)

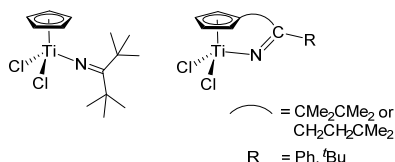
**KOMPLEXY PRVKŮ 4. SKUPINY  
S CYKLOPENTADIENYLOVÝMI LIGANDY  
NESOUCÍMI DUSÍKATÉ FUNKČNÍ SKUPINY  
A JEJICH VYUŽITÍ V KATALÝZE  
POLYMERIZAČNÍCH REAKCÍ**

**MILOŠ VEČERA, VOJTECH VARGA, ROBERT  
GYEPES, JIŘÍ PINKAS, MARTIN LAMAČ\***

Ústav fyzikální chemie J. Heyrovského AV ČR, v.v.i.,  
Dolejškova 2155/3, 182 23, Praha 8  
martin.lamac@jh-inst.cas.cz

Metalocenové a příbuzné komplexy prvků 4. skupiny s cyklopentadienylovými ligandy jsou velmi dobře prozkoumanou skupinou látek, zejména díky jejich využití jako složek katalytických systémů pro polymerizace olefinů. Různé strukturní modifikace použitých ligandů vedly často k výraznému ovlivnění aktivity, popř. selektivity reakcí (např. v kopolymerizačních procesech).

Zabývali jsme se přípravou a studiem reaktivity komplexů prvků 4. skupiny s visícími funkčními skupinami obsahujícími dusík a jejich transformacemi přímo na organokovovém skeletu<sup>1–3</sup>. Na základě této práce jsme navrhli a připravili sérii bifunkčních ligandů kombinujících cyklopentadienylový kruh s ketimidovou skupinou, které jsme využili pro přípravu komplexů kovů 4. skupiny<sup>4</sup>. Připravené komplexy byly studovány jako prekatalyzátory pro polymerizační reakce olefinů. Srovnání vybraných látek s dříve popsány komplexy, jako např.  $[\text{CpTi}(\text{N}=\text{C}^t\text{Bu}_2)\text{Cl}_2]$  (viz obr. 1)<sup>5,6</sup>, odhalilo významné rozdíly v jejich katalytickém chování, které se pokoušíme osvětlit na základě experimentálních spektrálních dat, strukturních parametrů, i s využitím výpočetních metod DFT. Zjistili jsme také výrazný vliv dalších podmínek polymerizace, zejména způsobu aktivace katalyzátorů.



Obr. 1. Zkoumané polosendvičové komplexy titanu

Tato práce vznikla za podpory grantu GA ČR 14-08531S.

**LITERATURA**

1. Pinkas J., Lamač M.: *Coord. Chem. Rev.* 296, 45 (2015).
2. Pinkas J., Císařová I., Kubišta J., Horáček M., Lamač M.: *Dalton Trans.* 42, 7101 (2013).
3. Horáček M., Gyepes R., Císařová I., Pinkas J., Kubišta J., Lamač M.: *J. Organomet. Chem.* 787, 56 (2015).
4. Večeřa M., Varga V., Císařová I., Pinkas J., Kucharczyk P., Sedlařík V., Lamač M.: *Organometallics* 35, 785 (2016).
5. Nomura K.: *Dalton Trans.* 2009, 8811.
6. Nomura K., Liu J.: *Dalton Trans.* 40, 7666 (2011).

**KINETICKÉ STUDIUM Cu(II) KOMPLEXŮ S NOTA,  
DOTA A TETA MACROCYKlickÝMI LIGANDY**

**PŘEMYSL LUBAL\*\*\*, JAKUB VANĚK<sup>a</sup>, ROMANA  
ŠEVČÍKOVÁ<sup>a</sup>, PETR HERMANN<sup>b</sup>, VOJTĚCH KUBÍČEK<sup>b</sup>**

<sup>a</sup> Ústav chemie & Středoevropský technologický institut  
(CEITEC), Masarykova univerzita, Kamenice 5, 625 00 Brno,  
<sup>b</sup> Katedra anorganické chemie, Karlova univerzita, Hlavova  
2030, 128 40 Praha  
lupal@chemi.muni.cz

Cu(II) komplexy azamacrocyclických ligandů vykazují vysokou termodynamickou stabilitu a také srovnatelnou kinetickou inertnost, a proto se využívají v teranostice (<sup>64</sup>Cu s poločasem rozpadu 12,8 h pro pozitronovou emisní tomografii – PET, <sup>67</sup>Cu s počase 62 h pro radio-immunoterapii). Ligandy pro Cu(II) komplexaci používané ve formě bifunkčních chelátů (BFC) musí mít jinou reaktivní funkční skupinu pro kovalentní připojení ligandu pomocí linkeru k biomolekule (např. oligopeptidy, protilátky, aj.), které zajišťují jejich přenos k cílovému orgánu. Tyto komplexy by pak měly mít fyzikálně-chemické vlastnosti stejné nebo lepší než původní “rodičovské” ligandy<sup>1,2</sup>.

Tento příspěvek se zabývá studiem formační a disociační kinetiky Cu(II) komplexů s macrocyclickými ligandy s [9]aneN<sub>3</sub> (*tacn*), [12]aneN<sub>4</sub> (*cyclen*) a [14]aneN<sub>4</sub> (*cyclam*) skeletem obsahující tři (H<sub>3</sub>nota) nebo čtyři acetátová pendantní ramena (H<sub>4</sub>dota, H<sub>4</sub>teta). Vliv velikosti dutiny mateřského macrocyclického ligandu a přítomnost acetátových pendantních ramen na kinetické vlastnosti kovových komplexů bude diskutován a korelován s termodynamickými vlastnostmi<sup>3</sup>. Tyto výsledky pak mohou pomoci optimalizovat strukturní design nových BFC pro možné *in vivo* aplikace.

Tato práce vznikla za podpory grantu Grantové agentury České republiky (č. 13-08336S) a MŠMT ČR (CEITEC 2020 – LQ 1601).

**LITERATURA**

1. Delgado R., Félix V., Lima L.M.P., Price D.W.: *Dalton Trans.*, 2734 (2007).
2. David T., Kubiček V., Gutten O., Lubal P., Kotek J., Pietzsch H.J., Rulíšek L., Hermann P.: *Inorg. Chem.* 54, 11751 (2015).
3. Voráčová I., Vaněk J., Pasulka J., Střelcová Z., Lubal P., Hermann P.: *Polyhedron* 61, 99 (2013).

**KOMPLEXY PRECHODNÝCH KOVŮ  
AKO MIMETIKA METALOENZÝMŮV**

**PETRA MASÁROVÁ\*, JAN MONCOL**

Slovenská technická univerzita v Bratislave, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Oddelenie anorganickej chémie, Radlinského 9, 812 37 Bratislava  
masarova.petra@gmail.com

Práca sa zaoberá prípravou jednojadrových a viacjadrových komplexov prechodných kovov, najmä Co(II), Cu(II),

Mn(II) a Zn(II), ktoré by mohli napodobňovať rôzne metaloenzýmy, napr. katecholázu a peroxidázu, z hľadiska ich funkcie, čiže by sa vedeli správať ako tzv. funkčné mimetiká metaloenzýmov.

Katecholáza, ako aj peroxidáza, sú enzýmy veľkého ekonomického a priemyselného významu. Katecholáza zapríčiňuje hnednutie ovocia a zeleniny po ich mechanickom narušení<sup>1</sup>, zatiaľ čo peroxidáza patrí medzi enzýmy chrániace bunky pred toxickými účinkami peroxidu vodíka<sup>2</sup>.

Medzi peroxidázy patrí aj mangán závislá peroxidáza, ktorá má aktívne miesto atóm Mn(II), ktorý je hexakoordinovaný atómami kyslíka aminokyselinových zvyškov, dvoch molekúl vody a propionátového konca hémového ligandu. Aktívne centrum katecholázy obsahuje dva atómy Cu(II) premostené OH skupinou, pričom každý atóm Cu(II) je koordinovaný tromi atómami dusíka histidínového kruhu<sup>3</sup>. Aktivitu katecholázy – schopnosť katalyzovať oxidáciu katecholu, vykazuje široké spektrum komplexov kovov Mn(III), Ni(II), Co(II/III), Zn(II) a i., pričom sú v mnohých prípadoch tieto komplexy štruktúrne odlišné od pôvodného metaloenzýmu<sup>4</sup>.

Pri syntéze cieľových zlúčenín sa vychádzalo z octanu príslušného prechodného kovu, ku ktorému sa po rozpustení vo vhodnom rozpúšťadle (voda, metanol, acetonitril) pridalo viacero dusíkatých resp. dusíkato-kyslíkových donorových ligandov ako napr. orto-fenantrolin, benzimidazol, kyselina dipikolinová, nikotínamid a pod.

Pripravených a štruktúrne charakterizovaných bolo doteraz niekoľko zlúčenín, ktoré budú predmetom výskumu ich enzymatickej aktivity.

*Táto práca vznikla za podpory grantu APVV-14-0078.*

#### LITERATÚRA

1. Mitra M., Raghavaiah P., Ghosh R.: *New J. Chem.* 39, 200 (2015).
2. Vázquez-Fernández M. A., Bermejo M. R., Fernández-García M. I., González-Riopedre G., Rodríguez-Doutón M. J., Maneiro M.: *J. Inorg. Biochem.* 105, 1538 (2011).
3. Seth P., Drew M. G. B., Ghosh A.: *J. Mol. Catal.* 365, 154 (2012).
4. Chakraborty P., Majumder S., Jana A., Mohanta S.: *Inorg. Chim. Acta* 410, 65 (2014).

#### SPECTROSCOPIC AND DIFFRACTION STUDIES OF SALTS AND CO-CRYSTALS OF AMINO-PYRIMIDINES PREPARED FOR NLO APPLICATIONS

**IRENA MATULKOVÁ<sup>a</sup>, IVANA ČÍSAŘOVÁ<sup>a</sup>, PŘEMYSL VANĚK<sup>b</sup>, IVAN NĚMEC<sup>a</sup>**

<sup>a</sup>Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Science, Charles University in Prague, Hlavova 2030/8, 128 43 Prague 2, <sup>b</sup>Institute of Physics, Academy of Sciences of the Czech Republic, v.v.i., Na Slovance 1999/2, 182 21 Prague 8 [matulkov@natur.cuni.cz](mailto:matulkov@natur.cuni.cz).

Very interesting group of crystalline materials in the field of the non-linear optics (NLO) are based on the aromatic

nitrogen-containing organic bases. The promising organic bases, which are mainly responsible for the non-linear optical properties, are preselected for crystal engineering according to the results of *ab initio* calculation of their hyperpolarisability tensor.

This presentation is focused on the characterisation of the selected systems based on chiral organic salts of diamino-pyrimidines and phosphates of 2,4,6-triaminopyrimidine. The versatility of hydrogen bonding leads to the formation of very variable set of salts and co-crystals in these systems. All prepared materials were studied at first by the methods of X-ray diffraction, optical and vibrational spectroscopy. The combination of DSC and the temperature-dependent infrared and Raman spectroscopies were used according to the fact that for potential optical applications is beside the optical transparency also very important thermal stability of the prepared crystals. The theoretical studies of vibrational modes allowed us the detailed assignment of recorded spectra and deeper understanding of the observed thermal effects.

Last but not least the results of non-linear optical characterisation especially focused on second harmonic generation (SHG) of the non-centrosymmetric compounds will be presented.

*This work was supported by the Czech Science Foundation (grant no. 14-05506S).*

#### STRUCTURAL AND SUPRAMOLECULAR ASPECTS OF COPPER(II) HALOGENOBENZOATES WITH N-METHYLNICOTINAMIDE

**JOZEF HALAŠKA, JÁN MONCOL**

*Institute of Inorganic Chemistry, Faculty of Chemical and Food Technology, Slovak University of Technology in Bratislava, Radlinského 9, SK-81237 Bratislava, Slovakia*  
[jan.moncol@stuba.sk](mailto:jan.moncol@stuba.sk)

The *N*-methylnicotinamide (mna), which can be coordinated as N-donor monodentate terminal ligand or N,O-donor bidentate bridging ligand, presents useful ligand for construction coordination polymers and/or hydrogen-bonding coordination supramolecular frameworks<sup>1–4</sup>. The several copper(II) complexes with *N*-methylnicotinamide have been prepared and structural characterized.

In this lecture, crystal structure and supramolecular organization of various fourteen mononuclear and one polymeric copper(II) halogenobenzoate complexes featuring *N*-methylnicotinamide. The *N*-methylnicotinamide in all monomeric and polymeric complexes is coordinated as N-donor terminal ligand. The hydrogen bonding 1-D, 2-D and 3-D networks, supramolecular aspect, supramolecular isomerism and phase transitions will be also discussed.

*Slovak grant agencies (VEGA 1/0388/14 and APVV-14-0073) are acknowledged for the financial support.*

#### REFERENCES

1. Moncol J., Múdra M., Lönnecke P., Hewitt M., Valko M., Morris H., Švorec J., Melnik M., Mazúr M., Koman

- M.: *Inorg. Chim. Acta* 360, 3213 (2007).
- Puchoňová M., Repická Z., Moncol J., Růžičková Z., Mazúr M., Valigura D.: *J. Mol. Struct.* 1092, 1 (2015).
  - Kuchtanin V., Moncol J., Mroziński J., Kalińska B., Padělková Z., Švorec J., Segla P., Melnik M.: *Polyhedron* 50, 546 (2013).
  - Vasková Z., Kitanovski N., Jagličić Z., Strauch P., Růžičková Z., Valigura, D., Koman M., Kozlevčar B., Moncol J.: *Polyhedron* 81, 555 (2014).

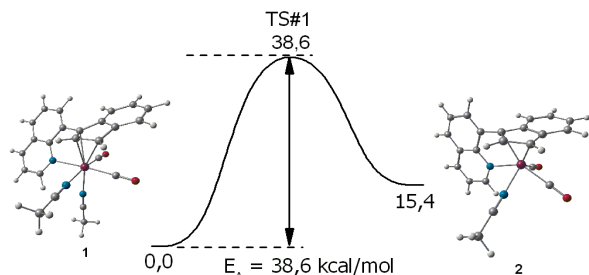
## KINETICKÁ STABILIZACE $\eta^3$ -INDENYLOVÝCH KOMPLEXŮ

ONDŘEJ MRÓZEK<sup>a,\*</sup>, JAN HONZÍČEK<sup>b</sup>, JAROMÍR VINKLÁREK<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Katedra obecné a anorganické chemie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, Studentská 573, 532 10 Pardubice; <sup>b</sup> Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek, Fakulta chemicko-technologické, Univerzita Pardubice, Studentská 573, 532 10 Pardubice  
ondrej.mrozek@gmail.com

Haptotropní přesmyk hraje významnou roli nejen v řadě katalytických cyklů, ale rovněž může výrazně ovlivňovat reaktivitu příslušných organokovových sloučenin<sup>1</sup>. V případě indenylových komplexů kovů šesté skupiny bylo prokázáno značné snížení aktivační energie  $\eta^5 \leftrightarrow \eta^3$  přesmyku v porovnání s cyklopentadienylovými analogy (jedná se o tzv. indenylový efekt)<sup>2</sup>. Z tohoto důvodu jsou indenylové sloučeniny vhodnými kandidáty pro studium haptotropního přesmyku.

Tato práce je zaměřena na studium indenylových komplexů molybdena a wolframu, které obsahují intramolekulárně koordinovanou chinolinovou skupinu. V rámci této práce byla připravena série organokovových sloučenin s novou, dosud nepopsanou strukturou. Izolované komplexy byly charakterizovány IČ, multinukleární NMR spektroskopií a rentgenovou difrakční analýzou. Pomocí kvantově-mechanických výpočtů bylo prokázáno, že silná donor-akceptorová N–Mo interakce kineticky stabilizuje sloučeniny s  $\eta^3$ -vázaným indenylovým ligandem (obr. 1).



Obr. 1. Energetický profil haptotropního přesmyku. Elektronové energie jsou uvedeny v kcal/mol a jsou vztaženy relativně k energii komplexu 1

Dále bylo zjištěno, že klíčovým krokem haptotropního přesmyku je rotace indenylového ligandu. Intramolekulární koordinací lze zamezit rotaci indenylu a tím připravit komplexy s blokovanou hapticitou  $\pi$ -ligandu.

Práce vznikla za podpory projektu MŠMT – UPa SG360003 2016.

## LITERATURA

- Gridnev I. D.: *Coord. Chem. Rev.* 252, 1798 (2008).
- Calhorda M. J., Carlos C. R., Veiros L. F.: *Chem. Eur. J.* 8, 868 (2002).

## SYNTEZA C-SUBSTITUOVANÝCH FUNKČNÍCH DERIVÁTŮ KOBALT BIS(1,2-DIKARBOLLIDU) A JEJICH NÁSLEDNÉ VYUŽITÍ

JAN NEKVINDA<sup>a,b,\*</sup> a BOHUMÍR GRÜNER<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Ústav anorganické chemie AV ČR, v.v.i., Hlavní 1001, 250 68 Řež, <sup>b</sup> Katedra organické chemie PFF UK, Hlavova 2030, 128 42 Praha 2  
nekvinda@iic.cas.cz

Ikosaedrický kobalt bis(dikarbollidový) anion má mezi metallakarborany podobně výsadní postavení jako ferrocen v chemii organokovových sloučenin. Možnost funkcionalizace klastru základními funkčními skupinami, jako jsou hydroxy-, amino- či karboxyl- má zásadní význam pro zamýšlené propojování do složitějších funkčních molekulárních útvarů.

Již dříve byla publikována práce<sup>1</sup> popisující reakci lithiovaného kobalt bis(1,2-dikarbollid)(1<sup>-</sup>) aniontu s paraformaldehydem, resp. oxiranem či oxetanem za vzniku alkylhydroxy derivátů. Ty byly dále využity jako výchozí sloučeniny pro transformaci na deriváty s reaktivními estery skupinami, jako jsou methylsulfonyl či *p*-toluensulfonyl, a podobné diestery. Jejich reakce se sekundárními aminy NH<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R vedla k syntéze celé řady mono-, tak i diamino derivátů<sup>2</sup>.

Pro zavedení karboxylové funkční skupiny přímo na skelet jsme použili reakce lithiovaného aniontu s pevným CO<sub>2</sub> za vzniku jak mono-, tak dikarboxylové kyseliny. O jeden atom uhlíku delšího alifatického připojení karboxylové kyseliny ke skeletu bylo dosaženo reakcí lithiovaného aniontu s BrCH<sub>2</sub>COOEt za vzniku derivátu s terminální ethyl esterovou skupinou. Její následná hydrolýza v bazickém prostředí poskytla odpovídající kyselinu. Působením Jonesova oxidačního činidla na propyl hydroxy derivát jsme docílili delšího, ethylenového propojení. Takto připravené látky byly následně převedeny na aktivní estery s nitrofenolovou skupinou. Ty lze snadno, v dalším kroku, využít pro relativně snadnou tvorbu amidických vazeb pomocí reakcí s aromatickými či alifatickými aminy<sup>3</sup>.

Všechny tyto látky slouží jako základní stavební kameny pro vývoj biologicky aktivních látek inhibujících enzymy jakou jsou HIV proteasa<sup>4</sup> a karbonická anhydrasa IX<sup>5</sup>.

Tato práce vznikla za podpory grantu GA ČR 15-05677S a částečně s institucionální podporou č. úkolu: AV ČR RVO 61388980.

## LITERATURA

1. Grüner B., Švec P., Šícha V., Padělková Z.: Dalton Trans. 41, 7498 (2012).
2. Někviada J., Švehla J., Čiřarová I., Grüner B.: J. Organomet. Chem. 798, 112 (2015).
3. Někviada J., Šícha V., Hnyk D., Grüner B.: Dalton Trans. 43, 5106 (2014).
4. Řezáčová P. *et al.*: J. Med. Chem. 52, 7132 (2009).
5. Brynda J. *et al.*: Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 52, 13760 (2013).

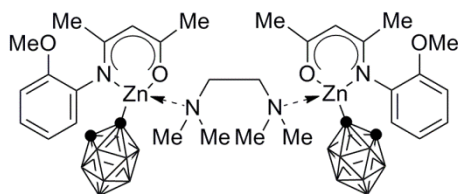
**SYNTÉZA A POUŽITÍ ZINEČNATÝCH KOMPLEXŮ STABILIZOVANÝCH  $\beta$ -ENAMINONOVÝM LIGANDEM**

**ROMAN OLEJNÍK<sup>a\*</sup>, VLADIMÍR FINGER<sup>a</sup>, ZDEŇKA RŮŽIČKOVÁ<sup>a</sup>, JAN MERNA<sup>b</sup>, ALEŠ RŮŽIČKA<sup>a\*</sup>**

<sup>a</sup> Katedra obecné a anorganické chemie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, 532 10 Pardubice,

<sup>b</sup> Ústav polymerů, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 1903, 166 28 Praha 6 – Dejvice  
roman.olejnik@upce.cz

$\beta$ -Enaminony patří podobně jako  $\beta$ -diketimináty, Saleny, nebo Schiffovy báze mezi druhy ligandů, které mohou stabilizovat centrální atom kovu, ale zároveň se nemusejí podílet na jeho fundamentální reaktivitě. Ve své struktuře obsahují bidentátní NC<sub>2</sub>O chelatající fragment, který může být téměř libovolně variován substituenty nebo skupinami s volitelnými sterickými nebo elektronickými vlastnostmi, díky čemuž lze připravit i komplexy s atomem kovu v netradičním oxidačním stavu. Tyto sloučeniny jsou pak použitelné pro řadu chemických transformací<sup>1</sup> nebo jako iniciátory ring-opening polymeračních reakcí<sup>2</sup>.



Obr. 1. Jedna ze studovaných sloučenin

V této práci jsme se zaměřili především na syntézu homo- a heteroleptických zinečnatých komplexů obsahujících potencionálně tridentátní  $\beta$ -enaminonový ligand (obr. 1), které posloužily pro následnou přípravu alkyl-, amino-, karboran- a alkoxy- zinečnatých sloučenin. Takto získané komplexy byly použity při adicích na konjugovaných systémech násobných vazeb (Michaelovy akceptory), jako alkylační činidla karboranů, popř. jako iniciátory ROP reakcí ( $\epsilon$ -kaprolakton, trimethylenkarbonát) a při kopolymeračních reakcích epoxidů s CO<sub>2</sub>. Všechny sloučeniny byly charakterizovány pomocí multinukleární NMR spektroskopie a v některých případech rentgenovou difrakční analýzou.

Tato práce vznikla za podpory grantu Grantové agentury České republiky (grant č. 16-01618S).

## LITERATURA

1. Wei Y., Wang S., Zhou S.: Dalton Trans. 46, 4471 (2016).
2. Olejník R., Bílek M., Růžičková Z., Hošťálek Z., Merna J., Růžička A.: J. Organomet. Chem. 794, 237 (2015).

**AKTIVACE KOMPLEXŮ PŘECHODOVÝCH KOVŮ POMOCÍ ADUKTŮ HYDROSILANŮ S B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> – VYUŽITÍ V KATALÝZE**

**VOJTECH VARGA, MARTIN LAMAČ, MICHAL HORÁČEK, RÓBERT GYEPES, JIŘÍ PINKAS\***

Ústav fyzikální chemie J. Heyrovského AV ČR, v.v.i.,  
Dolejškova 3, 182 23 Praha 8  
pinkas@jh-inst.cas.cz

Aktivace Si-H vazby pomocí silné Lewisovy kyseliny B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> se stala v posledních letech zajímavou alternativou ke katalýze přechodovými kovy<sup>1</sup>. Klíčovým krokem katalýzy je tvorba aduktu hydrosilanu s B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, při které dochází ke zvýšení elektropozitivity křemíkového atomu a tím i jeho reaktivitu vůči organickým substrátům (ketonům, aldehydům či iminům). Tento princip lze rozšířit i na aktivaci vazby M-X (kde M je přechodový kov a X je halogenid či pseudohalogenid) v komplexu přechodového kovu. Jako příklad lze uvést reakci aduktu Et<sub>3</sub>SiH-B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> s permethylskandocenchloridem [Cp\*<sub>2</sub>ScCl] (Cp\* =  $\eta^5$ -C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>) vedoucí ke vzniku permethylskandocena stabilizovaného hydridoborátem [Cp\*<sub>2</sub>Sc]<sup>+</sup>[HB(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sup>-</sup> za současného uvolnění Et<sub>3</sub>SiCl<sup>2</sup>. Autoři v této práci vyloučili přenos hydridů z atomu bóru na skandium pomocí celé řady experimentů. Oproti tomu byl přenos hydridu z intramolekulárně vázaného hydrosilanu na přechodový kov pozorován při reakci [( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>SiMe<sub>2</sub>H)TiCl<sub>2</sub>] s katalytickým množstvím B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> (cit.<sup>3</sup>). Tento výsledek nás dovedl k přesvědčení, že adukt hydrosilanu s B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> může sloužit jako zdroj hydridu pro tvorbu hydridů přechodových kovů (přinejmenším pro 4. skupinu).

V příspěvku budou představeny nové třísloučkové katalytické systémy obsahující hydrosilan/B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>/zirkonocen dihalid a jejich využití při katalytické polymerizaci ethylenu (Schéma 1). Jedná se o první známý případ aktivace zirkonocen dihalidů pomocí ko-katalyzátoru založeného na jiném prvku než hliníku. Zároveň bude diskutována možnost rozšíření daného principu na komplexy jiných přechodových kovů (např. Ni).

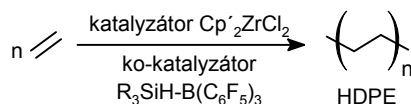


Schéma 1.

Tato práce vznikla za podpory grantů GAČR 14-08531S a P207/12/2368.

## LITERATURA

1. Oestreich M., Hermeke J., Mohr J.: Chem. Soc. Rev. 44, 2202 (2015).



- Berkefeld A., Piers W. E., Parvez M., Castro L., Maron L., Eisenstein O.: *J. Am. Chem. Soc.* 134, 10843 (2012).
- Strašák T., Sýkora J., Lamač M., Kubišta J., Horáček M., Gyepes R., Pinkas J.: *Organometallics* 32, 4122 (2013).

### SOD MIMETICKÁ AKTIVITA SALICYLÁTO-MEĎNATÝCH KOMPLEXOV

**MIROSLAVA PUCHOŇOVÁ\*, DOMINIKA HRINDOVÁ, DUŠAN VALIGURA**

*Oddelenie anorganickej chemie, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Radlinského 9, 812 37 Bratislava  
miroslava.puchonova@stuba.sk*

Štúdium interakcií meďnatých iónov s protizápalovými liečivami ako ligandmi obsahujúcimi karboxylovú skupinu v kombinácii s dusíkatými biologicky aktívnymi ligandmi, sú dlhodobou v centre pozornosti vedeckej pospolitosti<sup>1,2</sup>. Záujmovou oblasťou využitia meďnatých komplexov je príprava SOD mimetik, pretavená do nízkomolekulových komplexov, ktoré napodobňujú správanie natívneho enzýmu. Orientácia na testovanie pripravených komplexov na SOD mimetickú aktivitu sa prejavuje v každoročne sa zvyšujúcom počte publikovaných prác<sup>3,4</sup>. Ak sa SOD mimetická aktivita takýchto komplexov potvrdí, má veľkú perspektívu v aplikáčnej oblasti.

V literatúre sú študované najmä komplexy s dusíkatými ligandmi obsahujúcimi pyridínový ale aj imidazolový kruh<sup>5</sup>, a preto sme sa rozhodli pre štúdiu SOD mimetickej aktivity metyl- a metoxysalicylátomeďnatých komplexov s derivátmi pyridínu a imidazolu. SOD mimetická aktivita bola meraná pomocou nepriamej metódy, NBT testu, pri ktorom sa na tvorbu superoxidu použil enzýmový systém xantinoxantinoxidáza. Na detekciu superoxidu sa použilo farbivo nitrotetrazóliová modrá (NBT). V priebehu tohto testu čerstvo pripravený superoxid redukuje farbivo NBT na monoformazán, čo sa prejaví farebnou zmenou, ktorú je možné sledovať spektrofotometricky pri 560 nm. Pridanie meďnatého komplexu do systému predstavuje konkurenčnú reakciu vychytávania superoxidového anión radikálu, čo znamená, že ak pridané meďnaté zlúčeniny vychytávajú superoxid, potom sa v ich prítomnosti pozoruje menej výrazná farebná zmena. Hodnota IC<sub>50</sub> vyjadruje mieru schopnosti interakcie komplexu so superoxidovým radikálom<sup>4-6</sup>.

Čím je hodnota IC<sub>50</sub> nižšia, tým je schopnosť komplexu vychytávať superoxidový anión lepšia, čo nám umožňuje zoradiť pripravené komplexy na základe ich schopnosti eliminovať superoxidový anión radikál z roztoku. Okrem mimetickej aktivity sa študovalo aj elektrochemické správanie komplexov v roztoku t.j. redoxná zmena na centrálnom ióne, ktorá je nevyhnutná pri štúdiu biologickej aktivity<sup>6</sup>.

EPR spektrá pripravených komplexov boli merané okrem tuhej fázy aj v roztoku, čo nám pomohlo získať lepšiu predstavu o štruktúre týchto látok v roztoku.

*Tato práce vznikla za podpory grantov VEGA 1/0388/14 a APVV-14-0078*

### LITERATÚRA

- Raman N., Selvaganapathy M., Senthilkumar R.: *Inorg. Chem. Comm.* 39, 99 (2014).
- Tarushi A., Perontsis S., Hatzidimitriou A. G., Papadopoulos A. N., Kessissoglou D. P., Psomas G.: *J. Inorg. Biochem.* 149, 68 (2015)
- O'Connor M., Kellett A., McCann M., Rosair G., McNamara M., Howe O., Creaven B. S., McClean S., Foltyn-Arfa Kia A., O'Shea D., Devereux M.: *J. Med. Chem.* 55, 1957 (2012).
- Kovala-Demertzi D., Galani A., Demertzis M. A., Skoulia S., Kotoglou C.: *J. Inorg. Biochem.* 98, 358 (2004).
- Devereux M., O'Shea D., O'Connor M., Grehan H., Connor G., McCann M., Rosair G., Lyng F., Kellett A., Walsh M., Egan D., Thati B.: *Polyhedron* 26, 4073 (2007).
- Puchoňová M., Švorec J., Švorc E., Valigura D.: *Chem. Papers* 70, 75 (2016).

### ŠTRUKTÚRNA VARIABILITA DEKAVANADIČNANOV S β-ALANÍNKOMPLEXAMI PRECHODNÝCH KOVOV

**ERIK RAKOVSKÝ\*, JANA CHRAPPOVÁ, KRISTÍNA PRIELOŽNÁ**

*Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra anorganickej chemie, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava, Slovenská republika  
rakovsky@fns.uniba.sk*

Polyoxometaláty tvoria rozsiahlu skupinu látok so zaujímavými<sup>1</sup> a potenciálne využiteľnými vlastnosťami v oblasti nanotechnológií, katalýzy či magnetických vlastností<sup>2</sup>. Zabudovaním paramagnetických, fotochemicky alebo fotofyzikálne aktívnych iónov sa môžu stať podstatnými komponentami materiálov. Protinádorové, antivírusové či antibiotické vlastnosti mnohých POMs a špecifické interakcie POM s proteínmi boli taktiež objektami štúdia<sup>3</sup>.

Na rozdiel od relatívne stabilných heteropolyoxometalátov, chémia izopolyoxometalátov je náročnejšia. Drvivá väčšina izopolyoxometalátových iónov existuje len v úzkom rozsahu pH či *c*(M), často s viacerými možnosťami protonizácie. V roztokoch sa uplatňujú komplexné protolytické rovnováhy – často zároveň s redoxnými, s mnohými iónmi súčasne prítomnými v reakčných systémoch. Kryštalizácia často málo rozpustných produktov býva tiež výzvou.

Z reakčného systému obsahujúceho ióny prech. kovov (Cu<sup>II</sup>, Zn<sup>II</sup>, Co<sup>II</sup>, Ni<sup>II</sup>, Mn<sup>II</sup>), β-alanín a dekavanadičnanové ióny bol izolovaný rad produktov: 1D koordinačný polymér (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[Cu<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COO)<sub>4</sub>(V<sub>10</sub>O<sub>28</sub>)]·10H<sub>2</sub>O (cit.<sup>4</sup>) a skupina komplexov so zložením (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[M(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>(NH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COO)]<sub>2</sub>V<sub>10</sub>O<sub>28</sub>·*n*H<sub>2</sub>O (*M* = Zn<sup>II</sup>, Co<sup>II</sup>, Ni<sup>II</sup>, *n* = 4; *M* = Mn<sup>II</sup>, *n* = 2)<sup>5</sup>, pričom komplexný kation [M(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>(NH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COO)]<sup>2+</sup> sa vyskytuje vo 2 rozdielnych konformáciách, lišiacich sa usporiadaním intramolekulárnych vodíkových väzieb. Predmetom štúdia zatiaľ zostáva závislosť tejto konformácie na efektívnom polomere centrálného atómu a magnetické vlastnosti Co<sup>II</sup>, Ni<sup>II</sup> a Mn<sup>II</sup> komplexu. Mn<sup>II</sup> komplex vykazuje fluorescenciu v NIR oblasti.

Tato práce vznikla za podpory grantu Ministerstva školstva, vedy, výskumu a športu SR (Grant VEGA 1/0336/13).

## LITERATÚRA

1. Dolbecq A., Dumas E., Mayer C. R., Mialane P.: Chem. Rev. 110, 6009 (2010).
2. Kortz U., Müller A., van Slageren J., Schnack J., Dalal N. S., Dressel M.: Coord. Chem. Rev. 253, 2315 (2009).
3. Hasenknopf B., Micoine K., Lacôte E., Thorimbert S., Malacria M., Thouvenot R.: Eur. J. Inorg. Chem. 5001 (2008).
4. Klištincová L., Rakovský E., Schwendt P.: Inorg. Chem. Commun. 11, 1140 (2008).
5. Klištincová L., Rakovský E., Schwendt P.: Transit. Met. Chem. 35, 229 (2010).

### ADIČNÍ REAKCE KOORDINAČNÍCH SLOUČENIN KOVŮ HLAVNÍCH SKUPIN VYUŽÍVAJÍCÍ MIGRAČNÍ PROCESY TRIMETHYLSILYLOVÉ FUNKCE

KRISTÝNA BRICHOVÁ, MARTIN NOVOTNÝ, TOMÁŠ CHLUPATÝ, JAN TUREK, ZDEŇKA RŮŽIČKOVÁ, ALEŠ RŮŽIČKA\*

Katedra obecné a anorganické chemie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, Studentská 573, 532 10 Pardubice  
ales.ruzicka@upce.cz

Aktivace malých molekul společně s reakcemi komplexních a organokovových sloučenin kovů hlavních skupin s nenasycenými systémy jsou jedněmi z nejžhavějších témat dnešní chemie. V tomto příspěvku bychom chtěli demonstrovat variabilitu reakčních cest různých komplexů lithia, hořčíku, hliníku a cínu s nenasycenými systémy, jako jsou alkyne, různé alifatické a aromatické (oligo)nitrily a isonitrily. Proveditelnost těchto reakcí jde obvykle ruku v ruce s přítomností nejnižšího možného oxidačního stavu centrálního atomu kovu, stejně jako s vhodným umístěním migrující skupiny – např. trimethylsilylu – v molekule substrátu. Výhledově by pomocí našeho přístupu mohly být syntetizovány různé organické molekuly nebo přírodní produkty.

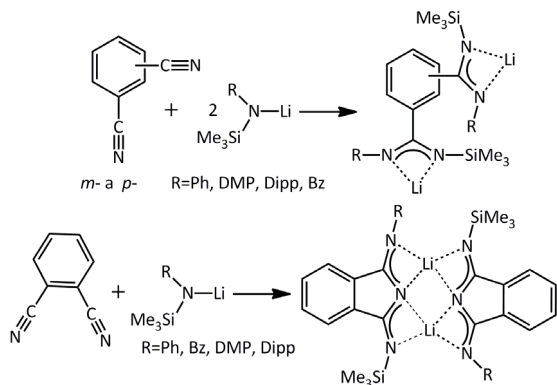


Schéma 1. Příklady reaktivity lithných amidů s dinitrily

Tato práce je podpořena Grantovou agenturou České republiky (grant č. P207/12/0223).

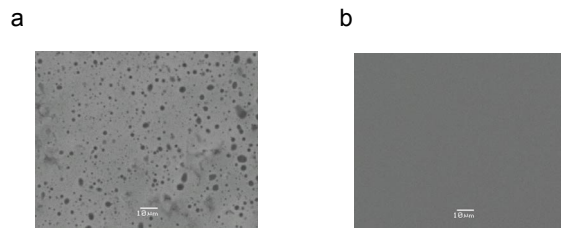
### PŘÍPRAVA TENKÝCH VRSTEV SNS A NANOČÁSTIC BaTiO<sub>3</sub>

TOMÁŠ ŘIČICA, MAREK BOUŠKA, LUKÁŠ STRÍŽÍK, ALEŠ RŮŽIČKA, JAN MACÁK, ROMAN JAMBOR\*

Univerzita Pardubice Fakulta chemicko-technologická  
Studentská 573, 532 10 Pardubice  
tomas.ricica@student.upce.cz

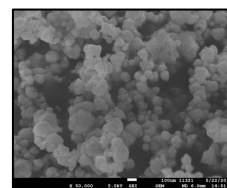
V posledních letech se zabýváme přípravou prekurzorů pro OFETs tranzistory<sup>1</sup>. Z tohoto důvodu byl náš výzkum zaměřen na přípravu nových polovodičových materiálů, které byly získány pomocí organokovových single source prekurzorů (SSP)<sup>2</sup>. Dále byla studována příprava dielektrického materiálu. Pro tento případ byla vybrána příprava nanočástic BaTiO<sub>3</sub> (cit.<sup>3</sup>).

Do nynějška byly připraveny tenké vrstvy SnS materiálu metodou spin coating (obr. 1), kdy jako SSP byl využit organociničitý heptasulfid<sup>4</sup>.



Obr. 1. SEM analýza povrchu SnS tenkých vrstev připravených pomocí a) volného odpařování b) 3000 rpm spin coatingu

Nanočástice BaTiO<sub>3</sub> byly připraveny pomocí solvo-termického postupu (obr. 2). Jako výchozí látky byly využity butoxid titaničitý Ti(BuO)<sub>4</sub> a monohydrát hydroxidu barnatého Ba(OH)<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O (cit.<sup>5</sup>).



Obr. 2. SEM obrázek nanočástic BaTiO<sub>3</sub>

Byly připraveny tenké vrstvy SnS a nanočástice BaTiO<sub>3</sub>. Dále jsou studovány syntézy nových SSP.

Tato práce vznikla za podpory grantu GAČR (15-07912S).

## LITERATURA

1. Di Ch., Zhang F., Zhu D.: Adv. Mater. 25, 313 (2013).
2. Lazell M., O'Brien P., Otway D. J., Park J.-H.: J. Chem.



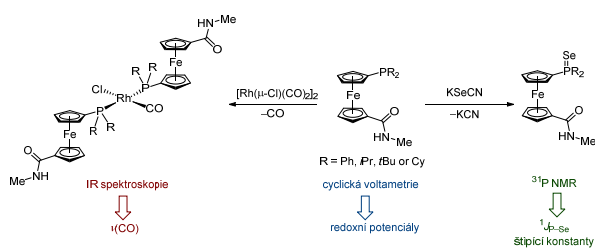
- Soc., *Dalt. Trans.* 2000, 4479.
- Wu L., Chure M.-Ch., Wu K.-K., Chang W.-Ch., Yang M.-J., Liu W.-K., Wu M.-J.: *Cera. Internat.* 35, 957 (2009).
  - Řičica T., Střížík L., Dostál L., Bouška M., Vlček M., Beneš L., Wágner T., Jambor R.: *Appl. Organometal. Chem.* 29, 176 (2015).
  - Lee H.-W., Moon S., Choi Ch.-H., Kim D. K.: *J. Am. Ceram. Soc.* 95, 2434 (2012).

## STUDIUM ELEKTRONICKÝCH VLASTNOSTÍ FERROCENOVÝCH FOSFINOAMIDŮ

JIŘÍ SCHULZ, IVANA CÍSAŘOVÁ, FILIP UHLÍK, PETR ŠTĚPNIČKA\*

*Katedra anorganické chemie, Přírodovědecká fakulta Univerzity Karlovy, Hlavova 2030/8, 128 43 Praha 2 stepnic@natur.cuni.cz*

Ferrocenové fosfinoamidy představují svébytnou skupinu tzv. hybridních donorů<sup>1</sup>. Kombinace dvou typově odlišných donorových skupin jim umožňuje koordinaci k celé řadě přechodných kovů a v proměnlivých koordinačních módech<sup>2</sup>, které mohou být navíc vzájemně konvertibilní<sup>3</sup>. Dostupný arzenál syntetických postupů pro tvorbu amidové vazby přitom umožňuje přímočarou modifikaci mateřských fosfinkarboxylových kyselin celou řadou funkčních fragmentů<sup>4</sup>. V rámci našeho výzkumu jsme se nedávno zaměřili rovněž na vliv substituentů fosfinové skupiny na výsledné elektronické vlastnosti a donorové schopnosti studovaných fosfinoamidů. Pro tento účel jsme připravili skupinu strukturně příbuzných modelových ferrocenových donorů (L) lišících se substitucí na atomu fosforu (obr. 1). Elektronové vlastnosti těchto látek byly studovány nepřímou pomocí cyklické voltametrie, měřením valenčních vibrací  $\nu(\text{CO})$  karbonylových ligandů v rhodných komplexech typu *trans*-[RhCl(CO)(L)<sub>2</sub>] a srovnáním <sup>1</sup>J<sub>P,Se</sub> štěpících konstant v NMR spektrech příslušných fosfino-selenidů.



Obr. 1. Studované fosfinoamidy a z nich odvozené sloučeniny

Výzkum vedoucí k těmto výsledkům získal finanční podporu z Norského finančního mechanismu 2009-2014 a Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy v rámci kontraktu MSMT-23681/2015-2.

## LITERATURA

- Bader A., Lindner E.: *Coord. Chem. Rev.* 108, 27 (1991).
- Štěpnička P.: *Chem. Soc. Rev.* 41, 4273 (2012).

- Tauchman J., Císařová I., Štěpnička P.: *Organometallics* 28, 3288 (2009).
- a) Štěpnička P., Schneiderová B., Schulz J., Císařová I.: *Organometallics* 32, 5754 (2013); b) Schulz J., Císařová I., Štěpnička P.: *Organometallics* 31, 729 (2012); c) Schulz J., Císařová I., Štěpnička P.: *Eur. J. Inorg. Chem.* 5000 (2012); d) Tauchman J., Therrien B., Süß-Fink G., Štěpnička P.: *Organometallics* 31, 3985 (2012); e) Tauchman J., Císařová I., Štěpnička P.: *Dalton Trans.* 40, 11748 (2011); f) Tauchman J., Císařová I., Štěpnička P.: *Eur. J. Org. Chem.* 22, 4276 (2010).

## CYCLOMETALATIONS IN PLATINUM(II) COMPLEXES WITH TERTIARY PHOSPHINE LIGANDS – A SMALL DETECTIVE STORY

MARTIN SOJKA<sup>a,b</sup>\*, JAROMIR TOUSEK<sup>b</sup>, MAREK NECAS<sup>a,b</sup>

<sup>a</sup> Department of Chemistry, Masaryk University, Kotlarska 2, Brno 61137; <sup>b</sup> CEITEC – Central European Institute of Technology, Kamenice 5, 625 00 Brno martin.sojka@mail.muni.cz

Nowadays, cyclometalated platinum group metals complexes are of interest, as they exhibit a number of useful applications in material and life sciences<sup>1</sup>. These complexes can be prepared via intramolecular C-H bond activation at higher temperatures and/or in the presence of base. Factors affecting reactivity (e.g. steric effects, ligand donor atoms, etc.) play significant role in cyclometalation of the particular complex<sup>2</sup>.

We prepared a series of *cis*-Pt(II) complexes from reactions of PtCl<sub>2</sub>(1,5-cyclooctadiene) with phosphinoamine and phosphinophenol ligands and studied cyclometalations via thermal C-H bond activation within these complexes by means of <sup>31</sup>P NMR spectroscopy. The presence and positioning (*ortho* and *para*) of the substituents combined with intramolecular hydrogen interactions were found to be crucial for a successful cyclometalation. DFT calculations show that the cyclometalations occur via a 4-membered transition state in ambiphilic metal ligand activation process in which the C-H bond cleavage is promoted by the concerted action of platinum metal and chloride anion.

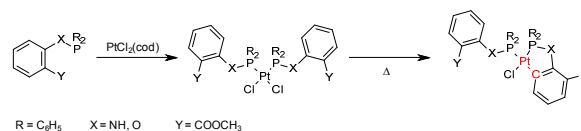


Chart 1. Synthetic route to cyclometalated Pt(II) complexes

This research has been financially supported by the Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic under the project CEITEC 2020 (LQ1601).

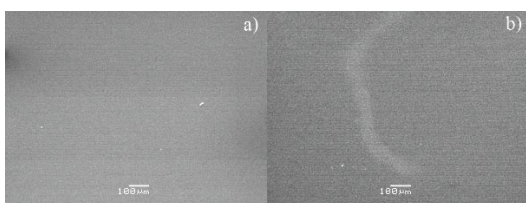
## REFERENCES

- Cutillas N., Yellol G. S., Vicente C., Rodríguez V., Ruiz J.: *Coord. Chem. Rev.*, 257, 19 (2013).
- Albrecht M.: *Chem. Rev.* 110, 2 (2010).

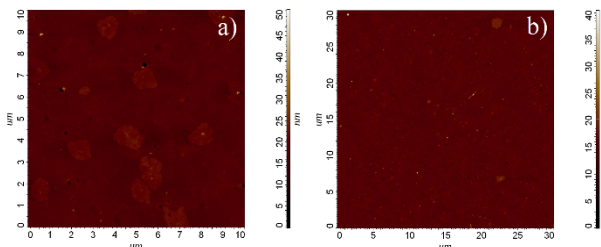
**PŘÍPRAVA TENKÝCH VRSTEV GaS METODOU SPIN COATING****TOMÁŠ SVĚTLÍK, MAREK BOUŠKA, PETR NĚMEC\*, ROMAN JAMBOR**

Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická Studentská 573, 532 10 Pardubice  
 tomas.svetlik1@student.upce.cz

Pro přípravu polovodičových materiálů se v poslední době staly hitem organokovové single source prekurzory (SSP)<sup>1</sup>. Tato práce je zaměřena na přípravu intramolekulárně koordinovaných organogallitých chalkogenidů jako SSP a jejich depozice z roztoků. Pro depozice tenkých vrstev GaS metodou spin coating byl jako SSP připraven intramolekulárně koordinovaný organogallitý sulfid a polysulfid, obsahující NCN chelatující ligand [2,6-(CH<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>]<sup>-</sup>. Výsledné tenké vrstvy byly charakterizovány SEM-EDX, AFM, XRD a elipsometrickými měřeními.



Obr. 1. SEM snímky tenkých vrstev GaS deponovaných metodou spin coating z propylaminových roztoků sloučeniny {2,6-(Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>}Ga(μ-S)<sub>3</sub> při a) 1 500 RPM, b) 2 500 RPM



Obr. 2. AFM snímky tenkých vrstev GaS deponovaných metodou spin coating z propylaminových roztoků sloučeniny {2,6-(Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>}Ga(μ-S)<sub>3</sub> při a) 1 500 RPM, b) 2 500 RPM

**Tabulka 1**

Tloušťky výsledných vrstev GaS deponovaných metodou spin coating z propylaminových roztoků sloučeniny {2,6-(Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>}Ga(μ-S)<sub>3</sub>

Rychlost rotace [RPM]	Tloušťka vrstvy [nm]
1 500	442,7 ± 2,2
2 500	268,5 ± 0,7

Tato práce vznikla za podpory grantu GAČR (15-07912S).

**LITERATURA**

1. Lazell M., O'Brien P., Otway D. J., Park J.-H.: J. Chem. Soc., Dalton Trans. 2000, 4479.

**PŘÍPRAVA FOSFINO-FERROCENOVÉHO AMINU A ODVOZENÉHO AMIDO-SULFONÁTU PRO KATALYTICKÉ APLIKACE****KAREL ŠKOCH, IVANA CÍSAŘOVÁ, PETR ŠTĚPNIČKA\***

Katedra anorganické chemie, Přírodovědecká Fakulta Univerzity Karlovy v Praze, Hlavova 2030/8, 128 43 Praha 2  
 stepnic@natur.cuni.cz

Katalytické a koordinační vlastnosti ferrocenových fosfino-amidů byly v nedávné době zevrubně studovány v celé řadě funkčních amidů<sup>1</sup>, nicméně se ve většině případů jednalo o deriváty 1'-(difenylfosfino)-1-ferrocenkarboxylové kyseliny (Hdpf).<sup>2</sup> Možnost přípravy amidů takřkajíc „z druhé strany“, tj. z ferrocenových fosfinoaminů, byla zatím opomíjena. Je to proto, že potřebné fosfinoferrocenové aminy nebyly dosud spolehlivě popsány. Tento příspěvek si klade za cíl vyplnit tuto mezeru a dále popsat přípravu hydrofilního amido-sulfonátu.

Připraven byl potřebný [1'-(difenylfosfino)ferrocenyl]-methylamin a z něj v jednom kroku sulfonátový amid reakcí s komerčně dostupným smíšeným anhydridem. Amid byl dále převeden na triethylamonnou sůl a z té byla připravena série N,C-palladacyklických komplexů s cílem jejich využití v katalýze (viz schéma 1).

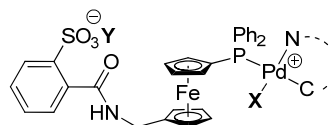


Schéma 1. Připravené palladacyklické komplexy

Pro katalytické testování byla zvolena spojovací reakce Suzuki-Miyauraova typu mezi boronovými kyselinami a deriváty benzoylchloridu vedoucí k prakticky významným substituovaným benzofenonům (schéma 2). Ukázalo se, že reakci lze provádět v bifázovém prostředí voda/toluen a vynikající výsledků přitom dosáhnout již po 1 hodině při 50 °C při použití 0,1 % katalyzátoru. Reakce je však poměrně citlivá na přítomnost funkčních skupin. Na základě jejich elektronových vlastností byly nalezeny trendy, které budou diskutovány.

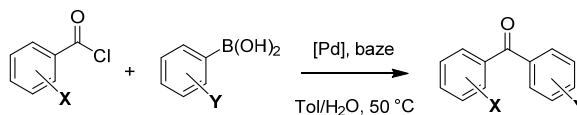


Schéma 2. Testovací katalytická reakce

Tato práce vznikla za podpory Grantové agentury Univerzity Karlovy v Praze (projekt č. 108313) a Grantové agentury České republiky (projekt č. 13-08890S).

**LITERATURA**

1. Štěpnička P.: Chem. Soc. Rev. 41, 4273 (2012).
2. Podlaha J., Štěpnička P., Ludvík J., Císařová I.: Organometallics 15, 543 (1996).

**MAGNETICKÉ NANOČÁSTICE PRO CÍLENÝ TRANSPORT LÉČIV****PAVEL ŠTARHA, DAVID SMOLA, ZDENĚK TRÁVNÍČEK**

*Katedra anorganické chemie, Regionální centrum pokročilých technologií a materiálů, Přírodovědecká fakulta, Univerzita Palackého v Olomouci, 17. listopadu 12, 771 46 Olomouc  
pavel.starha@upol.cz*

Současná protinádorová chemoterapie (např. léčivý na bázi platiny, jako je *cisplatin*) je obvykle spojena s negativními vedlejšími účinky, jako jsou např. poškození ledvin nebo poruchy krve tvorby<sup>1</sup>. Nejen z těchto důvodů je jedním z hlavních cílů moderní bioanorganické chemie vývoj jak nových sloučenin s mechanismem účinku odlišným od konvenčních léčiv, tak také vývoj inovativních přístupů v léčbě nádorových onemocnění. Jednou z farmakologicky perspektivních možností navýšení terapeutické aktivity za současného snížení negativních vedlejších účinků je tzv. cílený transport léčiv. Tento může být zprostředkovan více způsoby, přičemž jedním z nich je využití magnetických nanočástic funkcionalizovaných příslušným léčivem<sup>2</sup>.

Příkladem výše uvedeného jsou v rámci této práce studované nanočástice na bázi maghemitu ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) a zlatem obaleného maghemitu, které jsou povrchově upraveny organickou sloučeninou s terminální karboxylovou skupinou (např. kyselina lipová), která následně váže aktivované (dehalogenované) protinádorově aktivní Pt(II) komplexy. V konkrétním přiblížení byly v této práci studovány nanočástice nesoucí aktivovanou *cisplatinu* nebo *cis*-dijodoplatnatý komplex s *N*-donorovým ligandem na bázi 7-azaindolu, jehož výhodou je výrazně vyšší *in vitro* cytotoxicita ve srovnání se zmíněnou *cisplatinou*<sup>3</sup>. Připravené hybridní nanosystémy byly detailně charakterizovány (TEM, SEM/EDS, ICP-MS, Mossbauerova, XPS a FTIR spektroskopie, TG/DSC). Pozornost bude v příspěvku věnována také např. důkazu přítomnosti a stanovení množství navázaných Pt(II) částic. Bude diskutována odlišná schopnost vázat a následně v simulovaných fyziologických podmínkách uvolňovat Pt(II) částice, především v závislosti na typu hybridního systému a obalující karboxylové kyseliny. Námi studované nanosystémy vykazovaly, ve srovnání s klinicky používanou *cisplatinou*, vyšší *in vitro* protinádorovou aktivitu vůči lidským nádorovým buňkám karcinomu vaječníku.

*Tato práce vznikla za podpory grantu MŠMT ČR NPU I (LO1305) a projektu Univerzity Palackého PrF\_2016\_007.*

**LITERATURA**

1. Kelland L.: Nat. Rev. Cancer 7, 573 (2007).
2. Wang X., Wang X., Guo Z.: Acc. Chem. Res. 48, 2622 (2015).
3. Trávníček Z., Štarha P., Dvořák Z.: Dijodo-komplexy platiny a jejich použití pro přípravu léčiv k léčbě nádorových onemocnění. Patent CZ 305374 B6, 8. 7. 2015.

**C,N-CHELATOVANÉ ORGANOCINIČITÉ AZIDY: PŘÍPRAVA, STRUKTURA A REAKTIVITA****PETR ŠVEC\*, KAREL BARTOŠ, ZDENĚKA RŮŽIČKOVÁ, JAN TUREK, ALEŠ RŮŽIČKA**

*Katedra obecné a anorganické chemie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, Studentská 573, 532 10 Pardubice  
Petr.svec2@upce.cz*

Organociničité sloučeniny obsahující 2-(*N,N*-dimethylaminomethyl)fenyl skupinu jako *C,N*-chelatající ligand ( $L^{CN}$ ) jsou studovány již od sedmdesátých let 20. století<sup>1</sup>. Pro tuto třídu sloučenin je charakteristická přítomnost intramolekulární interakce N→Sn a tedy vznik pětičlenného heterocyklu obsahující atom cínu.

V nedávné době jsme na našem pracovišti připravili a strukturně charakterizovali dva organociničité azidy nesoucí buď objemné amidické nebo *C,N*-chelatající ligandy. Tyto sloučeniny byly připraveny oxidativní adicí trimethylsilylazidu na příslušné stannyleny<sup>2</sup>.

V tomto příspěvku bude podrobně diskutována příprava, struktura a reaktivita dalších nových *C,N*-chelatovaných organociničitých azidů. Tyto sloučeniny lze jednoduše připravit reakcí výchozího organociničitého halogenidu s nadbytkem azidu sodného (tzn. substituční cestou). Charakterizace těchto sloučenin byla provedena pomocí vhodných metod strukturálního výzkumu (NMR a IČ spektroskopie, rentgenostrukturalní analýza)<sup>3</sup>. Dále bude diskutováno i možné využití vybraných *C,N*-chelatovaných organociničitých azidů jako stavebních bloků pro oblast tzv. click chemie. Touto cestou je možné připravit triazoly nebo tetrazoly nesoucí příslušný triorganociničitý substituent (Schéma 1)<sup>3</sup>.

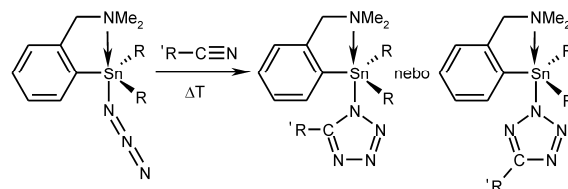


Schéma 1. *C,N*-chelatované organociničité azidy jako prekurzory tetrazolů (R = *n*-Bu nebo Ph, 'R = Me, *t*-Bu, Ph a Fc)

*Autoři děkují GA ČR (projekt P207/12/0223) za poskytnutou finanční podporu.*

**LITERATURA**

1. Jastrzebski J. T. B. H., Van Koten G.: Adv. Organomet. Chem. 35, 241 (1993) a literatura tam citovaná.
2. Švec P., Padělková Z., Alonso M., De Proft F., Růžička A.: Can. J. Chem. 92, 434 (2014).
3. Švec P., Bartoš K., Růžičková Z., Cuřínová P., Dušek L., Turek J., De Proft F., Růžička A.: New J. Chem., v tisku, DOI: 10.1039/C5NJ03187G.

## COMPLEXES OF ZERO-VALENT HEAVIER GROUP 14 ELEMENTS – STRUCTURE &amp; BONDING

JAN TUREK<sup>a,b\*</sup>, BENOÎT BRAIDA<sup>c</sup>,  
FRANK DE PROFT<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Eenheid Algemene Chemie (ALGC), Member of the QCMM VUB-UGent Alliance Research Group, Vrije Universiteit Brussel, Pleinlaan 2, B-1050 Brussels, Belgium, <sup>b</sup> Department of General and Inorganic Chemistry, Faculty of Chemical Technology, University of Pardubice, Studentska 573, 532 10 Pardubice, Czech Republic, <sup>c</sup> Sorbonne Universités, UPMC Univ Paris 06, UMR 7616, LCT F-75005, 4 place Jussieu, 75252 Paris, France  
j.turek@vub.ac.be, jan.turek@upce.cz

The research in the field of heavier low-valent Group 14 elements has not only produced various interesting compounds<sup>1</sup>, but has also made it possible to demonstrate that some of these low-valent Group 14 derivatives can activate small molecules under mild conditions and display promising catalytic properties for future applications<sup>2</sup>. Among the low-valent Group 14 derivatives, monoatomic zero oxidation state complexes, the tetrylones, are perhaps the most fascinating<sup>3</sup>.

A real breakthrough came very recently with the first published silylone and germylone reported by Roesky and Frenking (Fig. 1). Shortly after that, Driess published other examples of cyclic sila- and germa-dicarbene stabilized by the chelating bis-carbene ligand. On the other hand, the sole example of a stannylone, which was published by Fischer, is stabilized by the use of only one chelating pyridine ligand.

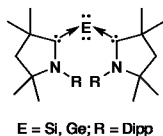


Fig. 1. Structure of the first characterized silylone and germylone

The main objective of the presented work is a theoretical investigation of the structure and bonding of a series of compounds, where the heavier group 14 atoms are present with a formal oxidation state of 0. Maximum Probability Domains and Valence Bond methods were used to provide a more fundamental understanding of the L→E bonding in tetrylones.

*The financial support of the Research Foundation – Flanders (FWO), under the FWO Pegasus Marie Curie fellowship scheme (Project Nr. 12T6615N) is gratefully acknowledged.*

## REFERENCES

- (a) Mizuhata Y., Sasamori T., Tokitoh N.: *Chem. Rev.* **109**, 3479 (2009); (b) Jones C.: *Coord. Chem. Rev.* **254**, 1273 (2010); (c) Asay M., Jones C., Driess M.: *Chem. Rev.* **111**, 354 (2011).
- Power P. P.: *Nature* **463**, 171 (2010).
- Frenking G., Tonner R., Klein S., Takagi N., Shimizu T., Krapp A., Pandey K. K., Parameswaran P.: *Chem. Soc. Rev.* **43**, 5106 (2014).

## STRIEBORNÉ KOMPLEXY A ICH ATB A CYTOSTATICKÝ ÚČINOK

MICHAELA RENDOŠOVÁ<sup>a</sup>, ZUZANA VARGOVÁ<sup>a\*</sup>,  
MÁRIA VILKOVÁ<sup>a</sup>, MIROSLAV ALMÁŠI<sup>a</sup>, RÓBERT  
GYEPES<sup>b</sup>, DANICA SABOLOVÁ<sup>a</sup>, DANIELA  
HUDECOVÁ<sup>c</sup>, HELENA PAULÍKOVÁ<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Ústav chemických vied, Prírodovedecká fakulta Univerzity P. J. Šafárika v Košiciach, Moyzesova 11, 041 54 Košice, <sup>b</sup> Katedra anorganické chemie, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Karlova, Albertov 6, 128 43 Praha 2, Česká republika, <sup>c</sup> Ústav biochémie, výživy a ochrany zdravia, Fakulta chemickej a priemyselnej technológie, Radlinkého 9, 812 37 Bratislava, Slovensko  
zuzana.vargova@upjs.sk

Za posledných 50 až 80 rokov bolo na trh uvedených množstvo antibiotík na báze sulfonamidov, penicilínu, cefalosporínov a aminoglykozidov ako aj antifungálnych prípravkov na báze polyénov a azolov<sup>1</sup>. Mnohé sú produkované mikroorganizmami (napr. penicilín, polyény) a mnohé sú syntetizované (napr. sulfoamidy, azoly). Stúpajúca rezistencia voči týmto liečivám núti spoločnosť hľadať riešenie. Jedným z možných riešení, ktoré sa ponúka, je použitie “staronových” prístupov s využitím kombinácie biologicky aktívneho ligandu a antimikrobiálneho kovu (karboxyláty, amíny, karbény, sulfoamidy a Zn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Ag<sup>+</sup>) s cieľom získať širokospektrálne a multifunkčné liečivo<sup>2,3</sup>. Okrem toho v nedávnom období vzniklo niekoľko prác s inovativnými protirakovinovými účinkami komplexov kovov, ktoré nie sú na báze platiny (prevažne jednojadrové alebo viacjadrové komplexy na báze Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Ag<sup>+</sup> a Au<sup>1+</sup> alebo Au<sup>3+</sup>)<sup>4</sup> a potláčajú rast buniek rôznymi spôsobmi (napr. tvorbou reaktívnych foriem kyslíka alebo aktiváciou CASP3 proteínov)<sup>5</sup>.

V príspevku budú prezentované výsledky štúdia komplexov striebra s vybranými N-, O-donorovými ligandami od ich prípravy, stability a charakterizácie až po ATB a cytostatický účinok.

*Táto práca vznikla za podpory grantov MŠ SR Vega 1/0001/13 a 1/0131/16 a Kega 002UPJŠ-4/2015.*

## LITERATÚRA

- Thompson G. R., Cadena J., Patterson T. F.: *Clin. Chest Med.* **30**, 203 (2009).
- Greenwood D.: v knihe: *Antimicrobial Chemotherapy*; Oxford University Press, Oxford 2000.
- Almáši M., Vargová Z., Sabolová D., Kudláčová J., Hudecová D., Kuchár J., Györyová K.: *J. Coord. Chem.* **68**, 4423 (2015).
- Zaki M., Arjmand F., Tabassum S.: *Inorg. Chim. Acta* **444**, 1 (2016).
- Alnemri E. S., Livingston D. J., Nicholson D. W., Salvesen G., Thornberry N. A., Wong W. W., Yuan J.: *Cell* **87**, 171 (1996).

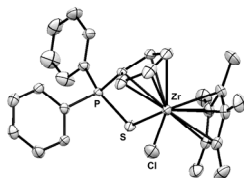
## PŘÍPRAVA A REAKTIVITA KATIONTOVÝCH KOMPLEXŮ RANĚ PŘECHODNÝCH KOVŮ

**MILOŠ VEČERA, ROBERT GYEPES, JIŘÍ PINKAS, MARTIN LAMAC\***

Ústav fyzikální chemie J. Heyrovského AV ČR, v.v.i.,  
Dolejškova 2155/3, 182 23, Praha 8  
martin.lamac@jh-inst.cas.cz

Koncept frustrovaných Lewisovských párů (FLP) byl popsán u systémů obsahujících  $B(C_6F_5)_3$  a fosfiny s objemnými substituenty<sup>1</sup>. Ukázalo se, že znemožnění tvorby klasického aduktu kyselina-báze vede k velmi zajímavé reaktivitě. Dochází například k heterolytickému štěpení molekulárního vodíku, vazeb C-O v cyklických etherech nebo k adičním reakcím na nenasyčené vazby v celé řadě substrátů. Aktivaci pomocí FLP podléhají i jinak málo reaktivní molekuly typu CO, CO<sub>2</sub>, NO, atd. Kromě původních systémů boran-fosfin bylo popsáno mnoho dalších párů, v nichž byly jak kyselá, tak bazická složka nahrazeny – např. fosfin byl nahrazen dusíkatými bázemi<sup>2</sup>. Zajímavým rozšířením konceptu FLP bylo využití elektrofilních komplexů prvků 4. skupiny jako Lewisovských kyselin. Byly použity především kationtové metaloceny, které v kombinaci bázemi (ty mohou být vázány i intramolekulárně) vykazují zmiňovanou reaktivitu<sup>3–5</sup>.

V současné době je naším cílem připravit další typy těchto systémů založených na kationtových komplexech raně přechodných kovů (3. a 4. skupiny), z nichž některé nesou připojené bazické funkční skupiny. Zaměřujeme se na různé způsoby generování kationtových komplexů a jejich charakterizaci. Tyto komplexy vykazují v mnoha případech až překvapivou stabilitu a je možné je izolovat. Cílem je pochopit vlivy ligandů (sterické, elektronové, stabilizace kationtu v jiných částech molekuly) na reaktivitu komplexů.



Obr. 1. Struktura kationtového komplexu zirkonia s koordinovanou fosfin-sulfidovou skupinou v pevné fázi (anion  $[B(C_6F_5)_4]^-$  není zobrazen)

Tato práce vznikla za podpory grantu GA ČR 14-08531S.

### LITERATURA

1. Welch G. C., Juan R. R. S., Mazura J. D., Stephan D. W.: *Science* 314, 1124 (2006).
2. Stephan D. W., Erker G.: *Angew. Chem.* 54, 2 (2015).
3. Chapman A. M., Haddow M. F., Wass D. F.: *J. Am. Chem. Soc.* 133, 18463 (2011).
4. Xu X., Kehr G., Daniliuc C. G., Erker G.: *J. Am. Chem. Soc.* 137, 4550 (2015).
5. Flynn S. F., Metters O. J., Manners I., Wass D. F.: *Organometallics* 35, 847 (2016).

## PŘÍPRAVA HYBRIDNÍCH FERROCENOVÝCH LIGANDŮ FERROCENYLMETHYLACÍ

**MARTIN ZÁBRANSKÝ, IVANA CÍSAŘOVÁ, PETR ŠTĚPNIČKA\***

Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta, Katedra anorganické chemie, Hlavova 2030/8, 128 43 Praha  
stepnic@natur.cuni.cz

Hybridní<sup>1</sup> fosfinové ligandy odvozené od ferrocenu oplývají mnohými vlastnostmi, které jsou z pohledu koordinační chemie zajímavé. Specifický tvar molekuly a prakticky volná rotace cyklopentadienylových ligandů umožňují těmto ligandům zaujmout celou řadu prostorových uspořádání donorových skupin. Nežidka se proto takové donory nacházejí ve více koordinačních modech v komplexech s různými centrálními atomy<sup>2</sup>. Tato flexibilita může být dále zvýšena zavedením vhodné spojky (například methylenové skupiny) mezi jednu z donorových skupin a ferrocenové jádro. Zmínky o takových ligandech jsou však zatím jen ojedinělé<sup>3</sup>.

S cílem nalézt cesty k homologickým fosfinoferrocenovým ligandům byl připraven betain 2, který lze využít jako ferrocenylmethylační činidlo<sup>4</sup>. Kromě známých látek obsahujících methylenem můstkovanou polární donorovou skupinu (3 a 4) se z něho podařilo připravit také sulfon 5 a nitril 6. Reakcemi látky 5 se zinečnatými solemi byly získány zajímavé vícejaderné komplexy. Nitril 6 zase otevřel cestu k novému ferrocenovému fosfinkarboxylovému ligandu.

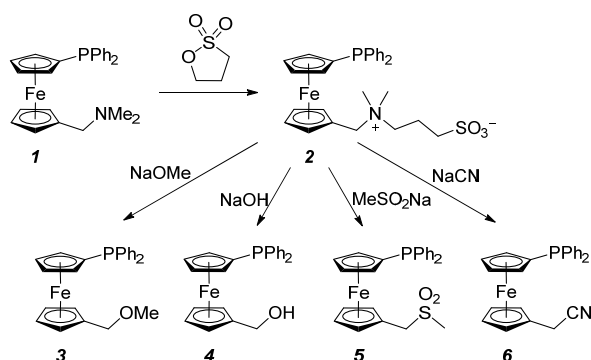


Schéma 1. Reakce ferrocenového betainu 2 s různými nukleofily

Tato práce vznikla za podpory Grantové agentury České republiky (projekt č. 15-11571S) a Grantové agentury Univerzity Karlovy (projekt č. 8415).

### LITERATURA

1. Slone C. S., Weinberger D. A., Mirkin C. A.: *Progr. Inorg. Chem.* 48, 233 (1999).
2. (a) Štěpnička P.: *Eur. J. Inorg. Chem.* 3787 (2005). (b) Škoch K., Císařová I., Štěpnička P.: *Inorg. Chem.* 53, 568 (2014).
3. (a) Štěpnička P., Císařová I.: *Dalton Trans.* 42, 3373 (2013). (b) Štěpnička P., Zábbranský M., Císařová I.: *ChemistryOpen* 1, 71 (2012).
4. Zábbranský M., Císařová I., Štěpnička P.: *Dalton Trans.* 44, 14494 (2015).

**PŘÍPRAVA, VLASTNOSTI A STUDIE STABILITY  
N-ALKYLAMMONIO-DERIVÁTŮ  
KOBALT BIS-DIKARBOLIDU**

**VÁCLAV ŠÍCHA<sup>\*a,b</sup>, PAVEL KAULE<sup>a</sup>,  
EVA KORMOŠOVÁ<sup>a</sup>**

<sup>a</sup> Katedra chemie, Přírodovědecká fakulta Univerzity  
J. E. Purkyně v Ústí n. L., České mládeže 8, 400 96 Ústí n. L.,

<sup>b</sup> Ústav anorganické chemie AV ČR, v.v.i., Hlavní 1001,  
250 68, Husinec-Řež

Vaclav.Sicha@ujep.cz

Alkylaminy a především kvarterní ammoniové sole patří mezi látky povrchově aktivní, s výraznými antimikrobiálními účinky<sup>1</sup>. Kobalt bis-dikarbollidový anion **1** a jeho substituční deriváty jsou neobvyklé stabilní anorganické 3D klastrové molekuly, které již vícekrát prokázaly schopnost interagovat specificky s terapeuticky významnými biomolekulami<sup>2,3</sup>. V rámci této studie byla proto připravena a testována série primárního **3**, sekundárních **4,7**, terciárních **5,8** a kvarterních **6,9** N-alkylammoniových derivátů 8-O-(1,4-dioxonium)-kobalt bis-dikarbollidu **2**, za účelem studia vlivu malých změn ve struktuře jednak na selektivitu inhibice růstu vybraných mikrobiálních kmenů, tak i na přesuny elektronové hustoty v rámci boranového klastru. Trend vzrůstajícího objemu a hmotnosti terminálních alkylových substituentů, které fungují jako donory elektronů a vlivu elektrony odtahujícího atomu dusíku, je dokumentován pozvolným poklesem elektronových hustot, patrným ve změnách především <sup>11</sup>B NMR spekter. K největšímu odstínění elektronů dochází u atomu B8' sousedního klastru, opačný posun směrem k nižšímu poli byl zaznamenán u atomů boru B4,4',7,7'. Z HPLC a TLC chromatogramů je rovněž patrný vzestup hydrofobicity molekul **3-9** v korelaci s rostoucím objemem nepolárního substituentu. Chování látek po jejich roztavení nebo po ESI ionizaci je výrazně odlišné. Nejméně stálé jsou kvarterní ammoniové vnitřní sole, které částečně dealkylují. Sekundární aminy jsou více stálé, nejstálější jsou terciární ammoniové skupiny.

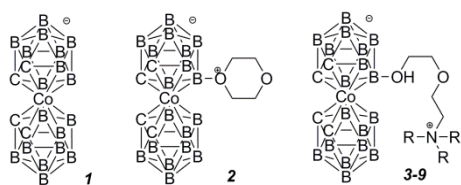


Schéma 1. **Strukturní vzorce výchozích látek 1 a 2.** Obecný vzorec série N-alkylammoniových zwitteriontů **3-9**. R = H, -CH<sub>3</sub>, -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. Terminální atomy vodíku pro přehlednost nezakresleny.

Vzniklo s přispěním GAČR 14-23597S, 15-05677S.

**LITERATURA**

1. Khan M. S. A., Ahmad I., Sajid M., Cameotra S. S., v knize: *Antibiofilm Agents*. 8, 495 (2014).
2. Tarres M., Canetta E., Paul E., Forbes J., Azzouni K., Vinas C., Teixidor F., Harwood A. J. *Sci. Rep.* 5 (2015).
3. Popova T., Zaulet A., Teixidor F., Alexandrova R., Vinas C.: *J. Organomet. Chem.* 747 (2013).

---

**AUTORSKÝ REJSTŘÍK**

---

- Almáši M. 136, 154
- Bañacký P. 133  
Bárta O. 136  
Bartoš K. 153  
Becker P. 129  
Bílek M. 137  
Blahut J. 137, 144  
Bohatý L. 129  
Böserle J. 138  
Bouša D. 134  
Bouška M. 150, 152  
Braida B. 154  
Brichová K. 150  
Brynda J. 131  
Bulánek R. 143
- Císařová I. 136, 137, 143, 146, 151, 152, 155
- Černák J. 130
- De Proft F. 154  
Demel J. 141  
Dostál L. 130, 138  
Dostál L. 139  
Drahoš B. 138
- Finger V. 148
- Gálišová A. 137, 144  
Grüner B. 131, 147  
Gyepes R. 139, 145, 148, 154, 155
- Hajdúch M. 131  
Halaška J. 146  
Hejda M. 139  
Herchel R. 138  
Hermann P. 137, 145  
Herynek V. 137, 144  
Holub J. 131  
Honzíček J. 147  
Horáček M. 140, 148  
Hošnová H. 140  
Hrindová D. 149  
Hubeňák M. 141  
Huber Š. 134  
Hudecová D. 154  
Hynek J. 141
- Chlupatý T. 142, 150  
Chrappová J. 149
- Izakovič M. 142
- Jambor R. 140, 150, 152  
Janda T. 143  
Jankovský O. 134  
Jarešová K. 143  
Jesenák K. 141  
Jirák D. 144
- Kadlečíková M. 141  
Kaule P. 156  
Kejík M. 133  
Klímová K. 134  
Kloda M. 143  
Kolmačka M. 141  
Koman M. 142  
Kormošová E. 156  
Kořenková M. 130  
Kotek J. 137, 144  
Krchová T. 144  
Kubiček V. 132, 145  
Kuchtanin V. 144
- Lamač M. 145, 148, 155  
Lang K. 141  
Lubal P. 145  
Lukačovičová Z. 142  
Luxa J. 134
- Macák J. 150  
Mach K. 139  
Masárová P. 145  
Matulková I. 146  
Mazánek V. 134  
Merna J. 148  
Moncol J. 142, 144, 145, 146  
Mrózek O. 147
- Necas M. 151  
Nekvinda J. 131, 147  
Němec I. 143, 146  
Němec P. 143, 152  
Noga J. 133  
Noga P. 133  
Novák M. 140  
Novotný M. 150
- Olejník R. 148  
Ondrejčkovičová I. 142
- Padělková Z. 137  
Paulíková H. 154  
Pinkas J. 133, 145, 148, 155
- Prieložná K. 149  
Puchoňová M. 149  
Raabová K. 143  
Rakovský E. 149  
Rathouský J. 141  
Rendošová M. 154  
Riemlová E. 137  
Růžička A. 137, 142, 148, 150, 153  
Růžičková Z. 140, 142, 148, 150, 153
- Řezáčová P. 131  
Řičica T. 150
- Sabolová D. 154  
Sedmidubský D. 134  
Segľa P. 144  
Schulz J. 151  
Smola D. 153  
Sofer Z. 134  
Sojka M. 151  
Střížik L. 150  
Stýskalík A. 133  
Světlík T. 152  
Szöcs V. 133
- Ševčíková R. 145  
Šícha V. 131, 156  
Škoda D. 133  
Škoch K. 152  
Štarha P. 153  
Štěpánková J. 131  
Štěpnička P. 136, 151, 152, 155  
Švec P. 153
- Tošner Z. 137  
Tousek J. 151  
Trávníček Z. 138, 153  
Turek J. 142, 150, 153, 154
- Uhlík F. 151
- Valigura D. 149  
Vaněk J. 145  
Vaněk P. 146  
Varga V. 145, 148  
Vargová Z. 154  
Večera M. 145, 155  
Vilková M. 154  
Vinklárek J. 147  
Vránová I. 130
- Zábranský M. 155  
Zeleňák V. 136

**CZECH CHEMICAL SOCIETY SYMPOSIUM SERIES • ročník/volume 14 (2016), čís./no. 4 • 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: B. Kratochvíl • REDAKTOŘI/ EDITORS: J. Barek, Z. Bělohlav, P. Drašar, P. Holý, J. Horák, P. Chuchvalec, Z. Kolská, B. Kratochvíl, J. Podešva, P. Rauch; Webové stránky: P. Zámotný • TECHNICKÁ REDAKTORKA/EDITORIAL ASSISTANT: R. Řápková • Redakce čísla (ISSUE EDITOR) R. Řápková, P. Štěpnička • 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, +420 222 220 184, e-mail: chem.listy@csvts.cz • PLNÁ VERZE NA INTERNETU/FULL VERSION ON URL: <http://www.ccsss.cz> • TISK: Garamon s.r.o., Wonkova 432, 500 02 Hradec Králové • SAZBA, ZLOM: ČSCH, Chemické listy • Copyright © 2016 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 12.5.2016.**