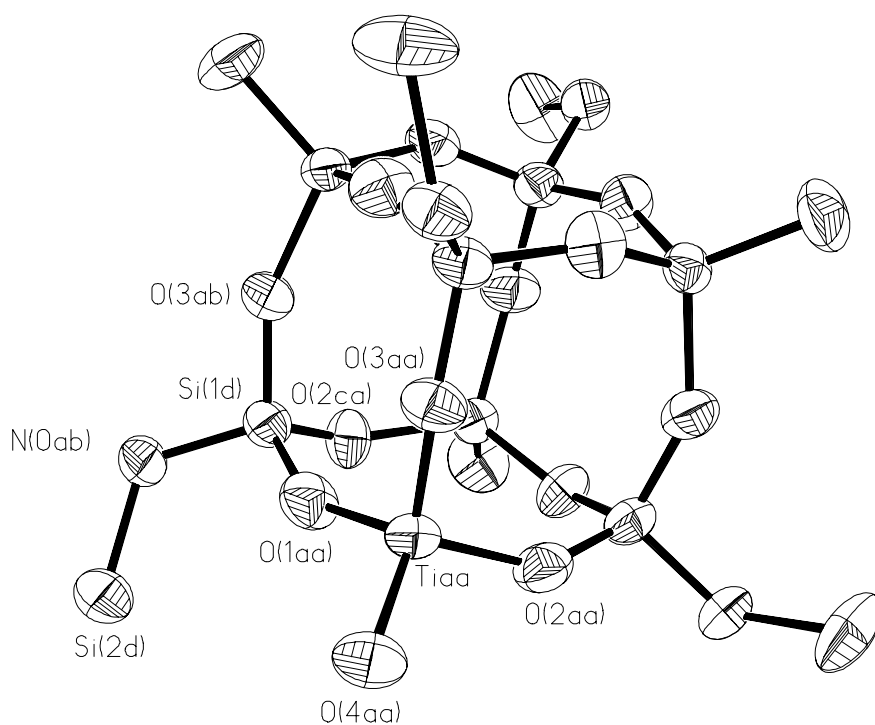


IV. SEMINÁŘ

POKROKY V ANORGANICKÉ CHEMII



SBORNÍK PŘÍSPĚVKŮ

Vranov u Brna
16. – 19. září 2002

ČESKÁ SPOLEČNOST CHEMICKÁ - POBOČKA BRNO
KATEDRA ANORGANICKÉ CHEMIE PŘÍRODOVĚDECKÉ FAKULTY
MASARYKOVY UNIVERZITY
BRNO



Sborník příspěvků ze IV. semináře

POKROKY V ANORGANICKÉ CHEMII

Vranov u Brna
16.-19. září 2002

PLENÁRNÍ PŘEDNÁŠKY

1. BOČA M.: <i>Systems of fluoride electrolites - physico-chemical analysis.</i>	1
2. BUJDÁK J. <i>Vplyv hustoty záporného náboja vrstevnatých kremičitanov na interakciu s organickými látkami.</i>	2
3. HERRMANN E.: <i>Structure - reactivity relations in complexation and extraction of metal ions by means of polydentate μ-imido organophosphorus compounds.</i>	4
4. JONIAKOVÁ D., SCHWENDT P., GYEPES R., MIČKA Z.: <i>Hybridné organicko-anorganické materiály na báze zlúčenín vanádu.</i>	6
5. ŽÁK Z.: <i>Nekovy v Brně.</i>	8

PŘÍSPĚVKY DOKTORANDŮ

1. ALEXOVÁ V., ALBERTI M.: <i>Biologická aktivita cyklických fosfazenů.</i>	11
2. ANDREZALOVÁ L., ĎURAČKOVÁ Z., VALENT A.: <i>Superoxiddismutáze podobná aktivita N-salicylidénglutamátomeditovaných komplexov.</i>	13
3. BALOG M.: <i>Spekanie SiC v kvapalnej fáze.</i>	15
4. BAYER Patrik: <i>Mikrostruktura alkalicky aktivované strusky po tepelném namáhání.</i>	16
5. BERAN M., PŘÍHODA J.: <i>Studium reakcí halogenosírových kyselin s močovinou, kyselinou amidosírovou a látkami podobného typu.</i>	18
6. BÍLKOVÁ M., FRUMAROVÁ B., FRUMAR M., VLČEK M., ČERNOŠEK Z.: <i>Chalkogenidová skla systému Ge-In-S(Se) dotovaná Pr^{3+} ionty.</i>	20
7. BÍNA R., PAVLIŠTA M., ČERNOŠEK Z., PAVLÍK I.: <i>Iontové komplexy titanocendichloridu s α-aminokyselinami.</i>	22
8. BRLEJOVÁ Z., PINKAS J., ROESKY H. W.: <i>Preparation of precursors for metallosilicate and metallophosphate materials.</i>	23
9. CIBULKOVÁ J.: <i>Meranie hustoty tavenín.</i>	25
10. CVEK Boris: <i>Ni(II) - dipentyl-, resp. dibenzylidithiokarbamáty.</i>	26
11. CZÍMEROVÁ A., BUJDÁK J., GÁPLOVSKÝ A.: <i>Sledovanie redukcie záporného náboja vrstevnatých silikátov pomocou kationových azínových farbív.</i>	28
12. GRYCOVA A., VANEK J., CECHE V., PRIKRYL R.: <i>Comparison of adhesive organosilicon films prepared by different technologies.</i>	29
13. HUSÁREK J., PASTOREK R., ŠINDELÁŘ Z., PAVLÍČEK M.: <i>Syntéza a studium koordinačních sloučenin odvozených od cyklohexylethylidithiokarbamatu nikelnatého.</i>	31
14. CHRAPPOVÁ J., SCHWENDT P., MAREK J.: <i>Fluoroperoxokomplexy vanádu(V).</i>	33

15.	CHROMÁ M., PINKAS J., JANČÁLKOVÁ I., ROESKY H.W.: <i>Preparation of mesoporous metallophosphate materials.</i>	35
16.	JABLONSKÁ L., NEČAS M., PŘÍHODA J.: <i>Reactions of thiophosphoric acid chlorides with N,N'-diphenylthiourea.</i>	37
17.	JANČA M., PŘÍHODA J.: <i>The reactions of chlorodithiophosphoric acid pyridiniumbetaine with polyfunctional nucleofiles.</i>	39
18.	KAPIČKA L., KUBÁČEK P.: <i>The conformational behaviour of (F₂PN)₄.</i>	41
19.	KAPIČKA L.: <i>Vlastnosti a využití softwaru gNMR.</i>	42
20.	KRATOCHVÍL J., PINKAS J.: <i>Příprava molekulárních a vrstevnatých hlinitofosfonátů.</i>	43
21.	KUBÍKOVÁ B.: <i>Fázový diagram systavy LiF-NaF-K₂NbF₇.</i>	45
22.	CHRENKOVÁ M., BOČA M., KUCHARÍK M., DANĚK V.: <i>Hustota tavenin KF-K₂MoO₄-SiO₂.</i>	46
23.	MAĐAROVÁ M., SIVÁK M., MAREK J.: <i>Příprava, vlastnosti a struktúra prvého kationovo-aniónového monoperoxokomplexu vanádu(V) s N, O-donorovými heteroligandami.</i>	47
24.	MRKVOVÁ Kateřina: <i>Syntéza a fyzikálně chemické studium nově připravených komplexních sloučenin typu R[M(bdt)₂], M = Ni, Co, Cu.</i>	49
25.	PÁLKOVÁ H.: <i>Stabilita Li-montmorillonitov s redukováným nábojem v kyslom prostredí.</i>	51
26.	PAVLÍČEK M., PASTOREK R., TRÁVNÍČEK Z., KAMENÍČEK J., ŠINDELÁŘ Z., MAREK J.: <i>Reakce nikelnatých dithiokarbamatů odvozených od hexamethyleniminu.</i>	53
27.	PLOCEK Jiří: <i>Příprava a vlastnosti nanokompozitů SiO₂/protonové vodiče (hydrogensířany a hydrogenselenany alkalických kovů).</i>	55
28.	RICHTERA L., TOUŽÍN J.: <i>The reaction of selenium trioxide with 1,4-dioxane.</i>	56
29.	ROVNANÍK P., ČERNÍK M.: <i>Donor-stabilized dioxophosphonium cation: synthesis, hydrolysis and crystal structure of [(DMAP)₂PO₂]⁺Cl⁻·CH₃CN.</i>	58
30.	SLUKA R., ČERNÍK M.: <i>Synthesis and chemical preparaties of halogenophosphates.</i>	60
31.	ŠIMKO F.: <i>Materiálová bilancia železa v procese elektrolýzy výroby hliníka.</i>	62
32.	TARABA J., ŽÁK Z.: <i>Reakce (chlordiphenylphosphoranylidenimido)chlorsulfonamidu s hexamethyldisilazanem.</i>	64
33.	TATERSKY J., SCHWENDT P., MAREK J.: <i>Oxaláto-oxo-peroxokomplexy vanádu(V) s pikolináto- a pyrazinátoligandom.</i>	66
34.	VRAŽIČOVÁ Jana: <i>Reakční mechanismus tvorby pojiva na bázi fosforečnanu hořečnatu-amonného.</i>	68
35.	Seznam účastníků	70

PLENÁRNÍ PŘEDNÁŠKY

SYSTEMS OF FLUORIDE ELECTROLYTES - PHYSICO-CHEMICAL ANALYSIS

Miroslav BOČA

*Institute of Inorganic Chemistry, Slovak Academy of Sciences
Dúbravská cesta 9, 842 36 Bratislava, Slovak Republic
E-mail: uachboca@savba.sk*

Molten salt electrolytes represent in general complex multi-component systems of inorganic salts and oxides or oxygen-containing compounds, in which chemical reactions take place. The main tool for the study of structure of molten electrolytes is the complex physico-chemical analysis, based on the measurement of phase diagrams, density, electrical conductivity, surface tension and viscosity of melts. These measurements are combined with X-ray phase analysis and Raman spectroscopy of quenched melts, and supplemented by the electrochemical investigations of electrolytes.

The region of diluted solutions is investigated with advantage by cryoscopy, yielding the information on the number of foreign particles, which introduces the solute into the solvent at infinite dilution.

For the whole concentration region of the investigated systems, two different approaches are used. In the first one the structure (i.e. the ionic composition) is given by the equilibrium composition, after all chemical reactions taking place in the system are over. Then the ideal mixing of components is supposed. The task is solved by means of the material balance and using the thermodynamic relations valid for ideal solutions. In general, this approach may be used only in the evaluation of those properties for which the ideal behavior of the system is physically defined. Using this approach the degree of thermal dissociation and stability of complex compounds with lowered symmetry of the coordination sphere are studied. The presence of these compounds may affect the mechanism of electrode processes since the real ionic structure plays the key role in the electro-deposition of metals from molten salts.

In the second approach, we try to describe the composition dependence of the given property Y at constant temperature using the equation (e.g. for a ternary system)

$$Y = \sum_{i=1}^3 A_i x_i + \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq j}}^3 x_i x_j B_{nij} x_j^n + C_m \sum_{a,b,c=1}^m x_1^a x_2^b x_3^c$$

Coefficients of the regression equations are calculated using the multiple linear regression analysis, omitting the statistical non-important terms on the chosen confidence level and minimizing the number of relevant terms. The final equation must describe the concentration dependence of the investigated property with a standard deviation of the fit being in the order of experimental error. For statistically important binary and ternary interactions, we look for appropriate chemical reactions and check their thermodynamic probability calculating their standard reaction Gibbs energy. The reaction products are then identified using X-ray phase analysis and IR spectroscopy of quenched melts.

VPLYV HUSTOTY ZÁPORNÉHO NÁBOJA VRSTEVNATÝCH KREMIČITANOV NA INTERAKCIU S ORGANICKÝMI LÁTKAMI

Juraj BUJDÁK

Ústav anorganickej chémie SAV, Bratislava 842 36, Slovenská republika

Kremičitany s vrstevnatou štruktúrou sa bežne vyskytujú v prírode (sludy, ílové minerály). Veľká skupina týchto látok je tvorená mikroskopickými časticami, pričom základnou stavebnou jednotkou je vrstva. V tejto prednáške budem hovoriť o vrstevnatých kremičitanoch tzv. štruktúrneho typu 2:1, ktorých vrstvy sa skladajú zo siete oktaédrov (s centrálnymi atómami hliníka, horčíka a železa), ktoré sú uložené medzi dvoma sieťami tetraédrov SiO_4^{4-} . Jednou z dôležitých vlastností týchto látok je záporný náboj na vrstvách. Prevažná väčšina tohto náboja vzniká v dôsledku izomorfných substitúcií za atómy s nižším iónovým mocenstvom. Záporný náboj je kompenzovaný kationmi, ktoré sa spolu s molekulami vody nachádzajú v priestoroch medzi vrstvami. Hustota a rozmiestnenie izomorfných substitúcií ovplyvňuje distribúciu záporného náboja, čo je často kľúčovým parametrom pre chemické vlastnosti látky. Vrstevnaté kremičitany majú premenlivé zloženie sietí oktaédrov a tetraédrov a heterogénne rozloženie izomorfných substitúcií. Neexistujú priame experimentálne metódy štruktúrnej analýzy, ktoré by mohli stanoviť alebo detailne popísať distribúciu náboja.

Náboj vrstiev má priamy vplyv na dôležité chemické vlastnosti, ako sú napríklad kapacita vymeniteľných kationov, napučiavanie a sorpčné vlastnosti [1]. Menej známe sú vplyvy náboja kremičitanov na interakciu s niektorými organickými látkami. V tejto prednáške budú predstavené niektoré skupiny organických látok, ktorých interakcia s vrstevnatými kremičitanmi je významne ovplyvnená práve distribúciou náboja vrstiev. Prvými dvoma skupinami látok sú organické zlúčeniny tvorené kationmi: alkylamónne soli a kationové farbivá. Poslednou skupinou sú neutrálne, vo vode rozpustné polyméry.

Interakcia vrstevnatých kremičitanov s alkylamónnymi soľami patrí medzi významné aj z priemyselného hľadiska. Adsorpciou alkylamónnych kationov na povrch vrstevnatého kremičitanu vzniká hydrofóbna látka, ktorá má technologické uplatnenie ako prísada do farieb, mazív, prípadne do polymérov na prípravu nanokompozitných materiálov. Chemické vlastnosti týchto organicky modifikovaných kremičitanov sú determinované štruktúrou, ktorú vytvárajú alkylové reťazce nasorbovaných kationov v medzivrstvových priestoroch (paralelné monovrstvové, dvojvrstvové a kolmé usporiadanie alkylových reťazcov) [2]. Popri vplyve dĺžky alkylového reťazca, dôležitú úlohu tu zohráva najmä distribúcia náboja vrstiev kremičitanu, ktorá kontroluje miesta adsorpcie organických kationov. Príkladom, ako ovplyvňuje náboj vrstiev kremičitanu chemické vlastnosti organicky modifikovaného materiálu, je schopnosť materiálu vytvárať nanokompozitné materiály s niektorými polymérnymi látkami.

K druhej skupine látok patria kationové farbivá. Podobne, ako v prípade adsorpcie alkylamónnych kationov, záporný náboj riadi štruktúru a rozmiestnenie kationov farbív [3]. V prípade farbív tvorených kationmi s planárnou štruktúrou vznikajú tzv. molekulárne agregáty (tzv. H- a J-agregáty), ktorých spektrálne, resp. optické vlastnosti sa význačne odlišujú od vlastností farbiva v roztoku. Hustota náboja na vrstvách priamo ovplyvňuje vznik konkrétneho typu a množstvo agregátov [3-6], orientáciu kationov na povrchu vrstiev, dokonca aj chemickú reaktivitu. Na povrchu s vyššou hustotou náboja spravidla vzniká väčšie množstvo H-agregátov, ktorých základným znakom je intermolekulová asociácia „sendvičového“ typu (úplné prekrytie kationov v agregáte). Na povrchoch s nižšou hustotou náboja klesá veľkosť H-agregátov a vznikajú H-diméry, J-agregáty (čiastočné prekrytie

katiónov) [7], prípadne až izolované katióny. Vznik rôznych foriem dramaticky ovplyvňuje spektrálne vlastnosti farbív. Tieto vlastnosti sa dajú použiť na kvalitatívny odhad hustoty náboja vrstevnatých kremičitanov pomocou interakcie s niektorými katiónovými farbivami. Druhým využitím môže byť príprava kompozitných materiálov so želanými optickými vlastnosťami pomocou regulácie hustoty náboja anorganického substrátu.

Poslednou skupinou organických látok, ktorých adsorpcia na povrchu vrstevnatého kremičitanu je ovplyvnená hustotou náboja substrátu, sú polárne, nábojovo neutrálne polyméry reprezentované polyetylénoxidom (PEO). Nanokompozity typu polyetylénoxid/vrstevnatý kremičitan sú potenciálnym kandidátom na nové materiály, používané ako tuhý polyelektrolyt v lítiových batériách. Doposiaľ nebola určená ani približná štruktúra týchto kompozitných materiálov. PEO sa adsorbuje najmä na miestach povrchu vrstiev a nie je schopný vymeniť vodu naviazanú na vymeniteľné katióny. Zistilo sa, že s rastom hustoty náboja klesá schopnosť kremičitanu adsorbovať polymér. Voľbou anorganickej zložky s rôznou veľkosťou hustoty náboja je možné pripraviť kompozitné materiály s želaným podielom anorganických katiónov a organického polyméru v medzivrstvových priestoroch, čo významne ovplyvňuje chemické vlastnosti kompozitu [8].

Literatúra

1. Bujdák J., Slosiariková H., Nováková & Čičel B. (1991) Fixation of lithium cations in montmorillonite. *Chem. Papers* **45**, 499-507.
2. Bujdák J., Slosiariková H. & Čičel B. (1992) Interaction of long chain alkylammonium cations with reduced charge montmorillonite. *J. Inclusion Phenom. Mol. Recogn.* **13**, 321-327.
3. Bujdák J. & Komadel P. (1997) Interaction of methylene blue with reduced charge montmorillonite. *J. Phys. Chem. B* **101**, 9065-9068.
4. Bujdák J., Janek M., Madejová J. & Komadel P. (1998) Influence of the layer charge of smectites on the interaction with methylene blue. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **94**, 3487-3492.
5. Bujdák J., Janek M., Madejová J. & Komadel P. (2001) Methylene blue interactions with reduced-charge smectites. *Clays Clay Miner.* **49**, 244-254.
6. J. Bujdák, N. Iyi, T. Fujita (2002) The aggregation of methylene blue in montmorillonite dispersions. *Clay Minerals* **37**, 121-133.
7. J. Bujdák, N. Iyi, J. Hrobáriková & T. Fujita (2002) Aggregation and decomposition of a pseudocyanine dye in dispersions of layered silicates. *Journal of Colloid and Interface Science* **247**, 494-503.
8. Bujdák J., Hackett E. & Giannelis E.P. (2000) Effect of layer charge on the intercalation of poly(ethylene oxide) in layered silicates: Implication on nanocomposite polymer electrolytes. *Chem. Mater.* **12**, 2168-2174.

STRUCTURE - REACTIVITY RELATIONS IN COMPLEXATION AND EXTRACTION OF METAL IONS BY MEANS OF POLYDENTATE μ -IMIDO ORGANOPHOSPHORUS COMPOUNDS

Eckhard HERRMANN

*Hochschule für Technik und Wirtschaft Dresden (FH) (University of Applied Sciences),
D-01069 Dresden, Germany, e-mail: herrmane@mw.htw-dresden.de*

Starting with the tetraphenyl μ -imido-diphosphate **1a** [1-4] it has been shown, that μ -imido-diphosphates are effective reagents for complexation and liquid-liquid extraction of metal ions. The following 38 compounds were synthesized and tested to extend systematic studies of structure - reactivity relations in the coordination chemistry and solvent extraction of metal ions:

$(\text{RO})_2\text{P}(\text{X})\text{-NH-P}(\text{Y})(\text{OR}^1)_2$ ($\text{X}, \text{Y} = \text{O}$: **1a-h**; $\text{X} = \text{O}$, $\text{Y} = \text{S}$: **2a-d**; $\text{X}, \text{Y} = \text{S}$: **3a-b**, **3d-f**; $\text{R}, \text{R}^1 = \text{Ph}$: **a**; $\text{R}, \text{R}^1 = 2\text{-Me-Ph}$: **b**; $\text{R}, \text{R}^1 = 3\text{-Me-Ph}$: **c**; $\text{R}, \text{R}^1 = 4\text{-Me-Ph}$: **d**; $\text{R} = 4\text{-Me-Ph}$, $\text{R}^1 = \text{Ph}$: **e**; $\text{R} = \text{Ph}$, $\text{R}^1 = 2\text{-Me-Ph}$: **f**; $\text{R}, \text{R}^1 = \text{Oc}$: **g**; $\text{R}, \text{R}^1 = \text{Hex}$: **h**), $(\text{PhO})_2\text{P}(\text{O})\text{-NH-P}(\text{O})(\text{OPh})\text{OH}$ **4**, $(\text{RO})_2\text{P}(\text{O})\text{-NH-P}(\text{O})(\text{OR})\text{NH}_2$ **5**, $(\text{RO})_2\text{P}(\text{X})\text{-NH-P}(\text{X})(\text{OR})\text{-NH-P}(\text{X})(\text{OR}^1)_2$ ($\text{X} = \text{O}$: **6a**, **6c-e**; $\text{X} = \text{S}$: **7c**), $\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{-NH-P}(\text{S})\text{Ph}_2$ **8**, $(\text{PhO})_2(\text{S})\text{-NH-C}(\text{CH}_3)=\text{CH-CN}$ **9**, $(\text{PhO})_2\text{P}(\text{S})\text{-NH-C}(\text{S})\text{-NR}^2\text{R}^3$ **10i-u** ($\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{Et}$: **i**, Pr : **k**, Pr : **l**, $n\text{-Bu}$: **m**, $i\text{-Bu}$: **n**, cyc-Hex : **o**, Oc : **p**, Ph : **q**; $\text{R}^2 = \text{Me}$, $\text{R}^3 = \text{Ph}$: **r**; $\text{R}^2 = \text{H}$, $\text{R}^3 = t\text{-Bu}$: **s**, $n\text{-Hep}$: **t**, 4-Me-Ph : **u**).

All these μ -imido compounds can be considered as Brønsted acids of the type HA or H_2A . Some acidity exponents pK_a were determined in the mixture ethyleneglycol monomethylether - water (4:1). The pK_a values are 2.4, 2.7, 2.8, 2.6, 2.8, 3.0, 3.0, 3.2, (2.2 and 10.8), 4.4, (2.4 and 9.4), and 9.9 for **1a**, **1b**, **1d**, **1e**, **2a**, **2b**, **2c**, **3a**, **3e**, **4**, **5**, **6e**, and **9**, respectively. The acidity of the μ -imido diphosphoric acid derivatives **1** - **6** increases with rising electronegativity of the substituents. Sulfur donor atoms cause the decrease of the acidity.

The tetraaryl esters of the derivatives of the μ -imido-diphosphoric acid form dimers via hydrogen bonds as shown by X-ray crystal structure analysis of **1a** [5], **1b**, **2b**, **2c**, **2d** [6], and **3a** [7]. The formation of dimers was also observed in nonpolar diluents. No dimerization was found for **3a** in benzene.

Most of the compounds **1-10** form neutral chelate complexes with metal ions. The mode of coordination is different. While Yb^{3+} is surrounded by six oxygen atoms in a slightly distorted octahedron in the complex with **1a** [8], Pd^{2+} and Ni^{2+} are coordinated via 4 sulfur atoms in the square planar complexes with **3a** [7], and **10k** [9], respectively. Six-membered chelate rings are formed in both cases. Four-membered chelate rings are observed in the square planar complex of Pd^{2+} with **2a**. However, the coordination of the metal ion occurs via sulfur and nitrogen atoms [10]. Monovalent cations show an interesting self-organization effect. Oligomers with selected inorganic nuclei and the organic shell are formed. A three-nuclear copper(I) complex $[\text{Cu}(\text{I})\text{A}]_3$ is formed in the reaction of **10i** with copper(II) [11]. Sodium forms with **1a** a six-nuclear complex $[\text{NaA}]_6$ in the solid crystalline state [12] as well as in the benzene solution.

The slope analysis of the distribution ratio dependences (D) of metal ions on the concentration of HA in the organic phase and mineral acid in the aqueous phase shows that complexes of the type MA_z are formed in the organic phase in the course of extraction of Na(I), Mg(II), Ca(II), Sr(II), Ba(II), Ln(III) (Y, La...Lu), An(III) (Am, Cm), Fe(II), Co(II), Ni(II), Pd(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Hg(II), Tl(I), Pb(II), and Bi(III). Silver yielded the complex of the composition of $\text{AgA}(\text{HA})$ [13].

The HSAB concept is reflected very well in the extraction of different metal ions following the combination of donor atoms present in the molecule of an extractant. The strength of extraction of Ag(I) and Hg(II), for example, decreases with the combination of donor atoms SS > OS > OO. The corresponding sequences are OS > OO > SS, and OO >> OS > SS for Zn(II) and typical hard metal ions (e.g. rare earths, alkaline earth metals), respectively. For a given row, the D values rise as a rule with increasing acidity of HA. The highest strength of extraction was observed for silver. Tracers of Ag are extracted quantitatively ($\log D > 4$) from 1.0 M HNO₃ using **8**, even if the concentration of HA in the organic phase is only 10⁻⁷ M. D values decrease in the sequence of extractants **8** >> **3a** > **3e** > **10n** > **10r** >> **2b** > **2a** > **2d** >> **1b** > **6e** > **1a**. Steric hindrance results in different sequences of extractants for smaller and bigger metal ions (for example **1a** > **1d** > **6e** > **1b** > **2d** > **2c** > **2b** > **2a** > **3a** for Sc(III) and **6e** $\approx$ **4** > **5** > **1a** > **1d** >> **1b** > **3a** > **2c** > **3e** > **2a** for Ce(III)). The small Sc³⁺ is not able to coordinate all the nine oxygen donor atoms of **6e**. The distribution ratios of rare earth ions drop as well as the separation factors in the sequence **1a** > **1g** > **1h** [13-17].

The complexes MA₃ of Ln(III) with **1a** are coordinatively unsaturated which was proved by NMR- spectrometry [18]. Therefore a synergism is observed in the extraction of Ln³⁺ by mixtures of **1a** with (BuO)₃PO or Oc₃PO [19].

The kind of the organic diluent has also a remarkable strong influence on the strength of extraction of Sc(III), Tm(III), and Eu(III) using **1a** or **10a** [20]. D values of Yb³⁺ drop by four orders of magnitude under given conditions using methyl-*iso*-butyl-ketone instead of benzene as a diluent for **1a**.

The extraction behaviour of whatever organophosphorus compound depends on a lot of factors. Some of them are well understood. But this topic needs further investigations to obtain a more realistic picture for an aimed design of an extractant.

- [1] E. HERRMANN, H. NANG, R. DREYER; "Investigation of the extraction of rare earth elements with tetraphenylimidodiphosphate"; 9th Radiochemical Conference, Programme, Abstract of papers, List of participants, Piešťany, Czechoslovakia, September 11 - 16, 1978,p.26
- [2] E. HERRMANN, H. NANG, R. DREYER, *Z. Chem.*, **19** (1979) 187.
- [3] O. NAVRÁTIL, M. CIGANEK, E. HERRMANN, *Coll. Czechoslov. Chem. Commun.*, **48** (1983) 2009.
- [4] E. HERRMANN, O. NAVRÁTIL, H. LANG, J. SMOLA, J. FRIEDRICH, J. PŘÍHODA, R. DREYER, V.A. CHALKIN, S. KULPE, *Coll. Czechosl. Chem. Commun.*, **49** (1984) 201.
- [5] S. KULPE, I. SEIDEL, and E. HERRMANN, *Crystal Res. and Technol.*, **19** (1984) 661.
- [6] E. HERRMANN, M. NOUAMAN, Z. ŽÁK, G. GROßMANN, G. OHMS, *Z. anorg. allg. Chem.*, **620** (1994) 1879.
- [7] M. NOUAMAN, Z. ŽÁK, E. HERRMANN, O. NAVRÁTIL, *Z. anorg. allg. Chem.*, **619** (1993) 1147.
- [8] S. KULPE, I. SEIDEL, and E. HERRMANN, *Z. Chem.*, **21** (1981) 333.
- [9] Z. ŽÁK, T. GŁOWIAK, N. CHAU, E. HERRMANN, *Z. anorg. allg. Chem.*, **586** (1990) 136.
- [10] Z. ŽÁK, M. FOFANA, J. KAMENÍČEK, T. GŁOWIAK, *Acta Crystallogr.*, **C 40** (1989) 1686.
- [11] R. RICHTER, N. CHAU, E. HERRMANN, *Z. anorg. allg. Chem.*, **623**, 403-408(1997).
- [12] H. BOCK, H. SCHÖDEL, Z. HAVLAS, E. HERRMANN, *Angew. Chem.*, **107** (1995) 1441.
- [13] O. NAVRÁTIL, E. HERRMANN, P. SLEZÁK; *Coll. Czechoslov. Chem. Commun.*, **52** (1987) 1708
- [14] O. NAVRÁTIL, E. HERRMANN, N. CHAU, CH. TEA, J. SMOLA, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **58** (1993) 798.
- [15] O. NAVRÁTIL, E. HERRMANN, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **57** (1992) 1655.
- [16] O. NAVRÁTIL, P. SLÁDEK, A. TOKAROVÁ, E. HERRMANN, M. NOUAMAN, *Coll. Czechoslov. Chem. Commun.*, **62** (1997) 375
- [17] O. NAVRÁTIL, P. SLÁDEK, A. TOKAROVÁ, E. HERRMANN, M. NOUAMAN, *Coll. Czechoslov. Chem. Commun.*, **62** (1997) 620
- [18] E. HERRMANN, and D. SCHELLER, *Z. anorg. allg. Chem.*, **496**, 134 (1983)
- [19] E. HERRMANN, O. NAVRÁTIL, N. LANG, J. SUZOVÁ, V.A. CHALKIN, "Synergism in liquid-liquid extraction of rare earth ions", in "ISEC '88, International Solvent Extraction Conference, Moscow, USSR, July 18-24, 1989, Conference Papers", Vol. III p. 141-144., Nauka, Moskau 1988.
- [20] P. SLÁDEK, O. NAVRÁTIL, M. NOUAMAN, A. GRONWALD, E. HERRMANN, *Solvent Extraction Research and Development, Japan*, **2** (1995) 1

HYBRIDNÉ ORGANICKO-ANORGANICKÉ MATERIÁLY NA BÁZE ZLÚČENÍN VANÁDU

D. JONIAKOVÁ¹, P. SCHWENDT¹, R. GYEPES², Z. MIČKA²

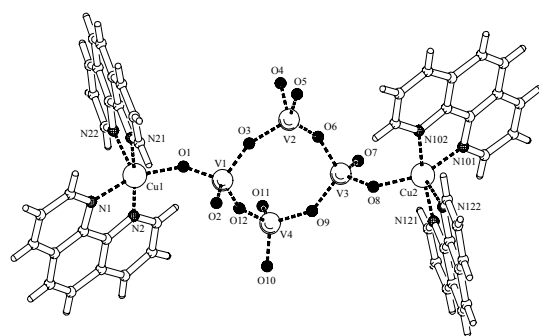
¹ *Prírodovedecká fakulta Univerzity Komenského, Katedra anorganickej chémie,
Mlynská dolina, 842 15 Bratislava, E-mail: schwendt@fns.uniba.sk*

² *Prírodovědecká fakulta Univerzity Karlovy, Katedra anorganické chemie,
Albertov 6, 128 43 Praha*

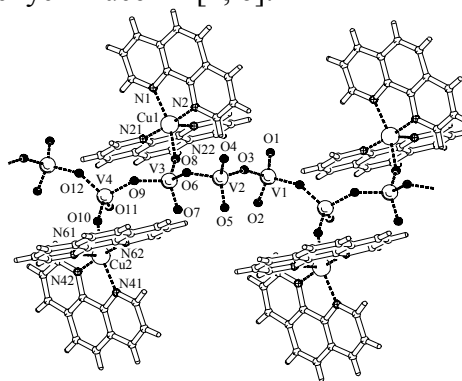
Po desaťročiach intenzívneho štúdia rôznych typov polyvanadičnanov s organickými a anorganickými kationmi a tiež komplexných zlúčenín vanádu s rôznymi organickými a anorganickými ligandmi sa v posledných rokoch sústredila pozornosť na hybridné organicko-anorganické materiály. Pre štruktúrnú rozmanitosť a ich interkalačné, iónovymenné, katalytické a magnetické vlastnosti možno očakávať ich využitie v oblasti katalýzy, fotochémie a v materiálovej chémii [1-3].

Hybridné organicko-anorganické zlúčeniny obsahujú väčšinou dva rôzne prechodné kovy, pričom jeden z nich je prechodný prvok tvoriaci izopolyzlúčeniny (napr. V, Mo). Ligandy sú organické častice, obsahujúce atóm dusíka ako donorový atóm (napr. *phen*, *en*, *bpy*, *terpy*). Štruktúrnú rozmanitosť týchto zlúčenín umožňujú najmä vlastnosti organickej zložky. Väčšina látok tohto typu bola pripravená v hydrotermálnych podmienkach. Zatiaľ jediný komplex, obsahujúci Cu^{II}, V^V a *phen*, [Cu(*phen*)₂]₄V₁₀O₂₉ · 6 H₂O, bol pripravený zo systému V₂O₅-Cu(OAc)₂ · 2 H₂O-*phen*-H₂O tiež v hydrotermálnych podmienkach [1].

Podrobne sme skúmali systém CuSO₄-KVO₃-*phen*-H₂O (KOH, HCl). Syntézy prebiehali pri normálnom tlaku pri teplotách od -30 do 100 °C (reflux). Pri syntézach sa menil pomer látkových množstiev reaktantov, teplota, reakčný čas, koncentrácia roztokov a v niektorých prípadoch i pH. Zmenou reakčných podmienok sa nám zatiaľ podarilo pripraviť a charakterizovať (chem. analýza, IČ spektrá a v niektorých prípadoch určená štruktúra) 6 rôznych typov organicko-anorganických zlúčenín [4, 6].



Obr. 1 Štruktúra [Cu₂(*phen*)₄V₄O₁₂] · 3 H₂O (B2)



Obr. 2 Štruktúra [Cu(*phen*)₂(VO₃)₂] · 5 H₂O (A2)

S výnimkou [Cu(*phen*)₂Cl]₃H₃V₁₀O₂₈ · 7 H₂O (bol pripravený zo systému, v ktorom bolo pH upravené HCl (1 : 1) na 3,9) [5], možno pripravené zlúčeniny rozdeliť do dvoch základných skupín. Jedna skupina zlúčenín (typ A) obsahuje tetraédre VO₄ vo forme polymérnych reťazcov (VO₃)_nⁿ⁻ (napr. [Cu(*phen*)(VO₃)₂], [Cu(*phen*)₂(VO₃)₂]) (obr. 2).

Druhá skupina zlúčenín (typ B) obsahuje klastre V₄O₁₂. Existujú vo forme mostíkových iónov V₄O₁₂⁴⁻, ktoré spájajú dva kationy [Cu(*phen*)₂]²⁺ väzbami Cu-O-V (napr. [Cu₂(*phen*)₄V₄O₁₂] · 3 H₂O) alebo sa v štruktúre nachádzajú izolované ióny V₄O₁₂⁴⁻ (napr. [Cu(*phen*)₃]₂V₄O₁₂ · *phen* · n H₂O) [6] (obr. 1).

Doterajšie výsledky naznačujú, že rozhodujúcim faktorom pri syntéze týchto zlúčenín zo systému $\text{CuSO}_4\text{-KVO}_3\text{-phen-H}_2\text{O}$ je pomer $n(\text{Cu}) : n(\text{phen})$.

V systémoch, v ktorých je pomer $n(\text{Cu}) : n(\text{phen})$ rovný 1 : 1 a prirodzené pH ($\text{pH} \approx 7$) preferuje sa pri zvýšenej teplote ($100\text{ }^\circ\text{C}$) vznik reťazcov $(\text{VO}_3)_n^{n-}$. V priebehu pomalej kryštalizácie ($-30\text{ }^\circ\text{C}$, $5\text{ }^\circ\text{C}$, $20\text{ }^\circ\text{C}$) vznikajú zlúčeniny, obsahujúce klastre V_4O_{12} (tabuľka 1).

Tabuľka 1 Podmienky a produkty reakcií ($n(\text{Cu}) : n(\text{V}) : n(\text{phen}) = 1 : (1 - 12) : 1$)

pH	Podmienky reakcie	Produkt	Typ
7	$100\text{ }^\circ\text{C}$ (10 min – 50 h)	$[\text{Cu}(\text{phen})(\text{VO}_3)_2]$	A1
7	$5\text{ }^\circ\text{C}$ (10 dní; 1 – 3 mesiace)	$[\text{Cu}_2(\text{phen})_2 \text{V}_4\text{O}_{12}]$	B1

V systémoch, v ktorých je pomer $n(\text{Cu}) : n(\text{phen}) = 1 : 2$ a pH nie je upravené ($\text{pH} \approx 7$), dochádza pri zvýšenej teplote ku vzniku zlúčenín, obsahujúcich ióny $\text{V}_4\text{O}_{12}^{4-}$, viazané väzbami Cu-O-V s kationmi $\text{Cu}(\text{phen})_2^{2+}$. Pri pomalej kryštalizácii vznikajú zlúčeniny s reťazcom $(\text{VO}_3)_n^{n-}$ (tabuľka 2).

Tabuľka 2 Podmienky a produkty reakcií ($n(\text{Cu}) : n(\text{V}) : n(\text{phen}) = 1 : (1 - 24) : 2$)

pH	Podmienky reakcie	Produkt	Typ
7	$100\text{ }^\circ\text{C}$ (15 min – 58 h)	$[\text{Cu}_2(\text{phen})_4 \text{V}_4\text{O}_{12}] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	B2
7	$5\text{ }^\circ\text{C}$, $20\text{ }^\circ\text{C}$ (1 – 2 mesiace)	$[\text{Cu}(\text{phen})_2(\text{VO}_3)_2]$	A2
9	$100\text{ }^\circ\text{C}$ (14 h) a $-20\text{ }^\circ\text{C}$ (3 mesiace + etanol)	$[\text{Cu}(\text{phen})_2(\text{VO}_3)_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	A2
11	$100\text{ }^\circ\text{C}$ (23 h) a $-20\text{ }^\circ\text{C}$ (4 mesiace + etanol)	$[\text{Cu}(\text{phen})_3] (\text{VO}_3)_2$	A3

Zvýšenie pomeru $n(\text{Cu}) : n(\text{phen})$ na 1 : 4 ($\text{pH} \approx 7$) nevedie k zásadnej zmene počas reakcie pri $100\text{ }^\circ\text{C}$. Po niekoľkých minútach varu vznikajú modré kryštály $[\text{Cu}_2(\text{phen})_4 \text{V}_4\text{O}_{12}] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$. Po ich oddelení kryštalizujú z matečného roztoku pri laboratórnej teplote kryštály $[\text{Cu}_2(\text{phen})_6] \text{V}_4\text{O}_{12} \cdot \text{phen} \cdot n \text{H}_2\text{O}$ ($n = 16$ a 23), ktoré v štruktúre obsahujú izolované ióny $[\text{Cu}(\text{phen})_3]^{2+}$, $\text{V}_4\text{O}_{12}^{4-}$, molekulu *phen* a rôzny počet kryštálových molekúl vody (typ B4).

Tento výskum bol podporený grantom MŠ SR č. 1/8201/01.

Literatúra

1. X. M. Zhang, M. L. Tong, X. M. Chen: *Chem. Commun.*, 2000, p. 1817
2. Z. Zhang, R. C. Haushalter, A. Clearfield: *Chem. Commun.*, 1996, p. 1055
3. P. J. Hargman, J. Zubietta: *Inorg. Chem.*, 1999 (38), p. 4480
4. P. Schwendt, D. Joniaková, R. Gyepes, Z. Mička: *Solid State Phenom.*,
pripravené do tlače
5. E. Rakovský, D. Joniaková, R. Gyepes, P. Schwendt, Z. Mička, pripravené do tlače
6. D. Joniaková, R. Gyepes, P. Schwendt, Z. Mička, pripravené do tlače

NEKOVY V BRNĚ

Zdirad ŽÁK

Katedra anorganické chemie, Přírodovědecká fakulta MU v Brně
zak@chemi.muni.cz

Základem vědecké práce členů katedry anorganické chemie je chemická syntéza v oblasti chemie nekovů. Syntéza je však doprovázena extenzivním strukturním výzkumem připravených sloučenin. V referátu bude uveden stručný přehled řešené výzkumné tematiky a metod strukturního výzkumu, které jsou k dispozici.

PŘÍSPĚVKY DOKTORANDŮ

BIOLOGICKÉ VLASTNOSTI CYKlickÝCH FOSFAZENŮ

Valerie ALEXOVÁ, Milan ALBERTI

*Katedra anorganické chemie, Přírodovědecká fakulta MU v Brně
valinka@centrum.cz, alberti@chemi.muni.cz*

Zájem badatelů se od poloviny minulého století soustředil na využití anorganických cyklických P-N systémů jako antikancerogenních látek. Aziridinoderiváty fosfazenů byly zkoumány jako potenciální kancerostatika již koncem 50. let¹. Podrobnější studie pak byly publikovány v 80. letech 20. století. Připravené látky jsou řazeny do skupiny alkylačních cytostatik, to znamená, že po otevření aziridinového cyklu se látka váže na poškozenou nukleovou kyselinu a tím znemožní její replikaci. Tato alkylační činidla reagují s adeninovou bází a kyslíkem v ribózové části řetězce DNA². Prozatímni poznatky naznačují, že největší aktivitu vykazují plně substituované deriváty nebo negeminální izomery. Tyto závěry vycházejí z možnosti sterického vsunutí a orientaci substituentů k aktivním částem DNA (adenin, ribóza) a byly potvrzeny experimentálně^{2,3}. Při testování na tkáňových preparátech a následně na laboratorních zvířatech byly použity: hexachloro-cyklo-trifosfazen ($P_3N_3Cl_6$), oktachloro-cyklo-tetrafosfazen ($P_4N_4Cl_8$) a jejich deriváty s cyklickými sekundárními aminy (piperidin, pyrrolidin, morfolin a aziridin)^{4,5} a následně také deriváty $(P_2N_2Az_2)(NSOX)$, v nichž je v cyklu nahrazen atom fosforu sírou ($X=F, Ph, Az...$)⁴⁻⁶.

Hexaaziridinyl-cyklo-trifosfazen ($P_3N_3Az_6$, MYKO 63) byl nejprve testován Amesovým testem na kmeni *Salmonella typhimurium* na mutagenní účinky. Všechny známé antikancerogenní látky jsou totiž mutagenní. Výsledky testů poukázaly na nízkou mutagenitu MYKO 63. U tohoto derivátu bylo rovněž zjištěno, že nepotřebuje metabolickou aktivaci pro jeho antitumorovou aktivitu. Při testech prováděných na teratogenní účinky u obojživelníků, byl derivát aplikován v různých dávkách a vývojových stádiích larvy. U dospělců vyvinutých z testovaných larválních stádií nedocházelo k anatomickým změnám. MYKO 63 reverzibilně ovlivňuje spermatogenezi (u obojživelníků i savců). Měsíc po podání poslední dávky je spermatogeneze obnovena, ovšem otázkou zůstává následná plodnost jedince. Další výhodou pro využití preparátu je jeho poměrně snadná, levná příprava a kontrola čistoty. $P_3N_3Az_6$ je rozpustný ve vodě, v roztocích solí a je velmi stabilní. MYKO 63 interaguje s DNA in vitro s N7 a NH_2 oblastí adeninu. Byl testován in vivo na různých typech zvířecích tumorů.

Dříve byly zkoumány i jiné deriváty na jejich antikancerogenní aktivitu, avšak elektronová struktura anorganických cyklických systémů výrazně zlepšila vlastnosti testovaných drog, proto bylo logické navázat výzkum u dalších obdobných sloučenin: MYKOMET 63 ($P_3N_3(MeAz)_6$) a SOAz ($P_2N_2Az_2)(NSOAz)$.

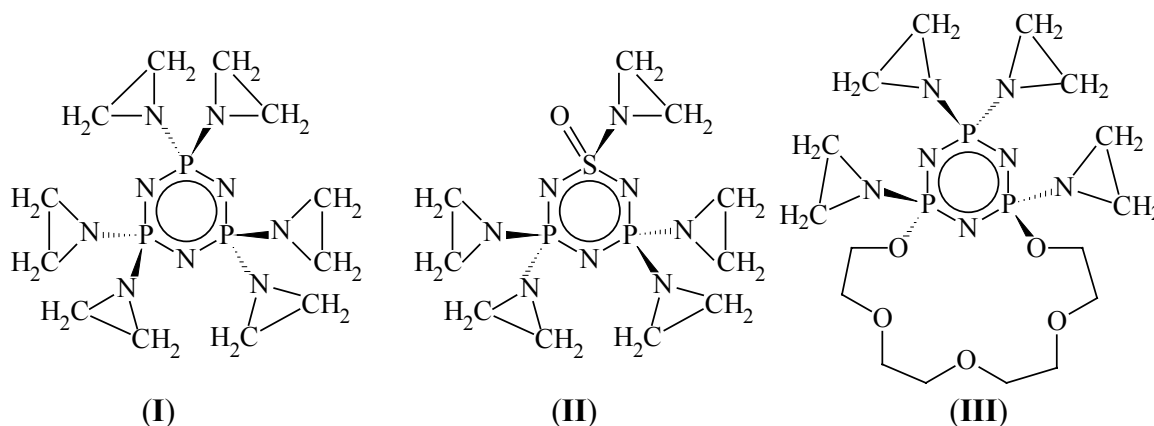
SOAz stejně jako MYKO 63 interaguje s ribózou v řetězci DNA, ale MYKO 63 interaguje navíc i s adeninovou bází. Amesův test na mutagenitu SOAz poukázal na její nepřítomnost i v případě, že byly podávány toxické dávky. Toto je hlavní a podstatný rozdíl mezi MYKO 63 a SOAz, protože výsledky testů na teratogenitu a fyzikálně-chemické vlastnosti cyklofosfathiazenu jsou v podstatě stejné.

Vzhledem k dobrým výsledkům byl SOAz testován na psech a opicích. Nebyla prokázána nefro-, hepato- a kardiotoxická⁶, proto bylo učiněno i několik experimentů na lidských pacientech³.

Z testů vyplynulo, že výše diskutované deriváty fosfazenů mají prokazatelně značné antikancerogenní účinky. Ovšem vedle jejich výborného cytostatického efektu dochází k nežádoucí kumulaci látek v kostní dřeni. Další výzkum byl zaměřen k odstranění těchto negativ, a to vpravením různých substituentů. Aromatické oxy- a aminosubstituenty příznivě

modifikují cytostatické vlastnosti.⁷⁻⁹ Částečnou nevýhodou těchto derivátů je jejich značně omezená rozpustnost ve vodě⁸.

V roce 1995 byly připraveny crowny substituované fosfazen¹⁰ a jejich reakcí s aziridinem byl připraven tetraaziridinyl PNP-crown derivát **(III)**¹¹, který lze rozpustit ve vodě, případně ve fyziologickém roztoku. Vedle prokázané inhibice nádorových buněk *in vitro*¹¹, byl proveden pokus na tkáňových strukturách napadených AIDS.¹¹ I v tomto případě byly zaznamenány pozitivní výsledky.



Obr. č. 1. Hexaaziridinyl-cyklo-trifosfazen ($P_3N_3F_6$, MYKO 63, **I**), cyklofosfathiazen ($(P_2N_2Az_2)(NSOAz)$, SOAz, **II**) a tetraaziridinyl PNP-crown derivát(**III**).

LITERATURA

- [1] Chernov V., A., Lytkina V., B., Sergievskaya S., I., Kropacheva A., A., Parshina V., A., Svetsitskaya L., E.: *Farmacol. Toksikol.* (Moscow) **1959**, 22, 370
- [2] Allen Ch., W., Mackay J., A.: *Inorganica Chim. Acta* **1982**, 67, L17-18
- [3] Grampel J., C., Huizen A., A., Jekel A., P., Rusch J., W., Wilting T., Akkerman W., Lelieveld P., Lamberts H., B., Meer-Kalverkamp A., Mulder N., H., Rodenhuis S.: *Phosphorus and Sulfur* **1983**, 18, 337-340
- [4] Labarre J., F.: *Inorganic Ring System*, Akademie - Verlag, Berlin, 1982, 4-87
- [5] Huizen A., A., Jekel A., P., Bolhuis J., K., Keekstra D., Ousema W., H., Grampel J., C.: *Inorg. Chim. Acta* **1982**, 66, 85-90
- [6] Guerch G., Labarre J., F., Sournies F.: *Inorg. Chim. Acta* **1982**, 66, 175-183
- [7] Brandt K., Jedlinski Z., Dus D., Radzikowski Cz.: *Polym. Med.* **1988**, 18, 170
- [8] Dus D., Brandt K., Gebarowska E., Wojdat E., Jedlinski Z.: *Arch. Immunol. Ther. Exp.* **1989**, 37, 589
- [9] Grochowski J., Serda P., Brandt K.: *Arzneim.-Forsch/Drug Res.* **1994**, 44, 655
- [10] Brandt K., Kupka P., Drozd J., Grampel J. C., Meetsma A., Jekel A. P.: *Inorg. Chim. Acta* **1995**, 228, 187
- [11] Brandt K., Kruszynski R., Bartczak T. J., Porwollik-Czomperlik I.: *Inorg. Chim. Acta* **2001**, 322, 138

SUPEROXIDDISMUTÁZE PODOBNÁ AKTIVITA N-SALICYLIDÉNGLUTAMÁTOMEĎNATÝCH KOMPLEXOV

Lucia ANDREZÁLOVÁ^a, Zdena ĎURAČKOVÁ^b, Aladár VALENT^c

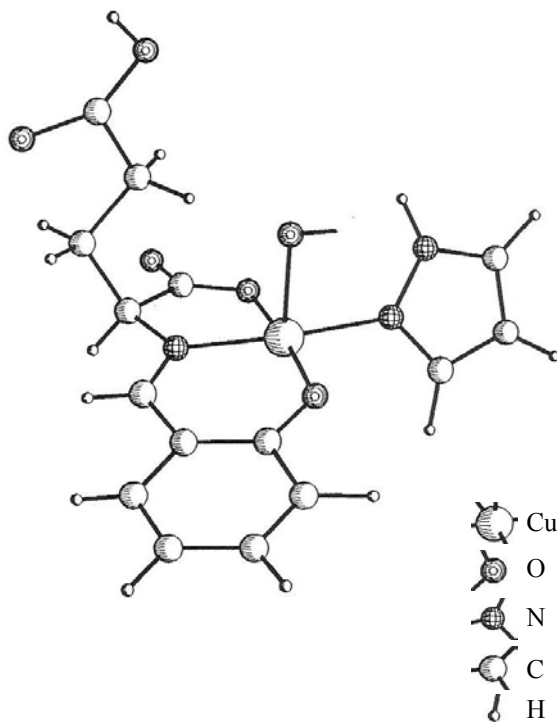
^aKatedra anorganickej chémie PRIF UK, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava, SR

^bÚstav lekárskej chémie, biochémie a klinickej biochémie LF UK, Sasinkova 2, 813 72 Bratislava, SR

^cKatedra chemickej teórie liečiv FaF UK, Kalinčiakova 8, 832 32 Bratislava, SR

Zaujímavú skupinu komplexných zlúčenín Cu(II) ako z fyzikálnochemického hľadiska, tak aj z hľadiska ich biologickej aktivity, predstavujú zlúčeniny medi s tridentálnymi Schiffovými zásadami (TSB) aldimínového typu, t.j. N-salicylidénaminoalkanoátomeďnaté komplexy. Zlúčeniny tejto skupiny, ako pentakoordinované komplexy, obsahujú v základni tetragonálnej pyramídy planárny chromofór $[\text{CuO}_3\text{N}]$ tvorený donorovými atómami Schiffovej zásady a koordinovanej molekuly vody, alebo chromofór $[\text{CuO}_2\text{N}_2]$ v komplexoch, v ktorých je voda substituovaná molekulovým N-donorovým ligandom. Uvedená štruktúra koordinačného polyédra je podobná štruktúre aktívneho centra antioxidačného enzýmu Cu,Zn-superoxiddismutázy (Cu,Zn-SOD). Tento enzým sa výrazne podieľa na odstraňovaní superoxidového aniónového radikálu O_2^- z organizmu.

Superoxiddismutáze podobná aktivita bola študovaná pre meďnaté komplexy zloženia $[\text{Cu}(\text{sal-L-glu})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ a $[\text{Cu}(\text{sal-L-glu})\text{X}]$, kde sal-L-glu predstavuje Schiffovu zásadu odvodenú od salicylaldehydu a kyseliny L-glutámovej a X je neutrálny N-donorový ligand diazoloového typu: pyrazol, imidazol, alebo 3,5-dimetylpyrazol. Príprava východiskového monohydrátu diakva-(N-salicylidénglutamáto)meďnatého komplexu je uvedená v lit. 1. Jeho štruktúra bola vyriešená rtg štruktúrnou analýzou². Meďnatý ión má približne štvorcovo-pyramidálny koordinačný polyéder tvorený tromi atómami TSB a molekulou vody v základni pyramídy a ďalšou molekulou vody v apikálnej polohe. Syntéza diazol-(N-salicylidénglutamáto) meďnatých komplexov spočívala na princípe substitučnej reakcie ekvatoriálne koordinovanej molekuly H_2O v základni koordinačného polyédra východiskového hydrátu. Zloženie pripravených zlúčenín bolo určené na základe výsledkov chemickej analýzy, spektrálnych a magnetických vlastností, ktoré potvrdili zachovanie typu koordinačného polyédra a chelátového spôsobu väzby tridentátneho aniónového liganda za súčasnej koordinácie N-donorového ligandu v základni tetragonálnej pyramídy. Apikálna pozícia je kompletizovaná vhodným donorovým atómom susednej molekuly v rámci kryštálovej štruktúry, ako je to znázornené na obr. 1.



Obr. 1. Model štruktúry $[\text{Cu}(\text{sal-L-glu})\text{imidazol}]$

Superoxiddismutáze podobná aktivita pripravených zlúčenín bola stanovená spektrofotometricky. Superoxid bol generovaný nepriamou, tzv. enzýmovou metódou v systéme xantín-xantínoxidáza. Ako detekčné činidlo, redukujúce sa vznikajúcim O_2^- bol použitý INT (INT = 3-4(jódfenyl)-2-(4-nitrofenyl)-5-fenyltetrazólium chlorid). V prítomnosti látky s aktivitou podobnou SOD sa redukcia detekčného činidla inhibuje úmerne koncentrácii tejto látky. Jednotkou SOD podobnej aktivity je taká koncentrácia látky, ktorá inhibuje redukciu detekčného činidla na 50% a označuje sa ako IC_{50} . Hodnoty IC_{50} študovaných zlúčenín sú uvedené v tabuľke 1.

Tab. 1. IC_{50} hodnoty Cu(II) komplexov a Cu,Zn-SOD, zistené metódou xantín-xantínoxidáza

KOMPLEX	$IC_{50} \times 10^{-6} [mol \cdot dm^{-3}]$
$[Cu(sal-L-glu)(H_2O)_2] \cdot H_2O$	2,38
$[Cu(sal-L-glu)(3,5-dimetylpyrazol)]$	2,02
$[Cu(sal-L-glu)(pyrazol)]$	1,50
$[Cu(sal-L-glu)(imidazol)]$	1,31
Cu,Zn-SOD	0,0041

Z výsledkov vyplýva, že hodnoty IC_{50} závisia od typu ligandu. Aktivita stúpa v závislosti od ligandov v nasledovnom poradí: H_2O , 3,5-dimetylpyrazol, pyrazol, imidazol. Bol skúmaný aj vplyv samotných ligandov a Cu^{2+} iónu, resp. Cu^{2+} iónu v spojení len s diazolmi, alebo len s kys. glutámovou, prípadne salicylaldehydom na inhibíciu redukcie INT. Žiadna kombinácia meďnatého iónu s príslušnými ligandami nedosahuje aktivitu kompletného komplexu s danou koordinačnou sférou, t.j. 50% inhibície redukcie INT. Na základe týchto faktov možno vyvodit' záver, že jednotlivé časti komplexu sami o sebe nie sú zodpovedné za aktivitu Cu(II) komplexov. Dôležité je usporiadanie ligandov okolo centrálného atómu meďi, teda koordinačná geometria komplexu. Treba tiež zdôrazniť, že je známych mnoho nízkomolekulových Cu(II) komplexov, vyznačujúcich sa SOD podobnou aktivitou, ale nie všetky majú schopnosť prežívať v prítomnosti biologických chelatačných činidiel a tým spĺňať základný predpoklad ich použitia. Študované komplexy túto podmienku spĺňajú a štruktúrou svojho koordinačného polyédra predstavujú nízkomolekulový model aktívneho centra Cu,Zn-SOD.

LITERATÚRA

1. Nakao, Y., Sakurai, K., Nakahara, A.: Bull. Chem. Soc. Japan, 40, 1536-1538, 1967.
2. Krätsmár-Šmogrovič, J., Pavelčík, F., Soldánová, J., Sivý, J., Seressová, V., Žemlička, M.: Z. Naturforsch. 46b, 1323-1327, 1991.

SPEKANIE SiC V KVAPALNEJ FÁZE

Miroslav BALOG

Ústav Anorganickej Chémie, SAV, Dúbravská cesta 9, Bratislava

V predkladanej práci sa sledovalo spekanie SiC v prítomnosti kvapalnej fázy tvorenej s prídavkom oxidov prechodných kovov Y_2O_3 , Yb_2O_3 , Sm_2O_3 spolu s prídavkom AlN. Na zvýraznenie vplyvu jednotlivých prísad ako aj ich vzájomných kombinácií na rast zŕn SiC boli vzorky dopované zárodkami α -SiC alebo β -SiC. Bol potvrdený vplyv spekacích prísad a nukleačných α , β zárodkov na mikroštruktúru po dlhodobej tepelnej výdrži. Boli stanovené hodnoty tvrdosti a lomovej húževnatosti meranej pomocou Vickersovej metódy. Maximálnu tvrdosť aj lomovú húževnatosť preukazovala vzorka s prídavkom Yb_2O_3 a Sm_2O_3 ako spekacích prísad. Tvrdosť bola až 27,5 GPa a lomová húževnatosť dosiahla maximálnu hodnotu $6,5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$. Ďalej sa sledovala tvrdosť jednotlivých zŕn nano-indentáčnov metódov pri zaťažení 3500 μN . Priemerná hodnota nano-tvrdosti pre vzorky spracované metódov žiarového lisovania bola 31,7 GPa a pre vzorky žihané 10 hodín 33,2 GPa. Na základe nameraných výsledkov bol rozpracovaný model opisujúci makrotvrdosť ako funkciu nanotvrdosti jednotlivých zložiek, ich objemových zlomkov a celkovej pórovitosti. Ďalej sa sledovala korelácia mechanických vlastností s atómovými polomermi oxidov použitých ako spekacie prísady.

MIKROSTRUKTURA ALKALICKY AKTIVOVANÉ STRUSKY PO TEPELNÉM NAMÁHÁNÍ

Patrik BAYER

Ústav chemie, Stavební fakulta, VUT Brno, Žižkova 17, Brno

Materiály na bázi alkalicky aktivované strusky (AAS) jsou ve stavebnictví alternativními hmotami k materiálům na bázi portlandského cementu. Jejich jednou z nesporných výhod je, že se využívá odpad (jemně mletá vysokopecní struska) jako druhotná surovina.

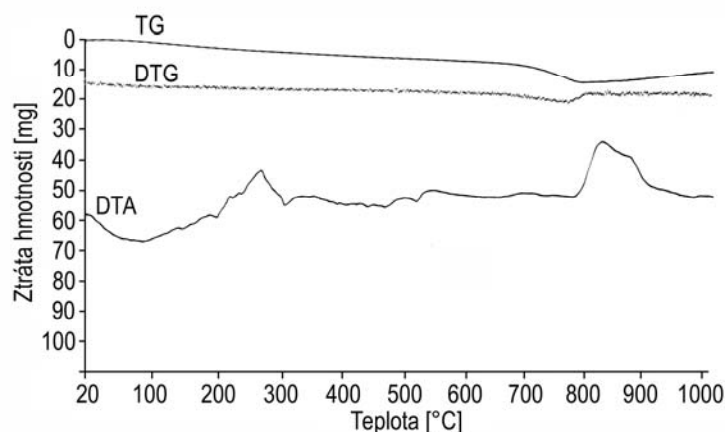
U materiálů na bázi AAS se využívá latentně hydraulických vlastností strusky, kdy aluminosilikátové složky obsažené ve strusce se aktivují alkalicky reagujícím roztokem, nejčastěji silikátem sodným nebo draselným. Výsledným produktem této reakce je kompaktní amorfni fáze, která je v oboru maltovin obecně nazývána CSH-gel. Vzniklý produkt je označován jako alkalicky aktivované struskové pojivo [1]. Chování AAS pojiva není v literatuře popsáno. Pouze Fredericci a kol. [2] se zabývali studiem krystalizačních pochodů ve struskovém skle, u kterého identifikovali krystalizační exotermické prodlevy v oblasti teplot 1000°C až 1200°C patřící merwinitu a melitu.

Experiment byl zaměřen na studium mikrostruktury a fázového složení AAS po tepelném namáhání teplotami 200°C, 400°C, 600°C, 800°C, 1000°C a 1200°C. Byla použita jemně mletá granulovaná vysokopecní struska o měrném povrchu 370 m².kg⁻¹. Pro aktivaci bylo použito sušené vodní sklo sodné o silikátovém modulu $M_s = 2,07$. Směs měla hmotnostní poměr: struska : silikát = 5 : 1. Vytvořená zkušební tělesa o rozměrech 20x20x100mm³ byla po odformování ponechána 27 dní ve vodním uložení. Po ukončení zrání byla zkušební tělesa vysušena do konstantní hmotnosti a podrobena tepelnému namáhání v elektrické peci s gradientem teploty 3 °C. min⁻¹ s hodinovou výdrží na zvolené teplotě. Vzorky po ukončení zahřívání byly pozvolna chlazeny v peci až k dosažení laboratorní teploty.

Po zahřívání byla u zkušebních těles zkoumána mikrostruktura elektronovým rastrovacím mikroskopem a fáze byly určeny RTG difrakční a termickou analýzou.

Difrakční RTG analýzou bylo zjištěno, že struska obsahovala akermanit, mervinit a malé množství kalcitu. Termická analýza potvrdila přítomnost kalcitu, který vznikl při karbonataci volného CaO a také ostatních krystalických fází.

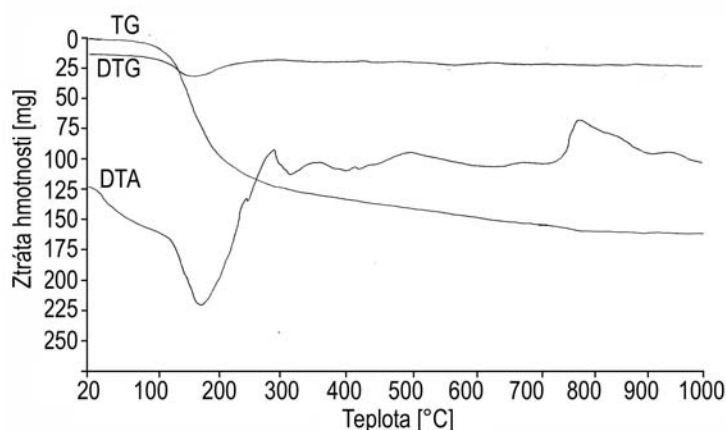
Křivka TG na obr.1 vykazuje okolo teploty 750°C výrazný pokles. Tato ztráta hmotnosti je způsobena rozkladem kalcitu. Na křivce DTA obr.1 jsou v intervalu teplot



Obr.1. Termická analýza strusky

750°C až 950°C dva výrazné exotermické efekty patřící rekrytalizaci akermanitu a merwinitu. Výsledky jsou ve shodě s údaji uvedenými Federicci a kol.

Z výsledků termické analýzy zatvrdlého AAS pojiva, obr. 2, je patrné, že při teplotě 150°C se začínají rozkládat hydratované aluminátové a silikátové fáze. Křivka TG vykazovala nepatrný pokles hmotnosti při teplotě 750°C patřící rozkladu kalcitu obsaženého ve strusce.



Obr. 2. Termická analýza referenčního vzorku

Zkoumání mikrostruktury vzorků poukázalo na složitost problematiky probíhající změn mikrostruktury hlavní pojivové fáze AAS materiálů. Dehydratace CSH gelů a hydratovaných aluminátů vápenatých v závislosti na teplotě vede k významným změnám fyzikálních a mechanických vlastností. Jde zejména o změny pevnostních charakteristik, kde bylo zjištěno, že pevnosti klesají do teploty 600°C a zahříváním na vyšší teploty se pevnost vzorků zvyšuje. Pevnosti jsou v úzkém vztahu ke změnám v porositě materiálu a jeho mikrostruktuře. Tyto změny zásadním způsobem ovlivňují také transportní jevy, jako je transport vody v kapalně a plynné fázi a transport roztoků.

Přesná identifikace fází a podmínky jejich vzniku budou předmětem dalšího zkoumání.

Tento příspěvek byl vytvořen s podporou VVZ CEZ MSM 261100008 „Výzkum a vývoj nových materiálů z odpadních surovin a zajištění jejich vyšší trvanlivosti ve stavebních konstrukcích“.

Literatura:

- [1] Brandštetr, J., Motěšický, M., Rovnaníková, P. Clinker-free concrete mixture.
- [2] Federicci, C. a kol. Crystallization mechanism and properties of blast furnace slag glass.

STUDIUM REAKCÍ HALOGENOSÍROVÝCH KYSELIN S MOČOVINOU, KYSELINOU AMIDOSÍROVOU A LÁTKAMI PODOBNÉHO TYPU

Martin BERAN, Jiří PŘÍHODA

*Katedra anorganické chemie, Přírodovědecká fakulta Masarykovy univerzity v Brně,
Kotlářská 2, 611 37 Brno*

Tato práce se zabývá studiem reakcí halogenosírových kyselin, především kyseliny fluorosírové, s močovinou, kyselinou amidosírovou a jinými vhodnými donory amidové skupiny. Cílem studia bylo navrhnout jednoduchou a levnou syntézu, použitelnou pro průmyslovou výrobu difluoridu kyseliny imido-bis(sírové), resp. jeho draselné soli, v čisté formě. Tato sůl se používá jako pevný elektrolyt lithiových akumulátorů. K identifikaci produktů reakcí jsme používali především ^{19}F -NMR spektroskopie, v případě přípravy draselné soli i infračervené a Ramanovy spektroskopie.

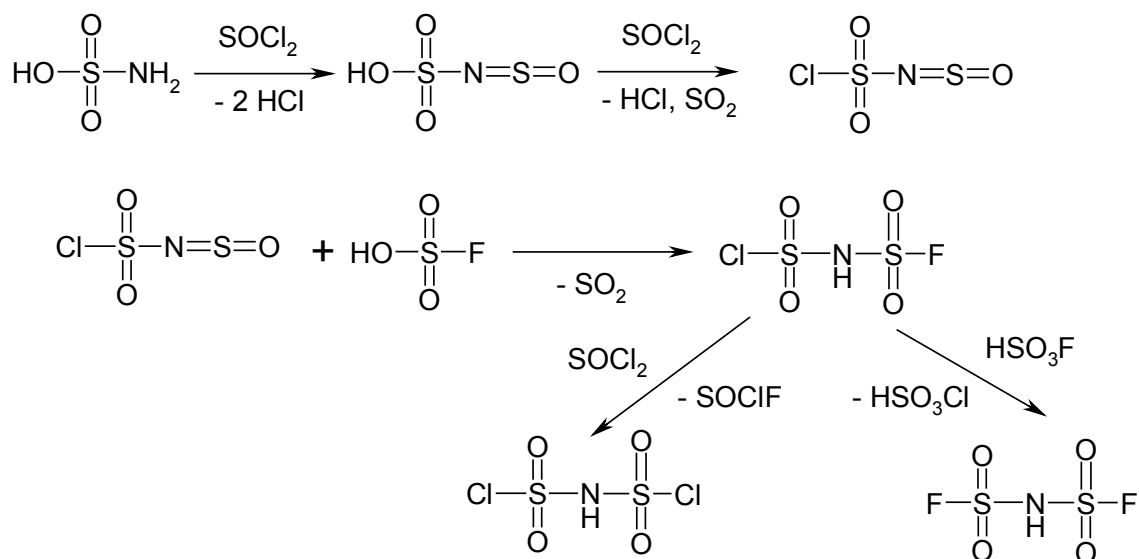
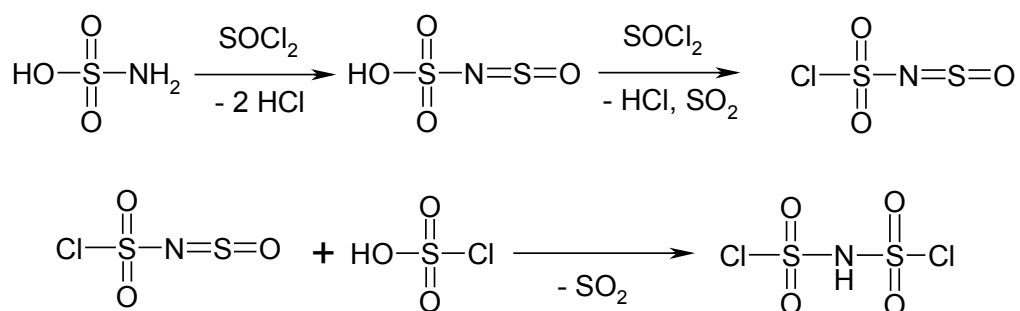
Studovány byly reakce kyseliny fluorosírové s močovinou za různých teplot a při použití různých reakčních prostředí, reakce kyseliny fluorosírové s kyanurchloridem, s dikyandiamidem, případně ethylkarbamátem. Žádná z uvedených reakcí však nevedla k požadovanému difluoridu kyseliny imido-bis(sírové) ve výtěžku vyšším než řádově jednotky procent. Proto tyto reakce nebyly dále studovány.

Úspěšnou se ukázala reakce kyseliny fluorosírové s močovinou v prostředí thionylchloridu. Difluorid kyseliny imido-bis(sírové) (**I**) vzniká jako hlavní produkt ve směsi s fluoridem-chloridem kyseliny imido-bis(sírové) (**II**) a pravděpodobně i dichloridem kyseliny imido-bis(sírové) (**III**). Další studium této reakce se proto zaměřilo na převod vzniklé reakční směsi na čistou draselnou sůl difluoridu kyseliny imido-bis(sírové).

Metody přípravy draselné soli byly založeny na reakci vzniklé reakční směsi s fluoridem draselným v nitromethanu, s uhličitánem draselným v různých reakčních systémech anebo na reakci směsi s vodným roztokem hydroxidu draselného. Získaný produkt byl téměř vždy buď znečištěn draselnou solí (**II**) anebo výtěžek draselné soli látky (**I**) byl nízký. Jako optimální se ukázala být reakce s bezvodým KF bez rozpouštědla při 180°C . Následná extrakce horké směsi butylacetátem a tetrahydrofuranem vedla k čisté draselné soli (**I**) ve výtěžku 0,4 g / 1 g HSO_3F (mechanismus reakce prozatím není znám, proto nelze určit výtěžek v procentech teoretického).

Ke vzniku směsi látek (**I**), (**II**) a pravděpodobně i (**III**) vede rovněž reakce kyseliny fluorosírové s kyselinou amidosírovou v prostředí thionylchloridu. Reakce je výhodnější než reakce používající močovinu ve funkci donoru amidové skupiny, neboť výtěžek draselné soli látky (**I**) činí po konverzi reakcí s bezvodým fluoridem draselným 0,94 g / 1 g HSO_3F (43 % teorie). **Schema 1** vystihuje předpokládaný průběh reakce.

Z průmyslového hlediska se prozatím jako nejvhodnější jeví reakce kyseliny chlorosírové s kyselinou amidosírovou v prostředí thionylchloridu, která eliminuje použití velmi drahé kyseliny fluorosírové. Produktem je téměř čistý dichlorid kyseliny imido-bis(sírové) ve výtěžku 62 % teorie (prokázáno Ramanovou spektroskopií). Převod na draselnou sůl difluoridu byl proveden analogicky jako v předchozích případech s výtěžkem 82 % teorie. Předpokládaný průběh reakce je uveden ve schématu 2.

Schema 1: Reakce kyseliny amidosírové s kyselinou fluorosírovou v thionylchloridu**Schema 2:** Reakce kyseliny amidosírové s kyselinou chlorosírovou v thionylchloridu**Literatura:**

1. R. Appel, G. Eisenhauer : Chem. Ber. 95 (1962), 246
2. Ger. Patent 1 143493 (1963)
3. Ger. Patent 1 199244 (1965)
4. R. Appel, H. Rittersbader : Chem. Ber. 97 (1964), 849
5. J. K. Ruff : Inorg. Synth. 11 (1968), 138
6. J. K. Ruff : Inorg. Chem. 6 (1967), 2108
7. H. W. Roesky, A. Hoff : Chem. Ber. 101 (1968), 162
8. J. K. Ruff : Inorg. Chem. 4 (1965), 1446
9. O. Glemser, H. W. Roesky, P. R. Heinze : Inorg. Nucl. Chem. Lett. 4 (1968), 179
10. Fr. Patent 1 351486 (1963)
11. L. Zatloukalová, Diplomová práce (1979), UJEP Brno

CHALKOGENIDOVÁ SKLA SYSTÉMU Ge-In-S (Se) DOTOVANÁ Pr^{3+} IONTY

M. BÍLKOVÁ^{A,B}, B. FRUMAROVÁ^C, M. FRUMAR^{A,B}, M. VLČEK^C, Z. ČERNOŠEK^{A,b}

^a*Katedra obecné a anorganické chemie, FCHT, Univerzita Pardubice, nám. Čs. Legií 565, 532 10 Pardubice*

^b*Výzkumné centrum UPa a UACH AV ČR, nám. Čs. Legií 565, 532 10 Pardubice*

^c*Společná laboratoř chemie pevných látek AV ČR a Univerzity Pardubice, Studentská 84, 532 10 Pardubice*

Současné telekomunikační systémy operují ve třech spektrálních oblastech (0.85, 1.31, 1.55 μm), ve kterých jsou lokalizována minima optického útlumu křemenných světlovodných vláken. Vhodnými kandidáty pro vláknové zesilovače v oblasti při vlnové délce 1.31 μm se zdají být chalkogenidové systémy dotované ionty vzácných zemin (Pr^{3+} , Nd^{3+} , atd.) [1-4]. Chalkogenidová skla dotovaná prvky vzácných zemin nacházejí své uplatnění dále také jako laserové tyče, chemické senzory atd. [5].

V této práci byly studovány dva systémy, $(80\text{GeS}_2-20\text{In}_2\text{S}_3)_{100-x}(\text{Pr}_2\text{S}_3)_x$ a $(80\text{GeSe}_2-20\text{In}_2\text{Se}_3)_{100-x}(\text{Pr}_2\text{Se}_3)_x$. V prvním systému o složení $(80\text{GeS}_2-20\text{In}_2\text{S}_3)_{100-x}(\text{Pr}_2\text{S}_3)_x$ se podařilo vestavět do základní matrice až 7 mol % Pr^{3+} iontů. U druhého studovaného systému o složení $(80\text{GeSe}_2-20\text{In}_2\text{Se}_3)_{100-x}(\text{Pr}_2\text{Se}_3)_x$, se získala skla s maximálním obsahem Pr_2Se_3 pouze do 0.1 mol %. Skla byla připravena přímou syntézou z prvků v evakuovaných křemenných ampulích. Homogenita připravených preparátů a nepřítomnost krystalické fáze byla potvrzena pomocí elektronové a optické mikroskopie a rentgenové difrakční analýzy. Sulfidová skla byla transparentní a v závislosti na svém složení oranžově a temně červeně zbarvená. Skla selenidová měla kovově šedou barvu.

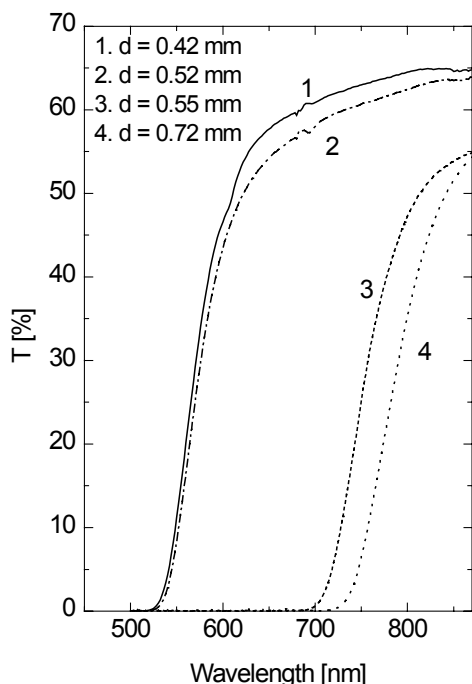
Připravená skla se vyznačují dobrou propustností v široké spektrální oblasti, zejména v infračervené. Krátkovlnná absorpční hrana pro sulfidová skla leží v oblasti 500 až 600 nm. U selenidových skel se krátkovlnná absorpční hrana nachází v oblasti vyšších vlnových délek (700-800 nm). S rostoucím obsahem Pr_2S_3 (Pr_2Se_3) je hrana posouvána k delším vlnovým délkám (Obr.1). Dlouhovlnná absorpční hrana se nachází v oblasti 900 cm^{-1} pro sulfidové vzorky a při 630 cm^{-1} pro selenidové vzorky. V transmisních spektrech dotovaných skel lze pozorovat několik nových absorpčních pásů (sulfidová skla: 4740, 2030, 1580, 1020 nm; selenidová skla: 4547, 2034, 1591, 1018 nm), které lze přiřadit elektronovým přechodům ze základní energetické hladiny iontu Pr^{3+} na hladiny energeticky výše položené ($^3\text{H}_4$ - $^3\text{H}_5$; $^3\text{H}_4$ - $^3\text{F}_3$, $^3\text{F}_4$; $^3\text{H}_4$ - $^3\text{H}_6$, $^3\text{F}_2$; $^3\text{H}_4$ - $^1\text{G}_4$).

Struktura studovaných skel byla studována pomocí reflektivit měřených v daleké IČ oblasti a také pomocí Ramanovy spektroskopie. Z analýzy Ramanových a reflexních spekter lze usuzovat, že sulfidová skla jsou tvořena převážně tetraedrickými jednotkami GeS_4 [6,7] a tetraedrickou fází $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ [8,9]. U selenidových skel jsou přítomny převážně tetraedry GeSe_4 [4].

Pozornost byla také věnována luminiscenci studovaných systémů. Ve spektrech sulfidových i selenidových skel byly pozorovány dva pásy (Obr.2). Pás při 1340 nm odpovídá elektronovému přechodu mezi hladinami $^1\text{G}_4$ - $^3\text{H}_5$. Pás s maximem při 1600 nm, který je mnohem méně intenzivní, lze přiřadit přechodu mezi hladinami $^3\text{F}_3$ - $^3\text{H}_4$.

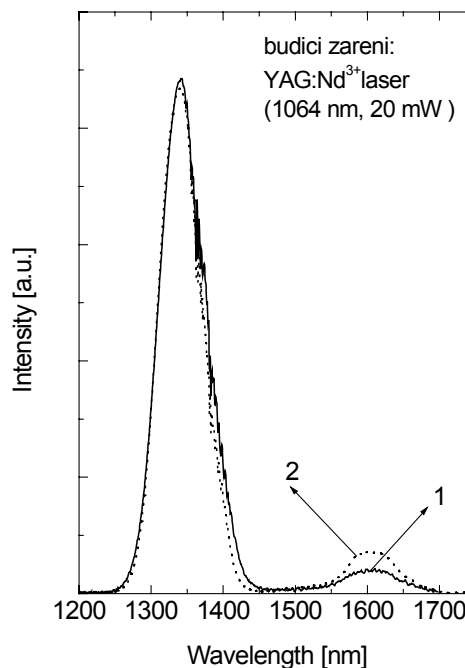
Tato skla jsou vhodná pro potenciální aplikace jako optické vláknové zesilovače, světelné generátory a jiné.

Studie byla podpořena grantem GA ČR 203/00/0085 a částečně i projektem Ministerstva školství ČR LN 00A028.



Obr.1. Krátkovlnná absorpční hrana u skel o složení:

- (1) $99,99(80\text{GeS}_220\text{In}_2\text{S}_3)0.01\text{Pr}_2\text{S}_3$
- (2) $99,9(80\text{GeS}_220\text{In}_2\text{S}_3)0.1\text{Pr}_2\text{S}_3$
- (3) $99,99(80\text{GeSe}_220\text{In}_2\text{Se}_3)0.01\text{Pr}_2\text{Se}_3$
- (4) $99,9(80\text{GeSe}_220\text{In}_2\text{Se}_3)0.1\text{Pr}_2\text{Se}_3$



Obr.2. Luminiscenční spektrum skel o složení:

- (1) $99,5(80\text{GeS}_220\text{In}_2\text{S}_3)0.5\text{Pr}_2\text{S}_3$
- (2) $99,99(80\text{GeSe}_220\text{In}_2\text{Se}_3)0.01\text{Pr}_2\text{Se}_3$

Literatura:

- [1] K. Wei, D.P. Machewirth, J. Wenzel, E. Snitzer, G.H. Sigel Jr., J. Non-Cryst. Solids 182 (1995) 257.
- [2] B. Frumarová, J. Oswald, P. Krečmer, M. Frumar, V. Černý., Optical Materials 6 (1996) 217.
- [3] D.P. Machewirth, K. Wei, V. Krasteva, R. Datta, E. Snitzer, G.H. Sigel Jr., J. Non-Cryst. Solids 213&214 (1997) 295.
- [4] P. Němec, B. Frumarová, M. Frumar, J. Non-Cryst. Solids 270 (2000) 137.
- [5] J. Lucas, Current Opinion in Solid State and Materials Science 4 (1999) 181.
- [6] G. Lucovsky, F.L. Galeener, R.C. Keezer, R.H. Geils and H.A. Six, Physical Review B 10 (1974) 5134.
- [7] D.R. Simons, Germanium Gallium Sulfide Glasses for Pr-doped Amplifier at 1.3 μm (PhD Thesis) 1995.
- [8] C. Razetti, P.P. Lottici, S. Bini and M. Curti, Phys. Stat. Sol. (b) 177 (1993) 525.
- [9] K. Kambas, J. Spyridelis and M. Balkanski, Phys. Stat. Sol. 105 (1981) 291.

IONTOVÉ KOMPLEXY TITANOCEN DICHLORIDU S α -AMINOKYSELINAMI

BÍNA RADIM^a, PAVLIŠTA MARTIN^a, ČERNOŠEK ZDENĚK^{a,b}, PAVLÍK IVAN^{a,b}

^a Výzkumné centrum LN00A028 Univerzity Pardubice a ÚACH AV ČR, nám. Čs. legií 565,
532 10 Pardubice

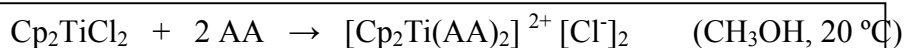
^b Katedra obecné a anorganické chemie Univerzity Pardubice, nám. Čs. legií 565,
532 10 Pardubice

Titanocen dichlorid (TDC) patří do skupiny tzv. „lomených metallocenů“, které jsou popsány obecným vzorcem Cp_2MX_2 ($\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$, $\text{M} = \text{Ti, V, Mo}$, $\text{X} = \text{halogen, CF}_3\text{COO}^-$ a další). Tyto látky jsou známé nejenom jako homogenní katalyzátory pro Ziegler-Nattovu polymeraci olefinů, ale také jako látky s výraznými *in vitro* a *in vivo* biologickými vlastnostmi.

V roce 1979 byly objeveny jejich antitumorové účinky proti širokému spektru experimentálních a lidských tumorů heterotransplantovaných na bezthymové myši. V současné době je největší pozornost věnována komplexům obsahujícím Ti a V (TDC, VDC), TDC vstoupil v roce 1995 do 2. fáze klinických výzkumů.

Účinek TDC po jeho aplikaci je dobře znám (buněčný gigantismus, tvorba atypických struktur během mitózy, hromadění kovu v buněčném jádře, apod.), ale mechanismus účinku není zcela vysvětlen. Předpokládají se dvě možné cesty, které se navzájem doplňují. Je to jak přímá vazba na molekulu DNA, tak interakce s proteiny důležitými pro metabolismus nukleových kyselin, např. proteinkináza C (PKC), topoisomeraza II (topo II). Pro pochopení antitumorového účinku je tedy velmi důležité syntetizovat modelové sloučeniny obsahující relevantní bioligandy, např. α -aminokyseliny, nejlépe z vodného nebo vodě podobného prostředí.^{5,6}

Úspěšná syntéza komplexů TDC s Gly, Ala, Phe a 2-CH₃-Ala z methanolu, kterou popisuje následující rovnice, nás vedla k myšlence připravit iontové komplexy s dalšími α -aminokyselinami (AA).^{1,2,3,4}



Byla připravena série dvaceti sloučenin, kterou můžeme formálně rozdělit na dvě skupiny, první skupina obsahuje AA, které mají alkylový řetězec (Gly, Ala, Phe, Val, Leu, Ile), druhou skupinu tvoří komplexy obsahující AA v jejichž řetězci je atom síry (Cys, Met, S-substituovaný-Cys).

Zde budou prezentovány výsledky naší práce se zřetelem na strukturní charakterizaci připravených látek pomocí IR/Raman, ¹H, ¹³C, ¹⁴N a ¹³C CP/MAS NMR spektroskopie. Bude také diskutována jejich stabilita ve vodném prostředí.

LITERATURA:

1. Köpf-Maier P., Tornieport-Oetting I.C.: *Biometals* **9**, 267, (1996)
2. Tornieport-Oetting I.C.: *Organometallics* **14**, 1632, (1995)
3. Klapötke T.M., Köpf H., Tornieport-Oetting I.C.: *Organometallics* **13**, 3628, (1994)
4. Köpf-Maier P.: *Met. Compl. Cancer Chemoter.* 1993, 259
5. Kuo L.Y., Liu A.H., Marks T.J.: *Metal ions Biol. Syst.* **33**, 53, (1996)
6. Lovejoy D.B., Richardson D.R.: *Exp. Opin. Invest. Drugs* **9**, 6, (2000)

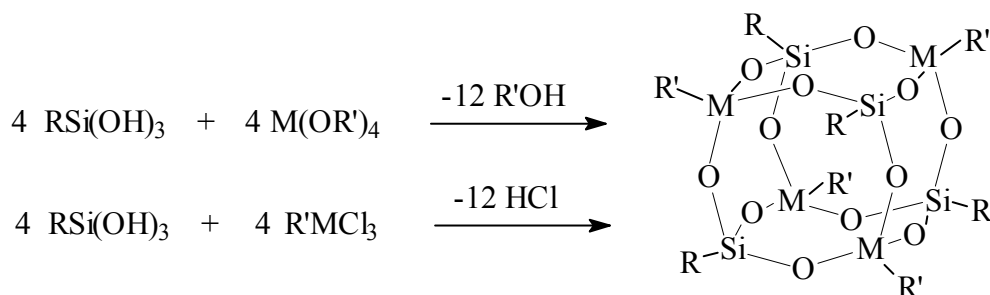
PREPARATION OF PRECURSORS FOR METALLOSILICATE AND METALLOPHOSPHATE MATERIALS

Zuzana BRLEJOVÁ^a Jiří PINKAS,^{*a} Herbert W. ROESKY^b

^aDepartment of Inorganic Chemistry, Faculty of Science, Masaryk University, Kotlářská 2, 602 00 Brno, Czech Republic, E-mail: jpinkas@chemi.muni.cz;

^bInstitut für Anorganische Chemie, Universität Göttingen, Tammannstrasse 4, D-37077 Göttingen, Germany

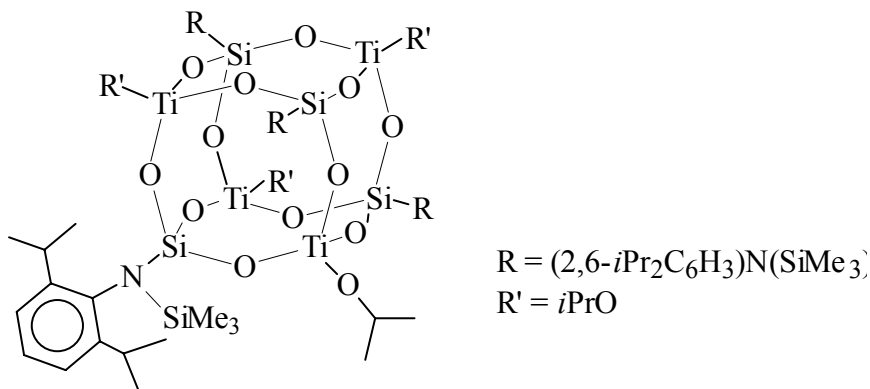
Reactions of silanetriols¹ of the type $\text{RSi}(\text{OH})_3$ (R = organic substituent) with suitable partners lead to cubic metallosilicate compounds (Scheme 1). These cubic molecules then can be potentially used as precursors for the preparation of oxidic or hybrid materials or as catalysts.



Scheme 1: Synthetic routes to cubic metallosilicate compounds

For the synthesis of metallosilicates we used alkoxides $\text{M}(\text{OR})_4$ and trichlorides RMCl_3 of various elements. In both cases R is organic substituent and M can be Ti^2 , Si, B, P and other elements. As an example, the reactions of N-trimethylsilyl-N-trihydroxysilyl-2,6-diisopropylaniline with RSiCl_3 (R = *t*Bu, Ph, Me, H) in the presence of Et_3N or pyridine as acceptor of HCl will be presented.

Another route to cubic metallosilicates are substitutional reactions. We studied the reactions of titanasilicate T1 (Scheme 2) with alcohols, silanols and hexafluoroacetylacetone. These reactions lead to new cubic titanasilicates with various organic substituents on titanium and with the $\text{N}(2,6\text{-iPr}_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{SiMe}_3)$ substituent on silicon.



Scheme 2: Cubic titanasilicate T1

This work was financially supported by GAČR (203/01/1533).

References:

- 1.: Murugavel R., Voight A., Walawalkar M.G., Roesky H.W.: *Chem. Rev.* 1996, **96**, 2205-2236
- 2.: Voight A., Murugavel R., Chandrasekhar V., Roesky H.W.: *Organometallics* 1996, **15**, 1610-1613

MERANIE HUSTOTY TAVENÍN

JARMILA CIBULKOVÁ

Ústav anorganickej chémie SAV, Dúbravská cesta 9, 842 36 Bratislava

Hustota je najčastejšie meranou vlastnosťou látok. Všetky metódy sú založené na meraní hmotnosti, dĺžky alebo objemu vzhľadom na referenčnú tuhú latku pri rovnakej teplote. Vo všeobecnosti sú veľmi presné (až $\pm 0,2\%$). Existujú viaceré metódy experimentálneho stanovenia hustoty. Metódy založené na Archimedovom zákone patria vzhľadom na svoju rýchlosť a širokú aplikovateľnosť medzi najrozšírenejšie. Metódy založené na meraní objemu sú značne zdĺhavé, avšak ich aplikácia je niekedy opodstatnená najmä pri prchavých taveninách. Metódy založené na meraní tlaku sú niekedy pohodlné a rýchle, ale zriedka dosahujú presnosť predchádzajúcich metód. Pri meraní hustoty roztavených solí, treba brať do úvahy špecifické experimentálne podmienky, t. j. vysokú teplotu, korozívne prostredie, dostupnosť vhodných žiaruvzdorných materiálov. Zohľadnením týchto aspektov, sa za vhodnú metódu považuje Archimedova metóda.

Princíp tejto metódy spočíva vo vážení telesa o známom objeme v kvapaline (v tavenine). Hustota pri danej teplote t , sa potom vypočíta zo vzťahu

$$\rho_t = \frac{(M_0 - M)}{V_t}$$

kde M_0 je hmotnosť telesa na vzduchu, M je hmotnosť telesa v kvapaline, V_t je objem meracieho telesa pri teplote t .

Na základe získaných výsledkov hustoty, sa vypočíta molárny objem, parciálny molárny objem, dodatkový objem a pri vzniku adičnej zlúčeniny aj stupeň termickej disociácie.

Ako príklad možno uviesť ternárnu sústavu LiF- NaF- K_2NbF_7 , ktorá sa považuje, ako vhodný elektrolyt pre elektrochemické vylučovanie kompaktného povlaku niobu na kovovom podklade. Merná hmotnosť tejto sústavy bola nameraná pomocou Archimedovej metódy a nasledovne boli vypočítané jej teplotné závislosti, molárny objem, parciálny molárny objem, dodatkový objem. Pre interpretáciu interakcií medzi zložkami danej sústavy boli graficky znázornené izočiary jej hustoty, parciálneho molárneho objemu a dodatkového objemu.

LITERATÚRA:

1. V. Van, A. Silný, J. Hiveš, V. Daněk, *Electrochem. Commun.* 7, 295 (1999).
2. J. L. Holm, B. J. Holm, *Thermochim. Acta* 6, 375 (1973).
3. J. M. Sangster A. D. Pelton, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 16, 509 (1987).
4. M. Chrenková, V. Danielik, V. Daněk, A. Silný, *Advances in Molten Salts*, (Ed. M. Gaune-Escard), p. 112, New York 1999.
5. F. X. McCawley, J. A. Barclay, *J. Am. Ceram. Soc.* 54, 11 (1971).
6. M. Chrenková, V. Daněk, A. Silný, *Chem. Papers* 54, 272 (2000).

Ni(II) - DIPENTYL-, RESP. DIBENZYL DITHIOKARBAMÁTY

Boris CVEK, Richard PASTOREK, Jiří KAMENÍČEK A Zdeněk ŠINDELÁŘ

*Katedra anorganické a fyzikální chemie UP, Křížkovského 10, PSČ 77147 Olomouc,
e-mail: cvekb@seznam.cz*

Cílem naší práce bylo připravit komplexní sloučeniny obsahující jako centrální atom nikl (v oxidačním stavu II) a jako ligandy dithiokarbamátové anionty (první dithiokarbamáty byly izolovány M. Delephinem roku 1908 [1]), resp. neutrální P-, As-, Sb- a P, P, P-ligandy. Konkrétně jde o výchozí Ni(II)-dipentyl dithiokarbamát a Ni(II)-dibenzyl dithiokarbamát, dále o produkty jejich reakcí s PPh_3 , PBut_3 , AsI_3 , SbI_3 , TRIPHOS I (bis(2-difenylfosfinoethyl)fenylfosfin) nebo případně také s TRIPHOS II (1,1,1-tris(difenylfosfinomethyl)ethan).

Výchozí zelené dithiokarbamáty o složení $[\text{Ni}(\text{R}_2\text{dte})_2]$ (R = pentyl, benzyl; $\text{dte} = \text{S}_2\text{CN}^-$) byly připraveny reakcí CS_2 s příslušným aminem (R_2NH) v ethanolu a přidáním roztoku $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve vodě. Oba komplexy jsou diamagnetické, chovají se v roztoku jako neelektrolyty.

Mícháním $[\text{Ni}(\text{R}_2\text{dte})_2]$ s $[\text{NiX}_2(\text{PR}'_3)_2]$ [2] v CHCl_3 ($\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^- , I^- , NCS^- ; R' = fenyl, butyl) v poměru 1:1 asi po dobu jedné hodiny vznikly fialové diamagnetické komplexy o složení $[\text{NiX}(\text{R}_2\text{dte})(\text{PR}'_3)]$. Látky jsou neelektrolyty.

Červeno-oranžové diamagnetické látky typu $[\text{Ni}(\text{R}_2\text{dte})(\text{PR}'_3)_2]\text{Y}$ ($\text{Y} = \text{ClO}_4^-$, PF_6^-) byly připraveny reakcí $[\text{Ni}(\text{R}_2\text{dte})_2]$ a PR'_3 v poměru 1:1 v CH_3OH . Suspenze byla za míchání 1 hodinu refluxována, pak byl přidán $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, resp. $\text{K}[\text{PF}_6]$ a reakční směs byla míchána a refluxována ještě hodinu. Izolované komplexy se ukázaly být v roztoku elektrolyty 1:1.

Reakcí $[\text{Ni}(\text{dbdte})_2]$ (dbdte = dibenzyl dithiokarbamátový anion) s AsI_3 v poměru 1 : 1 v CS_2 (mícháno asi 20 minut) se podařilo získat diamagnetický, hnědý komplex $[\text{Ni}(\text{dbdte})_2(\text{AsI}_3)]$, který se v roztoku choval jako neelektrolyt. Podobně reakcí téhož výchozího dithiokarbamátu s SbI_3 v poměru 1 : 1 v sirouhlíku (mícháno stejnou dobu) jsme připravili diamagnetický komplex téže barvy $[\text{Ni}(\text{dbdte})_2(\text{SbI}_3)]$, jenž se v roztoku projevil jako neelektrolyt.

Asi po 20 hodinách míchání $[\text{Ni}(\text{dbdte})_2]$ s TRIPHOS I v CH_2Cl_2 vznikl fialový, diamagnetický elektrolyt (1:1) $[\text{Ni}(\text{dbdte})(\text{TRIPHOS I})]\text{Cl}$. Analogickou cestou vznikly také fialový komplex $[\text{Ni}(\text{dpdte})(\text{TRIPHOS I})]\text{ClO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, resp. hnědý komplex $[\text{Ni}(\text{dpdte})(\text{TRIPHOS II})]\text{ClO}_4 \cdot \text{CH}_3\text{COCH}_3$ mícháním (20 hodin) $[\text{Ni}(\text{dpdte})_2]$ (dpdte = dipentyl dithiokarbamátový anion) s TRIPHOS I, resp. TRIPHOS II, a $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ v poměru 1 : 1 : 1 v roztoku směsi acetonu a methanolu (1:1). Jedná se o diamagnetické elektrolyty 1:1.

Podařilo se izolovat celkem 23 nových látek (včetně dvou výchozích komplexů), které byly blíže studovány pomocí magnetochemických měření, termické analýzy, IR a UV/VIS spekter a molární vodivosti.

V případě komplexů $[\text{NiI}(\text{dpdte})(\text{PPh}_3)]$ a $[\text{Ni}(\text{dpdte})(\text{PPh}_3)_2]\text{ClO}_4$ byly vypěstovány monokrystaly, podrobeny RTG-analýze a byla určena struktura. V současné době probíhá určování struktury z rentgenografických dat u krystalu komplexu $[\text{Ni}(\text{dpdte})_2]$ a snímkování monokrystalů komplexů $[\text{Ni}(\text{dbdte})_2(\text{AsI}_3)]$ a $[\text{Ni}(\text{dbdte})_2(\text{SbI}_3)]$.

LITERATURA:

1. Delephine M., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **3**, 643 (1908).
2. Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Nickel, Teil C, Lief 2, Verlag Chemie, Weinheim 1969, p. 1043.

SLEDOVANIE REDUKCIE ZÁPORNÉHO NÁBOJA VRSTEVNATÝCH SILIKÁTOV POMOCOU KATIÓNOVÝCH AZÍNOVÝCH FARBÍV

A. CZÍMEROVÁ¹, J. BUJDÁK¹, A. GÁPLOVSKÝ

¹*Ústav anorganickej chémie, Slovenská Akadémia Vied, 842 36 Bratislava,
Slovenská republika*

²*Chemický ústav, Prírodovedecká Fakulta Univerzity Komenského, 842 15 Bratislava,
Slovenská republika*

Séria vzoriek montmorillonitu s redukovaným nábojom bola pripravená z pôvodnej Li – formy montmorillonitu typu SAz – 1. Časť vzorky bola zahrievaná na rôznu teplotu (100 – 200°C) počas 24 hodín, čím došlo k redukcii záporného náboja v dôsledku fixácie lítnych katiónov. Stupeň fixácie lítia a redukcia záporného náboja závisia od množstva lítia v medzivrstvovom priestore a použitej teploty. Pri fixácii lítia ostatné štruktúrne parametre, ako veľkosť častíc, tvar ich distribúcia, zloženie a štruktúra zostávajú nezmenené. Takto pripravená séria vzoriek je vhodným modelom pre štúdium vlastností pripravených materiálov v závislosti od záporného náboja vrstiev.

Záporný náboj pripravených vzoriek bol charakterizovaný hodnotou katiónovýmennej kapacity. Stanovené hodnoty sa znižujú so zvyšovaním teploty zahrievania (1,25 – 0,35 mmol/g). Detailne bola študovaná interakcia pripravených materiálov s dvomi katiónovými, azínovými farbivami: metylénovou modrou (MM) a thionínom (TH). Ílové minerály vykazujú k týmto katiónom vysokú afinitu a vo vodnej disperzii ílu a farbiva dochádza okrem sorpcii aj k agregácii týchto katiónov. MM a TH vytvárajú monoméne, dimérne formy a vyššie agregáty typu H a J, ktoré sa líšia svojimi optickými vlastnosťami a preto sa dajú identifikovať pomocou spektroskopie vo viditeľnej oblasti spektra. Množstvo vzniknutých foriem a typ agregácie farbív závisí od vymeniteľného katiónu, množstva farbiva na povrchu, pH, vlastností povrchu minerálu.

Najdôležitejším parametrom ovplyvňujúcim agregáciu katiónov je hustota záporného náboja na vrstvách ílu. V prípade východiskového materiálu, ktorý má zo vzoriek najvyšší náboj, prevládajú väčšie agregáty, pretože v tomto prípade vzdialenosti medzi centrami záporného náboja, ako aj medzi nasorbovanými katiónmi sú malé. V prípade H-agregátov, ktoré absorbujú viditeľné svetlo v oblasti nižších vlnových dĺžok, sú jednotlivé katióny držané van der Waalsovými silami medzi rovinnými aromatickými časťami a vytvárajú tzv. face-to-face interakciu. J-agregátov, ktoré sú menej časté vznikajú pri prekrytí len časti katiónu farbiva so susedným katiónom. Tieto formy boli zistené len v spektrách zmeraných 18 hodín po pridaní farbiva. Tak ako sa zvyšuje teplota zahrievania – a tým sa znižuje hustota záporného náboja na vrstve minerálu – tak sa postupne stráca pás H-agregátov v prospech pásu prislúchajúcemu dimérnym, resp. monomérnym formám farbiva. V prípade MM aj TH boli namerané veľmi podobné trendy, z ktorých jednoznačne vyplýva, že riadivým efektom agregácie je distribúcia záporného náboja. Rozdiely boli namerané v prípade TH so vzorkou s vysokou hustotou záporného náboja 18 hodín po pridaní farbiva, ktoré vyplývajú zo štruktúrnych rozdielov katiónov MM a TH. Na týchto spektrách sa pozoroval vznik nových pásov. Predpokladá sa, že na povrchu monmorillonitu dochádza k deformácii, rozkladu prípadne vzájomným reakciám katiónov TH. Z nameraných výsledkov sa jednoznačne potvrdil vplyv nábojovej hustoty na vzdialenosti medzi adsorbovanými katiónmi farbiva a tým aj na vznik jednotlivých foriem.

COMPARISON OF ADHESIVE ORGANOSILICON FILMS PREPARED BY DIFFERENT TECHNOLOGIES

GRYCOVA A., VANEK J., CECH V., and PRIKRYL R.

*Institute of Material Science, Faculty of Chemistry, Brno University of Technology,
Purkyňova 118, 612 00 Brno, Czech Republic, e-mail: grycova@fch.vutbr.cz*

Introduction

The properties of composites are controlled by the interfacial region, a three-dimensional area (interphase) formed as a result of reactions between the reinforcement (fibers) and the matrix. A good interface bonding to ensure the load transfer from the matrix to the fiber is a primary requirement for the effective use of reinforcement properties^{1,2}. There have been continuous efforts to improve the interfacial adhesion (a primary factor for stress transfer from the matrix to the fiber) in glass reinforced materials by using surface sizes such as silane coupling agents^{3,4}. Silane coupling agents are commonly applied on the glass fibers surfaces from the liquid solutions in order to produce sizing. It is also known that the density of finally formed siloxane bonds is low and the bonds are hydrolytically unstable⁴. This problem is at these days often resolved with plasma surface modification and treatment. Polymer films prepared during plasma polymerization are highly crosslinked, insoluble and generally have excellent chemical, mechanical and thermal properties⁵. The aim of this study was to prepare thin films with siloxane structure by two different types of technologies (plasma polymerization technique and wet-chemical process) and compared them with respect to chemical composition (XPS) and surface morphology (SEM, AFM).

Materials and methods

The planar substrates (Si-wafers and cleaned E-glass plate substrates 76 x 26 mm) and glass fiber bundles (E-glass, 1200 tex, mean diameter 19 μm , without sizing, producer Vertex Ltd.) were used as substrates for surface coating. Vinyltriethoxysilane (VTEO, purity $\geq 98\%$, Fluka) monomer was chosen as a suitable silane coupling agent for surface treatment and modification because of its chemical groups able to bond to the glass surface.

We have developed the new helical coupled plasma system permitting continuous surface treatment and modification of fibers, and planar substrates. The apparatus is provided with RF (13.56 MHz) power ranging from 20 to 500 W. Preparation of plasma polymerized (pp-) VTEO films on flat substrates was optimized prior to the plasma modification of glass fiber bundles.

Polysiloxane films prepared on glass fibers and flat substrates by wet-chemical process were made by deposition from aqueous solution of silane (the VTEO concentration was fixed at 0,5 %) adjusted at pH 4.0 because of solution stability.

Results

It is well known that silanes do not deposit themselves in a uniform fashion, but rather deposit themselves as *sea-island* structures of varying thickness along the length of the fiber⁶. For this reason, the morphology of the silane coating on E-glass fibers was investigated using scanning electron microscopy (SEM). The morphology of polysiloxane films on glass fibers deposited by wet-chemical process and using low-temperature plasma was approximately of the same character. Atomic force microscopy (AFM) in contact mode was used to examine the surface roughness and morphology of the silane coating on tested flat substrates. Pp-VTEO films (**Fig. 1**) were more homogenous with regular porous structure in comparison to thin films deposited from aqueous solution of VTEO (**Fig. 2**). Detail chemical composition of

pp-VTEO film deposited on glass slides was evaluated by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and compared with XPS spectrum of polysiloxane film prepared from aqueous solution. **Table 1** shows the atomic concentration of oxygen and carbon relative to the concentration of silicon atoms in the pp-VTEO films and thin film formed from silanol solution (sample A). Higher amount of carbon and oxygen in pp-VTEO film indicates different chemical structure.

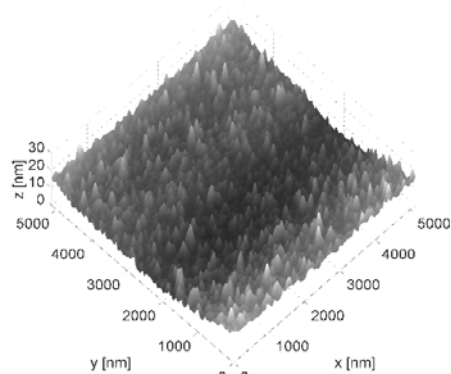


Figure 1: AFM image of pp-VTEO film.

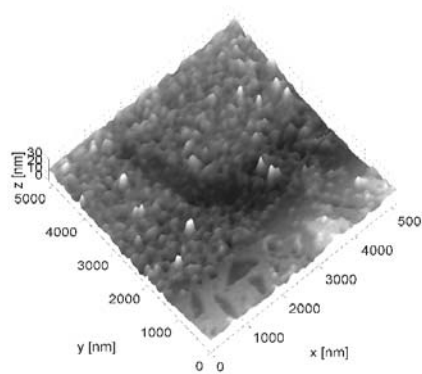


Figure 2: AFM image of thin film deposited from solution.

pp-VTEO film	Power [W]	C/Si [%]	O/Si [%]
Continual plasma	50	4.5	2.5
Continual plasma	2.5	4.2	2.1
A	0.5 % solution	2.43	1.57

Table 1: XPS analysis of tested surfaces

CONCLUSIONS

Pp-VTEO films are highly crosslinked carbosiloxane materials with porous, but more homogenous and smoother surface morphology in comparison to siloxane films prepared by deposition from solution. The influence of above mentioned coating techniques of glass fibers on quality of adhesion bonding in glass fiber/polyester system will be study using microbond test, short beam shear test and DMA.

This work was supported by the contracts GACR 104/00/0708 (Grant Agency of the Czech Republic) and COST 527.110 (Ministry of Education).

References

- ¹ Keusch S., Haessler R.: *Composites: Part A* 30, 997 (1999).
- ² Hodzic A., Kalyanasundaram S., Kim J. K., Lowe A., Stachurski Z. H.: *Micron* 32, 765 (2001).
- ³ Feith S., Schwartz P.: *J. Adhesion Sci. Technol.* 12, 523 (1998).
- ⁴ Plueddemann E. P.: *Silane Coupling Agents*. Plenum Press, New York 1991.
- ⁵ Lee S. H., Lee D. Ch.: *Thin Solid Films* 325, 83 (1998)
- ⁶ Schrader M. E., Lerner I., D'Oria: *Mod. Plastics* 45, 195 (1967).

SYNTÉZA A STUDIUM KOORDINAČNÍCH SLOUČENIN ODVOZENÝCH OD CYKLOHEXYLETHYLDITHIOKARBAMATU NIKELNATÉHO

Josef HUSÁREK, Richard PASTOREK, Zdeněk ŠINDELÁŘ, Marek PAVLÍČEK

Katedra anorganické a fyzikální chemie PŘF UP, Křížkovského 10, 771 47 Olomouc
e-mail: husarek@prfnw.upol.cz

Koordinačním sloučeninám niklu s dithiokarbamatovými ligandy je v posledních desetiletích věnována značná pozornost pro jejich významné praktické využití v lékařství, zemědělství a v průmyslové aplikaci¹⁻³. V literatuře jsme však našli jen několik údajů zabývajících se problematikou komplexů odvozených od nesymetrických nikelnatých dithiokarbamatů strukturního typu $[\text{Ni}(\text{R}_1\text{R}_2\text{dtc})_2]$. Proto jsme se intenzivně zaměřili na studium reakčních možností cyklohexylethyldithiokarbamatu nikelnatého s cílem rozšířit naše vědomosti o vlivu aniontů, resp. o vzájemném vlivu ligandů ve vnitřní koordinační sféře centrálního atomu, na strukturu a vlastnosti koordinačního polyedru.

Nově izolované sloučeniny lze proto rozdělit do čtyř skupin (I-IV) lišících se typem a uspořádáním ligandů v koordinační sféře atomu niklu.

I. Komplexy o složení $[\text{NiX}(\text{cetdtc})(\text{PR}_3)]$ ($\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^- , I^- , NCS^- ; c = cyklohexyl; et = ethyl; $\text{dtc} = \text{S}_2\text{CN}^-$; R = fenyl, butyl) byly připraveny reakcí chloroformové suspenze výchozího komplexu $[\text{Ni}(\text{cetdtc})_2]$ ⁴ (1 mmol) s $[\text{NiX}_2(\text{PR}_3)_2]$ ⁵ (1 mmol). Izolované komplexy mají červenofialové zbarvení, jsou diamagnetické a v roztoku nitromethanu se chovají jako komplexní neelektrolyty. Na základě těchto výsledků můžeme u látek tohoto složení předpokládat čtvercové uspořádání koordinační sféry (chromoforu NiS_2PX).

II. Na preparaci komplexů o složení $[\text{Ni}(\text{cetdtc})(\text{PR}_3)_2]\text{Y}$ ($\text{Y} = \text{ClO}_4^-$, BPh_4^- , PF_6^- ; R = fenyl, butyl)⁶ jsme nepoužili výchozího nikelnatého dithiokarbamatu jako u výše uvedených reakcí, ale jeho sodné soli $\text{Na}(\text{cetdtc}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ⁷ (1 mmol). Ta byla refluxována 2,5 hodiny v methanické suspenzi s P-ligandem (PPh_3 , PBu_3) (2 mmol), $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1 mmol) a $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (resp. $\text{Na}[\text{BPh}_4]$, $\text{K}[\text{PF}_6]$) (1 mmol), abychom obdrželi oranžové diamagnetické látky chovající se v acetonovém roztoku jako elektrolyty typu 1:1. Na základě výsledků fyzikálně-chemického studia lze proto očekávat u tohoto typu látek čtvercové uspořádání chromoforu NiS_2P_2 .

III. Reakcemi výchozího dithiokarbamatu s bidentátním dpph ligandem [1,6-bis(difenylfosfan)hexan] jsme připravili sloučeniny s dvojím uspořádáním koordinační sféry. V prvním případě je to jednojaderný komplex $[\text{Ni}(\text{cetdtc})(\text{dpph})]\text{ClO}_4$, ve kterém má vazba (ClO_4^-) aniontu iontový charakter a ve druhém případě jsou to dvojjaderné komplexy o složení $[\text{Ni}_2(\mu\text{-dpph})(\text{cetdtc})_2\text{X}_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^- , I^- , NCS^-), kde je anion přímo koordinován na atom niklu. Všechny tyto sloučeniny byly připraveny pětihodinovým refluxem ethanické suspenze $[\text{Ni}(\text{cetdtc})_2]$ (1 mmol), $\text{NiX}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (1 mmol) a dpph (1 mmol), ze které jsme izolovali oranžovofialové diamagnetické látky. Z vodivostního měření vyplynulo, že jednojaderný komplex se chová v acetonovém roztoku jako elektrolyt typu 1:1, zatímco dvojjaderné komplexy jako neelektrolyty (v chloroformu, N,N-dimethylformamidu). Lze tak usuzovat na čtvercové uspořádání chromoforů NiS_2P_2 resp. NiS_2PX .

IV. Dále jsme preparovali tmavě zelené dvojjaderné komplexy o složení $[\text{Ni}(\mu\text{-SR})(\text{cetdtc})_2]$. Tyto sloučeniny byly připraveny reakcí komplexů $[\text{NiX}(\text{cetdtc})(\text{PPh}_3)]$ (1 mmol) ($\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^-) s monothioly (thiofenol, 2-thionaftol, hexanthiol) (1 mmol) v prostředí chloroformu za přítomnosti Et_3N (1 mmol). Izolované sloučeniny jsou paramagnetické ($T =$

294-297 K; $\mu_{\text{eff}}/\mu_{\text{B}} = 0,81; 1,28; 1,30$). Jejich opakovaná syntéza i rekrystalizace nevedla k diamagnetickým produktům, proto se můžeme domnívat, že zvýšené hodnoty magnetického momentu jsou s největší pravděpodobností způsobeny nepatrnou, analyticky nepostižitelnou paramagnetickou příměsí nebo vzájemnou interakcí kov-kov mezi atomy niklu. Je tedy zřejmé, že tyto látky si zasluhují ještě dalšího podrobnějšího magnetochemického studia. Z výsledků měření molární vodivosti vyplynulo, že látky mají v roztoku acetonu vlastnosti komplexních neelektrolytů a rovněž na základě dalšího fyzikálně-chemického studia můžeme u těchto sloučenin předpokládat dvojjaderné uspořádání s můstkově navázanými monothioly (čtvercové uspořádání chromoforu NiS_4).

Všechny izolované koordinační sloučeniny byly charakterizovány standardními fyzikálně-chemickými metodami studia látek (elementární analýza, magnetochemické a vodivostní měření, UV-VIS spektroskopie, IR spektroskopie a termická analýza). V současné době se snažíme vypěstovat monokrystal od některé z těchto sloučenin pro kompletní vyřešení struktury pomocí RTG analýzy, která by naše experimentální výsledky jednoznačně potvrdila.

LITERATURA:

1. Szolnai J.: Die chemotherapeutischen und Pesticiden Wirkungen der Thiolreagenz., Academia Kiadó, Budapest, s. 302 (1975).
2. Beinrohr E., Garaj J.: Chem. Pap. 39, 303 (1985).
3. Xie J. M., Funakoshi T., Shimada H., Kojima S.: J. Appl. Toxicol. 16, 317 (1996).
4. Sangari H. S., Sodhi G. S., Kaur J.: Indian J. Chem. 32, 730 (1993).
5. Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Nickel, Teil C, Lieferung 2, Verlag Chemie, Weinheim, s. 1043 (1969).
6. Pastorek R., Kameníček J., Husárek J., Pavlíček M., Šindelář Z., Žák Z.: Pol. J. Chem. (odesláno do tisku).
7. Coucouvanis D.: Prog. Inorg. Chem. 11, 240 (1970).

FLUOROPEROXOKOMPLEXY VANÁDU(V)

Jana CHRAPPOVÁ, Peter SCHWENDT, Jaromír MAREK^b

Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava 4, Slovensko

^bPrírodovědecká fakulta, Masarykova Univerzita, Kotlářská 2, 611 37 Brno, Česká republika.

Záujem o syntézu fluoroperoxokomplexov oživilo vyriešenie prvej štruktúry fluoro-oxo-diperoxovanadičnanu draselného $K_2[VO(O_2)_2F]$ v r. 1980. Vzhľadom na veľkú schopnosť fluoroligandu vytvárať mostíky, očakávala sa väčšia rôznorodosť štruktúrnych typov izolovaných komplexov. Takto boli v 70. a 80. rokoch podrobnejšie preštudované produkty izolované za rôznych syntéznych podmienok z roztokov obsahujúcich vanád(V), H_2O_2 , fluoridový anión a NH_4^+ , príp. K^+ .

Cieľom našej práce bolo preskúmať reakčné systémy $V_2O_5-H_2O_2-H_2O-MF-HF$ ($M = Cs, NMe_4$ a NEt_4), izolovať z nich čo najväčší počet fluoroperoxovanadičnanov a pripraviť monokryštály vhodné na RTG štruktúrnu analýzu.

Pri syntézach boli systematicky menené tieto faktory:

- pH v rozmedzí 2 – 8,
- pomery látkových množstiev $n(V) : n(F) : n(M)$,
- teplota kryštalizácie.

Prehľad zlúčenín pripravených v rámci štúdia tohto systému a látok známych z literatúry je v tab. 1.

Tabuľka 1 Prehľad fluoroperoxokomplexov vanádu (V), ktoré boli izolované z reakčných systémov $V_2O_5(MVO_3)-H_2O_2-H_2O-MF-HF$ ($M = NH_4, K, Cs, NMe_4, NEt_4, NBu_4$),

Katión	Zlúčenina	Katión	Zlúčenina
NH_4^+	$(NH_4)_3[VO(O_2)_2F]$	Cs^+	$Cs_3[V_2O_2(O_2)_3F_3] \cdot HF \cdot 2H_2O^{*a}$
	$(NH_4)_3[V_2O_2(O_2)_3F_3] \cdot HF \cdot 2H_2O$		$Cs_3[V_2O_2(O_2)_4F] \cdot H_2O$
	$(NH_4)_3[V_2O_2(O_2)_4F] \cdot 2H_2O$		$Cs_2[VO(O_2)_2F]$
	$(NH_4)_2[VO(O_2)_2F]^*$	NMe_4^+	$(NMe_4)_3[V_2O_2(O_2)_3F_3]$
	$(NH_4)_3[VO(O_2)_2F_2]^*$		$(NMe_4)_3[V_2O_2(O_2)_4F] \cdot 2H_2O$
	$(NH_4)_2[VO(O_2)OHF_2]^{\#}$		$(NMe_4)_2[VO(O_2)_2F]$
	$(NH_4)_3[V(O_2)_2F_4]^{\#}$		$(NMe_4)_2[V_3O_3(O_2)_5F]$
K^+	$(NH_4)_3[V(O_2)_3F] \cdot H_2O^{* \#}$	NEt_4^+	$(NEt_4)_2[V_2O_{5-x}(O_2)_x F_2] \cdot H_2O$
	$K_3[V_2O_2(O_2)_3F_3] \cdot HF \cdot 2H_2O^*$		
	$K_2[VO(O_2)_2F]^*$	NBu_4^+	$(NBu_4)_2[V_3O_3(O_2)_4F_3]$
	$K_4[V_2O_3(O_2)_2F_4]^{\#}$		
	$K_2[V_2O_3(O_2)_2F_2]^{\#}$		
	$K_3[V(O_2)_3F]^{\#}$		

* – vyriešená štruktúra

– nepodarilo sa zreprodukovať syntézu

a – zvýraznené sú zlúčeniny pripravené v rámci štúdia tohto systému

Ukazuje sa, že medzi pripravenými látkami možno identifikovať päť rôznych štruktúrnych typov aniónov: $[VO(O_2)_2F]^{2-}$, $[VO(O_2)_2F_2]^{3-}$, $[V_2O_2(O_2)_4F]^{3-}$, $[V_2O_2(O_2)_3F_3]^{3-}$ a $[VO(O_2)_4F]^{3-}$. Výnimku predstavujú zlúčeniny s kationmi NEt_4^+ a NBu_4^+ , kde sa nepodarilo izolovať ani jeden z uvedených typov. Pravdepodobnou príčinou je vplyv interakcie medzi kationom a komplexným aniónom na rozpustnosť a stabilitu pripravovaného komplexu.

V rámci štúdia systémov $V_2O_5-H_2O_2-H_2O-MF-HF$ kde $M = Cs, NMe_4$ a NEt_4 bolo pripravených 7 nových látok, ktoré boli charakterizované IČ, elementárnou analýzou,

čiasťočne termickou analýzou a Ramanovou spektroskopiou (tab. 1). V prípade $\text{Cs}_3[\text{V}_2\text{O}_2(\text{O}_2)_3\text{F}_3] \cdot \text{HF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bola vyriešená tiež kryštálová štruktúra.

Z publikovaných údajov a našich výsledkov vyplýva, že na zloženie izolovaného produktu má vplyv pH roztoku, koncentrácia vanádu (V) a pomer látkových množstiev $n(\text{F})/n(\text{V})$.

- Zlúčeniny s aniónmi $[\text{V}_2\text{O}_2(\text{O}_2)_3\text{F}_3]^{3-}$ a $[\text{VO}(\text{O}_2)\text{F}_4]^{3-}$ možno z roztokov izolovať pri $\text{pH} \approx 2 - 3$. Zlúčeniny s ostatnými aniónmi boli izolované z mierne kyslých, príp. neutrálnych roztokov.
- Pri konštantnom pomere $n(\text{F}^-)/n(\text{O}_2^{2-})$ a zvyšujúcej sa koncentrácii vanádu v roztoku boli izolované zlúčeniny s dvojjadrovými aniónmi $[\text{V}_2\text{O}_2(\text{O}_2)_4\text{F}]^{3-}$ a $[\text{V}_2\text{O}_2(\text{O}_2)_3\text{F}_3]^{3-}$.
- Pri $\text{pH} \approx 5 - 6$ so vzrastajúcim pomerom $n(\text{F})/n(\text{V})$ sa zväčšuje pravdepodobnosť prípravy zlúčenín s aniónmi typu v poradí $[\text{V}_2\text{O}_2(\text{O}_2)_4\text{F}]^{3-} < [\text{VO}(\text{O}_2)_2\text{F}]^{2-} < [\text{VO}(\text{O}_2)_2\text{F}_2]^{3-}$.

Výskum bol podporený grantom MŠ SR č. 1/8201/01.

Literatúra

Schwendt, P., Joniaková, D., Ezr, V.: *Chem. Papers*, 39, 1985, 353-360.

Schwendt, P., Chrappová, J., Ličšák, K.: *Monatsh. Chem.*, 128, 1997, 317-322.

Chrappová, J.: *Syntéza a štruktúra peroxokomplexov vanádu(V) s anorganickými heteroligandami*. Bratislava : Prírodovedecká fakulta UK, 1997.

PREPARATION OF MESOPOROUS METALLOPHOSPHATE MATERIALS

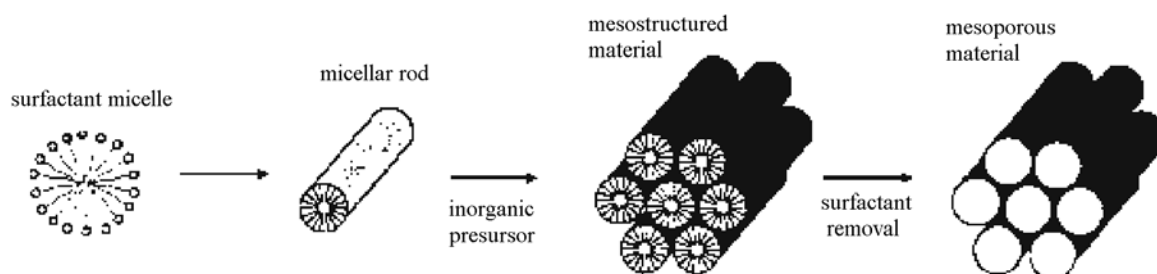
Markéta CHROMÁ^a - Jiří PINKAS^{*a} - Iva JANČÁLKOVÁ^a - Herbert W. ROESKY^b

^aDepartment of Inorganic Chemistry, Faculty of Science, Masaryk University, Kotlářská 2, CZ-61137 Brno, Czech Republic, E-mail: jpinkas@chemi.muni.cz

^bInstitut für Anorganische Chemie, Universität Göttingen, Tammannstrasse 4, D-37077 Göttingen, Germany

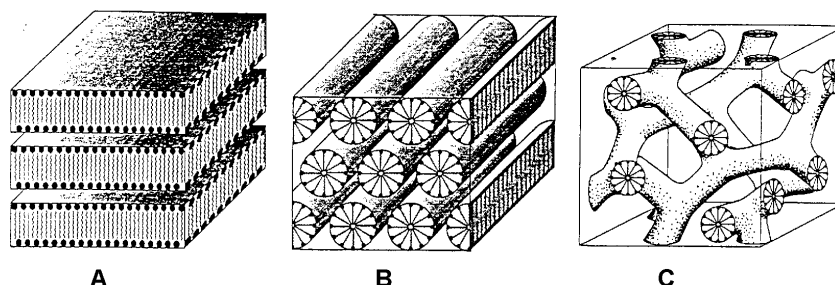
Since the discovery of new synthetic strategies leading to mesoporous materials, supramolecular templating,¹ these materials attract immense attention of many scientists. This new approach is based on the presence of surfactants in a solution. Surfactants can associate into supramolecular arrays, micelles, and therefore can be employed as structure-directing agents for the formation of the inorganic mesostructure from the solubilized inorganic precursors (Fig. 1). From the mesostructured material, the surfactant is then removed usually by calcination, alternatively by solvent extraction or ozone treatment.

Figure 1. Scheme of the mesoporous materials preparation.



Mesoporous materials are high surface area amorphous solids (up to $1400 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) characterized by monosized cylindrical pores, ranging from 2 to 50 nm in diameter, with long-range ordering of the packing of pores. Three mesostructure types are studied most frequently: hexagonal, lamellar, and cubic (Fig. 2).

Figure 2. Mesostructure types: A) lamellar; B) hexagonal; C) cubic.



For the synthesis new mesostructured materials we used as template either a geminal anionic surfactant $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OPO}(\text{OH})(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{OPO}(\text{OH})\text{OC}_{12}\text{H}_{25}$, prepared by the reaction POCl_3 with triethylene glycol followed by the substitution of chlorine atoms by dodecanolate and hydroxyl group,² or an anionic surfactant $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{N}[\text{CH}_2\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2]_2$, prepared by the Mannich reaction of primary dodecylamine with formaldehyde and

phosphonic acid.³ These surfactants were characterized by ^1H , ^{31}P , ^{13}C -NMR spectroscopy, X-ray powder diffraction, thermal and elemental analyses, mass spectrometry and IR spectroscopy. By evaluating the surface tension dependence on the concentration of surfactants, we have also determined their critical micellar concentration.

Homogenous precipitation method using urea⁴ served us to prepare aluminium, zirconium, chromium, copper, cobalt and nickel mesostructured materials which were characterized by X-ray powder diffraction, IR spectroscopy, thermal and elemental analyses, ^{27}Al and ^{31}P MAS-NMR spectroscopy.

However, we have not yet been able to find applicable method for surfactant removal from mesostructured materials without the collapse of the inorganic mesostructures.

This work was funded by GAČR (203/01/1533).

REFERENCES

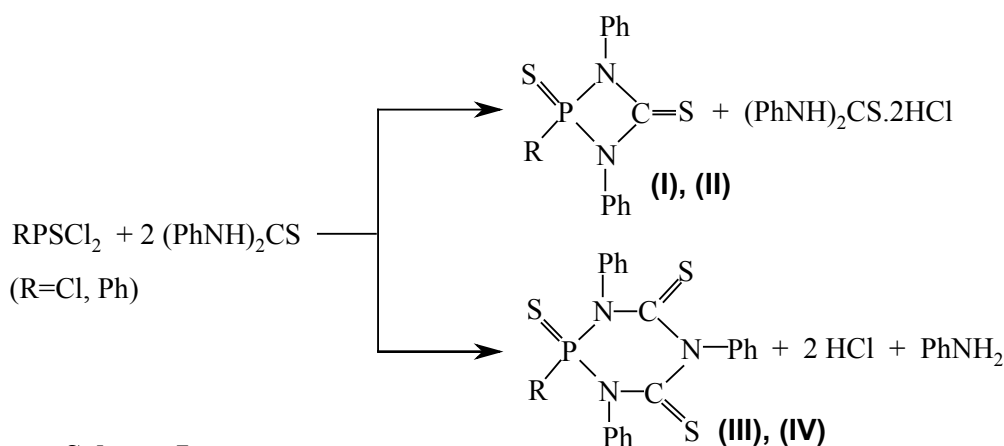
1. Kresge, C.T., Leonowicz, M.E., Roth, W.J., Vartuli, J.C., Beck, J.S.: *Nature* 359, 710 (1992).
2. Novoměstská, V., Herrmann, E., Lubal, P., Příhoda, J.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* 66, 621 (2001).
3. Moedritzer, K., Irani, R.R.: *J. Org. Chem.* (1966).
4. Yada, M., Machida, M., Kijima, T.: *Chem. Commun.*, 769 (1996).

REACTIONS OF THIOPHOSPHORIC ACID CHLORIDES WITH N,N'-DIPHENYLTHIOUREA

Lenka JABLONSKÁ, Marek NEČAS, Jiří PŘÍHODA

Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Science, Masaryk University, Kotlářská 2,
611 37 Brno, Czech Republic

New heterocyclic phosphorus compounds, which contains in the ring N-C-N skelet, can be prepared by the reactions of PSCl_3 or $\text{C}_6\text{H}_5\text{PSCl}_2$ with derivatives of urea. This reaction systems have not been studied yet. Reaction with N,N'-diphenylthiourea provides two types of heterocyclic compounds depending on the reaction conditions, explicitly 2,4-dithioxo-1,3,2 λ^5 -diazaphosphetanes (**I**), (**II**) and 2,4,6-trithioxo-1,3,5,2 λ^5 -triazaphosphinanes (**III**), (**IV**) (Scheme I). Reaction process was observed by ^{31}P NMR spectroscopy and products (**I**, **II**, **IV**) were isolated and identified by DIP MS (Table 1). Characterization by a single-crystal X-ray structure analysis was not possible because the substances display an oily character.

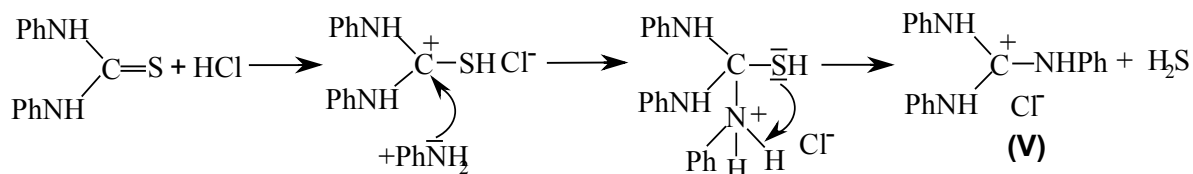


Scheme I

Table 1: NMR parametres and molecular peaks (**I-IV**)

Compound	^{31}P δ [ppm]	$^3\text{J}(\text{PH})$ [Hz]	m/z (M^+)
(I)	83,7	-	324
(II)	71,7	16 (t)	366
(III)	108,9	-	-
(IV)	109,5	15 (t)	501
(V)	-	-	287

In all reaction mixtures the formation of N, N', N''- triphenylguanidinium chloride (**V**) was observed. Compound (**V**) was isolated and identified by the ^1H NMR spectroscopy, DIP MS (**Table 1**) and the crystal structure was determined by single-crystal X-ray diffraction (**Figure 1**). The possible mechanism of formation is figured in the **Scheme II**.



Scheme II

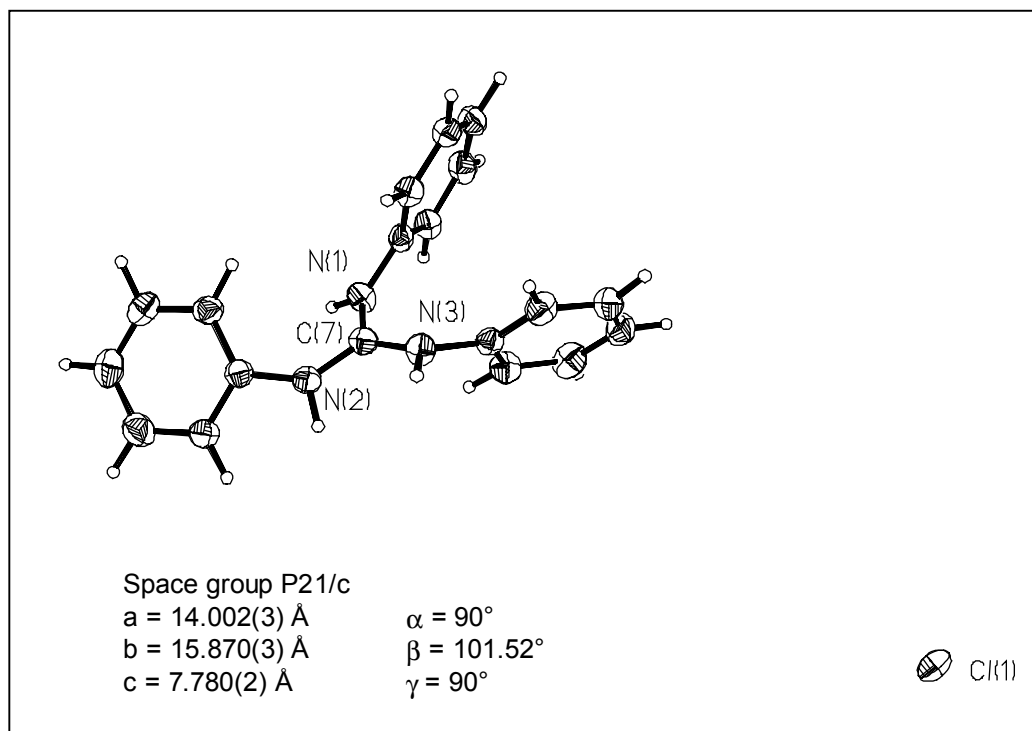


Figure 1: Molecular structure of N, N', N''- triphenylguanidinium chloride (**V**)

THE REACTIONS OF CHLORODITHIOPHOSPHORIC ACID PYRIDINIUMBETAINE WITH POLYFUNCTIONAL NUCLEOFILES

Michal JANČA, Jiří PŘÍHODA

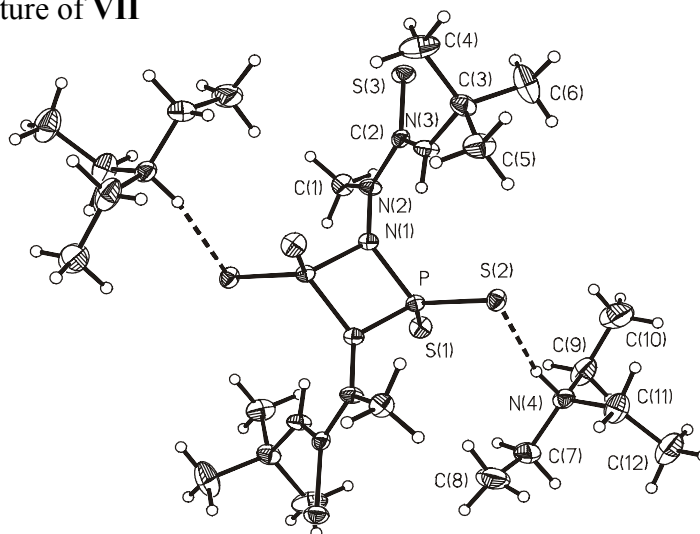
Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Science, Masaryk University, Kotlářská 2,
602 00 Brno, E-mail: sumac@chemi.muni.cz

Chlorodithiophosphoric acid pyridiniumbetaine $\text{Py} \cdot \text{PS}_2\text{Cl}$ (**I**) is a substance suitable for the syntheses of various dithiophosphoric derivatives. The phosphorus atom in this substance is a potential center for nucleophilic substitution reactions. The products are formed from **I** by substitution of the Cl atom and/or the pyridine molecule. The reaction of **I** with diphenylthiourea, which can be considered as a representative of three-functional nucleophilic reagents, was studied in acetonitrile at room temperature.¹ The main product of this reaction is a four-membered heterocyclic compound, the pyridinium salt of 1,3-diphenyl-4-sulfido-4-thioxo-1,3-diaza- $4\lambda^5$ -phosphetidine. The same reaction carried out at approximately 35 °C yielded of the pyridinium salt of 1,3-diphenyl-2,4-sulfido-2,4-dithioxo-1,3-diaza- $2\lambda^5,4\lambda^5$ -diphosphetidine. The reactions of **I** with thiosemicarbazide derivatives $(\text{RNH})(\text{H}_2\text{N}-\text{N}-\text{Me})\text{CS}$ ($\text{R} = \text{isopropyl}, \text{tert-butyl}$) in acetonitrile in the absence of HCl acceptor give rise to compounds with a five-membered heterocycle, i.e. 5-isopropylamino-4-methyl-2-sulfido-2-thioxo-1,3,4, $2\lambda^5$ -thiadiazaphospholan-5-onium(**II**) or 5-*tert-butyl*amino-4-methyl-2-sulfido-2-thioxo-1,3,4, $2\lambda^5$ -thiadiazaphospholan-5-onium (**III**).²

We report here on the course of the reactions of **I** with 2-methyl-*tert*-butylthiosemicarbazide (**IV**), thiosemicarbazide (**V**) and *N*-benzylurea (**VI**). The formation of the palladium complex by the reaction of **III** with palladium acetate is also reported. All reaction mixtures were stirred for 24 h at room temperature. Nitrogen bases (pyridine or triethylamine) were used as acceptors of evolved HCl. The prepared compounds were characterized by ^{31}P -NMR and X-ray crystallography.

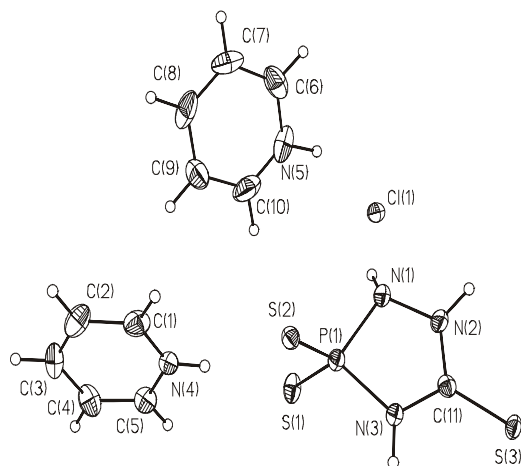
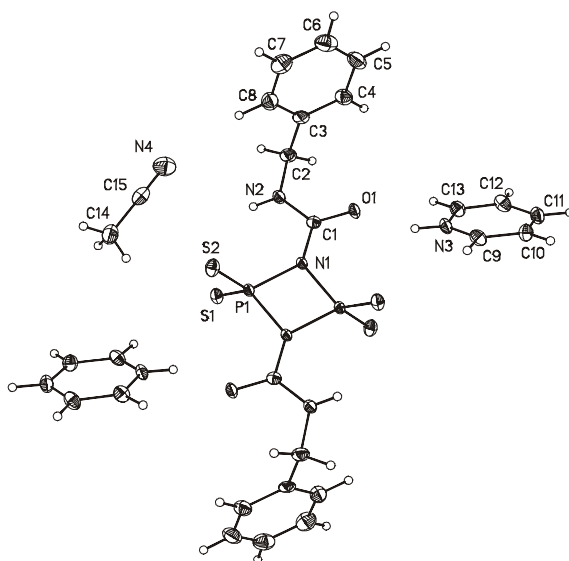
The reaction of **I** with **IV** was carried out in acetonitrile using a molar ratio of reactants of 1:1, and in the presence of triethylamine. A new compound with four-membered ring, the triethylammonium salt of 1,3-bis(*N*-methyl-*N'*-*tert*-butylthioureido)-2,4-disulfido-2,4-dithioxo-1,3-diaza- $2\lambda^5,4\lambda^5$ -diphosphetidine (**VII**) was prepared (^{31}P -NMR $\delta = 100.0$ ppm, singlet, MeCN) (Fig.1).

Fig. 1. The structure of **VII**

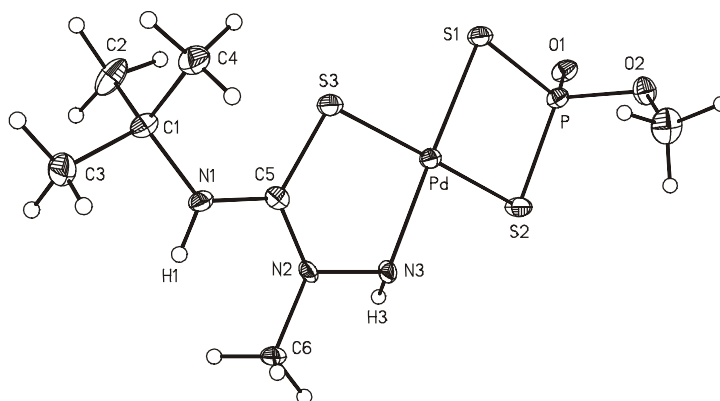


The reaction of **V** with **I**, in the presence of pyridine, led to the formation of the product with a five-membered ring. This reaction was carried out using a molar ratio of reactants of 1:1 in acetonitrile. The X-ray structure determination proved the formation of the pyridinium salt of 3-sulfido-3,5-dithioxo-1,2,4,3 λ^5 -triazaphospholidine (**VIII**) (^{31}P -NMR $\delta = 105.7$ ppm singlet, Py) (Fig. 2).

The reaction of **VI** with **I** led to the formation of a new compound with a four-membered ring. This reaction was carried out using a molar ratio of reactants of 1:1 in the presence of pyridine. The X-ray structure determination proved the formation of the pyridinium salt of 1,3-bis(N-benzyl-aminocarbonyl)-2,4-disulfido-2,4-dithioxo-1,3-diazaphosphetidine (**IX**). (^{31}P -NMR $\delta = 79.0$ ppm, singlet, MeCN) (Fig. 3).

Fig. 2. The structure of **VIII**Fig. 3. The structure of **IX**

The (4-*tert*-butyl-2-methylthiosemicarbazido)-(O-methyldithiophosphato) palladium(II) (**X**) was formed from **III** and $\text{Pd}(\text{acetate})_2$ in methanol.³ The Pd atom is coordinated to two different ligands which were generated in situ as a result of methanolysis of the starting compound **III** (^{31}P -NMR $\delta = 83.6$ ppm, quartet, MeOH) (Fig. 4).

Fig. 4. The structure of **X**

References:

1. V. Novoměstská, J. Marek, J. Příhoda, *Polyhedron* **18**, 2723 (1999).
2. M. Janča, M. Nečas, Z. Žák, J. Příhoda, *Polyhedron* **20**, 2823 (2001).
3. M. Janča, J. Taraba, J. Příhoda, *Acta Cryst.* **E58**, m245 (2002).

THE CONFORMATIONAL BEHAVIOUR OF (F₂PN)₄

Libor KAPIČKA, Pavel KUBÁČEK

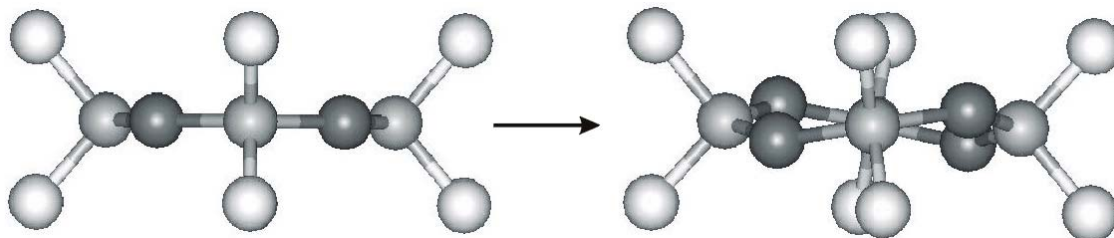
*Department of Theoretical and Physical Chemistry, Faculty of Science, Masaryk University,
Kotlářská 2, 611 37 Brno, Czech Republic*

There are a number of experimental evidences for both planar and non-planar conformations of octafluorocyclotetraphosphazene (F₂PN)₄.

We have used the density functional calculations (DFT) to explore potential energy surface of conformational motion of eight-membered ring of octafluorocyclotetraphosphazene (F₂PN)₄. All calculations were performed using the GAUSSIAN 98¹ program package employing the B3LYP density functional and 6-31G*, 6-31G(3df) and 6-311+G(3df) basis sets. Starting from the planar *D*_{4h} geometry that is a second-order saddle point and moving in directions of either imaginary frequency we have obtained two coordinates. The first one connects stationary points of *D*_{2h}, *C*_{2v} and *C*₂ symmetry. The second one connects stationary points of *D*_{2d} and *S*₄ symmetry. Only *C*₂ and *S*₄ conformations are minima on the potential energy surface. The structure parameters of both minima conformations are very close. We have explored the whole area defined by these two coordinates. The energy difference between minima and other stationary points are about 2 kJ.mol⁻¹. This small value indicates a very flat potential energy surface for conformational motions and very fast exchange between conformations.

The relationship between electronic structure of (F₂PN)₄ and its conformational behaviour and the possibility of second-order Jahn-Teller effect distortions will be discussed.

We have also calculated vibrational frequencies and NMR parameters (³¹P and ¹⁹F chemical shifts and coupling constants) of *D*_{4h}, *S*₄ and *C*₂ conformations and predicted the IR, Raman and NMR spectra.



From planar to puckered conformation - *D*_{4h}, *S*₄ or *C*₂ ?

1. Frisch M. J. et al.: *Gaussian 98*, Revision A.7. Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.

VLASTNOSTI A VYUŽITÍ SOFTWARE gNMR

Libor KAPIČKA

Katedra teoretické a fyzikální chemie, Přírodovědecká fakulta MU, Kotlářská 2, 611 37 Brno, Česká Republika

Při řešení chemických problémů spojených s analýzou NMR spekter vyšších řádů hrají důležitou roli simulace a iterativní výpočty. gNMR V4.1.2 je poslední verzí programu gNMR, distribuovaného firmou Adept Scientific (www.adeptscience.co.uk). Program je určen pro simulace 1D NMR spekter.

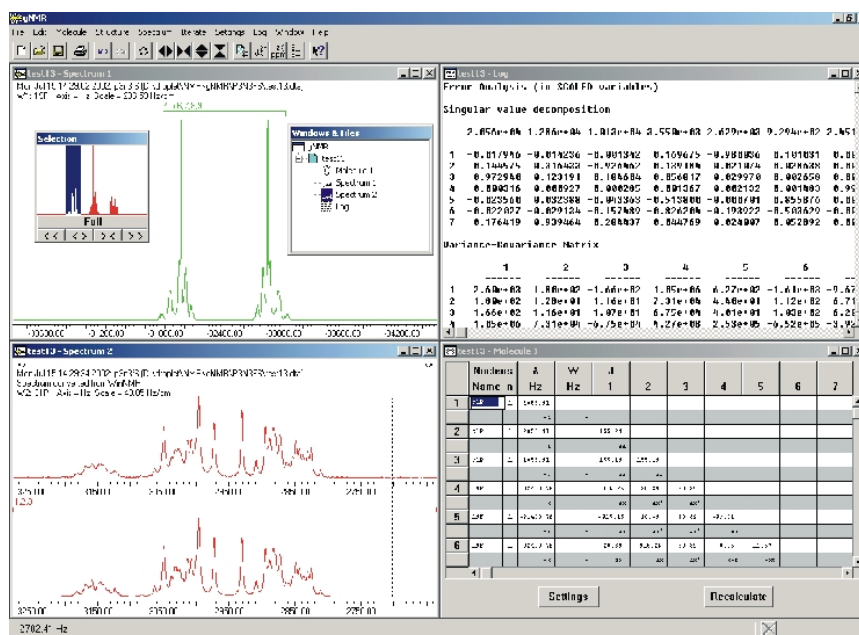
Hlavní vlastnosti programu jsou:

- simulace spekter pro libovolné NMR aktivní jádro
- simulace spekter systémů obsahujících až 49 NMR aktivních jader
- simulace spekter směsí obsahujících až 10 složek
- simulace spekter systémů podléhajících chemickým změnám
- iterativní výpočty chemických posunů, interakčních konstant, reakčních rychlostí atd.
- zadání vstupních dat manuálně nebo import struktury v různých formátech (ChemDraw, ChemWindow, MDL-MOL, atd.)
- vytváření databází (Paradox/dbase a ODBC) spekter a NMR parametrů

Nezávislou částí softwaru je program gCVT, určený pro konverzi různých formátů experimentálních dat, program gSPG, sloužící pro zpracování spekter a program gBASE, určený pro vytváření a manipulaci s používanými databázemi NMR parametrů.

Pro svou přesnost, snadnou použitelnost a příjemné grafické rozhraní je gNMR vhodným nástrojem nejen ve výzkumu, ale i ve výuce.

Využití programu gNMR pro simulace spekter a iterativní výpočty bude demonstrováno na příkladu několika organických i anorganických molekul.



Pracovní plocha programu gNMR.

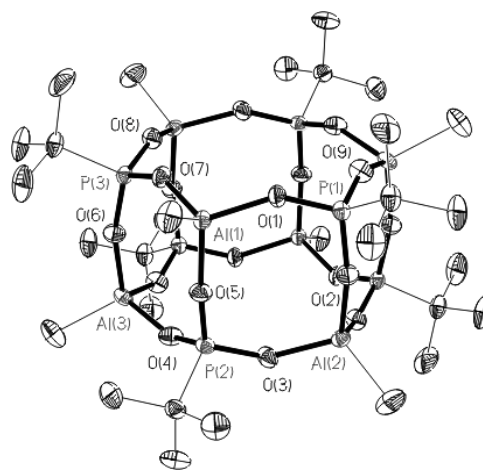
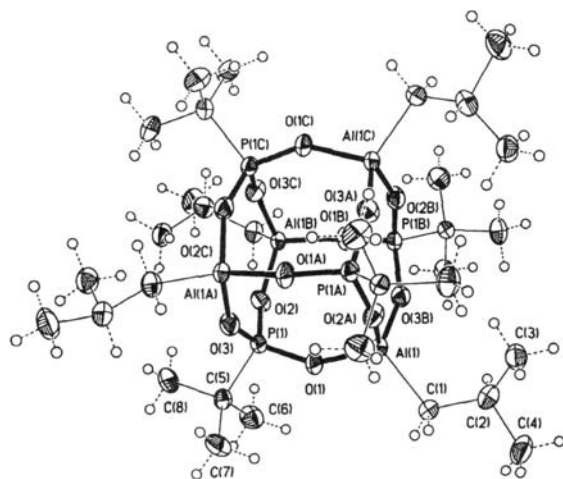
PŘÍPRAVA MOLEKULÁRNÍCH A VRSTEVNATÝCH HLINITOFOSFONÁTŮ*

Mgr. Jan KRATOCHVÍL, Doc. RNDr. Jiří PINKAS, Ph.D.

*Masarykova univerzita v Brně, katedra anorganické chemie,
Kotlářská 2, 61137 Brno, Česká Republika*

Metalofosfonáty¹ $M^{n+}(RPO_3)_{n/2}$ jsou sloučeniny, které kromě fosfonátových jednotek obsahují ve své struktuře kov ve vazbách M-O-P. U metalofosfonátů byly prokázány třírozměrné síťovité, dvourozměrné vrstevnaté, jednorozměrné řetězcovité a také molekulové struktury.² Tyto hybridní anorganicko-organické materiály lze použít jako iontové vodiče, membrány s póry o průměru odpovídajícímu velikosti molekul (molekulová síta), sorbenty a katalyzátory.

Řada různě agregovaných molekulárních aluminofosfonátů byla připravena reakcemi alkylhlinitých sloučenin s fosfonovými kyselinami,^{3,4} ale jejich další reakce nebyly podrobně studovány. Molekulární aluminofosfonáty jsou přitom velmi vhodné jako prekurzory, jejich reakce s bifunkčním reakčním partnerem mohou vést k hybridním materiálům s třírozměrnými síťovitými strukturami.

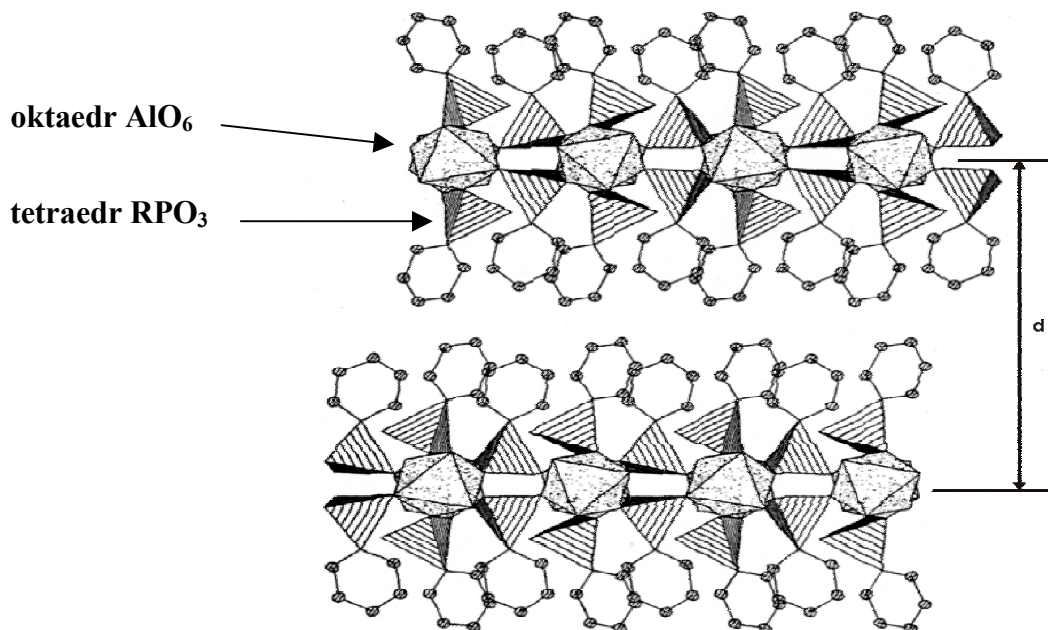


Molekulová struktura $[^t\text{BuPO}_3\text{Al}^i\text{Bu}]_4$ (**1**)³

Molekulová struktura $[^t\text{BuPO}_3\text{AlMe}]_6$

Prováděli jsme reakce cyklohexylfosfonové kyseliny s trimethylhlinitkem a isobutylhlinitkem a reprodukovali jsme již publikovanou reakci tercbutylfosfonové kyseliny s isobutylhlinitkem³ za různých experimentálních podmínek v bezvodých organických rozpouštědlech s cílem optimalizovat syntézu a připravit příslušné tetramerní molekulární aluminofosfonáty v analytické čistotě. Ve všech případech dochází k eliminační reakci za uvolnění alkanu a vzniku příslušného aluminofosfonátu. Produkty reakcí jsme studovali pomocí spektroskopických metod (NMR, MS). I přes skutečnost, že při reakcích fosfonových kyselin s alkylhlinitými sloučeninami má na dobrý výtěžek tetramerních aluminofosfonátů vliv řada faktorů, se nám podařilo optimalizovat syntézy $[\text{C}_6\text{H}_{11}\text{PO}_3\text{AlCH}_3]_4$, $[\text{C}_6\text{H}_{11}\text{PO}_3\text{Al}^i\text{Bu}]_4$ a $[^t\text{BuPO}_3\text{Al}^i\text{Bu}]_4$ tak, že vzniká pouze tetramer bez dalších polymerních produktů. Připravené molekulární aluminofosfonáty chceme podrobit dalším reakcím, které mohou vést k novým hybridním anorganicko-organickým materiálům.

Ve snaze připravit nové aluminofosfonátové sloučeniny jsme prostudovali reakce 1-aminoisopropylfosfonové kyseliny za různých experimentálních podmínek s hydroxidem hlinitým (gibbsit), nonahydrátem dusičnanu hlinitého a isopropanolátem hlinitým ve vodném prostředí. V provedených reakcích jsme očekávali vznik jak molekulových komplexů, tak materiálů s vyšší dimezionalitou, jako jsou řetězovité, vrstevnaté (lamelární) nebo třírozměrné struktury. Při těchto reakcích jsme v některých případech obdrželi molekulové komplexy aluminofosfonátů. Rovněž se nám podařilo připravit nové vrstevnaté materiály.



Ukázka uspořádání vrstev monohydrátu $\alpha\text{-Al}(\text{HO}_3\text{PC}_6\text{H}_5)(\text{O}_3\text{PC}_6\text{H}_5)^5$ (d představuje vzdálenost vrstev).

* Práce byla finančně podporována grantem GAČR 203/01/1533.

Použitá literatura:

1. Walawalkar M.G., Roesky H.W., Murugavel R.: *Acc. Chem. Res.* 1999, **32**, 117-126
2. Yang, Y., Pinkas, J., Schaefer, M., Roesky, H. W. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1998, **37**, 2650-2653.
3. Yang, Y., Schmidt, H. G., Noltemeyer, M., Pinkas, J., Roesky, H. W. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1996, 3609-3610
4. Yang, Y., Walawalkar, M. G., Pinkas, J., Roesky, H. W., Schmidt, H. G. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1998, **37**, 96-98
5. Cabeza A., Aranda M. A. G., Bruque S., Poojary D.M., Clearfield A., Sanz J., *Inorg. Chem.* 1998, **37**, 4168

FÁZOVÝ DIAGRAM SÚSTAVY LiF-NaF-K₂NbF₇

Blanka KUBÍKOVÁ

Ústav anorganickej chémie SAV, Dúbravská cesta 9, 842 36 Bratislava

Fázový diagram predstavuje grafické znázornenie fázovej rovnováhy. Teoretickým základom fázových rovnováh je termodynamika. Nezávislé premenné, ktoré určujú stav sústavy sú teplota, tlak a látkové množstvo zložky, resp. zložiek v jednotlivých fázach sústavy. Ak má byť heterogénna k -zložková a f -fázová sústava v stave termodynamickej rovnováhy, musia byť splnené nasledovné podmienky:

- teplota v ľubovoľnej dvojici koexistujúcich fáz musí byť rovnaká - podmienka termickej rovnováhy $T^{(j)} = T^{(j+1)} \quad j = 1, 2, \dots, f-1$
- tlak v ľubovoľnej dvojici koexistujúcich fáz musí byť rovnaký - podmienka mechanickej rovnováhy $p^{(j)} = p^{(j+1)} \quad j = 1, 2, \dots, f-1$
- chemické potenciály jednej a tej istej zložky v ľubovoľnej dvojici koexistujúcich fáz musia byť rovnaké $\mu_i^{(j)} = \mu_i^{(j+1)} \quad j = 1, 2, \dots, f-1; \quad i' = 1, 2, \dots, k, \text{ a musí platiť } dG' = 0, \quad d^2 G > 0$

Na kvantitatívny popis fázových rovnováh heterogénnych sústav slúži Gibbsov fázový zákon. Je to vzťah medzi počtom zložiek k , počtom fáz f a stupňami voľnosti v :

$$v = k - f + 2$$

Experimentálne stanovenie fázových diagramov sa obvykle uskutočňuje metódou termickej analýzy, pri ktorej sa registruje teplota skúmanej vzorky pri jej ochladzovaní konštantnou rýchlosťou 2-5 °C/min.

Sústava LiF-NaF-K₂NbF₇ je príkladom trojzložkového systému, ktorý predstavuje záujem z hľadiska jeho potenciálneho využitia ako elektrolytu pre elektrochemické vylučovanie nióbu. Na experimentálne stanovenie jej fázového diagramu sa vyučila metóda termickej analýzy, následne sa použili termodynamické analýzy, ako aj údaje teplôt primárnej kryštalizácie. Graficky je znázornená aj dodatková Gibbsova zmiešavacia energia študovaného systému.

Literatúra:

1. Malinovský, M., Roušar, I. a kol.: Teoretické základy pochodů anorganické technologie I, SNTL, Praha 1987, str.42
2. Daněk V.: Fyzikální chemia, Ústav anorganickej chémie SAV, Bratislava 1999, str.51-90
3. Chrenková, M., Danielik, V., Daněk, V., Silný, A., Advances in molten salts from structural aspects to waste processing, Begell House, inc., New York 1999, str.112

HUSTOTA TAVENÍN SYSTÉMU KF – K₂MoO₄ – SiO₂

Marta CHRENKOVÁ, Miroslav BOČA, Marián KUCHARÍK, Vladimír DANĚK

*Ústav Anorganickej Chémie SAV
Dúbravská cesta 9, 842 36 Bratislava
Slovenská republika*

Hustoty tavenín systému KF – K₂MoO₄ – SiO₂ boli merané použitím Archimedovej metódy. Na základe získaných hodnôt hustôt, boli za účelom zváženia možných chemických interakcií medzi zlúčeninami, počítane molárne objemy, parciálne mólove objemy a dodatkové mólove objemy.

V systéme KF – K₂MoO₄ hustota monotónne rastie s pribúdajúcim množstvom K₂MoO₄. Tvorba aditívnej zlúčeniny K₃FMoO₄ spôsobuje iba malú, pozitívnu odchylku od ideálne správania sa.

V systéme KF – SiO₂ hustota narastá so stúpajúcim množstvom SiO₂. Parciálny molárny objem SiO₂ v tavenine je len o málo väčší než molárny objem čistého SiO₂. Z tohoto dôvodu môžeme predpokladať iba slabú chemickú interakciu obidvoch zložiek, ktorá je sprevádzaná malou objemovou expanziou.

Hustota systému K₂MoO₄ – SiO₂ rastie so zvyšujúcim sa množstvom SiO₂. Parciálny molárny objem SiO₂ v nekonečne zriedenom roztoku je veľmi malý, oproti molárnemu objemu čistého SiO₂ a preto môžeme predpokladať silnú chemickú interakciu medzi zložkami, čo je doložené aj značnou objemovou kontrakciou.

V preskúmanej časti systému KF – K₂MoO₄ – SiO₂ sú prítomne dve rôzne oblasti. V oblasti s nízkym obsahom SiO₂, blízko figuratívneho bodu K₃FMoO₄ dochádza k objemovej expanzii, kým pri vyššej koncentrácii SiO₂ k objemovej kontrakcii. Objemová expanzia je spôsobená tvorbou aditívnej zlúčeniny K₃FMoO₄ a objemová kontrakcia pravdepodobne formovaním heteropolyaniónu [SiMo₁₂O₄₀]⁴⁻.

Taveniny systému KF – K₂MoO₄ – SiO₂ sa zdajú byť sľubným elektrolytom pre vylučovanie molybdénových povlakov z roztavených soli, hlavne na prípravu kvalitných a kompaktných povlakov na kovových základoch [1, 2]. Z teoretického hľadiska tieto taveniny reprezentujú veľmi malo preskúmané elektrolyty, ktoré obsahujúce klasické iónové zložky ako aj zložky tvoriace reťazce. Avšak možné chemické reakcie medzi týmito zložkami nie su celkom objasnené.

Literatúra:

1. Zátko P., Makyta M., Sýkorová J., Silný A., *Chem. Papers* **47**, 10 (1993).
2. Silný A., Zátko P., Makyta M., Sýkorová J., *Molten Salts Forum* Vol. 1-2, Ed. C.A.C.Sequeira and G.S. Picard, Trans. Tech. Publications, Switzerland, 1993, pp. 155-160.

PRÍPRAVA, VLASTNOSTI A ŠTRUKTÚRA PRVÉHO KATIÓNOVO- ANIÓNOVÉHO MONOPEROXOKOMPLEXU VANÁDU(V) s N, O–DONOROVÝMI HETEROLIGANDAMI

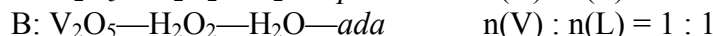
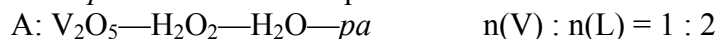
Mariana MAĎAROVÁ, Michal SIVÁK, Jaromír MAREK^a

Katedra anorganickej chémie, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského, Mlynská
dolina, 842 15 Bratislava 4, SR, E-mail: madarova@fns.uniba.sk

^aRTG laboratoř, Přírodovědecká fakulta, Masarykova Univerzita, Kottlářská 2,
611 37 Brno, ČR

Peroxokomplexy vanádu(V) sú študované ako štruktúrne a funkčné modely vanádových peroxidáz a tiež ako zlúčeniny s možnými inzulínmimetickými vlastnosťami.

Komplex zloženia $[\text{VO}(\text{O}_2)(pa)_2][\text{VO}(\text{O}_2)(ada)] \cdot (1-2) \text{H}_2\text{O}$ {*pa* = pikolínamid, *ada* = N-(karbamoylmetyl)iminodiacetát(2–)} predstavuje prvý katiónovo–aniónový heteroligandový monoperoxokomplex vanádu(V). Na jeho prípravu bola využitá “*in situ*” tvorba monoperoxo–*pa* katiónov a monoperoxo–*ada* aniónov v reakčných roztokoch



Komplex bol izolovaný z reakčného roztoku, ktorý vznikol zlúčením roztokov A a B (pH = 1,7).

UV-VIS spektrum vodného roztoku komplexu vykazuje LMCT pás ($L = \text{O}_2^{2-}$) typický pre monoperoxokomplexy vanádu(V) pri $\lambda_{\text{max}} = 424 \text{ nm}$ ($\varepsilon = 632 \text{ mol}^{-1}\text{dm}^3\text{cm}^{-1}$). Hodnota molárneho absorpčného koeficientu poukazuje na to, že je sumou ε zistených pre $[\text{VO}(\text{O}_2)(pa)_2]^+$ v komplexe $[\text{VO}(\text{O}_2)(pa)_2]\text{ClO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ ($\lambda_{\text{max}} = 449 \text{ nm}$, $\varepsilon = 212 \text{ mol}^{-1}\text{dm}^3\text{cm}^{-1}$)^[1] a $[\text{VO}(\text{O}_2)(ada)]^-$ v komplexe $[\text{VO}(\text{O}_2)(ada)] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ ($\lambda_{\text{max}} = 428 \text{ nm}$, $\varepsilon = 430 \text{ mol}^{-1}\text{dm}^3\text{cm}^{-1}$)^[2].

IČ spektrum komplexu v Nujole poukazuje na prítomnosť $[\text{VO}(\text{O}_2)(pa)_2]^+$ a $[\text{VO}(\text{O}_2)(ada)]^-$ iónov. V tabuľke 1 sú uvedené vybrané charakteristické vibrácie a ich priradenie pre $[\text{VO}(\text{O}_2)(pa)_2][\text{VO}(\text{O}_2)(ada)] \cdot (1-2) \text{H}_2\text{O}$ na základe porovnania s IČ spektrami komplexov $[\text{VO}(\text{O}_2)(pa)_2]\text{ClO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ a $\text{K}[\text{VO}(\text{O}_2)(ada)] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$.

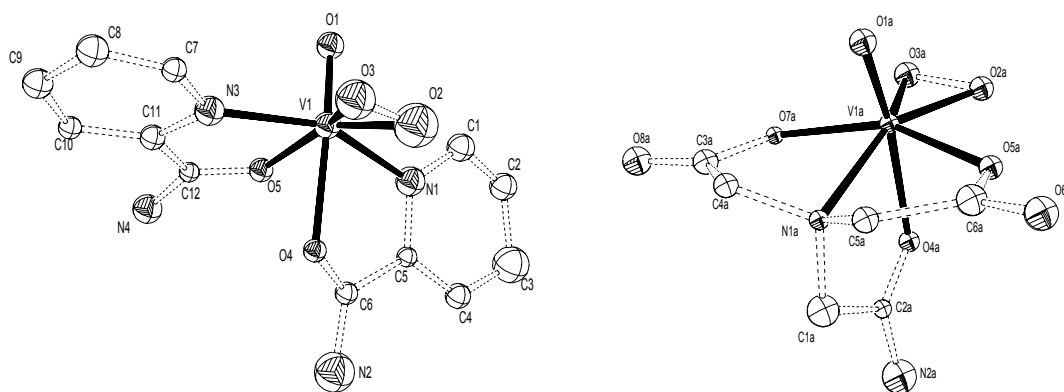
Tab 1: Vybrané charakteristické vibrácie a ich priradenie

priradenie	komplex		
	$[\text{VO}(\text{O}_2)(pa)_2][\text{VO}(\text{O}_2)(ada)] \cdot (1-2) \text{H}_2\text{O}$	$[\text{VO}(\text{O}_2)(pa)_2]\text{ClO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	$[\text{VO}(\text{O}_2)(ada)] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$
$\nu(\text{V—O}_p)$	570 cm^{-1}	573 cm^{-1}	570 cm^{-1}
$\nu(\text{O}_p\text{—O}_p)$	943 cm^{-1}	947 cm^{-1}	—
	920 cm^{-1}	—	925 cm^{-1}
$\nu(\text{V=O})$	962 cm^{-1}	965 cm^{-1}	955 cm^{-1}

RTG štruktúrna analýza ukázala, že koordinačné polyédre vanádu v iónoch $[\text{VO}(\text{O}_2)(pa)_2]^+$ a $[\text{VO}(\text{O}_2)(ada)]^-$ majú tvar deformovanej pentagonálnej bipyramídy (Obr. 1). Jednu axiálnu polohu obsadzuje kyslík z V=O skupiny, v ekvatoriálnej polohe sa nachádzajú dva atómy kyslíka η^2 –peroxoligandu. Koordináciu sféru dopĺňajú dva *pa*, resp. jeden *ada* ligand. Ligandy *pa* sú viazané ako didentátne neutrálne ligandy cez atóm kyslíka a atóm dusíka a *ada*(2–) je viazaný ako tetradentálny ligand s NO_3 donorovým setom.

Štruktúra katiónu v komplexe $[\text{VO}(\text{O}_2)(\text{pa})_2][\text{VO}(\text{O}_2)(\text{ada})] \cdot (1-2) \text{H}_2\text{O}$ je analogická so štruktúrou $[\text{VO}(\text{O}_2)(\text{pa})_2]^+$ v komplexe $[\text{VO}(\text{O}_2)(\text{pa})_2]\text{ClO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ [1], štruktúra aniónu je analogická so štruktúrou $[\text{VO}(\text{O}_2)(\text{ada})]^-$ nájdená v komplexe $\text{K}[\text{VO}(\text{O}_2)(\text{ada})] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$. [2]

Obr 1: Štruktúra iónov $[\text{VO}(\text{O}_2)(\text{pa})_2]^+$ a $[\text{VO}(\text{O}_2)(\text{ada})]^-$ v komplexe $[\text{VO}(\text{O}_2)(\text{pa})_2][\text{VO}(\text{O}_2)(\text{ada})] \cdot (1-2) \text{H}_2\text{O}$



^{51}V -NMR spektrum komplexu $[\text{VO}(\text{O}_2)(\text{pa})_2][\text{VO}(\text{O}_2)(\text{ada})] \cdot (1-2) \text{H}_2\text{O}$, rozpusteného v 0,01 M HClO_4 , vykazuje 4 signály (Tab. 2), ktoré boli priradené na základe porovnania s ^{51}V -NMR spektrami vodných roztokov komplexov $[\text{VO}(\text{O}_2)(\text{pa})_2]\text{ClO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ [1] a $\text{K}[\text{VO}(\text{O}_2)(\text{ada})] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$. [3]

Tab 2: Hodnoty chemických posunov a ich priradenie v ^{51}V -NMR spektre $[\text{VO}(\text{O}_2)(\text{pa})_2][\text{VO}(\text{O}_2)(\text{ada})] \cdot (1-2) \text{H}_2\text{O}$ rozpustenom v 0,01 M HClO_4 (pH = 1,8; T = 293 K)

priradenie	δ PPM	$I_{\text{REL}}/\%$
$[\text{VO}(\text{O}_2)(\text{PA})_2]^+ \text{ (A)}$	-598	6,1
$[\text{VO}(\text{O}_2)(\text{PA})(\text{H}_2\text{O})_2]^+ \text{ (A)}$	-580	37,2
$[\text{VO}(\text{O}_2)(\text{ADA})]^- \text{ (B)}$	-548	49,6
$[\text{VO}_2(\text{ADA})]^- \text{ (C)}$	-506	7,1

(a) podľa [1], (b) podľa [3], (c) podľa [4]

Prezentované výsledky sú súčasťou riešenia grantu Ministerstva školstva SR č. 1/8201/01.

Literatúra:

- [1] Sivák M., Maďarová M., Marek J., Benko J., *Chem. Listy*, 906, 2000
- [2] Sivák M., Tyršlová J., Pavellčík F., *Polyhedron* 15, 1057, 1996
- [3] Colpas G. J., Hamstra B. J., Kampf J. W., Pecoraro V. L., *J. Am. Chem. Soc.*, 118, 3469, 1996
- [4] Crans D. C., Shin P. K., *J. Am. Chem. Soc.*, 116, 1305, 1994

SYNTÉZA A FYZIKÁLNĚ CHEMICKÉ STUDIUM NOVĚ PŘIPRAVENÝCH KOMPLEXNÍCH SLOUČENIN TYPU $R[M(bdt)_2]$, $M = Ni, Co, Cu$

Kateřina MRKVOVÁ^a, Jiří KAMENÍČEK^a, Zdeněk ŠINDELÁŘ^a, Libor KVÍTEK^a

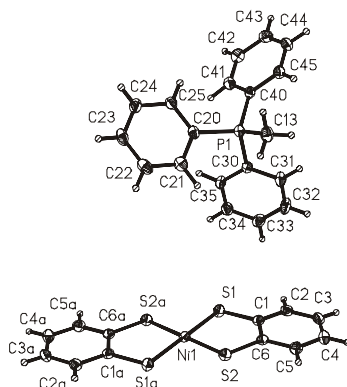
^aKatedra anorganické a fyzikální chemie UP, Křížkovského 10, 771 47 Olomouc,
katerinka@seznam.cz

Podařilo se izolovat komplexní sloučeniny typu $R[M(bdt)_2]$, $M = Ni, Co, Cu$; $R = Me_4N^+$, Et_4N^+ , Pr_4N^+ , Me_3PhN^+ , $MePh_3P^+$, Ph_4P^+ ; bdt = benzen-1,2-dithiol. Tyto látky byly blíže charakterizovány pomocí dostupných fyzikálně-chemických metod, jako jsou magnetochemická měření, elektronová difúzně-reflexní spektra, infračervená spektra a vodivostní měření, u vybraných komplexů byly studovány redoxní schopnosti pomocí cyklické voltametrie.

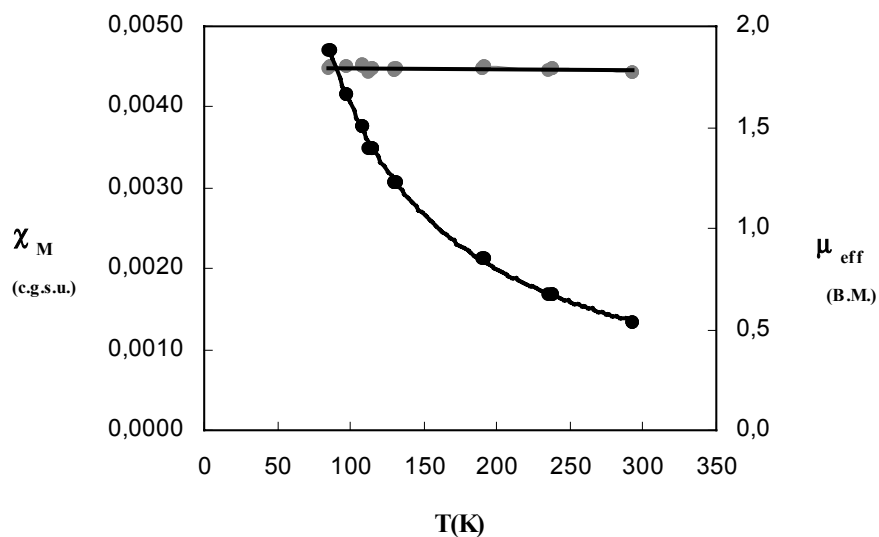
U tří modelových komplexů $(MePh_3P)[Ni(bdt)_2]$ (**1**), $(MePh_3P)[Co(bdt)_2]$ (**2**) a $(MePh_3P)[Cu(bdt)_2]$ (**3**) byla provedena kompletní rentgenostrukturní analýza, kterou bylo potvrzeno čtvercové uspořádání koordinační sféry s chromoforem MS_4 . Komplex (**1**) (viz obr.1) krystalizuje v monoklinické prostorové grupě $P2_1/c$ ($a = 13,223(3) \text{ \AA}$, $b = 11,540(2) \text{ \AA}$, $c = 18,663(4) \text{ \AA}$, $\beta = 95,45(3)^\circ$, $V = 2835,0(10) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$). Zjištěný magnetický moment (1,77 BM, prakticky nezávislý na teplotě (viz. obr.2)) odpovídá jednomu nepárovému elektronu, což poukazuje na přítomnost formálního oxidačního stavu (+III) centrálního atomu. Sloučenina (**2**) krystalizuje také v monoklinické prostorové grupě $P2_1/c$ ($a = 32,550(7) \text{ \AA}$, $b = 19,621(4) \text{ \AA}$, $c = 17,908(4) \text{ \AA}$, $\beta = 95,14(3)^\circ$, $V = 11391(4) \text{ \AA}^3$, $Z = 16$). Hodnota magnetického momentu tohoto komplexu (3,23 BM, prakticky nezávislého na teplotě) odpovídá dvěma nepárovým elektronům; obdobné hodnoty μ_{eff} byly u komplexů kobaltu popsány v několika publikacích [1, 2, 3]. Komplex (**3**) krystalizuje v triklinické prostorové grupě $P\bar{1}$ ($a = 9,893(2) \text{ \AA}$, $b = 10,113(2) \text{ \AA}$, $c = 16,199(3) \text{ \AA}$, $\alpha = 77,41(3)^\circ$, $\beta = 74,65(3)^\circ$, $\gamma = 63,55(3)^\circ$, $V = 1389,8(5) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$). Komplex je diamagnetický.

Všechny komplexy mají podobnou koordinační sféru - centrální atom ve vyšším oxidačním stavu $M(+III)$ je koordinován čtyřmi atomy síry v přibližně čtvercovém uspořádání (odchylky jednotlivých atomů od ideální roviny proložené MS_4 jsou menší než $0,1 \text{ \AA}$).

Obr.1. Molekula komplexu $(MePh_3P)[Ni(bdt)_2]$ (**1**) (komplexy (**2**) a (**3**) jsou analogické):



Obr.2. Graf teplotní závislosti magnetické susceptibility (χ_M) a efektivního magnetického momentu (μ_{eff}) komplexu $(\text{MePh}_3\text{P})[\text{Ni}(\text{bdt})_2]$ (**1**):



Model: Curie-Weiss

$$\chi_{(M)} = C / (T - \Theta) + N_{\alpha}$$

Parametry: $C = 3,83190 \cdot 10^{-1}$, $\Theta = 3,86034$

1. M. J. Baker-Hawkes, E. Billig, H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.*, **88:21** (1966), 4870-4874.
2. R. Williams, E. Billig, J. H. Waters, H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.*, **88:1** (1966), 43-50.
3. H. B. Gray, R. Williams, I. Bernal, E. Billig, *Commun.*, Vol. **84** (1962), 3596-3597.

STABILITA LI-MONTMORILLONITOV S REDUKOVANÝM NÁBOJOM V KYSLOM PROSTREDÍ

Helena PÁLKOVÁ

Ústav anorganickej chémie – SAV, Dúbravská cesta 9, 842 36 Bratislava

Bentonit je ílová hornina, ktorá obsahuje ako hlavnú zložku minerály zo skupiny smektitov, predovšetkým montmorillonit. Smektity majú široké uplatnenie v rôznych priemyselných odvetviach, či už v ich pôvodnej forme ako aj po vhodnej úprave. Napríklad aktiváciou jemných frakcií bentonitov pôsobením kyselín sa pripravujú bieliace hlinky, ktoré sa využívajú pri čistení rastlinných tukov a olejov.

Základnú štruktúrnú jednotku montmorillonitu - vrstvu – tvoria dve nepretržité siete tetraédrov, medzi ktorými je uložená oktaedrická sieť. Centrálnym atómom v tetraédroch je najčastejšie Si(IV), ktorý môže byť čiastočne substituovaný hliníkom, v oktaedrickej sieti je to predovšetkým Al(III), Fe(III) alebo Mg(II). Substitúcie centrálnych atómov atómami s nižším nábojom, spôsobujú vznik záporného náboja vrstvy. V prípade montmorillonitov je záporný náboj lokalizovaný predovšetkým v sieti oktaédrov. Jednotlivé vrstvy sú navzájom oddelené medzivrstvovými priestormi, v ktorých sa nachádzajú vymeniteľné hydratované katióny (napr. Ca^{2+} , Na^{+}), ktoré kompenzujú náboj vrstvy.

Záporný náboj je jednou z najdôležitejších charakteristík montmorillonitov ako aj ďalších minerálov zo skupiny smektitov. Ovplyvňuje mnohé ich vlastnosti ako je schopnosť vymieňať ióny, sorbovať vodu a rôzne organické látky, napučiavať a fixovať katióny.

Cieľom práce bolo sledovať štrukturálne zmeny v Li-montmorillonite po jeho zahrievaní na 150 a 300 °C a skúmať vplyv redukcie náboja na rozsah rozpúšťania smektitov v HCl.

Na štúdium bola použitá Li-forma montmorillonitu SAz-1 (Cheto, Arizona), ktorá sa vyznačuje vysokým obsahom horčíka v oktaedrickej sieti (LiS). Zahrievaním na 150 a 300 °C boli pripravené vzorky s redukovaným nábojom (LiS150, LiS300). Pôvodná vzorka ako aj vzorky s redukovaným nábojom boli rozpúšťané v 6M HCl pri 80 °C. Reakčný čas bol 1, 2, 4, 6 a 8 hod. Po skončení reakcie sa filtráciou oddelil pevný nerozpustený podiel od roztoku. Vo filtráte boli metódou AAS stanovené obsahy Mg a Al. Na charakterizáciu vzoriek bola použitá infračervená spektroskopia (IČ) v blízkej a strednej oblasti ako aj röntgenová difrakčná (RTG) analýza.

Zahrievaním montmorillonitov, ktoré majú v medzivrství katióny s malým priemerom je možné dosiahnuť zníženie ich náboja. Vysvetlením tohto javu je, že vplyvom zahrievania malé katióny migrujú z vymeniteľných pozícií v medzivrství do štruktúry montmorillonitu, kde znižujú záporný náboj vrstvy. Dochádza k čiastočnému až úplnému uzavretiu medzivrstvového priestoru, teda sa znižuje hodnota d_{001} (výška vrstvy s medzivrstvovým priestorom). Podľa RTG záznamov orientovaných preparátov v nezahrievanej vzorke LiS je medzirovinná vzdialenosť 14.8 Å. Po zahriatí na 150 °C klesá na 11.9 Å, to znamená, že určitá časť medzivrstvových priestorov je uzavretá a časť je schopná expandovať. Vo vzorke zahrievanej na 300 °C hodnota d_{001} klesla na 9.6 Å. Táto hodnota je blízka d_{001} pyrofillitu, minerálu, ktorý má rovnaké usporiadanie vrstiev ako montmorillonit, ale vrstvy nenesú záporný náboj.

Štrukturálne zmeny, ktoré vznikajú vplyvom zahrievania vzoriek vyvolávajú aj zmeny v infračervených spektrách LiS150 a LiS300. V nezahrievanej LiS sa pás valenčných vibrácií štruktúrnych OH skupín nachádza pri 3620 cm^{-1} a prvý overtón týchto skupín pri 7059 cm^{-1} . Po zahriatí vzorky na 150 a 300 °C sa tieto pásy posúvajú k vyšším vlnčotom a naviac vznikajú nové OH pásy. Prítomnosť Li(I) v pôvodne neobsadených oktaédroch spôsobuje vznik lokálnych trioktaedrických domén, v ktorých sú OH skupiny koordinované tromi

centrálnymi atómami, čím vznikajú zoskupenia ako napr. AlMgLiOH . Vibráciám týchto skupín zodpovedajú nové OH pásy pozorované pri 3670 a 7169 cm^{-1} . Intenzita pásov narastá priamo úmerne so zvyšovaním teploty.

Náboj montmorillonitov vo veľkej miere ovplyvňuje rýchlosť ich rozkladu v kyslom prostredí. Pôsobením anorganických kyselín dochádza k čiastočnému alebo k úplnému rozkladu štruktúry v závislosti na reakčných podmienkach a dostupnosti medzivrstvového priestoru. V prvom stupni H^+ vymieňajú medzivrstvové katióny, nastáva rozklad oktaedrickej, príp. tetraedrickej siete. Konečným reakčným produktom je protonovaný amorfny SiO_2 . Výsledky analýz výluhov atómovou absorpčnou spektrometriou potvrdili vysoký stupeň rozkladu LiS. Iba 14 % Al a 12 % Mg ostalo v pevnej fáze po osemich hodinách pôsobenia kyseliny. Zníženie náboja na vrstve a vznik nenapučiavajúcich medzivrstvových priestorov výrazne spomalilo rozpúšťanie LiS150 (nevylúhovaných 76 % Al a 72 % Mg) a LiS300 (86 % Al a 84 % Mg) v HCl.

Podobne aj IČ spektrá nezahrievanej LiS v blízkej a strednej oblasti ukázali značný rozklad štruktúry vplyvom HCl. Už po 1 hod rozpúšťania vzniká v spektrách pás pri 3741 a 7314 cm^{-1} . Tento pás patrí valenčnej vibrácii Si-OH skupín a jej prvému overtónu. Jeho intenzita narastá s časom rozkladu. V oblasti vlnočtov $1300 - 400\text{ cm}^{-1}$ dochádza k posunu pásu valenčnej vibrácie Si-O pri 1030 cm^{-1} k vyšším vlnočtom. Po 8 hodinách rozkladu sa pás nachádza pri 1097 cm^{-1} , čo je poloha pásu amorfného SiO_2 . V dôsledku vylúhovania oktaedrických katiónov zo štruktúry sa znižuje intenzita pásov deformačných vibrácií AlAlOH , AlMgOH ($916, 843\text{ cm}^{-1}$) a Al-O-Si (519 cm^{-1}). Na druhej strane s časom rozkladu narastá intenzita pásov vibrácií reakčného produktu - amorfného SiO_2 ($1100, 961, 803$ a 468 cm^{-1}).

Tak ako analýza roztokov aj IČ spektroskopia potvrdila vyššiu stabilitu montmorillonitov s redukovaným nábojom (LiS150 a LiS300) v HCl. V porovnaní s LiS nenastali v IČ spektrách LiS150 a LiS300 žiadne zmeny polôh a intenzít pásov, ktoré patria vibráciám oktaedrických katiónov. Rozklad štruktúry sa prejavil len vznikom pásov patriacim Si-OH vibrácii pri 3741 a 7314 cm^{-1} , ale ich intenzita bola veľmi nízka v porovnaní s pôvodnou nezahrievanou vzorkou varenou v kyseline ten istý čas. Redukcia náboja a uzatvorenie aspoň časti medzivrstvových priestorov spôsobili, že rozpúšťanie montmorillonitu prebiehalo predovšetkým z okrajov lomových plôch. Počas ataku sa protóny môžu naviazať na nevysýtené kyslíkové atómy tetraédrov na okrajoch zfn, čím vznikajú Si-OH skupiny.

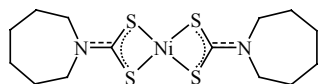
REAKCE NIKELNATÝCH DITHIOKARBAMÁTŮ ODVOZENÝCH OD HEXAMETHYLENIMINU

Marek PAVLÍČEK^a, Richard PASTOREK^a, Zdeněk TRÁVNÍČEK^a, Jiří KAMENÍČEK^a,
Zdeněk ŠINDELÁŘ^a, Jaromír MAREK^b

^aKatedra anorganické a fyzikální chemie, PřF UP, Křížkovského 10, 771 47 Olomouc, e-mail: pavlicek@rupnw.upol.cz

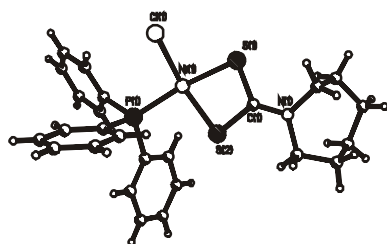
^bLaboratoř funkční genomiky a proteomiky, PřF MU, Kotlářská 2, 611 37 Brno

Heterocyklické Ni(II) dithiokarbamáty obecného vzorce $[\text{Ni}(\text{Rdtc})_2]$ (R = zbytek heterocyklu; $\text{dtc} = \text{S}_2\text{CN}^-$) jsou, mimo jiné, zajímavé svými substitučními reakcemi¹⁻⁷. Jedná se především o reakce, při kterých reagují výchozí dithiokarbamáty s ligandy, obsahující jeden či více donorových atomů fosforu popřípadě síry. Naše syntézy byly vedeny třemi směry. Za prvé se jednalo o reakce výchozího hexamethylenimindithiokarbamátu nikelnatého $[\text{Ni}(\text{hmidtc})_2]$ ⁸ ($\text{hmi} = \text{C}_6\text{H}_6$) (Obr. 1, 2) s monodentátními P-ligandy (PPh_3 = trifenyfosfin, PBu_3 = tributylfosfin).



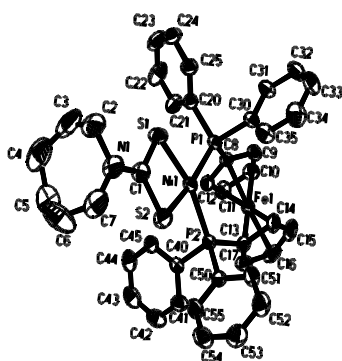
Obr. 1. Schéma $[\text{Ni}(\text{hmidtc})_2]$

Byly připraveny čtvercové diamagnetické komplexy s chromoforem NiS_2PX , chovající se v roztoku nitromethanu jako neelektrolyty resp. elektrolyty 1:1, obecného složení $[\text{NiX}(\text{hmidtc})(\text{PR}_3)] \cdot n\text{CHCl}_3$ resp. $[\text{Ni}(\text{hmidtc})(\text{PR}_3)]\text{Y}$ ($\text{X} = \text{Cl}$, $n = 1$; Br , $n = 1$; I , NCS ; $\text{R} = \text{Bu}$, Ph ; $\text{Y} = \text{ClO}_4$, PF_6 , BPh_4). Naše představy o struktuře těchto látek potvrdila kompletní rentgenostrukturní analýza komplexů $[\text{NiX}(\text{hmidtc})(\text{PPh}_3)] \cdot \text{CHCl}_3$ ($\text{X} = \text{Cl}$, Br) (Obr. 2).



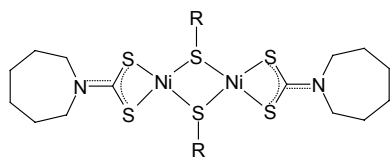
Obr. 2. Molekulová struktura $[\text{NiCl}(\text{hmidtc})(\text{PPh}_3)]$

Ve druhé fázi příprav komplexů jsme se zaměřili na reakce výchozího dithiokarbamátu s P-P ligandy. Byly připraveny čtvercové diamagnetické látky, chovající se v roztocích nitromethanu jako elektrolyty 1:1, o složení $[\text{Ni}(\text{hmidtc})(\text{dppe})]\text{Y}$ ($\text{dppe} = 1,2$ -bis(difenyfosfan)ethan; $\text{Y} = \text{Cl}$, Br , ClO_4 , NO_3), $[\text{Ni}(\text{hmidtc})(\text{dppb})]\text{Y}$ ($\text{dppb} = 1,4$ -bis(difenyfosfan)butan; $\text{Y} = \text{ClO}_4$, NCS), $[\text{Ni}(\text{hmidtc})(\text{dpph})]\text{ClO}_4$ ($\text{dpph} = 1,6$ -bis(difenyfosfan)hexan), $[\text{Ni}(\text{hmidtc})(\text{dppf})]\text{ClO}_4$ ($\text{dppf} = 1,1'$ -bis(difenyfosfan)ferrocen) s chromoforem NiS_2P_2 . Posledně jmenovaný komplex byl analyzován kompletní rentgenostrukturní analýzou (Obr.3).



Obr. 3. Molekulová struktura $[\text{Ni}(\text{hmidtc})(\text{dppf})]^+$

Poslední fází byla příprava dvojjaderných komplexů, ve kterých vystupuje jako můstkový ligand vybraný aromatický popř. alifatický monothiol. Byly připraveny dvojjaderné diamagnetické komplexy, chovající se v roztoku acetonu jako neelektrolyty, obecného složení $[\text{Ni}(\mu\text{-T}(1)\text{-(6)})(\text{hmidtc})]_2$ ($\text{TH}(1)$ = thiofenol, $\text{TH}(2)$ = p-thiokresol, $\text{TH}(3)$ = thio-2-naftol, $\text{TH}(4)$ = kyselina thiosalicylová, $\text{TH}(5)$ = 1-buthanthiol, $\text{TH}(6)$ = 1-hexanthiol). V tomto případě se nám zatím nepodařilo získat vhodný monokrystal k rentgenostrukturní analýze, která by jednoznačně potvrdila námi navrhovanou strukturu látek (Obr. 4).



Obr. 4. Navrhovaná struktura $[\text{Ni}(\mu\text{-T})(\text{hmidtc})]_2$

Literatura

1. Pastorek R., Trávníček Z., Marek J., Dastych D., Šindelář Z.: *Polyhedron* **19**, 1713 (2000).
2. Thirumaran S. and Ramalingam K.: *Transition Met. Chem.* **25**, 60 (2000).
3. Pastorek R., Kameníček J., Trávníček Z., Husárek J., Duffy N.: *Polyhedron* **18**, 2879 (1999).
4. Pastorek R., Trávníček Z., Šindelář Z. and Březina F.: *Transition Met. Chem.* **24**, 304 (1999).
5. Venkatachalam V., Ramalingam., Bocelli G., Cantoni A.: *Inorg. Chim. Acta* **257**, 49 (1997).
6. Venkatachalam V., Ramalingam K.: *Polyhedron* **15**, 1295 (1996).
7. Pastorek R., Trávníček Z., Kvapilová E., Šindelář Z., Březina F., Marek J.: *Polyhedron* **18**, 151 (1999).
8. Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Nickel, Teil C, Lieferung 2, Verlag Chemie, str. 997 - 998 Weinheim (1969).

PŘÍPRAVA A VLASTNOSTI NANOKOMPOZITŮ SiO₂/PROTONOVÉ VODIČE (HYDROGENSÍRANY A HYDROGENSELENANY ALKALICKÝCH KOVŮ)

J. PLOCEK^{1,2}, D. NIŽŇANSKÝ¹ A Z. MIČKA¹

¹ *Katedra anorganické chemie, Př. F. UK Praha 2, Albertov 6*
e-mail: plocekj@natur.cuni.cz

² *Ústav anorganické chemie AV ČR, Řež u Prahy*

Nanomateriály je nový rychle se rozvíjející obor materiálového výzkumu. Smyslem studia těchto materiálů je porozumění vztahu mezi velikostí částic těchto materiálů a jejich fyzikálními vlastnostmi. Doposud byly středem zájmu hlavně magnetické nanomateriály a materiály pro nelineární optiku (Si, CdS), avšak malá pozornost byla věnována studiu vlivu velikosti částic feroelektrických materiálů (v našem případě hydrogensíranů a hydrogenselenanů) a rychlých iontových vodičů na jejich fyzikální vlastnosti. Studium těchto látek je spojeno s problémy fázového přechodu order-disorder, které se přisuzují změnám v uspořádání vodíkových vazeb.

Série nanokompozitů SiO₂/MHSO₄ a SiO₂/MDSO₄ (M = alkalický kov K, Rb, Cs) s různým poměrem SiO₂/sůl byla připravena přímou syntézou, při které byla aktivní složka přidána před gelací a vyplňovala póry vznikající v průběhu gelace. Soly byly připraveny smícháním výše uvedených hydrogensolů, resp. jejich deuterovaných analogů s TEOS (tetraethoxysilan) a vodou resp. D₂O. Po gelaci a tepelném zpracování (pomalé žíhání na teplotu 200-220°C ve vakuu) byly vzorky charakterizovány rtg. difrakcí, diferenciální skenovací kalorimetrií (DSC), IR spektroskopií, a elektronovou mikroskopií (HR TEM). Fyzikální vlastnosti vzorků nanokompozitů byly porovnávány s vlastnostmi objemových vzorků.

Byl zjištěn posun teploty fázového přechodu směrem k nižším teplotám resp. jeho vymizení při nižších koncentracích soli v kompozitu. Tento jev byl vysvětlen vlivem velikosti částic na teplotu fázového přechodu pomocí analogie s feromagnetickými nanokompozity.

THE REACTION OF SELENIUM TRIOXIDE WITH 1,4-DIOXANE

Lukáš RICHTER a Jiří TOUŽÍN

*Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Science, Masaryk University,
Kotlářská 2, 611 37 Brno, Czech Republic*

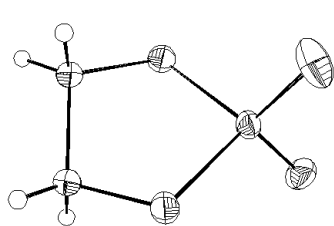
e-mail: oliver@chemi.muni.cz, touzin@chemi.muni.cz

Selenium and sulfur trioxides form donor-acceptor complexes with organic oxygen donors under suitable conditions. Dialkylethers and 1,4-dioxane are reported¹ to form such adducts. Complex $C_4H_8O_2 \cdot SeO_3$ has been prepared by the reaction of selenium trioxide with an excess of base, which also serves as a solvent. The 1,4-dioxane. SeO_3 adduct was isolated in high yield as a white solid and its composition was established by acidimetric titration after hydrolysis. The sulfur trioxide adducts with 1,4-dioxane $C_4H_8O_2 \cdot nSO_3$ ($n = 1 - 3$) were prepared²⁻⁶. These adducts were successfully employed as mild sulfonating agents in synthesis of organic sulfonic acids. Although these donor-acceptor compounds are well-known and frequently used, no information about their molecular structures and spectral properties were reported.

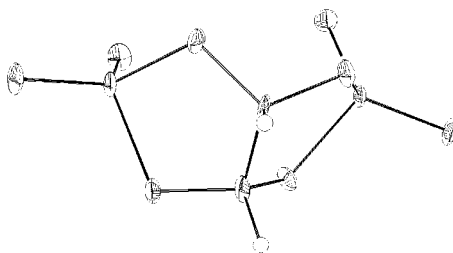
In effort to investigate molecular structures and spectral properties of the selenium trioxide adducts with organic oxygen donor we decided to verify the preparation method of the selenium trioxide adducts with 1,4-dioxane described by M. Schmidt and I. Wilhelm. In these reactions, it was not possible to eliminate reduction of Se^{VI} to Se^0 completely due to high melting point of 1,4-dioxane (11 °C). To minimize these redox reactions 1,4-dioxane was condensed onto finely pulverised selenium trioxide at temperature of liquid nitrogen. A white precipitate containing Se^{VI} was formed as selenium trioxide dissolved. The Raman spectrum of this product differs substantially from spectra of other donor-acceptor compounds. A glass-like solid was isolated after the solvent removal solvent under vacuum from the filtrate. Sublimation of this glass-like material at 50 °C under vacuum gave a small amount of cyclic ester $C_2H_4O_4Se$ (I). Another cyclic ester of selenic acid, $C_2H_2O_8Se_2 \cdot C_4H_8O_2$ (II), crystallizes from the reaction mixture after a few days. Although the sulfur analogs of these cyclic esters are known⁷⁻¹², no cyclic esters of selenic acid were described so far. After a few months, small quantities of other compounds can be detected in the reaction mixture - $[C_4H_8O_2H]^+[HSeO_4]^-$ (III) and $3C_4H_8O_2 \cdot Se_3O_7$ (IV).

The high melting point of 1,4-dioxane and insufficient cooling was probably the reason for not forming of donor-acceptor compound in the reaction. Therefore we tried to condense first tetrachloromethane onto finely pulverized selenium trioxide and than we condensed an excess of 1,4-dioxane. The reaction mixture was very slowly warmed up to room temperature under vigorous stirring. A clear colourless solution was formed. After concentrating the reaction solution well-formed crystals of oxide $Se^{VI}Se^{IV}_2O_7 \cdot 2C_4H_8O_2$ (V) were formed in a few days in a high yield. Another solvate $Se_3O_7 \cdot CH_3NO_2$ was previously described in the reaction mixture of selenium trioxide with nitromethane¹³.

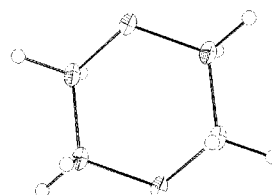
The reaction of selenium trioxide with 1,4-dioxane in sulfur dioxide was attempted with the aim of isolating the adduct. An equimolar amount of 1,4-dioxane was very slowly added under vigorous stirring to a saturated solution of selenium trioxide in sulfur dioxide at -15 °C. A white precipitate was formed during the addition of 1,4-dioxane. After evaporation of all sulfur dioxide, a white microcrystalline solid was isolated. The content of Se^{VI} established by elemental analysis matches the content of selenium in $C_4H_8O_2 \cdot SeO_3$. The Raman spectrum of this product corresponds to the spectra of other known selenium trioxide adducts with organic oxygen donors.



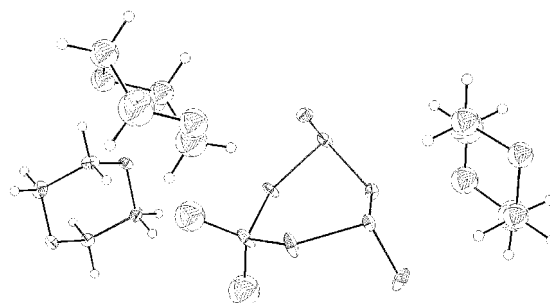
I. $C_2H_4O_4Se$



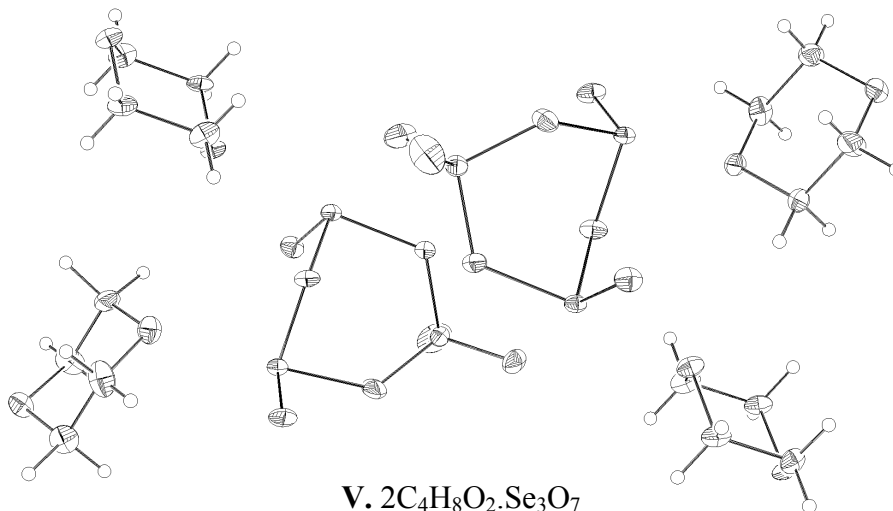
II. $C_2H_2O_8Se_2.C_4H_8O_2$



III. $[C_4H_8O_2H]^+[HSeO_4]^-$



IV. $3C_4H_8O_2.Se_3O_7$



V. $2C_4H_8O_2.Se_3O_7$

REFERENCES

- [1] Schmidt, M., Wilhelm, I.: *Chem. Ber.* **1964**, 97, 872-875.
- [2] Sutter, C. M., Evans, P. B., Keifer, J. M.: *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, 60, 538.
- [3] Mežennyj, J. F., Kovganič, N. J.: *Žur. Obšč. Chim.* **1960**, 30, 1755.
- [4] Hurd, C. D., Kharasch, N.: *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, 69, 2113.
- [5] Mel'nik, A. P., Passet, B. V., Alovainikov, A. A., Gaevoi, G. M.: *Reakts. Sposobnost Org. Soedin.* **1973**, 10, 665-672; *C. A.* 81, **1974**, Nr. 54994.
- [6] Gilbert, E. E.: *Chem. Rev.* **1962**, 62, 549 - 589.
- [7] Tyminski, I. J., Andersen, K. K.: *J. Heterocycl. Chem.* **1968**, 5, 289.
- [8] Baldwin, J. E., Adlington, R. M., Gollins, D. W., Godfrey, CH. R. A.: *Tetrahedron* **1995**, 51, 17, 5169-5180.
- [9] Hellier, D. G., Liddy, H. G.: *Magn. Reson. Chem.* **1998**, 26, 671-674.
- [10] Fischer, H. O. L., Taube, C.: *Chem. Ber.* **1926**, 59, 851.
- [11] Boer, F. P., Flynn, J. J., Kaiser, E. T., Zaborsky, O. R., Tomalia, D. A., Young, A. E., Tong, Y. C.: *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 11, 2970-2971.
- [12] Kingston, J. V., Rao, S. M. N.: *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 27, 4841-4844.
- [13] Toužín, J., Kilián, P., Žák, Z.: *Z. anorg. allg. Chem.* **1996**, 622, 1617-1622.

DONOR-STABILIZED DIOXOPHOSPHONIUM CATION: SYNTHESIS, HYDROLYSIS AND CRYSTAL STRUCTURE OF $[(\text{DMAP})_2\text{PO}_2]^+\text{Cl}^-\cdot\text{CH}_3\text{CN}$

Pavel ROVNANÍK, Miloš ČERNÍK

*Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Science, Masaryk University, Kotlářská 2,
611 37 Brno*

The interactions between tertiary nitrogen bases and phosphoryl halides have been studied with surprisingly discrepant results. Several adducts, e.g. $\text{POCl}_3\cdot 2\text{py}$ ¹, $\text{POCl}_3\cdot 3\text{py}$ ^{2,3} or $\text{POCl}_3\cdot 3\text{Me}_3\text{N}$ ³ and $\text{POBr}_3\cdot 4\text{py}$ ² were isolated and characterized by the elemental analysis and infrared spectra. But on the other hand, the phase diagram of pyridine- POCl_3 system showed the absence of a compound formation at any molar ratio, if the atmospheric moisture was strictly excluded.⁴

In contrast to pyridine, 4-dimethylaminopyridine (DMAP) reacts readily with POCl_3 to produce a 3:1 adduct with supposed structure of tris(pyridinio)-substituted onium salt, $[\text{OP}(\text{DMAP})_3]\text{Cl}_3$.⁵

In this study, we confirmed that pyridine virtually does not react with POCl_3 which is free of its hydrolysis products, HCl and HPO_2Cl_2 . However, the reaction of POCl_3 with more basic DMAP in liquid SO_2 produces a white solid that could be recrystallized from acetonitrile.

The single-crystal structure determination revealed an ionic structure of bis(4-dimethylaminopyridine)dioxophosphonium chloride solvated by one molecule of acetonitrile $[(\text{DMAP})_2\text{PO}_2]\text{Cl}\cdot\text{CH}_3\text{CN}$ (**1**) (Figure.1). It can be considered a salt of donor-stabilised PO_2^+ ion, a phosphorus analog of the well-known nitryl ion, NO_2^+ . The compound **1** was recently mentioned as a product of the treatment of chlorophosphoric acid betaine, $\text{DMAP}\cdot\text{PO}_2\text{Cl}$ (**2**), with excess base⁶ and we verified that this product is identical with **1**.

Unlike POCl_3 , phosphoryl bromide reacts smoothly with both DMAP and pyridine to give crystalline $[(\text{DMAP})_2\text{PO}_2]\text{Br}_3$ or $[(\text{py})_2\text{PO}_2]\text{Br}_3$, respectively. The observed difference in reactivity of phosphoryl halides towards particular Lewis bases can be explained by the variation in their basicity and we have proposed a likely reaction mechanism reflecting these distinctions.

Together with $[(\text{DMAP})_2\text{PO}_2]^+$ ion reactivity, we have also studied its hydrolysis that was compared with a hydrolysis of **2**. Our ^{31}P NMR spectroscopic study showed a significant difference between the acid and alkali hydrolysis of **2** and enabled to propose the corresponding mechanism. During alkali hydrolysis we surprisingly observed a formation of DA-complex $(\text{DMAP})_2\cdot\text{P}_2\text{O}_5$, previously prepared by the reaction of P_4O_{10} with DMAP in liquid sulfur dioxide.⁷

LITERATURE

5. Gutmann V.: *Mh. Chem.*, **1954**, 85, 1077
6. Paul R.C., Khurana H., Vasisht S.K., Chadha S.L.: *J. Indian Chem. Soc.*, **1969**, 46, 915
7. Revel M., Navech J., Vives J.P.: *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1963**, 2327
8. Zeffert B.M., Coulter P.B., Macy R.: *J. Am. Chem. Soc.*, **1953**, 75, 751
9. Weiss R., Engel S.: *Synthesis*, **1991**, 10, 1077
10. Teichmann H.: *Phosphorus, Sulphur and Silicon*, **1993**, 76, 95
11. Černík M.: Unpublished results

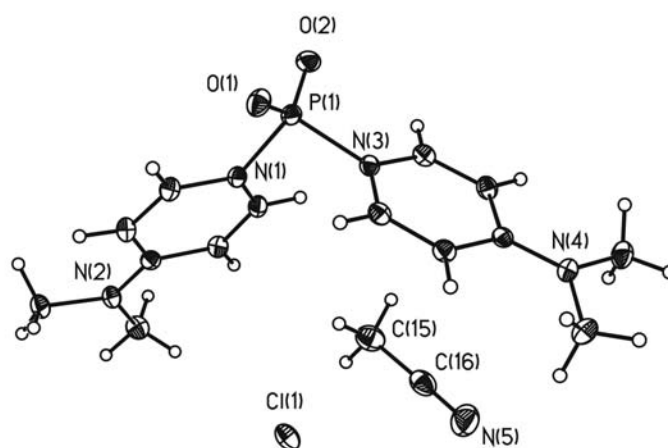


Figure 1. Structure of $[(\text{DMAP})_2\text{PO}_2]^+\text{Cl}^-$ (**1**)

SYNTHESIS AND CHEMICAL PROPERTIES OF HALOGENOPHOSPHATES

Radek SLUKA, Miloš ČERNÍK

*Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Science, Masaryk University,
Kotlářská 2, 611 37 Brno, E-mail: sluka@chemi.muni.cz*

Halogenophosphates are salts of halogenophosphoric acids, which are derived from the trihydrogenphosphoric acid, $(\text{HO})_3\text{PO}$, by a stepwise replacement of one or two HO-groups by a halogen. Mono- and dihalogenophosphates can be obtained by this way and, if two different halogens are introduced, mixed dihalogenophosphates are formed.

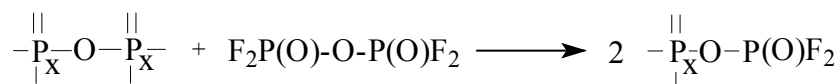
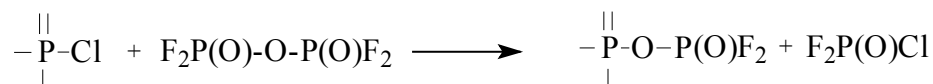
However, only monofluoro-, difluoro- and some dichlorophosphates of polymeric structure with chelating or bridging $-\text{OPCl}_2\text{O}-$ groups are sufficiently stable and were characterised by X-ray diffraction and spectroscopic methods. The corresponding monochloro-, monobromo- and any iodophosphates are so far not known and from a possible number of mixed dihalogenophosphates only LiPO_2FCl and LiPO_2FBr [1] were briefly described.

In principle, diverse halogenopolyphosphates could be derived from chain polyphosphoric acids, but in fact, only several fluoropolyphosphates have been as yet reported: 1-monofluorodiphosphate, $[\text{P}_2\text{O}_6\text{F}]^{3-}$ [2], 1-monofluorotriphosphate, $[\text{P}_3\text{O}_9\text{F}]^{4-}$ [3], 1,2-difluorodiphosphate, $[\text{P}_2\text{O}_5\text{F}_2]^{2-}$ [4, 5] and α,ω -difluorotri(tetra, penta)phosphates, $[\text{P}_n\text{O}_{3n-1}\text{F}_2]^{n-}$ ($n = 3-5$) [6].

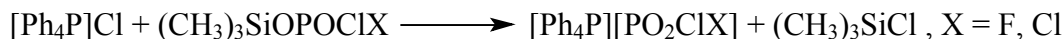
Their preparations are mostly based on a nucleophilic degradation of P-O-P bridged precursors by the fluoride ion, which proceeds in aqueous solutions ($[\text{P}_3\text{O}_9]^{3-}$) [3] or in melts (P_4O_{10}) [4, 6]. Individual fluoropolyphosphates were isolated from aqueous-ethanolic solutions of resulting mixtures by fractional precipitation, usually as silver or barium salts. Only the synthesis of $[\text{P}_2\text{O}_5\text{F}_2]^{2-}$ can be realized directly - by thermal condensation of acetylmonofluorophosphate [5].

Unfortunately, identification and purity control of prepared fluoropolyphosphates were in most cases based on elemental analyses and paper chromatography only. ^{19}F and ^{31}P NMR spectroscopic data are often missing or incomplete and a crystal structure has been determined only for $\text{K}_2[\text{P}_2\text{O}_5\text{F}_2]$. In addition, among hitherto known fluoropolyphosphates, the anions with $-\text{OP}(\text{O})\text{F}_2$ end-groups or $-\text{OP}(\text{O})\text{FO}-$ middle-groups are apparently absent. Their presence could lead to a much diverse range of these salts.

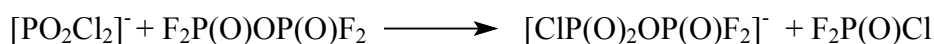
This situation prompted us to search for suitable preparative methods and in this connection to a systematic study of chemical reactivity of halogenophosphates and phosphorus(V) oxohalides. General synthetic routes for the synthesis of fluoropolyphosphates with terminal $-\text{OP}(\text{O})\text{F}_2$ groups have been found in the solvolysis of P-Cl bonds in $[\text{PO}_2\text{Cl}_2]^-$ and $[\text{PO}_2\text{ClF}]^-$ or P-O-P bridges in polyphosphates by diphosphoryl tetrafluoride.



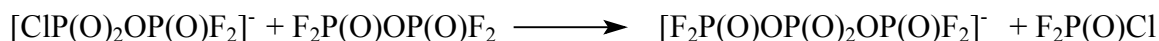
As suitable precursors were chosen tetraphenylphosphonium salts, which are sufficiently soluble in dichloromethane, acetonitrile and other organic solvents. Both salts were obtained from facile reactions of $[\text{Ph}_4\text{P}]\text{Cl}$ with trimethylsilylester of corresponding halogenophosphoric acid. An X-ray crystal structure analysis of $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{PO}_2\text{Cl}_2]$ provided reliable bonding parameters of a non-coordinating $[\text{PO}_2\text{Cl}_2]^-$ anion for the first time.



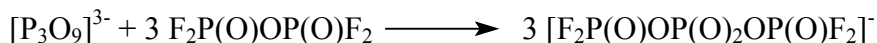
Concerning the fluoropolyphosphates synthesis, $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{PO}_2\text{Cl}_2]$ reacts stepwise with diphosphoryl tetrafluoride to form two new fluorophosphates. While the use of an excess of dichlorophosphate yields the assumed intermediate, 1,1-difluoro-2-chlorodiphosphate, the application of a 1:2,2 mol ratio of $[\text{PO}_2\text{Cl}_2]^- : \text{P}_2\text{O}_3\text{F}_4$ causes



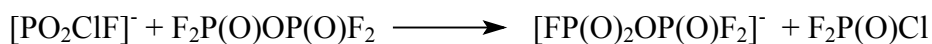
a complete replacement of the chlorine atoms and pure tetraphenylphosphonium 1,1,3,3-tetrafluorotriphosphate can be isolated. Its proposed constitution was confirmed by X-ray crystal structure analysis.



Another method for the preparation of 1,1,3,3-tetrafluorotriphosphates was found in the reaction of a *cyclo*-triphosphate with diphosphoryl tetrafluoride.



Similarly, the hitherto unknown 1,1,2-trifluorodiphosphates can be obtained either by the conproportionation between 1,2-difluorodiphosphate and $\text{P}_2\text{O}_3\text{F}_4$ or by the substitution of chlorine in the $[\text{PO}_2\text{ClF}]^-$ anion by a $-\text{OP}(\text{O})\text{F}_2$ group.



References :

- [1] Falius H., Giesen K.P.: *Angew.Chem.*, **1971**, 83, 578
- [2] Schülke U.: *Z.anorg.allg.Chem.*, **1968**, 361, 225
- [3] Feldmann W.: *Z.anorg.allg.Chem.*, **1965**, 338, 235
- [4] Falius H.: *Angew.Chem.*, **1968**, 15, 616
- [5] Neels J., Grunze H.: *Z.anorg.allg.Chem.*, **1979**, 452, 61
- [6] Grunze H., Neels J., Grunze I.: *Z.anorg.allg.Chem.*, **1973**, 400, 137

MATERIÁLOVÁ BILANCIA ŽELEZA V PROCESSE ELEKTROLÝZY VÝROBY HLINÍKA

František ŠIMKO

Ústav Anorganickej Chémie SAV, Dúbravská cesta 9, 842 36 Bratislava

Okrem hlavných (Na_3AlF_6 , AlF_3 , Al_2O_3 , CaF_2) a vedľajších zložiek (MgF_2 , LiF), ktoré sa pridávajú do elektrolytu na výrobu hliníka pre zlepšenie jeho fyzikálnych a elektrochemických vlastností, obsahuje elektrolyt vždy aj nežiaduce prvky alebo zlúčeniny, ktoré negatívne pôsobia na proces elektrolýzy, t.j. znižujú čistotu vyrobeného Al a majú nepriaznivý vplyv na parametre elektrolýzy.

Hlinikárne s technológiou výroby hliníka pomocou uzavretých elektrolýzéro (SlovAlCo, a.s., Žiar nad Hronom) využívajú na odstránenie týchto nečistôt suchý spôsob čistenia anódových plynov. Pri použití výkonnej suchej čističky sa nečistoty zachytávajú na primárnom Al_2O_3 , s ktorým sa vracajú späť do elektrolytu a ich koncentrácia v elektrolyte vzrastá. Zachytávanie prvkov v suchej čističke je zaujímavé najmä pre látky, ktoré unikajú z elektrolytu vo vzdušnine (P, Fe, V, Ni, Ga). Z hľadiska hliníkovej elektrolýzy je významný ich vplyv na prúdovú účinnosť.

Dôležitou nečistotou z hľadiska ovplyvňovania priebehu elektrolýzy je železo, ktoré sa dostáva do elektrolytu zo surovín (prostredníctvom Al_2O_3 , anódovými materiálmi, v malom množstve fluoridmi použitými na optimalizáciu zloženia elektrolytu), z prebíjajúcej kôry a koróziou anódových čapov. Ďalšie zdroje tvoria uhlík, žiaruvzdorná výmurovka, ako aj ďalšie časti výrobného zariadenia (anódové trne, katódové vývody, plynové zvony a oceľové nástroje) použité v procese opracovania pecí.

Obsah železa má v procese elektrolýzy viacero škodlivých efektov. Z tohto dôvodu je potrebné zistiť priebeh cirkulácie Fe v procese elektrolýzy, jeho správanie sa v elektrolyte, možný únik plynných zlúčenín Fe z elektrolytu a možnú reakciu s Al_2O_3 v suchej práčke.

Celková distribúcia Fe (resp. Fe_2O_3) v procese medzi hliníkom, elektrolytom a anódovými plynmi sa určila pomocou materiállovej bilancie procesu, ktorá sa vykonala na základe výsledkov analýz použitých surovín, elektrolytu, vyrobeného hliníka a recyklovaných surovín za dané časové obdobie, ktoré poskytla fy. SlovAlCo, a.s., Žiar nad Hronom.

Výsledky analýz Fe_2O_3 v surovinách, t.j. v primárnom a sekundárnom Al_2O_3 , AlF_3 , čistom a drvenom elektrolyte, ako aj Fe v uhlíkatých materiáloch, t.j. vypálených anódových zvyškoch, za sledované obdobie sa spracovalo metódou štatistickej analýzy. Pre každú surovinu, alebo vstupný a výstupný materiál sa vypočítala stredná hodnota obsahu Fe_2O_3 , resp. Fe za sledované obdobie, ďalej štandardná odchýlka aritmetického priemeru a určila sa celková bilancia Fe vzťahnutá na jednu pec.

Z výsledkov určených pomocou materiállovej bilancie sa vyvodili tieto predpoklady:

- Rozdiel medzi obsahom Fe v primárnom a sekundárnom Al_2O_3 predstavuje množstvo železo, ktoré je adsorbované v suchej práčke z odsávaných plynov. Malý rozdiel medzi obsahom Fe v primárnom a sekundárnom Al_2O_3 naznačuje, že vyparovanie nebolo pravdepodobným zdrojom Fe v plynnej fáze. Železo sa môže adsorbovať na povrchu C častíc a spolu s nimi môže byť unášané anódovými plynmi do suchej práčky.
- Zvýšený obsah Fe v zásypovom elektrolyte môže byť spôsobený tým, že C častice, ktoré sú rozptýlené v elektrolyte, sa môžu správať, ako nukleové sitá pre tieto nečistoty, pričom majú sklon akumulovať sa pri povrchu elektrolytu, ako uhlíková pena.

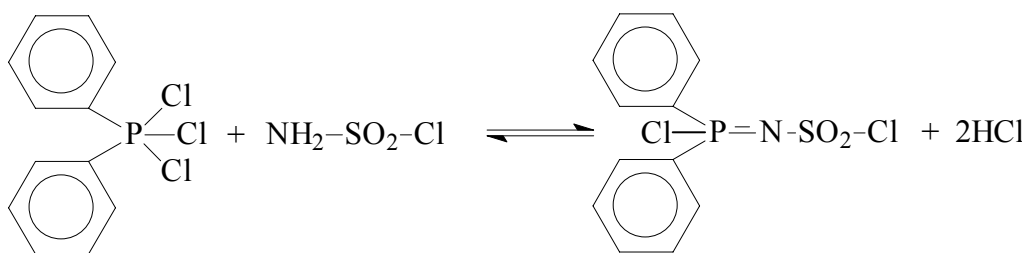
- Obsah Fe v produkovanom hliníku naznačuje, že časť Fe nečistôt obsiahnutých v surovinách a elektrolyte počas procesu, v kontakte s rozpusteným Al alebo Al katódou, sa môže redukovať na elementárny stav.
- Fe nečistoty, ktoré sú v kontakte s elektrolytom sa môžu rozpúšťať, vytvárajúc pravdepodobne fluoridové alebo oxyfluoridové zlúčeniny.

REAKCE (CHLORDIPHENYLPHOSPHORANYLIDENIMIDO)CHLORSULFONAMIDU S HEXAMETHYLDISILAZANEM

JAN TARABA, ZDIRAD ŽÁK

*Katedra anorganické chemie, Přírodovědecká fakulta, MU Brno
Kotlářská 2, Brno 2, 600 00, e-mail : taraba@chemi.muni.cz*

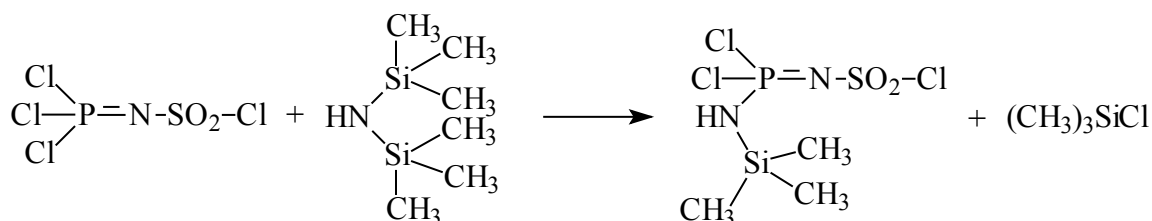
Byla studována reakce (chlordiphenylphosphoranylidenimido)chlorsulfonamidu s hexamethyldisilazanem (HMDSA), (chlordiphenylphosphoranylidenimido) chlorsulfonamid byl připraven podle rovnice 1 publikované Haumbold W., Fluck E¹.



rovnice 1

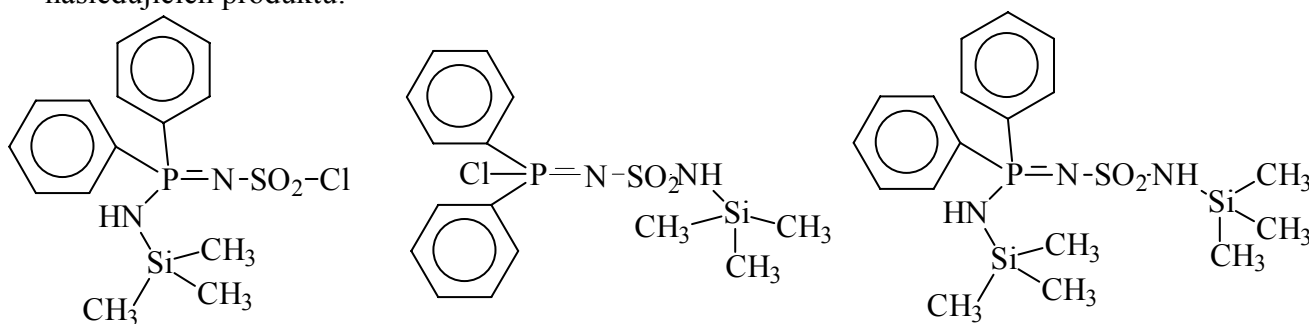
Pro difenyl-derivát fosfazenu jsme se rozhodli proto, aby jsme snížili riziko vzniku polymerních látek při reakci s HMDSA. Obecně by se dalo říci, že snížením počtu halogenů na atomu fosforu ve fosfazenu se snižuje reaktivita těchto sloučenin a to nám dává lepší možnost kontroly a řízení probíhající reakce.

Předpokládali jsme, že při reakci s HMDSA bude systém poskytovat produkty obdobné jako při reakci $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NSO}_2\text{Cl}$ s HMDSA (rovnice 2), která byla studována na naší katedře v předchozích letech (M. Vlčková)²:

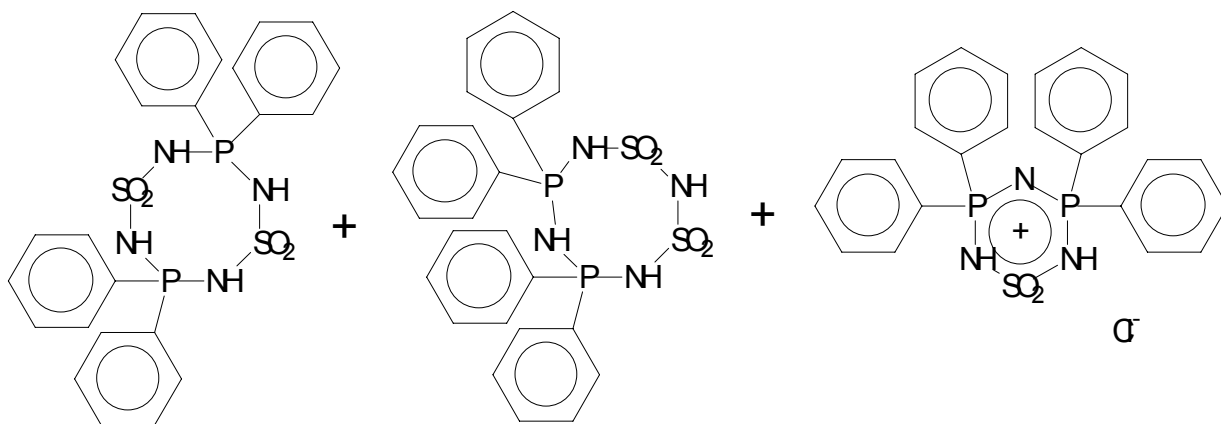


rovnice 2

Vzhledem k analogii s rovnicí 2 jsme předpokládali substituci jednoho, nebo obou atomů chloru v molekule (chlordiphenylphosphoranylidenimido)chlorsulfonamidu za vzniku následujících produktů:



Při studiu reakčního systému pomocí ^{31}P -NMR byly ve spektru pozorovány signály tří různých fosforových atomů. Z reakce jsme postupně vykrystalovali tři typy krystalů, které jsme podrobili RTG strukturní analýze. Zjistilo se, že signály v ^{31}P -NMR náležejí produktům kondenzačních reakcí :



Literatura :

1. Haumbold W., Fluck E.: *Z. Naturforsch.* **27B**, 368-76, (1972)
2. M. Vlčková: *Diplomová práce*, Př. f. MU (1995)

OXALÁTO-OXO-PEROXOKOMPLEXY VANÁDU(V) S PIKOLINÁTO- A PYRAZINÁTOLIGANDOM

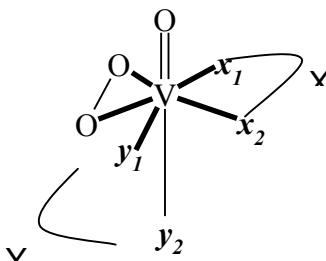
Jozef TATIERSKY, Peter SCHWENDT, Jaromír MAREK^b

*Univerzita Komenského, Prírodovedecká fakulta,
Mlynská dolina, 842 15 Bratislava 4, Slovensko*

^b*Masarykova Univerzita, Přírodovědecká fakulta,
Kotlářská 2, 611 37 Brno, Česká republika*

Oxo-peroxokomplexy vanádu(V) predstavujú zo stereochemického hľadiska mimoriadne zaujímavú skupinu zlúčenín, v ktorej dosiaľ nie sú objasnené niektoré stereochemické otázky.

Zloženie oxo-peroxokomplexov vanádu(V) s dvomi dvojdonorovými heteroligandmi možno vyjadriť všeobecným vzorcom $[\text{VO}(\text{O}_2)(\text{X})(\text{Y})]$ (obr. 1). Heteroligand *X* sa viaže v ekvatoriálno-ekvatoriálnej polohe (EEP, donorové atómy x_1, x_2) a heteroligand *Y* v ekvatoriálno-axiálnej polohe (EAP, donorové atómy y_1, y_2).



Obrázok 1 Všeobecný štruktúrny vzorec oxo-peroxokomplexov vanádu(V) s dvomi dvojdonorovými heteroligandmi.

Dvojdonorové ligandy *X* a *Y* sú najčastejšie σ -donorové ligandy obsahujúce donorový súbor typu O/O, O/N alebo N/N, ktorých koordináciou vzniká päťčlenný chelátový kruh. V prípade ak sa $X = Y$, pripravené látky vo zvýšenej miere tvoria neusporiadané štruktúry.

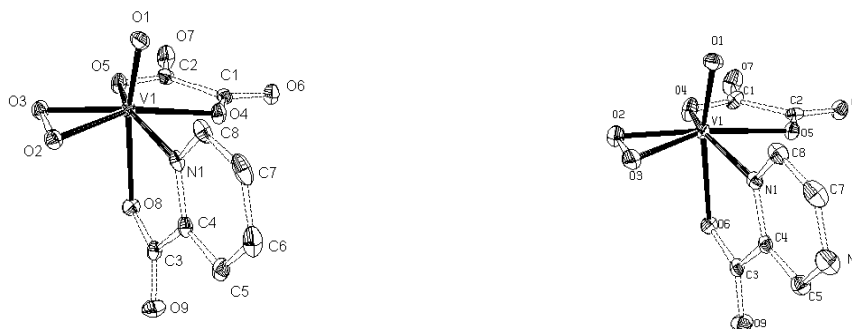
Pri objasňovaní stereochemie a povahy koordinačných väzieb v oxo-peroxokomplexoch vanádu(V) si všímame tieto fenomény:

1. Prednostné viazanie sa jedného ligandu do určitej polohy na oxo-peroxovanadičnanovom skelete v konkurencii s iným ligandom. Pri komplexoch typu $[\text{VO}(\text{O}_2)(\text{X})(\text{Y})]$ ide o porovnanie schopnosti jedného ligandu viazať sa napríklad prednostne do EEP (ako ligand *X*) v prítomnosti druhého ligandu, ktorý sa viaže do EAP (ako ligand *Y*).
2. Obsadzovanie pozícií donorových atómov ligandov (x_1, x_2, y_1, y_2) v koordinačnom polyédri v prípade ak ligand *X* alebo *Y* nie je symetrický (teda dva donorové atómy toho istého ligandu nie sú stereochemicky rovnocenné).

Tieto javy vo všeobecnosti závisia od termodynamických a kinetických faktorov, zvlášť od chemického typu donorového atómu, jeho náboja, donorových vlastností (σ -donor, π -akceptor), sterických efektov...

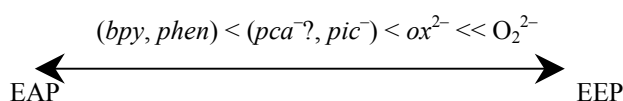
V súvislosti s riešením uvedenej problematiky boli pripravené dve nové racemické zlúčeniny: $(\text{EnH}_2)[\text{VO}(\text{O}_2)(\text{ox})(\text{pic})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a $(\text{EnH}_2)[\text{VO}(\text{O}_2)(\text{ox})(\text{pca})]$, kde *En* = etán-1,2-diamín, ox^{2-} = anión kyseliny šťaveľovej, pic^- = anión kyseliny pyridín-2-karboxylovej, pca^- = anión kyseliny pyrazín-2-karboxylovej.

Pripravené zlúčeniny boli charakterizované pomocou IR a Ramanových spektier a v roztoku pomocou UV-VIS a ^{51}V NMR spektroskopie. V oboch prípadoch bola vyriešená kryštálová štruktúra (obr. 2).



Obrázok 2 Štruktúra aniónov pripravených látok (vľavo $[\text{VO}(\text{O}_2)(\text{ox})(\text{pic})]^{2-}$, vpravo $[\text{VO}(\text{O}_2)(\text{ox})(\text{pca})]^{2-}$).

Z hľadiska prvého fenoménu vyplýva, že v prítomnosti pic^- a pca^- sa ox^{2-} prednostne viaže do EEP (ako ligand *X*); pic^- aj pca^- sa viažu do EAP (ako ligand *Y*). Na základe toho a tiež publikovaných údajov o ďalších zlúčeninách tohto typu môžeme zostaviť empirický rad ligandov podľa prednosti v obsadzovaní EEP:



Z hľadiska druhého fenoménu vyplýva, že nesymetrické N/O donorové ligandy (pca^- , pic^-) sa koordinujú tak, že atóm kyslíka vždy viaže v polohe x_2 (*trans*-poloha voči peroxoligandu), resp. y_2 (*trans*-poloha voči oxoligandu), čo je v súlade s publikovanými údajmi.

Výskum bol podporený grantom Univerzity Komenského č. 60/2002/UK a grantom MŠ SR č. 1/8201/01.

REAKČNÍ MECHANISMUS TVORBY POJIVA NA BÁZI FOSFOREČNANU HOŘEČNATO-AMONNÉHO

Jana VRAŽIČOVÁ

VUT v Brně, Fakulta stavební, Ústav chemie, Žižkova 17, 662 37 Brno

Úvod

Dvousložková fosfátová pojiva jsou hlavními zástupci acidobazických pojiv. Proces tuhnutí a tvrdnutí je vyvolán reakcí mezi kyselou a zásaditou složkou. Produktem této reakce je pak sůl nebo hydrát soli. Kyselou reagující složkou může být anorganická kyselina nebo kyselá sůl, ale i organická komplexotvorná látka. Bazickou složkou je obvykle slabě alkalický nebo amfoterní kovový oxid [4].

Základními složkami pojiva na bázi fosforečnanu hořečnatu-amonného jsou dihydrogenfosforečnan amonný $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ a oxid hořečnatý MgO . Dříve byl používán i monohydrogenfosforečnan amonný $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. Při reakci s MgO docházelo k nadměrnému uvolňování NH_3 , proto se od jeho používání upustilo. Výzkum a aplikace magnesium-fosfátového pojiva (angl. magnesium phosphate binder, zkr. MPB) započaly již v 50. letech 20. století v USA. Pojivo se nejdříve používalo pro vysprávký ocelových mlýnů, následně jako hmota pro opravy betonu na bázi portlandského cementu. Experimentální práce za účelem nalezení optimálního využití MPB v technické praxi probíhají i v současné době.

Charakteristika suroviny

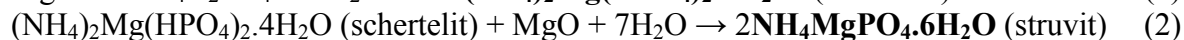
Dihydrogenfosforečnan amonný $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ je bílá krystalická látka jejíž rozpustnost ve vodě je 37,4 g/100 g H_2O (20°C). Pro průmyslovou výrobu pojiva není vhodné, vzhledem k vysoké ceně, používat chemicky čistou látku, dostačující je dihydrogenfosforečnan amonný technický, jehož čistota se pohybuje okolo 98%. Oxid hořečnatý MgO se používá jako jemně mletý a „mrtvě pálený“ MgO . Teplota výpalu při jeho výrobě je min. 1500°C. Rozpustnost MgO je 0,0086 mg/100 g H_2O (30°C), jeho rozpustnost je však vyšší v kyselinách a v amonných solích. Čistota vypáleného magnezitu je různá, znečišťujícími oxidy jsou především CaO , Fe_2O_3 , Al_2O_3 a SiO_2 . I velmi nízký obsah Fe_2O_3 , se projeví na barvě materiálu. Na trhu jsou magnezitové slínky o čistotě vyšší než 99%, získané z mořské vody, které jsou čistě bílé. Slínky získané pálením MgCO_3 (v našich zeměpisných podmínkách) mají čistotu okolo 95%. Při výrobě MPC se do základní směsi fosforečnanu, MgO a vody přidává inertní plnivo, nejčastěji křemenný písek a retardér pro regulaci exotermní reakce při procesu tuhnutí. Nejčastěji používaným retardérem je tetraboritan sodný dekahydrát $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, tzv. borax.

Reakční mechanismus tvorby pojiva

Při smísení s vodou pevný dihydrogenfosforečnan amonný disociuje na ionty NH_4^+ , H^+ , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} a PO_4^{3-} . Rozpustnost MgO je mnohonásobně nižší. Mechanismus retardace boraxem lze vysvětlit tak, že dojde k vyloučení magnesium-borátových složek okolo zrn MgO , které zamezí plynulé reakci s roztokem fosforečnanu.

Na základě uveřejněných výsledků [1,2,3,5] se prokázalo, že mezi reakčními produkty bývá zastoupen zejména struvit, $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Dalšími produkty mohou teoreticky být schertelit $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, dittmarit $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, hannayit $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}_3(\text{HPO}_4)_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, newberyit $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, bobierit $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, farringtonit $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$, a další. Otázkou zůstává, jakým způsobem reakční mechanismus tvorby produktů popsat. Dle Abdelraziga [1] je schertelit meziproduktem při vzniku struvitu, rov. (1) a (2).

Vznik dittmaritu přičítají až exotermní reakci při teplotě nad 100°C, kdy dojde k odloučení vody. Zastoupení fosforečnanů hořečnatých, bez obsahu NH_4 , v MPB neprokázali.



Soudeé a Péra vytvořili teorii [2], kdy na povrchu zrna MgO dojde k tvorbě $\text{Mg}(\text{OH})_2$ a následně komplexů $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ které společně s disociovanými ionty PO_4^{3-} a NH_4^+ tvoří struvit. Yang a Wu [3] při rentgenové analýze MPB detekovali mimo struvit a dittmarite také bobierite a hannayit. Z uvedeného vyplývá, že reakční mechanismus nebyl prozatím jednoznačně určen.

Experimentální část

Pro určení reakčních produktů pomocí rentgenové difrakční analýzy byl použit vzorek MPB obsahující jemně mletý MgO (čistota 96,6%), chemicky čistý $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ byl nahrazen dusíkato-fosforečným hnojivem s obsahem $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ min. 70%. Poměr MgO : fosfát = 3:1 hmotnostně. Jako retardér byl použit borax v dávce 5%, stáří vzorku bylo 28 dní. Na základě vyhodnocení rentgenového záznamu byl mezi reakčními produkty jednoznačně zastoupen struvit, dále minerál schertelit a dittmarit. Píky na rentgenovém záznamu se pro produkty (zejména pro schertelit a dittmarit) v mnoha případech překrývají a může tak dojít ke zkreslení. Na záznamu byla rovněž detekována část nezreagovaného MgO. Píky $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ nebyly nalezeny. V současné době probíhají experimenty s využitím technického $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (čistota 98%), aby bylo možné vyloučit nežádoucí vlivy znečištění při použití fosfátového hnojiva. Z rovnic (1) a (2) rovněž nevyplývá, že by při reakci vznikal amoniak (jak tomu bylo při používání $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$) nebo jiný plyn (např. H_2). Přesto jsou zkušební vzorky MPB vylehčeny póry, které tvoří unikající plyn. Identifikován byl NH_3 čichem a zvlhčeným univerzálním pH papírkem. Otázkou zůstává, co je příčinou vzniku uzavřených pórů, které způsobují zvětšení objemu při tvorbě pevné struktury pojiva.

Závěr

Produktem reakce je skupina minerálů, obecně jde především o hydráty fosforečnanů hořečnato-amonných. Jejich tvorba je i funkcí času, proto není snadné mechanismus jednoznačně popsat. Pro použití MPB ve stavební praxi jsou možná více zohledňovány vlastnosti fyzikálně mechanické, popsat chemismus reakcí je ovšem neméně důležitou součástí výzkumu pojiva na bázi fosforečnanu hořečnato-amonného. Vysvětlení reakčního mechanismu je předmětem dalšího výzkumu.

Literatura:

- [1] ABDELRAZIG B.E.I., SHARP J.H., EL-JAZAIRI B., The chemical composition of mortars made from magnesia-phosphate cement, *Cement and Concrete Research*, 1988, roč. 18, s. 415 – 425.
- [2] SOUDÉE E., PÉRA J., MECHANISM OF SETTING REACTION IN MAGNESIA-PHOSPHATE CEMENTS, *CEMENT AND CONCRETE RESEARCH*, 2000, ROČ. 30, S. 315 – 321
- [3] YANG Q., WU X., Factors influencing properties of phosphate cement-based binder for rapid repair of concrete, *Cement and Concrete Research*, 1999, roč. 29, s. 389 – 396
- [4] ODLER I., Special inorganic cements, *Modern concrete technology series (E & F.N. Spon)*; 8, London, 2000
- [5] VRAŽIČOVÁ J., Chemické složení a studium mikrostruktury magnesium-fosfátového pojiva, *Sborník 4. Odborné konference doktorského studia VUT FAST Brno*, únor 2002

SEZNAM ÚČASTNÍKŮ

jméno	adresa	e-mail	telefon
RNDr. Alberti Milan, CSc.	Katedra anorganické chemie PřF Brno MU	alberti@chemi.muni.cz	05/41129342
Mgr. Alexová Valerie	Katedra anorganické chemie PřF Brno MU	valinka@centrum.cz	05/41129336
RNDr. Andrežalová Lucie, Ph.D.	Katedra anorganické chemie PrF Univerzity Komenského, Mlynská dolina Bratislava	andrežalova@fns.uniba.sk	
Ing. Balog Miroslav	Ústav anorganické chemie SAV Bratislava	uachbalo@savba.sk	00421-2-59410443
Ing. Bayer Patrik	Vysoké učení technické v Brně Fakulta stavební - Ústav chemie Žižkova 17 Brno	bayer.p@fce.vutbr.cz	05/41147641
Ing. Boča Miroslav, Ph.D.	Ústav anorganické chemie SAV Bratislava	uachboca@savba.sk	00421-2-59410490
Mgr. Beran Martin	Katedra anorganické chemie PřF Brno MU	vonLibanic@centrum.cz	0723/067312
Mgr. Bílková Martina	Univerzita Pardubice, fakulta Chemicko-technologická, katedra obecné a anorganické chemie Pardubice	martina.bilkova@upce.cz	040/6036148
Ing. Bína Radim	Výzkumné centrum LN00A028, katedra obecné a anorganické chemie, Univerzita Pardubice Pardubice	radim.bina@upce.cz	040/6037148
Mgr. Brlejšová Zuzana	Katedra anorganické chemie PřF Brno MU	zuzana.brlejova@mail.cz	
RNDr. Bujdák Juraj, Dr.	Ústav anorganické chemie SAV Bratislava	uachboca@savba.sk	00421-2-59410459
Ing. Cibulková Jarmila	Ústav anorganické chemie SAV Bratislava	uachcibu@savba.sk	00421-2-59410412
Mgr. Cvek Boris	Katedra anorganické a fyzikální chemie PřF Palackého univerzity v Olomouci Olomouc	cvekb@seznam.cz	685634362
Ing. Czímerová Adriana	Ústav anorganické chemie SAV Bratislava	uachczim@savba.sk	
RNDr. Dastyh Dalibor, Dr.	Katedra anorganické chemie PřF Brno MU	dastyh@chemi.muni.cz	05/41129322
RNDr. Joniaková Daniela, CSc.	Katedra anorganické chemie PrF Univerzity Komenského, Mlynská dolina Bratislava	schwendt@fns.uniba.sk	00421-2-60296346
Mgr. Grycová Alena	Vysoké učení technické v Brně Fakulta chemická - Ústav chemie materiálů, Purkyňova 118 Brno	grycova@fch.vutbr.cz	05/41149423
Prof. Herrmann Eckhard, Dr.	HTW Dresden Dresden		
Mgr. Husárek Josef	Katedra anorganické a fyzikální chemie PřF Palackého univerzity v Olomouci Olomouc	husarek@prfnw.upol.cz	068-5634355
Mgr. Chrappová Jana	Katedra anorganické chemie PrF Univerzity Komenského, Mlynská dolina Bratislava	tatiersky@fns.uniba.sk	00421-2-60296497
Mgr. Chromá Markéta	Katedra anorganické chemie PřF Brno MU	mkrtek@centrum.cz	
Mgr. Jablonská Lenka	Katedra anorganické chemie PřF Brno MU	lenkaj@email.cz	
Mgr. Janča Michal	Katedra anorganické chemie PřF Brno MU	sumac@chemi.muni.cz	05/41129341
Mgr. Kapička Libor	Katedra teoretické a fyzikální chemie PřF Brno MU	droplet@chemi.muni.cz	05/41129380

Seznam účastníků

Mgr. Kratochvíl Jan	Katedra anorganické chemie PřF Brno MU		kratjan@chemi.muni.cz	0604/909594
Doc. Kubáček Pavel, CSc.	Katedra teoretické a fyzikální chemie PřF MU	Brno	kubacek@chemi.muni.cz	05/41129312
Ing. Kubíková Blanka	Ústav anorganické chemie SAV	Bratislava	uachkubi@savba.sk	00421-2-59410412
Ing. Kuchárik Marián	Ústav anorganické chemie SAV	Bratislava	uachkuch@savba.sk	00421-2-59410450
Prof. Lukeš Ivan, CSc.	Katedra anorganické chemie PřF UK	Praha	lukes@natur.cuni.cz	
Mgr. Maďarová Mariana	Katedra anorganické chemie PrF Univerzity Komenského, Mlynská dolina	Bratislava	madarova@fns.uniba.sk	00421-2-60296496
Doc. Mička Zdeněk, CSc.	Katedra anorganické chemie PřF UK	Praha	micka@prfdec.natur.cuni.cz	
Mgr. Mrkvová Kateřina	Katedra anorganické a fyzikální chemie PřF Palackého univerzity v Olomouci	Olomouc	katerinka@seznam.cz	685634355
RNDr. Daniel Nižňanský, Dr.	Katedra anorganické chemie PřF UK	Praha	niznansk@natur.cuni.cz	02/21952263
Mgr. Plocek Jíří	Katedra anorganické chemie PřF UK	Praha	plocek@natur.cuni.cz	02/66172195
Ing. Pálková Helena	Ústav anorganické chemie SAV	Bratislava	uachpalk@savba.sk	
Mgr. Pavlíček Marek	Katedra anorganické a fyzikální chemie PřF Palackého univerzity v Olomouci	Olomouc	pavlicek@rupnw.upol.cz	420685634352
Doc. Pinkas Jiří, Ph.D.	Katedra anorganické chemie PřF MU	Brno	jpinkas@chemi.muni.cz	05/41129335
Doc. Příhoda Jiří, CSc.	Katedra anorganické chemie PřF MU	Brno	prihoda@chemi.muni.cz	05/41129329
Mgr. Richtera Lukáš	Katedra anorganické chemie PřF MU	Brno	oliver@chemi.muni.cz	
Mgr. Rovnaník Pavel	Katedra anorganické chemie PřF MU	Brno	pauli@mail.muni.cz	05/41129333
Prof. Schwendt Peter DrSc.	Katedra anorganické chemie PrF Univerzity Komenského, Mlynská dolina	Bratislava	schwendt@fns.uniba.sk	00421-2-60296346
Mgr. Sluka Radek	Katedra anorganické chemie PřF MU	Brno	sluka@chemi.muni.cz	05/41129333
Ing. Šimko František	Ústav anorganické chemie SAV	Bratislava	uachsims@savba.sk	00421-2-59410450
Mgr. Taraba Jan	Katedra anorganické chemie PřF MU	Brno	taraba@chemi.muni.cz	05/41129339
RNDr. Tatiersky Jozef	Katedra anorganické chemie PrF Univerzity Komenského, Mlynská dolina	Bratislava	tatiersky@fns.uniba.sk	00421-2-60296320
Ing. Vaněk Jan	Vysoké učení technické v Brně Fakulta chemická - Ústav chemie materiálů, Purkyňova 118	Brno	vanek@fch.vutbr.cz	05/41149423
Ing. Vražičová Jana	Vysoké učení technické v Brně Fakulta stavební - Ústav chemie Žitkova 17	Brno	vrazicova.j@fce.vutbr.cz	0604/826908
Prof. Žák Zdirad, CSc.	Katedra anorganické chemie	Brno	zak@chemi.muni.cz	05/41129323

ČESKÁ SPOLEČNOST CHEMICKÁ – POBOČKA BRNO
KATEDRA ANORGANICKÉ CHEMIE PŘÍRODOVĚDECKÉ FAKULTY
MASARYKOVY UNIVERZITY
BRNO

IV. seminář

POKROKY V ANORGANICKÉ CHEMII

Počet účastníků:	48
Počet plenárních přednášek:	5
Počet příspěvků studentů PGS:	34
Seznam pracovišť:	HTW Dresden PřF UK Praha PřF UP Olomouc PřF MU Brno PrF UK Bratislava Univerzita Pardubice Chem. fak. VUT Brno Ústav chemie – Fak.stav. VUT Brno ÚAnCh SAV Bratislava Slovenská TU Bratislava

Sborník příspěvků

IV. seminář Pokroky v anorganické chemii

Uspořádali: Jiří Příhoda, Zdena Michaličková