

X-ray Lab of the Department of Inorganic Chemistry, Palacký University Olomouc RTG PRACOVISTĚ KATEDRY ANORGANICKÉ CHEMIE PŘF UP V OLOMOUCI

D. Krausová, J. Kameníček, Z. Trávníček, J. Walla

Katedra anorganické a fyzikální chemie, Přírodovědecké fakulty Univerzity Palackého, Křížkovského 10,
771 47 Olomouc

Historické schema

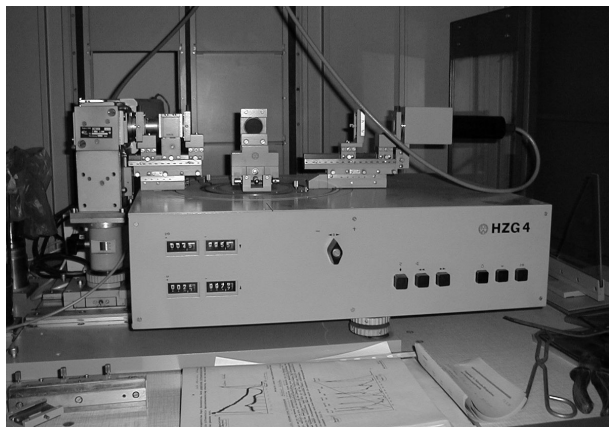
L. P.	Vybavení	Persony	Výzkum
1965	Mikrometa 1 (Obr. 1)	Březina F., Kašpárek F., Pastorek R., Mišková E.-laborantka	komplexy vzácných zemin s hydroxykyselinami, Identifikace směsí a chemických individuí
1969	Mikrometa 2E	—"	—"
1972	—"	Krausová D. (Obr. 5)	komplexy prvků první přechodné řady s Schiffovými basemi, identifikace příměsí vstupních látek, identifikace konečných produktů termických rozkladů
1974	Mikrometa 2	—"	—"
1975	Weissenbergův goniometr WBG 2 (Obr. 2)	—"	—"
1976	International Tables vol I-IV, ASTM do série 14	—"	—"
1978	—"	Krausová D. , Kameníček J.	pokusy o řešení struktury z monokrystalu
1983	—"	—"	+ studium močových kamenů
1984	Práškový goniometr HZG4/C (Obr. 3)	—"	Koordinační sloučeniny přechodných kovů v méně obvyklých oxidačních stupních se zaměřením na N,P,S-ligandy
1986	Precesní komora PDK-1 (Obr. 4)	—"	—"
1990	1/3 monokrystalového goniometru KUMA PFF MU Brno	—"	—"
1991	—"	+ Trávníček Z. (Obr. 4)	—"
1993	Napojení HZG 4/C na PC software Comphys s databází anorg. a mineral. látek	—"	+ studium ťlučových kamenů, spolupráce s mineralogy
1996	Práškový goniometr XRD-7, GaČR (Obr. 5, 6)	—"	+ vícejaderné dithiofosfátové komplexy Ni a Mn spolupráce se soudním lékařstvím
1997	Grant-in-Aid ICDD	—"	komplexy s cytokininy, molekulární modelování, zařazení práškových difrakčních dat vybraných komplexů Ni(II) do PDF-2 databáze
2000	—"	+ Walla J. (Obr. 6)	+ studium teplotní konverze $\text{Fe}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ na $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a všech vzniklých meziproduktů



Obr. 1. Mikrometa (R. Pastorek)



Obr. 2. Weissenbergův goniometr (J. Kameníček)



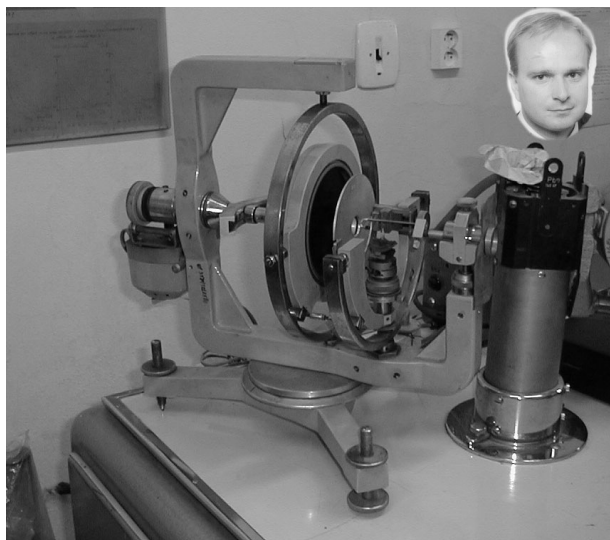
Obr. 3. Práškový goniometr HZG4



Obr. 5. Práškový goniometr XRD7 (D. Krausová)



Obr. 6. Práškový goniometr XRD7 (J. Walla)



Obr. 4. Precesní komora (Z. Trávníček)

Pedagogická činnost

Přednášky a cvičení z oboru rentgenové difrakce probíhají od roku 1975 pro studenty odborného studia „Anorganická chemie“. V současné době je personální obsazení jednotlivých předmětů následující:

- Kameníček J. - „Krystalová struktura a rtg difrakce“ - AgCh IV r. - 3h
- Kameníček J. - „Cvičení z fyzikálně chemických metod“ - AgCh IV r. - 6h
- Trávníček Z. - „Rentgenostrukturní analýza“ - AgCh V r. - 2h
- Krausová D. - „Prášková difrakce v praxi“ - AgCh V r. - 1h

Spolupráce s praxí

- 1972 - Tesla Litovel – expertní posudek k arbitrážnímu řízení vadnosti gramofonových piezoelektrických přenosků ze Signettovy soli.
- 1982-1989 - Urxovy závody Valašské Meziříčí – studium adsorpčních vlastností technického uhlíku, sazí.
- 1982 - Fakultní nemocnice v Olomouci – studium pomoci rentgenové difrakce na práškových vzorcích vybraných močových kamenů, žlučových kamenů, drog.
- 1997 – Precheza a.s. Přerov – studium vlastností červených pigmentů na bázi α Fe_2O_3 .

Publikační činnost z oblasti XRD

- Kameníček Jiří - 50 článků a příspěvků na konferencích
- Krausová Dagmar - 51 článků a příspěvků na konferencích
- Trávníček Zdeněk – 73 článků, z toho 50 v impakt. Časopisech

Poděkování grantovým agenturám

- Krausová D. GAČR č. 203/96/1664 (2 500 000 Kč), Grant-in-Aid 97-03 ICDD (2 100 USD)
- Trávníček Z. GAČR č. 203/00/0152 (1 350 000 Kč)

Nejzajímavější fragmenty rtg. práškové difrakce

Dagmar Krausová, Jan Walla

Základní výzkum

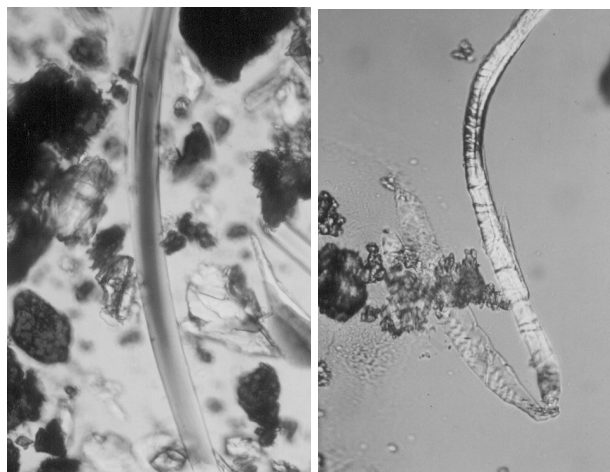
Studium koordinačních sloučenin niklu s různými typy ligandů.

Zařazení sedmi nových látek, komplexů dvojmocného niklu, do databáze PDF

Látka	PG	Mřížkové parametry	Figure of merit
[Ni(i-prxa) ₂ (bpy)]	P2 ₁ /n	a=10.8255(1)Å b=12.7423(1)Å c=15.9796(1)Å β=92.037(3)° V=2202.9(1)Å ³	F20= 29.15(0.015,47)
[Ni(i-prxa) ₂ (phen)]	P2 ₁ /n	a=10.7591(1)Å b=12.8115(2)Å c=16.1162(3)Å β=92.39(1)° V=2219.5(2)Å ³	F20= 7.21(0.075,37)
[Ni(i-prxa) ₂ (tmen)]	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	a=9.341(4)Å b=15.093(8)Å c=15.990(7)Å V=2254(2)Å ³	F20= 7.72(0.074,35)
[Ni(plddtc) (dppb)]I ₂ H ₂ O	Pnma	a=20.062(2)Å b=16.053(2)Å c=10.5791(9)Å V=3407.1(6)Å ³	F30= 26.23(0.0168,68)
[Ni(cdtc)(bpy)]	P1	a=6.07(1)Å b=8.73(1)Å c=12.36(2)Å α=103.30(3)° β=96.31(3)° γ=92.76(3)° V=631.0(5)Å ³	F30= 7.65(0.032,123)

Spolupráce s klinikami Fakultní nemocnice v Olomouci Interní lékařství

Při systematickém studiu složení žlučových kamenů endoskopicky odstraněných ze žlučového došlo k nálezů a identifikaci vláken tvořících krystalizační centra pro růst těchto žlučových kamenů.

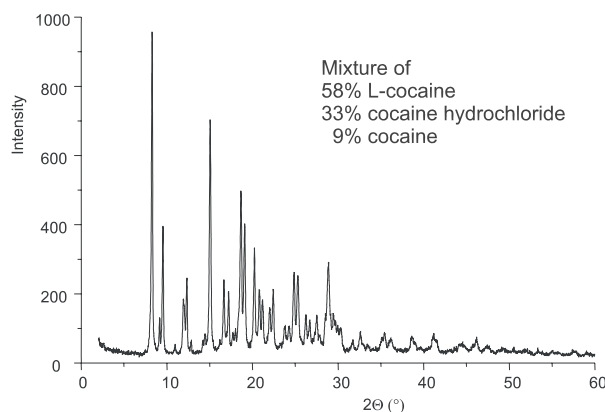


Urologická klinika a Klinika lékařské biochemie

Dlouholetá spolupráce při studiu složení raritních močových kamenů s aspektem na rozvíjející se neoperační metody jejich odstranění a metabolické závislosti jejich vzniku.

Soudní lékařství

Spolupráce při řešení smrtelných otrav pacientů anorganickými látkami a drogami. Studium vlivu chiralit vstupních látek používaných k přípravě desoxyfedrinu hydrochloridu (metamfetaminu hydrochloridu, pervitinu). Identifikace neznámých vzorků drog zadržovaných policií ČR v terénu a v nelegálních laboratořích. Identifikace drogy, která způsobila smrt v důsledku gastrointestinálního pašování kokainu



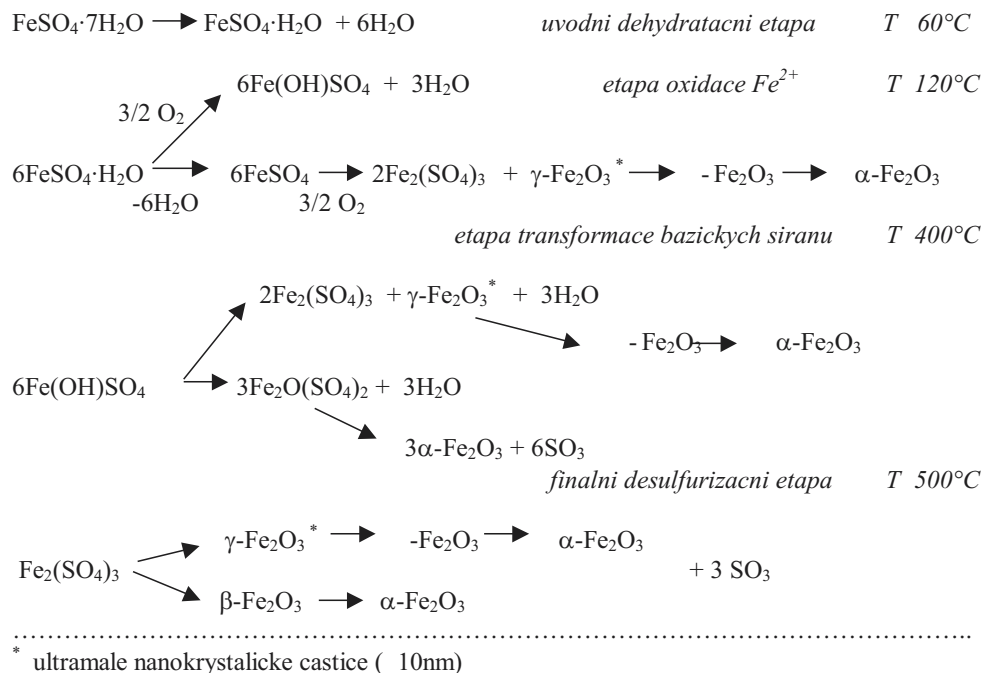
Sample:
kokaino

30-1629
L-Cocaine Hydr
C17 H21 N O4 ?
H C1
28-1609
Cocaine Hydroc
C17 H21 N O4 ?
H C1
28-1608
Cocaine
C17 H21 N O4

2θ: 6.91 d=13.259 {2theta (CuKα)= 6.67} 46.83



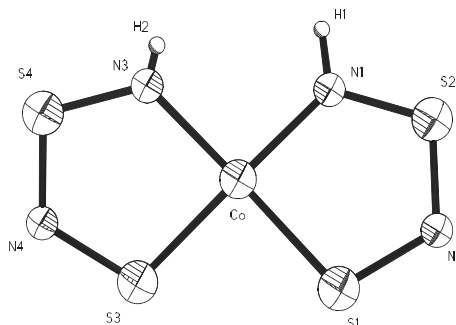
Studium teplotní transformace $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ v oxidační atmosféře spojené se studiem všech vzniklých meziproductů



Mineralogie

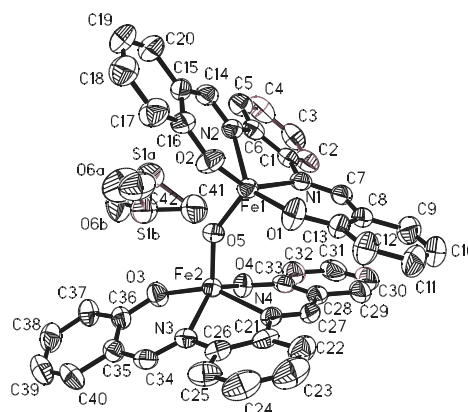
- Mineralogie železnorudského ložiska „Vlčí doly“ u Stínavy-Dražanská vrchovina
- Amfibolový azbest z Bludova
- Chlority z polymetalického ložiska Oskavy – Rýmařov
- Mineralogická studie strigovitu z pegmatitu ze žulové
- Rtg výzkum barytu z ložisek typu Sedex a hydrotermálních žil v severovýchodní části Českého masívu
- Minerální a horninová asociace z lomu Zámčisko, Hrubý Jeseník
- Výskyt barytu ve stilpnomelanové Fe rudě z důlní míry Prokop u Šternberka
- Krystalická struktura wollastonitu z vybraných moravskoslezských lokalit

1989 – první samostatně vyřešená struktura $\text{CoH}_2\text{S}_4\text{N}_4$ s neobvyklým čtvercovým uspořádáním koordinační sféry centrálního atomu Co(II) – data naměřena na Syntexu během měsíční stáže na AV SSSR v Moskvě.



1990 – dosud:

1) Řešení struktur komplexů kovů triády železa s vybranými Schiffovými basemi.
 Př.: $[\text{Fe}(\text{saloph})_2]\text{O} \cdot \text{dmsO}$



Curriculum vitae rentgenostrukturní analýzy

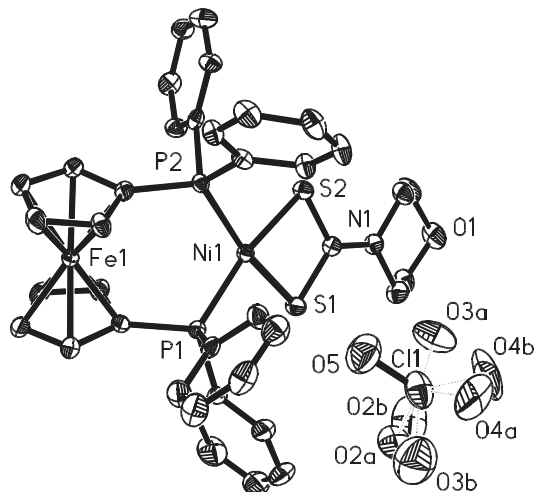
Jiří Kameníček

Pokud se týká monokrystalových difrakčních metod a řešení rentgenových struktur, metodika se začala rozvíjet v devadesátých letech, zejména pak po získání monokrystalového difraktometru KUMA společně s PŘF MU v Brně.

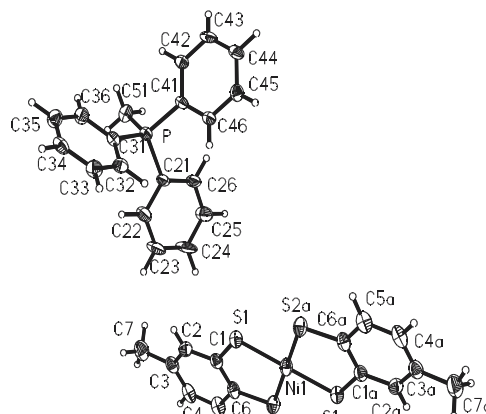
Nejvýznamnější mezníky:

1988 – první vyřešená struktura $[\text{Pd}\{(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{NP}(\text{S})(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\}_2]$ ve spolupráci s katedrou anorganické chemie PŘF MU Brno. Měření provedeno na Weissenbergově goniometru (manuelní fotometrování 4302 difrakcí).

2) Systematické sledování vlivu ligandů na koordinační polyedr u komplexních sloučenin především niklu s nesy-metrickými dithiokarbamáty a dalšími vybranými ligandy v koordinační sféře – jako příklad uveďme $[\text{Ni}(\text{morhpdtc})(\text{dppf})]\text{ClO}_4$:



3) Řešení struktur Ni(III) komplexů s 1,2-dithioláty – potvrzení zkrácení délky Ni-S vazby oproti analogickým Ni(II) komplexům, např. $\text{MePh}_3\text{P}[\text{Ni}(\text{tdt})_2]$:



Smery výzkumu Zdenek Travnicek

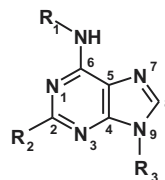
Od roku 1990

Od roku 1998

Homo- a heteropolynukleární komplexy Ni^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} a Mn^{2+} s kombinací vhodných ligandů

S-donorové (xanthaty, ...)
N-donorové (aromatické heterocykly, ...)
P-donorové (fosfiny, ...)
O-donorové (oxaláty, ...)
C-donorové (kyanidy, ...)

Komplexy Ni^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Pd^{2+} a Pt^{2+} s cytokininovými deriváty



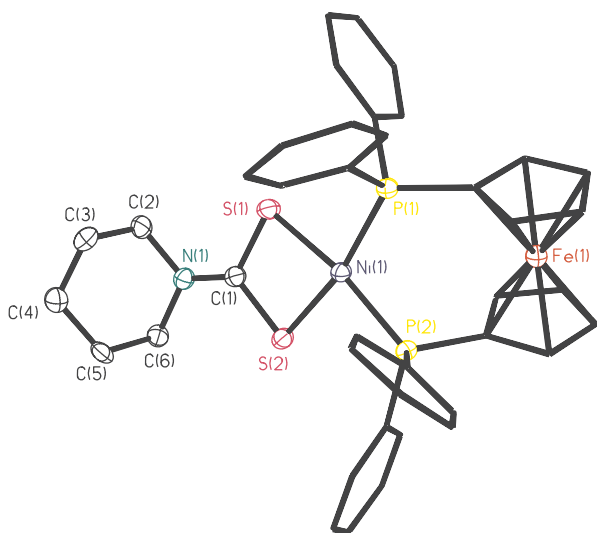
Zaměřeno na :
- syntézu
- strukturní analýzu

Zaměřeno na :
- syntézu
- strukturní analýzu
- testování biologické aktivity
(cytotoxicita, kinázové testy)

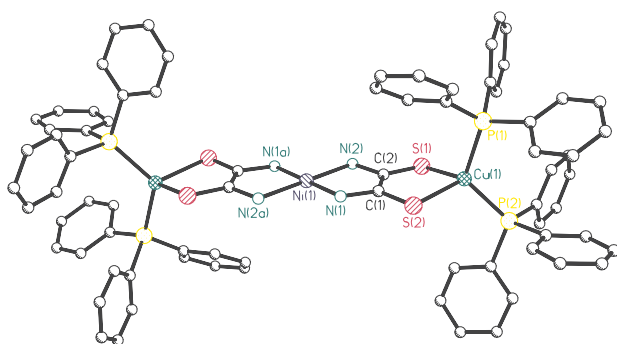
V rámci CR spolupráce s :

Labotarorií rustových regulátoru PrF UP a Ustavem experimentální botaniky AV CR
v Olomouci

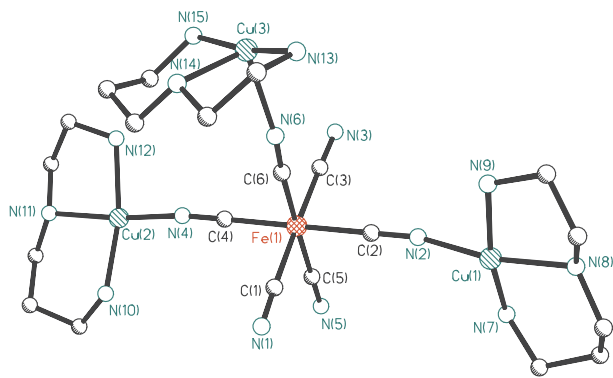
Rtg. laboratorii, PrF MU Brno (Doc. Jaromír Marek)



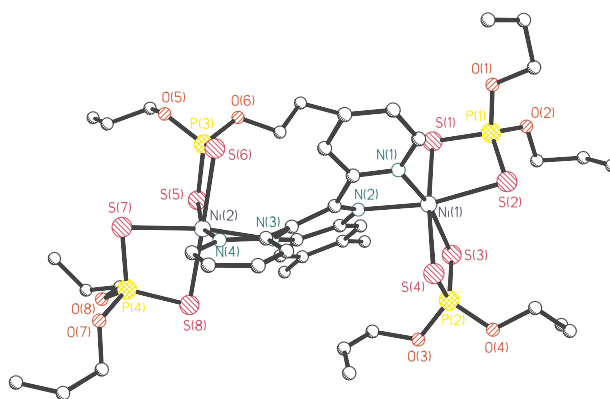
Molekulová struktura komplexního kationtu
 $[\text{Ni}(\text{pipdte})(\text{dppf})]^+$ *pipdte* = piperidindithiokabátový anion
dppf = 1,1'-bis(difenylfosfan)-ferrocen



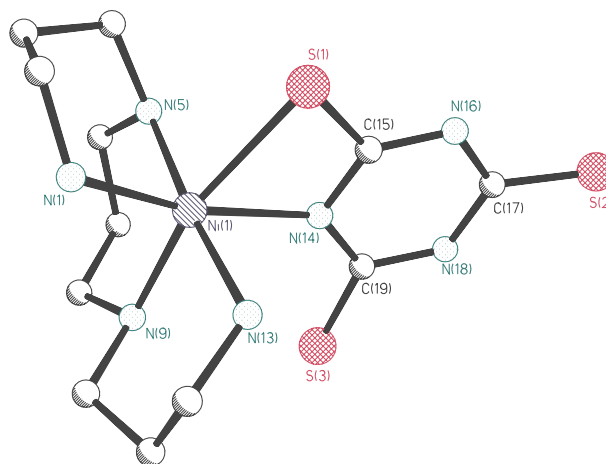
Molekulová struktura $[(\text{PPh}_3)_2\text{Cu}(\mu\text{-dto})\text{Ni}(\mu\text{-dto})\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2]$
 H_2dto = dithiooxamid



Monomerní jednotka komplexního kationtu
 $[\{\text{Cu}(\text{ept})\}_3\text{Fe}(\text{CN})_6]^{2+}$
 $\text{ept} = \text{N}-(2\text{-aminoethyl})\text{-}1,3\text{-diaminopropan}$

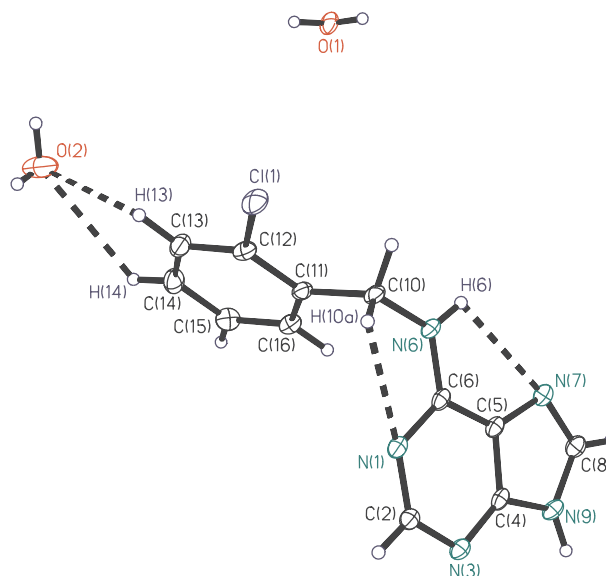
Molekulová struktura $[(dtp)_2Ni(\mu\text{-}mpq)Ni(dtp)_2]$
$$mpq = 6,7\text{-dimethyl-}2,3\text{-di-(2-pyridyl)-chinoxalin}$$

Hdtp = O,O'-di-*n*-propylester keseliny trihydrogendithiofosforečné

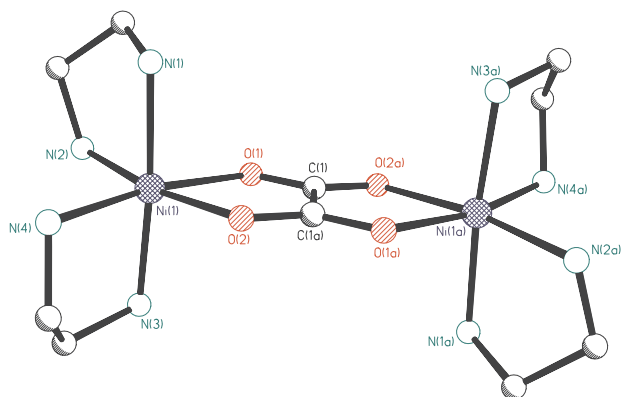
Molekulová struktura [Ni(*bappn*)(*ttcH*)]

bappn = N,N'-bis(3-aminopropyl)-1,3-propandiamin

ttcH₃ = trithiokyanurová kyselina

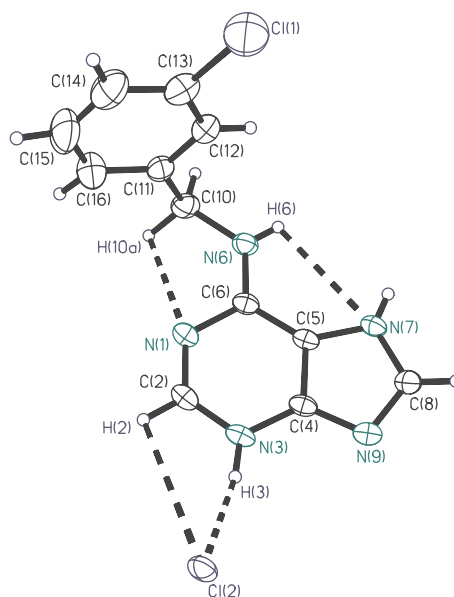


Molekulová struktura dihydrátu 6-(2-chlorbenzylamino)purinu



Molekulová struktura komplexního kationtu $[(en)_2Ni(\mu-ox)]^{2+}$
 $Ni(en)_2^{2+}$ en = 1,2-diaminoethan

H_2ox = kyselina šťavelová



Molekulová struktura chloridu 6-(3-chlorobenzylamino)purin-3-ia

Příklad cytotoxicity vybraných komplexních sloučenin vyjádřený v hodnotách IC_{50} ($\mu\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$). IC_{50} - je koncentrace testované látky, která způsobuje smrt 50% použitých nádorových buněk.

Sloučenina	Nádorová linie			
	G-361	HOS	K-562	MCF7
$(H^+L_1)_2[FeCl_5] \cdot 3H_2O$	22	27	26	21
$[Cu_2(\mu-Cl)_2(\mu-HL_2)_2(HL_2)_2Cl_2]$	17	18	31	24
$[Cu_2(\mu-Cl)_2(\mu-HL_3)_2Cl_2]$	36	38	32	39
Bohemin.HCl ($HL_1 \cdot HCl$)	55	60	96	58
2-Cl-BAP (HL_2)	95	>167	96	129
3-Cl-BAP (HL_3)	>167	>167	>167	>167
$FeCl_3 \cdot 6H_2O$	>200	>200	>200	>200
$CuCl_2 \cdot 2H_2O$	100	>100	>100	>100

G-361 – lidský maligní melanom, **HOS** - lidský osteosarkom, **K-562** - lidská chronická myelogenní leukémie, **MCF7** - lidský adenokarcinom prsu

