

## KOORDINAČNÉ ZLÚČENINY INDIA S VYBRANÝMI PYRIDÍN-KARBOXYLOVÝMI KYSELINAMI A ICH BIOLOGICKÝ ÚČINOK

**Bc. Adrián Tamáš**

*Školiteľ: doc. RNDr. Zuzana Vargová Ph.D.*

*Katedra anorganickej chémie, Ústav chemických vied PF UPJŠ,*

*Moyzesova 11, 041 54 Košice*

Indium sa v súčasnosti používa v množstve technologických aplikácií, ako integrované obvody, optoelektronické zariadenia, optické vlákna, pri povrchových úpravách, prípadne pri príprave zliatin. Okrem toho, sa v medicíne využíva v rádiológii ako súčasť kontrastných látok. V poslednom období sa výskum v oblasti india zameriava aj na prípravu jeho zlúčenín s potenciálnym protirakovinovým alebo antimikrobiálnym účinkom. Na základe toho, bolo predmetom ŠVK práce spracovať dostupné literárne údaje o rôznych formách india so zameraním na ich ďalšie využitie v oblasti medicíny a tiež spracovať informácie o spôsobe koordinácie vybraných ligandov na centrálny atóm india. V experimentálnej časti práce bolo cieľom navrhnuť podmienky kryštalizácie inditých komplexov s vybranými pyridínkarboxylovými kyselinami a následne vzniknuté produkty syntéz charakterizovať dostupnými fyzikálno-chemickými metódami. Ďalším cieľom práce bolo sledovať tvorbu komplexných častíc v systéme indium – pyridínkarboxylová kyselina (pikolínová, dipikolínová) a zároveň potvrdiť stabilitu pripravených komplexných zlúčenín india v testovacom médiu pre biologickú aktivitu. Na záver práce boli uskutočnené biologické testovania v spolupráci s Ústavom biochémie a mikrobiológie STU v Bratislave, ako aj s Ústavom farmakológie LF UPJŠ v Košiciach a výsledky týchto testovaní sú uvedené v závere ŠVK práce.

HISTIDÍNOM POVRCHOVO MODIFIKOVANÝ MIKROPÓROVITÝ MATERIÁL UiO-66 AKO NOSIČ LIEČIVA

Alexandra Migasová

Školiteľ: doc. RNDr. Miroslav Almáši, PhD.

Konzultant: Mgr. Ľuboš Zauška

Katedra anorganickej chémie, Ústav chemických vied, Prírodovedecká fakulta UPJŠ, Moyzesova 11, 041 54  
Košice

V posledných rokoch je veľká pozornosť venovaná mikro- a mezopórovitým zlúčeninám a ich aplikácii v oblasti cieleného transportu liečiv zahrňujúc liečbu rakoviny. Tieto materiály sú schopné zvýšiť bezpečnosť podávaných liečiv, zlepšiť farmakokinetické profily liečiv a ich biologickú aktivitu.<sup>1</sup> Metallo-organické siete (MOF) sú poprednými kandidátmi na nosiče liečiv určených pre cielený transport z dôvodu ich veľkého povrchu a pórovitej štruktúry. Vďaka možnosti ich povrchovej modifikácie je možné navrhnuť ich kľúčové fyzikálno-chemické vlastnosti. Medzi ďalšie výhody týchto nanomateriálov patrí vysoká biokompatibilita, nízka cytotoxicita, kinetická a termodynamická stabilita a stabilita vo fyziologickom prostredí.<sup>2</sup>

Cieľom predkladanej práce bola syntéza mikropórovitého materiálu typu MOF, konkrétne UiO-66-NH<sub>2</sub> s jeho post-syntetickou modifikáciou voľných -NH<sub>2</sub> skupín molekulami histidínu. Následne bol do pripravených materiálov uzatvorený 5-fluorouracil ako protinádorové liečivo. Všetky pripravené vzorky boli ocharakterizované dostupnými fyzikálno-chemickými metódami a taktiež boli študované ich vlastnosti so zameraním sa na proces uvoľňovania liečiva a biologickú aktivitu. Uvoľňovanie liečiva bolo realizované v troch rôznych hodnotách pH, ktoré simulovali prostredie žalúdočnej kyseliny (pH = 2,05), fyziologické prostredie nádorových buniek (pH = 5,5) a intravenózneho prostredia (pH = 7,4). Z výsledných dát bolo zistené, že v kyslom a mierne kyslom prostredí s hodnotou pH = 2,05 sa uvoľnilo 67,67 % (33,79 mg/g) a v prostredí s hodnotou pH = 5,5 sa uvoľnilo 71,40 % (35,66 mg/g) pre nemodifikovaný materiál. Pre modifikovaný materiál boli dosiahnuté hodnoty 83,54 % (24,21 mg/g) v simulovanom prostredí žalúdočnej kyseliny a v simulovanom prostredí nádorových buniek boli získané hodnoty 87,79 % (25,44 mg/g). V prostredí s hodnotou pH = 7,4 bol pozorovaný opačný trend a teda väčšie množstvo liečiva v kratšom čase bolo uvoľnené z nemodifikovaného materiálu 81,42 % (40,66 mg/g) ako z modifikovaných častíc UiO-66-His (75,94 % (22,01 mg/g)).

**Literatúra:**

1. P. Kumari, B. Ghosh, S. Biswas: Journal of Drug Targeting 24 (2016) 179-191
2. H. Bunzen: ChemNanoMat 7 (2021) 998-1007

VPLYV PROTIIÓNU NA TVAR KOMPLEXNÉHO KATIÓNU  $[\text{Ni}(\text{HIM})_6]^{2+}$ Autor<sup>1</sup> Bc. Andrea KoščikováŠkoliteľ<sup>1</sup>: prof. RNDr. Juraj Černák DrSc., RNDr. Lenka KrešákováAdresa<sup>1</sup> Katedra anorganickej chémie, Ústav chemických vied, Moyzesova 11, 040 01 Košice

V rámci tejto práce sa opísali magneticky aktívne komplexy Ni(II) s imidazolom (Him) ako *N*-donorovým ligandom. Výsledkom experimentálneho štúdia bola izolácia štyroch dobre definovaných produktov, konkrétne  $[\text{Ni}(\text{Him})_6](\text{CO}_3) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (**1**),  $[\text{Ni}(\text{Him})_6](\text{ac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (*ac* = acetáto) (**2**),  $[\text{Ni}(\text{Him})_6](\text{NO}_3)_2$  (**3**) a  $[\text{Ni}(\text{Him})_6]\text{SiF}_6$  (**4**), ktoré boli identifikované pomocou CHN analýzy, infračervenej spektroskopie a rtg. práškovej difrakčnej analýzy. Komplexné zlúčeniny sa podarilo pripraviť v podobe monokryštálov a boli vyriešené ich kryštálové štruktúry. Koordinačné zlúčeniny  $[\text{Ni}(\text{Him})_6](\text{CO}_3) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (**1**) a  $[\text{Ni}(\text{Him})_6](\text{NO}_3)_2$  (**3**) už boli v literatúre opísané [1,2], kým komplexy  $[\text{Ni}(\text{Him})_6](\text{ac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**2**) a  $[\text{Ni}(\text{Him})_6]\text{SiF}_6$  (**4**) sú nové. Všetky štyri zlúčeniny majú iónové kryštálové štruktúry tvorené komplexným katiónom  $[\text{Ni}(\text{Him})_6]^{2+}$  a príslušným aniónom; štruktúry **1** a **2** obsahujú aj kryštálové molekuly vody. Študovaný bol vplyv rôznych protiónov na tvar koordinačného polyédra Ni(II).

**Literatúra:**

- [1] GONG Y. – HU CH. – LI H. – PAN W. – NIU X. – PU Z. 2005. Synthesis and crystal structure of two novel nickel (imidazole) complexes having hydrogen-bonded networks. In *J.Mol.Struct.* 2005, vol. 740, no. 1-3, p. 153-158.
- [2] WU B.-D. – WANG S.-W. – YANG L. – ZHANG T.-L. – ZHANG J.-G. – ZHOU Z.-N. 2011. Preparation, Crystal Structure, and Thermal Decomposition of Two Novel Energetic Compounds  $[\text{Ni}(\text{IMI})_6](\text{L})_2$  (*L* =  $\text{ClO}_4^-$  and  $\text{NO}_3^-$ ) and one Carbonate Compound  $[\text{Ni}(\text{IMI})_6](\text{CO}_3) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (*IMI* = Imidazole). In *Z.Anorg.Allg.Chem.* 2011, vol. 637, no. 14-15, p. 2252-2259.

## HETEROLEPTICKÉ KOMPLEXY NI(II) NA BÁZE CHLORBENZOÁTO LIGANDA

**Bc. Kateryna Nemes**

*Školiteľ: prof. RNDr. Juraj Černák, DrSc.; konzultant: RNDr. Lenka Krešáková*

*Katedra anorganickej chémie, Ústav chemických vied,  
Univerzita Pavla Jozefa Šafárika v Košiciach, Moyzesova 11, 041 54 Košice  
Slovenská republika*

V teoretickej časti práce je opísaná koordinačná chémia komplexov Ni(II). Na základe údajov z Cambridgeskej kryštalografickej databázy je popísaná kryštalochémia komplexov Ni(II) na báze 4-chlórbenzoáto liganda a N,N'-donorových chelátových ligandov, 2,2'-bipyridínu a jeho derivátov. V rámci experimentálnej časti práce boli skúmané možnosti prípravy komplexov Ni(II) s uvedenými ligandmi za rôznych experimentálnych podmienok, pričom ako východiskové soli bol použitý síran nikelnatý. Tuhé látky zloženia  $[\text{Ni}(\text{dmbpy})(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , ktorá už bola opísaná v literatúre [Suarez, 2013], a nová zlúčenina  $[\text{Ni}(\text{dpya})(4\text{-ClBz})_2]$  boli charakterizované pomocou elementárnej analýzy a infračervenej spektroskopie. Ich kryštalové štruktúry boli objasnené pomocou metódy rtg. monokryštálovej štruktúrnej analýzy.

### Literatúra:

1. Suarez S. et al. Tetraaqua (4, 4'-dimethyl-2, 2'-bipyridine- $\kappa$ 2N, N') nickel (II) sulfate monohydrate: a simple molecule with an extremely complex hydrogen-bonding scheme //Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications. – 2013. – T. 69. – №. 4. – C. 351-355.

## ŠTÚDIUM ADSORPCIE OXIDU UHLIČITÉHO A VODÍKA NA POVRCHOVO MODIFIKOVANOM MATERIÁLI HKUST-1 S DIAMÍNOM A TRIAMÍNOM

**Bc. Klaudia Simanová**

*Školiteľ: Doc. RNDr. Miroslav Almáši PhD.*

*Katedra anorganickej chémie, Ústav chemických vied, Prírodovedecká fakulta UPJŠ, Moyzesova  
11, 041 54 Košice*

Skleníkové plyny vznikajúce procesmi spaľovania sa stávajú celosvetovým problémom. Globálne otepľovanie spôsobené týmito plynmi môže viesť k vlnám horúčav, záplavám, suchám, zničeniu celých ekosystémov, ako aj k hospodárskym problémom. Najrozšírenejším skleníkovým plynom je oxid uhličitý. Jeho emisie vznikajú pri spaľovaní fosílnych palív v automobiloch. Fosílna palivá sú prevládajúcim zdrojom energie po celom svete. Zachytávanie CO<sub>2</sub> je tak riešením, ako pokračovať v ich používaní a zároveň minimalizovať emisie CO<sub>2</sub>. Na zachytávanie CO<sub>2</sub> je možné využiť adsorpčné procesy, ktorých výhodou je jednoduchá regenerácia adsorpčného materiálu. V minulosti sa navrhlo sa aj zachytávanie CO<sub>2</sub> spojené s výrobou vodíka, keďže H<sub>2</sub> je jedným z obnoviteľných a čistých zdrojov energie a taktiež nástupcom ropných palív. Skladovanie vodíka v pevných materiáloch sa intenzívne skúmalo práve kvôli aplikácií vo vodíkových palivových článkoch. Nedávno vyvinutá nová trieda poréznych kovovo-organických sietí, sa rýchlo stáva sľubnými materiálmi pre aplikácie skladovania plynu vďaka svojmu výnimočne veľkému povrchu s upraviteľnou veľkosťou pórov a objemom [1-3].

Cieľom predkladanej práce bolo zvýšiť adsorpčnú kapacitu oxidu uhličitého a vodíka v HKUST-1 využitím postsyntetickej modifikácie pomocou amínov s rôznym počtom amínových skupín. Amíny majú všeobecne vysokú afinitu k oxidu uhličitému a sú dnes využívané v kvapalnej forme. To však prináša mnoho nevýhod, ktoré by mohla vyriešiť práve adsorpcia CO<sub>2</sub> na pevnom adsorbente obsahujúcom aminoskupiny.

### **Literatúra:**

3. M. Anbia – V. Hoseini – S. Sheykhi: J. Ind. Eng. Chem. 18 (2020) 1149.
4. R. Ben-Mansour, N. A.A. Qasem, Energy Conversion and Management 156 (2018) 10-24.
5. M. Konni - A. S. Dadhich - S. B. Mukkamala, Surfaces and Interfaces 21 (2020) 100672.

## KOMPLEXY DERIVÁTOV PYRIDÍN-KARBOXYLOVÝCH KYSELÍN

**Bc. Lenka Auxtová**

*Školiteľ: Mgr. Michaela Rendošová, PhD.*

*Katedra anorganickej chémie, Ústav chemických vied PF UPJŠ,*

*Moyzesova 11, 041 54 Košice*

Cieľom práce bolo pripraviť komplexné zlúčeniny s derivátmi kyseliny pikolínovej, ktoré majú potenciál vykazovať antimikrobiálne a protirakovinové vlastnosti, pripravené komplexné zlúčeniny charakterizovať v tuhej fáze, spraviť štúdie stability komplexov a štúdie tvorby komplexných častíc v roztoku v závislosti na pH. Práca sa skladá z teoretickej a experimentálnej časti. V teoretickej časti sme sa zamerali na literárnu rešerš o kyseline pikolínovej a jej vybraných derivátoch. V experimentálnej časti sme zhrnuli postupy prípravy pripravených 4 komplexných zlúčenín striebra a zinku s kyselinou 3-metylpikolínovou, kyselinou 6-hydroxypikolínovou a ich fyzikálno-chemickú charakterizáciu, ktorú sme rozdelili do dvoch častí. Prvou časťou sú štúdie v tuhej fáze, ktoré zahŕňali infračervenú spektroskopiu, elementárnu analýzu a RTG difrakciu. Ďalej sme sa zaoberali štúdiom stability vybraných pripravených komplexov v 1 % roztoku DMSO pomocou  $^1\text{H}$  NMR spektroskopie. V závere experimentálnej časti práce sú vyhodnotené roztokové štúdie, ktoré boli zamerané na štúdium tvorby komplexných častíc v roztoku v závislosti na pH, pričom sme realizovali potenciometrické titrácie kyseliny 3-metylpikolínovej a kyseliny 6-hydroxypikolínovej a distribúcie ich komplexných častíc v roztoku so  $\text{Zn}^{2+}$ . Doplnkovou metódou roztokových štúdií bola  $^1\text{H}$  NMR spektroskopia, ktorou sme potvrdili koordináciu 3-metylpikolináto ligandu so  $\text{Zn}^{2+}$  vo vodnom prostredí.

## IÓNOVÉ A NEUTRÁLNE KOMPLEXY PALÁDIA S 5-NITRO-8-HYDROXYCHINOLÍNOM

**Bc. Michaela Benediková**

*Školiteľ: doc. RNDr. Ivan Potočný PhD.*

*Katedra anorganickej chémie, Ústav chemických vied,  
Univerzita Pavla Jozefa Šafárika v Košiciach, Moyzesova 11, 041 54 Košice  
Slovenská republika*

Prezentovaná práca je zameraná na prípravu paládnatých komplexných zlúčenín s 5-nitro-8-hydroxychinolínom (HNQ). V teoretickej časti sú opísané vlastnosti opublikovaných komplexných zlúčenín, ktoré by približne odpovedali nami požadovanému zloženiu,  $A[M(XQ)_n]$ , kde  $n = 1 - 4$ ,  $A$  = alkalický kov,  $M$  = centrálny atóm kovu a  $XQ$  odpovedá derivátom 8-hydroxychinolínu. V experimentálnej časti sa opisuje, ako zmena reakčných podmienok viedla k príprave troch odlišných komplexov, dvoch iónových  $Na[PdCl_2(NQ)]$  a  $NH_2(CH_3)_2[PdCl_2(NQ)]$  a jedného neutrálneho komplexu  $[PdCl(NH(CH_3)_2)(NQ)]$ . Všetky tri komplexy boli analyzované pomocou IČ spektroskopie, elementárnej analýzy a RTG monokryštálovej štruktúrnej analýzy, ktorá ukázala, že všetky komplexy sú štvorcovo-planárne, v ktorých je na atóm paládia bidentátne chelátovo viazaný ligand  $NQ$  cez atómy dusíka a kyslíka. Zvyšné dve koordinačné miesta v iónových komplexoch obsadzujú dva chlorido ligandy, zatiaľ čo v neutrálnom komplexe je to jeden chlorido ligand a molekula dimetylamínu.

## IÓNOVÉ KOMPLEXNÉ ZLÚČENINY ZINKU S 5,7-DINITRODERIVÁTOM 8-HYDROXYCHINOLÍNU

**Bc. Natália Kuncová**

*Školiteľ: doc. RNDr. Ivan Potočný, PhD.*

*Katedra anorganickej chémie, Ústav chemických vied PF UPJŠ,*

*Moyzesova 11, 04154 Košice*

Predmetom tejto práce je štúdium a následná príprava komplexov Zn(II) s dinitroderivátom 8-hydroxychinolínu s biologickou aktivitou. V teoretickej časti sa najprv venujeme 8-hydroxychinolínu a jeho derivátom z hľadiska ich biologickej aktivity. Taktiež v teoretickej časti diskutujeme biologickú aktivitu komplexov viacerých kovov s rôznymi derivátmi 8-hydroxychinolínu voči študovaným bunkovým líniam. V experimentálnej časti sme sa zamerali na prípravu zinočnatých komplexných zlúčenín s 5,7-dinitroderivátom 8-hydroxychinolínu (HdNQ), kde sme študovali vplyv rôznych zinočnatých solí, rozpúšťadiel a prítomnosti báz (KOH a NaOH) na priebeh syntéz aj na výsledný produkt. V rámci experimentálnej časti sa nám podarilo pripraviť šesť nových komplexných zlúčenín, ktoré sme charakterizovali pomocou infračervenej spektroskopie, CHN elementárnej analýzy a v prípade troch kryštalických produktov aj pomocou monokryštálovej RTG štruktúrnej analýzy.



## SYNTÉZA MOF MATERIÁLOV S OBJEMNÝMI TETRA/OKTATOPICKÝMI LIGANDAMI A ICH CHARAKTERIZÁCIA

Bc. Nikola Vargová<sup>1</sup>

Školiteľ: doc. RNDr. Miroslav Almáši, PhD.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Katedra anorganickej chémie, Ústav chemických vied, Prírodovedecká fakulta UPJŠ, Moyzesová 11, 041 54

Predkladaná práca sa zaoberá pórovitými materiálmi typu MOF (metal-organic frameworks), ktoré je možné opísať ako koordinačné polyméry, respektíve koordinačné siete. Sú zložené z iónov kovov/kovových klastrov a organických ligandov, z čoho je zrejmé, že sa jedná o kombináciu anorganickej a organickej chémie [1]. Vďaka ich výnimočným vlastnostiam ako sú pórovitosť, veľký špecifický povrch a variabilná veľkosť pórov sú široko využiteľné v rôznych oblastiach [2].

V teoretickej časti sme sa zamerali na rešerš odbornej literatúry, ktorá sa týka týchto kovovo-organických sietí, hlavne so zameraním na ich stavebné jednotky a aplikačné oblasti, predovšetkým zachytávanie plynov a heterogénna katalýza.

Cieľom experimentálnej časti bola syntéza dvoch tetraedrických polytopických karboxylátových kyselín metántetrayltetrakis(benzén-4,1-diyl)tetrakis(aza)tetrakis(metán-1-yl-1-ylidén)tetrabenzoovej (**H<sub>4</sub>MTA**) a metántetrayltetrakis(benzén-4,1-diyl)tetrakis(aza)tetrakis(metán-1-yl-1-ylidén)tetraizoftálovej (**H<sub>8</sub>MOA**) obsahujúcich metántetrafenylové jadro, ktoré boli neskôr využité pri syntéze samotných koordinačných sietí. Zároveň sme sa venovali charakterizácii pripravených materiálov dostupnými fyzikálno-chemickými metódami a štúdiu adsorpcie CO<sub>2</sub> a Ar týmito materiálmi.

### Literatúra:

1. S. A. A. Razavi, A. Morsali: Coord. Chem. Rev. (2019), 399.
2. J. Long, J. Y. R. Seow, W. S. Skinner, Z. U. Wang, H-L. Jiang: Mater. Today. (2019), 27.

## HETEROLEPTICKÉ KOMPLEXY CO(II) NA BÁZE SCHIFFOVÝCH BÁZ

**Bc. Marek Szabó Dózsa**

*Školiteľ: prof. RNDr. Juraj Černák, DrSc.*

*Katedra anorganickej chémie, Ústav chemických vied,  
Univerzita Pavla Jozefa Šafárika v Košiciach, Moyzesova 11, 041 54 Košice  
Slovenská republika*

Cieľom tejto práce bola príprava koordinačných zlúčenín kobaltu so Schiffovými bázami [1,2] v kombinácii s jednoduchými N,N-donorovými bidentátnymi ligandmi. Pri syntéze Schiffových báz sa použili ako východiskové látky salicyladehyd, 2-hydroxynaftalén-1-karbaldehyd, o-vanilín a 2-amino-4-metylfenol. Na prípravu koordinačných zlúčenín sa použili nasledujúce zlúčeniny: tetrahydrát octanu kobaltnatého, pripravené Schiffove bázy a N,N-donorové chelátové ligandy ako 1,10-fenantrolín, neokuproín a 2,2'-bipyridín. Vzniknuté tuhé produkty práškoveho alebo kryštalického charakteru sa charakterizovali pomocou infračervenej spektroskopie, elementárnej analýzy a monokryštálovej röntgenovej štruktúrnej analýzy.

### **PodĎakovanie**

Za odbornú pomoc a vedenie ďakujem prof. RNDr. Jurajovi Černákovi, DrSc. a Mgr. Richardovi Smolkovi.

### **Literatúra:**

- [1] LIU, H., et al: *Synthesis and reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*, **2015**, 45, 127-132  
[2] JIANG, J., et al: *Inorganic Chemistry Communications*, **2021**, 127, 108350