

UNIVERZITA PARDUBICE

Fakulta chemicko-technologická

**Příprava biodegradovatelných polyesterů a polykarbonátů pomocí
biologicky akceptovatelných iniciátorů na bázi komplexů hořčíku**

Michal Bílek

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

2015

UNIVERSITY OF PARDUBICE

Faculty of Chemical Technology

**Preparation of biodegradable polyesters and polycarbonates using
biologically acceptable initiators based on magnesium complexes**

Michal Bílek

Bachelor Thesis

2015

Zadání práce!!!!

Prohlášení autora práce

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byl jsem seznámen s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Souhlasím s prezenčním zpřístupněním své práce v Univerzitní knihovně.

V Pardubicích dne 8.7.2015

Poděkování

Chtěl bych poděkovat prof. Ing. Aleši Růžičkovi, Ph.D. a Ing. Tomáši Chlupatému, Ph.D. za odborné vedení v průběhu bakalářské práce, za jejich čas, obětavost a trpělivost. Za spolupráci při měření vzorků bych chtěl poděkovat Ústavu makromolekulární chemie AV ČR, v. v. i., za provedení polymerací Ústavu polymerů, VŠCHT Praha a celému laboratornímu týmu na Katedře obecné a anorganické chemie.

Dále bych chtěl poděkovat svým rodičům za umožnění studia na Univerzitě Pardubice a celé rodině a přátelům za jejich podporu nejen při studiu.

Anotace

Byla provedena literární rešerše na téma organohořečnaté sloučeniny používané při přípravě biodegradovatelných polymerů. Následně byla oblast organoheřečnatých sloučenin vymezena pouze na amidináty hořečnaté.

Další fází výzkumu byla samotná příprava nových amidinátů hořečnatých adicí di-*n*-butyl magnesia a methylmagnesium halogenidu (jodid, chlorid) na vybrané karbodiimidy. Byly připraveny *N,N'*-disubstituované (isopropyl, cyklohexyl, *p*-tolyl a 2,6-(diisopropyl)-feryl)-, *n*-butyl- a methylamidináty hořečnaté.

Struktura všech připravených sloučenin byla studována pomocí multinukleární (¹H a ¹³C) NMR spektroskopie v roztoku a u vybraných sloučenin i pomocí ¹³C CP/MAS NMR spektroskopie v pevné fázi. Struktura některých sloučenin byla potvrzena také rentgenostrukturní analýzou získaného monokrystalického materiálu.

Dvě modelové sloučeniny byly použity jako iniciátory polymeračních testů při ring-opening polymeracích laktidů, ε-kaprolaktónu, ε-kaprolaktamu a trimethylen karbonátu. Byly připraveny makromolekulární látky s molekulovou hmotností v řádech desetitisíců gramů na mol s disperzitou mezi 1,5 – 2. Molekulové hmotnosti připravených makromolekulárních látek byly stanovovány metodou SEC MALLS a v případě polyamidu 6 viskozimetricky.

Klíčová slova:

Hořčík, amidinát, biopolymer, ring-opening polymerace, biodegradovatelnost.

Annotation

The literature search on use of organomagnesium compounds as catalyst of polymerization was carried out. Consequently, the wide area of organomagnesium compounds was simplified to magnesium amidinates.

New types of magnesium amidinates have been prepared by addition of di-*n*-butylmagnesium and methylmagnesium halogenide (iodide and chloride) to selected carbodiimides. *N,N'*-disubstitued (isopropyl, cyclohexyl, *p*-tolyl and 2,6-(diisopropyl)fenyl-, *n*-butyl- and methylmagnesium amidinates were prepared.

Structure all of new compounds was studied by multinuclear (¹H and ¹³C) NMR spectroscopy in solution and with help of ¹³C CP/MAS NMR spectroscopy in the solid phase. Some of the structures were confirmed by X-ray crystallographic techniques.

Two of the compounds prepared were used for initiation of polymerization of lactides, ε-caprolactone, ε-caprolactame and trimethylen carbonate. Prepared macromolecular substances reveal sufficiently high average molecular weights and low polydispersity indexes. Appropriate molecular weights were determined by SEC MALLS and for polyamide 6 by viscosimetric technique.

Keywords:

Magnesium, amidinate, biopolymer, ring-opening polymerization, biodegradability.

OBSAH

| | |
|---|----|
| ÚVOD A CÍLE BAKALÁŘSKÉ PRÁCE | 14 |
| 1 TEORETICKÁ ČÁST | 15 |
| 1.1 Průmyslová příprava cyklických monomerů | 15 |
| 1.1.1 Příprava ϵ -kaprolaktónu..... | 15 |
| 1.1.2 Příprava trimethylen karbonátu | 16 |
| 1.1.3 Příprava ϵ -kaprolaktamu | 17 |
| 1.1.4 Příprava laktidů..... | 18 |
| 1.2 Příprava a vlastnosti biodegradovatelných makromolekulárních látek | 19 |
| 1.2.1 Ring-opening polymerace vybraných cyklických monomerů | 19 |
| 1.2.1.1 Polymerace ϵ -kaprolaktónu pomocí Sn(II) a Mg(II) komplexů | 19 |
| 1.2.1.2 Polymerace trimethylen karbonátu pomocí Mg(II) komplexů | 22 |
| 1.2.1.3 Průmyslový postup polymerace ϵ -kaprolaktamu..... | 23 |
| 1.2.1.4 Polymerace laktidů pomocí Sn(II) a Mg(II) komplexů | 24 |
| 1.2.2 Degradace biopolymerů | 26 |
| 1.2.2.1 Nebiologická degradace makromolekulárních látek | 27 |
| 1.2.2.2 Biologická degradace makromolekulárních látek | 27 |
| 1.2.2.2.1 Enzymatická hydrolýza | 28 |
| 1.2.2.3 Enzymatická oxidace | 28 |
| 1.2.2.4 Míra biodegradace makromolekulárních látek | 29 |
| 1.3 Příprava a vlastnosti amidinátů hořečnatých | 30 |
| 1.3.1 Vlastnosti amidinátů hořečnatých..... | 30 |
| 1.3.1.1 Schlenkova rovnováha..... | 31 |

| | | |
|----------|--------------------------------------|-----------|
| 1.3.2 | Příprava amidinátů hořečnatých | 32 |
| 1.3.2.1 | Příprava z amidinů | 32 |
| 1.3.2.2 | Příprava z karbodiimidů | 34 |
| 2 | EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST | 38 |
| 2.1 | Použité techniky a metody | 38 |
| 2.1.1 | Syntéza | 38 |
| 2.1.2 | NMR spektroskopie | 38 |
| 2.1.3 | Rentgenostrukturní analýza | 39 |
| 2.1.4 | Size-exclusion chromatografie | 42 |
| 2.2 | Příprava sloučenin | 42 |
| 2.2.1 | Příprava sloučeniny 1 | 42 |
| 2.2.2 | Příprava sloučeniny 2 | 43 |
| 2.2.3 | Příprava sloučeniny 3 | 43 |
| 2.2.4 | Příprava sloučeniny 4 | 44 |
| 2.2.5 | Příprava sloučeniny 5 | 44 |
| 2.2.6 | Příprava sloučeniny 6 | 45 |
| 2.2.7 | Příprava sloučeniny 7 | 46 |
| 2.2.8 | Příprava sloučeniny 8 | 46 |
| 2.2.9 | Příprava sloučeniny 9 | 47 |
| 2.2.10 | Příprava sloučeniny 10 | 48 |
| 2.2.11 | Esterifikace L-LA | 48 |
| 2.2.12 | Polymerace CL | 48 |
| 2.2.13 | Polymerace TMC, L-LA | 48 |

| | | |
|----------|---|-----------|
| 2.2.14 | Polymerace ϵ -kaprolaktamu | 49 |
| 3 | VÝSLEDKY A DISKUSE | 50 |
| 3.1 | Syntéza..... | 50 |
| 3.1.1 | Strukturní studie..... | 53 |
| 3.1.1.1 | NMR spektroskopie..... | 53 |
| 3.1.2 | Rentgenostrukturní analýza | 54 |
| 3.2 | Esterifikace L-LA | 59 |
| 3.3 | Polymerace CL | 61 |
| 3.4 | Polymerace TMC, L-LA..... | 61 |
| 3.5 | Polymerace ϵ -kaprolaktamu | 63 |
| 4 | ZÁVĚR..... | 64 |
| 5 | SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY | 65 |

SEZNAM OBRÁZKŮ

| | |
|---|----|
| Obrázek 1: <i>Cyklické monomery</i> | 15 |
| Obrázek 2: <i>Různé formy laktidů</i> | 18 |
| Obrázek 3: <i>Mg(II) komplex na bázi aryloxiidu</i> | 20 |
| Obrázek 4: <i>Mg(II) komplex na bázi β-diaminu</i> | 23 |
| Obrázek 5: <i>Komplex Mg(II) na bázi β-diiminátu</i> | 25 |
| Obrázek 6: <i>Komplex Mg(II) na bázi boraamidinátu/amidinátu</i> | 25 |
| Obrázek 7: <i>Strukturní motiv amidinátových ligandů</i> | 30 |
| Obrázek 8: <i>Mono- (A) a bidentátní vazba (B) v amidinátových komplexech</i> | 31 |
| Obrázek 9: <i>Významné rezonanční struktury amidinátového ligandu</i> | 31 |
| Obrázek 10: <i>Adiční reakce karbodiimidů</i> | 35 |
| Obrázek 11: <i>Významné rezonanční struktury karbodiimidů</i> | 35 |
| Obrázek 12: <i>Molekulová struktura sloučeniny 1</i> | 54 |
| Obrázek 13: <i>Molekulová struktura sloučeniny 4</i> | 55 |
| Obrázek 14: <i>Molekulová struktura sloučeniny 10</i> | 56 |
| Obrázek 15: <i>Molekulová struktura sloučeniny 9</i> | 57 |
| Obrázek 16: <i>Molekulová struktura sloučeniny 6</i> | 58 |
| Obrázek 17: <i>Molekulová struktura sloučeniny 11</i> | 59 |
| Obrázek 18: <i>Soubor ^1H NMR spekter pro reakční směs 2</i> | 60 |

SEZNAM TABULEK

| | |
|---|----|
| Tabulka 1: <i>Vybrané parametry polymerace ϵ-kaprolaktónu pomocí organohořčnatých sloučenin</i> | 21 |
| Tabulka 2: <i>Vybrané parametry průmyslově používané polymerace ϵ-kaprolaktónu</i> | 21 |
| Tabulka 3: <i>Vybrané parametry polymeračních reakcí TMC</i> | 23 |
| Tabulka 4: <i>Vybrané parametry polymerace L-laktidu pomocí Mg(II) sloučenin</i> | 25 |
| Tabulka 5: <i>Vybrané parametry průmyslové polymerace laktidu</i> | 26 |
| Tabulka 6: <i>Počáteční reakční rychlosti při různých teplotách pro 0,5 M substrát a 0,5 M butylhořčnatou sloučeninu</i> | 32 |
| Tabulka 7: <i>Krystalografická data pro 1, 4, 6</i> | 40 |
| Tabulka 8: <i>Krystalografická data pro 9 - 11</i> | 41 |
| Tabulka 9: <i>Vybrané parametry esterifikačních reakcí</i> | 60 |
| Tabulka 10: <i>Vybrané parametry polymerace ϵ-kaprolaktónu</i> | 61 |
| Tabulka 11: <i>Vybrané parametry polymerace TMC</i> | 62 |
| Tabulka 12: <i>Vybrané parametry polymerace L-LA</i> | 63 |

Seznam použitých zkratek

| | | | |
|---------------|--|------------|-------------------------------|
| Đ | disperzita = M_w/M_n = index polydisperzity | SEC | size-exclusion chromatografie |
| acac | acetylacetonát | t | triplet |
| ATP | adenosin trifosfát | THF | tetrahydrofuran |
| bamam | boramidinátový/ amidinátový skelet | THF- d_8 | deuterovaný tetrahydrofuran |
| BnOH | benzylalkohol | TMC | trimethylenkarbonát |
| br s | široký signál/široký singlet | Tol | toluen |
| CL | ϵ -kaprolaktón | Tol- d_8 | deuterovaný toluen |
| Cp | cyklopentadienyl | X | halogen |
| Cy | cyklohexyl | XRD | rentgenostrukturní analýza |
| d | dublet | | |
| DCM | dichlormethan | | |
| Dipp | diisopropylfenyl (2,6- di(propan-2-yl)fenyl) | | |
| Dmp | 3,5-dimethylfenyl | | |
| E | elektrofil | | |
| Hex | hexan | | |
| <i>i</i> Pr | isopropyl | | |
| <i>i</i> PrOH | isopropylalkohol | | |
| m | multiplet | | |
| M | molární koncentrace $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ | | |
| MAS | magic angle spinning = rotace pod magickým úhlem | | |
| Mes | mesityl (1,3,5- trimethylfenyl) | | |
| <i>meso</i> | mesoforma | | |
| M_n | číselná molekulová hmotnost | | |
| M_w | hmotnostní molekulová hmotnost | | |
| M_v | viskozitní molekulová hmotnost | | |
| <i>n</i> BuOH | <i>n</i> -butylalkohol | | |
| NMR | nukleární magnetická rezonance | | |
| PCL | polykaprolaktón | | |
| PE | polyetylen | | |
| PLA | polylaktid | | |
| PP | polypropylen | | |
| <i>p</i> Tol | para-tolyl | | |
| PVC | polyvinylchlorid | | |
| PVL | polyvalerolakton | | |
| PTMC | polytrimethylenkarbonát | | |
| <i>rac</i> | racemát | | |
| ROP | ring-opening polymerace | | |
| s | singlet | | |

ÚVOD A CÍLE BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Makromolekulární látky jsou v současné době nepostradatelné materiály ve všech odvětvích chemického a potravinářského průmyslu, farmakologii atd. Výroby makromolekulárních látek byly po dlouhá desetiletí uskutečňovány pomocí neekologických iniciátorů/katalyzátorů. Snahou posledních let je proto syntéza biologicky odbouratelných makromolekulárních látek připravovaných pomocí iniciačních systémů na bázi organokovových sloučenin, které jsou přijatelné jak pro životní prostředí, tak i pro lidský organismus. Jedná se zejména o sloučeniny hořčíku, vápníku, zinku popřípadě hliníku. Použití takto připravených makromolekulárních látek se zaměřuje především na zdravotnictví, kde mají jejich aplikace velký potenciál a sleduje se u nich řada vlastností, mezi které patří například fyzikálně-chemické a mechanické vlastnosti, odbouratelnost¹ a toxicita.

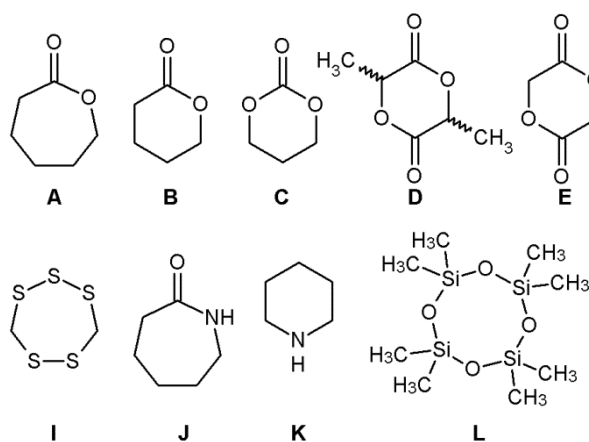
Z výše uvedeného vyplývá nezbytnost a nepostradatelnost biodegradovatelných materiálů, která do budoucna nabyde výrazným způsobem na důležitosti. Pro tento důvod se tato bakalářská práce zabývá přípravou a použitím nových ekologicky přijatelných katalyzátorů / iniciátorů polymeračních reakcí.

Cílem bylo připravit nová organohořečnatá činidla na bázi nenasycených, π -elektronově bohatých NCN amidinátových komplexů hořčíku. Mezi další cíle patřila charakterizace připravovaných komplexů pomocí vybraných metod strukturního výzkumu (NMR, XRD atd.), a následná studie aktivity při vlastních polymeračních reakcích a dalších organických syntézách.

1 TEORETICKÁ ČÁST

1.1 Průmyslová příprava cyklických monomerů

Pro syntézu biodegradovatelných makromolekulárních látek jsou nezbytnou součástí monomery, které mohou být acyklické nebo cyklické. Pro další využití jsou vhodnější makromolekulární látky připravené z cyklických monomerů metodou ring-opening polymerace. Mezi cyklické monomery se řadí estery karboxylových kyselin (ϵ -kaprolaktón), amidy karboxylových kyselin (ϵ -kaprolaktam), cyklické siloxany (oktamethylcyklotetrasiloxan) a další. Na Obrázku 1 jsou uvedeny příklady cyklických monomerů používaných pro přípravu biodegradovatelných makromolekulárních látek. Pro následnou polymeraci byly vybrány tyto komerčně nejdostupnější monomery: ϵ -kaprolaktón (Obrázek 1A), trimethylen karbonát (Obrázek 1C), ϵ -kaprolaktam (Obrázek 1J) a skupina laktidů (Obrázek 1D) blíže specifikovaná na Obrázku 2.



Obrázek 1: Cyklické monomery: A- ϵ -kaprolaktón, B- δ -valerolaktón, C- trimethylen karbonát, D- laktid, E- glykolid, I- lenthionin, J- ϵ -kaprolaktam, K- piperidin, L- oktamethylcyklotetrasiloxan.

1.1.1 Příprava ϵ -kaprolaktónu

Jedním z důležitých monomerů pro přípravu biodegradovatelných makromolekulárních látek je ϵ -kaprolaktón, který se formálně řadí mezi cyklické estery karboxylových kyselin. Jeho komerční příprava je založená na Baeyer-Villigerově oxidaci cyklických ketonů v přítomnosti peroxidů nebo peroxokyselin. Tuto cestu poprvé popsali v roce 1899 Adolf Bayer ve spolupráci s Victorem Villigerem.² Pro stále větší zájem o ekologické procesy se

postupně začíná od stávajícího postupu přípravy upouštět a nahrazuje se za ekologicky přijatelnější, který se od stávajícího liší oxidačním činidlem. Nová metoda využívá tzv. Baeyer-Villigerovy monoxygenázy, které jsou schopny cyklohexanon převést enzymatickou cestou na ϵ -kaprolaktón.³

Prvním krokem reakčního mechanismu je protonace kyslíku karbonylové funkční skupiny cyklohexanonu peroxooctovou kyselinou. Následně dojde k ataku deprotonované peroxokyseliny na uhlíkový atom karbonylové funkční skupiny cyklohexanonu za vzniku tzv. Criegova komplexu. Třetím krokem je odstoupení octanového aniontu a současná migrace uhlíkového substituentu z cyklohexanonu na kyslík peroxoskupiny. Posledním krokem je deprotonace kyslíku karbonylové skupiny za současného vzniku ϵ -kaprolaktónu a kyseliny octové. Celé reakční schéma je pro přehlednost znázorněno na Schématu 1.⁴

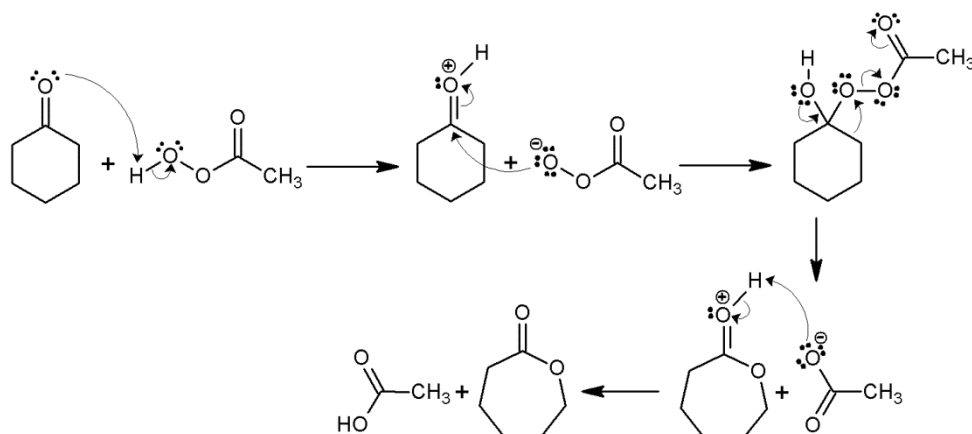


Schéma 1: Reakční mechanismus Baeyer-Villigerovy oxidace cyklohexanonu na ϵ -kaprolaktón.

1.1.2 Příprava trimethylen karbonátu

Dalším důležitým monomerem pro přípravu biodegradovatelných makromolekulárních látek je trimethylen karbonát (TMC), který patří mezi cyklické estery kyseliny uhličitě. Jeho příprava byla z počátku velice problematická z důvodu používání vysoce toxického fosgenu a jeho analog (di- a trifosgen). Od počátku 90. let byla snaha o nahrazení fosgenu za jiné látky, kterými se staly propan-1,3-diol a ethyl-chloroformiát. Příprava z těchto látek již není zatížena toxickým fosgenem, ale nese sebou však velké množství odpadních produktů (EtOH, triethylammonium chlorid).⁵

Současný způsob produkce trimethylen karbonátu je založený na iniciovaném ring-opening procesu, který vychází z cyklického etheru (trimethylen oxid) a ekologického zdroje uhlíku (CO_2). Mechanismem přípravy je nukleofilní adice CO_2 na aktivovanou formu

trimethylen oxidu. Pro aktivaci se zde využívá Lewisovy kyseliny ($\text{VO}(\text{acac})_2$) a pro otevření kruhu tetrabutylammonium bromidu (nukleofil). Reakční mechanismus je uveden na Schématu 2.⁶

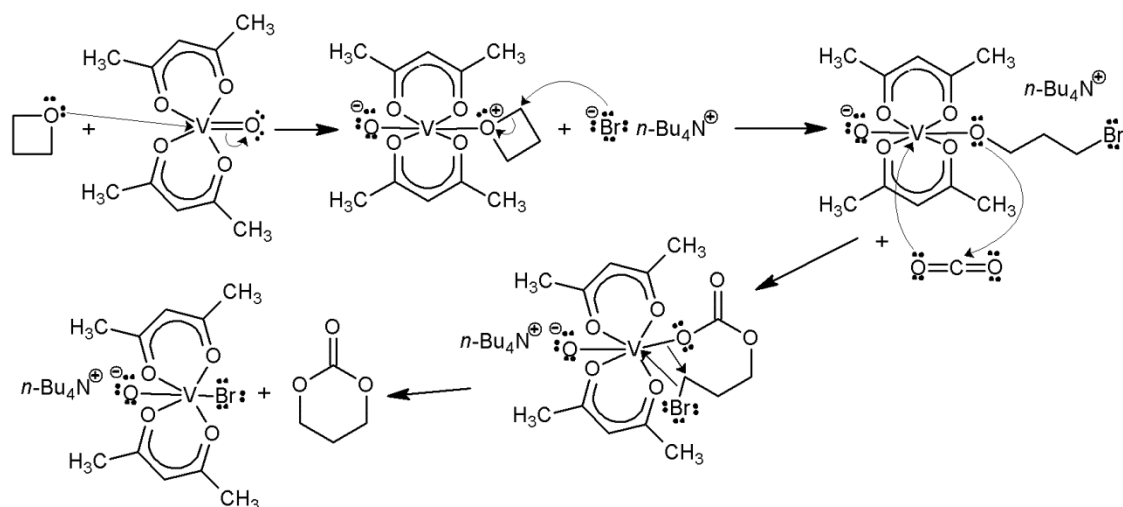


Schéma 2: Reakční mechanismus průmyslové přípravy trimethylen karbonátu.

1.1.3 Příprava ϵ -kaprolaktamu

Jako další z monomerů byl zvolen ϵ -kaprolaktam, který je nezbytný pro výrobu vláken. Příprava tohoto monomeru není příliš složitá a vychází stejně jako v případě ϵ -kaprolaktónu z cyklohexanonu. Příprava je založená na adiční reakci hydroxylaminu na cyklohexanon. V prvním kroku dojde k ataku hydroxylaminu na cyklohexanon při současném odštěpení molekuly vody a vzniku cyklohexanoxímu.⁷ Následně při kyselé katalýze dojde k protonaci oxímu a odštěpení molekuly vody. V dalším kroku dochází ke zvětšení kruhu o jednu NH jednotku. Předposledním krokem je navázání vody za současného odštěpení vodíkového kationtu deprotonovanou kyselinou. Posledním krokem je přesmyk na požadovaný ϵ -kaprolaktam. Celé reakční schéma je znázorněno na Schématu 3.⁸

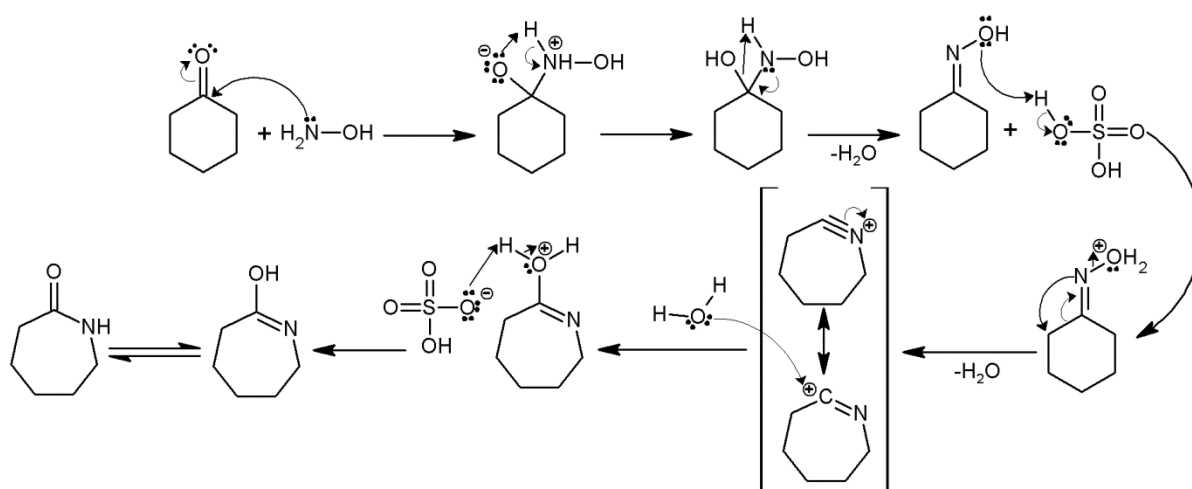
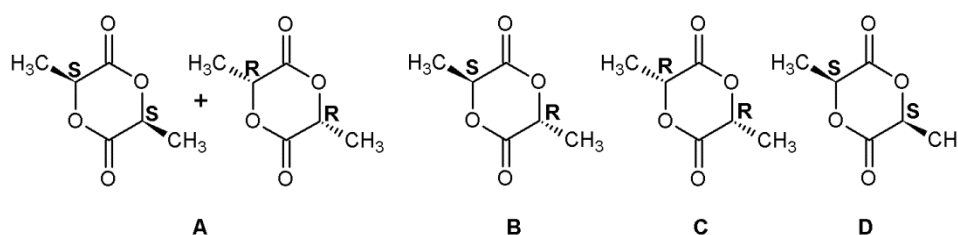


Schéma 3: Reakční mechanismus přípravy ϵ -kaprolaktamu.

1.1.4 Příprava laktidů

Posledním z vybraných monomerů je tzv. laktid, formálně se jedná o cyklický ester složený ze dvou jednotek kyseliny mléčné. Lze ho připravit ve čtyřech formách (Obrázek 2), které se od sebe vzájemně liší stáčením roviny polarizovaného světla. Všechny metody přípravy jsou založeny na re-esterifikaci esteru kyseliny mléčné⁹, nebo soli kyseliny mléčné¹⁰. Výhodou přípravy je původ soli/esteru kyseliny mléčné, který se připravuje fermentací z biomasy (kukuřice, fazole, cukrová třtina a dřevo). Zjednodušený postup přípravy laktidu je uveden na Schématu 4.



Obrázek 2: Různé formy laktidů: *rac*-LA (A), *meso*-LA (B), L-LA (C), D-LA (D).

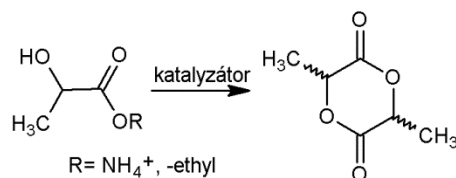


Schéma 4: Průmyslová příprava laktidů.

1.2 Příprava a vlastnosti biodegradovatelných makromolekulárních látek

1.2.1 Ring-opening polymerace vybraných cyklických monomerů

Ring-opening polymerace zkráceně ROP je metoda při které dochází k tvorbě makromolekulárních látek z cyklických monomerů otevřením jejich kruhu. K otevření kruhu dochází nejčastěji použitím iniciátoru, který s monomerem vytvoří dostatečně stabilní intermediát, na kterém může následně narůstat řetězec do požadované délky. Délku řetězců lze do jisté míry ovlivnit použitým iniciátorem/katalyzátorem, ale i celým systémem monomer, iniciátor/katalyzátor, alkohol. Alkohol je do reakční směsi přidáván z několika důvodů. Nejdůležitějším důvodem je aktivace katalyzátoru. Druhou podstatnou funkcí alkoholu je ukončení makromolekul vhodnou funkční skupinou. ROP lze provádět i bez přítomnosti alkoholu jako je tomu například v případě průmyslové polymerace ϵ -kaprolaktónu viz Kapitola 1.2.1.1.

1.2.1.1 Polymerace ϵ -kaprolaktónu pomocí Sn(II) a Mg(II) komplexů

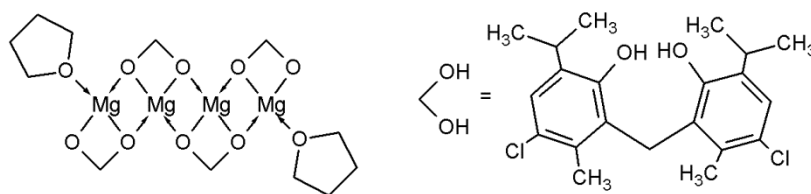
Polykaprolaktón (PCL) patří do skupiny alifatických polyesterů, přičemž řetězec je složený z opakujících se hexanoátových jednotek. Jedná se o semikrystalickou makromolekulární látku se stupněm krystalinity v rozmezí 60 – 70 %. Fyzikální, tepelné a mechanické vlastnosti jsou závislé především na molekulové hmotnosti (polymeračním stupni), míře zesíťování a stupni krystalinity. Při laboratorní teplotě je rozpustný ve velkém množství organických rozpouštědel, nerozpustný je pouze v alkoholech, etheru, petroletheru a ve vodě. Uplatnění je v různých odvětvích, mezi nejvýznamnější patří tkáňové inženýrství, mikroelektronika, lepidlářský průmysl a farmakologie (nosič léčiva s dlouhodobým uvolňováním v těle).¹¹

Celková doba degradace polykaprolaktónu se pohybuje v řádu měsíců až let v závislosti na molekulové hmotnosti, stupni krystalinity a okolních podmínkách (teplota, vlhkost, pH, aj.). V přírodě se vyskytuje mnoho druhů mikroorganismů (houby, bakterie) schopných PCL kompletně rozložit. Mechanismus biodegradace začíná rozložením amorfní fáze (neuspořádané molekuly) a důsledkem je zvýšení krystalinity. Následně dojde k pozvolnému rozkládání krystalinických oblastí (vysoká míra uspořádanosti) za současné autokatalýzy vznikající karboxylové kyseliny. Další možností zvýšení rychlosti degradace je enzymatická katalýza rozkladu krystalinických oblastí.¹¹

Současná průmyslová produkce PCL je založena na bis-(2-ethylhexanoátu)cínatém viz. dále.^{12,13} Moderní metody přípravy PCL se zaměřují na používání iniciátorů, které jsou více ekologicky, ale i biologicky přijatelné. Do této kategorie lze zařadit sloučeniny (komplexy) na bázi Mg, Zn, Ca, ale i Al, P.

Metody přípravy PCL pomocí organohořečnatých sloučenin jsou velmi zajímavou cestou, která není příliš studována. V literatuře jsou uvedeny pouze dvě vědecké skupiny, které se touto problematikou intenzivně zabývaly.

První skupina se zabývala přípravou organohořečnatých komplexů na bázi 2,2'-metylen-bis(4-chloro-6-*isopropyl*-3-methyl)fenolu (Obrázek 3). Vlastní polymerace byla uskutečněna v roztoku toluenu při zvýšené teplotě. Připravené polymery byly charakterizovány a příslušná data jsou shrnuta v Tabulce 1.¹⁴



Obrázek 3: Mg(II) komplex na bázi aryloxidu.

Druhá skupina připravovala PCL pomocí komerčně dostupného ethylmagnesium bromidu. Vlastní polymerace probíhala za zvýšené teploty v roztoku nekoordinujícího rozpouštědla. Výsledky jsou shrnuty v Tabulce 3.¹⁵

V Tabulce 3 je uvedena různorodost připravených makromolekulárních látek v závislosti na vstupním molárním poměru. Při použití vysokých koncentrací lze připravit látky s relativně vysokou molekulovou hmotností a dobrou disperzitou. Při použití nízkých koncentrací jsou produktem řetězce s nižší molekulovou hmotností, které lze následně použít pro kopolymerace jako předpolymery. V případě vynechání benzylalkoholu (BnOH) jsou produktem dlouhé řetězce s horší disperzitou, ale jejich tvorba není tak časově a tepelně náročná jako v uvedených pokusech.

Tabulka 1: Vybrané parametry polymerace ϵ -kaprolaktónu pomocí organohořečnatých sloučenin.^{14,15}

| [M]/[Mg]/[BnOH] ^a | teplota (°C) | čas (h) | Đ | M _n (g·mol ⁻¹) | konverze (%) |
|------------------------------|--------------|---------|------|---------------------------------------|--------------|
| 50/1/2 | 56 | 0,5 | 1,11 | 5600 | 99 |
| 100/1/2 | | 1 | 1,14 | 11000 | |
| 200/1/2 | | 3 | 1,11 | 24600 | |
| 400/1/2 | | 3 | 1,19 | 43100 | |
| 400/1/16 | | 1 | 1,06 | 5400,0 | |
| 5000/1/500 | | 2 | 1,12 | 2200 | |
| 200/1/0 | 50 | 0,33 | 1,70 | 28300 | 70 |
| 200/1/0 | 70 | 1 | 1,70 | 36100 | 70 |

^a Molární poměr komponent: monomer/katalyzátor/benzylalkohol.

Průmyslová produkce PCL je založená na bis-(2-ethylhexanoátu)cínatém (Schéma 5A). Z hlediska životního prostředí se jedná o nepříliš ekologický postup, ale z hlediska ekonomického jde o velice výhodný postup (levný katalyzátor). Příprava katalyzátoru není nijak složitá a vychází z oxidu cínatého a kyseliny 2-ethylhexanové v koordinujícím rozpouštědle. Vlastní polymerace probíhá při zvýšené teplotě v koordinujícím rozpouštědle (THF). U připravených polymerů byly následně studovány některé vlastnosti. Zjištěné údaje jsou uvedeny v Tabulce 2. Významnou roli na vzniklý PCL má přítomný *n*-butylalkohol (*n*BuOH), který napomáhá otevření kruhu a zakončuje řetězce. Pokud se v reakční směsi nevyskytuje, pak je molekulová hmotnost o dva řády vyšší než v přítomnosti *n*-butylalkoholu.^{12,13} Pravděpodobný reakční mechanismus je znázorněn na Schématu 5.¹¹

Tabulka 2: Vybrané parametry průmyslově používané polymerace ϵ -kaprolaktónu.

| [M]/[Sn]/[<i>n</i> BuOH] ^a | teplota (°C) | Đ | M _n (g·mol ⁻¹) |
|--|--------------|------|---------------------------------------|
| 100/1/0 | 80 | 1,40 | 283000 |
| 250/1/0,6 | | 1,43 | 17700 |

^a Molární poměr komponent: monomer/katalyzátor/*n*-butylalkohol.

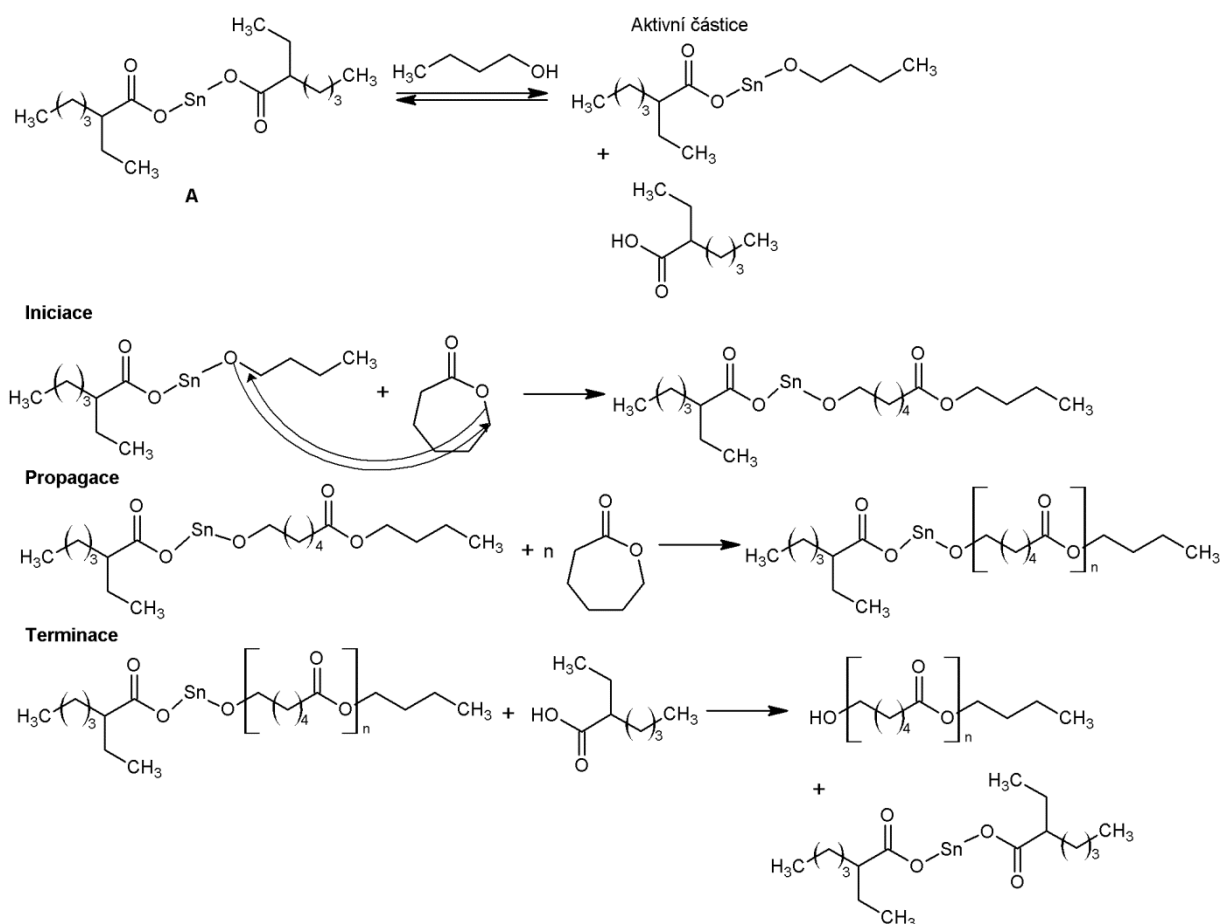


Schéma 5: Mechanismus průmyslové polymerace ϵ -kaprolaktónu.

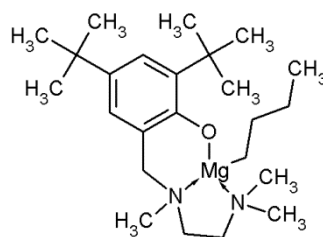
Porovnáním výsledků organohořečnatých katalyzátorů a cínatého komplexu je na první pohled patrné, že při použití Sn(II) komplexu je dosaženo podstatně vyšší molekulové hmotnosti (délky řetězců) než při použití Mg(II) komplexů. Index polydisperzity (distribuce molekulových hmotností) je v obou případech srovnatelný a poskytuje tak organohořečnatým sloučeninám prostor pro další výzkum nových komplexů (viz. Experimentální část).

1.2.1.2 Polymerace trimethylen karbonátu pomocí Mg(II) komplexů

Formálně se jedná o cyklický ester, od kterého poprvé připravili makromolekulární materiál Carothers a Natta v roce 1930¹⁶. Vznikající polytrimethylenkarbonát (PTMC) je odbouratelný enzymatickou cestou, ale na rozdíl od PCL je výrazně stabilnější vůči hydrolyze *in vitro*. Jeho použití ve farmakochemii klade důraz na netoxickou přípravu pomocí katalyzátorů / iniciátorů na bázi biogenních prvků (Zn, Ca, Mg, ...). Velké využití je při kopolymeračních reakcích nejčastěji s L-laktidem. Vzniklý kopolymer lze použít jako fixační materiál při zlomeninách drobných kostí v těle.¹⁷

Komerčně se polytrimethylenkarbonát nepřipravuje, z tohoto důvodu je zde velká možnost pro přípravu katalyzátorů / iniciátorů na bázi organokovových sloučenin a to zejména organohořečnatých pro jejich ekologickou přijatelnost. V literatuře je popsáno použití iniciátorů na bázi β -diaminu (Obrázek 4). Mechanismus vlastní polymerační reakce je značně složitý. Prvním krokem je iniciace pomocí Lewisovy kyseliny (organokovový komplex). Následně dojde k otevření kruhu TMC a postupné adici jednotlivých monomerních jednotek na rostoucí makromolekulu. Terminační krok je uskutečněn přítomným benzylalkoholem, který vytváří nereaktivní konce makromolekul. Vybrané parametry připravených makromolekulárních látek jsou uvedeny v Tabulce 3.¹⁸

Z Tabulky 3 je vidět vliv benzylalkoholu, který výrazně ovlivňuje molekulovou hmotnost, ale zejména index polydisperzity vznikající makromolekuly. V případě polymerace bez benzylalkoholu vznikají dlouhé řetězce, ale index polydisperzity je velmi vysoký. Oproti tomu v přítomnosti benzylalkoholu jsou produktem kratší řetězce s podstatně menším rozptylem molekulových hmotností.



Obrázek 4: Mg(II) komplex na bázi β -diaminu.¹⁸

Tabulka 3: Vybrané parametry polymeračních reakcí TMC.¹⁸

| [M]/[Mg]/[BnOH] ^a | teplota (°C) | čas (min) | Đ | M _n (g·mol ⁻¹) | konverze (%) |
|------------------------------|--------------|-----------|------|---------------------------------------|--------------|
| 1000/1/0 | 60 | 0,25 | 5,12 | 312000 | >99 |
| 1000/1/5 | 60 | 0,25 | 1,67 | 20100 | 93 |

^a Molární poměr komponent: monomer/katalyzátor/benzylalkohol.

1.2.1.3 Průmyslový postup polymerace ϵ -kaprolaktamu

Polyamid (Nylon 6) svojí povahou nespadá mezi polyestery ani mezi polykarbonáty. Byl zvolen pro svou důležitost v průmyslu zabývajícím se přípravou syntetických vláken a tkanin. Jeho úloha je nezastupitelná žádnou jinou makromolekulární látkou vyjma obdobných polyamidů.

Průmyslová polymerace ϵ -kaprolaktamu je katalyzovaná přidávkem hydrochloridu acyklického nebo cyklického aminu. Jedná se o aniontovou polymeraci. Katalyzátor zde má

za úkol otevřít kruh za současné aktivace vzniklé molekuly. Vlastní polymerace probíhá v inertní atmosféře za vysoké teploty (200 - 300 °C). Doba polymerace se odvíjí od použitého katalyzátoru. Vznikající makromolekulární látka je ihned zvlákňována z taveniny a dále využívána pro další účely. Zjednodušený postup polymerace je uveden na Schématu 6.¹⁹

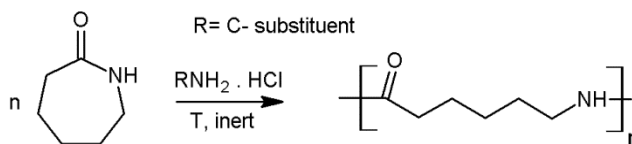


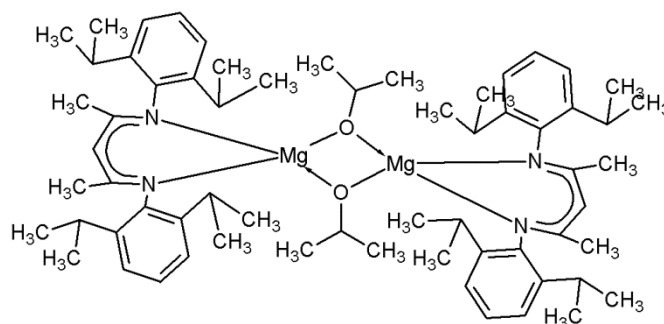
Schéma 6: Průmyslová polymerace ϵ -kaprolaktamu.

1.2.1.4 Polymerace laktidů pomocí Sn(II) a Mg(II) komplexů

Polylaktid (PLA) se formálně řadí mezi polyestery. Použitým typem monomeru (viz. Obrázek 2) lze do jisté míry řídit stereoregularitu vzniklé makromolekulární látky. Využití polylaktidu je široké, mezi nejdůležitější aplikace patří chemický průmysl, farmakologie a průmysl obalového materiálu. Vlastní polymeraci lze katalyzovat/iniciovat velkou řadou chemických látek, nejčastěji se používají organokovové komplexy, kterými lze řídit stereoregularitu a molekulovou hmotnost vznikající makromolekulární látky.

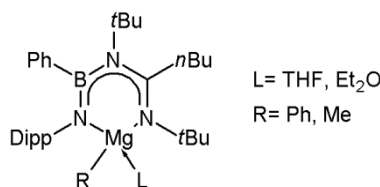
Obdobně jako u průmyslové polymerace ϵ -kaprolaktónu, tak i v případě laktidů se využívá méně ekologický katalyzátor na bázi cínu (viz. Kapitola 1.2.1.1). Snahou je nahradit stávající postup použitím ekologicky přijatelných katalyzátorů na bázi biogenních prvků (Mg, Ca, Zn, Al, P).

Jednou ze skupin organohořečnatých sloučenin jsou komplexy na bázi β -diiminátů, kde je atom hořčíku koordinován mezi dva atomy dusíku, které jsou stabilizované objemnými substituenty (Obrázek 5). Cílem bylo zjistit kinetiku vlastní polymerace, která je v případě hořečnatého komplexu velmi rychlá (během 5 minut je dosaženo 96% konverze). Stejná skupina se zabývala přípravou nejen Mg(II), ale i Zn(II) komplexů, se kterými polymerace probíhá s obdobnou úspěšností. Výsledky polymeračních reakcí v přítomnosti Mg(II) komplexů jsou uvedeny v Tabulce 4.²⁰



Obrázek 5: Komplex Mg(II) na bázi β -diiminátu.

Další skupinou jsou komplexy na bázi hybridních boramidinátových / amidinátových ligandů (bamam) koordinujících atom hořčíku (Obrázek 6). Tyto hybridní ligandy jsou složitější analoga β -diketiminátů, které formálně patří mezi chelatující ligandy. Výsledky polymerací jsou shrnuty v Tabulce 4.²¹



Obrázek 6: Komplex Mg(II) na bázi boraamidinátu / amidinátu.

Tabulka 4 poukazuje na patrný rozdíl při použití komplexů na bázi β -diiminátů a hybridních boramidinátových / amidinátových komplexů hořčíku. V prvním případě jsou produktem dlouhé řetězce s nízkým indexem polydisperzity a vysokou konverzí. Ve druhém případě jsou produktem sice dlouhé řetězce, ale index polydisperzity i konverze jsou podstatně horší.

Tabulka 4: Vybrané parametry polymerace L-laktidu pomocí Mg(II) sloučenin.^{20,21}

| Typ katalyzátoru | [L-LA] /[Mg]/[<i>i</i> PrOH] ^a | teplota (°C) | čas (min) | \bar{D} | M_n (g·mol ⁻¹) | konverze (%) |
|--|---|-----------------|--------------|-----------|---------------------------------|-----------------|
| [(BDI- <i>i</i> Pr)MgO <i>i</i> Pr] ₂ | 300/1/1 | 20 | 5 | 1,33 | 39800 | 98 |
| | 500/1/1 | 20 | 5 | 1,35 | 55300 | 96 |
| (MeMgOEt ₂)bamam | 100/1/0 | 25 | 150 | 1,44 | 61100 | 61 |
| (PhMgTHF)bamam | 100/1/0 | 25 | 120 | 1,74 | - ^b | >99 |

^a Molární poměr komponent: L-laktid/katalyzátor/*iso*-propyl alkohol.

^b Nebylo určeno.

Komerční příprava polylaktidu je stejně jako u ϵ -kaprolaktónu (viz. Kapitola 1.2.1.1) založená na cínaté soli. Obě polymerační reakce mají i společný mechanismus (viz. Schéma

5). V Tabulce 5 jsou uvedeny vybrané parametry průmyslově používané metody pro přípravu polylaktidu.¹³

Tabulka 5: Vybrané parametry průmyslové polymerace laktidu.

| $[M]/[Sn]^a$ | teplota (°C) | M_n (g·mol ⁻¹) |
|--------------|--------------|------------------------------|
| 20/1 | 80 | 130000 |

^a Molární poměr komponent: monomer/katalyzátor.

V porovnání s průmyslovou polymerací jsou patrné nepříliš přesvědčivé výsledky při použití organohořečnatých katalyzátorů, to však neznamená jejich úplné vyloučení. Moderní organokovová chemie je schopná připravit stejně kvalitní katalyzátory jako průmyslově používaný.

1.2.2 Degradace biopolymerů²²

Průmyslovými metodami syntézy makromolekulárních látek (polykondenzace, polyadice, radikálové polymerace, emulzní, suspenzní a iontové polymerace) jsou produkty, které lze jen obtížně následně zpracovat, a tím vzniká obrovské množství odpadů. Dnešní tendencí je snaha o nahrazení stávajících obtížně odbouratelných makromolekulárních látek (PE, PP, PVC) snadno odbouratelnými (PCL, PVL, PLA, PTMC). Tyto označujeme jako biodegradovatelné, protože podléhají aerobnímu/anaerobnímu rozkladu na biologicky přijatelné produkty (CO₂, H₂O, methan, biomasa,...).

Biodegradovatelnost je jednou z nejdůležitějších vlastností připravovaných makromolekulárních látek, především z hlediska následného použití (farmakologie, průmysl obalových materiálů a potravinářský průmysl). Současné trendy ve farmakologii a medicíně se zaměřují na využití makromolekulárních látek jako nosičů dlouhodobě působících léků a fixačních materiálů při zlomeninách, při kterých je biologická rozložitelnost nepostradatelnou vlastností. Zároveň je důležité, aby produkty vznikající rozkladem nebyly pro organismus toxické a tělo je mohlo snadno vyloučit. Biodegradovatelné makromolekulární látky musí splňovat pevně vymezená kritéria, která byla stanovena v devadesátých letech na celosvětové konferenci o biodegradaci (*Meeting Summary of the International Workshop on Biodegradability*).²³ Tato kritéria byla sepsána do několika tezí, které jsou shrnuty v následujícím odstavci.

Materiál vyrobený jako biodegradovatelný musí splňovat konkrétní cestu likvidace při kompostování, čištění odpadních vod, denitrifikaci nebo při anaerobním zpracování kalu.

Rychlost degradace musí být v souladu s použitou metodou likvidace, do které je zahrnuta konkrétní makromolekulární látka a zároveň je kontrolována akumulace v životním prostředí. Konečné produkty aerobní biodegradace jsou oxid uhličitý, voda a minerální látky, přičemž meziprodukty zahrnují produkci biomasy a humusu. V případě anaerobní biodegradace jsou produkty obdobné. Materiál musí být také bezpečně rozložitelný a nesmí mít negativní vliv na proces odstraňování nebo použití konečných produktů odstraňování.

1.2.2.1 Nebiologická degradace makromolekulárních látek

Tomuto typu degradace podléhá velké množství makromolekulárních látek, mezi které patří polyestery, polyanhydridy, polyamidy, polykarbonáty a další. Jedná se o chemickou hydrolýzu, která může probíhat i v celém objemu materiálu, vyjma silně hydrofobních makromolekulárních látek. Pro úspěšné rozkládání jsou nezbytné vhodné podmínky (teplota, složení makromolekulárních látek, typ chemické vazby, pH a hydrofilicita makromolekulární látky) a přítomnost aktivních částic (kyseliny, zásady, kationty, nukleofily, micelární a fázově transportní složky), které jsou zastoupeny ve vlastním polymeru nebo v prostředí, kde dochází k rozkladu.

1.2.2.2 Biologická degradace makromolekulárních látek

Makromolekulární látky podléhající biologické degradaci jsou nejčastěji rozkládány uvnitř buněk pomocí enzymů či metabolitů (kyseliny, peroxidy). Kromě mikroorganismů (bakterie, houby) mohou makromolekulární látky rozkládat i makroorganismy (žížaly, švábi, termiti, a cvrčci), které mohou způsobit mechanickou, chemickou nebo enzymatickou erozi.

Mikrobiální degradace zahrnuje dva základní kroky: prvním je depolymerace nebo štěpení hlavních řetězců a druhým krokem je mineralizace. K prvnímu kroku dochází nejčastěji mimo vlastní mikroorganismus vlivem délky polymerního řetězce a nerozpustné povaze některých makromolekulárních látek. Za tento krok jsou odpovědné nejčastěji extracelulární enzymy, které se dělí na *endo* (náhodné štěpení vazeb polymerního řetězce) a *exo* (sekvenční štěpení hlavního řetězce na monomery). Ve chvíli, kdy mají částice délku oligomerů (molekuly o velikosti několika merů) nebo monomerů jsou transportovány dovnitř buňky, kde dochází k jejich mineralizaci na adenosin trifosfát (ATP), plyny (CO₂, H₂, N₂, CH₄), vodu, chlorid sodný, minerály a biomasu. Výsledné produkty jsou závislé na způsobu degradace, prostředí, ve kterém děj probíhá a na typu organismu.

1.2.2.2.1 Enzymatická hydrolýza

Hydrolýze podléhá celá řada makromolekulárních látek, které obsahují peptidové, glykosidické popřípadě esterové vazby. Cílem hydrolýzy je rozštěpit řetězec na co nejkratší úseky (oligomery, monomery). Podle typu makromolekulární látky se enzymy dělí do několika skupin, kterými jsou: proteázy, esterázy a glukosid hydrolázy.

- Proteolytické enzymy nejčastěji hydrolyzují peptidové (amidové) vazby. Dělí se do 4 základních tříd podle charakteristických katalytických skupin (-OH, -SH, -COOH) přítomných v místě působení na serinové, cysteinové, asparagové a metaloproteázy.
- Esterázy jsou nejrozšířenější skupinou enzymů v přírodě. Jak již jejich název napovídá, štěpí esterové vazby pomocí vody. Vzniklé alkoholy mohou být alifatické, aromatické, jednofunkční nebo vícefunkční. Druhým produktem hydrolýzy je kyselina, která může být jak anorganická, tak i organická. Esterázy lze rozdělit podle typu substrátu, který rozkládají na hydrolázy karboxylových esterů (lipázy), fosforečnanových monoesterů, fosforečnanových diesterů, síranových esterů a hydrolázy thiolových esterů.
- Glykosidázy (glukosid hydrolázy) hydrolyzují glykosidické vazby, které obsahuje celulóza, škrob a jejich deriváty. Jedná se o nepostradatelné enzymy, které se vyskytují u všech organismů. Mohou být intracelulární i extracelulární, dělí se na dvě velké skupiny, kterými jsou amylázy a celulózy.

1.2.2.3 Enzymatická oxidace

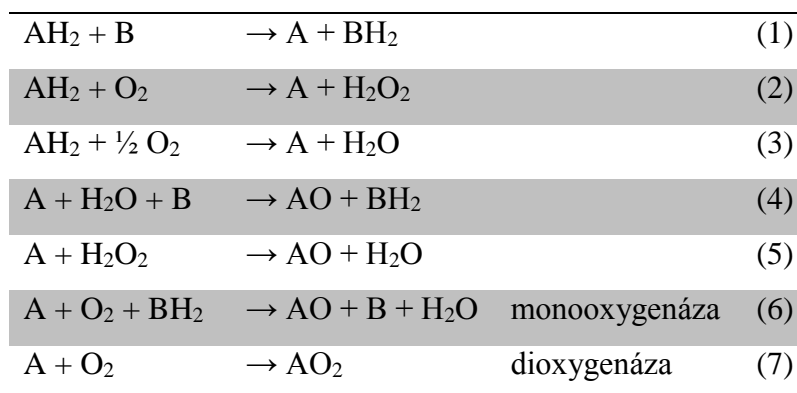
Biologická oxidace/redukce makromolekulární látky se uskutečňuje pomocí velkého množství enzymů, kterým se obecně říká oxidoreduktázy. Oxidace nebo redukce substrátu může probíhat různými cestami (Schéma 7).

Největší počet oxidoreduktáz působí na makromolekulární látku podle reakce (1). Jedná se o enzymaticky katalyzovanou oxidaci substrátu (makromolekulární látka), při které dochází k odštěpení vodíku v přítomnosti akceptoru B (ferricytochrom, NAD^+).

V případě reakce (2) a (3) dochází k tvorbě peroxidu vodíku (peroxo- oxidázy) nebo k tvorbě vody (hydro- oxidázy). Tento typ reakcí je pozorovatelný pouze v aerobních podmínkách z důvodu přítomnosti vzdušného kyslíku.

Reakce (4 – 7) jsou založeny na začlenění atomu kyslíku do molekuly substrátu. Podle toho kolik atomů kyslíku enzym poskytne, se dělí na monooxygenázy a dioxygenázy.

Monooxygenázy poskytují jeden atom kyslíku za současné oxidace ko-substrátu B (NADH, NADPH). Dioxygenázy katalyzují začlenění celé molekuly kyslíku do substrátu ve formě karboxylové nebo hydroperoxidové skupiny.



A= substrát (makromolekulární látka).

B= akceptor/ko-substrát (NAD⁺/NADPH).

Schéma 7: Možné oxidační pochody při enzymatické oxidaci.

1.2.2.4 Míra biodegradace makromolekulárních látek

Na míru biodegradability makromolekulární látky je nutné nahlížet z různých pohledů, protože degradace může probíhat různými mechanismy. Dále může biodegradabilitu ovlivňovat typ makromolekulární látky, množství přítomného kyslíku, chemické vlivy (pH, elektrolyty,...), teplota a množství vody. Míra rozkladu se může lišit, pokud probíhá aerobně či anaerobně. Obecně lze říci, že každá makromolekulární látka je svým způsobem biodegradovatelná a liší se od sebe pouze dobou rozkládání a vznikajícími produkty.

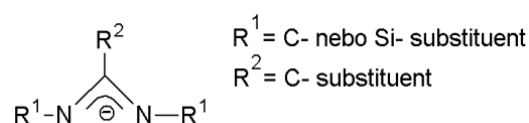
Pro sledování míry biologické degradace se používá standardní test, který nese název „test kompostability plastů.“²⁴ Vyjma chemické analýzy test obsahuje i test chemické rozložitelnosti v laboratorních podmínkách, simulaci v reálných podmínkách, zjišťování kvality vznikajícího kompostu a jeho ekotoxicity (sledováno na ječmenu, hrotnatkách a jiných drobných živočiších). Biodegradovatelné jsou označeny makromolekulární látky, u kterých je v laboratorních podmínkách převedeno alespoň 60 % organického uhlíku na CO₂, H₂O a biomasu (kompost) v průběhu 6 měsíců. V reálných podmínkách kompostace musí být převedeno alespoň 90 % materiálu na částice o velikosti max. 2 mm, aby byl umožněn další rozklad na produkty (CO₂, H₂O, biomasa).¹

1.3 Příprava a vlastnosti amidinátů hořečnatých

Chemie organohořečnatých sloučenin byla poprvé publikována již v roce 1900 Victorem Grignardem²⁵, kde popsal přípravu a využití organohořečnatých sloučenin dnes důvěrně známých jako Grignardova činidla. Příprava je založena na reakci mezi halogenalkanem (-cykloalkanem, -arylem) s kovovým hořčíkem v koordinujícím rozpouštědle (Et₂O, THF). Jejich uplatnění je jak v organických syntézách (alkylace, příprava alkoholů, polymerace,...), tak i v anorganické chemii pro přípravu různých koordinačních i organohořečnatých sloučenin. Současné směry se ubírají cestou přípravy nových Grignardových činidel na bázi nenasycených NCN komplexů bohatých na π -elektrony, mezi které patří anidináty, guanidináty a další.

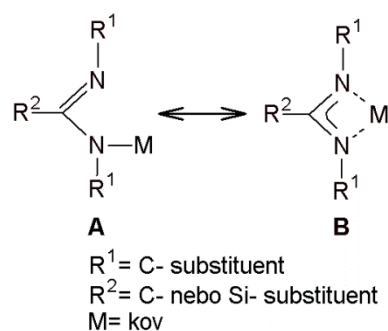
1.3.1 Vlastnosti amidinátů hořečnatých

Amidináty, dříve chápány jako deriváty kyseliny octové, patří dnes do významné a široké skupiny aryl, cykloalkyl a alkyl substituovaných amidoimidů karboxylových kyselin. Na základě jejich strukturální podoby (Obrázek 7) lze obecně říci, že se jedná o konjugovaný systém polarizovaných dvojných vazeb bohatý na π -elektrony.

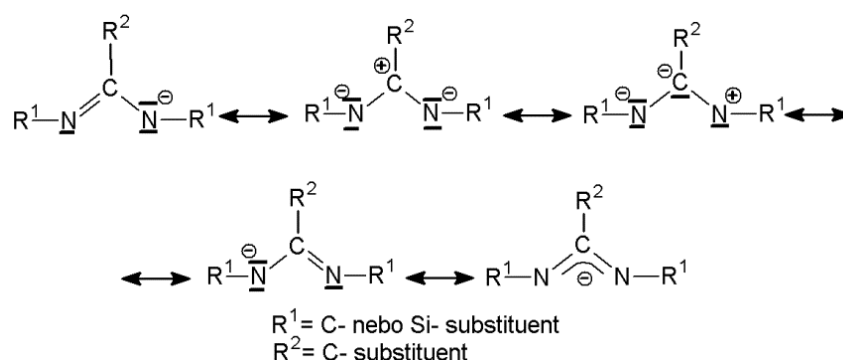


Obrázek 7: Strukturální motiv amidinátových ligandů.²⁶

Amidináty nesoucí na centrálním (střečovém) uhlíku složitější a stericky náročnější substituenty mezi které patří alkyl, cykloalkyl, aryl nebo heteroaryl se formálně řadí mezi složitější analoga formamidinátů. Amidinátové ligandy jako takové poskytují různé vazebné možnosti k centrálnímu atomu kovu (Obrázek 8). V prvním případě se může jednat o nesympetrický η^1 -monodentátní typ vazby, ve které je kov vázán přímo na jeden atom dusíku v N-C-N skeletu (Obrázek 8A). Tato vazba zároveň potlačuje delokalizaci π -elektronů sousední dvojně C=N vazby. Druhou možností je η^2 -bidentátní typ vazby k centrálnímu atomu kovu (Obrázek 8B). Vznik této vazby doprovází delokalizace π -elektronů v celém N-C-N amidinátovém skeletu. K jednoduššímu pochopení vazebných možností amidinátového ligandu jsou na Obrázku 9 uvedeny významné rezonanční struktury.



Obrázek 8: Mono- (A) a bidentátní vazba (B) v amidinátových komplexech.²⁷



Obrázek 9: Významné rezonanční struktury amidinátového ligandu.²⁶

1.3.1.1 Schlenkova rovnováha

Schlenkova rovnováha je vlastností Grignardových činidel, při které dochází k ustavení rovnováhy mezi nesolvatovanými a solvatovanými molekulami Grignardových činidel v koordinujících rozpouštědlech jako je THF nebo Et₂O. V závislosti na použitém Grignardově činidle, substrátu a rozpouštědle lze pozorovat různou reaktivitu (Tabulka 6).²⁸ Podoba vzniklé molekuly ve Schlenkově rovnováze závisí na mnoha faktorech, zahrnujících typ halogenu a organického substituentu, teplotu, při které je konkrétní úsek rovnováhy studován (Schéma 8). Dalšími faktory jsou koncentrace činidla a specifický systém rozpouštědla. Například pro nízkou koncentraci Grignardova činidla (<0,1 M) je pravděpodobnější vznik monomerních forem. Naopak pro vysoké koncentrace (>0,5 M) vznikají dimerní formy. Pravděpodobná podoba Schlenkovy rovnováhy je patrná ze Schématu 8.²⁹ Podobu molekuly lze určit několika metodami. Jednou z metod je termometrická titrace zředěných roztoků (0,01 M). Pro koncentrovanější roztoky (~0,1 M) je obtížná interpretace výsledků, proto je pro koncentrovanější roztoky vhodnější použít ebullioskopická měření.³⁰ Současné metody pro studování Schlenkovy rovnováhy využívají NMR spektroskopii, v případě připraveného monokrystalického materiálu rentgenostrukturní analýzu.

Nejpoužívanější metoda je elektrolýza, při které dochází k rozdělení intermediátu na anodickou a katodickou část.

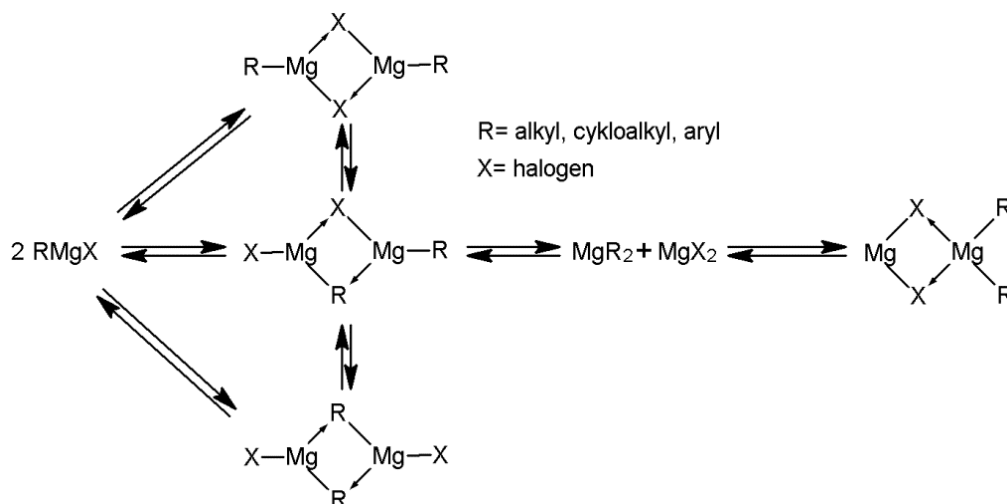


Schéma 8: Schlenkova rovnováha.

Tabulka 6: Počáteční reakční rychlosti při různých teplotách pro 0,5 M substrát a 0,5 M butylhořečnatou sloučeninu.

| Grignardovo činidlo | aceton | | Me- acetát | | azobenzen | | Me-trifluoro-acetát | | 1-hexyn | | sec.butyl crotonát | |
|--|-------------------|-----|-------------------|------|-------------------|-----|---------------------|-----|-------------------|-----|--------------------|------|
| | Et ₂ O | THF | Et ₂ O | THF | Et ₂ O | THF | Et ₂ O | THF | Et ₂ O | THF | Et ₂ O | THF |
| (C ₄ H ₉) ₂ Mg | 2000 | 25 | 23 | 0,30 | 1,02 | 1,4 | 3000 | 15 | 0,0030 | - | 15,5 | 0,27 |
| C ₄ H ₉ MgCl | 390 | 19 | 6,5 | 0,28 | 1,02 | 1,4 | 600 | - | 0,0029 | - | 1,7 | - |
| C ₄ H ₉ MgBr | 21,5 | 18 | 0,23 | 0,23 | 0,025 | 1,0 | 30 | 11 | 0,00033 | - | 0,28 | 0,24 |
| C ₄ H ₉ MgI | 6,0 | - | 0,053 | - | 0,0023 | - | 7,2 | - | 0,00040 | - | 0,07 | - |
| T ° | 150 | | 250 | | 140 | | 160 | | 60 | | 120 | |

1.3.2 Příprava amidinátů hořečnatých

1.3.2.1 Příprava z amidinů

První kategorie příprav amidinátů hořečnatých využívá deprotonace amidinů pomocí báze obsahující atom lithia jako reaktantu v prvním kroku. Meziproduktem je amidinát lithný, který je následně podroben reakci s alkyl / aryl magnesium halogenidem. Produktem druhého kroku je již požadovaný amidinát hořečnatý. Mechanismem celé přípravy je elektrofilní substituce, při které je v prvním kroku atom vodíku v amidinu nahrazen atomem lithia a ve druhém kroku je stejným způsobem atom lithia nahrazen hořčíkem. Hnací silou prvního kroku je elektrofilní atak částice lithia na π -elektronově bohatý deprotonovaný amidinový skelet, za současné eliminace vedlejšího produktu obohaceného o odstupující atom vodíku.

Hnací silou druhého kroku je reakce s Grignardovým činidlem za současného uvolnění lithného halogenidu.

Příkladem uvedené přípravy je syntéza heteroleptického amidinátu stabilizovaného dvěma disubstituovanými fenoly z *N,N'*-bis(2,6-di-*i*-propylfenyl)-*t*-butylamidinu a jednou molekulou koordinujícího rozpouštědla (Et₂O, THF).³¹ Produktem reakce popsaného amidinu, *tert*-butyllithia a *iso*-propylmagnesiumchloridu je sloučenina krystalizující jako deformovaný tetraedr. Atom hořčíku je zde koordinován dvěma vazbami k amidinátovému ligandu, jednou vazbou k *iso*-propylu a jednou vazbou ke koordinujícímu rozpouštědлу. (Schéma 9)

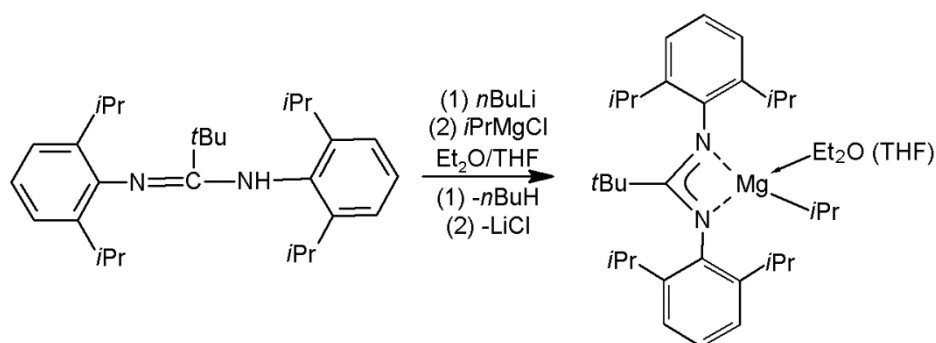


Schéma 9

Příprava homoleptického amidinátu hořečnatého je jednokroková cesta z *N,N'*-bis(2,6-di-*i*-propylfenyl)-4-methylfenylamidinu s dibutylhořčíkem ve stechiometrickém poměru 2:1. Centrální atom hořčíku je zde bidentátně koordinován dvěma amidinátovými ligandy, které zaručují velkou stabilitu celé molekuly. Postup přípravy je uvedený na Schématu 10.³²

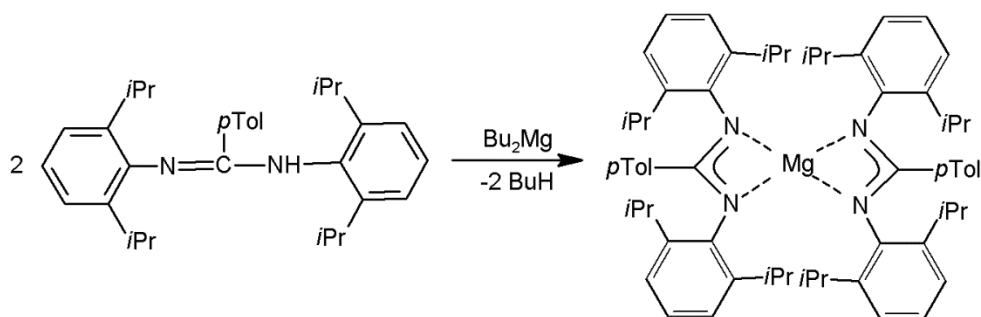


Schéma 10

Amidináty hořečnaté se mohou vyskytovat ve dvou formách- heteroleptické a homoleptické. Heteroleptické komplexy jsou tvořeny dvěma rozdílnými substituenty / ligandy. V tomto případě je jedním z ligandů amidinátový skelet a druhým substituentem nejčastěji bývá alkyl / aryl případně halogenid. U homoleptických komplexů jsou oba substi-

tuenty / ligandy identické. V tomto případě jsou to amidinátové skelety, nejčastěji bidentátně vázané k centrálnímu atomu hořčíku. Princip přípravy je patrný ze Schématu 11.^{31,33} Směr, kterým reakce bude probíhat lze ovlivnit několika faktory, kterými je reakční stechiometrie a sterická náročnost substituentů na obou dusíkových atomech, ale i na středovém uhlíku amidinátového skeletu.

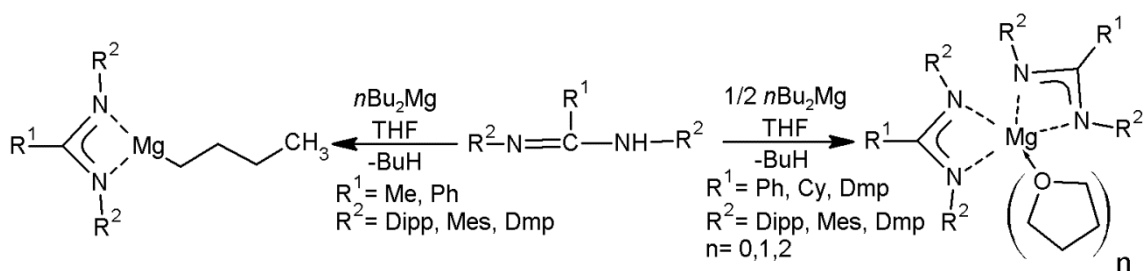


Schéma 11

Méně běžné jsou amidinátové komplexy obsahující na hořčíku cyklopentadienylový (Cp) kruh. Toto uspořádání je vhodné zejména pro další použití (CVD prekurzory, studium mezikroků při CVD procesech, katalýza polymerace olefinů). Příprava se příliš neliší od uvedených postupů. Pro lepší představu je naznačena na Schématu 12.²⁷ V prvním kroku přípravy vzniká heteroleptický amidinát hořečnatý. Centrální atom hořčíku je substituován cyklopentadienylovým kruhem, který je klíčový pro další aplikace. V případě následné reakce dvou ekvivalentů heteroleptické sloučeniny dochází ke vzniku homoleptické. Tato poslední reakce je důsledkem Schlenkovy rovnováhy a koordinujícího rozpouštědla.

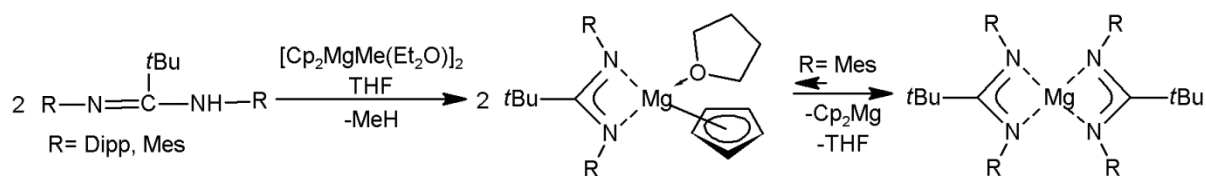
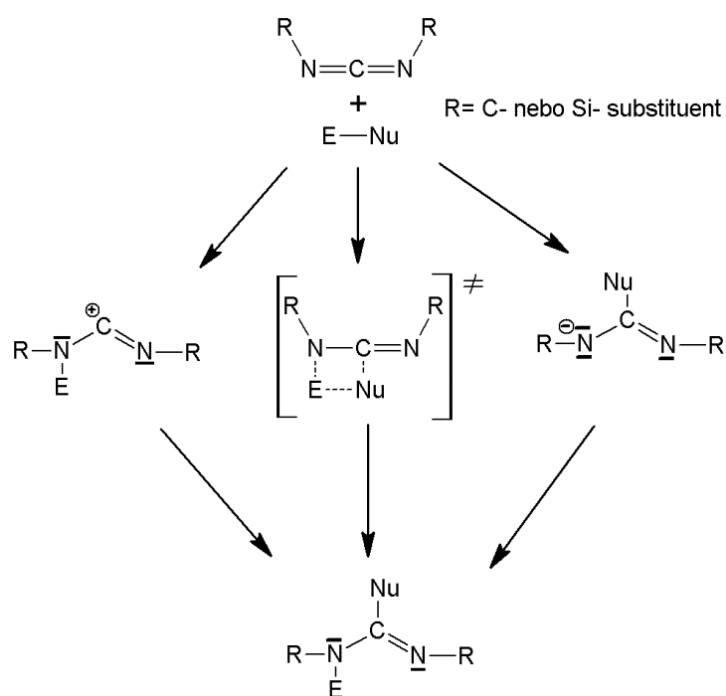


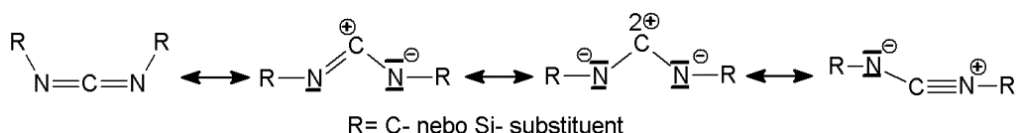
Schéma 12

1.3.2.2 Příprava z karbodiimidů

Karbodiimidy obsahující ve svém N=C=N skeletu kumulované polarizované dvojné vazby jsou vhodnými sloučeninami pro adiční reakce, které probíhají na středovém uhlíkovém atomu (Obrázek 10). Strukturální povaha a rozložení parciálních nábojů umožňuje elektrofilní, ale i nukleofilní adice (Obrázek 11).²⁶



Obrázek 10: Adiční reakce karbodiimidů.²⁶

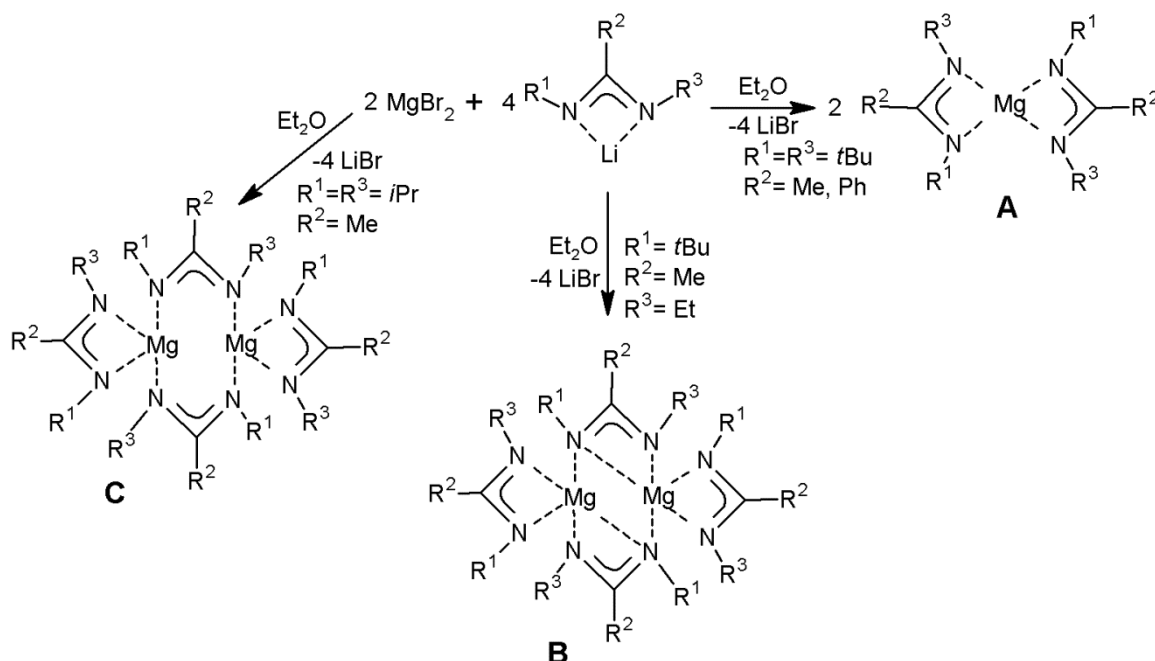


Obrázek 11: Významné rezonanční struktury karbodiimidů.²⁶

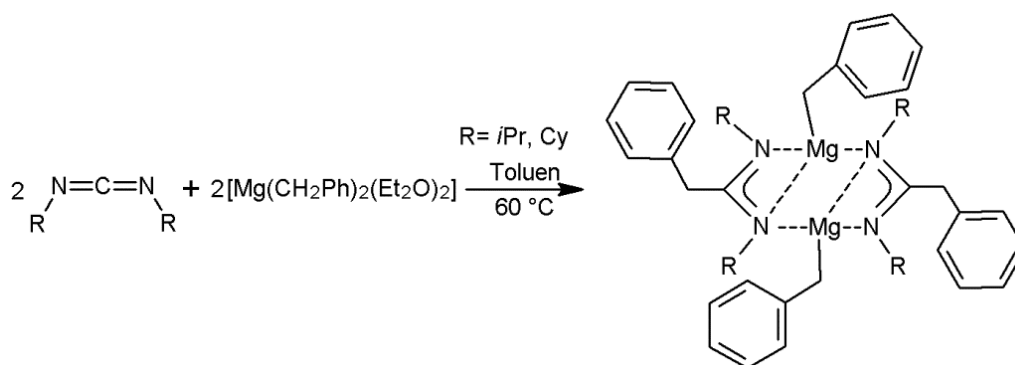
Velkou částí reakcí vedoucích k amidinátům hořečnatým jsou adice bází obsahujících atom lithia za vzniku amidinátů lithných nebo adice bází s hořčíkovým atomem za vzniku amidinátů hořečnatých. V prvním případě se jedná o přípravu dvoukrokovou, v druhém případě se jedná o jednokrokovou přípravu. Ve výsledném amidinátu může být atom hořčíku vázán mono- (Obrázek 8A) nebo bidentátně (Obrázek 8B).

Příkladem dvoukrokové přípravy amidinátu hořečnatého je adice dihalogenu magnezia na amidinát lithný. Vznikající homoleptický amidinát hořečnatý lze ovlivnit typem substituentů na obou atomech dusíku. Produktem může být monomerní amidinát (Schéma 13A), složitější dimerní amidinát (Schéma 13B) nebo sloučenina tvořící přechod mezi dimerním a monomerním amidinátem hořečnatým (Schéma 13C). V případě dimerního produktu (Schéma 13B) dochází vlivem sterické náročnosti substituentů k větší stabilizaci komplexu intramolekulárními můstky mezi atomy dusíku a hořčíku obou monomerních jednotek. Třetí typ sloučeniny (Schéma 13C) tvoří přechod mezi monomerní a dimerní strukturou amidinátu hořečnatého. Toto uskupení úzce souvisí s rovnováhou monomer / dimer

v relativně širokém rozsahu teplot (-20-(+60) °C). Při teplotě pod -20 °C převládá dimer (Schéma 13B), naopak při teplotě nad +60 °C je zastoupen pouze monomer (Schéma 13A). V uvedeném intervalu teplot se jedná o směs monomeru, dimeru a sloučeniny tvořící přechod mezi nimi (Schéma 13C).³⁴



Podobné komplexy, které jsou uvedeny na Schématu 13B lze připravit i jako symetrické (Schéma 14).³⁵



V organické chemii lze tyto sloučeniny vnímat jako modifikovaná Grignardova činidla s podobnými vlastnostmi. Zejména při Tishchenkově reakci se dosahuje vysokých výtěžků při použití amidinátů hořčnatých jako promoterů.³⁶ Při polymeračních reakcích lze na tyto

sloučeniny s nadsázkou nahlížet jako na Ziegler-Nattovy katalyzátory, které se používají při iontově koordinačních polymeracích ethylenu.

2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

2.1 Použité techniky a metody

2.1.1 Syntéza

Reakce byly prováděny pomocí standardní Schlenkovy techniky na lince vakuum-inert v atmosféře argonu čistoty 5.0 s využitím sept a kanyl. Všechna rozpouštědla a chemikálie byly získány od komerčních dodavatelů (Sigma-Aldrich; ABCR; Acros Organics; Eurisotop; VÚOS, a. s. Pardubice-Rybitví) nebo ze zdrojů katedry. Tlakové lahve se stlačenými plyny (argon 5.0) spolu s doporučenými redukčními ventily byly zakoupeny od firmy Linde Gas. Použitá rozpouštědla byla dosušena pomocí sušicího systému PureSolv MD 7 společnosti Innovative Technology, Inc., následně odplyněna a uchovávána v atmosféře argonu v Youngových zásobnících nad sodíkovým nebo draslíkovým zrcátkem. Deuterovaná rozpouštědla byla dosušena destilací se slitinou sodík/draslík, následně odplyněna a uchovávána pod argonem v Youngových zásobnících nad sodíkovým či draslíkovým zrcátkem. Elementární analýzy sloučenin byly naměřeny na automatickém analyzátoru EA 1108 firmy FISOONS pod inertní atmosférou argonu. Body tání byly naměřeny pomocí stolního bodotávku Boetius (NAGEMA) nebo Stuart MP3. Na vzduchu nestabilní sloučeniny byly měřeny v perfluoroalkyletheru nebo v zatavené kapiláře pod vakuem. Výsledné hodnoty nebyly korigovány. Pro porovnání chemických posunů v ^1H , ^{13}C NMR a ^{13}C CP/MAS NMR bylo provedeno měření výchozích Grignardových činidel. **CH_3MgCl** : ^1H NMR (THF/THF- d_8 [9/1], 500 MHz, 295 K) δ : -1,79 (s, 3H, CH_3). ^{13}C NMR (THF/THF- d_8 [9/1], 125 MHz, 295 K) δ : -17,0 (CH_3). ^{13}C CP/MAS NMR (10 kHz, 300 K) δ : -12,6 (CH_3); -13,6 (CH_3); -15,7 (CH_3). **CH_3MgI** : ^1H NMR (Et_2O /inertní kapilára s THF- d_8 , 500 MHz, 295 K) δ : -1,82 (s, 3H, CH_3). ^{13}C NMR (Et_2O /inertní kapilára s THF- d_8 , 125 MHz, 295 K) δ : -12,4 (CH_3). ^{13}C CP/MAS NMR (10 kHz, 300 K) δ : -9,4 (CH_3).

2.1.2 NMR spektroskopie

NMR spektra v roztocích C_6D_6 , THF- d_8 , CDCl_3 a Tol- d_8 byla měřena na spektrometru Bruker Avance 500 (vybavený Z-gradientní 5 mm sondou) při frekvencích pro ^1H (500,13 MHz) a $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (125,76 MHz) a na spektrometru Bruker Avance II 400 operujícím při frekvencích pro ^1H (400,13 MHz) a $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100,61 MHz) při teplotě 295 K. Roztoky byly připraveny rozpuštěním přibližně 50 mg příslušné sloučeniny v cca 0,5 ml deuterovaného rozpouštědla. Hodnoty chemických posunů pro ^1H a ^{13}C spektra byly kalibrovány na

residuální signály benzenu ($\delta(^1\text{H}) = 7,16$ / $\delta(^{13}\text{C}) = 128,4$), THF ($\delta(^1\text{H}) = 3,58$ / $\delta(^{13}\text{C}) = 67,57$), chloroformu ($\delta(^1\text{H}) = 7,27$ / $\delta(^{13}\text{C}) = 77,23$) a toluenu ($\delta(^1\text{H}) = 7,00$ / $\delta(^{13}\text{C}) = 137,9$). Všechna ^{13}C NMR spektra byla měřena se standardním dekaplinkem protonů a CH s CH_3 vs. C s CH_2 skupinami byly rozlišeny pomocí metody APT³⁷.

^{13}C NMR spektra v pevné fázi byla měřena technikou CP/MAS NMR na spektrometru Bruker Avance III HD 500 WB/US (11,7 T; 4 mm sonda s dvojitou rezonancí) při 300 K a byla získána v souladu se standardním pulzním režimem s amplitudou kontaktního pulzu v rozmezí 50 – 100 % (rychlost rotace 10 kHz; SPINAL-64 dekaplink v průběhu spínání signálu; nutační frekvence pole $B_1(^{13}\text{C})$ pro CP experiment 62,5 kHz; délka CP experimentu 1,7 ms s relaxačním časem 5 – 10 s). Hodnoty chemických posunů byly kalibrovány na externí signál glycerinu ($\delta(^{13}\text{C}) = 176,03$).

2.1.3 Rentgenostrukturní analýza

Monokrystaly vhodné pro XRD analýzu byly získány ochlazením nasycených roztoků připravených sloučenin v příslušném organickém rozpouštědle na -30 °C v uzavřeném systému Schlenkovy nádoby pod inertní atmosférou argonu. Krystalografická data byla naměřena při 150 K na difraktometru Nonius KappaCCD s plošným detektorem, MoK α zdrojem a grafitovým monochromátorem, a to na skleněném vlákně v inertním oleji, při vlnové délce 0,71073 Å. Redukce a škálování dat byly provedeny pomocí programu DENZO-SMN. Struktury byly vyřešeny přímými metodami SIR92. Při upřesňování pomocí metody SHELXL97 (F^2 metodou nejmenších čtverců) byly použity všechny reflexe. Vodíkové atomy byly většinou lokalizovány na diferenční Fourierově mapě, ale pro přesné vyřešení krystalové struktury byly všechny vodíkové atomy přepočítány do ideálních pozic (riding model) podle přiřazených teplotních faktorů $H_{\text{iso}}(\text{H}) = 1,2 U_{\text{eq}}$ pro arylové skupiny, $1,5 U_{\text{eq}}$ pro methylové skupiny s C-H = 0,96, 0,97, 0,98 a 0,93 Å pro methyl, methylen, methin a vodíkový atom na aromatickém kruhu. Korekce na absorpci byly provedeny za použití Gaussovské integrace z tvaru krystalu. Disorder *isopropylových* skupin byly korigovány pomocí příkazů ISOR. Disorder koordinovaných Et_2O molekul byly řešeny rozštěpením elektronové hustoty ethylových řetězců do dvou téměř ekvivalentních pozic.

Tabulka 7: Krystalografická data pro 1, 4, 6.

| Sloučenina | 1 | 4 | 6 |
|---|--|---|--|
| Sumární vzorec | C ₄₂ H ₈₀ Mg ₂ N ₄ | C ₃₆ H ₆₆ MgN ₄ O ₂ | C ₂₅ H ₄₀ I ₂ Mg ₂ N ₂ O ₂ |
| Krystalová mřížka | orthorhombická | trojklonná | jednoklonná |
| Prostorová grupa | P c a 21 | P -1 | P 1 2 ₁ /c 1 |
| a (Å) | 15,264 | 12,238 | 28,361 |
| b (Å) | 16,497 | 15,857 | 8,597 |
| c (Å) | 16,982 | 16,246 | 26,456 |
| α(°) | 90,00 | 99,671 | 90,00 |
| β(°) | 90,00 | 111,819 | 99,168 |
| γ(°) | 90,00 | 104,575 | 90,00 |
| Počet vzorcových jednotek, Z | 4 | 3 | 8 |
| Mřížkový objem (Å³) | 4276,3 | 2710,0 | 6368,1 |
| Hustota (g·cm⁻³) | 1,071 | 1,124 | 1,467 |
| Velikost krystalu (mm) | 0,41x0,34x0,30 | 0,46x0,27x0,17 | 0,53x0,37x0,24 |
| Tvar krystalu | kvádr | kvádr | kvádr |
| Barva krystalu | bezbarvý | bezbarvý | bezbarvý |
| μ (mm⁻¹) | 0,088 | 0,085 | 2,036 |
| F (000) | 1536 | 1014 | 2800 |
| T_{min}; T_{max} | 0,972; 0,982 | 0,980; 0,991 | 0,599 |
| h; k; l min, max | -19, 18; -20, 21; -18, 21 | -15, 15; -20, 20; -21, 21 | -33, 35; -10, 10; -32, 32 |
| θ_{min}; max (°) | 1,82; 25,80 | 1,67; 27,50 | 4,08; 26,37 |
| Teplota měření (K) | 150(1) | 150(1) | 150(2) |
| Počet reflexí | 22670 | 48086 | 30794 |
| - nezávislých (R_{int})^{a)} | 8033(0,0630) | 12222(0,0510) | 11280(0,0735) |
| - pozorovaných [I>2σ(I)] | 6215 | 8609 | 8352 |
| Počet upřesňovaných parametrů | 433 | 583 | 595 |
| Max/min τ/eÅ⁻³ | 1,193; -0,370 | 0,295; -0,369 | 1,557; -1,153 |
| GOF^{b)} | 1,162 | 1,126 | 1,141 |
| R^{c)} / wR^{c)} | 0,0670/0,1534 | 0,0598/0,1137 | 0,0596/0,1340 |

^{a)} $R_{int} = \sum |F_o^2 - F_{o,mean}^2| / \sum F_o^2$; ^{b)} $[\sum(w(F_o^2 - F_c^2)^2) / (N_{diff.} - N_{param.})]^{1/2}$; ^{c)} Váhové schéma: $w = [\sigma^2(F_o^2) + (w_1P)^2 + w_2P]^{-1}$, kde $P = [\max(F_o^2) + 2F_c^2]$, $R(F) = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$, $wR(F^2) = [\sum(w(F_o^2 - F_c^2)^2) / (\sum w(F_o^2)^2)]^{1/2}$

Tabulka 8: Krystalografická data pro 9 – 11.

| Sloučenina | 9 | 10 | 11 |
|---|---|---|---|
| Sumární vzorec | C ₄₁ H ₅₁ Cl ₂ Mg ₂ N ₄ O ₃ .C ₆ H ₁₄ | C ₄₂ H ₇₈ MgN ₄ O ₂ | C ₁₄ H ₃₈ I ₂ Mg ₂ O ₄ Si ₂ |
| Krystalová mřížka | jednoklonná | trojklonná | orthorhombická |
| Prostorová grupa | P 2 ₁ /c | P -1 | P b c a |
| a (Å) | 15,230 | 10,500 | 13,982 |
| b (Å) | 16,873 | 12,296 | 13,663 |
| c (Å) | 22,925 | 16,767 | 14,262 |
| α(°) | 90,00 | 84,125 | 90,00 |
| β(°) | 129,661 | 80,152 | 90,00 |
| γ(°) | 90,00 | 75,609 | 90,00 |
| Počet vzorcových jednotek, Z | 4 | 2 | 4 |
| Mřížkový objem (Å³) | 4535,2 | 2061,3 | 2724,6 |
| Hustota (g·cm⁻³) | 1,250 | 1,120 | 1,534 |
| Velikost krystalu (mm) | 0,36x0,32x0,21 | 0,42x0,27x0,12 | 0,25x0,22x0,20 |
| Tvar krystalu | kvádr | destička | kvádr |
| Barva krystalu | bezbarvý | bezbarvý | bezbarvý |
| μ (mm⁻¹) | 0,215 | 0,081 | 4,455 |
| F (000) | 1828 | 772 | 1248 |
| T_{min}; T_{max} | 0,940; 0,970 | 0,981; 0,991 | 0,577; 0,666 |
| h; k; l min, max | -17, 19; -20, 21; -29, 26 | -13, 13; -15, 15; -21, 21 | -16, 17; -16, 17; -18, 14 |
| θ_{min}; max (°) | 2,41; 27,499 | 2,03; 27,50 | 2,53; 27,50 |
| Teplota měření (K) | 150(1) | 150(1) | 150(1) |
| Počet reflexí | 36494 | 39478 | 12312 |
| - nezávislých (R_{int})^{a)} | 10249(0,0676) | 9110(0,0557) | 2935(0,0729) |
| - pozorovaných [I>2σ(I)] | 6913 | 6394 | 2622 |
| Počet upřesňovaných parametrů | 523 | 446 | 124 |
| Max/min τ/eÅ⁻³ | 0,508; -0,682 | 1,281; -0,419 | 0,973; -0,845 |
| GOF^{b)} | 1,131 | 1,108 | 1,131 |
| R^{c)} / wR^{c)} | 0,0632/0,1189 | 0,0735/0,1576 | 0,0587/0,1412 |

^{a)} $R_{int} = \sum |F_o^2 - F_{o,mean}^2| / \sum F_o^2$; ^{b)} $[\sum(w(F_o^2 - F_c^2)^2) / (N_{diff.} - N_{param.})]^{1/2}$; ^{c)} Váhové schéma: $w = [\sigma^2(F_o^2) + (w_1P)^2 + w_2P]^{-1}$, kde $P = [\max(F_o^2) + 2F_c^2]$, $R(F) = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$, $wR(F^2) = [\sum(w(F_o^2 - F_c^2)^2) / (\sum w(F_o^2)^2)]^{1/2}$

2.1.4 Size-exclusion chromatografie

Molekulová hmotnost a index polydisperzity byly stanovovány metodou size-exclusion chromatography (SEC) (vysokotlaké čerpadlo Waters 1515, refraktometrický detektor Waters 2410 pracující při vlnové délce 880 nm, automatický dávkovač Waters 717 plus a předehříváč kolony) upravenou o tří-úhlový LS detektor (Wyatt, miniDawn TREOS pracující při 658 nm). Byly použity THF roztoky vzorků (3 mg/ml) s průtokem jako mobilní fáze (1 ml/min). Separace probíhala na dvou lineárních kolonách PSS Lux (LIN M, 5 mm, 7,8 mm x 300 mm). Diferenciál indexu lomu pro poly(ϵ -kaprolaktón) $dn/dc = 0,079$ ml/g a pro poly(L-laktid) $dn/dc = 0,051$ mg/g. Pro poly(trimethylen karbonát) byl jako střed měření sady vzorků o molekulové hmotnosti 20-100 kg/mol na hodnotu $dn/dc = 0,051$ ml/g. LS data byla vyhodnocena pomocí programu Astra 5.3.4.14. Výsledná molekulová hmotnost byla ověřena pomocí polystyrenových standardů na stejném přístroji. Molekulová hmotnost polyamidu 6 byla určena viskozimetricky pomocí roztoku v trikresolu (2 mg/ml).

2.2 Příprava sloučenin

2.2.1 Příprava sloučeniny **1**

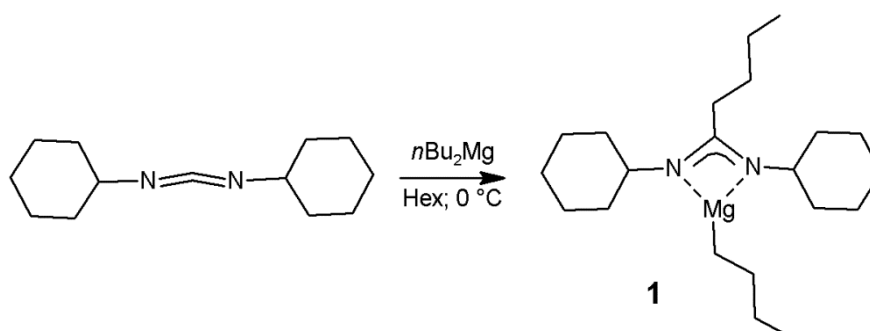


Schéma 15

K 30 ml bezbarvého roztoku 0,958 g (4,7 mmol) *N,N'*-dicyklohexylkarbodiimidu v hexanu bylo při teplotě 0 °C postupně přidáno 4,55 ml 1M roztoku (4,7 mmol) di-*n*-butylmagnesia v heptanu. Po přidání došlo ke vzniku bílé sraženiny a reakční směs byla míchána přes noc. Následně bylo vakuově odpařeno rozpouštědlo a surový produkt extrahován 15 ml hexanu. Po odpaření bylo získáno 0,983 g (60 %) bílého mikrokrytalického materiálu **1**. Zachlazením nasyceného roztoku **1** v hexanu na -30 °C byly získány monokrystaly vhodné pro XRD analýzu. B. t. 240 – 241 °C. ¹H NMR (C₆D₆, 500 MHz, 295 K) δ : 3,26 (m, 2H, CH); 2,31 (s, 2H, ^{α} CH₂); 2,12 - 1,05 (br m, 26H, ^{β} CH₂ + ^{γ} CH₂ + CyH); 0,87 (s, 3H, CH₃). ¹³C NMR (C₆D₆, 125 MHz, 295 K) δ : 181,7 (N=C(CH₃)-N); 56,8

(CH); 38,4 (Cy); 36,9 ($^{\alpha}\text{CH}_2$); 31,2 (Cy); 26,6 ($^{\beta}\text{CH}_2$); 26,3 ($^{\gamma}\text{CH}_2$); 23,9 (Cy); 14,2 (CH_3). $\text{C}_{21}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{Mg}$ vypočteno (%): C 73,14; H 11,69; N 8,12. Naměřeno (%): C 73,09; H 11,64; N 8,19.

2.2.2 Příprava sloučeniny 2

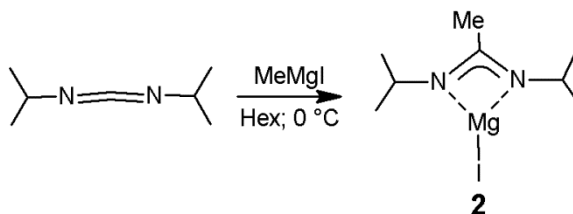


Schéma 16

K 30 ml bezbarvého roztoku 0,62 ml (4,0 mmol) *N,N'*-di-*i*-propylkarbodiimidu v hexanu bylo při teplotě 0 °C postupně přidáno 1,35 ml 3M roztoku (4,0 mmol) methylmagnesium jodidu v Et_2O . Po přidání došlo ke vzniku bílé sraženiny a reakční směs byla míchána přes noc. Poté byla rozpouštědla vakuově odpařena a získáno 1,053 g (90 %) bílého krystalického materiálu produktu **2**. B. t. > 250 °C. ^1H NMR (THF- d_8 , 500 MHz, 295 K) δ : 3,47 (m, 2H, CH); 1,81 (s, 3H, $\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-N}$); 1,02 (d, $^3J = 6,4$ Hz, 12H, CH_3). ^{13}C NMR (THF- d_8 , 125 MHz, 295 K) δ : 171,0 ($\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-N}$); 47,1 (CH); 26,9 (CH_3); 10,9 ($\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-N}$). ^{13}C CP/MAS NMR (10 kHz, 300 K) δ : 180,0 ($\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-N}$); 179,1 ($\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-N}$); 47,7 (CH); 26,6 (CH_3); 26,1 (CH_3); 25,4 (CH_3); 25,2 (CH_3); 24,1 (CH_3); 18,0 ($\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-N}$). $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N}_2\text{MgI}$ vypočteno (%): C 32,86; H 5,86; N 9,58. Naměřeno (%): C 32,79; H 5,90; N 9,64.

2.2.3 Příprava sloučeniny 3

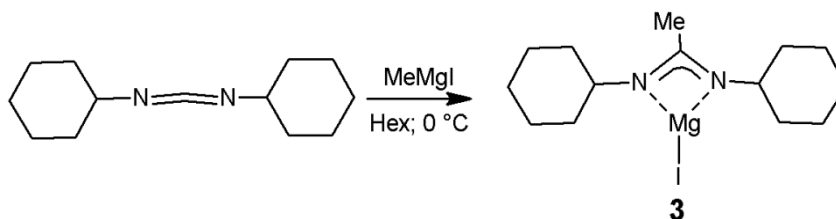


Schéma 17

K 30 ml bezbarvého roztoku 1,464 g (7,1 mmol) *N,N'*-dicyklohexylkarbodiimidu v hexanu bylo při teplotě 0 °C postupně přidáno 2,4 ml 3M roztoku (7,1 mmol) methylmagnesium jodidu v Et_2O . Po přidání došlo ke vzniku bílé sraženiny a reakční směs byla míchána přes noc. Poté byla směs rozpouštědel vakuově odpařena a získáno 0,925 g (93

%) bílého krystalického materiálu produktu **3**. B. t. 119 – 120 °C. ^1H NMR (THF- d_8 , 500 MHz, 295 K) δ : 3,00 (m, 2H, CyH); 1,80 (s, 3H, N=C(CH₃)-N); 1,75 - 1,16 (br m, 20H, CyH). ^{13}C NMR (THF- d_8 , 125 MHz, 295 K) δ : 170,7 (N=C(CH₃)-N); 56,2 (Cy); 37,9 (Cy); 27,3 (Cy); 27,2 (Cy); 11,0 (N=C(CH₃)-N). C₁₄H₂₅N₂MgI vypočteno (%): C 45,13; H 6,76; N 7,52. Naměřeno (%): C 45,08; H 6,80; N 7,57.

2.2.4 Příprava sloučeniny **4**

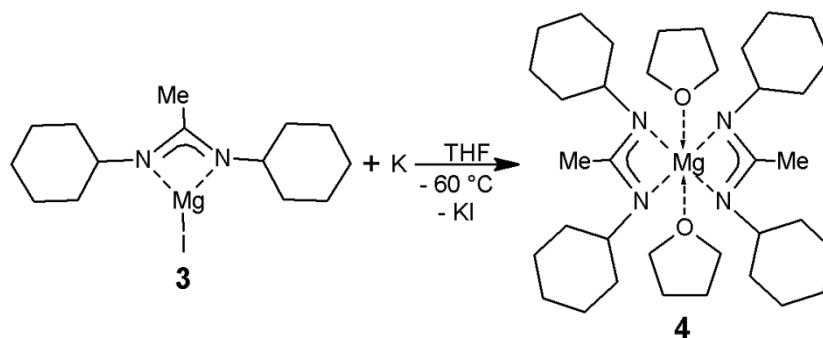


Schéma 18

Do Schlenkovy nádoby s 0,066 g (1,7 mmol) draslíku a 30 ml THF ochlazené na -60 °C bylo přidána bezbarvá suspenze 0,627 g (1,7 mmol) sloučeniny **3** v 15 ml THF. Reakční směs byla pozvolna ohřáta na laboratorní teplotu a míchána přes noc. Poté byla směs zfiltrována za vzniku oranžovo-hnědého roztoku a následně vakuově odpařeno rozpouštědlo. Bylo získáno 0,637 g (81 %) oranžovo-hnědého krystalického materiálu **4**. Zachlazením nasyceného roztoku **4** v THF na -30 °C byly získány monokrystaly vhodné pro XRD analýzu. B. t. 195 – 196 °C. ^1H NMR (THF- d_8 , 500 MHz, 295 K) δ : 2,95 (m, 4H, CyH); 1,68 (s, 6H, CyH); 1,66 - 1,52 (br m, 20H, CyH); 1,34 - 1,14 (br m, 16H, CyH); 1,07 (m, 4H, CyH). ^{13}C NMR (THF- d_8 , 125 MHz, 295 K) δ : 170,7 (N=C(CH₃)-N); 56,2 (Cy); 37,9 (Cy); 27,3 (Cy); 27,2 (Cy); 11,0 (N=C(CH₃)-N). C₃₆H₆₆N₄MgO₂ vypočteno (%): C 70,74; H 10,88; N 9,17. Naměřeno (%): C 70,78; H 10,80; N 9,11.

2.2.5 Příprava sloučeniny **5**

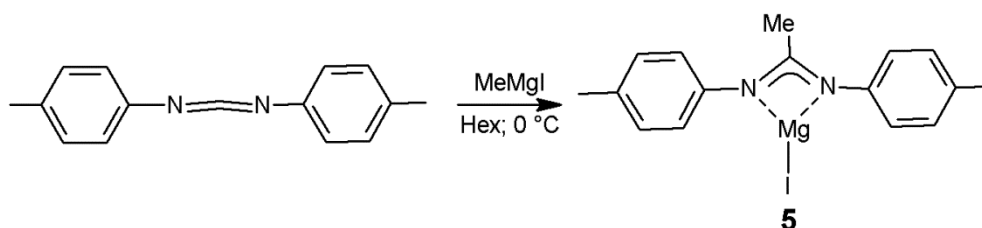


Schéma 19

K 30 ml bezbarvého roztoku 0,943 g (4,0 mmol) *N,N'*-di-*p*-tolylkarbodiimidu v hexanu bylo při teplotě 0 °C postupně přidáno 1,3 ml 3M roztoku (4,0 mmol) methylmagnesium jodidu v Et₂O. Po přidání došlo ke vzniku bílé sraženiny a reakční směs byla míchána přes noc. Poté byla směs rozpouštědel vakuově odpařena a získáno 1,254 g (85 %) bílého krystalického materiálu produktu **5**. B. t. > 250 °C. ¹H NMR (THF-d₈, 500 MHz, 295 K) δ: 6,88 (d, ³J = 5,4 Hz, 4H, ArH); 6,68 (d, ³J = 5,7 Hz, 4H, ArH); 2,21 (s, 6H, CH₃); 1,88 (s, 3H, N=C(CH₃)-N). ¹³C NMR (THF-d₈, 125 MHz, 295 K) δ: 168,5 (N=C(CH₃)-N); 150,0 (Ar); 129,6 (br s, Ar); 125,3 (br s, Ar); 21,1 (CH₃^{*p*Tol}); 15,5 (N=C(CH₃)-N). ¹³C CP/MAS NMR (10 kHz, 300 K) δ: 170,6 (N=C(C)-N); 147,0 (Ar); 132,0 (Ar); 131,7 (Ar); 129,2 (Ar); 125,2 (Ar); 123,9 (Ar); 123,2 (Ar); 22,9 (CH₃^{*p*Tol}); 19,2 (N=C(CH₃)-N). C₁₆H₁₇N₂MgI vypočteno (%): C 49,46; H 4,41; N 7,21. Naměřeno (%): C 49,50; H 4,45; N 7,19.

2.2.6 Příprava sloučeniny **6**

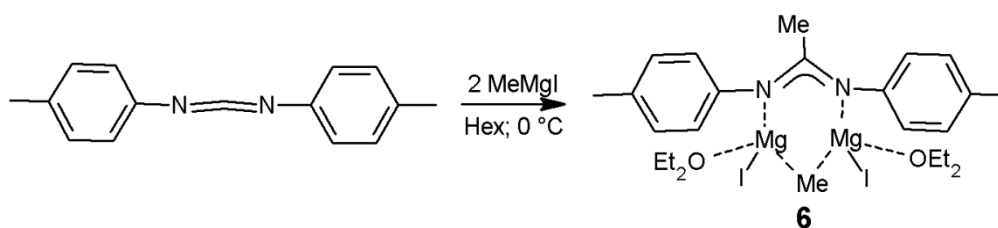


Schéma 20

K 30 ml bezbarvého roztoku 0,496 g (2,2 mmol) *N,N'*-di-*p*-tolylkarbodiimidu v hexanu bylo při teplotě 0 °C postupně přidáno 1,54 ml 3M roztoku (4,4 mmol) methylmagnesium jodidu v Et₂O. Po přidání došlo ke vzniku dvoufázového systému a reakční směs byla míchána přes noc za vzniku žluté sraženiny produktu **6**. Surový produkt byl odfiltrován a promyt 15 ml hexanu, po jehož odpaření bylo získáno 1,335 g (85 %) žlutého krystalického materiálu produktu **6**. Zachlazením nasyceného roztoku **6** v hexanu na -30 °C byly získány monokrystaly vhodné pro XRD analýzu. B. t. 145 - 146,5 °C. ¹H NMR (Tol-d₈, 500 MHz, 295 K) δ: 7,28 (d, ³J = 7,9 Hz, 4H, Ar); 6,89 (d, ³J = 7,9 Hz, 4H, Ar); 3,37 (br s, 8H, Et₂O); 2,12 (s, 6H, CH₃^{*p*Tol}); 1,55 (s, 3H, N=C(CH₃)-N); 0,73 (br s, 12H, Et₂O); -0,32 (s, 3H, Mg-CH₃-Mg). ¹³C NMR (Tol-d₈, 125 MHz, 295 K) δ: 177,1 (N=C(CH₃)-N); 146,6 (Ar); 137,4 (br s, Ar); 133,8 (Ar); 129,9 (br s, Ar); 127,4 (Ar); 127,0 (br s, Ar); 66,6 (br s, Et₂O); 20,8 (CH₃^{*p*Tol}); 18,0 (N=C(CH₃)-N); 14,1 (br s, Et₂O); -6,7 (br s, Mg-CH₃-Mg). ¹³C CP/MAS NMR (10 kHz, 300 K) δ: 175,6 (N=C(CH₃)-N); 145,9 (Ar); 145,2 (Ar); 134,2 (Ar); 131,1

(Ar); 125,4 (Ar); 67,1 (Et₂O); 21,3 (CH₃^{pTol}); 20,6 (CH₃^{pTol}); 18,8 (N=C(CH₃)-N); 15,2 (Et₂O); -7,5 (Mg-CH₃-Mg). C₂₅H₄₀N₂O₂Mg₂I₂ vypočteno (%): C 42,71; H 5,74; N 3,98. Naměřeno (%): C 42,74; H 5,70; N 4,00.

2.2.7 Příprava sloučeniny 7

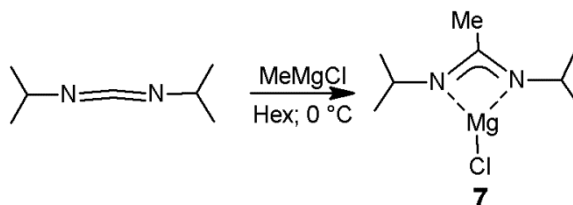


Schéma 21

K 30 ml bezbarvého roztoku 1,23 ml (7,9 mmol) *N,N'*-Di-*i*-propylkarbodiimidu v hexanu bylo při teplotě 0 °C postupně přidáno 2,5 ml 3M roztoku (7,9 mmol) methylmagnesium chloridu v THF. Po přidání došlo ke vzniku bílé sraženiny a reakční směs byla míchána přes noc. Poté byla směs rozpouštědel vakuově odpařena a získáno 1,322 g (83 %) bílého krystalického materiálu produktu **7**. B. t. > 250 °C. ¹H NMR (THF-d₈, 500 MHz, 295 K) δ: 3,46 (m, 2H, CH); 1,80 (s, 3H, N=C(CH₃)-N); 1,01 (d, ³J = 5,9 Hz, 12H, CH₃). ¹³C NMR (THF-d₈, 125 MHz, 295 K) δ: 170,7 (N=C(CH₃)-N); 47,1 (CH); 26,9 (CH₃); 26,6 (CH₃); 10,6 (N=C(CH₃)-N). ¹³C CP/MAS NMR (10 kHz, 300 K) δ: 170,4 (N=C(CH₃)-N); 45,9 (CH); 45,7 (CH); 26,5 (CH₃); 26,0 (CH₃); 25,8 (CH₃); 25,5 (CH₃); 24,9 (CH₃); 9,8 (N=C(CH₃)-N). C₈H₁₇N₂MgCl vypočteno (%): C 47,81; H 8,53; N 13,94. Naměřeno (%): C 47,75; H 8,50; N 13,99.

2.2.8 Příprava sloučeniny 8

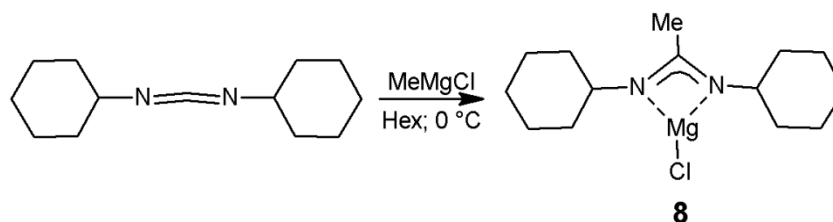


Schéma 22

K 30 ml bezbarvého roztoku 1,496 g (7,3 mmol) *N,N'*-dicyklohexylkarbodiimidu v hexanu bylo při teplotě 0 °C postupně přidáno 2,4 ml 3M roztoku (7,3 mmol) methylmagnesium chloridu v THF. Po přidání došlo ke vzniku žlutého roztoku, bílé sraženiny a reakční směs byla míchána přes noc. Poté byla směs rozpouštědel vakuově odpařena a

získáno 1,590 g (78 %) bílého mikrokrystalického produktu **8**. B. t. > 250 °C. ^1H NMR (THF- d_8 , 500 MHz, 295 K) δ : 2,98 (br s, 2H, CyH); 1,66 - 1,51 (br m, 11H, $\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-N}$ + CyH); 1,26 (br s, 10H, CyH); 1,10 (br s, 2H, CyH). ^{13}C NMR (THF- d_8 , 125 MHz, 295 K) δ : 170,7 ($\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-N}$); 56,2 (br s, Cy); 37,8 (br s, Cy); 27,2 (br s, Cy); 27,1 (br s, Cy); 10,9 (br s, $\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-N}$). $\text{C}_{14}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{MgCl}$ vypočteno (%): C 59,82; H 8,96; N 9,97. Naměřeno (%): C 59,86; H 8,99; N 9,94.

2.2.9 Příprava sloučeniny **9**

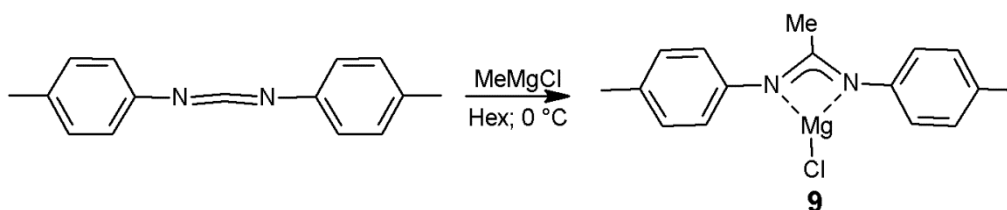
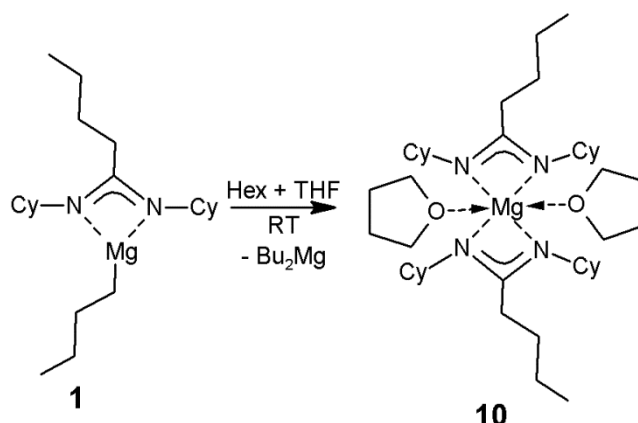


Schéma 23

K 30 ml bezbarvého roztoku 1,597 g (7,2 mmol) *N,N'*-Di-*p*-tolylkarbodiimidu v hexanu bylo při teplotě 0 °C postupně přidáno 2,47 ml 3M roztoku (7,2 mmol) methylmagnesium chloridu v THF. Po přidání došlo ke vzniku bílé sraženiny a reakční směs byla míchána přes noc. Poté byla směs rozpouštědel vakuově odpařena a získáno 1,838 g (86 %) bílého krystalického produktu **9**. Zachlazením nasyceného roztoku **9** v hexanu na -30 °C byly získány monokrystaly vhodné pro XRD analýzu. B. t. 235 – 236 °C. ^1H NMR (THF- d_8 , 500 MHz, 295 K) δ : 6,93 (br s, 4H, Ar); 6,74 (br s, 4H, Ar); 2,21 (s, 6H, $\text{CH}_3^{\text{pTol}}$); 1,88 (s, 3H, $\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-N}$). ^{13}C NMR (THF- d_8 , 125 MHz, 295 K) δ : 168,5 (br s, $\text{N}=\text{C}(\text{C})\text{-N}$); 149,9 (br s, Ar); 129,6 (s, Ar); 125,2 (br s, Ar); 21,0 ($\text{CH}_3^{\text{pTol}}$); 16,2 ($\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-N}$). ^{13}C CP/MAS NMR (10 kHz, 300 K) δ : 169,2 ($\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-N}$); 167,3 ($\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-N}$); 146,2 (Ar); 144,9 (Ar); 129,5 (Ar); 128,3 (Ar); 127,3 (Ar); 122,6 (Ar); 122,0 (Ar); 22,9 ($\text{CH}_3^{\text{pTol}}$); 19,5 ($\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-N}$). $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{MgCl}$ vypočteno (%): C 64,69; H 5,77; N 9,43. Naměřeno (%): C 64,65; H 5,80; N 9,48.

2.2.10 Příprava sloučeniny **10**

0,415 g **1** bylo rozpuštěno v 10 ml hexanu a přidán 1 ml THF. Směs byla ponechána 3 dny při teplotě $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ a došlo k vyloučení 0,063 g bezbarvých monokrystalů sloučeniny **10** vhodných k XRD analýze. B. t. $<25\text{ }^{\circ}\text{C}$. $\text{C}_{42}\text{H}_{78}\text{N}_4\text{MgO}_2$ vypočteno (%): C 72,54; H 11,31; N 8,06. Naměřeno (%): C 72,86; H 11,36; N 7,84.

2.2.11 Esterifikace L-LA³⁸

Do vysušené Schlenkovy nádoby byl předložen roztok MeOH, L-LA v DCM. Esterifikace byla zahájena přidáním roztoku iniciátoru v DCM. Následně byla směs míchána při $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ po dobu 24 h. V průběhu esterifikace byl odebrán alikvotní podíl po 1 minutě, 30 minutách, 2 hodinách a po 24 hodinách. K odebranému množství byla přidána ledová kyselina octová a směs byla vysušena pomocí vakuové odparky. Esterifikace byly prováděny v molárních poměrech (MeOH / L-LA / iniciátor) (200 / 50 / 1) a (400 / 100 / 1).

2.2.12 Polymerace CL

Do vysušené Schlenkovy nádoby byl předložen roztok toluenu s iniciátorem (10-90 μmol), roztok toluenu s BnOH (15-20 μmol). Vlastní polymerace byla zahájena rychlým přidáním sušeného ϵ -kaprolaktónu (1-2,5 g). Následně byla nádoba umístěna do olejové lázně vyhřáté na $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ nebo ponechána při $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ za stálého míchání po dobu 24 h. Poté byla nádoba ochlazená ve studené vodě a produkt byl rozpuštěn v chloroformu (10-20 ml). Polymer byl vysrážen 300 ml MeOH, zfiltrován, několikrát promyt MeOH a vysušen ve vakuové sušárně (1 Torr) při $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ po dobu 24 h.

2.2.13 Polymerace TMC, L-LA

Do vysušené Schlenkovy nádoby byl předložen TMC ($\sim 0,9\text{ g}$) nebo rekrystalovaný L-LA ($\sim 0,5\text{ g}$), přidán roztok toluenu s BnOH. Polymerace byla zahájena rychlým přidáním

roztoku iniciátoru v toluenu (~20 μmol v 0,4 ml). Následně byla nádoba umístěna do olejové lázně (80 °C pro TMC; 100 °C nebo 25 °C pro L-LA). Následné zpracování je identické jako v případě Polymerace CL.

2.2.14 Polymerace ϵ -kaprolaktamu

Do vysušené Schlenkovy nádoby byl předložen ϵ -kaprolaktam (~1 g), hexamethylen-diisokyanát jako aktivátor (~2 mg) a katalyzátor (~2 mg). Následně byla směs zahřívána po dobu 3 h na teplotu 150 °C.

3 VÝSLEDKY A DISKUSE

Na základě literární rešerše bylo zjištěno, že biodegradovatelné makromolekulární látky jsou vysoce atraktivním cílovým produktem. Jejich využití je široké, a mezi nejvýznamnější odvětví pro jejich aplikace patří farmakologie a obalový průmysl. Příprava tohoto typu makromolekulárních sloučenin je výhradně založena na ring opening polymeracích s využitím iniciátorů na bázi sloučenin Sn (příprava PCL, PLA) ve spojení například s amidy (příprava Nylonu 6), ale také celé řady komplexních sloučenin přechodných i nepřechodných kovů (např. Mg, Zn, Al). Jedním z cílů bylo připravit právě nové komplexy nesoucí biologicky akceptovatelný prvek hořčíku v kombinaci s N,N' -disubstituovanými chelatujícími amidinátovými ligandy a následné testování jejich potenciálu při ROP vybraných monomerů.

3.1 Syntéza

Cílové sloučeniny nesoucí n -butylový řetězec nebo methylovou skupinu na centrálním uhlíkovém atomu NCN skeletu byly připraveny reakcí jednoho, popřípadě poloviny molárního ekvivalentu 1M roztoku di- n -butylmagnesia, a jednoho či dvou ekvivalentů 3M roztoku methylmagnesium halogenidu (jodidu, chloridu) na příslušné N,N' -disubstituované karbodiimidy v prostředí hexanu jako nekoordinujícího rozpouštědla při 0 °C (Schéma 24). Ke studiu syntézy byly použity komerčně dostupné karbodiimidy obsahující rozmanité uhlíkaté substituenty – větvený acyklický (*isopropyl*), cyklický (cyklohexyl), monosubstituovaný aromatický (*p*-tolyl) a stericky náročný substituovaný aromatický kruh (2,6-(di-*isopropyl*)fenyl = Dipp).

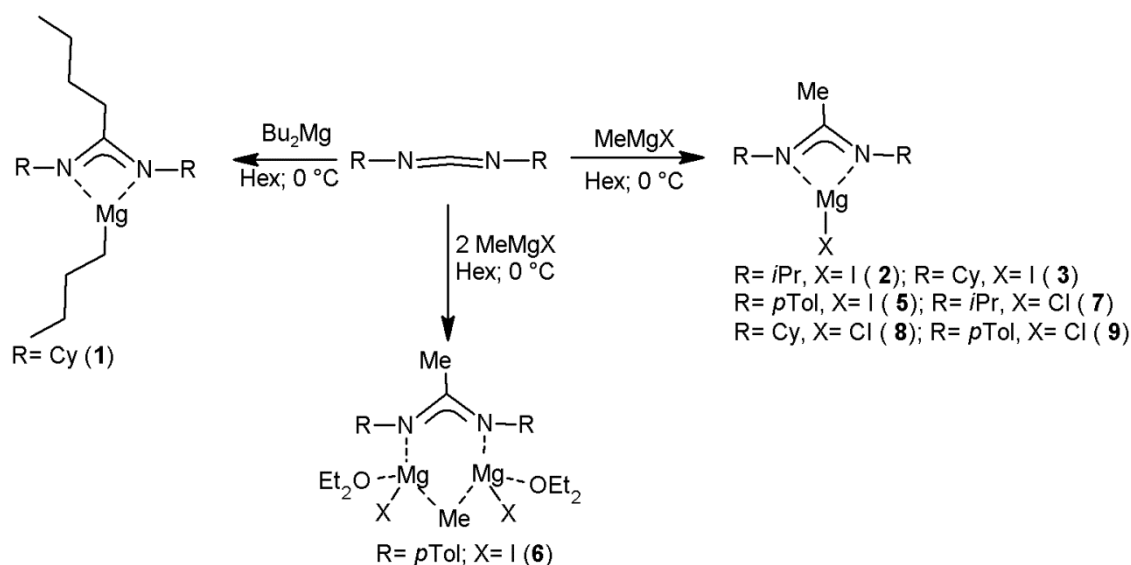


Schéma 24

Reakce cyklohexyl substituovaného karbodiimidu a di-*n*-butylmagnesia vedla po promytí surové směsi hexanem na sloučeninu **1** v analyticky čisté formě s výtěžkem 60 %. Pokusy o přípravu dalších heteroleptických sloučenin (isopropyl a Dipp) a taktéž homoleptických ve všech případech (isopropyl, cyklohexyl a Dipp) vedly vždy k nedělitelné směsi produktů identifikované pomocí ^{13}C NMR spektroskopie v roztoku (majoritní složkou směsi vždy požadovaný produkt s posunem ~ 181 ppm pro homoleptické a ~ 175 ppm pro heteroleptické komplexy v ^{13}C NMR spektrech). V případě Dipp substituovaného amidinátu docházelo vlivem sterické zábrany při použití jednoho i dvou ekvivalentů ke vzniku pouze heteroleptického typu komplexu.

Při adičních reakcích methyly jako nukleofilní částice na $\text{N}=\text{C}=\text{N}$ uspořádání výchozích karbodiimidů byly organohořečnaté sločeniny (Grignardova činidla) zvoleny s ohledem na další využití připravených sloučenin pro přípravu biodegradovatelných látek, tedy methylmagnesium jodid a chlorid. Reakcí jednoho ekvivalentu činidla s příslušným karbodiimidem v hexanu (nekoordinující rozpouštědlo) byly izolovány hořečnaté komplexy **2**, **3**, **5**, **7**, **8** a **9** v požadované čistotě s dobrými výtěžky 75 – 95 %. Oproti tomu, použitím dvou ekvivalentů methylmagnesium jodidu v reakci s *N,N'*-di-*p*-tolylylkarbodiimidem byla získána v pevné fázi unikátní sloučenina **6**, na kterou lze nahlížet jako na adukt příslušného heteroleptického komplexu **5** s MeMgI . Na základě pozorované reakce byly provedeny pokusy i se zbylými studovanými karbodiimidy (cyklohexyl a isopropyl) a druhým zástupcem používaných sloučenin - MeMgCl . Další reakce však překvapivě neposkytovaly požadované produkty, a dle multinukleárních NMR analýz v roztoku i pevné fázi docházelo ke vzniku

mechanické směsi příslušného heteroleptického amidinátu (NCN ~ 170 ppm v ^{13}C a ^{13}C CP-MAS NMR) s nezreagovaným ekvivalentem Grignardova činidla ($\delta(^1\text{H}/^{13}\text{C}/^{13}\text{C}$ CP-MAS): ~-1,75/ ~-17/ -9,4 pro iodidy a ~-1,75/ ~-17/ ~-12,5 pro chloridy).

Sloučenina **3** byla podrobena redukci s elementárním draslíkem v prostředí koordinujícího rozpouštědla (THF) při nízké teplotě (-60 °C) s předpokladem vzniku dimagnesianu s centrálním Mg-Mg motivem (využití při aktivacích π -systémů). Vznik homoleptického komplexu **4** však může sloužit jako netradiční návod pro přípravu homoleptických komplexů, jejichž syntéza klasickým adičním přístupem v předchozích případech selhala. Amidináty hořečnaté i přes svoji složitější strukturu a přítomnost chelatujících ligandů se stále chovají jako Grignardova činidla, pro něž je více než typická existence v různých formách solvátů či solvatopolymorfů. Tento jev je znám pod zažitým termínem Schlenkova rovnováha (Kapitola 1.3.1.1). V případě připravených sloučenin **1**, respektive **10**, byl tento jev pozorován a především potvrzen jak v roztoku, tak i v pevné fázi pomocí XRD analýzy získaných monokrystalických materiálů. Sloučenina **1** vystupuje v přítomnosti nekoordinujícího rozpouštědla jako dimerní forma heteroleptického komplexu. Pokud však dojde k působení přidaného koordinujícího THF (Schéma 25) dochází k reorganizaci za vzniku homoleptického typu amidinátu hořečnatého se současným uvolněním molekuly di-*n*-butylmagnesia. V případě cyklohexyl (**1** a **10**) a isopropyl substituovaných derivátů byla existence rovnováhy prokázána také pomocí ^{13}C NMR spektroskopie v roztoku (~181 ppm pro heteroleptický a ~175 ppm pro homoleptický typ).

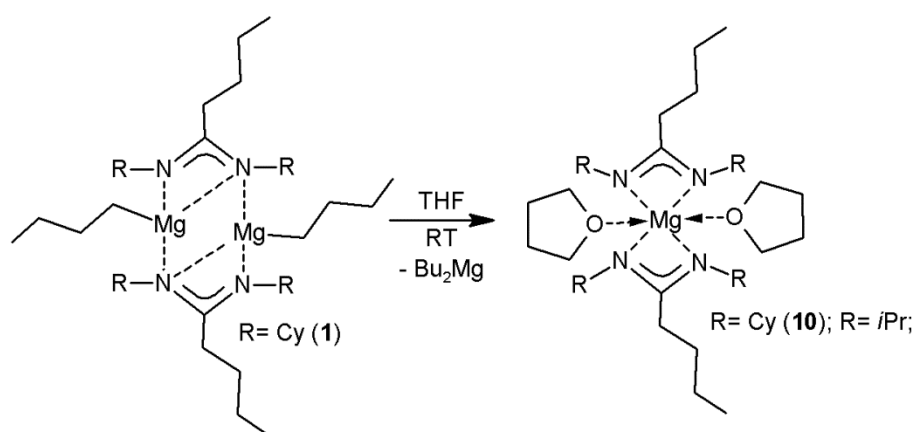


Schéma 25

Vysoká reaktivita Grignardových činidel je patrná také z vedlejší reakce pozorované ve směsi methylmagnesium jodidu, *N,N'*-dicyklohexylkarbodiimidu a silikonového tuku

(substechiometrické množství vymyté ze zábrusů aparatury) v prostředí hexanu a Et₂O (Schéma 26), kdy dochází působením reaktivního MeMgI k parciální degradaci silanolových vazeb a methylaci atomu křemíku za vzniku dimerní sloučeniny **11**, charakterizované pomocí XRD analýzy monokrystalického materiálu, v minoritním výtěžku.

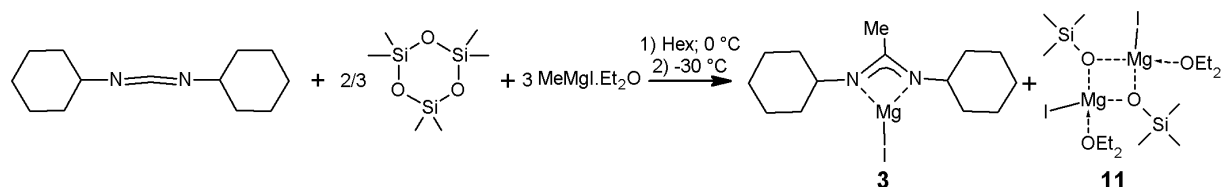


Schéma 26

3.1.1 Strukturní studie

3.1.1.1 NMR spektroskopie

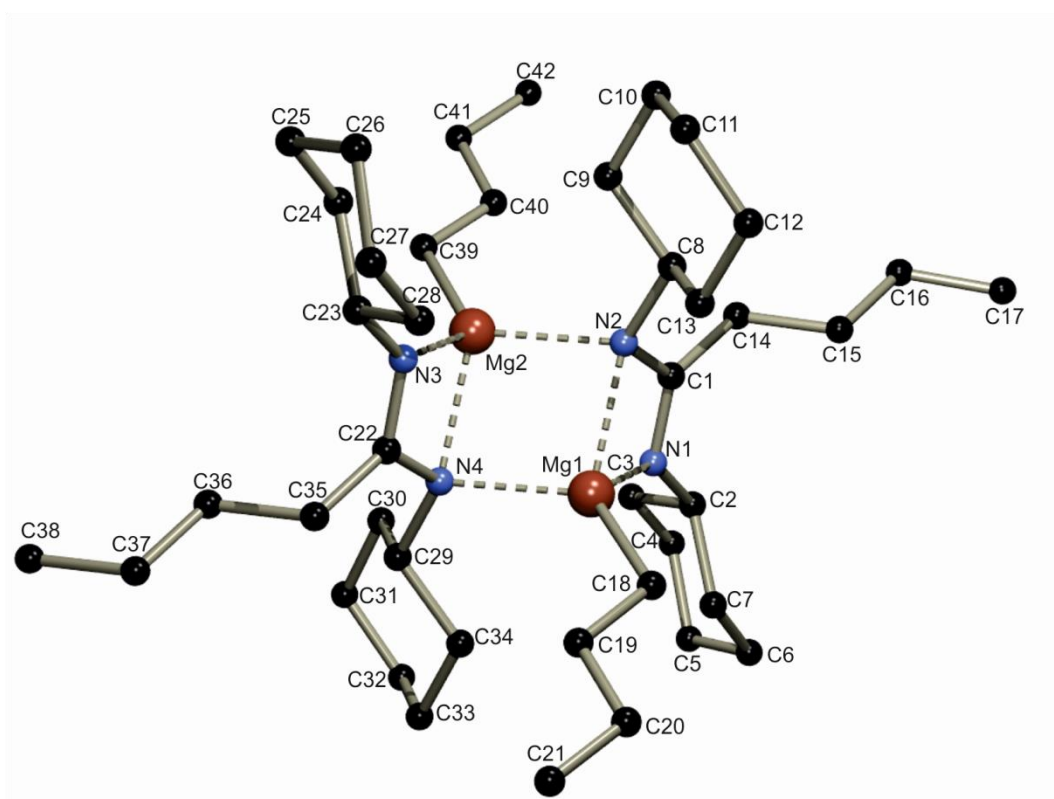
Pro srovnání s připravenými amidináty hořečnatými byla naměřena ¹H a ¹³C NMR spektra v C₆D₆ u všech výchozích *N,N'*-disubstituovaných karbodiimidů, u nichž byly ve ¹³C NMR spektrech nalezeny charakteristické signály pro centrální uhlíkový atom NCN skeletu okolo 140 ppm. Pro porovnání byla také naměřena ¹H a ¹³C NMR v THF-d₈ a ¹³C CP/MAS NMR spektra výchozího MeMgI a MeMgCl s posuny -12,4 ppm a -17 ppm v roztoku, respektive -9,4 ppm a -12,6; -13,6 a -15,7 ppm v pevné fázi. Struktura a čistota všech připravených amidinátů hořečnatých **1** - **10** byla studována pomocí multinukleární NMR spektroskopie (¹H a ¹³C) v roztoku C₆D₆, popřípadě THF-d₈, pro sloučeninu **6** také v Tol-d₈ a v případě sloučenin **2**, **5**, **6**, **7** a **9** také pomocí ¹³C CP-MAS v pevné fázi. V naměřených ¹³C NMR spektrech byla nalezena série charakteristických signálů, především centrální atom uhlíku NCN skeletu (~170,5 ppm), poskytujících jednoznačné informace o čistotě a struktuře připravených sloučenin, který rezonuje v případě heteroleptického *n*-butyl-amidinátu hořečnatého **1** při hodnotě ~181 ppm (pro homoleptické typy komplexů, které však nebyly izolovány je tato hodnota chemického posunu kolem ~175 ppm). U heteroleptických methylamidinátů hořečnatých **2**, **3**, **5**, **7**, **8** a **9** roste stínění (v důsledku methyl skupiny ukotvené přímo k centrálnímu atomu uhlíku), tudíž je jeho hodnota chemického posunu posunuta směrem k vyššímu poli (~170 ppm) a velice dobře koreluje s hodnotami získanými z ¹³C CP/MAS NMR spektroskopie. V případě sloučenin **5** a **9** nebylo možné z důvodu přítomných dynamických procesů v molekule (široké signály) ve ¹³C NMR spektrech identifikovat všechny signály odpovídající atomům uhlíku aromatických jader. Stabilita sloučeniny **6** v roztoku byla zkoumána měřením ¹H a ¹³C NMR spekter v roztoku různých deuterovaných

rozpouštědlech. V případě nekoordinujících rozpouštědel (hexan, toluen) existuje sloučenina **6** ve formě aduktu ($\delta(^{13}\text{C}_{\text{NCN}}/^{13}\text{C}_{\text{MeMg}}$, Tol- d_8): 177,1/-6,7), kdežto při použití silně koordinujících rozpouštědel jako je THF dochází k degradaci molekuly a vzniku mechanické směsi MeMgI a komplexu **5** (určeno na základě hodnot chemických posunů centrálního atomu uhlíku NCN skeletu a methyl skupiny na atomu hořčíku pomocí ^{13}C NMR spektroskopie v roztoku THF- d_8 ($\delta(^{13}\text{C}_{\text{NCN}}/^{13}\text{C}_{\text{MeMg}}$): 168,4/-16,7). Hodnoty chemických posunů **6** v ^{13}C CP/MAS velice dobře korelují s hodnotami nalezenými v roztoku Tol- d_8 ($\delta(^{13}\text{C}_{\text{NCN}}/^{13}\text{C}_{\text{MeMg}}$ CP/MAS): 175,6/-7,5).

3.1.2 Rentgenostrukturní analýza

Struktura sloučenin **1**, **4**, **6**, **9** a **10** byla potvrzena pomocí XRD analýzy získaných monokrystalických materiálů z nasycených roztoků příslušných sloučenin při $-30\text{ }^\circ\text{C}$.

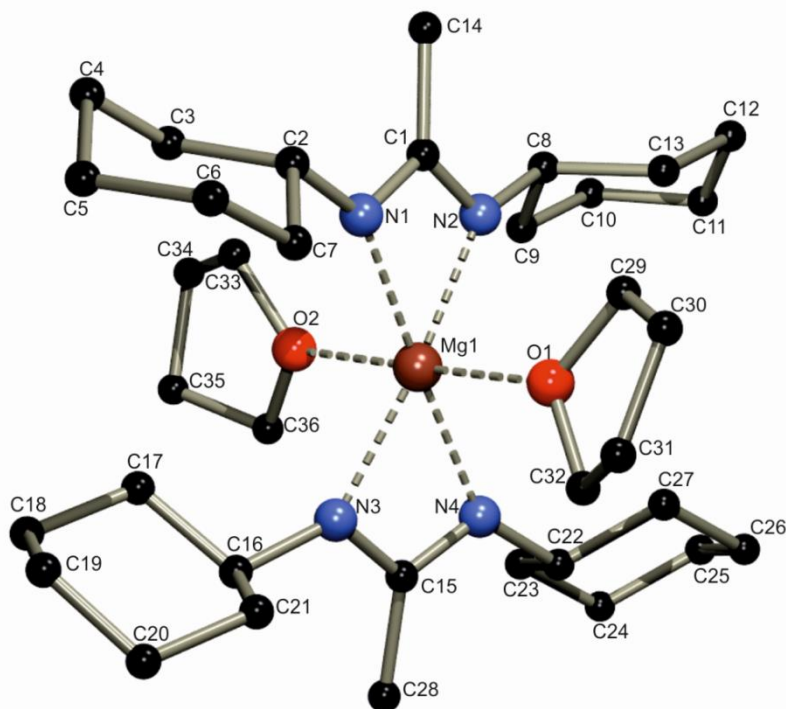
Struktura sloučeniny **1** (Obrázek 12) tvoří centrosymetrické dimerní uspořádání (Mg1-N4 2,153(4) a Mg2-N2 2,165(4) Å) s tetrakoordinovanými centrálními atomy hořčíku s koordinačním okolím zaujímajícím tvar deformovaného tetraedru tvořený bidentátně vázanými amidinátovými jednotkami (Mg1-N1 2,106(3) a Mg1-N2 2,213(3) Å).



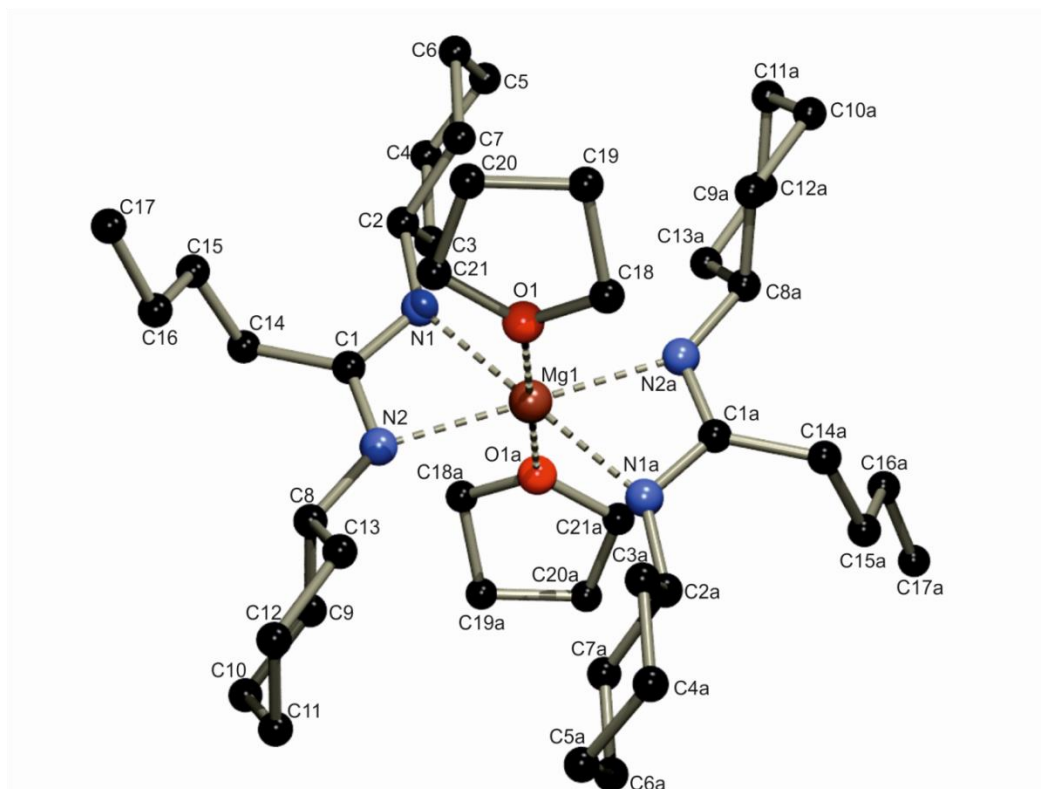
Obrázek 12: Molekulová struktura sloučeniny **1**. Vodíkové atomy jsou pro lepší přehlednost zanedbány. Vybrané meziatomové vzdálenosti [Å] a úhly [°]: N1-C1 1,311(5); N2-C1 1,373(5); Mg1-N1 2,106(3); Mg1-N2 2,213(3); C1-Mg1 2,536(4); N3-C22 1,309(5); N4-C22

1,383(5); Mg2-N3 2,105(3); Mg2-N4 2,210(3); Mg1-N4 2,153(4); Mg2-N2 2,165(4); N1-C1-N2 114,8(4); N3-C22-N4 113,8(3); C1-Mg1-C18 129,79(19); N1-Mg1-N4 107,20(15).

Molekulová struktura C_{2v} symetrických homoleptických komplexů **4** a **10** (Obrázek 13, Obrázek 14) ve formě solvátů tvořených koordinací dvěma molekulami THF obsahuje dva isobidentátně vázané amidinátové ligandy (**4** Mg1-N1 2,1353(17) Å, Mg1-N2 2,1696(17) Å, Mg1-N3 2,1761(17) Å, Mg1-N4 2,1380(17) Å; a pro **10** Mg1-N1 2,152(2) Å, Mg1-N2 2,174(2) Å, Mg1-N3 2,152(2) Å, Mg1-N4 2,174(2) Å). Koordinační okolí atomů hexakoordinovaných atomů hořčíku je v obou případech ve tvaru deformovaného oktaedru s atomy kyslíku v axiálních pozicích. Struktury obou molekul z hlediska meziatomových vzdáleností a mezivazebných úhlů vykazují značnou podobnost, což lze demonstrovat například na hodnotách mezivazebných úhlů NCN skeletu amidinátových jednotek, který je v obou případech roven $\sim 114^\circ$.

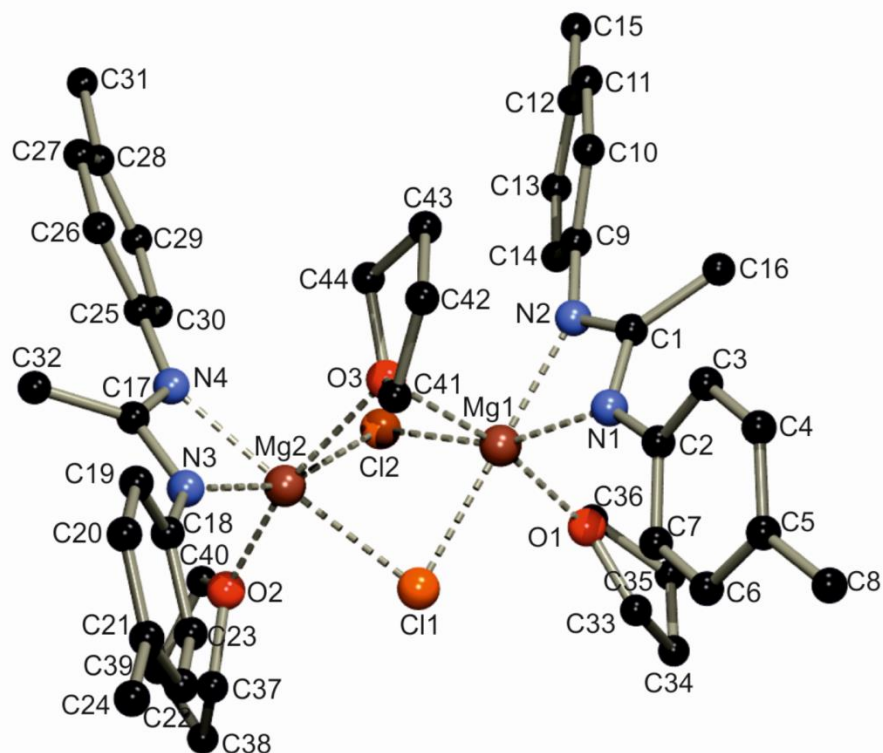


Obrázek 13: Molekulová struktura sloučeniny **4**. Druhá nezávislá molekula a vodíkové atomy jsou pro lepší přehlednost zanedbány. Vybrané meziatomové vzdálenosti [Å] a úhly [°]: N1-C1 1,326(3); N2-C1 1,328(2); Mg1-N1 2,1353(17); Mg1-N2 2,1696(17); C1-Mg1 2,5652(19); N3-C15 1,328(3); N4-C15 1,332(3); Mg1-C15 2,567(2); Mg1-N3 2,1761(17); Mg1-N4 2,1380(17); N1-C1-N2 113,98(17); N3-C15-N4 114,13(17); C1-Mg1-O1 88,60(6); C15-Mg1-O1 88,17(6); C1-Mg1-O2 90,56(6); C15-Mg1-O2 92,68(6); N1-Mg1-N2 62,26(6); N3-Mg1-N4 62,32(6).



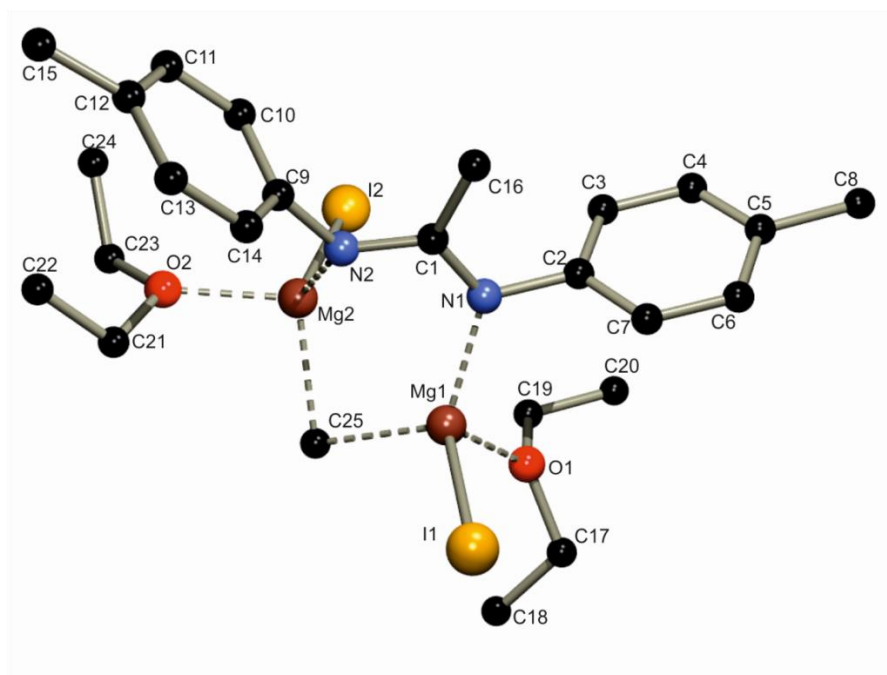
Obrázek 14: Molekulová struktura sloučeniny **10**. Druhá nezávislá molekula a vodíkové atomy jsou pro lepší přehlednost zanedbány. Vybrané meziatomové vzdálenosti [Å] a úhly [°]: N1-C1 1,328(3); N2-C1 1,332(3); Mg1-N1 2,152(2); Mg1-N2 2,174(2); C1-Mg1 2,581(2); N1-C1-N2 113,7(2); C1-Mg1-O1 89,44(7); C1a-Mg1-O1 90,56(7); N1-Mg1-N2 61,97(8).

Sloučenina **9** (Obrázek 15) tvoří spíše ojedinělou dimerní strukturu s můstkovými atomy chloru (Mg1-Cl1 2,4772(12) a Mg1-Cl2 2,4424(12) Å) a můstkovou molekulou THF (Mg2-O3 2,386(2) Å). Centrální atomy hořčíku jsou hexa-koordinované a tvoří deformované trigonální bipyramidy, jsou chelatovány dvěma donorovými atomy dusíku z isobidentátně vázané amidinátové jednotky (N1-Mg1 2,135(3) Å; N2-Mg1 2,132(3) Å; a N3-Mg2 2,123(2) Å; N4-Mg2 2,151(2) Å), jedním atomem kyslíku z můstkové molekuly THF, jedním atomem kyslíku z koordinující molekuly THF a dvěma můstkovými atomy chlóru.



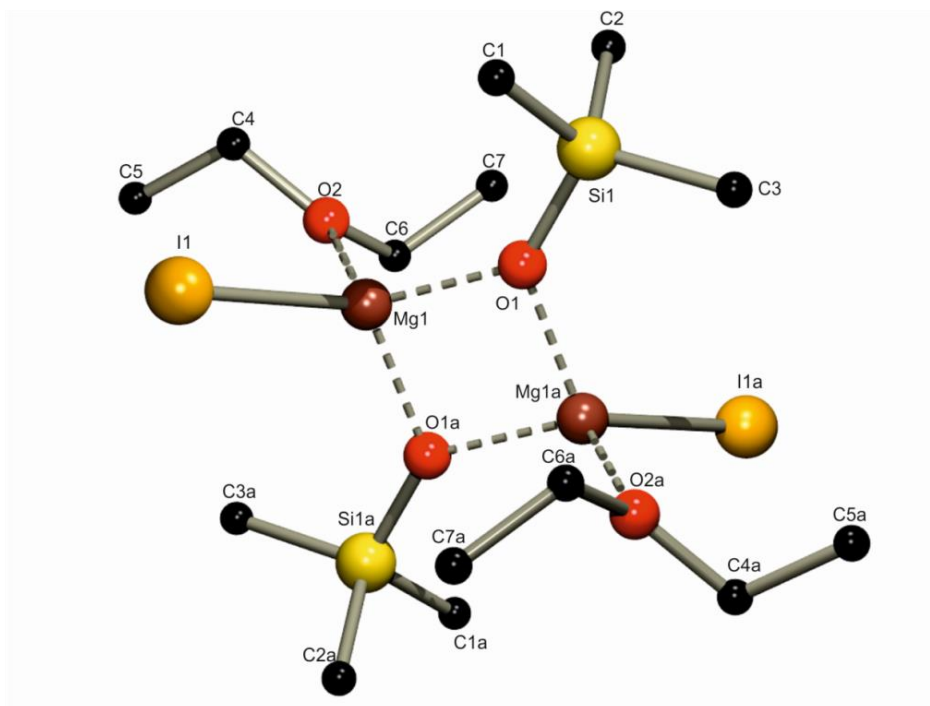
Obrázek 15: Molekulová struktura sloučeniny **9**. Vodíkové atomy a molekula hexanu jsou pro lepší přehlednost zanedbány. Vybrané meziatomové vzdálenosti [Å] a úhly [°]: N1-C1 1,337(4); N2-C1 1,331(4); Mg1-N1 2,135(3); Mg1-N2 2,132(3); C1-Mg1 2,570(3); Mg1-Cl1 2,4772(12); Mg1-Cl2 2,4424(12); N3-C17 1,337(4); N4-C17 1,334(4); Mg2-C17 2,573(3); Mg2-N3 2,123(2); Mg2-N4 2,151(2); Mg2-Cl1 2,4850(12); Mg2-Cl2 2,4426(12); N1-C1-N2 111,9(2); N3-C17-N4 112,1(2); C1-Mg1-Cl1 138,56(7); C17-Mg2-Cl1 135,06(8); Cl2-Mg1-Cl1 89,36(4); Cl2-Mg2-Cl1 89,17(4).

V případě sloučeniny **6** (Obrázek 16) vystupuje struktura ve formě aduktu tvořeného heteroleptickým methyl-amidinátem hořečnatým a MeMgI s můstkovou methyl skupinou (Mg1-C25 2,201(9) a Mg2-C25 2,221(9)) mezi dvěma monodentátně vázanými atomy hořčíku. Vzniklý šestičlenný diazadimagnesa kruh obsahuje NCN fragment s delokalizovanými π -elektrony (N1-C1 1,326(9) a N2-C1 1,335(8) Å). Oba tetra-koordinované atomy hořčíku zaujímají tvar deformovaného tetraedru a jsou chelatovány jedním donorovým atomem dusíku z amidinátového ligandu, jedním atomem kyslíku z koordinující molekuly Et₂O a můstkovou methylovou skupinou. Právě existence můstkové methylové skupiny lze následně široce využít při testování v nejrůznějších aplikacích.



Obrázek 16: Molekulová struktura sloučeniny **6** ($\{A^{pTol}MgI.MeMgI.(OEt_2)_2\}$). Druhá nezávislá molekula a vodíkové atomy jsou pro lepší přehlednost zanedbány. Vybrané meziatomové vzdálenosti [Å] a úhly [°]: N1-C1 1,326(9); N2-C1 1,335(8); N1-Mg1 2,048(6); N2-Mg2 2,036(6); Mg1-C25 2,201(9); Mg2-C25 2,221(9); Mg1-I1 2,680(2); Mg2-I2 2,657(2); N1-C1-N2 117,4(6); C25-Mg1-Mg2 47,7.

Struktura sloučeniny **11** (Obrázek 17) je popsatelná jako centrosymetrický dimer (Mg1-O1 1,936(6) a Mg1-O1a 1,957(6) Å) spojený přes kyslíkové můstky O1 a O1a přítomných silanolových skupin. Tetrakoordinované atomy hořčíku zaujímají tvar deformovaných tetraedrů. Jejich koordinační okolí je tvořeno atomem jódu, atomem kyslíku z koordinujícího Et₂O a dvěma kyslíky z trimethylsiloxylů.



Obrázek 17: Molekulová struktura sloučeniny **11** ($\{\text{Me}_3\text{SiO.MgI.OEt}_2\}_2$). Vodíkové atomy jsou pro lepší přehlednost zanedbány. Vybrané meziatomové vzdálenosti [Å] a úhly [°]: Mg1-I1 2,663(2); Mg1-O1 1,936(6); Mg1-O1a 1,957(6); O1-Mg1a 1,957(6); O1-Mg1-O1a 87,1(2); Mg1-O1-Mg1a 92,9(2).

3.2 Esterifikace L-LA

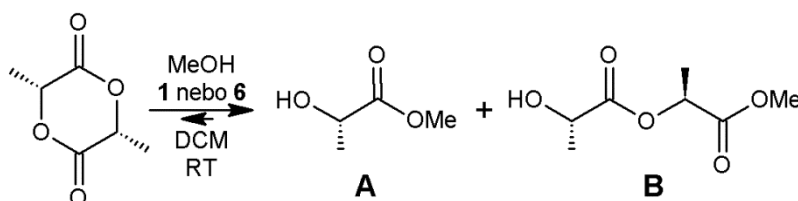
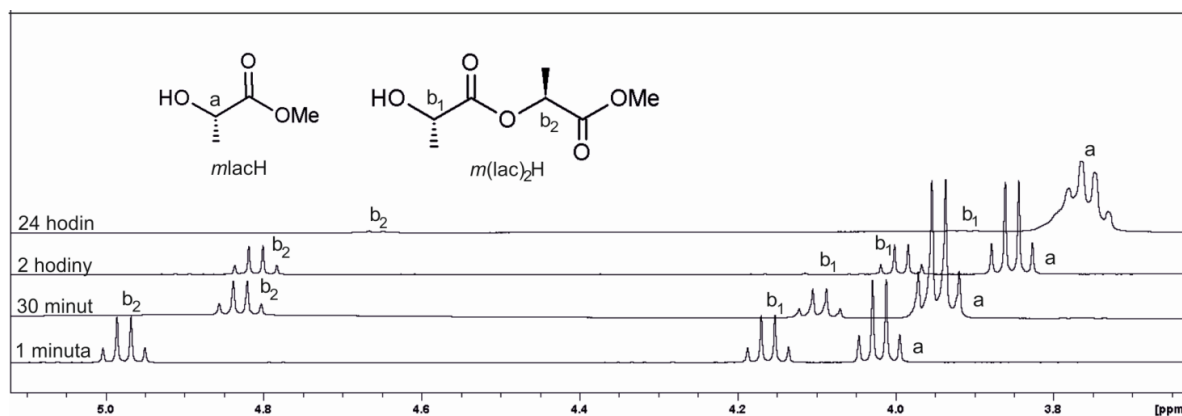


Schéma 27

Předmětem cílené esterifikace L-laktidu bylo připravit definované estery kyseliny mléčné (Schéma 27) - methylaktát (*m*lacH) (Schéma 27A) a methylaktyllaktát (*m*(lac)₂H) (Schéma 27B). Připravené estery mají široké uplatnění nejen při kopolymeračních reakcích s ethylenglykolem a dalšími komonomery. Pro esterifikace byly zvoleny dva iniciační systémy na bázi sloučeniny **1** a **6**. Pro sledování průběhu esterifikace, určení čistoty esterů a pro určení konverze byla využita ¹H NMR spektroskopie v roztocích C₆D₆. Průběh esterifikace pro reakční směs 2 je patrný z Obrázku 18.



Obrázek 18: Soubor ^1H NMR spekter pro reakční směs 2.

Při použití sloučeniny **1** je konverze vyšší než 95 % už po 2 hodinách průběhu reakce. Po 24 hodinách se konverze výrazným způsobem snížila ve prospěch $m(\text{lac})_2\text{H}$, přičemž tento jev byl pozorován pouze při použití tohoto molárního poměru. Pokles konverze je pravděpodobně způsoben re-esterifikací. V dalších pokusech s použitím sloučeniny **1**, ale i **6** byla konverze vyšší než 95 % po 24 hodinách a produktem byl vždy methylaktát. Výsledky jsou shrnuty v Tabulce 9. Na vznikající estery má vliv i použitý alkohol, kterým byl methanol, se kterým dochází ke vzniku methyl esterů. Methanol však může být zaměněn za kterýkoliv jiný alkohol (cyklický, aromatický, primární, sekundární,...) a podle jeho typu budou pravděpodobněn vznikat příslušné estery. Vícefunkční alkoholy by s laktidem měly tvořit složitější analoga monoesterů kyseliny mléčné.

Tabulka 9: Vybrané parametry esterifikačních reakcí.

| Iniciace A^{CyMgBu} (1) | | | | Iniciace $\text{A}^{\text{pTolMgI}} \cdot \text{MeMgI}(\text{OEt}_2)_2$ (6) | | | |
|--|--------|------------------|-----------------------------|--|--------|------------------|-----------------------------|
| mol. poměr | čas | % $m\text{lacH}$ | % $m(\text{lac})_2\text{H}$ | mol. poměr | čas | % $m\text{lacH}$ | % $m(\text{lac})_2\text{H}$ |
| Reakční směs 1 | 1 min | 93,23 | 6,77 | Reakční směs 2 | 1 min | 64,73 | 35,27 |
| | 30 min | 94,03 | 5,97 | | 30 min | 76,42 | 23,58 |
| 400:100:1 MeOH: L-LA:inic | 2 h | 97,63 | 2,37 | 400:100:1 MeOH: L-LA:inic | 2 h | 76,69 | 23,31 |
| | 24 h | 55,91 | 44,09 | | 24 h | 95,84 | 4,16 |
| Reakční směs 3 | 1 min | 67,23 | 32,77 | Reakční směs 4 | 1 min | 82,09 | 17,91 |
| | 30 min | 96,53 | 3,47 | | 30 min | 76,97 | 23,03 |
| 200:50:1 MeOH: L-LA:inic | 2 h | 97,54 | 2,46 | 200:50:1 MeOH: L-LA:inic | 2 h | 81,66 | 18,34 |
| | 24 h | 97,47 | 2,53 | | 24 h | 95,17 | 4,83 |

3.3 Polymerace CL

Polymerace ϵ -kaprolaktónu byla studována pomocí připravených sloučenin **1** a **6** jako aktivátorů a benzylalkoholu jako co-iniciátor. Při použití molárního poměru ϵ -kaprolaktón / katalyzátor většího než 500 docházelo k okamžitému zatuhnutí směsi, které signalizovalo vysokou aktivitu sloučenin. Tomuto zatuhnutí bylo možné částečně předcházet ohřátím reakční směsi na 100 °C a následnému přidání monomeru. V Tabulce 10 jsou shrnuty vybrané parametry polymeračních reakcí. Sloučenina **1** byla značně aktivnější než sloučenina **6**, což může být způsobeno použitým rozpouštědlem, částečnou degradací sloučenin nebo teplotou. Konverze je v případě sloučeniny **1** ve všech provedených pokusech vysoká, a i připravené makromolekulární látky jsou po stránce vlastností kvalitní. V případě sloučeniny **6** je konverze nižší, avšak molekulová hmotnost a index polydisperzity jsou uspokojivé a nedostatečnou konverzi do jisté míry kompenzují.

Tabulka 10: Vybrané parametry polymerace ϵ -kaprolaktónu.

| pokus | katalyzátor | teplota °C | CL/katal. ^a | CL/BnOH ^a | konverze % | M _n ^b [kg·mol ⁻¹] | Đ ^b |
|----------------------|-------------|---------------|------------------------|----------------------|---------------|--|----------------|
| 1 | 1 | 100 | 100 | 450 | 93 | 46,3 | 2,91 |
| 2 | 1 | 100 | 480 | --- | 96 | 83,4 | 1,90 |
| 3 | 1 | RT | 500 | 550 | >99 | 46,6 | 1,98 |
| 4 | 1 | RT | 540 | 430 | 92 | 48,8 | 2,10 |
| 5 | 6 | 100 | 532 | 450 | 93 | 38,3 | 1,86 |
| 6 | 6 | 100 | 513 | --- | 90 | 57,2 | 2,05 |
| 7^c | 6 | RT | 551 | 430 | 44 | 22,5 | 1,12 |
| 8 | 6 | RT | 115 | 530 | 62 | 8,7 | 1,41 |

Polymerační čas 90 minut, celkový objem 1,5 - 5 ml.

^a Molární poměr.

^b Hmotnostní molekulová hmotnost a disperzita stanovována metodou SEC-MALLS.

^c Polymerační čas 180 minut.

V Kapitole 1.2.1.1 byly uvedeny polymerace pomocí iniciátorů na bázi Sn(II) a Mg(II). Pokud provedeme srovnání s Sn(II) komplexy, pak při použití studovaných sloučenin je index polydisperzity prakticky totožný, ale molekulová hmotnost je v případě komerčního katalyzátoru řádově vyšší. V případě zkoumaných Mg(II) komplexů je index polydisperzity a konverze srovnatelná, ale molekulová hmotnost je u námi připravených polymerů podstatně vyšší.

3.4 Polymerace TMC, L-LA

Polymerace TMC byla prováděna bez přídavku co-iniciátoru z důvodu velkého obsahu vody v monomeru. Voda obsažená v monomeru působila stejně jako benzylalkohol, nebo jiný

co-iniciátor, tedy napomáhala otevření kruhu a zároveň ukončovala makromolekuly. Při použití sloučeniny **1** i **6** je konverze, molekulová hmotnost i disperzita ve srovnání s jinými Mg(II) komplexy na vysoké úrovni. Polymery připravené katalyzátorem na bázi β -diaminu (Kapitola 1.2.1.2) bez přítomnosti co-iniciátoru mají sice velmi vysokou molekulovou hmotnost, ale disperzita je taktéž vysoká. Při použití co-iniciátoru dojde k rapidnímu snížení molekulové hmotnosti i disperzity. Tento jev značí potřebu přítomnosti alkoholu. Ze získaných hodnot shrnutých v Tabulce 11 vyplývají kvalitní výsledky a vlastnosti připravených makromolekulárních látek i bez přítomnosti dalších přidaných látek.

Tabulka 11: Vybrané parametry polymerace TMC.

| pokus | katalyzátor | TMC/katal. ^a | konverze % | M_n^b [kg·mol ⁻¹] | \bar{D}^b |
|----------|-------------|-------------------------|---------------|------------------------------------|-------------|
| 1 | 1 | 450 | 78 | 11,4 | 1,50 |
| 2 | 6 | 450 | 81 | 9,5 | 1,39 |

Polymerační čas 90 minut, teplota 80 °C.

^a Molární poměr.

^b Hmotnostní molekulová hmotnost a disperzita stanovována metodou SEC-MALLS.

V případě polymerace L-LA (Tabulka 12) bylo postupováno dvěma způsoby. V prvním případě výchozí L-LA nebyl rekrystalizován, to mělo za důsledek nižší konverzi i disperzitu. V případě rekrystalizovaného L-LA byla konverze i disperzita vyšší, ale na výslednou molekulovou hmotnost neměla rekrystalizace značnější vliv. V případě sloučeniny **6** k polymeraci vůbec nedocházelo. Tato inertnost může být způsobena různými vlivy, mezi které patří např. teplota, obsah vlhkosti, rozklad iniciátoru. Z dostupných výsledků popsanych v Kapitole 1.2.1.4 jsou na první pohled patrné lepší výsledky jak komerčních katalyzátorů tak i jiných experimentálních Mg(II) komplexních iniciátorů.

Tabulka 12: Vybrané parametry polymerace L-LA.

| pokus | katalyzátor | L-LA/katal. ^a | konverze % | M _n ^b [kg·mol ⁻¹] | Đ ^b |
|------------------------|-------------|--------------------------|---------------|--|----------------|
| 1 | 1 | 200 | 55 | 11,1 | 1,85 |
| 2^c | 1 | 200 | 75 | 10,6 | 2,07 |
| 3^{c,d} | 1 | 160 | 77 | 11,6 | 2,27 |
| 4^c | 1 | 160 | 75 | 11,6 | 2,33 |
| 5 | 6 | 202 | --- | --- | --- |

Polymerační čas 90 minut, teplota 100 °C.

^a Molární poměr.

^b Hmotnostní molekulová hmotnost a disperzita stanovována metodou SEC na polystyrenové standardy.

^c L-LA rekrystalizovaný z ethylacetátu.

^d Polymerace 45 minut.

3.5 Polymerace ε-kaprolaktamu

V případě ε-kaprolaktamu byla polymerace vedena jako bloková. Byly provedeny 2 pokusy. Jeden pokus bez přítomnosti aktivátoru s negativními výsledky. Druhý pokus byl prováděn v přítomnosti aktivátoru (hexamethyldiisokyanát) a bylo dosaženo viskozitní molekulové hmotnosti (M_v) 33 kg·mol⁻¹ a konverze 50 %. Molární poměr monomer : iniciátor byl 500 a teplota polymerace 150 °C po dobu 3 hodin. Jako iniciátor byla zvolena sloučenina **1** díky lepším výsledkům z předchozích sledovaných polymeračních testů. Srovnání výsledků s průmyslově používanými iniciátory nebylo možné, protože v primární literatuře nebyly uvedeny parametry připravených makromolekulárních látek.

4 ZÁVĚR

Adičními reakcemi různých Grignardových činidel na kumulované násobné vazby substituovaných karbodiimidů bylo připraveno 8 amidinátů hořečnatých v požadované čistotě. V případě reakcí s methylmagnesium jodidem a chloridem byly studované sloučeniny získány v požadované čistotě bez následných čistících procesů. Redukcí sloučeniny **3** pomocí elementárního draslíku byl navržen možný způsob přípravy homoleptických typů komplexů, který při klasickém přístupu selhával. Zároveň se také podařilo připravit unikátní sloučeninu **6**, která vystupuje ve formě stabilního aduktu amidinátu s MeMgI, který je schopen v silně koordinujících rozpouštědlech uvolňovat reaktivní fragment methylmagnesium jodidu. Chování připravených amidinátů hořečnatých v roztocích různých nekoordinujících, ale také koordinujících rozpouštědel bylo sledováno v rámci potvrzení Schlenkovy rovnováhy jak v roztoku pomocí NMR spektroskopie, tak i v pevné fázi pomocí XRD analýzy.

Struktura některých sloučenin byla potvrzena, mimo NMR spektroskopie v roztoku také pomocí ^{13}C CP/MAS v pevné fázi, přičemž sledované charakteristické parametry v obou případech velice dobře korelují. XRD analýza získaných monokrystalických materiálů poskytovala zásadní informace o výsledné struktuře studovaných amidinátů hořečnatých, která je napříč připravenými sloučeninami velmi rozmanitá a poskytuje ucelenější informace o chování sloučenin při následných polymeračních testech.

Ze všech připravených sloučenin byly vybrány dvě modelové sloučeniny, heteroleptický *n*-butyl-*N,N'*-dicyklohexyl amidinát hořečnatý (**1**) a adukt methylmagnesium jodidu na heteroleptický methyl-*N,N'*-diparatolyl amidinát hořečnatý (**6**) a dále studována jejich aktivita při polymeračních reakcích (ROP) různých monomerů. Obě sloučeniny při polymeracích poskytovaly výsledky, které v některých ohledech převyšovaly konkurenční organohořečnaté sloučeniny. Ovšem srovnání s komerčními katalyzátory byly parametry připravených polymerů o poznání horší.

Závěrem lze tvrdit, že bylo dosaženo všech požadovaných cílů bakalářské práce a dokonce byly v průběhu potvrzeny některé další vlastnosti Grignardových činidel (Schlenkova rovnováha, štěpení a methylace siloxanových vazeb).

5 SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- 1 Mecking, S. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 1078-1085.
- 2 Baeyer, A.; Villiger, V. *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, **1899**, 32, 3625-3633.
- 3 Mallin, H.; Wulf, H.; Bornscheuer, T. U. *Enzyme and Microbial Technology*, **2013**, 53, 283-287.
- 4 Cavani, F.; Raabova, K.; Bigi, F.; Quarantelli, C. *Chem. Eur. J.*, **2010**, 16, 12962-12969.
- 5 Takata, T.; Ariga, T.; Nemoto, H.; Endo, T. *Polym. Prepr. Jpn.*, **1991**, 40, 1867.
- 6 Darensbourg, D. J.; Horn, A.; Moncada, A. I. *Green. Chem.*, **2010**, 12(8), 1376-1379.
- 7 Bousquet, E. W. *Org. Synt.*, **1931**, 11, 54-55.
- 8 Marvel, C. S.; Eck, J. C. *Org. Synt.*, **1937**, 17, 60-61.
- 9 Hyundai Motor Company; Hong, H. C.; Kim, H. S.; Seo, J.; Han, S. D. *US2013/267716 A1*, **2013**.
- 10 Korea Research Institute of Chemical Technology; Hwang, W. D.; Chang, J. S.; Hwang, K. Y.; Lee, U-H.; Gwak, H. J. *US2012/0142945 A1*, **2012**.
- 11 Labet, M.; Thielmans, W. *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, 38(12), 3484-3504.
- 12 Kowalski, A.; Duda, A.; Penczek, S. *Macromol. Rapid Commun.*, **1998**, 19, 567-572.
- 13 Kowalski, A.; Duda, A.; Penczek, S.; Libiszowski, J. *Macromol. Symp.*, **2000**, 153, 41-53.
- 14 Shueh, L. M.; Wang, S. Y.; Huang, H. B.; Kuo, Y. C.; Lin, C. C. *Macromolecules*, **2004**, 37, 5155-5162.
- 15 Malinová, L.; Brožek, J. *Polym. Bull.*, **2014**, 71, 111-123.
- 16 Carothers, H. W.; Van Natta, J. F.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1930**, 52, 314-325.
- 17 Darensbourg, J. D.; Choi, W.; Karroonnirun, O.; Bhuvanesh, N. *Macromolecules*, **2008**, 41, 3493-3502.
- 18 Brignou, P.; Guillaume, M. S.; Roisnel, T.; Bourissou, D.; Carpentier, J. F. *Chem. Eur. J.*, **2012**, 18, 9360-9370.
- 19 I. G. Farbenindustrie A. G.; Schlack, P. *US2241321 A*, **1941**.
- 20 Chamberlain, M. B.; Cheng, M.; Moore, R. D.; Ovitt, M. T.; Lobkovsky, B. E.; Coates, W. G. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 3229-3238.
- 21 Chivers, T.; Fedorchuk, C.; Parvez, M. *Organometallics*, **2005**, 24, 580-586.
- 22 Zee, M. *Handbook of Biodegradable Polymers* (Bastioli, C., Ed.), 1. vydání, Rapra Technology Limited: Shawbury, **2005**, kap. 1, 1-12.
- 23 *Towards Common Ground- Meeting Summary of the International Workshop on Biodegradability*, Annapolis, MD, USA, **1992**.
- 24 DIN V54900 „Prüfung der Kompostierbarkeit von Kunststoffen“ (German standard test method „Probing the compostability of plastics“).
- 25 Grignard, V. *Compt. Rend.*, **1900**, 130, 1322-1324.
- 26 Chlupatý, T.; Olejník, R.; Růžička *Lithium: Technology, Performance and Safety* (Tabarés, L. F., Ed.), 1. vydání, Nova Science Publishers, Inc., New York, **2013**, kap. 4, 89-93.
- 27 Xia, A.; El-Kaderi, H. M.; Heeg, M. J.; Winter, H. Ch. *J. of Organomet. Chem.*, **2003**, 682, 224-232.
- 28 Holm, T. *Tetrahedron Lett.*, **1966**, 28, 3329-3336.
- 29 Axten, J.; Troy, J.; Jiang, P.; Trachtman, M.; Bock, W. Ch. *Structural Chem.*, **1994**, 5, 99-108.
- 30 Holm, T. *Acta Chem. Scand.*, **1967**, 21, 2753-2758.

-
- 31 Nimitsiriwat, N.; Gibson, C. V.; Marshall, L. E.; Takolpuckdee, P.; Tomov, K. A.; White, P. J. A.; Williams, J. D.; Elsengood, R. J. M.; Dale, H. S. *Inorg. Chem.*, **2007**, 46, 9988-9997.
- 32 Boéré, T. R.; Cole, L. M.; Junk, C. P. *New J. Chem.*, **2005**, 29, 128-134.
- 33 Moxey, J. G.; Ortu, F.; Sidley, G. L.; Strandberg, N. H.; Blake, J. A.; Lewis, W.; Kays, L. D. *Dalton Trans.*, **2014**, 43, 4838-4846.
- 34 Sadique, R. A.; Heeg, J. M.; Winter, H. Ch. *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, 6349-6355.
- 35 Anga, S.; Bhattacharjee, J.; Harinath, A.; Panda, K. T. *Dalton Trans.*, **2015**, 44, 955-965.
- 36 Day, M. B.; Knowelden, W.; Coles, P. M. *Dalton trans.*, **2012**, 41, 10930-10933.
- 37 Patt, S.; Shoolery, J. N. *J. Magn. Reson.*, **1982**, 46, 535-539.
- 38 Bykowski, D.; Grala, A.; Sobota, P. *Tetrahedron Letters*, **2014**, 55, 5286-5289.