UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ
KATEDRA OBECNÉ A ANORGANICKÉ CHEMIE

PŘÍPRAVA VANADYLOVÝCH KOMPLEXŮ S KETIMINÁTOVÝMI LIGANDY

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Autor: Marek Mrázek

Vedoucí práce: Ing. Jan Honzíček, Ph.D.

2016

UNIVERSITY OF PARDUBICE

FACULTY OF CHEMICAL TECHNOLOGY

DEPARTMENT OF GENERAL AND INORGANIC CHEMISTRY

SYNTHESIS OF VANADYL COMPLEXES WITH KETIMINATE LIGANDS

BACHELOR THESIS

Author: Marek Mrázek

Supervisor: Ing. Jan Honzíček, Ph.D.

2016

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: **2015/2016**

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení:	**Marek Mrázek**
Osobní číslo:	**C13031**
Studijní program:	**B2802 Chemie a technická chemie**
Studijní obor:	**Chemie a technická chemie**
Název tématu:	**Příprava vanadylových komplexů s ketiminátovými ligandy**
Zadávající katedra:	**Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek**

Zásady pro vypracování:

1. Zpracujte literární rešerši zaměřenou na ketiminátové komplexy přechodných kovů.
2. Připravte ketiminy v dostatečném množství a čistotě.
3. Připravte vanadylové komplexy s ketiminátovými ligandy v dostatečném množství a čistotě.
4. Charakterizujte připravené komplexy dostupnými experimentálními metodami.

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy:

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

Vedoucí bakalářské práce: **Ing. Jan Honzíček, Ph.D.**
Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek

Konzultant bakalářské práce: **doc. Ing. Jaromír Vinklárek, Dr.**
Katedra obecné a anorganické chemie

Datum zadání bakalářské práce: **23. listopadu 2015**

Termín odevzdání bakalářské práce: **3. července 2016**

prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

L.S.

Ing. David Veselý, Ph.D.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 29. února 2016

Prohlašuji:

Tuto práci jsem 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 Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 3. 7. 2016 Marek Mrázek

Poděkování

Touto cestou bych rád poděkoval všem, kteří mi pomáhali při realizaci této bakalářské práce. Zvláště pak Ing. Janu Honzíčkovi, Ph.D. a doc. Ing. Jaromíru Vinklárkovi, Dr. za odborné rady, za poskytnutý čas a četné konzultace s touto prací spojené.

Dále bych chtěl poděkovat mé rodině a přátelům za veškerou podporu v průběhu mého dosavadního studia.

ANOTACE

Tato bakalářská práce je zaměřena na přípravu ketiminátových komplexů vanadu. V teoretické části jsou popsány metody přípravy ketiminátových komplexů přechodných kovů a příklady využití vybraných ketiminátových komplexů. Praktická část této bakalářské práce se zabývá přípravou čtyř ketiminů, konkrétně Hfap (**1**), H(4-Me-fap) (**2**), H(4-MeO-fap) (**3**) a H(2,6-*i*-Pr-fap) (**4**). Tyto ketiminy byly charakterizovány pomocí NMR spektroskopie a následně použity pro přípravu komplexů $VO(fap)_2$ (**5**), $VO(4\text{-Me-fap})_2$ (**6**), $VO(4\text{-MeO-fap})_2$ (**7**) a VO(acac)(2,6-*i*-Pr-fap) (**8**). Připravené vanadylové komplexy **5**-**8** byly charakterizovány pomocí EPR spektroskopie.

Klíčová slova: ketiminy, ketiminátové ligandy, vanadylové komplexy, NMR spektroskopie, EPR spektroskopie

ANNOTATION

This bachelor thesis is focused on synthesis of ketiminate complexes of vanadium. The theoretic part describes synthetic methods giving ketiminate complexes of transition metal and the examples of application of selected ketiminate complexes. The practical part of this bachelor thesis deals with synthesis of four ketimines, namely Hfap (**1**)**,** H(4-Me-fap) (**2**), H(4-MeO-fap) (**3**) and H(2,6-*i*-Pr-fap) (**4**). These ketimines were characterized by NMR spectroscopy and used for synthesis of complexes $VO(fap)_2$ (**5**), $VO(4\text{-}Me\text{-}fap)_2$ (**6**), $VO(4\text{-}MeO\text{-}fap)_2$ (**7**) and VO(acac)(2,6-*i*-Pr-fap) (**8**). The synthesized vanadyl complexes **5-8** were characterized by EPR spectroscopy.

Keywords: ketimines, ketiminate ligands, vanadyl complexes, NMR spectroscopy, EPR spectroscopy

OBSAH

ÚVOD 14

1 TEORETICKÁ ČÁST 15

1.1 Komplexní sloučeniny 15

1.2 Typy ligandů 15

1.2.1 Monodentátní ligandy 16

1.2.2 Bidentátní ligandy 16

1.2.3 Polydentátní ligandy 16

1.3 Vazba v koordinačních sloučeninách 17

1.3.1 Donor-akceptorové vlastnosti ligandů 17

1.4 Ketiminy 19

1.5 Ketiminátové komplexy 20

1.5.1 Ketiminátové komplexy přechodných kovů 20

1.5.2 Ketiminátové komplexy vanadu 22

1.5.3 Využití ketiminátových komplexů vanadu 23

2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST 26

2.1 Použité chemikálie 26

2.2 Analytické metody ..... **Chyba! Záložka není definována.**

2.2.1 EPR spektroskopie ..... **Chyba! Záložka není definována.**

2.2.2 NMR spektroskopie ..... **Chyba! Záložka není definována.**

2.3 Přípravy ligandů ..... **Chyba! Záložka není definována.**

2.3.1 Příprava (*Z*)-4-(fenylamino)pent-3-en-2-onu (Hfap; 1)**Chyba! Záložka není definována.**

2.3.2 Příprava (*Z*)-4-(*p*-tolylamino)pent-3-en-2-onu (H(4-Me-fap); 2)..... **Chyba! Záložka není definována.**

2.3.3 Příprava (*Z*)-4-(*p*-methoxyfenylamino)pent-3-en-2-onu (H(4-MeO-fap); 3) **Chyba! Záložka není definována.**

2.3.4 Příprava (*Z*)-4-(2,6-diisopropylfenylamino)pent-3-en-2-onu (H(2,6-*i*-Pr-fap); 4). ..... **Chyba! Záložka není definována.**

2.4 Přípravy vanadylových komplexů..... **Chyba! Záložka není definována.**

2.4.1 Příprava $VO(fap)_2$ (5) ..... **Chyba! Záložka není definována.**

2.4.2 Příprava $VO(4\text{-Me-fap})_2$ (6) ..... **Chyba! Záložka není definována.**

2.4.3 Příprava $VO(4\text{-MeO-fap})_2$ (7) ..... **Chyba! Záložka není definována.**

2.4.4 Příprava VO(acac)(2,6-*i*-Pr-fap) (8) ..... **Chyba! Záložka není definována.**

3 VÝSLEDKY A DISKUZE..... **Chyba! Záložka není definována.**

3.1 Příprava ligandů ..... **Chyba! Záložka není definována.**

3.2 Příprava vanadylových komplexů..... **Chyba! Záložka není definována.**

4 ZÁVĚR ..... **Chyba! Záložka není definována.**

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY ..... **Chyba! Záložka není definována.**

SEZNAM ILUSTRACÍ

Obrázek 1: Monodentátní ligand 16
Obrázek 2: Bidentátní ligand v chelátové podobě 16
Obrázek 3: Bidentátní ligand v můstkové podobě 16
Obrázek 4: Polydentátní ligand v chelátové podobě 17
Obrázek 5: Schéma σ donoru 17
Obrázek 6: Schéma σ donoru π donoru 18
Obrázek 7: Schéma σ donoru π akceptoru 18
Obrázek 8: Tautomery acetylacetonu 19
Obrázek 9: Obecné schéma diketonátu (a), ketiminátu (b) a diiminátu (c) 19
Obrázek 10: Obecné schéma mechanismu vzniku Schiffových bází 20
Obrázek 11: Obecné schéma vzniku ketiminů respektive diiminů 20
Obrázek 12: Schéma syntézy ketiminátového komplexu chromu 20
Obrázek 13: Schéma hydrolýzy ketiminátu na diketonát 21
Obrázek 14: Schéma komplexu železa s koordinačním č. 6 - izomery *trans*- (a) a *cis*- (b) 21
Obrázek 15: Schéma přípravy komplexu železa s koordinačním č. 4 22
Obrázek 16: Obecné schéma vanadylového (a) a vanadičitého (b) komplexu 22
Obrázek 17: Schéma přípravy komplexu s polydentátními ketiminátý 23
Obrázek 18: Schéma polydentátního ligandu spojených ketiminátů 23
Obrázek 19: Schéma oxidace *p*-fenyldiaminu 24
Obrázek 20: Schéma přípravy katalyzátoru pro polymeraci MMA 24
Obrázek 21: Schéma přípravy katalyzátorů pro polymeraci ethylenu 25
Obrázek 22: Roztokové EPR spektrum ....**Chyba! Záložka není definována.**
Obrázek 23: Schéma přípravy (Hfap; 1) ....**Chyba! Záložka není definována.**
Obrázek 24: Schéma přípravy (H(4-Me-fap); 2) ....**Chyba! Záložka není definována.**
Obrázek 25: Schéma přípravy (H(4-MeO-fap); 3) ....**Chyba! Záložka není definována.**
Obrázek 26: Schéma přípravy (H(2,6-*i*-Pr-fap); 4) ....**Chyba! Záložka není definována.**
Obrázek 27: Schéma přípravy $VO(fap)_2$ (5) ....**Chyba! Záložka není definována.**
Obrázek 28: Schéma přípravy $VO(4\text{-Me-fap})_2$ (6) ....**Chyba! Záložka není definována.**
Obrázek 29: Schéma přípravy $VO(4\text{-MeO-fap})_2$ (7) ....**Chyba! Záložka není definována.**
Obrázek 30: Schéma přípravy VO(acac)(2,6-*i*-Pr-fap) (8) ..**Chyba! Záložka není definována.**
Obrázek 31: Schéma příprav ketiminů (1-4) ....**Chyba! Záložka není definována.**
Obrázek 32: Schéma příprav komplexů (5-7) ....**Chyba! Záložka není definována.**

Obrázek 33: Schéma přípravy komplexu 8..... **Chyba! Záložka není definována.**
Obrázek 34: Roztoková EPR spektra: a) $VO(acac)_2$, b) komplexu 8, c) komplexu 7 ..... **Chyba! Záložka není definována.**

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

acac	acetylacetonát
A_{iso}	isotropní konstanta hyperjemného štěpení
EPR	elektronová paramagnetická rezonance
ETA	ethyltrichloracetát
g_{iso}	isotropní g-faktor
Hfap	(*Z*)-4-(fenylamino)pent-3-en-2-on
H(4-Me-fap)	(*Z*)-4-(*p*-tolylamino)pent-3-en-2-on
H(4-MeO-fap)	(*Z*)-4-(*p*-methoxyfenylamino)pent-3-en-2-on
H(2,6-*i*-Pr-fap)	(*Z*)-4-(2,6-diisopropylfenylamino)pent-3-en-2-on
MMA	methylmetakrylát
n-BuLi	*n*-butyllithium
NMR	nukleární magnetická rezonance
PMMA	polymethylmetakrylát
PPD	*p*-fenyldiamin
PQD	*p*-quinondiimin
THF	tetrahydrofuran

ÚVOD

Ketiminy jsou v dnešní době široce využívány v organické chemii. Tato skupina látek je používána v organické chemii k syntéze přirozeně se vyskytujících přírodních alkaloidů [1] nebo důležitých heterocyklů s různými vlastnostmi jako jsou antibakteriální [2], antikonvulzivní a protizánětlivé účinky.[3] Protože jsou ketiminy hojně využívány, byla věnována značná pozornost vývoji nových metod jejich syntézy.[4]

Výhodou ketiminů je jejich snadná příprava přímou kondenzační reakcí β-diketonů s primárními aminy.[5] Další výhodou ketiminů je možnost jednoduše ovlivnit jejich sterickou náročnost vhodným výběrem primárního aminu. Pokud se ketiminy použijí jako ligandy v komplexních sloučeninách přechodných kovů, tak má tato sterická náročnost ketiminů výrazný vliv na koordinační okolí centrálního atomu a na reaktivitu získaných komplexních sloučenin. Tohoto efektu je možné využít pro přípravu komplexů s nižším koordinačním číslem, než je pro daný přechodný kov běžné.

Komplexní sloučeniny přechodných i nepřechodných kovů se stericky náročnými ketiminátovými ligandy mají široké využití v katalýze. Používají se například jako katalyzátory polymerace cyklických esterů [6], polymerace methylmetakrylátu [7] nebo oxidace *p*-fenyldiaminu.[8]

Cílem této bakalářské práce je připravit a charakterizovat vanadylové komplexy s ketiminátovými ligandy. Pro přípravu komplexů budou použity různě stericky náročné ketiminy, což by mělo mít výrazný vliv na výslednou strukturu komplexů.

1 TEORETICKÁ ČÁST

1.1 Komplexní sloučeniny

Komplexní (koordinační) sloučeniny jsou chemické látky, které obsahují komplexní kationt, komplexní aniont nebo komplexní kationt i aniont, případně je celá sloučenina komplexní molekulou.[9] Společným strukturním znakem všech koordinačních sloučenin je přítomnost atomových skupin, v nichž jsou vzájemně atomy více či méně pevně poutány a některé z těchto pojítek mají charakter donor-akceptorové vazby.[10] Koordinační sloučeniny vznikají koordinačním procesem, čili tvorbou donor-akceptorových vazeb. U naprosté většiny koordinačních sloučenin odpovídá koordinační proces skutečné cestě jejich vzniku. Koordinací mohou vznikat i některé jednoduché sloučeniny. Hranice mezi jednoduchými a koordinačními sloučeninami se potom takovouto definicí posouvá daleko do oblasti jednoduchých sloučenin a definuje koordinační sloučeniny příliš široce. Historicky se pojmy komplexní částice a koordinační sloučenina vymezily a jsou i v dnešní chemii chápány poněkud úže. Přitom přesně definovány tyto pojmy nejsou. V dobrém, nikoli však úplném souladu s tradičním chápáním obou pojmů je definice, podle které se jako komplexní částice označuje útvar, který splňuje tyto dva předpoklady:

- vytvořil se koordinací
- mezi jeho středovým atomem a obklopujícími jej uskupeními atomů je větší počet donor-akceptorových vazeb, než činí hodnota oxidačního čísla tohoto atomu.

1.2 Typy ligandů

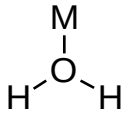
Ligand je donor volného elektronového páru pro centrální atom, který je tím pádem jeho akceptorem. Ligand je složen buď ze samotných donorových atomů, nebo se k donorovým atomům přidávají ještě další atomy, které potom tvoří společně s donorovými atomy uskupení chovající se jako ligand. Tato uskupení jsou ionty nebo molekuly, víceméně schopné samostatné existence, které koordinací na centrální atom vytvořily komplexní částici. Soubor ligandů koordinovaných na určitý centrální atom tvoří tzv. koordinační sféru centrálního atomu. Tato sféra může být buď homogenní, nebo nehomogenní. Homogenní sféra vzniká koordinací ekvivalentních donorových atomů. Naproti tomu nehomogenní sféra vzniká

koordinací neekvivalentních donorových atomů. Ligandy dělíme podle počtu donorových atomů obsažených v jednom ligandu na:

- monodentátní (jednodonorové),
- bidentátní (dvoudonorové), …
- polydentátní (vícedonorové).

1.2.1 Monodentátní ligandy

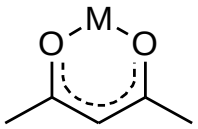
Monodentátní ligand (obrázek 1) obsahuje pouze jediný donorový atom, a proto je schopen vytvořit pouze jednu donor-akceptorovou vazbu.



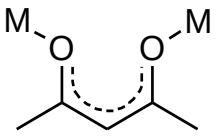
Obrázek 1: Monodentátní ligand

1.2.2 Bidentátní ligandy

Bidentátní ligand obsahuje dva donorové atomy. Může se vázat buď oběma donorovými atomy k jednomu centrálnímu atomu, potom vzniká tzv. chelát (obrázek 2), nebo se váže ke dvěma centrálním atomům a vzniká tzv. můstkový ligand (obrázek 3).



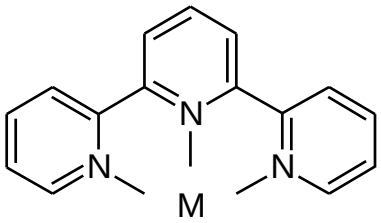
Obrázek 2: Bidentátní ligand v chelátové podobě



Obrázek 3: Bidentátní ligand v můstkové podobě

1.2.3 Polydentátní ligandy

Polydentátní ligand obsahuje více než dva donorové atomy a stejně jako u dvoudonorových ligandů může vzniknout buď chelát (obrázek 4), nebo můstkový ligand. V případě chelátů centrální atom, donorové atomy v ligandu a případně ostatní atomy v ligandu vytvářejí cyklus.



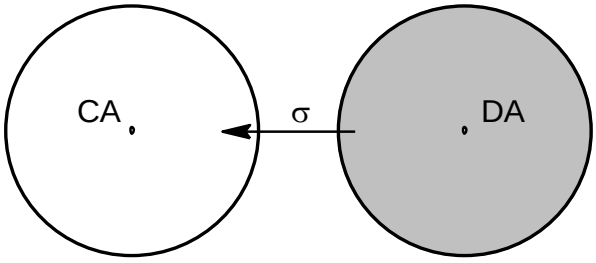
Obrázek 4: Polydentátní ligand v chelátové podobě

1.3 Vazba v koordinačních sloučeninách

Podstata donor-akceptorové vazby v komplexních částicích může být v některých případech složitá, protože se tato vazba netvoří vždy prostou donací elektronového páru od ligandu na centrální atom. Vzájemné hluboké ovlivňování jednotlivých donor-akceptorových vazeb mezi sebou dále komplikuje vazebnou situaci v komplexní částici.

1.3.1 Donor-akceptorové vlastnosti ligandů

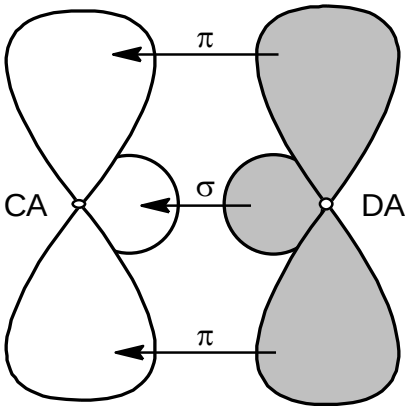
Pouze u některých ligandů si můžeme představit, že vytvářejí donor-akceptorovou vazbu prostou donací jediného elektronového páru na centrální atom. Taková vazba má čistý charakter σ a maximum hustoty elektronového oblaku tvořeného vazebným elektronovým párem leží na spojnici donorového atomu (DA) a centrálního atomu (CA), viz obrázek 5. Ligandy, které takto vytvářejí vazbu s centrálním atomem, se nazývají σ donory. Z běžných částic jsou to většinou neutrální látky, např. H_2O, NH_3, NH_2OH, RNH_2, R_2NH a R_3N, ale mohou tímto typem donoru být i F^-.



Obrázek 5: Schéma σ donoru

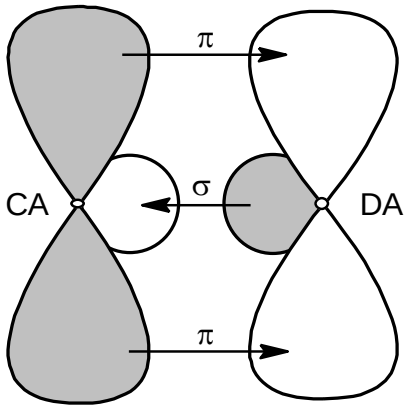
Další skupinu ligandů tvoří ty, které obsahují na donorových atomech (DA) dvojici elektronových párů v molekulových orbitalech orientovaných tak, že ve styku s prázdnými orbitaly centrálního atomu (CA) mohou vytvořit dvě donor-akceptorové vazby, z nichž jedna má charakter vazby σ a druhá má charakter vazby π (obrázek 6). Ligandy tohoto typu se nazývají σ donory π donory. Jsou to převážně záporně nabité molekuly, např. Cl^-, Br^-, I^-, OH^-, O^{2-}, NH_2^-. Prakticky nikdy se nevyskytují v této funkci neutrální molekuly, protože při vzniku takovéto vazby je směr donace elektronového páru σ i elektronového páru π stejný, a tím by

značně vzrostl náboj centrálního atomu vznikem několika takovýchto vazeb. Tyto vazby se proto většinou plně nevyvíjejí, přesun elektronové hustoty nebývá dokončen a energie takové vazby se neliší od průměrné energie jednoduché vazby.



Obrázek 6: Schéma σ donoru π donoru

Poslední skupinou ligandů jsou ionty a molekuly, které mají obsazen elektronovým párem orbital schopný vytvářet s prázdným orbitalem centrálního atomu vazbu σ a jejichž energeticky nejnižší neobsazený orbital zároveň může přijmout elektronový pár ze středového atomu za vzniku vazby π. Donací elektronového páru od donorového atomu (DA) k centrálnímu atomu (CA) vzniká vazba σ. Vazba π naopak vzniká v opačném směru (obrázek 7). Ligandy tohoto typu se proto nazývají σ donory π akceptory a jsou jimi například ionty CN^-, NO_2^- nebo molekuly CO, PH_3, PY_3, PR_3, AsH_3, AsY_3, AsR_3 (Y = halogen, R = alkyl nebo aryl), ethen, pyridin a jiné. A protože směry přesunu elektronových hustot při vzniku vazeb σ a π jsou opačné, neguje se jejich vliv na distribuci záporného náboje mezi oběma atomy a vzniklé vazby se tvoří spontánně a patří k těm nejpevnějším.

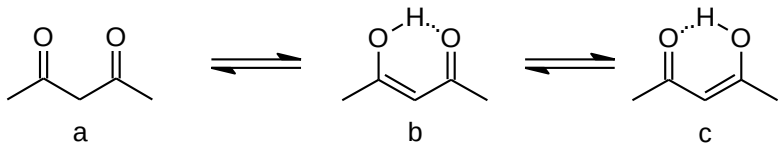


Obrázek 7: Schéma σ donoru π akceptoru

Výše zmíněné tři typy vazeb mezi ligandem a centrálním atomem se uplatňují u komplexních sloučenin se specifikovaným donorovým atomem. Podobně však mohou vznikat i vazby v komplexních sloučeninách s nespecifikovaným donorovým atomem.

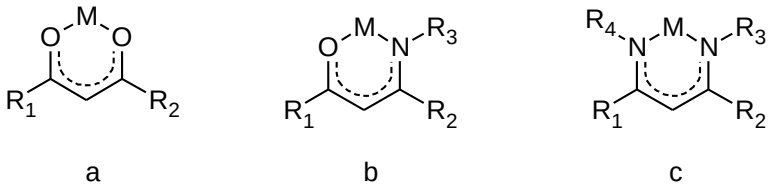
1.4 Ketiminy

Ketiminy jsou organické sloučeniny odvozené od diketonů. Jejich příprava spočívá v nahrazení jednoho kyslíkového atomu diketonu dusíkem. Příkladem diketonu je acetylaceton, který existuje ve dvou tautomerních formách (obrázek 8), které existují v roztocích vedle sebe.[11] Jednou tautomerní formou je ketoforma (a) a druhou je enolforma (b, c).



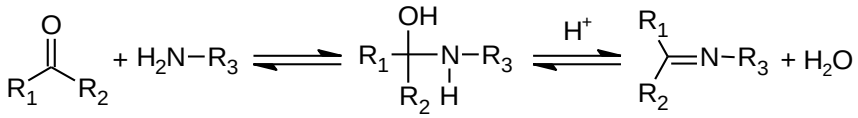
Obrázek 8: Tautomery acetylacetonu

Přestože formální název acetylacetonu je pentan-2,4-dion, jeho enolforma tvoří podstatnou složku. Acetylaceton je bezbarvá kapalina[12], která je prekurzorem acetylacetonátu (obrázek 9 a). Ten je bidentátním ligandem v mnoha komplexních sloučeninách a stavebním kamenem některých heterocyklů. Nahrazením kyslíku dusíkem v acetylacetonátu, a jiných podobných diketonátů, se odvozují ketimináty (obrázek 9 b), respektive diimináty (obrázek 9 c).



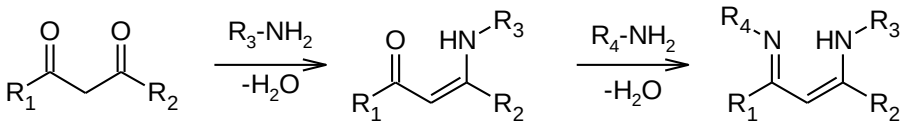
Obrázek 9: Obecné schéma diketonátu (a), ketiminátu (b) a diiminátu (c)

Ketiminy vznikají kondenzací diketonu a primárního aminu za kyselé katalýzy, jako tzv. Schiffovy báze (obrázek 10).[11] Primární amin má na dusíku volný elektronový pár, tudíž je silným nukleofilním činidlem. Při reakci s ketony dochází nejprve k adici na dvojnou vazbu C=O. V následujícím kroku dochází k eliminaci vody, která je kysele katalyzována. U vzniklého ketiminu se kyselý vodík přesmykne z CH_2 skupiny na dusíkový atom.



Obrázek 10: Obecné schéma mechanismu vzniku Schiffových bází

Diiminy vycházejí z ketiminů nahrazením kyslíku za dusík stejným způsobem (obrázek 11). Odštěpením kyselého vodíku z dusíku diiminů vzniknou diimináty. Takto vzniklé sloučeniny se mohou stát v komplexních sloučeninách *N,N*-chelátujícími ligandy.



Obrázek 11: Obecné schéma vzniku ketiminů respektive diiminů

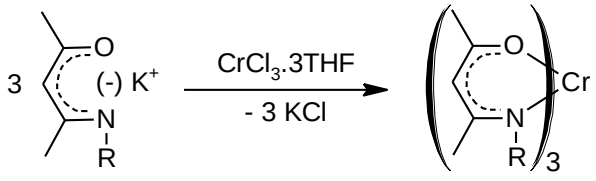
Substituenty R_1, R_2, R_3, R_4 mohou být shodné nebo rozdílné. Mohou být jak alifatické, tak i aromatické.

1.5 Ketiminátové komplexy

1.5.1 Ketiminátové komplexy přechodných kovů

Ketiminátové komplexy přechodných kovů, popsané v literatuře, se připravují obdobným způsobem jako jejich diketonátové analogy. Většina syntéz probíhá pod inertní atmosférou.

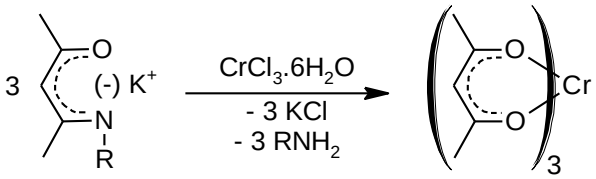
Konkrétním příkladem může být syntéza ketiminátového komplexu, ve kterém jako centrální atom figuruje chrom[13]. Schéma syntézy je na obrázku 12. Komplex se připravuje kondenzací výchozího $CrCl_3$.3THF s draselnou solí ketiminu. Substituent R na dusíku může být jak alifatický, tak i aromatický. Chloridové ligandy v komplexu chromu se substituční reakcí nahradí ketimininátovými ligandy. Při reakci odstupují chloridy a draselné kationty. Bylo zjištěno, že pro zvýšení výtěžku produktu je vhodné použití zinkového prášku.



Obrázek 12: Schéma syntézy ketiminátového komplexu chromu

Důležité je, aby se v reakčním prostředí nevyskytovala voda. Ta totiž způsobí, že ketiminát při reakci s vodou hydrolyzuje zpět na výchozí diketonát (obrázek 13) a vzniká tak

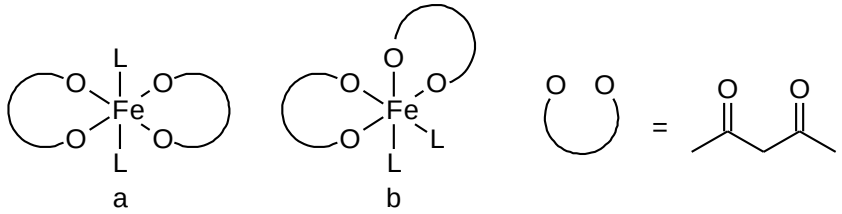
diketonátový komplex. Proto se reakce provádí pod inertní atmosférou, aby se zamezilo přístupu vzdušné vlhkosti. Při použití hexahydrátu chloridu chromitého pro tuto reakci vznikne čistý acetylacetonátový komplex.



Obrázek 13: Schéma hydrolýzy ketiminátu na diketonát

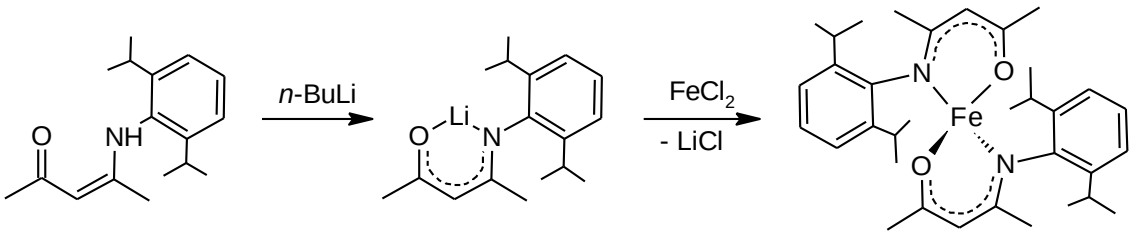
Pokud je substituent na dusíku ketiminátu stericky náročnější, vznikají komplexy s nižším koordinačním číslem, než je u komplexů daného přechodného kovu obvyklé.

Konkrétním příkladem mohou být komplexy železa, které mají obvykle koordinační číslo 6.[14] Železo se dvěma bidentátními ligandy tvoří oktaedrické komplexy, přičemž ve zbylých dvou polohách jsou navázány monodentátní ligandy. Tyto monodentátní ligandy jsou ve většině případů molekuly rozpouštědla (např. THF). Typický příklad takového komplexu je $Fe(acac)_2$, který se připravuje reakcí $FeCl_2$ s acetylacetonem v přítomnosti báze.[15] Takovýto komplex může existovat jako *trans*-, i jako *cis*- izomer, viz obrázek 14.[14]



Obrázek 14: Schéma komplexu železa s koordinačním č. 6 - izomery *trans*- (a) a *cis*- (b)

Pokud jsou bidentátní ligandy komplexu stericky příliš náročné, monodentátní ligandy se nenaváží, protože koordinační sféra centrálního atomu je již zaplněna. Vznikne tedy komplex s koordinačním číslem 4 (obrázek 15). Příkladem takovéhoto komplexu je komplex železa se dvěma ketiminátý, které mají na dusíkovém atomu navázaný 2,6-diisopropylfenyl.[7] Příprava tohoto komplexu spočívá v tom, že ketimin s 2,6-diisopropylfenylovým substituentem na dusíkovém atomu reaguje s *n*-BuLi. Kyselý vodík vázaný na dusíkovém atomu se odštěpí a na dusíku zůstane volný elektronový pár. Takto připravený ketiminát lithný následně reaguje s $FeCl_2$ za vzniku komplexu železa.

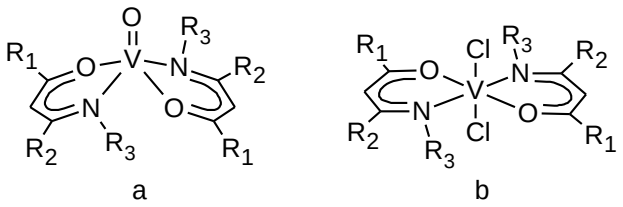


Obrázek 15: Schéma přípravy komplexu železa s koordinačním č. 4

1.5.2 Ketiminátové komplexy vanadu

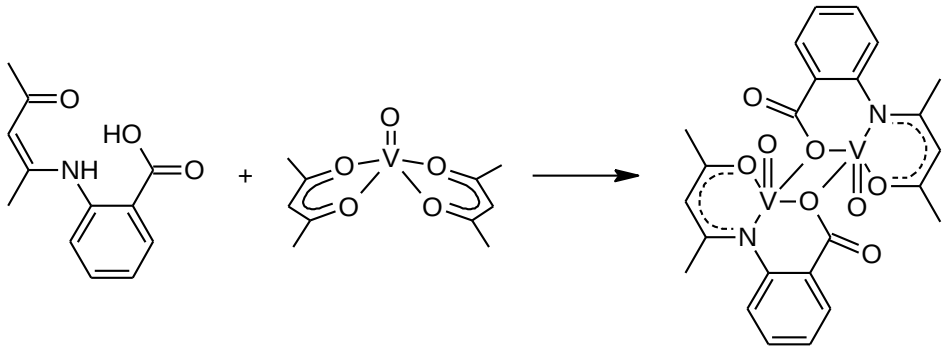
Vanad je přechodný kov patřící do 5. skupiny periodické soustavy prvků.[16] Ve sloučeninách se vyskytuje v oxidačních stavech +II, +III, +IV a +V. V praxi má spoustu využití, mimo jiné se využívá i k syntéze komplexních sloučenin, které se používají při polymeračních reakcích jako katalyzátory.

Ketiminátové komplexy vanadu se dají připravit z různých výchozích látek, např. z $VO(acac)_2$, VCl_3 nebo $VOSO_4$. Pokud je výchozí látkou VCl_3, reakce se provádí na vzduchu.[8] Pomocí vzdušného kyslíku se VCl_3 zoxiduje na VCl_4 a následně vzniká vanadičitý komplex s oktaedrickou strukturou (obrázek 16 b). V případě použití výchozí látky $VOSO_4$ nebo $VO(acac)_2$ vznikne vanadylový komplex, který má tvar tetragonální pyramidy (obrázek 16 a).



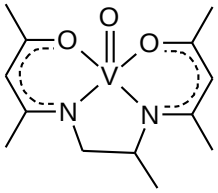
Obrázek 16: Obecné schéma vanadylového (a) a vanadičitého (b) komplexu

Většina ketiminátů se chová jako bidentátní ligand, který se váže na centrální atom jednou vazbou z kyslíku a druhou vazbou z dusíku. Pokud ovšem substituent na dusíku nese karboxylovou skupinu, může se vytvořit další vazba na centrální atom právě přes tuto karboxylovou skupinu. Vznikne tedy polydentátní ketiminátový ligand. Konkrétním příkladem je ligand, který vznikl kondenzací kyseliny anthranilové a acetylacetonu.[17] Při následné reakci s $VO(acac)_2$ se ketimin stane polydentátním ligandem s vlastnostmi jak chelátového typu ligandu, tak i můstkového ligandu, protože spojuje dva atomy vanadu do jedné molekuly komplexu (obrázek 17).



Obrázek 17: Schéma přípravy komplexu s polydentátními ketimináty

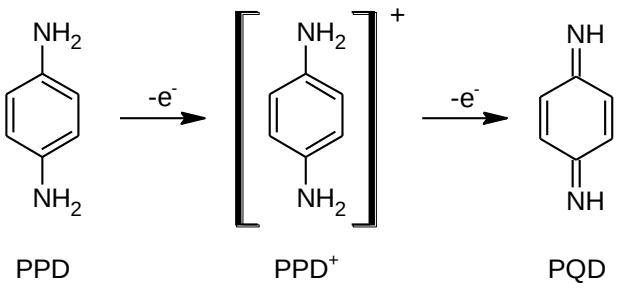
Jiným příkladem ketiminátů jako polydentátních ligandů je spojení dvou ketiminátů pomocí propan-1,2-diylového můstku.[18] Takto vytvořený ligand se na centrální atom váže dvěma kyslíky a dvěma dusíky. Struktura tohoto ligandu byla potvrzena chromatograficky.[19] Ve vanadylovém komplexu je navázán jen jeden takový ligand (obrázek 18). Struktura takového komplexu je stejně, jako v případě klasického ketiminátového vanadylového komplexu, tetragonální pyramida.



Obrázek 18: Schéma polydentátního ligandu spojených ketiminátů

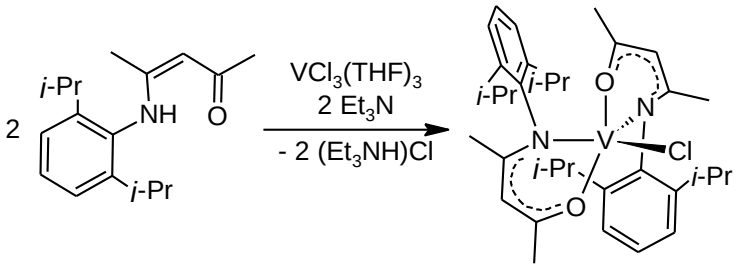
1.5.3 Využití ketiminátových komplexů vanadu

Ketiminátové komplexy vanadu se využívají především jako katalyzátory pro polymerační reakce. Prvním příkladem je použití vanadičitých či vanadylových komplexů, se Schiffovými bázemi jako ligandy, pro katalýzu aerobní oxidace *p*-fenyldiaminu (PPD) na odpovídající semi-oxidovanou formu (PPD^+), viz obrázek 19.[8] Ligandy vznikly reakcí diketonátu a ethanolaminu nebo *o*-aminofenolu. Existuje lineární vztah mezi oxidační katalytickou aktivitou a Lewisovskou kyselostí centrálního vanadičitého iontu vytvořený donorovými vlastnostmi základního ligandu.



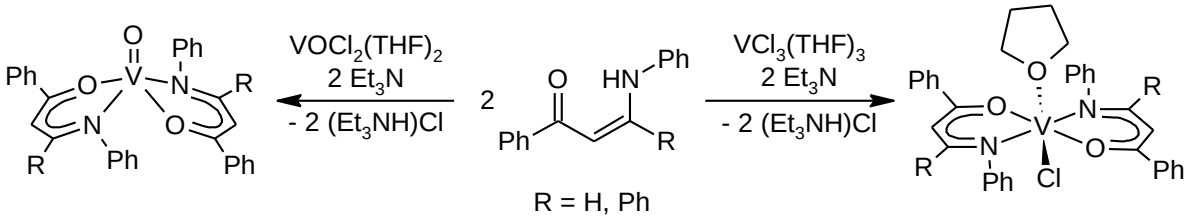
Obrázek 19: Schéma oxidace *p*-fenyldiaminu

Dalším příkladem využití ketiminátových komplexů vanadu v praxi je použití vanadičitého komplexu s ketimináty nesoucími na dusíkovém atomu 2,6-diisopropylfenyl pro polymeraci methylmetakrylátu (MMA).[7] Polymerace s použitím právě tohoto komplexu vanadu poskytuje možnost syntetizovat polymethylmetakrylát (PMMA) o vysoké molekulové hmotnosti (obrázek 20). Nevýhodou však je, že se polymerace špatně kontroluje, protože může během procesu vzniknout více reakčních drah. Samotná syntéza komplexu se provádí přímou kondenzací ketiminů a chloridu vanaditého za přítomnosti Et_3N jako báze, která je akceptorem uvolňovaného chlorovodíku.



Obrázek 20: Schéma přípravy katalyzátoru pro polymeraci MMA

Posledním příkladem využití ketiminátových komplexů vanadu v praxi je použití vanadylových a vanadičitých komplexů (obrázek 21) pro polymeraci ethylenu za přítomnosti diethylaluminiumchloridu (Et_2AlCl) jako kokatalyzátoru a ethyltrichloracetátu (ETA) jako reaktivačního činidla.[20] Nejvyšší aktivita při 70 °C byla pozorována u vanadylového komplexu s ketiminátý nesoucími fenylovou skupinu na každém dusíku. Vyšší aktivita těchto katalyzátorů je způsobena vyšší termální stabilitou těchto komplexů.



Obrázek 21: Schéma přípravy katalyzátorů pro polymeraci ethylenu

2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

2.1 Použité chemikálie

Acetylaceton p. a.; M_r 100,12; PENTA

Anilin; M_r 93,13; ze zásob KOANCH

Diethylether p. a.; b. v. 35 °C; PENTA

Dichlormethan p. a.; b. v. 40 °C; PENTA

2,6-diisopropylanilin 92%; M_r 177,29; ACROS Organics

Hexan p. a.; b. v. 68 °C; PENTA

Kyselina mravenčí 98% p. a.; M_r 46,02; PENTA

Kyselina *p*-toluensulfonová monohydrát p. a.; M_r 172,20; PENTA

Methanol p. a.; b. v. 65 °C; lach:ner

p-methoxyanilin $\geq$99%; M_r 123,15; SIGMA-ALDRICH

p-methylanilin 99,6%; M_r 107,15; SIGMA-ALDRICH

Toluen p. a.; b. v. 110 °C; PENTA

Vanadylacetylacetonát; M_r 265,16; ze zásob KOANCH

Všechny syntézy a úpravy rozpouštědel byly prováděny pomocí techniky schlenkových baněk pod inertní atmosférou dusíku na vakuové lince vakuum-inert.

ÚDAJE PRO KNIHOVNICKOU DATABÁZI

Název práce	**Příprava vanadylových komplexů s ketiminátovými ligandy**
Autor práce	**Marek Mrázek**
Obor	**Chemie a technická chemie**
Rok obhajoby	**2016**
Vedoucí práce	**Ing. Jan Honzíček, Ph.D.**
Anotace	Tato bakalářská práce je zaměřena na přípravu ketiminátových komplexů vanadu. V teoretické části jsou popsány metody přípravy ketiminátových komplexů přechodných kovů a příklady využití vybraných ketiminátových komplexů. Praktická část této bakalářské práce se zabývá přípravou čtyř ketiminů. Tyto ketiminy byly následně použity pro přípravu vanadylových komplexů. Připravené komplexy byly charakterizovány pomocí EPR spektroskopie.
Klíčová slova	ketiminy, ketiminátové ligandy, vanadylové komplexy, NMR spektroskopie, EPR spektroskopie