

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

**SYNTÉZA A CHARAKTERIZACE VANADYLOVÝCH KOMPLEXŮ
S ACETYLACETONÁTY**

Jakub Ondráček

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

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

2017

UNIVERSITY OF PARDUBICE
FACULTY OF CHEMICAL TECHNOLOGY

**SYNTHESIS AND CHARACTERISATION OF VANADYL
COMPLEXES WITH ACETYLACETONATES**

Jakub Ondráček

Supervisor: Ing. Jan Honzíček, Ph.D.

BACHELOR THESIS

2017

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Jakub Ondráček**
Osobní číslo: **C14135**
Studijní program: **B2802 Chemie a technická chemie**
Studijní obor: **Chemie a technická chemie**
Název tématu: **Syntéza a charakterizace vanadylových komplexů
s acetylacetonáty**
Zadávající katedra: **Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek**

Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

1. Zpracujte literární rešerši zaměřenou na možnosti přípravy vanadylových komplexů s chelátujícími ligandy.
2. Připravte substituované acetylacetonony a jejich vanadylové komplexy.
3. Připravené komplexy charakterizujte pomocí vhodných analytických a spektroskopických metod.
4. Získaná experimentální data vyhodnoťte a zpracujte.

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:

prof. Ing. Jaromír Vinklárek, Dr.

Katedra obecné a anorganické chemie

Datum zadání bakalářské práce: **2. prosince 2016**

Termín odevzdání bakalářské práce: **7. července 2017**



prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

L.S.



Ing. David Veselý, Ph.D.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 28. února 2017

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.

Beru na vědomí, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, a směrnicí Univerzity Pardubice č. 9/2012, bude práce zveřejněna v Univerzitní knihovně a prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne

.....

Jakub Ondráček

Poděkování

Na tomto místě bych rád poděkoval vedoucímu mé bakalářské práce Ing. Janu Honzíčkovi, Ph.D. a konzultantovi prof. Ing. Jaromíru Vinklárkovi, Dr. za odborné rady, připomínky a trpělivé vedení v průběhu celé práce. Mezi dalšími bych rád poděkoval těm, kteří se podíleli na měření experimentálních dat.

ANOTACE

Tato bakalářská práce se zabývá přípravou a charakterizací vanadylových komplexů s acetylacetonátovými ligandy. V teoretické části jsou popsány vlastnosti, možnosti charakterizace a využití vanadu a jeho sloučenin. V experimentální části je popsána příprava pěti ligandů a k nim příslušných vanadylových komplexů. Připravené komplexní sloučeniny byly charakterizovány EPR spektroskopií. Struktury dvou sloučenin byly určeny rentgenovou difrakční analýzou.

KLÍČOVÁ SLOVA

vanadylové komplexy, acetylacetonátové ligandy, elektronová paramagnetická rezonance, rentgenová difrakční analýza

TITLE

Synthesis and characterisation of vanadyl complexes with acetylacetonates

ANNOTATION

This bachelor work deals with synthesis and characterization of vanadyl complexes with acetylacetonate ligands. Theoretical part describes properties and application of vanadium and its compounds. Experimental part describes synthesis of five ligands and appropriate vanadyl complexes. These newly prepared vanadium compounds were characterized by electron paramagnetic resonance. Structures of two compounds were determined by X-ray diffraction analysis.

KEYWORDS

vanadyl complexes, acetylacetonate ligands, electron paramagnetic resonance, X-ray diffraction analysis

OBSAH

ÚVOD.....	14
1 TEORETICKÁ ČÁST	15
1.1 Chemie vanadu.....	15
1.2 Vanadylový ion a jeho komplexy	16
1.3 Metody příprav vanadylových acetylacetonátů	19
1.3.1 Syntéza [VO(acac) ₂] z V ₂ O ₅	19
1.3.2 Syntéza [VO(acac) ₂] z VOSO ₄	19
1.3.3 Syntéza [VO(3-alkyl-acac) ₂] z VOSO ₄	20
1.4 Stabilita komplexů	21
1.4.1 Chelátový efekt.....	21
1.5 Analytické metody charakterizace vanadylových komplexů.....	23
1.5.1 EPR spektroskopie.....	23
1.5.2 Rentgenová strukturní analýza	25
1.6 Využití vanadylových komplexů	27
1.6.1 Biologická aktivita.....	27
1.6.2 Syntéza komplexů se složitějšími ligandy.....	28
1.6.3 Katalytická aktivita.....	29
2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	30
2.1 Použité chemikálie a přístroje	30
2.1.1 Použité chemikálie.....	30
2.1.2 Použité přístroje.....	31
2.2 Přípravy ligandů	32
2.2.1 Příprava 3-butyl-Hacac (1).....	32
2.2.2 Příprava 3-hexyl-Hacac (2)	33
2.2.3 Příprava 3-oktyl-Hacac (3).....	34
2.2.4 Příprava 3-benzyl-Hacac (4).....	35

2.2.5	Příprava 3-(4-methoxybenzyl)-Hacac (5).....	36
2.3	Přípravy komplexů	37
2.3.1	Příprava [VO(3-butyl-acac) ₂] (6)	37
2.3.2	Příprava VO(3-hexyl-acac) ₂] (7)	39
2.3.3	Příprava [VO(3-oktyl-acac) ₂] (8)	41
2.3.4	Příprava VO(3-benzyl-acac) ₂] (9)	43
2.3.5	Příprava [VO(3-(4-methoxybenzyl)-acac) ₂] (10).....	45
3	VÝSLEDKY A DISKUSE	47
3.1	Příprava acetylacetonátových ligandů.....	47
3.2	Příprava vanadylových komplexů s acetylacetonáty	48
3.3	Charakterizace vanadylových komplexů EPR spektroskopíí	48
3.4	Charakterizace vanadylových komplexů rentgenostrukturní analýzou	Chyba!
	Záložka není definována.	
4	ZÁVĚR	50
5	POUŽITÁ LITERATURA.....	51

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1 – Minerál cavansit	16
Obrázek 2 - Tetragonálně pyramidální struktura $[\text{VOF}_4]^{2-}$	17
Obrázek 3 - Trigonálně bipyramidální struktura $[\text{VOCl}_2(\text{N}(\text{CH}_3)_3)_2]$	17
Obrázek 4 – Tautomerní formy acetylacetonu	17
Obrázek 5 – Acetylacetonátový anion	18
Obrázek 6 - Substituovaný acetylaceton.....	18
Obrázek 7 – Schéma syntézy $[\text{VO}(\text{acac})_2]$ z oxidu vanadičného	19
Obrázek 8 – Schéma syntézy $[\text{VO}(\text{acac})_2]$ ze síranu vanadylu	19
Obrázek 9 – Schéma přípravy $[\text{VO}(3\text{-alkyl-acac})_2]$	20
Obrázek 10 - Monodentátní ligandy	22
Obrázek 11 - Bidentátní ligandy	22
Obrázek 12 - Rentgenová difrakce	26
Obrázek 13 - Struktura bis(picolináto)oxovanadičitého komplexu.....	28
Obrázek 14 - Struktura bis(maltoláto)oxovanadičitého komplexu.....	28
Obrázek 15 - Struktura bis(pyrrolidin-N-karbodithioáto)oxovanadičitého komplexu.....	28
Obrázek 16 - Struktura bis(1-oxy-2-pyridinthioláto)oxovanadičitého komplexu	28
Obrázek 17 - Schéma přípravy komplexu s N,N,O,O chelátujícím ligandem.....	28
Obrázek 18 - Schéma přípravy 3-butyl-Hacac (1).....	32
Obrázek 19 - Schéma přípravy 3-hexyl-Hacac (2)	33
Obrázek 20 - Schéma přípravy 3-oktyl-Hacac (3).....	34
Obrázek 21 - Schéma přípravy 3-benzyl-Hacac (4)	35
Obrázek 22 - Schéma přípravy 3-(4-methoxybenzyl)-Hacac (5)	36
Obrázek 23 - Schéma přípravy $[\text{VO}(3\text{-butyl-acac})_2]$ (6)	37
Obrázek 24 - EPR spektrum $[\text{VO}(3\text{-butyl-acac})_2]$ (6)	38
Obrázek 25 - Schéma přípravy $[\text{VO}(3\text{-hexyl-acac})_2]$ (7).....	39
Obrázek 26 - EPR spektrum $[\text{VO}(3\text{-hexyl-acac})_2]$ (7).....	40
Obrázek 27 - Schéma přípravy $[\text{VO}(3\text{-oktyl-acac})_2]$ (8)	41
Obrázek 28 - EPR spektrum $[\text{VO}(3\text{-oktyl-acac})_2]$ (8)	42
Obrázek 29 - Schéma přípravy $[\text{VO}(3\text{-benzyl-acac})_2]$ (9).....	43
Obrázek 30 - EPR spektrum $[\text{VO}(3\text{-benzyl-acac})_2]$ (9).....	44
Obrázek 31 - Schéma přípravy $[\text{VO}(3\text{-(4-methoxybenzyl)-acac})_2]$ (10).....	45
Obrázek 32 - EPR spektrum $[\text{VO}(3\text{-(4-methoxybenzyl)-acac})_2]$ (10).....	46

Obrázek 33 - Schéma přípravy ligandů 1-4	47
Obrázek 34 - Schéma přípravy ligandu 5	47
Obrázek 35 - Schéma přípravy vanadylových komplexů 6-10.....	48
Obrázek 36 - Porovnání EPR spekter komplexu 9 a $\text{VO}(\text{SO}_4)_2$	49
Obrázek 37 - Rentgenová struktura komplexu 9	Chyba! Záložka není definována.
Obrázek 38 - Rentgenová struktura komplexu 10	Chyba! Záložka není definována.

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1 - Charakteristické EPR hodnoty některých vanadylových sloučenin.....	24
Tabulka 2 - Délky vazeb a velikosti vazebných úhlů publikovaných vanadylových komplexů....	26
Tabulka 3 - Krystalografická data komplexů 9 a 10	Chyba! Záložka není definována.
Tabulka 4 - Hodnoty EPR parametrů komplexů 6-10.....	49
Tabulka 5 - Délky vazeb a velikosti vazebných úhlů pro komplexy 9 a 10....	Chyba! Záložka není definována.

SEZNAM ZKRATEK A ZNAČEK

acac	acetylacetonát		
A_{iso}	efektivní hodnota konstanty hyperjemného štěpení		
B	magnetická indukce		
β	konstanta stability komplexu		
EPR	elektronová paramagnetická rezonance		
g_{iso}	efektivní hodnota g-faktoru		
IR	infračervený		
NMR	nukleární magnetická rezonance		
RTG	rentgenový		
salen	2,2'-ethylenbis(nitrilomethylidene)difenol		
UV	ultrafialový		
VIS	viditelný		
[X]	relativní	molární	koncentrace

ÚVOD

Vanadylové komplexy jsou poměrně dlouho studovány pro své biologické účinky při léčbě diabetu, rakoviny a mnohých dalších onemocněních. Jako další oblast zájmu se v dnešní době jeví katalytická aktivita těchto komplexních sloučenin jako sikativy do nátěrových hmot. V současné době jsou průmyslově nejvíce vyráběny sikativy na bázi kobaltu s velmi výraznou katalytickou aktivitou ale s mnohem větší ekologickou zátěží než zmíněné vanadylové komplexy. Mezi další nežádoucí účinky sloučenin kobaltu patří jejich toxicita a karcinogenita, kvůli kterým budou přeřazeny do skupiny látek s těmito účinky a bude omezeno jejich použití.

Cílem této práce bylo připravit vanadylové komplexy s acetylacetonáty substituovanými v poloze tři a následně je charakterizovat pomocí vhodných analytických metod.

1 TEORETICKÁ ČÁST

1.1 Chemie vanadu

Vanad (lat. Vanadium) se nachází v 5. skupině a 4. periodě periodické soustavy prvků, což ho řadí mezi přechodné kovy. Jeho protonové číslo je 23 a elektronová konfigurace $[\text{Ar}]3d^34s^2$ [1]. Existují u něj 2 izotopy: stabilní ^{51}V (99,75 %) a radioaktivní ^{50}V (0,25 %). V čistém stavu má stříbrolesklou barvu a tělesně centrovanou kubickou kovovou mřížku [2]. Vanad je důležitý prvek s biologickými, katalytickými a technologickými vlastnostmi a aplikacemi [3].

Chemie vanadu je velmi bohatá a rozmanitá. Vanad se nachází v oxidačních stavech od -I až V [4]. V záporném oxidačním stavu -I se nachází ve vanadidech např. $\text{Na}[\text{V}(\text{CO})_6]$. Kationty V^{III} a V^{II} jsou silná redukční činidla. Vanad jako V^{V} tvoří ve vodném prostředí v závislosti na pH různě barevné roztoky vanadičnanů. Nejstabilnějšími sloučeninami vanadu jsou sloučeniny obsahující vanad v oxidačním stavu IV. V tomto oxidačním stavu existuje velice stabilní vanadylový kation VO^{2+} [2]. Protože jsou vanadylové komplexy součástí této předkládané bakalářské práce, bude o nich podrobněji pojednáno v následující kapitole.

Jak již bylo uvedeno výše, vanad se nachází v mnoha oxidačních stavech. Mezi jeho oxidy patří oxid vanadnatý (VO), vanaditý (V_2O_3), vanadičitý (VO_2) a vanadičný (V_2O_5) [2]. Oxid vanadičný má v čisté formě žlutooranžovou barvu a poměrně složitou strukturu, skládá se z deformovaných trigonálních bipyramid VO_5 spojených hranami do dvojitých lomených řetězců. Velké využití nachází mezi katalyzátory, jelikož při zahřívání reverzibilně uvolňuje kyslík. Nejvíce se používá při kontaktní výrobě kyseliny sírové, kdy oxiduje oxid siřičitý na sírový. Ostatní oxidy již nemají větší uplatnění [2,5]. Další chalkogenidy, jako jsou sulfidy, selenidy a telluridy, mají odlišnou stechiometrii než oxidy a velmi obtížně popsateľnou strukturu. Mezi sulfidy patří např. V_3S , V_5S_4 , VS , VS_4 ; selenidy V_2Se , V_5Se_4 , VSe , V_5Se_8 a telluridy V_5Te_4 , VTe_2 , V_3Te_4 [2]. Další důležitou sloučeninou vanadu je jeho karbid (VC), který se využívá pro zjemňování struktury pružinových a rychlořezných ocelí [6].

V komplexních sloučeninách se vanad nachází v oxidačních stavech II, III, IV a V. Mezi jeho významnější komplexní sloučeniny patří sloučeniny s vanadem v oxidačním stavu IV a V. Z komplexů s vanadem V^{V} je asi nejznámější $[\text{VF}_6]^-$, který se vyznačuje citlivostí ke vzdušné vlhkosti. Mnoho komplexů s organickými ligandy je stále ještě ve výzkumu. U komplexních sloučenin obsahujících vanad ve stavu IV jsou známé např. $[\text{VF}_6]^{2-}$ a $[\text{VCl}_6]^{2-}$ [2].

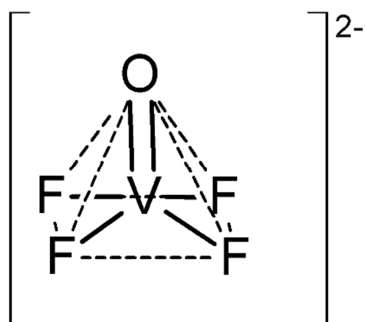
1.2 Vanadylový ion a jeho komplexy

Vanadylový ion (VO^{2+}), také znám jako oxovanadičitý kation, řadíme do skupiny nejstabilnějších známých dvouatomových iontů. V přírodě ho lze najít ve formě minerálu cavansit ($\text{Ca}(\text{VO})(\text{Si}_4\text{O}_{10})\cdot 4\text{H}_2\text{O}$), který je zobrazen na obrázku 1. Elektronová konfigurace vanadu v tomto typu molekul je $[\text{Ar}] 3d^1$, z čehož vyplývá přítomnost jednoho nepárového elektronu, což ho řadí mezi paramagnetické látky. Mezi atomy V a O ve vanadylové skupině se nachází dvojná vazba [7]. Vanadylový ion může tvořit mnoho stabilních kationtových, aniontových i neutrálních komplexů s různými ligandy, proto patří vanadylový ion mezi nejlépe charakterizované a nejvíce studované oxokationty [2,8]. Modré vodné roztoky obsahují aqua kationty $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ [9].

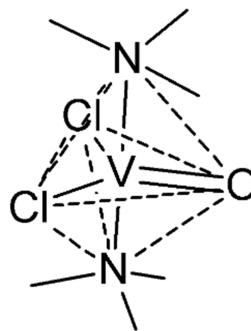


Obrázek 1 – Minerál cavansit [10]

Vanadylové komplexy s monodentátními ligandy obsahujícími donorové atomy fluor, chlor, kyslík a dusík mají ve většině případů zelenou až zelenomodrou barvu. Stereochemie těchto komplexů obvykle odpovídá koordinačnímu číslu 5 s tetragonálně pyramidálním uspořádáním. Příkladem tohoto uspořádání je například $[\text{VOF}_4]^{2-}$ (obrázek 2). Tomuto uspořádání se vymyká $[\text{VOCl}_2(\text{N}(\text{CH}_3)_3)_2]$, který má své typické uspořádání z důvodu obsahu prostorově náročných trimethylaminových skupin. Jeho struktura je trigonálně bipyramidální (obrázek 3) [2].



Obrázek 2 - Tetragonálně pyramidální struktura $[\text{VOF}_4]^{2-}$



Obrázek 3 - Trigonálně bipyramidální struktura $[\text{VOCl}_2(\text{N}(\text{CH}_3)_3)_2]$

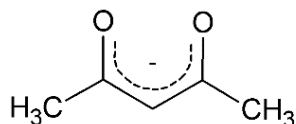
Mezi komplexy s chelátovými ligandy, které se oproti monodentátním ligandům vyznačují vyšší stabilitou, patří nepřeberné množství sloučenin. Z nich lze podle donorových atomů vybrat následující, s donorovými atomy dusíku to jsou např. $[\text{VO}(2,2'\text{-bipyridyl})_2]^{2+}$, $[\text{VO}(1,10\text{-fenantrolin})_2]^{2+}$, s atomy síry to je např. $[\text{VO}(\text{ethan-1,2-dithiolát})_2]^{2-}$ [3]. Koordinační sloučeniny vanadylového iontu s chelátovými ligandy, které obsahují donorové atomy kyslíku, jsou například $[\text{VO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$, $[\text{VO}(\text{CH}_2(\text{COO})_2)_2]^{2-}$ [4]. Mezi typické příklady tohoto uspořádání patří i dobře známý komplex $[\text{VO}(\text{acac})_2]$ [2].

Acetylaceton je triviální název pro organickou látku se systematickým názvem pentan-2,4-dion, která se ve směsi vyskytuje v keto i enol tautomerní formě, které jsou zobrazeny na obrázku 4 [11].

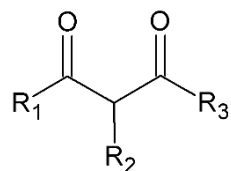


Obrázek 4 – Tautomerní formy acetylacetonu

V bazickém prostředí dochází k odštěpení kyselého vodíku a vzniká acetylacetonátový anion, který je zobrazen na obrázku 5. V této formě velmi často působí jako bidentátní ligand pro kovové ionty. V těchto komplexech je ligand vázán přes atomy kyslíku na kov, a tak vzniká chelátový šestičlenný kruh [11]. Této skutečnosti bylo využito při přípravě komplexů v této práci.



Obrázek 5 – Acetylacetonátový anion



Obrázek 6 - Substituovaný acetylaceton

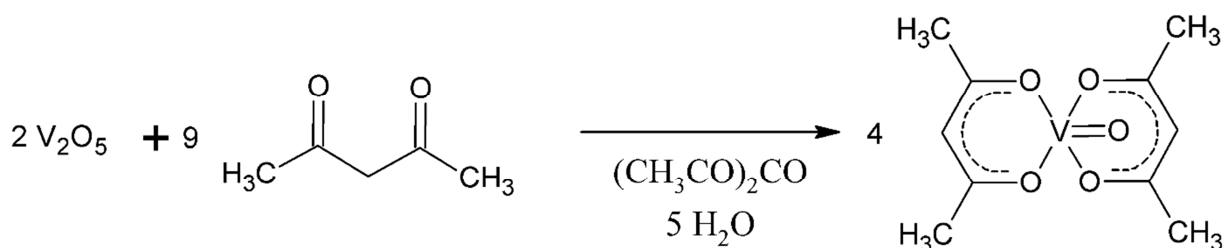
V případě acetylacetonu lze substituci provést na prvním, třetím a pátém uhlíku skeletu. Schéma možností je uvedeno na obrázku 6. V případě substituce na centrálním atomu uhlíku (R_2) jsou komerčně dostupné sloučeniny s methylovou a ethylovou skupinou. Hexafluoroacetylaceton je příkladem substituce vodíků na prvním a pátém atomu uhlíku skeletu atomy fluoru. Další možností je substituce celých methylových skupin (R_1 a R_3) jednou nebo dvěma fenylovými skupinami.

1.3 Metody příprav vanadylových acetylacetonátů

Vanadylové komplexy lze připravit různými metodami. Mezi nejvyužívanější patří syntéza z oxidu vanadičného či síranu vanadylu, nebo odstoupením ligandu s nižší afinitou k centrálnímu atomu.

1.3.1 Syntéza [VO(acac)₂] z V₂O₅

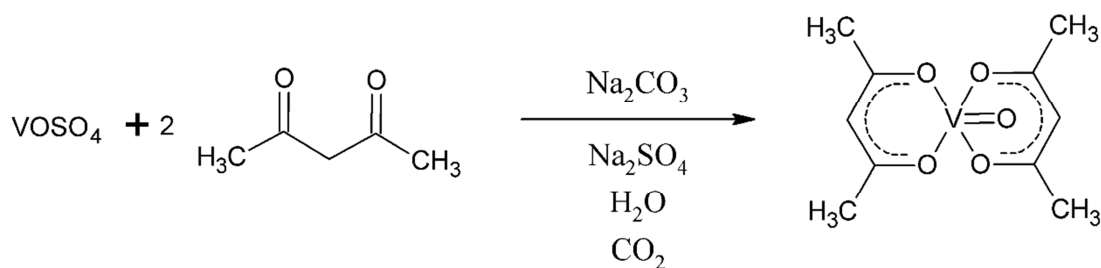
Syntéza komplexů z oxidu vanadičného spočívá v redukcí vanadu z oxidačního stavu V na IV. Acetylaceton v tomto případě vystupuje jako kyselina schopná redukovat oxid vanadičný na vanadičitý i jako rozpouštědlo pro získaný produkt. Schéma této syntézy je uvedeno na obrázku 7 [12].



Obrázek 7 – Schéma syntézy [VO(acac)₂] z oxidu vanadičného

1.3.2 Syntéza [VO(acac)₂] z VOSO₄

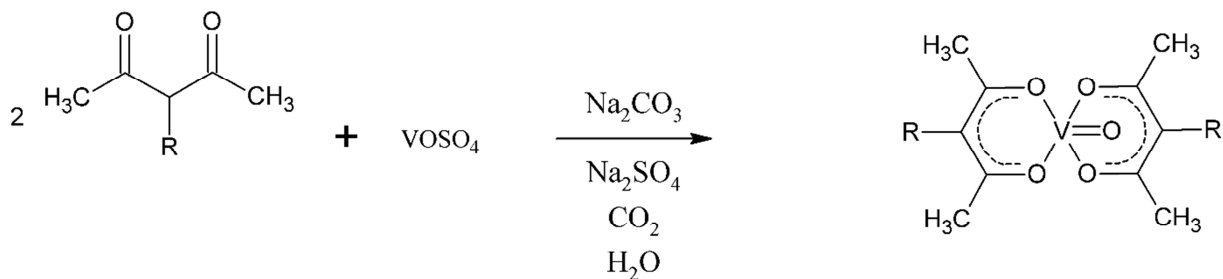
Při syntézách komplexů ve vodném prostředí se velmi často vychází z komerčně dobře dostupného hydrátu síranu vanadylu. Při syntéze dochází k odštěpení protonu, který je neutralizován přidávkem uhličitanu sodného. Schéma je vyobrazeno na obrázku 8 [12].



Obrázek 8 – Schéma syntézy [VO(acac)₂] ze síranu vanadylu

1.3.3 Syntéza [VO(3-alkyl-acac)₂] z VOSO₄

Podle studie byly připraveny vanadylové komplexy typu [VO(3-alkyl-acac)₂], kde jako alkyl vystupovala methylová případně ethylová skupina, přímou syntézou substituovaného pentan-2,4-dionu a síranu vanadylu. Uvolněné kyselé vodíky byly neutralizovány uhličitanem sodným. Schéma je vyobrazeno na obrázku 9 [13].

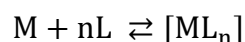


Obrázek 9 – Schéma přípravy [VO(3-alkyl-acac)₂]

1.4 Stabilita komplexů

Reakce tvorby komplexu patří mezi zvrtné reakce a její rovnovážnou konstantu bývá označována jako konstanta stability komplexu β [14].

Při reakci kovu (M) s ligandem (L) vzniká komplex podle následující rovnice:



Tuto reakci můžeme popsat konstantou stability β , pro zjednodušení jsou aktivity nahrazeny rovnovážnými relativními molárními koncentracemi:

$$\beta = \frac{[ML_n]}{[M] \cdot [L]^n}$$

Kde β – konstanta stability

$[X]$ – relativní rovnovážná koncentrace

1.4.1 Chelátový efekt

Ligandy obsahující minimálně dva donorové atomy se nazývají chelatační ligandy. Tyto ligandy tvoří koordinačně-kovalentní sloučeniny s mnohem větší stabilitou, než je tomu u monodentátních ligandů. Chelátový efekt nám tedy udává zvýšenou afinitu chelatačních ligandů pro ionty kovů vůči monodentátním ligandům pro stejný kov [14,15].

Existence chelátového efektu vyplývá ze závislosti konstanty stability β na změně standardní reakční Gibbsovy energie:

$$\Delta G_r^0 = -RT \ln \beta$$

Kde ΔG_r^0 – změna standardní reakční Gibbsovy energie [$J \cdot mol^{-1}$]

R – univerzální plynová konstanta ($8,314 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$)

T – termodynamická teplota [K]

β – konstanta stability komplexu

A změna standardní reakční Gibbsovy energie závisí na entropii reakce dle rovnice:

$$\Delta G_r^0 = \Delta H_r^0 - T\Delta S_r^0$$

Kde ΔG_r^0 – změna standardní reakční Gibbsovy energie [$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$]

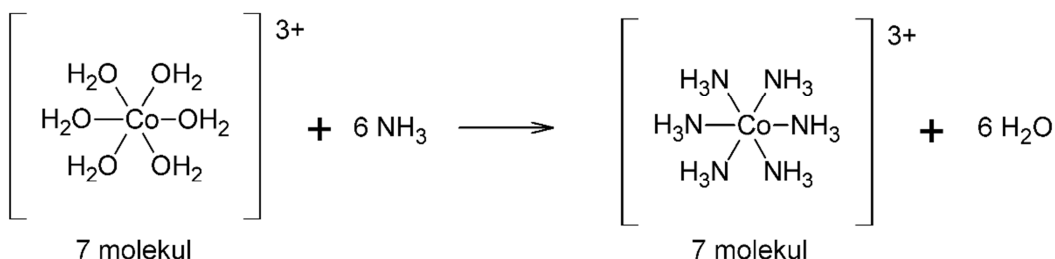
ΔH_r^0 – změna standardní reakční enthalpie [$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$]

T – termodynamická teplota [K]

ΔS_r^0 – změna standardní reakční entropie [$\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$]

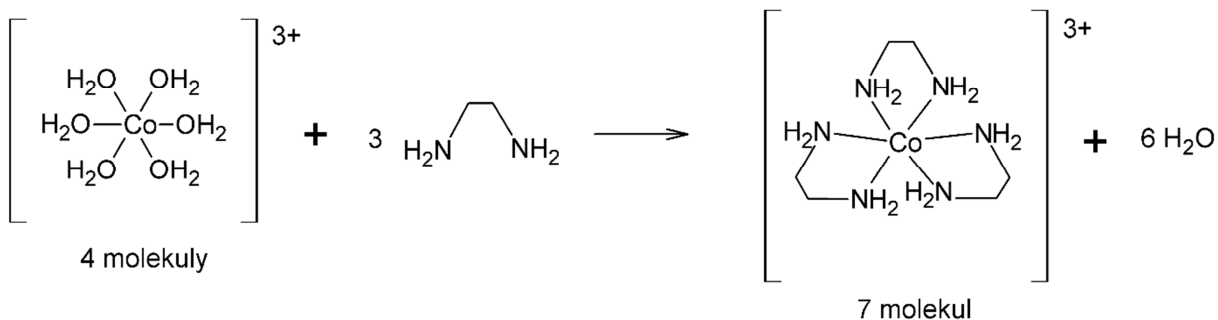
Z těchto závislostí vyplývá, že zvýšení entropie reakce, tedy zvýšení míry neuspořádanosti systému zvýší stabilitu komplexu. [16]

Z následujícího příkladu je patrné, že v případě monodentátních ligandů nedochází ke změně počtu molekul při reakci (obrázek 10) [14].



Obrázek 10 - Monodentátní ligandy

Při reakci s bidentátními ligandy, ale dochází ke zvýšení počtu molekul při reakci, což vede ke zvýšení entropie a s tím spojeným zvýšením stability komplexu (obrázek 11) [14].



Obrázek 11 - Bidentátní ligandy

1.5 Analytické metody charakterizace vanadylových komplexů

Pro charakterizaci těchto koordinačních sloučenin můžeme použít více vhodných metod jako je EPR, IR, Ramanova a UV-VIS spektroskopie, cyklická voltametrie, magnetická susceptibilita a jiné [17,18]. Protože se jedná o paramagnetické sloučeniny obsahující jeden nepárový elektron je možné použít s výhodou EPR spektroskopii [18,19].

1.5.1 EPR spektroskopie

Elektronová paramagnetická rezonance (EPR) se řadí mezi magnetické rezonanční metody. Nejširší uplatnění z těchto metod má nukleární magnetická rezonance (NMR), která se zabývá studiem chování spinů jader v magnetickém poli. Využití EPR je v tomto ohledu omezené jen na systémy s paramagnetickou povahou. Tato metoda nám ale poskytuje mnoho informací o struktuře a vlastnostech látek [20].

Základní princip EPR

Volný nepárový elektron má spinové kvantové číslo $s = 1/2$ a v magnetickém poli může zaujmout jen určité orientace. Jeho průmětem do směru vnějšího magnetického pole získáme hodnotu magnetického kvantového čísla M_s , které nám udává možný počet orientací spinu. Pro elektron máme dvě možné orientace ($M_s = \pm 1/2$). V magnetickém poli dochází ke štěpení existující energetické hladiny na dvě hladiny s odlišnou energií. Tento jev se nazývá Zeemanův efekt [20].

Pro rozdíl energie sousedních hladin ΔE platí rovnice rezonanční podmínky dána vztahem:

$$\Delta E = h \cdot \nu = g_e \cdot \beta_e \cdot B$$

Kde ΔE – rozdíl energie sousedních hladin [J]

h – Planckova konstanta ($6,62607004 \cdot 10^{-34}$ J·s)

ν – frekvence zdroje záření [Hz]

g_e – g-faktor volného elektronu

β_e – Bohrov magneton ($9,274009994 \cdot 10^{-24}$ J·T⁻¹)

B – indukce magnetického pole [T]

Rezonanční podmínka může být splněna dvěma způsoby. V prvním případě se měření uskutečňuje při konstantní frekvenci zdroje záření, kdy se plynule mění magnetická indukce, až po dosažení rezonance. V druhém případě je konstantní magnetická indukce a mění se frekvence záření. Častěji bývá použit první způsob analýzy. Pro frekvenci okolo 9,5 GHz je splněna rezonanční podmínka při hodnotě magnetické indukce přibližně 0,35 T. Jedná se o mikrovlnou oblast záření s vlnovou délkou okolo 3 cm [20].

Při popisu energetických hladin je třeba vzít v úvahu vzájemné ovlivňování elektronů v atomu, vedle tohoto ovlivnění dochází v atomu k vzájemnému ovlivnění mezi spinem elektronu a orbitálním momentem hybnosti, což se označuje jako spin-orbitální interakce [21]. Volný elektron bez interakce s okolím má hodnotu g-faktoru: $g_e = 2,00000$ (se započtením relativistických efektů $g_e = 2,002032$). V atomech i molekulách dochází vlivem okolí ke změně g-faktoru [22].

Dojde-li k interakci mezi nespárovaným elektronem a magneticky aktivními jádry okolních atomů nebo jinými nepárovými elektrony, dochází ke štěpení signálu na multiplet, jehož struktura bývá velmi často složitá. Intenzita interakce je dána konstantou hyperjemného štěpení A [22]. Hodnoty magnetických parametrů pro vybrané vanadylové sloučeniny jsou uvedeny v tabulce 1 [23].

Tabulka 1 - Charakteristické EPR hodnoty některých vanadylových sloučenin

Sloučenina	A_{iso} [mT]	g_{iso}
VOSO ₄	11,61	1,964
[VO(acac) ₂]	10,87	1,969
[VO(3-methyl-acac) ₂]	9,10	1,970
[VO(3-ethyl-acac) ₂]	9,10	1,970

1.5.2 Rentgenová strukturní analýza

Všechny látky se skládají z atomů. Typy atomů a jejich prostorové uspořádání definuje strukturu daného materiálu. Vlastnosti a funkce látek jsou dány jejich strukturou. Vzhledem k tomu, že délky vazeb a poloměry atomů jsou řádově v desetinách nanometru, se využívá právě rentgenového záření, jehož vlnová délka zahrnuje tuto oblast. Rentgenová strukturní analýza dokáže rozlišit jednotlivé typy atomů a jejich pozici i v makromolekulách [24].

Rentgenové záření o vlnových délkách 0,1 až 10 nm se v elektromagnetickém spektru nachází mezi ultrafialovým zářením a zářením gama. Vlnová délka rentgenového záření je velmi podobná meziatomovým vzdálenostem atomů, a tak může při jeho dopadu docházet k difrakci záření [25]. Nejrozšířenějším zdrojem rentgenového záření pro strukturní analýzu jsou rentgenky, kde je vloženo napětí mezi katodou a anodou v řádech jednotek až desítek kilovoltů. Rentgenové záření vzniká při dopadu rychle se pohybujících elektronů na částice hmoty. Záření se může uvolnit dvěma způsoby. V prvním z nich dochází k uvolnění elektronů z nižších energetických hladin, které jsou nahrazeny elektrony z vyšších energetických hladin. Při tomto přechodu elektronů je atomem emitováno rentgenové záření. V druhém případě dochází k brždění elektronů v elektrickém poli atomového jádra, při kterém elektron odevzdá část své energie právě ve formě záření. V prvním způsobu vlivem diskretních hladin v atomech vzniká čárové spektrum. V druhém případě jsou při brždění vyzařovány různé frekvence, a tak dochází ke vzniku spojitého záření. Filtrem nelze odstranit všechny stopy spojitého záření, proto se pro účinnou monochromatizaci záření používají krystalové monochromátory. Podle jeho úprav se monochromátory rozlišují na rovinné nebo zakřivené v jednom či dvou směrech [26].

Hlavním principem této metody je difrakce monochromatického rentgenového záření, které se pružně rozptyluje ve všech různých směrech na elektronech analyzovaného vzorku. Za určitých podmínek dochází ke konstruktivní interferenci difraktovaného záření s přesně daným směrem uvedeno na obrázku 12. Tyto podmínky jsou popsány Braggovým zákonem [26].

Braggův zákon je dán vztahem:

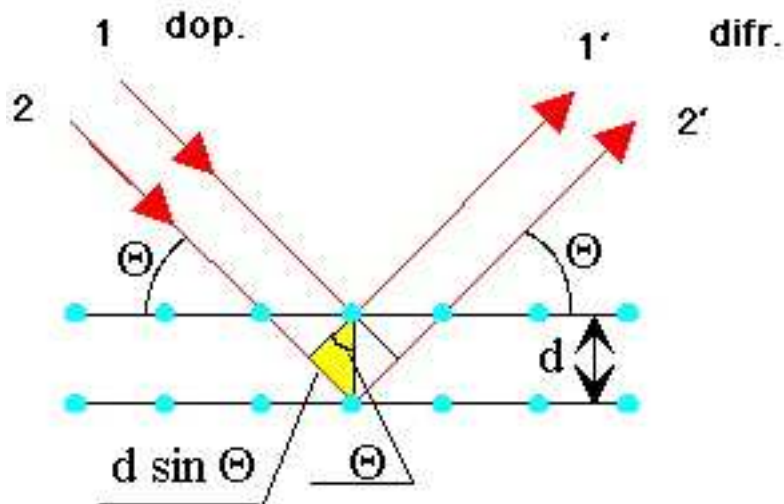
$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin\theta$$

Kde n – řád difrakce

λ – vlnová délka rentgenového záření [nm]

d – mezivrstevná vzdálenost [nm]

θ – úhel mezi směrem difraktovaného záření a strukturálními rovinami



Obrázek 12 - Rentgenová difrakce [26]

Z Braggova zákona lze při známé vlnové délce a velikosti úhlu zjistit mezivrstevnou vzdálenost částic. Podle způsobu uspořádání lze určit krystalickou látku z monokrystalu případně i z práškového uspořádání. Z intenzity signálu lze zjistit i kvantitativní zastoupení látek ve zkoumaném vzorku [28]. V tabulce 2 jsou uvedeny vybrané strukturální parametry dosud publikovaných vanadyl acetylacetonátových komplexů [13].

Tabulka 2 - Délky vazeb a velikosti vazebných úhlů publikovaných vanadylových komplexů

Délka vazby [Å]	[VO(acac) ₂]	[VO(3-methyl-acac) ₂]	[VO(3-ethyl-acac) ₂]
V1–O1	1,584(2)	1,592(2)	1,605(2)
V1–O2	1,967(1)	1,968(2)	1,962(2)
V1–O3	1,969(1)	1,971(2)	1,965(2)
V1–O4	1,970(1)	1,958(2)	1,962(2)
V1–O5	1,968(1)	1,956(2)	1,956(2)
Úhel [°]			
O2–V1– O3	87,59(5)	85,58(7)	85,74(7)
O4–V1– O5	87,29(6)	86,25(7)	85,59(7)

1.6 Využití vanadylových komplexů

1.6.1 Biologická aktivita

Bylo prokázáno, že vanadylové sloučeniny při své nízké toxicitě vykazují antidiabetické, kardiovaskulární, antikarcinogenní, proapoptické a další účinky [29].

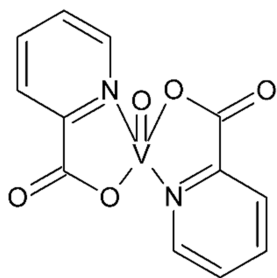
Diabetes mellitus je onemocnění související s životním stylem a jednou z nejrozšířenějších chorob dnešní doby. Diabetes rozvíjí několik dalších komplikací zahrnujících aterosklerózu, mikroangiopatii, dysfunkce a selhání ledvin, srdeční abnormality, diabetickou retinopatii a oční poruchy. Diabetes mellitus je obecně rozdělen na typ 1 a typ 2. Osoby trpící diabetem typu 1 si musí na rozdíl od typu 2 aplikovat insulin [30].

Jelikož rychlost vstřebávání a s tím spojená farmaceutická účinnost a biologická dostupnost jednoduchých anorganických iontů (př. vanadyl síran) do živých tkání je obvykle nízká, používají se v praxi spíše vanadylové komplexy obsahující organický ligand s relativně malou molekulovou hmotností [30,31].

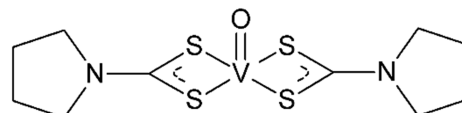
In vitro bylo prokázáno, že vanadylové sloučeniny napodobují většinu metabolických účinků insulinu prostřednictvím alternativních signálních cest. Klíčovým mechanismem je inhibice proteinů (fosfotyrosin fosfatáz) a aktivace dvou neinsulinových receptorových proteinů (tyrosin kináz) [32,33]. Ze studií provedených na laboratorních potkanech trpících diabetem bylo zjištěno, že hladina glukosy v krvi může být normalizována přidáním vanadylových komplexů. Z dalších studií rovněž vyplývá, že přidáním vanadylových komplexů diabetickým zvířatům se zvyšuje množství inzulinu v krvi. Tyto studie naznačují, že hypoglykemický účinek vanadylových komplexů je způsoben aktivací inzulinové dráhy a zvýšením využití glukosy [31].

Z hlediska struktury se jedná o chelátové komplexy se 2 donorovými atomy dusíku a 2 atomy kyslíku (jako např. bis(pikolináto)oxovanadičitý komplex na obrázku 13), 4 atomy kyslíku (jako např. bis(maltoláto)oxovanadičitý komplex na obrázku 14), 4 atomy síry (jako např. bis(pyrrolidin-N-karbodithioáto)oxovanadičitý komplex na obrázku 15) nebo jejich kombinaci (jako např. bis(1-oxy-2-pyridinethioláto)oxovanadičitý komplex na obrázku 16). Posledně uvedený vanadylový komplex se dvěma donorovými atomy síry a dvěma atomy kyslíku prokázal silnou inzulin-napodobující aktivitu jak u potkanů s diabetem typu 1, tak i obézních potkanů s diabetem typu 2. Tento komplex zlepšuje u léčených potkanů glukosovou toleranci a oslabení poklesu fosforylace inzulinového receptoru v adipocytech (tukových

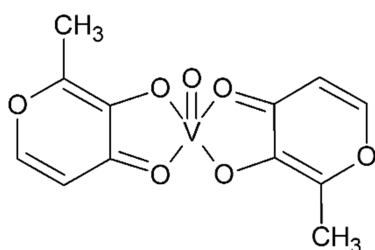
buňkách). Z výše zmíněných důvodů se předpokládá využití tohoto vanadylového komplexu při léčbě diabetu typu 2 [30].



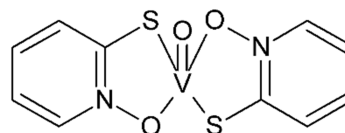
Obrázek 13 - Struktura bis(picolináto)oxovanadičitého komplexu



Obrázek 15 - Struktura bis(pyrrolidin-N-karbodithioáto)oxovanadičitého komplexu



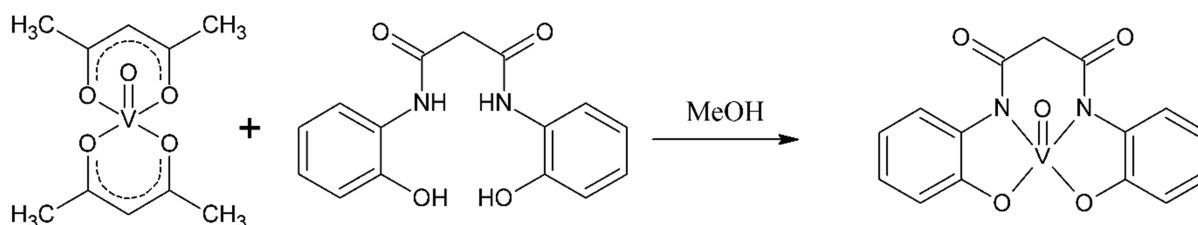
Obrázek 14 - Struktura bis(maltoláto)oxovanadičitého komplexu



Obrázek 16 - Struktura bis(1-oxy-2-pyridinethioláto)oxovanadičitého komplexu

1.6.2 Syntéza komplexů se složitějšími ligandy

Vanadylové komplexy s acetylacetonáty mohou sloužit jako vhodné prekurzory pro syntézy vanadylových komplexů s jinými organickými ligandy. Acetylacetonátové skupiny v $[\text{VO}(\text{acac})_2]$ mohou být relativně snadno nahrazeny jinými ligandy s různými donorovými atomy. Příklad je zobrazen na obrázku 17. [34]



Obrázek 17 - Schéma přípravy komplexu s N,N,O,O chelátujícím ligandem

1.6.3 Katalytická aktivita

Katalytické využití vanadylových komplexů je v současné době změřeno především na oblast řízené oxidace organických látek nebo použití jako sikativy v nátěrových hmotách.

V dnešní době jsou jako sikativy pro nátěrové hmoty převážně využívány zejména komplexy kobaltu. Protože je však kobalt cytotoxický kov, jsou hledány netoxické náhrady. Jednou z možných alternativ mohou být právě koordinační sloučeniny vanadu, jehož poměrně dosti účinné sikativační schopnosti jsou již delší dobu známé [35]. Sloučeniny vanadu jsou schopné na vzduchu katalyzovat zasychání nátěrových systémů na povrchu ale i v jeho celém objemu. Lepších účinků vanadových sloučenin je možné dosáhnout kombinací se sloučeninami stroncia, zinku či případně zirkonia [36].

Sikativy na bázi vanadu se používají v rozpouštědlových a vysokosušivých nátěrových hmotách, které zasychají vlivem vzdušného kyslíku. Ve vodných disperzích jsou tyto sikativy obvykle emulgovány a stejně jako mnoho různých sloučenin i jiných přechodných kovů mají schopnost měnit barvu nátěru na úkor použitých pigmentů. [36] Jejich využití lze nalézt i například pro vytvrzení některých nenasycených polyesterových pryskyřic. [35]

Vanadylové komplexy lze použít jako katalyzátory pro oxidaci různých organických látek. V případě oxidace alkoholů na aldehydy případně ketony lze použít $[\text{VO}(\text{acac})_2]$, pro oxidaci styrenů na příslušné epoxidy případně benzaldehydy je vhodné použít $[\text{VO}(\text{salen})]$, dále lze vanadylové komplexy použít při oxidaci alkanů na příslušné alkoholy či ketony nebo při karboxylačních reakcích [37].

2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

2.1 Použité chemikálie a přístroje

2.1.1 Použité chemikálie

Chemická látka	Vzorec	Bod varu	Čistota	Výrobce
aceton	C_3H_6O	56 °C	≥99,90 %, p.a.	Penta
acetonitril	CH_3CN	82 °C	p.a.	Penta
acetylaceton	$C_5H_8O_2$	38 °C	99,50 %	Penta
benzylchlorid	C_7H_7Cl	177 °C	99,00 %	Penta
1-brombutan	C_4H_9Br	101 °C	99%	Acros Organics
1-bromhexan	$C_6H_{13}Br$	154 °C	99%	Acros Organics
1-bromoktan	$C_8H_{17}Br$	201 °C	98%	Alfa Aesar
diethylether	$C_4H_{10}O$	35 °C	≥99,90 %, p.a.	Penta
dichlormethan	CH_2Cl_2	40 °C	≥99,80 %, p.a.	Penta
ethanol	C_2H_5OH	78,3 °C	≥99,80 %, p.a.	Penta
n-hexan	C_6H_{14}	70 °C	≥99,00 %, p.a.	Penta
jodid draselný	KI		p.a.	Lachema
jodid sodný	NaI		p.a.	Lachema
methanol	CH_3OH	65 °C	≥99,80 %, p.a.	Lach:ner
4-methoxybenzaldehyd	$C_8H_8O_2$	248 °C	98,00 %	Sigma-Aldrich
thiosíran sodný	$Na_2S_2O_3$		p.a.	Sigma-Aldrich
toluen	C_7H_8	110 °C	99,80 %, p.a.	Penta
trihydrát síranu vanadylu	$VO SO_4 \cdot 3H_2O$		čistý	FisherScientific
trimethylchlorsilan	$(CH_3)_3SiCl$		99,00 %	Sigma-Aldrich
uhličitan sodný	Na_2CO_3		p.a.	Lachema
voda	H_2O	100 °C		

2.1.2 Použité přístroje

Analytické váhy Kern KB200-3N

EPR spektrometr MiniScope MS 300

Difraktometr Nonius Kappa CDD

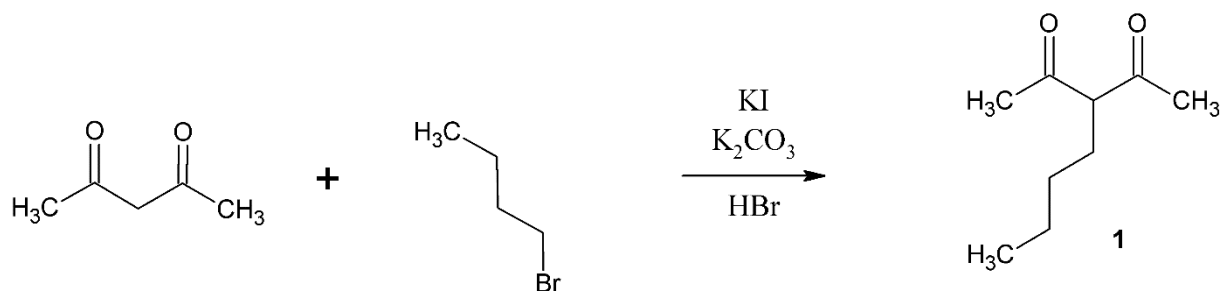
2.2 Přípravy ligandů

Všechny syntézy popsané v této bakalářské práci byly provedeny pod inertní atmosférou dusíku. Rozpouštědla byla předsušena a voda demineralizována a deoxygenována.

2.2.1 Příprava 3-butyl-Hacac (1)

Ve trojhrdlé baňce o objemu 500 ml s magnetickým míchadlem a zpětným chladičem bylo smícháno 31 g (224 mmol) rozetřeného K_2CO_3 , 18 g (108 mmol) KI, cca 250 ml acetonu, 20,3 g (203 mmol) acetylacetonu a 27 g (197 mmol) 1-brombutanu. Směs byla zahřívána v olejové lázni při teplotě 115 °C tři dny. Poté byla reakční směs ochlazená na laboratorní teplotu, přefiltrována přes fritu č. 3 a dvakrát promyta 100 ml acetonu. Získaný filtrát byl převeden do destilační baňky a odpařen na vakuové odparce. Následně byl vakuově predestilován s použitím vpichové kolony. Bod varu byl 75 °C při 8 torr. Bylo získáno 15,7 g (37,2 %) čirého kapalného produktu. Schéma přípravy je uvedeno na obrázku 18.

Elementární analýza ($C_9H_{16}O_2$): Vypočítáno C, 69,19; H, 10,32. Nalezeno C, 69,40; H, 10,12.

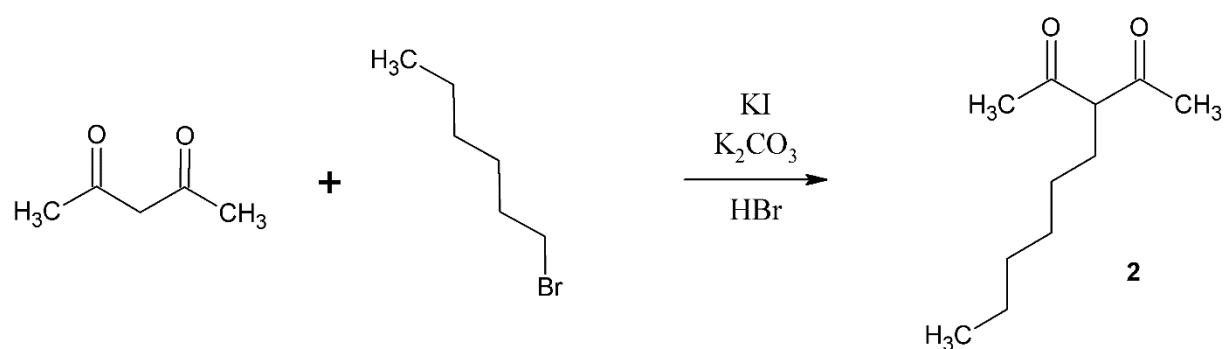


Obrázek 18 - Schéma přípravy 3-butyl-Hacac (1)

2.2.2 Příprava 3-hexyl-Hacac (2)

Ve trojhrdlé baňce o objemu 500 ml s magnetickým míchadlem a zpětným chladičem bylo smícháno 32 g (231 mmol) rozetřeného K_2CO_3 , 18 g (108 mmol) KI, cca 250 ml acetonu, 20,5 g (205 mmol) acetylacetonu a 37 g (224 mmol) 1-bromhexanu. Směs byla zahřívána v olejové lázni při teplotě 115 °C čtyři dny. Poté byla reakční směs ochlazená na laboratorní teplotu, přefiltrována přes fritu č. 3 a dvakrát promyta 100 ml acetonu. Získaný filtrát byl převeden do destilační baňky a odpařen na vakuové odparce. Následně byl vakuově predestilován s použitím vpichové kolony. Teplota bodu varu byla 93 °C při tlaku 5 torr. Bylo získáno 24,48 g (59,3 %) čirého kapalného produktu. Schéma přípravy je uvedeno na obrázku 19.

Elementární analýza ($C_{11}H_{20}O_2$): Vypočítáno C, 71,70; H, 10,94. Nalezeno C, 71,58; H, 10,75.

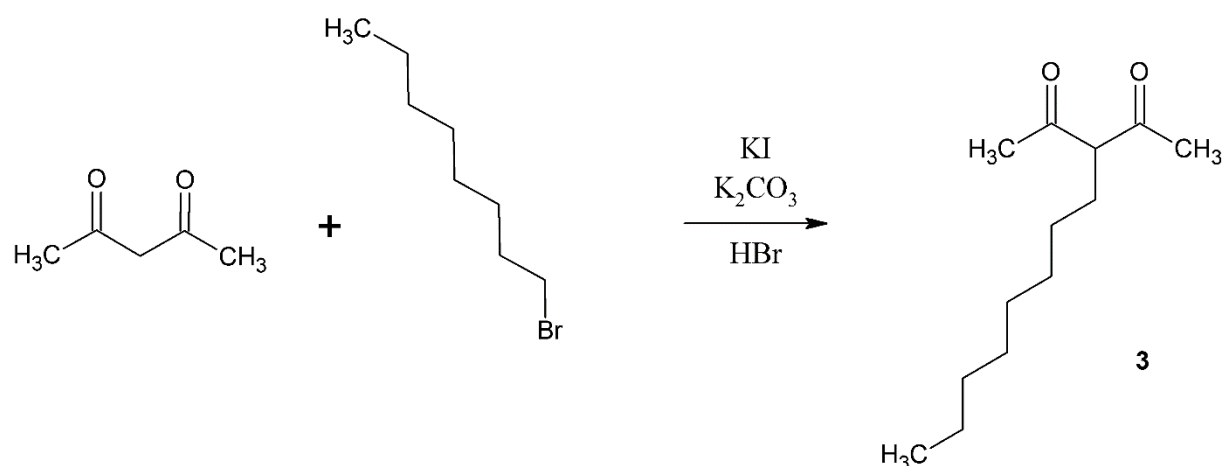


Obrázek 19 - Schéma přípravy 3-hexyl-Hacac (2)

2.2.3 Příprava 3-oktyl-Hacac (3)

Ve trojhrdlé baňce o objemu 500 ml s magnetickým míchadlem a zpětným chladičem bylo smícháno 32 g (231 mmol) rozetřeného K_2CO_3 , 18 g (108 mmol) KI, cca 250 ml acetonu, 20 g (200 mmol) acetylacetonu a 38 g (197 mmol) 1-bromoktanu. Směs byla zahřívána v olejové lázni při teplotě 115 °C tři dny. Poté byla reakční směs ochlazena na laboratorní teplotu, přefiltrována přes fritu č. 3 a dvakrát promyta 100 ml acetonu. Získaný filtrát byl převeden do destilační baňky a odpařen na vakuové odparce. Následně byl vakuově predestilován s použitím vpichové kolony. Teplota bodu varu byla 100 °C při tlaku 4 torr. Bylo získáno 19,5 g (47,9 %) čirého kapalného produktu. Schéma přípravy je uvedeno na obrázku 20.

Elementární analýza ($C_{13}H_{24}O_2$): Vypočítáno C, 73,54; H, 11,39. Nalezeno C, 73,41; H, 11,32.

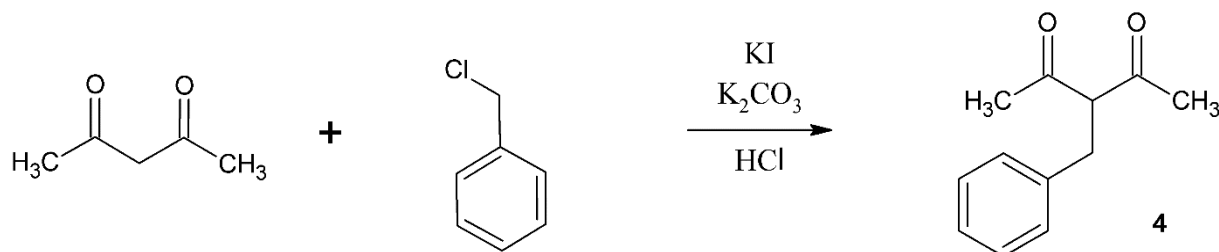


Obrázek 20 - Schéma přípravy 3-oktyl-Hacac (3)

2.2.4 Příprava 3-benzyl-Hacac (4)

Ve trojhrdlé baňce o objemu 500 ml s magnetickým míchadlem a zpětným chladičem bylo smícháno 32 g (231 mmol) rozetřeného K_2CO_3 , 18 g (108 mmol) KI, cca 250 ml acetonu, 20 g (200 mmol) acetylacetonu a 25,2 g (201 mmol) benzylchloridu. Směs byla zahřívána v olejové lázni při teplotě 115 °C tři dny. Poté byla reakční směs ochlazená na laboratorní teplotu, přefiltrována přes fritu č. 3 a dvakrát promyta 100 ml acetonu. Získaný filtrát byl převeden do destilační baňky a odpařen na vakuové odparce. Následně byl predestilován za sníženého tlaku s použitím vpichové kolony. Bylo získáno 21,93 g (58,4 %) čirého kapalného produktu. Schéma přípravy je uvedeno na obrázku 21.

Elementární analýza ($C_{12}H_{14}O_2$): Vypočítáno C, 75,76; H, 7,42. Nalezeno C, 75,12; H, 7,54.

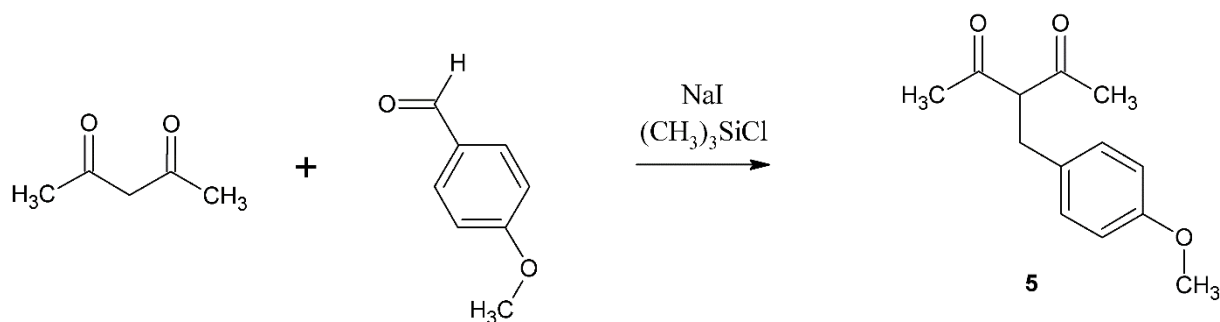


Obrázek 21 - Schéma přípravy 3-benzyl-Hacac (4)

2.2.5 Příprava 3-(4-methoxybenzyl)-Hacac (5)

Ve dvouhrdlé baňce o objemu 250 ml s magnetickým míchadlem a zpětným chladičem bylo smícháno 15 g (100 mmol) NaI, 100 ml acetonitrilu, 13 ml (100 mmol) Me_3SiCl a 2 g (20 mmol) acetylacetonu. Směs byla ochlazená na $0\text{ }^\circ\text{C}$. Poté bylo po kapkách přidáváno 2,7 g (20 mmol) 4-methoxybenzaldehydu. Směs byla míchána při laboratorní teplotě 2 hodiny, poté zahřáta na $60\text{ }^\circ\text{C}$ přes noc. Následující den byla směs po ochlazení ve směsi voda/led extrahována etherem. Organická fáze byla promyta vodným roztokem thiosíranu sodného. Rozpouštědla byla odpařena na vakuové odparce a produkt byl vakuově předestilován. Teplota bodu varu byla $110\text{ }^\circ\text{C}$ při tlaku 0,08 torr. Bylo získáno 2,93 g (67,1 %) čirého kapalného produktu. Schéma přípravy je uvedeno na obrázku 22.

Elementární analýza ($\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_3$): Vypočítáno C, 70,89; H, 7,32. Nalezeno C, 72,15; H, 7,13.



Obrázek 22 - Schéma přípravy 3-(4-methoxybenzyl)-Hacac (5)

2.3 Přípravy komplexů

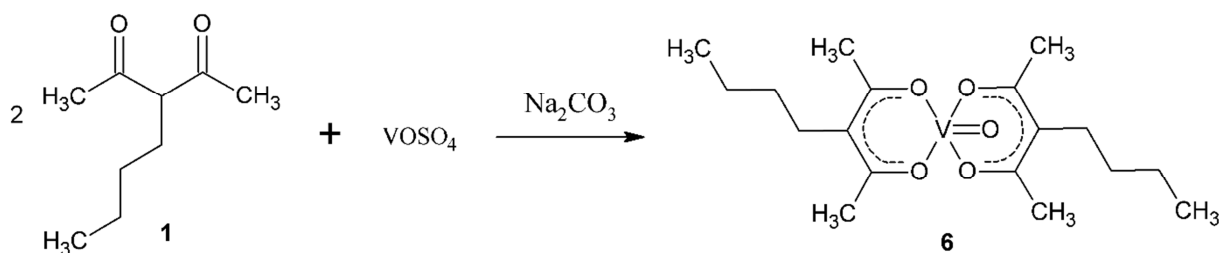
2.3.1 Příprava [VO(3-butyl-acac)₂] (6)

Ve Schlenkově baňce o objemu 100 ml s magnetickým míchadlem byly v 10 ml vody rozpuštěny 1,84 g (8,5 mmol) VOSO₄·3H₂O. Po rozpuštění byl injekční stříkačkou přidán 3-butyl-Hacac (1) v množství 2,65 g (17 mmol). Po promíchání byl ke směsi přidán po kapkách

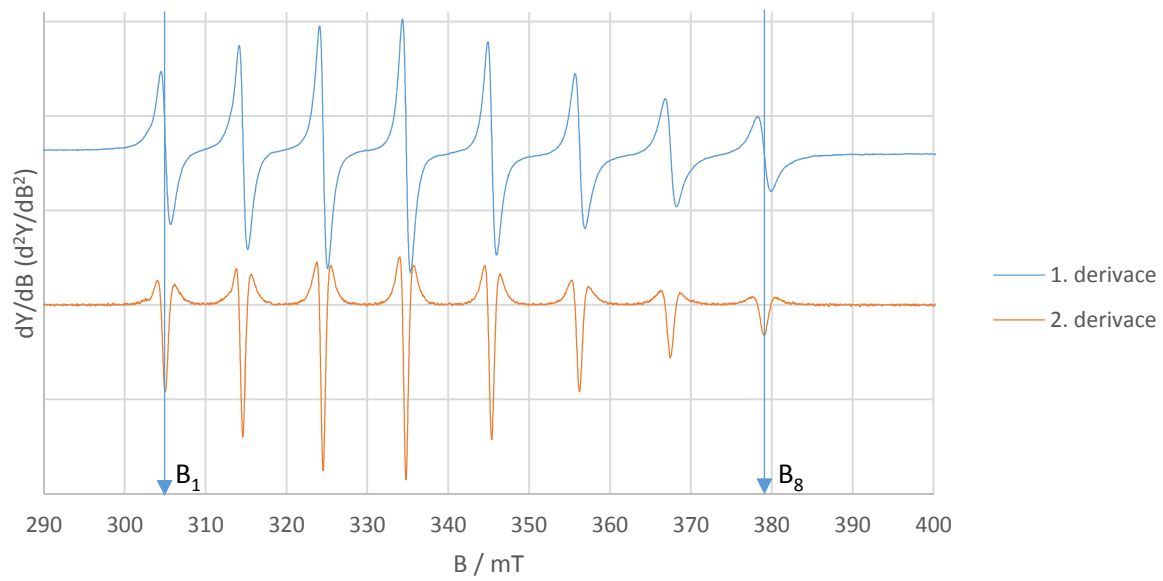
(cca 10 ml) 10% roztok Na₂CO₃, až se kyselé pH změnilo na neutrální, kontrola proběhla pH papírkem. Výsledná směs byla míchána 2,5 hodiny. Ke směsi bylo přidáno 20 ml CH₂Cl₂, promícháno a rozděleno na děliče. Produkt přešel do dichlormethanu. K vodné fázi bylo přidáno dalších 10 ml CH₂Cl₂ a rozděleno na děliče. Podíly byly smíchány a ze získaného extraktu byl odpařen veškerý dichlormethan. K viskóznímu zbytku bylo přidáno 5 ml hexanu. Získaná směs byla dána do mrazáku. Následující den byl matečný loup oddekantován a vlhké krystaly byly ochlazeny ve směsi kapalného dusíku a acetonu, třikrát promyty 3 ml hexanu. Následně byly krystaly usušeny za sníženého tlaku a zváženy. Bylo získáno 0,95 g (29,5 %) zeleného prášku rozpustného v diethyletheru a dichlormethanu. Schéma přípravy je uvedeno na obrázku 23 a EPR spektrum na obrázku 24.

Elementární analýza (C₁₈H₃₀O₅V): Vypočítáno C, 57,29; H, 8,01. Nalezeno C, 57,08; H, 7,92.

EPR v CH₂Cl₂: g_{iso} = 1,967, A_{iso} = 10,57 mT



Obrázek 23 - Schéma přípravy [VO(3-butyl-acac)₂] (6)



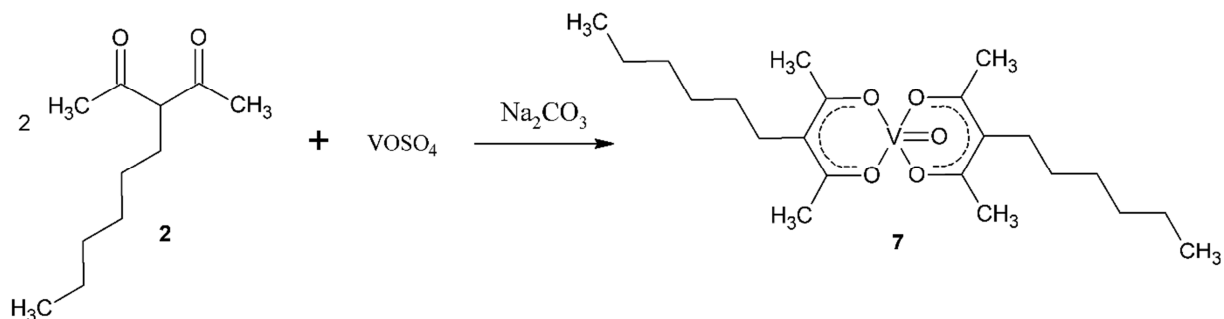
Obrázek 24 - EPR spektrum $[\text{VO}(\text{3-butyl-acac})_2]$ (6)

2.3.2 Příprava VO(3-hexyl-acac)₂] (7)

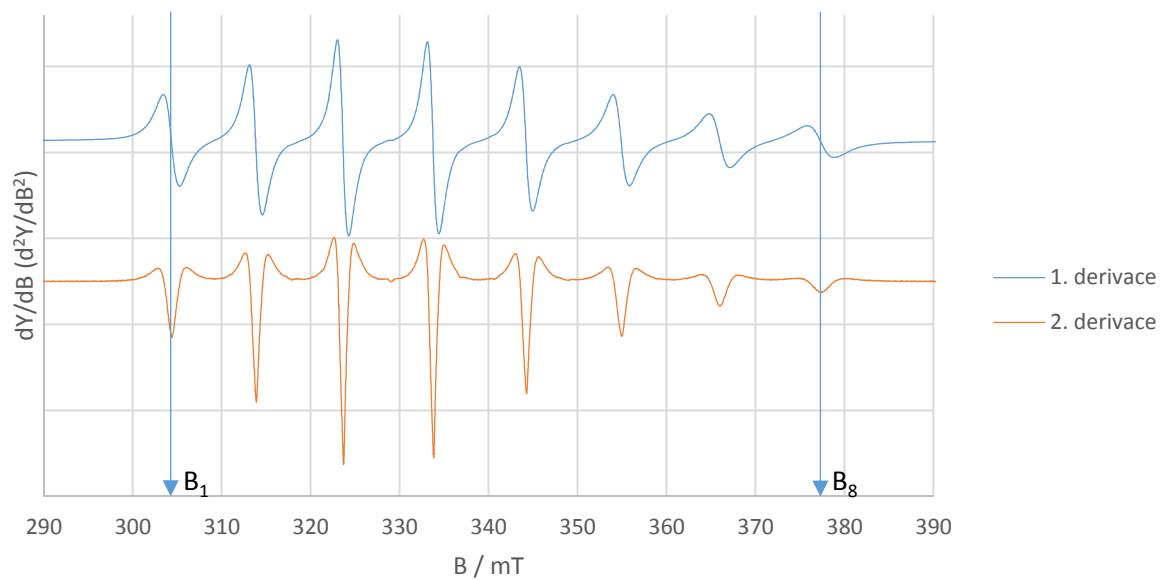
Ve Schlenkově baňce o objemu 100 ml s magnetickým míchadlem byly v 10 ml vody rozpuštěny 1,84 g (8,5 mmol) VOSO₄·3H₂O. Po rozpuštění bylo přidáno 3,4 g (17 mmol) 3-hexyl -Hacac (2) pomocí injekční stříkačky. Po promíchání bylo ke směsi přidáno po kapkách přibližně 9,2 ml 10% roztoku Na₂CO₃, kyselé pH se změnilo na neutrální, kontrolováno pH papírkem. Výsledná směs byla míchána 2 hodiny. Ke směsi bylo přidáno 20 ml CH₂Cl₂, promícháno a rozděleno na děliče. Připravená látka se vyextrahovala do dichlormethanu. K vodné fázi bylo přidáno dalších 10 ml CH₂Cl₂ a rozděleno na děliče. Podíly byly slity a byl z nich odpařen CH₂Cl₂. K viskóznímu zbytku byly přidány 4 ml hexanu. Získaná směs byla dána do mrazáku. Následující den byl matečný louh oddekantován a vlhké krystaly byly ochlazeny ve směsi kapalného dusíku a acetonu, třikrát promyty 2 ml hexanu. Následně byly krystaly usušeny na vakuu a zváženy. Bylo získáno 0,97 g (24,1 %) zeleného prášku rozpustného v diethyletheru, acetonu, methanolu, acetonitrilu, xylenu a dichlormethanu. Schéma přípravy je uvedeno na obrázku 25 a EPR spektrum na obrázku 26.

Elementární analýza (C₂₂H₃₈O₅V): Vypočítáno C, 60,96; H, 8,84. Nalezeno C, 60,65; H, 8,76.

EPR v CH₂Cl₂: g_{iso} = 1,968, A_{iso} = 10,42 mT



Obrázek 25 - Schéma přípravy [VO(3-hexyl-acac)₂] (7)



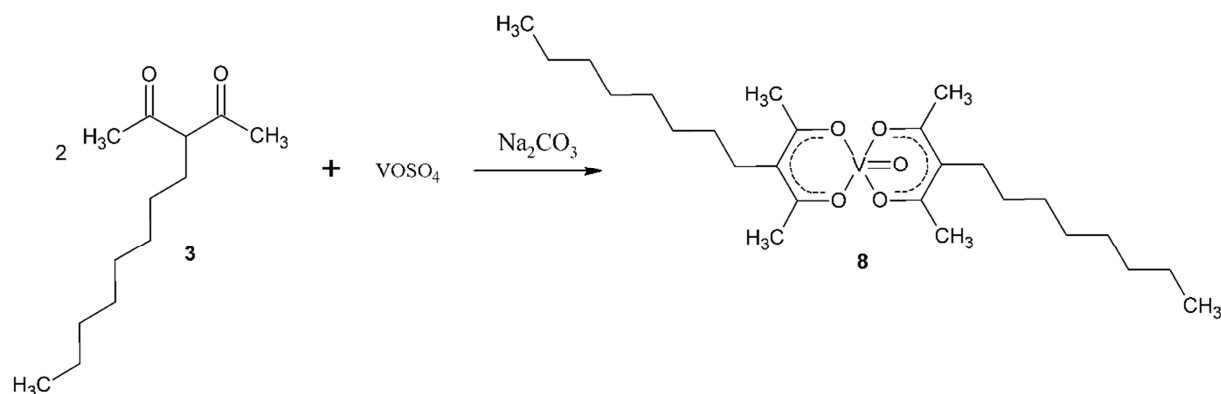
Obrázek 26 - EPR spektrum [VO(3-hexyl-acac)2] (7)

2.3.3 Příprava [VO(3-oktyl-acac)₂] (8)

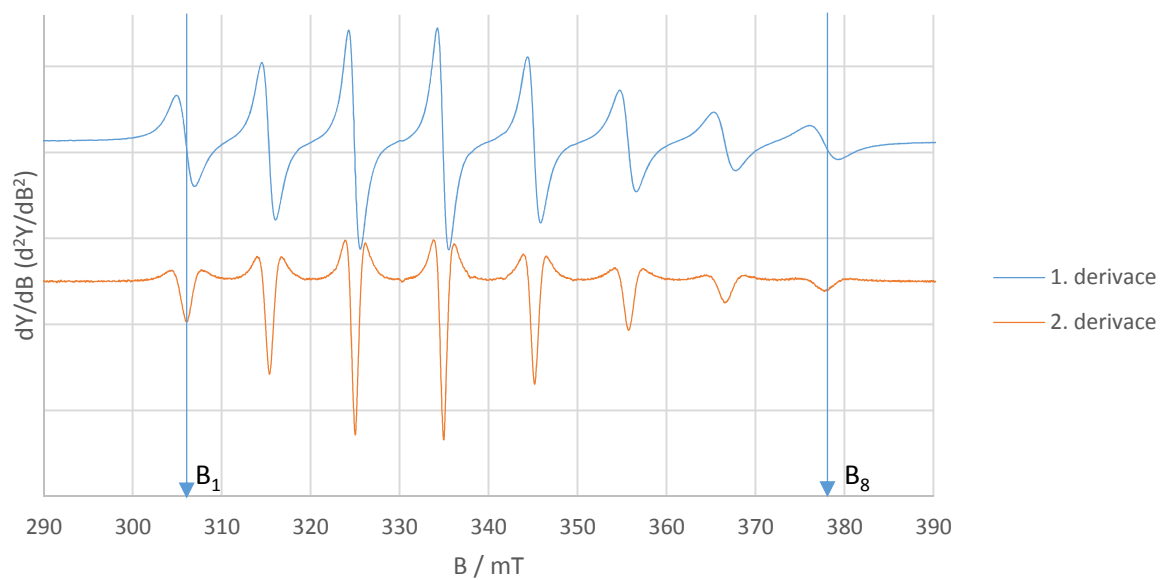
Ve Schlenkově baňce o objemu 100 ml s magnetickým míchadlem byly v 10 ml vody rozpuštěny 1,84 g (8,5 mmol) VOSO₄·3H₂O. Po rozpuštění byl injekční stříkačkou přidán 3-oktyl-Hacac (3) v množství 3,61 g (17 mmol). Po promíchání bylo ke směsi přidáno po kapkách přibližně 9 ml 10% roztoku Na₂CO₃, kyselé pH se změnilo na neutrální, kontrola proběhla pH papírkem. Výsledná směs byla míchána 2 hodiny. Ke směsi bylo přidáno 30 ml CH₂Cl₂, promícháno a rozděleno na děličce. Produkt přešel do dichlormethanové fáze. K vodné fázi bylo přidáno dalších 10 ml CH₂Cl₂ a znovu rozděleno na děličce. Podíly byly spojeny a z nich byl odpařen CH₂Cl₂. K viskóznímu zbytku byly přidány 4 ml hexanu. Získaná směs byla dána do mrazáku. Následující den byl matečný louh oddekantován a vlhké krystaly byly ochlazeny ve směsi kapalného dusíku a acetonu, třikrát promyty 3 ml hexanu. Následně byly krystaly usušeny za sníženého tlaku a zváženy. Bylo získáno 1,18 g (28,2 %) tmavě zeleného prášku rozpustného v acetonu, toluenu a dichlormethanu. Schéma přípravy je uvedeno na obrázku 27 a EPR spektrum na obrázku 28.

Elementární analýza (C₂₆H₄₆O₅V): Vypočítáno C, 63,78; H, 9,47. Nalezeno C, 63,58; H, 9,59.

EPR v CH₂Cl₂: g_{iso} = 1,968, A_{iso} = 10,25 mT



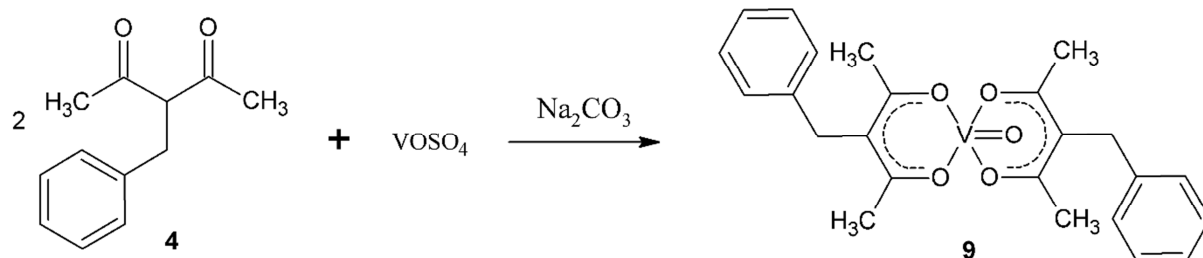
Obrázek 27 - Schéma přípravy [VO(3-oktyl-acac)₂] (8)



Obrázek 28 - EPR spektrum $[\text{VO}(\text{3-oktyl-acac})_2]$ (8)

2.3.4 Příprava VO(3-benzyl-acac)₂ (9)

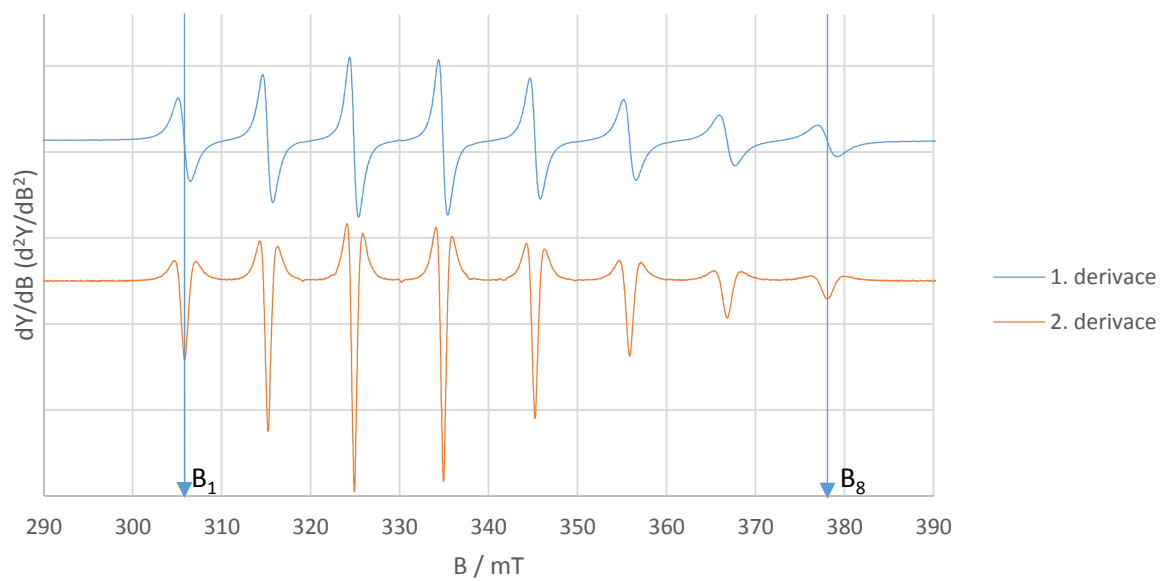
Ve Schlenkově baňce o objemu 100 ml s magnetickým míchadlem byly v 10 ml vody rozpuštěny 2,77 g (12,75 mmol) VOSO₄·3H₂O. Po rozpuštění byl injekční stříkačkou přidán 3-benzyl-Hacac (4) v množství 3,23 g (17 mmol). Po promíchání bylo ke směsi přidáno po kapkách přibližně 9 ml 10% roztoku Na₂CO₃, kyselé pH se změnilo na neutrální, kontrola proběhla pH papírkem. Výsledná směs byla míchána 2 hodiny. Ke směsi bylo přidáno 15 ml CH₂Cl₂, promícháno a rozděleno na děliče. Produkt se vyextrahoval do dichlormethanového podílu. K vodné fázi bylo přidáno dalších 10 ml CH₂Cl₂ a rozděleno na děliče. Extrakty byly spojeny a z nich byl odpařen CH₂Cl₂. K viskóznímu zbytku byly přidány 4 ml hexanu. Získaná směs byla dána do mrazáku. Následující den byl matečný louh oddekantován a vlhké krystaly byly ochlazeny ve směsi kapalného dusíku a acetonu, třikrát promyty 3 ml hexanu. Následně byly krystaly usušeny na vakuu a zváženy. Bylo získáno 1,27 g (33,4 %) zeleného prášku rozpustného v acetonu, toluenu, acetonitrilu a dichlormethanu. Monokrystaly vhodné pro rentgenostrukturní analýzu byly připraveny opatrným převrstvením dichlormethanového roztoku komplexu hexanem. Schéma přípravy je uvedeno na obrázku 29, EPR spektrum na obrázku 30, některé strukturní parametry v tabulce 5 a krystalografická data v tabulce 3.



Obrázek 29 - Schéma přípravy [VO(3-benzyl-acac)₂] (9)

Elementární analýza (C₂₄H₂₆O₅V): Vypočítáno C, 64,72; H, 5,88. Nalezeno C, 64,46; H, 6,01.

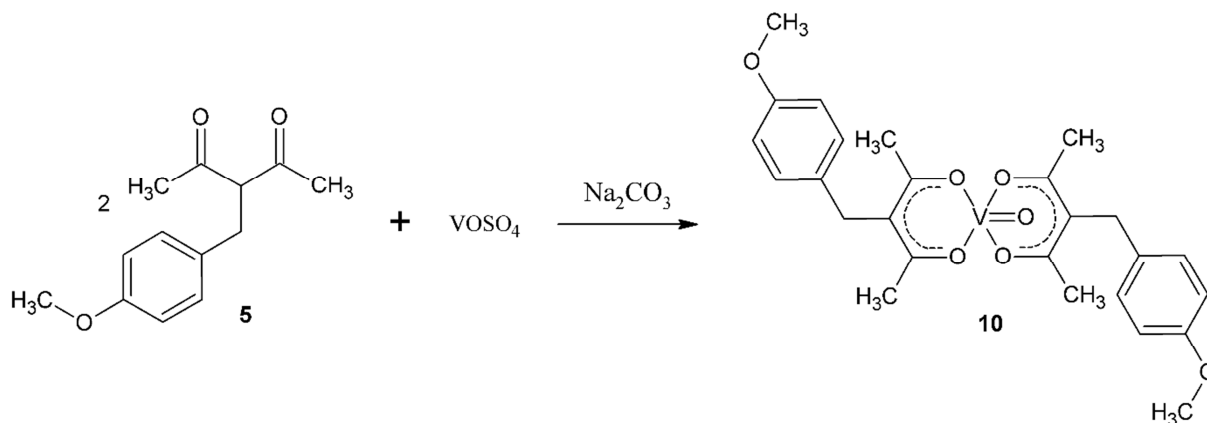
EPR v CH₂Cl₂: g_{iso} = 1,968, A_{iso} = 10,32 mT



Obrázek 30 - EPR spektrum $[VO(3\text{-benzyl-acac})_2]$ (9)

2.3.5 Příprava [VO(3-(4-methoxybenzyl)-acac)₂] (10)

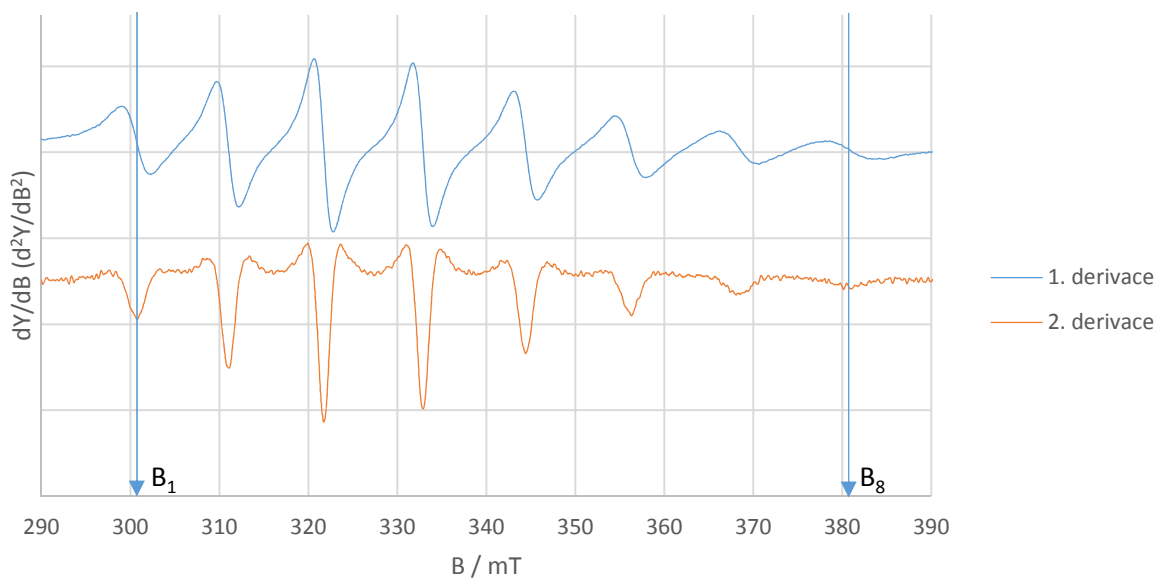
Ve Schlenkově baňce o objemu 100 ml s magnetickým míchadlem bylo v 10 ml vody rozpuštěno 1,11 g (5,1 mmol) VOSO₄·3H₂O. Po rozpuštění byl injekční stříkačkou přidán 3-(4-methoxybenzyl)-Hacac (5) v množství 1,54 g (7 mmol). Po promíchání bylo ke směsi přidáno po kapkách přibližně 6 ml 10% roztoku Na₂CO₃, kyselé pH se změnilo na neutrální, kontrola proběhla pH papírkem. Výsledná směs byla míchána 2 hodiny. Ke směsi bylo přidáno 15 ml CH₂Cl₂, promícháno a rozděleno na děliče. Produkt se vyextrahoval do dichlormethanového podílu. K vodné fázi bylo přidáno dalších 10 ml CH₂Cl₂ a rozděleno na děliče. Podíly byly smíchány a ze získaného extraktu byl odpařen veškerý dichlormethan. K viskóznímu zbytku byly přidány 3 ml hexanu. Získaná směs byla dána do mrazáku. Následující den byl matečný louh oddekantován a vlhké krystaly byly ochlazeny ve směsi kapalného dusíku a acetonu, třikrát promyty 2 ml hexanu. Následně byly krystaly usušeny za sníženého tlaku a zváženy. Bylo získáno 0,68 g (38,2 %) zeleného prášku rozpustného v dichlormethanu. Monokrystaly vhodné pro rentgenostrukturní analýzu byly připraveny opatrným převrstvením dichlormethanového roztoku komplexu hexanem. Schéma přípravy je uvedeno na obrázku 31, EPR spektrum na obrázku 32, některé strukturní parametry v tabulce 5 a krystalografická data v tabulce 3.



Obrázek 31 - Schéma přípravy [VO(3-(4-methoxybenzyl)-acac)₂] (10)

Elementární analýza (C₂₆H₃₀O₇V): Vypočítáno C, 61,78; H, 5,98. Nalezeno C, 61,58; H, 5,89.

EPR v CH₂Cl₂: g_{iso} = 1,968, A_{iso} = 9,72 mT

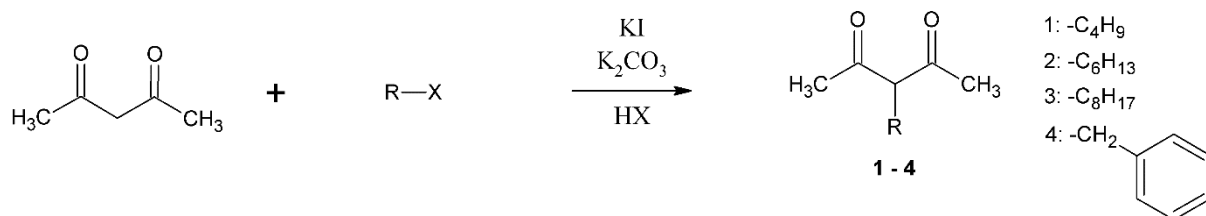


Obrázek 32 - EPR spektrum $[\text{VO}(\text{3-(4-methoxybenzyl)-acac})_2]$ (**10**)

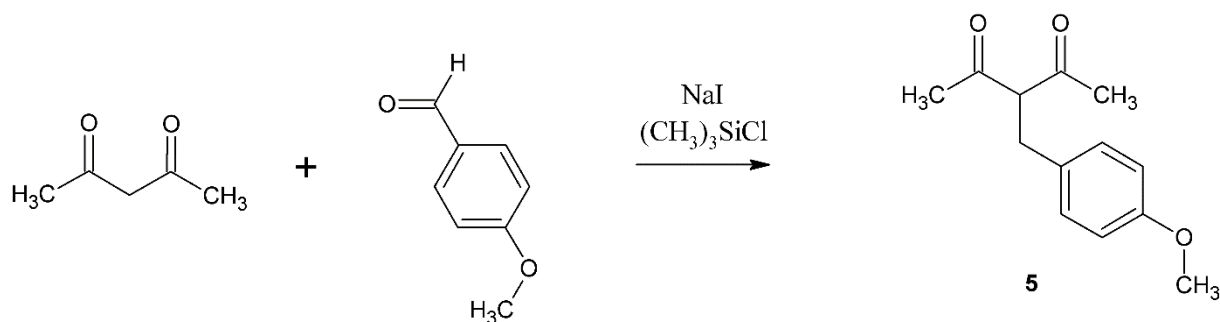
3 VÝSLEDKY A DISKUSE

3.1 Příprava acetylacetonátových ligandů

Pro přípravu vanadylových komplexů bylo zvoleno pět různých chelátových acetylacetonátových ligandů. Ligandy **1-4** byly připraveny z komerčně dobře dostupných alkylhalogenidů podle schématu uvedeném na obrázku 33. Nejdříve dochází k substituci bromidu případně chloridu jodidem, který je reaktivnější, mechanismem bimolekulární nukleofilní substituce (S_N2). Následně dochází k reakci mezi acetylacetonem, který v bazickém prostředí tvoří karbanion, a příslušným alkyljodidem mechanismem monomolekulární nukleofilní substituce (S_N1). Reakční směs byla nechána reagovat nejméně 3 dny při teplotě převyšující $100\text{ }^\circ\text{C}$. Po filtraci, promytí acetonem, odpařením rozpouštědel byl čistý ligand získán destilací za sníženého tlaku. Ligand **5** byl připraven podle schématu uvedeném na obrázku 34, kde reaguje acetylaceton s příslušným aldehydem, jodidem a trimethylchlorsilanem v prostředí acetonitrilu. Tato směs byla při zvýšené teplotě ($60\text{ }^\circ\text{C}$) míchána přes noc. Ligand byl vyextrahován etherem a promyt thiosíranem, následně byla rozpouštědla odpařena na vakuové odparce a produkt byl vakuově predestilován. Výtěžky se nacházeli v rozmezí 37 až 59 % pro ligandy **1 až 4** a 67 % pro ligand **5**.



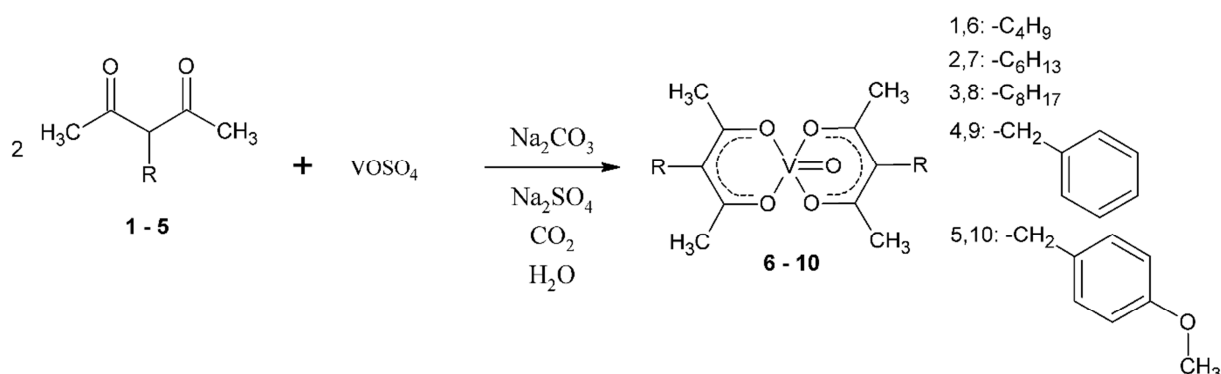
Obrázek 33 - Schéma přípravy ligandů **1-4**



Obrázek 34 - Schéma přípravy ligandu **5**

3.2 Příprava vanadylových komplexů s acetylacetonáty

Vanadylové koordinační sloučeniny **6-10** byly připraveny podle schématu uvedeném na obrázku 35, kde reaguje síran vanadylu s příslušným substituovaným acetylacetonem v bazickém vodném prostředí. Reakce probíhala přibližně dvě hodiny za laboratorní teploty. Produkt byl extrahován dichlormethanem a vysrážen za snížené teploty (cca -18 °C) z hexanu, nakonec dosušen za sníženého tlaku. Výtěžek komplexů **6-10** se pohyboval v rozmezí 24 až 38 hmotnostních procent.



Obrázek 35 - Schéma přípravy vanadylových komplexů **6-10**

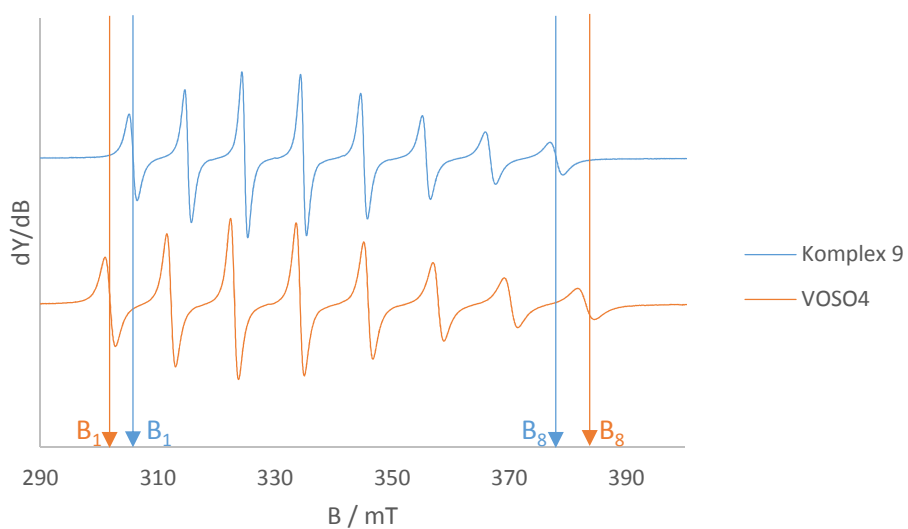
3.3 Charakterizace vanadylových komplexů EPR spektroskopií

Protože nedochází během přípravy vanadylových komplexů ke změně oxidačního stavu vanadu, bylo vhodné sledovat průběh reakce pomocí EPR spektroskopie. U izolovaných vanadylových komplexů **6-10** byla změřena isotropní EPR spektra v dichlormethanu. Hodnoty magnetických parametrů jsou uvedeny v tabulce 4. Jak vyplývá z parametrů uvedených v tabulce 1 v teoretické části, hodnota konstanty hyperjemného štěpení se navázáním acetylacetonátových ligandů snižuje oproti výchozí látce (VOSO₄, A_{iso} = 11,61 mT). Na obrázku 36 je zobrazeno srovnání spekter VOSO₄ a vanadylového komplexu **9**. Na základě této skutečnosti lze předpokládat vznik komplexních sloučenin strukturně odlišných od výchozího síranu vanadylu. Jelikož se jejich magnetické parametry pohybují ve velice úzkém intervalu A_{iso} = 10,57 - 9,72 mT a g_{iso} = 1,967 - 1,968 lze předpokládat, že se u všech připravených vanadylových komplexů **6-10** jedná o stejný typ vazby. U strukturně obdobných komplexů obsahující chelátově vázaný acetylacetonátový ligand byly publikovány magnetické parametry s velice blízkými hodnotami [VO(acac)₂] A_{iso} = 10,87 mT a g_{iso} = 1,969; [VO(3-methyl-acac)₂] A_{iso} = 9,1 mT a g_{iso} = 1,970; [VO(3-ethyl-acac)₂] A_{iso} = 9,1 mT a

$g_{\text{iso}} = 1,970$. Na základě této shody lze předpokládat stejný typ chelátové vazby realizovaný přes kyslíky acetylacetonátových ligandů.

Tabulka 3 - Hodnoty EPR parametrů komplexů **6-10**

Komplex	A_{iso} [mT]	g_{iso}
6	10,57	1,967
7	10,42	1,968
8	10,25	1,968
9	10,32	1,968
10	9,72	1,968



Obrázek 36 - Porovnání EPR spekter komplexu **9** a VOSO_4

4 ZÁVĚR

V rámci této bakalářské práce bylo syntetizováno 5 ligandů: 3-butyl-Hacac (**1**), 3-hexyl-Hacac (**2**), 3-oktyl-Hacac (**3**), 3-benzyl-Hacac (**4**), 3-(4-methoxybenzyl)-Hacac (**5**), a z nich následně 5 nově připravených vanadylových komplexních sloučenin: [VO(3-butyl-acac)₂] (**6**), [VO(3-hexyl-acac)₂] (**7**), [VO(3-oktyl-acac)₂] (**8**), [VO(3-benzyl-acac)₂] (**9**), [VO(3-(4-methoxybenzyl)-acac)₂] (**10**).

Připravené komplexy byly charakterizovány EPR spektroskopií, která potvrdila vznik vanadylových komplexů. Následně byly předpokládané struktury vanadylových komplexů **9** a **10** potvrzeny RTG difrakční analýzou. Komplexy byly následně poskytnuty na katalytické testy jako sikativy.

5 POUŽITÁ LITERATURA

- [1] REMY, Heinrich. *Anorganická chemie*. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1961, 862s.
- [2] GREENWOOD, N. N. a Alan EARNSHAW. *Chemie prvků*. Svazek 2. Praha: Informatorium, 1993, 1635s. ISBN 80-85427-38-9.
- [3] VLASIOU, Manolis, Chryssoula DROUZA, Themistoklis A. KABANOS a Anastasios D. KERAMIDAS. Donor atom electrochemical contribution to redox potentials of square pyramidal vanadyl complexes. *J. Inorg. Biochem.* 2015, **147**, 39-43. DOI: 10.1016/j.jinorgbio.2015.01.010.
- [4] SELBIN, Joel. The Chemistry of Oxovanadium(IV). *Chem. Rev.* 1965, **65**(2), 153-175. DOI: 10.1021/cr60234a001.
- [5] WIBERG, Egon., Nils. WIBERG a A. F. HOLLEMAN. *Inorg. Chem.* New York: De Gruyter, 2001, 1837s. ISBN 01-235-2651-5.
- [6] COTTON, F. Albert. *Advanced inorganic chemistry*. 6th ed. New York: Wiley, 1999, 1376s. ISBN 978-0-471-19957-1.
- [7] BERTRAND, Gary L., George W. STAPLETON, Clause A. WULFF a Loren G. HEPLER. Thermochemistry of Aqueous Pervanadyl and Vanadyl Ions. *Inorg. Chem.* 1966, **5**(7), 1283-1284. DOI: 10.1021/ic50041a048.
- [8] SELBIN, J. a L.H. HOLMES. Complexes of oxovanadium(IV). *Polyhedron*. 1962, **24**(9), 1111-1119. DOI: 10.1016/0022-1902(62)80256-5.
- [9] NICHOLLS, D. The coordination chemistry of vanadium. Coordination. *Chem. Rev.* 1966, **1**(3), 379-414. DOI: 10.1016/S0010-8545(00)80145-9.
- [10] Minerál cavansit. In: Svět minerálů [online]. Ústí nad Labem: Homelove group, 2015 [cit. 2017-06-21]. Dostupné z: http://svetmineralu.cz.s3.eu-central-1.amazonaws.com/uploads/article_image/image/17/Cavansit_3.jpg
- [11] GLIDEWELL, C. Metal Acetylacetonate Complexes: Preparation and Characterisation. *Inorganic Experiments*. Weinheim, 2010, **3**, 109-119.
- [12] MOELLER, Therald. VANADIUM (IV) OXY (ACETYLACETONATE). *Inorg. Synth.* 1957, **5**, 113-116.

- [13] AMIN, Sean S., Kirk CRYER, Boyan ZHANG, et al. Chemistry and Insulin-Mimetic Properties of Bis(acetylacetonate)oxovanadium(IV) and Derivatives 1. *Inorg. Chem.* 2000, **39**(3), 406-416. DOI: 10.1021/ic9905897.
- [14] VALLET, Valérie, Ulf WAHLGREN a Ingmar GRENTHE. Chelate Effect and Thermodynamics of Metal Complex Formation in Solution: A Quantum Chemical Study. *J. Am. Chem. Soc.* 2003, **125**(48), 14941-14950. DOI: 10.1021/ja036646j.
- [15] IRVING, H. a R. J. P. WILLIAMS. 637. The stability of transition-metal complexes. *J. Chem. Soc.* 1953, 3192-. DOI: 10.1039/jr9530003192. ISSN 0368-1769.
- [16] ALBERT, Adrien a E. P. SERJEANT. Chelation and the stability constants of metal complexes. *The Determination of Ionization Constants*. Dordrecht: Springer Netherlands, 1984, 176s. DOI: 10.1007/978-94-009-5548-6_10. ISBN 978-94-010-8948-7.
- [17] KAREEM MUSLEM, Dhiyaa. A Preparation and Spectroscopic Study for Some Copper and Oxovanadium Complexes. *Chem. Sci. J.* 2015, **6**(3), DOI: 10.4172/2150-3494.1000103.
- [18] PAGE, E.M. 4 Vanadium. *Coordination Chem. Rev.* 1987, **81**, 173-226. DOI: 10.1016/0010-8545(87)85015-4.
- [19] SHRIVER, D. F. *Inorganic chemistry*. 3rd ed. New York: W. H. Freeman and Company, 1999. ISBN 07-167-3624-1.
- [20] JOHN E. WERTZ a JAMES R. BOLTON. *Electron Spin Resonance Elementary Theory and Practical Applications*. Dordrecht: Springer Netherlands, 1986, 497s. ISBN 978-940-1083-072.
- [21] ČERNOHORSKÝ, Tomáš a Pavel JANDERA. *Atomová spektroskopie*. Pardubice: Univerzita Pardubice, 1997, 218s. ISBN 80-719-4114-X.
- [22] WERTZ, John E. a James R. BOLTON. *Electron spin resonance: elementary theory and practical applications*. New York, 1972. McGraw-Hill series in advanced chemistry.
- [23] AMIN, Sean S., Kirk CRYER, Boyan ZHANG, et al. Chemistry and Insulin-Mimetic Properties of Bis(acetylacetonate)oxovanadium(IV) and Derivatives 1. *Inorg. Chem.* 2000, **39**(3), 406-416. DOI: 10.1021/ic9905897.
- [24] HASEGAWA, Kimiko. Introduction to single crystal X-ray analysis. *The Rigaku Journal*. 2012, **28**(1), 14-19.

- [25] CHOJNACKI, Józef. *Základy chemické a fyzikální krystalografie*. Vyd. 1. Praha: Academia, 1979. 509 s.
- [26] KRAUS, Ivo. *Úvod do strukturní rentgenografie: celostátní vysokoškolská příručka pro vysoké školy technické, studijní obor 39-39-8 jaderné inženýrství*. Praha: Academia, 1985. ISBN 21-014-85.
- [27] RTG difrakce. In: ČVUT [online]. Praha: České vysoké učení technické v Praze, 2015 [cit. 2017-06-21]. Dostupné z: http://vega.fjfi.cvut.cz/docs/sfbe/rtg_difrakce/obr/4_3.jpg
- [28] WANKOVÁ, J. *Nové směry v analytické chemii. Svazek II*. Edited by Jaroslav Zýka. 1. vyd. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1984. 218 s.
- [29] SGARBOSSA, Speranza, Eliano DIANA, Domenica MARABELLO, et al. Synthesis, characterization and cell viability test of six vanadyl complexes with acetylacetonate derivatives. *J. Inorg. Biochem.* 2013, **128**(9), 26-37. DOI: 10.1016/j.jinorgbio.2013.07.015.
- [30] SAKURAI, Hiromu. A New Concept: The Use of Vanadium Complexes in the Treatment of Diabetes Mellitus. *Chem. Rec.* 2002, **2**(4), 237-248. DOI: 10.1002/tcr.10029.
- [31] DOMINGO, José L. a Mercedes GÓMEZ. Vanadium compounds for the treatment of human diabetes mellitus: A scientific curiosity? A review of thirty years of research. *Food Chem. Toxicol.* 2016, **95**, 137-141. DOI: 10.1016/j.fct.2016.07.005.
- [32] REUL, Bénédicte A, Sean S AMIN, Jean-Pierre BUCHET, Lumbe N ONGEMBA, Debbie C CRANS a Sonia M BRICHARD. Effects of vanadium complexes with organic ligands on glucose metabolism: a comparison study in diabetic rats. *Br. J. Pharmacol.* 1999, **126**(2), 467-477. DOI: 10.1038/sj.bjp.0702311.
- [33] SHECHTER, Y. Historic perspective and recent developments on the insulin-like actions of vanadium; toward developing vanadium-based drugs for diabetes. *Coord. Chem. Rev.* 2003, **237**(1-2), 3-11. DOI: 10.1016/S0010-8545(02)00302-8.
- [34] BOROVÍK, A. S., Torin M. DEWEY a Kenneth N. RAYMOND. Amidate ligands for the oxovanadium(IV) cation: design, synthesis, structure, and spectroscopic and electrochemical properties. *Inorg. Chem.* 1993, **32**(4), 413-421. DOI: 10.1021/ic00056a013.
- [35] SKALSKÝ, J. PREPARATION AND APPLICATION OF DRYING AGENTS IN PAINTS. *Prog. Org. Coat.* 1976, **4**, 137-160.

[36] SOUCEK, M.D., T. KHATTAB a J. WU. Review of autoxidation and driers. *Prog. Org. Coat.* 2012, **73**(4), 435-454. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2011.08.021.

[37] DA SILVA, José A.L., João J.R. Fraústo DA SILVA a Armando J.L. POMBEIRO. Oxovanadium complexes in catalytic oxidations. *Coord. Chem. Rev.* 2011, **255**(19-20), 2232-2248. DOI: 10.1016/j.ccr.2011.05.009.

ÚDAJE PRO KNIHOVNICKOU DATABÁZI

Název práce	Syntéza a charakterizace vanadylových komplexů s acetylacetonáty
Autor práce	Jakub Ondráček
Obor	Chemie a technická chemie
Rok obhajoby	2017
Vedoucí práce	Ing. Jan Honzíček, Ph.D.
Anotace	Tato bakalářská práce se zabývá přípravou a charakterizací vanadylových komplexů s acetylacetonátovými ligandy. V teoretické části jsou popsány vlastnosti, možnosti charakterizace a využití vanadu a jeho sloučenin. V experimentální části je popsána příprava pěti ligandů a k nim příslušných vanadylových komplexů. Připravené komplexní sloučeniny byly charakterizovány EPR spektroskopií. Struktury dvou sloučenin byly určeny rentgenovou difrakční analýzou.
Klíčová slova	vanadylové komplexy, acetylacetonátové ligandy, elektronová paramagnetická rezonance, rentgenová difrakční analýza