

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO – TECHNOLOGICKÁ

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

2017

Andrei Alkhov

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO – TECHNOLOGICKÁ

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Příprava tris(acetylacetonáto)manganitého komplexu a jeho derivátů

Autor: Andrei Alkhov

2017

UNIVERSITY OF PARDUBICE
FACULTY OF CHEMICAL TECHNOLOGY

BACHELOR THESIS

Synthesis of manganese(III) acetylacetonato and its derivatives

Author: Andrei Alkhov

2017

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Andrei Alkhov**
Osobní číslo: **C14061**
Studijní program: **B2830 Farmakochemie a medicínální materiály**
Studijní obor: **Farmakochemie a medicínální materiály**
Název tématu: **Příprava tris(acetylacetonáto)manganitého komplexu a jeho derivátů**
Zadávací katedra: **Ústav organické chemie a technologie**

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

1. Zpracujte literární rešerši o koordinačních sloučeninách manganu. Zaměřte se na deriváty s chelatujícími ligandy.
2. Připravte tris(acetylacetonáto)manganitý komplex v dostatečném množství a čistotě.
3. Připravte analogické manganité komplexy z dostupných diketonů.
4. Charakterizujte připravené komplexy dostupnými experimentálními metodami.
5. Výsledky zpracujte formou závěrečné zprávy.

Rozsah grafických prací:
Rozsah pracovní zprávy:
Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**
Seznam odborné literatury:
Všechna dostupná chemická literatura.

Vedoucí bakalářské práce: **Ing. Jan Honzíček, Ph.D.**
Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek
Konzultant bakalářské práce: **prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.**
Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek
Datum zadání bakalářské práce: **28. února 2017**
Termín odevzdání bakalářské práce: **3. července 2017**



prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

L.S.



prof. Ing. Miloš Sedlák, DrSc.
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.

Souhlasím s prezenčním zpřístupněním své práce v Univerzitní knihovně Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 07. 07. 2017

Andrei Alkhou

Poděkování

Chtěl bych poděkovat Ing. Janu Honzíčkovi, Ph.D., prof. Ing. Petru Kalendovi, CSc. a Ing. Jaromíru Vinklárkovi, Dr. za jejich odborné rady a za pomoc při vedení bakalářské práce.

Dále bych chtěl poděkovat své rodině, přátelům a přítelkyni za jejich podporu během studia na univerzitě.

ANOTACE

Tato bakalářská práce je zaměřena na přípravu tris(acetylacetonáto)manganitého komplexu a jeho derivátů. V teoretické části jsou popsány struktury, vlastnosti, reaktivita a využití komplexů manganu. V experimentální části je popsána příprava třech manganitých koordinačních sloučenin: komplexu tris(acetylacetonáto)manganitého, tris(benzoylacetonáto)manganitého a tris(dibenzoylmethanido)manganitého. Tyto komplexy byly charakterizovány pomocí infračervené spektroskopie.

KLÍČOVÁ SLOVA

Koordinační sloučeniny, mangan, ligand, infračervená spektroskopie

ANNOTATION

This bachelor thesis is focused on the preparation of manganese(III) acetylacetonate and its derivatives. Theoretical part describes the structures, properties, reactivity and application of manganese complexes. The experimental part describes the preparation of three manganese(III) complexes, namely tris(acetylacetonato)manganese, tris(benzoylacetonato)manganese and tris(dibenzoylmethanido)manganese complex. These complexes were characterized by infrared spectroscopy.

KEYWORDS

Coordinating compounds, manganese, ligand, infrared spectroscopy

OBSAH

1. ÚVOD	14
2. TEORETICKÁ ČÁST	15
2.1 Komplexní sloučeniny	15
2.2 Ligandy	15
2.3 Donor-akceptorové vlastnosti ligandů	16
2.4 Náboj	18
2.5 Prostorová struktura komplexních sloučenin	18
2.6 Teorie ligandového pole	18
2.7 Sloučeniny manganu	21
2.8 Sikativy na bázi manganu	22
2.9 Epoxidace alkenů	24
3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	26
3.1 Použité chemikálie	26
3.2 Příprava komplexu tris(acetylacetonáto)manganitého (1)	27
3.3 Příprava komplexu tris(benzoylacetonáto)manganitého (2)	29
3.4 Příprava komplexu tris(dibenzoylmethanido)manganitého (3)	31
4. VÝSLEDKY A DISKUZE	33
5. ZAVĚR	35
6. SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	36

SEZNAM OBRÁZKŮ A SCHÉMAT

Seznam schémat:

Schéma 1. Reakce Čugajevova činidla s nikelnatými ionty.....	15
Schéma 2. Příklady karbonylových sloučenin s vazbou kov-kov (A) a s můstkovými ligandy (B).....	16
Schéma 3. Ligand typu donor σ	16
Schéma 4. Ligand typu donor σ a π	17
Schéma 5. Ligand typu donor σ a akceptor π	17
Schéma 6. Alkydové pryskyřice.....	22
Schéma 7. 2-Ethylhexanoát manganatý.....	23
Schéma 8. Tris(acetylacetonáto)manganitý komplex.....	23
Schéma 9. Struktura komplexu $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me}_3\text{TACN})_2](\text{PF}_6)_2$	24
Schéma 10. Epoxidace alkenů.....	24
Schéma 11. Katalytický cyklus pro epoxidaci katalyzovanou manganem.....	25
Schéma 12. Příprava tris(acetylacetonáto)manganitého komplexu.....	27
Schéma 13. Příprava tris(benzoilacetonáto)manganitého komplexu.....	29
Schéma 14. Příprava tris(dibenzylmethanido)manganitého komplexu.....	31
Schéma 15. Přípravy komplexu tris(acetylacetonáto)manganitého uvedené v literatuře.....	33
Schéma 16. Příprava tris(acetylacetonáto)manganitého komplexu a jeho derivátů.....	34

Seznam obrázků:

Obrázek 1. Energetické hladiny d-orbitalů centrálního atomu. A - volný iont, B - iont v hypotetickém sférickém poli, C - iont v oktaedrické oblasti ligandu.....	19
---	----

Obrázek 2. Elektronová konfigurace nízkospinového komplexu $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$	20
Obrázek 3. Elektronová konfigurace vysokospinového komplexu: $[\text{CoF}_6]^{3-}$	21
Obrázek 4. Infračervené spektrum komplexu $[\text{Mn}(\text{acac})_3]$	28
Obrázek 5. Infračervené spektrum komplexu $[\text{Mn}(\text{ba})_3]$	30
Obrázek 6. Infračervené spektrum komplexu $[\text{Mn}(\text{dbm})_3]$	32

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

acac – acetylaceton

ba – benzoylaceton

dbm – dibenzoylmethan

EL – ethyl linoleát

Me₃TACN – 1,4,7-trimethyl-1,4,7-triazacyklononan

DMF – dimethylformamid

IČ spektrum – infračervené spektrum

vs – velmi intenzivní pás (very strong)

s – intenzivní pás (strong)

m – středně intenzivní pás (medium)

w – slabý pás (weak)

1. ÚVOD

Koordinační sloučeniny představují rozsáhlou skupinu anorganických látek. Patří mezi ně i organokovové sloučeniny, které spojují zdánlivě značně odlišnou anorganickou a organickou chemii. Mnoho komplexních sloučenin, jako jsou vitamín B₁₂, hemoglobin, chlorofyl, hraje významnou roli ve fyziologických a biochemických procesech.^[1] Tato bakalářská práce se zabývá koordinačními sloučeninami manganu. V současné době se sloučeniny manganu používají jako sikativy pro nátěrové hmoty na bázi alkydových pryskyřic. Slouží především jako ekologicky přijatelná náhrada pro sikativy na bázi karboxylátů kobaltnatých, které jsou v současnosti nejvíce rozšířené.^[2] Další využití solí manganu je při epoxidaci alkenů, kde fungují jako katalyzátory.^[3]

Cílem této práce je nalezení vhodné metody pro přípravu tris(acetylacetonáto)manganitého komplexu, která by šla využít i pro přípravu jeho derivátů.

2. TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Komplexní sloučeniny

Vztah mezi vlastnostmi a strukturou komplexních sloučenin vysvětluje koordinační teorie, navržená v roce 1893 A. Wernerem. Podle koordinační teorie, v jakékoliv molekule komplexní sloučeniny, je jeden atom, který je obvykle pozitivně nabitý, zaujímá centrální polohu a nazývá se centrální atom. Je obklopen zápornými ionty nebo neutrálními molekulami zvaných ligandy tvořící vnitřní koordinační sféru sloučeniny. Zbývající ionty, které jsou ve větší vzdálenosti od centrálního iontu, tvoří vnější koordinační sféru. Počet ligandů obklopujících centrální iont se nazývá koordinační číslo. Komplexní sloučeniny jsou zpravidla uvedeny v hranatých závorkách, které vyjadřují hranici vnitřní sféry komplexu.

2.2 Ligandy

Většina ligandů se váže k centrálnímu atomu prostřednictvím atomu, který označujeme jako donorový. Na tomto atomu se nachází nevazebný elektronový pár, jehož prostřednictvím vzniká koordinační vazba k centrálnímu atomu. Má-li ligand více než jeden donorový atom, a váže se přitom k centrálnímu atomu alespoň dvěma donorovými atomy, označujeme tento ligand jako chelátový. Většina organických ligandů chelátového typu jsou vysoce reaktivní a v některých případech i specifická činidla pro přechodné kovy. Patří k nim například dimethylglyoxim, navržený L. A. Čugajevem, jako činidlo selektivní pro paladnaté a nikelnaté ionty (schéma 1).^[1, 4]

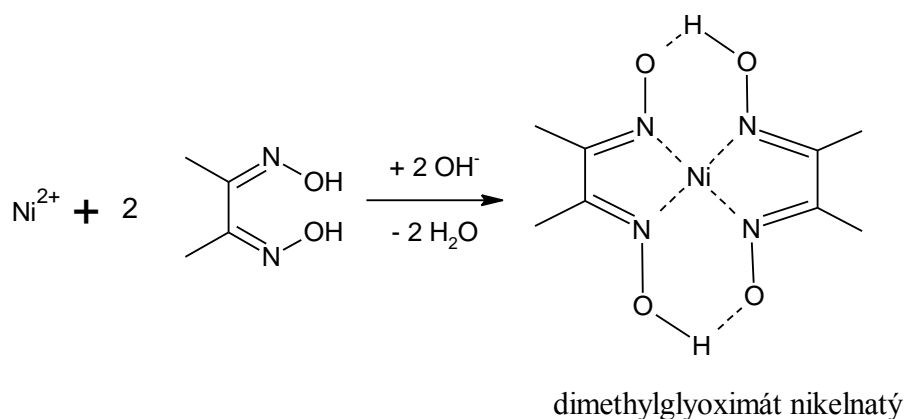


Schéma 1. Reakce Čugajevova činidla s nikelnatými ionty.

Pokud koordinační sloučenina obsahuje více než jeden centrální atom, označujeme takovou sloučeninu jako vícejadernou (polynukleární). U těchto komplexů se buď vyskytuje vazba kov-kov nebo mohou být centrální atomy spojeny můstkovými ligandy (schéma 2).^[5-7]

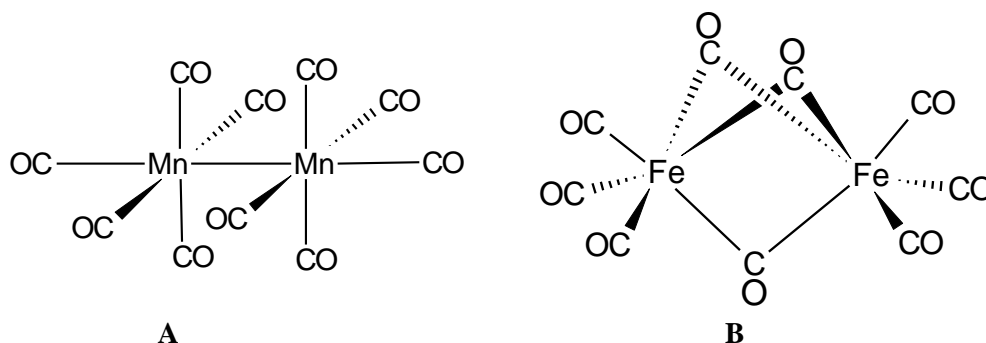


Schéma 2. Příklady karbonylových sloučenin s vazbou kov-kov (A) a s můstkovými ligandy (B).

2.3 Donor-akceptorové vlastnosti ligandů

Z hlediska typu interakce mezi centrálním atomem a ligandem lze vazby v koordinačních sloučeninách rozdělit na σ -donorové, σ -donorové/ π -donorové a σ -donorové/ π -akceptorové. Prostou donací jediného elektronového páru z ligandu na centrální atom vzniká jednoduchá donor-akceptorová vazba. Tato vazba má σ -charakter a maximum hustoty elektronového oblaku, který je tvořen vazebným elektronovým párem, se nachází na spojnici donorového a centrálního atomu. Ligandy, které vytvářejí vazbu tímto způsobem s centrálním atomem, se nazývají σ -donory (schéma 3). Příkladem ligandů tohoto typu jsou NH_3 , H_2O , RNH_2 , R_2NH , R_3N , NH_2OH a F^- .



Schéma 3. Ligand typu donor σ .

Druhou skupinu ligandů tvoří molekuly a ionty, které mají dvojici elektronových párů v molekulových orbitalech a umožňují vznik dvou donor-akceptorových vazeb. Jedna z těchto vazeb má charakter vazby σ a druhá je typu π . Ligandy tohoto typu se nazývají σ -donory/ π -donory (schéma 4). Mezi ligandy tohoto typu patří především anionty OH^- , Cl^- , Br^- , I^- , NH_2^- a O_2^- .

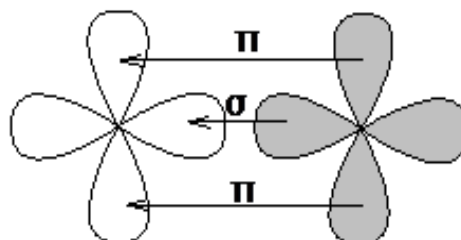


Schéma 4. Ligand typu donor σ a π .

Třetí skupinu ligandů tvoří ionty a molekuly s elektronovým párem, které mají, kromě výše uvedené možnosti tvořit σ -vazbu s centrálním atomem, schopnost přijmout do nejnižšího neobsazeného orbitalu elektronový pár z centrálního atomu. Vzniká tím vazba typu π . Ligandy tohoto typu se nazývají σ -donory/ π -akceptory (schéma 5) a příkladem jsou anionty NO_2^- , CN^- a molekuly PH_3 , CO , pyridin, ethen.

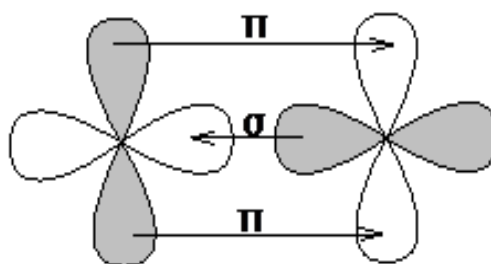
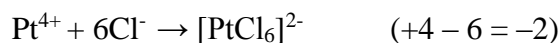
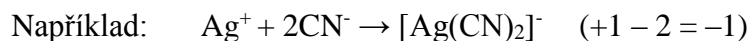


Schéma 5. Ligand typu donor σ a akceptor π .

2.4 Náboj

Náboj komplexního iontu se rovná algebraickému součtu nábojů jednoduchých iontů, ze kterých je komplexní sloučenina tvořena. Elektroneutrální molekuly, například NH_3 , H_2O , C_2H_4 , nemají vliv na hodnotu náboje komplexní sloučeniny.^[8]



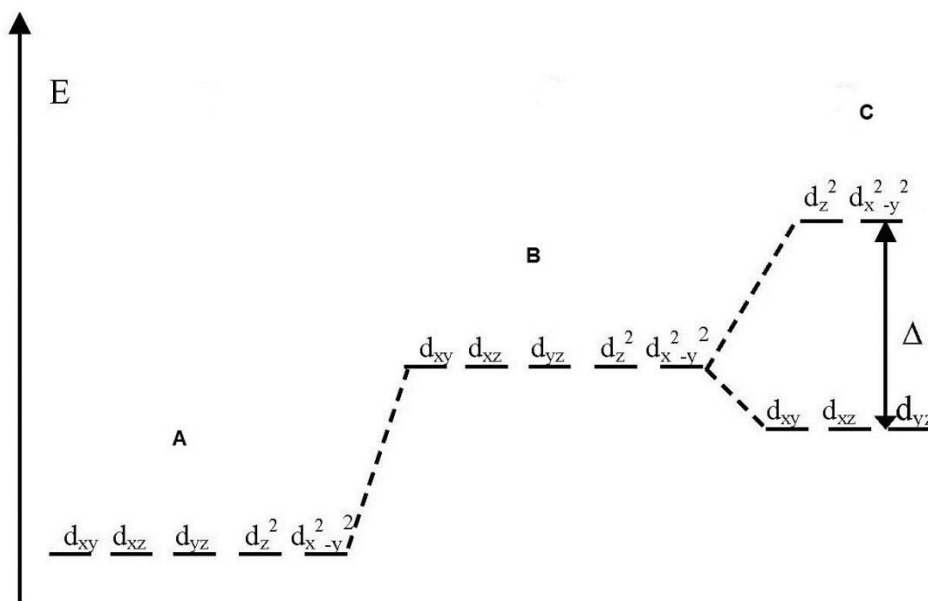
2.5 Prostorová struktura komplexních sloučenin

Pokud sloučenina obsahuje identické ligandy, jsou tyto ligandy kolem centrálního atomu uspořádány v prostoru symetricky. Nejčastěji se setkáváme se sudými koordinačními čísly 2, 4, 6, která odpovídají následujícím geometrickým konfiguracím:

Koordinační číslo	Geometrická konfigurace
2	lineární
4	tetraedr
4	čtverec
6	oktaedr

2.6 Teorie ligandového pole

Tato teorie je založena na konceptu interakce mezi centrálním atomem a ligandy. Na rozdíl od jednoduché iontové teorie však bere v úvahu odlišné prostorové uspořádání d-orbitalů centrálního atomu, které je příčinou jejich různé energie, v závislosti na uspořádání ligandů v prostoru (obrázek 1).



Obrázek 1. Energetické hladiny d-orbitalů centrálního atomu. A - volný iont, B - iont v hypotetickém sférickém poli, C - iont v oktaedrické oblasti ligandu.

Ve volném iontu přechodného kovu, který není ovlivněn ligandy, se vyskytuje pět d-orbitalů, které mají stejnou energii. Pokud bychom tento iont rovnoměrně obklopili ligandy, které by kolem centrálního atomu vytvořili sférické elektrostatické pole, došlo by k odpuzivému působení těchto ligandů a tím ke zvýšení energie d-orbitalů centrálního kovu. Působení na jednotlivé orbitály by bylo stejné, proto by zůstali energeticky ekvivalentní. Ve skutečných koordinačních sloučeninách však, ligandy působí odlišně na jednotlivé d-orbitály. Pokud se d-orbital nachází blízko k ligandu, jeho energie se zvyšuje se výrazněji než v případě, kdy se orbital se od něj nachází daleko. Například při oktaedrickém uspořádání ligandů kolem centrálního atomu jsou nejvíce odpuzovány ty elektrony, které se nachází v orbitalech, které směřují k ligandům (d_z^2 a $d_{x^2-y^2}$). Jejich energie je vyšší oproti hypotetickému sférickému poli. Naproti tomu meziosové orbitály (d_{xy} , d_{xz} a d_{yz}), mají nižší energii oproti sférickému poli, protože jsou ovlivněny ligandy méně. Získáváme tedy dvě energetické úrovně. Vyšší úroveň odpovídá orbitalům d_z^2 a $d_{x^2-y^2}$, nižší úroveň zahrnuje orbitály d_{xy} , d_{xz} a d_{yz} . Energetický rozdíl mezi těmito úrovněmi vyjadřuje sílu ligandového pole a označuje se řeckým písmenem Δ . Experimentálně lze hodnotu tohoto parametru stanovit z absorpčních spekter komplexních sloučenin. Hodnota Δ je závislá na povaze

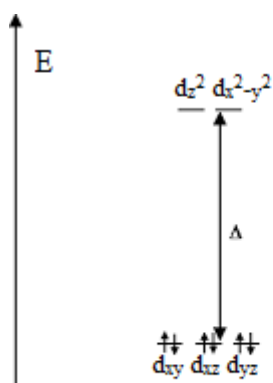
centrálního atomu a na povaze ligandů. Ligandy lze seřadit podle velikosti energie, síly ligandového pole které vytvářejí do tzv. spektrochemické řady:



silné pole | střední pole | slabé pole

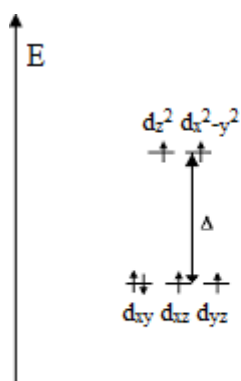
Na začátku této řady jsou ligandy, které vytvářejí nejsilnější pole. Na konci pak ligandy vytvářející slabé pole. Elektronů centrálního iontu jsou rozděleny do d-orbitalů tak, aby se vytvářel systém s minimální energií. Nepřevyšuje-li celkový počet d-elektronů centrálního iontu tři, obsazují podle Hundova pravidla nižší energetické hladiny. Při vyšším počtu d-elektronů závisí jejich rozložení na síle pole, které ligandy vytvářejí.

Pokud má systém více než tři d-elektrony tak se v silném poli (např. CN, CO) nejprve se plně obsadí orbitály d_{xy} , d_{xz} a d_{yz} . Až u systémů s více než šesti elektrony dochází k obsazování orbitalů d_{z^2} a $d_{x^2-y^2}$. Komplexy s touto elektronovou konfigurací se nazývají nízkospinové (obrázek 2).



Obrázek 2. Elektronová konfigurace nízkospinového komplexu $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$.

V případě slabého pole je energeticky výhodnější rovnoměrné rozložení elektronů na všech d-orbitalech. Centrální kov zachovává vysokou hodnotu spinu. Tvoří se takzvané vysokospinové komplexy. U silného ligandového pole bude energeticky výhodnější umístění maximálního počtu elektronů v pěti d-orbitalech (obrázek 3).^[1]



Obrázek 3. Elektronová konfigurace vysokospinového komplexu: $[\text{CoF}_6]^{3-}$.

2.7 Sloučeniny manganu

Mangan je nejlehčí prvek ze 7 skupiny. Sloučeniny manganu se používají již od starověku. Například oxid manganičitý se používá k odstranění zabarvení skla. Mangan objevil C. W. Sheele a T. O. Bergman, ale nebyli schopni ho izolovat. Název prvku byl vytvořen Buttmanem v 1808 a vychází z latinského „magnes“, v překladu „magnet“, podle jeho magnetických vlastností. Mangan je stříbrošedý, tvrdý a velmi křehký přechodný kov. Existuje ve čtyřech alotropických formách.

Oxid manganičitý se používá při organických syntézách jako oxidační činidlo. Dále se používá se při výrobě kyslíku a chlóru. V průmyslu nátěrových hmot se oxid manganičitý používá jako hnědý pigment. Sloučeniny manganu se též používají jako pigmenty a pro barvení keramiky a skla. Mangan hraje důležitou roli při fotosyntetickém vývoji kyslíku v rostlinách. U zvířat a lidí působí jako kofaktor pro velké množství enzymů. Symptomy nedostatku manganu jsou dermatitida, epilepsie, osteoporóza a diabetes. Sloučeniny manganu v nízkých oxidačních stavech jsou pouze nepatrně toxické. Vyšší toxicity vykazují sloučeniny s manganem oxidačním stavu VII.^[7]

2.8 Sikativy na bázi manganu

V současné době se sloučeniny manganu používají jako sikativy pro alkydové inkoustové a povlakové formulace na bázi alkydových pryskyřic, které se vytvrzují autooxidačním mechanismem. Slouží jako alternativa pro kobaltnaté sikativy, u nichž byly pozorovány toxické vlastnosti.

Alkydové pryskyřice jsou polymerní sloučeniny složené z vícefunkčních alkoholů a karboxylových kyselin (schéma 6).^[2, 10] Jedna z těchto složek musí být minimálně dvojfunkční a druhá třífunkční. V průmyslu nátěrových hmot se nejčastěji používají alkydy vyrobené z ftalanhydridu, glycerolu a rostlinných olejů. Zasychání těchto pojiv probíhá fyzikálně-chemickou cestou. V první fázi dochází k odpaření rozpouštědla. Chemická část procesu zasychání probíhá autooxidačním mechanismem na řetězcích s izolovanými nebo konjugovanými dvojnými vazbami. Sikativy při tomto procesu slouží jako katalyzátory.

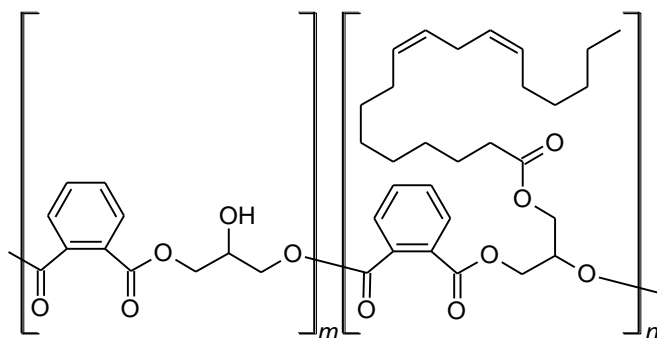


Schéma 6. Alkydové pryskyřice.

Přestože kobaltnaté sikativy byly používány po mnoho desetiletí, v současné době rostou tlak na průmysl nátěrových hmot, aby byly tyto toxické sloučeniny nahrazeny přijatelnými alternativami, jako jsou sloučeniny železa a manganu.

Nejjednoduššími sloučeninami, které byly testovány na alkydových pojivech, jsou karboxyláty manganaté (např. 2-ethylhexanoát manganatý, schéma 7). Tato sloučenina byla aplikována v různých nátěrových hmotách a inkoustech.^[2] Obecně platí, že karboxyláty manganaté jsou účinné při vyšších koncentracích než komerční 2-ethylhexanoát kobaltnatý, protože sikativační aktivita manganatých mýdel výrazně nižší než v případě kobaltnatého

mýdla.^[11] Účinnost karboxylátů manganu však může výrazně snížit vysoká vzdušná vlhkost. Vysoká koncentrace manganatých sikativů může být použita pouze do tmavých laků a emailů vzhledem k intenzivnímu zbarvení iontů manganu. U bílých a světlých odstínů by totiž docházelo k výraznému ovlivnění výsledného zbarvení. Z těchto důvodů se v praxi často používají kombinace manganatých a kobaltnatých karboxylátů. Sníží se tím koncentrace kobaltu a zachová dostatečná sikativační aktivita.

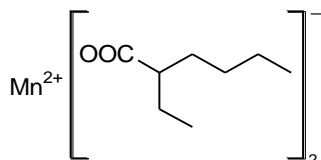


Schéma 7. 2-Ethylhexanoát manganatý.

Katalytický účinek manganu může být zvýšen přidáním chelátujících ligandů, jako jsou 2,2'-bipyridin nebo 1,10-fenantrolin, zejména v prvních fázích autooxidačního procesu. Protože tyto bidentátní ligandy tvoří obecně silnou vazbu s ionty přechodových kovů, předpokládá se, že komplexy manganu s těmito ligandy se tvoří *in situ*. Přidání bidentátních ligandů zvyšuje aktivitu manganatých mýdel.

Dalším sikativem na bázi manganu je tris(acetylacetonáto)manganitý komplex (schéma 8).^[12,13] Tento komplex má vysokou katalytickou aktivitu pro autooxidaci ethyl linoleátu (EL). Autooxidace ethyl-linoleátu katalyzované $[\text{Mn}(\text{acac})_3]$ je možné výrazně urychlit přidáním 2,2'-bipyridinu.^[12]

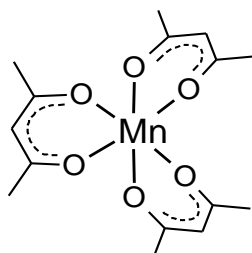


Schéma 8. Tris(acetylacetonáto)manganitý komplex.

V nedávné době testovány sloučeniny manganu v oxidačním stavu IV. Do této skupiny patří sloučeniny obsahující 1,4,7-trimethyl-1,4,7-triazacyklononan (Me_3TACN), např. $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me}_3\text{TACN})_2](\text{PF}_6)_2$ (schéma 9).^[14, 15] Tento typ komplexů vykazuje vysokou

aktivitu vůči ethyl linoleátu (EL) a zdá se, že je potenciální alternativou šetrnou k životnímu prostředí.^[14]

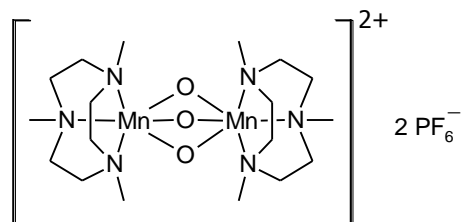


Schéma 9. Struktura komplexu $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me}_3\text{TACN})_2](\text{PF}_6)_2$.

2.9 Epoxidace alkenů

Snad nejjednodušším systémem na bázi manganu, který katalyzuje epoxidaci alkenů, je vodný roztok manganaté soli, hydrogenuhličitanu s peroxidem vodíku (schéma 10).^[3, 10]

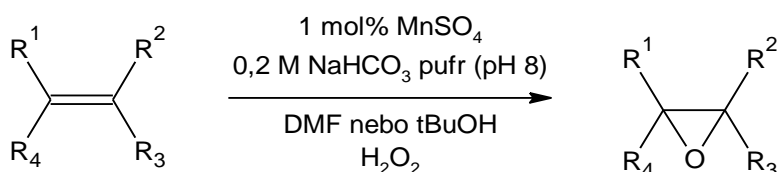


Schéma 10. Epoxidace alkenů.

Vzhledem omezené rozpustnosti substrátů se většinou do tohoto systému přidávají pomocná organická rozpouštědla, jako jsou terc.butanol nebo dimethylformamid. Systém umožnil konverzi cyklických, aryl- a trialkyl-substituovaných alkenů na jejich odpovídající epoxidy ve vysokých výtěžcích. Optimálních podmínek pro epoxidaci s ohledem na výtěžek, reakční časy a spotřebu H_2O_2 , bylo dosaženo s roztokem octanu sodného (6 mol%) v terc.butanolu nebo s roztokem kyseliny salicylové (4 mol %) v dimethylformamidu.

Z mechanistického hlediska je klíčovým znakem systému přítomnost hydrogenuhličitanu. Po smíchání NaHCO_3 s H_2O_2 vzniká peroxyhydrogenkarbonát (HCO_4^-). Rovnováha mezi HCO_3^- a HCO_4^- se ustavuje velice rychle (schéma 11). Manganaté ionty aktivují HCO_4^- , protože fungují jako Lewisova kyselina. Při reakci zřejmě vzniká aktivní komplex, v němž je peroxyhydrogenkarbonát η^2 -vázaný k manganu.^[3]

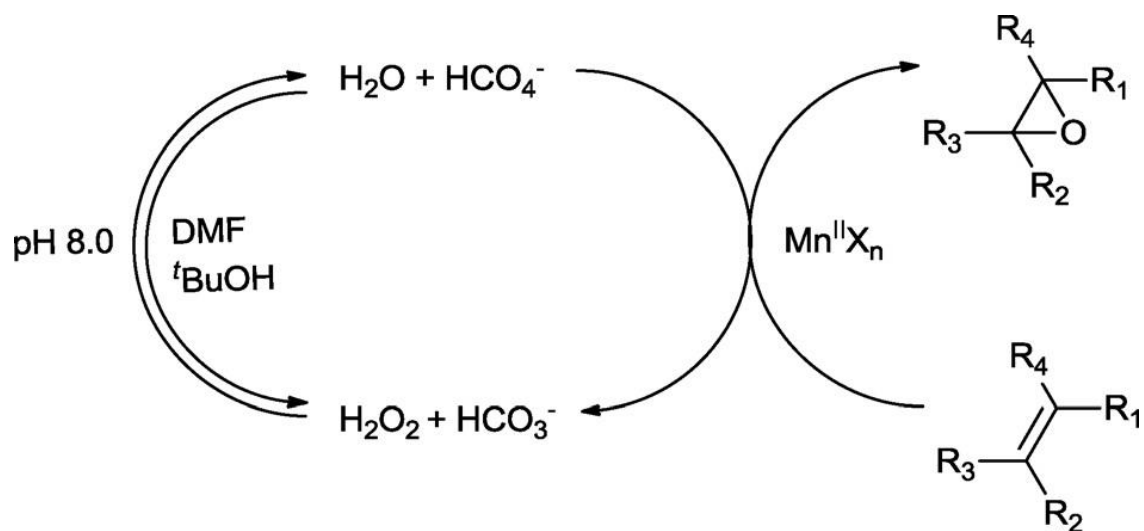


Schéma 11. Katalytický cyklus pro epoxidaci katalyzovanou manganem.

3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Použité chemikálie

Manganistan draselný p. a.; $M_r = 158$ g/mol; PENTA

Acetylaceton p. a.; b. v. 140°C ; $M_r = 100,12$ g/mol; PENTA

Diethylether p. a.; b. v. 35°C ; $M_r = 74,12$ g/mol; PENTA

Benzoylacetone 98+%; $M_r = 162,18$ g/mol; ALFA AESAR

Dibenzoylmethan 98%; $M_r = 224,25$ g/mol; ACROS ORGANICS

Ethanol absolutní p.a.; b. v. $78,37^\circ\text{C}$; $M_r = 46$ g/mol; PENTA

3.2 Příprava komplexu tris(acetylacetonáto)manganitého (1).

5,00 g (31,6 mmol) manganistanu draselného bylo za tepla rozpuštěno ve 125,0 ml destilované vody. Směs byla zahřívána na vodní lázni v Erlenmeyerově baňce na magnetické míchačce tak, aby teplota nepřesáhla 60°C. Po rozpuštění byl nasycený roztok manganistanu draselného přefiltrován přes filtrační papír a opatrně k němu bylo přidáno 22,4 ml (22,00 g 219,7 mmol) acetylacetonu. Tato směs byla zahřívána na vodní lázni po dobu 5 min. Vzniklá suspenze byla pomalu ochlazena na laboratorní teplotu a vyloučený produkt byl odfiltrován na fritě a vysušen ve vakuu (schéma 12). Bylo získáno 8,83 g (25,1 mmol; 79,2%) [Mn(acac)₃]. Tris(acetylacetonáto)manganitý komplex je hnědočerná látka nerozpustná ve vodě. Rozpouští se v acetonu, chloroformu a jiných organických rozpouštědlech. Je stabilní na vzduchu.

Elementární analýza (C₁₅H₂₁O₆Mn): Vypočítáno C, 51,14; H, 6,01. Nalezeno C, 51,24; H, 5,87.

IČ (ATR-C, cm⁻¹): 2999 w, 2972 w, 2926 w, 1567 s, 1501 s, 1420 w, 1380 w, 1337v, 1254 s, 1189 w, 1013 s, 924 s, 782 w, 771 m, 670 m, 596 w, 569 w (Obrázek 4).

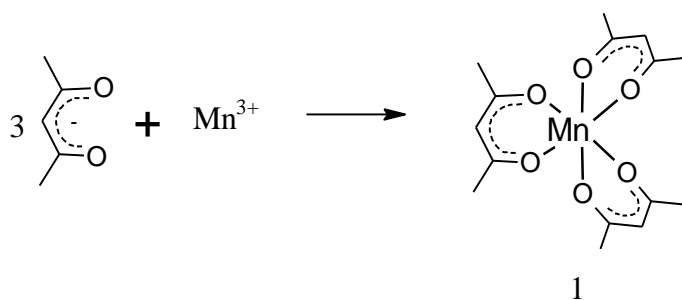
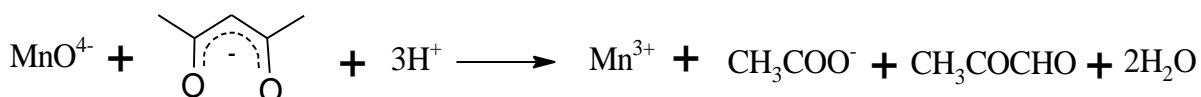
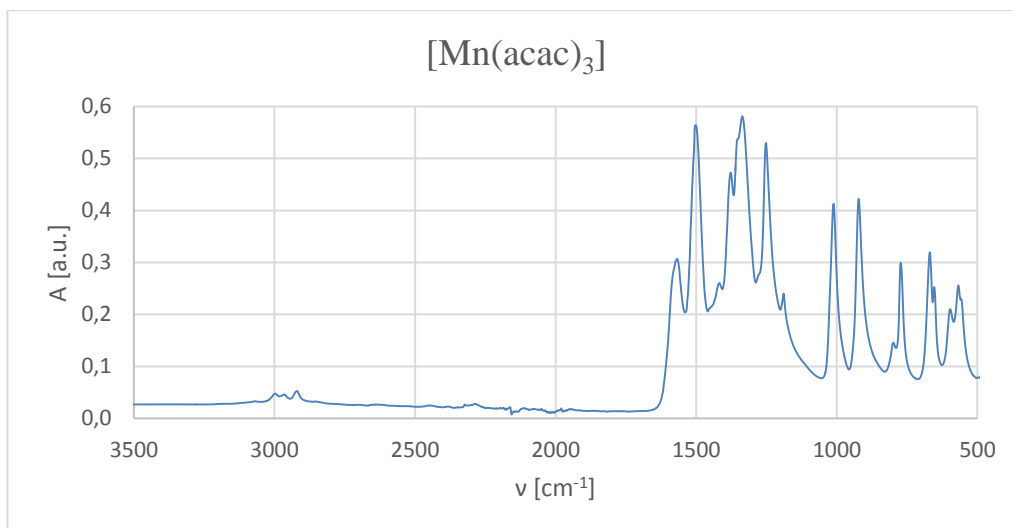


Schéma 12. Příprava tris(acetylacetonáto)manganitého komplexu.



Obrázek 4. Infračervené spektrum komplexu $[\text{Mn}(\text{acac})_3]$.

3.3 Příprava komplexu tris(benzoylacetonáto)manganitého (2).

0,70 g (4,43 mmol) manganistanu draselného bylo za tepla rozpuštěno ve 17,5 ml destilované vody. Směs byla zahřívána na vodní lázni v Erlenmeyerově baňce na magnetické míchačce tak, aby teplota nepřesáhla 60°C. Po rozpuštění byl nasycený roztok manganistanu draselného přefiltrován přes filtrační papír. Ve druhé baňce bylo za tepla rozpuštěno 5,00 g (30,8 mmol) benzoylacetonu ve 14 ml ethanolu. Tento roztok byl opatrně přidán k roztoku manganistanu. Tato směs byla zahřívána na vodní lázni po dobu 5 min. Vzniklá suspenze byla pomalu ochlazená na laboratorní teplotu a vyloučený produkt byl odfiltrován na fritě, promýván diethyletherem a vysušen ve vakuu (schéma 13). Bylo získáno 1,947 g (3,62 mmol; 81,7%) [Mn(ba)₃].

Elementární analýza (C₃₀H₂₇O₆Mn): Vypočítáno C, 66,91; H, 5,01. Nalezeno C, 67,15; H, 5,27.

IČ (ATR-C, cm⁻¹): 3065 w, 1589 m, 1543 w, 1498 s, 1480 vs, 1449 m, 1381 m, 1374 m, 1275 m, 1205 m, 1175 m, 1158 w, 1105 s, 1072 m, 1026 w, 994 m, 951 m, 848 s, 770 vs, 706 s, 684 s, 619 w, 582 w, 552 w, 533 w (obrázek 5).

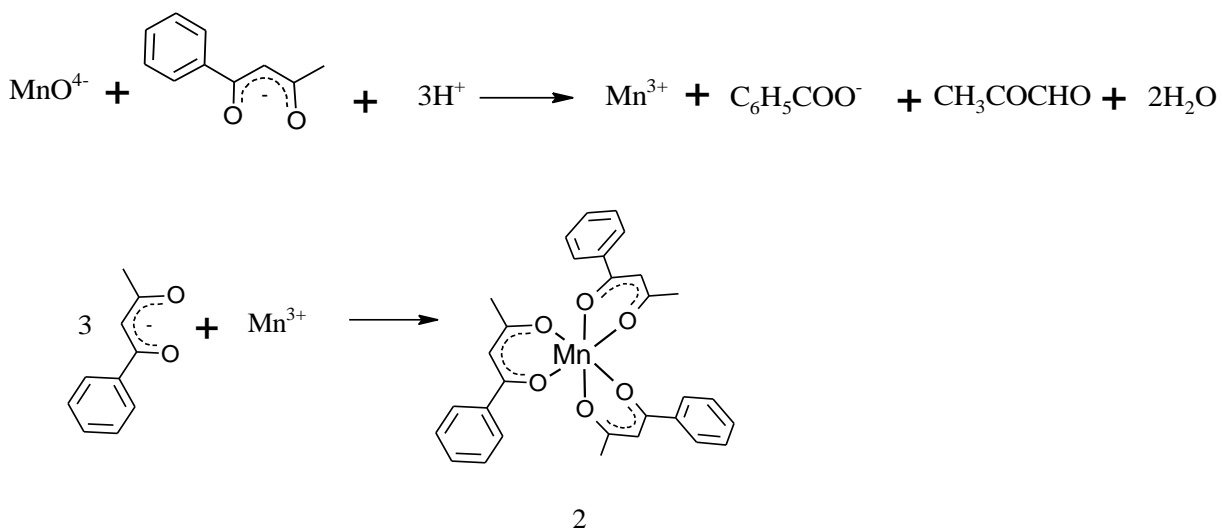
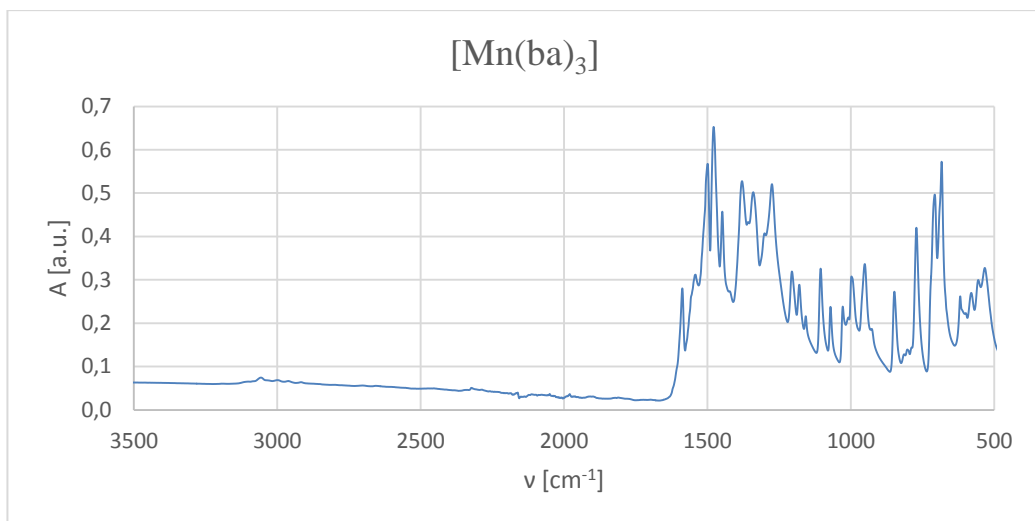


Schéma 13. Příprava tris(benzoylacetonáto)manganitého komplexu.



Obrázek 5. Infračervené spektrum komplexu $[\text{Mn}(\text{ba})_3]$.

3.4 Příprava komplexu tris(dibenzoylmethanido)manganitého (3).

0,70 g (4,43 mmol) manganistanu draselného bylo za tepla rozpuštěno ve 17,5 ml destilované vody. Směs byla zahřívána na vodní lázni v Erlenmeyerově baňce na magnetické míchačce tak, aby teplota nepřesáhla 60°C. Po rozpuštění byl nasycený roztok manganistanu draselného přefiltrován přes filtrační papír. Ve druhé baňce bylo za tepla rozpuštěno 6,90 g (30,76 mmol) dibenzoylmethanu ve 14 ml ethanolu. Tento roztok byl opatrně přidán k roztoku manganistanu. Tato směs byla zahřívána na vodní lázni po dobu 5 min. Vzniklá suspenze byla pomalu ochlazená na laboratorní teplotu a vyloučený produkt byl odfiltrován na fritě, promýván diethyletherem a vysušen ve vakuu (schéma 14). Bylo získáno 2,02 g (2,79 mmol; 62,9%) [Mn(dbm)₃].

Elementární analýza (C₄₅H₃₃O₆Mn): Vypočítáno C, 74,58; H, 4,59. Nalezeno C, 74,32; H, 4,82.

IČ (ATR-C, cm⁻¹): 3066 w, 1590 s, 1548 w, 1505 vs, 1472 vs, 1452 m, 1448, 1376 s, 1368 w, 1288 w, 1281 m, 1221 m, 1178 w, 1157 w, 1121 w, 1056 m, 1021 s, 936 m, 836 w, 794 w, 785 m, 755 s, 709 m, 695 m, 684 s, 624 m, 556 m, 516 m (obrázek 6).

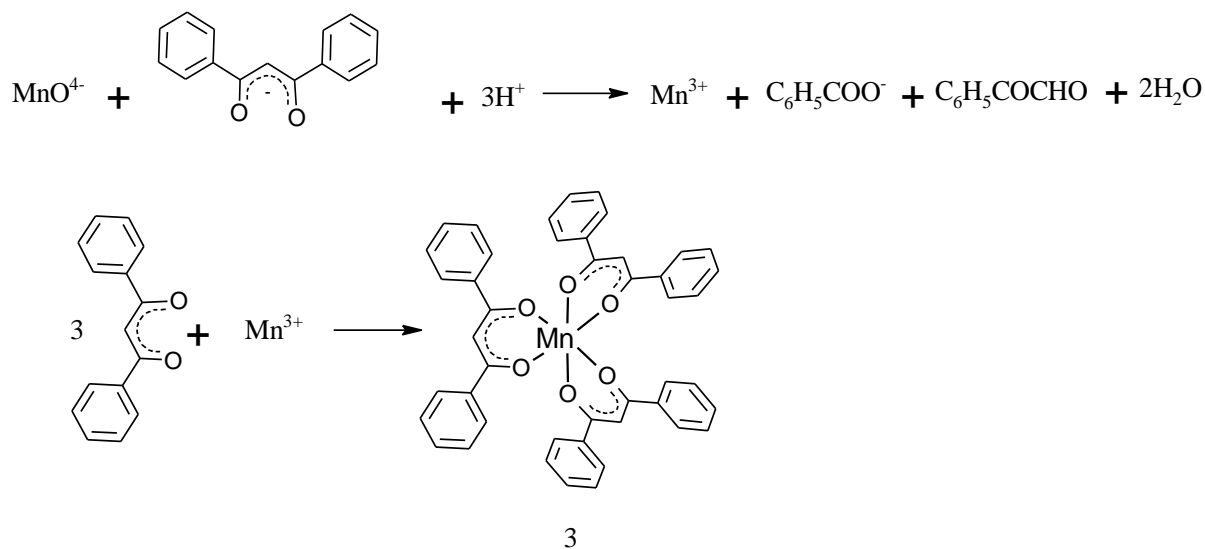
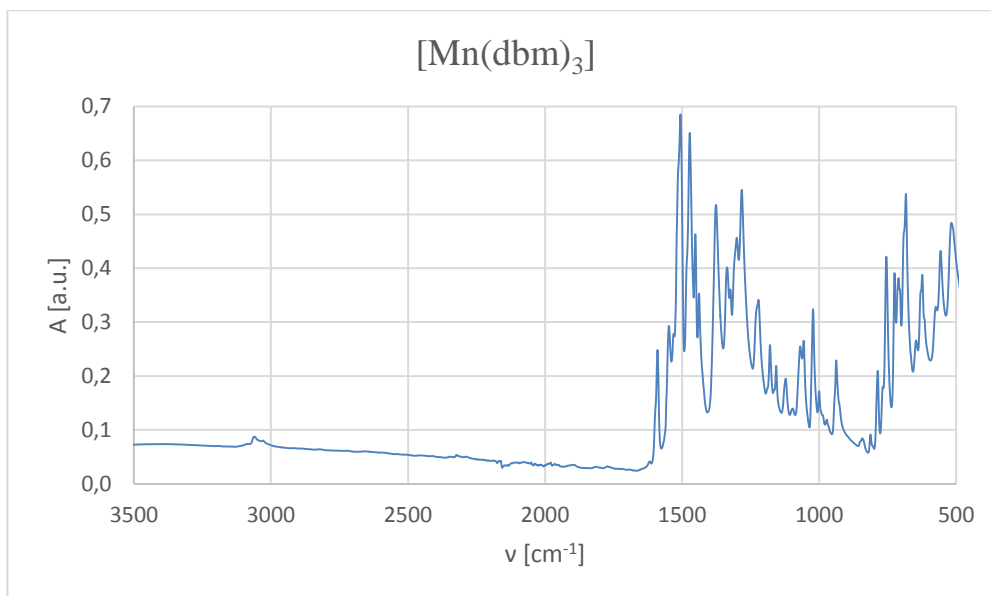


Schéma 14. Příprava tris(dibenzoylmethanido)manganitého komplexu.



Obrázek 6. Infračervené spektrum komplexu [Mn(dbm)₃].

4. VÝSLEDKY A DISKUZE

V odborné literatuře jsou popsány tři metody přípravy pro tris(acetylacetonáto)manganitý komplex (1). Sloučenina může být syntetizována oxidací bazického roztoku manganatých solí chlorem v přítomnosti acetylacetonu.^[17] Nicméně, tato metoda se v praxi nepoužívá kvůli negativnímu vlivu alkalických látek na stabilitu konečného produktu. Další nevýhodou tohoto postupu je znečištění produktu chloridovými ionty. Ve druhé metodě jsou manganaté ionty oxidovány na manganité pomocí manganistanu v přítomnosti acetylacetonu (schéma 15).^[17, 18] Úspěch této metody výrazně závisí na pH reakční směsi. Během reakce musí být pH regulováno na hodnotu okolo 5, čehož je dosaženo přidáním velkého množství octanu sodného. Použití octanu sodného v takovém množství však komplikuje izolaci produktu. Konečný produkt je obvykle octanem sodným kontaminován.^[18]

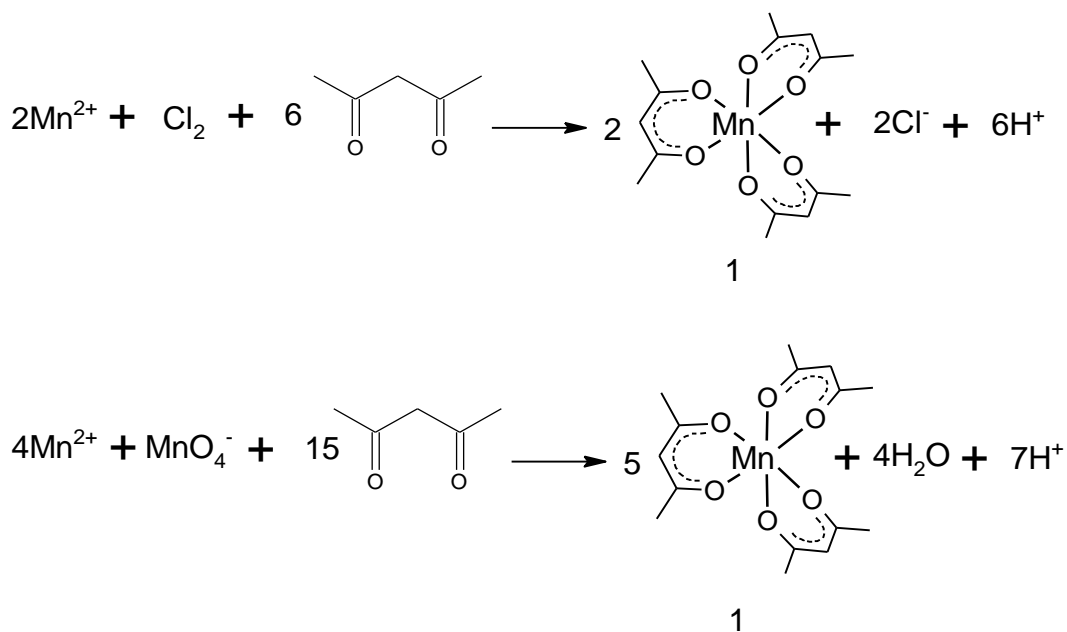


Schéma 15. Přípravy komplexu tris(acetylacetonáto)manganitého uvedené v literatuře.

Třetí metoda přímé reakce acetylacetonu s manganistanem draselným. Jako redukční činidlo zde funguje přebytek acetylacetonu. Hodnota pH se v průběhu celé reakce pohybuje okolo 5, a proto se nemusí regulovat přidávkem roztoku pufru.^[19] Acetylaceton se při reakci oxiduje na oxid octanový anion a oxid uhličitý. Jako meziprodukt při reakci vzniká CH_3COCHO .^[20]

Tato metoda byla použita pro přípravu $[\text{Mn}(\text{acac})_3]$ v rámci této práce (schéma 12). Produkt vznikal ve vysokém výtěžku (79,2%) a byl charakterizován pomocí infračervené spektroskopie. Naměřené infračervené spektrum odpovídá literatuře.^[21] Ve spektru byly pozorovány pásy s vlnočty 2999, 2972, 2926 cm^{-1} , které byly přiřazeny charakteristickým valenčním vibracím C–H methylových skupin. Pásy při 1567 a 1501 cm^{-1} odpovídají valenčním vibracím C=C a C=O delokalizovaného π -systému.

Obdobnou metodou byl připraven komplex tris(benzoylacetonáto)manganitý a tris(dibenzoylmethanido)manganitý. Jako redukční činidlo zde byl použit přebytek benzoylacetonu respektive dibenzoylmethanu. Komplex $[\text{Mn}(\text{ba})_3]$ vznikal ve vysokém výtěžku (81,7%). Výtěžek komplex $[\text{Mn}(\text{dbm})_3]$ byl nižší (62,9%), což bylo zřejmě způsobeno ztrátami při izolaci od přebytku dibenzoylmethanu. Oba komplexy byly charakterizovány pomocí infračervené spektroskopie. Ve spektrech byly pozorovány pásy slabé intenzity s vlnočty $\sim 3065 \text{ cm}^{-1}$, které byly přiřazeny valenčním vibracím C–H vazeb aromatického jádra. Pásy při ~ 1590 a $\sim 1501 \text{ cm}^{-1}$ odpovídají valenčním vibracím C=C a C=O delokalizovaného π -systému.

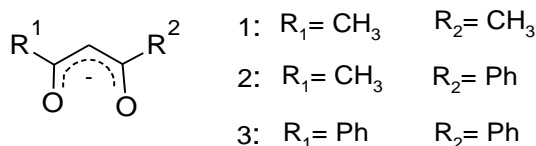
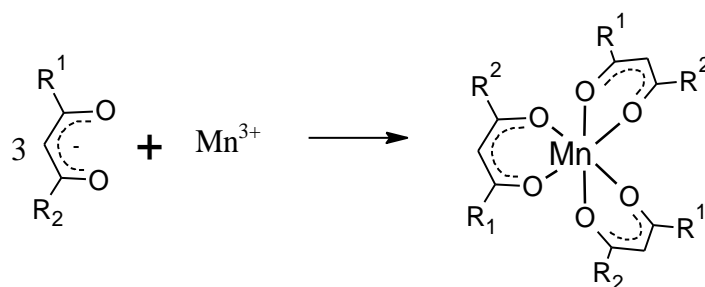
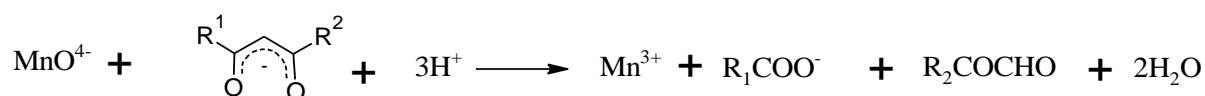


Schéma 16. Příprava tris(acetylacetonáto)manganitého komplexu a jeho derivátů.

5. ZAVĚR

V rámci této práce byly připraveny tři manganité komplexy s kordinovanými β -diketonátovými ligandy $[\text{Mn}(\text{acac})_3]$, $[\text{Mn}(\text{ba})_3]$, $[\text{Mn}(\text{dbm})_3]$. Pro jejich přípravu byla použita metoda vycházející z manganistanu draselného, který je redukován přebytkem příslušného β -diketonu. Produkty vznikaly ve výtěžcích 60–85%. Připravené sloučeniny byly charakterizovány pomocí infračervené spektroskopie.

6. SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

1. GLINKA N. L. Kompleksnyje sojedenenija. *Obšaja chimija*. 24. Moskva: Chimija, 1985, 563–584
2. HAGE Ronald, De BOER Johannes W., MAAIJEN Karin. Manganese and Iron Catalysts in Alkyd Paints and Coatings. *Inorganics*. **2016**, 4(2), 11. DOI:10.3390/inorganics4020011
3. SAISAHA Pattama, De BOER Johannes W, BROWNE Wesley R. Mechanisms in manganese catalysed oxidation of alkenes with H₂O₂. *Chemical Society Reviews*. **2013**, 42(5), 2059–2074. DOI: 10.1039/c2cs35443h
4. JONES, J. L.; HOWICK, L. C. Precipitation from mixed solvents VI: Nickel dimethylglyoximate. *Talanta*. **1964**, 11, 75–760. ISSN 0039-9140
5. HANDLÍŘ, Karel, NADVORNÍK Milan, VLČEK MIROSLAV. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2000, 15–17. ISBN 80-7194-244-8
6. JURŠÍK František. Koordinační sloučeniny přechodných kovů. *Anorganická chemie kovů*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2002, 86-88. ISBN 80-7080-504-8
7. GREATREX R., GREENWOOD N. N. Železo, ruthenium a osmium. In: GREENWOOD N. N., EARNSHAW A. *Chemie prvků*. Praha: Informatorium, 1993, 1366–1368. ISBN 80-85427-38-9
8. KLIKORKA Jiří, HÁJEK Bohumil, VOTINSKÝ Jiří. Koordinační sloučeniny. *Obecná a anorganická chemie*. Praha: SNTL/ALFA - Státní nakladatelství technické literatury, 1985, 516–520. ISBN 80-210-0867-9
9. BOBROWSKA-GRZESIK Ewa, CIBA Jerzy, GROSSMAN Andrzej, KLUCZKA Joanna, TROJANOWSKA Jolanta, ZOLOTAJKIN Maria. Manganese. *Chemical elements compendium*. Česky Těšín: Ing. HELÁN Václav - 2 THETA, 2013, 64. ISBN: 978-80-86380-66-7
10. CARTLEDGE G. H. Equilibrium Between the Complexes of Tervalent Manganese with 2,4-Pentanedione. *Journal of the American Chemical Society*. **1951**, 73(9), 4416–4419. DOI: 10.1021/ja01153a112
11. BIELIMAN, J. H. Driers. *Chimia*. **2002**, 56, 184–190. ISSN 0009-4293

12. OYMAN Zahit Okan , MING Weihua , LINDE van der R, BOUWMAN Elisabeth. Effect of $[\text{Mn}(\text{acac})_3]$ and its combination with 2,2'-bipyridine on the autoxidation and oligomerisation of ethyl linoleate. *Polymer*. **2005**, 46, 1731–1738
13. BUITENDACH Blenerhassitt E., ERASMUS Elizabeth, (HANS) NIEMANTSVERDRIET J. W., SWARTS Jannie C. Properties of Manganese(III) Ferrocenyl - β - Diketonato Complexes Revealed by Charge Transfer and Multiplet Splitting in the Mn 2p and Fe 2p X-Ray Photoelectron Envelopes. *Molecules*. **2016**, 21(11), 1427. DOI:10.3390/molecules21111427
14. OYMAN Z.O., MING W., LINDE van der R. Catalytic activity of a dinuclear manganese complex (MnMeTACN) on the oxidation of ethyl linoleate. *Applied Catalysis A: General*. **2007**, 316(2), 191–196. ISSN 0926-860X
15. OYMAN Z. O., MING W., MICCICHE F., OOSTVEEN E., HAVEREN van J., R. LINDE der Van. A promising environmentally-friendly manganese-based catalyst for alkyd emulsion coatings. *Polymer*. **2004**, 45(22), 7431. ISSN 0032-386
16. LANE Benjamin S., BURGESS Kevin. A Cheap, Catalytic, Scalable, and Environmentally Benign Method for Alkene Epoxidations. *Journal of the American Chemical Society*, **2001**, 123 (12), 2933–2934. ISSN 0002-7863
17. KLEINBERG Jacob. Acetylacetonatomanganese(III). *Inorganic Syntheses*. 7. New-York: mcgraw-hill book company, 1963, 183–185. ISBN: 9780470131664
18. MANABENDRA N. BHATTACHARRJEE, MIHIHR K. Chaudhuri. Direct Synthesis of Tris(acetylacetonato)manganese(III). *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*. **1982**, 3, 669-670. ISSN 0300-9246
19. FREITAG Roxanne, CONRADIE Jeanet. Electrochemical and Computational Chemistry Study of $\text{Mn}(\beta\text{-diketonato})_3$ complexes. *Electrochimica Acta*. **2015**, 158, 418–426
20. JAKY Miklós, SZAMMER János. Kinetics and Mechanism of the Oxidation of Acetylacetone by Permanganate Ion. *International Journal of Chemical Kinetics*. **2006**, 38(7), 444–450. DOI 10.1002/kin.20177
21. CAKIC Suzana, LACNJEVAC Caslav, NIKOLIC Goran, STAMENKOVIC Jakov, RAJKOVIC Milos B., GLIGORIC Miladin, BARAC Miroljub. Spectroscopic Characteristics of Highly Selective Manganese Catalysis in Aqueous Polyurethane Systems. *Sensors (Basel)*. **2006**, 6(11), 1708–1720

ÚDAJE PRO KNIHOVNICKOU DATABÁZI

Název práce	Příprava tris(acetylacetonáto)manganitého komplexu a jeho derivátů
Autor práce	Andrei Alkhou
Obor	Farmakochemie a medicínální materiály
Rok obhajoby	2017
Vedoucí práce	Ing. Jan Honzíček, Ph.D.
Anotace	Tato bakalářská práce je zaměřena na přípravu tris(acetylacetonáto)manganitého komplexu a jeho derivátů. V teoretické části jsou popsány struktury, vlastnosti, reaktivita a využití komplexů manganu. V experimentální části je popsána příprava třech manganitých koordinačních sloučenin: komplexu tris(acetylacetonáto)manganitého, tris(benzoylacetonáto)manganitého a tris(dibenzoylmethanido)manganitého. Tyto komplexy byly charakterizovány pomocí infračervené spektroskopie.
Klíčová slova	Koordinační sloučeniny, mangan, ligand, infračervená spektroskopie