

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

**Komplexy zinku jako katalyzátory ring-opening polymerací
cyklických esterů**

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

2019

Autor: Ondřej Moždiak

Vedoucí: Ing. Miroslav Novák, Ph.D.

UNIVERSITY OF PARDUBICE
FACULTY OF CHEMICAL TECHNOLOGY

**Zinc Complexes as Catalysts for Ring-Opening Polymerization of
Cyclic Esters**

BACHELOR THESIS

2019

Author: Ondřej Moždiak

Supervisor: Ing. Miroslav Novák, Ph.D.

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2018/2019

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Ondřej Moždiak**
Osobní číslo: **C16037**
Studijní program: **B2802 Chemie a technická chemie**
Studijní obor: **Chemie a technická chemie**
Název tématu: **Komplexy zinku jako katalyzátory ring-opening polymerací
cyklických esterů**
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. Vypracování literární rešerše na zadané téma.
2. Syntéza nových N,N-chelatujících ligandů.
3. Využití připravených ligandů pro syntézu nových zinečnatých komplexů.
4. Testování katalytické aktivity vybraných komplexů v ring-opening polymeracích cyklických esterů.

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy:

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

1. P. Dubois, O. Coulembier, J.-M. Raquez: **Handbook of Ring-Opening Polymerization**
2. S. Chikkali, A. V. Ambade, B. de Bruin, M. Shaver: **Metal-Catalyzed Polymerization: Fundamentals to Applications**

Vedoucí bakalářské práce:

Ing. Miroslav Novák, Ph.D.

Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek

Datum zadání bakalářské práce: **21. prosince 2018**

Termín odevzdání bakalářské práce: **4. července 2019**



prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

L.S.



Ing. David Veselý, Ph.D.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 28. února 2019

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 19.6. 2019

Ondřej Moždiak

Na tomto místě bych chtěl poděkovat mému vedoucímu bakalářské práce Ing. Miroslavu Novákovi Ph.D. za odbornou pomoc, zasvěcení do laboratorní praxe a za ochotu a obětavost, se kterou se mi snažil ve všem vyjít vstříc. Dále bych chtěl poděkovat prof. Ing. Romanu Jamborovi Ph.D. za zasvěcení do problematiky a za pomoc při NMR analýze a prof. Ing. Štěpánu Podzimekovi, CSc. za pomoc při GPC analýze. Děkuji i svým rodičům za podporu při studiu. Nakonec bych zde rád poděkoval agentuře TAČR (projekt TH02010197) za finanční podporu.

Anotace

V rámci této bakalářské práce byla vypracována literární rešerše zaměřená na přípravu biodegradovatelných polyesterů metodou ring-opening polymerace. Největší pozornost byla věnována metodě, která využívá jako katalyzátory komplexy kovů, zejména pak komplexy zinku, které mají mnohé výhody. Komplexy zinku navíc vykazují vysokou katalytickou aktivitu, ale pro svou nestálost v běžné atmosféře jsou zatím obtížně aplikovatelné pro průmyslové využití a je nadále potřeba dalšího výzkumu.

V experimentální části byly syntetizovány dva nové *N,N,O*-chelatující ligandy: 2-[(2,6-*i*Pr₂-C₆H₃)N=CH]-6-[(*i*PrO)₂P=O]C₆H₅N (**L³**) a 2-[(2,6-*i*Pr₂-C₆H₃)N=C(CH₃)]-6-[(*i*PrO)₂P=O]C₆H₅N (**L⁴**). Dále byly použity již dva známé *N,N*-chelatující ligandy: 2-[(2,6-*i*Pr₂-C₆H₃)N=CH]-6-(MeO)C₆H₅N (**L¹**) a 2-[(2,6-*i*Pr₂-C₆H₃)N=C(CH₃)]-6-(MeO)C₆H₅N (**L²**). Tyto ligandy byly následně využity pro přípravu série zinečnatých komplexů L¹⁻⁴ZnCl₂ (**C1-C4**), L¹⁻²Zn(acac)₂ (**C5-C6**), (L³⁻⁴)Zn(acac)Cl (**C7-C8**) a L¹⁻⁴Zn(OTf)₂ (**C9-C12**). V poslední fázi této práce byly tyto komplexy studovány jako potenciální katalyzátory ROP L-laktidu.

Klíčová slova

katalýza, L-laktid, ring-opening polymerace, zinek, *N,N*-chelatující ligand

Annotation

In this bachelor thesis, a literature review focusing on the preparation of biodegradable polyesters by ring-opening polymerization was elaborated. Most attention was paid to a method that uses metal complexes as catalysts, especially zinc complexes, which have many advantages and high catalytic activity, but it is still difficult to apply them for industrial use due to their instability under industrial conditions and further research is still needed.

In the experimental part, two new *N,N,O*-chelating ligands 2-[(2,6-*i*Pr₂-C₆H₃)N=CH]-6-[(*i*PrO)₂P=O]C₆H₅N (**L³**) and 2-[(2,6-*i*Pr₂-C₆H₃)N=C(CH₃)]-6-[(*i*PrO)₂P=O]C₆H₅N (**L⁴**) were synthesized. These ligands and also two known *N,N*-chelating ligands 2-[(2,6-*i*Pr₂-C₆H₃)N=CH]-6-(MeO)C₆H₅N (**L¹**) and 2-[(2,6-*i*Pr₂-C₆H₃)N=C(CH₃)]-6-(MeO)C₆H₅N (**L²**) were used to the synthesis a serie of zinc complexes L¹⁻⁴ZnCl₂ (**C1-C4**), L¹⁻²Zn(acac)₂ (**C5-C6**), (L³⁻⁴)Zn(acac)Cl (**C7-C8**) and L¹⁻⁴Zn(OTf)₂ (**C9-C12**). In the final phase of this work, these complexes were studied as potential ROP L-lactide catalysts.

Keywords

catalyst, L-lactide, ring-opening polymerisation, zinc, *N,N*-chelating ligand

Obsah

Úvod	10
Teoretická část	11
1 Biodegradovatelné polyestery	12
1.1 Polylaktid	12
1.1.1 Suroviny	12
1.1.2 Typy polymerů	13
1.1.3 Degradace	13
1.1.4 Využití	14
1.2 Polyglykolid	14
1.2.1 Suroviny	14
1.2.2 Polymer	15
1.2.3 Degradace	15
1.2.4 Využití	15
1.3 Polykaprolakton	15
1.3.1 Suroviny	15
1.3.2 Polymer	16
1.3.3 Degradace	16
1.3.4 Využití	16
1.4 Srovnání	17
2 Ring-opening polymerace	17
3 Mechanismy ROP	18
3.1 Aniontová ROP	18
3.1.1 Obecný mechanismus	18
3.1.2 AROP laktidu	19
3.1.3 AROP ϵ-kaprolaktonu	20
3.2 Kationtová ROP	21
3.2.1 Obecný mechanismus	21
3.2.2 CROP laktidu	21
3.2.3 CROP glykolidu	22
3.3 ROP katalyzovaná komplexy kovů	22
<i>i</i> ROP	22
3.3.1 Mechanismus koordinačně-inzerční	22
3.3.2 Mechanismus aktivovaného monomeru	23

ROP.....	24
3.3.3 ROP (katalyzovaná komplexy kovů) laktidu	24
3.3.4 ROP (katalyzovaná komplexy kovů) ε-kaprolaktonu	25
4 Katalyzátory pro ROP katalyzovanou komplexy kovů	25
4.1.1 Požadavky na katalyzátor	25
4.2 Centrální kov	26
4.2.1 Komplexy kovů 1. skupiny	26
4.2.2 Komplexy kovů 2. skupiny	26
4.2.3 Komplexy nepřechodných kovů	26
4.2.4 Komplexy přechodných kovů	27
4.3 Komplexy zinku	27
4.3.1 Ligandy koordinující kyslíkem	28
4.3.2 Ligandy koordinující dusíkem	28
4.3.3 Ligandy koordinující dusíkem i kyslíkem	29
5 Cíle a záměry	31
Experimentální část	32
6.1 Použité chemikálie	32
6.2 Syntéza	33
6.2.1 Syntéza ligandu L³	34
6.2.2 Syntéza ligandu L⁴	35
6.2.3 Syntéza komplexu C1	36
6.2.4 Syntéza komplexu C2	37
6.2.5 Syntéza komplexu C3	37
6.2.6 Syntéza komplexu C4	38
6.2.7 Syntéza komplexu C5	39
6.2.8 Syntéza komplexu C6	39
6.2.9 Syntéza komplexu C7	40
6.2.10 Syntéza komplexu C8	41
6.2.11 Syntéza komplexu C9	42
6.2.12 Syntéza komplexu C10	42
6.2.13 Syntéza komplexu C11	43
6.2.14 Syntéza komplexu C12	44
6.3 Polymerace L-Laktidu.....	44
7 Závěr	46
8 Literatura.....	47

Úvod

V běžném životě se jistě každý z nás často setkává s výrobky, které jsou zhotoveny z organických polymerů. Obrovský rozmach produkce těchto materiálů v posledních desetiletích přispěl dokonce k jednomu z možných označení dnešní doby jako „doba plastová“. Původně byly tyto materiály navrženy a připravovány tak, aby co nejlépe odolávaly vlivům prostředí, což způsobuje, že jejich biodegradace je velmi pomalá. Z tohoto důvodu se od 60. let 20. století začaly studovat tzv. biodegradovatelné polymery a od přelomu tisíciletí zájem o tyto materiály výrazně vzrostl.^[1]

Biodegradovatelné polymery obsahují ve svém řetězci hydrolyzovatelnou skupinu, například esterovou, orthoesterovou, anhydridovou, karbonátovou, amidickou nebo urethanovou. Zvláště zajímavé jsou esterové vazby, které kromě biodegradability zajišťují biologickou kompatibilitu materiálu^[1], což umožňuje jejich využití v medicíně, farmakologii, chirurgii a zemědělství. Dále mají uplatnění v elektronice, obalových materiálech atd. Dá se předpokládat, že rozšíření těchto polymerů v budoucnu vzroste. Již nyní se například vyvíjí použití kompozitů na bázi biodegradovatelných polyesterů jako konstrukčního materiálu pro automobily.^[2]

Teoretická část

V dnešní době je již známa celá řada syntetických a biosyntetických polymerů, které jsou biologicky a environmentálně odbouratelné, přičemž polymery obsahující pouze uhlíkový skelet se odbourávají obtížněji než polymery obsahující heteroatomy. Jako biomateriály jsou nejvíce používány polyesterů na bázi polylaktidu (PLA), polyglykolidu (PGA) a polykaprolaktonu (PCL). Degradací těchto polyesterů vznikají příslušné netoxické hydroxykyseliny. Norma EN 134 32 pro biodegradovatelné materiály vyžaduje jejich rozložitelnost v přírodních podmínkách v množství minimálně 90 % do 6 měsíců.

V ČR jsou ve vývoji biodegradovatelné polymery (BDP) na bázi polyethylenu plněného škrobem (Biopol, Polystarch) a jsou rovnocenné zahraničním produktům (Biopac, Novartis, CH a Novon, Du Pont, USA).^[3]

Většinu polyesterů lze připravit různými metodami (Tabulka 1), například polykondenzací hydroxykarboxylových kyselin nebo dikarboxylových kyselin a diolů. Nevýhodou tohoto procesu je nutnost posunovat reakční rovnováhu ve prospěch produktů, proto se velice vhodnou alternativou přípravy biodegradovatelných polyesterů stala ring-opening polymerace (ROP), která umožňuje mnohem lépe kontrolovat proces polymerace (molekulovou hmotnost, polydisperzitu a takticitu polymeru).^[4]

Následující přehled shrnuje výhody a nevýhody možných metod polymerace cyklických esterů.^[5]

Tabulka 1: Přehled výhod a nevýhod pro různé metody polymerace cyklických esterů.

Metoda	Výhody	Nevýhody
Azeotropická polykondenzace	Nízká cena procesu	Nízký výtěžek produktu (pr.)
	Jednoduché vybavení	Nízká čistota pr.
	Mírná teplota (<180 °C)	Odpadní rozpouštědla
Polykondanzace v pevném stavu	Vysoká čistota pr.	Nízký výtěžek pr.
	Vysoká molekulární hmotnost pr.	Časová náročnost
	Mírné podmínky	Komplikovanost procesu
ROP	Široký rozsah mol. hmotností pr.	Časová náročnost
	Vysoká molekulární hmotnost pr.	Náročné podmínky
	Kontrolovatelnost vlastností pr.	Komplikovanost procesu

1 Biodegradovatelné polyestery

Jak již bylo uvedeno, mezi nejvýznamnější biodegradovatelné polymery patří PLA, PGA a PCL. Z tohoto důvodu je na místě uvést surovinové zdroje jednotlivých polymerů, jejich vlastnosti, degradaci a využití.

1.1 Polylaktid

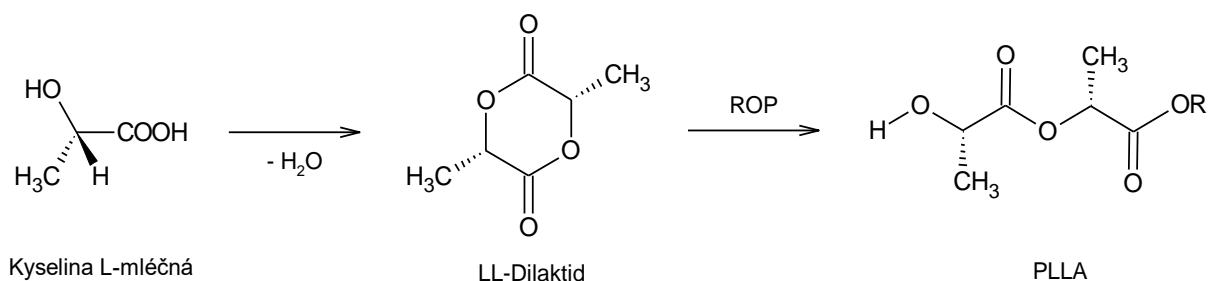
1.1.1 Suroviny

Kyselina mléčná je žlutá až bezbarvá kapalina. Nachází se ve dvou opticky aktivních formách D-kyselina mléčná a L-kyselina mléčná, přičemž tato forma v živých organismech převažuje. Má široké pole využití v potravinářském, farmaceutickém, textilním a chemickém průmyslu. V posledních letech stále roste její spotřeba jako monomeru pro výrobu PLA.^[6]

Chemický způsob výroby kyseliny mléčné vychází z acetaldehydu, který reaguje s HCN za přítomnosti katalyzátoru a vysokého tlaku. Vzniklý laktonitril je poté kyselé hydrolyzován na kyselinu mléčnou, která je následně čištěna destilací.

Většina celkové produkce (90 %) kyseliny mléčné je však vyráběna z obnovitelných zdrojů procesem fermentace.^[7] Existuje celá řada substrátů (např.: glukosa, škrob, cellobiosa, syrovátka, kukuřičná melasa a jiné rostlinné odpadní produkty) a mikroorganismů, které tyto substráty zpracovávají s různým výtěžkem a časem. Tento způsob výroby má řadu výhod: nenáročné podmínky, nízkou spotřebu tepla a energie a nízkou cenu produktu.^[8] Další velkou výhodou je možnost připravit pouze jeden izomer kyseliny mléčné, zatímco chemickou cestou vzniká vždy racemická směs.

Dehydratací kyseliny mléčné vzniká její dimer – laktid, který je již možné použít pro ring-opening polymeraci. (Obrázek 1)^[9]



Obrázek 1: Dimerace kyseliny mléčné a ROP laktidu.

1.1.2 Typy polymerů

Jak již bylo uvedeno, monomer existuje ve dvou optických formách, proto je možné připravit různé varianty polymeru (např.: PLLA: poly-L-laktid, PDLA: poly-D-laktid, PDLLA: poly-D,L-laktid a PLDLLA: poly(L-laktid-co-D,L-laktid). Tyto látky se vzájemně liší v mechanických a termických vlastnostech.^[1]

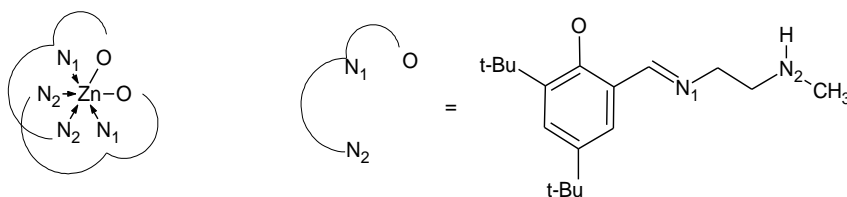
1.1.3 Degradace

Ideální biodegradovatelný plast je dle ISO definován jako materiál, který je možné kompletně odbourat na CO₂ a H₂O pomocí mikroorganismů, přičemž se rozlišují tyto dva pojmy:

1. Biodegradovatelný plast je materiál, který je rozkládán působením přirozeně se vyskytujících mikroorganismů (bakterií, hub, řas).
2. Rozložitelný plast je materiál rozložitelný s ohledem na specifické podmínky prostředí, pokud podléhá degradaci ve specifickém rozsahu v daném čase měřeném podle specifických standardních zkušebních metod.^[10]

Degradaci materiálů na bázi PLA je možné provést těmito způsoby nebo jejich kombinacemi:

- Působením enzymů, konkrétně proteiny K (získané z plísně *T. album*) na PLLA plasty dochází k biodegradaci.^[11]
- PLA je také možné rozložit termicky. Rozklad zde ovlivňuje celá řada faktorů, např.: struktura polymeru, příměsi jiných polymerů, ale i rezidua použitého katalyzátoru, na jehož vliv existují různé interpretace.^[2] Degée a kolektiv zjistili pomocí termogravimetrie, že PLLA připravený pomocí oktanoátu cínatého, je tepelně méně stabilní než analog připravený pomocí alkoxydů hlinitého.^[12] Cam a Marucci však zjistili opačný účinek teploty na rozklad v pořadí Al, Zn, Sn.^[13]
- Na rozdíl od aromatických polyesterů (PET) je možné alifatické polyestery odbourat i hydrolýzou, a to buď alkalickým činidlem, kyselým činidlem nebo enzymaticky.^[2] Nemusí přitom degradovat celý objem materiálu. Při pouhém narušení povrchové vrstvy se poměrně hydrofobní PLA stane více hydrofilní, čehož se využívá pro aplikace v medicíně, zejména v chirurgii.^[14]
- Zajímavým postupem při degradaci je použití katalyzátorů na bázi komplexů kovů. Příkladem je komplex zinku (Obrázek 2), který je aktivní nejen pro polymeraci PLA, ale také pro depolymeraci tohoto polymeru. Produktem rozkladu je methyllaktát, který je možné využít jako ekologické rozpouštědlo.^[15]



Obrázek 2: Příklad komplexu zinku, který je využitelný pro degradaci PLA.

1.1.4 Využití

PLA a jeho kopolymery mají široké využití. Nejčastěji pro obalové materiály, laminovací fólie a jednorázové výrobky (tácky, kelímky, pleny...)^[16] Pro antimikrobiální obalové materiály byl vyvinut kompozit PLA a pektinu, který absorbuje a uchovává antimikrobiální sloučeniny jako nisin.^[17]

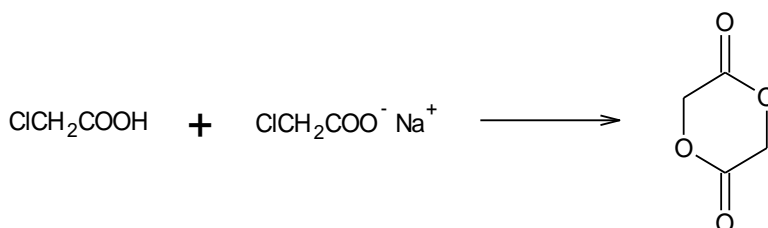
Hydrolytická degradabilita umožňuje využít tyto polymery v biomedicíně jako nosiče léků, hydrogely; v chirurgii nahrazují kovové materiály pro kostní šrouby a další podpůrné prvky. Zajímavou alternativou pro klasické kostní štěpy kompozity kombinující PLA a chitosan nebo β -trikalciemfosfát. Přítomnost anorganických částic výrazně podporuje regeneraci tkáně.^[2]

V elektronice se rozvíjí aplikace kompozitu PLA a kenafových vláken, která zvyšují tepelnou odolnost materiálu. Kompozit PLA a uhlíkových nanovláken má v závislosti na množství nanovláken srovnatelnou nebo i vyšší tepelnou vodivost jako nerez ocel, avšak kompozit má mnohem nižší hmotnost, takže se používá pro součástky na odvod tepla v moderních tenkých a lehkých elektronických zařízeních.^[2]

1.2 Polyglykolid

1.2.1 Suroviny

Monomery pro přípravu PGA (polyglykolová kyselina) mohou být glykolová kyselina a glykolid. Možnou přípravu glykolidu znázorňuje Obrázek 3.^[1]



Obrázek 3: Příprava glykolidu.

1.2.2 Polymer

PGA je tuhý termoplastický materiál o vysoké krystalinitě (46-50 %). Z tohoto důvodu je nerozpustný ve většině organických rozpouštědel s výjimkou těch fluorovaných jako hexafluorisopropanol. Teplota skelného přechodu se nachází v rozmezí 35-40 °C, teplota tání je v rozmezí 225-230 °C. Na rozdíl od PLA je PGA polymer méně hydrofobní a méně odolný vůči hydrolyze.^[18]

1.2.3 Degradace

PGA je možné odbourat enzymaticky nebo hydrolyticky. Při neutrálním pH vody se hydrolyza výrazně snižuje, zatímco při pH=10 je markantní. Produktem degradace PGA je kyselina glykolová.^[1]

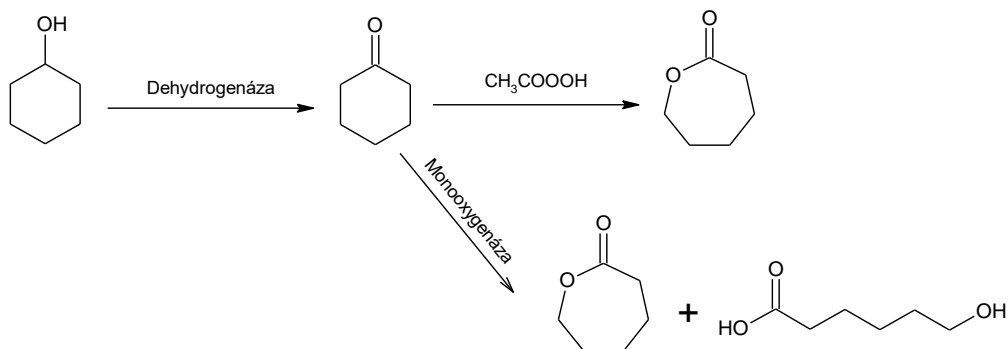
1.2.4 Využití

V posledních letech roste zájem využívat PGA a kopolymery PGA a PLA v medicínských aplikacích. Největší uplatnění nalézá v chirurgii, ortopedii a stomatochirurgii, kde je používán pro přípravu vstřebatelných stehů.^[18] Mikrosféry pro transport léčiv do mozkové tkáně na bázi poly(laktid-co-glykolidu) vykazují kompatibilitu s mozkovou tkání a jsou zcela biologicky rozložitelné.^[19] Velice pevné implantáty pro stabilizaci zlomenin, osteotomií, ale i pro navázání šlach a vazů jsou vyrobené z kopolymeru PGA a PLA. Vzhledem k tomu, že jsou tyto implantáty v těle postupně absorbovány, nedochází k interferenci s nervy nebo rostoucí kostní tkání. Navíc tento typ implantátů není rušivým prvkem pro zobrazovací metody.^[20]

1.3 Polykaprolakton

1.3.1 Suroviny

Pro polymeraci polykaprolaktonu – PCL se vychází z ϵ -kaprolaktonu. Na rozdíl od laktidu, který je majoritně vyráběn z obnovitelných zdrojů, je tento monomer připravován z petrochemických zdrojů. Výchozí látkou pro výrobu monomeru je cyklohexanon (resp. cyklohexanol), který je následně oxidován kyselinou peroxooctovou za vzniku žádaného produktu. Cyklohexanon může být oxidován i mikroorganismy za vzniku směsi ϵ -kaprolaktonu a 6-hydroxykapronové kyseliny (Obrázek 4).^[21]



Obrázek 4: Příprava ε-kaprolaktonu z cyklohexanolu.

1.3.2 Polymer

PCL je semikrystalický polymer se skelným přechodem okolo $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$, díky čemuž je měkký a pružný. Nízká je také teplota tání v rozmezí $59\text{-}64\text{ }^{\circ}\text{C}$, což umožňuje dobrou zpracovatelnost a tvárnost materiálu. Obecně se PCL dobře rozpouští v polárních a chlorovaných rozpouštědlech, částečně je rozpustný v acetonitrilu, acetonu a ethylacetátu. Vysoká je mísitelnost s většinou dalších polymerů (např.: PVC, poly(bisfenol-A), PE, PP a přírodní guma).^[1]

1.3.3 Degradace

Degradační čas homopolymeru PCL se pohybuje v rozmezí dvou až tří let.^[22] Produktem rozkladu je kyselina kapronová. Míra hydrolyzy může být ovlivněna kopolymerací s jinými laktony, například kopolymer ε-kaprolaktonu a valerolaktonu degraduje rychleji.^[23]

1.3.4 Využití

PCL našel uplatnění v zemědělské oblasti, zejména v zařízeních pro kompostování, dále pro výrobu rozložitelných lan a mulčovacích fólií. Díky vyšší odolnosti PCL k hydrolyze (vyšší než PLA) našel uplatnění v biodegradovatelných aplikátorech léčiv, u kterých je požadován dlouhodobější působení léku.^[4]

1.4 Srovnání

Na závěr této kapitoly uvádím srovnání některých vlastností diskutovaných biodegradovatelných polymerů a kopolymerů (Tabulka 2).^[18]

Tabulka 2: Vlastnosti vybraných biodegradovatelných polymerů.

Polymer/kopolymer	Teplota tání (°C)	Teplota skelného přechodu (°C)	Degradační čas (měsíce)	Produkt degradace
PGA	225-230	35-40	6-12	Kyselina glykolová
PLLA	173-178	60-65	>24	Kyselina L-mléčná
PDLLA	-	55-60	12-16	Kyselina D,L-mléčná
PDLLA-co-GA (85/15)	-	50-55	1-6	Kyselina D,L-mléčná, Kyselina glykolová
PCL	59-64	-60	>24	Kyselina kapronová

2 Ring-opening polymerace





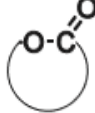
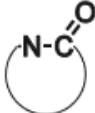
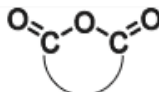
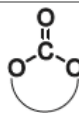

Jak již bylo zmíněno, ring-opening polymerace (ROP) patří k důležitým metodám přípravy biodegradovatelných polyesterů. Kromě toho nachází také uplatnění pro výrobu dalších průmyslově významných polymerů, např.: polyethylenoxidu, polysiloxanu, polyethyleniminů, polyurethanů, poly- ϵ -kaprolaktamu (Nylon 6) a dalších.^[24]

ROP je charakterizována, jako „živá“ polymerace. Termín „živá“ zde označuje schopnost konce řetězce polymeru udržet reaktivitu po dostatečně dlouhou dobu, což umožňuje propagaci bez přenosových a terminačních reakcí. To znamená, že všechny (nebo téměř všechny) propagační řetězce vznikají ve stejný čas (tzn. rychlá iniciace) a rostou, dokud není dosaženo vysoké konverze. Závislost konverze na čase je u těchto polymerací lineární.^[25]

Podle mechanismu se ROP člení na kationtovou ROP (CROP), aniontovou ROP (AROP), radikálovou ROP (RROP) a ROP katalyzovanou komplexy kovů.

V Tabulce 3 je uveden přehled a struktura nejdůležitějších cyklických monomerů a mechanismus, dle kterého probíhá polymerace.^[24]

Tabulka 3: Přehled vybraných monomerů vhodných pro ROP.

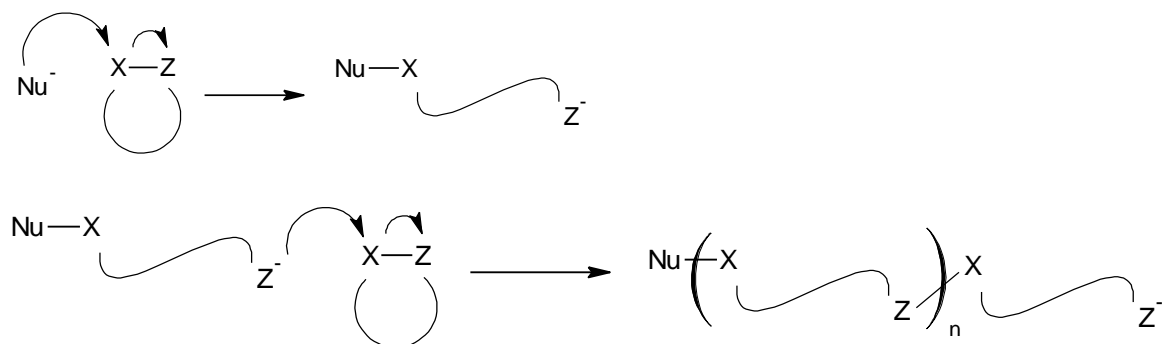
Monomer	Struktura	Typický mechanismus polymerace
Olefiny		ROP katalyzovaná komplexy kovů
Ethery		CROP, AROP
Thioethery		CROP, AROP
Aminy		CROP
Laktony		AROP, CROP
Laktamy		AROP, CROP
Anhydridy		AROP
Karbonáty		AROP
Silikony		AROP, CROP

3 Mechanismy ROP

3.1 Aniontová ROP

3.1.1 Obecný mechanismus

Při aniontové ROP (AROP) vznikne z heterocyklického monomeru, obsahující vhodnou funkční skupinu (esterovou, karbonátovou, amidickou, urethanovou, atd.) příslušný polymer (polyester, polykarbonát, polyamid, polyurethan, atd.). Obecný mechanismus je znázorněn na Obrázku 5.



Obrázek 5: Obecný mechanismus AROP cyklického monomeru obsahující heteroatom/y.

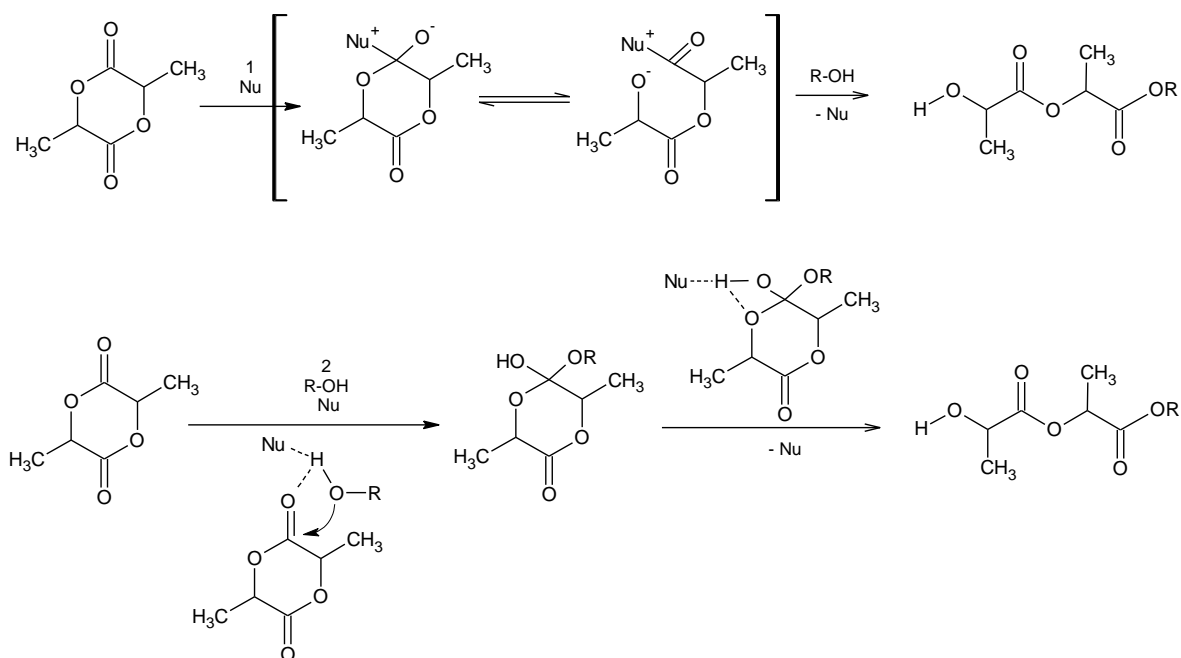
Jako iniciátory se využívají nukleofilní činidla (Nu⁻), nejčastěji organokovy, alkoxydy, aminy, alkoholy, případně voda.^[4] Dále jako iniciátory mohou figurovat silné báze (např.: alkalické kovy, hydridy a amidy kovů atd.).^[24]

Propagace je často doprovázena nežádoucími reakcemi, nejčastěji reakcí koncového alkoxydu s esterovou vazbou formujícího polyesteru (back-biting). Vznikají jak monomery, tak i makrocyclické oligomery.^[4]

Aktivní centrum (alkoholát, karboxylát, atd.) při AROP není pouze nukleofilem, ale zároveň i bází, tudíž může odštěpit proton z monomeru a iniciovat růst nového řetězce. Z toho vyplývá, že AROP (např.: propylenoxidu) nepovede k vysokohmotnostním polymerům.^[24] Řešením může být přidavek Crown-etheru, které slouží jako komplexační činidlo.^[26]

3.1.2 AROP laktidu

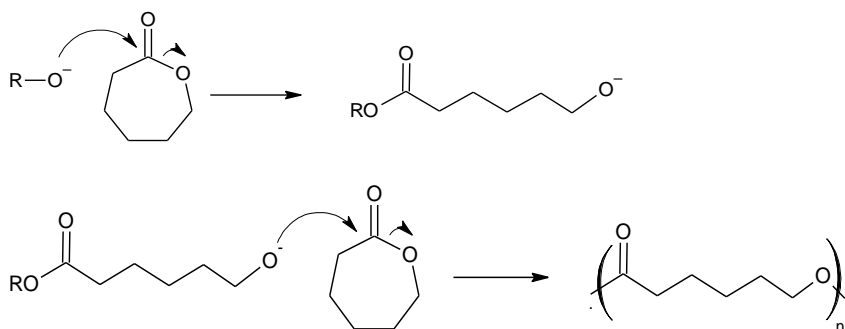
Jako vhodné katalyzátory pro AROP laktidů se osvědčily pyridiny, N-heterocyclické karbeny a fosfazeny. Důležitá je přítomnost protického iniciátoru. Podrobný mechanismus není známý, ale předpokládá se (Obrázek 6), že polymerace probíhá nukleofilní aktivací monomeru (1; vzniká přechodný komplex laktid-katalyzátor) a/nebo katalyzovanou transesterifikací (2; vzniká přechodný tetraedrál ní adukt). Stupeň polymerace úzce souvisí s poměrem monomeru a iniciátoru, a tak je možné obdržet polymery s kontrolovanou molekulovou hmotností a úzkou distribucí molekulových hmotností.^[4]



Obrázek 6: Obecný mechanismus AROP laktidu.

3.1.3 AROP ϵ -kaprolaktonu

Typickým příkladem monomeru, který je vhodný pro AROP polymerace je ϵ -kaprolakton. Na Obrázku 7 je znázorněn mechanismus polymerace ϵ -kaprolaktonu iniciovaný alkoxidem. Iniciátor zde reaguje s karbonylovým uhlíkem laktonu, dochází k otevření kruhu a ke vzniku alkoxidové skupiny na propagačním konci řetězce, který následně reaguje s další molekulou laktonu.^[4]



Obrázek 7: Mechanismus AROP ϵ -kaprolaktonu.

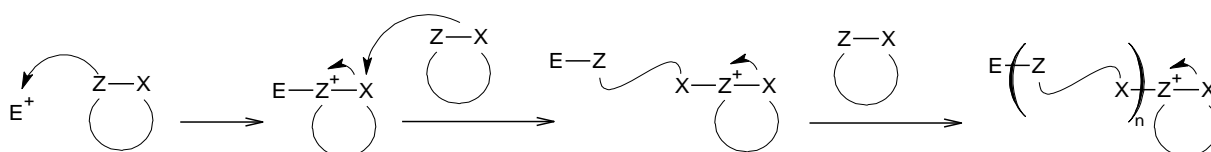
Nejúčinnějšími iniciátory pro AROP ϵ -kaprolaktonu se ukázaly být alkalické kovy, jejich oxidy a jejich komplexy s naftalenem a crown ethery. Polymerace kaprolaktonu iniciovaná t.-butoxidem draselným je doprovázena vznikem množství oligomerů, zatímco použitím lithné soli téhož iniciátoru v nepolárním rozpouštědle byla tato tvorba omezena.^[4]

3.2 Kationtová ROP

3.2.1 Obecný mechanismus

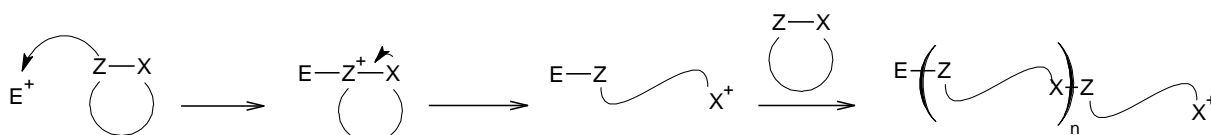
Na rozdíl od AROP kationtová ROP (CROP) využívá jako iniciátory elektrofilní činidla (E^+), například kyseliny (Lewisovy, Brønstedovy) nebo alkyl estery silných organických kyselin.

Reakce probíhá buď mechanismem S_N2 (Obrázek 8), kdy po ataku elektrofilu na monomer vzniká cyklický kationt a k otevření kruhu nedochází,



Obrázek 8: Obecný mechanismus CROP cyklického monomeru obsahující heteroatom/y mechanismem S_N2 .

nebo mechanismem S_N1 (Obrázek 9), kdy dochází ke spontánnímu otevření cyklu a tvorbě acyklického kationtu.^[4]



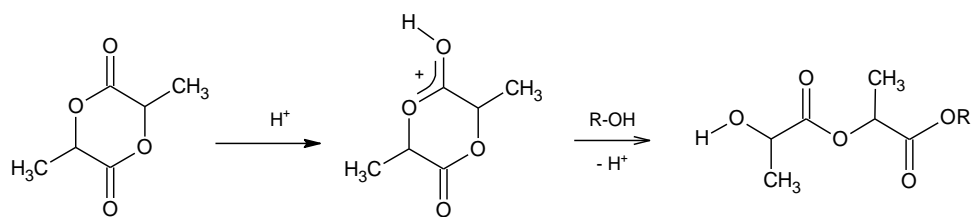
Obrázek 9: Obecný mechanismus CROP cyklického monomeru obsahující heteroatom/y mechanismem S_N1 .

Alternativně lze polymerace dosáhnout atakem tzv. aktivovaného monomeru, který obsahuje kationtové centrum na růstovém řetězci.

CROP některých heterocyklických monomerů (např.: cyklických etherů) je za určitých podmínek považována za „živou“ polymeraci (tzn. bez terminace).^[24]

3.2.2 CROP laktidu

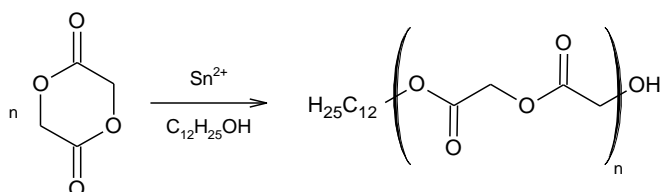
Reakce probíhá mechanismem aktivovaného monomeru (Obrázek 10). Polymerace může být dosaženo v roztoku za použití HOTf (kyseliny trifluormethansulfonové) a protického iniciátoru.^[4]



Obrázek 10: Obecný mechanismus AROP laktidu.

3.2.3 CROP glykolidu

Zatímco aniontovým mechanismem polymerace glykolidu za katalýzy KOH je obdržen křehký a zabarvený polymer, CROP katalyzovaná Lewisovou kyselinou typu SbF_3 nebo Sb_2O_3 dává tvrdý a bezbarvý produkt. Kationtový mechanismus se předpokládá u uvedené reakce (Obrázek 11) katalyzované cínatou solí v přítomnosti laurylalkoholu.^[27]



Obrázek 11: CROP glykolidu katalyzovaná cínatou solí

3.3 ROP katalyzovaná komplexy kovů

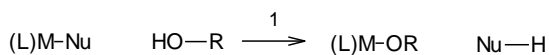
Tento druh ROP využívá jako iniciátory, případně jako chain-transfer činidla (CTA) organické sloučeniny a komplexy přechodných i nepřechodných kovů. Lze ji členit na dvě skupiny z hlediska mechanismu: *immortal* ROP (*i*ROP) a *living* ROP (*l*ROP).

*i*ROP

Tento typ ROP lze dále rozdělit na mechanismus koordinačně-inzerční a mechanismus aktivovaného monomeru. Koncept *i*ROP umožňuje provádět polymeraci s minimálním množstvím katalyzátoru při nadbytku přenosového činidla (např.: benzylalkoholu), což je v kontextu *green chemistry* velmi atraktivní strategie.^[28]

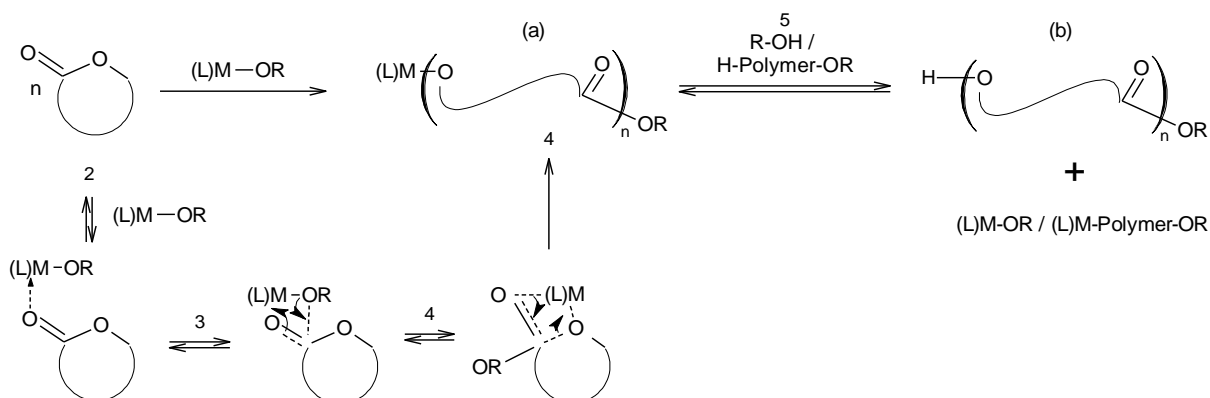
3.3.1 Mechanismus koordinačně-inzerční

Pro iniciaci se využívají alkoxydy kovů nebo komplexy kovů v kombinaci s alkoholy (ROH). V případě komplexu obsahujícího jinou skupinu (např.: alkylyl, amid nebo borohydrid) se pro přípravu aktivní částice provádí řízená alkoholýza (Obrázek 12).



Obrázek 12: Řízená alkoholýza komplexu.

Mechanismus znázorněný na Obrázku 13 zahrnuje tyto kroky: koordinaci monomeru karbonylovým kyslíkem na kovové centrum komplexu (2), inserci monomeru do vazby kov-alkoxid prostřednictvím nukleofilní adice (3), zánik vazby acyl-kyslík a otevření kruhu (4). Několikanásobné opakování tohoto procesu vede ke vzniku polymeru. Polymerace je ukončena hydrolýzou aktivního konce řetězce. Polymerní řetězec ve své aktivní formě (L)M-Polymer-OR (a) podléhá rychlé výměně s jinými protickými činidly, jako je alkohol zavedený v reakční směsi v přebytku, a přeměňuje se na α -hydroxy- ω -alkoxykarbonyl polyesterové řetězce H-Polymer-OR, které vystupují jako tzv. „*dormant*“ částice (b). Aktivní a *dormant* částice jsou během celého polymeračního procesu přeměňovány jedna v druhou (5) a mohou ovlivňovat propagaci a přenosové reakce. Polymerace je řízena poměrem rychlosti výměny mezi aktivními a *dormant* částicemi a rychlosti propagace.^[29]



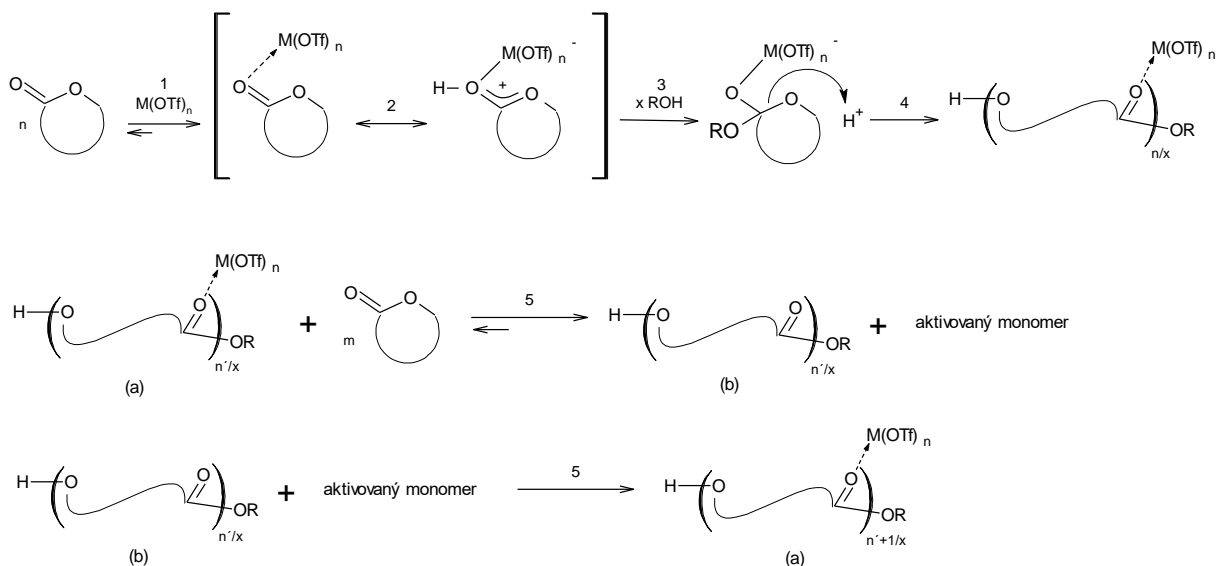
Obrázek 13: Obecný koordinačně-inzerční mechanismus ROP cyklického esteru.

3.3.2 Mechanismus aktivovaného monomeru

Pokud je jako katalyzátor použita jednoduchá sůl kovu, např.: $M^{n+}(OTf)_n$, která je Lewisovou kyselinou, polymerace probíhá mechanismem aktivovaného monomeru (Obrázek 14).

Tak jako v předchozím případě dochází nejprve ke koordinaci monomeru na kovové centrum komplexu (1) za vzniku aktivovaného monomeru (2). Polymerace je iniciována otevřením kruhu monomeru prostřednictvím štěpení acyl-kyslíkové vazby (3-4), ke kterému dochází v důsledku napadení protického nukleofilu na atomu uhlíku v karbonylové skupině.

Nukleofilem může být alkohol, ale i nečistoty v činidlech nebo finální polymer. Polymerní řetězce vytvořené v průběhu polymerace se účastní rovnováhy přenosu řetězců a vystupují jednak jako aktivní (a), tak i *dormant* (b) částice (5). Podobně jako u koordinačně-inserčního mechanismu je řízení polymerace dosaženo, pokud je rychlost *chain-transfer* rovnováhy významně vyšší než rychlost iniciačních a propagačních kroků.^[29]



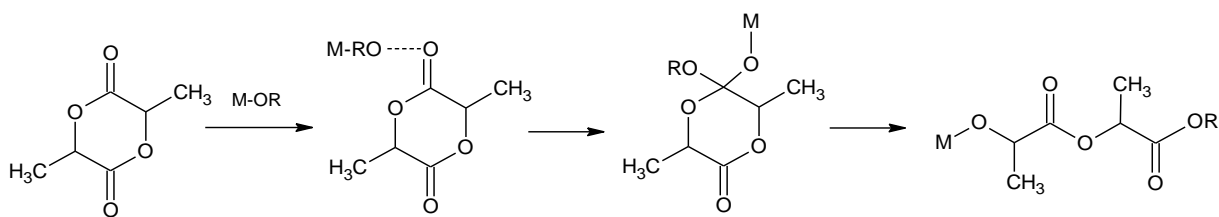
Obrázek 14: Obecný mechanismus aktivovaného monomeru ROP cyklického esteru.

/ROP

Mechanismus /ROP se od *i*ROP liší zejména v tom, že jedno kovové centrum produkuje pouze jeden polymerní řetězec (zatímco v *i*ROP jedno kovové centrum produkuje mnoho řetězců). Molekulovou hmotnost (M_n) polymeru je možné ovlivnit poměrem monomeru a iniciátoru, zatímco u *i*ROP je M_n polymeru dána poměrem monomeru a protické nukleofilní sloučeniny ($R-OH$), kdy jeden ekvivalent $R-OH$ je spotřebován jako iniciátor ROP a zbytek jako činidlo pro přenosové reakce.^[29]

3.3.3 ROP (katalyzovaná komplexy kovů) laktidu

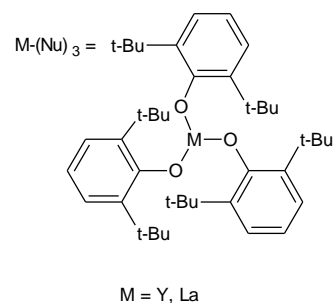
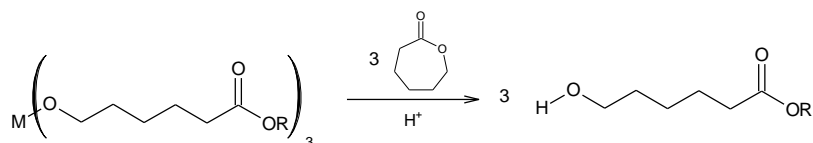
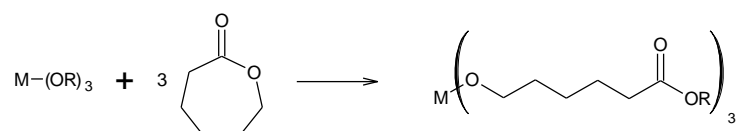
Dle experimentálních i teoretických dat probíhá ROP laktidu katalyzovaná komplexy kovů třístupňově (Obrázek 15); mechanismus je koordinačně-inserční. V průmyslu se nejčastěji používají tyto sloučeniny: oktanoát cínatý $Sn(Okt)_2$, isopropoxid hlinitý $Al(O-iPr)_3$ a laktát zinečnatý $Zn(lact)_2$. Šířka distribučního pásu molekulových hmotností výsledného polymeru silně závisí na použitém katalyzátoru. $Sn(Okt)_2$ je mnohem aktivnější než $Al(O-iPr)_3$, ale finální PLA má také vyšší poměr M_w/M_n . Jako v předchozích případech je aktivace katalyzátoru provedena přidávkem alkoholu.^[4]



Obrázek 15: Obecný koordinačně-inzerční mechanismus ROP laktidu.

3.3.4 ROP (katalyzovaná komplexy kovů) ϵ -kaprolaktonu

Iniciátory pro ROP ϵ -kaprolaktonu, která je katalyzovaná komplexy kovů na bázi kovů 3. skupiny vedou ke vzniku vysokohmotnostních poly-laktonů, a to za mírných podmínek. Mechanismus polymerace je v tomto případě koordinačně-inzerční (Obrázek 16).^[4]



Obrázek 16: Koordinačně-inzerční mechanismus ROP ϵ -kaprolaktonu za účasti katalyzátoru na bázi kovů 3. skupiny.

4 Katalyzátory pro ROP katalyzovanou komplexy kovů

V uplynulých letech bylo představeno mnoho komplexů s centrálním kovem z s-, p-, d- i f-bloku, které mají katalytickou aktivitu pro ROP cyklických esterů.^[30]

4.1.1 Požadavky na katalyzátor

Katalyzátorem/iniciátorem ROP cyklických esterů je látka obecného vzorce LMR/LMOR, kde M je centrální kov, obklopený pomocným ligandem L a obsahující iniciační skupinu -R nebo -OR. Na katalyzátor jsou kladeny následující podmínky:

- Kov by neměl podléhat redoxním procesům
- Komplex by měl odolávat výměně ligandů
- Alkoxidová skupina -OR by se měla snadno uvolňovat, umožnit inzerční reakce a tím i zavedení funkční skupiny na monomer

Ideální katalyzátor pro ROP by tedy měl být schopný zahájit živou polymeraci a ze směsi stereoizomerních monomerů vytvořit stereochemicky čistý polymer.^[29]

4.2 Centrální kov

Centrálním kovem katalyzátoru může být celá škála přechodných i nepřechodných kovů. Katalyzátory pro přípravu biodegradovatelných polyesterů, které se využívají v medicíně a pro výrobu potravinových obalů, by měly obsahovat málo toxické kovy jako lithium, hořčík, stroncium, zinek nebo zirkonium.^[29]

4.2.1 Komplexy kovů 1. skupiny

Přestože bylo popsáno pouze několik příkladů použití katalyzátorů na bázi alkalických kovů, tak se jedná o velice perspektivní sloučeniny, neboť prekuzory těchto komplexů jsou levné a snadno dostupné.^[31]

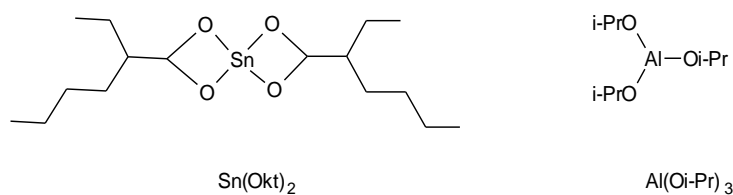
V porovnání s komplexy jiných kovů vykazují komplexy alkalických kovů nejvyšší katalytickou aktivitu. Polymerace komplexy alkalických kovů probíhá mechanismem aktivovaného monomeru.^[32]

4.2.2 Komplexy kovů 2. skupiny

Komplexy Mg a Ca jsou poměrně intenzivně zkoumány jako katalyzátory pro polymeraci laktidů. Komplexy zbývajících kovů 2. skupiny jsou již připravitelné mnohem obtížněji. Vápník a hořčík jsou netoxické prvky, které se hojně vyskytují v lidském těle, proto je výzkum v této oblasti cenný.^[33]

4.2.3 Komplexy nepřechodných kovů

$[\text{Sn}(\text{Okt})_2]$ a $\text{Al}(\text{Oi-Pr})_3$ (Obrázek 17) jsou nejvyužívanější katalyzátory ROP cyklických esterů nejen ze skupiny nepřechodných kovů, ale i všeobecně. Mechanismy působení obou katalyzátorů byly intenzivně studovány, tudíž lze s jistotou tvrdit, že reakce probíhá tříkrokovým koordinačně-inzerčním mechanismem. Vzhledem k tomu, že sloučeniny cínu a pravděpodobně i hliníku jsou toxické a úplná extrakce zbytkového katalyzátoru z polymeru není možná, existuje silná poptávka po nových katalyzátorech založených na netoxických a levnějších kovech.^[30]



Obrázek 17: Příklady průmyslově nejvyužívanějších katalyzátorů pro ROP cyklických esterů.

4.2.4 Komplexy přechodných kovů

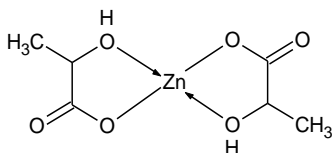
Jak již bylo zmíněno, je snaha nahradit stávající katalyzátor ROP na bázi cínu levnější a netoxickou alternativou. Z přechodných kovů se výzkumy zaměřují především na zinek a titan^(IV), případně železo^(II).^[34]

4.3 Komplexy zinku

Na předchozích stránkách byly nastíněny rozsáhlé možnosti použití komplexů nejrůznějších kovů jako katalyzátory pro ROP. Nyní budou popsány katalyzátory na bázi zinku, kterým se věnuje i experimentální část.

Jak již bylo zmíněno, u nejvyužívanějšího průmyslového katalyzátoru pro syntézu PLA na bázi Sn(Okt)_2 byla prokázána buněčná toxicita a kumulační efekt v organismu, přesto FDA schválila používání této látky pro výrobu obalů na potraviny.^[30] Sloučeniny zinku se proto jeví jako vhodná alternativa, protože jsou levné, netoxické a většinou bezbarvé.

Zinkový prášek sám o sobě je relativně dobrým polymerizačním katalyzátorem, který se používá i v průmyslu.^[35] Při polymeraci trvající několik dnů při teplotě 140 °C je přibližně stejně aktivní jako Al(Oi-Pr)_3 . Také některé soli zinku byly zkoumány jako potenciální katalyzátory. Dosud nejlepší výsledky týkající se konverze laktidu byly pozorovány u laktátu zinečnatého Zn(Lakt)_2 (Obrázek 18), který je možné snadno získat ze ZnO a ethyllaktátu nebo laktidu. Zn(Lakt)_2 umožňuje lepší kontrolu molekulové hmotnosti výsledných polymerů než samotný zinkový prášek.^[36]

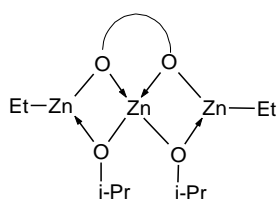


Obrázek 18: Laktát zinečnatý

Komplexy s N-donorovými ligandy jako β -diketimináty, trispyrazolylboráty, aminofenoláty nebo fenoláty se Schiffovými bázemi byly úspěšně použity jako iniciátory ROP.^[37] Tyto látky jsou však na vzduchu nestabilní, tudíž jejich průmyslové použití je velmi omezené a je třeba dalšího vývoje v oblasti katalyzátorů na bázi zinku.^[38]

4.3.1 Ligandy koordinující kyslíkem

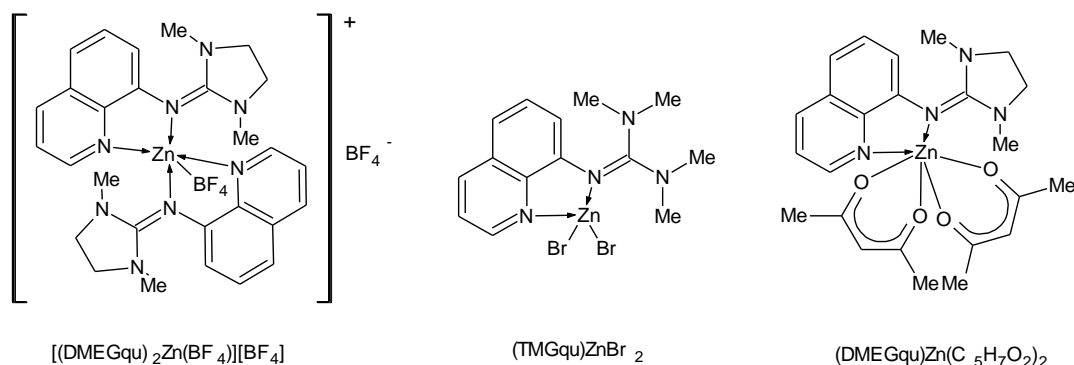
Bifenoláty a methylenbifenoláty (Obrázek 19) slouží jako příklad komplexů s O-donorovým centrem. I přes přítomnost objemných skupin podléhají komplexy dimerizaci, což značně snižuje účinnost katalyzátoru (při teplotě 80-110 °C je dobré konverze dosaženo za několik dní).^[4]



Obrázek 19: Příklad O-koordinujícího Zn komplexu.

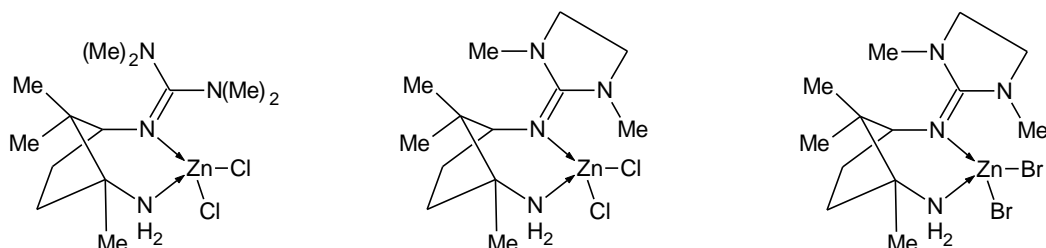
4.3.2 Ligandy koordinující dusíkem

Guanidiny představují excelentní N-donorový ligand. Hybridguanidiny poskytují jeden N-donor z guanidinové jednotky a další N-donor například z pyridinu nebo chinolinu (Obrázek 20). Polymerační aktivita silně závisí na aniontu komplexu. Slabě vázané anionty jako trifluormethansulfonát nebo tetrafluoroborát ($[(\text{DMEGqu})_2\text{Zn}(\text{BF}_4)][\text{BF}_4]$) jsou v tomto případě velice aktivní iniciátory na rozdíl od halogenidů ($(\text{TMGqu})\text{ZnBr}_2$), které nevykazují žádnou katalytickou aktivitu. Další anionty jako benzoát nebo acetylacetonát ($(\text{DMEGqu})\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$) mají slabou katalytickou aktivitu. Obecně lze říci, že volba aniontu, použitého pro přípravu iniciátoru, definuje molekulární strukturu, distribuci náboje a tepelnou stabilitu komplexu, a tedy i jeho vlastnosti a polymerační aktivitu.^[37]



Obrázek 20: Příklady N,N-koordinujících Zn komplexů na bázi hybridguanidinu.

Z této skupiny mají zdaleka nejvyšší katalytickou aktivitu sloučeniny obsahující ligand na bázi guanidinu komplexy znázorněné níže (Obrázek 21). Na rozdíl od jiných komplexů, které obsahují halogenidy, vykazují tyto vysokou stabilitu, jsou robustní a umožňují vznik PLA i z technického (nesublimovaného) monomeru.^[39]

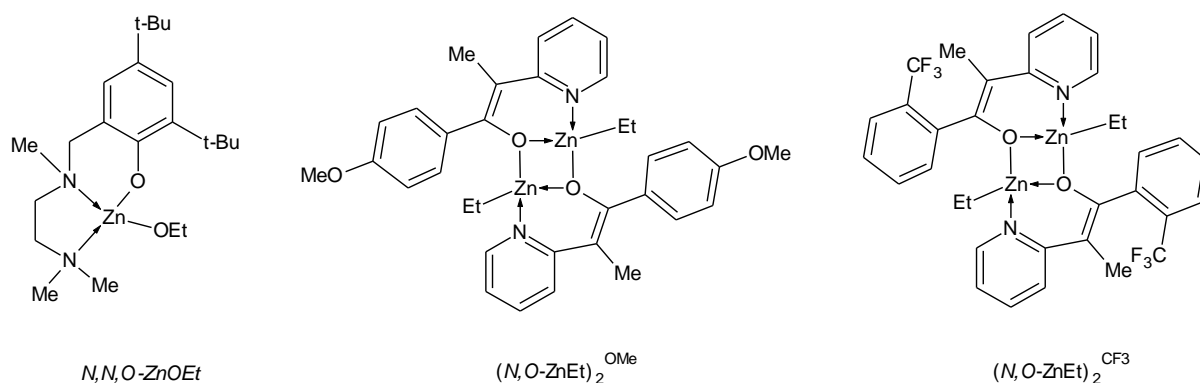


Obrázek 21: Příklady vysoce katalyticky aktivních *N,N*-koordinujících Zn komplexů.

4.3.3 Ligandy koordinující dusíkem i kyslíkem

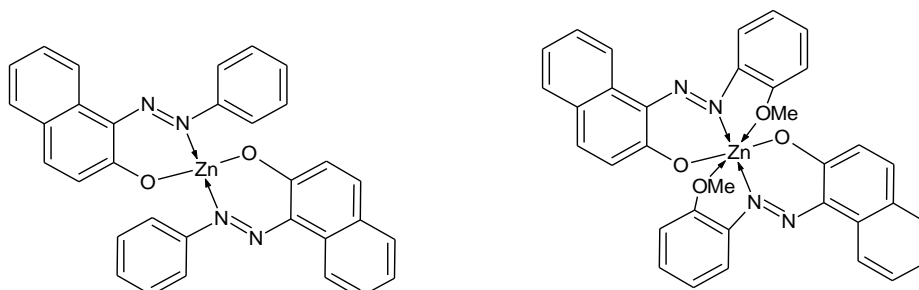
Komplexy obsahující objemné pomocné ligandy na bázi fenolátu, které stabilizují centrální kov, jsou vysoce aktivní třídou katalyzátorů pro ROP rac-laktidu. Katalýzou za použití komplexu *N,N,O*-ZnOEt (Obrázek 22) vzniká PLA s vysokou molekulovou hmotností (až 130 000 g/mol) s nízkým indexem polydisperzity a to mnohem rychleji, než s použitím jiných Zn-komplexů.^[29]

Další skupinou komplexů zinku s N a O donory jsou β -pyridylenoláty (Obrázek 22), které se osvědčily při homopolymeraci a kopolymeraci laktidu a ϵ -kaprolaktonu. Mechanismus polymerace je koordinačně-inzerční. Komplexy obsahující elektron-donorní skupinu ($[N,O\text{-ZnEt}]_2^{\text{OMe}}$) vykazují vyšší katalytickou aktivitu než komplexy, které obsahují elektron-akceptorní skupinu ($[N,O\text{-ZnEt}]_2^{\text{CF}_3}$).^[40]



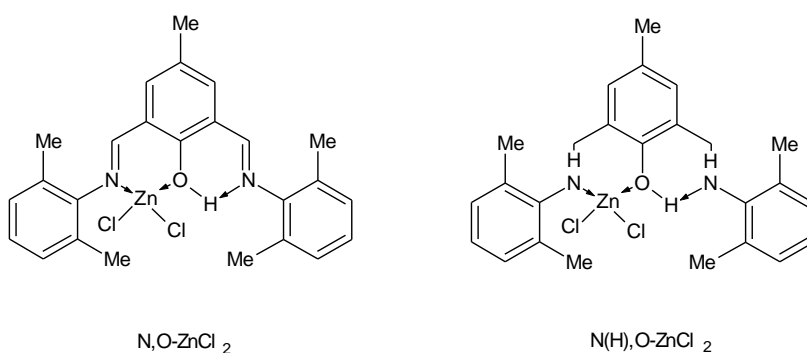
Obrázek 22: Příklady *N,N,O* a *N,O*-koordinujících Zn komplexů.

Katalytická aktivita některých zinečnatých komplexů výrazně klesá s rostoucím koordinačním číslem komplexu. Komplex stabilizovaný bidentátním ligandem má tedy mnohem vyšší katalytickou aktivitu, než komplex stabilizovaný tridentátním ligandem (Obrázek 23).^[32]



Obrázek 23: Příklady bidentátního a tridentátního Zn komplexu.

Jak již bylo zmíněno, komplexy obsahující halogenidový aniont (Obrázek 24) mají obecně nízkou polymerační aktivitu. V některých případech lze polymerační aktivitu takového komplexu zvýšit přidáním methyllithia. Zatímco u komplexu obsahující iminové vazby ($N,O\text{-ZnCl}_2$) ke zvýšení aktivity nedochází, komplex obsahující aminové vazby ($N(H),O\text{-ZnCl}_2$) vykazuje excelentní polymerační aktivitu ϵ -kaprolaktonu s přidáním i bez přidáním protického koiniciátoru.^[41]



Obrázek 24: Příklady N,O -koordinujících Zn chloridových komplexů před a po redukci ligandu.

5 Cíle a záměry

Z literární rešerše vyplývá, že alifatické polyestery, zejména na bázi polylaktidu, jsou v dnešní době hojně studovaným tématem. Hlavní výhodou polylaktidu z hlediska životního prostředí je jeho biologická odbouratelnost. Navíc suroviny pro jeho výrobu pochází převážně z obnovitelných zdrojů, tím pádem je celá výroba v souladu s konceptem *green chemistry*. Z tohoto důvodu je polylaktid vhodným kandidátem pro náhradu konvenčních plastů vyrobených petrochemickou cestou. Další uplatnění nachází polylaktid ve farmacii, například jako nosiče léčiv nebo samovstřebatelné stehy. Pro tyto aplikace je nezbytné připravit polymer s přesně definovanou strukturou. Jednou z možných metod přípravy těchto materiálů je ring-opening polymerace katalyzovaná komplexy kovů. Tato technika má charakter živé polymerace, tudíž je možné řídit strukturu polymeru. Iniciátorem může být celá řada kovových solí nebo komplexů. V posledních letech se však pozornost zaměřuje na použití sloučenin netoxických kovů, zejména zinku. I přes svou vysokou katalytickou aktivitu je většina těchto sloučenin pro svou nestálost v běžné atmosféře obtížně aplikovatelná pro průmyslové využití. Z literární rešerše však také vyplývá, že poslední době byly jako iniciátory úspěšně použity zinečnaté komplexy stabilizované hybridními guanidinovými ligandy jak pro polymeraci sublimovaného, tak i technického laktidu.

Na základě těchto skutečností a také faktu, že se naše skupina zabývá studiem iminopyridinových *N,N*-chelatuujících ligandů, je tato práce zaměřena na jejich možné využití pro syntézu zinečnatých komplexů. Cílem této bakalářské práce je využití ligandů 2-[(2,6-*iPr*₂-C₆H₃)N=CH]-6-(MeO)C₆H₅N (**L**¹) a 2-[(2,6-*iPr*₂-C₆H₃)N=C(CH₃)]-6-(MeO)C₆H₅N (**L**²) pro syntézu nových zinečnatých komplexů odvozených od ZnCl₂, Zn(acac)₂ a Zn(OTf)₂. Dalším cílem této práce bylo připravit dva nové tridentátní *N,N,O*-chelatuující ligandy 2-[(2,6-*iPr*₂-C₆H₃)N=CH]-6-[(*iPrO*)₂P=O]C₆H₅N (**L**³) a 2-[(2,6-*iPr*₂-C₆H₃)N=C(CH₃)]-6-[(*iPrO*)₂P=O]C₆H₅N (**L**⁴), které byly opět použity pro syntézu analogických zinečnatých komplexů. Posledním cílem je pak testování připravených komplexů jako iniciátorů ROP laktidu.

Cíle této bakalářské práce jsou:

- Syntéza nových *N,N*-chelatuujících ligandů.
- Využití připravených ligandů pro syntézu nových zinečnatých komplexů.
- Testování katalytické aktivity vybraných komplexů v ring-opening polymeracích cyklických esterů.

Experimentální část

Přípravy všech uvedených komplexů byly prováděny v inertní atmosféře (IA) argonu (Linde, 99,999 %) technikou Schlenkových baněk. Syntézy ligandů byly prováděny bez využití inertní atmosféry. K ověření jednotlivých produktů a meziproductů byla použita nukleární magnetická rezonance (NMR-spektroskopie). Dále byly použity tyto metody: elementární analýza a stanovení teploty tání pomocí stolního bodotávku Stuart MP3.

6.1 Použité chemikálie

Rozpouštědla

Acetonitril (p.a., Lach-Ner, s.r.o., Neratovice; sušen pomocí zařízení PureSolv–Innovative Technology)

Dichlormethan (p.a., Lach-Ner, s.r.o., Neratovice; sušen pomocí zařízení PureSolv–IT)

Diethylether (p.a., Lach-Ner, s.r.o., Neratovice)

n-Hexan (p.a., Lach-Ner, s.r.o., Neratovice; sušen pomocí zařízení PureSolv–IT)

Methanol (p.a., Lach-Ner, s.r.o., Neratovice)

Tetrahydrofuran (p.a., Lach-Ner, s.r.o., Neratovice; sušen pomocí zařízení PureSolv–IT)

Benzen-d₆ (Sigma-Aldrich, 99,8 %)

Chloroform-d₁ (Sigma-Aldrich, 99,8 %)

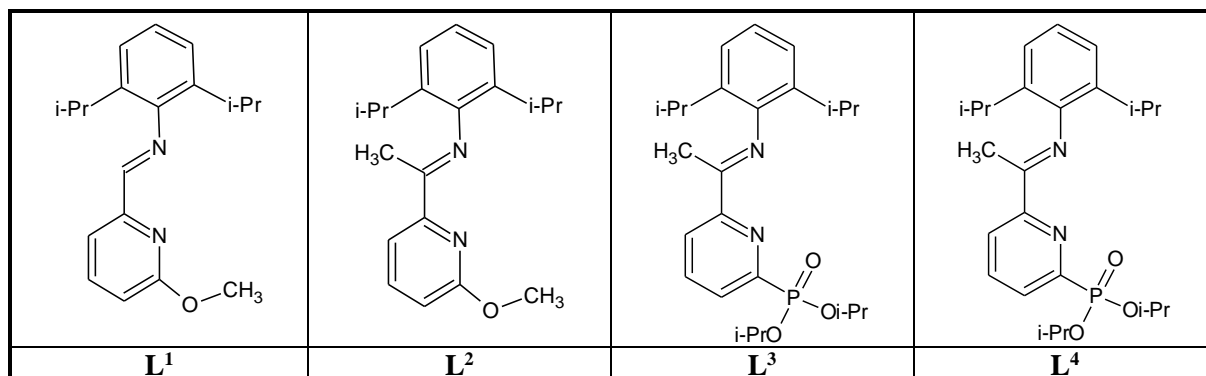
Tetrahydrofuran-d₈ (Sigma-Aldrich, 99,5 %)

Výchozí sloučeniny

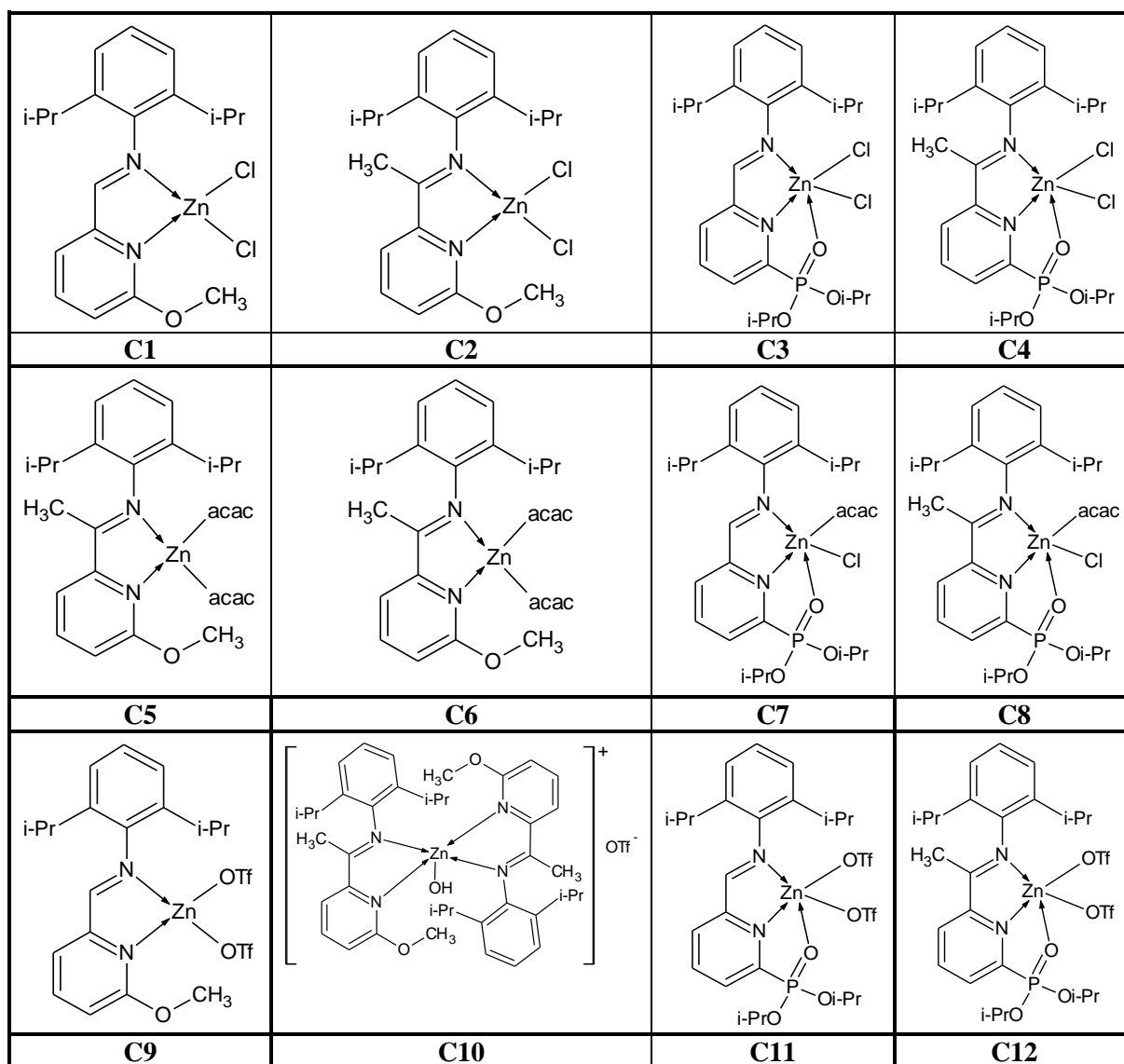
Ligand L ¹ , ligand L ²	zásoby fakulty
ZnCl ₂	Sigma-Aldrich
Ag(OTf)	Sigma-Aldrich
Ag(acac)	Sigma-Aldrich
2,6-Diisopropylanilin	Sigma-Aldrich
6-bromopyridin-2-karbaldehyd	Sigma-Aldrich
1-(6-bromopyridin-2-yl)ethanon	Sigma-Aldrich
Pd(CH ₃ COO) ₂	Sigma-Aldrich
1,1'-bis(difenylfosfino)ferrocen	Sigma-Aldrich
Triethylamin	Sigma-Aldrich

6.2 Syntéza

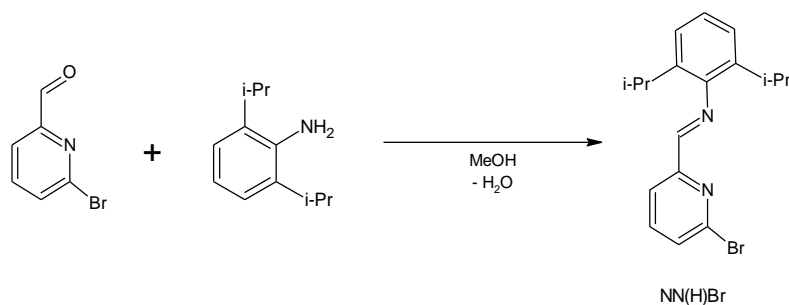
Přehled použitých (L^1 a L^2) a připravených (L^3 a L^4) ligandů



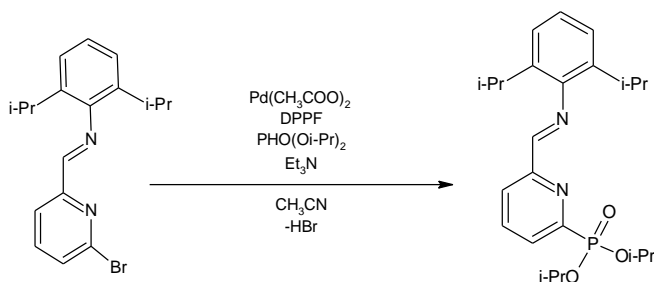
Přehled připravených komplexů (C1-C12)



6.2.1 Syntéza ligandu L³



Pracovní postup: 6-bromopyridin-2-karbaldehyd (5,02 g; 27 mmol) byl rozpuštěn v methanolu (50 ml), dále byl přidán 5% nadbytek 2,6-diisopropylanilinu (5,35 ml; 28mmol) a jako katalyzátor 10 kapek HCOOH. Roztok okamžitě změnil barvu z bezbarvé na žlutou. Reakční směs byla 3 hodiny refluxována, poté byl methanol odpařen za sníženého tlaku, odparek byl rozpuštěn v minimálním množství diethyletheru a ponechán krystalizovat při teplotě -20 °C. Krystalický materiál byl odsát na Büchnerově nálevce, promyt malým množstvím (10 ml) studeného methanolu a vysušen na vzduchu. Celkem bylo získáno 7,37 g (79 %) jasně žlutého krystalického materiálu charakterizovaného pomocí ¹H a ¹³C NMR spektroskopie jako NN(H)Br. Analytická data jsou totožná s těmi uvedenými v literatuře.^[42]

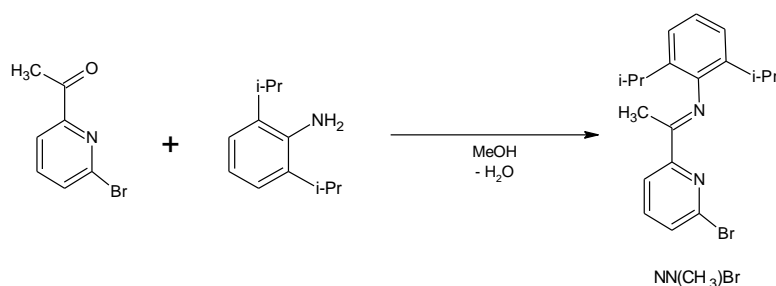


Navážka meziproduktu NN(H)Br (5,005 g; 14 mmol) byla rozpuštěna v acetonitrilu (30 ml). Do roztoku byl postupně přidán Pd(CH₃COO)₂ (32,8 mg; x=1 %, 0,14 mmol) společně s 1,1'-bis(difenylofosfino)ferrocenem (DPPF; 80,94 mg; 0,14 mmol), dále roztok diisopropylfosfitu (2,65 ml; ρ=1 g/ml, 0,014 mol) a triethylamin (6,06 ml; ρ=0,726 g/ml; 42 mmol). Reakční směs byla refluxována 24 hodin. Po skončení reakce bylo rozpouštědlo za sníženého tlaku odpařeno, odparek byl propláchnut směsí hexanu a diethyletheru, roztok byl zfiltrován, a nechán krystalizovat. Produkt představoval tmavě hnědý krystalický materiál charakterizovaný pomocí ¹H a ¹³C NMR spektroskopie jako L³. Bylo získáno 3,72 g ligandu, krystalizací filtrátu dalších 0,72 g, celkem 4,44 g produktu (75 %).

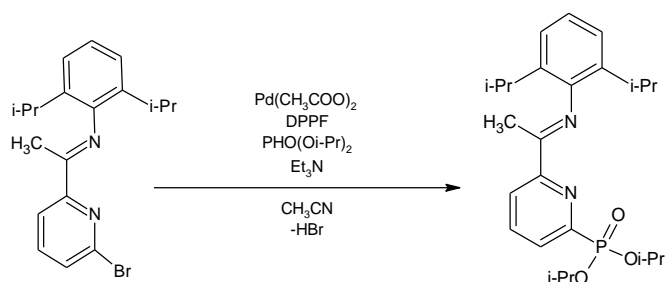
Charakterizace: M = 430,55 g/mol. b.t.= 97-99 °C. Elementární analýza: naměřeno/vypočteno [hm. %]: C 67,0/66,9; H 8,2/8,3. ¹H NMR (C₆D₆, 500,13 MHz): δ (ppm) 1,11 (d, 12H, CH₃(dipp)), ³J(¹H, ¹H) = 7,0 Hz), 1,15 (d, 6H, CH₃(O-iPr)), ³J(¹H, ¹H) = 6,2 Hz),

1,23 (d, 6H, CH₃(O-iPr), ³J(¹H, ¹H) = 6,2 Hz), 3,04 (sept, 2H, CH(dipp), ³J(¹H, ¹H) = 7,0 Hz), 4,87 (sept, 2H, CH(O-iPr), ³J(¹H, ¹H) = 6,2 Hz), 7,11-7,14 (m, 4H, Ar-H), 7,98 (t, 1H, Ar-H, ³J(¹H, ¹H) = 6,4 Hz), 8,17 (d, 1H, Ar-H, ³J(¹H, ¹H) = 4,9 Hz), 8,44 (s, 1H, CH=N). ¹³C NMR (CDCl₃, 125,77): δ (ppm) 23,3 (CH₃(dipp)), 23,8 (CH₃(O-iPr)), 24,0 (CH₃(O-iPr)), 27,9 (CH(dipp)), 72,0 (CH(O-iPr), ²J(³¹P, ¹³C) = 6,0 Hz), 122,8, 124,5, 129,0 (¹J(³¹P, ¹³C) = 24,5 Hz), 136,6 (³J(³¹P, ¹³C) = 12,0 Hz), 137,0, 148,1, 152,3, 154,1, 154,8 (²J(³¹P, ¹³C) = 22,4 Hz) (Ar-C), 162,7 (CH=N). ³¹P NMR (C₆D₆, 202,40 MHz): δ (ppm) 8,22.

6.2.2 Syntéza ligandu L⁴



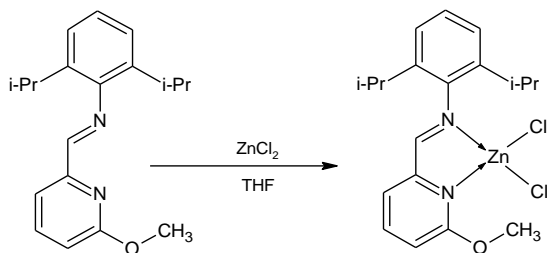
Pracovní postup: Analogicky k předchozí syntéze byl 1-(6-bromopyridin-2-yl)ethanon (3,007 g; 15 mmol) rozpuštěn ve 30 ml methanolu, dále byl přidán 5% nadbytek 2,6-diisopropylanilinu (3,0 ml; 16 mmol) a 10 kapek HCOOH. Průběh reakce a zpracování produktu bylo provedeno stejným způsobem jako u předchozí syntézy. Výtěžek činil 3,56 g (66 %) žlutého krystalického materiálu charakterizovaného ¹H a ¹³C NMR spektroskopií jako NN(CH₃)Br. Analytická data jsou totožná s těmi uvedenými v literatuře.^[43]



Navážka NN(CH₃)Br (3,44 g; 9,6 mmol) byla rozpuštěna v acetonitrilu (30 ml). Do roztoku byl postupně přidán Pd(CH₃COO)₂ (21,17 mg; x=1 %, 0,1 mmol) společně s 1,1'-Bis(difenylyfosfino)ferrocenem (DPPF; 53,6 mg; 0,1 mmol), dále roztok diisopropylfosfitu (1,75 ml; ρ=1 g/ml, 9,6 mmol) a triethylamin (4 ml; ρ=0,726 g/ml, 28,8 mmol). Průběh reakce a zpracování produktu bylo provedeno stejným způsobem jako u předchozí syntézy. Produkt představoval světle hnědý krystalický materiál charakterizovaný pomocí ¹H, ¹³C a ³¹P NMR spektroskopie jako L⁴. Celkem bylo získáno 2,7 g (63 %) ligandu.

Charakterizace: $M = 444,55 \text{ g/mol}$. b.t. = 95-96 °C. Elementární analýza: naměřeno/vypočteno [hm. %]: C 67,5/67,3; H 8,4/8,2. $^1\text{H NMR}$ (C_6D_6 , 500,13 MHz): δ (ppm) 1,07 (d, 6H, $\text{CH}_3(\text{dipp})$, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6,9 \text{ Hz}$), 1,13 (d, 12H, $\text{CH}_3(\text{O-iPr})$, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 5,8 \text{ Hz}$), 1,23 (d, 6H, $\text{CH}_3(\text{dipp})$, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6,2 \text{ Hz}$), 2,25 (s, 3H $\text{C}(\text{CH}_3)=\text{N}$), 2,79 (sept, 2H, $\text{CH}(\text{dipp})$; $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6,9 \text{ Hz}$), 4,87 (sept, 2H, $\text{CH}(\text{O-iPr})$, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6,3 \text{ Hz}$), 7,14-7,17 (m, 4H, Ar-H), 7,99 (t, 1H, Ar-H, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6,5 \text{ Hz}$), 8,39 (d, 1H, Ar-H, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7,7 \text{ Hz}$). $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 125,77): δ (ppm) 17,2 ($\text{C}(\text{CH}_3)=\text{N}$), 22,8 ($\text{CH}_3(\text{dipp})$), 23,1 ($\text{CH}_3(\text{dipp})$), 23,9 ($\text{CH}_3(\text{O-iPr})$), 28,2 ($\text{CH}(\text{dipp})$), 71,8 ($\text{CH}(\text{O-iPr})$, $^2J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 6,3 \text{ Hz}$), 123,0, 123,6, 128,6 ($^1J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 24,8 \text{ Hz}$), 135,6, 136,4 ($^3J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 12,1 \text{ Hz}$), 146,1, 151,1, 153,0, 156,6 ($^2J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 22,1 \text{ Hz}$) (Ar-C), 166,6 ($\text{C}=\text{N}$). $^{31}\text{P NMR}$ (C_6D_6 , 202,40 MHz): δ (ppm) 8,14.

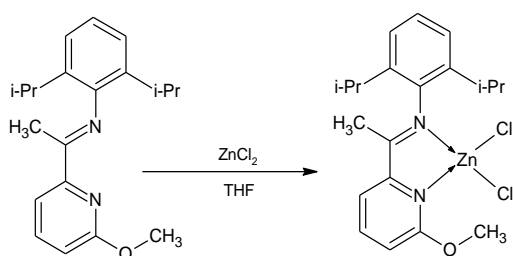
6.2.3 Syntéza komplexu C1



Pracovní postup: Ligand L^1 (510 mg, 1,7 mmol) byl pod IA rozpuštěn v THF (10 ml) a do tohoto roztoku byl přidán bezvodý ZnCl_2 (235 mg, 1,7 mmol). Ihned po přidavku došlo k vytvoření jasně žluté sraženiny. Reakční směs byla míchána 24 hodin. Po této době bylo rozpouštědlo za sníženého tlaku odpařeno, odparek byl extrahován CH_2Cl_2 . Po odfiltrování nerozpustného materiálu byl CH_2Cl_2 odpařen, odparek byl promyt malým množstvím hexanu (5 ml) a vysušen za sníženého tlaku. Bylo získáno 831 mg (80 %) jasně žlutého práškovitého materiálu charakterizovaného pomocí ^1H a ^{13}C NMR spektroskopie jako $\text{C1} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$.

Charakterizace: $M = 517,7 \text{ g/mol}$. b.t. = dekompozice 283 °C. Elementární analýza: naměřeno/vypočteno [hm. %]: C 77,0/69,9; H 8,2/8,4. $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 400,13 MHz): δ (ppm) 1,09 (d, 6H, $\text{CH}_3(\text{dipp})$, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6,9 \text{ Hz}$), 1,33 (d, 6H, $\text{CH}_3(\text{dipp})$, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6,8 \text{ Hz}$), 3,13 (sept, 2H, $\text{CH}(\text{dipp})$, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6,7 \text{ Hz}$), 4,28 (s, 3H, CH_3O), 5,32 (s, 2H, CH_2Cl_2), 7,24-7,32 (m, 3H, Ar-H), 7,35 (d, 1H, Ar-H, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 8,7 \text{ Hz}$), 7,55 (d, 1H, Ar-H, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7,1 \text{ Hz}$), 8,20 (t, 1H, Ar-H, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7,4 \text{ Hz}$), 8,28 (s, 1H, $\text{CH}=\text{N}$). $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 125,77): δ (ppm) 23,1 ($\text{CH}_3(\text{dipp})$), 25,7 ($\text{CH}_3(\text{dipp})$), 28,2 ($\text{CH}(\text{dipp})$), 57,5 (CH_3O), 114,7, 121,8, 124,0, 127,9, 140,1, 142,1, 144,4, 144,7 (Ar-C), 162,7 ($\text{CH}=\text{N}$), 165,1 (Ar-C).

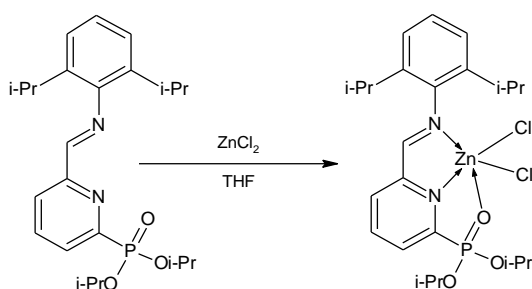
6.2.4 Syntéza komplexu C2



Pracovní postup: Analogicky k předchozí syntéze byl ligand **L²** (1,015 g; 3,3 mmol) rozpuštěn pod IA v THF (15 ml) a do tohoto roztoku byl přidán bezvodý ZnCl₂ (444 mg, 3,3mmol). Reakci provázela okamžitá tvorba nažloutlé sraženiny. Reakční směs byla míchána 24 hodin. Produkt byl následně zpracován stejným způsobem jako předchozí sloučenina. Bylo získáno 1,135 g (77 %) světle hnědého práškovitého materiálu, který byl charakterizován pomocí ¹H a ¹³C NMR spektroskopie jako **C2**.

Charakterizace: M = 446,7 g/mol. b.t. = 101,4-107 °C. Elementární analýza: naměřeno/vypočteno [hm. %]: C 77,4/77,2; H 8,4/8,2. ¹H NMR (CDCl₃, 500,13 MHz): δ (ppm) 0,98 (d, 6H, CH₃(dipp), ³J(¹H, ¹H) = 6,9 Hz), 1,27 (d, 6H, CH₃(dipp), ³J(¹H, ¹H) = 6,6 Hz), 2,30 (s, 3H, C(CH₃)=N), 2,85 (sept, CH(dipp), ³J(¹H, ¹H) = 6,7 Hz), 4,12 (s, 3H, CH₃O), 7,18-7,26 (m, 4H, Ar-H), 7,66 (d, 1H, Ar-H, ³J(¹H, ¹H) = 7,4 Hz), 8,16 (t, 1H, Ar-H, ³J(¹H, ¹H) = 7,4 Hz). ¹³C NMR (CDCl₃, 125,77): δ (ppm) 21,4 (C(CH₃)=N), 27,2 (CH₃(dipp)), 27,7 (CH₃(dipp)), 31,4 (CH(dipp)), 60,8 (CH₃O), 116,5, 122,7, 127,6, 131,0, 141,7, 142,8, 148,4, 149,6, 167,2 (Ar-C), 176,0 (C=N).

6.2.5 Syntéza komplexu C3

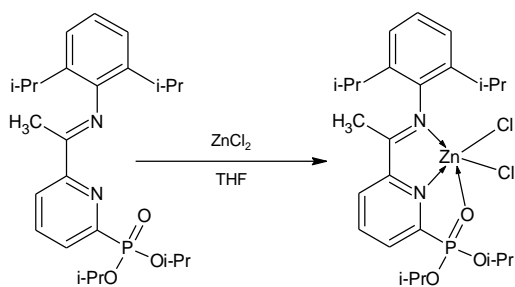


Pracovní postup: Analogicky k předchozím syntézám byl ligand **L³** (998 mg; 2,3 mmol) rozpuštěn pod IA v THF (15 ml) a do tohoto roztoku byl přidán bezvodý ZnCl₂ (316 mg, 2,3 mmol). Reakce nebyla provázena vznikem sraženiny. Reakční směs byla míchána 24 hodin. Produkt byl následně zpracován stejným způsobem jako předchozí sloučenina a

charakterizován pomocí ^1H , ^{13}C a ^{31}P NMR spektroskopie jako **C3**. Výtěžek činil 900 mg (69 %) hnědého práškovitého materiálu

Charakterizace: $M = 566,84$ g/mol. b.t. = 121-124 °C. Elementární analýza: naměřeno/vypočteno [hm. %]: C 67/67,1; H 8,2/8,4. ^1H NMR (CDCl_3 , 400,13 MHz): δ (ppm) 1,18 (d, 12H, $\text{CH}_3(\text{dipp})$, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6,5$ Hz), 1,30 (d, 6H, $\text{CH}_3(\text{O-iPr})$, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 5,8$ Hz), 1,47 (d, 6H, $\text{CH}_3(\text{O-iPr})$, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6,1$ Hz), 3,23 (sept, 2H, $\text{CH}(\text{dipp})$, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6,5$ Hz), 5,05 (sept, 2H, $\text{CH}(\text{O-iPr})$, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6,2$ Hz), 7,21 (bs, 3H, Ar-H), 8,13 (t, 1H, Ar-H, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6,6$ Hz), 8,26 (d, 1H, Ar-H, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7,4$ Hz), 8,46 (bs, 2H $\text{CH}=\text{N} + \text{Ar-H}$). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 125,77): δ (ppm) 23,8 ($\text{CH}_3(\text{O-iPr})$), 23,9 ($\text{CH}_3(\text{O-iPr})$), 28,0 ($\text{CH}_3(\text{dipp})$), 31,5 ($\text{CH}(\text{dipp})$), 75,0 ($\text{CH}(\text{O-iPr})$), 123,6, 126,6, 130,2, 132,7, 139,3, 143,1, 145,3, 150,4, 152,5, (Ar-C), 158,9 ($\text{CH}=\text{N}$). ^{31}P NMR (CDCl_3 , 202,40 MHz): δ (ppm) 8,68.

6.2.6 Syntéza komplexu C4

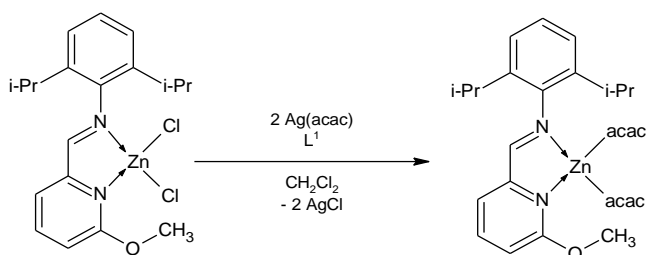


Pracovní postup: Analogicky k předchozím syntézám byl ligand **L⁴** (491 mg; 1,1 mmol) rozpuštěn pod IA v THF (15 ml) a do tohoto roztoku byl přidán bezvodý ZnCl_2 (150 mg, 1,1mmol). Reakce nebyla provázena vznikem sraženiny. Reakční směs byla míchána 24 hodin. Produkt byl následně zpracován stejným způsobem jako předchozí sloučeniny a charakterizován pomocí ^1H , ^{13}C a ^{31}P NMR spektroskopie jako **C4**. Bylo získáno 446 mg (73 %) světle hnědého práškovitého materiálu

Charakterizace: $M = 580,84$ g/mol. b.t. = 143,5-146 °C. Elementární analýza: naměřeno/vypočteno [hm. %]: C 67,5/67,7; H 8,4/8,5. ^1H NMR (CDCl_3 , 400,13 MHz): δ (ppm) 1,05 (d, 6H, $\text{CH}_3(\text{O-iPr})$, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6,4$ Hz), 1,30 (d, 12H, $\text{CH}_3(\text{dipp})$, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6,3$ Hz), 1,47 (d, 6H, $\text{CH}_3(\text{O-iPr})$, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6,0$ Hz), 2,40 (s, 3H $\text{C}(\text{CH}_3)=\text{N}$), 3,00 (bs, 2H, $\text{CH}(\text{dipp})$), 5,10 (bs, 2H, $\text{CH}(\text{O-iPr})$), 7,23-7,28 (m, 3H, Ar-H), 8,13 (t, 1H, Ar-H, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6,6\text{Hz}$), 8,42 (bs, 2H, Ar-H). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 125,77): δ (ppm) 19,5 ($\text{C}(\text{CH}_3)=\text{N}$), 24,2 ($\text{CH}_3(\text{O-iPr})$), 24,9 ($\text{CH}_3(\text{O-iPr})$), 24,0 ($\text{CH}_3(\text{dipp})$), 28,2 ($\text{CH}(\text{dipp})$), 75,3 ($\text{CH}(\text{O-iPr})$),

124,1, 126,9, 129,3, 130,8, 139,5, 144,2, 148,0, 149,2, 150,9, (Ar-C), 168,0 (CH=N). ^{31}P NMR (CDCl_3 , 202,40 MHz): δ (ppm) 7,84.

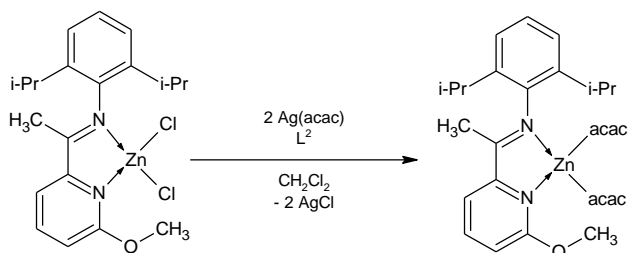
6.2.7 Syntéza komplexu C5



Pracovní postup: Sloučenina **C1** (347 mg, 0,8 mmol) byla pod IA rozpuštěna v CH_2Cl_2 (10 ml) a do tohoto roztoku byly přidány 2 ekvivalenty $\text{Ag}(\text{acac})$ (332 mg; 1,6 mmol) a jeden ekvivalent ligandu L^1 (238 mg, 0,8 mmol). Reakční směs byla míchána 24 hodin za omezeného přístupu světla. Po ukončení reakce byl roztok zfiltrován, filtrát byl odebrán a za sníženého tlaku bylo rozpouštědlo odpařeno. Odparek byl promyt malým množstvím hexanu (5 ml) a vysušen za sníženého tlaku. Bylo získáno 323 mg (72 %) žlutého práškovitého materiálu charakterizovaného pomocí ^1H a ^{13}C NMR spektroskopie jako **C5**.

Charakterizace: $M = 560,1$ g/mol. b.t. =102,8-105,7 °C. Elementární analýza: naměřeno/vypočteno [hm. %]: C 61,0/60,8; H 7,2/7,0. ^1H NMR (THF-8D, 500,13 MHz): δ (ppm) 1,15 (d, 12H, $\text{CH}_3(\text{dipp})$), $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6,8$ Hz), 1,93 (s, 12H, $\text{CH}_3(\text{acac})$), 3,0 (bs, 2H, CH(dipp)), 4,00 (s, 3H, CH_3O), 5,35 (s, 2H, CH(acac)), 6,95 (bs, 1H, Ar-H), 7,06 (d, 1H, Ar-H, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6,8$ Hz), 7,14 (d, 2H, Ar-H, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7,4$ Hz), 7,82 (bs, 2H, Ar-H), 8,24 (s, 1H, CH=N). ^{13}C NMR (THF-8D, 125,77): δ (ppm) 22,9 $\text{CH}_3(\text{dipp})$, 27,1 ($\text{CH}_3(\text{acac})$), 27,9 (CH(dipp)), 53,0 (CH_3O), 99,4 (CH(acac)), 113,4, 114,4, 122,8, 124,4, 137,2, 139,4, 148,5, 151,4, 163,6 (Ar-C), 164,4 (CH=N), 192,7 (CO(acac)).

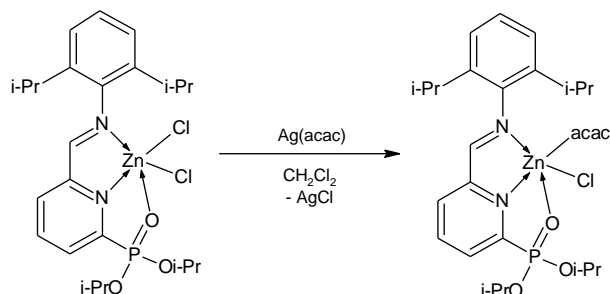
6.2.8 Syntéza komplexu C6



Pracovní postup: Analogicky k předchozí syntéze byla sloučenina **C2** (300 mg, 0,7 mmol) rozpuštěna pod IA v CH₂Cl₂ (10 ml) a do tohoto roztoku byly přidány 2 ekvivalenty Ag(acac) (278 mg; 1,3mmol) a jeden ekvivalent ligandu **L²** (208 mg, 0,7mmol). Reakční směs byla míchána 24 hodin za omezeného přístupu světla. Po ukončení reakce byl produkt zpracován stejným způsobem jako předchozí sloučenina. Bylo získáno 270 mg (70 %) žlutého práškovitého materiálu charakterizovaného pomocí ¹H a ¹³C NMR spektroskopie jako **C6**.

Charakterizace: M = 574,1 g/mol. b.t. = dekompozice 191 °C. Elementární analýza: naměřeno/vypočteno [hm. %]: C 62,6/62,4; H 7,4/7,3. ¹H NMR (THF-8D, 500,13 MHz): δ (ppm) 1,09 (d, 12H, CH₃(dipp), ³J(¹H, ¹H) = 6,7 Hz), 1,90 (s, 12H, CH₃(acac)), 2,15 (s, 3H, C(CH₃)=N), 2,72 (sept, 2H, CH(dipp), ³J(¹H, ¹H) = 6,5 Hz), 3,95 (s, 3H, CH₃O), 5,32 (s, 2H, CH(acac)), 6,86 (bs, 1H, Ar-H), 7,00 (bs, 1H, Ar-H), 7,10 (d, 2H, Ar-H, ³J(¹H, ¹H) = 7,4 Hz), 7,73 (bs, 1H, Ar-H), 7,94 (d, 1H, Ar-H, ³J(¹H, ¹H) = 7,4 Hz). ¹³C NMR (THF-8D, 125,77): δ (ppm) 20,5 (C(CH₃)N), 26,3 CH₃(dipp), 30,7 (CH₃(acac)), 31,8 (CH(dipp)), 56,2 (CH₃O), 102,8 (CH(acac)), 115,6, 117,5, 126,3, 127,0, 139,1, 142,7, 150,1, 157,2, 167,1 (Ar-C), 170,2 (C=N), 196,3 (CO(acac)).

6.2.9 Syntéza komplexu C7

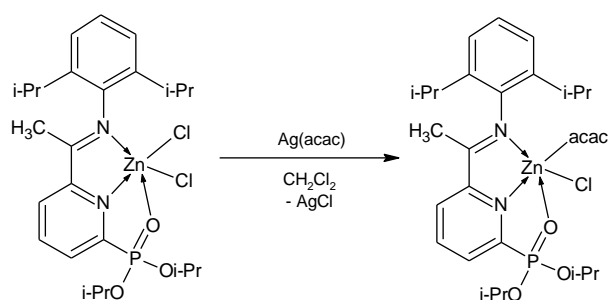


Pracovní postup: Sloučenina **C3** (100 mg, 0,2 mmol) byla rozpuštěna pod IA v CH₂Cl₂ (5 ml) a do tohoto roztoku byly přidány 2 ekvivalenty Ag(acac) (73 mg; 0,35 mmol). Reakční směs byla míchána 24 hodin za omezeného přístupu světla. Po skončení reakce bylo rozpouštědlo za sníženého tlaku odpařeno a odparek byl extrahován hexanem. Po odfiltrování nerozpustného materiálu byl roztok dán do chladu krystalizovat. Poté byl hexan zfiltrován a krystalický materiál byl vysušen za sníženého tlaku. Bylo získáno 74 mg (65 %) žlutého práškovitého materiálu charakterizovaného ¹H, ¹³C a ³¹P NMR spektroskopii jako **C7**.

Charakterizace: M = 630,5 g/mol. b.t. = 93,7-101,1 °C. Elementární analýza: naměřeno/vypočteno [hm. %]: C 55,2/55,4; H 6,7/6,8. ¹H NMR (THF-8D, 400,13 MHz): δ (ppm) 1,19 (d, 12H, CH₃(dipp), ³J(¹H, ¹H) = 6,9 Hz), 1,33 (d, 6H, CH₃(O-iPr), ³J(¹H, ¹H) =

6,2 Hz), 1,38 (d, 6H, CH₃(O-iPr), ³J(¹H, ¹H) = 6,2 Hz), 1,92 (s, 6H, CH₃(acac)), 3,01 (sept, 2H, CH(dipp), ³J(¹H, ¹H) = 6,9 Hz), 4,85 (sept, 2H, CH(O-iPr), ³J(¹H, ¹H) = 6,2 Hz), 5,34 (s, 2H, CH(acac)), 7,05-7,19 (m, 3H, Ar-H), 8,07-8,08 (m, 2H, Ar-H), 8,38 (s, 1H, CH=N), 8,45-8,48 (m, 1H, Ar-H). ¹³C NMR (THF-8D, 125,77): δ (ppm) 22,8 CH₃(dipp), 23,1 (CH₃(O-iPr)), 23,4 (CH₃(O-iPr)), 27,0 (CH(dipp)) 27,9 (CH₃(acac)), 71,1 (CH(O-iPr)), 98,8 (CH(acac)), 122,4, 122,8, 124,4, 129,2 (¹J(³¹P, ¹³C) = 97,7 Hz), 136,8, 148,6, 153,2, 154,6 (²J(³¹P, ¹³C) = 87,3 Hz), 155,0 (Ar-C), 163,2 (CH=N), 192,4 (CO(acac)). ³¹P NMR (THF-8D, 202,40 MHz): δ (ppm) 5,64.

6.2.10 Syntéza komplexu C8

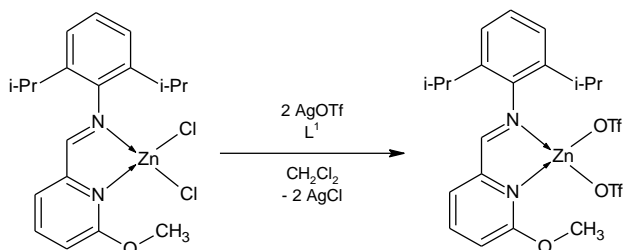


Pracovní postup: Analogicky k předchozí syntéze byla sloučenina **C4** (239 mg, 0,4 mmol) rozpuštěna pod IA v CH₂Cl₂ (10 ml) a do tohoto roztoku byly přidány 2 ekvivalenty Ag(acac) (170 mg; 0,8 mmol). Reakční směs byla míchána 24 hodin za omezeného přístupu světla. Po ukončení reakce byl produkt zpracován stejným způsobem jako předchozí sloučenina. Bylo získáno 178 mg (69 %) oranžového práškovitého materiálu charakterizovaného ¹H, ¹³C a ³¹P NMR spektroskopii jako **C8**.

Charakterizace: M = 644,5 g/mol. b.t. = 71-79 °C. Elementární analýza: naměřeno/vypočteno [hm. %]: C 55,9/56,1; H 6,9/7,0. ¹H NMR (THF-8D, 500,13 MHz): δ (ppm) 1,00 (d, 6H, CH₃dipp, ³J(¹H, ¹H) = 6,9 Hz), 1,03 (d, 6H, CH₃dipp, ³J(¹H, ¹H) = 6,9 Hz), 1,20 (d, 6H, CH₃(O-iPr), ³J(¹H, ¹H) = 6,2 Hz), 1,25 (d, 6H, CH₃(O-iPr), ³J(¹H, ¹H) = 6,2 Hz), 1,77 (s, 6H, CH₃(acac)), 2,11 (s, 3H, C(CH₃)=N), 2,63 (sept, 2H, CH(dipp), ³J(¹H, ¹H) = 6,9 Hz), 4,73 (sept, 2H, CH(O-iPr), ³J(¹H, ¹H) = 7,4 Hz) 5,20 (s, 2H, CH(acac)), 6,93 (t, 1H, Ar-H, ³J(¹H, ¹H) = 7,8 Hz), 7,03 (d, 2H, Ar-H, ³J(¹H, ¹H) = 7,7 Hz), 7,85-7,90 (m, 2H, Ar-H), 8,35 (d, 1H, Ar-H, ³J(¹H, ¹H) = 7,7 Hz). ¹³C NMR (THF-8D, 125,77): δ (ppm) 16,3 (C(CH₃)N), 22,1 (CH₃(dipp)), 22,6 (CH₃(dipp)) 23,2 (CH₃(O-iPr)), 23,4 (CH₃(O-iPr)), 27,0 (CH₃(acac)), 28,2 (CH(dipp)), 70,7 (CH(O-iPr)), 98,7 (CH(acac)), 122,6, 123,6, 128,6 (¹J(³¹P, ¹³C) = 97,7 Hz), 135,2, 136,4 (³J(³¹P, ¹³C) = 47,3 Hz), 146,3, 152,3, 154,1, 156,3

($^2J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 86,7 \text{ Hz}$) (Ar-C), 166,6 (C=N), 192,5 (CO(acac)). ^{31}P NMR (THF-8D, 202,40 MHz): δ (ppm) 13,03.

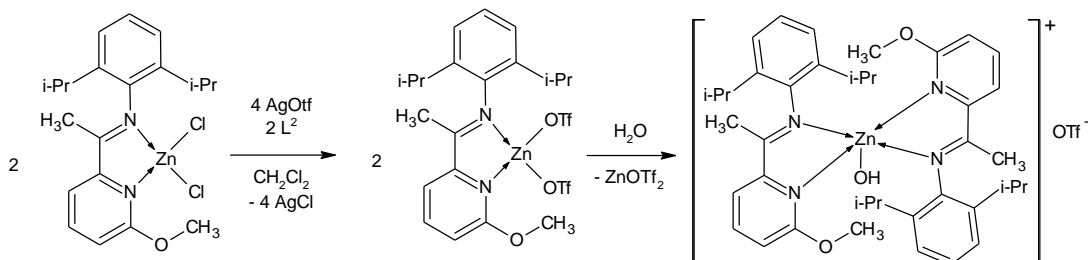
6.2.11 Syntéza komplexu C9



Pracovní postup: Sloučenina **C1** (232 mg, 0,4 mmol) rozpuštěna pod IA rozpuštěna v CH_2Cl_2 (5 ml) a do tohoto roztoku byly přidány 2 ekvivalenty $\text{Ag}(\text{OTf})$ (198 mg; 0,77 mmol) a jeden ekvivalent ligandu L^1 (114 mg, 0,4 mmol). Reakční směs byla míchána 24 hodin za omezeného přístupu světla. Po ukončení reakce byl roztok zfiltrován, filtrát byl odebrán a za sníženého tlaku bylo odpařeno rozpouštědlo. Odparek byl promyt malým množstvím hexanu (5 ml) a vysušen za sníženého tlaku. Bylo získáno 193 mg (76 %) žlutého práškovitého materiálu charakterizovaného pomocí ^1H , ^{13}C a ^{19}F NMR spektroskopie jako **C9**.

Charakterizace: $M = 659,84 \text{ g/mol}$. b.t. = 138,1-139°C. Elementární analýza: naměřeno/vypočteno [hm. %]: C 38,2/38,3; H 3,7/3,5. ^1H NMR (THF-8D, 500,13 MHz): δ (ppm) 1,17 (d, 12H, $\text{CH}_3(\text{dipp})$), $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6,0 \text{ Hz}$, 2,99 (bs, 2H, $\text{CH}(\text{dipp})$), 3,97 (s, 3H, CH_3O), 6,91 (bs, 1H, Ar-H), 7,07 (bs, 1H, Ar-H), 7,15 (bs, 1H, Ar-H), 7,80 (bs, 1H, Ar-H), 7,87 (bs, 2H, Ar-H), 8,20 (s, 1H, $\text{CH}=\text{N}$). ^{19}F NMR (THF-8D, 470,40 MHz): δ (ppm) -78,24.

6.2.12 Syntéza komplexu C10

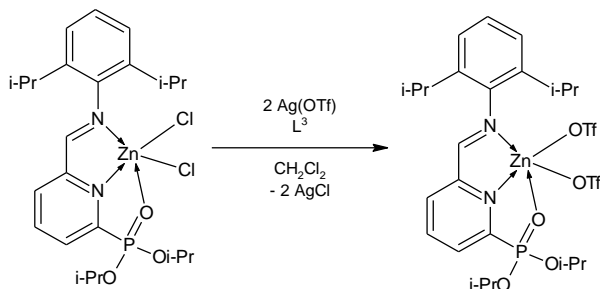


Pracovní postup: Analogicky k předchozí syntéze byla sloučenina **C2** (244 mg, 0,55 mmol) rozpuštěna pod IA rozpuštěna v CH_2Cl_2 (5 ml) a do tohoto roztoku byly přidány 2 ekvivalenty $\text{Ag}(\text{OTf})$ (280 mg; 1,1 mmol) a jeden ekvivalent ligandu L^2 (170 mg, 0,55 mmol). Reakční směs byla míchána 24 hodin za omezeného přístupu světla. Po ukončení reakce byl produkt

zpracován stejným způsobem jako předchozí sloučenina. Produktem byl bílý práškový materiál charakterizovaný pomocí ^1H , ^{13}C a ^{19}F NMR spektroskopie jako **C10**. Výtěžek syntézy byl 181 mg (71 %).

Charakterizace: $M = 852,4 \text{ g/mol}$. b.t. = dekompozice $212 \text{ }^\circ\text{C}$. Elementární analýza: naměřeno/vypočteno [hm. %]: C 57,8/57,6; H 6,3/6,2. ^1H NMR (THF-8D, 400,13 MHz): δ (ppm) 1,03 (d, 6H, $\text{CH}_3(\text{dipp})$, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6,7 \text{ Hz}$), 1,20 (d, 6H, $\text{CH}_3(\text{dipp})$, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6,6 \text{ Hz}$), 2,44 (s, 3H, $\text{C}(\text{CH}_3)=\text{N}$), 2,84 (sept, 2H, $\text{CH}(\text{dipp})$, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6,6 \text{ Hz}$), 4,06 (s, 3H, CH_3O), 6,63 (s, 1H, OH), 7,27 (bs, 3H, Ar-H), 7,53 (d, 1H, Ar-H, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 8,3 \text{ Hz}$), 7,95 (d, 1H, Ar-H, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7,4 \text{ Hz}$), 8,28 (t, 1H, Ar-H, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7,9 \text{ Hz}$). ^{13}C NMR (THF-8D, 125,77): δ (ppm) 17,8 ($\text{C}(\text{CH}_3)\text{N}$), 23,2 ($\text{CH}_3(\text{dipp})$), 25,4 ($\text{CH}_3(\text{dipp})$), 28,1 ($\text{CH}(\text{dipp})$), 56,3 (CH_3O), 113,1, 118,8, 119,1, 121,3, 124,2, 127,6, 140,1, 145,1, 164,5 (Ar-C), 173,7 ($\text{C}=\text{N}$). ^{19}F NMR (THF-8D, 470,40 MHz): δ (ppm) -80,96.

6.2.13 Syntéza komplexu C11

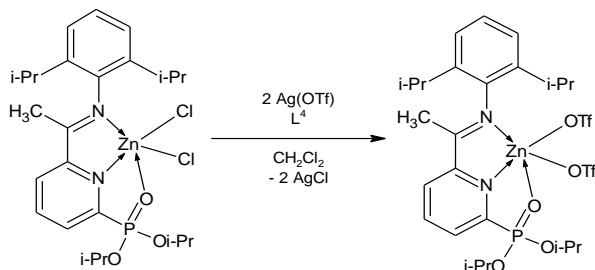


Pracovní postup: Analogicky k předchozím syntézám byla sloučenina **C3** (122 mg; 0,21 mmol) rozpuštěna pod IA v CH_2Cl_2 (5 ml) a do tohoto roztoku byly přidány 2 ekvivalenty $\text{Ag}(\text{OTf})$ (111 mg; 0,42 mmol) a jeden ekvivalent ligandu L^3 (93 mg; 0,21 mmol). Reakční směs byla míchána 24 hodin za omezeného přístupu světla. Po ukončení reakce byl produkt zpracován stejným způsobem jako předchozí sloučeniny. Výtěžek syntézy činil 118 mg (69 %) okrového práškovitého materiálu charakterizovaného ^1H , ^{13}C , ^{19}F a ^{31}P NMR spektroskopii jako **C11**.

Charakterizace: $M = 793,95 \text{ g/mol}$. b.t. = $81,3\text{-}85,3^\circ\text{C}$. Elementární analýza: naměřeno/vypočteno [hm. %]: C 39,3/39,4; H 4,4/4,5. ^1H NMR (THF-8D, 400,13 MHz): δ (ppm) 1,15 (d, 12H, $\text{CH}_3(\text{dipp})$, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6,7 \text{ Hz}$), 1,30 (d, 6H, $\text{CH}_3(\text{O-iPr})$, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6,1 \text{ Hz}$), 1,39 (d, 6H, $\text{CH}_3(\text{O-iPr})$, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6,1 \text{ Hz}$), 3,12 (sept, 2H, $\text{CH}(\text{dipp})$, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6,6 \text{ Hz}$), 4,91 (sept, 2H, $\text{CH}(\text{O-iPr})$, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6,1 \text{ Hz}$), 7,18-7,23 (m, 3H, Ar-H), 8,20 (bs,

1H, Ar-H), 8,35 (bs, 2H, Ar-H), 8,61 (s, 1H, CH=N). ^{19}F NMR (THF-8D, 470,40 MHz): δ (ppm) -79,00. ^{31}P NMR (THF-8D, 202,40 MHz): δ (ppm) 8,15.

6.2.14 Syntéza komplexu C12



Pracovní postup: Analogicky k předchozím syntézám byla sloučenina **C4** (125 mg; 0,22 mmol) rozpuštěna pod IA v CH_2Cl_2 (5 ml) a do tohoto roztoku byly přidány 2 ekvivalenty $\text{Ag}(\text{OTf})$ (111 mg; 0,43 mmol) a jeden ekvivalent ligandu **L⁴** (96 mg; 0,22 mmol). Reakční směs byla míchána 24 hodin za omezeného přístupu světla. Po ukončení reakce byl produkt zpracován stejným způsobem jako předchozí sloučeniny. Bylo získáno 127 mg (73 %) světle hnědého práškovitého materiálu charakterizovaného ^1H , ^{13}C , ^{19}F a ^{31}P NMR spektroskopii jako **C12**.

Charakterizace: $M = 807,95$ g/mol. b.t. = 83,8-90,5 °C. Elementární analýza: naměřeno/vypočteno [hm. %]: C 40,1/39,8; H 4,6/4,5. ^1H NMR (THF-8D, 400,13 MHz): δ (ppm) 1,14 (d, 6H, $\text{CH}_3(\text{dipp})$, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6,8$ Hz), 1,19 (d, 6H, $\text{CH}_3(\text{dipp})$, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6,7$ Hz), 1,35 (d, 6H, $\text{CH}_3(\text{O-iPr})$, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6,0$ Hz), 1,42 (d, 6H, $\text{CH}_3(\text{O-iPr})$, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6,1$ Hz), 2,38 (s, 3H, $\text{C}(\text{CH}_3)=\text{N}$), 2,93 (bs, 2H, $\text{CH}(\text{dipp})$), 4,97 (bs, 2H, $\text{CH}(\text{O-iPr})$), 6,95 (d, 3H, Ar-H), 7,23(d, 3H, Ar-H), 7,53 (d, 1H, Ar-H), 8,14 (bs, 1H, Ar-H), 8,53 (d, 1H, Ar-H, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 8,0$ Hz). ^{19}F NMR (THF-8D, 400,13 MHz): δ (ppm) 79,10. ^{31}P NMR (CDCl_3 , 500,13 MHz): δ (ppm) 8,25.

6.3 Polymerace L-Laktidu

Jako katalyzátory ROP rekrystalizovaného L-Laktidu byly použity komplexy C5-C12. Polymerace probíhala v tavenině při teplotě 140 °C. Poměr monomer:katalyzátor činil 100:1. Doba polymerace byla stanovena na 45 minut. Po této době byla konverze stanovena pomocí ^1H NMR spektroskopie. Vzniklé polymery byly izolovány srážením v ledovém methanolu a vysušeny. Molekulová hmotnost a index polydisperzity byl stanoven pomocí GPC analýzy.

Při použití komplexů C5-C8 nebylo nutné přidávat protický koiniciátor (benzylalkohol), zatímco při použití komplexů C9-C12 přidán byl. Z výsledků měření vyplývá, že vliv aniontu na konverzi je značný. Polymerace pomocí komplexů obsahující acetylacetonátový aniont (C5-C8) dosahuje vysoké konverze (77 resp. 95 %), zatímco polymerace pomocí komplexů obsahující trifluormethansulfonátový aniont (C9-C12) nedosahuje žádné nebo jen minimální konverze. Je to v rozporu s teoretickou částí, kde je uveden opačný trend při použití komplexů na bázi hybridguadininu. Patrný je i vliv struktury ligandu na konverzi. Komplexy obsahující ve své struktuře iminový ligand (L^1 , L^3) mají vyšší konverzi, než komplexy obsahující ketiminový ligand (L^2 , L^4), přičemž komplexy s tridentátními ligandy (L^3 , L^4) opět vykazují vyšší konverzi, než bidentátní ligandy (L^1 , L^2). Nejvyšší konverze tedy dosáhl komplex obsahující tridentátní iminový ligand a acetylacetonátovým kompenzujícím aniontem (C8).

Tabulka 4: Polymerace rekrystalizovaného L-laktidu za použití katalyzátoru C5-C12, 1 molární % katalyzátoru, 140 °C

Komplex	Čas (min)	Konverze (%)	Mn (teor.) (g/mol)	Mn (exp. pro stand.) (g/mol)	Mn (exp. pro laktid) (g/mol)	PDI
C5	45	77	11200	35300	20500	1,88
C6	45	47	6800	30100	17500	1,50
C7	45	95	13700	9800	5700	5,57
C8	45	88	12700	46100	26800	1,97
C9	45	0	0	-	-	-
C10	45	0	0	-	-	-
C11	45	13	1900	-	-	-
C12	45	11	1600	-	-	-

Katalyzátory, které byly aktivní pro ROP rekrystalizovaného L-Laktidu (C5-C8), byly následně testovány na ROP surového (technického) L-Laktidu, což více odpovídá reáliím průmyslového prostředí. Konverze byla mnohem nižší, proto se polymery nepodařilo vysrážet v dostatečném množství, až na vzorek katalyzovaný komplexem C5, kde se to podařilo. Velikost konverze v závislosti na struktuře katalyzátoru koresponduje s předchozím testem. Výsledky jsou uvedeny v Tabulce 5.

Tabulka 5: Polymerace surového L-laktidu za použití katalyzátoru C5-C8, 1 molární % katalyzátoru, 140 °C

Komplex	Čas (min)	Konverze (%)	Mn (teor.) (g/mol)	Mn (exp. pro stand.) (g/mol)	Mn (exp. pro laktid) (g/mol)	PDI
C5	45	25	3600	2300	1300	4,17
C6	45	18	2600	-	-	-
C7	45	33	4800	-	-	-
C8	45	25	3600	-	-	-

7 Závěr

V rámci této bakalářské práce byla vypracována literární rešerše mapující možnosti přípravy alifatických polyesterů metodou Ring-Opening Polymerization. Byly představeny a popsány jednotlivé mechanismy ROP, důraz byl kladen především na ROP katalyzovanou komplexy kovů. Z široké variability možných iniciátorů na bázi komplexů nejrůznějších kovů byly stěžejní *N,N*-chelataující komplexy zinku. Na několika příkladech zinečnatých komplexů bylo ukázáno, jak struktura ligandu, koordinační číslo komplexu nebo volba kompenzujícího aniontu ovlivňují strukturu a vlastnosti výsledného polymeru. Dále byly představeny možnosti využití těchto polymerů například ve farmacii, chirurgii, elektrotechnice, zemědělství nebo jako obalové materiály, které vykazují biodegradovatelnost a mohou tak přispět k řešení současné krize znečištění planety plastovým odpadem.

V experimentální části byly syntetizovány dva nové *N,N,O*-chelataující ligandy: 2-[(2,6-*i*Pr₂-C₆H₃)N=CH]-6-[(*i*PrO)₂P=O]C₆H₅N (**L³**) a 2-[(2,6-*i*Pr₂-C₆H₃)N=C(CH₃)]-6-[(*i*PrO)₂P=O]C₆H₅N (**L⁴**). Dále byly použity již dva známé *N,N*-chelataující ligandy: 2-[(2,6-*i*Pr₂-C₆H₃)N=CH]-6-(MeO)C₆H₅N (**L¹**) a 2-[(2,6-*i*Pr₂-C₆H₃)N=C(CH₃)]-6-(MeO)C₆H₅N (**L²**). Tyto ligandy byly následně využity pro přípravu série zinečnatých komplexů L¹⁻⁴ZnCl₂ (**C1-C4**), L¹⁻²Zn(acac)₂ (**C5-C6**), (L³⁻⁴)Zn(acac)Cl (**C7-C8**) a L¹⁻⁴Zn(OTf)₂ (**C9-C12**), které (zejména komplex **C10**) podléhají hydrolyze.

Komplexy C5-C12 byly následně testovány jako iniciátory polymerace rekrystalizovaného laktidu. Rozdílné struktury ligandů, a tedy i celých komplexů a výběr kompenzujícího aniontů ovlivňoval konverzi polymerace i polydisperzitu vzniklých polymerů. Jako úspěšné iniciátory byly shledány komplexy C5-C8, které byly dále testovány jako iniciátory polymerace surového laktidu.

8 Literatura

- [1] Ch. Zhang, *Biodegradable Polyesters* **2015**, Chapter 1 (6-18 s.), Publisher: Wiley, Editors: S. Fakirov, ISBN 978-3527330867.
- [2] *Polylactic acid: Synthesis, Structure, Properties, Processing and Applications* **2010**, Publisher: Wiley, Editors: R. Auras, L.-T. Lim, S. E. M. Selke, H. Tsuji, 306-414, ISBN 978-0470649848.
- [3] J. Kizlink, *Technologie chemických látek a jejich použití* **2011**, 464-465, Publisher: VUTIUM, ISBN 978-80-214-4046-3.
- [4] *Handbook_Ring-Opening Polymerization* **2009**, (53-290 s), Publisher: Wiley, Editors: P. Dubois, O. Coulembier, J.-M. Raquez, ISBN 978-3-527-31953-4.
- [5] Y. Hu, W.-A. Daoud, K. K. L. Cheuk, C. S. K. Lin, *Materials* **2016**, 9, 133.
- [6] J. Ouyang, R. Ma, Z. Zheng, C. Cai, M. Zhang, T. Jiang, *Bioresour. Technol.* **2013**, 135, 475-480.
- [7] K. Hofvendahl, B. Hahn-Hägerdal, *Enzyme Microb. Tech.* 2000, 26 (2-4), 87-107.
- [8] Komesu et al., *BioResources* **2017**, 12 (2), 4364-4376.
- [9] T. Ghaffar, M. Irshad, Z. Anwar, T. Aqil, Z. Zulifqar, A. Tariq, M. Kamran, N. Ehsan, S. Mehmood, *Journal of Radiation Research and Applied Science* **2014**, 7, 223-224.
- [10] D. Riggle, *BioCycle* **1998**, 64.
- [11] D. F. Williams, *Eng. Med.* **1981**, 10, 5-7.
- [12] P. Degée, P. Dubois, R. Jérôme, *Macromol. Chem. Phys.* **1997**, 198, 1985-1995.
- [13] D. Cam, M. Marucci, *Polymer* **1997**, 38, 1879-1884.
- [14] Y. Q. Wang, J. Y. Cai, *Curr. Appl. Phys.* **2007**, 7S1, 108-111.
- [15] L. A. Román-Ramírez, P. Mckeown, M. D. Jones, J. Wood, *ACS Catalysis* **2019**, 9 (1), 409-414.
- [16] K. Oksman, M. Skrifvars, J. F. Selin, *Compos. Sci. Technol.* **2003**, 63, 1317.
- [17] L. S. Liu, V. L. Finkenstadt, C. K. Liu, T. Jin, M. L. Fishman, K. B. Hicks, *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, 106, 801.
- [18] P. A. Gunatillake, R. Adhikar, *Polymers for tissue engineering European Cells and Materials* **2003**, 5, 2-11.
- [19] P. Menei, C. Montero-Menei, M.-C. Venier, J.-P. Benoit, *Expert Opin. Drug Delivery*, **2005**, 2 (2), 363-376.

- [20] E. Waris, Y.T. Konttinen, N. Ashammakhi, R. Suuronen., S. Santavirta, (2004). *Expert Rev. Med. Devices* **2004**, *1* (2), 229–240.
- [21] A. L. Sisson, D. Ekinici, A. Lendlein, *Polymer* **2013**, *54*, 4334.
- [22] R. L. Kronenthal, *Polymer Sci. Technol.* **1975**, *8*, 119-137.
- [23] C. G. Pitt, T. A. Marks, A. Schindler, Naltrexone. R. E. Willette, G. Barnet, *National Institute on Drug Abuse Research Monograph* **1980**. 28, 232-253.
- [24] O. Nuyken, S. D. Pask, *Polymers* **2013**, *5*, 362-383.
- [25] D. Baskaran, A. H. E. Müller, *Controlled and Living Polymerizations* **2009**, Chapter 1 (1-2), Publisher: Wiley, Editors: K. Matyjaszewski, A.H.E, ISBN 978-3-527-32492-7.
- [26] S. Boileau, *Comprehensive Polymer Science* **1989**, (G. Allen, J.C. Bevington), 467-487.
- [27] E. J. Frazza, E. E. J. Schmitt, *Mat. Res.* **1971**, *1*, 43.
- [28] N. Ajellal, J.-F. Carpentier, C. Guillaume, S. M. Guillaume, M. Helou, V. Poirier, Y. Sarazin, A. Trifonov, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 8363.
- [29] A. V. Ambade, *Metal-Catalyzed Polymerization: Fundamentals to Applications* **2018**, Chapter 4 (138-143), Publisher: Taylor & Francis Group, Editors: S. H. Chikkali, ISBN 978-1-4987-6757-6.
- [30] P. Steiniger, P. M. Schäfer, C. Wölper, J. Henkel, A. N. Ksiazkiewicz, A. Pich, S. Herres-Pawlis, S. Schulz, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, 4014.
- [31] F. M. García-Valle, R. Estivill, C. Gallegos, T. Cuenca, M. E. G. Mosquera, V. Taberero, J.Cano, *Organometallics* **2015**, *34*, 477.
- [32] C. Gallegos, V. Taberero, M. E. G. Mosquera, T. Cuenca, J. Cano, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, 5128-5129.
- [33] J. Bhattacharjee, A. Harinath, H. P. Nayek, A. Sarkar, T. K. Panda, *Chem. Eur.J* **2017**, *23*, 9320.
- [34] J. Wu, T. L. Yu, C. T. Chen, C. C. Lin, *Coord. Chem. Rev.* 2006, *250*, 602– 626.
- [35] (a) F. Chabot, M. Vert, S. Chapelle, P. Granger, *Polymer* **1983**, *24*, 53. (b) G. Schwach, J. Coudane, R. Engel, M. Vert, *Polym. Int.* **1998**, *46*, 177.
- [36] O. Dechy-Cabaret, B. Martin-Vaca, D. Bourissou, *Chemical Reviews*, **2004**, Vol. 104, *12*, 6150.
- [37] A. Döring, U. Flörke, A. Hoffmann, M. D. Jones, D. Kuckling, J. M. de Vasconcellos, S. Herres-Pawlis, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2015**, 641, (12-13), 2147–2151.

- [38] I. dos Santos Vieira, S. Herres-Pawlis, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 765–774.
- [39] A. Metz, J. Heck, C. M. Gohlke, K. Kröckert, Y. Louven, P. McKeown, A. Hoffmann, M. D. Jones, S. Herres-Pawlis, *Inorganics* **2017**, 5, 85.
- [40] J. Bai, X. Xiao, Y. Zhang, J. Chaob, X. Chen, *Dalton Trans.* **2017**, 46, 9853.
- [41] Q. Hu, S. Jie, P. Braunstein, B.-G. Li, *Journal of Organometallic Chemistry* **2019**, 882, 2.
- [42] T. Irrgang, S. Keller, H. Maisel, W. Kretschmer, R. Kempe, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 4225.
- [43] C. Bianchini, D. Gatteschi, G. Giambastiani, I. G. Rios, A. Ienco, F. Laschi, C. Mealli, A. Meli, L. Sorace, A. Toti, F. Vizza, *Organometallics* **2007**, 26, 728.