

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

DIPLOMOVÁ PRÁCE

2020

Bc. Barbora Palatášová

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická

N,N-chelatované sloučeniny lithia, zinku a hliníku jako katalyzátory
ring-opening polymerace ϵ -kaprolaktonu

Diplomová práce

Autor: Bc. Barbora Palatášová

Vedoucí: Ing. Miroslav Novák, Ph.D.

2020

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2019/2020

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Bc. Barbora Palatášová**
Osobní číslo: **C17538**
Studijní program: **N2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Technologie výroby a zpracování polymerů**
Téma práce: **N,N-chelatované sloučeniny lithia, zinku a hliníku jako katalyzátory ring-opening polymerace ϵ -kaprolaktonu**
Zadávací katedra: **Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek**

Zásady pro vypracování

1. Literární rešerše zaměřená na využití N,N-chelatovaných sloučenin lithia, zinku a hliníku jako katalyzátorů ring-opening polymerace ϵ -kaprolaktonu.
 2. Syntéza vybraných lithných, zinečnatých a hlinitých sloučenin odvozených od iminopyridinového ligandu.
 3. Testování katalytické aktivity připravených sloučenin při ring-opening polymeraci ϵ -kaprolaktonu.
-

Rozsah pracovní zprávy:
Rozsah grafických prací:
Forma zpracování diplomové práce: **tištěná**

Seznam doporučené 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 diplomové práce: **Ing. Miroslav Novák, Ph.D.**
Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek

Datum zadání diplomové práce: **20. prosince 2019**

Termín odevzdání diplomové práce: **7. května 2020**

L.S.

prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

Ing. David Veselý, Ph.D.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 28. února 2020

Prohlášení

Tuto práci jsem vypracovala samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem k práci využila, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byla jsem seznámena 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 § 47 b 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.

Pardubice

Bc. Barbora Palatášová

Poděkování

Velmi ráda bych touto cestou poděkovala svému vedoucímu diplomové práce Ing. Miroslavu Novákovi, Ph.D. za odborné vedení, cenné rady, ochotu, vstřícnost, trpělivost a všestrannou pomoc při řešení experimentální části a vypracování této práce.

Dále bych ráda poděkovala celé své rodině, která mě podporovala po celou dobu mého studia, především svému manželovi a dceři, kteří byli mojí největší oporou a pomocí, obzvláště v posledních letech mého studia.

Anotace

V rámci této diplomové práce byla vypracována literární rešerše zaměřená na teorii biodegradabilních polymerů, jejich přípravu pomocí ring-opening polymerace a na jejich využití. V další části byl popsán koordinačně-inzerční mechanismus ROP, který byl u námi prováděných reakcí pozorován. V poslední části literární rešerše byly popsány dosud známé a využívané komplexy lithia, zinku a hliníku na bázi N,N-chelatujících ligandů, které se úspěšně využívají jako katalyzátory pro ROP ϵ -kaprolaktonu.

V rámci experimentální části byl připraven N,N-chelatující α -iminopyridinový ligand **L²** a použit již známý N,N-chelatující α -ketiminopyridinový ligand **L¹**. Tyto dva ligandy byly následně použity pro syntézu lithných, zinečnatých a hlinitých sloučenin **1-8**. Nově připravené sloučeniny byly vyzkoušeny jako katalyzátory pro ring-opening polymeraci ϵ -kaprolaktonu.

Klíčová slova: biodegradabilní polymer, ring-opening polymerace, ϵ -kaprolakton,
N,N-chelatující ligand

Annotation

In this thesis, a literature review focusing on the theory of biodegradable polymers, preparation by ring-opening polymerization and their use was elaborated. As the main ongoing mechanism, the coordination-insertion mechanism was described. In the last part of literature review, most known and used complexes of lithium, zinc and aluminium stabilized by N,N-chelating ligands, used as efficient catalysts for ROP of ϵ -caprolactone were discussed.

In the experimental part, new N,N-chelating α -iminopyridine ligand **L²** was synthesized. There was used already known N,N-chelating α -ketiminopyridine ligand **L¹**. These two ligands were used to synthesis of lithium, zinc and aluminium compounds **1-8**. Newly prepared compounds were used as catalysts for ring-opening polymerization of ϵ -caprolactone.

Key words: biodegradable polymers, ring-openig polymerization, ϵ -caprolacton,
N,N-chelating ligand

OBSAH

ÚVOD.....	10
1 TEORETICKÁ ČÁST	11
1.1 Biodegradabilní polymery	11
1.2 Alifatické polyestery	11
1.2.1 Polykaprolakton (PCL)	12
1.2.1.1 Syntéza.....	12
1.2.1.2 Biodegradace	12
1.2.1.3 Využití polykaprolaktonu	13
1.3 Ring-opening polymerace (ROP)	14
1.3.1 Ring-opening polymerizace cyklických esterů.....	15
1.3.1.1 Koordinačně-inzerční mechanismus ROP	16
1.4 Katalyzátory pro ROP.....	17
1.4.1 N,N-chelatované lithné komplexy	19
1.4.1.1 Amidinátové lithné komplexy	19
1.4.1.2 Triazolové lithné komplexy	20
1.4.1.3 Iminopyrrolidové lithné komplexy	21
1.4.1.4 Ostatní komplexy lithia stabilizované N,N-ligandy	21
1.4.2 N,N-chelatované zinečnaté komplexy	21
1.4.2.1 Neutrální N,N-chelatované zinečnaté komplexy	22
1.4.2.2 Kationtové N,N-chelatované zinečnaté komplexy	26
1.4.3 N,N-chelatované hlinité komplexy	29
1.4.3.1 Neutrální N,N-chelatované hlinité komplexy.....	29
1.4.3.2 Kationtové N,N-chelatované hlinité komplexy	34
2 CÍLE A ZÁMĚRY	36
3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	39
3.1 Metody strukturálního výzkumu.....	39
Multinukleární NMR spektroskopie	39
Rentgenostrukturální analýza monokrystalického materiálu.....	39
Bod tání.....	40
Elementární analýza.....	40
3.2 Syntéza.....	41
3.2.1 Syntéza použitých ligandů	43
3.2.1.1 Syntéza ligandu L ¹	43
3.2.1.2 Syntéza ligandu L ²	43
3.2.2 Syntéza komplexů.....	45
3.2.2.1 Syntéza sloučeniny 1·(THF) ₂	45

3.2.2.2 Syntéza sloučeniny 2	46
3.2.2.3 Syntéza sloučeniny 3	47
3.2.2.4 Syntéza sloučeniny 4	48
3.2.2.5 Syntéza sloučeniny 5	49
3.2.2.6 Syntéza sloučeniny 6	50
3.2.2.7 Syntéza sloučeniny 7	51
3.2.2.8 Syntéza sloučeniny 8	52
3.2.3 Obecná metoda polymerace	53
4 VÝSLEDKY A DISKUZE	54
4.1 Syntéza a charakterizace ligandů	54
4.2 Syntéza a charakterizace katalyzátorů	54
4.3 Polymerace ϵ -kaprolaktonu	65
5 ZÁVĚR	72
6 ZDROJE	73

ÚVOD

Všichni se každý den setkáváme s věcmi vyrobenými z polymerů – plastů. Tyto polymery jsou všude kolem nás od kosmetiky přes oblečení až po cestování. Vzhledem k tomu, že tyto materiály skvěle odolávají vnějším podmínkám, jejich rozklad trvá několik desítek i stovek let. V současné době, mnohdy nazývané také jako „doba plastová“, jsou největším problémem právě nerozložitelné plasty, kterých se denně vyprodukuje i spotřebuje tuny. Zmíněné materiály jsou svými vlastnostmi pro aplikace v mnoha průmyslových odvětvích ideální. Problém nastává při jejich likvidaci. Vzhledem k tomu, že recyklace plastů řeší tento problém zcela zanedbatelným procentem, použité plasty se hromadí v oceánech, jsou spalovány, a tím znečišťují jak ovzduší, tak všechny ekosystémy, což má velmi negativní dopad na naši planetu Zemi. S ohledem na tyto skutečnosti byly poprvé v roce 1980 představeny biodegradabilní polymery.^[1]

Biodegradabilní polymery obsahují ve své struktuře hydrolyzovatelnou skupinu – esterovou, anhydridovou, amidovou či karbonátovou. Nejvíce studovanou skupinou jsou díky své různorodosti a syntetické všestrannosti alifatické polyestery.^[2] Mezi tyto polyestery patří také polykaprolakton, který je snadno připravitelný ze svého cyklického monomeru ϵ -kaprolaktonu katalyzovanou ring-opening polymerací. Polykaprolakton se svými fyzikálními i chemickými vlastnostmi, především tedy svou rozložitelností, se jeví jako skvělý materiál, který nahrazuje nerozložitelné plasty v mnoha odvětvích. Díky stále většímu úsilí věnovanému vývoji těchto alternativních možností a zákazem výroby a používání zcela nepotřebných plastových výrobků tak svítá do budoucna alespoň malá naděje na zlepšení tohoto globálního problému ohrožujícího nejen lidské životy.

1 TEORETICKÁ ČÁST

1.1 Biodegradabilní polymery

Vzhledem ke každodenním narůstajícím otázkám, co s klasickým plastovým odpadem, který se ve velké míře hromadí v životním prostředí, je nezbytné nacházet různé alternativy. Jednou z možností je používat biodegradabilní polymerní materiály, které zaznamenávají v posledních letech velký nárůst zájmu. Používají se v mnoha odvětvích, zejména jako obalové materiály, v medicíně, farmacii, zemědělství a dalších oborech. Zejména v lékařských aplikacích mohou nové syntetické biodegradabilní polymerní materiály poskytovat značné zlepšení díky jejich přizpůsobitelným tepelným i mechanickým vlastnostem a jejich rozkladu na netoxické produkty.

Existují dva druhy biodegradabilních polymerů – syntetické a přírodní. Polymery se dají získat buď výrobou z ropných (neobnovitelných) zdrojů nebo z biologických (obnovitelných) zdrojů.^[1] Mezi různými skupinami biodegradabilních polymerů jsou alifatické polyestery ve vedoucí pozici, protože hydrolytickým a/nebo enzymatickým štěpením vznikají hydroxykarboxylové kyseliny, které jsou ve většině případů nakonec metabolizovány. Typickými příklady jsou polylaktid, polyglykolid a polykaprolakton. Klíčovými vlastnostmi jsou rychlost degradace a povrchové a chemické složení, které lze optimalizovat přípravou homo a/nebo kopolymerů.^[2]

1.2 Alifatické polyestery

Tato skupina je velmi intenzivně studovanou třídou biodegradabilních polymerů díky jejich velké rozmanitosti a syntetické všestrannosti. Uplatnění zde nachází široká škála monomerů. Dnes již existuje mnoho způsobů, jak syntetizovat polyestery a stále se vyvíjí nové.

Jedním ze způsobů je polykondenzace difunkčních monomerů. Tato reakce vede k polymerům s nízkou molekulovou hmotností, které jsou pro praktické využití méně vhodné. Druhým způsobem je ring-opening polymerace (ROP). Tento druh polymerace se uplatňuje především tam, kde je vyžadována vysoká molekulová hmotnost finálních polymerů. Nejvíce biodegradabilních polyesterů je připravováno ROP pěti, šesti nebo sedmičlenných kruhů laktonů nebo laktidů.

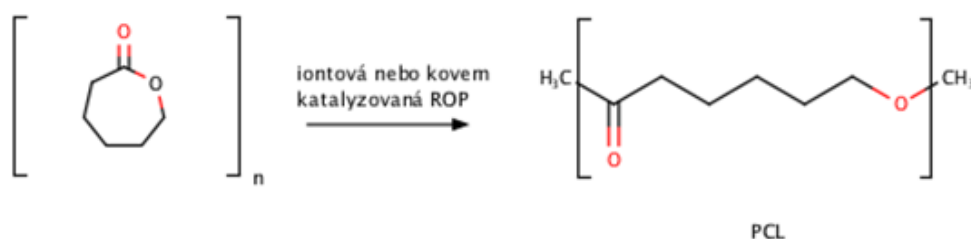
Alifatické polyestery mohou být rozděleny na dva typy. První skupinou jsou polyhydroxylaktony. Tyto polymery jsou syntetizovány z hydroxykyselin (HO-R-COOH). Jako příklad lze uvést polyglykolid nebo polylaktid. Druhá skupina zahrnuje polyestery, které jsou připravovány polykondenzací diolů a dikarboxylových kyselin.^[1]

1.2.1 Polykaprolakton (PCL)

I přes ropný zdroj monomeru, je v dnešní době stále jedním z nejvíce studovaných biodegradabilních alifatických polyesterů polykaprolakton s obecným vzorcem $-\text{O}(\text{CH}_2)_5(\text{CO})_n-$.

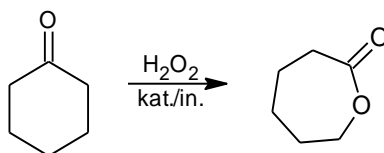
1.2.1.1 Syntéza

Od prvních pokusů o realizaci přípravy tohoto biodegradabilního polyesteru se polykaprolakton připravuje zásadně iontovou ring-opening polymerací a kovem katalyzovanou ring-opening polymerací z cyklického monomeru ϵ -kaprolaktonu (Obrázek 1).^[6]



Obrázek 1 Syntéza polykaprolaktonu iontovou nebo kovem-katalyzovanou ROP

Cyklický monomer ϵ -kaprolakton je relativně levná látka, která se průmyslově vyrábí Bayer-Villigerovou oxidací cyklohexanonu peroxidem vodíku v přítomnosti katalyzátoru/iniciátoru (Obrázek 2).^[7,8]



Obrázek 2 Syntéza ϵ -kaprolaktonu Bayer-Villigerovou oxidací cyklohexanonu

1.2.1.2 Biodegradace

Jak již bylo zmíněno, jedním z klíčových faktorů, který se podílí na širokém využití PCL v různých odvětvích, je jeho biologická rozložitelnost. Principiálně existují dva způsoby, kterými může být polymerní řetězec hydrolyzován – pasivně chemicky hydrolyzou nebo aktivně enzymatickou reakcí. Degradace může probíhat pomocí živých organismů, jako jsou bakterie či houby.^[9] Mnoho syntetických alifatických polyesterů využívaných v medicíně aplikacích, a tedy i PCL, degradují zásadně čistě hydrolyticky.^[3]

Vliv na rychlost degradace má mnoho faktorů – například povaha chemických vazeb v hlavním polymerním řetězci, hydrofilita, molekulová hmotnost, krystalinita, kompozice kopolymerů a přítomnost nízkomolekulárních sloučenin. Další pozornost je věnována ztrátě mechanické stability polymerů během degradace, což nemusí být vždy žádaný jev, pokud tato ztráta stability probíhá příliš rychle. Při aplikacích hlavně v medicíně je důležitá také toxicita degradačních produktů, které jsou přítomny ve vysokých koncentracích.

Rychlejší degradace je pozorována u polymeru v amorfní fázi. V zásadě degradace PCL začíná difúzí vody do amorfních částí a následuje hydrolytické štěpení esterové vazby nejprve v amorfní a poté v krystalické fázi. Tato reakce je autokatalyzována karboxylovou kyselinou, která se tvoří v průběhu hydrolýzy, ale zároveň může být katalyzována i enzymy.^[11]

1.2.1.3 Využití polykaprolaktonu

PCL má několik vlastností, díky kterým byl studován jako vhodný materiál pro různé aplikace. Vedle biodegradace je jednou z těchto vlastností snadná mísitelnost s řadou komerčních polymerů jako je PVC nebo polykarbonát bisfenolu A. Ve srovnání s poly(D, L-laktidem) má delší dobu degradace, což je nevýhodou v oblasti lékařských aplikací. In vivo degradace poly(D, L-laktidu) byla téměř třikrát rychlejší než štěpení polykaprolaktonu za stejných podmínek. Ke kopolymeraci ϵ -kaprolaktonu byly použity různé postupy ke zvýšení rychlosti degradace. Výsledné kopolymery ϵ -kaprolaktonu se degradovaly mnohem rychleji než homopolymery. Tato skutečnost byla přičítána morfologickým rozdílům, zvláště snížení krystalinity a snížení teploty skelného přechodu T_g .^[2]

Využití PCL je tedy následující:

a) Základy pro tkáňové inženýrství

Pro tyto účely je zcela zásadní správný výběr stavebních polymerů z hlediska degradace, mechanických vlastností a zpracovatelnosti běžně používanými metodami výroby a biologické kompatibility za různých podmínek.^[12] Proto jsou v této oblasti dobře uplatnitelné alifatické polyestery jako je PCL, a to díky své dobré biokompatibilitě a dobré zpracovatelnosti.

b) Biodegradabilní nosiče pro přenos léčiv

Biodegradabilní polymery v současné době zaznamenávají největší úspěch při návrhu způsobu doručení léčiva na cílové místo díky jejich snadnému následnému odstranění z těla přes metabolity polymeru.^[13]

c) Ostatní lékařská zařízení

PCL je vhodný pro výrobu inovativních zařízení, která jsou nepřímo propojena s přírodními vlákny, což také vyžaduje jistou úroveň biokompatibility.^[14]

d) Biodegradabilní balicí fólie

Aplikace pro balicí techniky jsou jednou z nejintenzivněji studovaných oblastí pro použití materiálů na bázi PCL v porovnání s klasickými plastovými obaly na bázi ropy. I přes svou vyšší cenu oproti klasickým plastovým obalům se míra jejich využívání zvětšuje, především v potravinářském průmyslu.^[15]

Úspěšné použití PCL a jeho kopolymerů v různých oborech, od biomedicinské vědy k ekologicky udržitelným materiálům, ukazuje jejich vhodnost pro výrobu produktů s dlouhou dobou degradace. Snadná manipulace s fyzikálními, chemickými a biologickými vlastnostmi PCL usnadňuje přizpůsobení kinetiky degradace potřebné pro specifické účely.^[16]

1.3 Ring-opening polymerace (ROP)

Možnost pečlivě řídit a kontrolovat syntézu pokročilých makromolekulárních struktur byla v minulých desetiletích důležitým předmětem polymerních výzkumů.

Jak již bylo uvedeno, polylaktony (a polylaktidy) mohou být připraveny dvěma různými cestami, a to polykondenzací hydroxykarboxylových kyselin nebo ring-opening polymerací cyklických esterů. Polykondenzační technika je levnější než ROP, ale je obtížné získat vysokomolekulární polymery, specifické koncové skupiny a připravit dobře definované kopolymery. ROP laktonů (a laktidů) byla v posledních 40 letech velmi důkladně studována s cílem připravit různé biomedicínální polymery kontrolovaně-řízenými způsoby. Carothers a jeho spolupracovníci studovali nejprve ROP pro laktony, anhydridy a karbonáty.^[17,18,19,20] Od té doby byl tento způsob aplikován na rozmanitou škálu monomerů pro výrobu různých typů polymerů a bylo vyvinuto velké množství iniciátorů a katalyzátorů. Výsledné polymery v mnoha ohledech vykazovaly velmi užitečné vlastnosti jako technické výrobky. Pro studium polymerizace cyklických esterů existuje tedy několik důvodů. Hlavním z nich je využití potenciálu syntetické polymerní chemie pro přípravu různých polymerů pod kontrolou efektů ovlivňujících vlastnosti výsledných produktů.^[2]

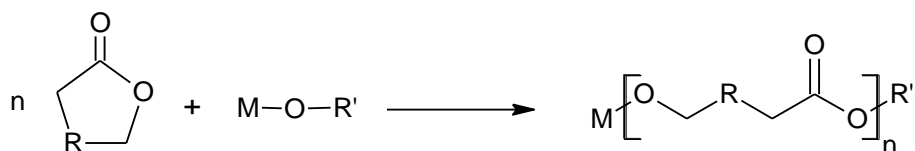
Experimentální podmínky musí být optimalizovány za účelem nalezení nejlepšího polymerizačního systému pro technologické účely. Dalšími důležitými faktory jsou ekonomika, toxikologie a náročnost technické aparatury.

Druhým důvodem pro studium ROP je umožnění přípravy různých pokročilých makromolekul včetně homopolymerů s dobře definovanými strukturami nebo koncovými skupinami, i kopolymerů (blokových, roubovaných nebo hvězdicových). Fyzikální, mechanické a degradační vlastnosti těchto makromolekul jsou studovány za účelem poznání vztahů mezi strukturou a vlastnostmi.

Třetím důvodem studia těchto systémů je, že jsou cennými modely pro zkoumání kinetiky a mechanismů elementárních polymerizačních reakcí.

1.3.1 Ring-opening polymerizace cyklických esterů

Polylaktony a polylaktidy s vysokou molekulovou hmotností jsou připravovány ROP odpovídajících cyklických monomerů. Polyester vzniká, když cyklický ester reaguje s katalyzátorem nebo iniciátorem. Názorná reakce je popsána na obrázku 3.

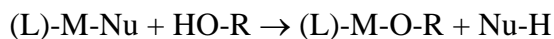


Obrázek 3 Obecná ring-opening polymerace cyklického esteru

Každá vytvořená makromolekula obsahuje jeden konec řetězce zakončený funkční skupinou pocházející z terminační reakce a jeden konec zakončený funkční skupinou pocházející z iniciátoru. Změnou katalyzátoru a terminační reakce se může měnit povaha funkčních skupin tak, aby odpovídala aplikaci polymeru. Typy iniciátorů a koncové skupiny hrají důležitou roli jak v otázce termické, tak i hydrolytické stability výsledného polymeru. Tímto způsobem mohou být post-polymerační reakcí do struktury zavedeny různé funkční skupiny. ROP reakce může probíhat buď v monomeru (bulk polymerace), v roztoku, emulzi nebo disperzi. Za krátký čas a mírných podmínek mohou být připraveny alifatické polyestery s nízkou polydisperzitou a vysokou molekulovou hmotností. V závislosti na typu iniciátoru/katalyzátoru probíhá reakce různými mechanismy: iontovým (aniontová ROP, kationtová, mechanismus aktivovaného monomeru) nebo koordinačně-inzerčním mechanismem.^[2] Koordinačně-inzerční mechanismus se v drtivé většině uplatňuje právě při kovem katalyzované ROP.

1.3.1.1 Koordinačně-inzerční mechanismus ROP

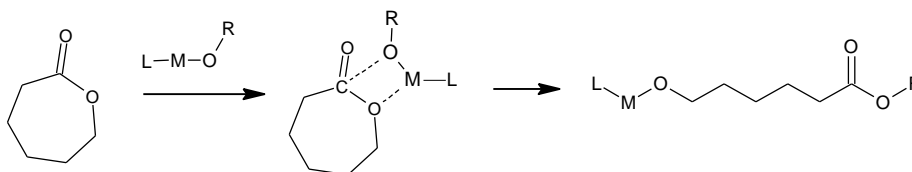
Koordinačně-inzerční ROP je často označována jako pseudo-aniontová. Jako katalyzátory/iniciátory se reakce účastní alkoxidy kovů nebo nealkoxidové kovové komplexy v kombinaci s alkoholem. V případě nealkoxidových kovových komplexů (alkyl, amido, borohydridoderiváty) se tyto sloučeniny přeměňují reakcí s alkoholem (ROH) na aktivní katalyzátor/iniciátor (Obrázek 4).



Nu - nukleofil, M-atom kovu, L – ligand

Obrázek 4 Reakce vzniku aktivního katalyzátoru v alkoxidové formě

Propagační část této reakce probíhá koordinací monomeru na aktivní činidlo, a poté inzerčí monomeru do vazby kov-kyslík. Na obrázku 5 je znázorněn průběh tohoto mechanismu. V průběhu propagace řetězec zůstává připojen k atomu kovu alkoxidovou vazbou. Reakce je ukončena hydrolyzou tvořící -OH koncovou skupinu.



Obrázek 5 Koordinačně-inzerční mechanismus ROP

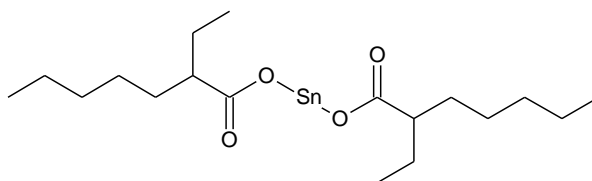
Z hlediska množství přidaného alkoholu se koordinačně-inzerční ROP dělí na „živou“ (*living*) a „nesmrtelnou“ (*immortal*). V živé polymeraci je při použití nealkoxidového kovového komplexu použit pouze jeden ekvivalent alkoholu. Každé kovové centrum tvoří pouze jeden polymerní řetězec a molekulovou hmotnost (M_n) polymeru lze předpovědět na základě poměru monomer/katalyzátor. *Immortal* ROP zahrnuje ve svých reakcích katalyzátor a alkohol v přebytku, který se chová zároveň jako iniciátor a jako *chain-transfer agent* (CTA). Polymerní řetězec ve své aktivní formě (L)-M-Polymer-OR podléhá rychlé výměně s protickými činidly, jako je alkohol v přebytku, a přeměňuje se na α -hydroxy- ω -alkoxykarbonyl polyesterové řetězce H-Polymer-OR, které vystupují jako tzv. *dormant* částice. Během celého procesu se aktivní a *dormant* částice přeměňují jedna v druhou a mohou ovlivňovat propagaci a *chain-transfer* reakci. Polymerace je řízena poměrem rychlosti výměny mezi aktivními a *dormant* částicemi a rychlostí propagace. Při *immortal* polymeraci vzniká více polymerních řetězců

na jeden katalyzátor, což je výsledkem reverzibilního přenosu řetězců mezi řetězci rostoucími a *dormant* řetězci. Molekulovou hmotnost (M_n) polymeru lze předpovědět na základě poměru monomer/ROH, pokud je k iniciaci použit jeden ekvivalent alkoholu a zbytek jako činidlo pro přenosové reakce.

Koordinačně-inzerční mechanismus se začal důkladně zkoumat, protože se tímto způsobem můžou připravit dobře definované polyestery. Pokud jsou dva užití monomery stejné reaktivity, vznikají blokové kopolymery vytvořené postupným přidáváním monomeru.^[2] S funkčními alkoxy-substituovanými iniciátory jsou tvořeny makromolekuly s aktivními koncovými skupinami v post-polymeračních reakcích.

1.4 Katalyzátory pro ROP

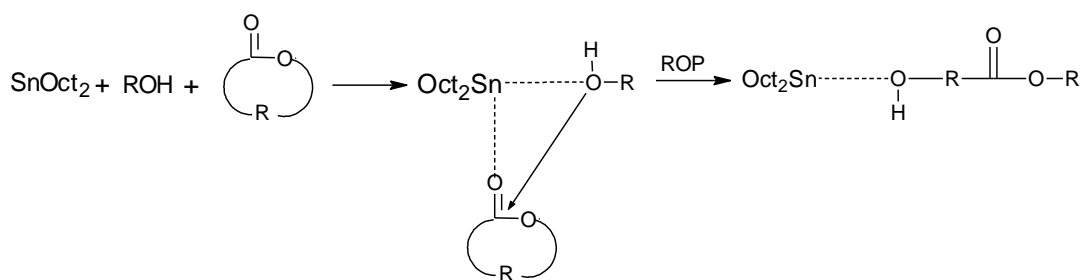
V dnešní době je stále drtivá většina lineárních alifatických polyesterů vyráběna ROP v přítomnosti katalyzátoru oktoátu cínatého $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ (Obrázek 6).



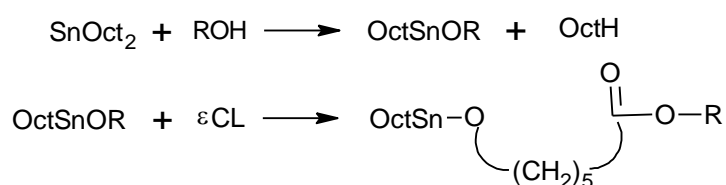
Obrázek 6 Oktoát cínatý

$\text{Sn}(\text{Oct})_2$ není považován za skutečný katalyzátor, protože molekulová hmotnost získaného polymeru nezávisí na molárním poměru monomer/ $[\text{Sn}(\text{Oct})_2]$. Velmi diskutovaný byl mechanismus polymerace a navzdory mnoha návrhům nebyl ROP mechanismus zcela objasněn. Nejpravděpodobnější je mechanismus koordinačně-inzerční. $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ je silné transesterifikační činidlo a výsledné polymery mají obvykle náhodnou makrostrukturu. Zvýšení reakční teploty nebo reakčního času zvyšuje množství transesterifikačních reakcí. Výsledkem studia koordinačně-inzerčního mechanismu se přišlo na dvě, lehce odlišné reakční cesty. Jednou z nich je mechanismus, kde se alkoholová funkční skupina a monomer koordinují během propagačního kroku na $\text{Sn}(\text{Oct})_2$, což je první krok k zahájení polymerace. Druhý způsob zahrnuje v iniciačním kroku tvorbu cínatého meziprojektu jako aktivního iniciátoru (Obrázek 7).^[2]

a)



b)



Obrázek 7 Hlavní ROP mechanismus s oktoátem cínatým jako katalyzátorem a) komplexace monomeru s alkoholem, b) tvorba alkoxidu cínatého před ROP ϵ -CL

I přes fakt, že byl oktoát cínatý schválený jako potravinářská přídatná látka úřadem pro potraviny a léčiva (FDA),^[21] jsou sloučeniny cínu relativně toxické a těžko zcela odstranitelné ze syntetizované látky. Tento problém je ještě výraznější v případě kopolymerů rozpustných v běžně používaných rozpouštědlech. Proto byla řada výzkumů zaměřena na výzkum nových katalyzátorů se záměrem nahradit toxický cín za méně toxické sloučeniny, například za sloučeniny zinku, hořčíku nebo lithia.^[14]

Syntézou nových katalyzátorů pro ROP existujících nebo nových monomerů a makromonomerů substituovaných funkčními skupinami vznikají velmi zajímavé a slibné strategie, jak produkovat strukturně velmi pokročilé makromolekuly s dobře kontrolovatelnou molekulovou hmotností a nízkým indexem polydisperzity (PDI). Mnoho reakcí katalyzovaných komplexy kovů jsou velmi specifické a s velkou přesností a pečlivým výběrem kovů byly vyvinuty a vyzkoušeny reakce vedoucí k přípravě vyžadovaných struktur.

Pro vývoj nových katalyzátorů a procesů existují velmi silné požadavky, které by měly být udržitelné hlavně z hlediska životního prostředí. Jsou to především čistota, bezpečnost, stabilita a efektivita. Dobrou alternativou mohou být například komplexy na bázi lithia, zinku nebo hliníku. Vedle centrálního atomu kovu má na aktivitu katalyzátoru také velký vliv použitý ligand. Pro ROP byly jako první použity ligandy na bázi porfyrinových kruhů a Schiffových

bázi.^[22] Tyto katalyzátory se velmi dobře osvědčily při kontrole stereochemie produktů, nicméně lepší a větší stereoselektivity bylo pozorováno při použití chirálních ligandů.^[23] Za účelem zvýšení katalytické aktivity byly v poslední době navrženy stericky bráněné multidentátní N-donorové ligandy.^[23]

Na základě těchto faktů byly navrženy a syntetizovány nové dobře definované *single-site* katalyzátory odvozené od N,N-chelatovaných lithných, zinečnatých a hlinitých sloučenin.^[23]

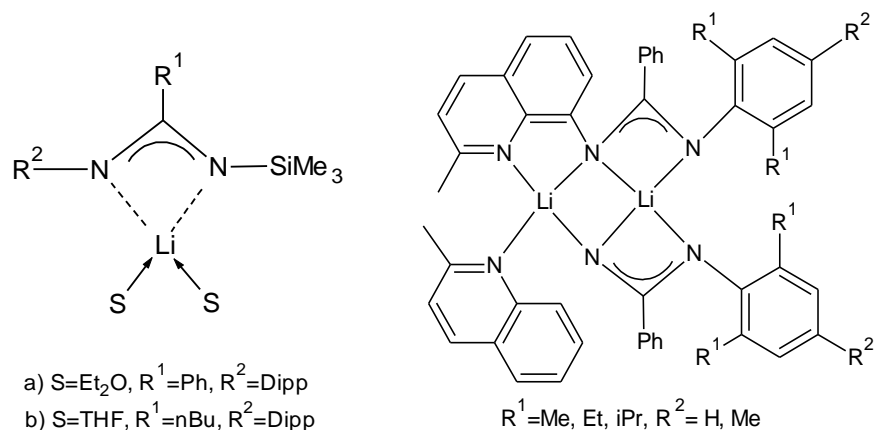
1.4.1 N,N-chelatované lithné komplexy

Sloučeniny lithia se běžně využívají ve farmaceutickém průmyslu jako barviva a pigmenty přednostně před přechodnými kovy nebo lanthanoidy, protože Li⁺ ionty jsou netoxické, levné a rozpustné ve vodných rozpouštědlech. V syntetických procesech se jako katalyzátory nejčastěji používají organokovové sloučeniny. Sloučeniny lithia jsou velmi účinné katalyzátory pro ROP a aktivita těchto sloučenin se mění s typem koordinace nebo se změnou reakčních podmínek. Katalytická aktivita lithných sloučenin byla analyzována pro různé cyklické monomery, jako například laktidy, ϵ -kapolakton, cyklické karbonáty, cyklosiloxany, a také pro syntézu blokových a roubovaných kopolymerů. U těchto reakcí byl kladen důraz na studium kinetiky různých typů katalyzátorů. U případů, kde byly zaznamenány dobré vlastnosti výsledných produktů jako vysoká molekulová hmotnost nebo nízké PDI a dobrá stereokontrola, byl katalyzátor studován detailněji.^[24]

1.4.1.1 Amidinátové lithné komplexy

Přímou reakcí různých nitrilů R¹-CN (R¹=Ph, n-Bu, t-Bu) s trimethylsilyl-substituovaným amidem lithia [R²(Me₃Si)NLi] byly připraveny amidinátové lithné komplexy (Obrázek 8). Tyto systémy se ovšem jako vhodné sloučeniny pro ROP nejevily.^[25]

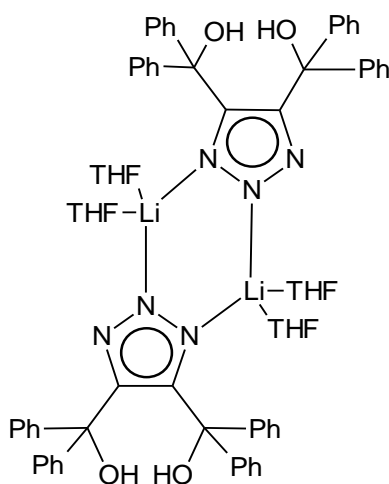
Více efektivní byly quinolyl-amidinátové lithné komplexy, které byly úspěšně použity pro ROP ϵ -CL v přítomnosti BzOH jako ko-katalyzátoru, i bez jeho použití. Konverze monomeru byla v tomto případě více než 90 % během 10 minut. Reakce probíhala v molárním poměru [ϵ -CL]₀/[Li]₀ = 2000:1.^[26]



Obrázek 8 Příklady lithných komplexů stabilizovaných amidinátovým a quinolyl-amidinátovým ligandem

1.4.1.2 Triazolové lithné komplexy

Dalším N,N-chelatujícím ligandem, který byl použit pro syntézu lithného katalyzátoru, je O-substituovaný triazolový ligand 4,5-[Ph₂(HO)C]₂-1,2,3-triazol (Obrázek 9). Tento ligand byl navržen pro selektivní zvýšení koordinačních vlastností triazolového kruhu. Nicméně bylo zjištěno, že kyslíkové substituenty neovlivňují koordinační vlastnosti vůči atomu lithia. Tento jev byl úspěšně pozorován u bimetalického komplexu lithia, kde se OH skupiny nepodílely na koordinaci atomu kovu i přes jejich vhodnou geometrii k interakci.^[27]

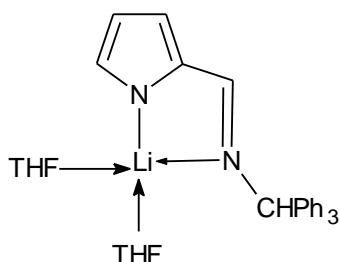


Obrázek 9 Triazolový lithný komplex

Tyto komplexy lithia vykazovaly dobrou aktivitu při ROP ϵ -CL, výsledné produkty byly polymery s M_n mezi 9500-14000 $g \cdot mol^{-1}$ a hodnoty PDI v rozmezí 1,36-1,42.

1.4.1.3 Iminopyrrolidové lithné komplexy

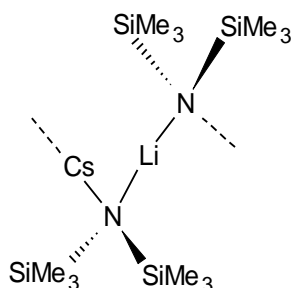
Jako další byly připraveny lithné komplexy nesoucí objemné iminopyrrolidové nebo bis(iminopyrrolidové) ligandy. Struktury těchto lithných komplexů v pevném stavu vykazovaly monomerní nebo dimerní uspořádání v závislosti na sterické náročnosti substituentu vázaného na iminový atom dusíku (Obrázek 10).^[28 a,b,c]



Obrázek 10 Mononukleární iminopyrrolidový lithný komplex

1.4.1.4 Ostatní komplexy lithia stabilizované N,N-ligandy

Kombinací bis(trimethylsilyl)amidu lithného $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]\text{Li}$ s CsF byl připraven bis(trimethylsilyl)amid cesný $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]\text{Cs}$. Tento amid cesný byl použit jako reakční činidlo s $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]\text{Li}$ za vzniku heterobimetalického polymeru $\{[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2\text{CsLi}\}_n$ (Obrázek 11). Tento systém nicméně nebyl opět použit jako katalyzátor pro ROP.^[29]



Obrázek 11 Polymerní heterobimetalický lithný komplex

1.4.2 N,N-chelatované zinečnaté komplexy

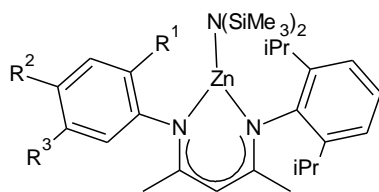
V průmyslu nejčastěji používané iniciátory jsou sloučeniny na bázi Sn, ale kvůli jejich kumulaci v organismu se stále častěji nahrazují jinými, méně toxickými prvky. Proto jsou výbornou alternativou zinečnaté komplexy s N-donorovými skupinami. Zinek, jako „eko-friendly“ prvek s relativně nižší iontovou povahou ve srovnání s prvky první a druhé skupiny a zaplněnými d-orbitaly v oxidačním stavu (II), umožňuje tvorbu méně

nízkokoordinovaných sloučenin. Všechny tyto vlastnosti jsou výhodou pro syntézu dobře definovaných zinečnatých komplexů. Zinečnaté komplexy s N-donory jako například β -diketimináty, aminofenoláty nebo fenoláty Schiffovy báze byly jako iniciátory ROP cyklických esterů úspěšně vyzkoušeny. Z hlediska struktury mohou být N,N-chelatované zinečnaté komplexy rozděleny na neutrální a kationtové.^[30]

1.4.2.1 Neutrální N,N-chelatované zinečnaté komplexy

1.4.2.1.1 β -diketiminátové zinečnaté komplexy

Struktura β -diketiminátových ligandů je široce využívána pro různé kovy. Díky své dostupnosti a variabilitě byly také využity pro syntézu zinečnatých komplexů jako iniciátorů pro ROP rac-LA a ϵ -CL. Jako příklad je zde uvedena série zinečnatých komplexů stabilizovaných β -diketiminátovými ligandy s různými *ortho*, *meta* a *para* substituenty na arylovém kruhu (Obrázek 12).^[30]



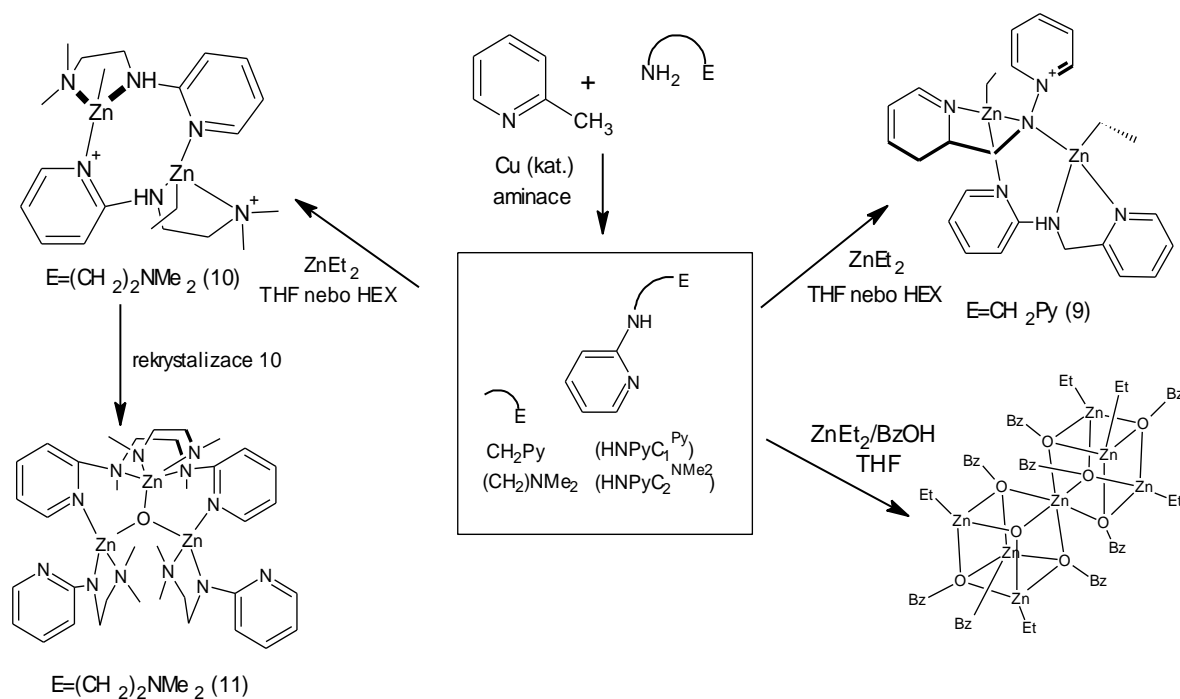
- | | |
|---|---|
| 1. $R^1 = \text{Me}, R^2 = R^3 = \text{H}$ | 5. $R^1 = \text{H}, R^2 = \text{Cl}, R^3 = \text{H}$ |
| 2. $R^1 = \text{iPr}, R^2 = R^3 = \text{H}$ | 6. $R^1 = \text{H}, R^2 = \text{H}, R^3 = \text{F}$ |
| 3. $R^1 = \text{Cl}, R^2 = R^3 = \text{H}$ | 7. $R^1 = \text{H}, R^2 = \text{H}, R^3 = \text{Cl}$ |
| 4. $R^1 = \text{H}, R^2 = \text{iPr}, R^3 = \text{H}$ | 8. $R^1 = \text{Me}, R^2 = \text{H}, R^3 = \text{Cl}$ |

Obrázek 12 β -diketiminátové zinečnaté komplexy

Důležitou roli při determinaci polymerační aktivity hraje pozice substituentu na fenylovém kruhu. Například při použití *o*-methyl-substituovaného komplexu jako iniciátoru bylo dosaženo 96% konverze během 30 minut. U komplexu se stericky objemnou *o*-isopropyl skupinou bylo pozorováno snížení katalytické aktivity. Výsledná konverze monomeru byla 89 % během 40 minut. Komplex s *para* substituovaným N-fenylovým kruhem byl nejméně aktivní. Dosaženo bylo 85% konverze během 50 minut za pokojové teploty. Již dříve bylo popsáno, že přítomnost stericky objemného substituentu v koordinačním okolí centrálního atomu kovu má tendenci blokovat koordinaci/inzerci monomeru a je pro katalytickou aktivitu nevýhodná.^[31] Nicméně na fenylovém kruhu je přítomnost stericky objemného substituentu žádoucí a polymerizační aktivitu zvyšuje. Díky zavedení elektronakceptorní skupiny v *meta* poloze fenylového kruhu bylo dosaženo u ROP vyšších aktivit než u komplexů s elektronakceptorní skupinou v *ortho* nebo *para* pozici.^[30]

1.4.2.1.2 Amidopyridinátové zinečnaté komplexy

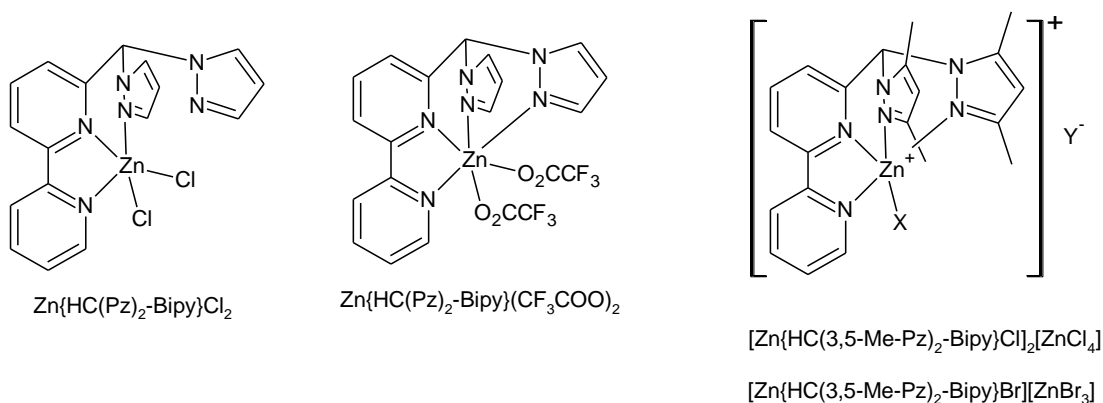
Pro ROP ε -CL byly také studovány zinečnaté komplexy stabilizované amidopyridinátovými ligandy. Příkladem těchto sloučenin jsou komplexy $(\text{PyNC}_1^{\text{Py}})_2(\text{ZnEt}_2)$, $(\text{PyNC}_1^{\text{NMe}_2})_2(\text{ZnEt}_2)$ a $(\text{PyNC}_1^{\text{Py}})_4\text{Zn}_3(\mu^3\text{-O})$. První dva komplexy mají stejnou tetraedrickou geometrii, ale vykazují každý jiné chování. $(\text{PyNC}_1^{\text{Py}})_2(\text{ZnEt}_2)$ představuje vzácný necentrosymetrický model, kde amidoskupina spojuje dvě zinková centra, a tím tvoří šestičlenný kruh. Komplex $(\text{PyNC}_1^{\text{NMe}_2})_2(\text{ZnEt}_2)$ představuje centrosymetrický model, kde jsou pyridinové skupiny připojené na zinkové centrum a tvoří osmičlenný kruh. Při polymeraci ε -CL bylo nejlepších výsledků dosaženo při použití toluenu jako rozpouštědla. Maximální konverze (99 %) bylo dosaženo při použití katalyzátoru $(\text{PyNC}_1^{\text{NMe}_2})_2(\text{ZnEt}_2)$ v reakčním poměru 150:1 ($M_n = 18\,000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$).^[32]



Obrázek 13 Syntéza amidopyridinátových zinečnatých komplexů

1.4.2.1.3 bis(pyrazolyl)methanové zinečnaté komplexy

Jako nová skupina ligandů byly syntetizovány N,N,N,N-tetradentátní bis(pyrazolyl)methanové sloučeniny – $[\text{HC}(\text{Pz})_2\text{Bipy}]$ a $[\text{HC}(3,5\text{-MePz})_2\text{Bipy}]$. Tyto ligandy mají skvělé koordinační vlastnosti. Reakcí těchto ligandů s různými zinečnatými prekurzory byly připraveny čtyři nové komplexy - $[\text{Zn}\{\text{HC}(\text{Pz})_2\text{-Bipy}\}\text{Cl}]_2\cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{CO}$, $[\text{Zn}\{\text{HC}(\text{Pz})_2\text{-Bipy}\}(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2]$, $[\text{Zn}\{\text{HC}(3,5\text{-Me-Pz})_2\text{-Bipy}\}\text{Cl}]_2$ a $[\text{ZnCl}_4]\cdot 3(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ a $[\text{Zn}\{\text{HC}(3,5\text{-Me-Pz})_2\text{-Bipy}\}\text{Br}]$ $[\text{Zn}(\text{MeOH})\text{Br}_3]$ (Obrázek 14).

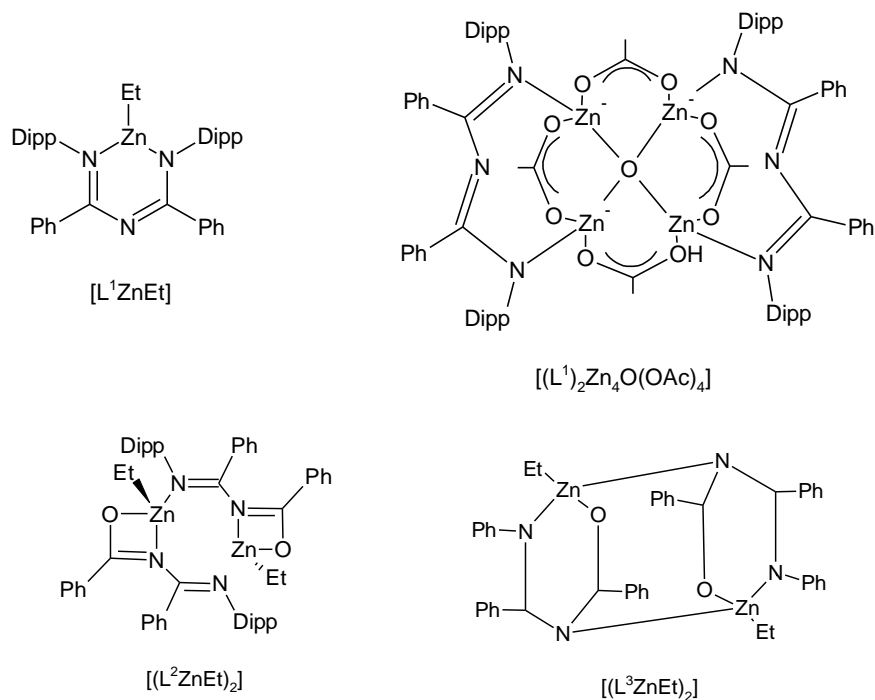


Obrázek 14 bis(pyrazolyl)methanové zinečnaté komplexy

Komplexy $[\text{Zn}\{\text{HC}(\text{Pz})_2\text{-Bipy}\}\text{Cl}]_2 \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ a $[\text{Zn}\{\text{HC}(\text{Pz})_2\text{-Bipy}\}(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2]$ byly použity jako katalyzátory pro polymeraci technického rac-LA, aby se získal přehled o vlivu kovu a ligandu na průběh polymerizace. Reakce probíhala 150 °C při molárním poměru 500:1. Nejlepšího výsledku bylo dosaženo při použití komplexu $[\text{Zn}\{\text{HC}(\text{Pz})_2\text{-Bipy}\}(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2]$. M_w výsledného polymeru byla 21 000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ a $\text{PDI} = 1,7$.^[33]

1.4.2.1.4 Triaza- a amidinátové zinečnaté komplexy

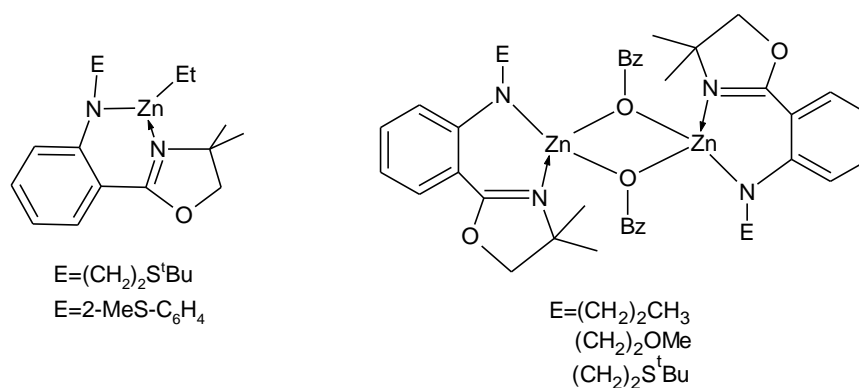
Na základě úspěšné syntézy a použití hlinitých komplexů s triaza- a N-benzylbenzamidinátovými ligandy při ROP ϵ -CL byly připraveny i zinečnaté komplexy na stejné bázi. Popsána byla jednak jejich syntéza a charakterizace, ale také jejich katalytická aktivita při ROP ϵ -CL a rac-LA. Zinečnaté komplexy $[\text{L}^1\text{ZnEt}]$, $[(\text{L}^1)_2\text{Zn}_4\text{O}(\text{OAc})_4]$, $[(\text{L}^2\text{ZnEt})_2]$ a $[(\text{L}^3\text{ZnEt})_2]$ byly použity pro ROP ϵ -CL (Obrázek 15). Reakce probíhaly při teplotě 80 °C. Komplex $[\text{L}^1\text{ZnEt}]$ byl aktivní pouze v přítomnosti BzOH. Pro reakci bylo použito 500 ekvivalentů monomeru a reakce trvala tři hodiny. Komplex $[\text{L}^1\text{Zn}_4\text{O}(\text{OAc})_4]$ katalyzoval reakci sám o sobě bez potřeby použití ko-katalyzátoru. Binukleární komplexy $[(\text{L}^2\text{ZnEt})_2]$ a $[(\text{L}^3\text{ZnEt})_2]$ byly vysoce aktivní a skvěle iniciovaly ROP ϵ -CL bez potřeby použití jakéhokoli ko-katalyzátoru. U komplexu $[(\text{L}^2\text{ZnEt})_2]$ došlo k 99% konverzi už po 30 minutách při molárním poměru $[\text{CL}]/[\text{Zn}] = 200:1$. Stejně probíhala reakce i v případě komplexu $[(\text{L}^3\text{ZnEt})_2]$. Nejlepšího výsledku bylo dosaženo při použití komplexu $[(\text{L}^3\text{ZnEt})_2]$ v molárním poměru 8000:1. Po 30 minutách bylo dosaženo 96% konverze ($M_n = 179\,600\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\text{PDI} = 1,57$).^[34]



Obrázek 15 Triaza a amidinátové zinečnaté komplexy

1.4.2.1.5 Amido-oxazolinátové zinečnaté komplexy

Na základě slibné katalytické aktivity zinečnatých komplexů s β -diketiminátovými ligandy byly také připraveny zinečnaté komplexy s amido-oxazolinátovými ligandy (Obrázek 16).^[35]



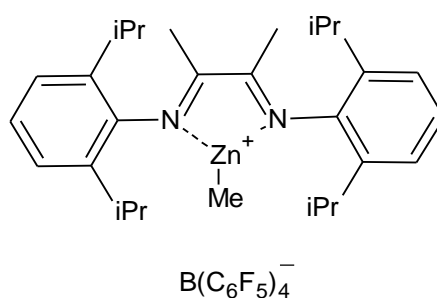
Obrázek 16 Amido-oxazolinátové zinečnaté komplexy

Optimální podmínky byly stanoveny pro 50 °C v toluenu v přítomnosti BzOH. Při použití ethyl-zinečnatých komplexů byla výsledná konverze produktů velmi nízká. Naopak alkoxo-zinečnatá analoga vykazovala skvělou aktivitu. Dobré konverze bylo dosaženo pravděpodobně díky Lewisovskému kyselému kovovému centru nebo díky zvýšené rigiditě

alkylové skupiny. Tím probíhala koordinace monomeru na kovové centrum snadněji, což zrychlovalo propagaci. Polymerace poskytovaly PCL s nízkým PDI a průměrnou M_n .^[36]

1.4.2.2 Kationtové N,N-chelatované zinečnaté komplexy

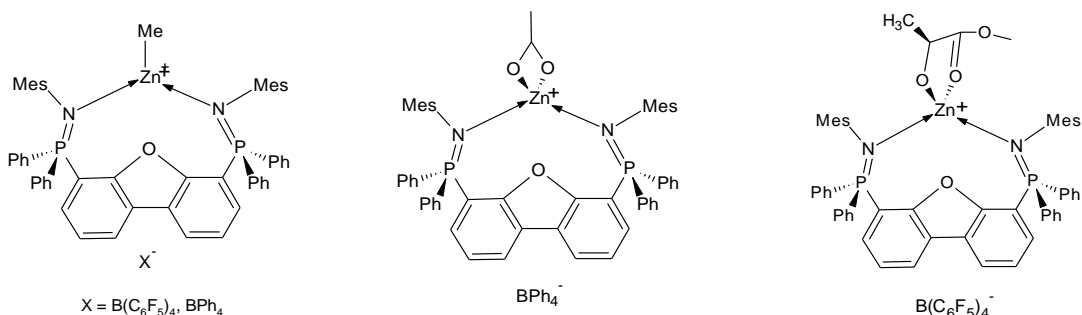
Kationtové komplexy zinku byly pro ROP ϵ -CL použity na základě katalyzátorů původně navržených pro ROP epoxidů. Jako příklad lze uvést diazadienovou sloučeninu $[\{DAD\}ZnMe]^+ [MeB(C_6F_5)_3]^-$, která polymerizovala ϵ -CL (1000 ekvivalentů) při teplotě 60 °C (Obrázek 17). Výsledná konverze monomeru byla 13 % s relativně vysokou molekulovou hmotností vzniklého PCL ($M_w = 40\ 000$) a nízkým PDI (1,1).^[37]



Obrázek 17 Diazadienový zinečnatý komplex $[\{DAD\}ZnMe]^+ [MeB(C_6F_5)_3]^-$

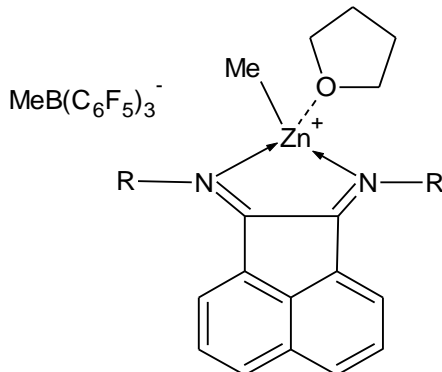
Mezi další příklady N,N-chelatovaných zinečnatých komplexů patří například sloučeniny, kde je zinek vázán na neutrální bis-fosfiniminový ligand (Obrázek 18).^[38] Tyto komplexy byly využity převážně pro ROP laktidů, nicméně je důležité je zde zmínit. Syntetizované sloučeniny jsou schopny zvyšovat polymerační rychlost a zlepšovat kontrolu nad parametry PLA v porovnání s mono(fosfiniminovými) kationtovými katalyzátory. Methyl-zinečnaté kationty $[\{N^{mes}=P^{Ph_2}\}_2(dbf)\{ZnMe\}]^+ [WCA]^-$ ($WCA = B(C_6F_5)_4, BPh_4$) a zinečnatý acetátový kationt $[\{(N^{mes}=P^{Ph_2})_2(dbf)\{ZnOAc\}]^+ [BPh_4]^-$ jsou strukturálně autentické. Tyto komplexy mají tri- a penta-koordinované atomy zinku. Atomy kyslíku ve struktuře ligandu s atomem zinku koordinační vazbu netvořily. Při polymeraci rac-LA tyto komplexy aktivní nebyly i přes zesílené podmínky, což se dalo očekávat kvůli slabě nukleofilnímu charakteru Me a OAc skupin. Na druhou stranu jejich (*o*)-laktátový derivát $[\{N^{mes}=P^{Ph_2}\}_2(dbf)\{Zn(Me(O)-(S)\text{-laktát}\}]^+ [B(C_6F_5)_4]^-$ se ukázal jako přijatelný katalyzátor.^[38] Kvůli syntetickým omezením nemohla být izolována čistá forma komplexu, pouze směs s 15 % $[\{N^{mes}=P^{Ph_2}\}_2(dbf)\{ZnEt\}]^+ [B(C_6F_5)_4]^-$, který byl nicméně inertní v případě ROP laktidu za vybraných polymerizačních podmínek. Konverze 50 ekvivalentů monomeru za mírných

podmínek (60 °C) byla 90 % za 3,5 hodin. Tato reakce probíhala koordinačně-inzerčním mechanismem, což bylo zjištěno na základě NMR a analýzy koncových skupin.



Obrázek 18 Bis-fosfiniminové dibenzofuranové zinačteté komplexy

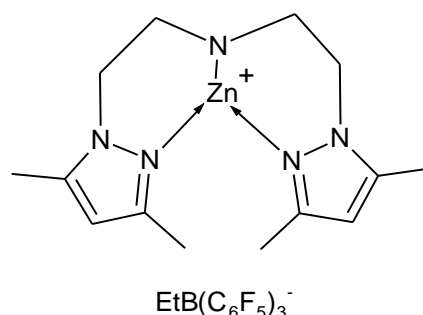
Připraveny byly také Zn-Me kationty stabilizované stericky objemnými bis(aryl)- α -diiminovými ligandy $[\{\text{BIAN}^{\text{R}2}\}\text{ZnMe}(\text{THF})]^+$ $[\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ ($\text{R} = \text{mesityl}, 2,6\text{-iPr}_2\text{-C}_6\text{H}_3$) (Obrázek 19).^[40] Samy o sobě jsou tyto kationty pro ROP ϵ -CL slabé katalyzátory. Reakce probíhá pomalu a se slabou kontrolou makromolekulových parametrů.



Obrázek 19 Bis(aryl)BIAN-methyl zinačteté kationtové komplexy

Mnohem větší aktivitu prokázaly po přidání nadbytku BzOH nebo methanolu jako ko-iniciátoru pro ROP ϵ -CL. ROP probíhala při 60 °C v THF a při molárním poměru čistého monomeru $[\text{CL}]_0/[\text{Zn}] = 300:5000$ nebo $[\text{OH}]_0/[\text{Zn}] = 3:50$. Za těchto podmínek byly reakce dokončeny během 2-6 hodin a poskytovaly přiměřenou kontrolu nad tvorbou řetězců PCL. ($M_n = 10\,000\text{--}48\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, PDI = 1,1-1,3). Kationtový komplex s 2,6- $\text{iPr}_2\text{-C}_6\text{H}_3$ se prokázal být účinnější než komplex s mesitylem. Analýzou MALDI-TOF byla zjištěna přítomnost koncové skupiny BzO-C(=O)- , která je výsledkem iniciace nukleofilním atakem BzO^- .^[39]

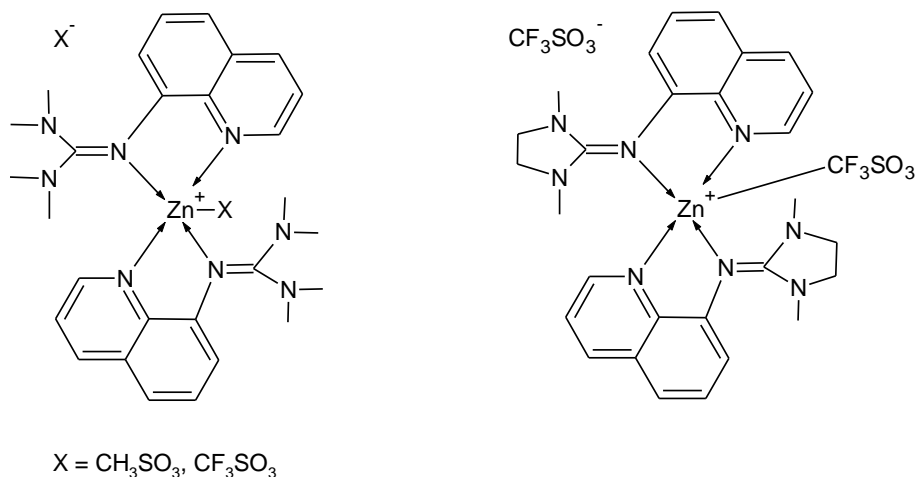
K polymerizaci rac-LA byl například použit komplex $[\{N^{\text{pyraz}}N,N^{\text{pyraz}}\}ZnEt]^+ [EtB(C_6F_5)_3]^-$ s tri-koordinovaným atomem zinku bis(pyrazolyl)amidovým ligandem.^[41]



Obrázek 20 Bis(pyrazolyl)amidovým zinečnatý komplex

Pro ROP rac-LA byly také připraveny guanidinátové kationtové zinečnaté komplexy (Obrázek 21), které mají oproti ostatním zde popisovaným komplexům tu výhodu, že jsou stabilní na vzduchu.^[42] Tyto komplexy byly dobře použitelné v průmyslových podmínkách a za použití komerčně dostupných monomerů bez přidání iniciátoru. Jako první byl použit komplex $[\{DMEGe\}_2Zn]^{2+} 2[CF_3SO_3]^-$.^[43] Za aerobních podmínek při 135-160 °C v tavenině bylo zpolymerizováno 500-1000 ekvivalentů monomeru za 24-48 hodin. Produktem byl PLA s velmi vysokou molekulovou hmotností ($M_w = 20\,000-40\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, PDI = 1,6-1,9). Optimálních výsledků bylo dosaženo při teplotě 150 °C. Aniontová část komplexu byla velmi důležitá, protože nedisociované soli $\{DMEGe\}ZnX_2$ ($X = Cl, CH_3COO$) vykazovaly nižší katalytickou účinnost. Výsledné PLA byly ataktické.^[42]

V těchto kationtových zinečnatých komplexech se aktivita zvyšovala separací náboje a tím, jak se spočítané záporné a pozitivní náboje zvyšovaly na N_{imin} atomu ligandu a na atomu zinku. Hlavním znakem těchto systémů je Lewisova kyselost kovového centra. Tato skutečnost vede k větší schopnosti vázat a aktivovat monomer. Použití neutrálních sloučenin guanidin-pyridinových hybridních ligandů $\{TMGgu\}$ a $\{DNEGgu\}$ v $[\{TMGgu\}Zn](CH_3SO_3)^+ [CH_3SO_3]^-$ ^[44], $[\{TMGgu\}Zn(CF_3SO_3)]^+ [CF_3SO_3]^-$ a $[\{DMEGgu\}Zn(CF_3SO_3)]^+ [(CF_3SO_3)]^-$ vedlo ke skvělému výtěžku při ROP cyklických monomerů (Obrázek 21).



Obrázek 21 Guanidinátové zinečnaté komplexy

Komplexy $[\{\text{TMGgu}\}\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)]^+ [\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$ a $[\{\text{DMEGgu}\}\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)]^+ [\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$ kvantitativně polymerizovaly 500-1000 ekvivalentů monomeru v tavenině při 130-150 °C. Reakce trvala 24-48 hodin a výsledkem byly PLA s vysokou molekulovou hmotností dosahující až 88 000 g·mol⁻¹.^[45]

1.4.3 N,N-chelatované hlinité komplexy

V zemské kůře je hliník nejvíce zastoupeným kovovým prvkem a studie chemie tohoto prvku mají výsledky v mnoha odvětvích a aplikacích v každodenním životě. Chemie organohlinitých sloučenin zaznamenala velký vzrůst a zájem od objevu reakce, kdy AlEt₃ v kombinaci s přechodným kovem může katalyzovat olefinové polymerace za nízkého tlaku. Všestrannost organohlinitých sloučenin výrazně podpořila vývoj chemie hliníku.^[46-48]

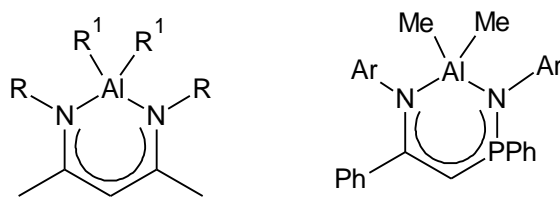
V posledních desetiletích byly provedeny řady reakcí a byly vyvinuty nové organohlinité sloučeniny jako selektivní činidla pro řadu organických transformací^[49,50], mezi něž patří i ROP cyklických esterů.

Z hlediska struktury mohou být N,N-chelatované hlinité komplexy rozděleny na neutrální a kationtové.

1.4.3.1 Neutrální N,N-chelatované hlinité komplexy

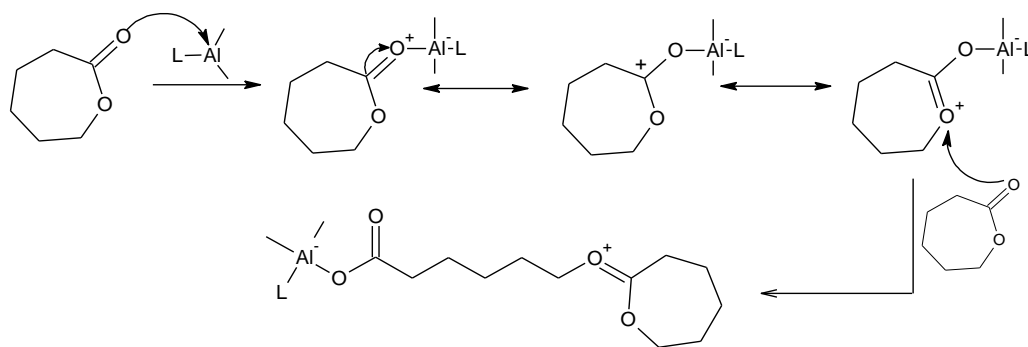
1.4.3.1.1 β-diketiminátové a amido-fosfiniminové hlinité komplexy

Reakcí β-diketiminátových ligandů s trialkylhlinitými sloučeninami byla připravena celá řada alkyhlinitých komplexů nesoucích N-aryl nebo N-alkyl β-diketiminátové ligandy (Obrázek 22).^[51,52]

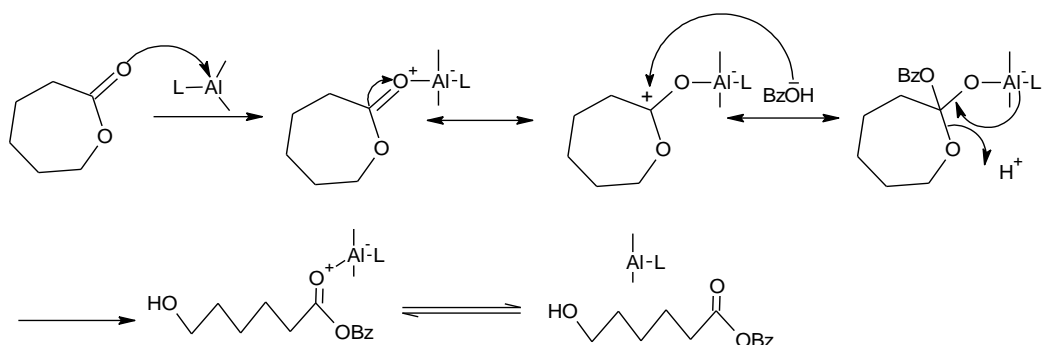


Obrázek 22 β -diketiminátové a amido-fosfiniminové hlinité komplexy

Tyto komplexy byly velmi úspěšně použité jako iniciátory pro ROP ϵ -CL v přítomnosti i nepřítomnosti BzOH. Výsledné polymery charakterizoval nízký PDI. Za účelem objasnění mechanismu byla studována reakce komplexů s ϵ -CL v molárním poměru 10:1 a 1:1 (ϵ -CL/Al). Reakce probíhala při teplotě 60 °C v C_6D_6 bez přítomnosti BzOH. Pomocí 1H NMR spektroskopie bylo zjištěno, že methylové skupiny zůstaly navázané i po reakci na Al centru. Navíc nebylo nijak prokázáno, že by probíhala inserce monomeru do Al-diketiminátové vazby. U stejné reakce, která probíhala v přítomnosti BzOH při molárních poměrech 1:1 a 1:4 za pokojové teploty, docházelo k disociaci ligandů z Al centra. Stejný jev byl také pozorován u methylhlinitých komplexů stabilizovaných triaza ligandy. U reakcí s těmito sloučeninami se předpokládá kationtový mechanismus reakce (Obrázek 23) nebo mechanismus aktivovaného monomeru (Obrázek 24).^[53,54]



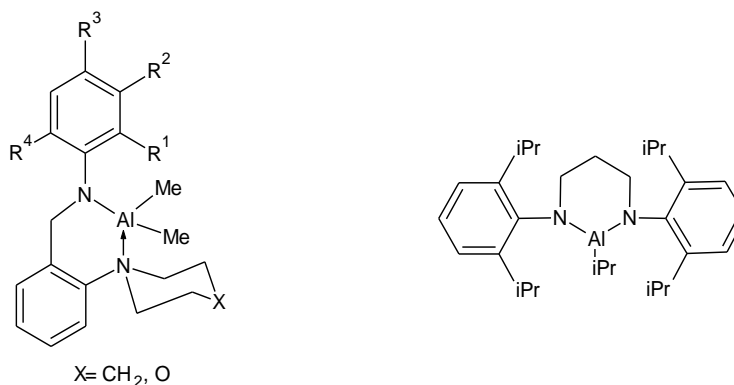
Obrázek 23 Předpokládaný mechanismus ROP ϵ -CL bez přítomnosti BzOH probíhající kationtovým mechanismem



Obrázek 24 Předpokládaný mechanismus ROP ϵ -CL v přítomnosti BzOH probíhající mechanismem aktivovaného monomeru

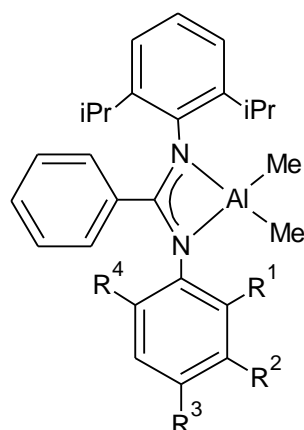
1.4.3.1.2 Amino-amidové a diamidové hlinité komplexy

Tyto komplexy (Obrázek 25) výborně bez jakéhokoli ko-katalyzátoru polymerizovaly rac-LA nebo ϵ -CL. Polyestery jako produkty této reakce měly velmi nízké PDI. Výsledky naznačují, že ligandy těchto hlinitých komplexů se mohou chovat jako iniciující skupiny ROP rac-LA nebo ϵ -CL. Reakce probíhají živým mechanismem. [57-61]



Obrázek 25 Amino-amidové a diamidové hlinité komplexy

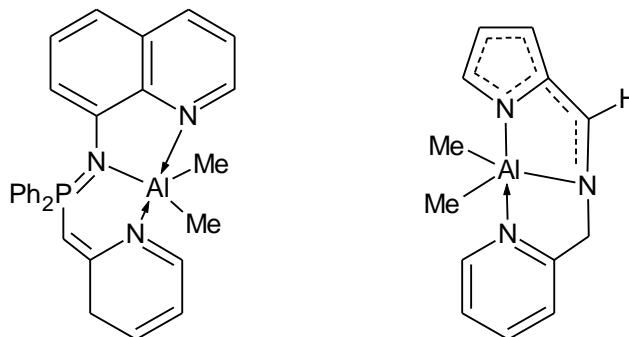
Pro ROP rac-LA byly také s úspěchem vyzkoušeny amidinátové hlinité komplexy (Obrázek 26). ESI-TOF spektrum vznikajících oligomerů prokázalo, že iniciace může probíhat jak na vazbě Al-N, tak na vazbě Al-R. Za použití některých těchto komplexů, které jsou aktivní pro ROP ϵ -CL a cyklohexen oxidu, byly připraveny polymery s vysokou molekulovou hmotností. Molekulové struktury určené rentgenovou difrakční analýzou jasně prokazují na bidentátní charakter ligandů.



Obrázek 26 Amidinátové hlinité komplexy

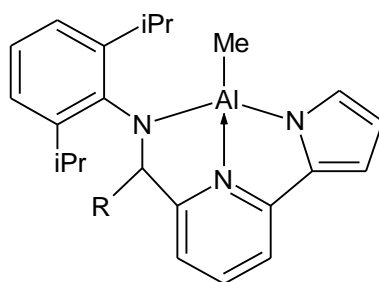
1.4.3.1.3 Hlinité komplexy stabilizované tridentátními ligandy

Mezi tyto komplexy patří sloučeniny na bázi quinolin nebo N,N,N-chelatujících pyrrolových ligandů (Obrázek 27). V přítomnosti BzOH opět tyto komplexy skvěle fungovaly jako aktivní katalyzátory ROP ϵ -CL, vedoucí k polymerům se skvělou kontrolou M_n a nízkým PDI. Nicméně tyto komplexy jsou inaktivní při ROP rac-LA.^[62-64]



Obrázek 27 Hlinité komplexy stabilizované quinolinovými a N,N,N-chelatujícími pyrrolovými ligandy

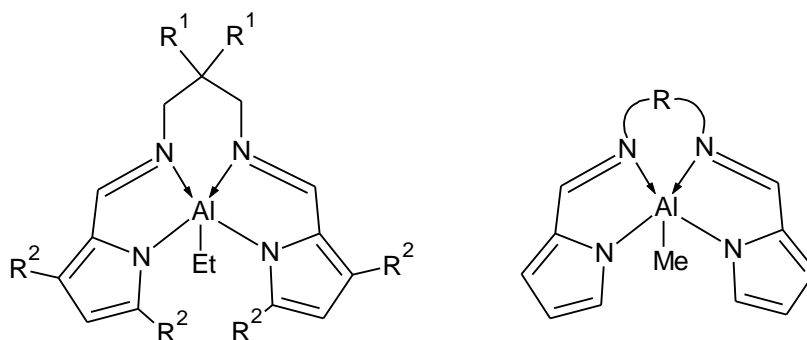
Dalším příkladem mohou být methylhlinité komplexy s pyrrolyl-pyridylamidovými ligandy jako dianiontovými N,N,N-chelatujícími ligandy (Obrázek 28). Tyto sloučeniny byly použity jako iniciátory pro ROP ϵ -CL, L-LA a D,L-LA. V přítomnosti jednoho ekvivalentu alkoholu vykazovaly tyto komplexy vysokou aktivitu pro ROP ϵ -CL a mírnou pro ROP laktidů.^[65]



Obrázek 28 Pyrrolyl-pyridylamidové hlinité komplexy

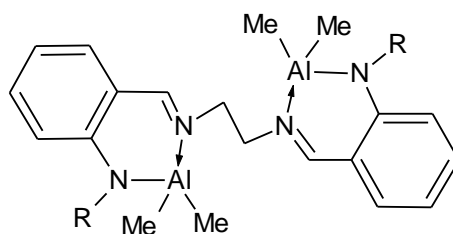
1.4.3.1.4 Hlinité komplexy stabilizované tetradentátními ligandy

Tetradentátní alkyalhlinité komplexy jsou sloučeniny obsahující ve své struktuře pyrrol-substituované Schiffovy báze (Obrázek 29) a velmi dobře se osvědčily při ROP (S,S)-LA na izotaktický PLA, rac-LA na izotaktický PLA a meso-LA na ataktický PLA. Reakce probíhaly v přítomnosti 2-propanolu, který sloužil jako iniciátor reakce.^[66,67]



Obrázek 29 Alkyalhlinité komplexy stabilizované tetradentátními ligandy

Pro polymeraci ϵ -CL se osvědčily především bimetalické komplexy s anilido-aldiminovými ligandy (Obrázek 30). Všechny reakce probíhaly v přítomnosti BzOH. Bez BzOH neprobíhaly reakce vůbec. Proto bylo zkoumáno potřebné množství BzOH a bylo zjištěno, že nejvyšší katalytické aktivity bylo dosaženo s molárním poměrem Al/BzOH = 1:2. BzOH se v této reakci chová zároveň jako iniciátoru a jako *chain-transfer* činidlo.^[68]



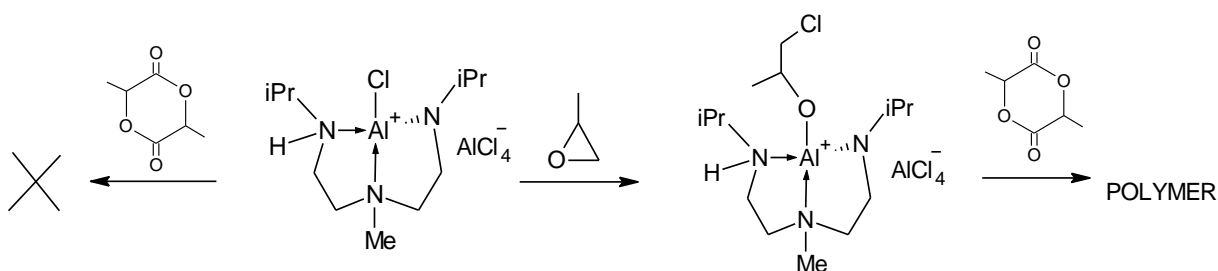
Obrázek 30 Anilido-aldiminové hlinité komplexy

1.4.3.2 Kationtové N,N-chelatované hlinité komplexy

Kationtové hlinité komplexy jsou sloučeniny velmi hojně využívané především pro ROP epoxidů.^[45] Proto se tyto sloučeniny začaly také studovat jako potenciální katalyzátory pro ROP cyklických esterů.

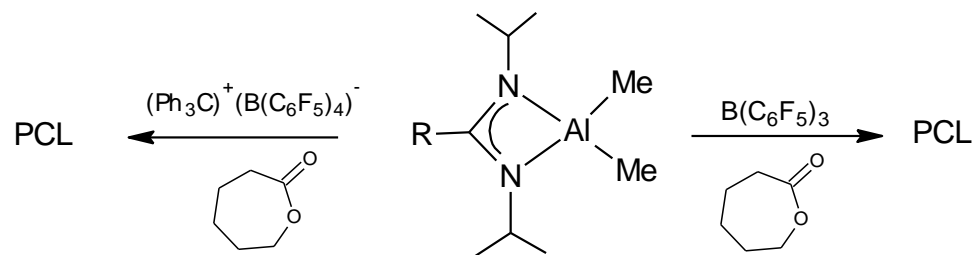
Studován byl například chirální tetra-koordinovaný hlinitý kationt $[(\text{RHNCH}_2\text{CH}_2)\text{-NR}'(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NR})\text{AlCl}^+]\cdot[\text{AlCl}_4]^-$ ($\text{R} = \text{iPr}$, $\text{R}' = \text{Me}$) (Obrázek 31). Sám o sobě tento komplex ROP rac-LA při teplotě 80 °C nepolymerizoval, avšak po přidání dvaceti ekvivalentů propylenoxidu byl tento komplex aktivní, polymerizoval z 50 % rac-LA v pěti dnech s výtěžkem 46 %. Výsledný PLA měl nízkou molekulovou hmotnost ($M_n = 1\,500\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ / $\text{PDI} = 1,4$).^[45]

Delší polymerní řetězce byly získány polymerací 500 ekvivalentů rac-LA. Předpokládá se, že propylenoxid reaguje s komplexem za tvorby skupiny Al-PO-Cl díky inzerci PO do Al-Cl, a toto nové činidlo poté iniciuje polymerizaci rac-LA.^[45]



Obrázek 31 Polymerní reakce tetra-koordinovaného hlinitého komplexu s PO a rac-LA

In situ byly také připraveny hlinité komplexy nesoucí N,N-bidentátní monoaniontové ligandy (Obrázek 32). S přidavkem jednoho ekvivalentu $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)$ byly tyto sloučeniny použity k polymeraci $\epsilon\text{-CL}$. Tato reakce probíhala 4 hodiny při 25 °C s 1M roztokem $\epsilon\text{-CL}$ v toluenu nebo THF a molárním poměru $[\epsilon\text{-CL}]/[\text{Al}] = 100:1$. Výsledkem reakce byl PCL s nízkou molekulovou hmotností ($M_n = 2\,000 - 8\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) a velkým stupněm polydisperzity ($\text{PDI} = 1,5-2,2$). Tato molekulová hmotnost byla mnohem menší, než se očekávalo, což bylo způsobeno transesterifikačními jevy. V THF probíhaly ROP pomaleji než v toluenu, pravděpodobně kvůli koordinaci THF na aktivní činidla.^[44,45]

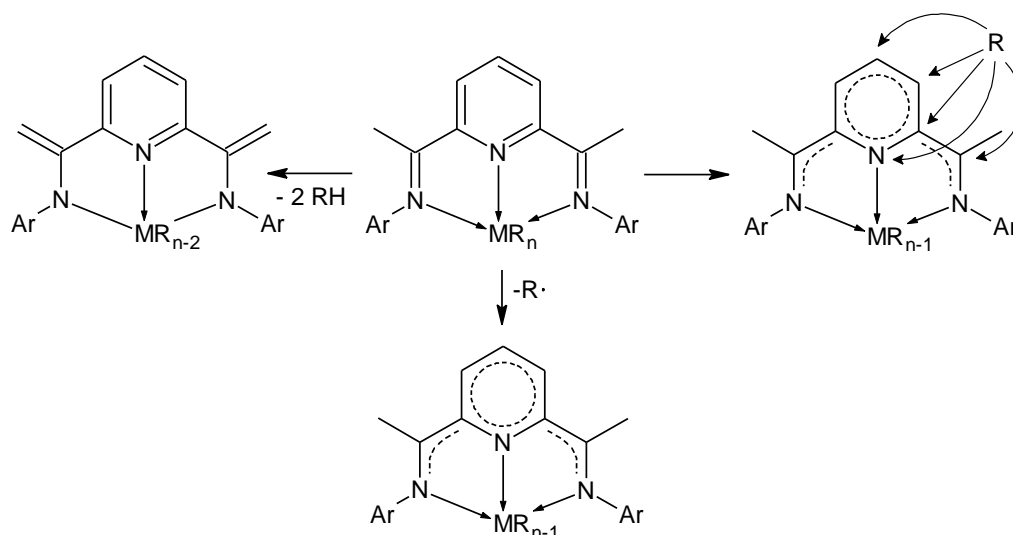


Obrázek 32 Amidinátový hlinitý komplex jako prekatalyzátor k polymeraci ϵ -kaprolaktonu

2 CÍLE A ZÁMĚRY

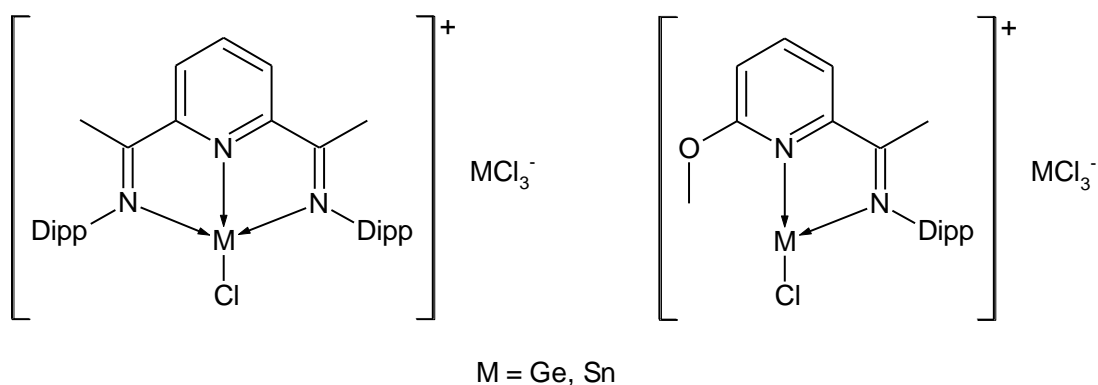
Z literární rešerše vyplývá, že stále více roste poptávka po biodegradabilních materiálech, které nacházejí uplatnění jako skvělá alternativa jednorázových plastů. Velmi studovaným odvětvím jsou alifatické polyestery, především polylaktidy, polykaprolaktony a polyglykolidy. Tyto polyestery se připravují především ring-opening polymerací cyklických monomerů. Nastudováním literatury o dosavadních výzkumech v této oblasti bylo zjištěno, že současné výzkumy se zabývají především stanovením co nejvýhodnějších reakčních podmínek a také přípravou a použitím co nejefektivnějších katalyzátorů. Dále je pak snaha o přípravu polymerních materiálů s přesně definovanou strukturou, které mají využití ve speciálních aplikacích, zejména medicíně. ROP je díky svému živému charakteru velmi vhodnou metodou pro syntézu takových materiálů. I přes svou toxicitu je stále v průmyslu nejpoužívanějším katalyzátorem těchto polymerací $\text{Sn}(\text{Oct})_2$. Vzhledem k tomu, že rezidua katalyzátorů nejsou z výsledného produktu zcela odstranitelná, je vyvíjena velká snaha o přípravu nových katalyzátorů na bázi netoxických či biogenních prvků jako jsou lithium, zinek nebo hliník.

Z literární rešerše dále vyplývá, že byla syntetizována již celá řada ROP katalyzátorů na bázi lithia, zinku a hliníku stabilizovaných zejména β -diketiminátovými, amidinátovými a jinými N,N-chelataujícími ligandy. Nicméně, analogické sloučeniny odvozené od α -iminopyridinových ligandů doposud jako katalyzátory ROP použity nebyly, a to i přes fakt, že typický zástupce těchto ligandů, tzv. DIMPY ligand (2,6-diiminopyridinový derivát), je v posledních letech hojně vyžívaným ligandem pro stabilizaci velkého počtu kovových sloučenin. Tento ligand vykazuje zajímavou reaktivitu zejména vůči alkyl-kovovým sloučeninám. Díky redoxním vlastnostem DIMPY ligandu bylo izolováno pouze několik polyalkyl-kovových komplexů obecného vzorce $(\text{DIMPY})\text{MR}_n$ ^[69,70] neboť většina z nich podléhá následným chemickým přeměnám. Mezi ně patří homolytické štěpení M-R vazby^[71], alkylový transfer na heterocyklus^[72], karbometalace C=N vazby^[73] nebo deprotonace ketiminové methylové skupiny^[74] (Obrázek 33).



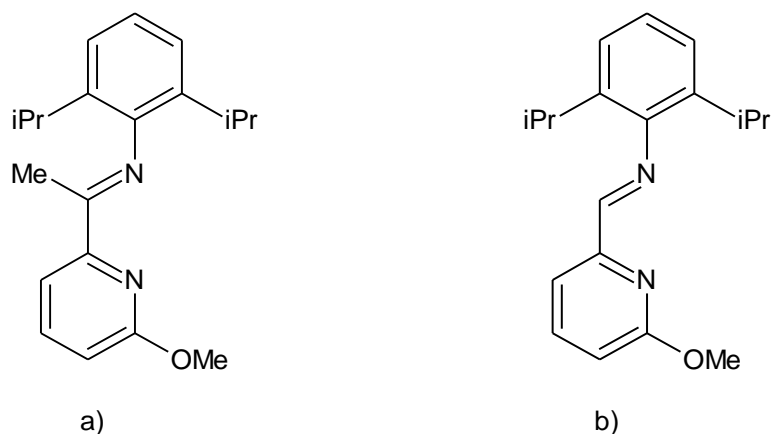
Obrázek 33 Reaktivita alkyl-kovových komplexů stabilizovaných DIPMY ligandem

Podobnost DIMPY ligandu s jiným α -ketiminopyridinovým ligandem byla poprvé sledována při reakcích s GeCl_2 a SnCl_2 , kdy oba ligandy podněcují autoionizaci GeCl_2 a SnCl_2 (Obrázek 34).^[75,76]



Obrázek 34 Spontánní disociace MCl_2 ($\text{M} = \text{Sn}, \text{Ge}$) iniciovaná DIMPY nebo α -iminopyridinovým ligandem

Vzhledem k tomu, že se naše skupina zabývá studiem α -ketiminopyridinového ligandu \mathbf{L}^1 (Obrázek 35a), bylo naším prvním cílem vyzkoušet reaktivitu tohoto ligandu a nově připraveného α -iminopyridinového ligandu \mathbf{L}^2 (Obrázek 35b) v kombinaci s alkyl-kovovými činidly po vzoru již prostudovaného DIMPY ligandu. Vzhledem k faktu, že se alkyl-kovové sloučeniny s úspěchem využívají jako katalyzátory ROP, bylo dalším cílem této práce testování nově připravených katalyzátorů odvozených od ligandů \mathbf{L}^1 a \mathbf{L}^2 při ROP ϵ -kapolaktonu.



Obrázek 35 a) α -ketiminopyridinový ligand L^1 , b) α -iminopyridinový ligand L^2

Cíle této diplomové práce tedy jsou:

- Syntéza nového N,N-chelatujícího ligandu L^2
- Využití připravených ligandů L^1 a L^2 pro syntézu nových komplexů s vybranými alkylačními činidly
- Testování katalytické aktivity připravených komplexů a stanovení přesných reakčních podmínek pro ROP ϵ -kaprolaktonu

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Všechny přípravy popsané v experimentální části byly prováděny v inertní atmosféře argonu (Linde, 99,999 %) technikou Schlenkových baněk s využitím sept a kanyl. Během chemických experimentů a po izolaci jednotlivých produktů či meziproduktů byly použity různé metody pro ověření navržené struktury sloučenin a jejich čistoty. Šlo především o metody spektrální v čele s nukleární magnetickou rezonancí (NMR-spektroskopie) a rentgenostrukturní analýzou monokrystalického materiálu (XRD). Dalšími použitými metodami byly elementární analýza a stanovení teploty tání. Molekulové hmotnosti polymerů a indexy polydisperzity byly stanoveny pomocí standardní GPC s kalibrací na polystyren.

Výchozí sloučeniny Me_3Al , Me_2AlCl , Et_2Zn , MeLi , BzOH , ϵ -kaprolakton, 6-methoxy-2-acetylpyridin, 6-methoxy-2-formylpyridin a 2,6-diisopropylanilin byly pořízeny od společnosti Sigma Aldrich. Sloučenina **L**¹ byla připravena podle literatury.^[76]

3.1 Metody strukturálního výzkumu

Multinukleární NMR spektroskopie

NMR spektra studovaných sloučenin byla měřena v deuterovaném benzenu a chloroformu při laboratorní teplotě na přístroji Bruker Avance 500 vybaveném 5 mm širokopásmovou sondou se Z-gradientem v pulzním módu s využitím Fourierovy transformace. ^1H , ^{13}C a ^7Li NMR spektra byla měřena při frekvenci 400 nebo 500 MHz. Hodnoty ^1H , ^{13}C chemických posunů byly vztaženy k standardu Me_4Si ($\delta = 0,00$ ppm). Hodnoty ^7Li byly vztaženy k standardu LiCl . Kladné hodnoty chemických posunů značí posun k nižšímu poli vzhledem ke standardu.

Rentgenostrukturní analýza monokrystalického materiálu

Krystalografická data byla měřena na čtyřkruhovém difraktometru Nonius KappaCCD s plošným detektorem, $\text{MoK}\alpha$ zdrojem a grafitovým monochromátorem při vlnové délce 0,71073 Å. Monokrystalaly byly měřeny na skleněném vlákne v inertním oleji. Struktury byly řešeny přímými metodami Sir92 s upřesněním pomocí programu čtverců SHELXL97^[77] metodou nejmenších čtverců ze všech reflexí. Těžké atomy byly upřesněny anizotropicky. Vodíkové atomy byly lokalizovány na diferenční Fourierově mapě s dořešením krystalové struktury přepočítáním do ideálních pozic podle přiřazených teplotních faktorů. Korekce na absorpci byly provedeny za použití Gaussovské integrace z tvaru krystalu.^[78]

Bod tání

Body tání byly měřeny pomocí stolního bodotávku Stuart MP3. Body tání nebyly korigovány.

Elementární analýza

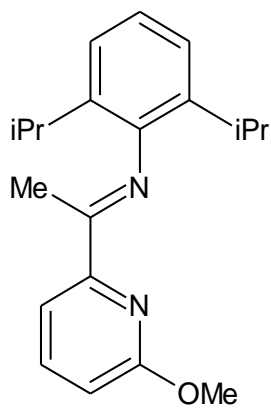
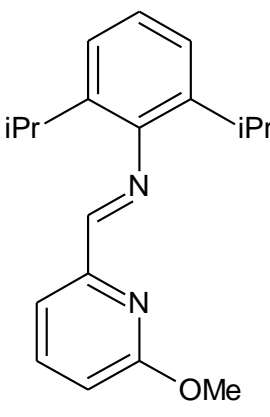
Elementární analýzy byly prováděny na aparatuře Fisions Instruments. Naměřené procentické zastoupení prvků ve studovaných sloučeninách bylo následně porovnáno s teoretickým zastoupením.

GPC

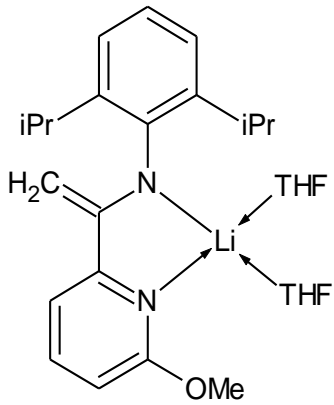
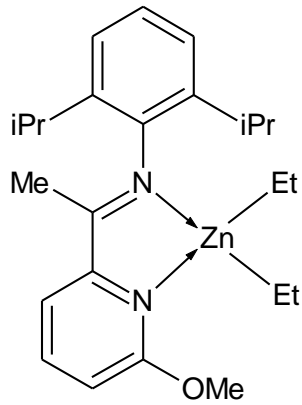
Molekulové hmotnosti výsledných polymerů a jejich PDI byly stanoveny pomocí standardní GPC s kalibrací na polystyren.

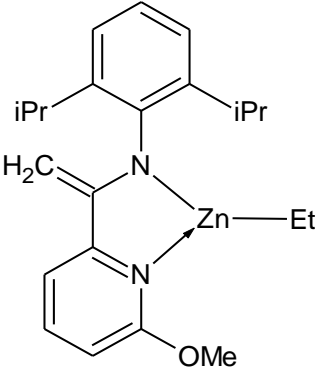
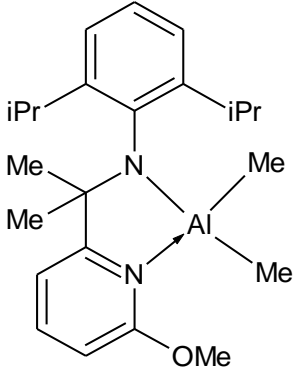
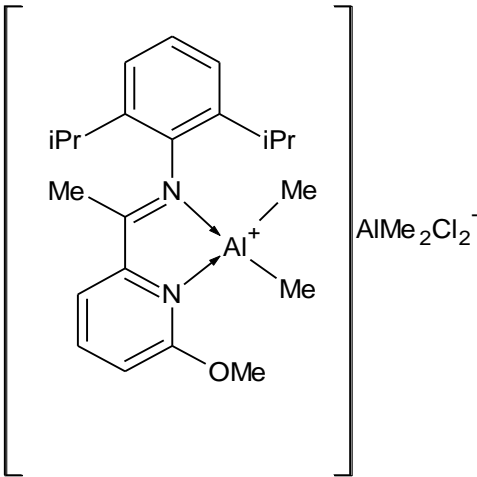
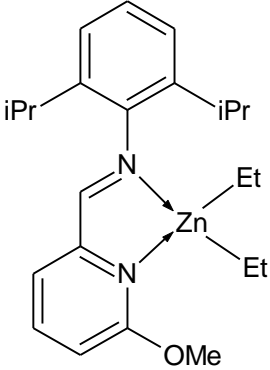
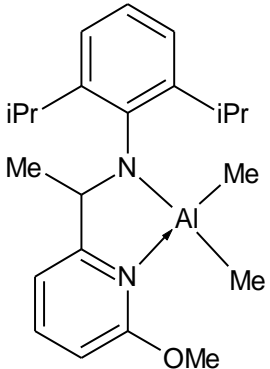
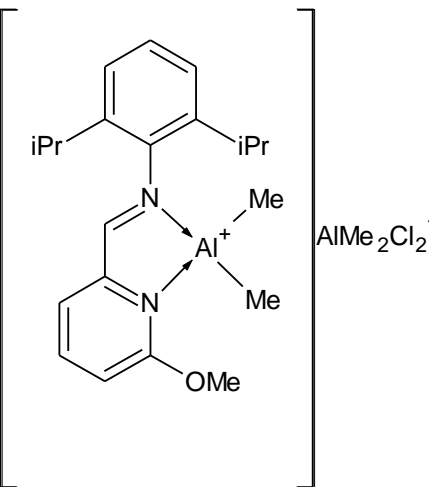
3.2 Syntéza

Tabulka 1 Přehled použitých ligandů

	
L¹	L²

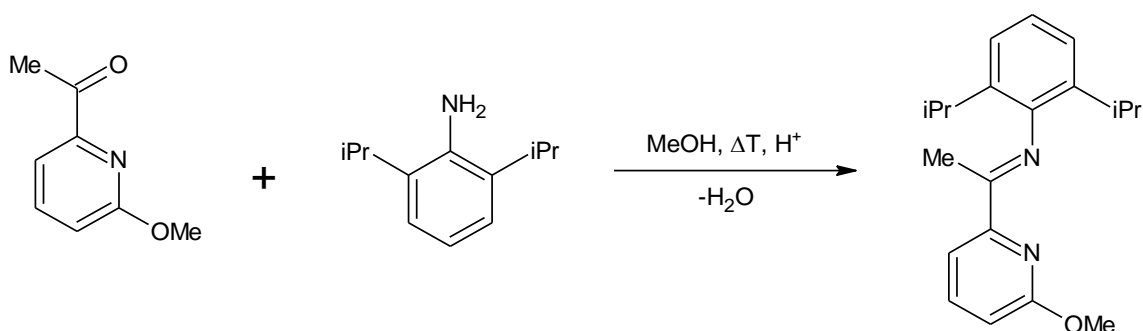
Tabulka 2 Přehled připravených komplexů

	
1.(THF)₂	2

	
3	4
	
5	6
	
7	8

3.2.1 Syntéza použitých ligandů

3.2.1.1 Syntéza ligandu L¹



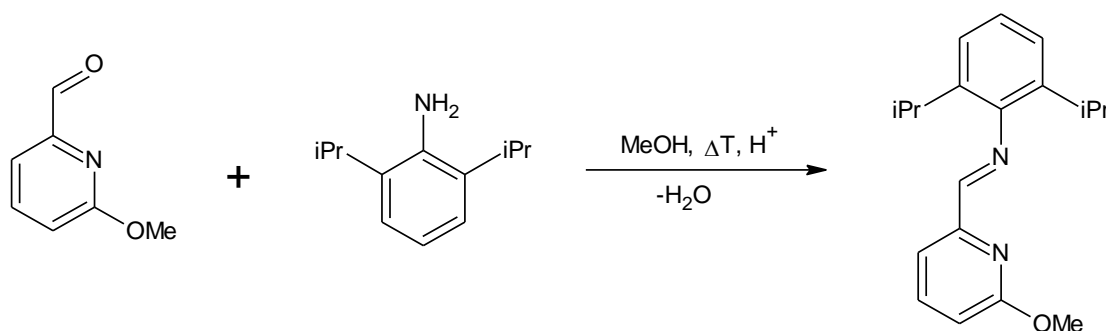
Pracovní postup

2-acetyl-6-methoxypyridin (1,50 g, 9,89 mmol) byl rozpuštěn v methanolu. K tomuto roztoku byl přidán 2,6-diisopropylanilin (1,75 g, 9,89 mol) a 10 kapek HCOOH jako katalyzátoru. Tato směs byla zahřívána k refluxu po dobu 24 hodin. Po této době se po ochlazení reakční směsi ligand L¹ vysrážel jako žlutý krystalický produkt. Ligand L¹ byl odfiltrován a promyt malým množstvím studeného hexanu. Produktem byl žlutý práškovitý materiál, který charakterizovaný pomocí ¹H a ¹³C NMR spektroskopie jako ligand L¹. Výtěžek reakce byl 2,5 g, což odpovídá 82 % teoretického výtěžku.

Charakterizace

Analytická data jsou shodná s těmi uvedenými v literatuře. [76]

3.2.1.2 Syntéza ligandu L²



Pracovní postup

2-formyl-6-methoxypyridin (1,36 g, 9,84 mmol) byl rozpuštěn v methanolu. K tomuto roztoku byl přidán 2,6-diisopropylanilin (1,74 g, 9,84 mmol) a 10 kapek CH₃COOH jako katalyzátoru. Tato směs byla zahřívána k refluxu po dobu 24 hodin. Po této době se po ochlazení reakční směsi ligand L² vysrážel jako žlutý krystalický produkt. Ligand L² byl odfiltrován a promyt

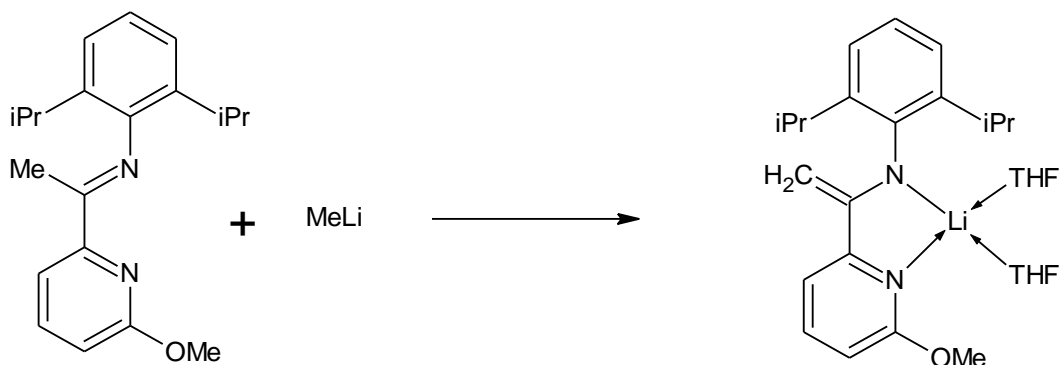
malým množstvím studeného hexanu. Produktem byl žlutý práškový materiál, který byl charakterizovaný pomocí ^1H NMR spektroskopie jako ligand L^2 . Výtěžek reakce byl 2,2 g, což odpovídá 75 % teoretického výtěžku.

Charakterizace

$M = 296,41$ g/mol. b.t. = 143-144 °C. Elementární analýza: naměřeno/vypočteno [hm. %]:
C 76,8/77,0; H 8,1/8,2. ^1H NMR (C_6D_6 , 400,13): δ (ppm) 1,24 (d, 12H, $\text{CH}_3(i\text{Pr})$, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6,9$ Hz), 3,24 (sept, 2H, $\text{CH}(i\text{Pr})$, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6,9$ Hz), 3,82 (s, 3H, OCH_3), 6,66 (d, 1H, Py- H , $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 8,2$ Hz), 7,14 (t, 1H, Py- H , $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7,8$ Hz), 7,20-7,26 (m, 3H, Ar- H), 8,00 (d, 1H, Py- H , $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7,3$ Hz), 8,44 (s, 1H, $\text{CH}=\text{N}$).

3.2.2 Syntéza komplexů

3.2.2.1 Syntéza sloučeniny 1·(THF)₂



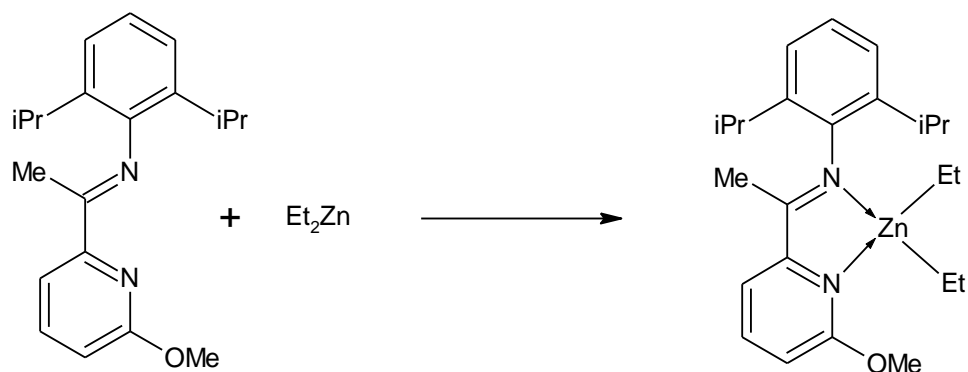
Pracovní postup

Do Schlenkovy baňky byl předložen ligand **L**¹ (0,51 g, 1,65 mmol), který byl následně rozpuštěn v THF (10 ml). Roztok byl zchlazen na teplotu -70 °C. K tomuto roztoku bylo přidáno vypočítané množství MeLi (1,03 ml, 1,65 mmol). Poté byla reakční směs ponechána za stálého míchání ohřát na laboratorní teplotu. Výsledný červenooranžový roztok byl za sníženého tlaku zakonzentrován a nasycen přidavkem několika kapek hexanu. Ponecháním tohoto roztoku při teplotě -20 °C byl získán oranžový krystalický materiál, který byl po izolaci charakterizován ¹H a ¹³C a ⁷Li NMR spektroskopii jako sloučenina **1**·(THF)₂. Výtěžek reakce byl 0,41 g, což odpovídá 53 % teoretického výtěžku.

Charakterizace

M = 470,60 g/mol. b.t. = 99-101 °C. Elementární analýza: naměřeno/vypočteno [hm. %]: C 73,0/73,2; H 8,9/9,0. ¹H NMR (C₆D₆, 400,13): δ (ppm) 1,25 (d, 6H, CH₃(iPr), ³J(¹H, ¹H) = 6,8 Hz), 1,29 (s, 8H, THF), 1,58 (d, 6H, CH₃(iPr), ³J(¹H, ¹H) = 6,8 Hz), 3,22 (s, 3H, OCH₃), 3,49 (s, 8H, THF), 3,62 (s, 1H, CH₂=C), 3,79 (sept, 2H, CH(iPr), ³J(¹H, ¹H) = 6,8 Hz), 4,48 (s, 1H, CH₂=C), 5,98 (d, 1H, Py-H, ³J(¹H, ¹H) = 7,9 Hz), 7,13 (t, 1H, Py-H, ³J(¹H, ¹H) = 7,9 Hz), 7,23 (t, 1H, Ar-H, ³J(¹H, ¹H) = 7,5 Hz), 7,39 (d, 2H, Ar-H, ³J(¹H, ¹H) = 7,3 Hz), 7,69 (d, 1H, Py-H, ³J(¹H, ¹H) = 7,8 Hz). ¹³C NMR (C₆D₆, 500,13): δ (ppm) 24,8 (CH₃(iPr)), 25,2 (THF), 25,5 (CH₃(iPr)), 27,7 (CH(iPr)), 53,8 (OCH₃), 68,2 (THF), 73,3 (=CH₂), 101,1, 114,7, 120,8, 122,9, 138,7, 143,7, 153,3, 156,8, 162,7 (Ar-C), 163,2 (C=CH₂). ⁷Li NMR (C₆D₆, 500,13): δ (ppm) 2,30.

3.2.2.2 Syntéza sloučeniny 2



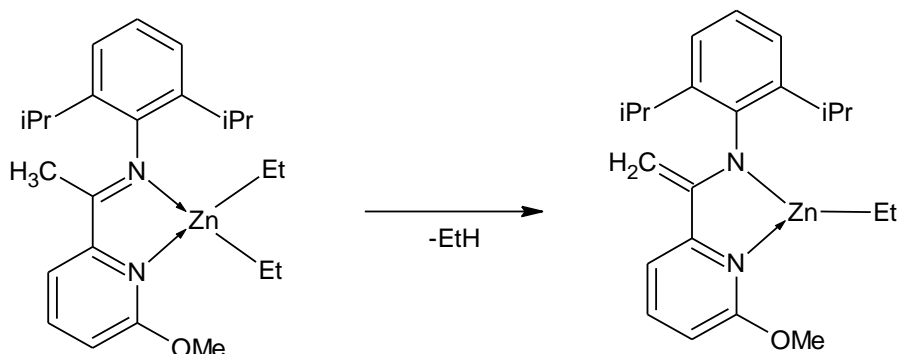
Pracovní postup

Do Schlenkovy baňky byl předložen ligand **L¹** (0,52 g, 1,67 mmol), který byl následně rozpuštěn v toluenu (15 ml). K tomuto roztoku bylo přidáno vypočtené množství ZnEt₂ (1,66 ml, 1,67 mmol). Poté byla reakční směs ponechána za stálého míchání 30 minut ohřát na laboratorní teplotu. Výsledný červený roztok byl za sníženého tlaku zakoncentrován a nasycen přidavkem několika kapek hexanu. Ponecháním tohoto roztoku při teplotě -20 °C byl získán červenooranžový krystalický materiál, který byl po izolaci charakterizován ¹H a ¹³C NMR spektroskopii jako sloučenina **2**. Výtěžek této reakce byl 0,42 g, což odpovídá 58 % teoretického výtěžku.

Charakteristika

M = 433,94 g/mol. b.t. = 120-122 °C s dekompozicí. Elementární analýza: naměřeno/vypočteno [hm. %]: C 66,3/66,5; H 8,4/8,6. ¹H NMR (C₆D₆, 400,13): δ (ppm) 0,14 (q, 4H, CH₂(Et), ³J(¹H, ¹H) = 8,2 Hz), 1,10 (d, 6H, CH₃(iPr), ³J(¹H, ¹H) = 7,0 Hz), 1,15 (t, 6H, CH₃(Et), ³J(¹H, ¹H) = 8,2 Hz), 1,18 (d, 6H, CH₃(iPr), ³J(¹H, ¹H) = 7,0 Hz), 2,11 (s, 3H, CH₃), 2,91 (sept, 2H, CH(iPr), ³J(¹H, ¹H) = 7,0 Hz), 3,66 (s, 3H, OCH₃), 6,52 (d, 1H, Py-H, ³J(¹H, ¹H) = 8,2 Hz), 7,07 (t, 1H, Py-H, ³J(¹H, ¹H) = 7,6 Hz), 7,16-7,18 (m, 3H, Ar-H), 7,87 (d, 1H, Ar-H, ³J(¹H, ¹H) = 8,2 Hz). ¹³C NMR (C₆D₆, 500,13): δ (ppm) 8,9 (CH₂(Et)), 13,5 (CH₃), 20,01 (CH₃(iPr)), 25,8 (CH₃(Et)), 26,2 (CH₃(iPr)), 31,4 (CH(iPr)), 55,8 (OCH₃), 114,9, 117,3, 126,2, 127,1, 131,0, 138,9, 141,8, 149,5, 166,5 (Ar-C), 169,5 (C=N).

3.2.2.3 Syntéza sloučeniny 3



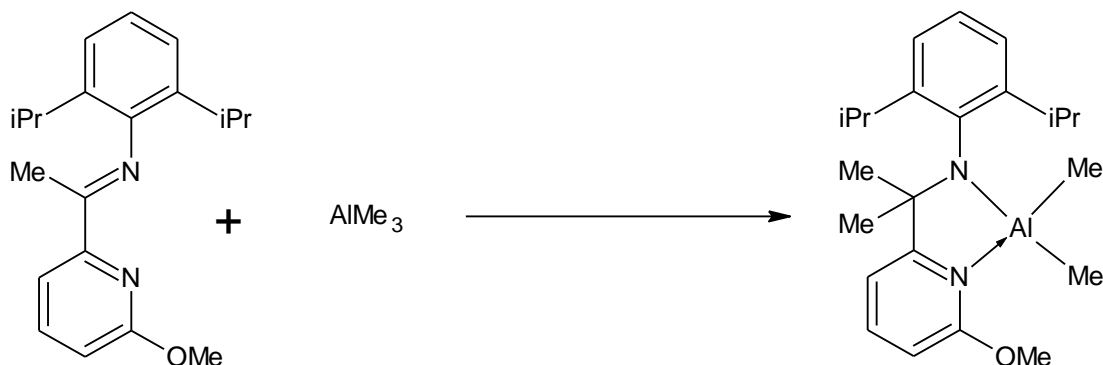
Pracovní postup

Do Schlenkovy baňky byla předložena sloučenina **2** (0,38 g, 0,86 mmol), která byla následně rozpuštěna v hexanu. Roztok byl za laboratorní teploty míchán tři dny. Během této doby došlo ke změně barvy reakční směsi z tmavě červené na tmavě zelenou. Výsledný roztok byl následně zakoncentrován. Ponecháním tohoto roztoku při teplotě $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ byl získán zelený krystalický materiál, který byl po izolaci charakterizován ^1H a ^{13}C NMR spektroskopií jako sloučenina **3**. Praktický výtěžek této reakce byl 0,19 g, což odpovídá 55 % teoretického výtěžku.

Charakterizace

$M = 404,56\text{ g/mol}$. b.t. = $155\text{-}157\text{ }^{\circ}\text{C}$. Elementární analýza: naměřeno/vypočteno [hm. %]: C 65,3/65,5; H 7,4/7,6. ^1H NMR (C_6D_6 , 400,13): δ (ppm) 0,96 (bs, 2H, $\text{CH}_2(\text{Et})$), 1,39 (d, 6H, $\text{CH}_3(i\text{Pr})$, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6,5\text{ Hz}$), 1,45 (d, 6H, $\text{CH}_3(i\text{Pr})$, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6,5\text{ Hz}$), 1,64 (bs, 3H, $\text{CH}_3(\text{Et})$), 3,05 (s, 3H, OCH_3), 3,58 (sept, 2H, $\text{CH}(i\text{Pr})$, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6,5\text{ Hz}$), 3,98 (s, 1H, $\text{CH}_2=\text{C}$), 4,74 (s, 1H, $\text{CH}_2=\text{C}$), 5,72 (d, 1H, Py-H, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7,9\text{ Hz}$), 6,97 (t, 1H, Py-H, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7,9\text{ Hz}$), 7,31-7,41 (m, 4H, Ar-H + Py-H). ^{13}C NMR (C_6D_6 , 500,13): δ (ppm) 1,2 ($\text{CH}_2(\text{Et})$), 12,4 ($\text{CH}_3(\text{Et})$), 24,0 ($\text{CH}_3(i\text{Pr})$), 25,4 ($\text{CH}_3(i\text{Pr})$), 28,1 ($\text{CH}(i\text{Pr})$), 54,7 (OCH_3), 81,5 ($=\text{CH}_2$), 102,3, 113,4, 123,5, 124,7, 140,9, 145,1, 145,7, 151,3, 156,3 (Ar-C), 162,4 ($\text{C}=\text{CH}_2$).

3.2.2.4 Syntéza sloučeniny 4



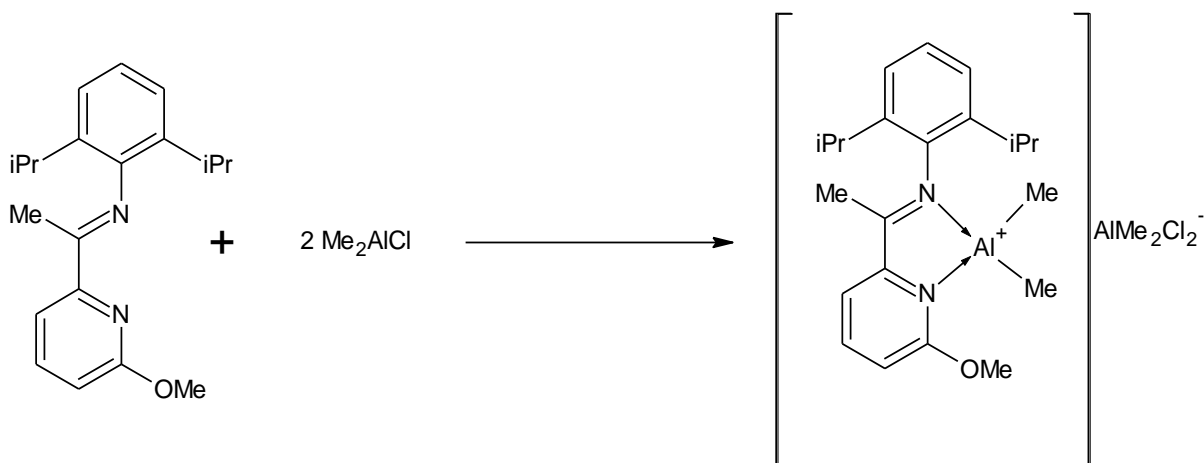
Pracovní postup

Do Schlenkovy baňky byl předložen ligand **L**¹ (0,30 g, 0,98 mmol), který byl následně rozpuštěn v hexanu (15 ml). K tomuto roztoku bylo přidáno vypočítané množství AlMe₃ (0,49 ml, 0,98 mmol). Okamžitě po přidání byla pozorována srážecí reakce s tvorbou produktu. Poté byla tato reakční směs míchána 1 h při laboratorní teplotě. Výsledná sraženina byla odfiltrována, vysušena a pevný zbytek extrahován toluenem (20 ml). Toluenový filtrát byl odpařen a pevný zbytek promyt malým množstvím studeného hexanu (5 ml). Bylo získáno 0,27 g (72 %) bílého práškovitého materiálu charakterizovaného ¹H a ¹³C NMR spektroskopii jako sloučenina **4**.

Charakterizace

M = 382,42 g/mol. b.t. = 148-152 °C. Elementární analýza: naměřeno/vypočteno [hm. %]: C 72,2/72,3; H 9,2/9,3. ¹H NMR (C₆D₆, 400,13): δ (ppm) -0,14 (s, 6H, (CH₃)Al), 1,35 (bs, 6H, (CH₃)C-N), 1,36 (bs, 12H, (CH₃)(iPr)), 2,96 (s, 3H, OCH₃), 3,97 (bs, 2H, CH(iPr)), 5,55 (d, 1H, Py-H, ³J(¹H, ¹H) = 7,5 Hz), 6,50 (d, 1H, Py-H, ³J(¹H, ¹H) = 7,5 Hz), 6,94 (bs, 1H, Py-H), 7,25 (m, 3H, Ar-H). ¹³C NMR (C₆D₆, 500,13): δ (ppm) -7,2 ((CH₃)Al), 23,8 ((CH₃)C-N), 27,7 (CH₃(iPr)), 30,4 (CH(iPr)), 55,2 (OCH₃), 63,2 ((CH₃)C-N), 102,6, 113,1, 123,5, 124,3, 142,7, 142,9, 151,1, 162,2, 171,5 (Ar-C).

3.2.2.5 Syntéza sloučeniny 5



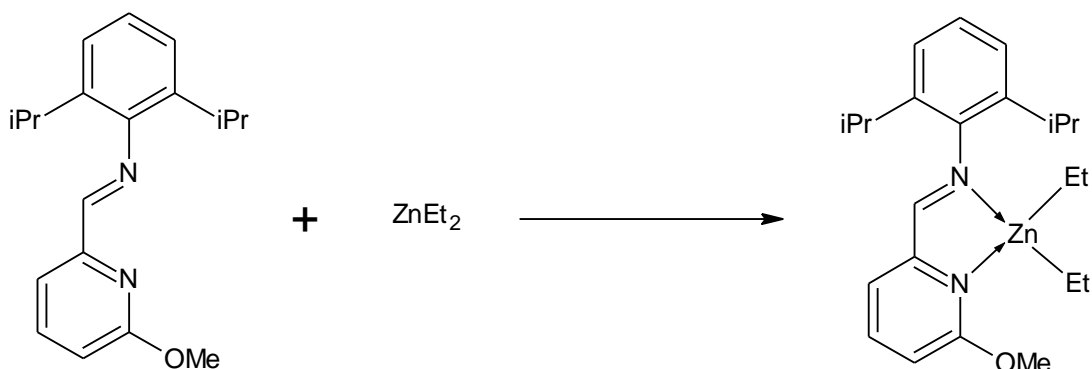
Pracovní postup

Do Schlenkovy baňky byl předložen ligand L^1 (0,53 g, 1,70 mmol), který byl následně rozpuštěn v hexanu (10 ml). K tomuto roztoku bylo přidáno vypočítané množství dvou ekvivalentů Me_2AlCl (3,41 ml, 3,40 mmol). Okamžitě po přidání byla pozorována srážecí reakce s tvorbou produktu. Poté byla tato reakční směs míchána 1 h při laboratorní teplotě. Výsledná sraženina byla odfiltrována, vysušena a pevný zbytek extrahován toluenem (20 ml). Toluenový filtrát byl odpařen a pevný zbytek promyt malým množstvím studeného hexanu (5 ml). Bylo získáno 0,56 g (67 %) bílého práškovitého materiálu charakterizovaného ^1H a ^{13}C NMR spektroskopii jako sloučenina 5.

Charakterizace

$M = 495,41$ g/mol. b.t. = 230-233 °C s dekompozicí. Elementární analýza: naměřeno/vypočteno [hm. %]: C 58,0/58,2; H 7,6/7,7. ^1H NMR (C_6D_6 , 400,13): δ (ppm) -0,41 (s, 6H, $(\text{CH}_3\text{Al an.})$), -0,04 (s, 6H, $(\text{CH}_3)_2\text{Al kat.})$, 1,08 (d, 6H, $\text{CH}_3(i\text{Pr})$, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6,7$ Hz), 1,21 (d, 6H, $\text{CH}_3(i\text{Pr})$, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6,7$ Hz), 2,32 (s, 3H, $\text{CH}_3(\text{C}=\text{N})$), 2,59 (sept, 2H, $\text{CH}(i\text{Pr})$, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6,7$ Hz), 3,58 (s, 3H, OCH_3), 7,11 (d, 2H, Ar-H, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 8,0$ Hz), 7,23-7,25 (m, 2H, Py-H + Ar-H), 8,01 (d, 1H, Py-H, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7,5$ Hz), 8,40 (t, 1H, Py-H, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7,5$ Hz). ^{13}C NMR (C_6D_6 , 500,13): δ (ppm) -11,8 ($\text{CH}_3\text{Al an.})$, -3,9 ($\text{CH}_3\text{Al kat.})$, 18,7 ($\text{CH}_3(\text{C}=\text{N})$), 23,9 ($\text{CH}_3(i\text{Pr})$), 24,9 ($\text{CH}_3(i\text{Pr})$), 28,5 ($\text{CH}(i\text{Pr})$), 57,9 (OCH_3), 114,4, 122,2, 125,4, 128,3, 134,5, 141,0, 143,7, 149,2, 163,8 (Ar-C), 178,6 (C=N).

3.2.2.6 Syntéza sloučeniny 6



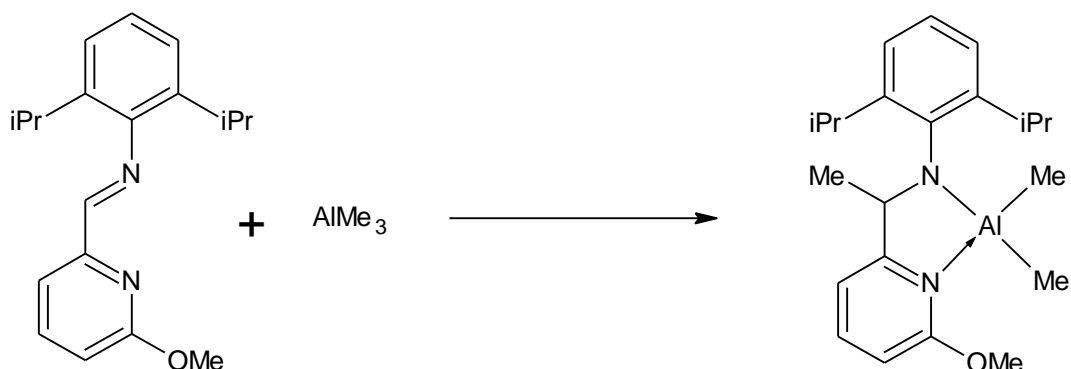
Pracovní postup

Do Schlenkovy baňky byl předložen ligand \mathbf{L}^2 (0,48 g, 1,62 mmol), který byl následně rozpuštěn v toluenu (15 ml). K tomuto roztoku bylo přidáno vypočtené množství ZnEt_2 (1,62 ml, 1,62 mmol). Poté byla reakční směs ponechána za stálého míchání 30 minut ohřát na laboratorní teplotu. Výsledný červený roztok byl za sníženého tlaku zakonzentrován a nasycen přídatkem několika kapek hexanu. Ponecháním tohoto roztoku při teplotě $-20\text{ }^\circ\text{C}$ byl získán červenooranžový krystalický materiál, který byl po izolaci charakterizován ^1H a ^{13}C NMR spektroskopii jako sloučenina **6**. Výtěžek této reakce byl 0,32 g, což odpovídá 47 % teoretického výtěžku.

Charakterizace

$M=419,82\text{ g/mol}$. b.t. = $159\text{-}161\text{ }^\circ\text{C}$. Elementární analýza: naměřeno/vypočteno [hm. %]: C 65,7/65,9; H 8,2/8,3. ^1H NMR (C_6D_6 , 500,13): δ (ppm) 0,16 (q, 4H, $\text{CH}_2(\text{Et})$, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 8,0\text{ Hz}$), 1,12 (d, 6H, $\text{CH}_3(i\text{Pr})$, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7,2\text{ Hz}$), 1,16 (t, 6H, $\text{CH}_3(\text{Et})$, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 8,0\text{ Hz}$), 1,20 (d, 6H, $\text{CH}_3(i\text{Pr})$, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7,2\text{ Hz}$), 3,07 (sept, 2H, $\text{CH}(i\text{Pr})$, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7,2\text{ Hz}$), 3,54 (s, 3H, OCH_3), 6,67 (d, 1H, Py-H, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7,8\text{ Hz}$), 7,05 (t, 1H, Py-H, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7,8\text{ Hz}$), 7,21-7,35 (m, 3H, Ar-H), 7,95 (d, 1H, Ar-H, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7,8\text{ Hz}$), 8,54 (s, 1H, $\text{CH}=\text{N}$). ^{13}C NMR (C_6D_6 , 500,13): δ (ppm) 9,0 ($\text{CH}_2(\text{Et})$), 20,9 ($\text{CH}_3(i\text{Pr})$), 26,8 ($\text{CH}_3(\text{Et})$), 27,5 ($\text{CH}_3(i\text{Pr})$), 31,0 ($\text{CH}(i\text{Pr})$), 56,0 (OCH_3), 113,9, 118,5, 125,7, 127,5, 129,3, 137,9, 140,2, 148,8, 165,4 (Ar-C), 168,3 ($\text{C}=\text{N}$).

3.2.2.7 Syntéza sloučeniny 7



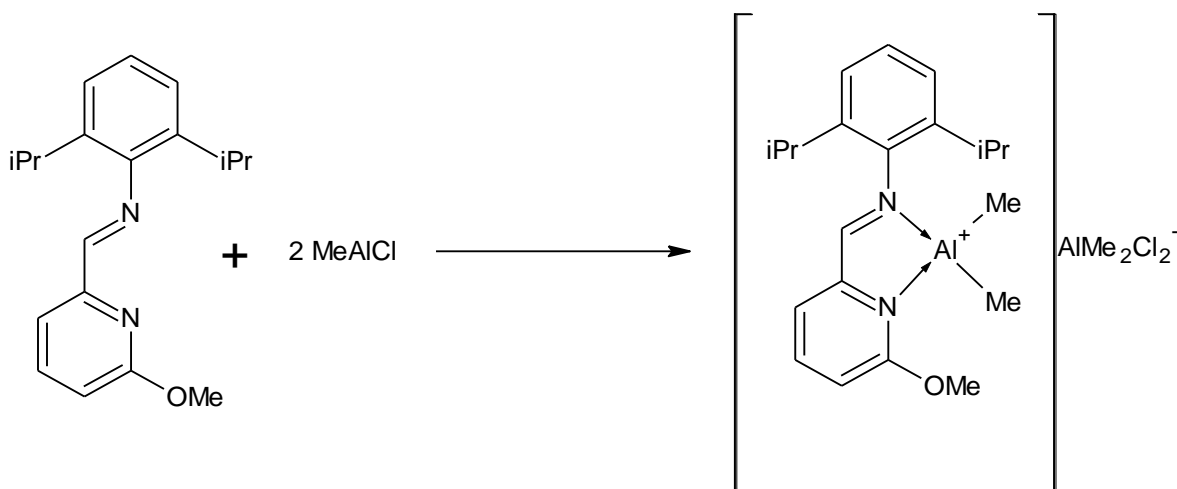
Pracovní postup

Do Schlenkovy baňky byl předložen ligand L^2 (0,51 g, 1,72 mmol), který byl následně rozpuštěn v hexanu (15 ml). K tomuto roztoku bylo přidáno vypočítané množství AlMe_3 (0,80 ml, 1,72 mmol). Okamžitě po přidání byla pozorována srážecí reakce s tvorbou produktu. Poté byla tato reakční směs míchána 1 h při laboratorní teplotě. Výsledná sraženina byla odfiltrována, vysušena a pevný zbytek extrahován toluenem (20 ml). Toluenový filtrát byl odpařen a pevný zbytek promyt malým množstvím studeného hexanu (5 ml). Bylo získáno 0,47 g (74 %) bílého práškovitého materiálu charakterizovaného ^1H a ^{13}C NMR spektroskopii jako sloučenina 7.

Charakterizace

$M = 368,5$ g/mol. b.t. = 147-151 °C. Elementární analýza: naměřeno/vypočteno [hm. %]: C 71,7/71,8; H 9,0/9,1. ^1H NMR (C_6D_6 , 500,13): δ (ppm) -0,24 (s, 3H, $(\text{CH}_3)\text{Al}$), -0,07 (s, 3H, $(\text{CH}_3)\text{Al}$), 1,26 (d, 3H, $\text{CH}_3(\text{iPr})$, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6,7$ Hz), 1,29 (d, 3H, $\text{CH}_3(\text{iPr})$, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6,7$ Hz), 1,33 (d, 3H, CH_3CHN , $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7,0$ Hz), 1,43 (d, 3H, $\text{CH}_3(\text{iPr})$, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6,7$ Hz), 1,46 (d, 3H, $\text{CH}_3(\text{iPr})$, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6,7$ Hz), 2,89 (s, 3H, OCH_3), 3,32 (sept, 1H, $\text{CH}(\text{iPr})$, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6,7$ Hz), 4,39 (sept, 1H, $\text{CH}(\text{iPr})$, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6,7$ Hz), 4,53 (q, 1H, CH_3CHN , $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7,0$ Hz), 5,46 (d, 1H, Py-H, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 8,3$ Hz), 6,28 (d, 1H, Py-H, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 8,3$ Hz), 6,84 (t, 1H, Py-H), 7,14-7,29 (m, 3H, Ar-H). ^{13}C NMR (C_6D_6 , 500,13): δ (ppm) -6,9 ($(\text{CH}_3)\text{Al}$), -3,4 ($(\text{CH}_3)\text{Al}$), 26,9 ($(\text{CH}_3)\text{C-N}$), 27,2 ($\text{CH}_3(\text{iPr})$), 28,0 ($\text{CH}_3(\text{iPr})$), 28,6, ($\text{CH}_3(\text{iPr})$), 29,9 ($\text{CH}_3(\text{iPr})$), 30,1 ($\text{CH}(\text{iPr})$), 30,9 ($\text{CH}(\text{iPr})$), 58,2 (OCH_3), 67,1 ($(\text{CH}_3)\text{C-N}$), 105,8, 116,9, 126,1, 126,6, 127,3, 145,4, 149,5, 150,7, 151,5, 165,7 (Ar-C).

3.2.2.8 Syntéza sloučeniny 8



Pracovní postup

Do Schlenkovy baňky byl předložen ligand **L**² (0,52 g, 1,74 mmol), který byl následně rozpuštěn v hexanu (10 ml). K tomuto roztoku bylo přidáno vypočítané množství dvou ekvivalentů Me₂AlCl (3,48 ml, 3,48 mmol). Okamžitě po přidání byla pozorována srážecí reakce s tvorbou produktu. Poté byla tato reakční směs míchána 1 h při laboratorní teplotě. Výsledná sraženina byla odfiltrována, vysušena a pevný zbytek extrahován toluenem (20 ml). Toluenový filtrát byl odpařen a pevný zbytek promyt malým množstvím studeného hexanu (5 ml). Bylo získáno 0,53 g (64 %) bílého práškovitého materiálu charakterizovaného ¹H a ¹³C NMR spektroskopii jako sloučenina **8**.

Charakterizace

M = 481,41 g/mol. b.t. = 235-237 °C s dekompozicí. Elementární analýza: naměřeno/vypočteno [hm. %]: C 57,40/57,38; H 7,52/7,54. ¹H NMR (C₆D₆, 400,13): δ (ppm) - 0,36 (s, 6H, (CH₃)Al an.), -0,01 (s, 6H, (CH₃)Al kat.), 1,21 (d, 6H, CH₃(iPr), ³J(¹H, ¹H) = 6,7 Hz), 1,28 (d, 6H, CH₃(iPr), ³J(¹H, ¹H) = 6,7 Hz), 2,82 (sept, 2H, CH(iPr), ³J(¹H, ¹H) = 6,7 Hz), 3,46 (s, 3H, OCH₃), 7,06-7,10 (m, 3H, Ar-H), 7,16 (d, 1H, Py-H, ³J(¹H, ¹H) = 7,3 Hz), 8,38 (d, 1H, Py-H, ³J(¹H, ¹H) = 7,3 Hz), 8,55 (d, 1H, Py-H, ³J(¹H, ¹H) = 7,3 Hz), 9,07 (s, 1H, CH=N). ¹³C NMR (C₆D₆, 400,13): δ (ppm) -9,0 ((CH₃)Al an.), 25,9 (CH₃(iPr)), 28,7 (CH₃(iPr)), 31,6 (CH(iPr)), 60,7 (OCH₃), 118,2, 127,7, 128,7, 130,9, 132,6, 140,4, 144,1, 152,1, 167,1 (Ar-C), 172,4 (C=N).

3.2.3 Obecná metoda polymerace

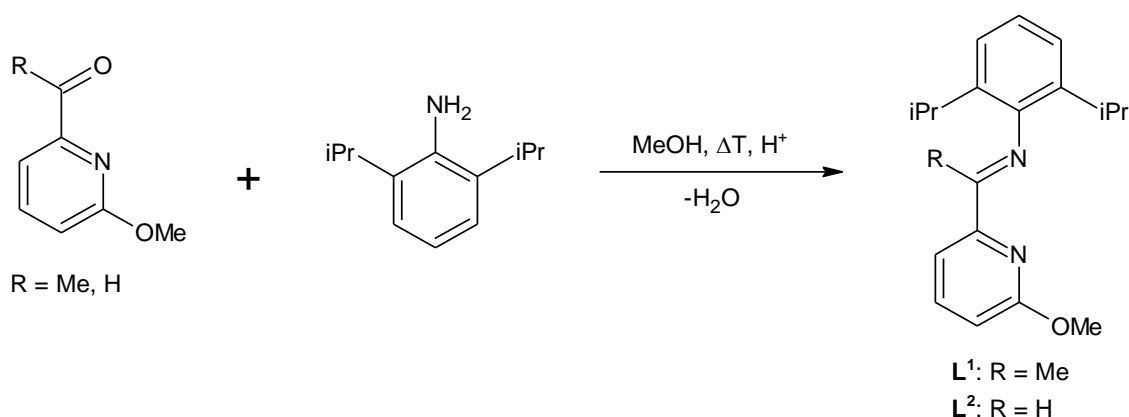
Do Schlenkovy baňky bylo přeloženo navážené množství připraveného katalyzátoru a toto množství bylo rozpuštěno v 5 ml toluenu. K tomuto roztoku byl přidán jeden ekvivalent BzOH a vypočítané množství monomeru ϵ -kapolaktonu v poměru kat./ ϵ -CL = 1:100, 1:250 nebo 1:500. Takto připravená reakční směs byla umístěna do olejové lázně vyhřáté na definovanou teplotu a za stálého míchání ponechána definovaný čas. Poté bylo k reakční směsi přidáno malé množství (2-3 kapky) kyseliny octové pro ukončení reakce. Reakční směs byla poté odpařena. Následně byla stanovena konverze polymerace pomocí ^1H NMR spektroskopie, a to integrací signálu odpovídajících methylenovým protonům v polymeru ($\delta = 3,96$ ppm) a monomeru ($\delta = 4,13$ ppm). Výsledný polymer rozpuštěn v malém množství CHCl_3 a za stálého míchání vysrážen v ledovém methanolu. Produkt byl poté izolován filtrací a vysušen do konstantní hmotnosti. Polymer byl charakterizován ^1H NMR spektroskopií a GPC.

4 VÝSLEDKY A DISKUZE

V této kapitole jsou shrnuty výsledky, které byly získány v rámci této diplomové práce.

4.1 Syntéza a charakterizace ligandů

Prvotním cílem byla syntéza α -ketiminopyridinového ligandu **L**¹ a α -iminopyridinového ligandu **L**². Tyto ligandy byly připraveny reakcí 2,6-diisopropylanilinu s 2-acetyl-6-methoxypyridinem, respektive 2-formyl-6-methoxypyridinem v methanolu za použití kyseliny mravenčí jako katalyzátoru (Schéma 1).



Oba ligandy **L**¹ a **L**² byly izolovány jako žluté krystalické materiály a charakterizovány pomocí ¹H a ¹³C NMR spektroskopie. Analytická data pro ligand **L**¹ jsou shodná s těmi uvedenými v literatuře.^[76] V ¹H NMR spektru ligandu **L**² byly nalezeny signály charakteristické pro isopropylovou skupinu, a to doublet s chemickým posunem $\delta = 1,24$ ppm a septet s $\delta = 3,24$ ppm. Iminová CH=N skupina rezonuje jako singlet s chemickým posunem $\delta = 8,44$ ppm.

Takto připravené ligandy **L**¹ a **L**² byly následně využity v reakcích s MeLi, Et₂Zn, Me₃Al a Me₂AlCl.

4.2 Syntéza a charakterizace katalyzátorů

Reakce **L**¹ s MeLi v THF vedla k deprotonaci ketiminové methylové skupiny, čímž byla získána sloučenina **1**·(THF)₂ (Schéma 2). Sloučenina **1**·(THF)₂ je jediným produktem této reakce. Tento fakt značí jistou odchylku chování ligandu **L**¹ vůči MeLi oproti DIMPY ligandu.

V případě reakce DIMPY ligandu s MeLi dochází totiž k deprotonaci, ale také k N-methylaci pyridinové atomu dusíku.^[74]

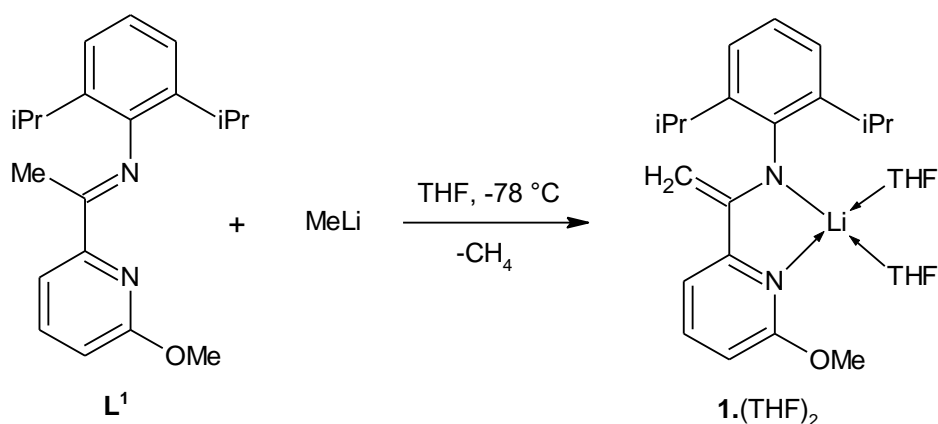
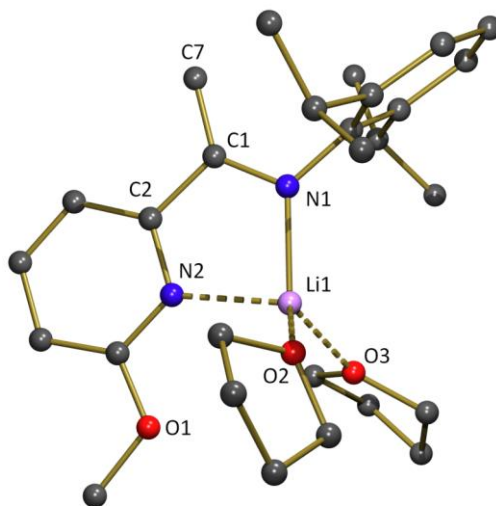


Schéma 2 Syntéza sloučeniny **1**·(THF)₂

Sloučenina **1**·(THF)₂ byla izolována jako oranžovo-červená krystalická látka a byla charakterizována pomocí ¹H, ¹³C and ⁷Li NMR spektroskopie. Nepřítomnost ketiminové methylové skupiny je prokázána chybějícím signálem pro tento fragment v ¹H NMR spektru této sloučeniny. Na druhé straně, v ¹H NMR spektru **1**·(THF)₂, se objevují dva singlety s chemickým posunem $\delta = 3,62$ a $\delta = 4,48$ ppm, což prokazatelně dokazuje přítomnost C=CH₂ skupiny. Signál MeO skupiny ($\delta = 3,22$ ppm) je oproti volnému ligandu L¹ ($\delta = 3,99$ ppm^[76]) posunut jen nepatrně k vyššímu poli, což prokazuje, že nedochází k O→Li interakci v roztoku C₆D₆. V ¹³C NMR spektru sloučeniny **1**·(THF)₂ rezonuje methylenová skupina =CH₂ jako signál s chemickým posunem $\delta = 73,3$ ppm. V ⁷Li NMR spektru byl nalezen pouze jeden signál s chemickým posunem $\delta = 2,29$ ppm.

Molekulová struktura sloučeniny **1**·(THF)₂ v pevném stavu byla jednoznačně prokázána rentgenovou difrakční analýzou a je znázorněna na obrázku 36. Monokrystalický materiál vhodný pro rentgenovou difrakční analýzu byl získán ochlazením nasyceného THF-hexanového roztoku sloučeniny **1** na teplotu -20 °C. Centrální atom lithia Li1 je ve sloučenině **1**·(THF)₂ tetra-koordinovaný, a to atomy dusíku N1 a N2 a dvěma atomy kyslíku O2 a O3 pocházejících z dvou molekul THF. Koordinační okolí centrálního atomu lithia Li1 lze popsat jako deformovaný tetraedr. Vazebné vzdálenosti L1-N1 (1,957 Å) a L1-N2 (2,046 Å) jsou podobné jako ty, nalezené u analogické sloučeniny stabilizované DIMPY ligandem (2,013 Å a 2,033 Å).^[74] Vazebná vzdálenost C7-C1 má hodnotu 1,368 Å. Tato hodnota je významně kratší než vazebná vzdálenost jednoduché vazby ($\sum_{\text{covSB}}(\text{C,C}) = 1,50$ Å)^[79] a odpovídá vazebné vzdálenosti dvojné vazby C=C ($\sum_{\text{covDB}}(\text{C,C}) = 1,36$ Å)^[79]. Je pozoruhodné, že vzdálenost vazby

C1-N1 (1,354(3) Å) neodpovídá vazebné vzdálenosti jednoduché vazby C-N, ale je na hranici mezi jednoduchou a dvojnou vazbou ($\sum_{\text{covSB}}(\text{C,N}) = 1.46 \text{ Å}$, $\sum_{\text{covDB}}(\text{C,N}) = 1.27 \text{ Å}$)^[79].



Obrázek 36 Molekulová struktura sloučeniny **1** s vybranými vazebnými vzdálenostmi [Å] a úhly [°]: N1-Li1 1,957(5), N2-Li1 2,043(5), O2-Li1 1,960(5), O2-Li1 1,964(5), O1-Li1 3,142(5), C1-C7 1,357(4), C1-N1 1,354(3), N1-Li1-N2 82,59(19), N1-Li1-O2 123,0(2), N2-Li1-O3 114,0(2), C2-C1-C7 118,8(3), N1-C1-C7 127,2(2), C2-C1-N1 114,0(2).

Data získaná multinukleární NMR spektroskopií a rentgenovou difrakční analýzou jasně potvrzují, že reakce ligandu **L**¹ s MeLi poskytuje deprotonovanou sloučeninu jako jediný produkt reakce.

S cílem studovat chování ligandu **L**¹ vůči ostatním alkyl-kovovým činidlům byla provedena analogická reakce s použitím Et₂Zn místo MeLi. Tato reakce nevedla ihned k deprotonaci ketiminové methylové skupiny, ale poskytla v první fázi sloučeninu **2** jako produkt komplexace (Schéma 3).

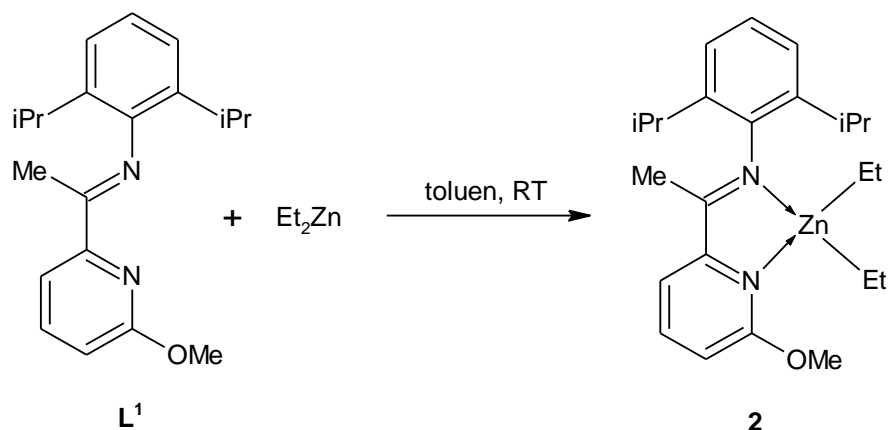
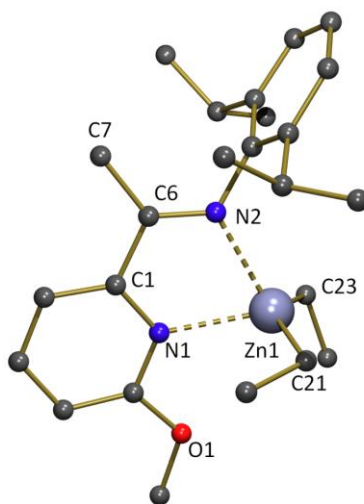


Schéma 3 Syntéza sloučeniny **2**

Sloučenina **2** byla izolována jako tmavě červený krystalický materiál a byla charakterizována pomocí ^1H a ^{13}C NMR spektroskopie.

^1H NMR spektrum sloučeniny **2** dokazuje, že ketiminová methylová skupina je zachována, což je doloženo singletem s chemickým posunem $\delta = 2,11$ ppm. Ethylové skupiny Et_2Zn rezonovaly jako kvartet s chemickým posunem $\delta = 0,14$ ppm a triplet s chemickým posunem $\delta = 1,15$ ppm. Přítomnost jedné sady signálů pro tyto ethylové skupiny značí ekvivalenci ethylových skupin, a tudíž absenci ataku ethylových skupin na heterocyklus, jak je typické pro DIMPY stabilizovaná zinečnatá analoga.^[72]

Molekulová struktura sloučeniny **2** byla dále charakterizována rentgenovou difrakční analýzou a je znázorněna na obrázku 37. Monokrystalický materiál vhodný pro rentgenovou difrakční analýzu byl získán ochlazením nasyceného toluenového roztoku sloučeniny **2** na teplotu -20 °C.



Obrázek 37 Molekulová struktura sloučeniny **2** s vybranými vazebnými vzdálenostmi [Å] a úhly [°]: N1-Zn1 2,2104(15), N2-Zn1 2,2733(14), C21-Zn1 2,013(2), C23-Zn1 1,9973(19), O1-Zn1 3,1344(14), C6-N2 1,285(2), C6-C7 1,505(3), N1-Zn1-N2 72,67(5), N1-Zn1-C21 103,03(7), N2-Zn1-C23 109,22(7), C21-Zn1-C23 136,95(8), C7-C6-N2 125,26(18), C1-C6-N2 116,69(16).

Centrální atom zinku Zn1 je ve sloučenině **2** tetra-koordinovaný a jeho koordinační okolí zaujímá geometrii, kterou lze popsat jako deformovaný tetraedr. Vzdálenosti vazby dusík-zinek (N1-Zn1=2,2104 Å a N2-Zn1 = 2,2733 Å) spadají do oblasti typické pro koordinační vazby dusík-zinek.^[80] To, že (CH₃)C=N skupina zůstává bez jakékoli chemické transformace, je dokázáno délkou vazeb mezi uhlíky C6-C7 (1,505(3) Å) a C6-N2 (1,285 Å), které jsou typické pro jednoduché respektive dvojně vazby.^[79]

Sloučenina **2** je stabilní pouze v pevném skupenství. V roztoku tento komplex mění barvu z tmavě červené na tmavě zelenou. Z tohoto roztoku byla izolována sloučenina **3** jako tmavě zelená krystalická látka. Podrobná charakterizace této sloučeniny ukázala, že sloučenina **3** obsahuje deprotonovanou ketiminovou methylovou skupinu jako výsledek eliminace ethanu (Schéma 4).

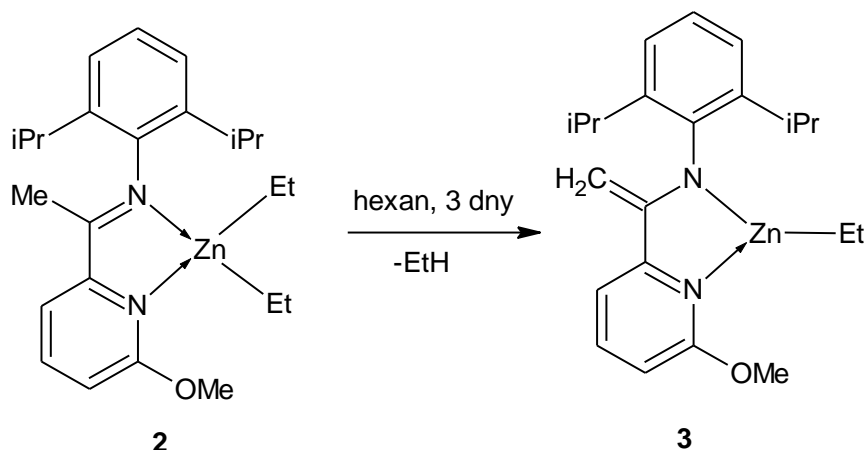
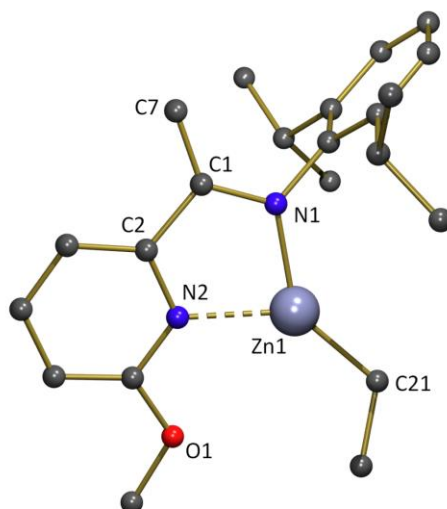


Schéma 4 Syntéza sloučeniny **3**

^1H a ^{13}C NMR spektra sloučeniny **3** mají velmi podobný charakter jako spektra sloučeniny **1**. Nepřítomnost signálu ketiminové methylové skupiny jednoznačně dokazuje transformaci této skupiny na methyldenovou $=\text{CH}_2$, která se objevuje v ^1H NMR spektru jako dva singlety s chemickým posunem $\delta = 3,98$ a $4,74$ ppm. Široké signály s chemickým posunem $\delta = 0,87$ ppm a $\delta = 1,55$ ppm byly přiřazeny jako signály Zn-ethylové skupiny a jejich integrální intenzita je s ostatními signály ligandu **L**¹ v molárním poměru 1:1. Tento fakt prokazatelně dokazuje přítomnost pouze jedné ethylové skupiny ve sloučenině **3**. Methyldenová skupina $=\text{CH}_2$ je zastoupena v ^{13}C NMR spektru jako signál s chemickým posunem $\delta = 81,5$ ppm.

Molekulová struktura sloučeniny **3** byla charakterizována rentgenovou difrakční analýzou a je znázorněna na obrázku 38. Monokrystalický materiál vhodný pro rentgenovou difrakční analýzu byl získán ponecháním nasyceného hexanového roztoku sloučeniny **3** při laboratorní teplotě.



Obrázek 38 Molekulová struktura sloučeniny **3** s vybranými vazebnými vzdálenostmi [Å] a úhly [°]: N1-Zn1 1,929(2), N2-Zn1 2,052(2), C21-Zn1 1,945(4), O1-Zn1 3,1167(19), C1-N1 1,369(4), C1-C7 1,361(5), N1-Zn1-N2 81,90(9), N1-Zn1-C21 141,07(10), N2-Zn1-C21 139,99(11), C2-C1-C7 120,4(3), N1-C1-C7 125,5(2), C2-C1-N1 114,1(3).

Centrální atom zinku Zn1 je ve sloučenině **3** tri-koordinovaný. Koordinační okolí tohoto atomu lze popsat jako trigonálně planární. Vazebné vzdálenosti L1-N1 a L1-N2 mají hodnotu 1,929(2) Å a 2,052(2) Å. Vazebná vzdálenost C7-C1 má hodnotu 1,361(5) Å. Tato hodnota je významně kratší než vazebná vzdálenost jednoduché vazby ($\sum_{\text{covSB}}(\text{C,C}) = 1.50 \text{ Å}$)^[79] a odpovídá vazebné vzdálenosti dvojně vazby C=C ($\sum_{\text{covDB}}(\text{C,C}) = 1.36 \text{ Å}$)^[79]. Tak jako v případě sloučeniny **1**·(THF)₂ vazebná vzdálenost C1-N1 (1,369(4) Å) leží mezi jednoduchou a dvojnou vazbou ($\sum_{\text{covSB}}(\text{C,N}) = 1.46 \text{ Å}$, $\sum_{\text{covDB}}(\text{C,N}) = 1.27 \text{ Å}$)^[79].

Dle našich znalostí je sloučenina **2** vzácným příkladem dialkylzinečnatého komplexu stabilizovaného α -iminopyridinovým ligandem. Dále pak sloučenina **3** je prvním zinečnatým příkladem, kde dochází k deprotonaci ketiminové methylové skupiny α -ketiminopyridinového ligandu za současné eliminace alkanu.

Rozmanitá reaktivita ligandu **L**¹ vůči alkyl-kovovým činidlům je patrná především při reakci s Me₃Al a Me₂AlCl. Zatímco reakce ligandu **L**¹ s Me₃Al vedla ke karbaluminaci ketiminové (Me)C=N funkční skupiny za poskytnutí sloučeniny **4** (Schéma 5), reakce s dvěma ekvivalenty Lewisovskyy kyselejšího Me₂AlCl poskytuje iontovou sloučeninu **5** jako výsledek spontánní disociace Me₂AlCl iniciovanou právě ligandem **L**¹ (Schéma 5).

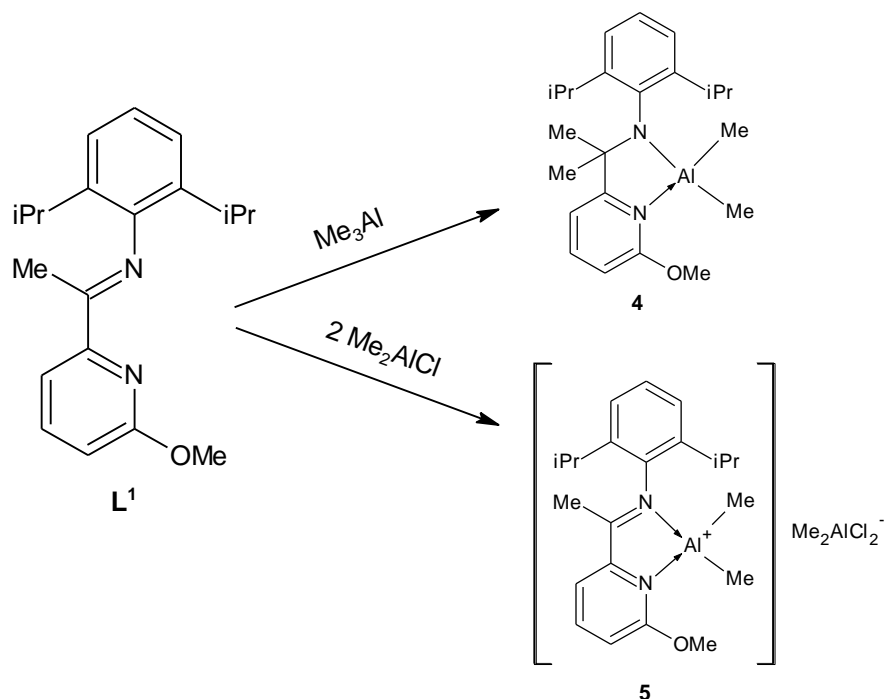
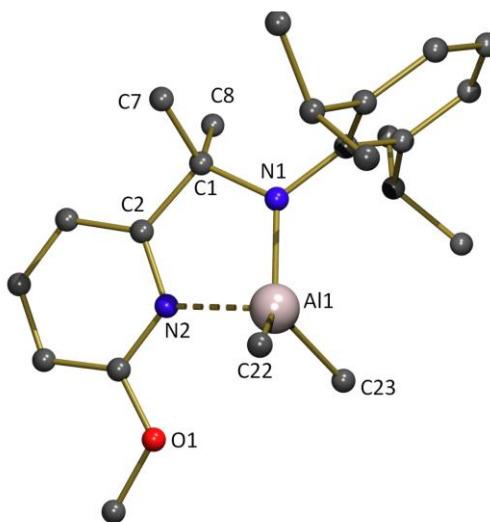


Schéma 5 Syntéza sloučeniny **4** a **5**

Sloučeniny **4** a **5** byly izolovány jako bílý práškový materiál a byly charakterizovány pomocí ^1H a ^{13}C NMR spektroskopie. V ^1H NMR spektru sloučeniny **4** byl nalezen singlet s chemickým posunem $\delta = 1,35$ ppm odpovídající methylovým skupinám fragmentu $(\text{Me}_2)\text{C}-\text{N}$. Dále byl v ^1H NMR spektru nalezen signál s chemickým posunem $\delta = -0,14$ ppm, který byl přiřazen methylovým skupinám vázaných na atomu hliníku. Skutečnost, že ketiminová funkční skupina byla zredukována na aminovou, jednoznačně dokazuje ^{13}C NMR spektrum sloučeniny **4**, ve kterém nebyl nalezen signál pro ketiminovou skupinu, ale signál s chemickým posunem $\delta = 63,2$ ppm odpovídající fragmentu $\text{Me}_2\text{C}-\text{N}$ jako výsledku redukce ketiminové funkční skupiny. Naproti tomu přítomnost dvou singletů s chemickým posunem $\delta = -0,41$ ppm a $\delta = -0,04$ ppm v ^1H NMR sloučeniny **5** spektru dokazuje, že tato sloučenina obsahuje dva rozdílné methyl-hlinité fragmenty. O tom, že ketiminová skupina zůstala ve sloučenině **5** zachována svědčí zejména přítomnost signálu s chemickým posunem $\delta = 2,32$ ppm odpovídající ketiminové methylové skupině. V ^{13}C NMR spektru sloučeniny **5** byl pak nalezen signál pro atom uhlíku ketiminové $(\text{Me})\text{C}=\text{N}$ skupiny s chemickým posunem $\delta = 178,6$ ppm.

Molekulová struktura sloučeniny **4** byla také jednoznačně potvrzena rentgenovou difrakční analýzou a je znázorněna na obrázku 39. Monokrystalický materiál vhodný pro

rentgenovou difrakční analýzu byl získán ochlazením nasyceného toluen-hexanového roztoku sloučeniny **4** na teplotu 4 °C.



Obrázek 39 Molekulová struktura sloučeniny **4** s vybranými vazebnými vzdálenostmi [Å] a úhly [°]: N1-Al1 1,8394(14), N2-Al1 1,9678(14), C22-Al1 1,9595(19), C23-Al1 1,9581(19), O1-Al1 3,0287(13), C1-N1 1,478(2), N1-Al1-N2 84,81(6), N1-Al1-C22 118,97(8), N2-Al1-C23 109,18(7), C2-C1-N1 107,28(13), N1-C1-C7 113,81(14), N1-C1-C8 112,93(13).

Ve sloučenině **4** je centrální atom hliníku tetra-koordinovaný a jeho koordinační okolí lze popsat jako deformovaný tetraedr. Vazebné vzdálenosti N1-Al1 a N2-Al1 mají hodnoty 1,8394 Å a 1,9678 Å. Existence jednoduché vazby mezi atomy uhlíku C1 a dusíku N1 je potvrzena hodnotou vazebné vzdálenosti mezi těmito dvěma atomy (1,478 Å). Tato hodnota je velmi podobná hodnotě součtu kovalentních poloměrů atomů uhlíku a dusíku pro jednoduchou vazbu ($\sum_{\text{covSB}}(\text{C,N}) = 1,46 \text{ Å}$).^[79] Vazebný úhel C2-C1-N1 (107,28(13)°) značí, že atom uhlíku C1 není sp^2 hybridizovaný, ale sp^3 hybridizovaný.

Z dosažených výsledků je zřejmé, že reaktivita ligandu **L**¹ vůči alkyl-kovovým činidlům se liší nejen typem kovu, ale také Lewisovou kyselostí alkyl-kovového činidla. V návaznosti na tyto výsledky byl pro tuto studii také použit ligand **L**² s cílem studovat vliv strukturní změny v ligandu na reaktivitu vůči zmíněným alkyl-kovovým činidlům. Ligand **L**² obsahuje místo ketiminové (Me)C=N funkční skupiny iminovou CH=N. Právě absence methylového substituentu s +I efektem by mohla ukázat rozdílné chování vůči MeLi, Et₂Zn, Me₃Al a Me₂AlCl.

To se prokázalo již při reakci ligandu **L**² s MeLi, která poskytuje pouze směs produktů. Z této směsi se bohužel nepodařilo izolovat jednotlivé složky v čisté formě. Naopak reakce

ligandu **L**² s Et₂Zn vedla, jako v případě ligandu **L**¹, k analogické sloučenině **6** (Schéma 6). Díky absenci methylové skupiny nemohlo dojít k žádné deprotonaci, zároveň také nebyl pozorován transfer ethylové skupiny na iminovou CH=N skupinu nebo na pyridinový kruh.

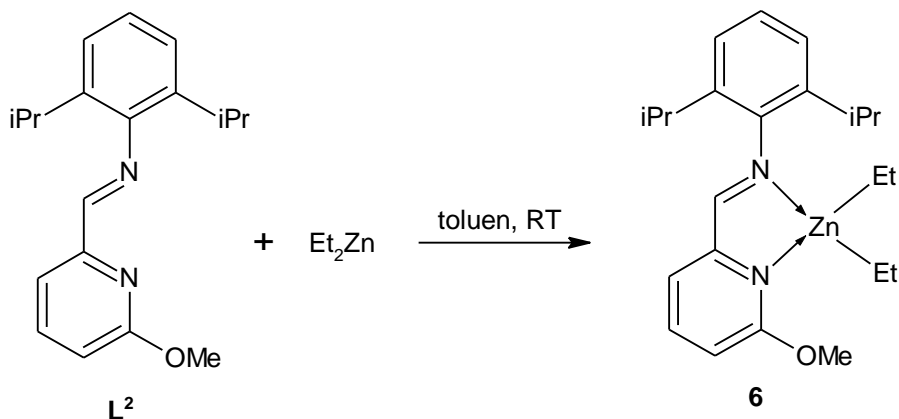
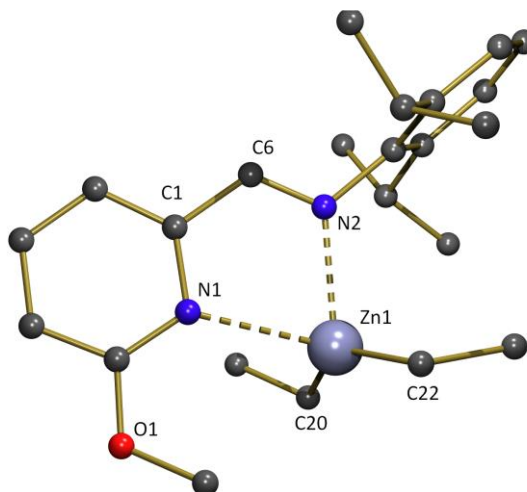


Schéma 6 Syntéza sloučeniny **6**

Sloučenina **6** byla izolována jako tmavě červený krystalický materiál a byla charakterizována pomocí ¹H a ¹³C NMR spektroskopie. V ¹H NMR spektru sloučeniny **6** byl nalezen signál s chemickým posunem $\delta = 8,54$ ppm, což dokazuje přítomnost iminové CH=N skupiny. Ethylové skupiny Et₂Zn rezonovaly jako kvartet s chemickým posunem $\delta = 0,16$ ppm a triplet s chemickým posunem $\delta = 1,16$ ppm. Tak jako v případě sloučeniny **2** přítomnost jedné sady signálů pro tyto ethylové skupiny značí ekvivalenci ethylových skupin, a tudíž absenci ataku ethylových skupin na heterocyklus.

Molekulová struktura sloučeniny **6** byla charakterizována rentgenovou difrakční analýzou a je znázorněna na obrázku 40. Monokrystalický materiál vhodný pro rentgenovou difrakční analýzu byl získán ochlazením nasyceného toluenového roztoku sloučeniny **6** na teplotu -20 °C.



Obrázek 40 Molekulová struktura sloučeniny **6** s vybranými vazebnými vzdálenostmi [Å] a úhly [°]: N1-Zn1 2,4417(14), N2-Zn1 2,2180(14), C20-Zn1 2,003(2), C22-Zn1 1,9997(19), O1-Zn1 3,7843(14), N1-Zn1-N2 73,00(5), N1-Zn1-C20 98,01(7), N2-Zn1-C22 100,47(7), C20-Zn1-C22 139,66(8), C1-C6-N2 122,25(16).

Centrální atom zinku Zn1 je tetra-koordinovaný a jeho koordinační okolí zaujímá geometrii, kterou lze popsat jako deformovaný tetraedr. Vzdálenosti vazby dusík-zinek (N1-Zn1=2,4417 Å a N2-Zn1 = 2,2180 Å) spadají do oblasti typické pro koordinační vazby dusík-zinek.^[80] To, že CH=N skupina zůstává bez jakékoli chemické transformace, je dokázáno délkou vazeb mezi atomy C6-N2 (1,288(5) Å), která je typická pro dvojnou vazbu C=N ($\sum_{\text{covDB}}(\text{C,N}) = 1.27 \text{ Å}$)^[79].

Reakce ligandu **L**² s Me₃Al a Me₂AlCl poskytuje analogické produkty jako ligand **L**¹, a to sloučeninu **7** jako výsledek karbaluminace iminové CH=N skupiny a sloučeninu **8** jako produkt spontánní disociace Me₂AlCl (Schéma 7).

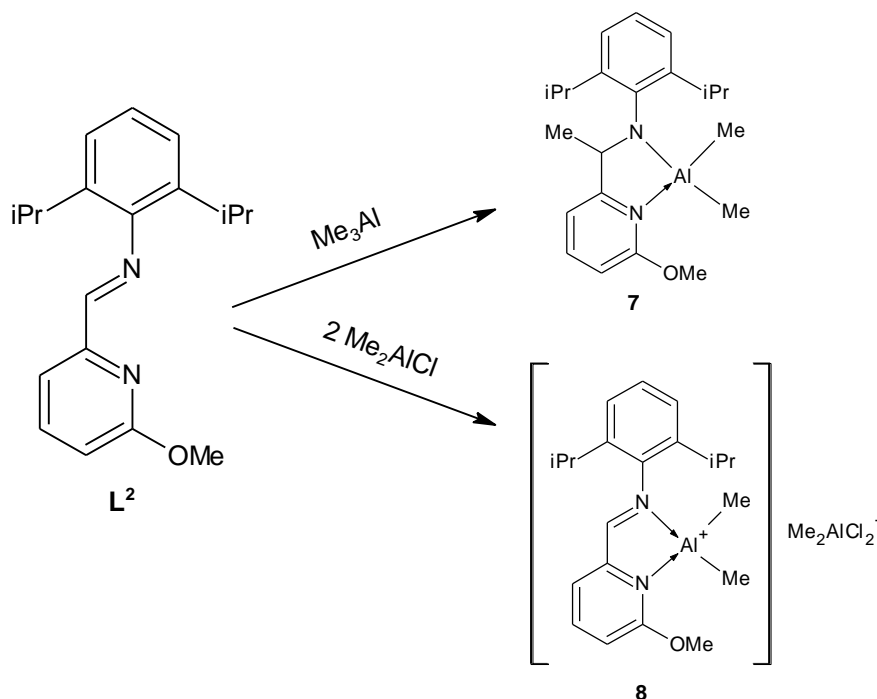


Schéma 7 Syntéza sloučeniny **7** a **8**

Sloučeniny **7** a **8** byly izolovány jako bílý práškový materiál a byly charakterizovány pomocí ^1H a ^{13}C NMR spektroskopie. ^1H NMR spektrum sloučeniny **7** vykazuje typické signály pro protony (Me)CH-N skupiny, které rezonují jako doublet s chemickým posunem $\delta = 1,33$ ppm a kvartet s chemickým posunem $\delta = 4,53$ ppm. Přítomnost těchto signálů společně s absencí signálu pro iminovou CH=N skupinu jednoznačně prokazuje karbaluminační reakci ve sloučenině **7**. Dále byly v ^1H NMR spektru nalezeny signály s chemickým posunem $\delta = -0,24$ ppm a $\delta = -0,07$ ppm, které byly přiřazeny methylovým skupinám vázaných na atomu hliníku. Přítomnost dvou singletů v ^1H NMR spektru sloučeniny **8** s chemickým posunem $\delta = -0,36$ ppm a $\delta = -0,01$ ppm dokazuje, že tato sloučenina obsahuje dvě rozdílné methyl-hlinité části. Skutečnost, že iminová CH=N skupina zůstala ve sloučenině **8** zachovaná, dokazuje přítomnost singletu v ^1H NMR spektru s chemickým posunem $\delta = 9,07$ ppm a přítomnost signálu v ^{13}C NMR spektru s chemickým posunem $\delta = 172,4$ ppm.

4.3 Polymerace ϵ -kaprolaktonu

Nově syntetizované sloučeniny byly použity jako katalyzátory ring-opening polymerace ϵ -kaprolaktonu. Všechny polymerace probíhaly v roztoku toluenu. Polymerační reakce byly prováděny při teplotách 30 °C, 55 °C a 80 °C v molárních poměrech 1:100, 1:250 a 1:500. U všech reakcí byl přidáván jako ko-iniciátor benzylalkohol v poměru 1:1 ve srovnání

s katalyzátorem. Po ukončení polymerace přidavkem CH_3COOH byla následně stanovena konverze pomocí ^1H NMR spektroskopie. Vzniklé polymery byly izolovány vysrážením v ledovém methanolu a vysušeny. Molekulové hmotnosti M_n produktů a indexy polydisperzity byly stanoveny GPC analýzou.

Tabulka 3 Výsledky polymerace ϵ -kaprolaktonu za použití sloučeniny $\mathbf{1}\cdot(\text{THF})_2$ jako katalyzátoru

T [°C]	CL:kat:BzOH	t [h]	konv. [%] ^a	$M_{n,\text{teor.}}$ [g/mol] ^b	$M_{n,\text{GPC}}$ [g/mol]	M_n [g/mol] ^c	PDI
30	100:1:0	1	100	11400	23 600	13 200	6,81
55	100:1:0	1	100	11400	13 800	7 700	3,34

a) změřeno pomocí ^1H NMR spektroskopie

b) vypočteno dle rovnice: $[\text{monomer}]:[\text{kat}]\cdot\text{konverze}\cdot M(\epsilon\text{-kaprolakton})+M(\text{BzOH})$

c) vypočteno dle rovnice: $M_{n,\text{GPC}}\cdot 0,56^{[81]}$

Jako první byla pro ring-opening polymeraci ϵ -kaprolaktonu využita sloučenina $\mathbf{1}\cdot(\text{THF})_2$. Polymerační testy ukázaly, že v přítomnosti benzylalkoholu jako ko-iniciátoru je sloučenina $\mathbf{1}\cdot(\text{THF})_2$ neaktivní. Tento fakt má pravděpodobně svůj původ ve velké citlivosti sloučeniny $\mathbf{1}\cdot(\text{THF})_2$ vůči protickým činidlům, kdy dochází k rychlému rozkladu katalyzátoru. Z tohoto důvodu byly následné polymerační testy vedeny bez přítomnosti benzylalkoholu. Tabulka 3 shrnuje dosažené výsledky ring-opening polymerace ϵ -kaprolaktonu s použitím sloučeniny jako katalyzátoru. Sloučenina $\mathbf{1}\cdot(\text{THF})_2$ ukázala jako velmi rychlý katalyzátor ring-opening polymerace ϵ -kaprolaktonu při molárním poměru 1:100. Při teplotách 30 °C a 55 °C došlo ke kvantitativní polymeraci téměř okamžitě po přidavku katalyzátoru do roztoku monomeru. Číselně střední molekulové hmotnosti M_n mají hodnoty 13200 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ pro 30 °C a 7700 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ pro 55 °C a jsou relativně v souladu s vypočtenými teoretickými hodnotami. Nicméně hodnoty PDI jsou velmi vysoké (6,81 pro 30 °C a 3,34 pro 55 °C), což jednoznačně poukazuje na špatnou kontrolu nad polymerací. Bohužel při zvýšení molárního poměru na 1:250 a 1:500 se sloučenina $\mathbf{1}\cdot(\text{THF})_2$ opět ukázala jako neaktivní. Tato ztráta aktivity je patrně způsobena stopovým množstvím vlhkosti v monomeru, která je při takovýchto molárních poměrech dostatečná pro dekompozici katalyzátoru.

Jako katalyzátor pro ring-opening polymerace ϵ -kaprolaktonu byla dále použita sloučenina $\mathbf{4}$. V tomto případě systém obsahoval benzylalkohol jako koiniciátor. Tabulka 4 shrnuje dosažené výsledky polymerace. Sloučenina $\mathbf{4}$ byla shledána jako dobrý katalyzátor při molárních poměrech $[\text{kat}]/[\text{BzOH}]/[\epsilon\text{-kaprolakton}] = 1:1:100$ a $1:1:250$. Ze zvyšující se

teplotou polymerace je sledován evidentní vliv na konverzi monomeru. Při molárním poměru 1:1:100 činí konverze monomeru při teplotě 30 °C hodnoty 42 % za 1,5 hodiny. Při teplotě 55 °C je pak úplná konverze dosažena za 1 hodinu a při teplotě 80 °C téměř úplná konverze za 30 minut. Obdobný trend je pak sledován také pro molární poměr 1:1:250 s tím rozdílem, že při teplotě 30 °C již sloučenina **4** polymeraci neinicuje. Dosažené molekulové hmotnosti M_n relativně dobře odpovídají vypočteným teoretickým hodnotám a hodnoty indexu polydisperzity (PDI), které jsou v rozmezí 1,11-1,36 indikují dobrou kontrolu nad polymerací. Z hodnot PDI je pak také patrná skutečnost, že lepší kontrolovatelnost vykazuje polymerace vedená při molárním poměru 1:1:250 než při 1:1:100. Při molárním poměru [kat.]/[BzOH]/[ε-kaprolakton] = 1:1:500 je sloučenina **4** aktivní pouze při teplotě 80 °C s konverzí 12,5% po 1 hodině. Nicméně dosažená M_n (3950 g·mol⁻¹) se neshoduje s vypočtenou teoretickou hodnotou a ani hodnota PDI nenaznačuje dobrou kontrolu nad polymerací.

¹H NMR spektra získaných polymerů vykazovaly kromě charakteristických signálů pro polykaprolakton také signál s chemickým posunem $\delta = 5,07$ ppm odpovídající benzylovým protonům. Tento fakt jednoznačně potvrzuje přítomnost benzylové skupiny jako koncové skupiny, což je hlavním znakem koordinačně-inzerčního mechanismu ROP. Signál benzylové skupiny se pak vyskytoval ve všech ¹H NMR spektrech získaných polykaprolaktonů, kde se jako koiniciátor použil benzylalkohol.

Tabulka 4 Výsledky polymerace ε-kaprolaktonu za použití sloučeniny **4** jako katalyzátoru

T [°C]	CL:kat:BzOH	t [h]	konv. [%] ^a	$M_{n, \text{teor.}}$ [g/mol] ^b	$M_{n, \text{GPC}}$ [g/mol]	M_n [g/mol] ^c	PDI
30	100:1:1	1,5	42	4 900	7 460	4 280	1,11
30	250:1:1	1,5	0	-	-	-	-
30	500:1:1	1,5	0	-	-	-	-
55	100:1:1	1	100	11 520	25 610	14 340	1,36
55	250:1:1	1	35	5 810	11 420	6 400	1,25
55	500:1:1	1	0	-	-	-	-
80	100:1:1	0,5	97	11 180	17 430	9 760	1,31
80	250:1:1	0,5	91,5	26 220	39 660	22 210	1,25
80	500:1:1	1	12,5	7 240	7 050	3 950	2,90

a) změřeno pomocí ¹H NMR spektroskopie

b) vypočteno dle rovnice: [monomer]:[kat]·konverze·M(ε-kaprolakton)+M(BzOH)

c) vypočteno dle rovnice: $M_{n, \text{GPC}} \cdot 0,56^{[81]}$

Pro porovnání katalytické aktivity byly následně provedeny polymerační testy s příbuznou sloučeninou **7** jako katalyzátorem. Z tabulky 4 je evidentní, že sloučenina **7** inicuje polymeraci především při molárním poměru [kat.]/[BzOH]/[ε-kaprolakton] = 1:1:100. Tento

fakt je způsoben pravděpodobně vyšší citlivostí sloučeniny **7** na zbytkové stopy vlhkosti v monomeru ve srovnání se sloučeninou **4**. Jak již bylo uvedeno dříve, sloučenina **7** obsahuje ve své struktuře místo fragmentu $\text{Me}_2\text{C-N}$ fragment Me(H)C-N a právě absence jedné methylové skupiny se svým +I efektem činí sloučeninu **7** Lewisovsky kyselejší (ve srovnání se sloučeninou **4**), a tudíž citlivější vůči vlhkosti. Na druhou stranu právě kyselejší charakter sloučeniny **7** má oproti sloučenině **4** za následek vyšší konverze monomeru za stejný čas a za shodných podmínek. To je dáno snadnější koordinací monomeru na atom hliníku, což je iniciačním krokem polymerace. Hodnoty PDI připravených polymerů při teplotách 55 °C a 80 °C (1,09-1,19) naznačují jejich uniformní charakter. Nicméně experimentální molekulové hmotnosti M_n odpovídají těm teoretickým pouze pro molární poměr 1:1:100. Pro molární poměr 1:1:250 je i přes nízkou hodnotu PDI (1,14) získaná molekulová hmotnost M_n asi poloviční ($14600 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) ve srovnání s teoretickou ($27790 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$), což může mít příčinu v transesterifikačních reakcích během polymerace.

Tabulka 5 Výsledky polymerace ϵ -kaprolaktonu za použití sloučeniny **7** jako katalyzátoru

T [°C]	CL:kat:BzOH	t [h]	konv. [%] ^a	$M_{n,\text{teor.}}$ [g/mol] ^b	$M_{n,\text{GPC}}$ [g/mol]	M_n [g/mol] ^c	PDI
30	100:1:1	1,5	52	6 050	21 660	12 130	1,67
30	250:1:1	1,5	0	-	-	-	-
30	500:1:1	1,5	0	-	-	-	-
55	100:1:1	1	43	5 020	10 327	5 790	1,09
55	250:1:1	1	0	-	-	-	-
55	500:1:1	1	0	-	-	-	-
80	100:1:1	0,5	100	11 520	19 640	11 000	1,19
80	250:1:1	0,5	97	27 790	26 060	14 600	1,14
80	500:1:1	1	0	-	-	-	-

a) změřeno pomocí ^1H NMR spektroskopie

b) vypočteno dle rovnice: $[\text{monomer}]/[\text{kat}] \cdot \text{konverze} \cdot M(\epsilon\text{-kaprolakton}) + M(\text{BzOH})$

c) vypočteno dle rovnice: $M_{n,\text{GPC}} \cdot 0,56^{[81]}$

Obdobně jako sloučeniny **4** a **7** byly také pro ROP ϵ -kaprolaktonu využity jako katalyzátory sloučeniny **5** a **8**. Výsledky polymeračních testů jsou shrnuty v tabulkách 6 a 7.

Tabulka 6 Výsledky polymerace ϵ -kaprolaktonu za použití sloučeniny **5** jako katalyzátoru

T [°C]	CL:kat:BzOH	t [h]	konv. [%] ^a	M _{n,teor.} [g/mol] ^b	M _{n,GPC} [g/mol]	M _n [g/mol] ^c	PDI
30	100:1:1	1,5	0	-	-	-	-
30	250:1:1	1,5	0	-	-	-	-
30	500:1:1	1,5	0	-	-	-	-
55	100:1:1	1	24	2 850	-	-	-
55	250:1:1	1	6	1 820	-	-	-
55	500:1:1	1	0	-	-	-	-
80	100:1:1	0,5	100	11 520	25 660	14 370	2,76
80	250:1:1	1	100	28 640	57 200	32 030	2,62
80	500:1:1	1	0	-	-	-	-

a) změřeno pomocí ¹H NMR spektroskopie

b) vypočteno dle rovnice: [monomer]:[kat] · konverze · M(ϵ -kaprolakton) + M(BzOH)

c) vypočteno dle rovnice: M_{n,GPC} · 0,56^[81]

Tabulka 7 Výsledky polymerace ϵ -kaprolaktonu za použití sloučeniny **8** jako katalyzátoru

T [°C]	CL:kat:BzOH	t [h]	konv. [%] ^a	M _{n,teor.} [g/mol] ^b	M _{n,GPC} [g/mol]	M _n [g/mol] ^c	PDI
30	100:1:1	1,5	0	-	-	-	-
30	250:1:1	1,5	0	-	-	-	-
30	500:1:1	1,5	0	-	-	-	-
55	100:1:1	1	0	-	-	-	-
55	250:1:1	1	0	-	-	-	-
55	500:1:1	1	0	-	-	-	-
80	100:1:1	0,5	100	11 520	26 320	14 740	2,42
80	250:1:1	0,5	38	10 950	28 520	15 970	2,51
80	500:1:1	1	0	-	-	-	-

a) změřeno pomocí ¹H NMR spektroskopie

b) vypočteno dle rovnice: [monomer]/[kat] · konverze · M(ϵ -kaprolakton) + M(BzOH)

c) vypočteno dle rovnice: M_{n,GPC} · 0,56^[81]

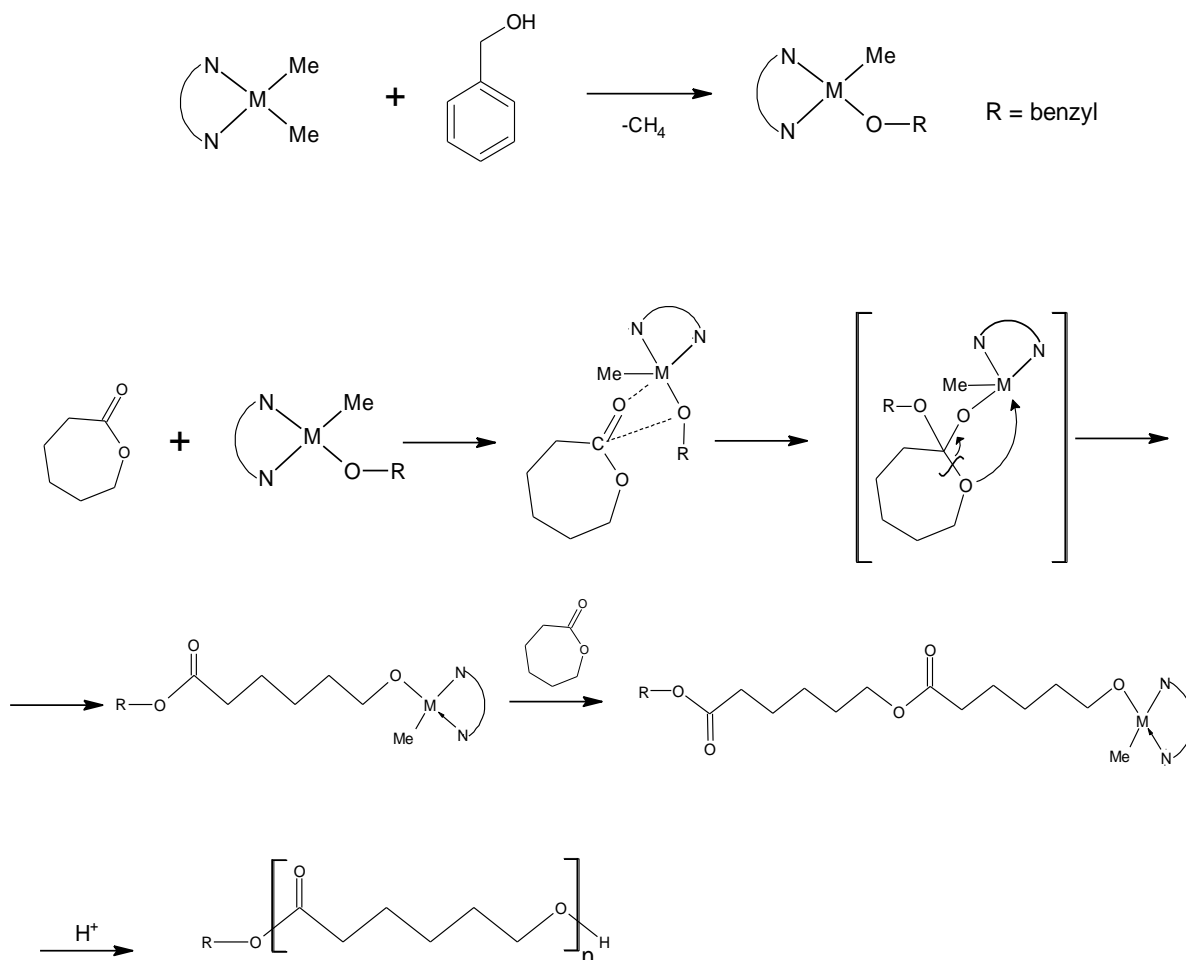
Pokud se podíváme na sloučeniny **5** a **8**, jsou při nízkých teplotách (30 °C), bez ohledu na molární poměr ϵ -kaprolakton/katalyzátor, katalyticky zcela neaktivní. K zahájení katalytické aktivity dochází teprve při zvýšení reakční teploty na 55 °C, a to pouze u sloučeniny **5**. Sloučenina **8** je při této teplotě stále inaktivní. Jak je patrné z tabulek 6 a 7, skvělou katalytickou aktivitu vykazují obě sloučeniny (**5** a **8**) při reakční teplotě 80 °C, zejména při molárním poměru ϵ -kaprolakton/katalyzátor 100:1, kdy hodnoty konverze dosahují v obou případech po jedné hodině 100 %. Pokles nastává pouze u sloučeniny **8** při změně molárního poměru ϵ -kaprolakton:katalyzátor na 250:1, kdy bylo dosaženo výsledné konverze pouze 38 %. V případě sloučeniny **5**, při těchto podmínkách, byla opět naměřena 100% konverze.

Molekulové hmotnosti M_n získaných polymerů při molárním poměru 100:1 celkem dobře odpovídají teoretickým hodnotám. Při molárním poměru 250:1 je však odchylka větší, a navíc hodnoty indexu polydisperzity (PDI) připravených polykaprolaktonů jsou příliš vysoké na to, abychom mohli polymeraci za použití sloučenin **5** a **8** považovat za řízenou.

Pochopitelně byla snaha testovat také zinečnaté sloučeniny **2**, **3** a **6** jako katalyzátory ROP ϵ -kaprolaktonu. Nicméně manipulace s těmito sloučeninami byla obtížná, neboť ve vakuu docházelo k rychlému rozkladu, který se projevoval odbarvováním těchto sloučenin. Vzhledem k tomu, že aplikace vakua je nedílnou součástí nastavení polymeračních testů, nemohly být tyto testy zahrnující sloučeniny **2**, **3** a **6** provedeny.

Na základě uvedených dat je tedy zřejmé, že nejlepšími katalyzátory pro ROP ϵ -kaprolaktonu se jevíly sloučeniny **4** a **7**, kdy polymery získané pomocí těchto sloučenin vykazují velmi dobrou shodu experimentální molekulové hmotnosti M_n s teoretickou. Hodnoty PDI navíc jasně dokazují uniformní charakter získaných polymerů.

^1H NMR spektra získaných polymerů vykazovaly kromě charakteristických signálů pro polykaprolakton také signál s chemickým posunem $\delta = 5,07$ ppm odpovídající benzylovým protonům. Tento fakt jednoznačně potvrzuje přítomnost benzylové skupiny jako koncové skupiny, což je hlavním znakem koordinačně-inzerčního mechanismu ROP. Signál benzylové skupiny se pak vyskytoval ve všech ^1H NMR spektrech získaných polykaprolaktonů, kde se jako ko-iniciátor použil benzylalkohol. Na základě této skutečnosti je pak pravděpodobný mechanismus uveden na obrázku 41.



Obrázek 41 Navržený mechanismus ROP ϵ -kaprolaktonu

5 ZÁVĚR

V rámci této diplomové práce byla vypracována literární rešerše zaměřená na biodegradabilní polymery, zejména polykaprolakton, možnosti jejich přípravy pomocí ROP a dále na známé, využívané katalyzátory na bázi N,N-chelatujících ligandů s centrálními atomy kovů lithia, zinku a hliníku. Bylo zjištěno, že v oblasti katalýzy ring-opening polymerací vedoucích k polyesterům bylo vyvinuto a úspěšně použito velké množství sloučenin s vysokou katalytickou aktivitou a stále jsou vyvíjeny další. Vzhledem ke snížení toxicity použitých katalyzátorů a jejich reziduí ve výsledných produktech stále vzrůstá zájem o vývoj účinných katalyzátorů na bázi netoxických, biogenních prvků. Bylo zjištěno, že polykaprolakton je v současnosti velmi využívaným polymerem v mnoha oblastech, především tkáňovém inženýrství, medicíně a odvětví rozložitelných obalových materiálů.

V experimentální části byl použit N,N-chelatující α -ketiminopyridinový ligand 2-[(2,6-*i*Pr₂-C₆H₃)N=C(CH₃)]-6-(MeO)C₆H₅N (**L**¹) připraven nový N,N-chelatující ligand α -iminopyridinový ligand 2-[(2,6-*i*Pr₂-C₆H₃)N=CH]-6-(MeO)C₆H₅N (**L**²). Tyto ligandy byly následně použity pro syntézu nových komplexů lithia, zinku a hliníku – sloučeniny **1**·(THF)₂ - **8**. Připravené sloučeniny **1**·(THF)₂ - **8** byly použity jako katalyzátory ring-opening polymerací ϵ -kaprolaktonu. Vzhledem k tomu, že komplexy zinku byly značně nestálé a za vakua rychle podléhaly rozkladu, polymerační testy nebylo možno provést. U ostatních komplexů byly provedeny polymerační testy za stanovených reakčních podmínek a byly porovnány výsledné hodnoty molárních hmotností a indexů polydisperzity (PDI) připraveného polykaprolaktonu. Nejvíce katalyticky aktivní se jeví komplexy hliníku **4** a **7**, které byly katalyticky aktivní při všech třech stanovených teplotách.

6 ZDROJE

- [1] Nair L. S. and Laurencin, C. T., *Prog. Polym. Sci.*, **2007**, *32*, 762-798.
- [2] Lowery J. L., Datta, N., and Rutledge G. C., *Biomaterials*, **2010**, *31*, 491-504.
- [3] Woodruff M. A., and Huntmacher D. W., *Prog. Polym. Sci.*, **2010**, *35*, 1217-1256.
- [4] Cavani F., Raabova K., Brgi F., and Quarantelli C., *Chem. Eur. J.*, **2010**, *16*, 12962-12969.
- [5] Rocca M. C., Carr G., Lamert A. B., MacQuairre D. J., and Clark J. H., U.S. Patent 6531615 B2, **2003**, Solvay Societe Anonyme.
- [6] Motiwalla M. J., Punyarthi P. P., Mehta M. K., D'Souza J. S., and Kelkar-Mane V., *J. Environ. Biol.*, **2013**, *34*, 43-49.
- [7] Leja K., and Lewandowicz G., *Pol. J. Environ. Stud.*, **2010**, *19*, 255-266.
- [8] Uhrich K. E., Cannizzaro S. M., and Langer R. S., *Chem. Rev.*, **1999**, *99*, 3181-3198.
- [9] Guarino, V., Cirillo, P., Taddei, M. A., Alvarez-Perez, and L. Ambrosio. *MacromolBiosci.*, **2011**, *11*, 1694-1705.
- [10] Raizada A., Bandari A., and Kumar B., *Int. J. Pharm. Res. Dev.*, **2010**, *2*, 9-20.
- [11] Frazza E., Schmitt E. A., *J. Biomed. Mater. Res. Synp.*, **1971**, *1*, 43-58.
- [12] Siracusa V., Rocculi P., Romani S., and Dalla Rosa M., *Trend Food Sci. Technol.*, **2008**, *19*, 634-643.
- [13] Polycaprolactone: synthesis, properties and application
- [14] Biela, T., Kowalski, A., Libiszowski, J., Duda, A. and Penczek, S., *Macromolecular Symposia*, **2006**, *240*, 4755.
- [15] Keul, H. and Hocker H., *Macromolecular and Rapid Communications*, **2000**, *21* (13), 869-83.
- [16] Matsua, J., Aoki, K. Sanda, F. and Endo, T., *Macromolecules*, 1998, *31*, 4-432.
- [17] Carothers W.H., Drought L., van Natta F.J., *J. Am. Chem. Soc.* **1932**, *54*, 761.
- [18] van Natta F.J., Hill J. W., Carothers W. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **1934**, *56*, 455.
- [19] Hill J.W., *J. Am. Chem. Soc.*, **1930**, *52*, 4110.
- [20] Carothers W.H., van Natta F.J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1930**, *52*, 314.
- [21] Steiniger P., Schäfer P.M., Wölper C., Henkel J., Ksiaykiewiey A.N., Pich A., Herres-Pawlis S., Schuly S., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2018**, 4019.
- [22] Dargensbourg Donald J., Karroonnirum O., *Macromolecules*, **2010**, *43*, 8800-8886.
- [23] Wu J., Yu L.-T., Chen Ch.-Tien., Lin Ch.-Ch., *Coordination Chemistry Rew.*, **2000**, *250*, 602-626.
- [24] Sutar K.A., Maharana T. Dutta S. a col., *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *39*, 1724-1746.

- [25] Novotný M., Švec P., Ružičková Z., Ružička A., *J. Organomet. Chem.*, **2017**, 2653-2660.
- [26] Rajendran N.M., Zhang W.-X., Sun Y., Sun W.-H., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2017**, 2653-2660.
- [27] González M.C.M., Otero D. M., Balderas U. M. a kol., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2018**, 2805-2820.
- [28] a) Kottlanka R.K., Harinath A., Rej S., Panda T. K., *Dalton Trans.*, **2015**, 44, 19865-19879.
b) Harinath A., Bnattacharjee J., Nayek H.P., Panda T.K., *Dalton Trans.*, **2018**, 47, 12613-12622. c) Anga S., Banerjee I. Nayek H.P., Panda T.K., *RSC Ach.*, 2016, 6, 80916-80923.
- [29] Amador A.I.O., Martinez A.J.M., Kennedy A.R., O'Hara C.T., *Inorg. CHem.*, **2016**, 55, 5719-5728.
- [30] Keram M., Ma H., *Appl. Irgabinetak. Chem.*, **2017**, 31e, 3893.
- [31] Wang L., Ma. H., *Macromolecules*, **2010**, 43, 6535.
- [32] Chen M.-T., CHen Y.-Y., Li G.-L., Chen Ch.-T., *Structural and Catalytic Studies. Front. Chem.*, **2009**, 6, 615.
- [33] Herber U., Hegner K., Wolter D., Siris R., Wrobel K., Hoffman A. a kol., *Eur. J. Inorg.* **2017**, 1341-1354.
- [34] Kirubakaran B., Beesa R. Nareddula D. R., *Appl. Organometal. Chem.*, **2017**, 31, 3833.
- [35] Cheng M., Lobbovsky E.B., Coates G.W., *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 11018.
- [36] Chen T.-M., Chen Ch.-T., *Dalton Trans.*, **2011**, 40, 12886.
- [37] Hannant M. D., Schormann M., Bochmann M., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, 4071-4073.
- [38] Wheaton C.A., Hayes P.G., *Dalton Trans.*, **2010**, 39, 3861-3869.
- [39] Sun H., Ritch J.S., Hayes P.G. *Dalton Trans.*, **2012**, 41, 3701-3713.
- [40] Romain C., Rosa V., Fliedel C., Bier F., Hild F., Welter R., Dagome S., Avilés T., *Dalton Trans.*, **2012**, 41, 3377-3379.
- [41] Lian B., Thomas C.M., Casagrande O.L.Jr., Lehmann C.W., Roisnel T., Carpentier J.-F., *Inorg. Commun.*, **2011**, 47, 9828-9830.
- [42] Santos dos Vieira I., Herres-Pawlis S., *Eur. J. Chem.*, **2012**, 765-774.
- [43] Börner J., Flörke U., Huber K., Döring A., Kuckling D., Herres-Pawlis S., *Chem.-Eur. J.*, **2009**, 15, 2362-2376.
- [44] Börner J., Flörke U., Huber K., Döring A., Kuckling D., Herres-Pawlis S., *Macromol. Symp.*, **2010**, 296, 354-365.
- [45] Sarazin Y., Carpentier J.-F., *Chem. Rev.* **2015**, 115, 3564-3614.

- [46] Zheng W., Roesky H. W., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 2787-2796.
- [47] Dagorne S., Atwood A. D., *Chem. Rev.*, **2008**, *108*, 4037-4071.
- [48] Sarazin Y., Carpentier J.-F., *Chem. Rev.*, **2015**, *115*, 3564-3614.
- [49] Hair S., Battle S. L., Decken A., Cowley A. H., Jones R. A., *Inorg. Chem.*, **2000**, *39*, 27-31.
- [50] Hair S.G., Coweley A. H., Jones R. A., McBurnett B.G., Voigt A., *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 4922-4923.
- [51] Gong S., Ma H., *Dalton Trans.*, **2008**, 3345-3357.
- [52] Li D., Peng Y., Geng C., Liu K., Kong D., *Dalton Trans.*, *42*, 11295-11303.
- [53] Bakthavaechalam K., Reddy N. D., *Organometallics*, **2013**, *32*, 3174-3184.
- [54] Kong D., Peng Y., Li D., Chen P., Qu J., *Inorg. Chem. Commun.*, **2012**, *22*, 158-161.
- [55] Liang L.-C., Chen F.-Y., Huang M.-H., Cheng L.-C., Li C.-W., Lee H. M., *Dalton Trans.*, **2010**, *39*, 9941-9951.
- [56] Ma W.-A., Wang L., Wnag Z.-X., *Dalton Trans.*, **2011**, *40*, 4669-4677.
- [57] Li J., Ma H., *Dalton Trans.*, **2014**, *43*, 9098-9110.
- [58] Liu J., Ma H., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **2014**, *52*, 3096-3106.
- [59] Qian F., Liu K., Ma H., *Dalton Trans.*, **2010**, *39*, 8071-8083.
- [60] Lei Y., Chen F., Luo Y., Xu P., Wang Y., Zhang Y., *Inorg. Chim. Acta*, **2011**, *368*, 179-186.
- [61] Chakraborty D., Chen E. Y.-X., *Organometallics*, **2002**, *21*, 1438-1442.
- [62] Börner J., Herres-Pawlis S., Flörke U., Huber K., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2007**, 5645-5651.
- [63] Börner J., Flörke U., Glöge T., Bannenberg T., Tamm M., Jones M., Döring A., Kuckling D., Herres-Pawlis S. J., *Mol. Catal. A. Chem.*, **2010**, *316*, 139-145.
- [64] Börner J., Flörke U., Glöge T., Döring A., Kuckling D., Herres-Pawlis S., *Macromol. Symp.*, **2010**, *296*, 354-365.
- [65] Börner J., dos Santos Vieira I., Pawlis A., Döring A., Kuckling D., Herres-Pawlis S., *Chem.-Eur. J.*, **2011**, *17*, 4507-4512.
- [66] Brignou P., Guillaume S. M., Roisnel T., Bourissou D., Carpentier J.-F., *Chem.-Eur. J.*, **2012**, *18*, 9360-9370.
- [67] Piedra-Arroni E., Amgoune A., Bourissou D., *Dalton Trans.*, **2013**, *42*, 9024-9029.
- [68] Williams C.K., Breyfogle L.E., Choi S.K., Nam W., Young V.G. Jr., Hillmyer M.A., Tolman W.B., *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 11350-11359.
- [69] Coppens P., na stranách 255-270 v knize F. R. Ahmed, S. R. Hall, C. P. Huber, *Crystallographic Computing*, 1970, Munksgaard, ISBN: 8-716-00179-6.

- [70] Pérez C. M., Rodríguez-Delgado A., Palma P., Álvarez E., Gutiérrez-Puebla E., J. Cámpora, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 13834.
- [71] Bouwkamp M. W., Bart S. C., E. J. Hawrelak, Trovitch R. J., Lobkovsky E., Chirik P. J., *Chem. Commun.* **2005**, 3406.
- [72] Diaconescu L. P. *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 10, 1352-1363.
- [73] Negishi E., Van Horn E. D., Yoshida T. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 23, 6639-6647.
- [74] a) Clentsmith G. K. B., Gibson V. C., Hitchcock P. B., Kimberley B. S., Rees C. W., *Chem. Commun.* **2002**, 1498. b) Khorobkov I., Gambarotta S., Yap G. P. A., Budzelaar P. H. M., *Organometallics* **2002**, *21*, 3088. c) Blackmore I. J., Gibson V. C., Hitchcock P. B., Rees C. W., Williams D. J., White A. J. P., *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6012.
- [75] Singh A. P., Roesky H. W., Carl E., Stalke D., Demers J.-P., Lange A., *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 4998
- [76] Bouška M., Dostál L., Růžička A., Jambor R., *Organometallics* **2013**, *32*, 1995-1999.
- [77] Altomare A., Cascarano G., Giacovazzo C., Guagliardi A., *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, *26*, 343.
- [78] Sheldrick G. M., SHELXL-97, University of Göttingen, Göttingen (1997).
- [79] Pyykkö P., Atsumi M. *Chem. Eur. J.* **2008**, *15*, 180-197.
- [80] Cui Y., Long D., Chen W., Huang J. *Acta Cryst.* **1998**, *54*, 1605-1607.
- [81] Save M., Schappacher M., Soum A., *Macromol. Chem. Phys.* **2002**, *203*, 889.