

UNIVERZITA PARDUBICE

FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

2021

Jan Všetečka

Univerzita Pardubice  
Fakulta chemicko-technologická

Vysoce stericky náročné  $\beta$ -enaminonové a  $\beta$ -diketiminátové ligandy a jejich  
komplexy

Bakalářská práce

Univerzita Pardubice  
Fakulta chemicko-technologická  
Akademický rok: 2020/2021

## ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Jan Všetěčka**  
Osobní číslo: **C18016**  
Studijní program: **B2829 Anorganické a polymerní materiály**  
Studijní obor: **Polymerní materiály a kompozity**  
Téma práce: **Vysoce stericky náročné  $\beta$ -enaminonové a  $\beta$ -diketiminátové ligandy a jejich komplexy**  
Zadávací katedra: **Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek**

### Zásady pro vypracování

1. Vypracovat literární rešerši na zadané téma.
2. Připravit ligandy popřípadě koordinační sloučeniny obsahující zvolené motivy ligandu a kovů.
3. Strukturně charakterizovat připravené sloučeniny.
4. V případě dostatku času testovat katalytickou aktivitu připravených sloučenin v ROP
5. Rozsah grafických prací: 10 str
6. Rozsah průvodní zprávy: 30 str.
7. Seznam odborné literatury: dle aktuální rešerše v databázích WoS a SciFinder

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

Seznam doporučené literatury:

Vedoucí bakalářské práce: **prof. Ing. Aleš Růžička, Ph.D.**  
Katedra obecné a anorganické chemie  
Konzultant bakalářské práce: **Ing. Roman Olejník, Ph.D.**  
Katedra obecné a anorganické chemie  
Datum zadání bakalářské práce: **7. prosince 2020**  
Termín odevzdání bakalářské práce: **2. července 2021**

L.S.

---

**prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.**  
děkan

---

**doc. Ing. David Veselý, Ph.D.**  
vedoucí katedry

Prohlašuji:

Tuto práci jsem vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byl jsem seznámen s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon), ve znění pozdějších předpisů, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Beru na vědomí, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, a směrnicí Univerzity Pardubice č. 7/2019 Pravidla pro odevzdávání, zveřejňování a formální úpravu závěrečných prací, ve znění pozdějších dodatků, bude práce zveřejněna prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 16. 07. 2021

Jan Všetěčka

## **PODĚKOVÁNÍ**

Rád bych poděkoval prof. Ing. Aleši Růžičkovi, Ph.D. za velkou pomoc při zpracování bakalářské práce. Dále bych také rád poděkoval Ing. Romanu Olejníkovi, Ph.D. za předané znalosti metodiky práce v laboratoři a vedení v experimentech. A naposled bych poděkoval rodině za podporu mého zájmu o studium chemie.

## **ANOTACE**

V rámci bakalářské práce byly syntetizovány dva  $\beta$ -enaminony a jeden  $\beta$ -diketiminový protoligand. Syntetizované protoligandy byly dále použity pro syntézu jednoho komplexu alkalického kovu, dvou komplexů nepřechodných prvků a jednoho komplexu přechodného prvku. Všechny syntetizované sloučeniny byly pomocí charakterizovány NMR spektroskopií.

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

$\beta$ -enaminon,  $\beta$ -diketimin, koordinační sloučeniny, NMR spektroskopie

## **TITLE**

Highly sterically demanding  $\beta$ -enaminone and  $\beta$ -diketimate ligands and their complexes

## **ANNOTATION**

In this bachelors thesis were synthesized two  $\beta$ -enaminones and one  $\beta$ -diketimine protoligands. Those ligands were then used to prepare three complexes of one alkali metal complex, main group metal complexes and one transition metal complex. All synthesized compound were characterized by NMR spectroscopy.

## **KEYWORDS**

$\beta$ -enaminone,  $\beta$ -diketimine, coordination compounds, NMR spectroscopy

## OBSAH

PODĚKOVÁNÍ .....	6
ANOTACE .....	7
KLÍČOVÁ SLOVA .....	7
TITLE .....	7
ANNOTATION .....	7
KEYWORDS .....	7
OBSAH .....	8
SEZNAM ILUSTRACÍ A TABULEK .....	10
SEZNAM ZKRATEK A ZNAČEK .....	13
ÚVOD .....	13
1 TEORETICKÁ ČÁST .....	15
1.1 Stericky náročné ligandy .....	15
1.1.1 $\beta$ -diketiminátové ligandy .....	15
1.1.2 $\beta$ -enaminonové ligandy .....	16
1.1.3 Další ligandy .....	17
1.2 Komplexy stericky náročných ligandů .....	17
1.2.1 Komplexy s-prvků .....	18
1.2.2 Komplexy p-prvků .....	20
1.2.3 Komplexy d-prvků .....	22
1.2.3 Komplexy f-prvků .....	24
1.3.1 Příprava ligandů .....	24
1.3.2 Příprava komplexů .....	26
1.3.3 Reaktivita ligandů a komplexů .....	26
1.3.4 Využití ligandů a komplexů .....	27
1.4 Cíle práce .....	30
2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST .....	31
2.1 Použité metody a techniky .....	31
2.1.1 Metody syntéz .....	31
2.1.2 NMR spektroskopie .....	32
2.2 Syntéza $L^1H$ .....	32
2.3 Syntéza $L^2H$ .....	33
2.4 Syntéza $L^3H$ .....	33
2.5 Syntéza $L^1Li$ .....	34
2.6 Syntéza $L^1ZnEt$ .....	35



2.7 Syntéza $(L^1)_2Zn$ .....	36
2.8 Syntéza $L^1AlMe_2$ .....	37
2.9 Syntéza $L^3K$ .....	37
3 DISKUZE .....	39
3.1 Syntézy $\beta$ -enaminonů $L^1H$ a $L^2H$ .....	39
3.2 Syntéza $\beta$ -diketiminu $L^3H$ .....	40
3.3 Syntéza $L^1M$ .....	41
3.4 Syntéza $L^3K$ .....	43
ZÁVĚR .....	44
POUŽITÁ LITERATURA .....	45

## SEZNAM ILUSTRACÍ A TABULEK

**Obrázek 1** – Vzorce jednoduchého  $\beta$ -diketiminu,  $\beta$ -enaminonu a Schiffovy báze

**Obrázek 2** – Lokanty  $\beta$ -diketiminátového ligandu

**Obrázek 3** – Obecná struktura  $\beta$ -diketiminátového ligandu

**Obrázek 4** – Lokanty  $\beta$ -enaminonového ligandu

**Obrázek 5** – Obecná struktura  $\beta$ -enaminonového ligandu

**Obrázek 6** – *m*-terfenyl azid

**Obrázek 7** – Vysoce stericky náročný  $\beta$ -diketiminátový ligand

**Obrázek 8** – Stericky náročný  $\beta$ -diketiminátový komplex obsahující jednoduchou vazbu mezi dvěma atomy hořčíku

**Obrázek 9** –  $\beta$ -enaminonový komplex hořčíku

**Obrázek 10** – Inditý  $\beta$ -enaminonový komplex

**Obrázek 11** – Vanadný  $\beta$ -diketiminátový komplex

**Obrázek 12** – Hafničitý  $\beta$ -enaminonový a  $\beta$ -diketiminátový komplex

**Obrázek 13** –  $\beta$ -enaminonový komplex plutonia

**Obrázek 14** – Katalyzátor pro selektivní monodehydrofluorace arylfluoridů

**Obrázek 15** – Iniciátor polymerace s otevřením kruhu pro polymerace L-laktidu

**Obrázek 16** –  $\beta$ -diketiminátový komplex ytterbia pro iniciace polymerace methylnmethakrylátu

**Obrázek 17** –  $\beta$ -diketiminátový komplex zinku pro hydroaminace aminoalkynů

**Obrázek 18** –  $\beta$ -enaminonový ligand použitý v reakci na schématu 7

**Obrázek 19** – Předpokládané strukturní vzorce protligandů  $L^1H$  a  $L^2H$

**Obrázek 20** –  $\beta$ -enaminon vybraný z literatury pro porovnání NMR spekter

**Obrázek 21** – Izomery  $L^3H$

**Obrázek 22** – Struktury komplexů  $L^1M$

**Obrázek 23** – Strukturní vzorek komplexu  $L^3K$

- Schéma 1** – Syntéza prvního  $\beta$ -diketiminátového komplexu alkalického kovu
- Schéma 2** – Reakce  $\beta$ -diketiminátového ligandu s n-butyllithiem
- Schéma 3** – Reaktivita komplexu  $\beta$ -diketiminátového komplexu obsahující jednoduchou vazbu mezi dvěma atomy hořčíku
- Schéma 4** – Příprava hlinného  $\beta$ -diketiminátového komplexu
- Schéma 5** – Reakce  $Al^I$  komplexu s azidy
- Schéma 6** – Reakce bis(trimethylsilyl)amidu germanatého/cínatého s  $\beta$ -enaminonem
- Schéma 7** – Vznik  $\beta$ -enaminonových komplexů kobaltnatých a měďnatých
- Schéma 8** – Některé syntézy  $\beta$ -diketiminátových ligandů
- Schéma 9** – Cyklotrimerizace fenylnacetyleny pomocí vanadného  $\beta$ -diketiminátového komplexu jako katalyzátoru
- Schéma 10** – Hydroaminace aminoalkynů s  $\beta$ -diketiminátovým komplexem zinku jako katalyzátorem
- Schéma 11** – Suzukiho reakce s  $\beta$ -enaminonovým ligandem
- Schéma 12** – Syntéza  $L^1$
- Schéma 13** – Syntéza  $L^2$
- Schéma 14** – Syntéza  $L^2$
- Schéma 15** – Syntéza  $L^1Li$
- Schéma 16** – Syntéza  $L^1ZnEt$
- Schéma 17** – Syntéza  $(L^1)_2Zn$
- Schéma 18** –  $L^1AlMe_2$
- Schéma 19** – Syntéza  $L^3K$
- Schéma 20** – Strukturní vzorce sloučenin uvedených v diskuzi
- Tabulka 1** – Zkratky pro syntetizované protoligandy
- Tabulka 2** – Seznam použitých chemikálií

**Tabulka 3** – Rozdílné chemické posuny  $^{13}\text{C}$  NMR  $\text{L}^1\text{M}$  komplexů

**Tabulka 4** – Rozdílné chemické posuny  $^1\text{H}$  NMR  $\text{L}^1\text{M}$  komplexů

**Tabulka 5** – Rozdíl v chemických posunech  $^{13}\text{C}$  NMR  $\text{L}^3\text{H}$  a  $\text{L}^3\text{K}$

## **SEZNAM ZKRATEK A ZNAČEK**

Dipp – 2,6-diisopropylfenyl

Mes – 2,4,6-trimethylfenyl

Ph – fenyl

Dtbp – 2,6-di-*t*-butylfenyl

THF - tetrahydrofuran

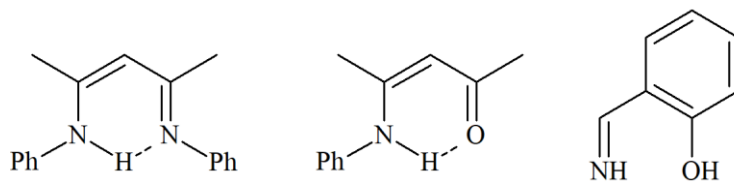
DCM – dichloromethan

NMR – nukleární magnetická resonance

## ÚVOD

Vlastnosti komplexu kovů, ať už koordinačních sloučenin nebo organokovových sloučenin, velmi závisí na ligandu vázaném na kov. Ligand je atom, ion, nebo molekula, která je vázána na jeden nebo více centrálních atomů kovů. Vlastnosti ligandu jsou ovlivněny chemickým složením a sterickými vlastnostmi. Sterické vlastnosti ligandu nezáleží pouze na velikosti ligandu, ale i na prostorových požadavcích v koordinačním prostředí. Ligandy ovlivňují reakce na centrálním atomu a stabilitu centrálních atomů kovů v oxidačním stavu, a tak umožňují připravit sloučeniny obsahující prvky v neobvyklém oxidačním stavu. Důležitou roli hrají komplexy kovů také v katalýze, kde například organokovové sloučeniny hliníku a dalšího přechodného kovu 4.-6. skupiny, jímž často bývá titan nebo zirkonium, umožňují výrobu polypropylenu, který nelze připravit jiným způsobem. Sterickými parametry ligandu lze polymeraci polypropylenu ovlivnit tak, aby byla stereoselektivní pro izotaktický nebo syndiotaktický polypropylen.<sup>3</sup> Ligandy se mohou vázat na centrální atom kovu jednou či více vazbami. Pokud se ligand váže na centrální atom kovu více než jednou vazbou tak se nazývá chelátem. Příkladem ligandu, který se váže na centrální atom kovu dvěma vazbami jsou  $\beta$ -enaminonové a  $\beta$ -diketiminátové ligandy. Objemné  $\beta$ -diketiminátové ligandy stabilizují řadu kovových iontů v různých oxidačních stavech a většinou se  $\beta$ -diketiminátové ligandy reakce neúčastní.  $\beta$ -enaminonové ligandy jsou méně objemné než  $\beta$ -diketiminátové a ponechávají jednu stranu aktivního centra otevřenou, čímž zvyšují reaktivitu. Výhodami  $\beta$ -enaminonových a  $\beta$ -diketiminátových ligandů jsou snadné syntézy s velkými výtěžky a silná vazba na centrální kov. Sterické vlastnosti  $\beta$ -diketiminátových a  $\beta$ -enaminonových ligandů lze jednoduše ovlivnit změnou substituentu na atomu dusíku (pozice  $\alpha$ ) v případě  $\beta$ -enaminonového ligandu či obou atomech dusíku  $\beta$ -diketiminátového ligandu, nebo změnou substituentů na alkylovém řetězci (pozice  $\beta$  a  $\gamma$ ). Obecně v pozici  $\alpha$  na dusíku se používají různě substituované fenylly a jiné arylové skupiny a v pozicích  $\beta$  a  $\gamma$  alkylové či arylové skupiny, jako například methyl, fenyl a trifluoromethyl a jiné. Dále můžou být pozměněny substituenty na arylu v pozici  $\alpha$ . Změny na  $\alpha$ -substituentu mají větší vliv na sterické vlastnosti než změny na pozicích  $\beta$  a  $\gamma$ . Objemné  $\beta$ -enaminonové a  $\beta$ -diketiminátové ligandy mají silnější  $\pi$ -vazebné interakce než Schiffovy báze, kterým jsou strukturálně podobné v aktivním centru molekuly ligandu, které se váže na centrální atom kovu. Komplexy vznikající vazbou  $\beta$ -diketiminátových a  $\beta$ -enaminonových ligandů na centrální atom kovu mohou být heteroleptické nebo homoleptické, podle molárního poměru reaktantů. Vysoce stericky náročné  $\beta$ -diketiminátové ligandy tvoří nejčastěji

heteroleptické komplexy, kde se na centrální atom kovu váže jedna molekula  $\beta$ -diketiminátového ligandu, a další část pochází z původního reaktantu.<sup>1,2,3,4,5</sup>



**Obrázek 1** – Vzorce jednoduchého  $\beta$ -diketiminu,  $\beta$ -enaminonu a Schiffovy báze

# 1 TEORETICKÁ ČÁST

Organokovové a komplexní sloučeniny jsou důležitou součástí každodenního života, a jsou tvořeny centrálním atomem kovu a ligandem. Uplatnění organokovových a komplexních sloučenin je v různých aspektech lidské činnosti, například jako katalyzátory či iniciátory chemických reakcí. Ligandy hrají důležitou roli v chemii kovových komplexů, kde velmi ovlivňují reaktivitu a stabilitu centrálního atomu. Ligandem může být jakýkoliv atom, iont či molekula, která interaguje s centrálním atomem kovu. Komplexy jsou tvořeny donor-akceptorovou vazbou, kdy donor (ligand) dodává elektrony a akceptor (centrální atom) poskytuje vakantní elektronový orbital. Ligand se může vázat jednou či více vazbami. Pokud se váže více vazbami z různých donorů jedná se o chelát. Ligandy se mohou účastnit chemických reakcí přijmutím nebo poskytnutím elektronů, nebo se přímo účastní štěpení či tvorby vazby. Velká pozornost v poslední době je věnována stericky náročným ligandům.<sup>1,6</sup>

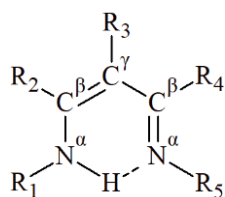
## 1.1 Stericky náročné ligandy

Stericky náročné ligandy jsou tvořeny stericky objemnými skupinami, kterými jsou například 2,6-diisopropylfenyl, 2,6-diethylfenyl a další různě substituované aryle. Tyto stericky objemné skupiny mohou svou kinetickou zábranou měnit reaktivitu aktivního centra. Stericky náročné ligandy mohou reaktivitu ovlivňovat zablokováním přístupu k centrálnímu atomu kovu tak, aby byl méně přístupný a tím méně reaktivní, nebo určovat konformaci a izomerii komplexů i produktů reaktivity. Mnoho známých ligandů, které původně nebyly příliš objemné a stericky náročné, byly modifikací pomocí objemných substituentů přetvořeny na nové ligandy se zcela jiným charakterem a funkcí. Stericky náročné ligandy umožnily přípravu iontů atomů kovu v nízkém koordinačním a oxidačním stavu. Tato „obalená“ kovová centra umožňují zajímavé reakce, jako například aktivaci a štěpení oxidu uhelnatého nebo molekulárního dusíku a vodíku.<sup>6,7</sup>

### 1.1.1 $\beta$ -diketiminátové ligandy

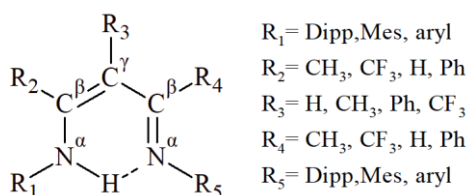
$\beta$ -diketiminátové ligandy jsou známy od roku 1968 jako chelatující, monoaniontové ligandy, ale až v 90. letech 20. století došlo k jejich výraznému rozvoji. Objemné  $\beta$ -diketiminátové ligandy poskytují ochranu centrálnímu atomu kovu, hlavně díky objemným *N*-substituentům v  $\alpha$  pozici.  $\beta$ -diketiminátové ligandy tak stabilizují velké množství kovových center ve vysokých i nízkých oxidačních stavech. Sterické vlastnosti  $\beta$ -diketiminátových ligandů lze jednoduše ovlivnit změnou substituentu na atomech dusíku (pozice  $\alpha$ ), nebo změnou substituentů na alkylovém řetězci (pozice  $\beta$  a  $\gamma$ ).





**Obrázek 2** – Lokanty  $\beta$ -diketiminátového ligandu

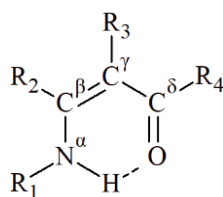
Substituenty v pozici  $\alpha$  na dusíku nemusí být stejné, ovšem syntéza těchto sloučenin je složitější než syntéza symetrických  $\beta$ -diketiminátových ligandů. Pokud není uvedeno jinak, uvažuje se že  $\beta$ -diketiminátový ligand je symetrický a má stejné substituenty v pozicích  $\alpha$  a  $\beta$ . Změny substituentu v pozicích  $\beta$  a  $\gamma$  mají menší vliv na sterickou náročnost než změny  $\alpha$ -substituentu. Změnou substituentu v pozici  $\gamma$  lze ovlivnit *ortho*-substituenty na arylových substituentech. Velmi často používanými substituenty jsou 2,6-diisopropylfenyl (Dipp) nebo mesityl (Mes) v pozici  $\alpha$  a vodík nebo methylová skupina v pozicích  $\beta$  a  $\gamma$ . Substituenty v poloze  $\alpha$  mohou rovněž být spojeny se substituenty v pozici  $\beta$ , čímž vznikají heterocykly. Pokud je k přípravě  $\beta$ -diketiminátového ligandu použit *ortho*-diaminofenyl tak vznikají polycyklické sloučeniny podobné přírodnímu porfinu.  $\beta$ -diketiminátové ligandy jsou často označovány zkratkou BDI, BDK nebo nacnac a různými staršími názvy, které se již nepoužívají.<sup>2,5,8,9,10</sup>



**Obrázek 3** – Obecná struktura  $\beta$ -diketiminátového ligandu

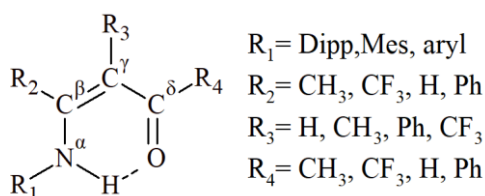
### 1.1.2 $\beta$ -enaminonové ligandy

$\beta$ -enaminonové ligandy jsou částečně podobné  $\beta$ -diketiminátovým ligandům. Také se jedná o objemné ligandy, avšak z jedné strany zůstávají otevřené a tím zvyšují reaktivitu centrálního atomu kovu. Na rozdíl od  $\beta$ -diketiminátových ligandů, kde se centrální atom kovu váže mezi dva atomy dusíku, se v  $\beta$ -enaminonových ligandech váže centrální atom kovu mezi dva rozdílné atomy, kterými jsou kyslík a dusík.  $\beta$ -enaminonové ligandy jsou chelatující, monoanionické ligandy, které lze stejně jako  $\beta$ -diketiminátové ligandy modifikovat změnou substituentu v pozici  $\alpha$  na dusíku.



**Obrázek 4** – Lokanty  $\beta$ -enaminonového ligandu

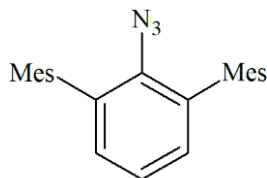
Částečně lze modifikovat sterické vlastnosti poblíž aktivního centra změnou substituentu v pozici  $\delta$  na karbonylovém uhlíku. Syntéza  $\beta$ -enaminonových ligandů i jejich komplexů je jednodušší, protože nejsou tak stericky náročné jako  $\beta$ -diketiminátové ligandy.  $\beta$ -enaminonové ligandy bývají v literatuře označovány jako  $\beta$ -ketoiminátové,  $\beta$ -ketiminátové či zkratkou acnac. Nesymetrie může být využita ke katalýze asymetrických reakcí.<sup>4,11,12</sup>



**Obrázek 5** – Obecná struktura  $\beta$ -enaminonového ligandu

### 1.1.3 Další ligandy

Mezi další stericky náročné ligandy je možno zařadit například *m*-terfenylové anilidy a imidy. Již od 90. let 19. století se používaly *m*-terfenylové ligandy ke stabilizaci vysoce reaktivních komplexů prvků hlavní skupiny. Až později se začaly používat *m*-terfenylové anilidy. I přesto že jejich použití je stále omezené v porovnání s *m*-terfenylovými ligandy, tak se jedná o poměrně univerzální ligandy pro prvky hlavní skupiny, jejichž sterické vlastnosti lze jednoduše pozměnit do určité míry. Velké množství lithných komplexů, získaných reakcí s *n*-butyllithiem, byla syntetizována za účelem syntézy komplexů přechodných prvků.<sup>13</sup>



**Obrázek 6** – *m*-terfenyl azid

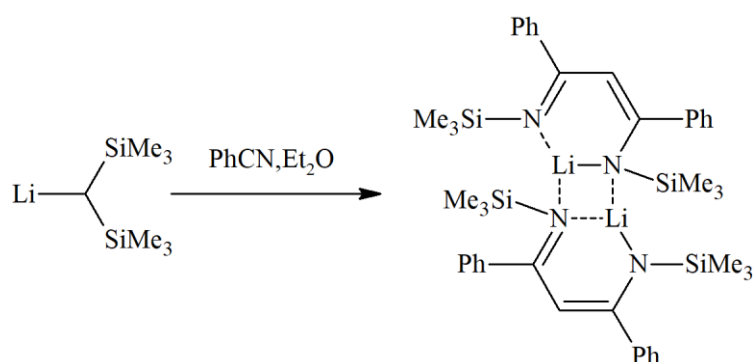
## 1.2 Komplexy stericky náročných ligandů

$\beta$ -diketiminátové a  $\beta$ -enaminonové ligandy se většinou váží na kov dvěma vazbami, z toho jedna vznikající substitucí za aminový vodík, a druhá je donor-akceptorová vazba z iminového dusíku v případě  $\beta$ -diketiminátové ligandu, nebo karbonylového kyslíku v případě

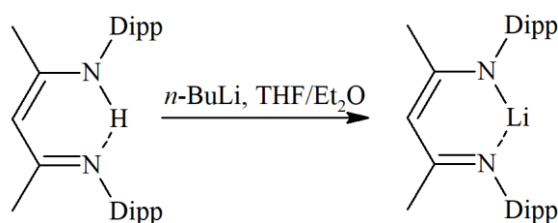
$\beta$ -enaminonového ligandu. Prostřednictvím takového přesunu elektronové hustoty dojde ke konjugaci  $\pi$ -orbitalů ligandu a tvorbě otevřeného pětičlenného monoanionického uspořádání ligandu.<sup>2,5</sup>

### 1.2.1 Komplexy s-prvků

První  $\beta$ -diketiminátový komplex alkalického kovu byl plně charakterizován v roce 1994<sup>[5]</sup>. Byl získán reakcí benzonitrilu s bis(trimethylsilyl)methylithiem v diethyleteru.  $\beta$ -diketiminátové komplexy lithia lze jednoduše připravit z příslušného  $\beta$ -diketiminátového ligandu a *n*butyllithia ve vhodném rozpouštědle jako je diethylether nebo THF (schéma 1). Reakcí zobrazenou na schématu 2 vzniká příslušný lithný komplex.<sup>5</sup>

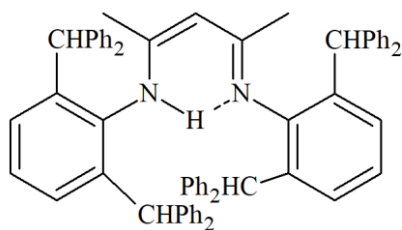


**Schéma 1** – Syntéza prvního  $\beta$ -diketiminátového komplexu alkalického kovu



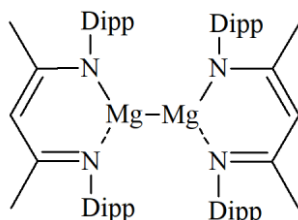
**Schéma 2** – Reakce  $\beta$ -diketiminátového ligandu s *n*-butyllithiem<sup>14</sup>

$\beta$ -diketiminátových komplexů lithia se využívá k přípravě dalších komplexů a *n*-butyllithium slouží pouze k deprotonaci ligandu, což je odštěpení aminového vodíku. Některé vysoce stericky náročné  $\beta$ -diketiminátové ligandy nelze deprotonovat pomocí *n*-butyllithia a je potřeba použít silnější deprotonační činidla, jako je benzyldraslík. Takový  $\beta$ -diketiminátový ligand je uveden na obrázku 7.<sup>15</sup>

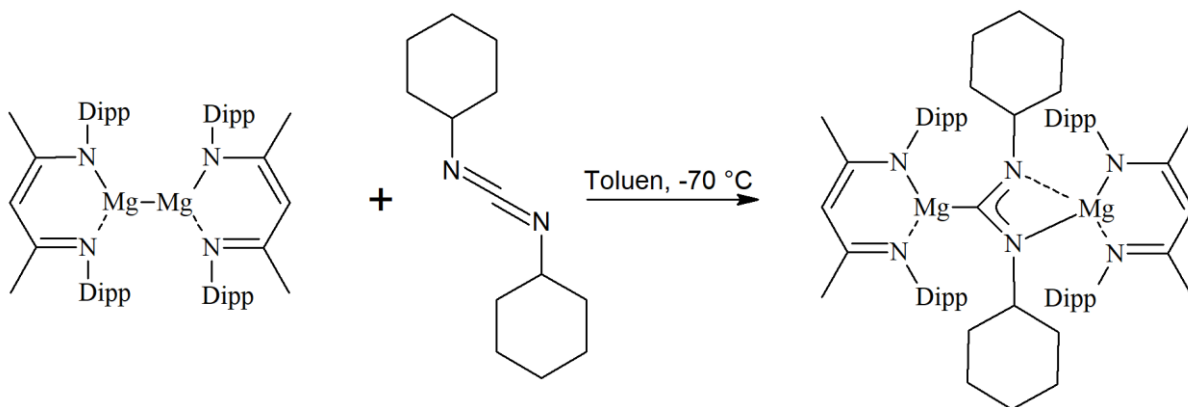


**Obrázek 7** – Vysoce stericky náročný  $\beta$ -diketiminátový ligand

Ve skupině prvků alkalických zemin je zejména věnována pozornost hořčíku.  $\beta$ -diketiminátový ligand byl použit k izolaci první sloučeniny hořčíku kde má hořčík formální oxidační stav +I a obsahuje jednoduchou vazbu mezi dvěma atomy hořčíku. Tento komplex nereaguje s molekulovým dusíkem a vodíkem ani za zvýšené teploty (80 °C), ale s  $N,N'$ -dicyklohexylkarbodiimidem poskytuje komplex magnesioamidinátu hořečnatého i při nízkých teplotách (Schéma 3).<sup>16</sup>



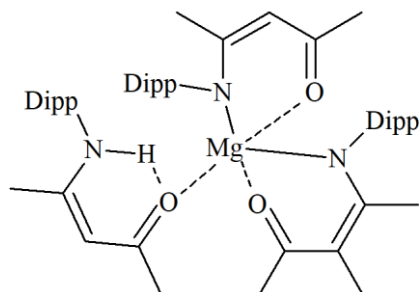
**Obrázek 8** – Stericky náročný  $\beta$ -diketiminátový komplex obsahující jednoduchou vazbu mezi dvěma atomy hořčíku



**Schéma 3** – Reaktivita komplexu  $\beta$ -diketiminátového komplexu obsahující jednoduchou vazbu mezi dvěma atomy hořčíku

Podobně při reakci s *n*-butyllithiem tvoří komplexy  $\beta$ -enaminonové ligandy, ovšem tyto komplexy často slouží pouze jako mezikrok k přípravě komplexů kovů, kde se požadovaný kov přidává ve formě chloridu nebo jiného halogenidu.  $\beta$ -enaminonové komplexy s-prvků bývají studovány s  $\alpha$ -substituenty, které mohou koordinovat centrální atom kovu. Takovými

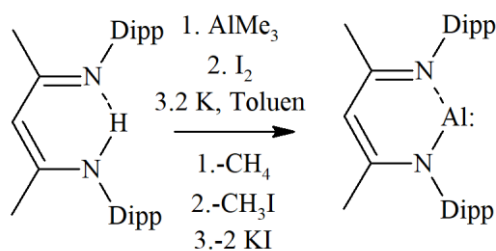
substituenty jsou například *N,N*-dimethyl-2-aminoethyl, *N,N*-dimethyl-3-aminopropyl a *N,N*-diethyl-2-aminoethyl.  $\beta$ -enaminonové ligandy mohou vytvářet, pokud to je umožněno dostatečným množstvím ligandu ve směsi, až 5 koordinačních vazeb na centrální atom hořčíku.<sup>7,17,18</sup>



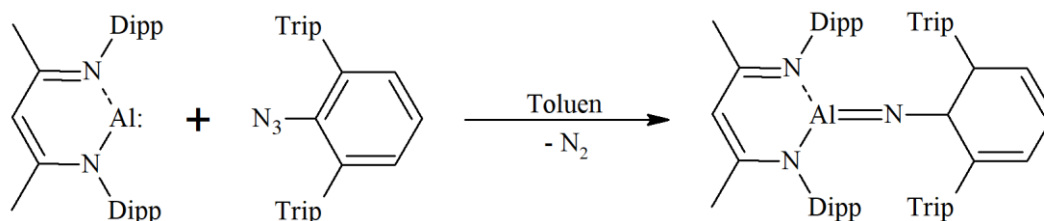
**Obrázek 9** –  $\beta$ -enaminonový komplex hořčíku

### 1.2.2 Komplexy p-prvků

$\beta$ -diketiminátových a  $\beta$ -enaminonových komplexů p-prvku je tolik, že si tato práce neklade za cíl popsat je všechny, ale jen vypíchnout některé. Podobně jako u s-prvků dokáží objemné  $\beta$ -diketiminátové ligandy stabilizovat p-prvky v neobvyklých oxidačních stavech, jako například hliník v oxidačním stavu +I. Komplexy kovových p-prvků lze připravit reakcí  $\beta$ -diketiminátového nebo  $\beta$ -enaminonového ligandu s alkylovanými kovy jako je trimethylaluminium, nebo reakcí lithného komplexu s chloridem kovu. První hlinitý  $\beta$ -diketiminátový komplex byl objeven v roce 1991. Byl získán reakcí jednoduchého  $\beta$ -diketiminátu, který má v  $\alpha$  a  $\beta$  pozicích methylové skupiny, s chloridem hlinitým v triethylaminu. Reakcí lithného  $\beta$ -diketiminátového komplexu s trimethylstannylchloridem vzniká příslušný komplex a jako vedlejší produkt tetramethylstannan a chlorid lithný. Pokud je místo lithného komplexu použit draselný a chlorid cínatý, tak vznikající komplex obsahuje volný elektronový pár na cínu. Použitím různě alkylovaných a halogenovaných kovů vznikají odlišné komplexy. Alkylem bývá nejčastěji methyl a halogenidem chlorid. Výhodou použití methylu a chloridů je lehká modifikovatelnost vzniklého komplexu substitucí methylu nebo chloridu za jiný atom či molekulu. Hliník v oxidačním stavu +I je velmi nestálý a reaktivní. Hlinné sloučeniny jsou vzdáleně podobné karbenům a kvůli této vlastnosti jim je věnována pozornost. Hlinné sloučeniny lze stabilizovat  $\beta$ -diketiminátovým ligandem a následně vzniklý komplex izolovat a pozorovat další reakce tohoto komplexu. Tento komplex reaguje s molekulovým kyslíkem, sírou, fosforem a dále například azidy. Reakce s azidy je uvedena na schématu 5.<sup>2,19</sup>

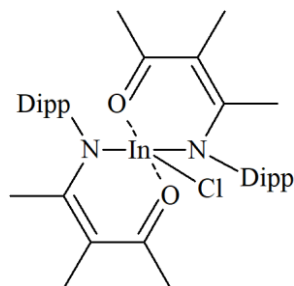


**Schéma 4** – Příprava hlinného  $\beta$ -diketiminátového komplexu



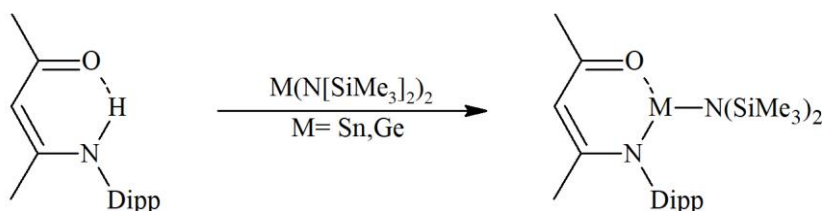
**Schéma 5** – Reakce  $Al^I$  komplexu s azidy

$\beta$ -enaminové lithné komplexy tvoří reakcí s chloridem inditým komplex, ve kterém jsou dvě molekuly  $\beta$ -enaminonového ligandu vázané na indité centrum spolu s jedním chloridovým aniontem.<sup>4</sup>



**Obrázek 10** – Inditý  $\beta$ -enaminonový komplex

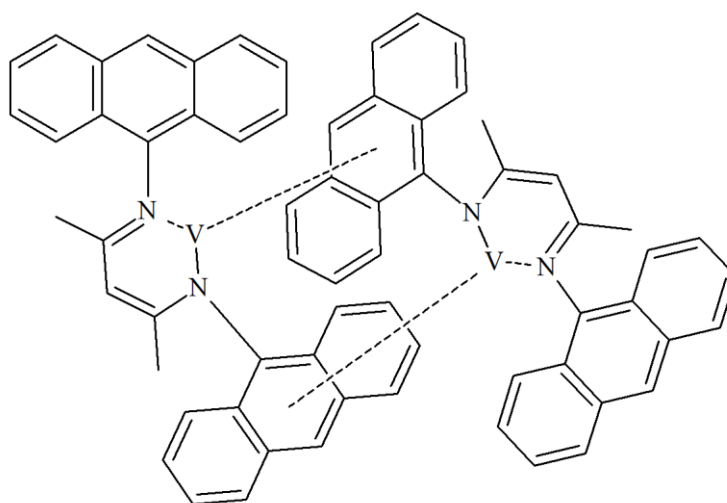
Reakcí ekvimolární směsi  $\beta$ -enaminonu s bis(trimethylsilyl)amidem germanatým nebo cínatým vzniká heteroleptický komplex, ve kterém je atom cínu nebo germania koordinován jednou chelatující molekulou  $\beta$ -enaminonového ligandu a jednou molekulou bis(trimethylsilyl)amidu.<sup>20</sup>



**Schéma 6** – Reakce bis(trimethylsilyl)amidu germanatého/cínatého s  $\beta$ -enaminonem

### 1.2.3 Komplexy d-prvků

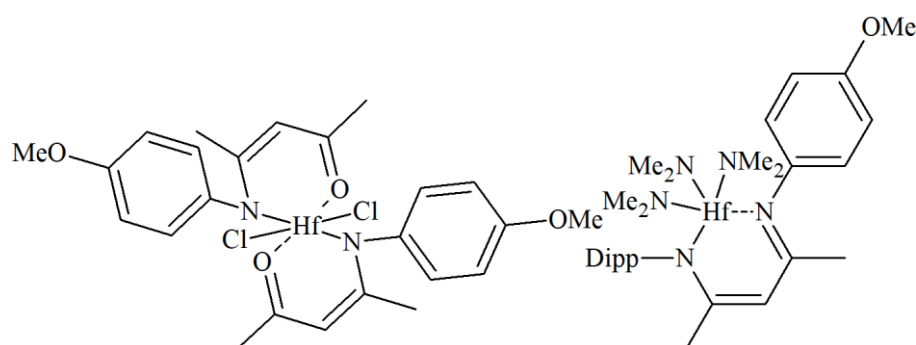
Jak  $\beta$ -enaminonové tak  $\beta$ -diketiminátové komplexy d-prvků mají potenciální využití v katalýze polymeračních reakcí. První  $\beta$ -diketiminátový komplex titanitý byl připraven v kontextu role titanu v polymeraci olefinů v roce 1998. Byl připraven reakcí lithného  $\beta$ -diketiminátového komplexu s chloridem titanitým v tetrahydrofuranu (THF). Tento komplex při reakci s methyllithiem poskytuje s některými  $\beta$ -diketiminátovými ligandy, dle rozdílného  $\alpha$ -substituentu, tepelně nestabilní komplexy. Titanické komplexy lze připravit reakcí tetrakis(dimethylamidu)titanického s  $\beta$ -diketiminátovým ligandem nebo reakcí chloridu titanického s lithným  $\beta$ -diketiminátovým komplexem. Obdobnými reakcemi se připravují  $\beta$ -diketiminátové komplexy vanadu. Podobně jako v případě p-prvků může  $\beta$ -diketiminátový ligand stabilizovat i d-prvky v nízkých oxidačních stavech, ve kterých jsou běžně velmi nestálé, jako například vanad v oxidačním stavu +I, který lze stabilizovat vysoce stericky náročným  $\beta$ -diketiminátovým komplexem zobrazeném na obrázku 6. Katalyzovaných reakcí využívajících  $\beta$ -diketiminátových komplexů vanadu je málo, ale jedním z příkladů je  $\eta^6$  vázaný vanadný komplex. První  $\beta$ -diketiminátové komplexy vanadu byly syntetizovány v roce 1981 in-situ reakcí acetylacetonu, 2-aminopyridinu a oxydichloridu vanadičitého.<sup>5,21</sup>



**Obrázek 11** – Vanadný  $\beta$ -diketiminátový komplex

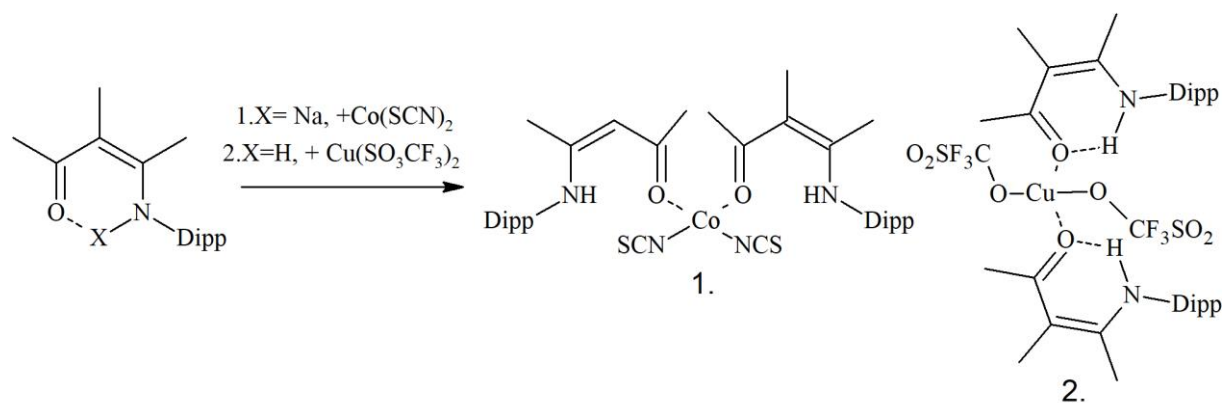
$\beta$ -diketiminátovým komplexům zinku je věnována pozornost kvůli jejich potenciální katalytické aktivitě pro polymeraci s otevřením kruhu laktidu ale také pro kopolymeraci cyklohexenoxidu a oxidu uhličitého. Kopolymery připravené se zinečnatým  $\beta$ -diketiminátovým komplexem měly nízkou polydisperzitu a byly ataktické. První manganatý  $\beta$ -diketiminátový komplex byl připraven neobvyklou reakcí vycházející z tris(tributylimido)manganistého chloridu a 2,6-dimethylbenzamidu lithného v toluenu a dimethyletheru při  $-78$  °C s nízkým výtěžkem.

Přípravou z lithného  $\beta$ -diketiminátového komplexu a chloridu manganatého lze dosahovat velmi vysokých výtěžků.<sup>5,22</sup>  $\beta$ -enaminonové komplexy d-prvků jsou prozkoumávány z mnoha důvodů, často jsou těmito důvody katalýzy polymerací či chemické depozice z plynné fáze organokovových prekurzorů, zkráceně MOCVD z anglického metal organic chemical vapor deposition. Jedním z komplexů  $\beta$ -enaminonového ligandu, který by mohl mít využití v tomto směru je hafničitý komplex. Tento komplex lze připravit reakcí lithného  $\beta$ -enaminonového komplexu s chloridem hafničitým v toluenu. Také  $\beta$ -diketiminátové hafničité komplexy mají potenciál mít využití v MOCVD.<sup>22,23</sup>



**Obrázek 12** – Hafničitý  $\beta$ -enaminonový a  $\beta$ -diketiminátový komplex

$\beta$ -Enaminonové komplexy měďnaté a kobaltnaté, ve kterých je  $\beta$ -enaminonovým ligandem N-(2,6-diisopropylfenyl)-4-amino-2-methylpent-3-enon, mohou heteroleptické komplexy, ve kterých dochází pouze ke vzniku donor-akceptorové vazby mezi stericky nebráněným kyslíkem a centrálním atomem kovu. Při této reakci dochází k přeměně thiokyanátu na



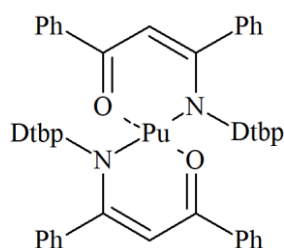
**Schéma 7** – Vznik  $\beta$ -enaminonových komplexů kobaltnatých a měďnatých

isothiokyanát. Komplex má zdeformovanou tetraedrickou geometrii s vazebnými úhly na kobaltu od  $102,12^\circ$  do  $114,54^\circ$ .<sup>24</sup>  $\beta$ -Diketiminátové komplexy železa poskytují širokou škálu reakcí, kterými jsou polymerizací laktidu a ethenu, hydrodefluorace aryl a vinyl fluoridů a kopulace arylhalogenidu s Grignardovým činidlem.<sup>22</sup>



### 1.2.3 Komplexy f-prvků

Už v roce 1994 byly připraveny první  $\beta$ -diketiminátové komplexy vnitřně přechodných prvků, a to samaria a gadolinia. Homoleptické  $\beta$ -diketiminátové krystalické komplexy ytterbia mohou mít až celkem 4 vazby ytterbium-dusík ale tři z těchto vazeb jsou kratší než čtvrtá, i když je použitý ligand symetrický. Příprava  $\beta$ -diketiminátových komplexů f-prvků většinou vychází z draselného nebo lithného komplexu a halogenidu f-prvku. Uran může tvořit podvojně komplexy uranovo-diuranité z chloridu uraničitého a lithného  $\beta$ -diketiminátového komplexu.  $\beta$ -enaminonové a  $\beta$ -diketiminátové ligandy dokáží stabilizovat uranylovou  $U^{VO_2^+}$  částici která normálně disproportionuje. Nejen že svými sterickými vlastnostmi stabilizuje  $U^{VO_2^+}$  částici ale také brání její dimerizaci a tím disproportionaci. Bližší pochopení chemie aktinoidů může mít velký význam na budoucnost zpracování a využití jaderného paliva. Tím že  $\beta$ -enaminonové ligandy dokáží stabilizovat uranyl, slabou lewisovu kyselinu, by měly ještě více koordinovat  $U^{IV}$  a  $Pu^{IV}$ . Tyto komplexy lze připravit reakcí sodného komplexu s chloridem uraničtým nebo jodidem plutoničtým. Jelikož jsou tyto komplexy velmi podobné lze na nich pozorovat rozdíly v orbitálních interakcích kov-ligand plutonia a uranu.  $\beta$ -Diketiminátové komplexy lanthanu a ytterbia lze připravit v nízkých oxidačních stavech jako jsou 0 a +I. [5,11,25]

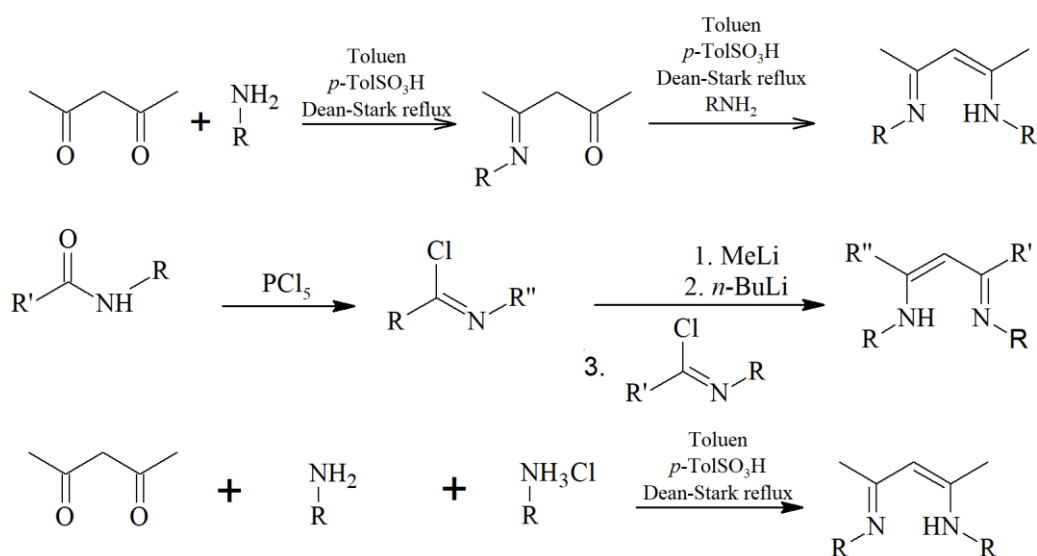


Obrázek 13 –  $\beta$ -enaminonový komplex plutonia

#### 1.3.1 Příprava ligandů

$\beta$ -Enaminonové ligandy lze obecně připravit kondenzací  $\beta$ -diketonu nebo  $\beta$ -ketoaldehydu s primárním aminem. Syntézy vycházející z acetylacetonu (pentan-2,4-dionu) s použitím kyselé katalýzy mají vysoké výtěžky a produkty lze snadno izolovat s vysokou čistotou produktu. Metody izolace závisí na povaze produktu. Syntézy se většinou provádí v rozpouštědle, velmi používaný je toluen, méně často methanol a dichloromethan. Kyselou katalýzou může být například katalytické množství *p*-toluensulfonové kyseliny, kyseliny mravenčí nebo chlorovodíkové. Reakce se provádějí za refluxu rozpouštědla pomocí Dean-Starkova aparátu, ve kterém se odděluje vznikající voda od rozpouštědla.  $\beta$ -enaminonové ligandy mohou být netěkavé kapaliny nebo pevné krystalické látky. Volba  $\beta$ -diketonu nebo  $\beta$ -ketoaldehydu ovlivňuje substituenty na páteři ligandu v pozicích  $\beta$ ,  $\gamma$  a  $\delta$ . Například při použití 1-fenylbutan-

1,3-dionu vzniká  $\beta$ -enaminonový ligand s fenylovou skupinou v pozici  $\delta$  na karbonylovém uhlíku. Acetylaceton je také základem syntézy  $\beta$ -diketiminátových ligandů. Syntéza  $\beta$ -diketiminátových ligandů probíhá ve dvou krocích. V prvním kroku vzniká kondenzační reakcí znovu  $\beta$ -enaminonový ligand a až druhou kondenzací, která vyžaduje kyselější prostředí, vzniká  $\beta$ -diketiminátový ligand. Kyselějším prostředím je například větší množství *p*-toluensulfonové kyseliny, které může být až ekvimolární v poměru s výchozím aminem, nebo triethyloxoniumtetrafluoroborát nebo lze použít kyselých katalyzátorů jako jsou soli trifluormethylsulfonové kyseliny, například trifluormethylsulfonát erbitý nebo zinečnatý. Syntézy  $\beta$ -diketiminátových ligandů mohou také vycházet ze směsi hydrochloridu výchozího aminu s výchozím aminem a acetylacetonem. Taková syntéza může poskytovat vyšší výtěžky za kratší dobu. Hydrochlorid lze jednoduše připravit přidáním kyseliny chlorovodíkové k roztoku výchozího aminu a následným odpařením rozpouštědla se získá požadovaný hydrochlorid. Reakce vyžadují více času, až 5 dní, aby došlo i k druhé kondenzaci. V některých případech při použití solí trifluormethylsulfonové kyseliny lze dosáhnout mnohem vyšších výtěžků i při syntéze  $\beta$ -enaminonových ligandů, a to až o 60 % vyššího výtěžku. Další možností, jak připravit  $\beta$ -diketiminátový ligand z obecně  $\beta$ -diketonů je konvertovat diketon na ketoketal a následně jej reakcí s aminem přeměnit na  $\beta$ -ketiminátový ligand.  $\beta$ -diketiminátové ligandy lze připravit mnoho dalšími cestami. Další možností, jak připravit  $\beta$ -diketiminátové ligandy je nukleofilní substitucí z imidoylchloridu. Při syntéze asymetrických  $\beta$ -diketiminátových ligandů je potřeba provést první kondenzaci na  $\beta$ -enaminonový ligand a následně přidat do reakční směsi druhý amin a provést druhou kondenzaci.<sup>2,5,12,14,21,26,27</sup>



**Schéma 8** – Některé syntézy  $\beta$ -diketiminátových ligandů

### 1.3.2 Příprava komplexů

Syntézy  $\beta$ -enaminonových a  $\beta$ -diketiminátových komplexů se provádí v inertní atmosféře, kterou může být dusík nebo argon, a absolutně bezvodém rozpouštědle. Vlhkost a vzdušný kyslík degradují vzniklé komplexy a reagují se samotnými reaktanty. Syntézy vychází z ligandu a sloučeniny kovu se snadno odstupující skupinou formě, jako jsou sloučeniny obsahující alkyl, diisopropylamid nebo dimethylamin vázaný na kov, nebo z jiného komplexu transmetalací. Transmetalace se využívá zejména pokud je výchozí dostatečně reaktivní sloučenina kovu drahá, málo nebo pomalu reagující nebo není dostupná. Jako výchozího komplexu pro transmetalace se používají komplexy alkalických kovů, zejména lithia a sodíku, méně často i draslíku. Velmi často používaným činidlem pro získání komplexu je roztok *n*-butyllithia v hexanu o koncentraci 1 nebo 1,6 molů na litr, který se přidává do chlazeného roztoku nebo suspenze ligandu. Rozpouštědly používanými pro přípravu komplexu jsou často THF, diethylether, toluen a benzen. Transmetalací se často postupuje při syntéze komplexů d-prvků a f-prvků.<sup>5</sup>

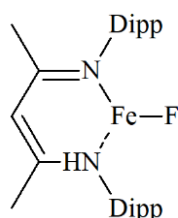
### 1.3.3 Reaktivita ligandů a komplexů

$\beta$ -Diketiminátové ligandy většinou tvoří komplexy ve kterých se na centrální atom váže ligand přes dva dusíky a tvoří tak šestičlenný metallacyklický kruh. Dusík v  $\alpha$ -pozici a uhlík v  $\gamma$ -pozici mají nukleofilní charakter, tím pádem substitucí na  $\gamma$ -uhlíku skupinou, která odebírá elektronovou hustotu, jako jsou nitro nebo kyano skupiny, dojde ke snížení schopnosti ligandu koordinovat centrální atom a tam předejít nechtěným procesům z reagujícího  $\gamma$ -uhlíku, nebo naopak substitucí za elektrondonorní skupiny, dojde k zvýšení schopností ligandu koordinovat centrální atom.  $\beta$ -uhlíky vykazují elektrofilní charakter, substitucí skupinou, která odebírá elektrony z  $\beta$ -uhlíku, jako je trifluormethylová skupina, dojde k posílení elektrofilního charakteru  $\beta$ -uhlíku a vznikají komplexy budou ochuzené o elektrony a náchylné k oxidaci. Pokud bude na  $\beta$ -uhlík navázán arylový substituent, který bude poskytovat další možnosti delokalizace náboje, tak může dojít k upřednostňování přístupných redoxních stavů. Velmi často používané  $\beta$ -methylové substituenty jsou lehko deprotonované, protože konjugovaná báze ligandu je stabilizována celou páteří ligandu. Kdyby na  $\beta$ -uhlíku byla navázána terciární butylová skupina, tak by nedocházelo k tomuto jevu, ale ovlivňovala by sterické vlastnosti celého ligandu interakcemi s  $\alpha$ -substituentem na dusíku. Takto mohou substituenty v pozicích  $\alpha$ ,  $\beta$  a  $\gamma$  ovlivňovat reaktivitu  $\beta$ -diketiminátového ligandu. I přesto že objemné  $\beta$ -diketiminátové ligandy stabilizují centrální atomy kovu v nízkých i velmi vysokých oxidačních stavech, tak může na ligandu docházet k redoxním reakcím. Reaktivita komplexů závisí primárně na

centrálním atomu kovu a sterických vlastnostech ligandu.  $\beta$ -enaminonové ligandy jsou reaktivnější než  $\beta$ -diketiminátové, protože ponechávají jednu stranu poblíž centrálního atomu kovu otevřenou, kvůli čemuž je také příprava  $\beta$ -enaminonových komplexů rychlejší. Z menší sterické náročnosti  $\beta$ -enaminonového ligandu také vyplývá větší reaktivita samotných komplexů. Komplexy jak  $\beta$ -enaminonové tak  $\beta$ -diketiminátové jsou nestálé na vzduchu a reagují s vlhkostí a vodou.<sup>5,8</sup>

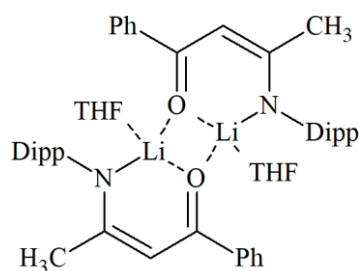
### 1.3.4 Využití ligandů a komplexů

Velkou část  $\beta$ -enaminonových a  $\beta$ -diketiminátových komplexů lze potenciálně využít na polymerace, a to od polymerace olefinů až po polymerace s otevřením kruhu, ať už jako katalyzátory nebo iniciátory. Častým cílem je polymerace s otevřením kruhu laktidu.  $\beta$ -enaminonové komplexy titaničité lze využít jako katalyzátory polymerace olefinů s pomocným katalyzátorem methylaluminiumoxanem při laboratorní teplotě a atmosférickém tlaku. Povaha substituentu v  $\beta$  a  $\delta$  pozici má významný vliv na katalytickou aktivitu komplexu, kdy elektronodorní skupiny jsou lepší pro získání polymeru s úzkou distribucí molekulových hmotností.  $\beta$ -diketiminátovými ligandy železa lze polymerizovat laktidy i ethylen.  $\beta$ -Diketiminátovými komplexy železa v kombinaci s triethylsilanem je možno také selektivně monodehydrofluorovat fluorované uhlovodíky. Stericky objemnější  $\beta$ -diketiminátové komplexy železa jsou aktivnější pro dehydrofluoraci arylfluoridů než méně stericky objemné komplexy.<sup>5,21,30,31</sup>



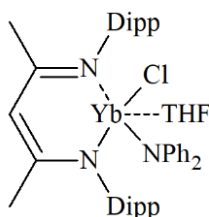
**Obrázek 14** – Katalyzátor pro selektivní monodehydrofluorace arylfluoridů

$\beta$ -enaminonové komplexy lithia vykazují efektivní iniciaci polymeraci s otevřením kruhu L-laktidu. Polymerace probíhá za laboratorní teploty a intenzivního míchání v roztoku THF. Komplex na obrázku 15 poskytuje polyester s vysokou molekulovou hmotností a úzkou distribucí molekulových hmotností.<sup>17</sup>



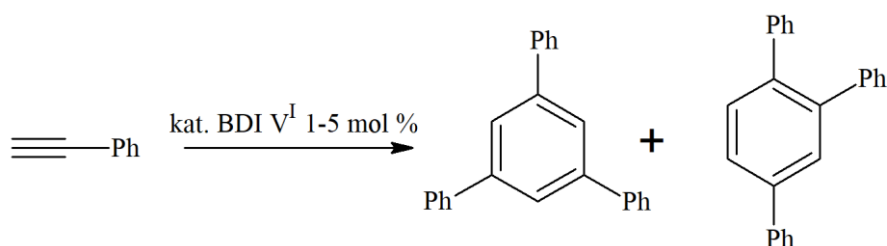
**Obrázek 15** – Iniciátor polymerace s otevřením kruhu pro polymerace L-laktidu

Kromě polymerace laktidu se taky pomocí  $\beta$ -diketiminátových komplexů může polymerovat methylmethakrylát a  $\epsilon$ -kaprolakton. Konkrétně komplexy ytterbia na obrázku 11 jsou efektivními iniciátory živé polymerace methylmethakrylátu při 0°C. Při vyšších teplotách dochází k vedlejší reakci komplexu s esterovou skupinou methylmethakrylátu, čímž dochází k inhibici iniciátoru a při nízkých teplotách se rychlost polymerace velmi snižuje. Vzniklý polymethylmethakrylát má široké rozpětí molekulových hmotností a se snižující teplotou reakce se zvyšuje syndiotacticita polymeru. Polymerace  $\epsilon$ -kaprolaktonu pomocí iniciátoru na obrázku 16 probíhá i při velmi nízkých koncentracích iniciátoru v krátkém čase s až 100 % výtěžkem polymeru.<sup>25</sup>



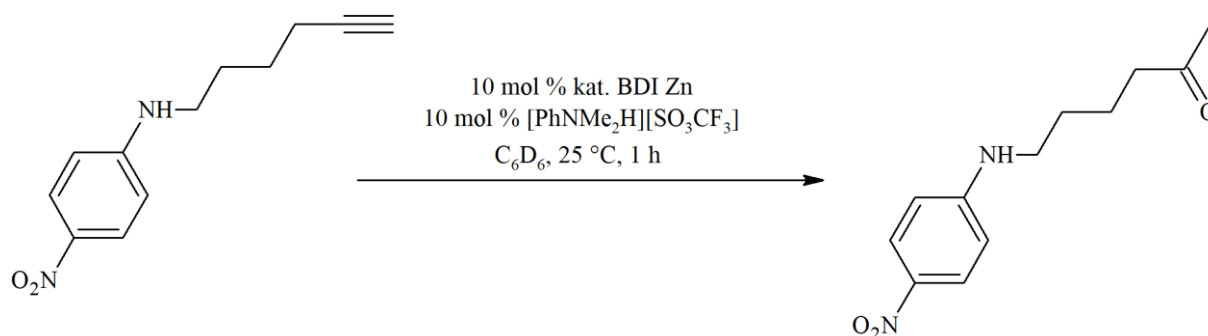
**Obrázek 16** –  $\beta$ -diketiminátový komplex ytterbia pro iniciace polymerace methylmethakrylátu

Kromě polymerací lze taky  $\beta$ -diketiminátové komplexy použít na cyklotrimerizaci alkyňů, například komplexy vanadné poskytují až 62% výtěžek cyklotrimerizace fenylacetyleny. Katalyzátor není příliš selektivní a poskytuje produkty v poměru 1,3,5-trifenylobenzenu 65:35 1,2,4-trifenylobenzenu.<sup>28,29</sup>

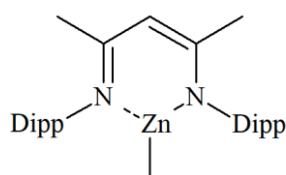


**Schéma 9** – Cyklotrimerizace fenylacetyleny pomocí vanadného  $\beta$ -diketiminátového komplexu jako katalyzátoru

$\beta$ -Diketiminátové komplexy zinku poskytují s kokatalyzátorem *N,N*-dimethylanilinium triflátem hydroaminace aminoalkynů, reakce ve schématu 6 probíhá s konverzí větší než 99 %. Katalyzátor použitý pro reakci je uveden na obrázku 17. Rychlost reakce se zvyšuje s množstvím kokatalyzátoru.<sup>21</sup>

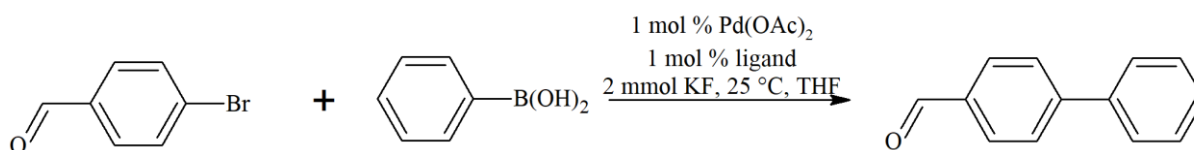


**Schéma 10** – Hydroaminace aminoalkynů s  $\beta$ -diketiminátovým komplexem zinku jako katalyzátorem

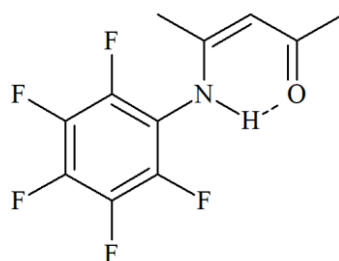


**Obrázek 17** –  $\beta$ -diketiminátový komplex zinku pro hydroaminace aminoalkynů

S  $\beta$ -enaminonovými ligandy lze provést Suzukiho reakci, což je reakce organoboronové kyseliny s organohalogenidem za použití palladia jako katalyzátoru. Reakce probíhá podle schématu 7 s ligandem na obrázku 18.<sup>27</sup>



**Schéma 11** – Suzukiho reakce s  $\beta$ -enaminonovým ligandem



**Obrázek 18** –  $\beta$ -enaminonový ligand použitý v reakci na schématu 7

## 1.4 Cíle práce

Cílem této bakalářské práce bylo vypracovat literární rešerši na vysoce stericky náročné  $\beta$ -enaminonové a  $\beta$ -diketiminátové ligandy a jejich komplexy. Tyto komplexy umožňují stabilizaci centrálního atomu v nízkých oxidačních číslech a jednoduše lze měnit sterickou náročnost ligandu a tím reaktivitu komplexu. Dalším cílem bylo připravit a charakterizovat vybrané  $\beta$ -enaminony a  $\beta$ -diketiminy. Příprava vybraných sloučenin byla provedena reakcí acetylacetonu s vybraným aminem. A posledním cílem bylo syntetizovat komplexy vybraných prvků s použitím  $\beta$ -enaminonu nebo  $\beta$ -diketiminu jako ligandu a charakterizovat tyto komplexy pomocí NMR spektroskopie. Komplexy byly připraveny reakcí  $\beta$ -enaminonu nebo  $\beta$ -diketiminu s organokovovými sloučeninami.

## 2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Pro protoligandy syntetizované v experimentální části byly použity pro zjednodušení zkratky, které jsou vysvětleny v tabulce 1.

**Tabulka 1** – Zkratky pro syntetizované protoligandy

Zkratka	Systematický název
L <sup>1</sup> H	4-amino- <i>N</i> -(2,6-diethylfenyl)pent-3-en-2on
L <sup>2</sup> H	4-amino- <i>N</i> -(2,6-diethylfenyl)-5,5,5-trifluoropent-3-en-2on
L <sup>3</sup> H	4-amino- <i>N,N'</i> -bis[4-methyl-2,6-bis(difenylmethyl)]pent-3-en-2-imin

### 2.1 Použité metody a techniky

#### 2.1.1 Metody syntéz

Syntézy sloučenin v experimentální části byly provedeny na vakuum-inert lince Schlenkovou technikou za použití sept a kanyl. Látky L<sup>1</sup>H, L<sup>2</sup>H a L<sup>3</sup>H byly provedeny na vzduchu a syntézy L<sup>1</sup>M (M = Li, Zn, Al) a L<sup>3</sup>K byly provedeny v atmosféře inertu. Výchozí sloučeniny pro syntézy byly zakoupeny z komerčních zdrojů uvedených v tabulce 2. Sloučenina použitá pro syntézu látky L<sup>3</sup>H byla připravena v laboratoři podle postupu popsáno výzkumnou skupinou *Guillaume Berthon-Gelloz et al.*<sup>32</sup>

**Tabulka 2** – Seznam použitých chemikálií

Chemikálie	Komerční zdroj
2,6-diethylanilin	Sigma-Aldrich
acetylaceton	abcr GmbH Germany
1,1,1-penta-2,4-dion	Sigma-Aldrich
<i>n</i> -Buli 1,6 M roztok v <i>n</i> -hexanu	Acros Organics
AlMe <sub>3</sub> 2 M roztok v <i>n</i> -hexanu	Sigma-Aldrich
ZnEt <sub>2</sub> 1 M roztok v <i>n</i> -hexanu	Sigma-Aldrich
Benzyl draslík	Ze zdrojů katedry
Rozpouštědla	Penta Chemicals
Deuterovaná rozpouštědla	Sigma-Aldrich

Rozpouštědla pro syntézy v inertní atmosféře byly přesušeny pomocí zařízení PureSolv MD 7 společnosti Innovative Technology, Inc. a uchovány v atmosféře argonu v Youngových zásobnících. Deuterovaná rozpouštědla pro přípravu vzorků na měření NMR spekter predestilována se slitinou sodík/draslík.



### 2.1.2 NMR spektroskopie

$^1\text{H}$  NMR a  $^{13}\text{C}$  NMR spektra byla měřena na přístroji Bruker Avance III 400 MHz nebo na přístroji Bruker Ascend 500 MHz. Vzorky byly připraveny odebráním a rozpuštěním přibližně 30 mg analyzované látky v 600  $\mu\text{l}$  vhodného rozpouštědla. Vzorky protoligandů  $\text{L}^{1-3}\text{H}$  byly připraveny na vzduchu a vzorky komplexů  $\text{L}^1\text{M}$  a  $\text{L}^3\text{K}$  byly připraveny pod vakuem.

### 2.2 Syntéza $\text{L}^1\text{H}$

Do baňky o objemu 100 ml bylo předloženo 20 ml (121 mmol) 2,6-diethylanilinu, 12,16 g (121 mmol) acetylacetonu, katalytické množství kyseliny *p*-toluensulfonové a 50 ml toluenu. Baňka byla opatřena magnetickým míchadlem a Dean-Starkovým aparátem s chladičem a vložena do olejové lázně na magnetické míchače s ohřevem a tepelným čidlem. Reakce probíhala při 135 °C za intenzivního varu směsi po dobu 24 h. Po ukončení reakce byla reakční směs zahuštěna při 70 °C a tlaku 100 mbar čímž byl odstraněn toluen a acetylaceton. Následně byly vakuovou destilací získány 3 frakce, z nichž první frakci tvoří nezreagovaný toluen a acetylaceton, druhá frakce byla jímána mezi 120 a 130 °C a tvořil ji požadovaný produkt a v destilačním zbytku byly produkty tepelného rozkladu reaktantů a produktů. Produkt je žlutá čirá kapalina. Vzorky pro měření NMR spekter byly připraveny na vzduchu v  $\text{C}_6\text{D}_6$  a THF- $d_8$ .

$^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298K):  $\delta$  12,57 (s, 1H, NH), 7,04 (t,  $J_{\text{H-H}} = 9,0$  Hz, 1H, ArH), 6,90 (d,  $J_{\text{H-H}} = 9,5$  Hz, 2H, ArH), 5,10 (s, 1H,  $\text{CCH}_3\text{CHCCH}_3$ ), 2,49-2,43 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 2,36-2,30 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 2,05 (s, 3H,  $\text{CCH}_3$ ), 1,35 (s, 3H,  $\text{CCH}_3$ ), 1,02 (t,  $J_{\text{H-H}} = 9,5$  Hz, 6H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298K):  $\delta$  195,6 (C=O), 162,1 (C-N), 142,2 (C-N,  $\text{C}^{\text{Ar}}$ ), 135,9, 126,8 ( $\text{C}^{\text{Ar}}$ ), 96,0 ( $\text{NC}(\text{CH}_3)\text{CHC}(\text{CH}_3)\text{O}$ ), 29,1 ( $\text{NC}(\text{CH}_3)\text{CHC}(\text{CH}_3)\text{O}$ ), 25,2 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 18,7 ( $\text{NC}(\text{CH}_3)\text{CHC}(\text{CH}_3)\text{O}$ ), 14,8 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ).

$^1\text{H}$  NMR (500 MHz, THF- $d_8$ , 298K):  $\delta$  12,21 (s, 1H, NH), 7,20 (t,  $J_{\text{H-H}} = 5,0$  Hz, 1H, ArH), 7,14 (d,  $J_{\text{H-H}} = 10,0$  Hz, 2H, ArH), 5,21 (s, 1H,  $\text{CCH}_3\text{CHCCH}_3$ ), 2,62-2,46 (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 2,00 (s, 3H,  $\text{CCH}_3$ ), 1,62 (s, 3H,  $\text{CCH}_3$ ), 1,16 (t,  $J_{\text{H-H}} = 5,0$  Hz, 6H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz, THF- $d_8$ , 298K):  $\delta$  195,8 (C=O), 162,8 (C-N), 142,8 (C-N,  $\text{C}^{\text{Ar}}$ ), 136,6, 128,8, 127,5 ( $\text{C}^{\text{Ar}}$ ), 96,2 ( $\text{NC}(\text{CH}_3)\text{CHC}(\text{CH}_3)\text{O}$ ), 29,1 ( $\text{NC}(\text{CH}_3)\text{CHC}(\text{CH}_3)\text{O}$ ), 25,8 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 19,1 ( $\text{NC}(\text{CH}_3)\text{CHC}(\text{CH}_3)\text{O}$ ), 15,2 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ).

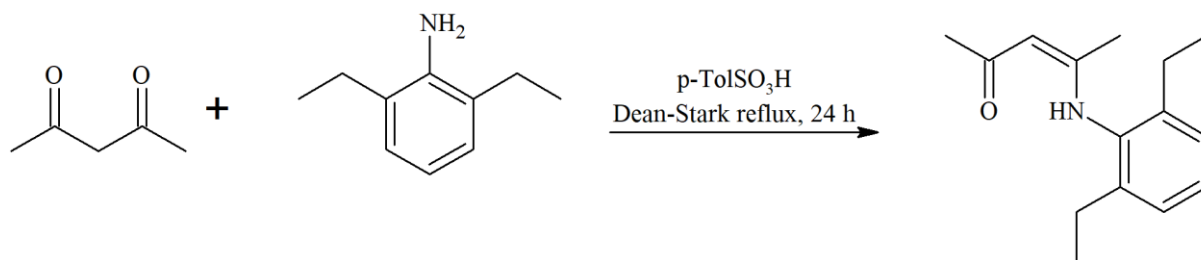


Schéma 12 – Syntéza L<sup>1</sup>H

### 2.3 Syntéza L<sup>2</sup>H

Do baňky o objemu 50 ml bylo předloženo 2,2 ml (13 mmol) 2,6-diethylanilinu, 1,57 ml (13 mmol) 1,1,1-trifluorpenta-2,4-dionu, katalytické množství kyseliny *p*-toluensulfonové a 25 ml toluenu. Baňka byla opatřena magnetickým míchadlem a Dean-Starkovým aparátem s chladičem a vložena do olejové lázně na magnetické míchače s ohřevem a tepelným čidlem. Reakce probíhala při 135 °C za intenzivního varu směsi po dobu 24 h. Po ukončení reakce byla reakční směs rozdělena extrakcí mezi DCM fázi a vodnou fází. DCM fáze byla zahuštěna při 70 °C a tlaku 70 mbar, čímž byl odstraněn DCM, toluen a acetylaceton a byl získán produkt ve formě červené kapaliny. Vzorky pro měření NMR spekter byly připraveny v THF-d<sub>8</sub>. **<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, THF-d<sub>8</sub>, 298K): δ 12,21 (s, 1H, NH), 7,27 (t, J<sub>H-H</sub>= 5,8 Hz, 1H, ArH), 7,21 (d, J<sub>H-H</sub>= 7,5 Hz, 2H, ArH), 5,59 (s, 1H, CCH<sub>3</sub>CHCCF<sub>3</sub>), 2,60-2,50 (m, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1,81 (s, 3H, CCH<sub>3</sub>), 1,18 (t, J<sub>H-H</sub>= 7,6 Hz, 6H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). **<sup>13</sup>C NMR** (100 MHz, THF-d<sub>8</sub>, 298K): δ 177,2, 176,9, 176,6 a 176,2 (CF<sub>3</sub>), 170,8 (C=O), 141,8 (C-N), 135,0 (C-N, C<sup>Ar</sup>), 129,4, 127,4, 126,4 (C<sup>Ar</sup>), 89,5 (NC(CH<sub>3</sub>)CHC(CH<sub>3</sub>)O), 25,3 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 19,3 (NC(CH<sub>3</sub>)CHC(CH<sub>3</sub>)O), 14,5 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).

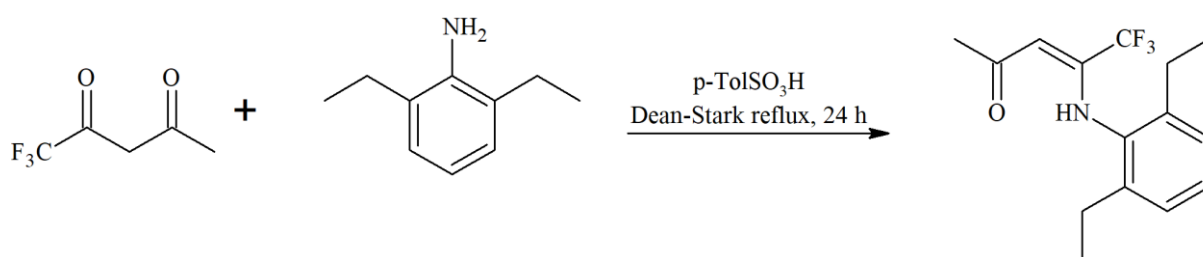


Schéma 13 – Syntéza L<sup>2</sup>H

### 2.4 Syntéza L<sup>3</sup>H

Do 500 ml baňky bylo předloženo 1,37 g (13,7 mmol) acetylacetonu, 12 g (27,3 mmol) 2,6-difenylmethyl-*p*-toluidinu, 5,19 (27,3 mmol) g kyseliny *p*-toluensulfonové a 300 ml toluenu. Baňka byla opatřena magnetickým míchadlem a Dean-Starkovým aparátem

s chladičem a vložena do olejové lázně na magnetické míchačce s ohřevem a tepelným čidlem. Reakce probíhala při 135 °C za intenzivního varu směsi po dobu 120 h. Po ochlazení reakční směsi a vykrystalizování produktu byla provedena filtrace a filtrační koláč byl převeden do dělicí nádoby s 500 ml roztoku 5 % hm. hydroxidu sodného a 800 ml DCM. Směs byla intenzivně protřepávána 10 minut a následně byla oddělena DCM fází. Následně byl ze směsi na rotační vakuové odparce odpařen veškerý DCM a byl získán surový produkt, který byl rekrystalizován z horkého chloroformu. Čistým produktem jsou bezbarvé krystaly. Při reakci vzniká v menším množství E-izomer, který je ve směsi obsažen přibližně z 10 %. Přítomnost E-izomeru nemá vliv na další reakci podle schématu 19, protože výsledný produkt je stejný.<sup>16</sup> Vzorky pro měření NMR spekter byly připraveny v CDCl<sub>3</sub>. <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, 298 K, CDCl<sub>3</sub>), Z-izomer (90%): δ 12,32 (s, 1H, NH), 7,28–7,25 (m, 16H, ArH), 7,07–6,98 (m, 24H, ArH), 6,82 (s, 4H, ArH), 5,95 (s, 4H, CHPh<sub>2</sub>), 4,22 (s, 1H, CCH<sub>3</sub>CHCCH<sub>3</sub>), 2,11 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 0,52 (s, 6H, CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, 298 K, CDCl<sub>3</sub>), 1a: δ 164,1 (N=C), 145,0 (N-C), 142,2 (C-N), 138,5, 133,2, 130,0, 129,1, 128,3, 128,0, 126,5, 124,8 (C<sup>Ar</sup>), 94,5 (CCH<sub>3</sub>CHCCH<sub>3</sub>), 53,3 (CHPh<sub>2</sub>), 22,1 (CH<sub>3</sub>), 17,2 (CH<sub>3</sub>).

E-izomer (10%): δ 7,23–7,10 (m, 40H, Ar-H), 6,71 (s, 4H, ArH), 5,52 (s, 4H, CHPh<sub>2</sub>), 3,11 (s, 2H, CCH<sub>3</sub>CHCCH<sub>3</sub>), 2,18 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 0,62 (s, 6H, CH<sub>3</sub>). δ 164,3 (N=C), 144,5 (N-C), 141,1 (C-N), 138,8, 132,7, 130,1, 129,1, 128,6, 127,5, 126,2, 123,6 (C<sup>Ar</sup>), 78,2 (CCH<sub>3</sub>CHCCH<sub>3</sub>), 52,2 (CHPh<sub>2</sub>), 21,2 (CH<sub>3</sub>), 19,2 (CH<sub>3</sub>).

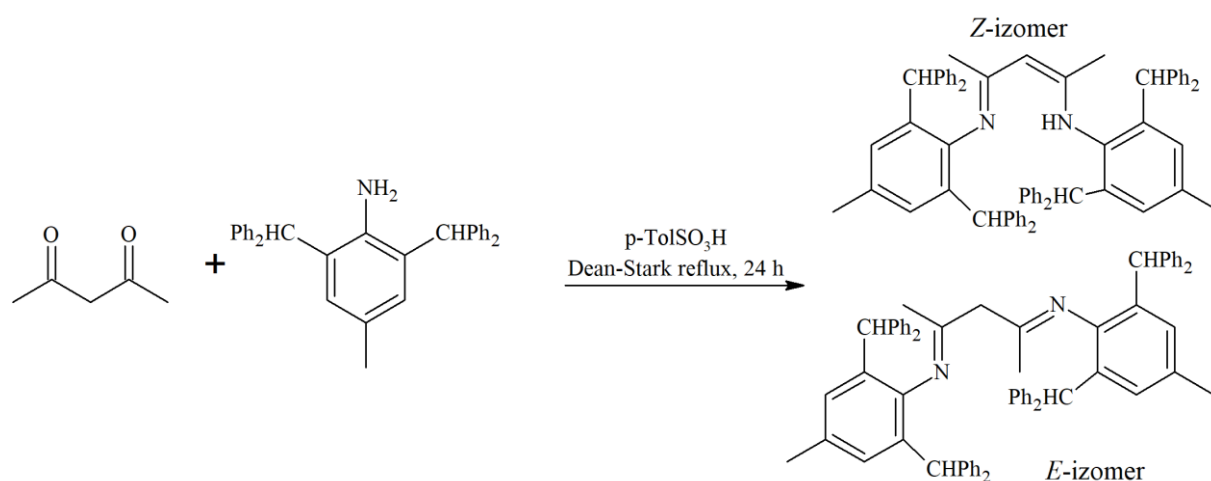


Schéma 14 – Syntéza L<sup>3</sup>H

## 2.5 Syntéza L<sup>1</sup>Li

Do malé válcové Schlenkovy baňky s magnetickým míchadlem (dále jen baňky) bylo předloženo 0,24 g (1 mmol) L<sup>1</sup>H a baňka byla připojena k vakuum-argonové lince. Do baňky

bylo přidáno 15 ml vysušeného THF a obsah baňky byl intenzivně promíchán do rozpuštění ligandu. Před reakcí byla směs zachlazená na  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  ve směsi ethanol/kapalný dusík. Do ochlazené směsi bylo mikrostříkačkou přidáno  $625\text{ }\mu\text{l}$  1,6 M roztoku *n*-BuLi v hexanu. Po přidání *n*-BuLi byla baňka vytažena z chladicí směsi. Po uplynutí 2 h bylo zreagováno veškeré *n*-BuLi a tím byla reakce ukončena a byl připraven vzorek v THF- $d_8$ .  $^1\text{H NMR}$  (500 MHz, THF- $d_8$ , 298K):  $\delta$  6,99 (d,  $J_{\text{H-H}} = 5,0\text{ Hz}$ , 2H, ArH), 6,87 (t,  $J_{\text{H-H}} = 5,0\text{ Hz}$ , 1H, ArH), 4,68 (s, 1H,  $\text{CCH}_3\text{CHCCH}_3$ ), 2,50-2,40 (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1,52 (s, 3H,  $\text{CCH}_3$ ), 1,45 (s, 3H,  $\text{CCH}_3$ ), 1,12 (t,  $J_{\text{H-H}} = 9,5\text{ Hz}$ , 6H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C NMR}$  (125 MHz, THF- $d_8$ , 298K):  $\delta$  178,8 (C=O), 167,2 (C-N), 150,4 (C-N,  $\text{C}^{\text{Ar}}$ ), 135,1, 125,3, 122,8 ( $\text{C}^{\text{Ar}}$ ), 96,0 ( $\text{NC}(\text{CH}_3)\text{CHC}(\text{CH}_3)\text{O}$ ), 28,0 ( $\text{NC}(\text{CH}_3)\text{CHC}(\text{CH}_3)\text{O}$ ), 24,3 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 22,0 ( $\text{NC}(\text{CH}_3)\text{CHC}(\text{CH}_3)\text{O}$ ), 14,1 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ).  $^7\text{Li NMR}$  (194 MHz, THF- $d_8$ , 298K):  $\delta$  1,02.

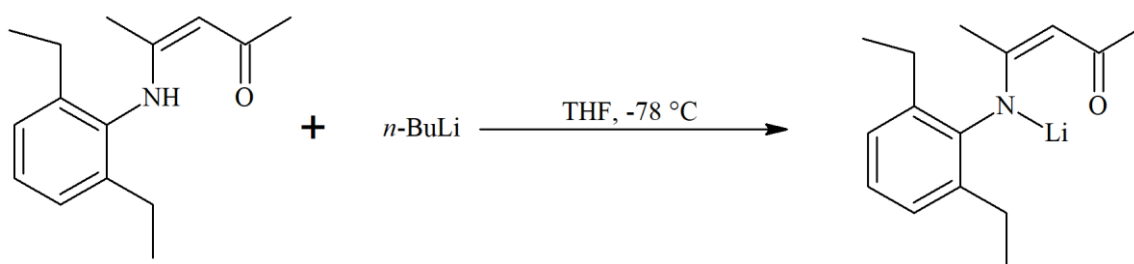


Schéma 15 – Syntéza  $\text{L}^1\text{Li}$

## 2.6 Syntéza $\text{L}^1\text{ZnEt}$

Do malé válcové Schlenkovy baňky s magnetickým míchadlem (dále jen baňky) bylo předloženo 0,24 g (1 mmol)  $\text{L}^1\text{H}$  a baňka byla připojena k vakuum-argonové lince. Do baňky bylo přidáno 15 ml vysušeného THF a obsah baňky byl intenzivně promíchán do rozpuštění ligandu. Před reakcí byla směs zachlazená na  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  ve směsi ethanol/kapalný dusík. Do ochlazené směsi bylo mikrostříkačkou přidáno  $1000\text{ }\mu\text{l}$  1 M (1 mmol) roztoku diethylzinku v hexanu. Po přidání diethylzinku byla baňka vytažena z chladicí směsi. Po uplynutí 2 h bylo zreagováno veškeré *n*-BuLi a tím byla reakce ukončena a byl připraven vzorek pod vakuem v THF- $d_8$ .  $^1\text{H NMR}$  (500 MHz, THF- $d_8$ , 298K): 7,06-7,00 (m, 3H, ArH), 5,01 (s, 1H,  $\text{CCH}_3\text{CHCCH}_3$ ), 2,55-2,47 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 2,45-2,29 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1,93 (s, 3H,  $\text{CCH}_3$ ), 1,54 (s, 3H,  $\text{CCH}_3$ ), 1,14 (t,  $J_{\text{H-H}} = 7,6\text{ Hz}$ , 6H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 0,80 (t,  $J_{\text{H-H}} = 8,2\text{ Hz}$ , 3H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), -0,13 (q,  $J_{\text{H-H}} = 8,1\text{ Hz}$ , 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C NMR}$  (125 MHz, THF- $d_8$ , 298K):  $\delta$  184,6 (C=O), 171,6 (C-N), 146,9 (C-N,  $\text{C}^{\text{Ar}}$ ), 136,8, 126,1, 125,3 ( $\text{C}^{\text{Ar}}$ ), 96,4 ( $\text{NC}(\text{CH}_3)\text{CHC}(\text{CH}_3)\text{O}$ ), 27,6

(NC(CH<sub>3</sub>)CHC(CH<sub>3</sub>)O), 24,4 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 22,4 (NC(CH<sub>3</sub>)CHC(CH<sub>3</sub>)O), 14,1 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 12,5 (ZnCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), -3,0 (ZnCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).

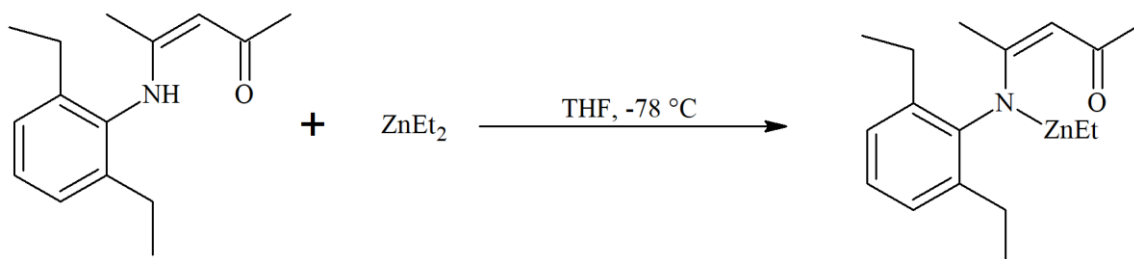


Schéma 16 – Syntéza L<sup>1</sup>ZnEt

## 2.7 Syntéza (L<sup>1</sup>)<sub>2</sub>Zn

Do malé válcové Schlenkovy baňky s magnetickým míchadlem (dále jen baňky) bylo předloženo 0,48 g (2 mmol) L<sup>1</sup>H a baňka byla připojena k vakuum-argonové lince. Do baňky bylo přidáno 15 ml vysušeného THF a obsah baňky byl intenzivně promíchán do rozpuštění ligandu. Před reakcí byla směs zachlazená na -78 °C ve směsi ethanol/kapalný dusík. Do ochlazené směsi bylo mikrostříkačkou přidáno 1 ml 1 M (1 mmol) roztoku diethylzinku v hexanu. Po přidání diethylzinku byla baňka vytažena z chladicí směsi. Po uplynutí 2 h byl zreagován veškerý diethylzinek a tím byla reakce ukončena a byl připraven vzorek pod vakuem v THF-d<sub>8</sub>. <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, THF-d<sub>8</sub>, 298K): 7,06-7,01 (m, 6H, ArH), 4,94 (s, 2H, CCH<sub>3</sub>CHCCH<sub>3</sub>), 2,57-2,39, (m, 8H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1,90 (s, 6H, CCH<sub>3</sub>), 1,44 (s, 6H, CCH<sub>3</sub>), 1,14 (t, J<sub>H-H</sub> = 7,6 Hz, 12H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, THF-d<sub>8</sub>, 298K): δ 186,5 (C=O), 173,5 (C-N), 146,0 (C-N, C<sup>Ar</sup>), 137,5, 128,8, 125,8 (C<sup>Ar</sup>), 96,4 (NC(CH<sub>3</sub>)CHC(CH<sub>3</sub>)O), 27,6 (NC(CH<sub>3</sub>)CHC(CH<sub>3</sub>)O), 24,4 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 22,5 (NC(CH<sub>3</sub>)CHC(CH<sub>3</sub>)O), 14,1 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).

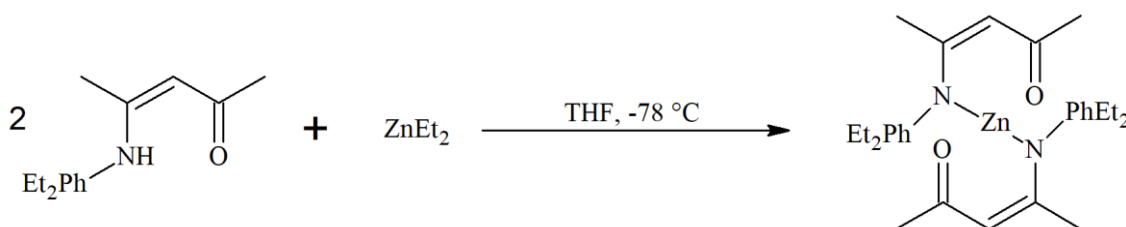


Schéma 17 – Syntéza (L<sup>1</sup>)<sub>2</sub>Zn

## 2.8 Syntéza L<sup>1</sup>AlMe<sub>2</sub>

Do malé válcové Schlenkovy baňky s magnetickým míchadlem (dále jen baňky) bylo předloženo 0,24 g (1 mmol) L<sup>1</sup>H a baňka byla připojena k vakuum-argonové lince. Do baňky bylo přidáno 15 ml vysušeného THF a obsah baňky byl intenzivně promíchán do rozpuštění ligandu. Před reakcí byla směs zachlazená na -78 °C ve směsi ethanol/kapalný dusík. Do ochlazené směsi bylo mikrostríkačkou přidáno 500 µl 2 M (1 mmol) roztoku trimethylhliníku v hexanu. Po přidání trimethylhliníku byla baňka vytažena z chladicí směsi. Po uplynutí 2 h byl zreagován veškerý trimethylhliník a tím byla reakce ukončena a byl připraven vzorek pod vakuem v THF-d<sub>8</sub>. **<sup>1</sup>H NMR** (500 MHz, THF-d<sub>8</sub>, 298K): 7,18 (br s, 3H, ArH), 5,38 (s, 1H, CCH<sub>3</sub>CHCCH<sub>3</sub>), 2,58-2,53 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2,42-2,37 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2,01 (s, 3H, CCH<sub>3</sub>), 1,70 (s, 3H, CCH<sub>3</sub>), 1,17 (t, J<sub>H-H</sub>= 5,0 Hz, 6H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), -1,02 (s, 6H, AlCH<sub>3</sub>). **<sup>13</sup>C NMR** (125 MHz, THF-d<sub>8</sub>, 298K): δ 182,5 (C=O), 177,5 (C-N), 141,6 (C-N, C<sup>Ar</sup>), 138,7, 127,8, 127,0 (C<sup>Ar</sup>), 100,3 (NC(CH<sub>3</sub>)CHC(CH<sub>3</sub>)O), 26,5 (NC(CH<sub>3</sub>)CHC(CH<sub>3</sub>)O), 24,5 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 22,8 (NC(CH<sub>3</sub>)CHC(CH<sub>3</sub>)O), 14,4 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), -9,8 (AlCH<sub>3</sub>).

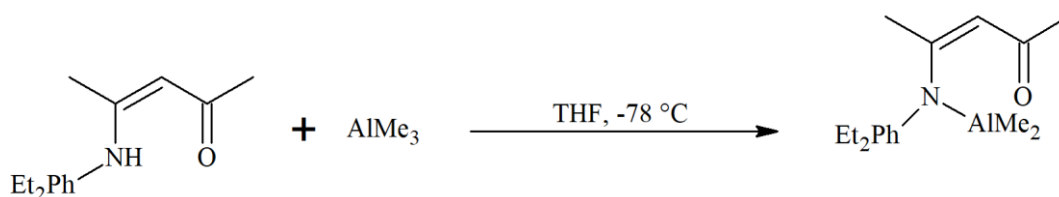
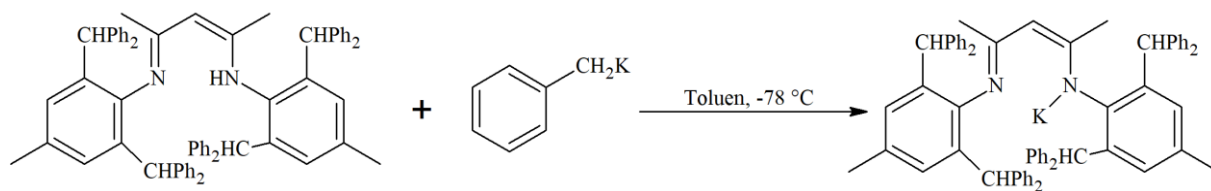


Schéma 18 – Syntéza L<sup>1</sup>AlMe<sub>2</sub>

## 2.9 Syntéza L<sup>3</sup>K

Látka L<sup>3</sup>K již byla dříve připravena a byl použit stejný postup. Do střední válcové Schlenkovy baňky s magnetickým míchadlem (dále jen baňky) označenou jako A byl předložen 1 g (1,06 mmol) L<sup>3</sup>H a baňka byla připojena k vakuum-argonové lince. Do baňky označené jako B bylo vloženo 0,146 g (1,12 mmol) benzyldraslíku a baňka byla připojena k vakuum-argonové lince. Do obou baněk bylo přidáno 30 ml vysušeného toluenu a obsahy baněk byly intenzivně promíchány do rozpuštění prekurzoru ligandu a benzyldraslíku. Před reakcí byla směs zachlazená na -78 °C ve směsi ethanol/kapalný dusík. Do baňky A s ligandem byl pomalu přidáván za intenzivního chlazení roztok benzyldraslíku z baňky B. Po převedení veškerého obsahu baňky B do baňky A byla baňka vyjmuta z chladicí směsi a ponechána v digestoři na magnetické míchačce na 12 h. Poté byl odpařen veškerý toluen, dokud nezůstal jen pevný podíl reakce a k pevnému podílu bylo přidáno 10 ml vysušeného hexanu, čímž byl vysrážen produkt je formě žluté pevné látky. Vzorky byly připraveny pod vakuem v C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>. **<sup>1</sup>H NMR** (500 MHz, 298 K, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ 7,41 (d, J<sub>H-H</sub>=7,5 Hz, 8H, ArH), 7,21 (t, J<sub>H-H</sub>= 7,5 Hz, 8H, ArH), 7,10 (d, J<sub>H-H</sub>=

6.8 Hz, 8H, *ArH*), 6,98–7,06 (m, 8H, *ArH*), 6,76–6,85 (m, 12H, *ArH*), 5,89 (s, 4H, *CHPh*<sub>2</sub>), 4,51 (s, 1H, *CCH*<sub>3</sub>*CHCCH*<sub>3</sub>), 2,21 (s, 6H, *CH*<sub>3</sub>), 1,38 (s, 6H, *CH*<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, 298 K, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ 162,3 (N=C), 151,8 (N-C), 146,2 (C-N), 140,2, 134,3, 131,1, 129,9, 129,3, 129,0, 128,6, 128,2, 125,9, 125,6 (C<sup>Ar</sup>), 92,0 (*CCH*<sub>3</sub>*CHCCH*<sub>3</sub>), 51,7 (*CHPh*<sub>2</sub>), 23,9 (*CH*<sub>3</sub>), 20,1 (*CH*<sub>3</sub>).



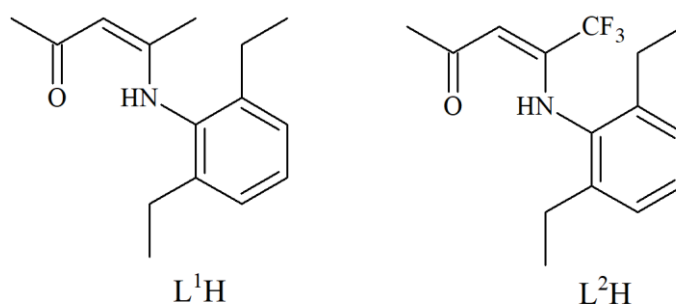
**Schéma 19** – Syntéza L<sup>3</sup>K

### 3 DISKUZE

V rámci bakalářské práce byly syntetizovány dva  $\beta$ -enaminony ( $L^1H$  a  $L^2H$ ) a jeden  $\beta$ -diketimin ( $L^3H$ ). Syntéza těchto protoligandů byla provedena podle standardního postupu používaného mnoha výzkumnými skupinami po celém světě.<sup>2,5</sup> Protoligandy, které byly připraveny v této bakalářské práci, byly následně použity pro syntézu komplexů. Všechny syntetizované sloučeniny byly charakterizovány pomocí NMR spektroskopie, ve které je charakteristickou veličinou chemický posun zájmových funkčních skupin.

#### 3.1 Syntézy $\beta$ -enaminonů $L^1H$ a $L^2H$

Syntézy  $\beta$ -enaminonových protoligandů se od sebe téměř neliší, rozdílný byl pouze postup izolace jednotlivých sloučenin. Obě reakce bylo možné ukončit až po zhruba 24 hodinách, aby došlo k zreagování většího množství reaktantů na produkty. Syntéza  $L^1H$  byla velmi citlivá na množství *p*-toluensulfonové kyseliny, kdy při větším množství vznikala nepopsaná bílá krystalická látka. Protože chybou připravená bílá krystalická látka nebyla požadovaným produktem, nebyla zjišťována její chemická struktura ani fyzikálně-chemické vlastnosti. Náhradou acetylacetonu za 1,1,1-trifluoracetylaceton značně vzrostla rychlost reakce a první změny vzhledu roztoku bylo možné pozorovat již po pár minutách. Izolace produktů je založena na odpaření rozpouštědla a nezreagovaných reaktantů, které jsou všechny kromě *p*-toluensulfonové kyseliny kapalné. Další dělení záviselo na formě produktu. Jelikož byla produktem kapalina, byla zvolena vakuová destilace jako vhodná metoda izolace protoligandů.

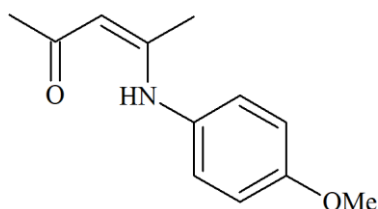


**Obrázek 19** – Strukturní vzorce protoligandů  $L^1H$  a  $L^2H$

V <sup>1</sup>H NMR spektrech protoligandu  $L^1H$  byly pozorovány rozdílné chemické posuny aminového vodíku v rozdílných rozpouštědlech a to 12,57 ppm v C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> a 12,21 ppm v THF-d<sub>8</sub>. Ostatní důležité signály mají téměř stejný chemický posun a to i v <sup>13</sup>C NMR spektrech. V porovnání s podobným  $\beta$ -enaminonem z literatury (Obrázek 20), který není substituován v pozicích 2,6



na  $\alpha$ -arylu, byly chemické posuny sloučenin připravených v této bakalářské práci podstatně rozdílné. Konkrétně chemický posun aminového vodíku, který byl nižší než v literatuře uvedeného podobného  $\beta$ -enaminonu, což bylo způsobeno elektrodonorním charakterem ethylové skupiny a tím snížením kyselosti aminového vodíku, kdežto 4-methoxy substituovaný  $\beta$ -enaminon, obsahující elektronakceptorní methoxy skupinu zvyšující kyselost aminového vodíku.<sup>26</sup>  $^1\text{H}$  NMR spektrum protoligandu  $\text{L}^2\text{H}$  substituovaném trifluormethylem na páteři v pozici  $\delta$  nesplňoval očekávání na vyšší chemický posun aminového vodíku, který je v  $\text{THF-d}_8$  shodný s nefluorovaným analogem ( $\delta(\text{THF-d}_8) = 12,21$ ), což ale může být způsobeno měřením na jiném přístroji. Chemické posuny  $^{13}\text{C}$  NMR sloučeniny  $\text{L}^2\text{H}$  v porovnání s  $\text{L}^1\text{H}$  byly velmi rozdílné, a to primárně karbonylového ( $\delta_{\text{L}^1\text{H}} = 195,6$  a  $\delta_{\text{L}^2\text{H}} = 170,8$ ) a aminového alifatického uhlíku ( $\delta_{\text{L}^1\text{H}} = 162,8$  a  $\delta_{\text{L}^2\text{H}} = 141,8$ ), chemický posun aromatického aminového uhlíku byl ovlivněn méně.

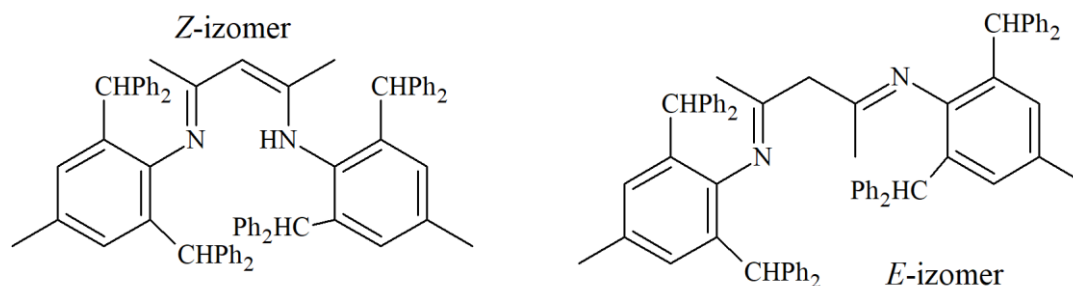


**Obrázek 20** –  $\beta$ -enaminon vybraný z literatury pro porovnání NMR spekter

### 3.2 Syntéza $\beta$ -diketiminu $\text{L}^3\text{H}$

$\beta$ -diketimin  $\text{L}^3\text{H}$  byl již dříve syntetizován a charakterizován vědeckou skupinou *Merle Arrowsmith et al.*<sup>15</sup> Syntéza  $\beta$ -diketiminátu byla velmi pomalá a izolace byla zdlouhavější v porovnání s  $\beta$ -enaminony. Rychlost vzniku  $\beta$ -diketiminátu  $\text{L}^3\text{H}$  je zpomalována velmi stericky náročnými substituenty. Byla provedena syntéza z hydrochloridu výchozího aminu podle literatury<sup>16</sup>, ale výsledný produkt nebyl získán v požadované čistotě ani dostatečném množství. Krystalizace  $\text{L}^3\text{H}$  z roztoku po prvotní filtraci trvala přibližně čtyři hodiny, Následné rozpouštění pro další reakce bylo také pomalé a vyžadovalo více než hodinu.  $\beta$ -diketiminát  $\text{L}^3\text{H}$  byl před rekrystalizací ve formě bílé práškové látky, i když byl už izolován jako samostatné individuum. Pouze po rekrystalizaci byly získány průhledné krystaly. Kvůli nízké rozpustnosti  $\text{L}^3\text{H}$  v  $\text{THF-d}_8$  a  $\text{C}_6\text{D}_6$  bylo NMR spektrum měřeno v  $\text{CDCl}_3$ , a z literatury<sup>15</sup> bylo pro porovnání vybráno NMR spektrum, jež bylo měřeno také v  $\text{CDCl}_3$ . NMR spektrum sloučeniny  $\text{L}^3\text{H}$ , která byla připravena v této bakalářské práci se shoduje s hodnotami uvedenými v literatuře rovněž se shodoval vzniklý poměr izomerů (Obrázek 20). Rozdílem ve spektrech izomerů  $\text{L}^3\text{H}$  byla absence aminového vodíku v *E*-izomeru. Ovšem jak již bylo dříve uvedeno, *E*-izomer se

účastnil reakce s benzyldraslíkem stejně jako *Z*-izomer. Charakteristickým rozdílem v  $^1\text{H}$  NMR spektrech izomerů je absence jednoho aminového vodíku, a rozdílný chemický posun methinového vodíku,  $\delta_{Z\text{-izomer}} = 4,22$  a  $\delta_{E\text{-izomer}} = 3,11$ .

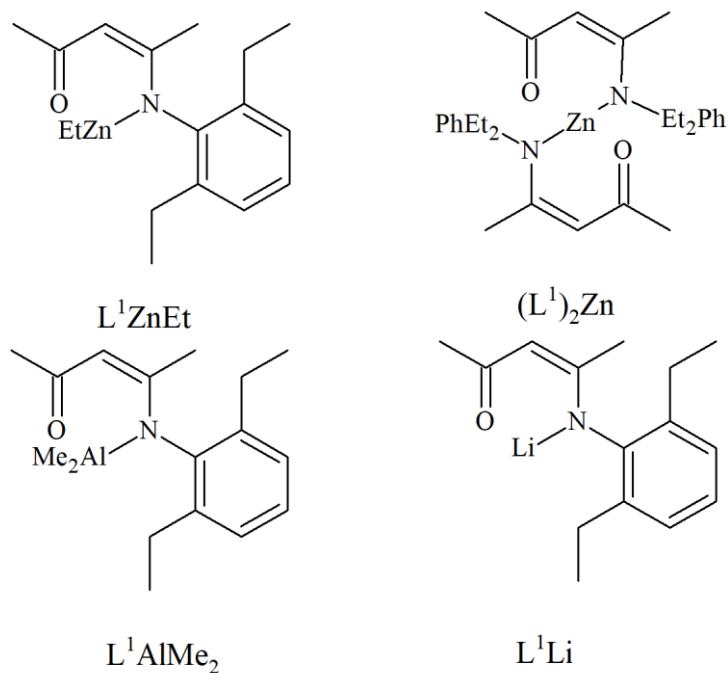


**Obrázek 21** – Izomery  $\text{L}^3\text{H}$

### 3.3 Syntéza $\text{L}^1\text{M}$

Reakce  $\beta$ -enaminonu  $\text{L}^1\text{H}$  vedoucí na komplexy byly provedeny ve Schlenkových baňkách v inertní atmosféře argonu s dostupnou sloučeninou požadovaného kovu, což jsou *n*-butyllithium, diethylzinek a trimethylhlinitík. Všechny sloučeniny kovů byly dostupné ve formě roztoku v hexanu. Samotné reakce byly velmi bouřlivé, přestože byla reakce na počátku chlazená směsí kapalného dusíku s ethanolem na přibližně  $-78\text{ }^\circ\text{C}$ . Reakci doprovázela tvorba velkého množství plynu. Reakce probíhala dvě hodiny, během kterých se teplota vyrovnala laboratorní. V případě *n*-butyllithia a diethylzinku byla reakce doprovázena barevnou změnou do žlutozeleného roztoku. Reakce s trimethylhlinitíkem nebyla doprovázena barevnou změnou. Reakce s diethylzinkem vedou podle molárního poměru  $\text{L}^1\text{H}$  ku diethylzinku k heteroleptickým nebo homoleptickým komplexům. Aby došlo ke vzniku homoleptického komplexu je potřeba dvojnásobné molární množství  $\text{L}^1\text{H}$  vůči diethylzinku. V komplexech kovů byla pozorována změna v  $^{13}\text{C}$  NMR spektru. Rozdíl v NMR spektech mezi heteroleptickým  $\text{L}^1\text{ZnEt}$  a homoleptickým  $(\text{L}^1)_2\text{Zn}$  byl malý. Významným rozdílem byl signál ethylové skupiny vázané na zinek v heteroleptickém komplexu. Z tohoto signálu bylo určeno že v dvojnásobném molárním nadbytku  $\text{L}^1\text{H}$  vzniká homoleptický komplex, jak bylo předpokládáno. Chemické posuny karbonylového, alifatického aminového uhlíku a aromatického aminového uhlíku heteroleptického komplexu byly o velmi málo nižší než homoleptického komplexu. I v porovnání s literaturou jsou rozdíly naměřených chemických posunů  $\beta$ -enaminonových komplexů zinku spíše zanedbatelné a rozdíly byly ovlivněny použitím jiných rozpouštědel.<sup>4,33</sup> Bylo sledováno že s klesající velikostí centrálního atomu klesaly i chemické posuny karbonylového uhlíku (Tabulka 3) a v případě alifatického aminového uhlíku byl pozorován

pokles se snižujícím se formálním oxidačním číslem centrálního atomu, opačný trend byl pozorován na chemických posunech aromatického aminového uhlíku.



**Obrázek 22** – Předpokládané struktury komplexů  $L^1M$

**Tabulka 3** – Rozdílné chemické posuny  $^{13}C$  NMR  $L^1M$  komplexů

	$(L^1)_2Zn$	$L^1ZnEt$	$L^1AlMe_2$	$L^1Li$
C=O	186,5	184,6	182,5	178,8
C-N	173,5	171,6	177,5	167,2
$^{Ar}C-N$	146,9	146,0	141,6	150,4

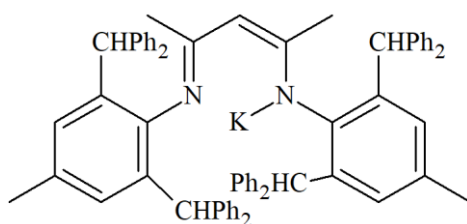
Podobně u  $^1H$  NMR spekter  $L^1M$  komplexů byl zaznamenán největší rozdíl v chemických posunech na methinovém vodíku a 5-methylových vodících. Znovu byl sledován trend kdy chemický posun roste se zvyšujícím se formálním oxidačním číslem centrálního atomu.

**Tabulka 4** – Rozdílné chemické posuny  $^1H$  NMR  $L^1M$  komplexů

	$L^1AlMe_2$	$L^1ZnEt$	$(L^1)_2Zn$	$L^1Li$
Methinový $H$	5,38	5,01	4,94	4,68
5-Methylové $H$	1,7	1,54	1,44	1,45

### 3.4 Syntéza L<sup>3</sup>K

Stejně jako L<sup>3</sup>H tak i L<sup>3</sup>K byl již syntetizován výzkumnou skupinou *Merle Arrowsmith et al.*<sup>15</sup> Syntéza L<sup>3</sup>K byla náročnější na metodiku práce, protože použitý benzyldraslík byl ve formě silně pyroforické červenooranžové pevné látky. I přes velmi vysokou reaktivitu benzyldraslíku byla reakce velmi pomalá, kvůli vysoké sterické náročnosti L<sup>3</sup> ligandu. Reakce trvala dvanáct hodin a konverze reakce není úplná. Nezreagovaný benzyldraslík bylo potřeba odstranit ze směsi, odstranění bylo provedeno náhradou toluenu za hexan, ve kterém je benzyldraslík rozpustný a komplex L<sup>3</sup>K nerozpustný. Následnou filtrací byl komplex ze směsi izolován ve formě žluté pevné látky. <sup>1</sup>H a <sup>13</sup>C NMR spektrum L<sup>3</sup>K se shoduje se spektrem, které bylo nalezeno v literatuře.<sup>15</sup> Při porovnání <sup>13</sup>C NMR spekter sloučenin L<sup>3</sup>H a L<sup>3</sup>K bylo zjištěno, že dochází ke snížení chemického posunu všech uhlíků, vyjma iminového. Nejvíce byly ovlivněny methylové uhlíky vázané na páteř L<sup>3</sup> a aminové uhlíky (Tabulka 5). V methylových uhlících páteře ligandu je největší rozdíl v porovnání s literaturou (L<sup>3</sup>K 22,1 a lit. 24,8)<sup>15</sup>.



Obrázek 23 – Strukturální vzorek komplexu L<sup>3</sup>K

Tabulka 5 – Rozdíl v chemických posunech <sup>13</sup>C NMR L<sup>3</sup>H a L<sup>3</sup>K

	L <sup>3</sup> H	L <sup>3</sup> K
Iminový C	162,3	164,1
Alifatický aminový C	151,8	145
Aromatický aminový C	146,2	142,2
1-methylový C	23,9	20,1
5-methylový C	22,1	17,2

## ZÁVĚR

V rámci bakalářské práce byly připraveny dva  $\beta$ -enaminony  $L^1H$  a  $L^2H$ . Jejich syntéza byla velmi podobná. Při použití většího množství kyseliny *p*-toluensulfonové byla ze směsi extrakcí hexanem izolována neznámá bílá práškovitá látka.

Syntéza a izolace  $\beta$ -diketiminu  $L^3H$  byla provedena dle literatury<sup>15</sup>, ovšem dosažený výtěžek byl nižší (35 %), než bylo očekáváno a literatura uvádí výtěžek 52 %. K izolaci  $L^3H$  bylo použito poměrně velkého množství rozpouštědel, což by mohlo být optimalizováno na nižší množství rozpouštědel nebo použití jiných metod separace látek. Druhá možnost syntézy vycházející z ammoniumhydrochloridu vyžadovala nejprve přípravu a izolaci ammoniumhydrochloridu. Produkt, který byl získán touto reakcí byl nižší čistoty, a proto byl rekrystalizován vícekrát, čímž byl podstatně snížen výtěžek reakce na 20 %. Výhodou syntetické cesty vycházející z hydrochloridu byl kratší reakční čas o 96 hodin.

Komplexy připravené reakcí  $L^1H$  s organokovovými sloučeninami byly získány ve velkém výtěžku (> 90 %) a jejich izolace byla velmi snadná, ale musí být uchovávány v inertní atmosféře, aby nedošlo k hydrolýze či jiným nechtěným reakcím. Roztoky komplexů lithia a heteroleptického i homoleptického komplexu zinku měly v roztoku zeleno-žlutou barvu. Katalytické vlastnosti připravených komplexů zatím nebyly prozkoumány, ale očekává se, že by byly efektivní pro polymeraci s otevřením kruhu *L*-laktidu a dalších monomerů, které lze polymerovat tímto mechanismem.

Komplex  $L^3K$  byl jako jediný z komplexů připraven s nižším výtěžkem než 90 %, což bylo způsobeno vysokou sterickou náročností ligandu  $L^3$ . Výtěžek byl přibližně 30 %, přestože benzyldraslík je velmi efektivní deprotonační činidlo. Výtěžek reakce nelze zvýšit ani dalším přidáním benzyldraslíku. Komplex  $L^3K$  byl syntetizován se záměrem dalších reakcí, kde by docházelo k náhradě draslíku za jiný kov. Očekává se, že syntézy komplexů vycházející z  $L^3K$  budou efektivnější než syntézy z  $L^3H$ .

## POUŽITÁ LITERATURA

1. BROWN, Theodore L. a Kevin J. LEE. Ligand steric properties. *Coordination Chemistry Reviews* [online]. 1993, 128(1-2), 89-116 [cit. 2021-7-10]. ISSN 00108545. Dostupné z: doi:10.1016/0010-8545(93)80025-Z
2. GOVIL, Nidhi a Barun JANA. A review on aluminum, gallium and indium complexes of (Ph<sub>2</sub>-nacnac) ligand. *Inorganica Chimica Acta* [online]. 2021, 515(1-2), 89-116 [cit. 2021-7-10]. ISSN 00201693. Dostupné z: doi:10.1016/j.ica.2020.120037
3. MAIER, Clive a Calafut THERESA. Polypropylene - The Definitive User's Guide and Databook [online]. William Andrew Publishing/Plastics Design Library, 1998 [cit. 2021-7-11]. ISBN 978-1-884207-58-7. Dostupné z: <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt0019N361/polypropylene-definitive/stereospecificity>
4. LESIKAR, Leslie A., Audra F. GUSHWA a Anne F. RICHARDS. Synthesis, characterization, and steric hindrance comparisons of selected transition and main group metal  $\beta$ -ketoiminato complexes. *Journal of Organometallic Chemistry* [online]. 2008, 693(20), 3245-3255 [cit. 2021-7-10]. ISSN 0022328X. Dostupné z: doi:10.1016/j.jorganchem.2008.07.021
5. BOURGET-MERLE, Laurence, Michael F. LAPPERT a John R. SEVERN. The Chemistry of  $\beta$ -Diketiminato-metal Complexes: ligand-based reactivity in  $\beta$ -diketimate supported coordination compounds. *Chemical Reviews* [online]. Elsevier, 2002, 2007, 102(9), 3031-3066 [cit. 2021-7-10]. ISBN 9780080450476. ISSN 0009-2665. Dostupné z: doi:10.1021/cr010424r
6. PETERS, J.C., J.C. THOMAS a Anne F. RICHARDS. Ligands, Reagents, and Methods in Organometallic Synthesis: ligand-based reactivity in  $\beta$ -diketimate supported coordination compounds. *Comprehensive Organometallic Chemistry III* [online]. Elsevier, 2007, 2007, 45(37), 59-92 [cit. 2021-7-10]. ISBN 9780080450476. ISSN 1477-9226. Dostupné z: doi:10.1016/B0-08-045047-4/00002-9
7. LEE, Wen-Yi, Hsiang-Hua HSIEH, Chun-Chin HSIEH, Hon Man LEE, Gene-Hsiang LEE, Jui-Hsien HUANG, Tsun-Cheng WU a Shio-Huey CHUANG. Four- and five-coordinate magnesium compounds containing ketimate ligands. Synthesis and characterization of L<sub>2</sub>Mg, L<sub>2</sub>Mg(LH), and L<sub>2</sub>Mg(Py), where L=MeC(O)CHC(NAr)Me: Unique Copper-Superoxo and Bis( $\mu$ -oxo) Complexes. *Journal of Organometallic Chemistry* [online]. Elsevier, 2007, 2007, 692(5), 1131-1137 [cit. 2021-7-10]. ISBN 9780080450476. ISSN 0022328X. Dostupné z: doi:10.1016/j.jorganchem.2006.11.015

8. CAMP, Clément, John ARNOLD a Anne F. RICHARDS. On the non-innocence of “Nacnacs”: ligand-based reactivity in  $\beta$ -diketimate supported coordination compounds. Dalton Transactions [online]. 2016, 45(37), 14462-14498 [cit. 2021-7-10]. ISSN 1477-9226. Dostupné z: doi:10.1039/C6DT02013E
9. TAKEDA, Nobuhiro, Hirofumi HAMAKI a Norihiro TOKITOH. SYNTHESIS OF A CHELATE RING COMPOUND CONTAINING A LITHIUM ATOM BY TAKING ADVANTAGE OF A NEW UNSYMMETRICAL  $\beta$ -DIKETIMINATE LIGAND BEARING BULKY SUBSTITUENTS: ligand-based reactivity in  $\beta$ -diketimate supported coordination compounds. Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements [online]. Elsevier, 2004, 2007, 179(4-5), 727-728 [cit. 2021-7-10]. ISBN 9780080450476. ISSN 1042-6507. Dostupné z: doi:10.1080/10426500490426665
10. SPENCER, Douglas J. E., Nermeen W. ABOELELLA, Anne M. REYNOLDS, Patrick L. HOLLAND, William B. TOLMAN, Jun LIN, Brian L. SCOTT a Guang WU. B-Diketimate Ligand Backbone Structural Effects on Cu(I)/O<sub>2</sub> Reactivity: Unique Copper–Superoxo and Bis( $\mu$ -oxo) Complexes. Journal of the American Chemical Society [online]. Elsevier, 2002, 2007, 124(10), 2108-2109 [cit. 2021-7-10]. ISBN 9780080450476. ISSN 0002-7863. Dostupné z: doi:10.1021/ja017820b
11. SCHNAARS, David D., Enrique R. BATISTA, Andrew J. GAUNT, Trevor W. HAYTON, Iain MAY, Sean D. REILLY, Brian L. SCOTT a Guang WU. Differences in actinide metal–ligand orbital interactions: comparison of U(IV) and Pu(IV)  $\beta$ -ketoimate N,O donor complexes. Chemical Communications [online]. Elsevier, 2011, 2007, 47(27), 2104-2112 [cit. 2021-7-10]. ISBN 9780080450476. ISSN 1359-7345. Dostupné z: doi:10.1039/c1cc12409a
12. HOLM, R. H., G. W. EVERETT a A. CHAKRAVORTY. Metal Complexes of Schiff Bases and  $\beta$ -Ketoamines. Progress in Inorganic Chemistry [online]. Hoboken, NJ, USA, 1966, 2007-03-09, , 83-214 [cit. 2021-7-10]. Progress in Inorganic Chemistry. ISBN 9780470166086. Dostupné z: doi:10.1002/9780470166086.ch3
13. KAYS, Deborah L., Xin-Cui SHI, Bai-Xiang LI, et al. Extremely bulky amide ligands in main group chemistry: Syntheses, Structures, and Olefin Polymerization Activities. Chemical Society Reviews [online]. 2016, 45(4), 1004-1018 [cit. 2021-7-10]. ISSN 0306-0012. Dostupné z: doi:10.1039/C5CS00513B

14. STENDER, Matthias, Robert J. WRIGHT, Barrett E. EICHLER, Jörg PRUST, Marilyn M. OLMSTEAD, Herbert W. ROESKY a Philip P. POWER. The synthesis and structure of lithium derivatives of the sterically encumbered  $\beta$ -diketiminat ligand  $[(2,6\text{-Pri}_2\text{H}_3\text{C}_6\text{N}(\text{CH}_3)\text{C})_2\text{CH}]^-$ , and a modified synthesis of the aminoimine precursor. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* [online]. (23), 3465-3469 [cit. 2021-7-10]. ISSN 14727773. Dostupné z: doi:10.1039/b103149j
15. ARROWSMITH, Merle, Brant MAITLAND, Gabriele KOCIOK-KÖHN, Andreas STASCH, Cameron JONES, Michael S. HILL, Tsun-Cheng WU a Shioh-Huey CHUANG. Mononuclear Three-Coordinate Magnesium Complexes of a Highly Sterically Encumbered  $\beta$ -Diketiminat Ligand: Unique Copper–Superoxo and Bis( $\mu$ -oxo) Complexes. *Inorganic Chemistry* [online]. Elsevier, 2014, 2007, 53(19), 10543-10552 [cit. 2021-7-10]. ISBN 9780080450476. ISSN 0020-1669. Dostupné z: doi:10.1021/ic501638v
16. GREEN, S. P., C. JONES, A. STASCH, Zhi YANG a Herbert W. ROESKY. Stable Magnesium(I) Compounds with Mg-Mg Bonds: Synthesis, reactivity and applications. *Science* [online]. 2007, 318(5857), 1754-1757 [cit. 2021-7-10]. ISSN 0036-8075. Dostupné z: doi:10.1126/science.1150856
17. LIU, Zhen, Hong-Xia CHEN, Dan HUANG, Yong ZHANG, Ying-Ming YAO, Michael S. HILL, Tsun-Cheng WU a Shioh-Huey CHUANG. A facile route to lithium complexes supported by  $\beta$ -ketoiminate ligands and their reactivity: Unique Copper–Superoxo and Bis( $\mu$ -oxo) Complexes. *Journal of Organometallic Chemistry* [online]. Elsevier, 2014, 2007, 749(19), 7-12 [cit. 2021-7-10]. ISBN 9780080450476. ISSN 0022328X. Dostupné z: doi:10.1016/j.jorganchem.2013.09.027
18. GHOSH, Swarup, Eduard GLÖCKLER, Christoph WÖLPER, Alexander TJABERINGS, André H. GRÖSCHEL a Stephan SCHULZ. Heteroleptic  $\beta$ -Ketoiminate Magnesium Catalysts for the Ring-Opening Polymerization of Lactide. *Organometallics* [online]. 2020, 39(23), 4221-4231 [cit. 2021-7-10]. ISSN 0276-7333. Dostupné z: doi:10.1021/acs.organomet.0c00168
19. LIU, Yashuai, Jia LI, Xiaoli MA, Zhi YANG a Herbert W. ROESKY. The chemistry of aluminum(I) with  $\beta$ -diketiminat ligands and pentamethylcyclopentadienyl-substituents: Synthesis, reactivity and applications. *Coordination Chemistry Reviews* [online]. 2018, 374, 387-415 [cit. 2021-7-10]. ISSN 00108545. Dostupné z: doi:10.1016/j.ccr.2018.07.004



20. WIEDERKEHR, Jessica, Christoph WÖLPER a Stephan SCHULZ. Synthesis, solid-state structures and reduction reactions of heteroleptic Ge(II) and Sn(II)  $\beta$ -ketoiminate complexes. *Zeitschrift für Naturforschung B* [online]. 2017, 72(11), 813-820 [cit. 2021-7-11]. ISSN 1865-7117. Dostupné z: doi:10.1515/znb-2017-0098
21. WEBSTER, R. L., Robert J. WRIGHT, Barrett E. EICHLER, Jörg PRUST, Marilyn M. OLMSTEAD, Herbert W. ROESKY a Philip P. POWER. B-Diketimate complexes of the first row transition metals: applications in catalysis. *Dalton Transactions* [online]. 2017, 46(14), 4483-4498 [cit. 2021-7-10]. ISSN 1477-9226. Dostupné z: doi:10.1039/C7DT00319F
22. WITKOWSKA, Ewelina, Gabriela WIOSNA-SALYGA, Ireneusz GLOWACKI, et al. Effect of fluorine substitution of the  $\beta$ -ketoiminate ancillary ligand on photophysical properties and electroluminescence ability of new iridium(III) complexes: applications in catalysis. *Journal of Materials Chemistry C* [online]. 2018, 6(32), 8688-8708 [cit. 2021-7-10]. ISSN 2050-7526. Dostupné z: doi:10.1039/C8TC02890G
23. PATIL, Siddappa A., Bradley D. FAHLMAN, Ireneusz GLOWACKI, et al. Synthesis and characterization of new unsymmetrical  $\beta$ -diketimate tris(dimethylamido)hafnium(IV) complexes as potential precursors for the MOCVD of HfO<sub>2</sub>: applications in catalysis. *Journal of Coordination Chemistry* [online]. 2015, 68(1), 27-37 [cit. 2021-7-10]. ISSN 0095-8972. Dostupné z: doi:10.1080/00958972.2014.987764
24. LUGO (NEÉ GUSHWA), Audra F., Anne F. RICHARDS a John R. SEVERN. Ketimate and ketimine Co, Eu, Cu and Fe complexes: ligand-based reactivity in  $\beta$ -diketimate supported coordination compounds. *Inorganica Chimica Acta* [online]. Elsevier, 2010, 2007, 363(10), 2104-2112 [cit. 2021-7-10]. ISBN 9780080450476. ISSN 00201693. Dostupné z: doi:10.1016/j.ica.2010.02.019
25. YAO, Yingming, Zhenqin ZHANG, Hongmei PENG, Yong ZHANG, Qi SHEN, Jun LIN, Brian L. SCOTT a Guang WU. Synthesis and Structural Characterization of  $\beta$ -Diketimate–Lanthanide Amides and Their Catalytic Activity for the Polymerization of Methyl Methacrylate and  $\epsilon$ -Caprolactone: comparison of U(IV) and Pu(IV)  $\beta$ -ketoiminate N,O donor complexes. *Inorganic Chemistry* [online]. Elsevier, 2006, 2007, 45(5), 2175-2183 [cit. 2021-7-10]. ISBN 9780080450476. ISSN 0020-1669. Dostupné z: doi:10.1021/ic051158t
26. PATIL, Siddappa A., Phillip A. MEDINA, Aleks ANTIC, et al. Hafnium(IV) chloride complexes with chelating  $\beta$ -ketimate ligands: Synthesis, spectroscopic characterization and

volatility study. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* [online]. 2015, 148(1), 223-231 [cit. 2021-7-10]. ISSN 13861425. Dostupné z: doi:10.1016/j.saa.2015.03.110

27. LAI, Yi-Chun, Hsuan-Ying CHEN, Wen-Chou HUNG, et al. Palladium catalyzed Suzuki cross-coupling reactions using N,O-bidentate ligands: Synthesis, spectroscopic characterization and volatility study. *Tetrahedron* [online]. 2005, 61(40), 9484-9489 [cit. 2021-7-10]. ISSN 00404020. Dostupné z: doi:10.1016/j.tet.2005.08.005

28. HOHLOCH, Stephan, Benjamin M. KRIEGEL, Robert G. BERGMAN, John ARNOLD, Marilyn M. OLMSTEAD, Herbert W. ROESKY a Philip P. POWER. Group 5 chemistry supported by  $\beta$ -diketiminato ligands: applications in catalysis. *Dalton Transactions* [online]. 2016, 45(40), 15725-15745 [cit. 2021-7-10]. ISSN 1477-9226. Dostupné z: doi:10.1039/C6DT01770C

29. CHANG, Kai-Chieh, Chia-Fu LU, Po-Yang WANG, Duan-Yen LU, Hong-Zhang CHEN, Ting-Shen KUO a Yi-Chou TSAI. Ligand-controlled synthesis of vanadium( i )  $\beta$ -diketiminato and their catalysis in cyclotrimerization of alkynes: applications in catalysis. *Dalton Trans* [online]. 2011, 40(10), 2324-2331 [cit. 2021-7-10]. ISSN 1477-9226. Dostupné z: doi:10.1039/C0DT01061H

30. LI, Xiao-Fang, Ke DAI, Wei-Ping YE, et al. New Titanium Complexes with Two  $\beta$ -Enaminoketonato Chelate Ligands: Syntheses, Structures, and Olefin Polymerization Activities. *Organometallics* [online]. 2004, 23(6), 1223-1230 [cit. 2021-7-10]. ISSN 0276-7333. Dostupné z: doi:10.1021/om030396y

31. YE, Wei-Ping, Xin-Cui SHI, Bai-Xiang LI, et al. Synthesis and characterization of the titanium complexes bearing two  $\beta$ -enaminoketonato ligands with electron withdrawing groups/modified phenyls and their behaviors for ethylene (co-)polymerization: Syntheses, Structures, and Olefin Polymerization Activities. *Dalton Transactions* [online]. 2010, 39(38), 1223-1230 [cit. 2021-7-10]. ISSN 1477-9226. Dostupné z: doi:10.1039/c001987a

32. BERTHON-GELLOZ, Guillaume, Maxime A. SIEGLER, Anthony L. SPEK, Bernard TINANT, Joost N. H. REEK a István E. MARKÓ. IPr\* an easily accessible highly hindered N-heterocyclic carbene. *Dalton Trans* [online]. 2010, 39(6), 1444-1446 [cit. 2021-7-12]. ISSN 1477-9226. Dostupné z: doi:10.1039/B921894G

33. OLEJNÍK, Roman, Michal BÍLEK, Zdeňka RŮŽIČKOVÁ, Zdeněk HOŠTÁLEK, Jan MERNA a Aleš RŮŽIČKA. Zinc complexes chelated by bifunctional ketiminate ligands: Structure, reactivity and possible applications in initiation of ROP and copolymerization of epoxides with carbon dioxide. *Journal of Organometallic Chemistry* [online]. 2015, 794, 237-246 [cit. 2021-7-13]. ISSN 0022328X. Dostupné z: doi:10.1016/j.jorganchem.2015.07.001