

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická

Amidy divalentních kovů jako katalyzátory pro syntézu biodegradabilních
polyesterů ring-opening polymerací

Diplomová práce

2020

Bc. Jiří Kvasnička

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

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Bc. Jiří Kvasnička**
Osobní číslo: **C18465**
Studijní program: **N2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Technologie výroby a zpracování polymerů**
Téma práce: **Amidy divalentních kovů jako katalyzátory pro syntézu biodegradabilních polyesterů ring-opening polymerací**
Zadávací katedra: **Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek**

Zásady pro vypracování

1. Literární rešerše zaměřená na využití amidů divalentních kovů jako katalyzátorů pro syntézu biodegradabilních polyesterů ring-opening polymerací.
2. Syntéza vybraných amidů divalentních kovů odvozených od iminopyridinového ligandu.
3. Testování katalytické aktivity připravených sloučenin při ring-opening polymeraci -kaprolaktonu a L-laktidu.

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 Application

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

Prohlašuji:

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

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

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

V Pardubicích dne 24. 2. 2020

Bc. Jiří Kvasnička

Poděkování

Tímto bych velmi rád poděkoval svému vedoucímu diplomové práce Ing. Miroslavu Novákovi, Ph.D. za cenné rady, trpělivost a výpomoc při vypracování této práce a především za přátelské a tolerantní vedení mých závěrečných prací v průběhu celého mého studia.

Rád bych poděkoval také své rodině, za psychickou a finanční podporu během studia a přátelům, bez kterých by studium bylo o poznání náročnější.

Anotace

V rámci této diplomové práce byla vypracována literární rešerše zaměřující se na problematiku biodegradabilních polymerů, jejich vlastnosti a využití v různých odvětvích průmyslu a medicíny. Další část diplomové práce se věnovala ring-opening polymeraci (ROP), a to především z hlediska běžně užívaných mechanismů. Poslední část byla věnována doposud využívaným amidům 2. skupiny kovů, zinku a cínu nejčastěji na bázi β -diketiminátových, amidinátových či N,N- nebo N,N,N-chelatujících ligandů, které byly použity jako katalyzátory těchto polymerací s otevřením kruhu (ROP).

V experimentální části byly připraveny 3 amidy na bázi hořčíku, zinku a cínu (**1-3**), jejichž příprava vycházela z α -iminopyridinového ligandu **L1**. Takto připravené sloučeniny byly následně využity jako katalyzátory pro ROP L-laktidu a ϵ -kaprolaktonu.

Klíčová slova: biodegradabilní polymery, ring-opening polymerace, L-laktid, ϵ -kaprolakton, amidy

Annotation

Within the framework of this diploma thesis, a literature review focusing on the issue of biodegradable polymers, their properties and use in various branches of industry and medicine was prepared. Another part of the diploma thesis was devoted to ring-opening polymerization (ROP), especially in terms of commonly used mechanisms. The last part was devoted to the ordinarily used amides of the 2nd group of metals, zinc and tin, most often based on β -diketiminato, amidinato or N,N- and N,N,N-chelating ligands, which were used as catalysts for these ring-opening polymerizations (ROP).

In the experimental part, amides based on magnesium, zinc and tin (**1-3**) were synthesized. Their preparation was based on the α -iminopyridine ligand **L1**. The prepared compounds were subsequently used as catalysts for ROP of L-lactide and ϵ -caprolactone.

Key words: biodegradable polymers, ring-opening polymerization, L-lactide, ϵ -caprolactone, amides

Obsah

1. Úvod	10
2. Teoretická část	11
2.1. Biodegradabilní polymery	11
2.1.1 Polykaprolakton (PCL)	12
2.1.2 Polylaktid (PLA)	13
2.2. Syntéza lineárních alifatických polyesterů	14
2.2.1. Polykondenzace	14
2.2.2. Ring-opening polymerace (ROP)	15
2.2.2.1 Koordinačně-inzerční mechanismus	16
2.2.2.2 Mechanismus aktivovaného monomeru	18
2.5 Kovové komplexy 2. skupiny	19
2.5.1 N,N-koordinované komplexy kovů alkalických zemin.....	19
2.5.2 N,N,N-koordinované komplexy kovů alkalických zemin	21
2.5.3 Bis(N,N)-koordinované komplexy kovů alkalických zemin.....	23
2.5.4 N,S(Se)-koordinované komplexy kovů alkalických zemin	23
2.6. Komplexy zinku	24
2.6.1 Amidinát-heteroškorpionátové zinečnaté komplexy.....	25
2.6.2 β-diketiminátové zinečnaté komplexy	27
2.6.3 Amino-amidové a amidové zinečnaté komplexy	29
2.6.4 Guanidinátové komplexy zinku	29
2.6.5 Dvou- a tříjaderné zinečnaté komplexy nesoucí ligandy na bázi pyrolu.....	30
2.6.6 1,3,5 triazapentadienylové zinečnaté komplexy.....	32
2.7 Komplexy cínu	32
2.7.1 β-diketiminátové cínaté komplexy.....	33
2.7.2 Iminofenolové cínaté komplexy	33
2.7.3 Amino-amidový cínatý komplex.....	34
2.7.4 Amidinátové cínaté komplexy.....	34
3. Cíle a záměry	36
4. Experimentální část	38
4.1. Použité chemikálie	38
4.1.1. Rozpouštědla.....	38
4.1.2. Výchozí sloučeniny	38

4.2. Metody strukturálního výzkumu.....	38
4.2.1. Multinukleární NMR spektroskopie	38
4.2.2. Rentgenostrukturální analýza monokrystalického materiálu	39
4.2.3 Elementární analýza	39
4.2.4 Bod tání	39
4.2.5 Gelová permeační chromatografie - GPC.....	39
4.3 Syntéza a charakterizace	40
Syntéza ligandu L ₁	41
Syntéza ligandu L ₂	41
Syntéza sloučeniny 1	42
Syntéza sloučeniny 2	43
Syntéza sloučeniny 3	44
Obecný postup ROP L- LA v tavenině	45
Obecný postup ROP ε-CL v roztoku	45
5. Výsledky a diskuze.....	46
5.1 Syntéza a charakterizace katalyzátorů	46
5.2 Polymerace laktidu a ε-kaprolaktonu	52
6. Závěr.....	58
7. Literatura.....	59

1. Úvod

Od konce 19. století jsme závislí na plastech, které jsou pro svou dostupnost a odolnost velmi hojně využívány ve všech odvětvích průmyslu a stejně tak i v běžném životě. Avšak odbourávání většiny plastových materiálů trvá celá staletí, a přesto stále vyrábíme a spotřebováváme více. Velké množství plastových materiálů se dnes vyskytuje volně v přírodě, ať už na pevnině či v řekách odkud dále putují do nejbližšího oceánu, kde ohrožují život mořských živočichů. Faktem je, že se jednoduše nedokážeme vyrovnat s množstvím plastů na naší planetě a už vůbec s množstvím, které se stále vyrábí. Z tohoto důvodu se musí naše postoje a chování vůči plastům změnit, aby byla zajištěna bezpečná a zdravá budoucnost naší planety. Zde vzniká prostor právě pro biodegradabilní polymery, které by mohly jít v této problematice příkladem.

Biodegradabilní polymery jsou vlastně plasty, které lze přírodními procesy rozložit na oxid uhličitý, vodu a minerály. Aby bylo možné používat výraz „biodegradabilní“, musí produkty splňovat vnitrostátní nebo mezinárodní normy. Například v Evropě, aby byl plastový produkt považován za biologicky rozložitelný nesmí obsahovat vysoké podíly těžkých kovů či musí být schopný se rozložit během půl roku od vystavení přírodním procesům. Přesto však rychlost degradace do značné míry závisí na typu plastu a prostředí, ve kterém se nachází a často se správně nerozkládají. Zařízení na zpracování organického odpadu nemohou tyto plasty upravovat, protože buď narušují proces zpracování, nebo jednoduše trvá příliš dlouho, než se biologicky rozloží. Tyto plasty také potřebují určitý konstantní teplotní rozsah po delší časové období, aby se rozpadly, což je například v oceánech nemožné, protože teplota v oceánu je velmi proměnlivá, a to výrazně ovlivní rychlost degradace polymeru. Bioplasty tedy neřeší problém plastů v oceánu ani nebrání vzniku škodlivých mikroplastů. Proto se rozhodně nejedná o rychlé řešení této problematiky, ale možná o nejefektivnější. Nicméně se této tematice věnuje čím dál větší pozornost, takže může být otázkou času kdy se najde způsob, jak degradaci urychlit.

2. Teoretická část

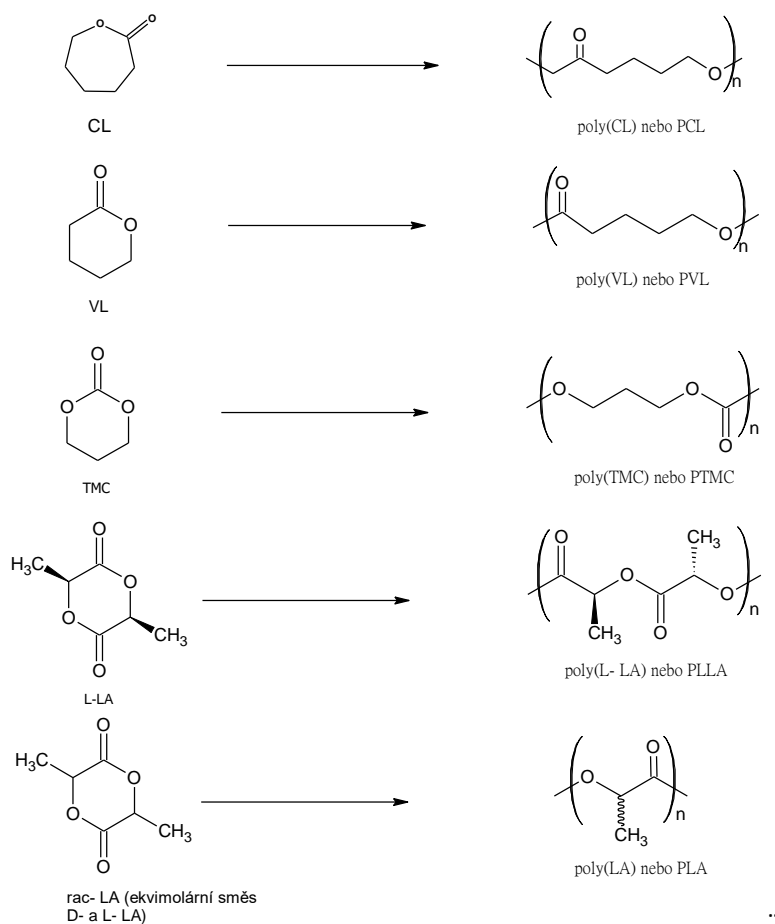
2.1. Biodegradabilní polymery

Plasty jako materiály s velmi vysokou stabilitou jsou ideální pro mnoho aplikací zahrnující například stavební materiály, hygienické výrobky, elektronické součástky nebo obalové materiály. V dnešní době však tato vysoká stabilita vede k problémům s hromaděním a likvidací plastových odpadů, a to zejména v případě tradičních plastů, jejichž surovinová základna má původ ve zpracování ropy. Tyto materiály jsou totiž pro svou odolnost vůči mikrobiální degradaci velmi těžko biologicky odbouratelné a hromadí se v životním prostředí. V poslední době se navíc ceny ropy výrazně zvýšily. Tato fakta pomohla stimulovat zájem o tzv. biologicky rozložitelné polymery (plasty). Biologicky rozložitelné plasty byly poprvé představeny v 80. letech 20. století.^[1] Existuje mnoho zdrojů biologicky rozložitelných plastů, od syntetických až po přírodní polymery. Přírodní polymery mají tu výhodu, že jsou tvořeny z obnovitelných zdrojů a jsou dostupné ve velkém množství. Nicméně pro konkrétní aplikace nejsou vždy vhodné, proto je nutné vyvíjet nové syntetické polymery. Výchozí suroviny pro tyto biodegradabilní syntetické polymery mohou být získávány jednak z fosilních, ale také z obnovitelných zdrojů.

Biodegradace probíhá působením enzymů a/nebo chemickou degradací za účasti živých organismů. K tomuto ději dochází ve dvou krocích. První z nich zahrnuje fragmentaci polymerů na částice s nižší molekulovou hmotností buď abiotickými reakcemi (oxidací, fotodegradací, hydrolýzou) nebo biotickými reakcemi (degradací mikroorganismy). Následuje bioasimilace nízkomolekulárních fragmentů mikroorganismy a jejich mineralizace. Biologická rozložitelnost závisí nejen na původu polymeru, ale také na jeho chemické struktuře a podmínkách degradace prostředí.^[1] Studovány byly mechanismy a techniky odhadu biodegradace polymerů^[2]. Mechanické chování biologicky rozložitelných materiálů závisí na jejich chemickém složení^[3a-b], výrobě, skladovacích a zpracovatelských charakteristikách^[4a-b], stárnutí a podmínkách aplikace^[5].

Nejčastější typy biodegradabilních polymerů jsou ty, které obsahují esterové, amidové či uretanové funkční skupiny nebo polymery s uhlíkovou kostrou, do kterých se přidávají aditiva jako jsou například antioxidanty.^[1] V dnešní době jsou však asi nejvíce studovány lineární alifatické polyestery (Obrázek 1), které jsou téměř jediné biologicky rozložitelné sloučeniny s vysokou molekulovou hmotností.^[6] Tyto polymery mají potenciál být průmyslově využity jako vlákna, nátěry, materiály pro 3D tisk nebo nosiče léčiv. Mezi nejvíce studované

lineární alifatické polyestery pak patří polykaprolakton (PCL) a polylaktid (PLA), respektive jejich kopolymery.



Obrázek 1: Lineární alifatické polyestery

2.1.1 Polykaprolakton (PCL)

Polykaprolakton (PCL) je polymer složený z opakujících se hexanoátových jednotek $-C=O(CH_2)_5O-$. Polykaprolakton byl poprvé syntetizován ve 30. letech 20. století polymerací ϵ -kaprolaktonu s otevřením kruhu. PCL je částečně krystalický, s teplotou tání $59-64\text{ }^\circ\text{C}$ a teplotou skelného přechodu $-60\text{ }^\circ\text{C}$.^[4] Má pevnost v tahu 16 MPa a modul pružnosti v tahu $0,4\text{ GPa}$.^[7] PCL byl důkladně studován z hlediska jeho unikátních mechanických vlastností, mísitelnosti s velkým množstvím jiných polymerů, a také z hlediska biologické rozložitelnosti. Fyzikální, tepelné a mechanické vlastnosti PCL závisí hlavně na jeho molekulové hmotnosti, její distribuci a stupni krystalinity. Všechny tyto vlastnosti přispívají k jeho schopnosti degradovat hydrolyzou esterových vazeb za fyziologických podmínek. PCL je silně hydrofobní, semikrystalický, vysoce rozpustný při pokojové teplotě, snadno zpracovatelný díky nízké teplotě tání a disponuje výjimečnou kompatibilitou směsi. Zejména díky své

biokompatibilitě a biologické rozložitelnosti je vhodným materiálem ve farmacii a medicíně.^[8] Na základě PCL bylo připraveno několik systémů pro řízené dodávání léčiv. Díky propustnosti PCL pro širokou škálu léčiv byla možná rovnoměrná distribuce léčiva v matrici, zajišťující dlouhodobé uvolňování (až do několika měsíců) mechanismem degradace. Vzhledem k výrazně pomalé době degradace se PCL z velké části používá pro přípravu dlouhodobých implantátů a výplní schopných reprodukovat přirozenou extracelulární matrici, a tím podporovat trojrozměrné 3D buněčné kultury v tkáňovém inženýrství.^[9] Kromě toho je PCL díky mechanickým vlastnostem vhodný pro aplikace doplňkové k tkáňovému inženýrství, jako jsou například obvazové materiály, antikoncepce a stomatologické náhrady.^[10] Díky svým zajímavým biologicky šetrným vlastnostem je v současnosti věnována velká pozornost používání PCL v kombinaci s biopolymery. Dále může být PCL modifikován přidáním funkční skupiny s cílem zlepšení hydrofilních, adhezivních či biokompatibilních vlastností pro vyvolání příznivých buněčných reakcí. Pro farmaceutické a lékařské aplikace je PCL také schválený FDA (Food and Drug Administration, USA) a ochrannou známkou CE (Evropské společenství) pro použití ve velkém množství léčiv a zdravotnických prostředků. Avšak překvapivě málo z nich bylo komercializováno nebo předloženo do klinických studií. Kromě toho, byly také určité formy PCL po kopolymeraci připraveny samo-sestavením do formy mikro/nanomicelární hydrogelové struktury za účelem zvýšení amfifility, čímž se zlepši zapouzdřování bioaktivních molekul a léčiv.^[11a-c]

Vedle farmaceutických a lékařských aplikací začal PCL v nedávné době přitahovat zájem o design tzv. „green“ materiálů/biomateriálů. Vynikající reologické a viskoelastické vlastnosti, které jsou lepší než u mnoha jeho alifatických polyesterových protějšků, mají za následek snadnou výrobu PCL a snadnou manipulaci s velkým množstvím biologicky rozložitelných systémů.

2.1.2 Polylaktid (PLA)

PLA je biodegradabilní termoplastický polyester, který se vyrábí pomocí biotechnologických procesů z obnovitelných zdrojů jako je například kukuřičný škrob. Ačkoliv se k výrobě mohou použít jiné zdroje, kukuřice má tu výhodu, že poskytuje vysoce čistou kyselinu mléčnou.^[12] Existují dvě optické formy: D-laktid a L-laktid. Přirozeným isomerem je L-laktid a syntetickou směsí je D,L-laktid. PLA je hydrofobní polymer díky přítomnosti skupin $-CH_3$. Je odolnější vůči hydrolýze díky stericky stínícímu účinku těchto methylových skupin. Typická teplota skelného přechodu pro reprezentativní komerční PLA je $63,8^\circ C$, prodloužení při přetržení je 30,7% a pevnost v tahu je 32,22 MPa.^[13] Regulace fyzikálních vlastností a

biologické rozložitelnosti PLA lze dosáhnout použitím komonomeru s hydroxylovými kyselinami nebo racemizací D- a L-isomerů.^[14] Polymer získaný z L-laktidu (PLLA) je semikrystalický (krystalinita asi 37%), zatímco PDLLA je amorfní polymer.^[15] Jejich mechanické vlastnosti se liší, stejně jako jejich doba rozkladu.^[16] PLLA je tvrdý, průhledný polymer s prodloužením při přetržení 85% - 105% a pevností v tahu 45 - 70 MPa. Má teplotu tání 170 - 180 °C a teplotu skelného přechodu 53 °C.^[17] PDLLA nemá teplotu tání a T_g kolem 55 °C. Vykazuje mnohem nižší pevnost v tahu.^[18] Nevýhody PLA jsou křehkost a špatná tepelná stabilita.

PLA lze plastifikovat, aby se zlepšila pohyblivost řetězce a podpořila jeho krystalizace. Plastifikace se provádí pomocí oligomerní kyseliny, citrátového esteru nebo nízkomolekulárního polyethylenglykolu.^[19]

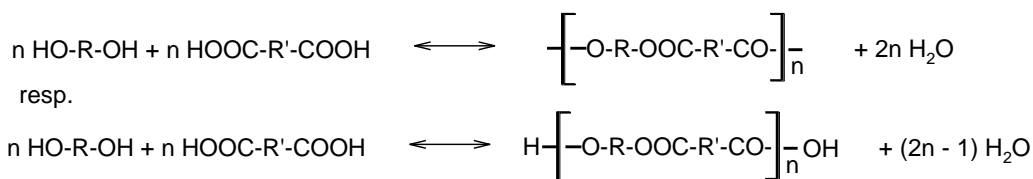
PLA má rozsáhlé uplatnění v biomedicínských oborech, včetně šicích materiálů. Dále jako materiál pro fixaci kostí. Tvoří taktéž mikrosféru pro dodávání léčiva a rovněž se využívá ve tkáňovém inženýrství. PLA se používá jako ekologický materiál i jako materiál pro chirurgické implantáty, a také jako porézní rastr pro růst neo-tkáně.^[20-24]

2.2. Syntéza lineárních alifatických polyesterů

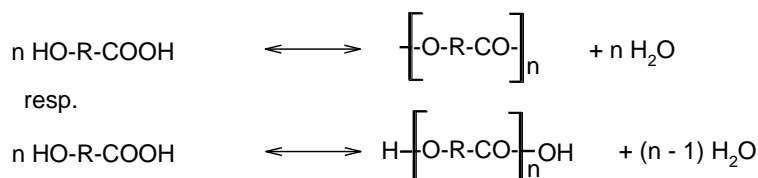
2.2.1. Polykondenzace

Jednou z možností syntézy lineárních alifatických polyesterů je postupná polykondenzační technika. Jako výchozí monomery se při této metodě používají buď ω -hydroxykyseliny, nebo směs dikarboxylových kyselin s dioly (Obrázek 2).^[25] Pro posun rovnováhy ve prospěch produktů je třeba během polykondenzace odvádět z reakční směsi vedlejší produkt, kterým je nejčastěji voda. Proto probíhá polykondenzace v drtivé většině za vysokých teplot a vakua. Právě vysoká teplota má negativní vliv na průběh reakce s ohledem na stabilitu výchozích monomerů, které mohou podléhat termické degradaci. Velkou nevýhodou této techniky je dále dlouhý reakční čas, poměrně nízká molekulová hmotnost ($M_n = 3 \cdot 10^4$) produktů s relativně širokou distribucí molekulové hmotnosti^[26] a špatné mechanické vlastnosti dosažených polymerů. Pomocí polykondenzace je také velmi obtížné připravit polymery s předem definovanou strukturou. Pro přípravu takových polymerů je proto nutné využít více řízenou polymerační techniku, kterou je polymerace s otevřením kruhu (ROP).

Přímá esterifikace dikarboxylové kyseliny a diolu



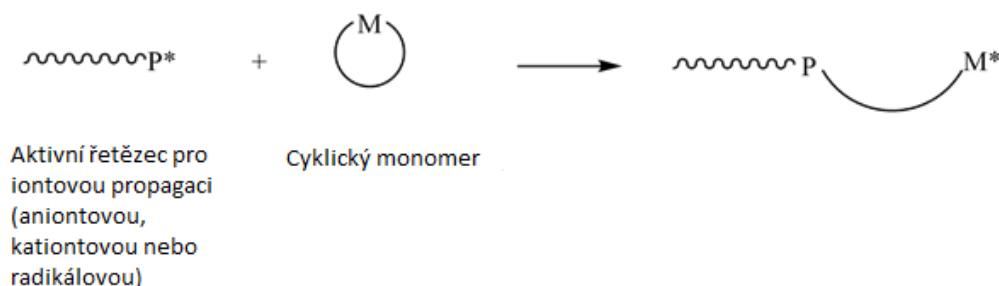
Přímá esterifikace hydroxykyseliny



Obrázek 2: Polyesterifikační reakce

2.2.2. Ring-opening polymerace (ROP)

Ring-opening polymerace je metoda založená na možnosti otevření kruhu cyklického monomeru (Obrázek 3).



Obrázek 3: Obecný mechanismus ROP

Cyklické monomery, které byly polymerovány pomocí ROP, zahrnují celou řadu struktur jako jsou alkany, alkeny, ale zejména sloučeniny obsahující v kruhu heteroatomy:

- 1) kyslík – ethery, acetaly, laktony, laktidy a uhličitany a anhydridy
- 2) síra – sulfidy a polysulfidy
- 3) dusík – aminy, amidy, imidy, N-karboxyanhydridy]
- 4) fosfor – fosfáty, fosfonáty, fosfity, fosfíny a fosfazeny)
- 5) křemík – siloxany, karbosilany a silany

Schopnost cyklického monomeru polymerovat mechanismem otevření kruhu je dána dvěma stejně důležitými faktory - termodynamickým i kinetickým. Termodynamickou hnací silou pro

polymeraci je odstranění napětí v kruhu monomeru, které pomáhá překonat vysoké hodnoty entropie.

Jak již bylo zmíněno, soubor cyklických monomerů je extrémně velký a vede k široké řadě systémů pro ROP. Většina cyklických monomerů jsou heterocykly, jejichž vysoce polarizovaná povaha jim umožňuje podstoupit heterolýzu funkční skupiny v kruhu. Proto s nimi může reagovat mnoho nukleofilů a elektrofilů, což má za následek zahájení iontové polymerace. Kromě této pozoruhodné rozmanitosti iontových procesů, ROP iniciovaná volnými radikály je také důležitá, protože potenciálně poskytuje příležitost navrhnout kopolymerace cyklických monomerů a vinylových monomerů.

Vedle těchto klasických metod se v posledních letech pozornost chemiků zaměřila na ROP katalyzovanou kovovými komplexy.^[27] Díky této polymerační technice lze připravit polymerní materiály s přesně definovanou strukturou, protože polymerace často probíhá živě a kontrolovaně.^[28] Z hlediska typu kovového katalyzátoru existují dva reakční mechanismy. Prvním je koordinačně-inzerční mechanismus a druhým mechanismus aktivovaného monomeru.

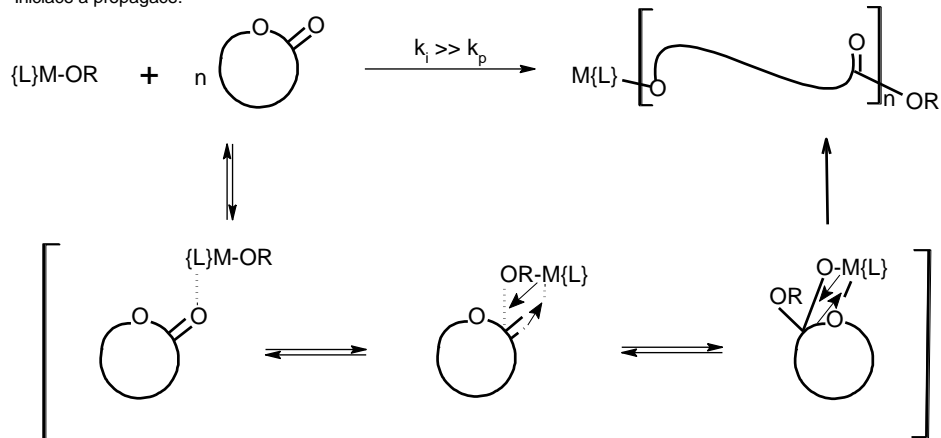
2.2.2.1 Koordinačně-inzerční mechanismus

V ROP, který operuje s koordinačně-inzerčním mechanismem, vystupují jako katalyzátory nejčastěji alkoholáty kovů obecného vzorce $\{L\}M-OR$ (L = stabilizující liganď, M = kov, OR = alkoholátová skupina) nebo kovové deriváty, které lze alkoholýzou snadno na alkoholáty jako aktivní částice převést. Jedná se tak nejčastěji o alkylové deriváty ($\{L\}M-R$), amidy ($\{L\}M-NR_2$) nebo borohydridy ($\{L\}M-BH_4$). Koordinačně-inzerční mechanismus zahrnuje několik kroků a je znázorněn na Obrázku 4.

Generace aktivních částic:



Iniciace a propagace:



Obrázek 4: Koordinačně-inzerční mechanismus ROP

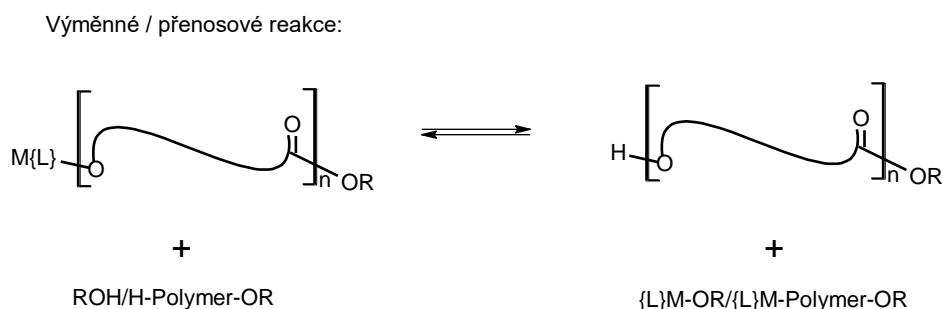
Pokud není použit jako katalyzátor alkoholát kovu, je prvním krokem substituce nealkoxidového substituentu (alkyl, amid, borohydrid) pomocí alkoholýzy, která poskytuje aktivní formu katalyzátoru. Dalším krokem je tedy vlastní iniciace, která zahrnuje koordinaci monomeru přes karbonylový atom kyslíku na Lewisovsky kyselý kovové centrum ($C=O \rightarrow M$). Následuje atak alkoholátové skupiny na karbonylový atom uhlíku ($RO \rightarrow C=O$) a inserce atomu kovu do vazby acyl-kyslík ($O=C-O$) za současného otevření kruhu. Vzniklá částice $\{L\}M-(O---C(O))-OR$ je pak dále schopna stejným způsobem pokračovat v polymeraci, což vede k několikanásobné inserci monomeru = propagační krok. Polymerace je terminována hydrolyzou aktivního konce řetězce a polymer je izolován. Takto popsaná polymerace má živý charakter, kdy každé kovové centrum produkuje jeden polymerní řetězec a teoretická molekulová hmotnost M_n je pak dána vztahem:

$$M_n(\text{teor}) = \frac{[\text{monomer}]_0}{[\text{kat.}]_0} \times \text{konverze} \times M(\text{monomer}) + M(\text{ROH})$$

Rovnice 1: Vztah pro výpočet teoretické molekulové hmotnosti u živé polymerace

Speciálním typem živé ROP je tzv. „immortal“ ROP (*i*ROP), kdy do polymeračního systému vstupuje přebytek alkoholu ROH s ohledem na kovový katalyzátor. V případě použití nealkoxidového typu kovového komplexu je ekvimolární množství alkoholu využito na tvorbu aktivní formy katalyzátoru a zbytek alkoholu figuruje jako chain-transfer agent. Polymerní

řetězec s živým koncem ($\{L\}M\text{-Pol-OR}$) podléhá rychlé výměně s nadbytkem alkoholu a je převeden na α -hydroxy- ω -alkoxykarbonyl polyesterové řetězec $H\text{-Pol-OR}$ (Obrázek 5).



Obrázek 5: Vznik polyesterového řetězce $H\text{-Pol-OR}$

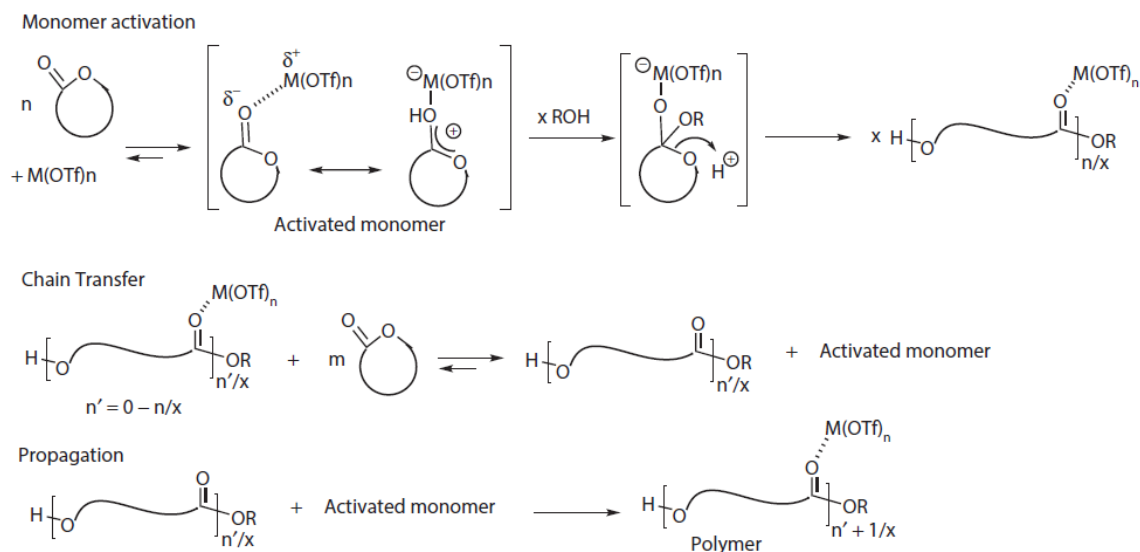
Oba typy řetězců jsou tedy během celého polymeračního procesu přeměňovány na jednu či druhou formu a ovlivňují propagaci a přenos řetězců. Kontrola nad polymerací se řídí rychlostí výměny mezi alkoxidem a alkoholem ve srovnání s rychlostí propagace.^[29] Oproti živé polymeraci je počet rostoucích řetězců dán poměrem $[\text{monomer}]_0/[\text{ROH}]_0$ a teoretická molekulová hmotnost M_n je pak dána vztahem:

$$M_n(\text{teor}) = \frac{[\text{monomer}]_0}{[\text{ROH}]_0} \times \text{konverze} \times M(\text{monomer}) + M(\text{ROH})$$

Rovnice 2: Vztah pro výpočet teoretické molekulové hmotnosti u „immortal“ polymerace

2.2.2.2 Mechanismus aktivovaného monomeru

V ROP, který operuje s mechanismem aktivovaného monomeru (Obrázek 6), vystupují jako katalyzátory nejčastěji jednoduché soli Lewisovsky kyselých kovů, jako jsou například trifluoromethylsulfonáty ($M(\text{OTf})_n$). První krok mechanismu zahrnuje aktivaci monomeru, a to koordinací monomeru na centrální atom kovu katalyzátoru. Polymerace je zahájena otevřením kruhu monomeru prostřednictvím štěpení vazby acyl-kyslík, ke kterému dochází v důsledku ataku alkoholu na atom uhlíku karbonylové skupiny. V dalším kroku dochází k transferu řetězce z katalyzátoru, který je schopen aktivovat další molekulu monomeru. Polymerní řetězec pak plní úlohu alkoholu a dochází k propagaci.^[30]



Obrázek 6: Mechanismus aktivovaného monomeru

Vedle kovových alkoholátů se jako velmi efektivní katalyzátory ROP se ukázaly amidy divalentních kovů. A to především z důvodu toho, že mají výraznou katalytickou aktivitu díky nukleofilním amidovým skupinám, které mohou atakovat karbonylový atom uhlíku v monomeru. Tím pádem odpadá nutnost použít alkoholy jako koiniciátory v průběhu polymerace. Dále je díky těmto katalyzátorům možné začlenit amidovou skupinu do polymeru jako koncovou skupinu a připravovat tak různé funkční materiály. Jako velmi efektivní se prokázaly amidy cínaté, avšak jejich nevýhodou je vysoká toxicita. Proto se začaly studovat katalyzátory na bázi méně toxických kovů jako je zinek, či kovy 2. skupiny.

2.5 Kovové komplexy 2. skupiny

Mezi komplexy kovů alkalických zemin používaných jakožto katalyzátorů pro ROP cyklických esterů se řadí komplexy s fenolátovými, alkoholátovými a ketoiminátovými ligandy. Dále pak komplexy stabilizované bidentátními, tridentátními nebo tetradentátními dusíkatými ligandy nebo ligandy na bázi P(S), P(Se) a P(B) chelátů.

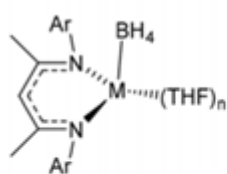
2.5.1 N,N-koordinované komplexy kovů alkalických zemin

Typickým zástupcem N,N-chelatujících ligandů jsou tzv. β -diketimináty. Tetrahydridoboritanové komplexy kovů alkalických zemin obsahující β -diketiminátový ligand byly snadno připraveny reakcí $K[HC(C(Me)NAr)_2]$ ($Ar = 2,6\text{-}i\text{-Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$) s $Mg(BH_4)_2$, $Ca(BH_4)_2(THF)_2$ nebo $Sr(BH_4)_2(THF)_2$ (Obrázek 7A). Strontnatý komplex se nicméně ukázal jako relativně nestabilní v roztoku a byl získán pouze v nízkých výtěžcích. Ostatní komplexy

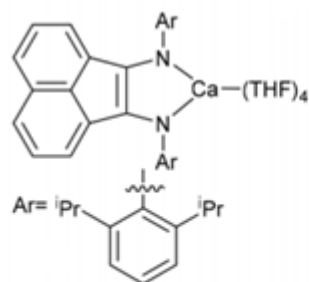
byly stabilní, a proto byly úspěšně testovány při ROP *rac*-laktidu. Hořecnatý komplex byl extrémně aktivní a úplné konverze monomeru bylo dosaženo za 2 minuty při pokojové teplotě při poměru $[rac-LA]_0:[M]_0 = 200:1$. Získaný PLA byl vysoce heterotaktický s dobrou shodou mezi teoretickou a experimentální M_n . Tato úroveň aktivity je v souladu s předchozími studiemi alkoxidových a amidových iniciátorů založených na této třídě kovů a ligandů.^[31]

Zejména ROP ϵ -kaprolaktonu při použití Ca-komplexů s aromatickými a etherovými funkčními skupinami v přítomnosti benzylalkoholu probíhalo řízeným „živým“ a „immortal“ způsobem (99% konverze během 6 hodin při 30 °C s poměrem $[\epsilon-CL]_0:[Ca]_0 = 1000:1$).^[32]

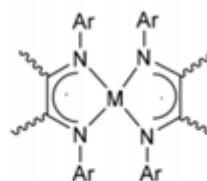
Mezi další amidové komplexy kovů 2. skupiny, které byly aktivní při ROP lze zařadit sloučeniny stabilizované redoxně aktivními acenaften-1,2-diiminovými ligandy v různých redukováných stavech (Obrázek 7B). Tyto sloučeniny byly také aktivní při ROP L-laktidu v THF a toluenu (93% konverze v THF při 70 °C po 24 hodinách s poměrem $[LA]_0:[Mg]_0 = 1000:1$ a 94 % konverze v toluenu po 24 hodinách s poměrem $[LA]_0:[Mg]_0 = 600:1$).^[33]



A: M = Ca, Sr, Mg



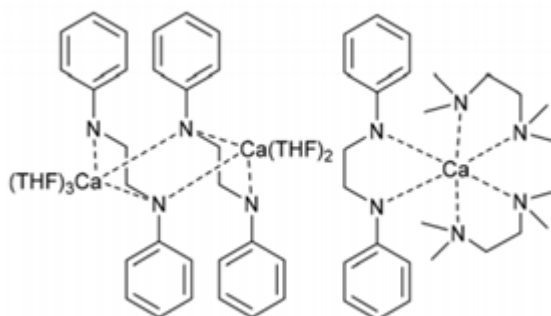
B



B: M = Mg, Ca

Obrázek 7: Komplexy kovů alkalických zemin nesoucí N,N-bidentátní ligandy

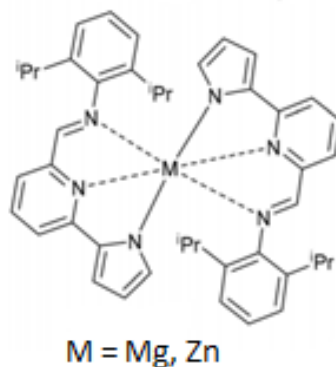
Jako aktivní při ROP byly popsány také vápenaté komplexy odvozené od různě substituovaných 1,2-bis(anilido)ethanů (Obrázek 8).^[34]



Obrázek 8: Komplexy kovů alkalických zemin s 1,2-bis(anilido)ethanem

2.5.2 N,N,N-koordinované komplexy kovů alkalických zemin

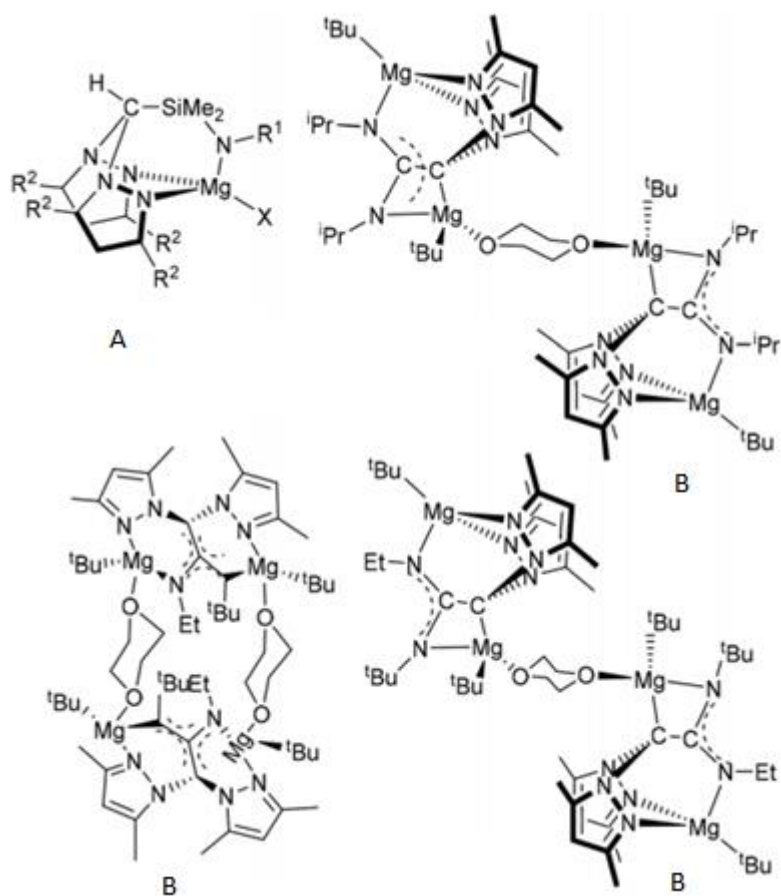
Tridentátní N,N,N-chelatující ligand na bázi pyridyliminopyrrolu byl úspěšně použit pro syntézu odpovídajícího homoleptického hořečnatého komplexu (Obrázek 9). Molekulová struktura vykazovala oktaedrické uspořádání, ve kterém dva ligandy byly vázány v přibližně kolmém uspořádání. Kromě toho podrobné NMR spektroskopické studie odhalily, že tato koordinace je zachována i v roztoku. V přítomnosti exogenního alkoholu byl hořečnatý komplex schopen účinně propagovat ROP ϵ -kaprolaktonu a laktidu za mírných reakčních podmínek (100% konverze bylo možné dosáhnout za 5 minut při 100 °C s $[\epsilon\text{-CL}]_0:[\text{Mg}]_0 = 200:1$).^[35]



Obrázek 9: Bis(pyridyliminopyrrolyl)hořečnatý komplex

Do této série sloučenin spadá také celá řada komplexů odvozených od heterošorpionátových ligandů (Obrázek 10). První typem těchto sloučenin jsou hořečnaté komplexy, v kterých je jedno rameno šorpionátového ligandu nahrazeno $-\text{NSiMe}_2\text{R}$ skupinou (Obrázek 10A). Tyto komplexy byly testovány jako iniciátory ROP ϵ -kaprolaktonu a *rac*-laktidu. Přestože celková kontrola polymerace byla špatná, deriváty nesoucí na atomu hořčíku

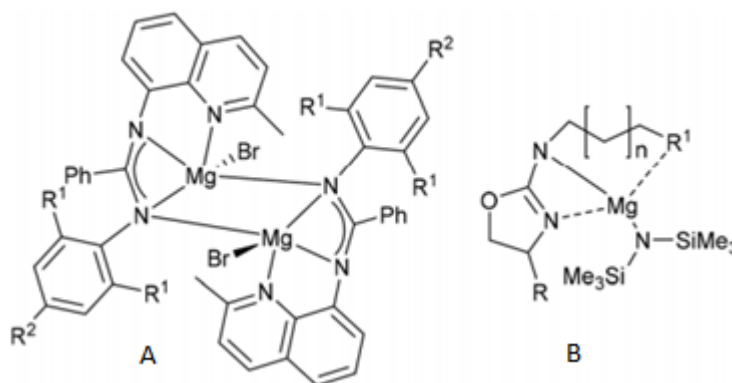
Me a *n*-Bu substituenty byly shledány jako aktivním (81% konverze během 30 minut při 23 °C s $[\epsilon\text{-CL}]_0:[\text{Mg}]_0 = 100:1$, PDI = 1,67).^[36] Reakce lithných derivátů acetamidinato-heteroškorpionátových ligandů s *t*-BuMgCl v ekvimolárním množství poskytly odpovídající acetamidinato-heteroškorpionátové hořečnaté komplexy (Obrázek 10B). Tyto mononukleární, dinukleární a tetranukleární sloučeniny byly schopny působit jako vysoce účinné jednosložkové látky fungující jako živé iniciátory pro ROP *rac*-laktidu. Ještě zajímavější je, že nejvíce stericky bráněné iniciátory vykazovaly zvýšenou úroveň heteroselektivity v PLA s hodnotami P_s do 0,78.^[37]



Obrázek 10: Heteroškorpionátové hořečnaté komplexy

Dále byla publikována série bimetalických hořečnatých sloučenin chinolyamidinátového typu, ve kterých jsou oba atomy hořčíku koordinovány dvěma amidinátovými ligandy v *trans* konfiguraci (Obrázek 11A). Byla zkoumána katalytická aktivita těchto Mg-komplexů pro ROP ϵ -kaprolaktonu. Při absenci BnOH bylo dosaženo dobrých konverzí až do 90% za 1 hodinu v THF s molárním poměrem $[\epsilon\text{-CL}]_0:[\text{Mg}]_0 = 600:1$.^[38] Chenova skupina dále zkoumala komplexy hořčíku na bázi azaoxazolinu (Obrázek 11B). Tyto komplexy byly

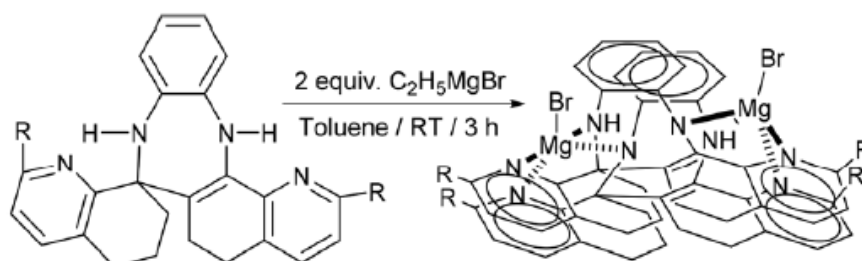
schopné katalyzovat ROP ϵ -kaprolaktonu a laktidu k produkci PCL a PLA s dobrými konverzemi. Komplexy s aminovými funkčními skupinami vykazovaly nejvyšší aktivitu při polymeraci LA s 97% konverzí dosažitelnou za 5 minut při laboratorní teplotě v molárním poměru $[M]_0:[Mg]_0 = 1000:1$.^[39]



Obrázek 11: chinolyl-amidinátové a aza-oxazolinové hořečnaté komplexy

2.5.3 Bis(N,N)-koordinované komplexy kovů alkalických zemin

Reakce bis(5,6,7-trihydrochinolyl)diaminů s dvěma ekvivalenty EtMgBr poskytly bimetalické hořečnaté komplexy (Obrázek 12). Strukturální charakterizace ukázala, že oba atomy hořčíku jsou koordinovány dvěma diiminovými ligandy trans-způsobem. Tyto sloučeniny se osvědčily jako účinné katalyzátory pro ROP ϵ -CL v nepřítomnosti BnOH vykazující rozumnou aktivitu s dobrou konverzí během 5 minut ($\text{TOF} \approx 6000 \text{ h}^{-1}$, při $60 \text{ }^\circ\text{C}$, $[\epsilon\text{-CL}]_0:[\text{Mg}]_0 = 600:1$)^[40]



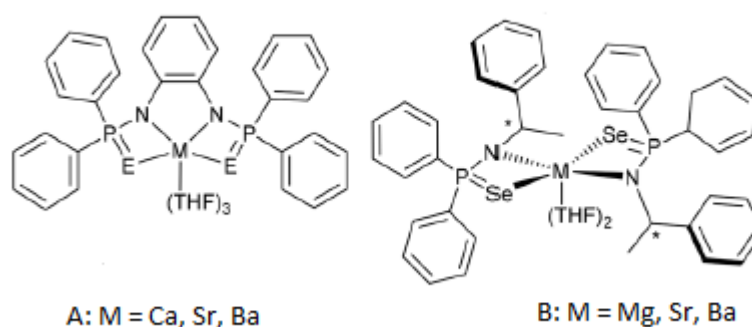
Obrázek 12: Příprava bis(N,N)-koordinovaného hořečnatého komplexu

2.5.4 N,S(Se)-koordinované komplexy kovů alkalických zemin

Velmi zajímavou skupinou amidů kovů 2. skupiny jsou sloučeniny odvozené od thio(seleno)fosfátaminů. Tyto ligandy jsou schopny stabilizovat centrální atom kovu pomocí $\text{S(Se)} \rightarrow \text{M}$ intramolekulární koordinace. Vápenaté, strontnaté a barnaté komplexy nesoucí 1,2-

fenylen(bis-difenylofosfinothio/selenoamido) ligandy jsou isostrukturální (Obrázek 13A), přičemž každý centrální atom kovu vykazuje koordinační okolí ve tvaru deformované pentagonální bipyramidy. Tyto komplexy kovů 2. skupiny vykazovaly vysokou aktivitu a řízenou polymeraci s vysokými molekulovými hmotnostmi pro ROP *rac*-LA a ϵ -CL za vzniku stereo-blokových kopolymerů. Zejména při použití barnatého komplexu byla polymerace s 1000 ekvivalenty *rac*-LA v toluenu dokončena za méně než 10 minut. Na druhou stranu, pomocí vápenatého a strontnatého komplexu bylo dosaženo 99% konverze za 1 hodinu při 25 °C v toluenu se 100 ekvivalenty *rac*-LA. Výsledky naznačily, že vyšší pozorované rychlosti polymerace odpovídaly většímu iontovému poloměru kovu, tj. Ba>Sr>Ca. Naproti tomu, pro stejnou sadu kovových komplexů byla nejvyšší stereoselektivita dosažena pomocí menších kovových iontů (Ca>Sr>Ba). Pro ROP ϵ -CL, všechny komplexy těchto kovů alkalických zemin byly extrémně rychlé iniciátory umožňující téměř úplnou konverzi 1000 ekvivalentů ϵ -CL za méně než 30 sekund.^[41]

Hořečnaté, strontnaté a barnaté komplexy obsahující chirální selenofosfátoamidové ligandy (Obrázek 13B) byly získány v enantiomerně čisté formě. Jsou to vzácné příklady chirálních zásaditých komplexů kovů obsahující přímou interakci kov–selen. Navíc tyto komplexy byly aktivní při ROP ϵ -kaprolaktonu, přičemž v případě barnatého komplexu se jedná o nejlepší katalyzátor této skupiny (83% konverze bylo dosaženo za 10 minut) s $[\epsilon\text{-CL}]_0:[\text{Ba}]_0 = 500:1$.



Obrázek 13: Komplexy kovů alkalických zemin obsahující N,S a N,Se ligandy

2.6. Komplexy zinku

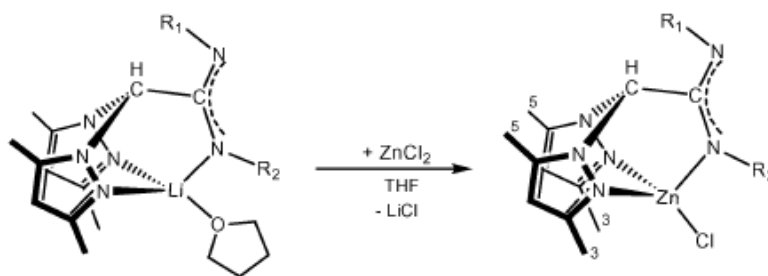
Chemie zinku zažívá dramatickou renesanci kvůli důležitým rolím zejména v biologických systémech^[42] (např. aktivní místa několika enzymů). Zinečnaté sloučeniny také

fungují jako reakční činidla v mnoha organokovových a organických transformacích^[43] a v polymeracích s otevřením kruhu cyklických esterů fungují jako katalyzátor. Bylo zjištěno, že katalyzátory na bázi zinku se ukázaly jako jedny z nejefektivnějších iniciátorů daných polymerací.^[44]

2.6.1 Amidinát-heteroškorpionátové zinečnaté komplexy

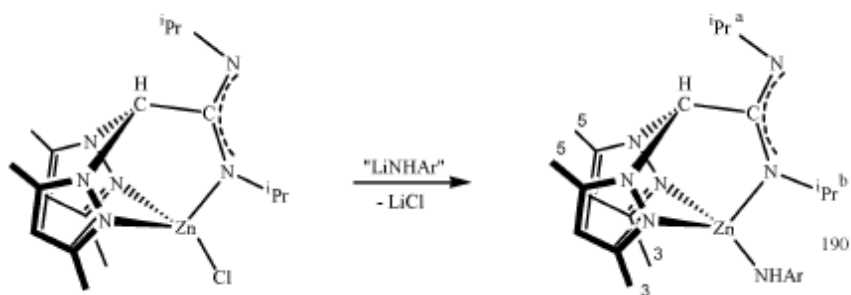
Slibný vývoj v klasické koordinační chemii poly(pyrazol-1-yl)boritanových ligandů (škorpionátů) podle Trofimenka^[45] lze srovnávat pouze s cyklopentadienylovými ligandy v organokovové chemii. Škorpionátové ligandy představují jeden z nejvšestrannějších typů tridentálních ligandů, který se může koordinovat k široké škále prvků.^[46] V posledních letech byla jejich chemie založena na konstrukci jednotlivých typů zajímavých heteroškorpionátových ligandů značně rozšířena v důsledku určitých katalytických aplikací.^[47] Byly navrženy nové heteroškorpionátové ligandy související s bis(pyrazol-1-yl)methanovým systémem^[48a-b] s několika variabilními donorovými rameny (karboxylát, dithiokarboxylát, cyklopentadieny a další). V poslední době jsou zkoumány enantiomerní heteroškorpionátové ligandy na bázi isokyanátů, isothiokyanátů a fragmentů myrthenalu.^[48a-b] Také byla studována reaktivita amidinátů na bázi heteroškorpionátů jako vhodných ligandů pro syntézu dobře definovaných alkyl hořečnatých a zinečnatých komplexů.^[49] Tyto alkylové heteroškorpionátové komplexy se navíc prokázaly jako vysoce efektivní jednosložkové živé iniciátory pro dobře řízenou ROP ϵ -kaprolaktonu a laktidů v širokém rozmezí teplot.^[50]

Reakce lithných derivátů amidináto-heteroškorpionátových ligandů [Li(pbpmad)(THF)] (pbpmad = *N,N'*-diisoprylbis(3,5-dimethylpyrazol-1-yl) acetamidinát) a [Li(tbpamd)(THF)] (tbpamd = *N*-ethyl-*N'*-*tert*-butylbis(3,5-dimethylpyrazol-1-yl) acetamidinát) se ZnCl₂ v THF při laboratorní teplotě poskytly odpovídající zinečnaté chloridy [ZnCl(pbpmad)] a [ZnCl(tbpamd)] (Obrázek 12).



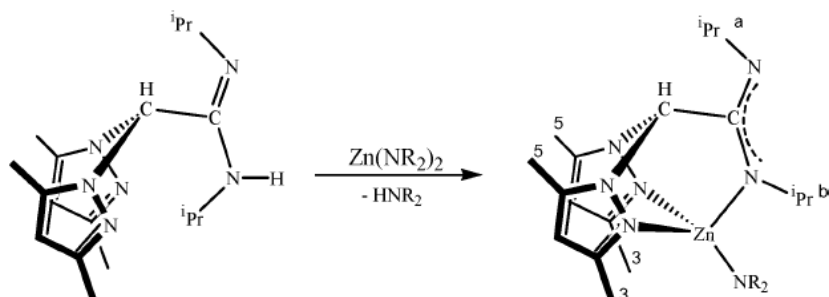
Obrázek 12: Syntéza amidináto-heteroškorpionátových zinečnatých chloridů

Vedle těchto amidináto-heteroškorpionátových zinečnatých chloridů byly syntetizovány také analogické zinečnaté amidy. Tyto komplexy jsou důležitou třídou sloučenin, která má široké uplatnění v anorganické a organokovové syntéze, katalýze a při syntéze materiálů.^[51] Amido-heteroškorpionátové zinečnaté anilidy s obecným vzorcem $[\text{Zn}(\text{NHAr})(\text{pbpamd})]$ (kde NHAr = 4-methylanilid, 2,4,6-trimethylanilid a 2,6-diethylanilid) byly získány reakcí odpovídajících anilidů lithných s $[\text{ZnCl}(\text{pbpamd})]$ (Obrázek 13).



Obrázek 13: Syntéza amidináto-heteroškorpionátových zinečnatých anilidů

Pokusy syntetizovat alifatické amidové deriváty typu $[\text{Zn}(\text{NR}_2)(\text{pbpamd})]$ analogickými reakcemi heteroškorpionátových zinečnatých chloridů $[\text{ZnCl}(\text{pbpamd})]$ s odpovídajícími lithnými amidy typu LiNR_2 (kde R = SiMe_3 , SiHMe_2 a iPr_2) byly neúspěšné a vytvořily neaktivní směsi. Ve snaze připravit tyto analogické sloučeniny byla použita alternativní cesta, která zahrnuje přímou reakci amidů zinečnatých $[\text{Zn}(\text{NR}_2)_2]$ s amidináto-heteroškorpionátovým ligandem (Obrázek 14).^[52]



Obrázek 14: Syntéza amidináto-heteroškorpionátových zinečnatých alifatických amidů

Alifatické amidové iniciátory fungovaly jako účinné jednosložkové katalyzátory pro polymeraci ϵ -CL. Při různých podmínkách polymerace byly získány polymery o střední a vysoké molekulové hmotnosti. Heteroškorpionátový zinečnatý komplex (R = SiHMe_2) velmi

rychle inicioval polymeraci ϵ -CL při pokojové teplotě a poskytl 73% konverzi 500 ekvivalentů ϵ -CL za 3,5 hodiny s produktivitou více než $1 \cdot 10^4$ g PCL ($\text{mol Zn}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$). Polymerace byla dobře kontrolována a poskytla polymer se střední až vysokou molekulovou hmotností se středně širokou polydisperzitou ($M_n = 39\,500$, $M_w/M_n = 1,54$). Prodloužení reakční doby na 5 h vedlo k téměř úplné konverzi se zvýšením distribuce molekulové hmotnosti ($M_w/M_n = 1,78$). Zvýšení teploty na $50\text{ }^\circ\text{C}$ vedlo k úplné konverzi monomeru za 30 minut s nízkým indexem polydisperzity ($M_w/M_n = 1,26$) a vykazující vyšší produktivitu ($11 \cdot 10^4$ g PCL ($\text{mol Zn}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)). Jak se očekávalo, když bylo reakční rozpouštědlo změněno na THF bylo dosaženo pouze 35% konverze monomeru a molekulová hmotnost byla nižší ($M_n = 24\,900$). To je způsobeno koordinací molekuly THF, která zpožďuje iniciační krok v procesu polymerace. V těchto testech byly molekulové hmotnosti polymeru získány za použití poměru monomer:iniciátor 500:1. Snížení tohoto poměru poskytlo polymery s výrazně nižší molekulovou hmotností, zatímco molekulové rozložení hmotnosti zůstalo téměř nezměněno ($M_w/M_n = 1,31$).^[52]

Heteroškorpionátové iniciátory ($R = \text{SiMe}_3$ a $i\text{Pr}_2$) vykazovaly mnohem nižší aktivitu než méně stericky bránící amidový iniciátor ($R = \text{SiHMe}_2$).^[52,53] Například, amidové iniciátory ($R = \text{SiMe}_3$ a $i\text{Pr}_2$) polymerovaly ϵ -CL účinně při $70\text{ }^\circ\text{C}$ a iniciátor ($R = i\text{Pr}_2$) poskytl téměř kompletní konverzi 500 ekvivalentů ϵ -CL za 24 hodin s produktivitou pouze $2 \cdot 10^3$ g PCL ($\text{mol Zn}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$) a širší molekulové hmotnostní distribuce ($M_w/M_n = 1,73$). Produktivita a molekulová hmotnost se po ochlazení výrazně snižuje, takže v reakci při $50\text{ }^\circ\text{C}$ bylo izolováno pouze 25% polymeru se středně širokou polydisperzitou ($M_w/M_n = 1,53$). Iniciátor ($R = \text{SiMe}_3$) měl dramaticky redukovanou katalytickou aktivitu při stejné teplotě a byly formovány pouze stopy produktu.

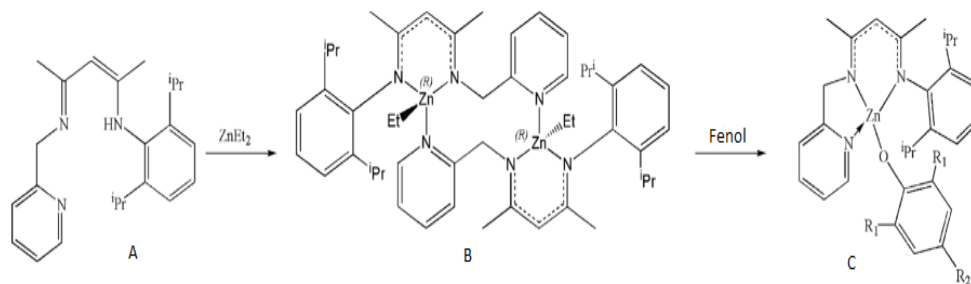
2.6.2 β -diketiminátové zinečnaté komplexy

β -diketiminátové ligandy se staly populárními ligandy pro jejich silnou koordinaci kov-
ligand a tyto ligandy jsou snadno laditelné řadou substituentů na atomech dusíku. Pro zlepšení aktivity nebo selektivity ROP cyklických esterů bylo použito mnoho objemných β -diketiminátových ligandů.^[55a-h] V mnoha případech byly popsány pouze bidentátní β -diketiminátové ligandy a jen ve velmi málo studiích byly použity tridentátní β -diketiminátové ligandy pro ROP laktidu. Práci na aplikaci tridentátních β -diketiminátových zinečnatých komplexů při ROP laktidu uvedli Joseph M. Fritsch a jeho skupina.^[55a,56]

Proto je v této souvislosti řada zinečnatých fenoxidů stabilizovaných tridentátním β -diketiminátovým ligandem charakterizována jakožto potenciální katalyzátory s „immortal“ vlastnostmi. Jejich katalytická aktivita pro ROP laktidu s alkoholem jakožto činidlem pro

přenos řetězce byla zkoumána ve velkém měřítku spolu s určitým prozkoumáním sterických a elektronických efektů.^[58]

Reakce 1 ekvivalentu ligandu (Obrázek 15A) s jedním ekvivalentem ZnEt_2 poskytla ethylzinečnatý komplex v 70% výtěžku (Obrázek 15B). K prozkoumání vlivu sterických a elektronických účinků na ROP laktidu byly syntetizovány různé β -diketiminátové fenoxidové komplexy zinku (Obrázek 15C) reakcemi různých fenolů s komplexem 1 v CH_2Cl_2 s poměrně vysokými výtěžky.



Obrázek 15: β -diketiminátové komplexy

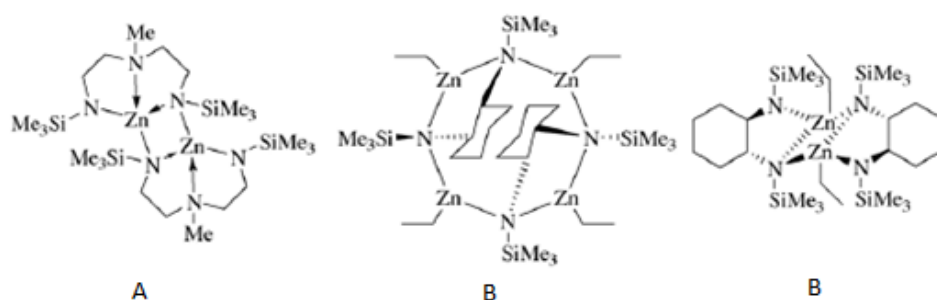
Polymerace L-laktidu proběhla zhruba během 40 až 720 min při poměru 100:1 (monomer:katalyzátor) bez BnOH. I když by se měly molekulové hmotnosti výsledných polymerů se zvyšujícím se poměrem monomer/katalyzátor zvyšovat, je třeba poznamenat, že při polymeraci katalyzované těmito komplexy, byly pozorovány za těchto experimentálních podmínek pouze nepředvídatelné molekulové hmotnosti výsledného polymeru a indexy polydisperzity (PDI) (1,20 – 1,38) byly také široké, což odpovídá výsledkům uváděných Josephem M. Fritschem a jeho spolupracovníků.^[55a,56] Po přidání jednoho ekvivalentu benzylalkoholu do systému jako koiniciátoru se kontrolovatelnost systému nezlepšila, a to i u různých rozpouštědel.^[58]

Je zajímavé, že po přidáním deseti ekvivalentů benzylalkoholu do systému jako koiniciátoru se kontrola polymerace zlepšila. Konverze polymerace s pomocí neaktivnějšího komplexu dosáhla až 96% při poměru 250:1:10 ($[\text{LA}]_0:[\text{komplex}]_0:[\text{BnOH}]_0$) během 40 minut, zatímco ostatní komplexy byly méně aktivní a konverze se při stejných podmínkách pohybovala okolo 73%. To má důsledek pravděpodobně v rozdílné sterické náročnosti fenoxidů, které případně inhibují koordinaci laktidu, a tím zpomalují zahájení ROP. V přítomnosti 10 ekvivalentů BnOH jakožto koiniciátoru se stávají všechny PDI polymerů užší a dají se klasifikovat v rozmezí od 1,03 do 1,13. Molekulové hmotnosti jsou pak při výpočtu z poměru $[\text{LA}]_0:[\text{BnOH}]_0$ předvídatelnější.^[58]

2.6.3 Amino-amidové a amidové zinečnaté komplexy

Mezi další amidové ligandy, které byly použity pro stabilizaci zinečnatých komplexů patří jednoduché amino-amidové nebo pouze amidové ligandy. Deprotonace prekurzoru triaminového ligandu pomocí 2 ekv. ${}^n\text{BuLi}$ následovaná reakcí s bezvodým ZnCl_2 poskytuje dinukleární neutrální zinečnatý komplex (Obrázek 16A).^[59] Tento komplex iniciuje kopolymeraci *rac*-laktidu a glykolidu dokončenou přibližně za 3 hodiny při 180 °C. Kopolymery mají vyšší molekulové hmotnosti s úzkou distribucí a s různým obsahem glykolidu, který lze ovlivnit optimalizací reakčních podmínek.

Při polymeraci ϵ -kaprolaktonu byly shledány jako efektivní katalyzátory také tetranukleární a dinukleární ethyl-zinečnaté komplexy odvozené od 1,2-bis(trimethylsilylamino)cyklohexanu (Obrázek 16B). Získané polymery vykazovaly PDI od 1,69 do 1,80).^[60] Ukázalo se, že tri-koordinované sloučeniny jsou značně aktivnější než tetra-koordinované. K prozkoumání vlivu činidel pro chain-transfer reakci byly přidány 4 ekv. *i*PrOH, což mělo za následek drastické snížení polymerační aktivity, pravděpodobně kvůli rozkladu komplexu zinku. Při polymeraci LA při 70 °C mají tyto komplexy srovnatelnou aktivitu. Při poměru $[\text{LA}]_0/[\text{Zn}]_0 = 200:1$ bylo dosaženo asi 90% konverze monomeru u obou komplexů během 2 hodin. Nicméně, M_n získaná proti polystyrenovým standardům nabývala přibližně poloviny vypočtené hodnoty, což naznačuje dvě iniciační skupiny na molekulu zinečnatého amidu (tj. $[\text{LA}]_0/2[\text{Zn}]_0$). Přidání 4 ekv. *i*PrOH nevedlo ke znatelnému zvýšení aktivity, ale ke snížení molekulové hmotnosti polyaktidu.

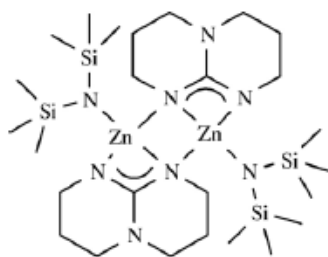


Obrázek 16: Amino-amidové a amidové zinečnaté komplexy

2.6.4 Guanidinátové komplexy zinku

Aminová eliminační reakce mezi $[\text{Zn}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$ a 1 ekv. 1,3,4,6,7,8-hexahydro-2-hpyrimido[1,2- α]-pyrimidinem (hppH) poskytla guanidinátový komplex $[\text{Zn}(\text{hpp})\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$ (Obrázek 17)^[61], který tvoří dimerní strukturu v pevném stavu. Na

rozdíl od mnoha zinečnatých komplexů obsahujících relativně objemné skupiny $N(\text{SiMe}_3)_2$, u kterých je iniciace uvedena jako pomalá, nastala u tohoto komplexu okamžitá reakce, která vedla k vytvoření nových částic (až do 98% za cca 2 min). Průběh reakce byl jasně sledován pomocí ^1H NMR spektroskopie, která ukázala, že 45–85 ekv. LA bylo polymerizováno na polylaktid (PLA) s více než 95% konverzí za méně než 2 hodiny.^[62]



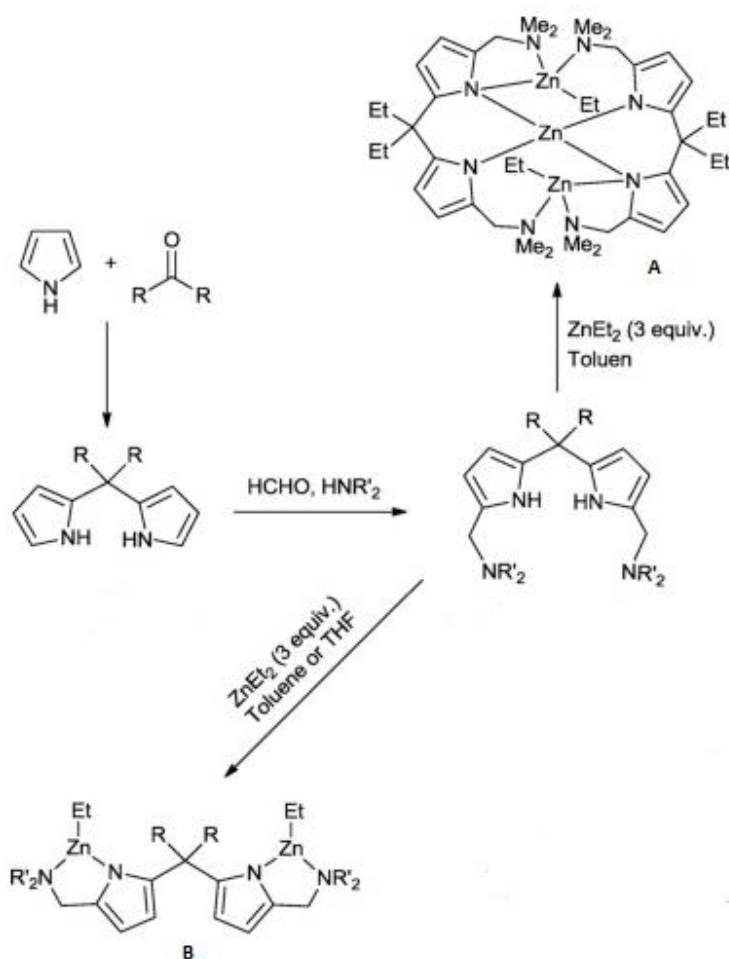
Obrázek 17: Guanidinátový zinečnatý komplex

2.6.5 Dvou- a tříjaderné zinečnaté komplexy nesoucí ligandy na bázi pyrrolu

V nedávném výzkumu vykazovaly ligandy na bázi pyrrolu dobré vlastnosti při stabilizaci kovových iontů a katalýze ROP cyklických esterů v kombinaci s vhodnými kovovými ionty.^[63] Bylo zjištěno, že dvoujaderné komplexy zinku podporované pyrrolylaldiminátovým ligandem účinně katalyzují ROP ϵ -kaprolaktonu a *rac*-laktidů.^[64] Za tímto účelem byla syntetizována řada spojených aminomethylpyrrolidových ligandů a jejich komplexů zinku a byla vyhodnocena katalýza těchto komplexů při ROP *rac*-laktidu.^[65] Byly syntetizovány a charakterizovány di- a trinukleární komplexy zinku nesené navázanými aminomethylpyrrolidovými ligandy; $[2-\{5\text{-R}'_2\text{NCH}_2(\text{C}_4\text{H}_7\text{N})\}]_2\text{CR}_2$ (Obrázek 18). Sterická zábrana R skupin hraje klíčovou roli při určování složení komplexů. Když R jsou ethylové skupiny, vytvořil se trinukleární komplex (Obrázek 18A). Když R jsou arylové skupiny, jako jsou fenyl a 1,1'-bifenyl-2,2'-diylové skupiny, byly vytvořeny dinukleární komplexy (Obrázek 18B). V trojjaderném komplexu se atomy dusíku pyrrolu v ligandu vážou na atomy zinku jak v η^1 -terminálním režimu, tak v μ -můstkovém režimu, zatímco v dinukleárním komplexu se pyrrolové atomy dusíku v ligandu vážou pouze k atomům zinku prostřednictvím η^1 -terminálním režimu. V přítomnosti BnOH je každý z komplexů aktivním katalyzátorem pro polymeraci *rac*-laktidů s otevřením kruhu v toluenu nebo THF při 50 °C. Katalytická aktivita trinukleárního komplexu je vyšší než aktivita dinukleárních komplexů v toluenu. Avšak v THF je pořadí katalytické aktivity odlišné. Kinetické studie ukázaly, že dvojjaderný komplex

s BnOH katalyzující ROP *rac*-laktidů je lépe kontrolován než trinukleární komplex s BnOH katalyzující při použití 200 ekv. *rac*-laktidu.^[65]

Katalýza komplexů zinku směrem k ROP *rac*-laktidů byla hodnocena v přítomnosti BnOH. Trinukleární komplex [Zn]/BnOH účinně katalyzoval ROP v toluenu při 50 °C, což vedlo k 97% konverzi 200 ekv. *rac*-laktidu za 1 h. Polymerační reakce probíhala pomaleji v THF než v toluenu, neboť 92% konverze laktidu vyžadovala 4 hodiny v THF při zachování stejných podmínek. Polymerace může probíhat při laboratorní teplotě, ale k dokončení reakce je třeba delší doba reakce. Dinukleární komplexy vykazovaly za srovnatelných podmínek nižší katalytickou aktivitu než trinukleární komplex v toluenu. Dinukleární komplexy však vykazovaly podobnou aktivitu jako trinukleární komplex, když byly reakce prováděny v THF. Molekulová hmotnost polymeru měřená pomocí GPC velmi dobře odpovídá vypočtené hodnotě v každé katalytické reakci. Distribuce molekulové hmotnosti jsou však relativně široké a pohybují se v rozmezí od 1,58 do 2,03. To může být připisováno existenci dvou iniciačních míst a vedlejších reakcí, jako je transesterifikace.^[65]



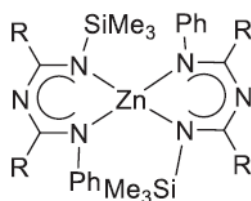
Obrázek 18: Syntéza ligandových prekurzorů na bázi pyrolů a komplexů zinku

2.6.6 1,3,5 triazapentadienylové zinečnaté komplexy

Necyklické (hetero)pentadienyly hrály důležitou roli při vývoji organokovové chemie a byly intenzivně zkoumány při hledání alternativ k cyklopentadienylům. Konjugované pětičlenné π -systémy obsahující zejména dusíkaté ligandy, jako jsou 1,5-diazapentadienyly^[66] a jejich analoga 1,3,5-triazapentadienyly^[67,68] poskytují nejen jedinečné sterické a elektronické prostředí pro stabilizaci obrovské řady kovů, ale umožňují snadné ladění substitucí na atomech dusíku. Byly taktéž studovány související 1,2,5-triazapentadienylové^[69] a 1,2,4,5-tetraazaové^[70] (známé také jako „formazans“) ligandy. Jejich sloučeniny se zinkem a některé další komplexy kovů hlavních skupin byly použity jako katalyzátory v polymeračních reakcích.

Výchozí ligand $\text{PhN}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$ byl syntetizován podle postupů v literatuře.^[71] Reakcí $\text{PhN}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$ se dvěma molárními ekvivalenty dimethylkyanamidu nebo 1-piperidinkarbonitrilu a poté 0,5 ekvivalentu chloridu zinečnatého bylo možné získat dané zinečnaté komplexy pro katalýzu ROP (Obrázek 19).^[72]

Sloučeniny zinku byly testovány z hlediska jejich aktivity pro ROP *rac*-laktidu. Iniciace může probíhat u těchto zinečnatých komplexů za běžných podmínek. Polymerace *rac*-laktidu iniciovaná jedním z těchto komplexů při laboratorní teplotě v toluenu v přítomnosti 1-butanolu poskytla nízký výtěžek. S nárůstem teploty od 25 do 50 °C tento katalyzátor pokračoval v polymeraci a výtěžek se mírně zvýšil. Jiný zinečnatý komplex tohoto typu vykazoval relativně vyšší katalytickou aktivitu. To může být způsobeno stericitou prostředí, které mění Lewisovu kyselost centrálního kovu.^[73] Jak bylo očekáváno, zvýšení teploty z 25 na 70 °C poskytlo výtěžek 43,5% polymeru za 6 hodin.



Obrázek 19: Komplexy zinku a odvozené od 2,4-N,N'-disubstituovaných 1,3,5-triazapentadienylových ligandů

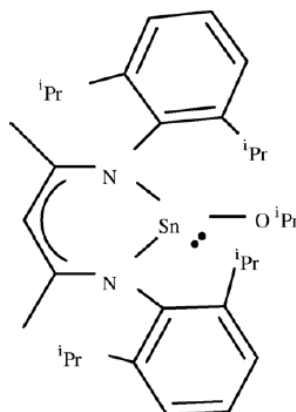
2.7 Komplexy cínu

Mnoho jednoduchých komplexů cínu, jako jsou karboxyláty cínaté a cíničité byly v ROP široce používány pro polymerace cyklických esterů. Nicméně cínatých komplexů

stabilizovaných amidovými ligandy, kterých bylo použito při ROP cyklických esterů, je velmi málo.

2.7.1 β -diketiminátové cínaté komplexy

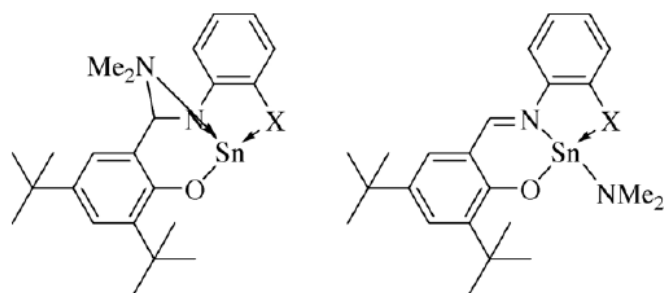
Reakcí SnCl_2 s $[\text{HC}\{\text{C}(\text{Me})\text{NAr}\}_2]\text{Li}$, následovanou transmetalací s LiOiPr lze připravit β -diketiminátový cínatý komplex (Obrázek 20)^[73]. Při polymeraci *rac*-laktidu bylo zjištěno, že 100 ekv. monomeru vyžadovalo 96 hodin k dokončení konverze v CH_2Cl_2 při laboratorní teplotě. Výsledný polymer vykazuje úzký profil polydisperzity ($\text{PDI} = 1,11$) a molekulovou hmotnost M_n blízko očekávané hodnoty. Když byla reakce vedena při $60\text{ }^\circ\text{C}$ v toluenu, poskytla 85% konverzi po 4 hodinách. Aktivita cínatého komplexu je nižší než aktivita pozorovaná u souvisejících zinečnatých systémů, což může být částečně způsobeno nižší elektrophilitou cínového centra a částečně také následkem stereochemicky aktivního volného elektronového páru, který může mít nepříjemný vliv na koordinaci monomerů. Dále, heterotacticita u výsledného polymeru není tak vysoká jako u zinečnatých analogů.^[77]



Obrázek 20: β -diketiminátový komplex cínu

2.7.2 Iminofenolové cínaté komplexy

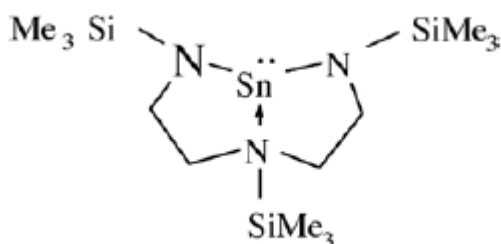
Cínaté komplexy stabilizované iminofenolovým ligandem lze získat v dobrém výtěžku, když iminofenoly reagují s $\text{Sn}(\text{NMe}_2)_2$ (Obrázek 21)^[74]. Zajímavé je, že amidová skupina $-\text{NMe}_2$ může reverzibilně migrovat v ligandu a předpokládané potenciální terminální amidové částice mohou iniciovat polymeraci laktidu s dobrou kontrolou reakce. Polymerace 20 ekv. *rac*-laktidu odhalila, že řetězce PLA nesou koncové skupiny $-\text{NMe}_2$. Ve všech případech byl lineární nárůst molekulové hmotnosti (M_n) s konverzí stejný jako lineární vztah mezi M_n a poměrem monomer/iniciátor.^[77]



Obrázek 21: Iminofenolové cínaté komplexy

2.7.3 Amino-amidový cínatý komplex

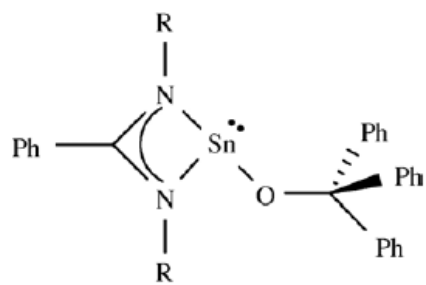
Tento cínatý komplex (Obrázek 22) je analogem komplexu zinku (Obrázek 15A)^[75]. Zajímavé je, že tento cínatý komplex je mnohem aktivnější než jeho zinečnatý analog pro hromadnou kopolymeraci *rac*-laktidu a glykolidu. Při 140 °C lze polymeraci dokončit až s 90% konverzí již po 20 minutách a jsou získány kopolymery s velmi vysokou molekulovou hmotností ($M_n = 85\ 150$), ale také velkou distribucí molárních hmotností ($PDI = 1,9$).^[77]



Obrázek 22: Amino-amidový cínatý komplex

2.7.4 Amidinátové cínaté komplexy

K syntéze těchto cínatých komplexů byly použity dva objemné amidinátové ligandy, obsahující buď SiMe_3 nebo SiMe_2Ph skupiny (Obrázek 23).^[76] Komplex s $-\text{SiMe}_3$ může katalyzovat polymeraci až do 93% konverze po 35 minutách s $M_n = 63\ 500$ a $PDI = 1,48$ v toluenu při 80 °C, zatímco u komplexu s $-\text{SiMe}_2\text{Ph}$ byla polymerace dokončena pouze na 92% konverzi po 165 minutách s $M_n = 28\ 900$ a $PDI = 1,18$. V přítomnosti 1 ekv. exogenního alkoholu může být pozorována řízená polymerace laktidu. Polymerace LA za použití samotných komplexů nebo komplexu s $-\text{SiMe}_2\text{Ph}$ v kombinaci s BnOH v toluenu při 80 °C poskytuje PLA s lehkou heterotakticitou, která může být důsledkem stereochemicky aktivního volného elektronového páru na atomu cínu.^[77]



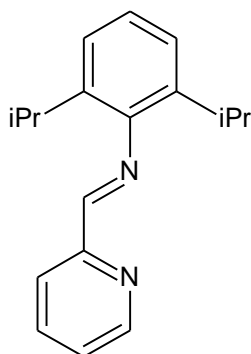
Obrázek 23: Objemné komplexy cínu na bázi alkoxydu a amidinátu

3. Cíle a záměry

Z literární rešerše vyplývá, že biodegradabilní polymery by mohli být slibným adeptem pro výrobu jednorázových a rozložitelných plastů. Jejich dostupnost z přírodních zdrojů je činí velmi atraktivními na trhu i ve výzkumu. Zástupci této skupiny polymerů jsou především polylaktidy, polykaprolaktony, ale také polymery obsahující amidové či uretanové skupiny. Pro syntézu těchto polymerů se nejvíce osvědčila polymerace cyklických monomerů s otevřením kruhu (ROP). Jak také vyplývá z literární rešerše, pozornost chemiků se v dnešní době věnuje ROP katalyzované pomocí kovových komplexů. Tato technika je velmi atraktivní v tom, že je možné připravit polymery s přesně definovanou strukturou, a to z důvodu toho, že polymerace probíhají živě a jsou dobře kontrolovatelné. Dobře definované polymery potom nacházejí uplatnění ve farmaceutickém průmyslu, medicíně či v určitých oblastech tkáňového inženýrství.

Z literární rešerše také vyplývá, že byla připravena celá řada amidů na bázi cínu, zinku či kovů 2. skupiny, které byly využity jako iniciátory pro ROP. Tyto amidové komplexy obsahují ve své struktuře širokou škálu ligandů, mezi které patří především β -diketiminátové, amidinátové, amidinát-heteroskorpionátové, N,N- nebo N,N,N-chelatující amidové ligandy. Valná část těchto komplexů dle zjištěných výsledků v literatuře katalyzovala polymeraci cyklických esterů úspěšně se ziskem poměrně vysokých konverzí a s nízkými hodnotami indexu polydisperzity. Výhodou těchto amidových komplexů je také fakt, že amidová skupina díky svému nukleofilnímu charakteru může atakovat karbonylový atom uhlíku v monomeru a zahájit tak polymerační proces. Tím pádem odpadá nutnost použít alkohol jako koiniciátor v průběhu polymerace. Dále je díky těmto katalyzátorům možné začlenit amidovou skupinu do polymeru jako koncovou skupinu a připravovat tak různé funkční materiály.

Studiem literatury se dále ukázalo, že amidy odvozené od α -iminopyridinového ligandu dosud nebyly při ROP laktidů a laktonů testovány. Vzhledem k tomu, že se naše skupina zabývá studiem reaktivity α -iminopyridinových ligandů, je prvotním cílem této diplomové práce syntéza amidů cínatých, zinečnatých a hořečnatých. Jako typický zástupce α -iminopyridinových ligandů byl do této studie vybrán 2-[2,6-(diisopropylfenyl)iminomethyl]pyridin **L**₁ (Obrázek 24).



Obrázek 24: α -iminopyridinový ligand **L₁**

Dalším cílem diplomové práce je pak testování katalytické aktivity připravených sloučenin při ring-opening polymeraci ϵ -kaprolaktonu a L-laktidu. S cílem studovat, zda tyto sloučeniny mohou iniciovat ROP bez přítomnosti alkoholu jako koiniciátoru, budou polymerace prováděny při absenci alkoholu. Pro srovnání budou polymerace vedené také v přítomnosti alkoholu a bude studován vliv na konverzi a kontrolu polymerace.

Cíle této diplomové práce tedy jsou:

- Příprava α -iminopyridinového ligandu **L₁**
- Syntéza amidů na bázi cínu, zinku a hořčíku odvozených od ligandu **L₁**
- Studium katalytické aktivity připravených sloučenin při ring-opening polymeraci L-laktidu v tavenině při absenci alkoholu nebo naopak v jeho přítomnosti
- Studium katalytické aktivity připravených sloučenin při ring-opening polymeraci ϵ -kaprolaktonu v roztoku při absenci alkoholu nebo naopak v jeho přítomnosti
- Porovnání vlivu alkoholu na průběh polymerace

4. Experimentální část

Všechny operace popsané v experimentální části byly provedeny, pokud není uvedeno jinak, v inertní atmosféře. Jako inertní plyn byl použit argon. Syntézy byly provedeny klasickou technikou Schlenkových baněk s využitím sept a kanyl.

4.1. Použité chemikálie

4.1.1. Rozpouštědla

<i>n</i> -Hexan:	p.a., Lach-Ner, s.r.o., Neratovice sušen pomocí zařízení Pure Solv–Innovative Technology
Toluen:	p.a., Lach-Ner, s.r.o., Neratovice sušen pomocí zařízení Pure Solv–Innovative Technology
Chloroform (CHCl ₃)	p.a., Lach-Ner, s.r.o., Neratovice
Tetrahydrofuran (THF)	p.a., Lach-Ner, s.r.o., Neratovice sušen pomocí zařízení Pure Solv–Innovative Technology
Chloroform-d ₁ (CDCl ₃)	Sigma-Aldrich, 99,8 %
Benzen-d ₆ (C ₆ D ₆)	Sigma-Aldrich, 99,8 %

4.1.2. Výchozí sloučeniny

L-laktid:	Sigma-Aldrich
ϵ -kapolakton	Sigma-Aldrich
Benzylalkohol	Sigma-Aldrich
Methylithium	Sigma-Aldrich
Et ₂ Zn	Sigma-Aldrich
Bu ₂ Mg	Sigma-Aldrich
<i>n</i> -Butyllithium (<i>n</i> -BuLi):	Sigma-Aldrich
2,6-diisopropylanilin	Sigma-Aldrich
SnCl ₂	Sigma-Aldrich
Me ₃ Al	Sigma-Aldrich

4.2. Metody strukturálního výzkumu

4.2.1. 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 NMR spektra byla měřena při frekvenci 500,13 MHz. Hodnoty ^1H chemických posunů byly vztaženy ke standardu Me_4Si ($\delta = 0,00$ ppm). Kladné hodnoty chemických posunů značí posun k nižšímu poli vzhledem ke standardu.

4.2.2. Rentgenostrukturální 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. Monokrystaly byly měřeny na skleněném vlákne v inertním oleji. Struktury byly řešeny přímými metodami Sir92^[78] s upřesněním pomocí programu čtverců SHELXL97^[79] 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.^[80]

4.2.3 Elementární analýza

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

4.2.4 Bod tání

Body tání byly měřeny pomocí stolního bodotávku Stuart MP3.

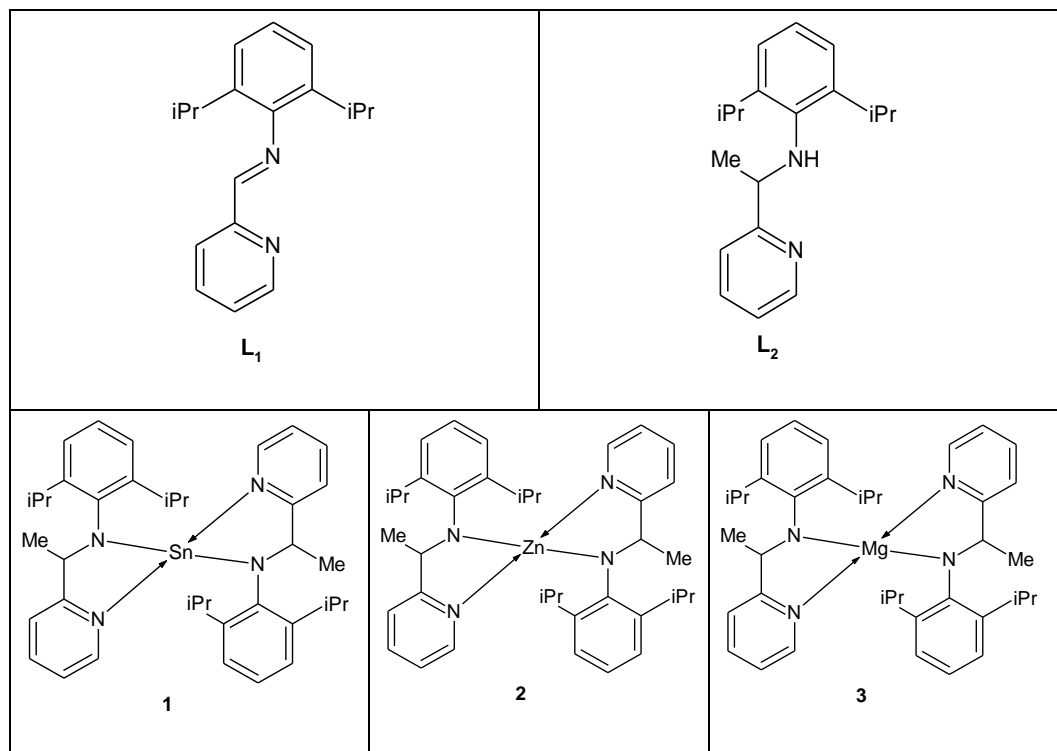
4.2.5 Gelová permeační chromatografie – GPC

Molekulové hmotnosti M_n výsledných PLA a PCL společně s hodnotami indexu polydisperzity (PDI) byly stanoveny pomocí standardní GPC s kalibrací na polystyren.

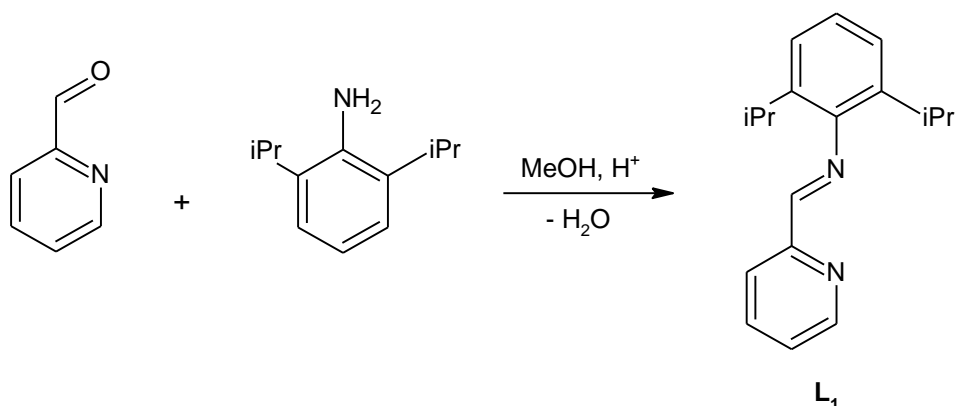
4.3 Syntéza a charakterizace

V rámci této diplomové práce byly připraveny následující sloučeniny:

Tabulka 1 – Připravené sloučeniny



Syntéza ligandu L₁



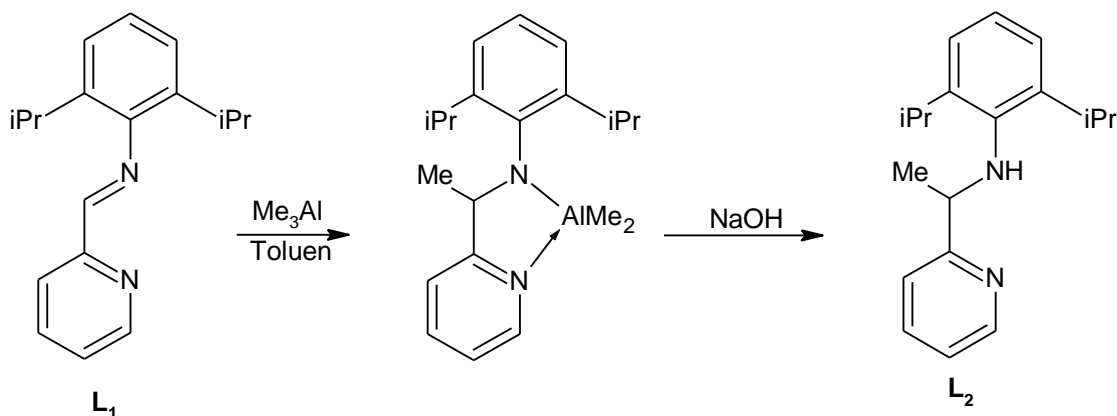
Pracovní postup:

2-formylpyridin (5,00 g, 46,7 mmol) a 2,6-diisopropylanilin (8,28 g, 46,7 mmol) byly rozpuštěny v methanolu (50 ml) a bylo přidáno několik kapek kyseliny mravenčí. Reakční směs byla zahřívána k refluxu po dobu 8 hodin. Po této době byl methanol za sníženého tlaku odpařen a odparek rozpuštěn v hexanu (20 ml). Ponechání tohoto roztoku při teplotě -20 °C poskytlo žlutý krystalický materiál charakterizovaný ¹H a ¹³C NMR spektroskopií jako ligand L₁.

Charakterizace:

Všechna analytická data se shodují s těmi popsány v literatuře.^[81]

Syntéza ligandu L₂



Pracovní postup:

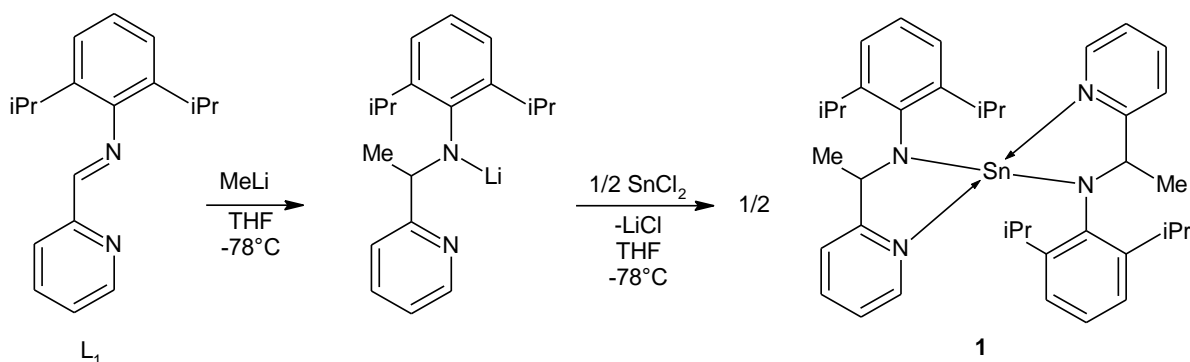
Ligand L₁ (2,00 g, 7,50 mmol) byl rozpuštěn v toluenu (20 ml). K tomuto roztoku byl po kapkách a za laboratorní teploty přidán roztok Me₃Al (3,76 ml; 2M). Reakční směs byla následně zahřívána k refluxu po dobu 5 hodin. Po této době byl k reakční směsi přidán vodný

roztok NaOH (50 ml, 1M). Organická fáze byla oddělena, promyta nasyceným roztokem NaCl (2x 50 ml) a vysušena bezvodým MgSO₄. Toluenový roztok byl za sníženého tlaku odpařen a odparek byl rozpuštěn v hexanu (5 ml). Ponechání tohoto roztoku při teplotě -20 °C poskytlo bezbarvý krystalický materiál charakterizovaný ¹H a ¹³C NMR spektroskopii jako ligand L₂.

Charakterizace:

Všechna analytická data se shodují s těmi popsány v literatuře.^[82]

Syntéza sloučeniny 1



Pracovní postup:

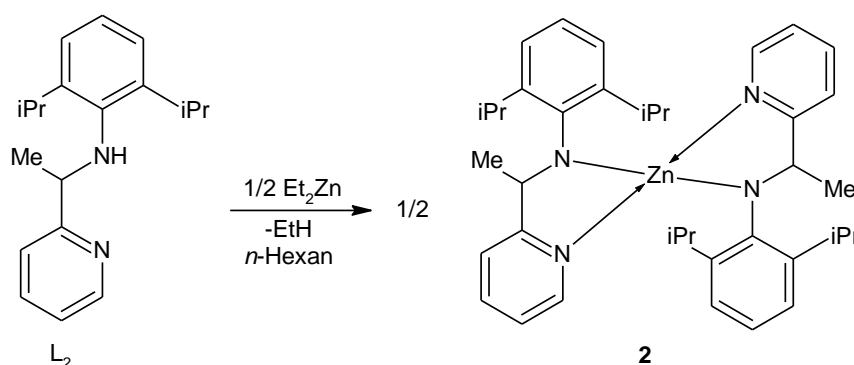
Ligand L₁ (1,00 g, 3,75 mmol) byl rozpuštěn v THF (20 ml). K tomuto roztoku byl po kapkách a při teplotě -78 °C přidán roztok MeLi (2,35 ml, 1,6M) za vzniku tmavě hnědého roztoku. Reakční směs byla míchána při laboratorní teplotě 1 hodinu. Po této době byla reakční směs přidána po kapkách a při teplotě -78 °C k roztoku SnCl₂ (0,35 g, 1,87 mmol) v THF (20 ml) za vzniku oranžového roztoku. Reakční směs byla následně míchána 2 hodiny při laboratorní teplotě. Po této době byla rozpouštědla za sníženého tlaku odpařena a odparek extrahován toluenem (20 ml). Toluenový filtrát byl odpařen a pevný zbytek promyt malým množstvím studeného hexanu (5 ml) za poskytnutí žlutého práškovitého materiálu charakterizovaného pomocí ¹H, ¹³C a ¹¹⁹Sn NMR spektroskopii jako sloučenina **1**. Monokrystalický materiál vhodný pro rentgenovou difrakční analýzu byl získán ochlazením nasyceného THF-hexanového roztoku na teplotu -20 °C.

Charakterizace:

M = 681,531 g/mol. b.t. = 113-117 °C. Elementární analýza: naměřeno/vypočteno [hm. %]: C 67,0/67,2; H 7,4/7,6. ¹H NMR (C₆D₆, 500,13): δ (ppm) 1,19 (d, 12H, CH₃(iPr), ³J(¹H, ¹H) = 6,8 Hz), 1,31 (d, 12H, CH₃(iPr), ³J(¹H, ¹H) = 6,8 Hz), 1,65 (d, 6H, CH₃CHN, ³J(¹H, ¹H) = 6,6 Hz), 3,56 (sept, 4H, CH(iPr), ³J(¹H, ¹H) = 6,8 Hz), 4,37 (q, 2H, CH₃CHN, ³J(¹H, ¹H) = 6,6 Hz), 6,64

(t, 2H, Py-*H*, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 8,0$ Hz), 6,69 (d, 2H, Py-*H*, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7,9$ Hz), 6,96 (t, 2H, Py-*H*, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7,9$ Hz), 7,14-7,20 (m, 6H, Ar-*H*), 8,55 (d, 2H, Py-*H*, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 8,0$ Hz). ^{13}C NMR (C_6D_6 , 125,72): δ (ppm) 21,8 ((CH_3)C-N), 24,0 (CH_3 (*i*Pr)), 24,1 (CH_3 (*i*Pr)), 27,7 (CH (*i*Pr)), 61,0 ((CH_3)C-N), 121,5, 121,6, 123,5, 123,6, 135,6, 142,1 142,2, 149,5, 163,5 (Ar-C). ^{119}Sn NMR (C_6D_6 , 186,36): δ (ppm) -159,1.

Syntéza sloučeniny 2



Pracovní postup:

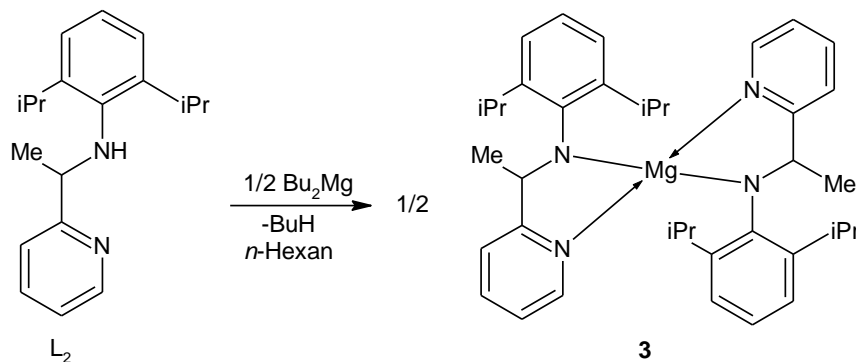
Ligand L_2 (0,50 g, 1,77 mmol) byl rozpuštěn v hexanu (5 ml). K tomuto roztoku byl po kapkách a při laboratorní teplotě přidán roztok Et_2Zn (0,89 ml, 1M) za vzniku žlutého roztoku. Reakční směs byla míchána při laboratorní teplotě 24 hodin. Během této doby došlo k tvorbě žluté sraženiny. Po odfiltrování a vysušení byl získán žlutý krystalický materiál charakterizovaný pomocí ^1H a ^{13}C NMR spektroskopii jako sloučenina **2**. Monokrystalický materiál vhodný pro rentgenovou difrakční analýzu byl získán ochlazením nasyceného hexanového roztoku na teplotu 4 °C.

Charakterizace:

$M = 628,24$ g/mol. b.t. = 119-123 °C. Elementární analýza: naměřeno/vypočteno [hm. %]: C 73,0/73,2; H 8,9/9,1. ^1H NMR (C_6D_6 , 500,13): δ (ppm) 1,10 (d, 12H, CH_3 (*i*Pr), $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6,8$ Hz), 1,23 (d, 12H, CH_3 (*i*Pr), $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6,8$ Hz), 1,57 (d, 6H, CH_3CHN , $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6,6$ Hz), 3,48 (sept, 4H, CH (*i*Pr), $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6,8$ Hz), 4,82 (q, 2H, CH_3CHN , $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6,6$ Hz), 6,52 (t, 2H, Py-*H*, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 8,0$ Hz), 6,75 (d, 2H, Py-*H*, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7,9$ Hz), 6,3 (t, 2H, Py-*H*, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7,9$ Hz), 7,05-7,25 (m, 6H, Ar-*H*), 8,14 (d, 2H, Py-*H*, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 8,0$ Hz). ^{13}C NMR (C_6D_6 , 125,72): δ (ppm) 20,9 ((CH_3)C-N), 24,2 (CH_3 (*i*Pr)), 24,5 (CH_3 (*i*Pr)), 28,0

(CH(*i*Pr)), 61,5 ((CH₃)C-N), 121,8, 122,3, 124,3, 125,6, 137,8, 142,5 144,8, 147,5, 161,7 (Ar-C).

Syntéza sloučeniny 3



Pracovní postup:

Ligand L_2 (0,74 g, 2,62 mmol) byl rozpuštěn v hexanu (5 ml). K tomuto roztoku byl po kapkách a při laboratorní teplotě přidán roztok Bu_2Mg (1,31 ml, 1M) za vzniku žlutého roztoku. Reakční směs byla míchána při laboratorní teplotě 24 hodin. Během této doby došlo k tvorbě žluté sraženiny. Po odfiltrování a vysušení byl získán žlutý krystalický materiál charakterizovaný pomocí 1H a ^{13}C NMR spektroskopii jako sloučenina **3**. Monokrystalický materiál vhodný pro rentgenovou difrakční analýzu byl získán ochlazením nasyceného hexanového roztoku na teplotu 4 °C.

Charakterizace:

$M = 587,121$ g/mol. b.t. = 126-130 °C. Elementární analýza: naměřeno/vypočteno [hm. %]: C 78,0/78,2; H 8,6/8,8. 1H NMR (C_6D_6 , 500,13): δ (ppm) 1,15 (d, 12H, $CH_3(iPr)$, $^3J(^1H, ^1H) = 7,0$ Hz), 1,28 (d, 12H, $CH_3(iPr)$, $^3J(^1H, ^1H) = 7,0$ Hz), 1,43 (d, 6H, CH_3CHN , $^3J(^1H, ^1H) = 6,8$ Hz), 3,75 (sept, 4H, $CH(iPr)$, $^3J(^1H, ^1H) = 7,0$ Hz), 4,63 (q, 2H, CH_3CHN , $^3J(^1H, ^1H) = 6,8$ Hz), 6,49 (t, 2H, Py-H, $^3J(^1H, ^1H) = 7,8$ Hz), 6,82 (d, 2H, Py-H, $^3J(^1H, ^1H) = 8,0$ Hz), 6,93 (t, 2H, Py-H, $^3J(^1H, ^1H) = 8,0$ Hz), 7,11-7,23 (m, 6H, Ar-H), 8,25 (d, 2H, Py-H, $^3J(^1H, ^1H) = 7,9$ Hz). ^{13}C NMR (C_6D_6 , 125,72): δ (ppm) 19,9 ((CH₃)C-N), 23,1 ($CH_3(iPr)$), 24,7 ($CH_3(iPr)$), 28,6 (CH(*i*Pr)), 63,7 ((CH₃)C-N), 119,7, 121,3, 123,8, 124,7, 138,5, 143,1 145,2, 148,8, 161,1 (Ar-C).

Obecný postup ROP L- LA v tavenině

Do předem vyžíhané a zvážené Schlenkovy baňky bylo naváženo vypočtené množství pevného katalyzátoru a L-laktidu dle poměru [LA]:[kat]. Reakce byla provedena v přítomnosti BzOH jako koiniciátoru ([BzOH]:[kat] = 5:1) či bez koiniciátoru. Celý proces byl proveden v inertní atmosféře argonu. Polymerace následně probíhala v tavenině při teplotě 140 °C po dobu 1 h. Po této době byla konverze polymerace stanovena pomocí ^1H NMR spektroskopie, a to integrací signálů odpovídající methinovým protonům v polymeru ($\delta = 5,08$ ppm) a monomeru ($\delta = 4,99$ ppm). Výsledný polymer byl následně rozpuštěn v malém množství chloroformu (1 ml) a vysrážen v nadbytku ledového methanolu (100 ml), vysušen do konstantní hmotnosti a analyzován pomocí GPC.

Obecný postup ROP ϵ -CL v roztoku

Do předem vyžíhané a zvážené Schlenkovy baňky bylo naváženo vypočtené množství čerstvě destilovaného ϵ -kapolaktonu, který byl rozpuštěn v toluenu do celkového objemu 5 ml. Reakce byla provedena v přítomnosti BzOH jako koiniciátoru ([BzOH]:[kat] = 1:1) či bez koiniciátoru. Nakonec bylo přidáno vypočtené množství katalyzátoru dle poměru [ϵ -CL]:[kat]. Celý proces byl proveden v inertní atmosféře argonu. Reakční směs byla následně zahřívána v olejové lázni na teplotu 80 °C po dobu 1 h. Po této době byla konverze polymerace stanovena pomocí ^1H NMR spektroskopie, a to integrací signálů odpovídající methylenovým protonům v polymeru ($\delta = 3,96$ ppm) a monomeru ($\delta = 4,13$ ppm). Výsledný polymer byl následně rozpuštěn v malém množství chloroformu (1 ml) a vysrážen v nadbytku ledového methanolu (100 ml), vysušen do konstantní hmotnosti a analyzován pomocí GPC.

5. Výsledky a diskuze

V této kapitole jsou shrnuty výsledky, které byly získány v rámci této diplomové práce. Připravené sloučeniny budou popsány z hlediska experimentálního a strukturního, a pokud je to možné, budou srovnány s doposud známými sloučeninami publikovanými v odborné literatuře.

5.1 Syntéza a charakterizace katalyzátorů

Jako první byl syntetizován ligand **L₁**, a to reakcí 2-formylpyridinu s 2,6-diisopropylanilinem v methanolu při použití kyseliny mravenčí jako katalyzátoru reakce (Schéma 1).^[81]

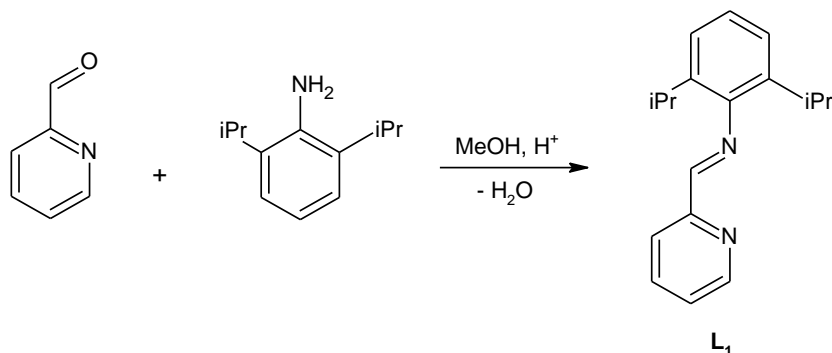


Schéma 1: Příprava ligandu **L₁**

Ligand **L₁** byl izolován jako žlutý krystalický materiál charakterizovaný pomocí ¹H a ¹³C NMR spektroskopie. Analytická data pro ligand **L₁** jsou shodná s těmi v literatuře.^[81]

Ligand **L₁** byl nejprve použit pro přípravu sloučeniny **1**. V prvním kroku byl ligand **L₁** nechán reagovat s jedním ekvivalentem MeLi. Touto reakcí dochází ke karblithiaci iminové CH=N funkční skupiny a vzniku odpovídajícího lithného amidu **L₁Li** (viz. Schéma 2). Takto *in-situ* připravený amid lithný **L₁Li** byl následně využit v reakci se SnCl₂ v molárním poměru 2:1. Tato reakce poskytla substituovaný amid cínatý **1** (viz. Schéma 2).

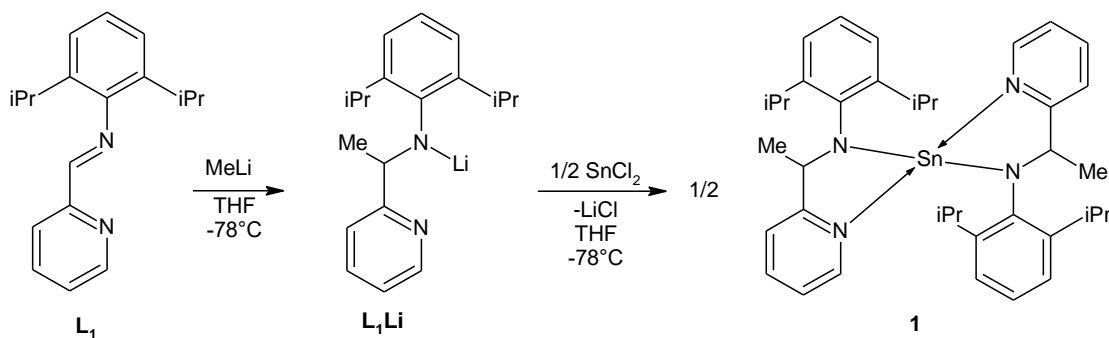
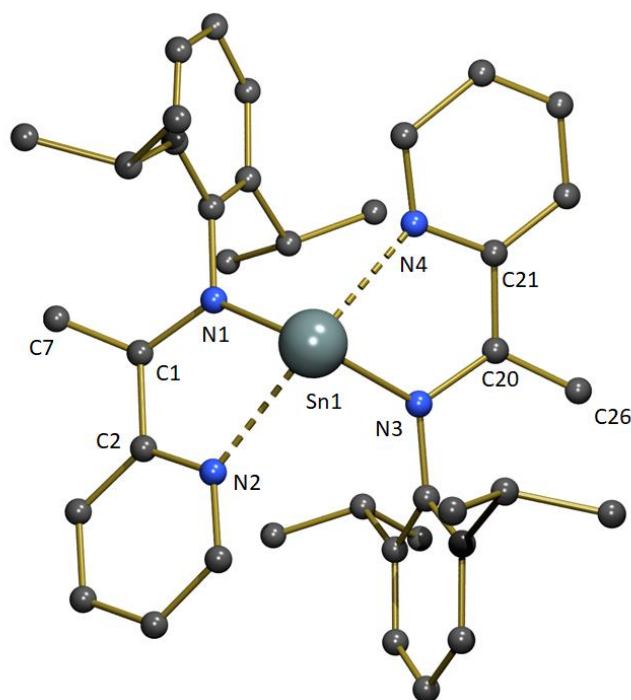


Schéma 2: Syntéza sloučeniny **1**

Sloučenina **1** byla izolována jako žlutý práškový materiál a byla charakterizována pomocí ^1H , ^{13}C and ^{119}Sn NMR spektroskopie.

V ^1H NMR spektru sloučeniny **1** byly nalezeny dva doublety s chemickým posunem $\delta = 1,19$ a $1,39$ ppm a septet s chemickým posunem $\delta = 3,56$ ppm odpovídající isopropylovým skupinám. Dále fragment $\text{CH}_3(\text{H})\text{C}-\text{N}$ rezonuje jako doublet ($\delta = 1,65$ ppm) a kvartet ($\delta = 4,37$ ppm). V ^{13}C NMR spektru byla nalezena očekávaná sada signálů, kdy asi nejdůležitějším signálem je ten s chemickým posunem $\delta = 61,0$ ppm. Přítomnost tohoto signálu jednoznačně dokazuje chemickou transformaci imínové $\text{CH}=\text{N}$ skupiny na fragment $\text{CH}_3(\text{H})\text{C}-\text{N}$. Ve ^{119}Sn spektru sloučeniny **1** byl nalezen pouze jeden signál s chemickým posunem $\delta = -159,1$ ppm. Tento signál svojí hodnotou spadá do rozmezí hodnot nalezených u cínatých amidů popsanych v literatuře ($-341,3 - 158$ ppm).^[83a-e]

Molekulová struktura sloučeniny **1** byla také potvrzena rentgenovou difrakční analýzou a je znázorněna na Obrázku 25 spolu s vybranými strukturními parametry. Centrální atom cínu je ve sloučenině jedna čtyř-koordinovaný a díky přítomnosti stereochemicky aktivního volného elektronového páru má koordinační okolí atomu cínu tvar deformované trigonální bipyramidy s $\tau = 0,68$ (trigonální bipyramida: $\tau = 1$, tetragonální pyramida: $\tau = 0$). Dusíkové atomy N2 a N4 leží v axiálních pozicích a zbylé atomy dusíku N1 a N3 a volný elektronový pár leží v ekvatoriální rovině. Vazebný úhel N2-Sn1-N4 ($147,50(13)^\circ$) se významně odchyľuje od 180° , což má za následek odklon od ideálního trigonálně bipyramidálního uspořádání. Vazebné vzdálenosti N1-Sn1 a N3-Sn1 mají hodnotu $2,136(4)$ Å a $2,215(18)$ Å a indikují přítomnost kovalentní vazby mezi atomy dusíku a cínu ($(\sum_{\text{covSB}}(\text{Sn},\text{N}) = 2,11 \text{ Å})$ ^[85]. Podobné hodnoty vazebných vzdáleností byly také publikovány pro příbuzné sloučeniny odvozené od 2,6-bis(imino)pyridinového ligandu (DIMPY) ($2,109$ Å a $2,204$ Å).^[86] Vazebné vzdálenosti N2-Sn1 a N4-Sn1 ($2,434(4)$ Å a $2,431(3)$ Å) jsou delší a jsou srovnatelné s již zmíněnými publikovanými sloučeninami ($2,319$ Å a $2,321$ Å)^[86] a značí koordinační vazbu mezi pyridinovými atomy dusíku a centrálním atomem cínu.



Obrázek 25: Molekulová struktura sloučeniny **1** s vybranými vazebnými vzdálenostmi [Å] a úhly [°]: N1-Sn1 2,136(4), N2-Sn1 2,434(4), N3-Sn1 2,215(18), N4-Sn1 2,431(3), C1-N1 1,427(8), C20-N3 1,312(19), N1-Sn1-N3 106,8(6), N1-Sn1-N4 88,95(13), N2-Sn1-N1 70,80(13), N2-Sn1-N3 89,3(5), N2-Sn1-N4 147,50(13), N3-Sn1-N4 69,2(5), C2-C1-N1 111,3(5), C21-C20-N3 116,7(10).

Pokusy o přípravu analogických amidů zinečnatého a hořečnatého nicméně výše uvedenou metodou selhaly a poskytovaly malé výtěžky a produkty o nízké čistotě. Pro přípravu těchto amidů byla proto zvolena jiná syntetická metoda, která zahrnuje reakci ligandu obsahujícího NH fragment s alkyl-kovovými činidly. Touto metodou by mělo dojít ke vzniku odpovídajících amidů za současného uvolnění alkanu. Z tohoto důvodu byl připraven ligand **L2** obsahující právě NH fragment. Jeho příprava vychází z ligandu **L1**. Redukce iminové CH=N funkční skupiny na (Me)CH-NH fragment byla provedena reakcí s Me₃Al, kdy dochází ke karbaluminaci CH=N skupiny. Následná bazická hydrolyza pak poskytuje ligand **L2** (Schéma 3).^[82]

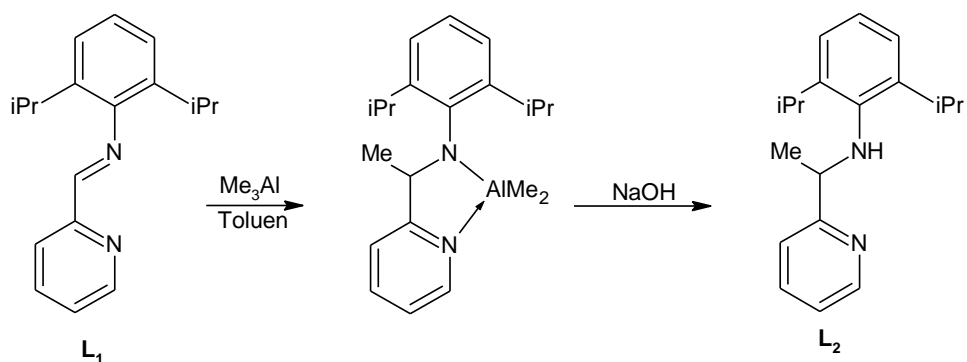


Schéma 3: Syntéza ligandu **L**₂

Ligand **L**₂ byl izolován taktéž jako bezbarvý krystalický materiál charakterizovaný pomocí ¹H a ¹³C NMR spektroskopie. Analytická data pro ligand **L**₂ jsou shodná s těmi v literatuře.^[82]

Tento ligand **L**₂ byl tedy následně využit pro syntézu amidu zinečnatého **2**, a to reakcí s Et₂Zn v molárním poměru 2:1.

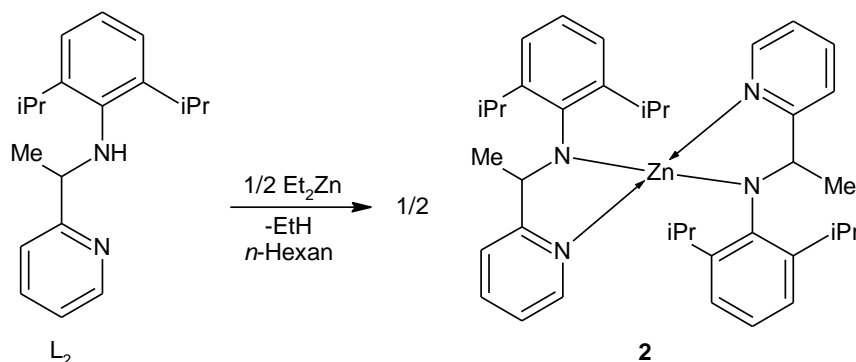
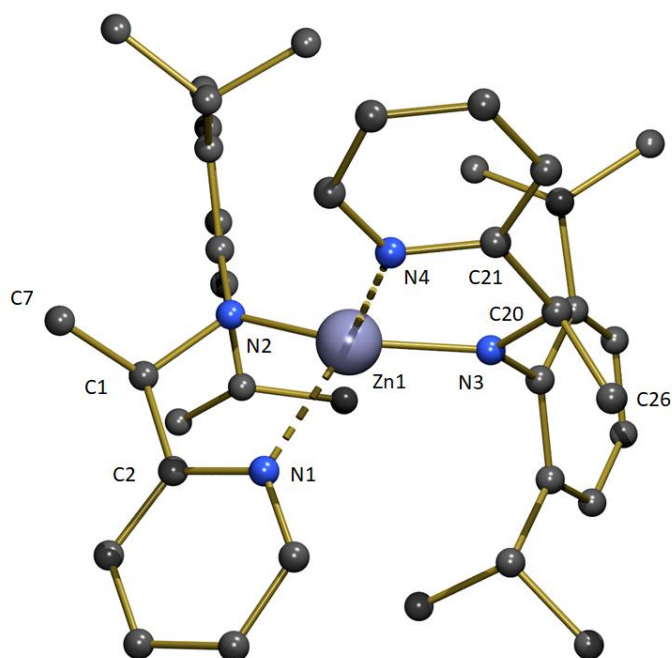


Schéma 4: Syntéza sloučeniny **2**

Sloučenina **2** byla izolována jako žlutý krystalický materiál a byla charakterizována pomocí ¹H, ¹³C NMR spektroskopie.

V ¹H NMR spektru sloučeniny **2** byly nalezeny dva doublety s chemickým posunem $\delta = 1,10$ a $1,23$ ppm a septet s chemickým posunem $\delta = 3,48$ ppm odpovídající isopropylovým skupinám. Dále fragment CH₃(H)C-N rezonuje jako doublet ($\delta = 1,57$ ppm) a kvartet ($\delta = 4,82$ ppm). V ¹³C NMR spektru byla nalezena očekávaná sada signálů, kdy asi nejdůležitějším signálem je ten s chemickým posunem $\delta = 61,5$ ppm. Přítomnost tohoto signálu jednoznačně dokazuje chemickou transformaci imínové CH=N skupiny na fragment CH₃(H)C-N.

Molekulová struktura sloučeniny **2** byla také potvrzena rentgenovou difrakční analýzou a je znázorněna na Obrázku 26 spolu s vybranými strukturálními parametry. Centrální atom zinku je ve sloučenině **2** čtyř-koordinovaný a jeho koordinační okolí zaujímá geometrii, kterou lze popsat jako deformovaný tetraedr. Vazebné úhly N1-Zn1-N2 a N3-Zn1-N4 mají hodnoty 82,96(6)°. Vazebné vzdálenosti N2-Zn1 a N3-Zn1 mají hodnotu 1,9001(13) Å a indikují přítomnost kovalentní vazby mezi atomy dusíku a zinku ($(\sum_{\text{covSB}}(\text{Zn},\text{N}) = 1,89 \text{ Å})^{[85]}$). Naopak vazebné vzdálenosti N1-Zn1 a N4-Zn1 jsou delší (2,1222(15) Å) a značí koordinační vazbu mezi pyridinovými atomy dusíku a centrálním atomem zinku. Tyto vazebné vzdálenosti jsou srovnatelné s těmi nalezenými u příbuzných sloučenin odvozených také pyridin-amidových ligandů (kovalentní N-Zn: 1,905 – 1,931 Å; koordinační N→Zn: 2,062 – 2,093 Å).^[87]



Obrázek 26: Molekulová struktura sloučeniny **2** s vybranými vazebnými vzdálenostmi [Å] a úhly [°]: N1-Zn1 2,1222(15), N2-Zn1 1,9001(13), N3-Zn1 1,9001(13), N4-Zn1 2,1222(15), C1-N2 1,452(2), C20-N3 1,452(2), N1-Zn1-N2 82,96(6), N1-Zn1-N3 120,71(5), N1-Zn1-N4 107,16(5), N2-Zn1-N3 141,85(6), N2-Zn1-N4 120,71(5), N3-Zn1-N4 82,96(6), C2-C1-N2 110,29(13), C21-C20-N3 110,29(13).

Posledním připraveným katalyzátorem byla sloučenina **3**, která byla získána analogicky jako sloučenina **2**, a to reakcí ligandu **L2** s Bu₂Mg v molárním poměru 2:1. (Schéma 5)

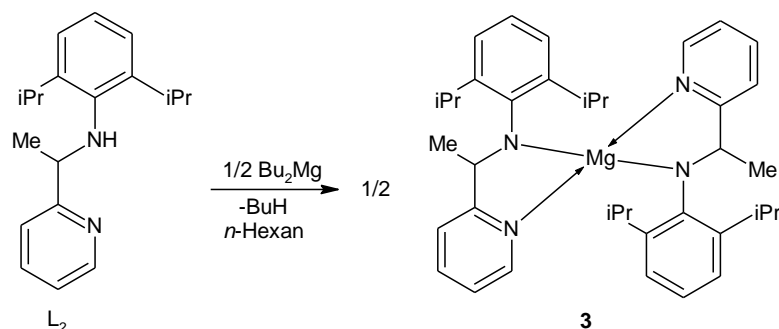
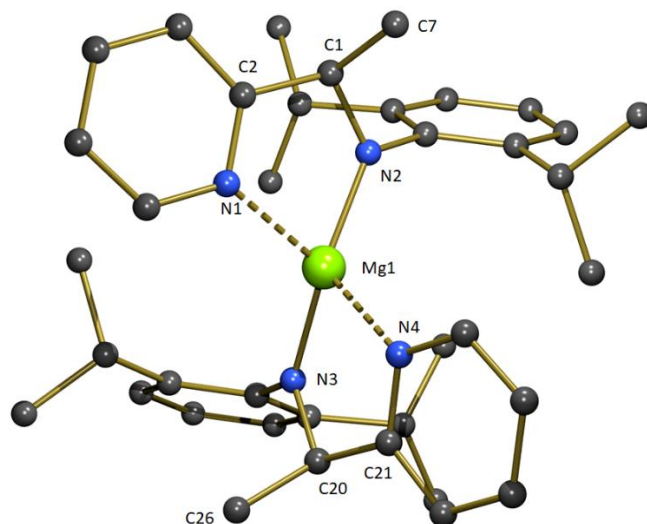


Schéma 5: Syntéza sloučeniny **1**

Sloučenina **3** byla izolována jako žlutý krystalický materiál a byla charakterizována pomocí 1H , ^{13}C NMR spektroskopie.

V 1H NMR spektru sloučeniny **3** byly nalezeny dva doublety s chemickým posunem $\delta = 1,15$ a $1,28$ ppm a septet s chemickým posunem $\delta = 3,75$ ppm odpovídající isopropylovým skupinám. Dále fragment $CH_3(H)C-N$ rezonuje jako doublet ($\delta = 1,43$ ppm) a kvartet ($\delta = 4,63$ ppm). V ^{13}C NMR spektru byla nalezena očekávaná sada signálů, kdy asi nejdůležitějším signálem je ten s chemickým posunem $\delta = 63,7$ ppm. Přítomnost tohoto signálu jednoznačně dokazuje chemickou transformaci iminové $CH=N$ skupiny na fragment $CH_3(H)C-N$.

Molekulová struktura sloučeniny **3** byla potvrzena rentgenovou difrakční analýzou a je znázorněna na Obrázku 27 spolu s vybranými strukturními parametry. Centrální atom hořčíku je ve sloučenině **3** čtyř-koordinovaný s geometrickým okolím deformovaného tetraedru. Vazebné úhly $N1-Mg1-N2$ a $N3-Mg1-N4$ mají hodnoty $82,11(5)^\circ$. Vazebné vzdálenosti $N2-Mg1$ a $N3-Mg1$ mají hodnotu $1,9629(11)$ Å a jsou nepatrně kratší než součet kovalentních poloměrů atomů hořčíku a dusíku pro jednoduchou vazbu ($(\sum_{covSB}(Mg,N) = 2,10 \text{ Å})^{[85]}$). Dále jsou tyto vazebné vzdálenosti kratší než kovalentní vazby $N-Mg$ nalezené u příbuzných sloučenin odvozených od 2,6-bis(imino)pyridinových ligandů (DIMPY) ($2,017 - 2,155$ Å).^[88a-c] Vazebné vzdálenosti $N1-Mg1$ a $N4-Mg1$ ($2,1269(15)$ Å) spadají do hodnot koordinačních vazeb mezi pyridinovými atomy dusíku a centrálním atomem hořčíku nalezených u výše zmíněných DIMPY-stabilizovaných hořečnatých amidů ($2,023 - 2,180$ Å).^[88a-c]



Obrázek 27: Molekulová struktura sloučeniny **3** s vybranými vazebnými vzdálenostmi [Å] a úhly [°]: N1-Mg1 2,1269(15), N2-Mg1 1,9629(11), N3-Mg1 1,9629(11), N4-Mg1 2,1269(15), C1-N2 1,456(2), C20-N3 1,456(2), N1-Mg1-N2 82,11(5), N1-Mg1-N3 122,71(5), N1-Mg1-N4 113,13(6), N2-Mg1-N3 137,69(6), N2-Mg1-N4 122,71(5), N3-Mg1-N4 82,11(5), C2-C1-N2 110,75(12), C21-C20-N3 110,75(12).

5.2 Polymerace L-laktidu a ϵ -kaprolaktonu

Ring-opening polymerace L-laktidu

Sloučeniny **1-3**, které byly v rámci této diplomové práce připraveny, byly následně použity jako katalyzátory při ring-opening polymeracích L-laktidu a ϵ -kaprolaktonu. V případě L-laktidu se jednalo o polymerace v tavenině při teplotě 140°C, zatímco polymerace ϵ -kaprolaktonu byla prováděna v roztoku toluenu při teplotě 80 °C. Molární poměry [monomer]:[katalyzátor] pro tyto polymerace byly 80:1, 200:1 a 400:1. Polymerace byly prováděny buď za přídavku koiniciátoru, kterým byl v tomto případě benzylalkohol, či bez koiniciátoru. Po ukončení polymerace byla následným přídavkem CH₃COOH stanovena konverze pomocí ¹H NMR spektroskopie. Vzniklé polymery byly izolovány vysrážením v ledovém methanolu a vysušeny. Molekulové hmotnosti produktů a indexy polydisperzity byly stanoveny GPC analýzou.

Prvním použitým katalyzátorem pro polymeraci L-laktidu byla sloučenina **1**. Tento katalyzátor byl velmi aktivní pro tento typ polymerace, která byla prováděna v tavenině. Z výsledků v Tabulce 2 lze snadno odvodit, že při použití koiniciátoru byly hodnoty konverzí znatelně vyšší než v případě polymerací bez koiniciátoru. Taktéž indexy polydisperzity dosahovaly nižších hodnot, a to v rozmezí 1,43-1,88. Konverze při použití koiniciátoru byly

v případě molárního poměru [kat]:[LA] = 1:80 a 1:200 téměř stoprocentní a dosahovaly 99%. U molárního poměru 1:400 byla konverze 95%. Z toho jednoznačně vyplývá, že koiniciátor pozitivně podporuje proces polymerace. Polymerace bez použití koiniciátoru poskytovala širší indexy polydisperzity v rozmezí 2,47-3,05, což indikuje horší kontrolovatelnost reakce. Konverze v tomto případě a při poměru 1:80 dosahovala 94% a při poměru 1:200 88%. Zajímavostí je, že při porovnání s ostatními katalyzátory připravenými v rámci této diplomové práce, sloučenina **1** vykazovala výbornou aktivitu i při poměru [kat]:[LA] = 1:400 bez použití koiniciátoru, kde konverze dosahovala hodnoty 73%. Experimentální molekulová hmotnost M_n odpovídala teoretické molekulové hmotnosti pouze při poměru [kat]:[LA] = 1:80, a to jak při použití koiniciátoru, tak i bez jeho přítomnosti. Se zvyšujícím se poměrem [kat]:[LA] byly experimentální molekulové hmotnosti M_n v porovnání s teoretickými vždy nižší.

Tabulka 2: Výsledky polymerace L-laktidu při použití sloučeniny **1** jako katalyzátoru

T [°C]	L-LA:kat:BzOH	t [h]	konv. [%] ^a	$M_{n,teor.}$ [g/mol] ^b	$M_{n,GPC}$ [g/mol]	M_n [g/mol] ^c	PDI
140	80:1:0	1	94	10800	19254	11200	3,05
140	200:1:0	1	88	25400	30743	17800	3,00
140	400:1:0	1	73	42100	46777	27100	2,47
140	80:1:5	1	99	2400	4428	2600	1,43
140	200:1:5	1	99	5800	8158	4700	1,64
140	400:1:5	1	95	11100	12222	7100	1,88

a) změřeno pomocí ¹H NMR spektroskopie

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

c) vypočteno dle rovnice: $M_{n,GPC} \cdot 0,58^{[84]}$

Sloučenina **2** byla při polymeraci L-laktidu daleko méně aktivní než sloučenina **1**, což je demonstrováno výsledky uvedenými v Tabulce 3. U polymeračních testů, které byly prováděny bez koiniciátoru jsou hodnoty konverzí daleko nižší než v případě sloučeniny **1** a taktéž hodnoty PDI dosahují větších hodnot v rozmezí 3,74-4,00. Konverze při molárním poměru 1:80 dosahovala 57% a při 1:200 51%. Při molárním poměru 1:400 byla konverze dokonce nulová a k zahájení polymerace vůbec nedošlo. V přítomnosti benzylalkoholu byly hodnoty konverze znatelně vyšší. V případě molárního poměru [kat]:[LA] = 1:80 byla konverze dokonce 92%. Zajímavostí je, že konverze při molárním poměru 1:400 byla v přítomnosti koiniciátoru vyšší (76%) než u poměru 1:200 (55%), což mohlo být způsobeno špatnou náložkou katalyzátoru. Indexy polydisperzity se pohybovali v rozmezí 1,27-2,07 a zejména

polymerace vedená při [kat]:[LA]:[BzOH] = 1:80:5 vykazuje dobrou kontrolovatelnost polymerace. O tomto faktu svědčí i velmi dobrá shoda mezi teoretickou a experimentální hodnotou molekulové hmotnosti M_n .

Tabulka 3: Výsledky polymerace L-laktidu při použití sloučeniny **2** jako katalyzátoru

T [°C]	L-LA:kat:BzOH	t [h]	konv. [%] ^a	$M_{n,teor.}$ [g/mol] ^b	$M_{n,GPC}$ [g/mol]	M_n [g/mol] ^c	PDI
140	80:1:0	1	57	6600	12351	7200	3,74
140	200:1:0	1	51	14700	14117	8200	4,00
140	400:1:0	1	0	-	-	-	-
140	80:1:5	1	92	2200	3568	2100	1,27
140	200:1:5	1	55	3300	4337	2500	1,94
140	400:1:5	1	76	8900	13104	7600	2,07

a) změřeno pomocí ¹H NMR spektroskopie

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

c) vypočteno dle rovnice: $M_{n,GPC} \cdot 0,58^{[84]}$

Nejméně aktivní při polymeraci L-laktidu byla sloučenina **3**, což dokládají výsledky v Tabulce 3.

Tabulka 4: Výsledky polymerace L-laktidu při použití sloučeniny **3** jako katalyzátoru

T [°C]	L-LA:kat:BzOH	t [h]	konv. [%] ^a	$M_{n,teor.}$ [g/mol] ^b	$M_{n,GPC}$ [g/mol]	M_n [g/mol] ^c	PDI
140	80:1:0	1	42	4800	3452	2000	1,38
140	200:1:0	1	21	6100	5113	3000	1,48
140	400:1:0	1	0	-	-	-	-
140	80:1:5	1	64	1600	3469	2000	1,39
140	200:1:5	1	27	1700	4494	2600	1,53
140	400:1:5	1	0	-	-	-	-

a) změřeno pomocí ¹H NMR spektroskopie

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

c) vypočteno dle rovnice: $M_{n,GPC} \cdot 0,58^{[84]}$

Pokud byly polymerace prováděny bez přítomnosti koiniciátoru, tak bylo dosaženo nízkých konverzí, a to 42% při molárním poměru 1:80 a pouhých 21% při molárním poměru 1:200. Pro molární poměr 1:400 byla konverze nulová. I přes fakt, že indexy polydisperzity

připravených polymerů jsou relativně nízké 1,38 a 1,48, dosažené molekulové hmotnosti M_n neodpovídají teoretickým hodnotám. V případě, kdy byl použit koiniciátor se výsledky příliš nelišily. Konverze u poměru 1:80 byla mírně vyšší a dosahovala 64% a u poměru 1:200 byla jen nepatrně vyšší a dosahovala 27%. Indexy polydisperzity byly taktéž nízké jako v předchozím případě a pohybovali se v rozmezí 1,39 – 1,53. Ani v tomto případě polymerace při molárním poměru 1:400 neprobíhala. Při použití koiniciátoru experimentální hodnoty při poměru 1:80 (2000 g/mol) a 1:200 (2600 g/mol) částečně odpovídají těm teoretickým (1600 g/mol při 1:80 a 1700 g/mol při 1:200).

Z uvedených dat vyplývá, že amidová skupina ve sloučeninách **1 - 3** je schopná atakovat karbonylový uhlík L-laktidu, a tím samostatně zahájit polymeraci. Nicméně dosažené konverze a kontrola nad polymerací jsou nižší než při použití benzylalkoholu jako koiniciátoru. Z hodnot dále vyplývá, že kontrolovatelnost polymerace klesá se vzrůstajícím poměrem [kat]:[LA]. To může mít příčinu ve zvýšeném podílu transesterifikačních reakcích a jiných vedlejších reakcí. Dále může být příčina ztráty kontroly nad polymerací stopovým podílem vlhkosti v monomeru, která se do systému vnáší ve větším množství při vyšších molárních poměrech [kat]:[LA]. Tato zbytková vlhkost má pak negativní dopad na stabilitu katalyzátoru a může docházet během polymerace k jeho degradaci.

Ring-opening polymerace ϵ -kaprolaktonu

Sloučenina **1** byla v případě roztokové polymerace ϵ -kaprolaktonu neaktivní, a tudíž byly všechny konverze nulové, což je patrné z Tabulky 5. Důvodem neaktivity sloučeniny **1** při ROP ϵ -kaprolaktonu je pravděpodobně rychlý rozklad sloučeniny v roztoku při zvýšené teplotě.

Tabulka 5: Výsledky polymerace ϵ -kaprolaktonu při použití sloučeniny **1** 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
80	80:1:0	1	0	-	-	-	-
80	200:1:0	1	0	-	-	-	-
80	400:1:0	1	0	-	-	-	-
80	80:1:1	1	0	-	-	-	-
80	200:1:1	1	0	-	-	-	-
80	400:1:1	1	0	-	-	-	-

a) změřeno pomocí ¹H NMR spektroskopie

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

c) vypočteno dle rovnice: $M_{n,GPC} \cdot 0,56^{[84]}$

Oproti sloučenině **1** sloučenina **2** již při ROP ϵ -kaprolaktonu vykazovala jistou katalytickou aktivitu (Tabulka 6). V nepřítomnosti benzylalkoholu jako koiniciátoru dosahovala polymerace nejvyšší konverze při molárním poměru [kat]:[ϵ -CL] = 1:80 (92%). Postupným zvyšováním množství monomeru se však konverze drasticky snížily (5% pro 1:200 a 0% pro 1:400). Při použití benzylalkoholu byly naměřeny vyšší konverze, kde pro poměr 1:80 byla konverze dokonce 100% a pro molární poměr 1:200 69%. Nicméně sloučenina **2** byla v případě nejvyššího molárního poměru 1:400 neaktivní, tak jako v případě absence koiniciátoru. Index polydispersity připravených PCL se pohybuje v rozmezí 1,32-1,40, avšak experimentální molekulové hmotnosti M_n neodpovídají těm teoretickým, což může mít příčinu v transesterifikačních reakcích během polymerace.

Tabulka 6: Výsledky polymerace ϵ -kaprolaktonu při použití sloučeniny **2** 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
80	80:1:0	1	92	8400	21913	12300	1,32
80	200:1:0	1	5	-	-	-	-
80	400:1:0	1	0	-	-	-	-
80	80:1:1	1	100	9200	5869	3300	1,32
80	200:1:1	1	69	15900	4722	2600	1,40
80	400:1:1	1	0	-	-	-	-

a) změřeno pomocí ¹H NMR spektroskopie

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

c) vypočteno dle rovnice: $M_{n,GPC} \cdot 0,56^{[84]}$

Sloučenina **3** byla v případě polymerace ϵ -kaprolaktonu při molárním poměru [kat]:[ϵ -CL] = 1:80 ze všech sloučenin nejaktivnější, a to v přítomnosti i absenci benzylalkoholu. Konverze dosahovala rovných 100% a polymerace proběhla v řádu několika vteřin, a to dokonce při laboratorní teplotě, zatímco u ostatních katalyzátorů probíhaly reakce výhradně při 80 °C (Tabulka 7). Pro molární poměr 1:200 bez koiniciátoru byla konverze velmi nízká a dosahovala pouze 10%. Katalyzátor byl v případě molárního poměru 1:400 neaktivní. Při použití koiniciátoru byla již pro poměr 1:200 naměřena vyšší konverze 63% a byla zde naměřena i nízká konverze pro molární poměr 1:400, která dosahovala 12%. Indexy polydispersity PCL pro polymerace bez koiniciátoru byly v rozmezí 4,59-7,56 a značí velmi špatnou kontrolu nad polymerací. I přes fakt, že při molárních poměrech 1:80 a 1:200 při použití

benzylalkoholu, experimentální molekulové hmotnosti M_n velmi dobře korelovaly s teoretickými, ani v tomto případě nelze hovořit o řízené polymeraci, neboť distribuce molekulových hmotností dosahovala hodnot 2,21-4,20. Možnou příčinou této špatné kontroly může být rychlý proces polymerace, kdy se systém stal ihned na počátku reakce velmi viskózní, což znemožnilo snadný přístup monomeru k aktivním centrům.

Tabulka 7: Výsledky polymerace ϵ -kaprolaktonu při použití sloučeniny **3** 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
80	80:1:0	1	100	9100	80760	45200	4,59
80	200:1:0	1	10	2300	29146	16300	7,56
80	400:1:0	1	0	-	-	-	-
80	80:1:1	1	100	9200	16483	9200	2,21
80	200:1:1	1	63	14500	26193	14700	3,72
80	400:1:1	1	12	7000	28502	16000	4,20

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: $M_{n,GPC} \cdot 0,56^{[84]}$

Ze získaných výsledků je možné odvodit, že amidická skupina je u roztokové polymerace taktéž schopna atakovat karbonylový uhlík ϵ -kaprolaktonu a je tedy schopna samostatně zahájit polymeraci. Při použití koiniciátoru jsou však dosažené konverze vyšší než při jeho absenci, a stejně tak kontrola nad polymerací je lepší. Z hodnot také vyplývá, že kontrolovatelnost polymerace klesá se vzrůstajícím poměrem [kat]:[ϵ -CL]. Příčinu špatné kontrolovatelnosti lze opět hledat ve zvýšeném počtu transesterifikačních reakcí nebo jiných vedlejších reakcí. Ztráta kontroly nad polymerací může být také způsobena stopovým podílem vlhkosti v monomeru, která se může v systému vyskytovat ve velkém množství v případě využití vyšších molárních poměrů [kat]:[ϵ -CL]. Stabilita katalyzátoru může být touto zbytkovou vlhkostí velmi negativně ovlivněna a během polymerace pak může docházet k jeho degradaci.

6. Závěr

V rámci této diplomové práce byla vypracována literární rešerše zaměřující se na využití amidů na bázi zinku, cínu či kovů 2. skupiny jakožto katalyzátorů ring-opening polymerace (ROP). Z literatury vyplývá, že tyto komplexy jsou vhodnými katalyzátory pro tento typ polymerace. Díky metodě ROP je možno připravit polymery s předem definovanou strukturou, a to především z důvodu dobré kontrolovatelnosti reakce. Takto připravené polymery mohou být dále využívány v mnoha odvětvích průmyslu a medicíny.

V rámci experimentální části byly připraveny amidy na bázi cínu (**1**), zinku (**2**) a hořčíku (**3**). Jejich příprava vycházela z α -iminopyridinového ligandu **L1**. Tyto sloučeniny byly následně využity jako katalyzátory ring-opening polymerací L-laktidu a ϵ -kaprolaktonu. Polymerace byly prováděny buď v přítomnosti benzylalkoholu jako koiniciátoru, či při jeho absenci. Studie ukázala, že sloučeniny **1-3** jsou schopné katalyzovat ROP i bez použití koiniciátoru. Z výsledků je však jasně patrné, že takto vedené polymerace poskytovaly nízké konverze s velmi širokým rozmezím indexu polydisperzity získaných polymerů. Při polymeraci L-laktidu se nejvíce osvědčil amid cínatý (**1**), který byl při všech stanovených molárních poměrech velmi aktivní a bylo dosahováno vysokých konverzí s nízkými hodnotami indexu polydisperzity. Sloučenina **2** katalyzovala polymeraci L-laktidu relativně dobře v přítomnosti koiniciátoru, zatímco u sloučeniny **3** byly výsledky v obou případech podobné. Při roztokové polymeraci ϵ -kaprolaktonu byla naopak sloučenina **1** kompletně neaktivní a sloučenina **3** dominovala. Při nejnižším daném poměru dokonce polymerace s tímto katalyzátorem vykazovaly 100% konverze během několika sekund, a to i při laboratorní teplotě. Avšak polymerace byly málo řízené, což jasně vyplývalo z hodnot indexů polydisperzity. Sloučenina **2** v roztoku vykazovala také vysokou aktivitu při nízkých molárních poměrech, avšak při vyšší teplotě a během delší doby. Celkově je však možno usoudit, že tyto amidické sloučeniny byly pro tento typ ring-opening polymerací vhodnými katalyzátory.

7. Literatura

- [1] I. Vroman, L. Tighzert, Biodegradable Polymers, *Materials*, **2009**, 2 (2), 307-344
- [2] N. Lucas, C. Bienaime, C. Belloy, M. Queneudec, F. Silvestre, J.E. Nava-Saucedo, Polymer biodegradation: mechanisms and estimation techniques. *Chemosphere* **2008**, 73, 429–442.
- [3] a) J.L. Willett, Mechanical properties of LDPE/granular starch composites. *J. Appl. Polym. Sci.* **1994**, 54, 1685–1695. b) J.W. Cho, K.S. Woo, B.C. Chun, J.S. Park, Ultraviolet selective and mechanical properties of polyethylene mulching films. *Eur. Polym. J.* **2001**, 37, 1227–1232.
- [4] a) B Jaserg, C. Swanson, T. Nelsen, W. Doane, Mixing polyethylene-poly(ethylene-co-acrylic acid) copolymer starch formulations for blown films. *J. Polym. Mat.* **1992**, 9, 153–162. b) J.T. Lawton, Effect of starch type on the properties of starch containing films. *Carbohydr. Polym.* **1996**, 29, 203–208.
- [5] D. Briassoulis, Mechanical behaviour of biodegradable agricultural films under real field conditions. *Polym. Deg. Stab.* **2006**, 91, 1256–1272.
- [6] D. Plackett, A. Vásquez, Natural polymer sources, *Green Composites*, **2004**
- [7] R.E. Cameron, A. Kamvari-Moghaddam, *Durability and Reliability of Medical Polymers*, **2012**
- [8] L.S. Nair, C.T. Laurencin, *Prog. Polym. Sci.*, **2007**, 32, 762-798
- [9] J. L. Lowery, N. Datta, G. C. Rutledge, *Biomaterials*, **2010**, 31, 491-504
- [10] J.M. Estelle, A. Vidaurre, J. M. M. Duenas, I. C. Cortazar, *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, **2008**, 19, 189-195
- [11] a) G. Gaucher, P. Satturwar, M. C. Jones, A. Furtos, J. C. Leroux, *Eur. J. Pharm. Biopharm.*, **2010**, 76, 147-158 b) G. Gaucher, M.H. Dufresne, V.P. Sant, N. Kang, D. Maysinger, J.C. Leroux, *J. Controlled Release*, **2005**, 109, 169-188 c) K. Gorna, S. Gogolewski, *Polym. Degrad. Stab.*, **2002**, 75, 113-122
- [12] D. Plackett, A. Vásquez, Natural polymer sources, *Green Composites*, **2004**
- [13] D. Briassoulis, An overview on the mechanical behavior of biodegradable agricultural films. *J. Poly. Environ.* **2004**, 12, 65–81.
- [14] A. Södergard, M. Stolt, Properties of lactic acid based polymers and their correlation with composition. *Progr. Polym. Sci.* **2002**, 27, 1123–1163.

- [15] M. Vert, Polymères de fermentation. Les polyacides lactiques et leurs précurseurs, les acides lactiques. *Actual. Chim.* **2002**, 11-12, 79–82.
- [16] R. Auras, B. Harte, S. Selke, An overview of polylactides as packaging materials. *Macromol. Biosci.* **2004**, 4, 835–864.
- [17] M. Mochizuki, M. Hirami, Structural effects on biodegradation of aliphatic polyesters. *Polym. Adv. Technol.* **1997**, 8, 203.
- [18] D. Rutot, P. Dubois, Les (bio)polymères biodégradables: l'enjeu de demain? *Chim. Nouv.* **2004**, 86, 66–75.
- [19] S. Jacobsen, H.G. Fritz, Plasticizing polylactide – the effect of different plasticizers on the mechanical properties. *Polym. Eng. Sci.* **1999**, 39, 1303–1310.
- [20] E. Bardone, M. Bravi, T. Keshavarz, Synthesis and Characterizations of Poly (Lactic Acid) by Ring-Opening Polymerization for Biomedical Applications, *Chemical engineering transactions*, **2014**, 38, ISSN 2283-9216
- [21] M. Okada, Chemical synthesis of biodegradable polymers. *Progr. Polym. Sci.* **2002**, 27, 87–133.
- [22] T. Maharana, B. Mohanty, Y.S. Negi, Melt-solid polycondensation of lactic acid and its biodegradability. *Progr. Polym. Sci.* **2009**, 34, 99–124.
- [23] Zeng, J.B.; Li, Y.D.; Zhu, Q.Y.; Yang, K.K.; Wang, X.L.; Wang, Y.Z. A novel biodegradable multiblock poly(ester urethane) containing poly(L-lactic acid) and poly(butylene succinate) blocks. *Polymer* **2009**, 50, 1178–1186.
- [24] G. Perego, G.D. Cella, C. Bastioli, Effect of molecular weight and crystallinity on poly(lactic acid) mechanical properties. *J. Appl. Polym. Sci.* **1996**, 59, 37–43.
- [25] A.C. Albertsson, Degradable Aliphatic Polyesters, *Springer*, **2002**, 179, ISBN 3540422498.
- [26] Ch. Jerome, P. Lecomte, Recent advances in the synthesis of aliphatic polyesters by ROP, *Advanced drug delivery reviews*, **2008**, 60, 1056–1076.
- [27] M. Bouhyayi, R. Duchateau, Metal-Based Catalysts for Controlled Ring-Opening Polymerization of Macrolactones: High Molecular Weight and Well-Defined Copolymer Architectures, *Macromolecules*, **2014**, 47 (2), 517-524
- [28] P. Gómez-Elípe, P. M. Macdonald, I. Manners, Architectural Control in the Transition-Metal-Catalyzed Ring-Opening Polymerization of Silicon-Bridged Ferrocenophanes, *Angewandte Chemie*, **2003**, 36 (7)

- [29] N. Ajellal, J.F. Carpentier, C. Guillaume, S.M. Guillaume, M. Helou, V. Poirier, Y. Sarazina, A. Trifono, Metal-catalyzed immortal ring-opening polymerization of lactones, lactides and cyclic carbonated, *Dalton trans*, **2010**, 39, 8363-76
- [30] S. Chikkali, A. V. Ambade, B. de Bruin, M. Shaver, *Metal-Catalyzed Polymerization: Fundamentals to Application*
- [31] R. A. Collins, J. Unruangsri, P. Mountford, *Dalton Trans.*, **2013**, 42, 759–769
- [32] T.L. Huang, C.T. Chen, *Dalton Trans.*, **2013**, 42, 9255-9262
- [33] A. G. Morozov, E. S. Markelova, I. L. Fedyushkin, *Russ. J. Appl. Chem.*, **2018**, 91, 1044–1048.
- [34] S. Ziemann, S. Krieck, H. Görls and M. Westerhausen, *Organometallics*, **2018**, 37, 924–933.
- [35] I. D'Auria, C. Tedesco, M. Mazzeo, C. Pellicchia, *Dalton Trans.*, **2017**, 46, 12217–12225
- [36] M. L. Barros, M. G. Cushion, A. D. Schwarz, Z. R. Turner, P. Mountford, *Dalton Trans.*, **2019**, 48, 4124–4138
- [37] A. Garcés, L. F. S. Barba, J. F. Baeza, A. Otero, A. L. Sánchez, A. M. Rodríguez, *Organometallics*, **2017**, 36, 884–897
- [38] Y. Xi, N. M. Rajendran, W. Zhang, Y. Sun, M. Lei, W.-H. Sun, *ChemistrySelect*, **2016**, 1, 5660–5665
- [39] R. Duan, C. Hu, Z. Sun, X. Pang, X. Chen, *ACS Omega*, **2018**, 3, 11703–11709
- [40] J. Bhattacharjee, A. Harinath, H.P. Nayek, A. Sarkar, T.K. Panda, *Chem. – Eur. J.*, **2017**, 23, 9313-9331
- [41] F. Mills, Zinc in Human Biology, *Springer-Verlag*, New York, **1989**.
- [42] D. Seyferth, *Organometallics*, **2001**, 20, 2940
- [43] J. Wu, T.L. Yu, C.T. Chen, C.C. Lin, *Coord. Chem. Rev.*, **2006**, 250, 602.
- [44] S. Trofimenko, Scorpionates, The Coordination Chemistry of Polypyrazolylborate Ligands, *Imperial College Press*, London, **1999**
- [45] S. Trofimenko, *Chem. Rev.*, **1993**, 93, 943
- [46] H. Kopf, B. Holzberger, C. Pietraszuk, E. Hubner, N. Burzlauff, *Organometallics*, **2008**, 27, 5894
- [47] a) A. Otero, J. Fernández-Baeza, A. Lara-Sánchez, J. Tejada, L.F. Sánchez-Barba, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2008**, 5309 b) A. Otero, J. Fernández-Baeza, A. Antinolo, J. Tejada, A. Lara-Sánchez, *Dalton Trans*, **2004**, 1499

- [48] A. Otero, J. Fernández-Baeza, A. Antinolo, J. Tejada, A. Lara-Sánchez, L.F. Sánchez-Barba, I. López-Solera, A.M. Rodríguez, *Inorg. Chem.*, **2007**, 46, 1760
- [49] L.F. Sánchez-Barbra, A. Garcés, M. Fajardo, C. Alonso-Moreno, J. Fernández-Baeza, A. Otero, A. Antionolo, J. Tejada, A. Lara-Sánchez, I. López-Solera, *Organometallics*, **2007**, 26, 6403
- [50] B.M. Chamberlein, M. Cheng, D.R. Moore, T.M. Ovitt, E.B. Lobkovsky, G.W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 39, 5648
- [51] L. F. Sánchez-Barba, C. Alonso-Moreno, A. Garcés, M. Farajado, J.F. Fernández-Baeza, A. Otero, A. Lara-Sánchez, A. M. Rodríguez, I. López-Solera, *Dalton Trans*, **2009**.
- [52] L.F. Sánchez-Barbra, A. Garcés, M. Fajardo, C. Alonso-Moreno, J. Fernández-Baeza, A. Otero, A. Antionolo, J. Tejada, A. Lara-Sánchez, I. López-Solera, *Organometallics*, **2008**, 27, 1310
- [53] L.F. Sánchez-Barbra, A. Garcés, M. Fajardo, C. Alonso-Moreno, J. Fernández-Baeza, A. Otero, A. Antionolo, A. Lara-Sánchez, I. López-Solera, *Organometallics*, **2007**, 26, 6403
- [54] a) T.R. Jensen, C.P. Schaller, M. A. Hillmyer, W.B. Tolman, *J. Organomet. Chem.*, **2005**, 690, 5881 b) M.H. Chisholm, J.C. Huffman, K. Phomphrai, *J. Chem. Soc., Dalton Trans*, **2001**, 222 c) M. Cheng, A.B. Attygalle, E.B. Lobkovsky, G.W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 11583
- [55] a) C. C. Roberts, B. R. Barnett, D. B. Green, J. M. Fritsch, *Organometallics*, **2012**, 31, 4133. b) N. Nomura, R. Ishii, Y. Yamamoto, T. Kondo, *Chem.–Eur. J.*, **2007**, 13, 4433. c) Z. Tang, X. Chen, X. Pang, Y. Yang, X. Zhang, X. Jing, *Biomacromolecules*, **2004**, 5, 965. d) Z. Tang, X. Chen, Y. Yang, X. Pang, J. Sun, X. Zhang, X. Jing, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **2004**, 42, 5974. e) R. Ishii, N. Nomura, T. Kondo, *Polym. J.*, **2004**, 36, 261. f) N. Nomura, R. Ishii, M. Akakura, K. J. Aoi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 5938. g) B. M. Chamberlain, M. Cheng, D. R. Moore, T. M. Ovitt, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 3229. h) D. Jhurry, A. Bhaw-Luximon, N. Spassky, *Macromol. Symp.*, **2001**, 175, 67
- [56] N. M. Rezayee, K. A. Gerling, A. L. Rheingold, J. M. Fritsch, *Dalton Trans.*, **2013**, 42, 5573
- [57] S. Dutta, W.-C. Hung, B.-H. Huang, C.-C. Lin, *Adv. Polym. Sci.*, **2012**, 245, 219

- [58] Z. Dai, J. Zhang, Y. Gao, N. Tang, Y. Huang, J. Wu, *Catalysis Science & Technology*, **2013**, 12
- [59] A. Dumitrescu, B.M. Vaca, H. Gornitzka, J.B. Cazaux, D. Bourissou, G. Bertrand, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2002**, 1948
- [60] D. Chakraborty, E.Y.X Chen, *Organometallics*, **2003**, 22, 769
- [61] M.P. Coles, P.B. Hitchcock, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2004**, 2662
- [62] J. Wu, T.L. Yu, Ch.T. Chen, Ch.Ch. Lin, *Coordination Chemistry Reviews*, **2006**, 250, 602-626
- [63] S. Tabthong, T. Nanok, P. Kongsaree, S. Prabpai, P. Hormnirun, *Dalton Trans.*, **2014**, 43, 1348
- [64] W.L. Kong, Z.X. Wang, *Dalton Trans.*, **2014**, 43, 9126
- [65] X.X. Zheng, Z.X. Wang, *Journal of Organometallic Chemistry*, **2016**, 823, 14-22
- [66] L. Bourget-Merle, M.F. Lappert, J. R. Severn, *Chem. Rev.*, **2002**, 102, 3031-3066
- [67] A.R. Siedle, R.J. Webb, F.E. Behr, R.A. Newmark, D.A. Weil, K. Erickson, R. Naujok, M. Brostrom, M. Mueller, S.H. Chou, V.G. Young Jr., *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, 932-934
- [68] H.V.R. Dias, S. Singh, *Inorg. Chem.*, **2004**, 43, 5786-5788
- [69] L.C. Kalutarage, M.J. Heeg, P.D. Martin, M.J. Saly, D.S. Kuiper, C.H. Winter, *Inorg. Chem.*, **2013**, 52, 1182-1184
- [70] M.C. Chang, P. Roewen, R. Travieso-Puente, M. Lutz, E. Otten, *Inorg. Chem.*, **2015**, 54, 379-388
- [71] M.S. Zhou, Y.P. Song, T. Gong, H.B. Tong, J.P. Guo, L.H. Weng, D.S. Liu, *Inorg. Chem.*, **2008**, 47, 6692-6700
- [72] D. Tian, Q. Xie, L. Yan, H. Tong, M. Zhou, *Inorganic Chemistry Communications*, **2015**, 58, 35-38
- [73] A.P. Dove, V.C. Gibson, E.L. Marshall, A.J.P. White, D.J. Williams, *Chem. Commun.*, **2001**, 283.
- [74] N. Nimitsiriwat, E.L. Marshall, V.C. Gibson, M.R.J. Elsegood, S.H. Dale, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 13598
- [75] J.L. Faure, H. Gornitzka, R. Reau, D. Stalke, G. Bertrand, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1999**, 2295
- [76] K.B. Aubrecht, M.A. Hillmyer, W.B. Tolman, *Macromolecules*, **2002**, 35, 644
- [77] J. Wu, T-L. Yu, Ch-T. Chen, Ch-Ch Lin, *Coordination Chemistry Reviews*, **2006**, 250, 602-626

- [78] A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacobazzo, A. Guagliardi, *J. Appl. Crystallogr.*, **1993**, 26, 343
- [79] Sheldrick G. M., SHELXL-97, University of Göttingen, Göttingen (1997)
- [80] P. Coppens, na stranách 255-270 v knize F. R. Ahmed, S. R. Hall, C. P. Huber, *Crystallographic Computing*, **1970**, Munksgaard, ISBN: 8-716-00179-6
- [81] D. Yu-Wei, F. Rui-Qing, W. Xin-Ming, W. Ping, T. Hui-Jie, W. Li-Guo, S. Yang, D. Xi, Ch. Wei, Y. Yu-lin, *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2016**, 22, 3598-3610
- [82] K. Nienkemper, G. Kehr, S. Fröhlich, R. Erker-Gerhard, *Journal of Organometallic Chemistry*, **2008**, 693, 1572-1589
- [83] a) Y. Ding, H.W. Roesky, M. Noltemeyer, H.G. Schmidt, P.P Power, *Organometallics*, **2001**, 20 (6), 1190-1194 b) T. Chlupatý, Z. Růžičková, M. Horáček, M. Alonso, F. De Proft, H. Kampová, J. Brus, A. Růžicka, *Organometallics*, **2015**, 34 (3), 606-615 c) J.L. Faure, H. Gornitzka, R. Reau, D. Stalke, G. Bertrand, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1999**, 2295 d) N. Nimitsiriwat, E. L. Marshall, V.C. Gibson, M.R.J. Elsegood, S.H. Dale, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 13598 e) K.B. Aubrecht, M.A. Hillmyer, W.B. Tolman, *Macromolecules*, **2002**, 35, 644
- [84] M. Save., M. Schappacher, A. Soum, *Macromol. Chem. Phys.*, **2002**, 203, 889
- [85] a) P. Pyykkö, M. Atsumi, *Chem. Eur. J.*, **2009**, 15, 186 b) P. Pyykkö, M. Atsumi, *Chem. Eur. J.*, **2009**, 15, 12770
- [86] J. Flock, A. Suljanovic, A. Torvisco, W. Schoefberger, B. Gerke, R. Pöttgen, R. C. Fischer, M. Flock, *Chem. A. Eur. J.*, **2013**, 19 (46), 15504-15517
- [87] H. Wang, Z. Guo, J. Yang, W. Cao, Y. Hua, X. Wei, J. Li, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2018**, 644, 590-597
- [88] a) M. J. C. Dawkins, A. N. Simonov, C. Jones, *Dalton Trans.*, **2020**, 49 (20), 6627-6634 b) B-Y Tay, C. Wang, S-Ch. Chia, L. P. Stubbs, P.-K. Wong, M. van Meurs, *Organometallics*, **2011**, 30 (21), 6028-6033 c) I. J. Blackmore, V. C. Gibson, P. B. Hichcock, Ch. W. Rees, D. J. Williams, A. J. P. White, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127 (16), 6012-6020