

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ
KATEDRA OBECNÉ A ANORGANICKÉ CHEMIE

PŘÍPRAVA A CHARAKTERIZACE MANGANATÝCH
KOMPLEXŮ S CHELATUJÍCÍMI LIGANDY
BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Autor: Josef Jelínek

Vedoucí práce: Ing. Jan Honzíček, Ph.D.

2022

UNIVERSITY OF PARDUBICE
FACULTY OF CHEMICAL TECHNOLOGY
DEPARTMENT OF GENERAL AND INORGANIC CHEMISTRY

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF MANGANESE(II)
COMPLEXES BEARING CHELATING LIGANDS
BACHELOR THESIS

Author: Josef Jelínek

Supervisor: Ing. Jan Honzíček, Ph.D.

2022

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2021/2022

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Josef Jelínek**
Osobní číslo: **C19366**
Studijní program: **B2802 Chemie a technická chemie**
Studijní obor: **Chemie a technická chemie**
Téma práce: **Příprava a charakterizace manganatých komplexů s chelatujícími ligandy**
Téma práce anglicky: **Synthesis and characterization of manganese(II) complexes bearing chelating ligands**
Zadávací katedra: **Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek**

Zásady pro vypracování

1. Zpracujte literární rešerši o manganatých komplexech. Zaměřte se na sloučeniny stabilizované chelatujícími ligandy.
2. Připravte toluensulfonát manganatý a jeho deriváty s vybranými chelatujícími ligandy.
3. Připravené sloučeniny charakterizujte dostupnými experimentálními metodami.
4. Získaná experimentální data vyhodnoťte a zpracujte.

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

Seznam doporučené literatury:

Vedoucí bakalářské práce: **Ing. Jan Honzíček, Ph.D.**
Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek

Konzultant bakalářské práce: **prof. Ing. Jaromír Vinklárek, Dr.**
Katedra obecné a anorganické chemie

Datum zadání bakalářské práce: **17. prosince 2021**
Termín odevzdání bakalářské práce: **1. července 2022**

prof. Ing. Petr Kalenda, CSc. v.r.
děkan

L.S.

doc. Ing. David Veselý, Ph.D. v.r.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 22. února 2022

Prohlašuji:

Práci s názvem: Příprava a charakterizace manganatých komplexů s chelatujícími ligandy jsem vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

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

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

V Pardubicích dne

.....
Josef Jelínek

Poděkování

Velmi děkuji za ochotu, trpělivost, rady, přátelský přístup a odborné vedení této práce Ing. Janu Honzíčkovi, Ph.D. a též prof. Ing. Jaromíru Vinklárkovi, Dr., hlavně pak za konzultace, poskytnutý čas a připomínky.

Rád bych také poděkoval kolektivu našeho pracoviště, mojí rodině a přátelům.

ABSTRAKT

Tato bakalářská práce se zabývá syntézou a charakterizací manganatých komplexů s *N,N*-chelatujícími ligandy. V teoretické části je detailně popsán mangan jako prvek, jeho oxidační stavy se zaměřením na Mn^{II} . Dále jsou popsány komplexní sloučeniny, které mangan v oxidačním stavu II vytváří se zaměřením na *N,N*-chelatující ligandy.

V experimentální části je popsána syntéza *p*-toluensulfonátu manganatého a jeho následná dehydratace. Tato výchozí látka byla použita pro přípravu komplexů s *N,N*-chelátujícími ligandy: $[Mn(bpy)_2(TsO)_2]$, $[Mn(phen)_2(TsO)_2]$, $[Mn(Me_2bpy)_2(TsO)_2]$, $[Mn(Non_2bpy)_2(TsO)_2]$, $[Mn(t-Bu_2bpy)_2(TsO)_2]$, a $[Mn(Ph_2phen)_2(TsO)_2]$. Připravené komplexní sloučeniny byly studovány pomocí elementární analýzy (EA), elektronové paramagnetické rezonance (EPR), infračervené spektroskopie (IR) a Ramanovy spektroskopie (RM). Monokrystaly připravené ze tří komplexů $[Mn(bpy)_2(TsO)_2]$, $[Mn(phen)_2(TsO)_2]$ a $[Mn(Me_2bpy)_2(TsO)_2]$ byly studovány pomocí Rentgenové strukturní analýzy (XRD).

ABSTRACT

This bachelor thesis deals with the synthesis and characterization of manganese complexes bearing *N,N*-chelating ligands. In the theoretical section, manganese as an element and its oxidation states with a focus on Mn^{II} are described in detail. Furthermore, the complex compounds of manganese in the oxidation state II are described with a particular focus on *N,N*-chelating ligands.

The experimental section describes the synthesis of manganese(II) *p*-toluenesulfonate and its subsequent dehydration. This compound was used for synthesis of complexes bearing *N,N*-chelating ligands: $[\text{Mn}(\text{bpy})_2(\text{TsO})_2]$, $[\text{Mn}(\text{phen})_2(\text{TsO})_2]$, $[\text{Mn}(\text{Me}_2\text{bpy})_2(\text{TsO})_2]$, $[\text{Mn}(\text{Non}_2\text{bpy})_2(\text{TsO})_2]$, $[\text{Mn}(t\text{-Bu}_2\text{bpy})_2(\text{TsO})_2]$, and $[\text{Mn}(\text{Ph}_2\text{phen})_2(\text{TsO})_2]$. The prepared complex compounds were studied by elemental analysis (EA), electron paramagnetic resonance (EPR), infrared spectroscopy (IR) and Raman spectroscopy (RM). Single crystals were prepared from the three complexes $[\text{Mn}(\text{bpy})_2(\text{TsO})_2]$, $[\text{Mn}(\text{phen})_2(\text{TsO})_2]$ and $[\text{Mn}(\text{Me}_2\text{bpy})_2(\text{TsO})_2]$, which were studied by X-ray diffraction analysis (XRD).

OBSAH

| | | |
|-------|---|----|
| 1 | ÚVOD | 11 |
| 2 | TEORETICKÁ ČÁST | 12 |
| 2.1 | Mangan | 12 |
| 2.1.1 | Kationt Mn^{2+} | 12 |
| 2.1.2 | Komplexy Mn^{2+} | 13 |
| 2.2 | Koordinační vazba v komplexech | 15 |
| 2.2.1 | Ligandy | 15 |
| 2.2.2 | Chelatující ligandy | 16 |
| 2.3 | Ligandy použité v této bakalářské práci | 16 |
| 2.3.1 | 2,2'-Bipyridin a deriváty | 16 |
| 2.3.2 | 1,10-Fenantrolin a derivát | 17 |
| 2.4 | Manganaté komplexy stabilizované chelatujícími ligandy | 18 |
| 2.4.1 | Syntézy vybraných manganatých komplexů s <i>N,N</i> -chelatuujícími ligandy | 19 |
| 2.5 | Kyselina <i>p</i> -toluensulfonová | 20 |
| 2.6 | Využití | 20 |
| 3 | EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST | 22 |
| 3.1 | Seznam použitých chemikálií | 22 |
| 3.2 | Použité měřící metody | 23 |
| 3.2.1 | Elektronová paramagnetická rezonance – EPR | 23 |
| 3.3 | Elementární Analýza – EA | 24 |
| 3.3.1 | Infračervená spektroskopie – IR | 24 |
| 3.3.2 | Ramanova spektroskopie – RM | 24 |
| 3.3.3 | Rentgenová strukturní analýza – XRD | 25 |
| 3.3.5 | Příprava <i>p</i> -toluensulfonátu hexaaquamanganatého | 26 |

| | | |
|--------|---|----|
| 3.3.6 | Dehydratace p-toluensulfonátu hexaaquamanganatého..... | 28 |
| 3.3.7 | Syntéza komplexu $[\text{Mn}(\text{bpy})_2(\text{TsO})_2]$ | 30 |
| 3.3.8 | Syntéza komplexu $[\text{Mn}(\text{phen})_2(\text{TsO})_2]$ | 32 |
| 3.3.9 | Syntéza komplexu $[\text{Mn}(\text{Me}_2\text{bpy})_2(\text{TsO})_2]$ | 34 |
| 3.3.10 | Syntéza komplexu $[\text{Mn}(\text{Non}_2\text{bpy})_2(\text{TsO})_2]$ | 36 |
| 3.3.11 | Syntéza komplexu $[\text{Mn}(t\text{-Bu}_2\text{bpy})_2(\text{TsO})_2]$ | 38 |
| 3.3.12 | Syntéza komplexu $[\text{Mn}(\text{Ph}_2\text{phen})_2(\text{TsO})_2]$ | 40 |
| 4 | DISKUZE..... | 42 |
| 5 | ZÁVĚR..... | 48 |
| | SEZNAM ZKRATEK..... | 49 |
| | SEZNAM OBRÁZKŮ..... | 50 |
| | SEZNAM SCHÉMAT..... | 51 |
| | SEZNAM TABULEK..... | 52 |
| | SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY..... | 53 |

1 ÚVOD

V současné době se vyhledávají ekologické a méně škodlivé alternativy mnohých chemických látek. Toto se týká i nátěrových hmot, konkrétněji katalyzátorů zasychání alkydových pryskyřic. Doposud se pro tento účel používaly kobaltnaté soli, jenže ty byly Evropskou agenturou pro chemické látky (EPA) zařazeny do skupiny „CMR2-toxické pro reprodukci“ a navíc hrozí, že budou do budoucna klasifikovány jako karcinogeny podle nařízení REACH legislativy EU.^[1, 2, 3]

Proto se hledají alternativy použitelné místo těchto kobaltnatých solí, které by je zcela nahradily. Nabízí se sikativy s méně toxickými přechodnými kovy (Mn, Fe, V), které by mohly mít odpovídající vlastnosti.^[4]

Manganaté sikativy by mohly být vhodnou náhradou, ale zatím vykazují poměrně nízkou účinnost.^[5] V praxi se proto používají ve vysokých koncentracích nebo v kombinaci s kobaltnatými sikativy. Značné zvýšení efektivity bylo pozorováno u komplexů manganu s ligandy založenými na aminech.^[2] Jak ukázaly poslední publikované práce dalšího výrazného zvýšení účinnosti manganatých sikativů lze dosáhnout přidávkem 2,2'-bipyridinu nebo 1,10-fenantrolinu.^[6]

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Mangan

Mangan je kov, který se na Zemi relativně hojně vyskytuje, a to především v její kůře. Mezi přechodnými kovy se častěji vyskytuje pouze železo. Minerály manganu jsou různorodé: oxidy, hydroxidy, siřičitany a uhličitanu jsou nejčastější. Většina manganu se dnes získává z rud jako např. burel (MnO_2) nebo rodochrozit (MnCO_3). Kov je produkován redukcí oxidů sodíkem, hořčíkem nebo hliníkem, nebo je k produkci využita elektrolýza. Téměř všechn mangan, který je komerčně vyprodukován je využit v ocelářském průmyslu.^[7]

Mangan má zhruba stejné fyzikální a chemické vlastnosti jako železo ale je tvrdší a křehčí, a je méně žáruvzdorný. Při pokojové teplotě není nijak zvlášť reaktivní se vzduchem, ale je dost elektropozitivní; v kyslíku shoří na směsný oxid Mn_3O_4 , s dusíkem vytváří nitrid Mn_3N_2 , s chlorem vytváří chlorid MnCl_2 , analogicky reaguje i s ostatními halogeny. Ochotně se rozpouští v neoxidujících kyselinách za tvorby Mn^{2+} solí spolu s únikem H_2 v plynné formě.^[7]

Mangan se vyskytuje v oxidačních stavech $-III$, $-II$, $-I$, $+I$, $+II$, $+III$, $+IV$, $+V$, $+VI$, $+VII$.^[8, 9] Tento neobvykle vysoký počet oxidačních stavů z něj dělá přechodný kov s nejvíce známými oxidačními stavy vůbec. Běžnými oxidačními stavy jsou $+II$, $+IV$ a $+VII$. Méně častými oxidačními stavy jsou $+III$, $+V$ a $+VI$. Roztoky iontů oxidačních stavů $+II$ až $+VII$ mají všechny odlišné zbarvení.^[10]

2.1.1 Kationt Mn^{2+}

Manganatý kationt je dominantní oxidační stav a je také nejstabilnější. V neutrálním nebo kyselém vodném roztoku je přítomen jako světle růžový $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, který je odolný vůči oxidaci, zatímco v bazickém roztoku se vyskytuje $\text{Mn}(\text{OH})_2$, který je snadno oxidován vzduchem.^[11] Manganatý kationt je tvrdá Lewisova kyselina. Toto se projevuje např. jako preference O-donorových před N-donorovými ligandy. Některé sloučeniny jsou známy také s P-, As- a S-donorovými ligandy.^[12] Spinový stav většiny manganatých komplexů je vysokospinový d^5 , kvůli jejich stabilní zpola naplněné d-

elektronové slupce. Bylo izolováno pouze několik nízkospinových sloučenin, např. $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{4-}$.^[13]

Koordinační číslo a geometrické uspořádání se často liší kvůli absenci stabilizační energie ligandového pole pro vysokospinovou konfiguraci a zdá se závislým především na ligandové stericitě a elektrických efektech. Manganatý kationt je větší než ostatní +II kationty ze 4. řady d-prvků a je také více „plastický“ (délky vazeb mezi kovem a ligandy jsou poměrně různorodé v závislosti na sterickém efektu). Koordinační číslo 6 se zdá být nejčastější. Nižší koordinační čísla (3, 4 a 5) jsou poměrně vzácná, zatímco vyšší koordinační čísla (7 a 8) jsou častější než u ostatních přechodných kovů ze 4. řady, což odpovídá velikosti Mn^{2+} .^[13]

2.1.2 Komplexy Mn^{2+}

Manganaté halogenidy rozpuštěné ve vodě vytváří komplexy $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Většina solí krystalizuje z vody jako hydráty; ty se slabě koordinujícími anionty jako $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ a $\text{Mn}(\text{SO}_4) \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ obsahují $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.^[11] Roztoky manganatých halogenidů v alkoholech vytváří komplexy $[\text{Mn}(\text{ROH})_6]^{2+}$ nebo polymerní systémy $\text{MnX}_2 \cdot n \text{ROH}$.^[12] Jsou známé i některé alkoholáty, většinou vznikají reakcemi MnX_2 s LiOR v alkoholech. S aldehydickými skupinami lze vytvořit monomery nebo dimery s můstky jako $[\text{Mn}(\text{OC}_6\text{Cl}_3\text{H}_2)(\mu\text{-OC}_6\text{Cl}_3\text{H}_2)(\text{bipy})_2]^{11}$ V etherech jako THF nebo 1,4-dioxanu tvoří halogenidy manganatých komplexů stabilní molekuly, které jsou nejspíše polymerního charakteru jako $[\text{MnCl}_2(\text{THF})_{1.6}]_n$.^[14]

Jsou popsány tetraedrické $[\text{MnS}_4]$ a oktaedrické $[\text{MnS}_6]$ struktury sulfidů manganu se čtyřmi nebo šesti koordinujícími ligandy. Též existují tetraedrické komplexy s thioláty jako např. $[\text{Mn}(\text{SR})_4]^{2-}$, $[\text{Mn}(\text{SR})_4(\mu\text{-SR})_4]^{2-}$ a $[\text{Mn}_4(\text{SPh})_{10}]^{2-}$.^[11, 15] Thioláty s delšími alkylovými skupinami mohou vytvářet komplexy s nižšími koordinačními čísly jako např. komplex s koordinačním číslem tři $[(\text{SR})\text{Mn}(\mu\text{-SR})_2]$, kde $\text{R} = 2,4,6\text{-}(t\text{-Bu})_3\text{C}_6\text{H}_2\text{S}$. Je popsána můstková struktura s koordinačním číslem pět komplexu $[\text{Mn}_2(\text{C}_3\text{S}_5)_4]^{4-}$, ligand C_3S_5 je 4,5-dimerkaptol-1,3-dithiol-2-thionát. Existují také dithiokarbamáty, které podobně jako komplexy se sulfidovými anionty $[\text{MnS}_6]^{2-}$ vytváří nekonečné polymerní molekuly s můstkovými S-atomy.^[11]

Manganaté kationty rozpuštěné v MeCN vytváří oktaedrické komplexy s koordinačním číslem šest a vazebnou délkou Mn-N vazeb o délce 2,21(1) Å.^[16] Byly také pozorovány oktaedrické komplexy $[\text{Mn}(\text{MeCN})_6][\text{MnI}_4]$ získané z krystalů MeCN roztoků MnI_2 .^[17]

Vyšší polydentátní N-donorové ligandy vytváří manganaté komplexy, které jsou mnohem více robustní. Můstkové ligandy jako např kyanido a azido skupiny vytváří jedno, dvoj nebo i třídímenzionální polymerní struktury, které jsou v současnosti studovány díky jejich zajímavým magnetickým vlastnostem.^[18, 19, 20] V návaznosti na polymerní binární dikyanamidové a azidové systémy, jako např. $[\text{Mn}\{\text{N}(\text{CN})_2\}_2]$, $[\text{Mn}\{\text{N}(\text{CN})_2\}_3]$ a $[\text{Mn}(\text{N}_3)_3]$, přidružené organické ligandy, jako pyrazin, 2,2'-bipyridin a 4,4'-bipyridin byly hojně využívány na přípravu dalších mřížkových struktur.^[21, 22, 23]

Komplex hexaaquamanganatý je výchozí látkou pro všechny přípravy komplexů v této bakalářské práci, a lze ho připravit následujícími vybranými způsoby:



Schéma 1 – příprava z kovového manganu

Kationt hexaaquamanganatý lze připravit rozpuštěním kovového manganu v neoxidujících kyselinách za vývoje plynného vodíku dle schématu (1).^[7]

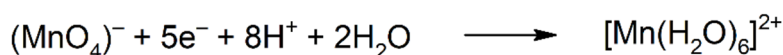


Schéma 2 – příprava z manganistanu

Kationt hexaaquamanganatý lze připravit redukcí manganistanu v kyselém prostředí ve vodném roztoku dle schématu (2).^[24]

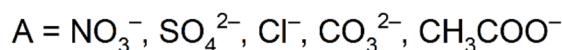
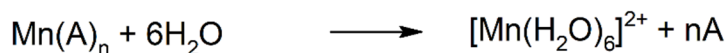


Schéma 3 – příprava z různých solí

Kationt hexaaquamanganatý lze připravit z různých solí rozpuštěním ve vodě dle schématu (3). $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ je rozpustný ve vodě a je k dostání jako bezvodý, nebo jako mono-, tri-, tetra- a hexahydrát. MnSO_4 je ve vodě velmi dobře rozpustný a je k dostání

jako bezvodý, nebo jako mono-, tetra-, penta- či heptahydrát. MnCl_2 je ve vodě velmi dobře rozpustný a je k dostání jako bezvodý, nebo jako di-, tetra- či hexahydrát. MnCO_3 je ve vodě omezeně rozpustný a jeho rozpustnost lze zvýšit zahřátím nebo okyselením reakční směsi. MnCO_3 je hojně využívaný pro přípravy ostatních Mn^{2+} solí. $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ je k dostání jako tetrahydrát a je rozpustný ve vodě a nižších alkoholech.^[11, 24]

2.2 Koordinační vazba v komplexech

Oproti kovalentní vazbě se koordinační vazba v komplexech vyznačuje tím, že nedochází ke společnému sdílení jednoho elektronu z obou atomů za vzniku vazebného elektronového páru, ale tím, že oba elektrony poskytuje jeden atom druhému, který má vlastní elektronový orbital prázdný. Tato vazba se také nazývá donor-akceptorová.^[25]

U většiny koordinačních sloučenin je možné identifikovat centrální atom nebo ion, který není vázán pouze na jeden další atom koordinační vazbou, ale je vázán na více částic najednou. Tento centrální atom je akceptor elektronů a okolní atomy na něj vázané koordinační vazbou jsou donory elektronových párů, ty se nazývají ligandy. Centrálním atomem je obecně kov, nebo polokov. Vzniklá koordinační sloučenina se nazývá komplex. Elektronové donory se dle Lewisovy teorie nazývají Lewisovy báze a elektronové akceptory Lewisovy kyseliny.^[25]

2.2.1 Ligandy

Ligand je ion nebo molekula nesoucí vhodnou donorovou skupinu schopnou vazby na centrální atom. Striktně řečeno se ion nebo molekula nestane ligandem, dokud se neúčastní koordinační vazby, formálně se ionům či molekulám před vznikem této vazby říká proligandy.^[25]

Spektrum částic, které se mohou vázat na centrální atomy jakožto ligandy je velice široké. Zahrnuje anorganické atomy, iony, molekuly ale i organické molekuly a iony. Ligandy se mohou na centrální atom vázat jedním donorovým atomem a zabírat tak jedno koordinační místo, takové ligandy se nazývají monodentátní. Klasické příklady monodentátních ligandů zahrnují skupiny jako např. NH_3 , H_2O , Cl^- .^[25]

2.2.2 Chelatující ligandy

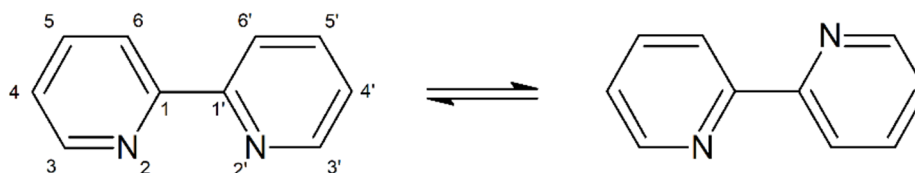
Chelatace je formování nebo přítomnost vazeb mezi dvěma nebo více odlišnými vazebnými centry jednoho ligandu na stejný centrální atom. Molekulární struktura, u které se tato vazba vyskytuje se nazývá chelát. Pro vyjádření počtu vazebných center těchto chelatujících ligandů na centrální atom se používají termíny bidentátní, tridentátní, tetradentátní, či polydentátní.^[26]

Chelatující ligandy obvykle formují daleko stabilnější komplexní sloučeniny než monodentátní ligandy.^[25]

Existuje široké spektrum bidentátních chelatujících ligandů. Typickými atomy, přes které se na centrální atomy váží jsou O, S a N. Některé vybrané bidentátní chelatující ligandy jsou vyobrazeny v následující tabulce (1).^[25]

2.3 Ligandy použité v této bakalářské práci

2.3.1 2,2'-Bipyridin a deriváty



Obrázek 1 - 2,2'-bipyridin s očíslovanými polohami

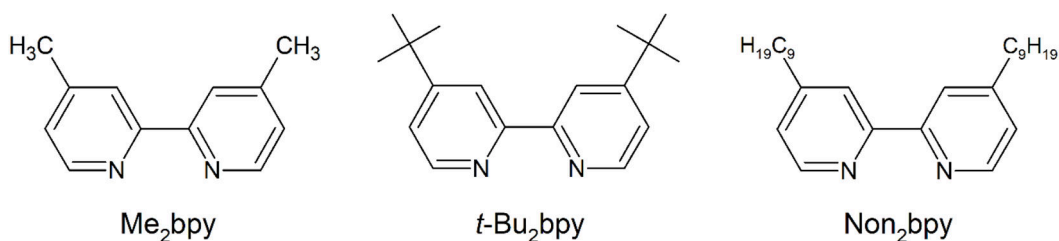
2,2'-Bipyridin je jeden z nejčastěji používaných a nejjednodušeji identifikovatelných ligandů v chemii komplexů. Koordinační sloučeniny začleňující bipyridin hrají klíčové role ve vývoji chápání termodynamiky a kinetiky vzniku komplexů kovových iontů, vzniku vazeb, fotochemii, fotofyzice a elektrochemii kovových komplexů. Jeho vazebný charakter je bidentátní. Na počátku nového tisíciletí byl 2,2'-bipyridin nazván „nejčastěji používaným ligandem,“ a tento status se v posledních dvou desetiletích téměř nezměnil. 2,2'-bipyridin je první člen z řady vyšších oligopyridinů, které mohou také vystupovat jako polydentátní ligandy v komplexech s kovy.^[27]

Nejčastější způsob koordinace 2,2'-bipyridinu v komplexních sloučeninách je jako chelatující bidentátní ligand, ve kterém se oba atomy dusíku váží na to stejné kovové centrum. Méně časté jsou komplexy, kde se 2,2'-bipyridin chová

monodentátně nebo jako můstkový ligand k více kovovým centrům. Další způsob koordinace je možný, pokud se 2,2'-bipyridin deprotonuje na uhlíku C³ a pak tento ligand působí jako C-donor nebo metalocyklický C,N-donor.^[27] Pro manganaté komplexy je 2,2'-bipyridin poměrně stabilizujícím ligandem.^[28]

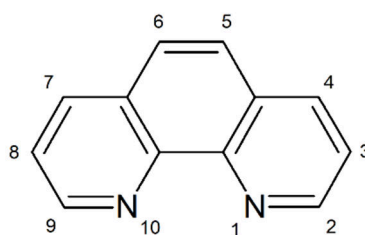
Ve vodných roztocích snadno vytváří oktaedrální komplexy typu $[M(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})_4]^{n+}$, $[M(\text{bpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{n+}$ a $[M(\text{bpy})_3]^{n+}$ s kationty přechodných kovů ze čtvrté řady. Byly popsány komplexy manganatého kationtu s 2,2'-bipyridinem v poměru 1:2.^[29]

V této bakalářské práci jsou kromě 2,2'-bipyridinu použité také jeho deriváty: 4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridin, 4,4'-di-*t*-butyl-2,2'-bipyridin a 4,4'-di-*n*-nonyl-2,2'-bipyridin.



Obrázek 2 – strukturní vzorce použitých derivátů 2,2'-bipyridinu

2.3.2 1,10-Fenantrolin a derivát



Obrázek 3 – 1,10-fenantrolin s očíslovanými polohami

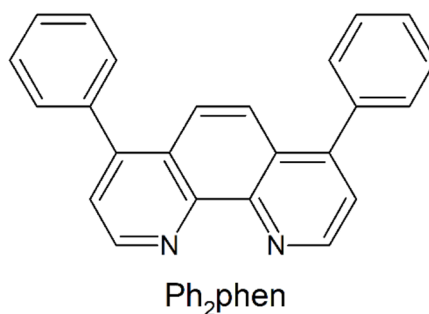
1,10-Fenantrolin je klasický chelatující bidentátní ligand iontů přechodných kovů, který hrál důležitou roli ve vývoji chemie komplexů a nadále zůstává značně zajímavý jako mnohostranně použitelný počáteční materiál v organické, anorganické a supramolekulární chemii. Fenantrolin je neohebný, planární, hydrofobní a na elektrony chudý heteroaromatický systém jehož atomy dusíku jsou dokonale umístěny

a ochotně vytváří vazby s kationty. Tyto strukturální vlastnosti určují jeho schopnost koordinace s kovovými ionty.^[30]

V porovnání s parentálním bpy, je phen charakterizován dvěma dovnitř-směřujícími donorovými atomy dusíku vedle sebe, a tudíž je před-uspořádán pro silnou a entropicky zvýhodněnou vazbu s kovem. Podobná uspořádání dusíkových donorů u bpy mohou být narušena volnou rotací vazeb spojujících šestičlenných heteroaromatických kruhů.^[30, 31]

Fenantrolin vykazuje viditelné koordinační schopnosti s kationty přechodných kovů. Podobně jako bpy snadno vytváří ve vodných roztocích oktaedrální komplexy typu $[M(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_4]^{n+}$, $[M(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{n+}$ a $[M(\text{phen})_3]^{n+}$ s kationty přechodných kovů ze čtvrté řady.^[30] Manganatý kationt může vytvářet komplexy s phen v reakčním poměru 1:1, 1:2 a 1:3.^[29]

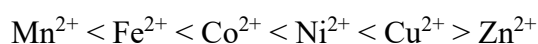
V této bakalářské práci je kromě 1,10-fenantrolinu použit také jeho derivát: 4,7-biphenyl-1,10-fenantrolin.



Obrázek 4 – strukturální vzorec 4,7-biphenyl-1,10-fenantrolinu

2.4 Manganaté komplexy stabilizované chelatujícími ligandy

Pro ionty přechodných kovů s nezaplněnými valenčními d-orbitaly napomáhá ke zvýšení stability stabilizační energie krystalového pole (CFSE), zatímco u iontů kovů se zaplněnými d-orbitaly (Zn^{2+}) se tato energie nevyskytuje. CFSE má výrazný vliv na stabilitu komplexů kovových iontů a byla pro ně sestavena řada stability, která se nazývá Irving-Williamsova řada:



Tato řada byla sestavena experimentálně pro přechodné kovy první řady a vyjadřuje trend stability pro kovové ionty nezávisle na jejich ligandech. Trend zhruba odpovídá

rostoucím nukleonovému číslu kovů. Tento trend je možné použít i pro vyjádření stability komplexů iontů přechodných kovů s bidentátními chelatujícími ligandy.^[25]

Pro manganaté komplexy s běžnými bidentátními chelatujícími ligandy jako ethylendiamin, glycinát, malonát a sukcinát se nezdá být větší rozdíl ve stabilitě.^[25]

Pro manganaté komplexy s bidentátními chelatujícími ligandy použité v této práci je v literatuře uvedeno, že komplexy s fenantroliny jsou podstatně stabilnější než komplexy s bipyridiny.^[32]

2.4.1 Syntézy vybraných manganatých komplexů s *N,N*-chelatujícími ligandy

Nejstarší nalezenou syntézou manganatých komplexů s *N,N*-chelatujícími ligandy v literatuře představuje následující reakce (schéma 4). Komplex $[\text{Mn}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2]$ lze připravit ve vodném roztoku z MnCl_2 v reakčním poměru 1:2 s 2,2'-bipyridinem. Komplex není dlouhodobě na vzduchu stálý.^[33]

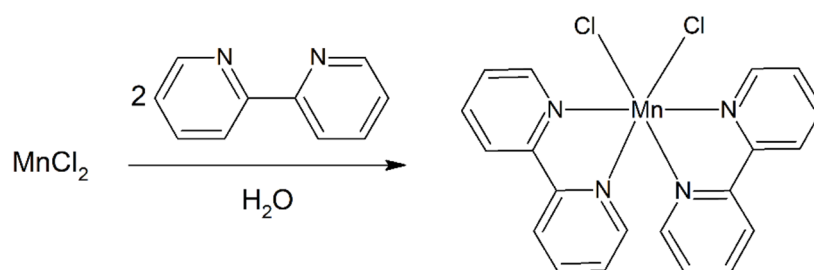


Schéma 4 – příprava komplexu $[\text{Mn}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2]$

Reakcí octanu manganatého s fenantroliny v reakčním poměru 1:2 dle schématu (5) lze v methanolu připravit komplex $[\text{Mn}(\text{phen})_2\text{L}_2]$.^[34]

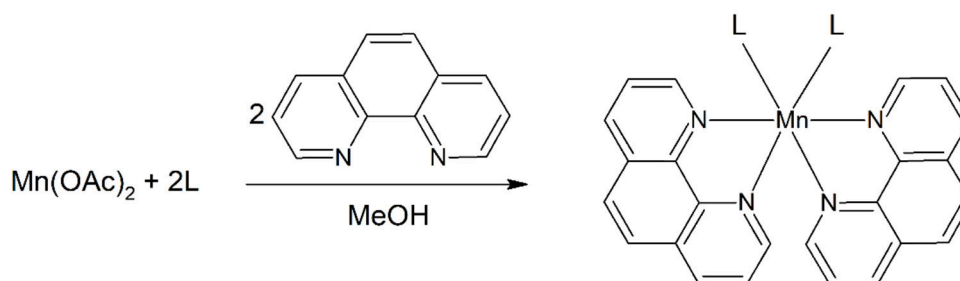


Schéma 5 – příprava komplexu $[\text{Mn}(\text{phen})_2\text{L}_2]$

Mezi složitější syntézy manganatých komplexů patří například následující syntéza (schéma 6) se složitějším *N,N*-chelátem (N-benzyl-1-(pyridin-2-yl)methanamin) v prostředí THF při 90 °C.^[35]

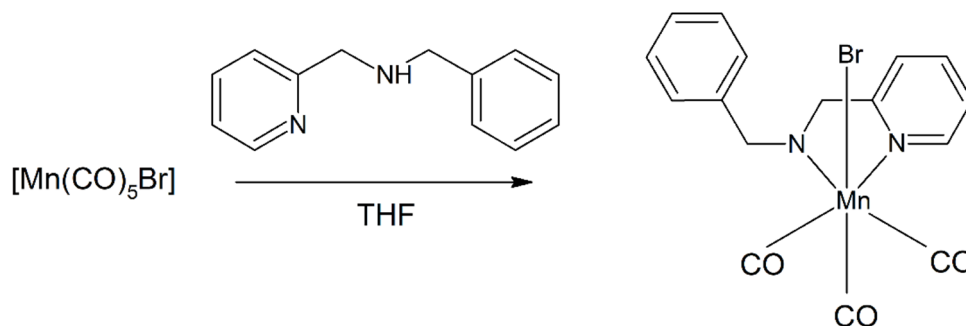
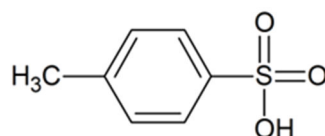


Schéma 6 – příprava komplexu $[\text{Mn}(\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_2)\text{Br}(\text{CO})_3]$

2.5 Kyselina *p*-toluensulfonová



Obrázek 5 – strukturální vzorec kyseliny *p*-toluensulfonové

Kyselina *p*-toluensulfonová (*p*-TsOH) je organickou kyselinou, která je i za normálních podmínek pevná. Je to bílá krystalická látka, která je velice hygroskopická a dobře rozpustná ve vodě, alkoholech a polárních organických rozpouštědlech. K dostání je jako monohydrát.^[36]

V literatuře je popsán *p*-toluensulfonát manganatý $\text{Mn}(\text{TsO})_2$. Tato bílá krystalická látka lze připravit reakcí anorganické manganaté soli s kyselinou *p*-toluensulfonovou pod inertní atmosférou a nebo s přístupem vzdušné vlhkosti, v tom případě dochází ke vzniku hydratovaného aqua-komplexu, který lze ovšem dehydratovat na bezvodý *p*-toluensulfonát.^[37]

2.6 Využití

Mnohá barviva, pigmenty, inkousty a nátěrové hmoty obsahují alkydové pryskyřice, které zasychají pomocí autooxidačních mechanismů. Po několik desítek let se pro tuto funkci využívaly kobaltnaté soli, ale v současné době se hledají alternativy, protože hrozí, že by tyto kobaltnaté soli mohly být v budoucnu klasifikovány jako karcinogeny podle nařízení REACH legislativy EU. Alternativními katalyzátory zasychání by mohly být např. sole železa nebo manganu. Potenciál by mohly mít komplexy železa s různými organickými ligandy.^[2, 3]

Z toxikologického hlediska je mangan v porovnání s kobaltnatými solemi příznivější.^[38] Ovšem alkydová polymerizační aktivita solí manganu je méně efektivní než kobaltnatých solí.^[5] V některých případech se proto soli manganu kombinují s kobaltnatými solemi za účelem vyvážení jejich vlastností. Značné zvýšení efektivity bylo pozorováno u komplexů manganu s ligandy založenými na aminech.^[2] Další zvýšení efektivity bylo pozorováno u směsí obsahujících 2,2'-bipyridin nebo 1,10-fenantrolin.^[6]

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Seznam použitých chemikálií

| rozpouštědla | bod varu | čistota | výrobce |
|------------------|--------------|---------------|-----------------|
| aceton | 55,5-56,5 °C | ≥ 99,5%, p.a. | PENTA s.r.o. |
| acetonitril* | 81,3-82,1 °C | ≥ 99,5%, p.a. | PENTA s.r.o. |
| butanol | 116-118 °C | ≥ 99,8%, p.a. | Lach-ner s.r.o. |
| diethylether* | 34,6 °C | ≥ 99,8%, p.a. | Lach-ner s.r.o. |
| dichlormethan | 37-40 °C | ≥ 99,8%, p.a. | PENTA s.r.o. |
| dimethylsulfoxid | 189 °C | ≥ 99,8%, p.a. | Lach-ner s.r.o. |
| ethanol | 78-79 °C | ≥ 99,8%, p.a. | PENTA s.r.o. |
| ethylenglykol | 195-197 °C | ≥ 99,0%, p.a. | PENTA s.r.o. |
| methanol* | 63,6-65,6 °C | ≥ 99,8%, p.a. | Fisher Chemical |
| <i>n</i> -hexan | 55-85 °C | ≥ 99,2%, p.a. | Lach-ner s.r.o. |
| tetrahydrofuran | 65,5 °C | ≥ 99,9%, p.a. | Lach-ner s.r.o. |
| toluen | 110-111 °C | ≥ 99,9%, p.a. | Lach-ner s.r.o. |
| chloroform | 59-62 °C | 99,8%, p.a. | PENTA s.r.o. |
| voda | 100 °C | destilovaná | KOANCH |
| <i>n</i> -xylen | 137-140 °C | ≥ 99,0%, p.a. | PENTA s.r.o. |

* Vybraná rozpouštědla byla sušena sušícím systémem Pure Solv MD 7.

| reaktanty | M_r | čistota | bod tání | výrobce |
|---|--------|---------|------------|----------------|
| 1,10-fenantrolin | 180,21 | ≥ 99% | 114-117 °C | Sigma Aldrich |
| 2,2'-bipyridin | 156,18 | ≥ 99% | 70-73 °C | Sigma Aldrich |
| 2,2':6',2''-terpyridin | 233,28 | 97% | 89-92 °C | Alfa Aesar |
| 4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridin | 184,24 | 99% | 171-175 °C | Sigma Aldrich |
| 4,4'-di- <i>t</i> -butyl-2,2'-bipyridin | 268,40 | 98% | 161 °C | Sigma Aldrich |
| 4,4'-di- <i>n</i> -nonyl-2,2'-bipyridin | 408,67 | 97% | 61-63 °C | Sigma Aldrich |
| 4,7-biphenyl-1,10-fenantrolin | 332,39 | 97% | 218-221 °C | Sigma Aldrich |
| kys. <i>p</i> -toluensulfonová | 190,22 | 99% | 103-106 °C | Acros Organics |
| uhličitan manganatý | 114,95 | 99% | 200-300 °C | Lachema, n.p. |

3.2 Použité měřící metody

3.2.1 Elektronová paramagnetická rezonance – EPR

Elektronová paramagnetická rezonance je měřící metoda určená pro studium látek obsahující jeden nebo více nepárových elektronů ve valenční vrstvě. Je vhodná pro výzkum komplexů a iontů přechodných kovů anebo organických radikálů. Tato metoda je velice citlivá a umožňuje charakterizovat a potvrdit přítomnost konkrétních paramagnetických sloučenin.

Manganaté komplexy se vyznačují charakteristickým šestiliniovým spektrem, protože jaderný spin manganu je $I(^{55}\text{Mn}) = 5/2$ a signál je štěpen nepárovým elektronem na šest linií dle vztahu „počet pásů = $2I + 1$.“

Kapalné vzorky byly měřeny ve skleněných kapilárách při laboratorní teplotě na EPR spektrometru Miniscope MS 300 v X-pásmu zdroje mikrovlnného záření (9,5 GHz). Přístroj byl kalibrován na difenylpikrylhydrazyl (DPPH) s přesností na tři desetinná místa. Z těchto spekter se pro výpočty odečítá magnetická indukce na začátku spektra a na jeho konci. Hodnoty charakterizující měřené sloučeniny g_{iso} (hodnota efektivního magnetického momentu, tzv. Landého faktor) a A_{iso} (konstanta hyperjemného štěpení) získány výpočtem z následujících vztahů:

$$A_{\text{iso}} = \frac{\Delta B}{5} \qquad g_{\text{iso}} = \frac{h \cdot \nu_0}{\mu_B \cdot \bar{B}} \qquad \Delta B = B_{n+1} - B_n, \\ n = 1, 2, 3 \dots 5$$

B [mT] – magnetická indukce

\bar{B} [mT] – magnetická indukce ve středu spektra

A_{iso} [G] – isotropní konstanta pro hyperjemné štěpení

g_{iso} – Landého g-faktor

ν_0 – mikrovlnná frekvence

h – Planckova konstanta, $6,626176 \cdot 10^{-34}$ J·s

μ_B – Bohrov magneton, $9,2741 \cdot 10^{-24}$ J·T⁻¹

3.3 Elementární Analýza – EA

Elementární analýza je metoda stanovující velice přesné procentuální zastoupení prvků ve vzorku. Předpokladem je mineralizace vzorku oxidačním rozkladem (spálením za vysoké teploty).

Analýzy byly provedeny pomocí aparatury Fisons Instruments na servisním pracovišti, Ústavu organické chemie a technologie, FCHT UPce. V připravených sloučeninách byla stanovována procentuální zastoupení prvků C, H, N a S. Naměřené hodnoty byly následně porovnány s teoretickým zastoupením.

3.3.1 Infračervená spektroskopie – IR

Infračervená spektroskopie je typ molekulové spektroskopie. Základním principem je interakce infračerveného záření s molekulami látky. Infračervené záření ovšem neinteraguje s elektronovými vazbami ani neatakuje elektronovou stavbu atomů, pouze rozkmitá molekuly analyzované látky v rovině prostoru, mění úhly vazeb atomů a jejich délky. Tyto kmity jsou pak charakteristické pro různé typy látek. Typická uskupení atomů se v IR spektrech projeví podobně. Získané spektrum je závislostí absorbance nebo transmitance na vlnočet absorbovaného záření.

Vzorky byly měřeny při laboratorní podmínkách na přístroji FTIR Nicolet 6700 s diamantovým ATR nástavcem pro oblast 4000 až 400 cm^{-1} . Bylo dávkováno řádově několik jednotek mg pevného vzorku a pomocí tlačky byl vzorek přimáčknut na měřící nástavec.

3.3.2 Ramanova spektroskopie – RM

Ramanova spektroskopie je principiálně velice podobná infračervené spektroskopii. Jedná se také o molekulovou spektroskopii založenou na interakci viditelného záření blízkého infračervenému spektru nebo ultrafialovému spektru s molekulami, ovšem navíc se využívá tzv. Ramanova jevu. Data poskytnutá Ramanovou spektroskopií bývají podobná spektroskopii infračervené a často se doplňují.

Vzorky byly měřeny při laboratorních podmínkách na přístroji FTIR Nicolet iS50, který byl vybaven Ramanovým modulem. Ramanova spektra byla měřena pomocí

excitačního laseru Nd:YAG ($\lambda = 1064$ nm, o výkonu 0,5 W) v rozmezí 4000 až 200 cm^{-1} . Do měřících kyvet bylo dávkováno řádově několik jednotek mg pevného vzorku.

3.3.3 Rentgenová strukturní analýza – XRD

Rentgenová strukturní analýza je analytická metoda, která umožňuje získat přesnou strukturu molekul látek, které vytváří krystaly. Principem metody je nasvícení monokrystalického vzorku s rentgenovým zářením. Vzorek je rentgenovým zářením nasvícen z různých úhlů a vzniká tak specifický difrakční obraz. Díky tomu lze určit podrobnou strukturu molekuly, polohy atomů, délky vazeb a vazebné úhly. Tato data zpracovává počítač a vytvoří přesný model.

Vzorky monokrystalů byly měřeny na přístroji Bruker D8 VENTURE Kappa Duo PHOTON100 s $\text{I}\mu\text{S}$ micro-ohniskovou zatavenou trubicí $\text{MoK}\alpha$, ($\lambda = 0,77015$ Å), při teplotě 150 K a získaná data byla vyhodnocována v programech Mercury 2022.1.0 (CCDC) a Platon (Multipurpose Crystallographic Tool).

3.3.5 Příprava *p*-toluensulfonátu hexaaquamanganatého

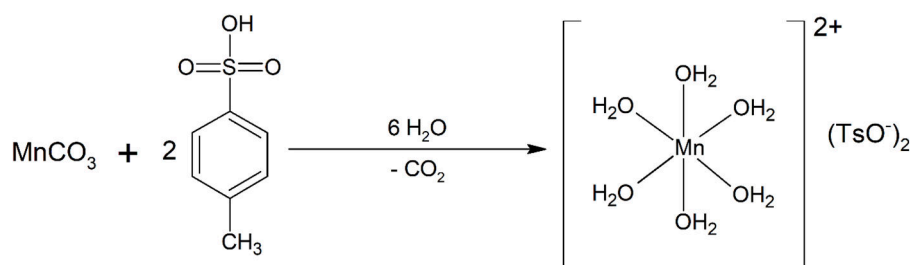
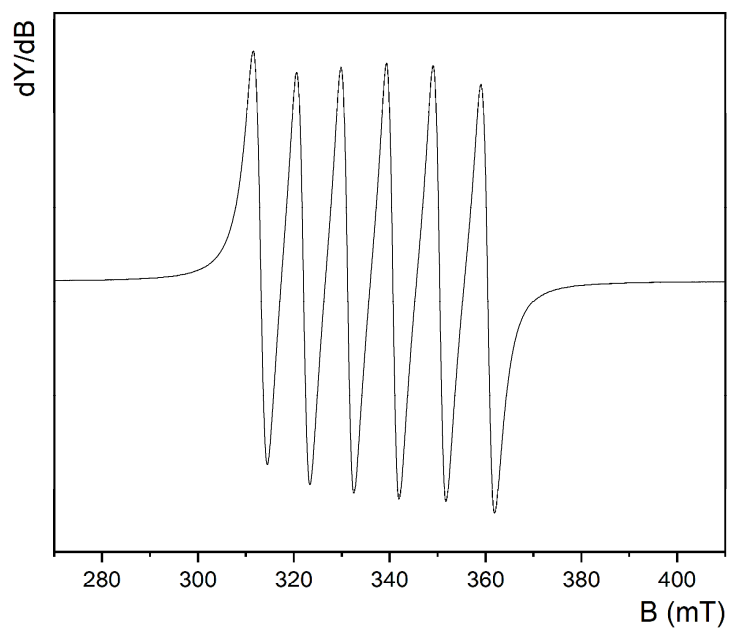
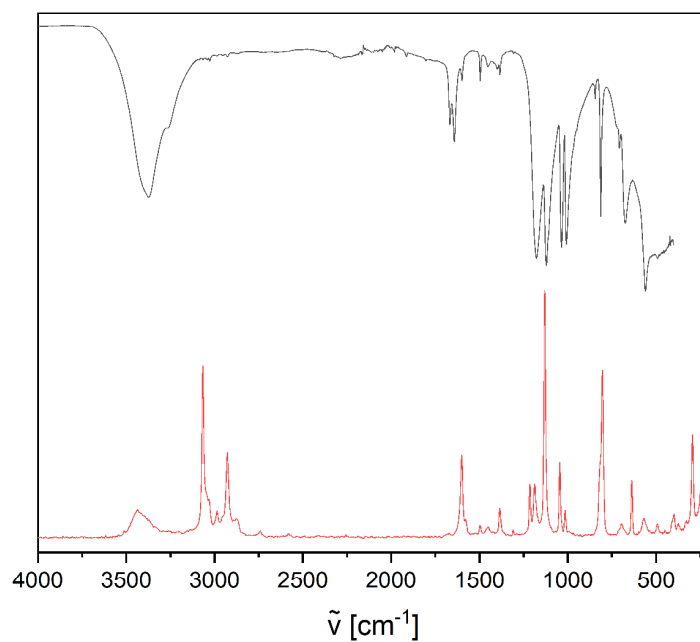


Schéma 7 – Příprava komplexu $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{TsO})_2$

V kádince o objemu 500 ml bylo ve 180 ml destilované vody rozpuštěno 39,07 g (226,9 mmol) *p*-toluensulfonové kyseliny. Po částech a za neustálého míchání bylo přidáno 11,84 g (103,0 mmol) MnCO_3 . Směs byla následně přivedena k varu, přefiltrována přes fritu (4) a filtrát obsahující produkt byl odpařen do sucha na vakuové odparce. Bylo připraveno 45,3 g (89,6 mmol, 87,0 % teoretického výtěžku) bílého krystalického produktu. Produkt byl rozpustný v ethanolu, methanolu, vodě a dimethylsulfoxidu, omezeně rozpustný v acetonitrilu a nerozpustný v acetonu, dichlormethanu, diethyletheru, *n*-hexanu, toluenu a *n*-xylenu. Elementární analýza ($\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{MnO}_{12}\text{S}_2$, $M_r = 505,0$): vypočítáno 5,19 H; 33,27 C; 12,69 % S; nalezeno 5,20 H; 33,25 C; 12,75 % S. IR (ATR, cm^{-1}): 3374bs, 1668m, 1641m, 1597w, 1496w, 1454w, 1384w, 1178vs, 1121vs, 1035vs, 1007vs, 845m, 812s, 708m, 675vs, 560vs, 491bvs. RM (ATR, cm^{-1}): 3436bw, 2986w, 2927m, 2875w, 2742w, 1600m, 1496w, 1452w, 1384w, 1308w, 1214w, 1187w, 1130vs, 1045m, 1014w, 803s, 695w, 637w, 568w, 491w, 398w, 372w, 327w, 293m, 242w. EPR (voda): $g_{\text{iso}} = 2,0000$, $A_{\text{iso}} = 95,5$ G; EPR (methanol): $g_{\text{iso}} = 2,0003$, $A_{\text{iso}} = 95,1$ G; EPR (ethanol): $g_{\text{iso}} = 1,9945$, $A_{\text{iso}} = 95,7$ G; EPR (dimethylsulfoxid): $g_{\text{iso}} = 1,9998$, $A_{\text{iso}} = 94,0$ G; EPR (acetonitril): $g_{\text{iso}} = 2,0013$, $A_{\text{iso}} = 95,8$ G.



Obrázek 6 – EPR spektrum komplexu $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{TsO})_2$ v methanolu



Obrázek 7 – IR (nahore) a RM (dole) spektrum komplexu $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{TsO})_2$

3.3.6 Dehydratace *p*-toluensulfonátu hexaaquamanganatého

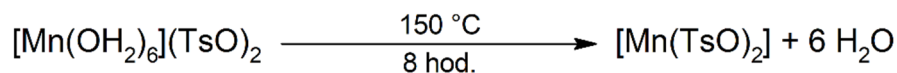
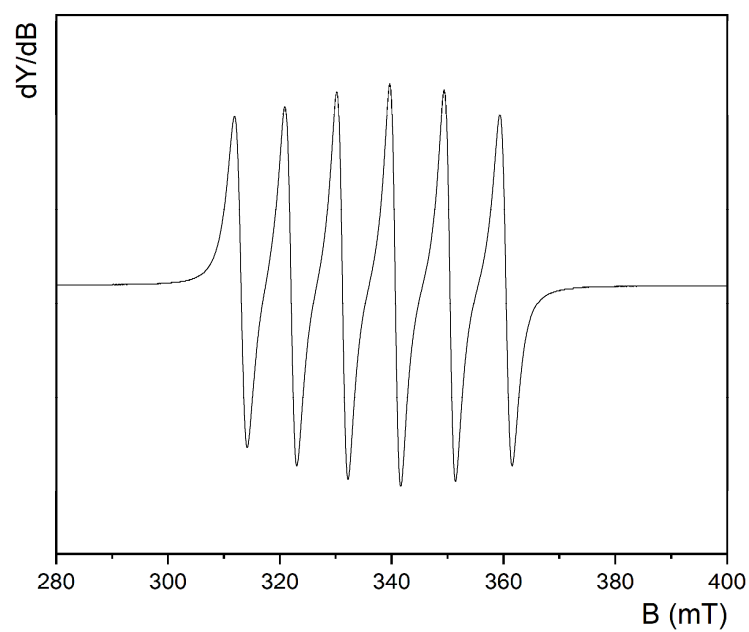
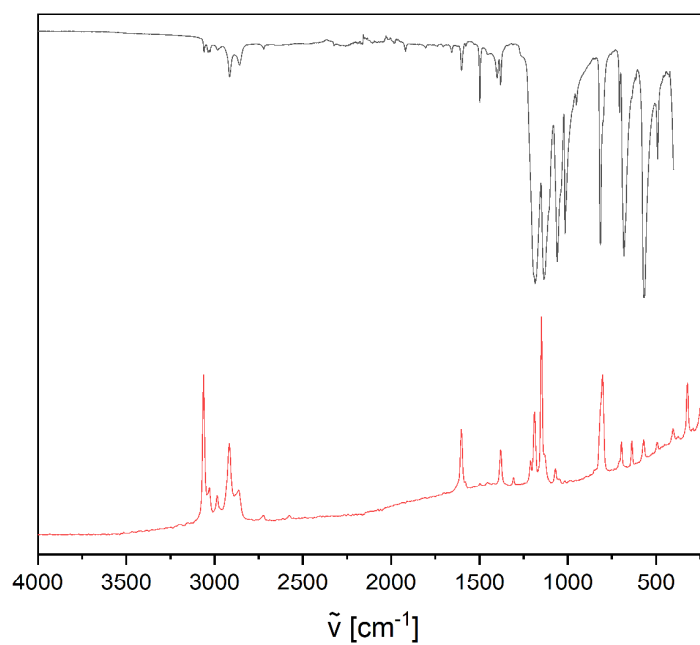


Schéma 8 – Dehydratace $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{TsO})_2$

33,0 g (65,293 mmol) *p*-toluensulfonátu hexaaquamanganatého bylo přesypáno do baňky s kulatým dnem, ta byla umístěna do vyhřívaného hliníkového bloku a napojena na vakuum. Směs byla za občasného míchání zahřívána při 150 °C po dobu 8 hodin. Produkt byl bílý prášek o 26,0 g (65,437 mmol, 100,2 % teoretického výtěžku). Produkt byl rozpustný v ethanolu, methanolu, vodě a dimethylsulfoxidu, omezeně rozpustný v acetonitrilu a nerozpustný v acetonu, dichlormethanu, diethyletheru, *n*-hexanu, toluenu a *n*-xylenu. Elementární analýza ($\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{MnO}_6\text{S}_2$, $M_r = 397,3$): vypočítáno 3,55 H; 42,32 C; 16,14 % S; nalezeno 3,56 H; 42,31 C; 16,15 % S. IR (ATR, cm^{-1}): 3059w, 3037w, 3027w, 2983w, 2914w, 2858w, 2722w, 1918w, 1656w, 1601w, 1497m, 1400w, 1380w, 1184vs, 1134vs, 1059vs, 1014s, 814s, 681s, 567vs, 490m, 401m. RM (ATR, cm^{-1}): 3062s, 3028w, 2985w, 2916m, 2863w, 2724w, 2576w, 1602m, 1379m, 1306m, 1210m, 1188s, 1148vs, 1069m, 802s, 695m, 637m, 569m, 492m, 404m, 322s, 248s. EPR (voda): $g_{\text{iso}} = 2,0000$, $A_{\text{iso}} = 95,5$ G; EPR (methanol): $g_{\text{iso}} = 2,0003$, $A_{\text{iso}} = 95,1$ G; EPR (ethanol): $g_{\text{iso}} = 1,9945$, $A_{\text{iso}} = 95,7$ G; EPR (dimethylsulfoxid): $g_{\text{iso}} = 1,9998$, $A_{\text{iso}} = 94,0$ G; EPR (acetonitril): $g_{\text{iso}} = 2,0013$, $A_{\text{iso}} = 95,8$ G.



Obrázek 8 – EPR spektrum komplexu $[\text{Mn}(\text{TsO})_2]$ v methanolu



Obrázek 9 – IR (nahore) a RM (dole) spektrum komplexu $[\text{Mn}(\text{TsO})_2]$

3.3.7 Syntéza komplexu $[\text{Mn}(\text{bpy})_2(\text{TsO})_2]$

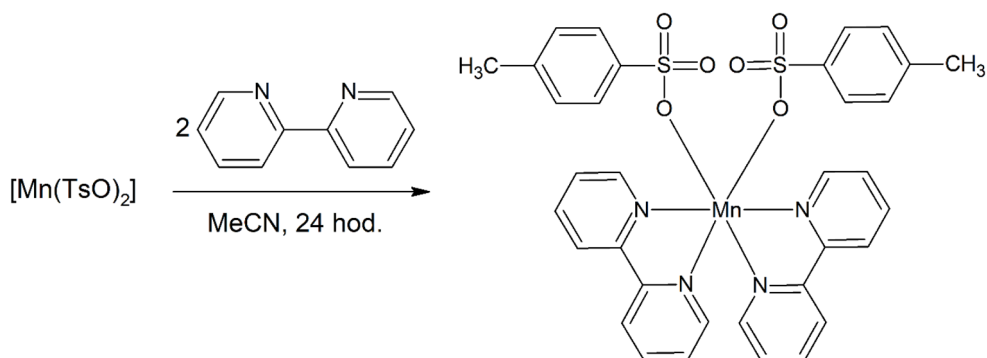
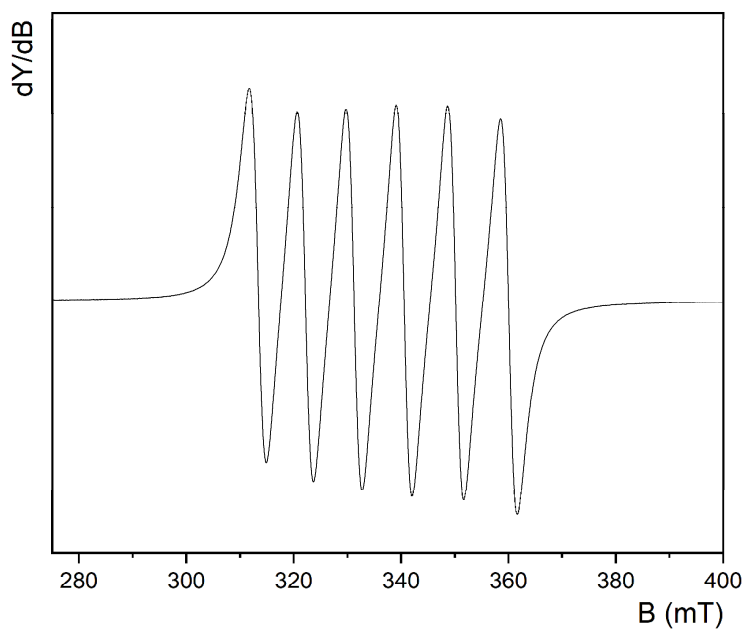


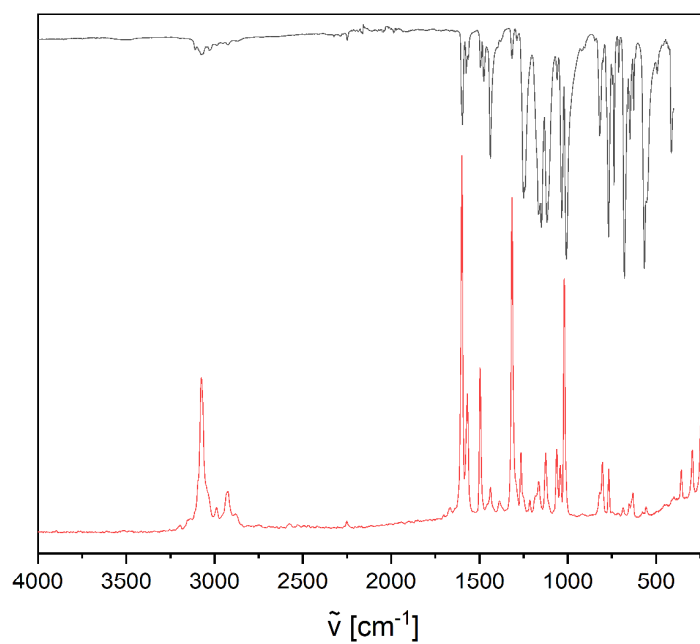
Schéma 9 – Příprava komplexu $[\text{Mn}(\text{bpy})_2(\text{TsO})_2]$

Do Schlenkovy baňky (250 ml) s míchadlem bylo naváženo 4,0694 g (10,2 mmol) *p*-toluensulfonátu manganatého a 3,5 g bipyridinu (22,4 mmol, navážka s 10 % nadbytkem), tato směs byla rozpuštěna v acetonitrilu. Barevná změna z bílé na žlutou je viditelná téměř okamžitě. Reakce probíhala za stálého míchání až do druhého dne. Vzniklá směs se žlutou sraženinou byla přefiltrována a třikrát promyta diethyletherem. Zbytkové rozpouštědlo bylo odpařeno a získaný produkt byl žlutý prášek o 6,4222 g (88,4 %). Produkt byl rozpustný v butanolu, ethanolu, methanolu, vodě, dimethylsulfoxidu, dichlormethanu, tetrahydrofuranu, ethylenglykolu a acetonu, omezeně rozpustný v acetonitrilu a nerozpustný v diethyletheru, *n*-hexanu, toluenu a *n*-xylynu. Elementární analýza ($\text{C}_{34}\text{H}_{30}\text{MnN}_4\text{O}_6\text{S}_2$, $M_r = 709,7$): vypočítáno 4,26 H; 57,54 C; 9,04 S; 7,89 % N; nalezeno 4,25 H; 57,55 C; 9,08 S; 7,88 % N. IR (ATR, cm^{-1}): 3115w, 3062w, 3036w, 1596m, 1573w, 1495w, 1473w, 1437m, 1317w, 1288w, 1249s, 1240s, 1166s, 1150s, 1118s, 1060w, 1034s, 1009vs, 919w, 906w, 847w, 819m, 768vs, 747w, 738s, 711w, 679vs, 647m, 626w, 566vs, 552s, 493w, 412m. RA (ATR, cm^{-1}): 3075m, 2988w, 2924w, 2881w, 1599vs, 1568m, 1496m, 1437w, 1386w, 1315vs, 1265w, 1214w, 1185w, 1163w, 1124w, 1062w, 1042w, 1019s, 818w, 803w, 767w, 686w, 651w, 630w, 556w, 356w, 294w, 244m. EPR (voda): $g_{\text{iso}} = 2,0001$; $A_{\text{iso}} = 95,7$ G; EPR (methanol): $g_{\text{iso}} = 1,9993$; $A_{\text{iso}} = 94,9$ G; EPR (ethanol): $g_{\text{iso}} = 1,9907$; $A_{\text{iso}} = 91,2$ G; EPR (butanol): $g_{\text{iso}} = 1,9918$; $A_{\text{iso}} = 91,2$ G; EPR (dimethylsulfoxid): $g_{\text{iso}} = 2,0009$; $A_{\text{iso}} = 93,6$ G; EPR (acetonitril): $g_{\text{iso}} = 2,0001$; $A_{\text{iso}} = 94,0$ G; EPR (aceton): $g_{\text{iso}} = 2,0004$; $A_{\text{iso}} = 92,3$ G; EPR (tetrahydrofuran): $g_{\text{iso}} = 1,9890$; $A_{\text{iso}} = 91,6$ G; EPR (ethylenglykol): $g_{\text{iso}} = 1,9808$; $A_{\text{iso}} = 85,6$ G.

Byly připraveny monokrystaly pro XRD převrstvením koncentrovaného roztoku produktu v methanolu diethyletherem.



Obrázek 10 – EPR spektrum komplexu $[\text{Mn}(\text{bpy})_2(\text{TsO})_2]$ v dimethylsulfoxidu



Obrázek 11 – IR (nahore) a RM (dole) spektrum komplexu $[\text{Mn}(\text{bpy})_2(\text{TsO})_2]$

3.3.8 Syntéza komplexu $[\text{Mn}(\text{phen})_2(\text{TsO})_2]$

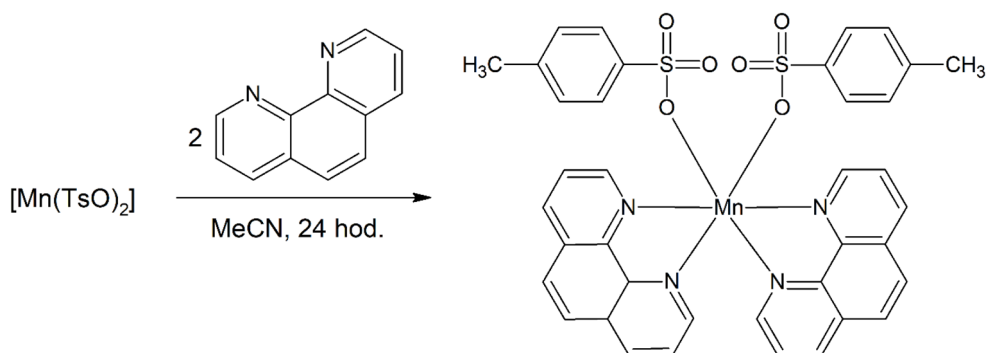
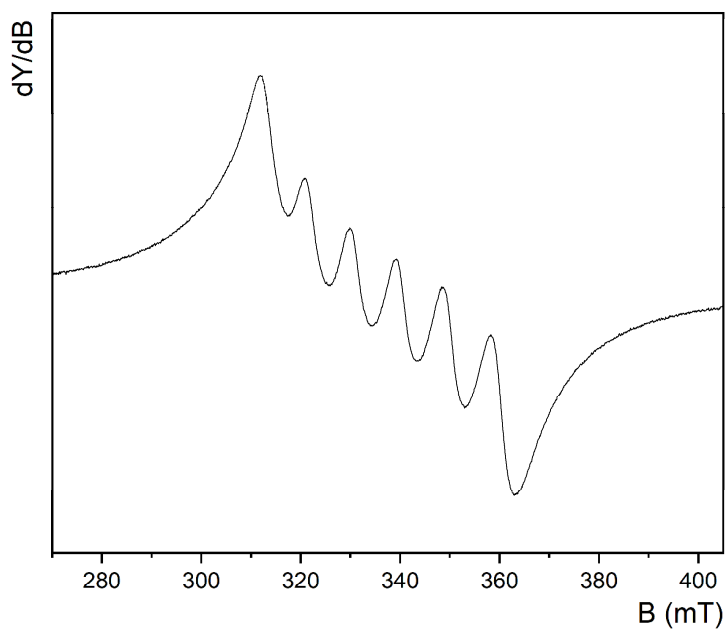


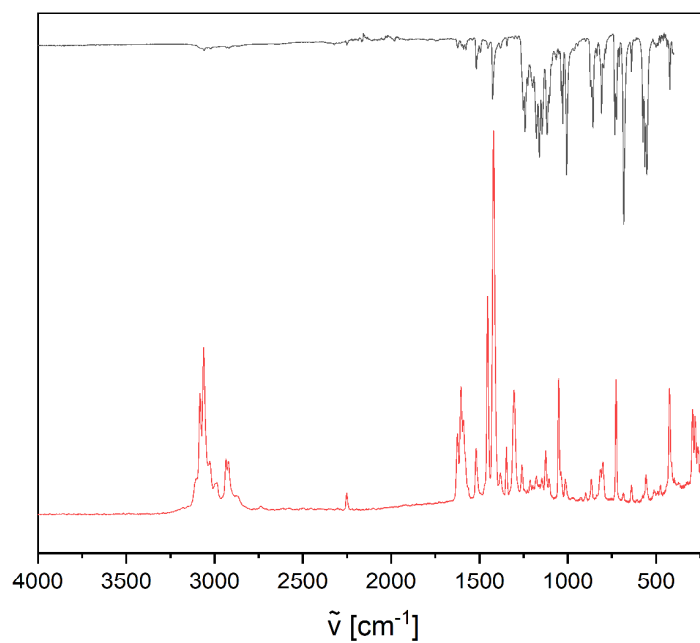
Schéma 10 – Příprava komplexu $[\text{Mn}(\text{phen})_2(\text{TsO})_2]$

Do Schlenkovy baňky (250 ml) s míchadlem bylo naváženo 3,0123 g (7,6 mmol) *p*-toluensulfonátu manganatého a 3 g fenantrolinu (16,6 mmol, navážka s 10 % nadbytkem), tato směs byla rozpuštěna v acetonitrilu. Barevná změna z bílé na žlutou je viditelná téměř okamžitě. Reakce probíhala za stálého míchání až do druhého dne. Vzniklá směs se žlutou sraženinou byla přefiltrována a třikrát promyta diethyletherem. Zbytkové rozpouštědlo bylo odpařeno a získaný produkt byl žlutý prášek o 5,2123 g (90,5 %). Produkt byl rozpustný v butanolu, ethanolu, methanolu, dimethylsulfoxidu a ethylenglykolu, omezeně rozpustný v acetonitrilu a nerozpustný ve vodě, acetonu, diethyletheru, dichlormethanu, tetrahydrofuranu, *n*-hexanu, toluenu a *n*-xylenu. Elementární analýza ($\text{C}_{38}\text{H}_{32}\text{MnN}_4\text{O}_6\text{S}_2$, $M_r = 759,8$): vypočítáno 4,25 H; 60,07 C; 8,44 S; 7,37 % N; nalezeno 4,24 H; 60,06 C; 8,46 S; 7,38 % N. IR (ATR, cm^{-1}): 1622w, 1590w, 1577w, 1517w, 1493w, 1452w, 1425m, 1381w, 1344w, 1303w, 1287w, 1251m, 1241s, 1226m, 1199m, 1177s, 1160vs, 1145s, 1116s, 1103m, 1065w, 1028s, 1006vs, 856s, 834w, 808s, 732s, 723s, 709m, 682vs, 639m, 573s, 562vs, 551vs, 499w, 475w, 458w, 421m, 400w. RM (ATR, cm^{-1}): 3082m, 3061m, 3026w, 2987w, 2935w, 2920w, 2873w, 2251w, 1624w, 1604m, 1591m, 1518w, 1454s, 1420vs, 1382w, 1347w, 1303m, 1259w, 1213w, 1198w, 1177w, 1145w, 1124w, 1106w, 1051m, 1013w, 898w, 866w, 814w, 800w, 726m, 684w, 638w, 556w, 512w, 474w, 423m, 292m, 278m, 264w, 227w. EPR (methanol): $g_{\text{iso}} = 2,0007$; $A_{\text{iso}} = 94,5$ G; EPR (ethanol): $g_{\text{iso}} = 1,9973$; $A_{\text{iso}} = 92,3$ G; EPR (butanol): $g_{\text{iso}} = 1,9929$; $A_{\text{iso}} = 92,3$ G; EPR (dimethylsulfoxid): $g_{\text{iso}} = 1,9983$; $A_{\text{iso}} = 93,0$ G; EPR (acetonitril): $g_{\text{iso}} = 1,9971$, $A_{\text{iso}} = 92,3$ G; EPR (ethylenglykol): $g_{\text{iso}} = 1,9826$, $A_{\text{iso}} = 87,6$ G.

Byly připraveny monokrystaly pro XRD převrstvením koncentrovaného roztoku produktu v methanolu diethyletherem.



Obrázek 12 – EPR spektrum komplexu $[\text{Mn}(\text{phen})_2(\text{TsO})_2]$ v dimethylsulfoxidu



Obrázek 13 – IR (nahore) a RM (dole) spektrum komplexu $[\text{Mn}(\text{phen})_2(\text{TsO})_2]$

3.3.9 Syntéza komplexu $[\text{Mn}(\text{Me}_2\text{bpy})_2(\text{TsO})_2]$

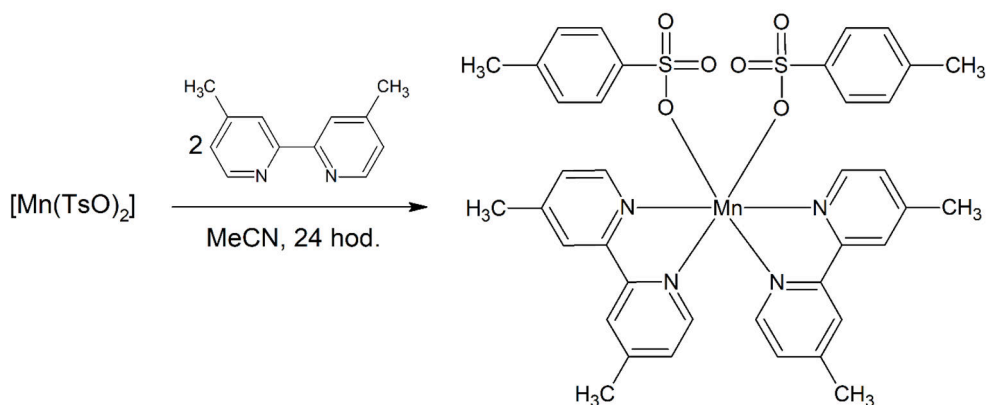
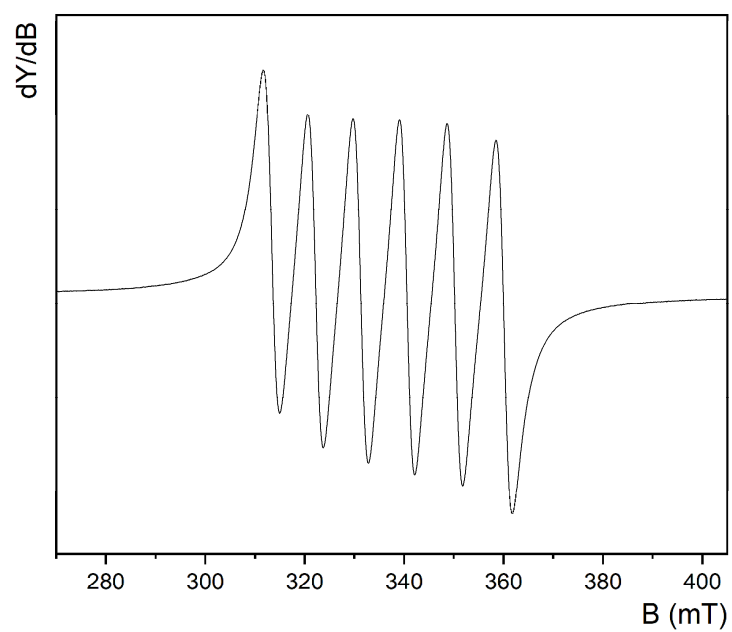


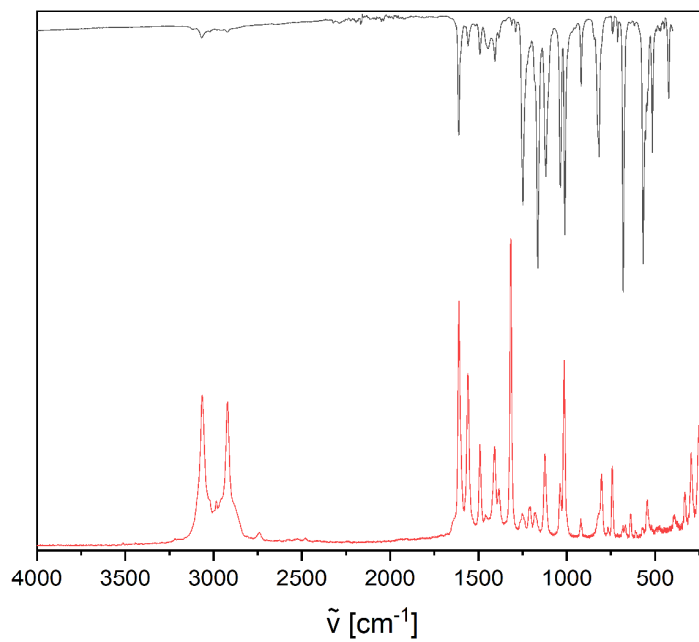
Schéma 11 – Příprava komplexu $[\text{Mn}(\text{Me}_2\text{bpy})_2(\text{TsO})_2]$

Do Schlenkovy baňky (250 ml) s míchadlem bylo naváženo 0,9113 g (2,294 mmol) *p*-toluensulfonátu manganatého a 0,93 g 4,4-dimethyl-2,2'-bipyridinu (5,048 mmol, navážka s 10 % nadbytkem), tato směs byla rozpuštěna v acetonitrilu. Barevná změna z bílé na světle žlutou je viditelná téměř okamžitě. Reakce probíhala za stálého míchání až do druhého dne. Vzniklá směs se světle žlutou sraženinou byla přefiltrována a třikrát promyta diethyletherem. Zbytkové rozpouštědlo bylo odpařeno a získaný produkt byla světle žlutá sraženina o 1,6629 g (94,7 %). Produkt byl rozpustný v ethanolu, methanolu, dimethylsulfoxidu, dichlormethanu a trichlormethanu a nerozpustný ve vodě, acetonu, diethyletheru, acetonitrilu, tetrahydrofuranu, *n*-hexanu, toluenu a *n*-xylynu. Elementární analýza ($\text{C}_{38}\text{H}_{38}\text{MnN}_4\text{O}_6\text{S}_2$, $M_r = 765,8$): vypočítáno 5,00 H; 59,60 C; 8,37 S; 7,32 % N; nalezeno 5,00 H; 59,58 C; 8,40 S; 7,31 % N. IR (ATR, cm^{-1}): 3065w, 1611m, 1557w, 1490w, 1448w, 1406w, 1383w, 1313w, 1289w, 1248s, 1163vs, 1118s, 1035s, 1011vs, 918m, 816s, 680vs, 567vs, 514s, 422m. RA (ATR, cm^{-1}): 3064m, 2984w, 2920m, 2741w, 1610vs, 1560s, 1491m, 1459w, 1407m, 1383w, 1317vs, 1251w, 1213w, 1176w, 1123m, 1037w, 1014s, 919w, 803m, 766w, 742m, 681w, 667w, 637w, 611w, 566w, 543w, 388w, 331w, 295m, 250m. EPR (methanol): $g_{\text{iso}} = 1,9987$; $A_{\text{iso}} = 94,7$ G; EPR (ethanol): $g_{\text{iso}} = 1,9875$; $A_{\text{iso}} = 89,3$ G; EPR (dimethylsulfoxid): $g_{\text{iso}} = 2,0005$; $A_{\text{iso}} = 93,4$ G; EPR (dichlormethan): $g_{\text{iso}} = 1,9841$; $A_{\text{iso}} = 88,6$ G; EPR (trichlormethan): $g_{\text{iso}} = 1,9923$; $A_{\text{iso}} = 89,7$ G.

Byly připraveny monokrystaly pro XRD převrstvením koncentrovaného roztoku produktu v methanolu diethyletherem.



Obrázek 14 – EPR spektrum komplexu $[\text{Mn}(\text{Me}_2\text{bpy})_2(\text{TsO})_2]$ v dimethylsulfoxidu



Obrázek 15 – IR (nahore) a RM (dole) spektrum komplexu $[\text{Mn}(\text{Me}_2\text{bpy})_2(\text{TsO})_2]$

3.3.10 Syntéza komplexu $[\text{Mn}(\text{Non}_2\text{bpy})_2(\text{TsO})_2]$

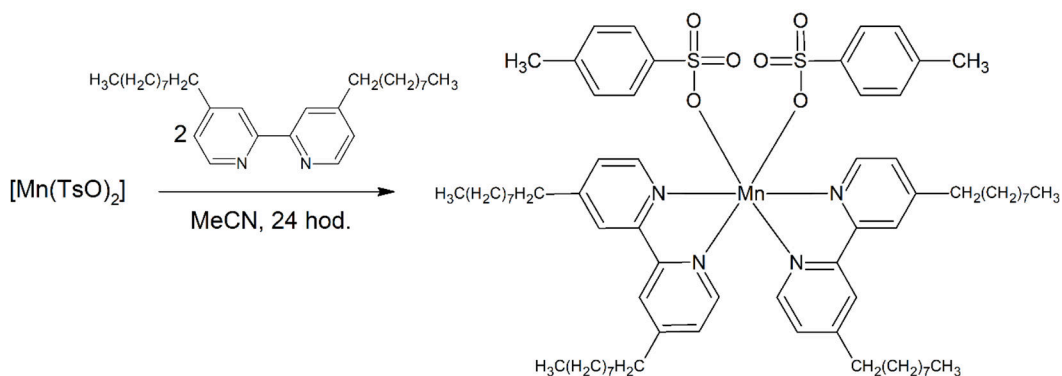
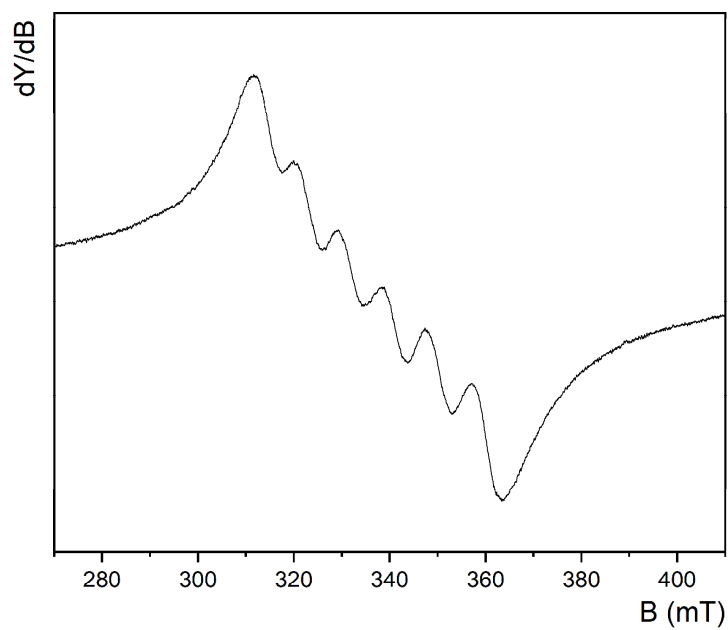
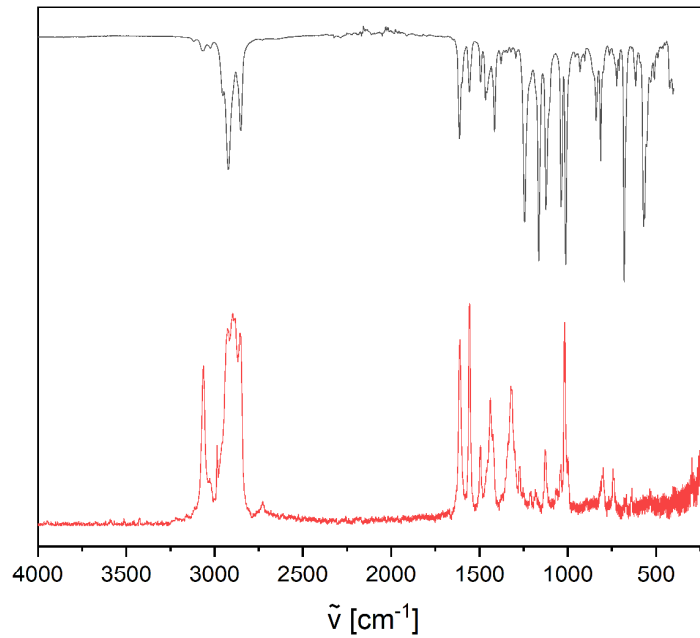


Schéma 12 – Příprava komplexu $[\text{Mn}(\text{Non}_2\text{bpy})_2(\text{TsO})_2]$

Do Schlenkovy baňky (250 ml) s míchadlem bylo naváženo 0,6907 g (1,738 mmol) *p*-toluensulfonátu manganatého a 1,57 g 4,4'-dinonyl-2,2'-bipyridinu (3,842 mmol, navážka s 10 % nadbytkem), tato směs byla rozpuštěna v acetonitrilu. Reakce probíhala za stálého míchání až do druhého dne. Vzniklá směs se světle žlutou sraženinou byla přefiltrována a třikrát promyta diethyletherem. Zbytkové rozpouštědlo bylo odpařeno a získaný produkt byla světle žlutá sraženina o 1,5757 g (74,6 %). Produkt byl rozpustný v ethanolu, methanolu, dichlormethanu, acetonu, tetrahydrofuranu, toluenu a *n*-xylenu, omezeně rozpustný v acetonitrilu a nerozpustný ve vodě, dimethylsulfoxidu, diethyletheru a *n*-hexanu. Elementární analýza ($\text{C}_{70}\text{H}_{102}\text{MnN}_4\text{O}_6\text{S}_2$, $M_r = 1214,7$): vypočítáno 8,46 H; 69,22 C; 5,28 S; 4,61 % N; nalezeno 8,45 H; 69,20 C; 5,30 S; 4,62 % N. IR (ATR, cm^{-1}): 3065w, 3027w, 2953m, 2922s, 2852m, 1612m, 1556w, 1495w, 1465w, 1414m, 1377w, 1294w, 1243s, 1164vs, 1123s, 1037s, 1011vs, 930w, 903w, 839m, 813m, 680vs, 615w, 570s, 508w, 422w, 403w. RM (ATR, cm^{-1}): 3063s, 2985m, 2927vs, 2896vs, 2856vs, 2726w, 1610vs, 1556vs, 1493m, 1437s, 1322s, 1270m, 1128m, 1038m, 1017vs, 798m, 743m, 636w, 297mb, 235mb. EPR (methanol): $g_{\text{iso}} = 1,9871$; $A_{\text{iso}} = 90,2$ G; EPR (ethanol): $g_{\text{iso}} = 1,9828$; $A_{\text{iso}} = 87,3$ G; EPR (dichlormethan): $g_{\text{iso}} = 1,9775$; $A_{\text{iso}} = 86,7$ G; EPR (acetonitril): $g_{\text{iso}} = 1,9826$; $A_{\text{iso}} = 87,3$ G; EPR (aceton): $g_{\text{iso}} = 1,9764$; $A_{\text{iso}} = 87,1$ G; EPR (tetrahydrofuran): $g_{\text{iso}} = 1,9928$; $A_{\text{iso}} = 91,6$ G.



Obrázek 16 – EPR spektrum komplexu $[\text{Mn}(\text{Non}_2\text{bpy})_2(\text{TsO})_2]$ v tetrahydrofuranu



Obrázek 17 – IR (nahore) a RM (dole) spektrum komplexu $[\text{Mn}(\text{Non}_2\text{bpy})_2(\text{TsO})_2]$

3.3.11 Syntéza komplexu $[\text{Mn}(t\text{-Bu}_2\text{bpy})_2(\text{TsO})_2]$

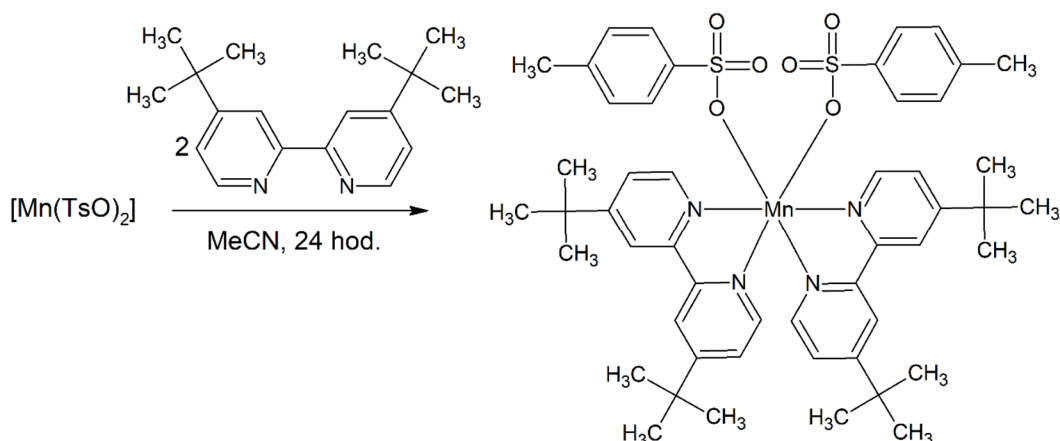
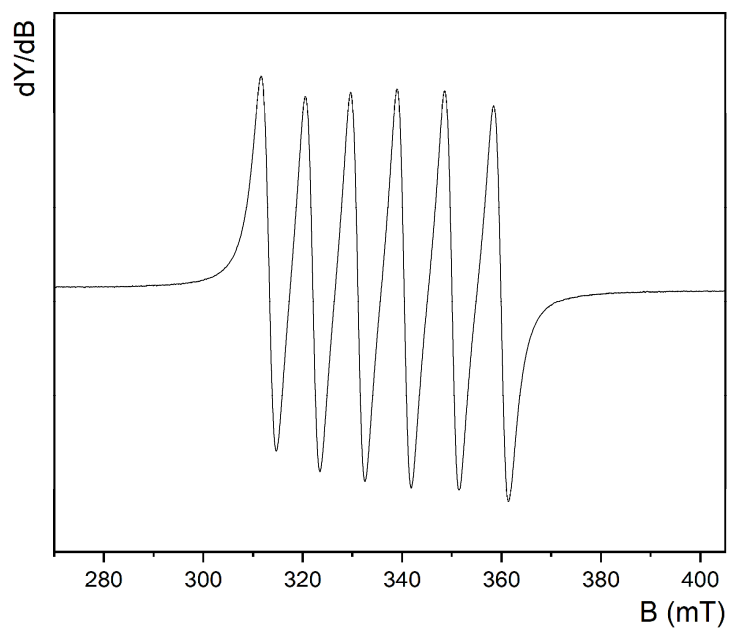
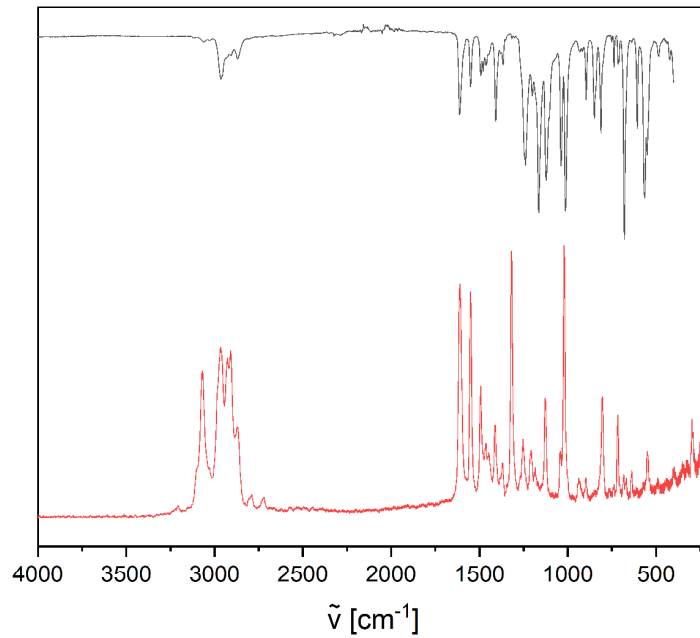


Schéma 13 – Příprava komplexu $[\text{Mn}(t\text{-Bu}_2\text{bpy})_2(\text{TsO})_2]$

Do Schlenkovy baňky (250 ml) s míchadlem bylo naváženo 0,3451 g (0,869 mmol) *p*-toluensulfonátu manganatého, který byl rozpuštěn v acetonitrilu a pod inertní atmosférou bylo přidáno 0,5129 g di-*tert*-butyl-bipyridinu (1,911 mmol, cca 10 % nadbytek). Roztok okamžitě viditelně žloutnul a reakce probíhala za stálého míchání až do druhého dne. Vzniklý žlutý roztok byl odpařen, rozpuštěn v minimálním množství acetonitrilu a přesrážen z diethyletheru. Toto bylo zopakováno třikrát. Produkt byl žlutobílý prášek o 0,4347g (53,6 %). Produkt byl rozpustný v ethanolu, methanolu, dichlormethanu, acetonu, dimethylsulfoxidu, omezeně rozpustný v acetonitrilu a nerozpustný ve vodě, diethyletheru, toluenu, *n*-hexanu a *n*-xylenu. Elementární analýza ($\text{C}_{50}\text{H}_{62}\text{MnN}_4\text{O}_6\text{S}_2$, $M_r = 934,1$): vypočítáno 6,69 H; 64,29 C; 6,87 S; 6,00 % N; nalezeno 6,68 H; 64,28 C; 6,90 S; 6,00 % N. IR (ATR, cm^{-1}): 2964w, 2869w, 1612m, 1550m, 1491w, 1478w, 1462w, 1407m, 1365w, 1239s, 1200m, 1164vs, 1121s, 1038s, 1012vs, 895m, 849m, 811m, 738w, 716w, 680vs, 606m, 564vs, 484w, 422w. RM (ATR, cm^{-1}): 3206w, 3069s, 2966s, 2927s, 2909s, 2871m, 2789w, 2720w, 1610vs, 1549vs, 1492m, 1462m, 1446w, 1411m, 1369w, 1318vs, 1253m, 1207w, 1184w, 1127m, 1042w, 1020vs, 937w, 897w, 804m, 716m, 682w, 667w, 637w, 573w, 549w, 489w, 443w, 297w, 351w, 326w, 296m, 243m. EPR (methanol): $g_{\text{iso}} = 2,0005$; $A_{\text{iso}} = 94,9$ G; EPR (ethanol): $g_{\text{iso}} = 1,9917$; $A_{\text{iso}} = 91,9$ G; EPR (acetonitril): $g_{\text{iso}} = 1,9856$; $A_{\text{iso}} = 88,4$ G; EPR (aceton): $g_{\text{iso}} = 1,9888$; $A_{\text{iso}} = 88,0$ G; EPR (dimethylsulfoxid): $g_{\text{iso}} = 2,0012$; $A_{\text{iso}} = 93,6$ G; EPR (dichlormethan): $g_{\text{iso}} = 1,9834$; $A_{\text{iso}} = 88,2$ G.



Obrázek 18 – EPR spektrum komplexu $[\text{Mn}(t\text{-Bu}_2\text{bpy})_2(\text{TsO})_2]$ v dimethylsulfoxidu



Obrázek 19 – IR (nahore) a RM (dole) spektrum komplexu $[\text{Mn}(t\text{-Bu}_2\text{bpy})_2(\text{TsO})_2]$

3.3.12 Syntéza komplexu $[\text{Mn}(\text{Ph}_2\text{phen})_2(\text{TsO})_2]$

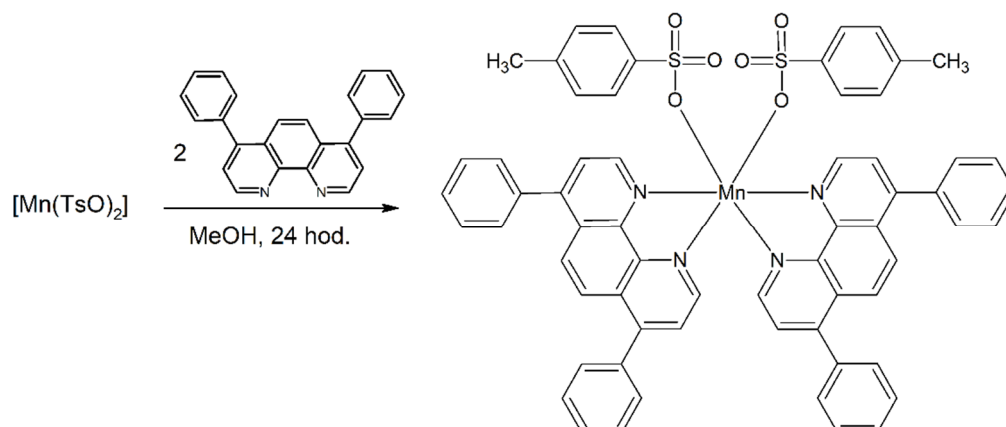
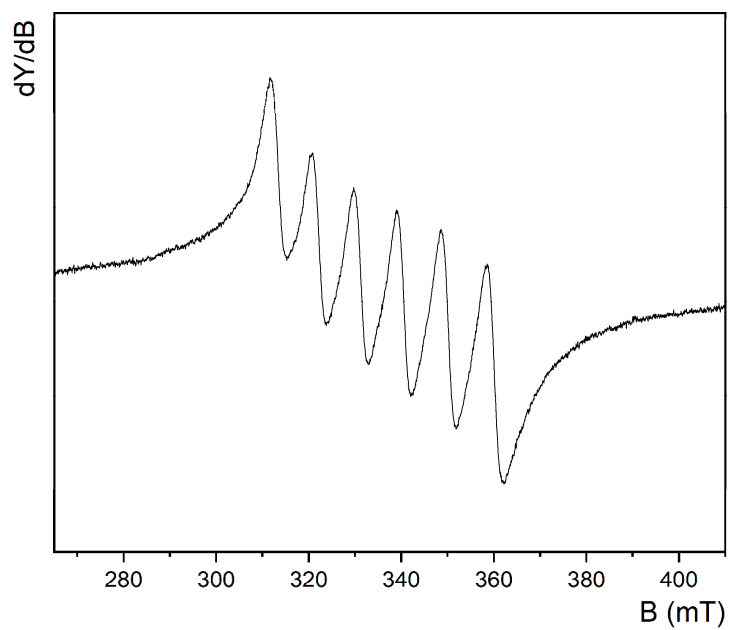
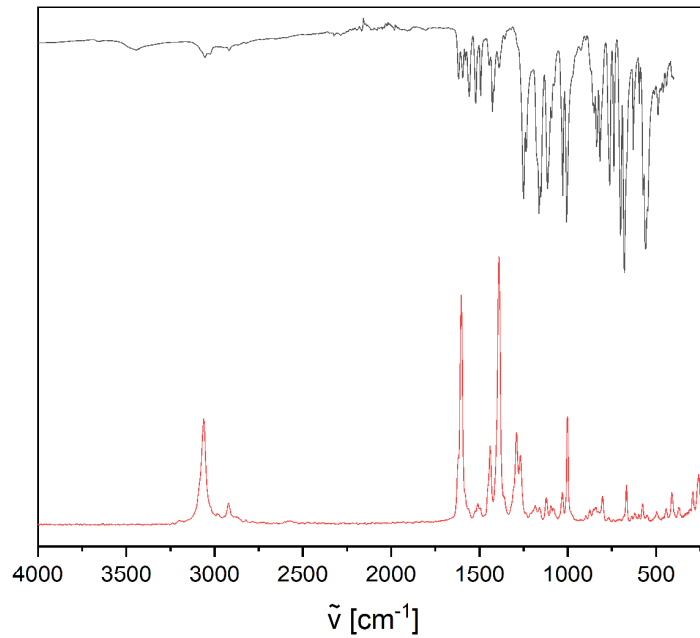


Schéma 14 – Příprava komplexu $[\text{Mn}(\text{Ph}_2\text{phen})_2(\text{TsO})_2]$

Do Schlenkovy baňky (250 ml) s míchadlem bylo naváženo 0,9178 g (2,310 mmol) *p*-toluensulfonátu manganatého, který byl rozpuštěn v methanolu a pod inertní atmosférou bylo přidáno 1,69 g 4,7-bisphenyl-1,10-fenanthrolinu (5,084 mmol, cca 10 % nadbytek). Roztok okamžitě viditelně zoranžověl a reakce probíhala za stálého míchání až do druhého dne. Vzniklý oranžový roztok byl přefiltrován a filtrát odpařen. Odpařený filtrát byl třikrát promyt diethyletherem a znovu odpařen. Produkt byl žlutý prášek o 1,4594 g (59,5 %). Produkt byl rozpustný v methanolu, ethanolu, acetonu, dimethylsulfoxidu a dichlormethanu, omezeně rozpustný v acetonitrilu a nerozpustný ve vodě, diethyletheru, toluenu, *n*-hexanu a *n*-xylenu. Elementární analýza ($\text{C}_{62}\text{H}_{46}\text{MnN}_4\text{O}_6\text{S}_2$, $M_r = 1062,1$): vypočítáno 4,37 H; 70,11 C; 6,04 S; 5,27 % N; nalezeno 4,36 H; 70,10 C; 6,06 S; 5,27 % N. IR (ATR, cm^{-1}): 3444wb, 3055w, 3026w, 2918w, 1618w, 1594w, 1579w, 1558w, 1521w, 1492w, 1445w, 1426w, 1389w, 1356w, 1250m, 1234m, 1161s, 1151s, 1114s, 1091m, 1075w, 1028s, 1006s, 926w, 898w, 849m, 836m, 817s, 762s, 738s, 700s, 679vs, 628s, 594m, 573s, 559vs, 509m, 488m, 459m, 441w, 400w. RM (ATR, cm^{-1}): 3060m, 2921w, 1602vs, 1509w, 1439m, 1389vs, 1290m, 1268m, 1184w, 1160w, 1121w, 1094w, 1030w, 1001m, 875w, 841w, 802w, 667w, 575w, 496w, 443w, 410w, 372w, 291w, 258w, 214w. EPR (methanol): $g_{\text{iso}} = 1,9896$; $A_{\text{iso}} = 88,2$ G; EPR (ethanol): $g_{\text{iso}} = 1,9828$; $A_{\text{iso}} = 85,8$ G; EPR (dimethylsulfoxid): $g_{\text{iso}} = 2,0002$; $A_{\text{iso}} = 93,6$ G; EPR (acetonitril): $g_{\text{iso}} = 1,9838$; $A_{\text{iso}} = 85,8$ G; EPR (dichlormethan): $g_{\text{iso}} = 1,9849$; $A_{\text{iso}} = 87,3$ G; EPR (aceton): $g_{\text{iso}} = 1,9883$; $A_{\text{iso}} = 88,2$ G.



Obrázek 20 – EPR spektrum komplexu $[\text{Mn}(\text{Ph}_2\text{phen})_2(\text{TsO})_2]$ v dimethylsulfoxidu



Obrázek 21 – IR (nahore) a RM (dole) spektrum komplexu $[\text{Mn}(\text{Ph}_2\text{phen})_2(\text{TsO})_2]$

4 DISKUZE

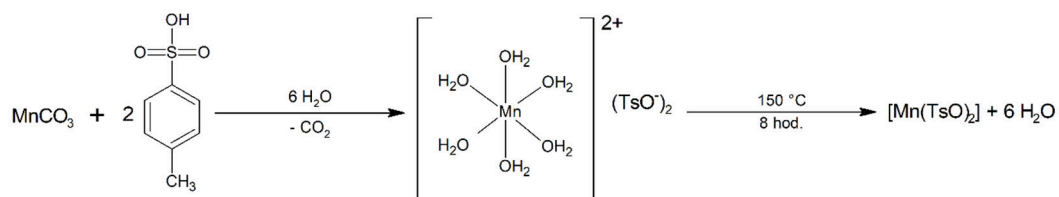


Schéma 15 – souhrnná příprava dehydratované výchozí látky

Komplex *p*-toluensulfonát hexaaquamanganatý byl připraven reakcí vodného roztoku kyseliny *p*-toluensulfonové s uhličitanem manganatým (Schéma 15). Kvůli vznikajícímu plynnému CO₂ bylo nutné uhličitan manganatý přidávat po malých dávkách. Směs byla následně povařena z důvodu úplného doreagování směsi odstranění rozpuštěného CO₂.

Jak bylo námi zjištěno *p*-toluensulfonát hexaaquamanganatý neposkytoval reakcí s vybranými chelátujícími ligandy předpokládané komplexy. Proto ho pro přípravu těchto komplexů v nevodném prostředí bylo nutné dehydratovat (Schéma 15).

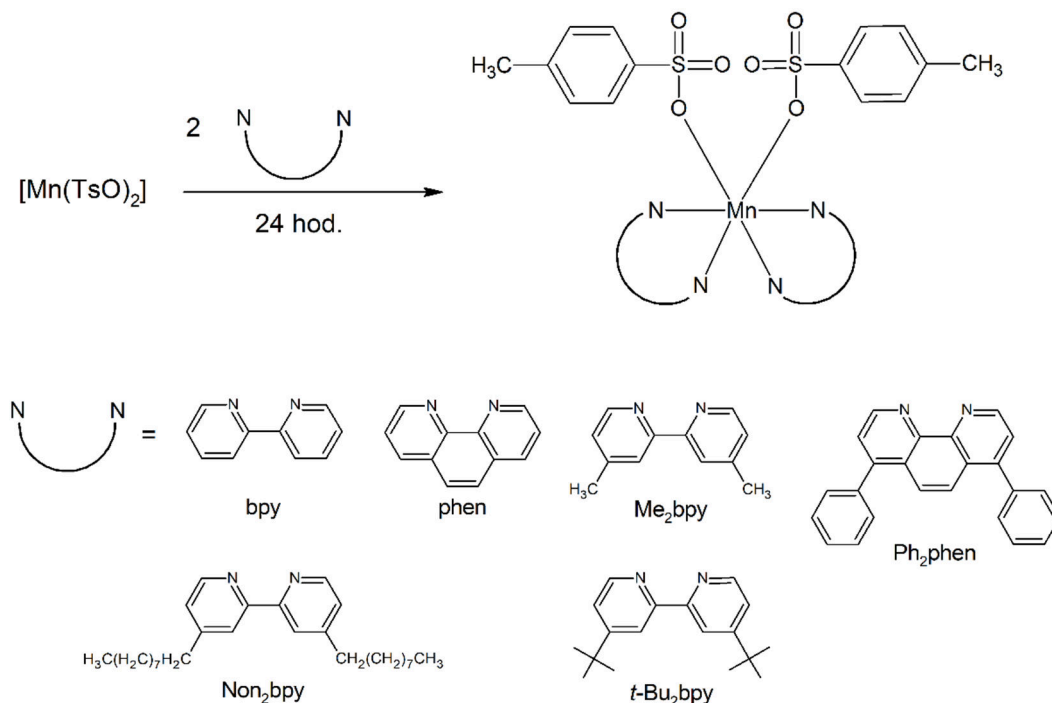


Schéma 16 – obecná příprava komplexů s *N,N* cheláty

Manganaté komplexy s *N,N*-cheláty byly připraveny Schlenkovou metodou pod inertní atmosférou dle schématu (16). Při přípravě bylo využito částečné rozpustnosti

dehydratovaného komplexu v acetonitrilu. V případě komplexu $[\text{Mn}(\text{Ph}_2\text{phen})_2(\text{TsO})_2]$ bylo nutné použít jako rozpouštědlo methanol, protože difenylfenantrolin v acetonitrilu nereagoval. Ve všech případech byla reakce doprovázena barevnou změnou. Získaný produkt bylo nutné přechistit kvůli použitému nadbytku ligandu. Toto bylo provedeno trojnásobným promytím diethyletherem.

Interakce mezi spinem nepárového elektronu atomu manganu Mn^{II} a jeho nenulovým jaderným spinem ($I = 5/2$, ^{55}Mn) vede ke vzniku hyperjemné struktury EPR spekter.[8] Hyperjemná struktura umožňuje identifikaci mnohých paramagnetických látek a poskytuje informaci o distribuci spinové hustoty uvnitř molekuly. Je charakterizována konstantou hyperjemného štěpení (A) a g -faktorem (g), která tuto interakci mezi magnetickým momentem elektronu a jádra vyjadřuje.

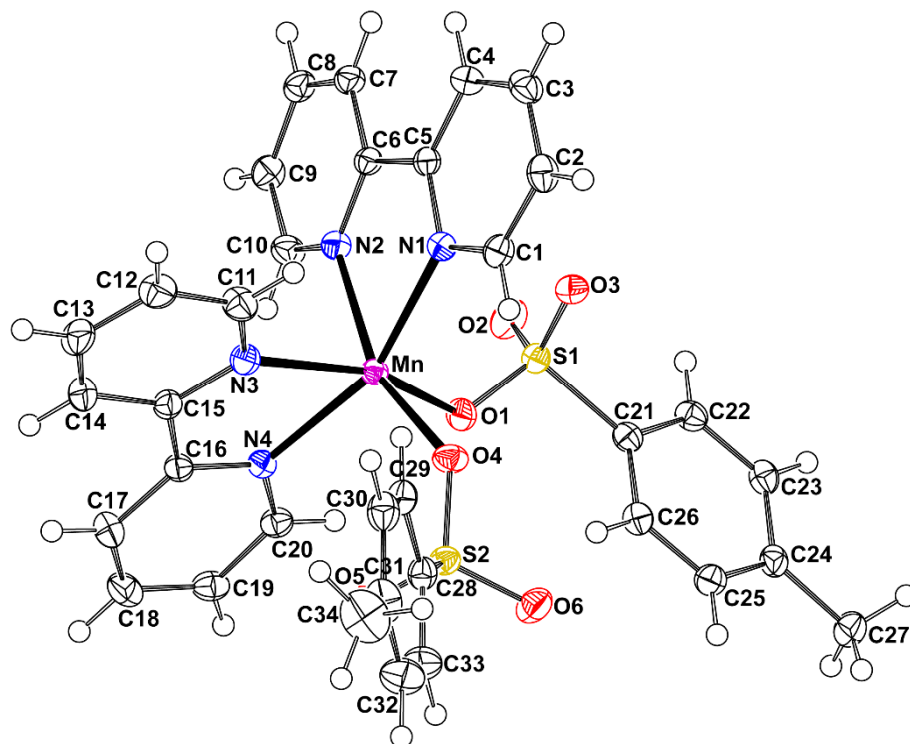
Pro diskuzi byly vybrány magnetické parametry získané z roztokových spekter v methanolu, kde byly všechny připravené komplexy dobře rozpustné (tabulka 1). Z uvedených hodnot je patrné, že u většiny manganatých komplexů připravených v této práci se parametry pohybují ve velice úzkém rozmezí hodnot $g_{\text{iso}} \sim 1,9988-2,0005$ a $A_{\text{iso}} \sim 94,5-95,1 \text{ G}$ až na komplexy $[\text{Mn}(\text{Non}_2\text{bpy})_2(\text{TsO})_2]$ a $[\text{Mn}(\text{Ph}_2\text{phen})_2(\text{TsO})_2]$. Oba tyto komplexy se od ostatních liší tím, že substituenty na N,N -chelátujících ligandech jsou oproti ostatním stéricky náročné, je tedy možné, že je odlišnost hodnot způsobena stérickým efektem. U komplexů, kde se hodnoty nelišily lze říci, že parametry nijak výrazně nereagují i na podstatné změny v okolí centrálního atomu Mn^{II} , jako je například záměna monodentátně vázaných molekul vod v komplexu $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{TsO})_2$ za bidentátně vázané N,N -ligandy v chelátových komplexech.

Tabulka 1 – magnetické parametry komplexů v methanolu

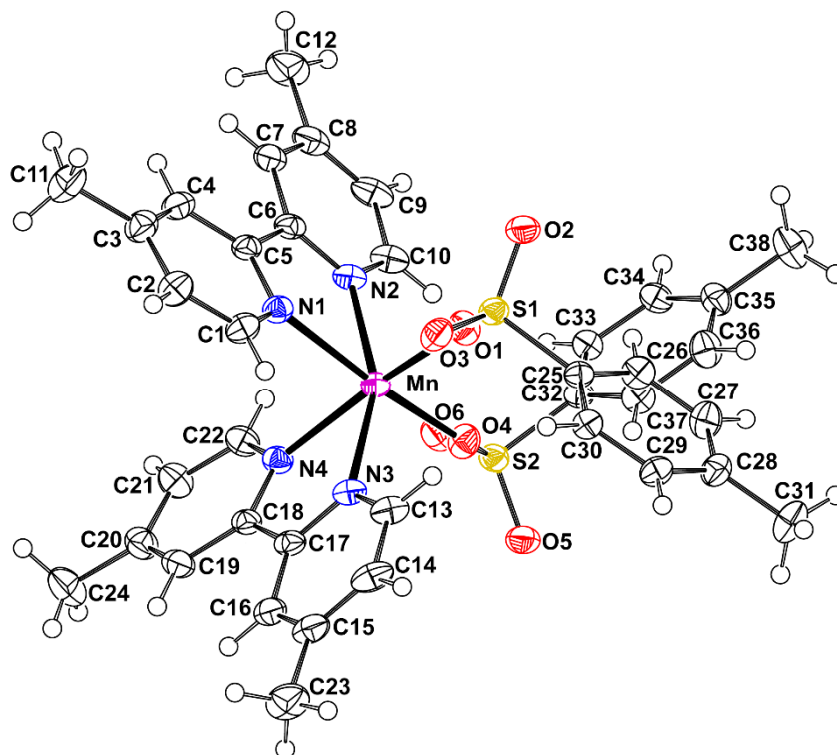
| Komplex | g_{iso} | A_{iso} [G] |
|--|------------------|----------------------|
| $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{TsO})_2$ | 2,0003 | 95,1 |
| $[\text{Mn}(\text{TsO})_2]$ | 2,0003 | 95,1 |
| $[\text{Mn}(\text{bpy})_2(\text{TsO})_2]$ | 1,9993 | 94,9 |
| $[\text{Mn}(\text{phen})_2(\text{TsO})_2]$ | 2,0001 | 94,5 |
| $[\text{Mn}(\text{Me}_2\text{bpy})_2(\text{TsO})_2]$ | 1,9988 | 94,7 |
| $[\text{Mn}(\text{Non}_2\text{bpy})_2(\text{TsO})_2]$ | 1,9871 | 90,2 |
| $[\text{Mn}(t\text{-Bu}_2\text{bpy})_2(\text{TsO})_2]$ | 2,0005 | 94,9 |
| $[\text{Mn}(\text{Ph}_2\text{phen})_2(\text{TsO})_2]$ | 1,9896 | 88,2 |

Všechny komplexy byly analyzovány infračervenou a Ramanovou spektroskopií. Získaná složitá vibrační spektra odpovídají předpokládané struktuře připravených komplexů. Ve všech případech můžeme identifikovat pásy odpovídající přítomnosti aromatických kruhů ($\nu_{\text{a}}(\text{C-H})$ 3125-3100 cm^{-1}). Alkylové skupiny poskytují vibrace, $\delta(\text{C-H})$ 1027-1030 cm^{-1} a $\gamma(\text{C-H})$ 844-855 cm^{-1} . V infračerveném i Ramanově spektru komplexu $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{TsO})_2$ byl v oblasti ~ 3400 cm^{-1} nalezen široký pás odpovídající vibracím $\nu_{\text{a}}(\text{O-H})$ koordinované vody. V dehydratovaném komplexu $[\text{Mn}(\text{TsO})_2]$ a všech komplexech s *N,N*-cheláty, které byly připraveny v bezvodém prostředí již tento pás nebyl nalezen.

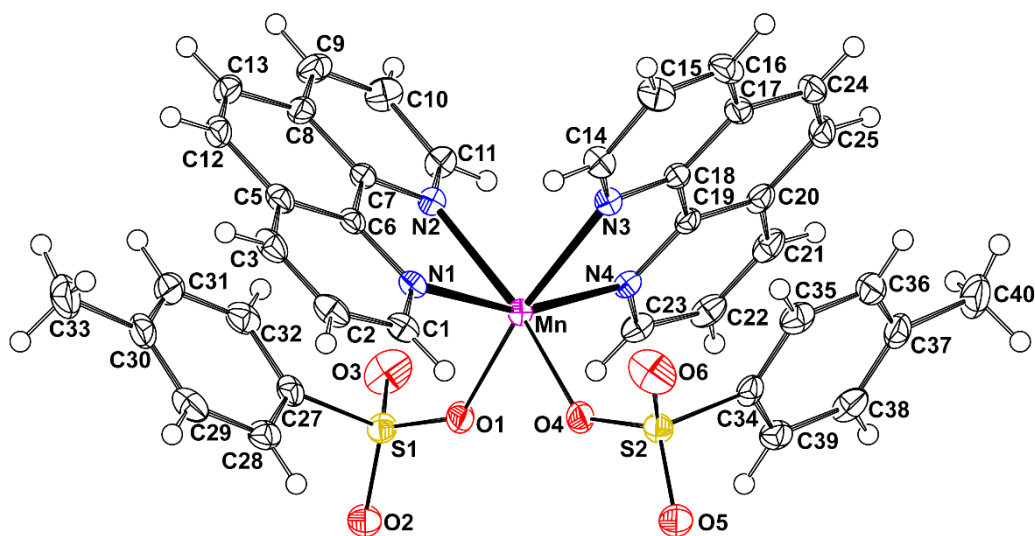
V případě komplexů $[\text{Mn}(\text{bpy})_2(\text{TsO})_2]$, $[\text{Mn}(\text{phen})_2(\text{TsO})_2]$ a $[\text{Mn}(\text{Me}_2\text{bpy})_2(\text{TsO})_2]$ se podařilo připravit monokrystaly vhodné pro rentgenostrukturní analýzu a byly získány následující modely (obrázek 22-24).



Obrázek 22 – Rentgenová struktura komplexu $[\text{Mn}(\text{bpy})_2(\text{TsO})_2]$



Obrázek 23 – Rentgenová struktura komplexu $[\text{Mn}(\text{Me}_2\text{bpy})_2(\text{TsO})_2]$



Obrázek 24 – Rentgenová struktura komplexu $[\text{Mn}(\text{phen})_2(\text{TsO})_2]$

Tabulka 2 – Vybrané vzdálenosti atomů komplexu (vazebná délka v Å)

| Atomy | $[\text{Mn}(\text{bpy})_2(\text{TsO})_2]$ | $[\text{Mn}(\text{Me}_2\text{bpy})_2(\text{TsO})_2]$ | $[\text{Mn}(\text{phen})_2(\text{TsO})_2]$ |
|-------|---|--|--|
| Mn-N1 | 2,269 | 2,286 | 2,263 |
| Mn-N2 | 2,240 | 2,278 | 2,296 |
| Mn-N3 | 2,261 | 2,286 | 2,263 |
| Mn-N4 | 2,286 | 2,278 | 2,296 |
| Mn-O1 | 2,177 | 2,133 | 2,142 |
| Mn-O4 | 2,137 | 2,133 | 2,142 |

Tabulka 3 – Vybrané úhly atomů komplexu (ve °)

| Atomy | $[\text{Mn}(\text{bpy})_2(\text{TsO})_2]$ | $[\text{Mn}(\text{Me}_2\text{bpy})_2(\text{TsO})_2]$ | $[\text{Mn}(\text{phen})_2(\text{TsO})_2]$ |
|----------|---|--|--|
| N1-Mn-N2 | 72,61 | 71,90 | 72,91 |
| N3-Mn-N4 | 72,11 | 71,90 | 72,91 |
| O1-Mn-O4 | 91,97 | 92,79 | 84,91 |

Struktury mají tvar deformovaného oktaedru, kde na centrálním atomu Mn^{II} jsou přes atomy kyslíku vázány dvě molekuly *p*-toluensulfonátu a chelátovým způsobem přes dva atomy dusíku dvě molekuly *N,N*-chelátu. Ve všech případech se jedná o konformaci *cis*. Délky vazeb Mn-N se pohybují v rozmezí 2,240 až 2,296 Å. Délky vazeb Mn-O jsou kratší a pohybují se v rozmezí 2,133 až 2,177 Å. Vazebné úhly N-

Mn-N se pohybují v úzkém rozmezí 71,90-72,91°, což je způsobeno rigiditou chelatujícího ligandu. Vazebné úhly O-Mn-O se pohybují v širším rozmezí 84,91-92,79°, což je nejspíš způsobeno různou konformací OTs ligandů. Vazebné parametry odpovídají hodnotám, které uvádí literatura pro obdobné komplexy.^[39]

5 ZÁVĚR

Pro tuto bakalářskou práci byla zpracována literární rešerše o manganatých komplexech se zaměřením na sloučeniny stabilizované *N,N*-chelatujícími ligandy. Byla připravena výchozí látka pro přípravu dalších komplexů, tou byl *p*-toluensulfonát manganatý, který byl následně dehydratován. Na tento dehydrovaný komplex byly po rozpuštění v organickém rozpouštědle a pod inertní atmosférou koordinovány *N,N*-chelátující ligandy a byly připraveny následující komplexy: $[\text{Mn}(\text{bpy})_2(\text{TsO})_2]$, $[\text{Mn}(\text{phen})_2(\text{TsO})_2]$, $[\text{Mn}(\text{Me}_2\text{bpy})_2(\text{TsO})_2]$, $[\text{Mn}(\text{Non}_2\text{bpy})_2(\text{TsO})_2]$, $[\text{Mn}(t\text{-Bu}_2\text{bpy})_2(\text{TsO})_2]$, a $[\text{Mn}(\text{Ph}_2\text{phen})_2(\text{TsO})_2]$. Připravené komplexní sloučeniny byly charakterizovány pomocí elementární analýzy (EA), elektronové paramagnetické rezonance (EPR), infračervené spektroskopie (IR), Ramanovy spektroskopie (RM) a od tří vybraných komplexů $[\text{Mn}(\text{bpy})_2(\text{TsO})_2]$, $[\text{Mn}(\text{phen})_2(\text{TsO})_2]$ a $[\text{Mn}(\text{Me}_2\text{bpy})_2(\text{TsO})_2]$ byly vytvořeny monokrystaly, které byly studovány pomocí Rentgenové strukturní analýzy (XRD). Získaná data byla zpracována a vyhodnocena v diskuzi.

SEZNAM ZKRATEK

| | |
|---------------------------------|---|
| Ace | aceton |
| MeCN | acetonitril |
| BuOH | buthanol |
| Et ₂ O | diethylether |
| CH ₂ Cl ₂ | dichlormethan |
| DMSO | dimethylsulfoxid |
| EtOH | ethanol |
| MEG | ethylenglykol |
| MeOH | methanol |
| <i>n</i> -Hx | <i>n</i> -hexan |
| THF | tetrahydrofuran |
| Tol | toluen |
| CHCl ₃ | trichlormethan |
| H ₂ O | voda |
| <i>n</i> -X | xylen |
| phen | 1,10-fenantrolin |
| bpy | 2,2'-bipyridin |
| Me ₂ bpy | 4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridin |
| <i>t</i> -Bu ₂ bpy | 4,4'-di- <i>t</i> -butyl-2,2'-bipyridin |
| Non ₂ bpy | 4,4'-di- <i>n</i> -nonyl-2,2'-bipyridin |
| Ph ₂ phen | 4,7-biphenyl-1,10-fenantrolin |

SEZNAM OBRÁZKŮ

| | |
|---|----|
| Obrázek 1 - 2,2'-bipyridin s očíslovanými polohami | 16 |
| Obrázek 2 – strukturní vzorce použitých derivátů 2,2'-bipyridinu..... | 17 |
| Obrázek 3 – 1,10-fenantrolin s očíslovanými polohami..... | 17 |
| Obrázek 4 – strukturní vzorec 4,7-biphenyl-1,10-fenantrolinu | 18 |
| Obrázek 5 – strukturní vzorec kyseliny <i>p</i> -toluensulfonové | 20 |
| Obrázek 6 – EPR spektrum komplexu $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{TsO})_2$ v methanolu..... | 27 |
| Obrázek 7 – IR (nahore) a RM (dole) spektrum komplexu $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{TsO})_2$ | 27 |
| Obrázek 8 – EPR spektrum komplexu $[\text{Mn}(\text{TsO})_2]$ v methanolu..... | 29 |
| Obrázek 9 – IR (nahore) a RM (dole) spektrum komplexu $[\text{Mn}(\text{TsO})_2]$ | 29 |
| Obrázek 10 – EPR spektrum komplexu $[\text{Mn}(\text{bpy})_2(\text{TsO})_2]$ v dimethylsulfoxidu | 31 |
| Obrázek 11 – IR (nahore) a RM (dole) spektrum komplexu $[\text{Mn}(\text{bpy})_2(\text{TsO})_2]$ | 31 |
| Obrázek 12 – EPR spektrum komplexu $[\text{Mn}(\text{phen})_2(\text{TsO})_2]$ v dimethylsulfoxidu .. | 33 |
| Obrázek 13 – IR (nahore) a RM (dole) spektrum komplexu $[\text{Mn}(\text{phen})_2(\text{TsO})_2]$ | 33 |
| Obrázek 14 – EPR spektrum komplexu $[\text{Mn}(\text{Me}_2\text{bpy})_2(\text{TsO})_2]$ v dimethylsulfoxidu | 35 |
| Obrázek 15 – IR (nahore) a RM (dole) spektrum komplexu $[\text{Mn}(\text{Me}_2\text{bpy})_2(\text{TsO})_2]$ | 35 |
| Obrázek 16 – EPR spektrum komplexu $[\text{Mn}(\text{Non}_2\text{bpy})_2(\text{TsO})_2]$ v tetrahydrofuranu | 37 |
| Obrázek 17 – IR (nahore) a RM (dole) spektrum komplexu $[\text{Mn}(\text{Non}_2\text{bpy})_2(\text{TsO})_2]$ | 37 |
| Obrázek 18 – EPR spektrum komplexu $[\text{Mn}(t\text{-Bu}_2\text{bpy})_2(\text{TsO})_2]$ v dimethylsulfoxidu | 39 |
| Obrázek 19 – IR (nahore) a RM (dole) spektrum komplexu $[\text{Mn}(t\text{-Bu}_2\text{bpy})_2(\text{TsO})_2]$ | 39 |

| | |
|---|----|
| Obrázek 20 – EPR spektrum komplexu $[\text{Mn}(\text{Ph}_2\text{phen})_2(\text{TsO})_2]$ v dimethylsulfoxidu. | 41 |
| Obrázek 21 – IR (nahore) a RM (dole) spektrum komplexu $[\text{Mn}(\text{Ph}_2\text{phen})_2(\text{TsO})_2]$ | 41 |
| Obrázek 22 – Rentgenová struktura komplexu $[\text{Mn}(\text{bpy})_2(\text{TsO})_2]$ | 45 |
| Obrázek 23 – Rentgenová struktura komplexu $[\text{Mn}(\text{Me}_2\text{bpy})_2(\text{TsO})_2]$ | 45 |
| Obrázek 24 – Rentgenová struktura komplexu $[\text{Mn}(\text{phen})_2(\text{TsO})_2]$ | 46 |

SEZNAM SCHÉMAT

| | |
|---|----|
| Schéma 1 – příprava z kovového manganu..... | 14 |
| Schéma 2 – příprava z manganistanu | 14 |
| Schéma 3 – příprava z různých solí..... | 14 |
| Schéma 4 – příprava komplexu $[\text{Mn}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2]$ | 19 |
| Schéma 5 – příprava komplexu $[\text{Mn}(\text{phen})_2\text{L}_2]$ | 19 |
| Schéma 6 – příprava komplexu $[\text{Mn}(\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_2)\text{Br}(\text{CO})_3]$ | 20 |
| Schéma 7 – Příprava komplexu $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{TsO})_2$ | 26 |
| Schéma 8 – Dehydratace $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{TsO})_2$ | 28 |
| Schéma 9 – Příprava komplexu $[\text{Mn}(\text{bpy})_2(\text{TsO})_2]$ | 30 |
| Schéma 10 – Příprava komplexu $[\text{Mn}(\text{phen})_2(\text{TsO})_2]$ | 32 |
| Schéma 11 – Příprava komplexu $[\text{Mn}(\text{Me}_2\text{bpy})_2(\text{TsO})_2]$ | 34 |
| Schéma 12 – Příprava komplexu $[\text{Mn}(\text{Non}_2\text{bpy})_2(\text{TsO})_2]$ | 36 |
| Schéma 13 – Příprava komplexu $[\text{Mn}(t\text{-Bu}_2\text{bpy})_2(\text{TsO})_2]$ | 38 |
| Schéma 14 – Příprava komplexu $[\text{Mn}(\text{Ph}_2\text{phen})_2(\text{TsO})_2]$ | 40 |
| Schéma 15 – souhrnná příprava dehydratované výchozí látky | 42 |
| Schéma 16 – obecná příprava komplexů s <i>N,N</i> cheláty | 42 |

SEZNAM TABULEK

| | |
|--|----|
| Tabulka 1 – magnetické parametry komplexů v methanolu..... | 44 |
| Tabulka 2 – Vybrané vzdálenosti atomů komplexu (vazebná délka v Å)..... | 46 |
| Tabulka 3 – Vybrané úhly atomů komplexu (ve °) | 46 |

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] LEYSSENS, L., VINCK, B., VAN DER STRAETEN, C., WUYTS, F., MAES, L. „Cobalt toxicity in humans – A review of the potential sources and systemic health effects.“ *Toxicology*, 2017, 387, 43. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tox.2017.05.015>
- [2] HAGE, Ronald, W. DE BOER, Johannes and MAAIJEN, Karin. „Manganese and Iron Catalysts in Alkyd Paints and Coatings.“ *Inorganics*, 2016, 4(2), 11. DOI: <https://doi.org/10.3390/inorganics4020011>
- [3] SIMPSON, Neil, MAAIJEN, Karin, ROELOFSEN, Yfranka and HAGE, Ronald. „The Evolution of Catalysis for Alkyd Coatings: Responding to Impending Cobalt Reclassification with Very Active Iron and Manganese Catalysts, Using Polydentate Nitrogen Donor Ligands.“ *Catalysts*, 2019, 9(10), 825. DOI: <https://doi.org/10.3390/catal9100825>
- [4] PREININGER, O., VINKLÁREK, J., HONZÍČEK, J., MIKYSEK, T., ERBEN, M. „A promising drying activity of environmentally friendly oxovanadium(IV) complexes in air-drying paints.“ *Progress in Organic Coatings*, 2015, 88, 191. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2015.06.026>
- [5] BIELEMAN, Johan H. „Driers.“ *Chimia* 2002, 56, 184–190. DOI: <https://doi.org/10.2533/000942902777680568>
- [6] VAN GORKUM, R., BOUWMAN, E. „The oxidative drying of alkyd paint catalysed by metal complexes.“ *Coord. Chem. Rev.* 2005, 249, 1709–1728. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2005.02.002>
- [7] DERONZIER, Alain, COLLOMB, Marie-Noelle, ed. Manganese: Inorganic & Coordination Chemistry. KING, R. Bruce. *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*. 2nd Ed. New Jersey, US: Wiley, 2005, s. 2507-2519. ISBN 978–0470860786.

- [8] ATKINS, P.W., T.L. OVERTON, J.P. ROURKE, M.T. WELLER a F.A. ARMSTRONG. *Shriver and Atkins' Inorganic Chemistry*. 5th Edition. Great Britain: Oxford University Press, 2010. ISBN 978-1-42-921820-7.
- [9] KLIKORKA, J., HÁJEK, B. a VOTINSKÝ, J. *Obecná a anorganická chemie*. 2., nezměněné vydání. Praha: SNTL – Nakladatelství technické literatury, 1989. Str. 553.
- [10] SSERC, a registered educational charity: *Oxidation States of Manganese* [online]. Dunfermline, 2021 [cit. 2022-06-17]. Dostupné z: <https://www.sserc.org.uk/subject-areas/chemistry/chemistry-resources/oxidation-states-of-manganese/>
- [11] COTTON, F. A., WILKINSON, G., MURILLO, C. A., and BOCHMANN, M. *Advanced Inorganic Chemistry*, 6th ed., Wiley, New York, 1999, p. 757. ISBN: 978-0-471-19957-1.
- [12] CHISWELL, B., MCKENZIE, E. D., and LINDOY, L. F. *Comprehensive Coordination Chemistry*, WILKINSON, G. ed., Pergamon, Oxford, 1987, Vol. 4, Chap. 41, p. 2. ISBN 0-08-026232-5.
- [13] SAHA, A., MAJUMDAR, P., and GOSWAMI, S., “Low-spin manganese (II) and cobalt (III) complexes of N-aryl-2-pyridylazophenylamines: new tridentate N,N,N-donors derived from cobalt mediated aromatic ring amination of 2-(phenylazo)pyridine.” *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2000, 1703-1708. DOI: <https://doi.org/10.1039/A909769D>
- [14] SOBOTA, Piotr, UTKO, Józef, and JERZYKIEWICZ, Lucjan B. „Polynuclear Aggregation of Manganese Dichloride.“ *Inorg. Chem.* 1998, 37, 13, 3428–3431. DOI: <https://doi.org/10.1021/ic971513i>
- [15] STEPHAN, H. O. and HENKEL, G. „Synthesis, structure and properties of di- and tetranuclear manganese (II) chalcogenolate complexes.“ *Polyhedron*, 1996, 15, 501. DOI: [http://doi.org/10.1016/0277-5387\(95\)00232-H](http://doi.org/10.1016/0277-5387(95)00232-H)

- [16] INADA, Yasuhiro, SUGATA, Takashi, OZUTSUMI, Kazuhiko, and FUNAHASHI, Shigenobu. „Solvation Structures and Kinetics of Solvent Exchange Reactions of the Manganese(II) Ion in Six Nitriles As Studied by X-ray Diffraction, EXAFS, and NMR Techniques.“ *Inorganic Chemistry* 1998 37 (8), 1886-1891. DOI: <http://doi.org/10.1021/ic970830m>
- [17] WELLER, Frank, MAI, Hans-Joachim, DEHNICKE Kurt. „Die Kristallstruktur von $[\text{Mn}(\text{CH}_3\text{CN})_6][\text{MnI}_4]$.“ *Z. Naturforsch.* 51b, 298-300 (1996); eingegangen am 13. Juli 1995. Dostupné z: <http://www.znaturforsch.com/ab/v51b/51b0298.pdf>
- [18] ESCUER A., SANZ, N., VINCENTE, R. and MAUTNER, F. A. „Molecular, 1D, and 2D Systems Built from Phenylcyanamido Ligands. Syntheses, Crystal Structures, and Characterization of Their Magnetic Properties.“ *Inorg. Chem.*, 2003, 42, 541. DOI: <https://doi.org/10.1021/ic0259311>
- [19] MANSON, J. L., HUANG, Q. Z., LYNN, J. W., KOO, H.-J., WHANGBO, M.-H., BATEMAN, R., OTSUKA, T., WADA, N, ARGYRIOU, D. N. and MILLER, J. S. „Long-range magnetic order in $\text{Mn}[\text{N}(\text{CN})_2]_2(\text{pyz})$ (pyz = pyrazine). Susceptibility, magnetization, specific heat, and neutron diffraction measurements and electronic structure calculations.“ *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, 123, 162. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja0024791>
- [20] RIBAS, J., ESCUER, A., MONTFORT, M., VINCENTE, R., CORTES, R., LEZAMA, L., and ROJO, T. „Polynuclear Ni^{II} and Mn^{II} azido bridging complexes. Structural trends and magnetic behavior.“ *Coord. Chem. Rev.*, 1999, 193, 1027. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(99\)00051-X](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(99)00051-X)
- [21] MANSON, J. L., KMETY, C. R., EPSTEIN, A. J., and MILLER, J. S. „Spontaneous Magnetization in the $\text{M}[\text{N}(\text{CN})_2]_2$ (M = Cr, Mn) Weak Ferromagnets.“ *Inorg. Chem.*, 1999, 38, 2552. DOI: <https://doi.org/10.1021/ic9901259>
- [22] VAN DER WERFF, P. M., BATTEN, S. R., JENSEN, P., MOUBARAKI, B. and MURRAY, K. S. „Cation templation of anionic metal dicyanamide

- networks.“ *Inorg. Chem.*, 2001, 40, 1718. DOI: <https://doi.org/10.1021/ic000978x>
- [23] MAUTNER, F. A., HANNA, S., CORTES, R., LEZAMA, L., BARANDIKA M. G. and ROJO, T. „Crystal Structure and Spectroscopic and Magnetic Properties of the Manganese(II) and Copper(II) Azido–Tetramethylammonium Systems.“ *Inorg. Chem.*, 1999, 38, 4647. DOI: <https://doi.org/10.1021/ic981373s>
- [24] REIDIES, Arno H., „Manganese Compounds.“ *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Weinheim: Wiley-VCH (2002). ISBN 978-3-527-30385-4. DOI: https://doi.org/10.1002/14356007.a16_123
- [25] LAWRENCE, Geoffrey A. *Introduction to Coordination Chemistry*. Wiley (2010). ISBN 9780470687123. DOI: <https://doi.org/10.1002/9780470687123>
- [26] MCNAUGHT, A. D. and WILKINSON, A. *IUPAC. Compendium of Chemical Terminology*, 2nd ed. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997). Online version (2019-2022) created by S. J. Chalk. ISBN 0-9678550-9-8. DOI: <https://doi.org/10.1351/goldbook>
- [27] CONSTABLE, Edwin C. and HOUSECROFT, Catherine E. 2019. „The Early Years of 2,2'-Bipyridine—A Ligand in Its Own Lifetime.“ *Molecules* 24, no. 21: 3951. DOI: <https://doi.org/10.3390/molecules24213951>
- [28] CAMPORA, Juan, PALMA, Pilar, PEREZ, Carmen M., RODRIGUEZ-DELGADO, Antonio, ALVAREZ, Eleuterio and GUTIERREZ-PUEBLA, Enrique. “Synthesis and Reactions of Manganese(II) Dialkyl Complexes Containing Monodentate and Bidentate Nitrogen Ligands.” *Organometallics* 2010, 29, 2960–2970. DOI: <https://doi.org/10.1021/om100190g>
- [29] MURPHY, Andrew and STACK, T. Daniel P. „Discovery and optimization of rapid manganese catalysts for the epoxidation of terminal olefins.“ *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 17 May 2006. Vol. 251 (1–2), p. 78-88. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2006.01.042>

- [30] BENCINI, Andrea a LIPPOLIS, Vito. „1,10-Phenanthroline: A versatile building block for the construction of ligands for various purposes.“ *Coordination Chemistry Reviews*. September 2010, Volume 254 (Issues 17–18). DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2010.04.008>
- [31] SAMMES, Peter G. and YAHIOGLU, Gokhan. „1,10-Phenanthroline: A Versatile Ligand.“ *Chemical Society Reviews*. 1994, Vol. 23 (5), p. 327-334. DOI: <https://doi.org/10.1039/CS9942300327>
- [32] IRVING, H. and MELLOR, D. H. „The Stability of Metal Complexes of 1,10-Phenanthroline and its Analogues. Part I. 1,10-Phenanthroline and 2,2'-Bipyridyl.” *J. Chem. Soc.*, 1962, 5222-5237. DOI: <https://doi.org/10.1039/JR9620005222>
- [33] KAZUO, Yamasaki. „Absorptionsspektren von Metallkomplexsalzen des 2,2'-Dipyridyls. II“ *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1938, Vol.13, No.8. DOI: <https://doi.org/10.1246/bcsj.13.538>
- [34] ERMAKOVA, E. A., EREMINA, J. A., SMIRNOVA, K. S., KLYUSHOVA, L. S., KAL'NYI, D. B., SUKHIKH, T. S., ZUBENKO, A. A., FETISOV, L. N., KONONENKO, K. N., LIDER, E. V. „Mixed-ligand manganese(II) complexes with 5-phenyltetrazole and polypyridine derivatives: Synthesis, crystal structures and biological activity.“ *Results in Chemistry*, 2021, Vol. 3, 100239. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rechem.2021.100239>
- [35] DAS, Kuhali, KUMAR, Amol JANA, Akash, MAJI Biplab. „Synthesis and characterization of N,N-chelate manganese complexes and applications in C-N coupling reactions.“ *Inorganica Chimica Acta*, 2020, Vol. 502, 119358. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ica.2019.119358>
- [36] BAGHERNEJAD, Bitā. „Application of p-toluenesulfonic Acid (PTSA) in Organic Synthesis.“ *Current Organic Chemistry* (2011). 15 (17): 3091–3097. DOI: <https://doi.org/10.2174/138527211798357074>
- [37] HOLMES, Stephen M., MCKINLEY, Scott G. and GIROLAMI, Gregory S. „Transition metal p-toluenesulfonates.“ *Inorganic Syntheses*, 2002, 33, 91.

Dostupné z: <https://girolami-group.chemistry.illinois.edu/publications/publications/Inorg.%20Synth.%202002,%2033,%2091.pdf>

- [38] SOUCEK, M. D., KHATTAB, T., WU, J. „Review of autoxidation and driers.“ *Prog. Org. Coat.* 2012, 73, 435–454. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2011.08.021>
- [39] PALANISAMI, Nallasamy and MURUGAVEL, Ramaswamy. „Synthesis, spectral characterization, and single crystal X-ray structures of a series of manganese-2,2'-bipyridine complexes derived from substituted aromatic carboxylic acids.“ *Inorganica Chimica Acta*, 2011, Vol. 365, 1, 430-438. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ica.2010.09.040>