

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická

Bakalářská práce

2022

Matěj Kreisl

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická

Příprava a charakterizace vanadylových komplexů s trifluormethylsulfonátovým
ligandem

Bakalářská práce

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

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Matěj Kreisl**
Osobní číslo: **C19073**
Studijní program: **B2802 Chemie a technická chemie**
Studijní obor: **Chemie a technická chemie**
Téma práce: **Příprava a charakterizace vanadylových komplexů s trifluormethylsulfonátovým ligandem**
Téma práce anglicky: **Synthesis and characterization of vanadyl complexes bearing trifluoromethylsulfonate ligand**
Zadávající katedra: **Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek**

Zásady pro vypracování

1. Zpracujte literární rešerši o komplexech přechodných kovů s trifluormethylsulfonátovým ligandem. Zaměřte se na sloučeniny vanadu.
2. Připravte trifluormethylsulfonát vanadylu 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 vanadylových komplexů s trifluormethylsulfonátovým ligandem 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

.....

Matěj Kreisl

Na tomto místě bych rád poděkoval Ing. Janu Honzíčkovi, Ph.D. za vedení mé bakalářské práce. Za jeho všestrannou pomoc, dohled, trpělivost a cenné rady. Dále chci poděkovat prof. Ing. Jaromíru Vinklárkovi, Dr. za možnost konzultací a cenných rad k řešeným problémům a celému kolektivu laboratoře za přátelský přístup. Dále děkuji Ing. Aleši Eisnerovi, Ph.D. z KALCH za provedená měření na hmotnostním spektrometru.

V neposlední řadě chci poděkovat rodině a přátelům za podporu a pomoc po celou dobu mého studia.

Anotace

Bakalářská práce je zaměřená na přípravu a charakterizaci vanadylových komplexů obsahující trifluoromethansulfonátový ligand a *N,N*-chelátujícími ligandy. V teoretické části jsou uvedeny aktuální informace o trifluoromethansulfonátových komplexech přechodných kovů. V experimentální části je popsána příprava výchozí sloučeniny $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5](\text{OTf})_2$ a následně 10 komplexů s různými *N,N*-chelátujícími ligandy. Všechny izolované sloučeniny byly charakterizovány pomocí EA, MS a roztokové EPR spektroskopie.

Klíčová slova

vanadylový komplex, EPR spektroskopie, trifluoridomethansulfonát, *N,N*-chelátující ligand

Title

Preparation and characterization of vanadyl complexes with trifluoromethanesulfonate ligand

Annotation

This bachelor thesis is focused on the preparation and characterization of vanadyl complexes containing trifluoromethanesulfonate ligand and *N,N*-chelating ligands. In the theoretical part, up-to-date information on transition metal trifluoromethanesulfonate complexes are presented. The experimental part describes the preparation of the starting compound $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5](\text{OTf})_2$ and subsequently 10 complexes with different *N,N*-chelating ligands. All isolated compounds were characterized by EA, MS and solution EPR spectroscopy.

Keywords

Complex, EPR spectroscopy, trifluoromethanesulfonate, *N,N*-chelating ligands

Obsah

SEZNAM ILUSTRACÍ A TABULEK	9
SEZNAM ZKRATEK	10
ÚVOD	11
1. TEORETICKÁ ČÁST	12
1.1. Vanad	12
1.2. Vanadyly	13
1.3. Trifluormethansulfonová kyselina a její deriváty	13
1.4. Komplexy přechodných kovů s trifluoridomethansulfonátovým ligandem	17
1.4.1. Komplexy mědi	17
1.4.2. Komplexy železa	17
1.4.3. Komplexy paladia	18
1.4.4. Komplexy vanadu	18
1.5. EPR	19
2. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	21
2.1. Použité chemikálie	21
2.2. Použité metody a měření	22
2.2.1. Elektronová paramagnetická rezonance	22
2.2.2. IR spektroskopie	22
2.2.3. Hmotnostní spektroskopie	22
2.2.4. Rentgenová krystalografie	22
2.2.5. Elementární analýza	23
2.3. Syntéza komplexů	23
2.3.1. Příprava vanadyl trifluoridomethansulfonátu $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5](\text{OTf})_2$ (1)	23
2.3.2. Komplex $[\text{VO}(\text{bpy})_2](\text{OTf})_2$ (2)	24
2.3.3. Komplex $[\text{VO}(\text{di-t-Bu-bpy})_2](\text{OTf})_2$ (3)	25
2.3.4. Komplex $[\text{VO}(\text{phen})_2](\text{OTf})_2$ (4)	26
2.3.5. Komplex $[\text{VO}(\text{NH}_2\text{phen})_2](\text{OTf})_2$ (5)	28
2.3.6. Komplex $[\text{VO}(\text{Ph}_2\text{phen})_2](\text{OTf})_2$ (6)	29
2.3.7. Komplex $[\text{VO}(\text{O})_2(\text{bpy})_2]\text{OTf}$ (7)	30
2.3.8. Komplex $[\text{VO}(\text{O})_2(\text{di-t-Bu-bpy})_2]\text{OTf}$ (8)	31
2.3.9. Komplex $[\text{VO}(\text{O})_2(\text{phen})_2]\text{OTf}$ (9)	32
2.3.10. Komplex $[\text{VO}(\text{O})_2(\text{NH}_2\text{phen})_2]\text{OTf}$ (10)	32
2.3.11. Komplex $[\text{VO}(\text{O})_2(\text{Ph}_2\text{phen})_2]\text{OTf}$ (11)	33

3. DISKUZE	34
3.1. Výchozí sulfonátový komplex (1) pro syntézu <i>N,N</i>-substituovaných komplexů	34
3.2. Vanadylové komplexy (2-6) obsahující <i>N,N</i>-chelátující ligandy	34
3.3. Peroxidovanadičné komplexy (7-11)	37
4. Závěr	38
POUŽITÁ LITERATURA	39

SEZNAM ILUSTRACÍ A TABULEK

Schéma 1 – příprava kyseliny trifluoridomethansulfonové [6]	13
Schéma 2 – příprava $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5](\text{OTf})_2$	23
Schéma 3 - příprava $[\text{VO}(\text{bpy})_2](\text{OTf})_2$	24
Schéma 4 - příprava $[\text{VO}(\text{di-}t\text{-Bu-bpy})_2](\text{OTf})_2$	25
Schéma 5 - příprava $[\text{VO}(\text{phen})_2](\text{OTf})_2$	26
Schéma 6 - příprava $[\text{VO}(\text{NH}_2\text{phen})_2](\text{OTf})_2$	28
Schéma 7 - příprava $[\text{VO}(\text{Ph}_2\text{phen})_2](\text{OTf})_2$	29
Schéma 8 - příprava $[\text{VO}(\text{O})_2(\text{bpy})_2]\text{OTf}$	30
Schéma 9 - příprava $[\text{VO}(\text{O})_2(\text{di-}t\text{-Bu-bpy})_2]\text{OTf}$	31
Schéma 10 - příprava $[\text{VO}(\text{O})_2(\text{phen})_2]\text{OTf}$	32
Schéma 11 - $[\text{VO}(\text{O})_2(\text{NH}_2\text{phen})_2]\text{OTf}$	32
Schéma 12 - $[\text{VO}(\text{O})_2(\text{Ph}_2\text{phen})_2]\text{OTf}$	33
Schéma 13 - syntéza výchozího komplexu $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5](\text{OTf})_2$	34
Schéma 14 - syntéza vanadylových komplexů s <i>N,N</i> -chelátujícími ligandy (2-6).....	35
Schéma 15 – syntéza peroxidovanadičných komplexů s <i>N,N</i> – chelátujícími ligandy (7-11)..	37
Obr. (1a) – tetragonální pyramida.....	12
Obr. (1b) – deformovaný oktaedr	12
Obr. 2 - EPR spektrum komplexu $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5](\text{OTf})_2$ v MeCN.....	24
Obr. 3 - EPR spektrum komplexu $[\text{VO}(\text{bpy})_2](\text{OTf})_2$ v MeCN	25
Obr. 4 - EPR spektrum komplexu $[\text{VO}(\text{di-}t\text{-Bu-bpy})_2](\text{OTf})_2$ v MeCN	26
Obr. 5 - EPR spektrum komplexu $[\text{VO}(\text{phen})_2](\text{OTf})_2$ v MeCN	27
Obr. 6 - EPR spektrum komplexu $[\text{VO}(\text{NH}_2\text{phen})_2](\text{OTf})_2$ v MeCN	29
Obr. 7 - EPR spektrum komplexu $[\text{VO}(\text{Ph}_2\text{phen})_2](\text{OTf})_2$ v MeCN.....	30
Obr. 8 – Krystalová struktura kationtu komplexu (2).....	36
Tabulka 1 – valenční vibrace VO	35

Tabulka 2 – EPR parametry komplexů.....	36
Tabulka 3 – délky vazeb a vazebné úhly vybraných atomů v komplexu (2).....	36

SEZNAM ZKRATEK

bpy	2,2'-bipyridin
di-t-Bu-bpy	4,4'-di-terc-butyl-2,2'-bipyridin
DMFA	dimethylformamid
DMSO	dimethylsulfoxid
DPPH	2,2 -difenyl-1-pikrylhydrazyl
EPR	elektronová paramagnetická rezonance
ESI	elektrosprejová ionizace
ESR	elektronová spinová rezonance
Et ₂ O	diethylether
MeCN	acetonitril
MS	hmotnostní spektrometrie
MSM	methylsulfonylmethan
NH ₂ phen	5-amino-1,10-fenantrolin
NMR	nukleární magnetická rezonance
phen	1,10-fenantrolin
Ph ₂ phen	4,7-difenyl-1,10-fenantrolin
HOTf	trifluoridomethansulfonová kyselina
OTf	trifluoridomethansulfonát
THF	tetrahydrofuran

ÚVOD

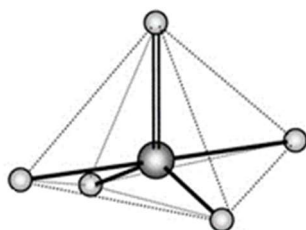
Vanad je významný přechodný kov vyskytující se ve většině živých organismů schopný tvořit komplexy. Vanad je v nich nejčastěji objevuje jako oxidovanadičitý iont VO^{2+} s pěti koordinovanými skupinami. Tyto komplexy se mohou za určitých podmínek oxidovat na peroxidovanadičné sloučeniny s vanadem v oxidačním stavu +V. V poslední době je chemie vanadu na vzestupu a jeho komplexy se mohou použít v různých odvětvích. Například komplexy s *N,N*-chelátujícími ligandy mohou mít protinádorovou aktivitu [21]. Oxidovanadičný iont dokáže v některých případech inhibovat enzymy tak, že tvoří komplexy s ligandy, které připomínají strukturu fyziologických substrátů [22].

V experimentální části této bakalářské práce jsem se zabýval syntézou a charakterizací vanadylových sloučenin obsahujících trifluoridomethansulfonovou skupinu s vybranými *N,N*-chelátujícími ligandy.

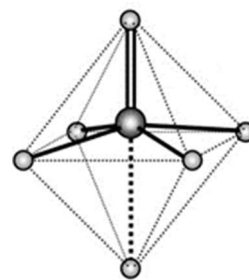
1. TEORETICKÁ ČÁST

1.1. Vanad

Vanad je ocelově šedý kov, který nalezneme společně s niobem a tantalem v 5. skupině periodické tabulky prvků. Jedná se o přechodný kov s vysokými teplotami tání a při teplotě blízké 0 K se stává supravodivým. Je také chemicky odolný vůči většině kyselin a zásad a za normálních podmínek reaguje s HF a lučavkou královskou. V přírodě se nevyskytuje čistý ale ve sloučeninách nejčastěji s kyslíkem a sírou. Jedná se také o fyziologicky významný prvek, vyskytující se jak v aniontové, tak kationtové formě s oxidačními stavy od $-I$ do $+V$. Vanad v oxidačních stavech $+IV$ a $+V$ byl prokázán v mnoha biologických systémech. Využívá se jako katalyzátor a pro jeho tvrdost a schopnost dobře tvořit slitiny i jako příměs do tvrzených ocelí [1-2]. Sloučeniny vanadu mají částečně zaplněné d-orbitaly, a to se projevuje v řadě magnetických, elektrických a katalytických vlastností. Vzhledem ke schopnosti vanadu, mít více stabilních oxidačních stavů lze provádět přeměny mezi těmito stavy. Rozšířené d-vlnové funkce umožňují překrývání s p-orbitalem. Kationty jsou posunuty směrem ke kyslíku, a to má za následek vysoké hodnoty relaxačních energií. Tyto energie snižují odpuzování kationt-kationt a tím brání vzniku struktury s kratšími vzdálenostmi kov-kov. Chemické a fyzikální vlastnosti jsou značně ovlivněny krystalovými plochami, které se podílejí na reakci. Vanad tvoří hodně různých oxidů ale za normální teploty a tlaku je termodynamicky nestabilnější V_2O_5 . Stereochemii vanadičných iontů lze považovat buď jako tetragonální pyramidu na obrázku (1a) vlevo nebo jako deformovaný oktaedr na obrázku (1b) vpravo [3-4].



Obr. (1a) tetragonální pyramida



Obr. (1b) – deformovaný oktaedr

1.2. Vanadyly

Vanadylový iont je oxidokationt, který se dá interpretovat jako V^{IV} s elektronovou strukturou $[Ar] 3d^1$ a oxidový iont. VO^{2+} se objevuje vždy koordinovaný k dalším skupinám v pevném nebo kapalném stavu. Vanad má tak koordinační číslo 5 nebo 6. Většina popsanych komplexů, které obsahují VO^{2+} má charakteristickou modrou nebo fialovou barvu. Bidentátní ligandy tvoří s vanadylem komplexy v poměru 2:1. Struktura iontu byla určena pomocí rentgenostrukturní analýzy. Bezvodý $VO(acac)$ je v krystalu pentakoordinovaný a skupina VO^{2+} je kolmá na základnu tetragonální pyramidy (Obr. 1a). $VO(SO_4) \cdot 5H_2O$ je deformovaný oktaedr (Obr.1b), kde je jeden vrchol obsazen vanadylovým kyslíkem a ostatní polohy jsou obsazeny kyslíky atomů vod. Vanadylový iont má pravděpodobně ve vodném roztoku stejnou tetragonální strukturu. VO^{2+} skupinu s pěti koordinovanými molekulami vody. $VO(5H_2O)^{2+}$ je brán jako příklad pro popis orbitalů. Protonace VO^{2+} na $V(OH)_2^{2+}$ výrazně ovlivňuje množství π -vazeb a tím změnila polohy energetických hladin. Magnetická susceptibilita práškového $VO(SO_4) \cdot 5H_2O$ je v rámci experimentální chyby stejná jako susceptibilita vodného roztoku VO^{2+} a odpovídá pouze spinovému momentu. Magnetické data jsou v souladu s existencí VO^{2+} ve vodném roztoku. Hodnoty g -parametrů (g) komplexů jsou přibližně stejné jako ty změřené od krystalu, prášku a roztoku. Pro symetričtější iont $V(OH)_2^{2+}$ by měla být hodnota g menší. Odolnost vůči protonaci lze vysvětlit tím, že 2p orbitály kyslíku jsou použity na π -vazbu a pro proton zbude jen hybridizovaný nevazebný sp orbital. Ten má charakter 2s je energeticky nevhodný pro vazebné účely [5].

1.3. Trifluormethansulfonová kyselina a její deriváty

Kyselina triflová, systematickým názvem trifluoridomethansulfonová kyselina (HOTf) patří mezi jednu z nejsilnějších monoprotických kyselin. Kyselina a její konjugované báze jsou termicky velmi stabilní a odolné vůči oxidačním a redukčním dějům. Na vzduchu dýmá a tvoří stabilní monohydrát [5]. Kyselina nedisociuje na ionty ani v přítomnosti silných nukleofilů. HOTf byla poprvé syntetizována v roce 1954. HOTf se připravuje pomocí elektrolýzy methansulfonylfluoridu nebo chloridu v kapalném fluorovodíku. Vzniklý fluoridomethansulfonyl chlorid se nechá reagovat s roztokem hydroxidu draselného. Poté se reakční směs okyslí pomocí kyseliny sírové za vzniku HOTf.



Schéma 1 – příprava kyseliny trifluoridomethansulfonové [6]

Čistá kyselina je bezbarvá kapalina v jakémkoli množství mísitelná s vodou a s polárními rozpouštědly (DMSO, MeCN, DMFA, sulfolan, MSM, a, ketony, étery, estery). V dimethylsulfoxidu úplně disociuje. V porovnání s kyselinou sírovou má nízký bod tuhnutí a viskozitu. Díky tomu se jedná o dobré rozpouštědlo pro generaci některých kationtových radikálů pro ESR spektrální analýzy.

S roztoky hydroxidů nebo uhličitanů kovů reaguje exotermně za vzniku solí. IČ spektrum se zaznamenává na destičky s AgCl, protože kyselina reagovala s parami NaCl z destiček a tvořila sodnou sůl [7-9]. Většina solí má dobrou termickou stabilitu obzvláště v bezvodém stavu. Lze je rekrystalizovat v organických rozpouštědlech (aceton, ethanol, ethylether, tetrachlormetan ...) [11]. Velké množství může být využito při katalýze tvrdnutí epoxidových pryskyřic za zvýšené teploty bez dalších látek. Jedná se o dobré latentní katalyzátory díky jejich nekorozivním, netěkavým vlastnostem. Jsou málo citlivé na vlhkost a mají dobrou rozpustnost v organických rozpouštědlech.

Měďnaté soli se připravují z bezvodého oxidu měďného nebo uhličitanu měďnatého. V reakci je použito komplexotvorné činidlo (aromatické uhlovodíky, olefinické uhlovodíky, nitrily, nitroalkyly, nitroaryly, sulfony) a vzniká stabilní komplex. Nekomplexní trifluoridomethansulfonát měďnatý je kaštanově hnědý prášek, nestálý na vzduchu.

Oxidy kovů vzácných zemin reakcí s kyselinou tvoří soli s obecným vzorcem $(CF_3SO_3)_3M-xH_2O$. Tyto hydráty jsou více rozpustné v organických rozpouštědlech a na rozdíl od fluoridosulfonátů lze potenciálně použít jako homogenní katalyzátory.

Neutralizací vodného roztoku kyseliny HOTf pomocí amoniaku byla připraven trifluoridomethansulfonát amonný, který je v čistém stavu mírně hygroskopický. Má větší termickou stabilitu a lepší rozpustnost než soli perchloridečnanové a methansulfonátové.

Byly připraveny organické soli s anilinem a jeho *N,N*-deriváty a reakce s kyselinou probíhala kvantitativně. Lze je připravit v analytické kvalitě po promytí Et₂O a jsou nehygroskopické. Proto byly navrženy jako dobré deriváty pro identifikaci malých množství HOTf. Kvartérní soli jsou skvělé jako podpůrné elektrolyty v nevodné organické elektrochemii. Mají výbornou rozpustnost v organických rozpouštědlech a disociují za vzniku roztoků s velmi nízkým specifickým odporem.

Anionty kyseliny HOTf jsou oxidačně a redukčně stabilní s nízkým stupněm nukleofility, a proto jsou vhodné pro elektrochemické aplikace. Lze je snadno připravit, čistit a

dehydratovat v porovnání s perchloráty u kterých hrozí výbušný rozklad při čištění nebo sušení. [10-11]. Hojně se využívá trifluoridomethansulfonát barnatý. Baryum se dá snadno odstranit ve formě síranu barnatého a sůl lze snadno rekrystalizovat z acetonu. Toho se využívá při výrobě čisté kyseliny HOTf, trifluoridomethansulfonátů stříbra a alkalických kovů a deuterotrifluoridsulfonové kyseliny.

Trifluoridomethansulfonát vápenatý se využívá při podvojně záměně se síranem zinečnatým za vzniku trifluoridomethansulfonátu zinečnatého. Ten se využívá při přípravě sulfonylchloridu v reakci s komplexem chlorido-fosforečného a chlorido-zinečnatého a tato reakce má nejlepší výtěžky ze všech použitých solí.

Trifluoridomethansulfonát stříbrný je rozpustný za normálních podmínek v organických rozpouštědlech a vodě. Na rozdíl od trifluoridomethansulfonátu barnatého je také rozpustný v benzenu. Používá se jako katalyzátor při vytvrzování nebo polymeraci kationtově citlivých monomerů. Stejně jako měďnaté soli selektivně komplexuje s arény. Dále reaguje za mírných podmínek s alkyljodidy za vzniku esterů a AgI (reagují methyl, etyl, propyl, isopropyl, hexyl a decyl jodidy).

Oproti methansulfonátům je náchylnější na přeskupení a je zde velký vliv rozpouštědla na stupeň izomerace, protože dochází ke komplexaci stříbrných iontů. Trifluoridomethansulfonát stříbrný dále reaguje s acyl chloridy za vzniku anhydridů směsných karboxylo-sulfonových kyselin. Při reakci s alkylkřemičitými nebo arylkřemičitými chloridy byly připraveny alkyl-, arylkřemicitantrifluoridomethansulfonáty.

Díky své síle tvoří kyselina HOTf stabilní hydrát, který lze zařadit mezi soli. Je to lepší katalyzátor pro hydrolytickou desulfonaci aromatických sulfonových kyselin než kyselina fosforečná. Také se jedná o efektivnější elektrolyt v uhlovodíkovzduchových palivových článcích díky rychlejší oxidaci.

Estery vznikají exotermickou reakcí HOTf a alkoholů. Mohou vznikat ale také étery a alkeny, a proto je využitelnost této reakce v praxi limitovaná. Methyl a ethyl estery se nejlépe připravují reakcí HOTf nebo její barnaté soli se sírany daného uhlovodíku. Nejčastěji jsou izolovány pomocí destilace za sníženého tlaku, protože při atmosférickém tlaku se rozkládají na alkeny a HOTf. V dalších esterifikačních reakcích reagují anhydridy nebo stříbrné soli HOTf. Vinyl trifluoridomethansulfonáty jsou tepelně stabilnější než nasycené deriváty a lze je přechistit preparativní plynovou chromatografií. A za určitých kontrolovaných podmínek tak lze připravit i bicyklické a tricyklické alkyl trifluoridomethansulfonáty.

Anhydridy a halogenidy vznikají reakcí P_2O_5 s HOTf a poté se redestilují z malého množství P_2O_5 za vzniku čistého anhydridu. Ten nedýmá při krátké expozici na vzduchu. Fluoridy kyseliny HOTf jsou připravovány elektrochemickou fluorizací methansulfonylfluoridu nebo methansulfonylchloridu v roztoku fluorovodíku. Zbytkový fluorovodík je odstraňován pomocí fluoridu sodného nebo se produkt nechá procházet zahříváním trubkou naplněnou aktivovaným Al_2O_3 . Není dobré odstranit veškerý HF, protože fluoridové ionty mohou sloužit jako katalyzátory při dalších reakcích. Chloridy kyseliny HOTf se připravují reakcí s PCl_5 s jeho zinečnatým komplexem. Bromidy kyseliny HOTf se připravují pomocí víceetapové syntézy a vznikají reakcí trifluoridomethansulfonylchloridu s bezvodým bromovodíkem. Jodid kyseliny HOTf nebyl ještě popsán.

Friedel-Craftsovou reakcí kyseliny HOTf s acylchloridem nebo anhydridem kyseliny octové vznikají acyltrifluoridomethansulfonáty. Jedná se o směsné anhydridy, které jsou silná acylační činidla při Friedel-Craftsových reakcích. Díky tomu dochází k reakcím i neaktivovaných aromatických látek (např. benzen, chlorbenzen...). V porovnání s Brønstedovými a Lewisovými kyselinami se ukázalo, že HOTf je lepší než všechny testované kyseliny a je ekonomicky výhodná, protože stačí použít katalytické množství. HOTf je dále používána jako katalyzátor při Friedel-Craftsově kondenzaci aromatických sulfonylchloridů s aromatickými sloučeninami. Koncentrace kyseliny se pohybuje mezi 0,1-1 mol %. Kombinaci HOTf s pentafluoridem amonitým se používala k přípravě vysokooktanových alkylátů pomocí reakce alkanů nebo alkylů aromatických uhlovodíků s alkeny. V ropném průmyslu se využívá vysoká účinnost této směsi katalyzátorů při izomeraci nerozvětvených a málo rozvětvených uhlovodíků na jejich více rozvětvené izomery a tím se zvyšuje oktanové číslo. Použití HOTf může umožnit detekci meziproductů při karbocyklických přestavbách složitějších alkanů. HOTf byla taky jedna z mála kyselin, která v kombinaci s NbF_5 nebo TaF_5 tvoří katalytický systém na přeměnu benzenu a ethylbenzenu. Kyselina HOTf lze dále použít místo systému BF_3 -HF při extrakci m-xylynu z p-xylynu, m-xylylen lze poté izomerizovat za zvýšené teploty na p-xylylen.

Při nitracích bylo zjištěno, že směs nitroniumtrifluoridomethansulfonátu a monohydrátu kyseliny HOTf je velmi účinná pro nitrace aromatických sloučenin. Jedná se o bílou, krystalickou, hygroskopickou látku, rozpustnou ve velkém množství rozpouštědel za heterogenních podmínek. Vhodným zvolením reakčních podmínek lze dosáhnout vysokých výtěžků a selektivity. Stále se ale jedná o rychlou exotermní reakci a selektivita oproti jiným nitračním látkám není potvrzena. Nitroniumtrifluoridomethansulfonát lze připravit reakcí

anhydridu kyseliny HOTf s N_2O_5 v ozonové atmosféře za snížené teploty. Dále se dá připravit reakcí kyseliny HOTf a NO_2Cl v nadbytku. Při této reakci je nutné odstraňovat HCl, který při reakci vzniká.

Kyselina HOTf se může použít jako katalyzátor pro kationtovou polymeraci THF. Pokud místo kyseliny použijeme její anhydrid, zrychlí se polymerace a vzniká dvoufunkční polymer. Kyselina HOTf byla používána k odstraňování aminochraných labilních skupin (benzyloxykarbonyl, terc-butoxykarbonyl...). Do této směsi byl přidán nadbytek kyseliny HOTf a methoxybenzen. Methoxybenzen sbíral reaktivní alkylační činidla vznikající při štěpení. Podmínky naznačují že kyselina HOTf by mohla selektivně štěpit aminokyseliny [6].

1.4. Komplexy přechodných kovů s trifluoridomethansulfonátovým ligandem

1.4.1. Komplexy mědi

Triflátový komplex mědi Cu^I byl charakterizován pomocí rentgenové krystalografie, elementární analýzy a infračervené spektroskopie [16]. Měďnatý iont je chelatován třemi alkyly a polokoordinačně vázán s kyslíkem z triflátového aniontu. V THF disproportionuje na Cu a Cu^{II} . Komplex byl připraven v inertní atmosféře smíšením nasycených benzenových roztoků $Cu_2(C_6H_6)(OSO_2CF_3)_2$ a 1,2:5,6:9,10-tribenzocyklohexa-1,5,9-trien-3,7,11-triinu. Vzniknul žlutý prášek, který byl citlivý na vzduchu. V roztoku THF změnil po několika dnech barvu ze žluté na zelenou a z roztoku se vysrážela kovová měď. Změna barvy je způsobena tvorbou $Cu(SO_3CF_3)_2$ solvatovaného THF, a tato struktura byla potvrzena porovnáním EPR spekter. Po odpaření THF vzniká zelená pastovitá látka, surový polytetrahydrofuran. V roztocích $Cu_2(C_6H_6)(OSO_2CF_3)_2$ s THF probíhá disproportionace a zároveň i polymerace. Polokoordinační charakter triflátového iontu způsobuje, že vazebná vzdálenost Cu-O je větší (2,55 Å) než typická délka vazby Cu-O (1,83-2,23 Å). U dalších triflátových komplexů přechodných kovů, které byly krystalograficky zkoumány je vzdálenost mezi kovem a triflátovým kyslíkem kratší. V infračerveném spektru má monodentátně vázaný triflát slabý pás při 1380 cm^{-1} . Další pásy v rozmezí $1000\text{--}1385\text{ cm}^{-1}$ ukazují na to, že triflátový iont má menší symetrii, než je symetrie pro nekoordinovaný aniont. Stejně jako v jiných strukturách s polokoordinovaným triflátovým iontem je vazba uvnitř $CF_3SO_3^-$ hodně podobá vazbě volného iontu [16].

1.4.2. Komplexy železa

Triflátový komplex $[Cp^*(dppe)FeOSO_2CF_3]$, kde $Cp = \eta^5-C_5(CH_3)_5$ a dppe = 1,2-bis(difenylfosfanyl)ethan tvoří prekurzor koordinačně nenasyceného komplexu

[Cp*(dppe)Fe]PF₆ a alternativu k [Cp*(dppe)FeCl] pro koordinaci alkynylových ligandů obsahujících vazby uhlík-křemík. Dále se dá připravit sedmnácti elektronový komplex Fe^I. Triflátový komplex byl připraven reakcí hydridu železa [Cp*(dppe)FeH] s methyltriflanem při -80°C. Vznikla žlutá suspenze, která se rychle přeměnila na zelenou. Pevná látka byla získána filtrací a přečištěna krystalizací ze směsi THF a pentanu. Reakce anhydridu s kyselinou triflovou také poskytuje žlutý meziprodukt, ale výsledný produkt se liší, protože zde neprobíhá oxidativní adice methanu. Infračervená spektra vykazují pásy při 1300 cm⁻¹, které prokazují přítomnost triflátového aniontu, ale nedokazují vazbu Fe-O. Důležitý je sulfonylový strečinkový pás při 1305 cm⁻¹, který dokazuje koordinovaný triflát. Pokud není triflát vázaný na Fe atom, neukazuje se sulfonylový strečinkový pás. Koordinace aniontu byla dokázána pomocí rentgenové difrakční analýzy. Krystaly byly připraveny rozpuštěním látky v THF a převrstvením roztoku pentanem. Triflát je dobře koordinovaný v pevné látce ale v roztoku je částečně disociovaný a uvolňuje reaktivní kationt [Cp*(dppe)Fe]⁺ [17].

1.4.3. Komplexy paladia

Při přípravě paladnatých komplexů, které obsahují methylfenantrolin se stericky náročnými ligandy 2,9-diaryl substituovaným fenantrolinem probíhaly reakce za náročných podmínek (vysoké teploty, dlouhý reakční čas). Proto byl použit reaktivnější triflátový komplex (COD)Pd(Me)(OTf), který je snadnější pro substituce díky labilní CF₃SO₃⁻ skupině. Komplex byl vytvořen přímou metatezí chloridového ligandu (COD)Pd(Me)(Cl) pomocí Ag(CF₃SO₃) v inertní atmosféře. Reakcí a následnou rekrystalizací z roztoku dichlormethanu a pentanu vznikla bílá pevná látka. Produkt byl termicky stálý v pevném stavu za laboratorní teploty. Komplex je tetrakoordinovaný s čtvercovým planárním uspořádáním. V infračerveném spektru byl silný pás při 1321 cm⁻¹, který ukazuje na kovalentní vazbu s CF₃SO₃⁻ ligandem a slabý pás při 1269cm⁻¹ ukazující na iontovou CF₃SO₃⁻ skupinu [17].

1.4.4. Komplexy vanadu

Při rozpouštění kovového vanadu ve vodném roztoku trifluoridomethansulfonové kyseliny vzniká sůl [V(H₂O)₆](CF₃SO₃)₂, která potom krystalizuje z roztoku. Kationt je oktaedrický a samotná sůl je rozpustná v různých organických rozpouštědlech. Používá se jako reaktant pro syntézu komplexů vanadu V^{II}. Například zelený prášek V(ethylendiamin)₃](CF₃SO₃)₂ byl připraven přidáním ethylendiaminu k roztoku [V(H₂O)₆](CF₃SO₃)₂ v ethanolu. Sloučeniny vanadu V^{II} jsou těžko z důvodu jeho časté nestálosti na vzduchu a vlhkosti [19]. Aniont CF₃SO₃⁻ je slabě koordinující. Pro přípravu komplexů M^{+IV}/Cp s koordinovanými nebo čistě iotovými trifláty lze použít stříbrnou sůl Ag(CF₃SO₃) rozpustnou v THF [20].

1.5. EPR

Při charakterizaci vanadylových komplexů bylo využito paramagnetismu vanadu a komplexy byly změřeny pomocí elektronové paramagnetické rezonance. Jedná se o spektroskopickou fyzikálně-chemickou metodu, která zkoumá interakce magnetických dipólů pomocí přiloženého magnetického pole a elektromagnetického záření o příslušné délce. Technika vyvinutá v polovině 20. století byla popsána jako paramagnetická rezonance a později přejmenovaná na elektronovou paramagnetickou rezonanci a elektronovou spinovou rezonanci. Název EPR se používá hlavně v anorganické a bioanorganické chemii a ESR se využívá při studii volných organických radikálů, které mají výrazný úhlový spinový moment. Poprvé byla představena v roce 1945 kdy byla zaznamenána spektra paramagnetických látek. Technika se vyvinula a přesunula do vysokofrekvenčního mikrovlnného záření.

Tato metoda využívá spinu elektronů [12]. Každý i volný elektron má svůj vlastní úhlový moment – spin. Protože elektron má náboj, díky jeho pohybu se generuje magnetické pole. Bez interakce nemá toto pole žádný preferovaný směr. Pokud ho ale dáme do externího magnetického pole, dochází k Zeemanově interakci. Elektron má díky zákonům kvantové mechaniky spin velikosti $\frac{1}{2}$ Planckovy konstanty. To znamená, že elektron může zaujímat pouze 2 orientace podél osy z. ($1/2$ a $-1/2$). Zeemanova projekce má energii pro každou orientaci, která je vektorovým produktem vnějšího magnetického pole a magnetického momentu elektronu. Pokud látka obsahuje nepárové elektrony, znamená to, že je paramagnetická. Pokud je volný elektron vložen do atomu nebo molekuly, jeho spin se mění. Elektron získá nově i orbitální úhlový moment a změní se tak i celkový magnetický moment elektronu. Při měření se orbitální úhlový moment často zanedbává a to znamená, že máme pouze spinový systém s hodnotami g blížíci se hodnotě g_e (2,00232). Pomocí spin-orbit vazby u excitovaných systémů dosahujeme zvýšení orbitálního úhlového momentu u základních stavů. Velikost příspěvku spin-orbit systému závisí na jádru interagujícím s nepárovým elektronem. Například volné organické radikály s atomy H, O, C a N mají pouze malé příspěvky, ale větší prvky jako kovy mají příspěvky větší a rozdíl mezi g a g_e už je výrazný. Orbitální úhlový moment je orientován v molekule a velikost spin-orbit vazby závisí na směru nebo také na anizotropicitě. Ve viskózních roztocích se může zanedbat, ale u krystalu závisí g -faktor na natočení daného krystalu. Konstanta hyperjemného štěpení je také anizotropní a závisí na osách. EPR spektrometr měří při konstantní frekvenci a magnetické pole je lineárně rozprostřeno.

Z rovnice:

$$h\nu = g\beta B_0 \quad (1)$$

kde h je Planckova konstanta, ν je frekvence. Oproti NMR se zde štěpí elektronické spinové stavy, které vznikají díky existenci jednoho nebo více nepárových elektronů, a proto se u většiny stabilních molekul nevyskytují EPR spektra. U molekul s 1 nepárovým elektronem ($I = \frac{1}{2}$) vznikají jednoduchá spektra. Počet linií v EPR spektru je dán dle vztahu:

$$2n \cdot I + 1 \quad (2)$$

kde n je počet magneticky aktivních jader, a I je jaderný spin. U přechodných kovů se vyskytuje více nepárových elektronů a vzniklá spektra jsou složitější na interpretaci. Touto metodou můžeme posoudit předpokládanou strukturu látek [13-14].

2. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

2.1. Použité chemikálie

Rozpouštědla	Vzorec	Výrobce	Čistota	Pozn.
Methanol	CH ₄ O	Fisher Scientific	≥99,8%	sušen Na
Ethanol	C ₂ H ₆ O	Penta	≥99,9%	absolutní
Acetonitril	CH ₃ CN	Penta	≥99,8%	sušen CaH ₂
Aceton	C ₃ H ₆ O	Lach-ner	≥99,9%	sušen CaSO ₄
Dimethylsulfoxid	C ₂ H ₆ OS	Lach-ner	≥99,9%	molekulová síta N4
Diethylether	C ₄ H ₁₀ O	Penta	≥99,9%	sušen na lince*
Dichlormethan	CH ₂ Cl ₂	Penta	≥99,8%	sušen na lince*
Toluen	C ₇ H ₈	Lach-ner	≥99,8%	
Xylen	C ₈ H ₁₀	Penta	≥99,9%	
Hexan	C ₆ H ₁₄	Lach-ner	≥99,0%	
Demineralizovaná voda	H ₂ O	ze zásob KOANCH		demineralizovaná

* Byla použita sušící linka Pure Solv MD7

Chemikálie	Vzorec	Výrobce	Čistota
Oxid vanadičný	V ₂ O ₅	Sigma Aldrich	≥ 98%
Trifluoromethansulfonová kyselina	CF ₃ SO ₃ H	Sigma Aldrich	≥ 99%
2,2'-bipyridin	C ₁₀ H ₈ N ₂	Sigma Aldrich	≥ 99%
1,10-fenantrolin	C ₁₂ H ₈ N ₂	Sigma Aldrich	≥ 99%
5-amino-1,10-fenantrolin	C ₁₂ H ₉ N ₃	Sigma Aldrich	≥ 97%
4,7-difenyl-1,10-fenantrolin	C ₂₄ H ₁₆ N ₂	Sigma Aldrich	≥ 99%
4,4'-Di-terc-butyl-2,2'-bipyridin	C ₁₈ H ₂₄ N ₂	Sigma Aldrich	≥ 98%

2.2. Použité metody a měření

2.2.1. Elektronová paramagnetická rezonance

Elektronová paramagnetická rezonance je metoda využívající spinu nepárových elektronů. Vanad má v komplexech spin $I = 7/2$ a díky tomu ze vztahu (2) poskytují jeho roztoky osmiliniová spektra.

Roztoky byly měřeny ve skleněných kapilárách za laboratorních podmínek na EPR spektrometru MS 300 v X-pásmu zdroje mikrovlnného záření (9,5GHz). Kalibrace přístroje byla na difenylpikrylhydrazyl (DPPH) s přesností na tři desetinná místa.

2.2.2. IR spektroskopie

Infračervená spektroskopie je analytická metoda, která využívá energii infračerveného záření k rozvibrování molekul analyzované látky. U dané látky se poté měří odezva určitých optických vlastností, kterou vyjadřuje vlnočet. Výsledkem je poté infračervené spektrum dané látky. Metoda se používá hlavně v kvantitativní analýze při stanovení organických látek.

Komplexy byly přeměřeny na spektrometru Nicolet iS50. Byl použit diamantový ATR nástavec, na který bylo vždy pomocí špachtle nanášeno a přitlačeno 5mg vzorku. Jednotlivé komplexy byly měřeny při rozsahu vlnočtu 400-4000 cm^{-1} .

2.2.3. Hmotnostní spektroskopie

Hmotnostní spektroskopie je analytická metoda, která dělí látky pomocí poměru jejich hmotnosti a náboje. Látka je ionizována na nabitě částice nebo fragmenty a poté je proměřována jejich hmotnost proti náboji. Používá se na určení hmotnosti částic, stanovení složení vzorku nebo na analýzu jeho struktury.

Komplexy byly proměřeny pomocí hmotnostního spektrometru LCMS – 2010. Vzorky byly rozpuštěny v acetonu a vstříkovány za konstantního průtoku 10 $\mu\text{l}/\text{min}$. Pro identifikaci vzorků byla použita elektrosprejová ionizace (ESI).

2.2.4. Rentgenová krystalografie

Rentgenová krystalografie je analytická metoda zkoumající interakce mezi krystalem a rentgenovým zářením. Krystalem prochází monochromatické záření a jejich difrakce závisí na vnitřní struktuře vzorku. Používá se k určení absolutní struktury molekuly a vysvětlení chemických interakcí.

U komplexu (2) byl rozpuštěním 10mg vzorku v 1ml MeCN a následným převrstvením roztoku pomocí Et₂O připraven monokrystal. Vzorek monokrystalu byl přeměřen na přístroji

Bruker D8 VENTURE Kappa Duo PHOTON100 s I μ S micro-ohniskovou zatavenou trubicí MoK α , ($\lambda = 0,77015 \text{ \AA}$), při teplotě 150 K a získaná data byla vyhodnocována v programech Mercury 2022.1.0 (CCDC) a Platon (Multipurpose Crystallographic Tool).

2.2.5. Elementární analýza

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 Fisions 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.

2.3. Syntéza komplexů

2.3.1. Příprava vanadyl trifluoridomethansulfonátu $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5](\text{OTf})_2$ (**1**)

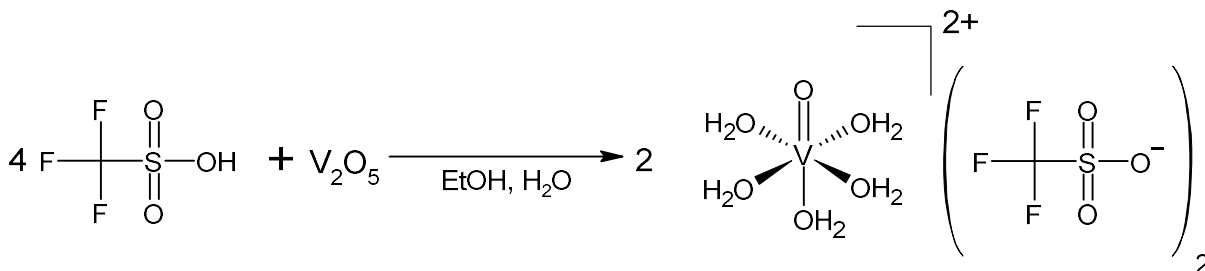
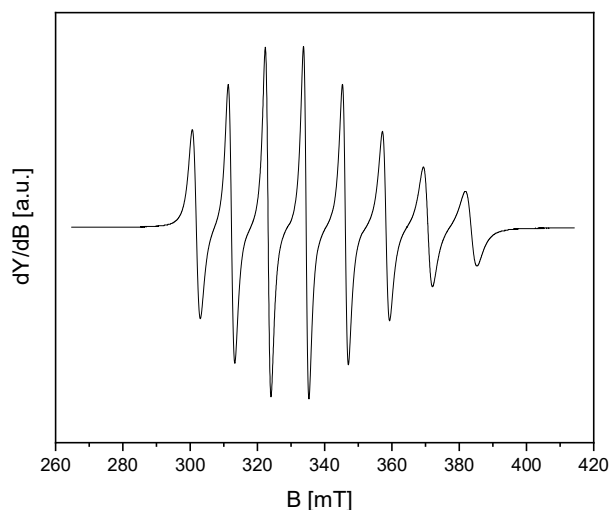


Schéma 2 – příprava $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5](\text{OTf})_2$

Do dvouhrdlé baňky bylo předloženo 70 ml vody, 140 ml EtOH, 81 g (539 mmol) trifluoridomethansulfonové kyseliny a 24,26 g (133,38 mmol) V_2O_5 . Za stálého míchání byla směs zahřívána v lázni silikonového oleje a refluxována pod zpětných chladičem 2 dny. Reakční směs byla přefiltrována (fritu S4) a filtrát zahuštěn na vakuové odparce. Získaný zelený gel byl rozpuštěn v 50 ml vody a dvě hodiny refluxován. Vzniklá směs modrého roztoku a žluté sraženiny byla přefiltrována (frita S3) a filtrát zahuštěn do vzniku krystalů na vakuové odparce. Získané krystaly byly na fritě prosátý vzduchem a dosušeny na lince vakuum – inert. Bylo získáno 75,56 g (166 mmol) komplexu (**1**) s výtěžností 62,23 %. Komplex (**1**) byl rozpustný v acetonu, dimethylsulfoxidu, vodě, metanolu, nerozpustný v xylenu, toluenu, hexanu, dichlormetanu, diethyletheru. Elementární analýza pro ($\text{C}_2\text{H}_{10}\text{F}_6\text{O}_{12}\text{S}_2\text{V}$): vypočteno: C 5,28; H 2,21; S 14,09; nalezeno: C 5,26; H 2,19; S 14,13.

EPR (Aceton): $g_{\text{iso}} = 1,9655$, $A_{\text{iso}} = 117,1$ G, EPR (dimethylsulfoxid): $g_{\text{iso}} = 1,9661$, $A_{\text{iso}} = 111,2$ G, EPR (voda): $g_{\text{iso}} = 1,9656$, $A_{\text{iso}} = 116,1$ G, EPR (metanol): $g_{\text{iso}} = 1,9658$, $A_{\text{iso}} = 116,9$ G. IR (ATR, cm^{-1}): 999s



Obr. 1 - EPR spektrum komplexu $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5](\text{OTf})_2$ v MeCN

2.3.2. Komplex $[\text{VO}(\text{bpy})_2](\text{OTf})_2$ (2)

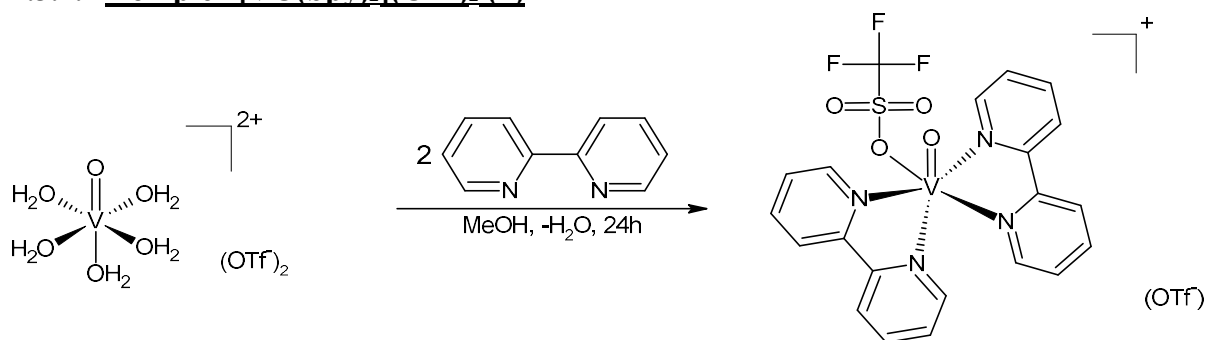
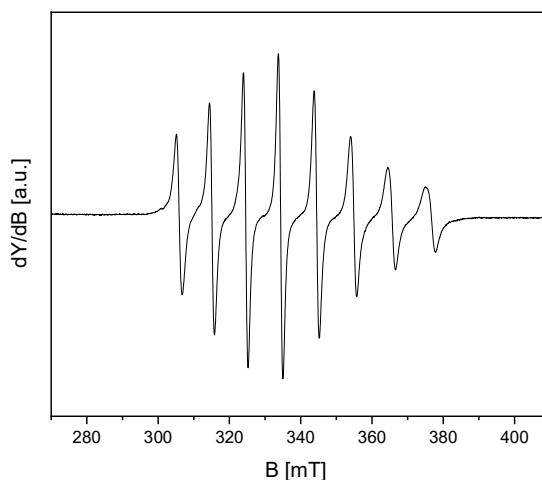


Schéma 3 - příprava $[\text{VO}(\text{bpy})_2](\text{OTf})_2$

Do Schlenkovy baňky bylo naváženo 0,5g (1,1 mmol) vanadyl trifluoridomethansulfonátu a rozpuštěno v 5 ml MeOH. Do další Schlenkovy baňky bylo naváženo 0,3797 g (2,3 mmol) 2,2'-bipyridinu a rozpuštěno v 10 ml MeOH. Roztok bipyridinu byl poté kanylou převeden do Schlenkovy baňky s roztokem vanadyl trifluoridomethansulfonátu. Vzniklá směs byla za laboratorní teploty 24 h míchána. Získaný zelený roztok byl odpařen na lince vakuum – inert. Produkt skelného charakteru byl rozpuštěna v 10 ml MeCN a přesrážen 40ml Et_2O . Et_2O byl oddekantován a vzniklý zelený prášek byl na vakuu dosušen od zbytku rozpouštědla. Výtěžek reakce byl 0,64 g (0,945 mmol) komplexu $[\text{VO}(\text{bpy})_2](\text{OTf})_2$ (85,71 %). Komplex (2) byl rozpustný v acetonu, dimethylsulfoxidu, etanolu, metanolu, vodě, dichlormetanu, acetonitrilu,

nerozpustný v toluenu, hexanu, diethyletheru, xylenu. Elementární analýza pro (C₂₂H₁₆F₆N₄O₇S₂V): vypočteno: C 39,00; H 2,38; N 8,27; S 9,47; nalezeno: C 38,97; H 2,36; N 8,29 S 9,51. EPR (Aceton): g_{iso} = 1,9734 , A_{iso} = 101,8 G, EPR (dichlormetan): g_{iso} = 1,9727 , A_{iso} = 101,8 G, EPR (dimethylsulfoxid): g_{iso} = 1,9675, A_{iso} = 111,2 G, EPR (etanol): g_{iso} = 1,9760, A_{iso} = 98,8 G, EPR (voda): g_{iso} = 1,9721, A_{iso} = 104,6 G, EPR (acetonitril): g_{iso} = 1,9729 , A_{iso} = 101,4 G, EPR (metanol): g_{iso} = 1,9735 , A_{iso} = 100,6 G. IR (ATR, cm⁻¹): 979.



Obr. 2 - EPR spektrum komplexu [VO(bpy)₂](OTf)₂ v MeCN

2.3.3. Komplex [VO(di-*t*-Bu-bpy)₂](OTf)₂ (3)

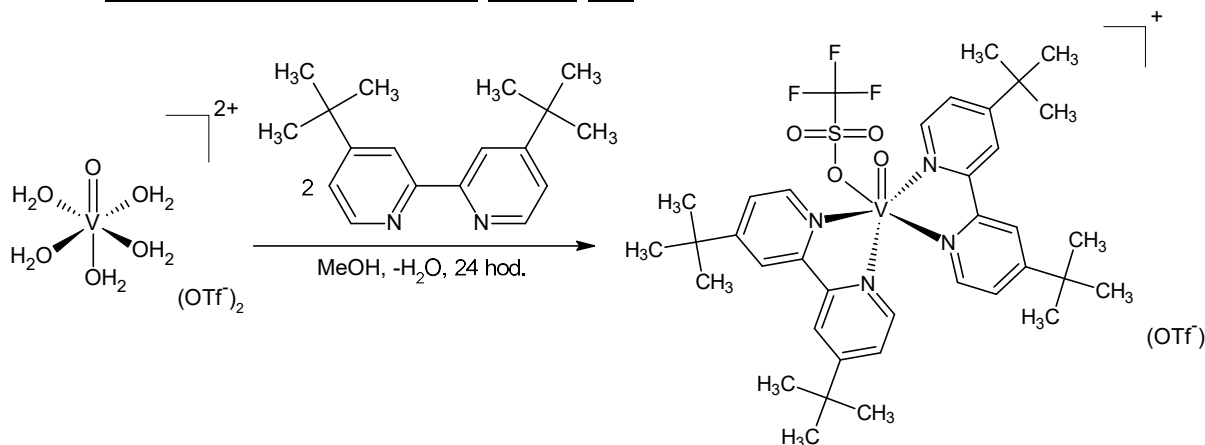
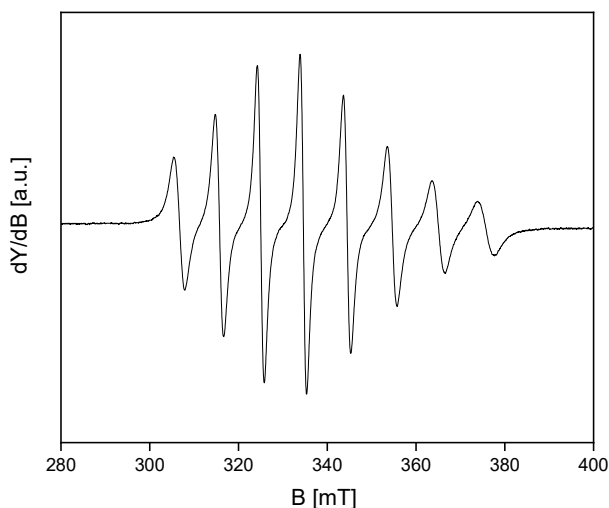


Schéma 4 - příprava [VO(di-*t*-Bu-bpy)₂](OTf)₂

Do Schlenkovy baňky bylo naváženo 0,50 g (1,1 mmol) vanadyl trifluoridomethansulfonátu a rozpuštěno v 10 ml MeOH. Do další Schlenkové baňky bylo naváženo 0,65 g (2,4 mmol) 4,4'-di-*tert*-butyl-2,2'-bipyridinu a rozpuštěno v 10 ml MeOH. Roztok 4,4'-di-*tert*-butyl-2,2'-bipyridinu byl poté kanylou převeden do Schlenkovy baňky s roztokem vanadyl trifluoridomethansulfonátu. Vzniklá směs byla za laboratorní teploty 24 h

míchána. Získaný zelený roztok byl odpařen na lince vakuum – inert. Produkt byl rozpuštěn v 5 ml MeCN a přesrážen 40ml Et₂O. Et₂O byl oddekantován a vzniklý zelený prášek byl na vakuu dosušen od zbytku rozpouštědla. Výtěžek reakce byl 0,49 g (0,55 mmol) komplexu [VO(di-*t*-bu-bpy)₂](OTf)₂ (50,17 %). Komplex (**3**) byl rozpustný v acetonu, dimethylsulfoxidu, etanolu, metanolu, acetonitrilu, dichlormetanu, nerozpustný v toluenu, hexanu, diethyletheru, xylenu, vodě. Elementární analýza pro (C₃₈H₄₈F₆N₄O₇S₂V): vypočteno: C 50,61; H 5,36; N 6,21; S 7,11; nalezeno: C 50,59; H 5,35; N 6,22; S 7,14. Pozitivní ion MS (aceton): m/z (%) = 752 (100) [M]⁺. EPR (Aceton): g_{iso} = 1,9670, A_{iso} = 95,90 G, EPR (dichlormetan): g_{iso} = 1,9738, A_{iso} = 100,6 G, EPR (dimethylsulfoxid): g_{iso} = 1,9653, A_{iso} = 111,1 G, EPR (acetonitril): g_{iso} = 1,9736, A_{iso} = 98,7 G, EPR (metanol): g_{iso} = 1,9773, A_{iso} = 97,0 G. IR (ATR, cm⁻¹): 981.



Obr. 3 - EPR spektrum komplexu [VO(di-*t*-Bu-bpy)₂](OTf)₂ v MeCN

2.3.4. Komplex [VO(phen)₂](OTf)₂ (**4**)

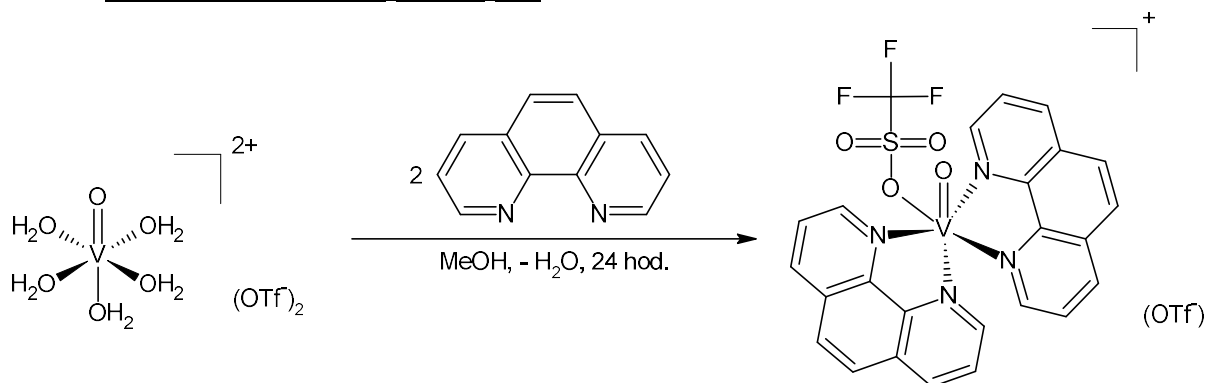
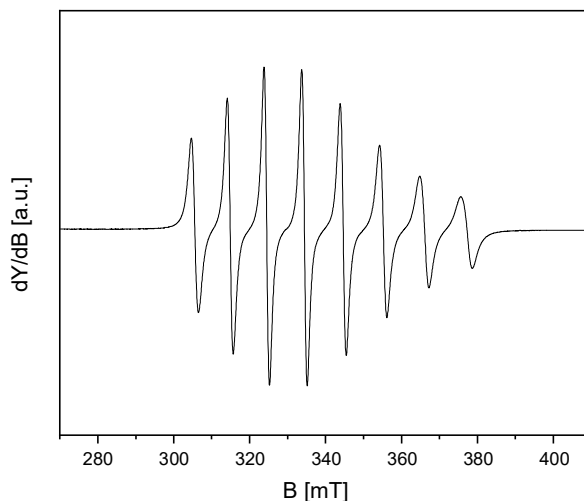


Schéma 5 - příprava [VO(phen)₂](OTf)₂

Do Schlenkovy baňky byl navážen 1 g (2,2 mmol) vanadyl trifluoridomethansulfonátu a rozpuštěno v 10ml MeOH. Do další Schlenkovy baňky bylo naváženo 0,871g (4,6 mmol) 1,10 – fenantrolinu a rozpuštěno v 10 ml MeOH. Roztok 1,10 – fenantrolinu byl kanylou převeden do Schlenkovy baňky s roztokem vanadyl trifluoridomethansulfonátu. Vzniklá směs byla za laboratorní teploty 24 h míchána. Získaný zelený roztok byl odpařen na lince vakuum – inert. Produkt byl rozpuštěn v 10ml MeCN a přesrážen 40ml Et₂O. Et₂O byl oddekantován a vzniklý zelený prášek byl na vakuu dosušen od zbytku rozpouštědla. Výtěžek reakce byl 1,37 g (1,89 mmol) komplexu **(4)** (85,96 %). Komplex **(4)** byl rozpustný v acetonu, dimethylsulfoxidu, etanolu, metanolu, vodě, acetonitrilu, nerozpustný v toluenu, hexanu, diethyletheru, xylenu, dichlormetanu. Elementární analýza pro (C₂₆H₁₆F₆N₄O₇S₂V): vypočteno: C 43,04; H 2,22; N 7,72; S 8,84; nalezeno: C 43,03; H 2,20; N 7,73; S 8,87. Pozitivní iont MS (aceton) 576 [M]⁺ (100). EPR (Aceton): g_{iso} = 1,9722 , A_{iso} = 103,2 G, EPR (dichlormetan): g_{iso} = 1,9727 , A_{iso} = 103,5 G, EPR (dimethylsulfoxid): g_{iso} = 1,9705, A_{iso} = 103,8 G, EPR (etanol): g_{iso} = 1,9735, A_{iso} = 100,2 G, EPR (acetonitril): g_{iso} = 1,9722 , A_{iso} = 102,7 G, EPR (metanol): g_{iso} = 1,9729 , A_{iso} = 102,6 G, EPR (voda): g_{iso} = 1,9729 , A_{iso} = 101,1 G. IR (ATR, cm⁻¹): 991.



Obr. 4 - EPR spektrum komplexu [VO(phen)₂](OTf)₂ v MeCN

2.3.5. Komplex [VO(NH₂phen)₂](OTf)₂ (**5**)

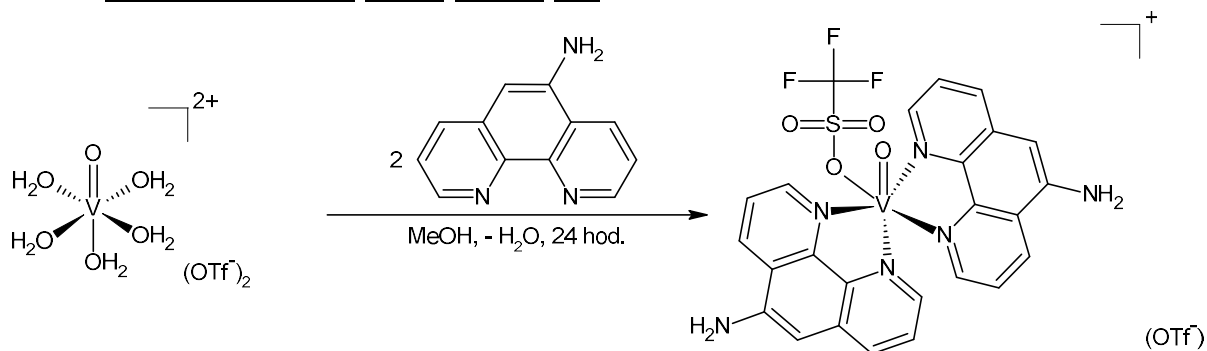
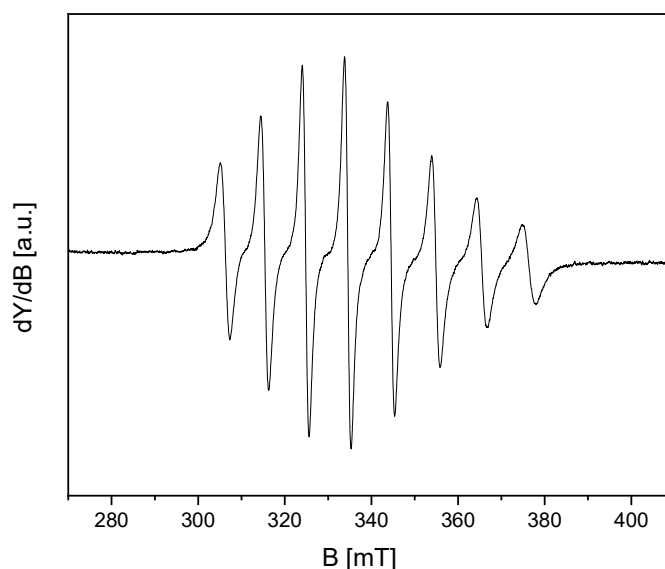


Schéma 6 - příprava [VO(NH₂phen)₂](OTf)₂

Do Schlenkovy baňky bylo naváženo 0,41 g (0,9 mmol) vanadyl trifluoridomethansulfonátu a rozpuštěno v 5 ml MeOH. Do další Schlenkové baňky bylo naváženo 0,38 g (1,9 mmol) 5-amino-1,10-fenantrolinu a rozpuštěno v 5 ml MeOH. Roztok 5-amino-1,10-fenantrolinu byl poté kanylou převeden do Schlenkovy baňky s roztokem vanadyl trifluoridomethansulfonátu. Vzniklá směs byla za laboratorní teploty 24 h míchána. Získaný červenohnědý roztok byl odpařen na lince vakuum – inert. Produkt skelného charakteru byl rozpuštěna v 10ml MeCN a přesrážen 40ml Et₂O. Et₂O byl oddekantován a tmavě červený tuhý produkt byl na vakuu dosušen od zbytku rozpouštědla. Výtěžek reakce byl 0,61 g (0,81 mmol) komplexu (**5**) (89,52 %). Komplex (**5**) byl rozpustný v acetonu, dimethylsulfoxidu, etanolu, metanolu, acetonitrilu, vodě částečně v dichlormetanu, nerozpustný v toluenu, hexanu, diethyletheru, xylenu. Elementární analýza (C₂₆H₁₈F₆N₆O₇S₂V): vypočteno: C 41,33; H 2,40; N 11,12; S 8,49; nalezeno: C 41,31; H 2,38; N 11,14; S 8,54. EPR (Aceton): $g_{\text{iso}} = 1,9714$, $A_{\text{iso}} = 102,8$ G, EPR (etanol): $g_{\text{iso}} = 1,9964$, $A_{\text{iso}} = 94,6$ G, EPR (acetonitril): $g_{\text{iso}} = 1,9737$, $A_{\text{iso}} = 100,0$ G, EPR(metanol): $g_{\text{iso}} = 1,9873$, $A_{\text{iso}} = 99,0$ G. IR (ATR, cm⁻¹): 971.



Obr. 5 - EPR spektrum komplexu $[\text{VO}(\text{NH}_2\text{phen})_2](\text{OTf})_2$ v MeCN

2.3.6. Komplex $[\text{VO}(\text{Ph}_2\text{phen})_2](\text{OTf})_2$ (6)

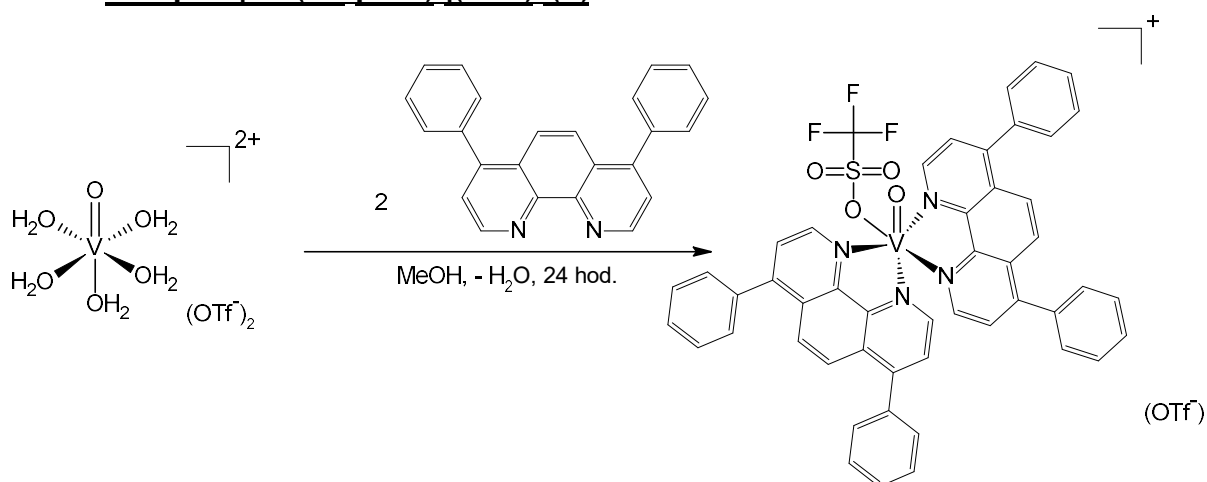
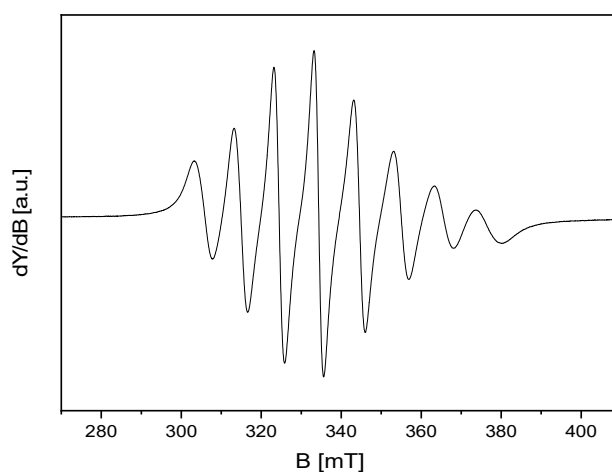


Schéma 7 - příprava $[\text{VO}(\text{Ph}_2\text{phen})_2](\text{OTf})_2$

Do Schlenkovy baňky bylo naváženo 0,5g (1,1 mmol) vanadyl trifluoridomethansulfonátu a rozpuštěno v 5 ml MeOH. Do další Schlenkové baňky bylo naváženo 0,803 g (2,4 mmol) 4,7-difenyl-1,10-fenantolinu a částečně rozpuštěno v 5ml MeOH. Roztok vanadyl trifluoridomethansulfonátu byl poté kanylou převeden do Schlenkovy baňky s roztokem 4,7-difenyl-1,10-fenantolinu. Vzniklá směs byla za laboratorní teploty 24 h míchána. Získaný zelený roztok byl odpařen na lince vakuum – inert. Produkt byl rozpuštěn v 10 ml MeCN a přesrážen 40ml Et₂O. Et₂O byl oddekantován a vzniklý zelený produkt byl na vakuu dosušen od zbytku rozpouštědla. Výtěžek reakce byl 0,71g (0,69 mmol) komplexu **(6)** (62,67 %).

Komplex **(6)** byl rozpustný v acetonu, dimethylsulfoxidu, etanolu, metanolu, acetonitrilu, dichlormetanu, nerozpustný v toluenu, hexanu, diethyletheru, xylenu, vodě. Elementární analýza ($C_{50}H_{32}F_6N_4O_7S_2V$): vypočteno: C 58,31; H 3,13; N 5,44; S 6,23; nalezeno C 58,28; H 3,11; N 5,42; S 6,25. Pozitivní ion MS (aceton): m/z (%) = 880 (100) $[M]^+$ EPR (Aceton): $g_{iso} = 1,9745$, $A_{iso} = 101,0$ G, EPR (dichlormetan): $g_{iso} = 1,9743$, $A_{iso} = 101,1$ G, EPR (acetonitril): $g_{iso} = 1,9745$, $A_{iso} = 100,4$ G, EPR (metanol): $g_{iso} = 1,9750$, $A_{iso} = 99,6$ G. IR (ATR, cm^{-1}): 980.



Obr. 6 - EPR spektrum komplexu $[VO(Ph_2phen)_2](OTf)_2$ v MeCN

2.3.7. Komplex $[VO(O)_2(bpy)_2]OTf$ (7)

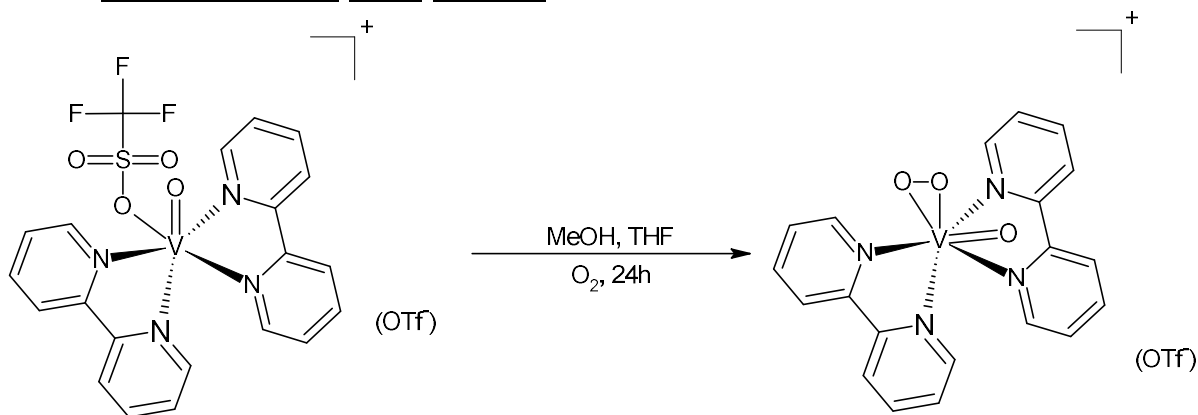


Schéma 8 - příprava $[VO(O)_2(bpy)_2]OTf$

Do Schlenkovy baňky bylo naváženo 155 mg (0,23 mmol) komplexu $[VO(bpy)_2]OTf$ a rozpuštěno v 5 ml MeOH a 5 ml THF. Vzniklá směs byla za laboratorní teploty 24 h míchána na vzduchu. Získaný červenožlutý roztok byl odpařen na lince vakuum – inert. Produkt byl rozpuštěna v 2 ml MeCN a přesrážen 10 ml Et_2O . Vzorek nevykazoval EPR signál. Výtěžek

byl 113,4 mg (0,20 mmol) komplexu **(7)** (88,45 %). Komplex **(7)** byl rozpustný v acetonu, dimethylsulfoxidu, etanolu, metanolu, acetonitrilu, dichlormetanu, vodě, nerozpustný v toluenu, hexanu, diethyletheru, xylenu. Elementární analýza (C₂₁H₁₆F₃N₄O₆SV): vypočteno: C 45,01; H 2,88; N 10,00; S 5,72; nalezeno: C 44,99; H 2,87; N 10,02; S 5,77. Pozitivní ion MS (aceton): m/z (%) = 411 (100) [M IR (ATR, cm⁻¹): 951.

2.3.8. Komplex [VO(O)₂(di-*t*-Bu-bpy)₂]OTf (**8**)

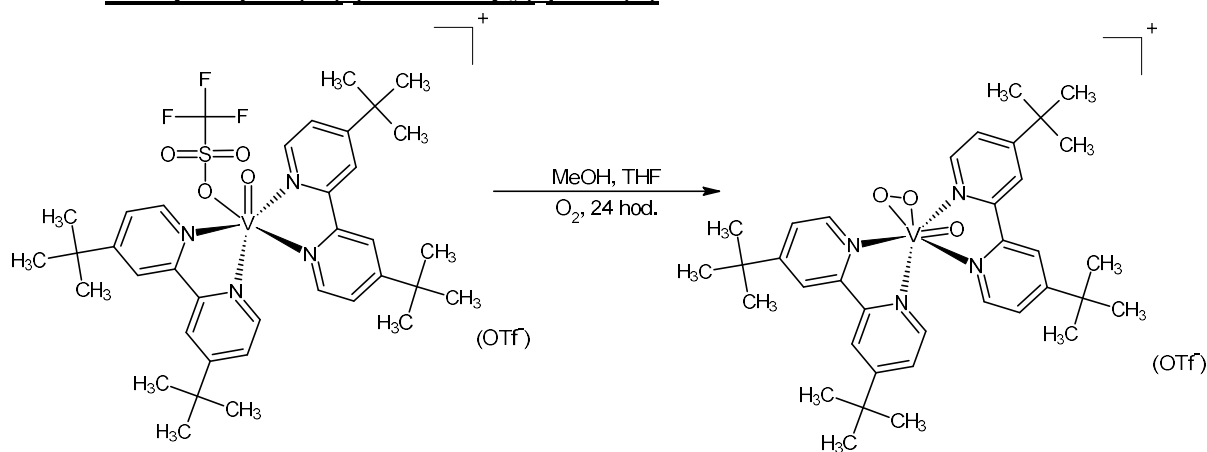


Schéma 9 - příprava [VO(O)₂(di-*t*-Bu-bpy)₂]OTf

Do Schlenkovy baňky bylo naváženo 159 mg (0,18 mmol) komplexu [VO(di-*t*-Bu-bpy)₂]OTf a rozpuštěno v 5 ml MeOH a 5 ml THF. Vzniklá směs byla za laboratorní teploty 24 h míchána na vzduchu. Získaný červený roztok byl odpařen na lince vakuum – inert. Produkt byl rozpuštěn v 5 ml MeCN a přesrážen 15 ml Et₂O. Et₂O byl oddekantován a vzniklý červený prášek byl na vakuu dosušen od zbytků rozpouštědla. Výtěžek byl 81,4 mg (0,11 mmol) komplexu **(8)** (58,83 %). Vzorek nevykazoval EPR signál. Komplex **(8)** byl rozpustný v acetonu, dimethylsulfoxidu, etanolu, metanolu, acetonitrilu, dichlormetanu, nerozpustný v toluenu, hexanu, diethyletheru, xylenu, vodě. Elementární analýza (C₃₇H₄₈F₃N₄O₆SV): vypočteno: C 56,63; H 6,16; N 7,14; S 4,09; nalezeno: C 56,61; H 6,17; N 7,11; S 4,06. Pozitivní ion MS (aceton): m/z (%) = 635 (100) [M]⁺. IR (ATR, cm⁻¹): 950.

2.3.9. Komplex $[\text{VO}(\text{O})_2(\text{phen})_2]\text{OTf}$ (**9**)

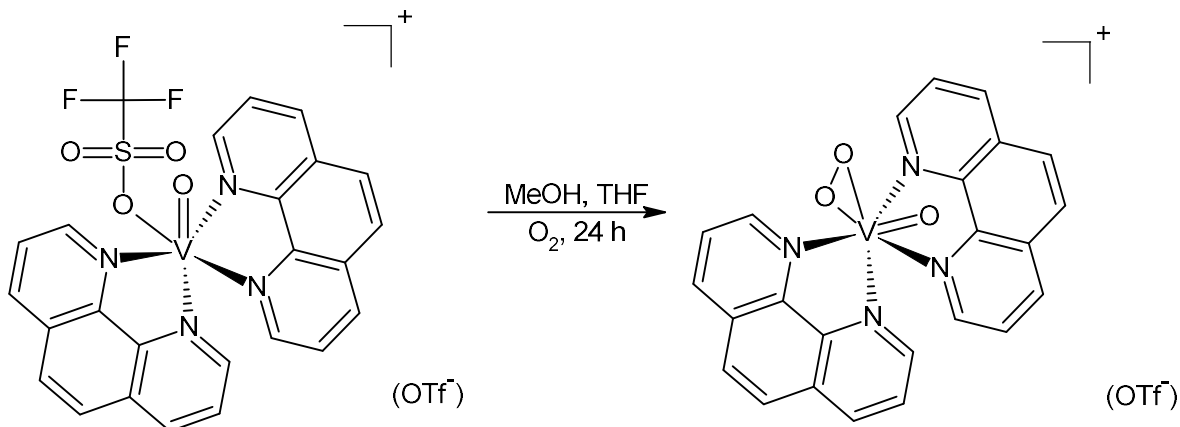


Schéma 10 - příprava $[\text{VO}(\text{O})_2(\text{phen})_2]\text{OTf}$

Do Schlenkovy baňky bylo naváženo 48,2 mg (0,07 mmol) komplexu $[\text{VO}(\text{phen})_2]\text{OTf}$ a rozpuštěno v 5 ml MeOH a 5 ml THF. Vzniklá směs byla za laboratorní teploty 24 h míchána. Získaný červenohnědý roztok byl odpařen na lince vakuum – inert. Produkt byl rozpuštěna v 2 ml MeCN a přesrážen 10 ml Et₂O. Vzorek nevykazoval EPR signál. Výtěžek byl 37,59 mg (0,062 mmol) komplexu (**9**) (88,26 %). Komplex (**9**) byl rozpustný v acetonu, dimethylsulfoxidu, etanolu, metanolu, acetonitrilu, dichlormetanu, nerozpustný v toluenu, hexanu, diethyletheru, xylenu, vodě. Elementární analýza (C₂₅H₁₆F₃N₄O₆SV): vypočteno C 49,35; H 2,65; N 9,21; S 5,27; nalezeno: C 49,33; H 2,64; N 9,22; S 5,30. Pozitivní ion MS (aceton): m/z (%) = 459 (100) $[\text{M}]^+$. IR (ATR, cm⁻¹): 951 cm.

2.3.10. Komplex $[\text{VO}(\text{O})_2(\text{NH}_2\text{phen})_2]\text{OTf}$ (**10**)

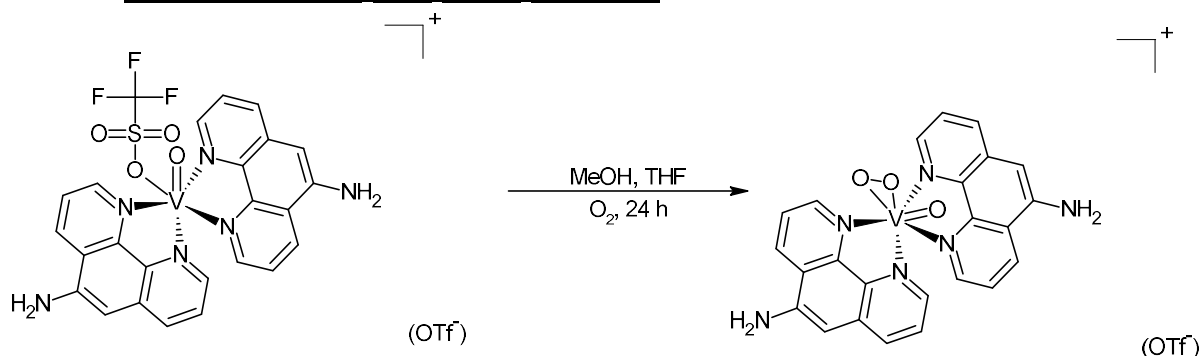


Schéma 11 - $[\text{VO}(\text{O})_2(\text{NH}_2\text{phen})_2]\text{OTf}$

Do Schlenkovy baňky bylo naváženo 75,4 mg (0,1 mmol) komplexu $[\text{VO}(\text{NH}_2\text{phen})_2]\text{OTf}$ a rozpuštěno v 5 ml MeOH a 5 ml THF. Vzniklá směs byla za laboratorní teploty 24 h míchána na vzduchu. Získaný červený roztok byl odpařen na lince vakuum – inert. Produkt byl rozpuštěna v 2 ml MeCN a přesrážen 10 ml Et₂O. Vzorek nevykazoval EPR signál. Výtěžek byl 43,7 mg (0,07 mmol) komplexu (**10**) (68,7 %). Komplex (**10**) byl rozpustný

v acetonu, dimethylsulfoxidu, metanolu, acetonitrilu, dichlormetanu, nerozpustný v toluenu, etanolu, hexanu, diethyletheru, xylenu a částečně rozpustný ve vodě. Elementární analýza ($C_{25}H_{18}F_3N_6O_6SV$): vypočteno C 47,03; H 2,84; N 13,16; S 5,02; nalezeno C 47,04; H 2,82; N 13,13; S 4,98. Pozitivní ion MS (aceton): m/z (%) = 489 (100) $[M]^+$. IR (ATR, cm^{-1}): 950.

2.3.11. Komplex $[VO(O)_2(Ph_2phen)_2]OTf$ (11)

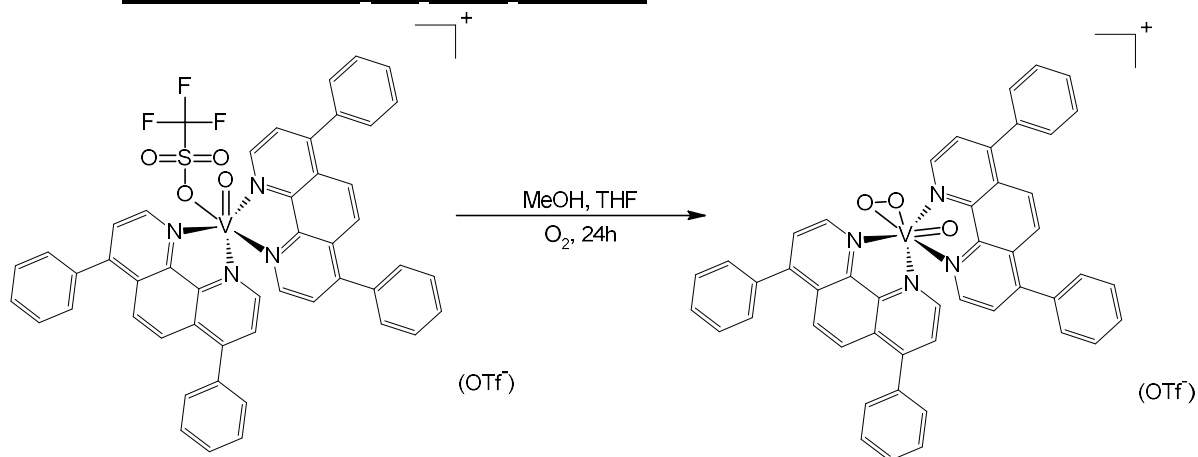


Schéma 12 - $[VO(O)_2(Ph_2phen)_2]OTf$

Do Schlenkovy baňky bylo naváženo 74 mg (0,07 mmol) komplexu $[VO(O)_2(Ph_2phen)_2]OTf$ a rozpuštěno v 5 ml MeOH a 5 ml THF. Vzniklá směs byla za laboratorní teploty 24 h míchána na vzduchu. Získaný červený roztok byl odpařen na lince vakuum – inert. Produkt byl rozpuštěn v 2 ml MeCN a přesrážen 10 ml Et_2O . Vzorek nevykazoval EPR signál. Výtěžek byl 42,7 mg (0,05 mmol) komplexu (11) (65,1 %). Komplex (11) byl rozpustný v acetonu, dimethylsulfoxidu, metanolu, acetonitrilu, dichlormetanu, nerozpustný v toluenu, etanolu, hexanu, diethyletheru, xylenu, vodě. Elementární analýza ($C_{49}H_{32}F_3N_4O_6SV$): vypočteno: C 64,47; H 3,53; N 6,14; S 3,51; nalezeno: C 64,45; H 5,55; N 6,12; S 3,56. Pozitivní ion MS (aceton): m/z (%) = 763 (100) $[M]^+$. IR (ATR, cm^{-1}): 951.

3. DISKUZE

V rámci této bakalářské práce byly připraveny komplexy vanadu obsahující trifluoridomethansulfonátový ligand a *N,N* – chelátující ligand. Komplexy byly charakterizovány pomocí analytických metod. Práce byla rozdělena do tří hlavních částí.

3.1. Výchozí sulfonátový komplex (1) pro syntézu *N,N*-substituovaných komplexů

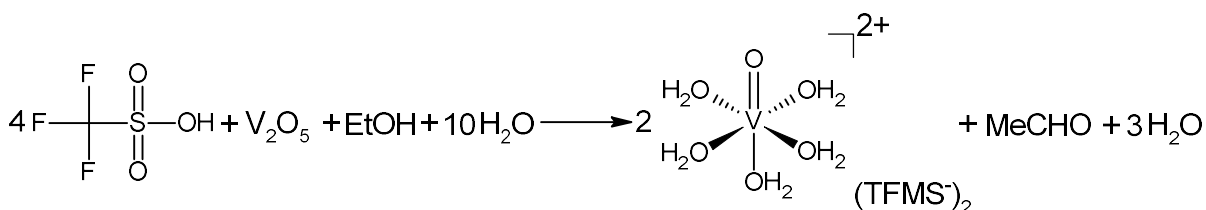


Schéma 13 - syntéza výchozího komplexu $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5](\text{OTf})_2$

Komplex (1) byl reakcí V_2O_5 s kyselinou trifluoridomethansulfonovou ve vodném roztoku ethanolu. Reakce probíhala 2 dny za zvýšené teploty. Při reakci došlo k redukci V_2O_5 a oxidaci ethanolu na acetaldehyd, který byl z reakční směsi oddestilován. Surový produkt byl přečištěn rekrystalizací z vodného roztoku. Vzniklé modré krystaly byly přefiltrovány a dosušeny pomocí vakua. Výsledný produkt byl stabilní na vzduchu a rozpustný v polárních rozpouštědlech např. ethanolu, metanolu, vodě, acetonu a acetonitrilu a nerozpustný v nepolárních rozpouštědlech.

Výsledný produkt byl po rozpuštění v acetonu analyzován pomocí EPR a poskytoval osmiliniové spektrum s parametry $g_{iso} = 1,9655$ a $A_{iso} = 117,1 \times T \cdot 10^{-4}$. Dále byl analyzován pomocí IR spektroskopie, kde byla nalezena charakteristická vibrace vanadylového pásu při vlnětu 999 cm^{-1} .

3.2. Vanadylové komplexy (2-6) obsahující *N,N*-chelátující ligandy

Komplexy typu $[\text{VO}(\text{N,NL})_2](\text{OTf})_2$, kde N,NL je *N,N*-chelátující ligand byly syntetizovány reakcí výchozího komplexu $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5](\text{OTf})_2$ s vybranými bipyridiny a fenatroliny podle schématu 13. Byly použity následující ligandy bpy, di-*t*-Bu-bpy, phen, Ph_2phen , NH_2phen . V reakci dochází k substituci H_2O za 2 *N,N*-cheláty a koordinaci OTf^- aniontu na vanad. Reakce probíhaly s dvěma ekvivalenty příslušného *N,N*-chelátu a posunutí rovnováhy byl použit 10 % nadbytek. Syntézy probíhaly pod inertní atmosférou za použití Schlenkových technik.

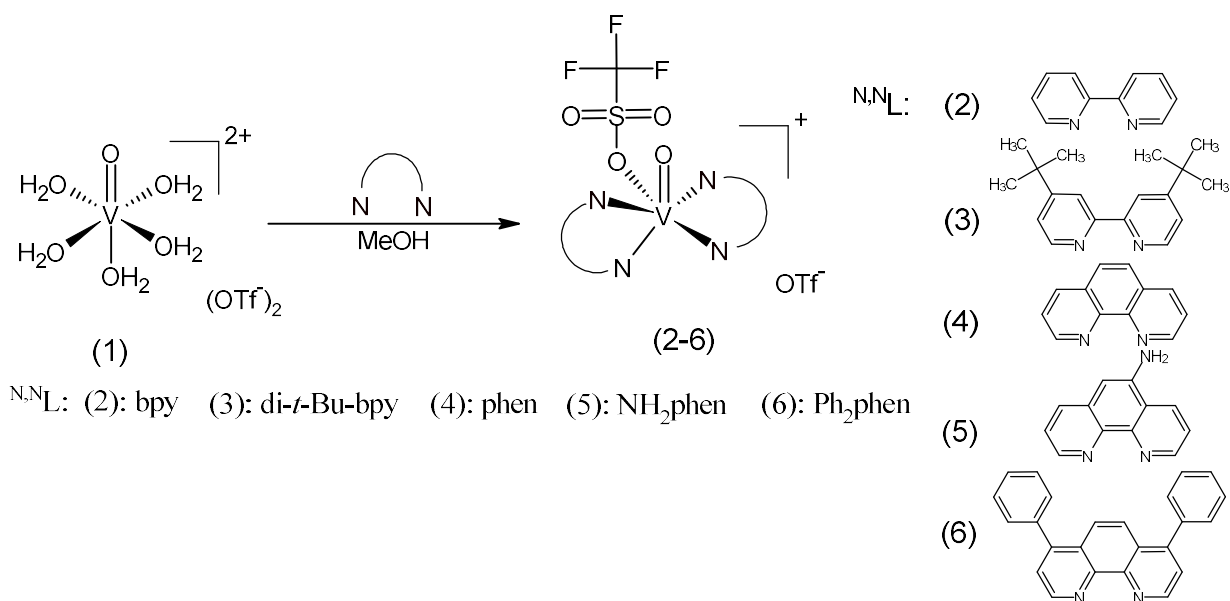


Schéma 14 - syntéza vanadylových komplexů s *N,N*-chelátujícími ligandy (2-6)

U produktů byla změřena roztoková EPR spektra v MeCN a z nich vypočtené hodnoty A_{iso} a g_{iso} odečteny do tabulky 2. Hodnota hyperjemného štěpení A_{iso} je menší než u výchozího komplexu, a to odpovídá chelátové vazbě ligandu. Hodnoty g_{iso} a A_{iso} se u komplexů (2-6) podobají, což poukazuje na jejich vzájemnou podobnost. Komplexy byly dále analyzovány pomocí IR spektroskopie. Dále byl analyzován roztok komplexů v acetonu pomocí hmotnostní spektroskopie a byly nalezeny píky, odpovídající pozitivním iontům $[\text{VO}(\text{N,NL})_2(\text{OTf})]^+$ komplexů (2-6) a $[\text{VO}(\text{O})_2(\text{N,NL})_2]^+$ komplexů (7-11) viz. tabulka 1.

Tabulka 1 – valenční vibrace VO

Komplex	vlnočet [cm^{-1}]	Komplex	vlnočet [cm^{-1}]
2	979	7	951
3	981	8	950
4	991	9	949
5	971	10	950
6	980	11	951

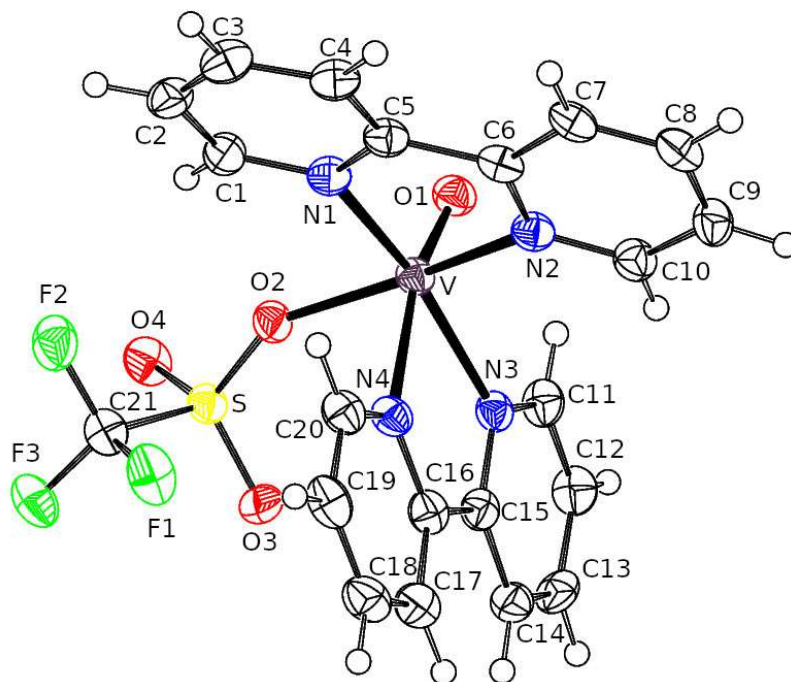
Od komplexu (2) byl připraven monokrystal a jeho struktura byla potvrzena pomocí RTG strukturní analýzy viz. Obr. 9. Byly nalezeny 2 nezávislé krystalové struktury a data z obou krystalových struktur (2a) a (2b) jsou odečtena v tabulce 3. Koordinační sférou je deformovaný oktaedr (Obr. 1b) kde kyslík je v axiální poloze a 2,2'-bipyridin se vůči sobě nachází *trans* postavení ze sterických důvodů. Dále je zde kovalentní vazba mezi vanadem a kyslíkem triflátu.

Tabulka 2 – EPR parametry komplexů

Komplex	$A_{\text{iso}} [\text{T} \cdot 10^{-4}]$	g_{iso}
1	117,1	1,9655
2	101,4	1,9729
3	98,77	1,9773
4	103,2	1,9722
5	102,8	1,9737
6	101	1,9745

Tabulka 3 – délky vazeb a vazebné úhly vybraných atomů v komplexu (2)

Atomy	Délka vazby (2a) [Å]	Délka vazby (2b) [Å]
V-N1	2,113 (4)	2,086 (4)
V-N2	2,103 (5)	2,105 (5)
V-N3	2,286 (3)	2,312 (3)
V-N4	2,139 (4)	2,096 (5)
V-O1	1,592 (2)	1,596 (3)
V-O2	2,022 (5)	2,023 (5)
Atomy	Úhel (2a) [°]	Úhel (2b) [°]
N1-V-N2	77,77 (2)	77,5 (2)
N3-V-N4	73,2 (2)	73,2 (2)



Obr. 7 – Krystalová struktura kationtu komplexu (2) (ORTEP, míra pravděpodobnosti 30 %)

3.3. Peroxidovanadičné komplexy (7-11)

Komplexy typu $[\text{VO}(\text{O})_2(\text{N,NL})_2]\text{OTf}$ kde N,NL je N,N -chelátující ligand byly syntetizovány reakcí odpovídajících vanadylových komplexů (2-6) v roztoku MeOH/THF v poměru 1:1 na vzduchu po dobu 24 h podle schématu 14. Dochází zde k oxidaci vanadu vzdušným kyslíkem a odštěpení aniontu OTf. Konec reakce lze určit ztrátou paramagnetických vlastností a tím i nulové odezvy při měření roztokového EPR. Výsledné komplexy jsou stabilní na vzduchu a rozpustné ve vybraných polárních rozpouštědlech např. acetonitrilu, acetonu a metanolu a nerozpustné v nepolárních rozpouštědlech.

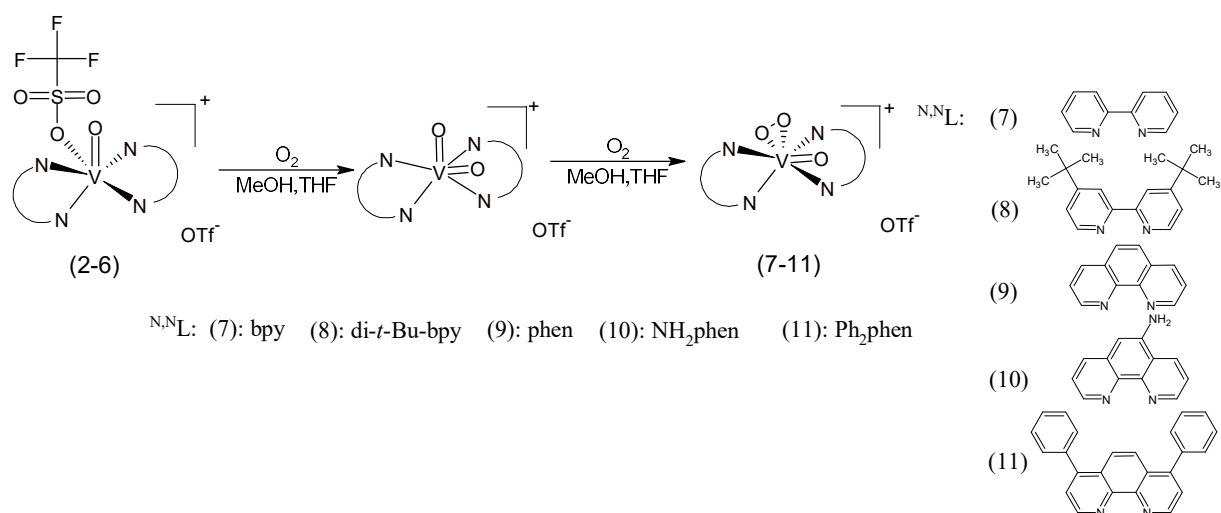


Schéma 15 – syntéza peroxidovanadičných komplexů s N,N -chelátujícími ligandy (7-11)

Komplexy byly charakterizovány pomocí IR spektroskopie. Dále byl charakterizován roztok komplexu v acetonu hmotnostní spektroskopií. Byly nalezeny molekulové píky, odpovídající pozitivním iontům $[\text{VO}(\text{O})_2(\text{N,NL})_2]^+$.

4. Závěr

Bakalářská práce byla zaměřena na syntézu a charakterizaci vanadylových komplexů obsahující trifluoridomethansulfonátový ligand s *N,N*-chelátujícími ligandy. Výchozí komplex byl připraven reakcí oxidu vanadičného s trifluoridomethansulfonovou kyselinou ve vodném roztoku etanolu. Reakcí $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5](\text{OTf})_2$ vybranými *N,N*-cheláty byly připraveny komplexy (**2-6**), které byly charakterizovány pomocí EPR, IR spektroskopie a MS spektroskopie. Odečtené hodnoty jsou v tabulce 1 a 2. V porovnání s výchozím komplexem je značně zmenšená hodnota konstanty hyperjemného štěpení, která nám potvrzuje navázání *N,N*-chelátu na kov. Od komplexu (**2**) se povedlo jeho rozpuštěním v malém množství MeCN a následném převrstvení roztoku Et_2O získat monokrystal a navržená struktura byla potvrzena rentgenovou strukturní analýzou. Dále byly pomocí oxidací na vzdušném kyslíku v roztoku MeOH a THF od komplexů (**2-6**) připraveny jejich peroxidovanadičné komplexy, u kterým má vanad oxidační číslo +V. Tyto komplexy ztrácí paramagnetické vlastnosti a nevykazují EPR signál. Jejich struktura byla analyzována pomocí IR spektroskopie a MS spektroskopie jejich rozpuštěním v acetonu.

Všechny komplexy (**1-11**) byly poslány na testy cytostatické aktivity prováděné na pracovišti Lékařské fakulty v Hradci Králové, Ústavu lékařské biochemie.

POUŽITÁ LITERATURA

- [1] GREENWOOD, N. N.; EARNSHAW, A. *Chemie prvků I, svazek I*, Informatorium, Praha (1993). ISBN 80-85427-38-9.
- [2] BARCELOUX, Donald G.; BARCELOUX, Donald. Vanadium. *Journal of Toxicology: Clinical Toxicology*, 1999, 37.2: 265-278.
- [3] HABER, J.; WITKO, M.; TOKARZ, R. Vanadium pentoxide I. Structures and properties. *Applied Catalysis A: General*, 1997, 157.1-2: 3-22.
- [4] ZAVALIJ, Peter Y.; WHITTINGHAM, M. Stanley. Structural chemistry of vanadium oxides with open frameworks. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, 1999, 55.5: 627-663.
- [5] BALLHAUSEN, C. J.; GRAY, Harry B. The electronic structure of the vanadyl ion. *Inorganic Chemistry*, 1962, 1.1: 111-122.
- [6] HOWELLS, R. D.; MC COWN, J. D. Trifluoromethanesulfonic acid and derivatives. *Chemical Reviews*, 1977, 77.1: 69-92.
- [7] GRAMSTAD, T.; HASZELDINE, R. N. 806. Perfluoroalkyl derivatives of sulphur. Part VII. Alkyl trifluoromethanesulphonates as alkylating agents, trifluoromethanesulphonic anhydride as a promoter for esterification, and some reactions of trifluoromethanesulphonic acid. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 1957, 4069.
- [8] Subramanian, Lakshminarayanapuram & Martínez, Antonio & Hanack, Michael & Prakash, G. & Hu, Jinbo. (2006). e-EROS Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis. 10.1002/047084289X.rt246.pub2.
- [9] SIEGEMUND, Günter, et al. Fluorine compounds, organic. *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*, 2016, 11: 470.
- [10] HASZELDINE, R. N.; KIDD, J. M. Perfluoroalkyl derivatives of sulphur. Part I. Trifluoromethanesulphonic acid. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 1954, 4228-4229.
- [11] KAZAKOVA, A. N.; VASILYEV, A. V. Trifluoromethanesulfonic acid in organic synthesis. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 2017, 53.4: 485-509.
- [12] HALES, B. Electron paramagnetic resonance (EPR) spectroscopy. *Applications of Physical Methods to Inorganic and Bioinorganic Chemistry*, 2007, 40-49
- [13] ROESSLER, Maxie M.; SALVADORI, Enrico. Principles and applications of EPR spectroscopy in the chemical sciences. *Chemical Society Reviews*, 2018, 47.8: 2534-2553

- [14] GOLDFARB, Daniella; STOLL, Stefan (ed.). *EPR spectroscopy: fundamentals and methods*. John Wiley & Sons, 2018.
- [15] FARRELL, R. P.; LAY, P. A. Towards empirical EPR parameters for characterizing V(IV) complexes. *Applied Magnetic Resonance*, 1996, 11.3: 509-519.
- [16] FERRARA, Joseph D.; TESSIER-YOUNGS, Claire; YOUNGS, Wiley J. Synthesis and characterization of a copper (I) triflate complex of 1, 2: 5, 6: 9, 10-tribenzocyclododeca-1, 5, 9-triene-3, 7, 11-triyne. *Organometallics*, 1987, 6.3: 676-678.
- [17] HAMON, Paul, et al. Preparation and Characterization of the Triflate Complex [Cp*(dppe) FeOSO₂CF₃]: A Convenient Access to Labile Five- and Six-Coordinate Iron (I) and Iron (II) Complexes. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2020, 2020.1: 84-93.
- [18] BURGER, Peter; BAUMEISTER, JanM. Transition metal complexes with sterically demanding ligands. I. Synthesis and X-ray crystal structure of 1, 5-cyclooctadiene palladium methyl triflate, (COD) Pd (Me)(OTf) and its cationic penta-coordinate adducts with sterically demanding 2, 9-diaryl-substituted 1, 10-phenanthroline ligands. *Journal of organometallic chemistry*, 1999, 575.2: 214-222.
- [19] HOLT, David GL, et al. Facile synthesis of complexes of vanadium (II) and the crystal and molecular structures of hexaaquavanadium (II) trifluoromethylsulphonate. *Inorganica chimica acta*, 1990, 169.2: 201-205.
- [20] STAMATATOS, Theocharis C., et al. Bis (aqua) bis (η^5 -cyclopentadienyl) vanadium (IV) bis (trifluoromethanesulfonate) tetrahydrofuran solvate: Synthesis and characterization. *Inorganica Chimica Acta*, 2013, 394: 747-751.
- [21] LE, Maria, et al. High cytotoxicity of vanadium (IV) complexes with 1, 10-phenanthroline and related ligands is due to decomposition in cell culture medium. *JBIC Journal of Biological Inorganic Chemistry*, 2017, 22.5: 663-672.
- [22] PESSOA, Joao Costa; ETCHEVERRY, Susana; GAMBINO, Dinorah. Vanadium compounds in medicine. *Coordination Chemistry Reviews*, 2015, 301: 24-48.