

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ
KATEDRA OBECNÉ A ANORGANICKÉ CHEMIE

Příprava benzo[*f*]indenylových sloučenin molybdenu a wolframu

Bc. Jiří Štěpán

DIPLOMOVÁ PRÁCE

VEDOUCÍ PRÁCE: prof. Ing. Jaromír Vinklárek, Dr.

2018

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

Synthesis of benz[*f*]indenyl compounds of molybdenum and tungsten

Bc. Jiří Štěpán

THESIS

SUPERVISOR: prof. Ing. Jaromír Vinklárěk, Dr.

2018

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2017/2018

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE
(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Jiří Štěpán**
Osobní číslo: **C16559**
Studijní program: **N1407 Chemie**
Studijní obor: **Anorganická a bioanorganická chemie**
Název tématu: **Příprava benz[*f*]indenylových sloučenin molybdenu
a wolframu**
Zadávající katedra: **Katedra obecné a anorganické chemie**

Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

1. Zpracujte literární o cyklopentadienylových sloučeninách molybdenu a wolframu.
Zaměřte se na deriváty s kondenzovanými benzenovými jádry.
2. Připravte benz[*f*]inden v dostatečném množství a čistotě.
3. Připravte benz[*f*]indenylové komplexy molybdenu a wolframu.
4. Připravené sloučeniny charakterizujte dostupnými experimentálními metodami.

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy:

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

Podle pokynů vedoucího práce.

Vedoucí diplomové práce:

prof. Ing. Jaromír Vinklárek, Dr.

Katedra obecné a anorganické chemie

Konzultant diplomové práce:

Ing. Jan Honzíček, Ph.D.

Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek

Datum zadání diplomové práce: **28. února 2018**

Termín odevzdání diplomové práce: **11. května 2018**



prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

L.S.



prof. Ing. Zdeněk Černošek, CSc.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 27. února 2018

Prohlašuji:

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

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

Beru na vědomí, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, a směrnicí Univerzity Pardubice č. 9/2012, bude práce zveřejněna v Univerzitní knihovně a prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 11. 5. 2018

Jiří Štěpán

Na tomto místě bych rád poděkoval vedoucímu práce panu prof. Ing. Jaromíru Vinklárkovi, Dr., Ing. Janu Honzíčkovi, Ph.D. a Ing. Ondřeji Mrózkovi za jejich profesionální přístup, trpělivost a velmi cenné rady, které mi poskytovali v průběhu tvorby této diplomové práce. Dále děkuji všem, kteří se podíleli na měření experimentálních dat. V neposlední řadě bych také rád poděkoval mé rodině a snoubence za podporu nejen při tvorbě této práce, ale především za jejich podporu po celou dobu mého studia.

Souhrn

Teoretická část této diplomové práce je zaměřena na přípravu a reaktivitu organokovových sloučenin molybdenu a wolframu s koordinovaným cyklopentadienylovým ligandem a jejich derivátů s kondenzovanými benzenovými jádry (indenyl, fluorenyl).

V praktické části je popsána příprava benzo[*f*]indenu, jeho charakterizace a následné použití k přípravě komplexních sloučenin $[(\eta^5\text{-}[f]\text{-C}_{13}\text{H}_9)(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{M}(\text{CO})_2]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) a $[(\eta^3\text{-}[f]\text{-C}_{13}\text{H}_9)\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{tpm})][\text{BF}_4]$. Tyto komplexní sloučeniny byly charakterizovány pomocí IR a NMR spektroskopie a také pomocí rentgenové difrakční analýzy. Z infračervených spekter byla u všech komplexních sloučenin prokázána přítomnost dvou karbonylových ligandů. NMR spektroskopie umožnila určit typ vazby benzo[*f*]indenylového ligandu na centrální atom kovu. Typ vazby byl potvrzen pomocí rentgenové difrakční analýzy připravených monokrystalických materiálů.

Klíčová slova:

Molybden, wolfram, cyklopentadienyl, indenyl, benzo[*f*]indenyl, nukleární magnetická rezonance, infračervená spektroskopie, rentgenová difrakční analýza.

Summary

The theoretical part of this thesis is focused on organometallic compounds of molybdenum and tungsten with coordinated cyclopentadienyl ligand and their derivatives with condensed benzene rings (indenyl, fluorenyl).

The practical part describes the preparation and characterization of benz[*f*]indene and its use in the preparation of complex compounds $[(\eta^5\text{-}[f]\text{-C}_{13}\text{H}_9)(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{M}(\text{CO})_2]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) and $[(\eta^3\text{-}[f]\text{-C}_{13}\text{H}_9)\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{tpm})][\text{BF}_4]$. These organometallic compounds were characterized by IR, NMR spectroscopy and X-ray diffraction analysis. The IR spectra of the complexes confirmed the presence of two carbonyl ligands. NMR spectroscopy was used to identify a hapticity of the bond between benz[*f*]indenyl and the central metal. Structure of these complexes was determined by X-ray diffraction analysis of the monocrystalline materials prepared.

Keywords:

Molybdenum, tungsten, cyclopentadienyl, indenyl, benz[*f*]indenyl, nuclear magnetic resonance, infrared spectroscopy, X-ray diffraction analysis.

Obsah

1	Úvod.....	1
2	Seznam použitých zkratk a symbolů	2
3	Teoretická část	4
3.1	Cyklopentadienové komplexy.....	4
3.1.1	Cyklopentadienové komplexy molybdenu a wolframu.....	5
3.2	Indenylové komplexy.....	7
3.2.1	Indenylové komplexy molybdenu a wolframu.....	8
3.3	Komplexy allylového typu a jejich reaktivita	9
3.3.1	Komplexní sloučeniny typu $[(\eta\text{-Cp})\text{Mo}(\eta\text{-Ind})\text{L}_2]^{n+}$	13
3.4	Ligandy s rozsáhlejším π -systémem	15
3.4.1	Fluorenylové komplexy.....	15
3.4.2	Fluorenylové komplexy molybdenu.....	16
3.4.3	Benzoindenylové komplexy	18
4	Experimentální část.....	21
4.1	Použité přístroje	21
4.2	Použité chemikálie	21
4.3	Příprava sloučenin.....	23
4.3.1	Příprava benzo[f]indanonu (1)	23
4.3.2	Příprava benzo[f]indanolu (2)	24
4.3.3	Příprava benzo[f]indenu (3)	24
4.3.4	Příprava $[(\eta^5\text{-f})\text{-C}_{13}\text{H}_9)\text{Li}]$ (4).....	25

4.3.5	Příprava $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Mo}(\text{NCMe})_2(\text{CO})_2\text{Cl}]$ (5).....	26
4.3.6	Příprava $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{W}(\text{NCMe})_2(\text{CO})_2\text{Cl}]$ (6).....	27
4.3.7	Příprava $[(\eta^5\text{-}f\text{-C}_{13}\text{H}_9)(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2]$ (7).....	27
4.3.8	Příprava $[(\eta^5\text{-}f\text{-C}_{13}\text{H}_9)(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_2]$ (8)	28
4.3.9	Příprava $[(\eta^3\text{-}f\text{-C}_{13}\text{H}_9)\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{tpm})][\text{BF}_4]$ (9).....	30
5	Výsledky a diskuse.....	32
5.1	Příprava benzo[<i>f</i>]indenu	32
5.2	Příprava benzo[<i>f</i>]indenidu lithného.....	34
5.3	Příprava benzo[<i>f</i>]indenylových komplexů	35
6	Závěr	45
7	Seznam použité literatury.....	46

1 Úvod

Po objevení ferrocenu v polovině 20. století¹ došlo k velkému rozvoji organokovové chemie. Zejména co se týká komplexních sloučenin s koordinovaným cyklopentadienylovým ligandem, jejichž vlastnosti lze ovlivnit substitucí na pětičlenném kruhu. K tomuto ovlivnění dochází především elektronovými vlastnostmi substituentů, které mohou být jak elektronakceptorní tak elektrondonorní. Kromě toho mohou substituenty ovlivňovat i sterické vlastnosti komplexu jako celku. I proto řada těchto komplexních sloučenin našla své uplatnění v katalýze.

Kromě běžné substituce na cyklopentadienovém kruhu, lze vlastnosti systému ovlivnit substitucí cyklopentadienového kruhu za jiný rozsáhlejší π -systém, jako je např. indenyl (Ind) nebo fluorenyl (Flu). Tato substituce vede k výraznému ovlivnění reaktivity a vlastností organokovových sloučenin. Příčinou této rozdílné reaktivity může být také haptotropní přesmyk. Komplexní sloučeniny s koordinovaným indenylovým nebo fluorenylovým ligandem jsou v literatuře^{2,3} již popsány, nicméně komplexy s jinými rozsáhlejšími π -systémy, jako jsou např. dibenzofluoren, jsou prostudovány výrazně méně.

Cílem této diplomové práce bylo připravit benzo[f]inden v dostatečném množství a čistotě. Následně připravit a charakterizovat nové komplexní sloučeniny molybdenu a wolframu s tímto ligandem a dále na základě všech dostupných informací z experimentálních měření určit typ vazby benzo[f]indenového ligandu na centrální atom kovu.

2 Seznam použitých zkratk a symbolů

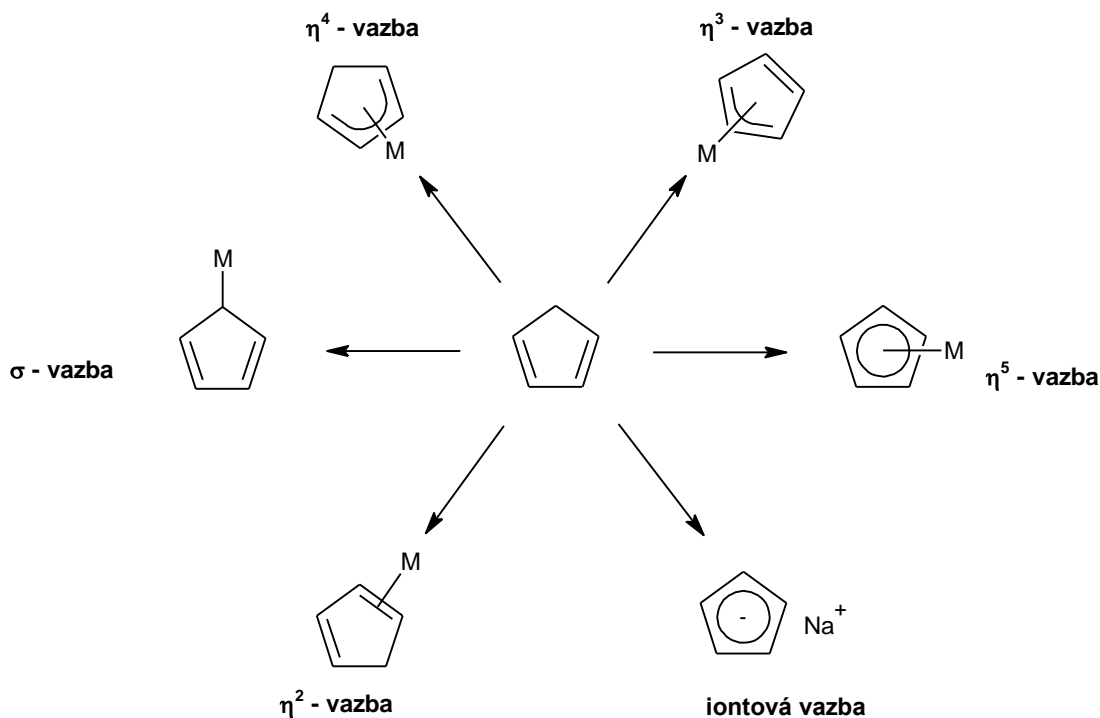
Cp	cyklopentadienyl (C_5H_5)
DBU	1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en ($C_9H_{16}N_2$)
DMF	<i>N,N</i> -dimethylformamid ($HCON(CH_3)_2$)
DMSO	dimethylsulfoxid ($(CH_3)_2SO$)
EtCN	propionitril (CH_3CH_2CN)
Et ₂ O	diethylether ($(CH_3CH_2)_2O$)
Flu	fluorenyl ($C_{13}H_9$)
HOTf	kyselina trifluoromethyl sulfonová (CF_3SO_3H)
Ind	indenyl (C_9H_7)
MeCN	acetonitril (CH_3CN)
NBS	<i>N</i> -bromsukcinimid ($C_4H_4NCO_2$)
NEt ₃	triethylamin ($(CH_3CH_2)_3N$)
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -butyllithium (C_4H_9Li)
Py	pyridin (C_5H_5N)
<i>p</i> -TsOH	kyselina <i>p</i> -toluensulfonová ($CH_3C_6H_4SO_3H$)
THF	tetrahydrofuran (C_4H_8O)
tpm	tris(1-pyrazolyl)methan ($(C_3H_3N_2)_3CH$)
triphos	1,1,1-tris(difenylfosfinomethyl)ethan ($CH_3C(CH_2P(C_6H_5)_2)_3$)

NMR	nukleární magnetická rezonance
COSY	correlation spectroscopy – homonukleární korelace (interakce jader stejného druhu)
HMBC	heteronuclear multiple bond coherence - heteronukleární korelace (interakce jader různého druhu) přes více vazeb
HSQC	heteronuclear single quantum coherence - heteronukleární korelace (interakce jader různého druhu) přes jednu vazbu
ring current	anisotropní efekt aromatického jádra - siločáry indukovaného magnetického pole aromatického kruhu jsou kolmé k rovině tohoto kruhu a způsobují to, že atomy nad a pod rovinou kruhu jsou více stíněny a atomy ležící v rovině kruhu jsou naopak stíněny méně
IR	infračervená spektroskopie
RTG	rentgenostrukturní analýza
Å	angström (= 10^{-10} m)

3 Teoretická část

3.1 Cyklopentadienové komplexy

Cyklopentadien je bezbarvá kapalina se silným nepříjemným zápachem, která za laboratorní teploty snadno podléhá dimerizaci, nicméně tento proces neprobíhá okamžitě, ale v řádu několika hodin. Zahříváním tohoto dimeru je možné získat monomerizovaný cyklopentadien, ten je s velkou oblibou používán v organokovové chemii jako ligand. Cyklopentadien můžeme označovat jako C-kyselinu, která je schopna odštěpovat proton. Při reakci s alkalickými kovy dochází ke vzniku cyklopentadienidu s iontovou vazbou na kov (Obr. 1.). Na nepřechodné kovy se cyklopentadien váže nejčastěji prostou σ vazbou. Jako záporně nabitý cyklopentadienyl se váže nejčastěji na přechodné kovy, a to v podobě η^5 nebo η^3 vazby. V literatuře jsou také popsány i organokovové komplexy s koordinovaným neutrálním cyklopentadienem. Nejčastěji je v nich vázáný η^2 nebo η^4 vazbou (Obr. 1.).^{4,5}



Obr. 1. Vazebné možnosti cyklopentadienu na centrální atom kovu (M = přechodný kov).

3.1.1 Cyklopentadienové komplexy molybdenu a wolframu

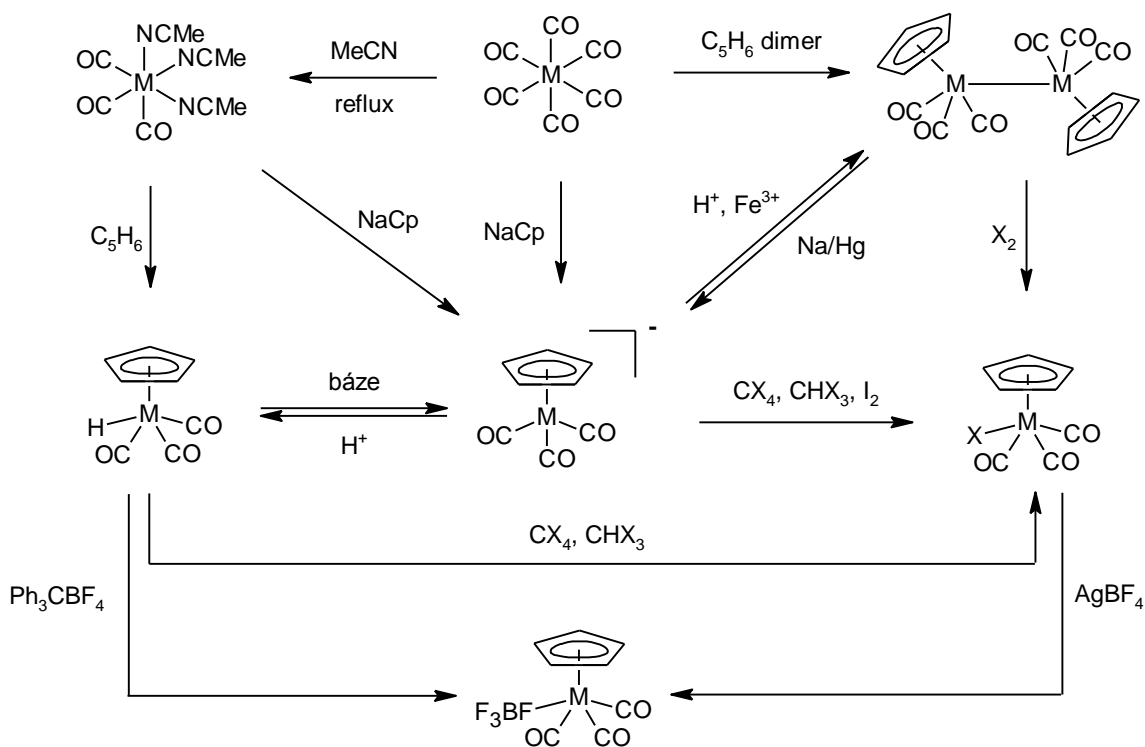


Schéma 1. Obecné schéma přípravy cyklopentadienových komplexů, kde M = Mo, W.⁶

Příprava cyklopentadienových komplexních sloučenin molybdenu a wolframu vychází z hexakarbonylu molybdenu, resp. wolframu nebo z acetonitrilového komplexu $[(M(CO)_3(NCMe)_3)]$ (M = Mo, W), který je možné velmi snadno připravit teplotně aktivovanou substituční reakcí hexakarbonylu molybdenu, resp. wolframu s acetonitrilem (Schéma 1.). Při této reakci dochází k nahrazení tří karbonylových ligandů za ligandy acetonitrilové, které jsou na centrální atom vázané přes atom dusíku. Jedná se o poměrně stálý typ sloučenin, ve kterých jsou acetonitrilové a karbonylové ligandy vlivem *trans* efektu karbonylů ve faciálním uspořádání.^{6,7}

Prvním typem reakce je příprava aniontové komplexní sloučeniny $[(\eta^5-Cp)M(CO)_3]^-$ (M = Mo, W) z hexakarbonylu molybdenu, resp. wolframu nebo z acetonitrilového komplexu $[(M(CO)_3(NCMe)_3)]$ (M = Mo, W). V obou případech se jedná o substituční reakci, při které dochází k záměně tří karbonylových, respektive acetonitrilových ligandů za cyklopentadienyl, působením cyklopentadienidu alkalického kovu. Tato sloučenina $[(\eta^5-Cp)M(CO)_3]^-$ (M = Mo, W) je velice nestabilní a velmi snadno podléhá oxidaci, nicméně může být izolována v podobě amoniových (např.

NEt₄) nebo fosfoniových solí (např. PPh₄). Tento typ sloučenin, jak vyplývá ze schématu 1., lze připravit také redukcí dvoujaderného komplexu $[(\eta^5\text{-Cp})\text{M}(\text{CO})_3]_2$ (M = Mo, W) sodíkovým amalgámem nebo deprotonací hydridového komplexu $[(\eta^5\text{-Cp})\text{M}(\text{CO})_3\text{H}]$ působením silné nekoordinující se báze (např. DBU).⁸⁻¹⁰

Redukce dvoujaderného komplexu $[(\eta^5\text{-Cp})\text{M}(\text{CO})_3]_2$ (M = Mo, W) sodíkovým amalgámem je vratná a opětovnou oxidací působením železité soli v kyselém prostředí je možné znovu získat tuto dimerní sloučeninu (Schéma 1.). Tento dimer můžeme připravit i jinou cestou, a to reakcí hexakarbonylu molybdenu nebo wolframu s dimerním cyklopentadienem za zvýšené teploty.¹⁰

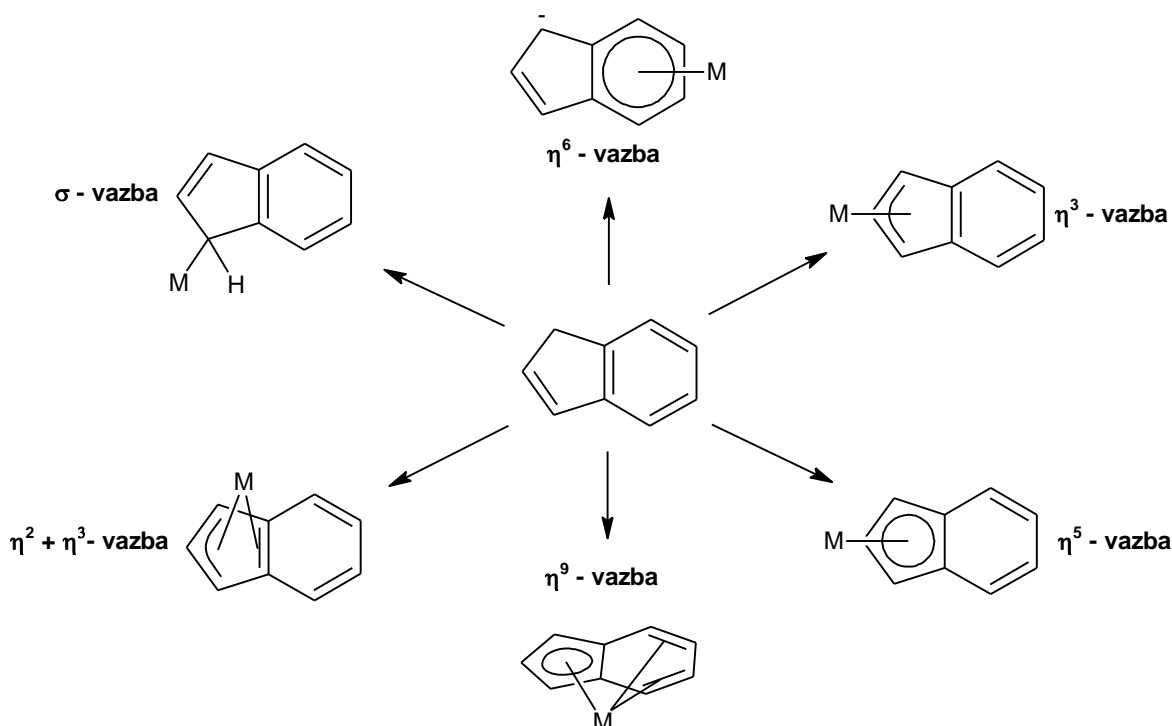
Reakcí tohoto dimeru $[(\eta^5\text{-Cp})\text{M}(\text{CO})_3]_2$ (M = Mo, W) s halogeny dochází k oxidaci atomu kovu za vzniku komplexní sloučeniny $[(\eta^5\text{-Cp})\text{M}(\text{CO})_3\text{X}]$ (M = Mo, W). Tento typ sloučenin lze připravit i dalšími metodami, např. oxidačním působením jodu na aniontový komplex $[(\eta^5\text{-Cp})\text{M}(\text{CO})_3]^-$ (M = Mo, W). Je možné použít i mnohem slabší oxidovadla, např. halogenidová rozpouštědla nebo halogenidy fosforité (Schéma 1.). Další metodou přípravy tohoto typu sloučenin $[(\eta^5\text{-Cp})\text{M}(\text{CO})_3\text{X}]$ (M = Mo, W) je substituční reakce komplexu $[(\eta^5\text{-Cp})\text{M}(\text{CO})_3\text{H}]$, při které dochází k náhradě hydridového ligandu za ligand halogenidový, jehož donorem mohou být i velmi slabá halogenační činidla, např. halogenová rozpouštědla.¹¹

Hydridový komplex $[(\eta^5\text{-Cp})\text{M}(\text{CO})_3\text{H}]$ (M = Mo, W), který je velmi reaktivní a snadno podléhá substituci hydridového ligandu, lze připravit oxidativní adicí cyklopentadienu na acetonitrilový komplex $[(\text{M}(\text{CO})_3(\text{NCMe})_3)]$ (M = Mo, W), při které dochází k odstoupení tří acetonitrilových ligandů (Schéma 1.).⁸

Dalším typem reakce hydridového komplexu $[(\eta^5\text{-Cp})\text{M}(\text{CO})_3\text{H}]$ je reakce s Ph₃CBF₄, kdy dochází působením Ph₃C⁺ k odštěpení hydridového ligandu. Produktem této reakce je komplex s tetrafluoroborátovým aniontem přímo vázaným k centrálnímu kovu atomem fluoru $[(\eta^5\text{-Cp})\text{M}(\text{CO})_3(\text{FBF}_3)]$ (M = Mo, W). Obdobou této reakce jsou reakce alkylových komplexů např. $[(\eta^5\text{-Cp})\text{M}(\text{CO})_3\text{Me}]$ (M = Mo, W) se silnými kyselinami (např. HBF₄ nebo HOTf), které poskytují příslušný komplex $[(\eta^5\text{-Cp})\text{M}(\text{CO})_3\text{A}]$ (M = Mo, W), kde je A = FBF₃ nebo OTf (Schéma 1.). Stejný typ sloučenin také získáme reakcí sloučenin $[(\eta^5\text{-Cp})\text{M}(\text{CO})_3\text{X}]$ (M = Mo, W) s AgBF₄ nebo AlCl₃.¹²⁻¹⁴

3.2 Indenylové komplexy

Inden je bezbarvý bicyklický uhlovodík, který je za normálního tlaku a teploty kapalný s bodem varu 181,6 °C a který na rozdíl od cyklopentadienu nepodléhá dimerizaci. Inden se stejně jako cyklopentadien s velkou oblibou používá k přípravě celé řady organokovových sloučenin a stejně tak se může k centrálnímu atomu kovu vázat mnoha způsoby. Na rozdíl od cyklopentadienu, který tvoří převážně s přechodnými kovy velmi stabilní η^5 -vazbu, nalezneme u indenu typickou η^5 vazbu velmi zřídka (Obr. 2.). Ve většině případů, kdy je vazba označována jako η^5 , se spíše jedná o kombinaci η^5 vazby s jistým podílem vazby, kterou můžeme popsat jako $\eta^3 + \eta^2$. To způsobuje prodloužení dvou vazeb kov uhlík, u kterých je uhlík přímo vázaný na kondenzované benzenové jádro. Příspěvek této vazby také způsobuje prodloužení dvou vazeb C–C v pětičlenném kruhu. Typickým příkladem vazby $\eta^3 + \eta^2$ je komplex $[(\eta^5\text{-Ind})\text{CpMo}(\text{P}(\text{OMe})_3)_2][\text{BF}_4]$. Kromě tohoto typu vazby se indenyl často váže také σ a η^3 vazbou na atom centrálního kovu. Nicméně v literatuře jsou popsány i mnohem méně časté typy vazeb, kterými jsou η^6 nebo dokonce η^9 vazba.¹⁵⁻¹⁷



Obr. 2. Vazebné možnosti indenylu (M = přechodný kov).

3.2.1 Indenylové komplexy molybdenu a wolframu

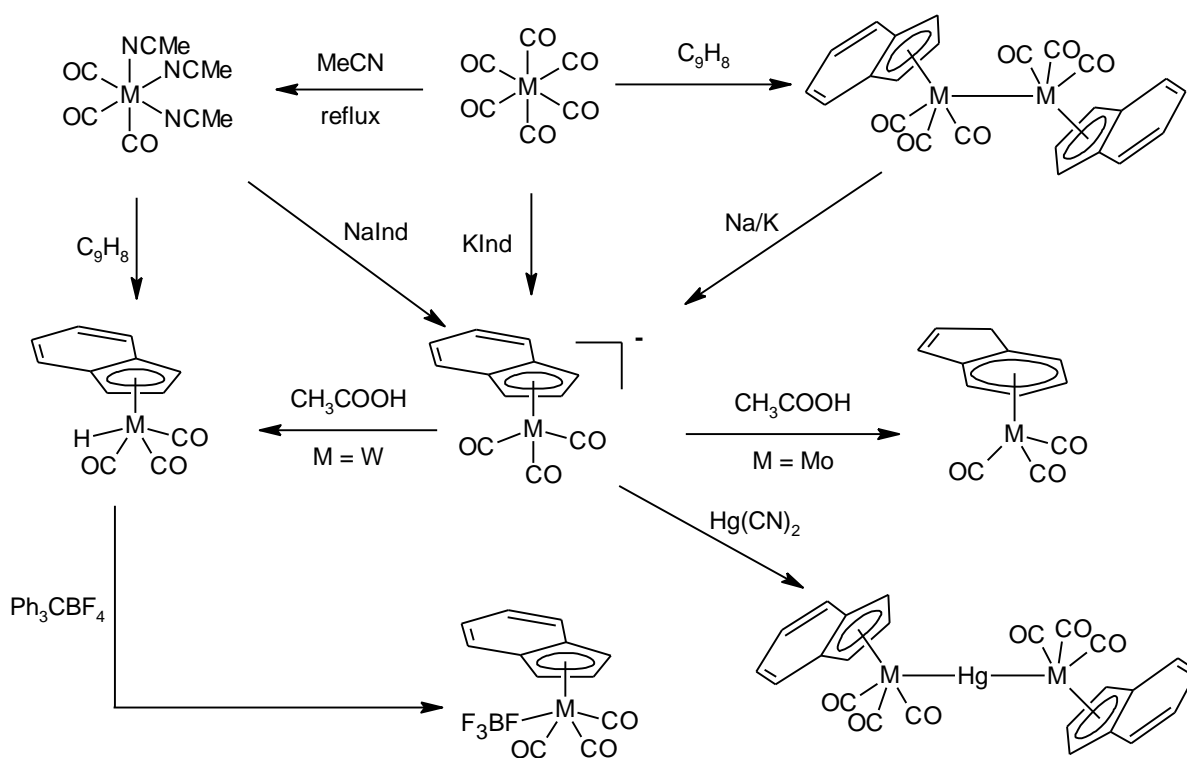


Schéma 2. Obecné schéma přípravy indenylových komplexů, kde M = Mo, W.

Příprava aniontové komplexní sloučeniny $[(\eta^5\text{-Ind})\text{M}(\text{CO})_3]^-$ (M = Mo, W) je velice podobná přípravě analogického komplexu s η^5 vázaným cyklopentadienylem. Tento aniont můžeme připravit redukcí dimerní sloučeniny $[(\eta^5\text{-Ind})\text{M}(\text{CO})_3]_2$ (M = Mo, W), za použití slitiny sodíku a draslíku jako redukčního činidla (Schéma 2.), nebo je možné k této redukcí použít sodíkového amalgámu jako v případě cyklopentadienylovového analogu. Další možností přípravy je reakce hexakarbonylu molybdenu, resp. wolframu s indenylidem draselným, který je možné získat reakcí indenu se slitinou draslíku a sodíku. Dále je možné tento komplex $[(\eta^5\text{-Ind})\text{M}(\text{CO})_3]^-$ (M = Mo, W) připravit reakcí komplexu $[(\text{M}(\text{CO})_3(\text{NCMe})_3]$ (M = Mo, W) s indenylidem alkalického kovu.^{18,19}

Aniontový komplex $[(\eta^5\text{-Ind})\text{M}(\text{CO})_3]^-$ (M = Mo, W) je vhodný prekurzor pro přípravu alkylových komplexů $[(\eta^5\text{-Ind})\text{M}(\text{CO})_3\text{R}]$ (M = Mo, W, R = alkyl), které snadno poskytuje reakci s alkyhalogenidy. Také lze reakcí tohoto aniontového komplexu $[(\eta^5\text{-Ind})\text{M}(\text{CO})_3]^-$ (M = Mo, W) s kyanidem rtuťnatým připravit dvoujaderný komplex typu $[(\eta^5\text{-Ind})\text{M}(\text{CO})_3]_2\text{Hg}$ (M = Mo, W), ve kterém se nachází vazba kov (M = Mo, W) rtuť (Schéma 2.).¹⁸

Aniontový komplex $[(\eta^5\text{-Ind})\text{M}(\text{CO})_3]^-$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) může také reagovat s kyselinou octovou, nicméně se zde liší reaktivita komplexu molybdenu a wolframu (Schéma 2.). Zatímco reakcí kyseliny octové s aniontovým komplexem molybdenu dochází ke vzniku velmi málo stabilní sloučeniny $[(\eta^6\text{-C}_9\text{H}_8)\text{Mo}(\text{CO})_3]$, ve které je k centrálnímu atomu molybdenu vázaný nenabitý inden, tak reakce kyseliny octové s wolframovým komplexem poskytuje velmi stabilní hydridový komplex $[(\eta^5\text{-Ind})\text{W}(\text{CO})_3\text{H}]$. Hydridový komplex $[(\eta^5\text{-Ind})\text{M}(\text{CO})_3\text{H}]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) je možné poměrně snadno připravit reakcí indenu s acetonitrilovým komplexem $[(\text{M}(\text{CO})_3(\text{NCMe})_3]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$), obdobně jako tomu je u cyklopentadienylového analogu.^{18,19}

Dvoujaderný komplex typu $[(\eta^5\text{-Ind})\text{M}(\text{CO})_3]_2$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) lze snadno připravit obdobnou reakcí jako u cyklopentadienylového analogu. Jedná se o reakci hexakarbonylu molybdenu, resp. wolframu s indenem za zvýšené teploty (Schéma 2.). Nicméně v případě komplexu wolframu vzniká při této reakci jako vedlejší produkt ve výtěžku přibližně 1 až 1,5 % komplex $[(\eta^5\text{-Ind})\text{W}(\eta^3\text{-Ind})(\text{CO})_2]$.¹⁸

Obdobnou reakcí indenylového komplexu s cyklopentadienylovými analogy je i reakce hydridového komplexu $[(\eta^5\text{-Ind})\text{M}(\text{CO})_3\text{H}]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) s Ph_3CBF_4 , kdy opět dochází k odštěpení hydridového aniontu a jeho náhradě tetrafluoroborátovým aniontem. Vzniklá komplexní sloučenina $[(\eta^5\text{-Ind})\text{M}(\text{CO})_3(\text{FBF}_3)]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) má na centrální atom přímo koordinovaný atom fluoru stejně jako je tomu u cyklopentadienylového analogu (Schéma 2.).^{20,21}

3.3 Komplexy allylového typu a jejich reaktivita

Jedna z metod příprav těchto komplexních sloučenin využívá σ/π přesmyku allylového ligandu. Reakcí aniontového komplexu $[(\eta^5\text{-Cp}')\text{M}(\text{CO})_3]^-$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ a $\text{Cp}' = \text{Cp}, \text{Ind}$), jehož příprava byla popsána výše (Schéma 1. a Schéma 2.), společně s allylchloridem dochází ke vzniku $[(\eta^5\text{-Cp}')\text{M}(\eta^1\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_2]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ a $\text{Cp}' = \text{Cp}, \text{Ind}$). V případě cyklopentadienylového komplexu je tento produkt poměrně stálý, nicméně i tak působením UV záření podléhá fotochemické reakci, během které se odštěpuje jeden karbonylový ligand a zároveň dochází σ/π přesmyku vázaného allylového ligandu. K tomuto přesmyku dochází také působení trimethylamin-*N*-oxidu, který způsobuje oxidaci jednoho karbonylového ligandu za vzniku oxidu uhličitého, který již nemá schopnost se koordinovat na centrální atom kovu. Následným σ/π přesmykem allylového ligandu dochází ke stabilizaci struktury vznikem 18-ti elektronového komplexu (Schéma 3.). Na rozdíl od cyklopentadienylového analogu dochází reakcí aniontového komplexu s vázaným indenylovým ligandem ke vzniku velmi málo

stabilního produktu $[(\eta^5\text{-Ind})\text{M}(\eta^1\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_2]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$). Tento produkt samovolně velmi snadno odštěpuje jeden karbonylový ligand a zároveň dochází σ/π přesmyku allylového ligandu.^{22,23}

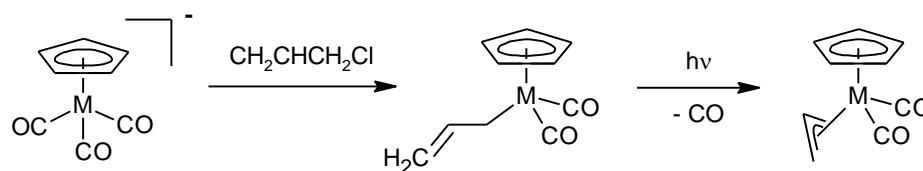


Schéma 3. Příprava allylového komplexu $[(\eta^5\text{-Cp}')\text{M}(\text{CO})_3]^-$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ a $\text{Cp}' = \text{Cp}, \text{Ind}$) působením σ/π přesmyku.

Další metodou přípravy těchto sloučen je reakce $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{M}(\text{CO})_2(\text{NCMe})_2\text{Cl}]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) s cyklopentadienidem, resp. indenidem alkalického kovu. Při této reakci dochází k substituci chloridového ligandu za cyklopentadienyl, resp. indenyl a také odstupují dva velmi slabě vázané acetonitrilové ligandy za vzniku $[(\eta^5\text{-Cp}')\text{M}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_2]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ a $\text{Cp}' = \text{Cp}, \text{Ind}$) (Schéma 4.). Výchozí komplexní sloučeninu $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{M}(\text{CO})_2(\text{NCMe})_2\text{Cl}]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) lze snadno připravit z acetonitrilového komplexu $[(\text{M}(\text{CO})_3(\text{NCMe})_3)]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) oxidativní adicí působením allylchloridu.^{24,25}

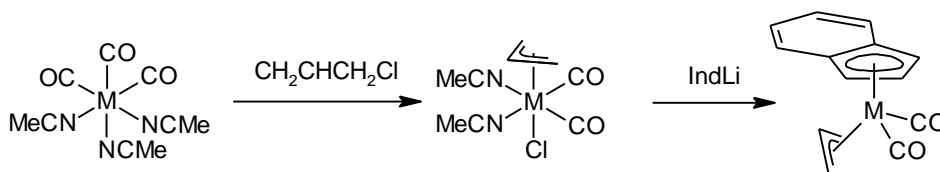
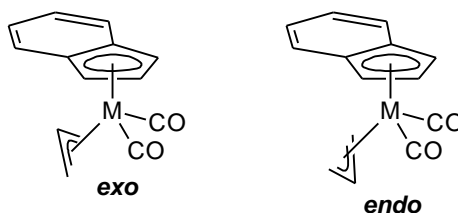


Schéma 4. Příprava komplexu $[(\eta^5\text{-Ind})\text{M}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_2]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$).

Komplexní sloučeniny tohoto typu $[(\eta^5\text{-Cp}')\text{M}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_2]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ a $\text{Cp}' = \text{Cp}, \text{Ind}$) mají tzv. polosendvičovou strukturu, přičemž dva karbonylové ligandy, střed pětičlenného kruhu $\eta^5\text{-Cp}'$ ($\text{Cp}' = \text{Cp}, \text{Ind}$) a střed η^3 -allylového ligandu tvoří v blízkém okolí centrálního atomu, který má formální oxidační stav +II, deformovaný tetraedr. Bylo prokázáno, že tyto komplexní sloučeniny tvoří dva konformační izomery, které se liší vzájemným uspořádáním uhlíkatého allylového skeletu vůči fragmentu OC-M-CO ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) (Obr. 3.). V případě *exo* izomeru je uhlíkatý skelet allylu

v zákrytovém uspořádání vůči tomuto fragmentu a naopak *endo* izomer se nachází v uspořádání střídavém. Také bylo pomocí ^1H NMR spektroskopie prokázáno, že v roztoku jsou tyto dva konformační izomery v dynamické rovnováze a jeden tak může přecházet v druhý. Také bylo prokázáno, že *exo* izomer je termodynamicky stabilnější a jeho struktura byla potvrzena pomocí RTG analýzy.²⁶⁻²⁹



Obr. 3. Konformační izomery $[(\eta^5\text{-Ind})M(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_2]$ (M = Mo, W).

Reakcí allylových komplexů $[(\eta^5\text{-Cp}')M(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_2]$ (M = Mo, W a Cp' = Cp, Ind) s kyselinou tetrafluoroboritou v CH_2Cl_2 dochází nejprve k protonaci allylu za vzniku propenu a koordinaci BF_3 na centrální atom přes atom fluoru (Schéma 5.). Tyto slabě koordinované ligandy mohou být nahrazeny silněji koordinujícími ligandy např. MeCN, který poté může podléhat substituci za ještě silnější donorakceptorové ligandy (např. bipyridyl, fenantrolin). Kromě této reakce mohou také podléhat reakcím s koordinujícími kyselinami (např. HCl). Při těchto reakcích se ovšem liší reaktivita cyklopentadienylového a indenylového komplexu. Indenylový komplex $[(\eta^5\text{-Ind})\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_2]$ probubláváním plynným chlorovodíkem poskytuje dimerní sloučeninu $\{[(\eta^5\text{-Ind})\text{Mo}(\text{CO})_2(\mu\text{-Cl})]\}_2$, kdežto při reakci cyklopentadienylového komplexu $[(\eta^5\text{-Cp})\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_2]$ dochází ke vzniku poměrně velkého množství komplexů s největším zastoupením komplexu $[(\eta^5\text{-Cp})\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cl}]$.^{25,30}

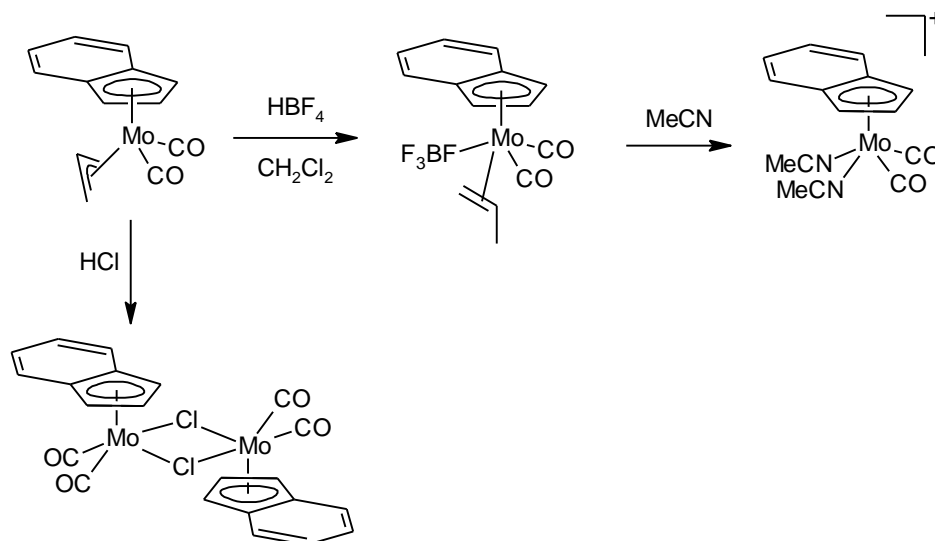


Schéma 5. Reakce komplexu $[(\eta^5\text{-Ind})\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_2]$ s HBF_4 , resp. HCl .^{25,30}

V závislosti na typu dalších koordinovaných ligandů na centrální atom může u indenylu docházet k haptotropnímu přesmyku (Schéma 6.). Většinou se jedná o přesmyk z η^5 na η^3 vazbu, při kterém se využívá rozložení negativního náboje na buď na celém pětičlenném kruhu nebo lokalizovaném pouze na třech atomech tohoto kruhu. Přitom zároveň dochází ke snížení nebo naopak zvýšení počtu elektronů na centrálním atomu. Obě tyto struktury jsou na rozdíl od cyklopentadienylového analogu stabilní. Tato zvýšená stabilita obou struktur je způsobena přítomností vždy jednoho aromatického sextetu. Tento jev je označován jako indenylový efekt.^{31,32}

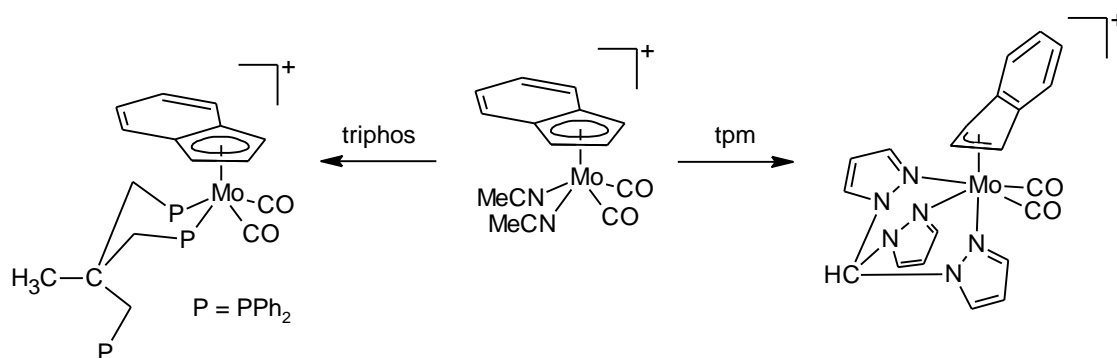


Schéma 6. Haptotropní přesmyk indenylového ligandu v závislosti na typu dalších ligandů.³²

3.3.1 Komplexní sloučeniny typu $[(\eta\text{-Cp})\text{Mo}(\eta\text{-Ind})\text{L}_2]^{n+}$

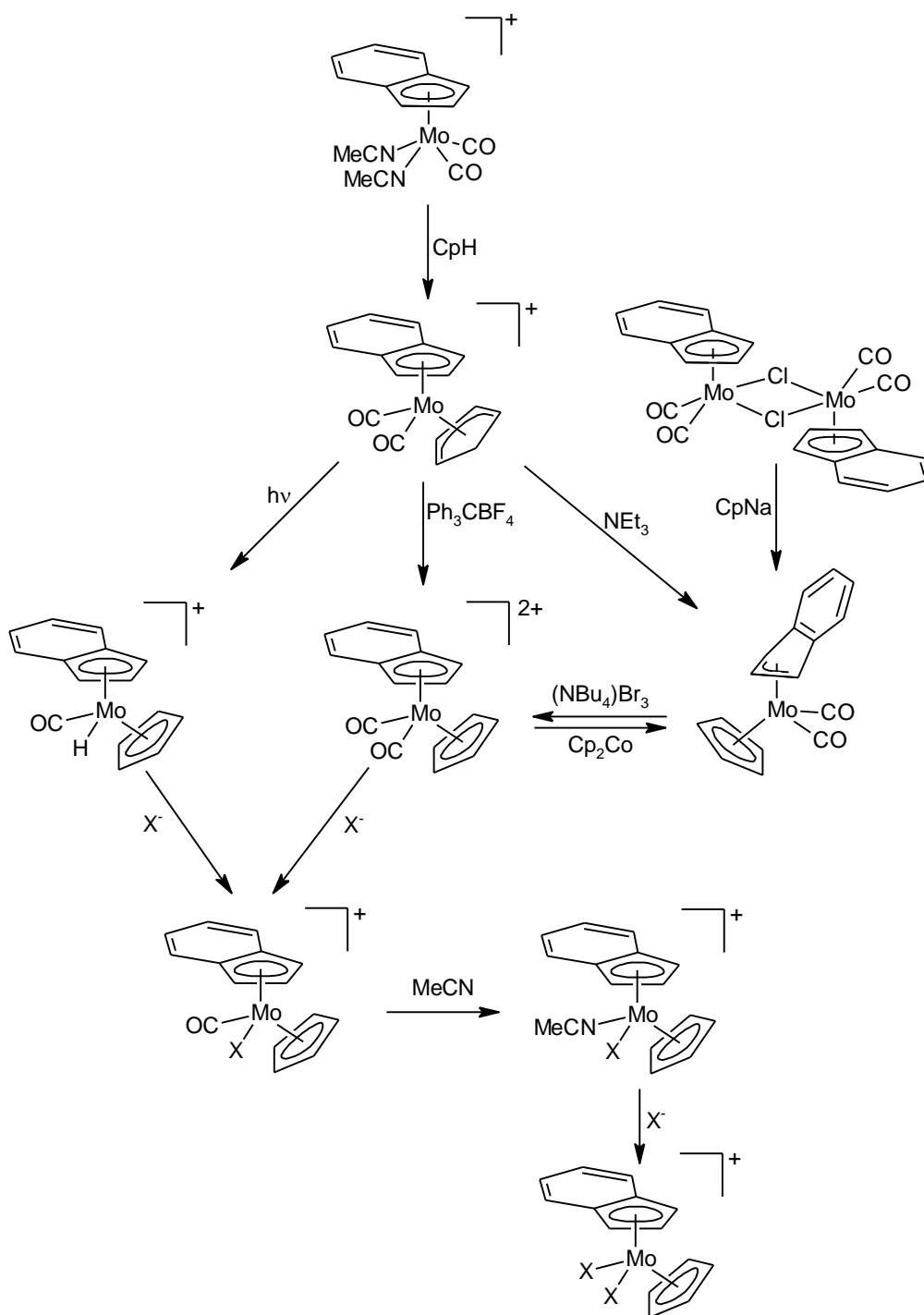


Schéma 7. Obecné schéma přípravy komplexů molybdenu s ligandy Cp a Ind.^{28,30,33}

Pro přípravu komplexních sloučenin, které mají na centrální atom kovu koordinovaný jak cyklopentadienylový tak indenylový ligand, jsou použity dvě výchozí komplexní sloučeniny. Jedná se o komplexy $[(\eta^5\text{-Ind})\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{NCMe})_2]^+$ a $\{[(\eta^5\text{-Ind})\text{Mo}(\text{CO})_2(\mu\text{-Cl})]\}_2$, jejichž příprava je popsána výše (Schéma 5.). Komplexní sloučenina $[(\eta^5\text{-Ind})\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{NCMe})_2]^+$ má výrazný dienofilní charakter a tak velmi ochotně reaguje s celou řadou dienů (např. butadien, cyklooktatetraen a cyklopentadien). Právě reakcí s cyklopentadienem poskytuje velmi důležitou komplexní sloučeninu $[(\eta^5\text{-Ind})\text{Mo}(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_6)(\text{CO})_2]^+$, která slouží jako prekurzor pro řadu dalších komplexních sloučenin (Schéma 7.).^{30,34}

V komplexu $[(\eta^5\text{-Ind})\text{Mo}(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_6)(\text{CO})_2]^+$ je vodík na atomu uhlíku s sp^3 hybridizací koordinovaného cyklopentadienu stále poměrně značně kyselý a je ho tedy možné působením silné báze (např. NEt_3) odštěpit. Produktem této reakce je komplex $[(\eta^3\text{-Ind})\text{Mo}(\eta^5\text{-Cp})(\text{CO})_2]$ (Schéma 7.). Nicméně na základě strukturních elektronových vlastností lze předpokládat, že jako meziproduct této reakce nejprve vzniká komplex $[(\eta^5\text{-Ind})\text{Mo}(\eta^3\text{-Cp})(\text{CO})_2]$, který ale velmi rychle podléhá přesmyku na termodynamicky výrazně stabilnější komplex s η^3 vázaným indenylovým ligandem. Tento komplex $[(\eta^3\text{-Ind})\text{Mo}(\eta^5\text{-Cp})(\text{CO})_2]$ je také možné připravit reakcí cyklopentadienu sodného s dimerní komplexní sloučeninou $\{[(\eta^5\text{-Ind})\text{Mo}(\text{CO})_2(\mu\text{-Cl})]\}_2$.^{30,34}

Komplexní sloučenina $[(\eta^5\text{-Ind})\text{Mo}(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_6)(\text{CO})_2]^+$ podléhá působením Ph_3CBF_4 oxidaci, při které dochází ke vzniku dikationtové sloučeniny $[(\eta^5\text{-Ind})\text{Mo}(\eta^5\text{-Cp})(\text{CO})_2]^{2+}$. Tuto komplexní sloučeninu je možné redukovat působením Cp_2Co na komplex $[(\eta^3\text{-Ind})\text{Mo}(\eta^5\text{-Cp})(\text{CO})_2]$ (Schéma 7.). Tato reakce může probíhat při použití oxidačního činidla (např. $(\text{N}^t\text{Bu})\text{Br}_3$) i opačným směrem za vzniku komplexu $[(\eta^3\text{-Ind})\text{Mo}(\eta^5\text{-Cp})(\text{CO})_2]^{2+}$, nicméně v nadbytku tohoto činidla $(\text{N}^t\text{Bu})\text{Br}_3$ při delší době míchání dochází také k substituci jednoho karbonylového ligandu za vzniku $[(\eta^5\text{-Ind})\text{Mo}(\eta^5\text{-Cp})(\text{CO})\text{Br}]^+$. Rozpuštěním dikationtového komplexu $[(\eta^5\text{-Ind})\text{Mo}(\eta^5\text{-Cp})(\text{CO})_2]^{2+}$ v acetonitrilu dochází k velmi rychlé substituci jednoho z karbonylů za vzniku komplexu $[(\eta^5\text{-Ind})\text{Mo}(\eta^5\text{-Cp})(\text{CO})(\text{NCMe})]^{2+}$. Může dojít k substituci i druhého karbonylového ligandu za vzniku sloučeniny $[(\eta^5\text{-Ind})\text{Mo}(\eta^5\text{-Cp})(\text{NCMe})_2]^{2+}$, ale tato substituce probíhá výrazně pomaleji a musí být ještě fotochemicky iniciována.^{28,33,34}

Fotochemicky a teplotně iniciovanou dekarbonylací komplexu $[(\eta^5\text{-Ind})\text{Mo}(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_6)(\text{CO})_2]^+$ spokojenou s migrací vodíku, dochází ke vzniku hydridové komplexní sloučeniny $[(\eta^5\text{-Ind})\text{Mo}(\eta^5\text{-Cp})(\text{CO})\text{H}]^+$ s velmi vysokými výtěžky (Schéma 7.). Tento hydridový komplex reaguje i s velmi slabými halogenačními činidly (např. chloroform). Při této reakci dochází k substituci hydridového ligandu za vzniku komplexu $[(\eta^5\text{-Ind})\text{Mo}(\eta^5\text{-Cp})(\text{CO})\text{X}]^+$. Další reakcí s halogenidem (např. LiCl) dochází ke vzniku komplexní sloučeniny $[(\eta^5\text{-Ind})\text{Mo}(\eta^5\text{-Cp})\text{X}_2]$. Následně může dojít působením

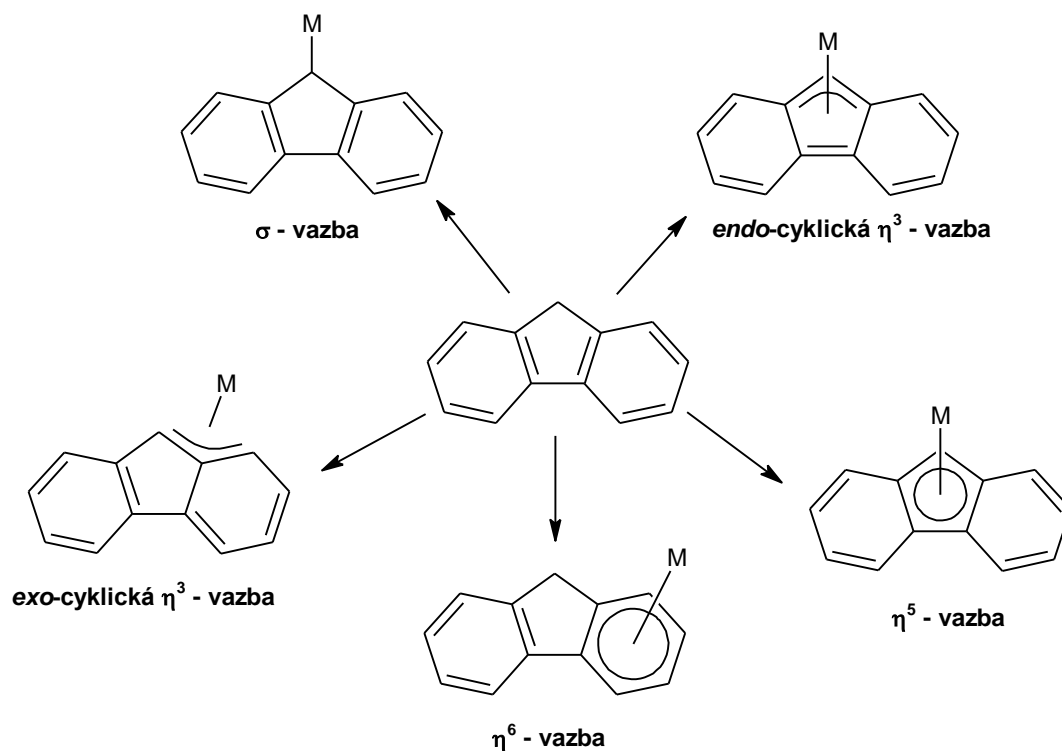
komplexního hydridu (např. $\text{LiAlH}(\text{O}^t\text{Bu})_3$) k substituci dvou halogenidů hydridovými ligandy za vzniku dihydridového komplexu $[(\eta^5\text{-Ind})\text{Mo}(\eta^5\text{-Cp})\text{H}_2]$.^{28,34}

Komplexy typu $[(\eta^5\text{-Ind})\text{Mo}(\eta^5\text{-Cp})(\text{CO})\text{X}]^+$ mohou v prostředí acetonitrilu při teplotní nebo fotochemické iniciaci podléhat substituci karbonylového ligandu za ligand acetonitrilový a dochází tak ke vzniku komplexu $[(\eta^5\text{-Ind})\text{Mo}(\eta^5\text{-Cp})(\text{NCMe})\text{X}]^+$ (Schéma 7.). Reakcí tohoto komplexu s ligandy, jako je NC^tBu nebo $\text{P}(\text{OMe})_3$, dochází ke vzniku kationtového komplexu $[(\eta^5\text{-Ind})\text{Mo}(\eta^5\text{-Cp})(\text{L})\text{X}]^+$ ($\text{L} = \text{NC}^t\text{Bu}, \text{P}(\text{OMe})_3$). Během reakce dochází k substituci nepříliš pevně vázaného acetonitrilového ligandu jiným silněji koordinovaným ligandem nebo také může dojít k substituci koordinovaného atomu bromu za vzniku komplexu $[(\eta^5\text{-Ind})\text{Mo}(\eta^5\text{-Cp})\text{L}_2]^{2+}$ ($\text{L} = \text{PMe}_3$). Nicméně pokud se do reakční směsi přidají dva ekvivalenty Cp_2Co jako redukčního činidla dochází ke vzniku komplexních sloučenin typu $[(\eta^3\text{-Ind})\text{Mo}(\eta^5\text{-Cp})\text{L}_2]$ ($\text{L} = \text{PMe}_3, \text{P}(\text{OMe})_3, \text{CN}^t\text{Bu}$).³³

3.4 Ligandy s rozsáhlejším π -systémem

3.4.1 Fluorenylové komplexy

Do skupiny ligandů s rozsáhlejším π -systémem řadíme sloučeniny, které mají dva nebo více kondenzovaných benzenových kruhů přímo vázaných na pětičlenný cyklopentadienový kruh. Mezi tento typ ligandů patří i fluorenylový ligand. Ten se kromě klasických způsobů vazeb (η^5, η^3, σ), které běžně nalézáme u cyklopentadienylových či indenylových analogů, může vázat i méně obvyklými typy vazeb, například se může vázat η^6 nebo dokonce η^3 *exo*-cyklickou vazbou (Obr. 4.).³⁵



Obr. 4. Vazebné možnosti fluorenylu, resp. fluorenu jako ligandu (M = přechodný kov).³⁵

3.4.2 Fluorenylové komplexy molybdenu

Reakcí fluorenylu draselného, který můžeme připravit reakcí fluorenu se slitinou draslíku a sodíku, s komplexem $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_3\text{MoCl}]$ dochází ke vzniku sloučeniny $[(\eta^3\text{-Flu})\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_3]$ (Schéma 8.), jejíž struktura je výrazně posunuta k jednoduché sigma vazbě, což také vyplývá z výsledků DFT kalkulací a diferenciální skenovací kalorimetrie. Tuto η^3 vazbu tak můžeme označit spíše za vazbu sigma, protože podle výsledků DFT kalkulací je vazba molybdenu na atom uhlíku C9 výrazně kratší (238,8 pm) než na délky vazeb molybdenu na atomy uhlíků C8a a C9a (264,9 pm).^{35,36}

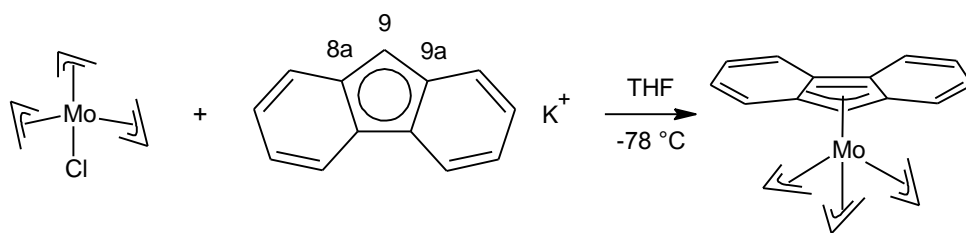


Schéma 8. Příprava komplexu $[(\eta^3\text{-Flu})\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_3]$.

Další komplexní sloučeninou molybdenu s fluorenylovým ligandem je $[(\text{exo-}\eta^3\text{-Flu})\text{Mo}(\eta^5\text{-Ind})(\text{CO})_2]$ (Schéma 9.). Tato sloučenina byla připravena reakcí FluLi s komplexem $[\{(\eta^5\text{-Ind})\text{Mo}(\text{CO})_2(\mu\text{-Cl})\}_2]$ v toluenu, přičemž tato reakce poskytuje velmi vysoký výtěžek. V koordinujících rozpouštědlech jako je acetonitril nebo tetrahydrofuran ovšem dochází k jejímu rozkladu. Struktura s $\text{exo-}\eta^3$ koordinovaným fluorenylem byla potvrzena pomocí rentgenostrukturní analýzy a podrobnější rozložení elektronů v systému bylo dále studováno pomocí DFT kalkulací.^{30,35}

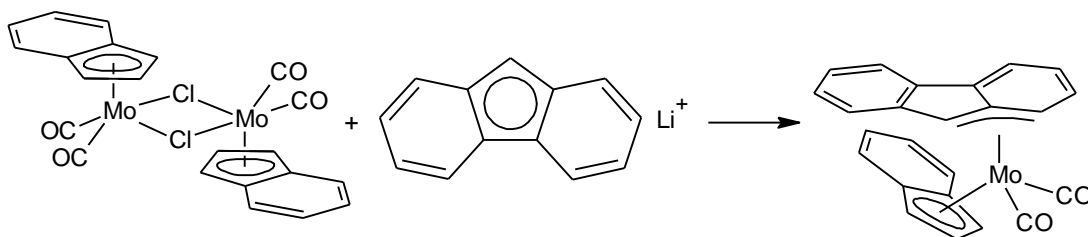


Schéma 9. Příprava komplexu $[(\text{exo-}\eta^3\text{-Flu})\text{Mo}(\eta^3\text{-Ind})(\text{CO})_2]$.

Komplexní sloučeninu molybdenu s η^6 vázaným fluorenem $[(\eta^6\text{-C}_{13}\text{H}_{10})\text{Mo}(\text{CO})_3]$ je možné poměrně snadno připravit reakcí fluorenu s komplexem $\text{Py}_3\text{Mo}(\text{CO})_3$ (Schéma 10.). Odštěpením protonu z nenabitého koordinovaného fluorenu působením *tert*-butanolátu draselného dochází k přesmyku z η^6 vazby na vazbu η^5 za vzniku aniontové komplexní sloučeniny $[(\eta^5\text{-Flu})\text{Mo}(\text{CO})_3]^-$.¹⁸

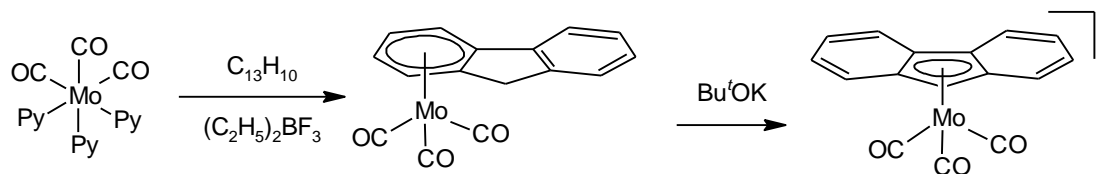


Schéma 10. Příprava komplexů molybdenu s koordinovaným fluorenem, resp. fluorenylem.

Obdobně jako u cyklopentadienylového a indenylového analogu lze reakcí komplexu $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{NCMe})_2\text{Cl}]$ s FluLi získat allylový komplex typu $[(\eta^3\text{-Flu})\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_2]$ (Schéma 11.). Jedná se o komplex nažloutlé barvy, který je málo stabilní na vzduchu. Stejně jako u cyklopentadienylového a indenylového analogu je možné i u tohoto komplexu předpokládat, vznik dvou izomerů (*exo* a *endo*). Nicméně *exo* izomer je výrazně stabilnější než *endo* izomer a tak je možné v ^1H NMR spektrech pozorovat pouze jednu sadu signálů odpovídající právě tomuto *exo* izomeru.²⁹

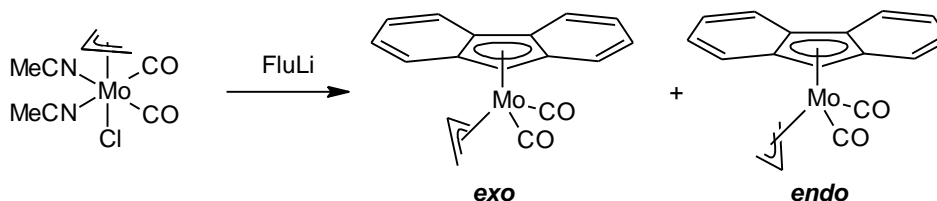
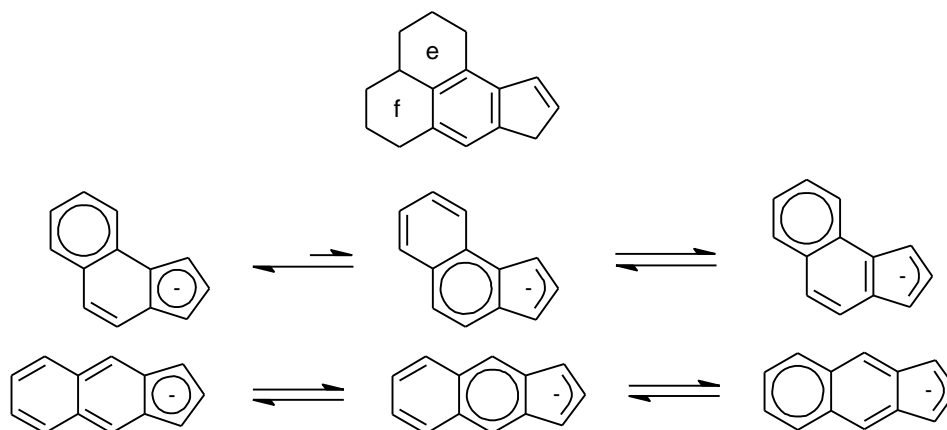


Schéma 11. Příprava allylového komplexu molybdenu s koordinovaným fluorenylem a jeho dva konformační izomery.

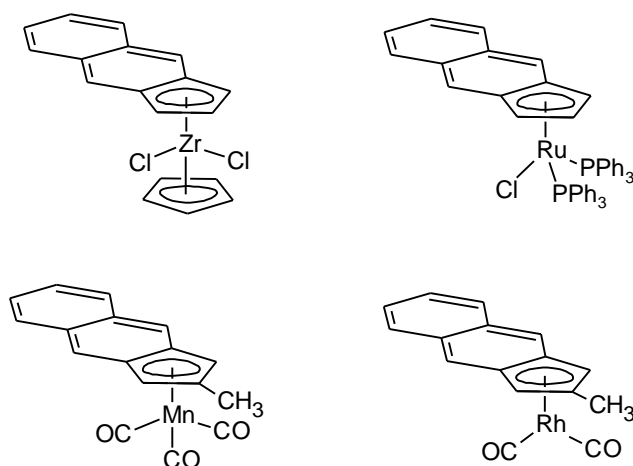
3.4.3 Benzoindenylové komplexy

V závislosti na vzájemném upořádání kondenzovaných benzenových kruhů rozlišujeme dva benzoindenylové ligandy. Benzo[*f*]indenylový ligand má oba benzenové kruhy v lineárním uspořádání a má tak výrazně vyšší symetrii, než benzo[*e*]indenyl (Obr. 5.). Jejich vazebné možnosti by měly být podobné. K centrálnímu atomu kovu se mohou vázat η^5 a η^3 vazbou. Nicméně z rezonančních struktur, které můžeme psát pro jednotlivé anionty vzniklé deprotonací příslušného benzoindenu, vyplývá, že komplexy s η^3 vázaným benzo[*f*]indenylovým ligandem by měly být stabilnější než komplexy s η^3 vázaným benzo[*e*]indenylovým ligandem. To je způsobeno výrazně vyšší stabilitou struktury s rozložení negativního náboje na celém pětičlenném kruhu, neboť je tato struktura stabilizována celkem dvěma aromatickými sextety (Obr. 5.).^{37,38}



Obr. 5. Uspořádání kondenzovaných benzenových kruhů u jednotlivých benzoindenu a rezonanční struktury aniontů vzniklých deprotonací těchto benzoindenu.

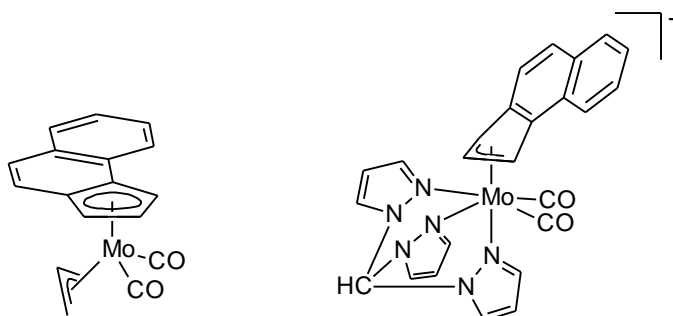
V odborné literatuře jsou popsány komplexní sloučeniny několika mála přechodných kovů. V rámci studia radikálových polymeračních reakcí byly připraveny komplexy zirkonia s η^5 koordinovaným benzo[f]indenylovým ligandem. Dále jsou v literatuře uvedeny ještě komplexní sloučeniny ruthenia, rhodia a manganu (Obr. 6.).³⁹⁻⁴²



Obr. 6. Příklad komplexních sloučenin přechodných kovů s koordinovaným benzo[f]indenylovým ligandem.

Komplexy prvků 6. skupiny s koordinovaným benzo[f]indenylovým ani benzo[e]indenylovým ligandem v odborné literatuře popsány nejsou (Obr. 5.). Nicméně několik organokovových sloučenin

molybdenu s koordinovaným benzo[*e*]indenylem byly popsány v mé bakalářské práci.⁴³ Připravené sloučeniny byly charakterizovány ¹H NMR spektroskopii a na základě diskutovaných výsledků byla navržena η^3 vazba benzo[*e*]indenylového ligandu v případě komplexu $[(\eta^3\text{-}[e]\text{-C}_{13}\text{H}_9)\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{tpm})][\text{BF}_4]$ a η^5 vazba u komplexu $[(\eta^5\text{-}[e]\text{-C}_{13}\text{H}_9)(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2]$ (Obr. 7.), která byla potvrzena pomocí RTG analýzy.⁴³



Obr. 7. Příklady komplexních sloučenin molybdenu s koordinovaným benzo[*e*]indenylovým ligandem.

4 Experimentální část

4.1 Použité přístroje

váhy: Kern ABJ 220-4M – vážení v rozsahu 10 mg – 220 g (d = 0,1 mg)

NMR: NMR Bruker Avance 400 (400 MHz) a NMR Bruker Avance 500 (500 MHz) při 300 K v benzen-d₆, CDCl₃, DMSO-d₆ a THF-d₈. Chemický posun uveden v ppm vztaženo na tetramethylsilan.

IR: Nicolet iS50 FTIR – záznam v rozsahu 4000 – 400 cm⁻¹ použitím Diamant Smart Orbit ATR.

RTG: difraktometr Bruker-Nonius Kappa-APEXII (pro dokončení byl použit software PLATON a Mercury 3.8)

4.2 Použité chemikálie

$\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetrabromo-*o*-xylenu, C₈H₆Br₄, 97%, Sigma-Aldrich

allylchlorid, C₃H₅Cl, 98%, Sigma-Aldrich, t_v = 45,1 °C

acetonitril, C₂H₃N, p.a., Penta, t_v = 81 °C

benzen-d₆, C₆D₆, čistý, 99,96 % D, Acros Organics, t_v = 79,1 °C

2-cyklopenten-1-on, C₅H₆O, 98%, Sigma-Aldrich, t_v = 64-65 °C

dichlormethan, CH₂Cl₂, p.a., Penta, t_v = 40 °C

diethylether, C₄H₁₀O, p.a., Penta, t_v = 39 °C

dimethylformamid, C₃H₇NO, 99,8%, Sigma-Aldrich, t_v = 153 °C

dimethylsulfoxid-d₆, C₂D₆OS, čistý, 99,96 % D, Acros Organics, t_v = 189 °C

disiřičitan draselný, K₂S₂O₅, 97%, Sigma-Aldrich

ethylester kyseliny octové, C₄H₈O₂, p.a., Penta, t_v = 77 °C

hexakarbonyl molybnemu, $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$, 98%, Acros Organics

hexakarbonyl wolframu, $[\text{W}(\text{CO})_6]$, 98%, Acros Organics

hexan, C_6H_{14} , p.a., Penta, $t_v = 68\text{-}69^\circ\text{C}$

chloroform-d, CDCl_3 , čistý, 99,96 % D, Acros Organics, $t_v = 60,9^\circ\text{C}$

isopropylalkohol, $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$, p.a., Penta, $t_v = 81,4^\circ\text{C}$

jodid sodný, NaI , čistý, Sigma-Aldrich

kyselina chlorovodíková, HCl , 35%, Penta, $t_v = 110^\circ\text{C}$

kyselina *p*-toluensulfonová, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}\cdot\text{H}_2\text{O}$, 98,5%, Sigma-Aldrich

kyselina tetrafluoroboritá, $\text{HBF}_4\cdot\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$, 51%, Sigma-Aldrich

n-butyllithium, $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$, 1,6M, roztok v hexanu, Acros Organics, $t_v = 80^\circ\text{C}$

síran hořečnatý, MgSO_4 , 98%, Sigma-Aldrich

tetrahydridohlinitan lithný, LiAlH_4 , 95%, Sigma-Aldrich

tetrahydrofuran, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$, p.a., Penta, $t_v = 65\text{-}67^\circ\text{C}$

tetrahydrofuran- d_8 , $\text{C}_4\text{D}_8\text{O}$, čistý, 99,96 % D, Acros Organics, $t_v = 65\text{-}66^\circ\text{C}$

toluen, C_7H_8 , p.a., Penta, $t_v = 110,6^\circ\text{C}$

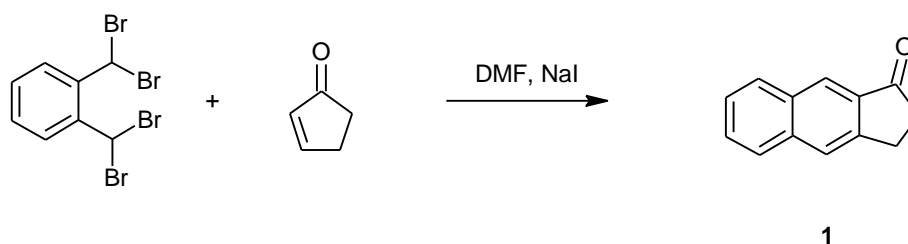
tris(1-pyrazolyl)methan, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_6$, 98%, Sigma-Aldrich

propionitril, $\text{C}_3\text{H}_5\text{N}$, p.a., Penta, $t_v = 97^\circ\text{C}$

4.3 Příprava sloučenin

Všechny syntézy byly provedeny pod inertní atmosférou Ar za použití Schlenkových technik. Veškerá rozpouštědla pro syntézy byla sušena podle standardních metod.⁴⁴

4.3.1 Příprava benzo[*f*]indanonu (1)

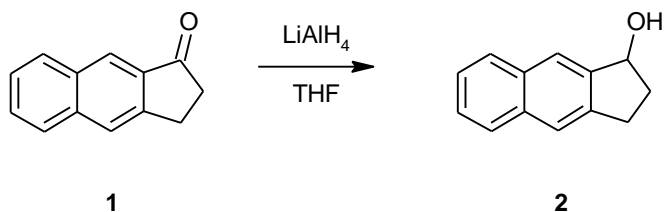


Do 500 ml tříhrdlé baňky opatřené zpětným chladičem bylo předloženo 40 g (94,8 mmol) $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetrabromo-*o*-xylynu a 94 g (0,627 mol) NaI. Poté bylo přidáno 360 ml DMF a reakční směs byla zchlazena směsí voda/led. Následně bylo do této směsi po kapkách přidáno 9,0 g (0,11 mol) 2-cyklopenten-1-onu. Reakční směs byla poté zahřívána 18 hodin na olejové lázni při teplotě 80 °C. Tmavě červený roztok byl ochlazen na laboratorní teplotu a následně nalit na směs voda/led, přičemž došlo k vysrážení produktu. Byl přidáván nasycený roztok $K_2S_2O_5$ do té doby, než se červená směs zbarvila do žluta. Následně byl produkt zfiltrován na skleněné fritě. Surový produkt byl dočištěn extrakcí na Soxhletově extraktoru, přičemž jako rozpouštědlo byl použit hexan. Směs byla zfiltrována na skleněné fritě a žlutohnědý práškový produkt byl promyt malým množstvím studeného hexanu. Reakcí bylo získáno 7,22 g (39,6 mmol) benzo[*f*]indanonu tj. 41,8 % teoretického výtěžku.

IČ (ATR; cm^{-1}): 1704vs [$\nu(C=O)$]

1H NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 8,32 (s, 1H, H⁸), 7,97 (d, 1H, $^3J(^1H, ^1H)$ = 8,2 Hz), 7,87 (s, 1H, H³), 7,85 (d, 1H, $^3J(^1H, ^1H)$ = 8,5 Hz), 7,57 (ddd, 1H, $^3J(^1H, ^1H)$ = 8,5 Hz, $^3J(^1H, ^1H)$ = 6,8 Hz, $^4J(^1H, ^1H)$ = 1,2 Hz), 7,49 (ddd, 1H, $^3J(^1H, ^1H)$ = 8,2 Hz, $^3J(^1H, ^1H)$ = 6,8 Hz, $^4J(^1H, ^1H)$ = 1,0 Hz), 3,31 (t, 2H, $^3J(^1H, ^1H)$ = 6,0 Hz, H¹), 2,79 (m, 2H, H²).

4.3.2 Příprava benzo[f]indanolu (2)

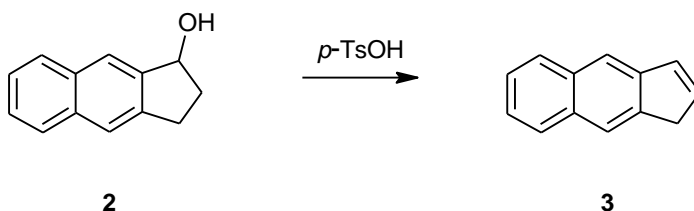


Do 250 ml tříhrdlé baňky bylo naváženo 0,7 g (18,3 mmol) LiAlH_4 . Poté bylo přidáno 100 ml THF. Následně byla aparatura opatřena zpětným chladičem. Reakční směs byla ochlazena na 0 °C směsí voda/led. Do takto připravené směsi bylo přidáno 2,4 g (13,2 mmol) benzo[f]indanonu rozpuštěného ve 30 ml THF. Následně byla reakční směs míchána za laboratorní teploty 2 hodiny. Poté byla směs znovu zchlazena na 0 °C a po kapkách byla pomalu přidávána voda, tak dlouho dokud se stále uvolňoval plynný vodík. Poté byla směs okyselena 75 ml 2M HCl. Produkt byl extrahován 3x cca 110 ml Et_2O . Odpařením rozpouštědel na vakuové odparce byl získán nažloutlý práškový produkt. Reakcí bylo získáno 2,2 g (11,9 mmol) benzo[f]indanolu, tj. 90,3 % teoretického výtěžku.

ÍČ (ATR; cm^{-1}): 3207 vs $[\nu(\text{O-H})]$

^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz): $\delta = 7,87$ (s, 1H), 7,86–7,78 (m, 2H), 7,69 (s, 1H), 7,48–7,41 (m, 2H), 5,38 (t, 1H, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6,1$ Hz), 3,26–3,17 (m, 1H), 3,02–2,93 (m, 1H), 2,60–2,51 (m, 1H), 2,09–2,00 (m, 1H).

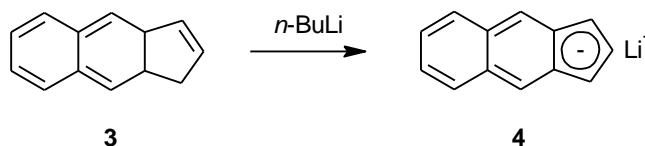
4.3.3 Příprava benzo[f]indenu (3)



Do 250 ml baňky bylo předloženo 2,2 g (11,9 mmol) benzo[*f*]indanolu a následně rozpuštěno ve 150 ml toluenu. Bylo přidáno katalytické množství *p*-toluensulfonové kyseliny. Poté byl roztok zahříván 18 hodin na olejové lázni při teplotě 210 °C. Během prvních hodin byla rovnováha reakce posouvána směrem k produktům odpoštěním vznikající vody. Následně byl roztok ochlazen na laboratorní teplotu. Reakční směs byla zbavena kyseliny *p*-toluensulfonové extrakcí s vodou. Poté byl roztok sušen síranem hořečnatým. Směs byla zfiltrována přes skládaný filtr. Byla odpařena rozpouštědla na vakuové odparce. Surový produkt byl rozpuštěn v malém množství CH₂Cl₂ a zfiltrován přes vrstvu silikagelu o délce 10 cm. Jako mobilní fáze byla použita směs ethylacetátu a hexanu v objemovém poměru 1:1. Po odpaření rozpouštědel na vakuové odparce vzniká lehce nahnědlý práškový produkt. Reakcí bylo získáno 1,76 g (10,6 mmol) benzo[*f*]indenu, tj. 89,1 % teoretického výtěžku.

¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 7,9 (s, 1H), 7,89–7,84 (m, 2H), 7,82 (s, 1H), 7,49–7,42 (m, 2H), 7,02 (dt, 1H, ³J(¹H,¹H) = 5,6 Hz, ⁴J(¹H,¹H) = 1,8 Hz, H¹), 6,68 (dt, 1H, ³J(¹H,¹H) = 5,6 Hz, ³J(¹H,¹H) = 2,3 Hz, H²), 3,57 (dd, 2H, ³J(¹H,¹H) = 2,3 Hz, ⁴J(¹H,¹H) = 1,8 Hz, H³).

4.3.4 Příprava [(η⁵-*f*]-C₁₃H₉Li] (4)



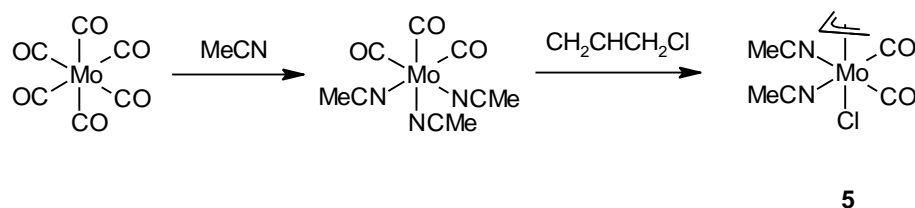
Do Schlenkovy baňky bylo předloženo 330 mg (2,0 mmol) benzo[*f*]indenu. Poté bylo přidáno cca 12 ml Et₂O. Tato směs byla krátce promíchána za laboratorní teploty a poté zchlazena na –70 °C směsí kapalný dusík/isopropylalkohol. Do takto připravené směsi bylo po kapkách přidáno 1,24 ml (2,0 mmol) *n*-butyllithia o koncentraci 1,6 mol/l. Poté byla směs míchána za laboratorní teploty 2 hodiny. Následně byla odpařena rozpouštědla a produkt dosušen ve vakuu. Reakcí bylo získáno 0,237 mg (1,4 mmol) žluto-oranžového práškového produktu [(η⁵-*f*)-C₁₃H₉Li], tj. 68,9 % teoretického výtěžku.

¹H NMR (THF-*d*₈, 500 MHz): δ = 7,71 (s, 2H, H⁴/H⁹), 7,55 (m, 2H, H⁵/H⁸), 7,07 (t, 1H, ³J(¹H,¹H) = 3,4 Hz, H²), 6,72 (m, 2H, H⁶/H⁷), 6,08 (d, 2H, ³J(¹H,¹H) = 3,4 Hz, H¹/H³).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (THF- d_8 , 125 MHz): $\delta = 134,28$ (2C, C, C^4/C^{13}), 128,15 (2C, CH, C^7/C^{10}), 125,70 (2C, C, C^6/C^{11}), 125,61 (1C, CH, C^2), 117,37 (2C, CH, C^8/C^9), 113,18 (2C, CH, C^4/C^9), 90,4 (2C, CH, C^1/C^3).

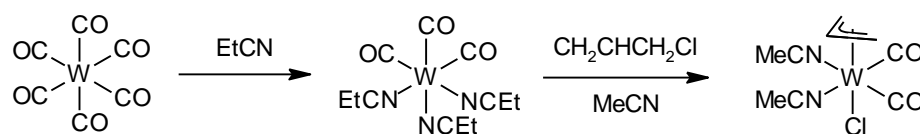
^7Li NMR (THF- d_8 , 194 MHz): $\delta = -2,35$.

4.3.5 Příprava $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Mo}(\text{NCMe})_2(\text{CO})_2\text{Cl}]$ (5)



Do dvojhrdlé Schlenkovy baňky (150 ml) opatřené zpětným chladičem bylo předloženo 19,8 g $\text{Mo}(\text{CO})_6$ (75 mmol). Poté bylo přidáno 50 ml acetonitrilu a reakční směs byla zahřívána na olejové lázni při teplotě 100 °C 18 hodin. Po ochlazení na laboratorní teplotu bylo přidáno 15 ml allylchloridu (0,18 mol). Následně dochází k vyvíjení oxidu uhelnatého a postupnému vylučování produktu. Po 1,5 hodině byla směs zahřívána do té doby, než se veškerá sraženina nerozpustila. Směs byla míchána 18 hodin při laboratorní teplotě. Poté krátce zahřáta k varu a po ochladnutí na laboratorní teplotu byla oddekantována rozpouštědla. Vzniklá žlutá sraženina byla následně promyta Et_2O a dosušena ve vakuu. Reakcí bylo získáno 19,5 g (63,0 mmol) $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Mo}(\text{NCMe})_2(\text{CO})_2\text{Cl}]$, tj. 84 % teoretického výtěžku.

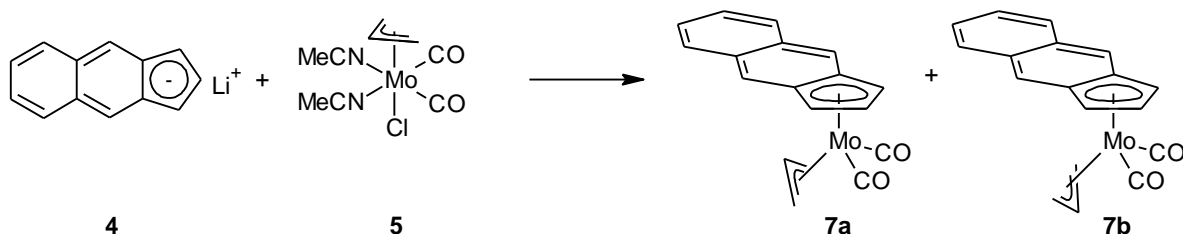
4.3.6 Příprava $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{W}(\text{NCMe})_2(\text{CO})_2\text{Cl}]$ (6)



6

Do dvouhrdlé Schlenkovy baňky bylo naváženo a poté rozpuštěno v 60 ml EtCN 10,1 g (28,7 mmol) hexakarbonylu wolframu. Aparatura byla opatřena zpětným chladičem a reakční směs byla zahřívána na olejové lázni při teplotě 145 °C 18 hodin. Po ochlazení na laboratorní teplotu byla ve vakuu odpařena rozpouštědla, surový produkt byl promyt Et₂O a následně také hexanem. Reakcí bylo získáno 10,9 g (25,2 mmol) světle žlutého práškového produktu $[\text{W}(\text{NCEt})_3(\text{CO})_3]$, tj. 87,8 % teoretického výtěžku. Poté byly ve dvouhrdlé Schlenkově baňce opatřené zpětným chladičem rozpuštěny ve 40 ml acetonitrilu 4 g (9,2 mmol) tohoto komplexu $[\text{W}(\text{NCEt})_3(\text{CO})_3]$. Následně bylo přidáno 0,8 ml (9,8 mmol) allylchloridu, přičemž docházelo k vyvíjení oxidu uhelnatého. Po 30 minutách byla reakční směs krátce (5 minut) refluxována a po ochlazení na laboratorní teplotu byla směs míchána ještě 18 hodin. Následně byla oddekantována rozpouštědla a surový produkt byl promyt Et₂O. Reakcí bylo získáno 3,14 g (7,9 mmol) žlutého práškového produktu $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{W}(\text{NCMe})_2(\text{CO})_2\text{Cl}]$, tj. 85,7 % teoretického výtěžku. Tento produkt byl kvůli své nízké stabilitě i pod inertní atmosférou argonu spotřebován do jednoho týdne od jeho připravení.

4.3.7 Příprava $[(\eta^5\text{-}[f]\text{-C}_{13}\text{H}_9)(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2]$ (7)



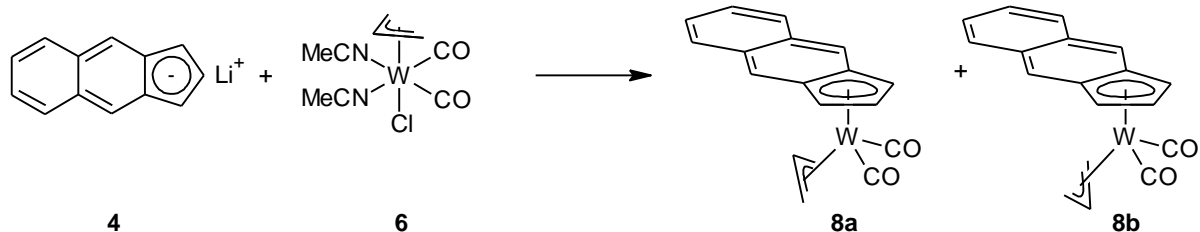
Do Schlenkovy baňky bylo předloženo 0,8 g (4,8 mmol) benzo[*f*]indenu a následně rozpuštěno ve 20 ml THF. Roztok byl zchlazen na 0 °C směsí voda/led a po kapkách byly přidány 3,3 ml *n*-butyllithia o koncentraci 1,6 mol/l (5,3 mmol). Roztok postupně změnil barvu na výrazně tmavě červenou a poté byl míchán 2 hodiny za laboratorní teploty. Do druhé Schlenkovy baňky bylo naváženo 1,49 g (4,8 mmol) komplexu $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Mo}(\text{NCMe})_2(\text{CO})_2\text{Cl}]$ a poté rozpuštěno v 15 ml THF. Reakční směs byla zchlazena na 0 °C směsí voda/led a následně byl přidán roztok [*f*]-C₁₃H₉Li. Poté byla reakční směs míchána za laboratorní teploty 18 hodin. Následně byla odpařena rozpouštědla ve vakuu a surový produkt byl extrahován 3 x 30 ml hexanu při teplotě 60 °C. Znovu byla odpařena rozpouštědla. Reakcí bylo získáno 1,01 g (2,82 mmol) červenooranžového práškového komplexu $[(\eta^5\text{-[f]-C}_{13}\text{H}_9)(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2]$, tj. 58,7 % teoretického výtěžku.

IČ (ATR; cm⁻¹): 1916vs [$\nu_a(\text{C}\equiv\text{O})$]; 1870vs [$\nu_s(\text{C}\equiv\text{O})$]

¹H NMR (d₆-benzen, 400 MHz, izomery a:b = 2:1): 7,33–7,26 (m, 4H-b, 2Ha, C₁₃H₉), 6,99 (s, 2H-a, H⁴/H⁹, C₁₃H₉), 6,96–6,93 (m, 2H-a, C₁₃H₉), 6,90–6,88 (m, 2H-b, C₁₃H₉), 5,75 (d, 2H-b, ³J(¹H,¹H) = 1,9 Hz, H¹/H³, C₁₃H₉), 5,67 (d, 2H-a, ³J(¹H,¹H) = 2,2 Hz, H¹/H³, C₁₃H₉), 5,33 (t, 1H-a, ³J(¹H,¹H) = 2,2 Hz, H², C₁₃H₉), 5,20 (t, 1H-b, ³J(¹H,¹H) = 2,7 Hz, H², C₁₃H₉), 3,34 (d, 2H-b, ³J(¹H,¹H) = 6,5 Hz, H^{syn}, C₃H₅), 2,91 (tt, 1H-b, ³J(¹H,¹H) = 11,1 Hz, ³J(¹H,¹H) = 6,5 Hz, H^{meso}, C₃H₅), 2,09 (d, 2H-a, ³J(¹H,¹H) = 7,4 Hz, H^{syn}, C₃H₅), 0,77 (d, 2H-a, ³J(¹H,¹H) = 11,2 Hz, H^{anti}, C₃H₅), -0,18 (tt, 1H-a, ³J(¹H,¹H) = 11,2 Hz, ³J(¹H,¹H) = 7,4 Hz, H^{meso}, C₃H₅), -0,85 (d, 2H-b, ³J(¹H,¹H) = 11,1 Hz, H^{anti}, C₃H₅).

Monokrystaly vhodné pro rentgenostrukturní analýzu byly připraveny sublimací vzorku zataveného v ampulí pod vakuem (p = 1 Pa) při teplotě 120 °C.

4.3.8 Příprava $[(\eta^5\text{-[f]-C}_{13}\text{H}_9)(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_2]$ (8)



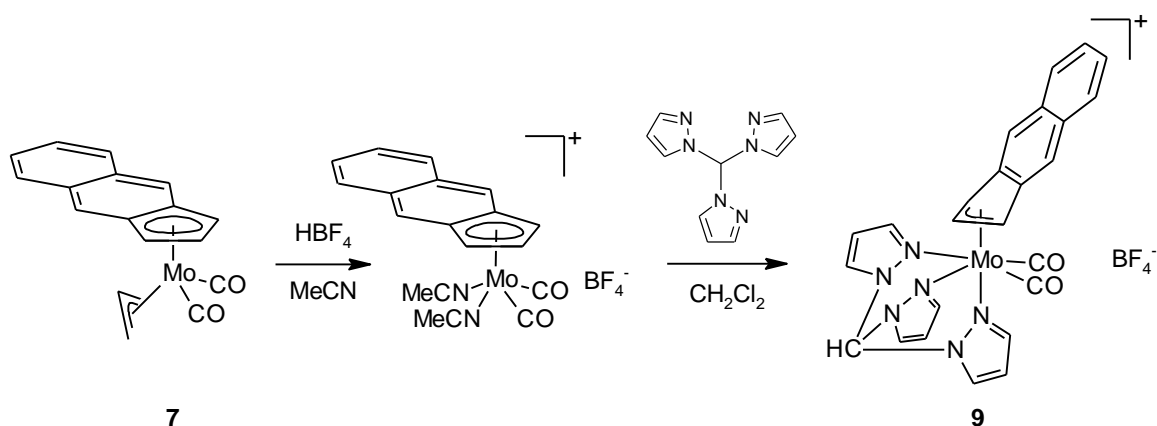
Do Schlenkovy baňky bylo naváženo a posléze rozpuštěno ve 20 ml THF 0,38 g (2,3 mmol) benzo[*f*]indenu. Roztok byl zchlazen směsí voda/led na 0 °C a po kapkách bylo přidáno 1,5 ml *n*-butyllithia o koncentraci 1,6 mol/l (2,4 mmol). Roztok následně změnil barvu na výrazně tmavě červenou. Po ohřátí na laboratorní teplotu byla směs míchána 2 hodiny. Ve druhé Schlenkově baňce bylo v 15 ml THF rozpuštěno 0,88 g (2,2 mmol) komplexu $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{W}(\text{NCMe})_2(\text{CO})_2\text{Cl}]$. Reakční směs byla zchlazena na 0 °C a poté byl přidán roztok [*f*]-C₁₃H₉Li. Směs byla následně míchána za laboratorní teploty 18 hodin. Poté byla odpařena rozpouštědla ve vakuu a surový produkt byl extrahován 3 x 30 ml hexanu při teplotě 60 °C. Znovu byla odpařena rozpouštědla ve vakuu. Reakcí bylo získáno 0,42 g (0,94 mmol) červenooranžového práškového produktu $[(\eta^5\text{-[f]-C}_{13}\text{H}_9)(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_2]$, tj. 42,8 % teoretického výtěžku.

IČ (ATR; cm⁻¹): 1916vs [$\nu_a(\text{C}\equiv\text{O})$]; 1860vs [$\nu_s(\text{C}\equiv\text{O})$]

¹H NMR (d₆-benzen, 400 MHz, izomery a:b = 2:1): 7,59 (s, 2H-a, C₁₃H₉), 7,26–7,20 (m, 2H-b, 2H-a, C₁₃H₉), 7,06 (s, 2H-b, H⁴/H⁹, C₁₃H₉), 6,94–6,85 (m, 2H-a, 2H-b, C₁₃H₉), 5,74 (d, 2H-a, ³J(¹H, ¹H) = 2,8 Hz, H¹/H³, C₁₃H₉), 5,67 (d, 2H-b, ³J(¹H, ¹H) = 2,4 Hz, H¹/H³, C₁₃H₉), 5,34 (t, 1H-b, ³J(¹H, ¹H) = 2,4 Hz, H², C₁₃H₉), 5,28 (t, 1H-a, ³J(¹H, ¹H) = 2,8 Hz, H², C₁₃H₉), 3,26 (d, 2H-b, ³J(¹H, ¹H) = 7,0 Hz, H^{syn}, C₃H₅), 3,14 (m, 1H-b, H^{meso}, C₃H₅), 2,08 (d, 2H-a, ³J(¹H, ¹H) = 7,4 Hz, H^{syn}, C₃H₅), 1,14 (d, 2H-a, ³J(¹H, ¹H) = 10,9 Hz, H^{anti}, C₃H₅), -0,8 (tt, 1H-a, ³J(¹H, ¹H) = 10,9 Hz, ³J(¹H, ¹H) = 7,4 Hz, H^{meso}, C₃H₅), -0,87 (d, 2H-b, ³J(¹H, ¹H) = 9,9 Hz, H^{anti}, C₃H₅).

Monokrystaly vhodné pro rentgenostrukturní analýzu byly připraveny sublimací vzorku zataveného v ampuli pod vakuem (p = 1 Pa) při teplotě 122 °C.

4.3.9 Příprava $[(\eta^3\text{-}f\text{-C}_{13}\text{H}_9)\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{tpm})][\text{BF}_4]$ (9)



Do Schlenkovy baňky bylo naváženo 52,1 mg (145 μmol) komplexu $[(\eta^5\text{-}f\text{-C}_{13}\text{H}_9)(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2]$ a rozpuštěno v cca 18 ml CH_2Cl_2 . Poté bylo k roztoku přidáno 0,1 ml MeCN. Roztok byl krátce promíchán a poté byl zchlazen na 0 °C směsí voda/led. Následně bylo po kapkách přidáno 20 μl $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (145 μmol , $\rho = 1,18 \text{ g/ml}$) a roztok byl míchán za laboratorní teploty po dobu dvou hodin. Poté byla odpařena rozpouštědla ve vakuu a produkt byl promyt Et_2O . Bylo přidáno 31,9 mg (148 μmol) tris(1-pyrazolyl)methanu a vše bylo rozpuštěno přibližně ve 20 ml CH_2Cl_2 . Poté byl roztok 18 hodin míchán za laboratorní teploty. Následně byla odpařena rozpouštědla ve vakuu, surový produkt byl promyt Et_2O a rekrystalizován ze směsi $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$. Poté byla oddekantována rozpouštědla a produkt byl dosušen ve vakuu. Vzniká práškový červenooranžový produkt $[(\eta^3\text{-}f\text{-C}_{13}\text{H}_9)\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{tpm})][\text{BF}_4]$. Reakcí bylo získáno 69,7 mg (131 μmol) $[(\eta^3\text{-}f\text{-C}_{13}\text{H}_9)\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{tpm})][\text{BF}_4]$, tj. 89,9 % teoretického výtěžku.

IC̄ (ATR; cm^{-1}): 1951vs [$\nu_a(\text{C}\equiv\text{O})$]; 1867vs [$\nu_s(\text{C}\equiv\text{O})$]; 1024s [$\nu(\text{B-F})$]

$^1\text{H NMR}$ ($d_6\text{-DMSO}$, 500 MHz): $\delta = 9,51$ (s, 1H, N_3CH , $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_6$), 9,19 (d, 1H, $^3\text{J}(\text{H}, \text{H}) = 2,2 \text{ Hz}$, H^3 , $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_6$), 8,54 (d, 2H, $^3\text{J}(\text{H}, \text{H}) = 2,2 \text{ Hz}$, H^3 , $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_6$), 8,42 (d, 1H, $^3\text{J}(\text{H}, \text{H}) = 2,5 \text{ Hz}$, H^5 , $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_6$), 8,37 (d, 2H, $^3\text{J}(\text{H}, \text{H}) = 2,5 \text{ Hz}$, H^5 , $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_6$), 7,51 (m, 2H, H^5/H^8 , C_{13}H_9), 7,20 (m, 2H, H^6/H^7 , C_{13}H_9), 7,06 (s, 2H, H^4/H^9 , C_{13}H_9), 6,84 (t, $J = 2,5 \text{ Hz}$, 1H, H^4 , $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_6$), 6,71 (t, $J = 2,5 \text{ Hz}$, 2H, H^4 , $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_6$), 6,52 (t, 1H, $^3\text{J}(\text{H}, \text{H}) = 3,6 \text{ Hz}$, H^2 , C_{13}H_9), 5,97 (d, 2H, $^3\text{J}(\text{H}, \text{H}) = 3,6 \text{ Hz}$, H^1/H^3 , C_{13}H_9).

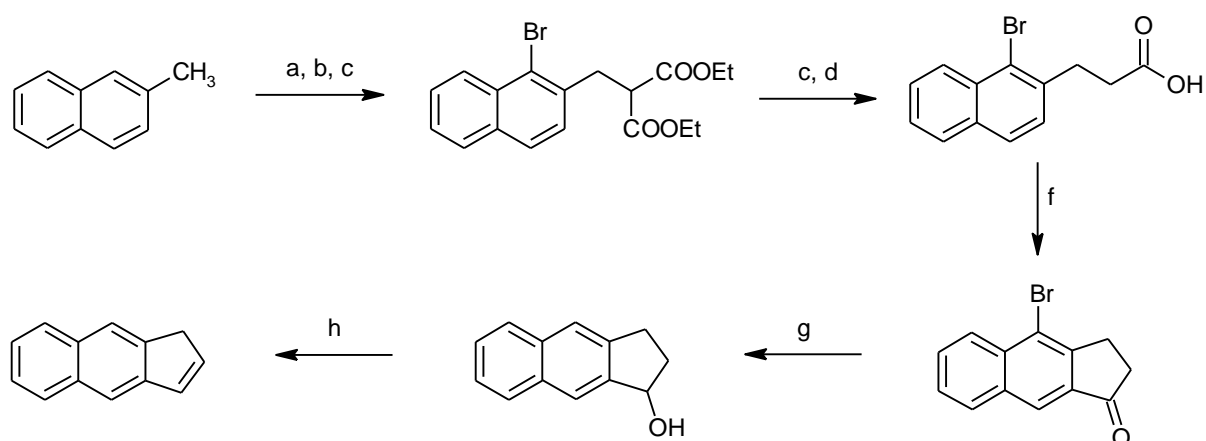
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (d_6 -DMSO, 125 MHz): $\delta = 225,56$ (2C, CO), 151,99 (1C, CH, C^3 , $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_6$), 146,46 (2C, CH, C^3 , $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_6$), 145,00 (2C, C, $\text{C}^{3a}/\text{C}^{9a}$, C_{13}H_9), 135,47 (2C, CH, C^5 , $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_6$), 134,74 (1C, CH, C^5 , $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_6$), 131,98 (2C, C, $\text{C}^{4a}/\text{C}^{8a}$, C_{13}H_9), 127,40 (2C, CH, C^5/C^8 , C_{13}H_9), 125,09 (2C, CH, C^6/C^7 , C_{13}H_9), 114,85 (2C, CH, C^4/C^9 , C_{13}H_9), 109,52 (1C, CH, C^4 , $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_6$), 108,17 (2C, CH, C^4 , $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_6$), 95,00 (1C, CH, C^2 , C_{13}H_9), 74,69 (2C, CH, C^1/C^3 , C_{13}H_9), 74,36 (1C, CH, N_3CH , $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_6$),

Monokrystaly vhodné pro rentgenostrukturní analýzu byly připraveny převrstvením *in-situ* vzniklého komplexu $[(\eta^5\text{-}[f]\text{-C}_{13}\text{H}_9)\text{Mo}(\text{NCMe})_2(\text{CO})_2][\text{BF}_4]$ rozpuštěného v CH_2Cl_2 etherovým roztokem tris(1-pyrazolyl)methanu.

5 Výsledky a diskuse

5.1 Příprava benzo[f]indenu

V odborné literatuře jsou popsány dvě různé metody přípravy benzo[f]indenu. Jako první byla v roce 1990 popsána metoda vycházející z 2-methylnaftalenu (Schéma 12.). Jedná se o několikakrokovou časově velice náročnou syntézu s celkovým výtěžkem přibližně 11 %. Tato syntéza je založena na principu malonesterové reakce, která jako významný meziprodukt poskytuje kyselinu 3-(1-brom-2-naftyl)propionovou. Tato kyselina následně podléhá intramolekulární Friedel-Craftově acylaci, kterou lze získat brom-substituovaný cyklický keton. Tato reakce probíhá selektivně do pozice 3, neboť poloha 1 je bráněna atomem bromu. Následná redukce ketonové skupiny tetrahydridohlinitanem lithným spojená se substitucí atomu bromu poskytuje benzo[f]indanol, který po dehydrataci v kyselém prostředí poskytuje jako konečný produkt benzo[f]inden.⁴⁵



(a) Br₂, Fe/I₂, CCl₄; (b) NBS, Bz₂O₂, CCl₄; (c) NaOEt, EtOH, CH₂(COOEt)₂; (d) 5 M NaOH, reflux 2 h, poté 5 M HCl; (e) 6 M HCl, reflux 16 h; (f) SOCl₂, CH₂Cl₂, poté AlCl₃; (g) LiAlH₄, THF, reflux 8 dní; (h) 10% H₂SO₄, reflux 24 h.

Schéma 12. Příprava benzo[f]indenu podle literatury.⁴⁵

Pro přípravu benzo[f]indenu byla tedy vybrána druhá metoda⁴⁶ vycházející z benzo[f]indanonu, který lze snadno připravit jedнокrokovou syntézou vycházející z komerčně dostupného $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetrabromo-*o*-xylynu (Schéma 13.). Tato metoda přípravy je výrazně kratší, jednodušší a celkový výtěžek je také vyšší (okolo 34 %). Vlastní příprava benzo[f]indanonu probíhá mechanismem Diels-

Alderovi cykloadice. V reakční směsi nejprve *in-situ* reakcí tetrabromoxylyenu s jodidem sodným vzniká dibrom-substituovaný dien, který následně reaguje s 2-cyklopenten-1-onem již zmíněným mechanismem Diels-Alderovi cykloadice. Produktem této reakce je dibrom-substituovaný keton, který samovolně podléhá dehydrobromaci za vzniku benzo[*f*]indanonu (**1**). Ten byl čištěn na Soxhletově extraktoru, kdy byl použit jako rozpouštědlo hexan. Tato sloučenina byla charakterizována pomocí IR a ^1H NMR spektroskopie.

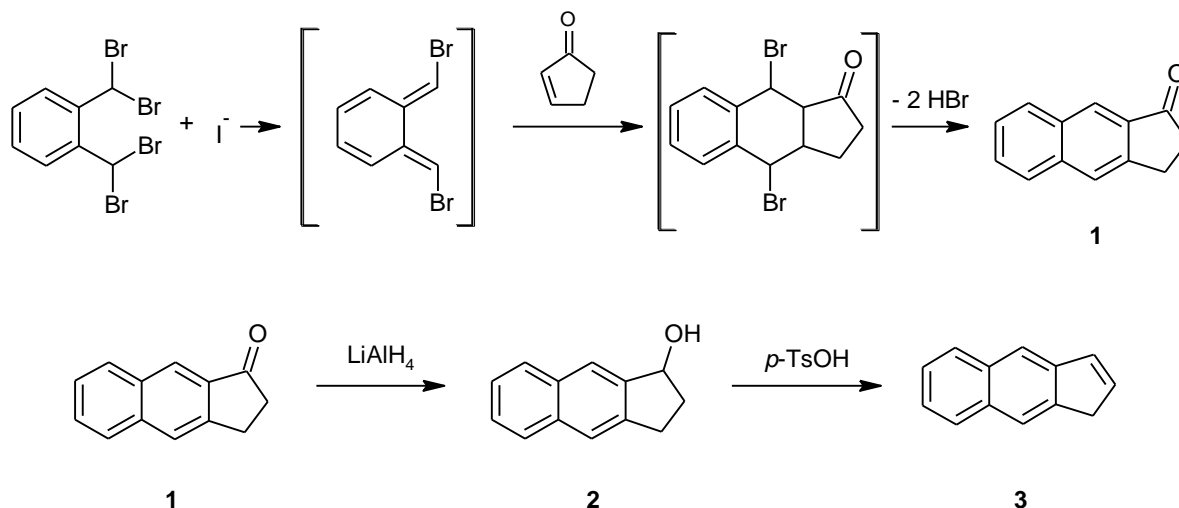


Schéma 13. Příprava benzo[*f*]indenu modifikovanou metodou z literatury.⁴⁶

Samotná redukce benzo[*f*]indanonu (**1**), která byla provedena tetrahydridohlinitanem lithným, (Schéma 13.) po hydrolyze poskytla benzo[*f*]indanol (**2**). Z něhož byl kyselé katalyzovanou dehydratací působením kyseliny *p*-toluensulfonové připraven benzo[*f*]inden (**3**). Na základě porovnání ^1H NMR spekter těchto sloučenin se spektry popsány v literatuře^{46, 47} bylo potvrzeno, že se je podařilo připravit v dostatečné čistotě. Tyto sloučeniny byly také charakterizovány pomocí infračervené spektroskopie, která byla prováděna ATR technikou. V IR spektru benzo[*f*]indanonu (**1**) můžeme pozorovat velmi intenzivní pás při 1704 cm^{-1} odpovídající valenční vibraci karbonylové funkční skupiny. Po redukcí na benzo[*f*]indanol (**2**) dochází k vymizení tohoto pásu, ale lze pozorovat velmi intenzivní pás odpovídající valenční vibraci vazby O–H hydroxylové skupiny při 3207 cm^{-1} . Po dehydrataci nepozorujeme v IR spektru benzo[*f*]indenu již žádný intenzivní pás, který by mohl odpovídat valenční vibraci karbonylové funkční skupiny nebo který by odpovídal valenční vibraci vazby O–H.

5.2 Příprava benzo[*f*]indenidu lithného

Benzo[*f*]indenid lithný (**4**) byl připraven lithiací benzo[*f*]indenu (**3**) působením *n*-buthyllithia (Schéma 14.). Z takto připraveného benzo[*f*]indenidu lithného (**4**) byly následně připraveny komplexní sloučeniny molybdenu a wolframu.

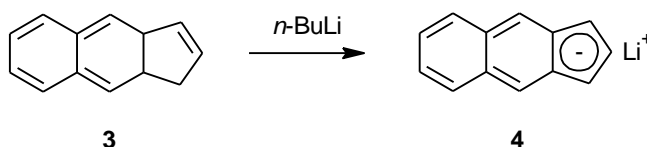


Schéma 14. Příprava benzo[*f*]indenidu lithného.

Tento benzo[*f*]indenid lithný (**4**) byl charakterizován pomocí ^1H , ^{13}C a ^7Li NMR spektroskopie. Na základě ^1H NMR spektroskopie můžeme předpokládat, že negativní náboj je rozložen přes všech pět atomů pětičlenného kruhu. Chemický posun lithia v ^7Li NMR spektru, měřeném v deuterovaném THF, je $-2,35$ ppm, což se velmi výrazně liší od cyklopentadienového a indenylového analogu, které byly již dříve popsány v literatuře (Tabulka 1.).⁴⁸

Tabulka 1. Hodnoty chemických posunů vybraných lithných solí.

Sloučenina	δ (ppm)
CpLi ^[a]	8,37
IndLi ^[a]	6,12
benzo[<i>e</i>]indenid lithný ^[b]	-4,88
benzo[<i>f</i>]indenid lithný (4)	-2,35

^[a]hodnoty uvedené v literatuře⁴⁸ a ^[b]hodnoty uvedené v literatuře⁴³

V těchto hodnotách můžeme pozorovat jistý sestupný trend, nicméně hodnoty chemických posunů benzo[*f*]indenidu lithného (**4**) a benzo[*e*]indenidu lithného jsou výrazně nižší než hodnoty

chemických posunů cyklopentadienu a indenidu lithného. Tato velmi nízká hodnota chemického posunu je způsobena větší elektronovou hustotou na atomu lithia, která může být způsobena zvýšenou donací elektronů z ligandu na kov a lze tak předpokládat větší podíl kovalentní vazby než u cyklopentadienylového, resp. indenylového analogu. Velkou roli v takto nízké hodnotě chemického posunu může hrát také odlišné koordinační okolí atomu lithia oproti zmíněným analogickým sloučeninám. Mnohem méně pravděpodobnou možností této nízké hodnoty chemického posunu může být „ring current“ efekt kondenzovaných benzenových jader.

5.3 Příprava benzo[*f*]indenylových komplexů

Pro přípravu těchto komplexních sloučenin byla vybrána metoda přípravy, která byla použita pro přípravu cyklopentadienylového analogu $[(\eta^5\text{-Cp})(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2]$ a již dříve byla popsána v literatuře.²⁴ Jedná se tedy o reakci komplexů $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{M}(\text{NCMe})_2(\text{CO})_2\text{Cl}]$ (**5**: M = Mo, **6**: M = W) s benzo[*f*]indenidem lithným (**4**), která poskytuje jako produkt komplexní sloučeniny $[(\eta^5\text{-[f]-C}_{13}\text{H}_9)(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{M}(\text{CO})_2]$ (**7**: M = Mo, **8**: M = W).

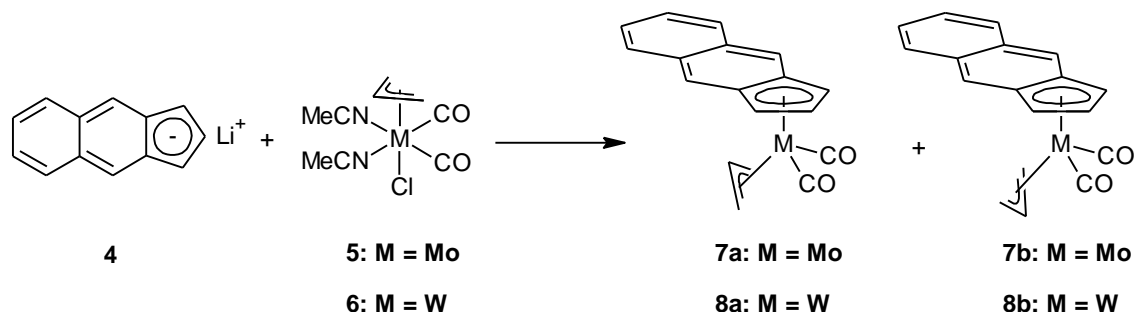


Schéma 15. Příprava allylových komplexů $[(\eta^5\text{-[f]-C}_{13}\text{H}_9)(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{M}(\text{CO})_2]$ (M = Mo, W).

Tyto komplexní sloučeniny byly charakterizovány pomocí infračervené a ^1H NMR spektroskopie. V infračervených spektrech těchto komplexů byly nalezeny vždy dva velmi intenzivní pásy, které byly přiřazeny valenčním vibracím karbonylových ligandů. Přičemž u komplexu molybdenu (**7**) odpovídá pás při vlnočtu 1923 cm^{-1} antisymetrické valenční vibraci a pás při 1870 cm^{-1} odpovídá symetrické valenční vibraci těchto ligandů (Tabulka 2.). Hodnoty valenčních vibrací pro komplex wolframu (**8**) jsou poněkud nižší ($\nu_a = 1916\text{ cm}^{-1}$ a $\nu_s = 1870\text{ cm}^{-1}$). Tato nižší

hodnota vlnočtů valenčních vibrací je způsobena zvýšenou pevností vazby W–CO oproti vazbě Mo–CO, což vede k oslabení vazby C≡O a tedy ke snížení hodnoty vlnočtů valenčních vibrací. Tento trend je pozorovatelný také u komplexů molybdenu a wolframu s koordinovaným cyklopentadienylovým, respektive indenylovým ligandem (Tabulka 2.).

Při porovnání hodnot valenčních vibrací karbonylových ligandů u komplexů, které mají koordinovaný nesubstituovaný cyklopentadienyl případně indenyl (Tabulka 2.) je zřetelné, že hodnota antisymetrické valenční vibrace karbonylových ligandů je nepatrně nižší u komplexů s vázaným benzo[*f*]indenylového ligandem (**7**, **8**). Nicméně hodnoty symetrických valenčních vibrací jsou naopak nepatrně vyšší, a proto průměrná hodnota těchto vibrací je jen o velmi málo nižší (8 cm⁻¹). Z toho můžeme usuzovat, že vazba C≡O má v těchto komplexech (**7**, **8**) nepatrně nižší charakter trojné vazby než je tomu u cyklopentadienylových a indenylových analogů.

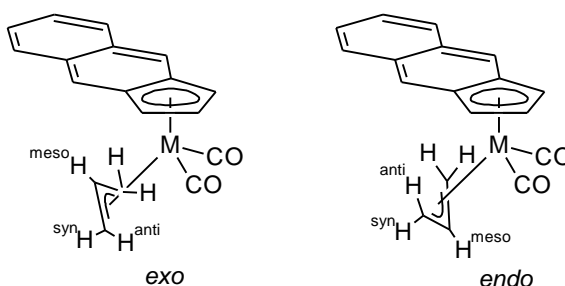
Tabulka 2. Hodnoty vlnočtů valenčních vibrací karbonylových ligandů u různých allylových komplexů.

<i>Komplexní sloučenina</i>	ν_a (cm ⁻¹)	ν_s (cm ⁻¹)
$[(\eta^5\text{-Cp})\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_2]$ ^[a]	1946	1859
$[(\eta^5\text{-Ind})\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_2]$ ^[a]	1946	1861
$[(\eta^5\text{-[e]-C}_{13}\text{H}_9)\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_2]$ ^[b]	1952	1831
$[(\eta^5\text{-[f]-C}_{13}\text{H}_9)\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_2]$ (6)	1923	1870
$[(\eta^5\text{-Cp})\text{W}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_2]$ ^[c]	1935	1848
$[(\eta^5\text{-Ind})\text{W}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_2]$ ^[c]	1941	1852
$[(\eta^5\text{-[f]-C}_{13}\text{H}_9)\text{W}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_2]$ (7)	1916	1860

^[a]hodnoty uvedené v literatuře²⁹, ^[b]hodnoty uvedené v literatuře⁴³ a ^[c]hodnoty uvedené v literatuře⁴⁹

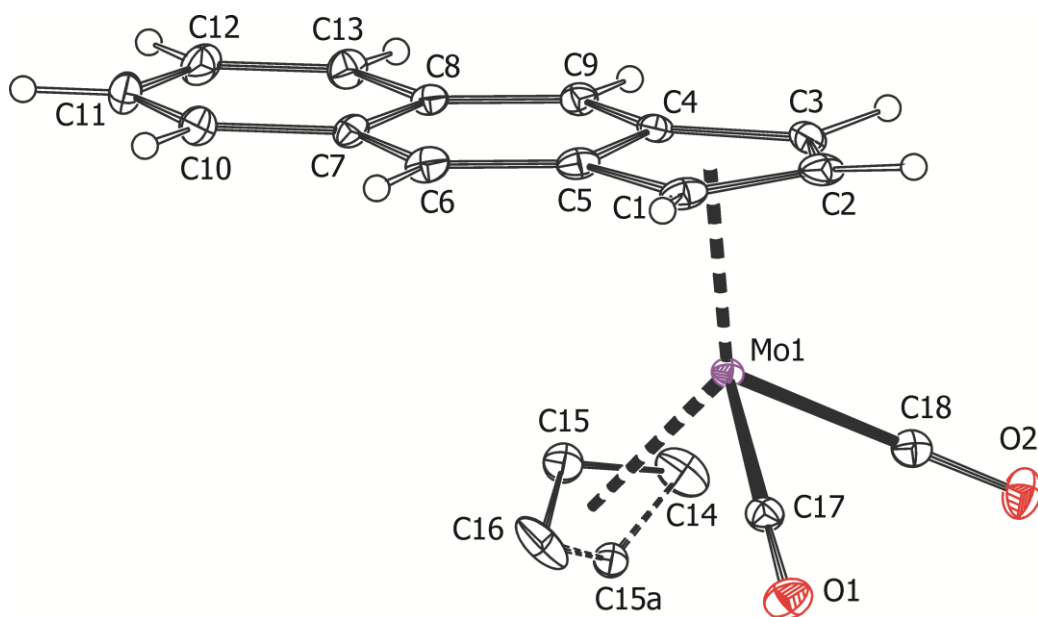
Oba tyto komplexy byly charakterizovány pomocí ¹H NMR spektroskopie. Na jejím základě bylo zjištěno, že se v roztoku nachází dva izomery, tj. *exo* a *endo*, které se liší vzájemným uspořádáním allylového uhlíkatého skeletu vůči fragmentu OC–M–CO (Obr 8.) a které vznikají v obou případech molárním poměru 2:1. U *exo* izomerů je uhlíkatý allylový skelet v zákrytovém uspořádání s fragmentem OC–M–CO (M = Mo, W) a u *endo* izomerů je allylový skelet vůči tomuto fragmentu

v uspořádání střídavém. Přiřazení signálů jednotlivým izomerům proběhlo na základě porovnání ^1H NMR spekter se spektrem indenylového analogu, který je již v literatuře^{49,50} popsán. Nejprve byly na základě různé velikosti interakčních konstant rozlišeny *syn* a *anti* vodíky allylového ligandu, protože *anti* vodíky mají výrazně větší interakční konstantu (Mo: 11,1 a 11,2 Hz; W: 10,9 a 9,9 Hz) než je hodnota interakční konstanty u *syn* vodíků (Mo: 7,4 a 6,5 Hz; W: 7,4 a 7,0 Hz). Signál odpovídající *meso* vodíku *exo* izomeru allylového ligandu je vlivem „ring current“ efektu výrazně posunut k nižším hodnotám chemického posunu (Mo: $-0,18$, W: $-0,8$ ppm). Obdobně je tomu i u signálů odpovídajícím *anti* vodíků *endo* izomerů, které mohou být posunuty až do záporných hodnot (Mo: $-0,85$, W: $-0,87$ ppm).



Obr. 8. Struktura *endo* a *exo* izomeru allylového komplexu $[(\eta^5\text{-}[f]\text{-C}_{13}\text{H}_9)\text{M}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_2]$ (**7**: M = Mo, **8**: M = W).

Pro potvrzení struktury byly oba komplexy podrobeny RTG difrakční analýze z připraveného monokrystalického materiálu. Z této analýzy jednoznačně vyplývá, že blízké okolí centrálního atomu tvoří deformovaný tetraedr, jehož vrcholy jsou kromě benzo[*f*]indenylu, který je η^5 vázaný na centrální atom kovu, také dva karbonylové ligandy a v obou případech disordrovaný η^3 vázaný allylový ligand (**7**: Obr 9. a **8**: Obr. 10.).



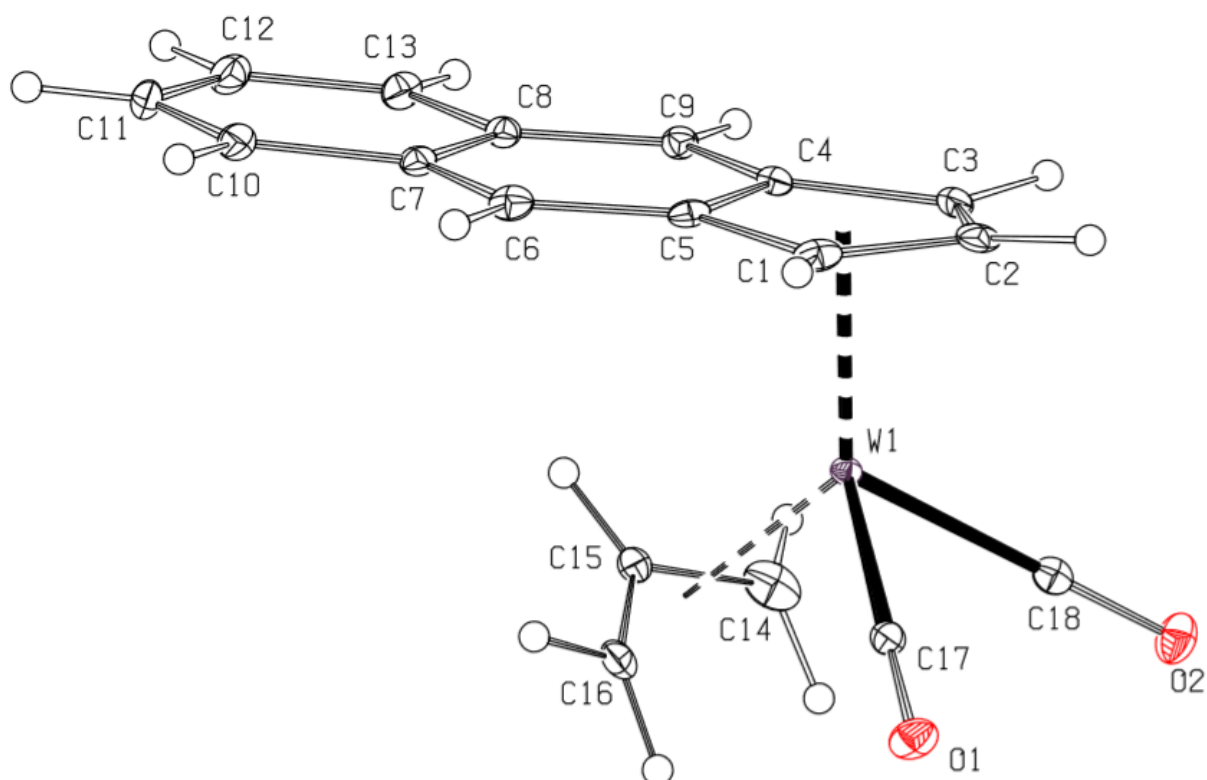
Obr. 9. Rentgenová struktura komplexní sloučeniny $[(\eta^5\text{-C}_{13}\text{H}_9)\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_2]$.

Jak již bylo zmíněno, v obou komplexních sloučeninách $[(\eta^5\text{-}[f]\text{-C}_{13}\text{H}_9)\text{M}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_2]$ (**7**: M = Mo, **8**: M = W) je benzo[*f*]indenyl η^5 vázaný na centrální atom kovu a zároveň je prakticky planární. To také vyplývá z hodnot parametrů Δ (M–C) a Ω (Tabulka 3.). Parametr Δ (M–C) je definován jako rozdíl průměrné délky vazby kov uhlík C4 a C5 a průměrné délky vazby kov uhlík C1, C2 a C3. U obou komplexních sloučenin (**7**: 0,1213(19) a **8**: 0,1229(18)) je tento rozdíl poměrně malý, což nám říká, že se jedná o η^5 vazbu s malým příspěvkem vazby $\eta^3 + \eta^2$, čemuž také odpovídají hodnoty parametrů Ω . Tento parametr je definován jako velikost úhlu, který vzájemně svírá rovina tvořená atomy uhlíku C1, C2 a C3 s rovinou tvořenou atomy uhlíku C2, C3, C4 a C5. U komplexu molybdenu (**7**) má tento parametr Ω hodnotu $5,4(2)^\circ$ a u komplexu wolframu (**8**) pak $5,8(2)^\circ$.

Tabulka 3. Hodnoty parametrů Δ (M–C) a Ω vybraných komplexů.

Komplexní sloučenina	Δ (M–C) (Å)	Ω (°)
$[(\eta^5\text{-}2\text{-MeC}_9\text{H}_7)\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_2]^{[a]}$	0,090(3)	4,7(2)
$[(\eta^5\text{-}4,7\text{-Me}_2\text{C}_9\text{H}_7)\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_2]^{[a]}$	0,114(3)	4,1(4)
$[(\eta^5\text{-Ind})\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_2]^{[b]}$	0,115(3)	3,3(3)
$[(\eta^3\text{-Ind})\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{tpm})][\text{BF}_4]^{[c]}$	0,815(2)	21,9(2)
$[(\eta^5\text{-}[e]\text{-C}_{13}\text{H}_9)\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_2]^{[d]}$	0,088(3)	2,0(4)
$[(\eta^5\text{-}[f]\text{-C}_{13}\text{H}_9)\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_2]$ (7)	0,1213(19)	5,4(2)
$[(\eta^3\text{-}[f]\text{-C}_{13}\text{H}_9)\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{tpm})][\text{BF}_4]$ (9)	0,805(3)	21,6(3)
$[(\eta^5\text{-}[f]\text{-C}_{13}\text{H}_9)\text{W}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_2]$ (8)	0,1229(18)	5,8(2)

^[a]hodnoty uvedené v literatuře³⁰, ^[b]hodnoty uvedené v literatuře²⁹, ^[c]hodnoty uvedené v literatuře⁵¹ a ^[d]hodnoty uvedené v literatuře⁴³



Obr. 10. Rentgenová struktura $[(\eta^5\text{-}[f]\text{-C}_{13}\text{H}_9)\text{W}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_2]$. Pro větší přehlednost je uveden pouze jeden konformační izomer. Konkrétně se jedná o *exo* izomer.

V dalším kroku byla studována reaktivita komplexů $[(\eta^5\text{-}[f]\text{-C}_{13}\text{H}_9)\text{M}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_2]$ (**7**: M = Mo, **8**: M = W) s kyselinou tetrafluorboritou. U analogických komplexů s cyklopentadienylovým $[(\eta^5\text{-Cp})\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_2]$ a indenylovým ligandem $[(\eta^5\text{-Ind})\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_2]$ totiž dochází k selektivní protonaci allylového ligandu a k jeho následné substituci silnějším donorovým ligandem, kterým je například acetonitril. U cyklopentadienylového analogu je popsána struktura kationtu s η^5 vázaným cyklopentadienylovým ligandem a se dvěma koordinovanými acetonitrily $[(\eta^5\text{-Cp})\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{NCMe})_2][\text{BF}_4]$, kdežto u indenylového komplexu pozorujeme rovnováhu mezi komplexy s η^5 a η^3 vázaným indenylem. Acetonitrilové ligandy je možné dále substituovat za silněji koordinujícími ligandy.^{25,30,51}

Reakcí allylových komplexů s koordinovaným benzo[*f*]indenylovým ligandem (**7**, **8**) s kyselinou tetrafluorboritou v acetonitrilu by tedy podle předpokladu měl vznikat acetonitrilový komplex $[(\eta^5\text{-}[f]\text{-C}_{13}\text{H}_9)\text{M}(\text{CO})_2(\text{NCMe})_2][\text{BF}_4]$ (M = Mo, W). Tyto kationtové komplexy se bohužel nepodařilo izolovat, a proto jsem se je pokusil stabilizovat chelátujícími ligandy. Pro stabilizaci byly použity bidentátní ligandy (bipyridyl, fenantrolin, 1,2-bis(diphenylphosphino)methan, 1,2-bis(diphenylphosphino)ethan, 1,2-bis(diphenylphosphino)propan) a tridentátní ligandy (tris(pyrazolyl)methan, 2,6-bis(benzimidazol-2-yl)pyridin, 2,6-bis(benzoxazo-2-yl)pyridin). Tato stabilizace, která byla pozorována pomocí ¹H NMR spektroskopie, byla úspěšná pouze v případě molybdenu, kdy byl jako stabilizující ligand použit tris(pyrazolyl)methan (Schéma 16.). Při reakci tak vzniká komplexní sloučenina $[(\eta^3\text{-}[f]\text{-C}_{13}\text{H}_9)\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{tpm})][\text{BF}_4]$ (**9**).

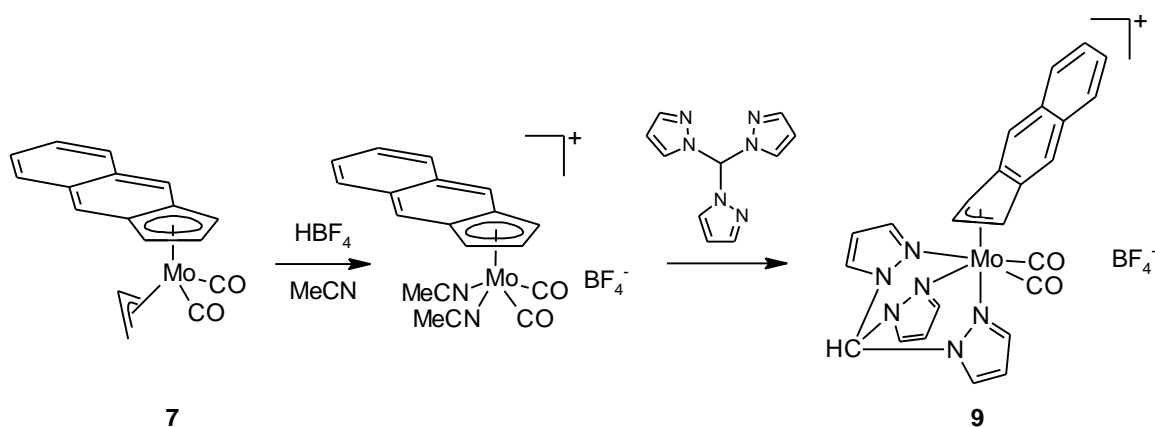


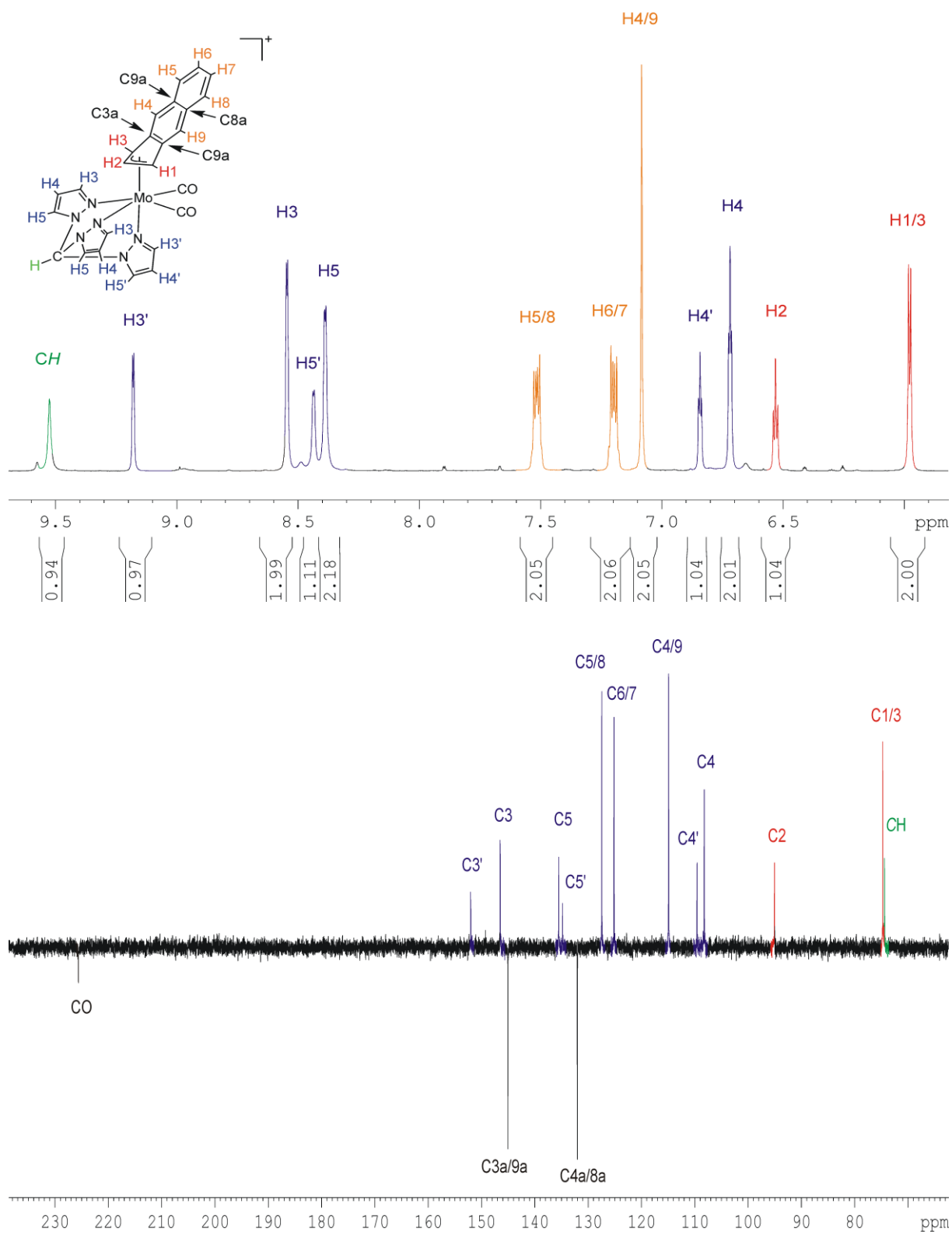
Schéma 16. Příprava komplexu $[(\eta^3\text{-}[f]\text{-C}_{13}\text{H}_9)\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{tpm})][\text{BF}_4]$ (**9**).

Takto připravená komplexní sloučenina byla charakterizována pomocí infračervené spektroskopie, ^1H a ^{13}C NMR spektroskopie (Obr. 11.) a také pomocí rentgenové difrakční analýzy (Obr. 12.). V infračerveném spektru lze pozorovat celkem tři velmi intenzivní pásy, z nichž dva odpovídají valenčním vibracím karbonylových ligandů ($\nu_a = 1951\text{ cm}^{-1}$, $\nu_s = 1867\text{ cm}^{-1}$) a jeden, který odpovídá valenční vibraci vazby B–F ($\nu_{\text{B-F}} = 1024\text{ cm}^{-1}$). Z porovnání valenčních vibrací karbonylových ligandů allylového komplexu $[(\eta^5\text{-}[f]\text{-C}_{13}\text{H}_9)\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_2]$ (**7**) ($\nu_a = 1916\text{ cm}^{-1}$, $\nu_s = 1870\text{ cm}^{-1}$) vyplývá, že vazba $\text{C}\equiv\text{O}$ má v tomto komplexu (**9**) vyšší charakter trojné vazby než je tomu u komplexu allylového (**7**). To je způsobené menší elektronovou hustotou na centrálním atomu kovu.

Tato komplexní sloučenina $[(\eta^3\text{-}[f]\text{-C}_{13}\text{H}_9)\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{tpm})][\text{BF}_4]$ (**9**) byla charakterizována pomocí ^1H a ^{13}C NMR spektroskopie a pomocí 2D zobrazovacích metod jako ^1H , ^1H COSY; ^1H , ^{13}C HSQC; ^1H , ^{13}C HMBC a ^1H , ^{15}N HMBC byly v těchto spektrech přiřazeny veškeré signály odpovídající jednotlivým atomům. Na základě ^1H , ^{13}C HSQC byly rozlišeny vodíky přímo vázané na atomy uhlíků, což nám umožnilo přiřadit signály některých atomů uhlíku v ^{13}C NMR spektru (např. C1/3, C2 a C4/9 benzo[*f*]indenylu a C4 tpm). Pomocí kombinace technik ^1H , ^{13}C HSQC a ^1H , ^{13}C HMBC bylo možné přiřadit signály atomům vodíku, u kterých to pomocí prosté ^1H NMR spektroskopie nebylo možné. Jedná se především o multiplety odpovídající vodíkům H5/8 a H6/7, neboť v ^1H , ^{13}C HMBC je viditelná interakce uhlíků C4/9 s vodíky H5/8 a zároveň nelze pozorovat interakci s vodíky H6/7. Dále bylo možné přiřadit signály odpovídající kvartérním uhlíkovým atomům benzo[*f*]indenylového ligandu, protože v ^1H , ^{13}C HMBC je patrná kromě interakce uhlíků C3a/C9a se sousedními vodíky H1/3 a H4/9 také interakce přes tři vazby s vodíkem H2. Obdobně je tomu také u signálu odpovídajícímu uhlíkům C4a/8a, u nichž pozorujeme interakci přes dvě vazby s vodíky H4/9 a H5/8 a interakci přes tři vazby s vodíky H6/7. Pomocí ^1H , ^{15}N HMBC bylo možné rozlišit signály vodíků na pyrazolylových kruzích, protože zatímco u vodíku H3 je pozorována pouze jedna interakce přes dvě vazby s atomem dusíku N2, tak u dusíku N1 jsou pozorovány dvě interakce přes dvě vazby s vodíky H5 a CH. Při porovnání signálů odpovídajícím vodíkům H3' a H3 (9,19 a 8,54 ppm) s vodíky H4 a H5 (H5: 8,42 a 8,37, H4: 6,84 a 6,71 ppm) můžeme pozorovat vyšší chemický posun. Vyšší hodnota chemického posunu vodíku H3' oproti vodíku H3 je zřejmě způsobena nižší elektronovou hustotou na atomu dusíku N2 vlivem efektu karbonylových ligandů, což ovlivňuje i atom vodíku H3' pyrazolylového kruhu a jeho chemický posun. Tento jev je pozorovatelný také v ^{13}C NMR spektru (Obr. 11.).

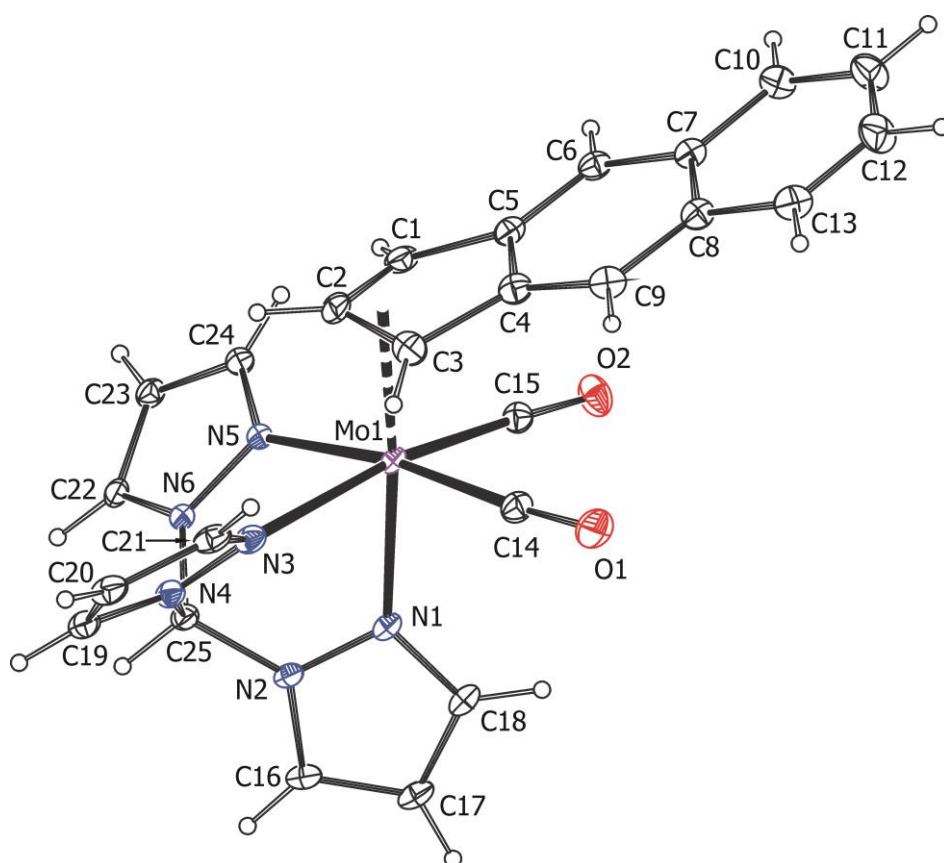
Charakter ^1H NMR spektra byl velice důležitý pro určení typu vazby benzo[*f*]indenylového ligandu na centrální atom molybdenu. V literatuře,⁵² ve které se zabývají určením hapticity vazby u indenylových komplexů, je uvedeno, že v případě η^5 vazby má vodík H2 nižší chemický posun než

signály vodíků H1 a H3. Naopak u η^3 vazby je chemický posun vodíku H2 vyšší než chemický posun vodíků H1 a H3. Z naměřených hodnot chemických posunů vodíků H1/3 (5,97 ppm) a H2 (6,52 ppm) tak jasně vyplývá, že benzo[*f*]indenylový ligand je v tomto komplexu $[(\eta^3\text{-[f]-C}_{13}\text{H}_9)\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{tpm})][\text{BF}_4]$ (**9**) vázaný η^3 vazbou na centrální atom molybdenu. O tom, že se jedná o η^3 vazbu, také svědčí hodnota chemického posunu signálu, který odpovídá uhlíkům C3a/9a (145,0 ppm). V literatuře,^{25, 53} zabývající se určením hapticity indenylového ligandu na základě ^{13}C NMR spektroskopie, je uveden rozsah chemického posunu kvartérních uhlíků C3a/9a 140–152 ppm pro η^3 vazbu a pro vazbu η^5 nebo kombinaci vazeb η^5 a $\eta^3 + \eta^2$ chemický posun těchto uhlíků v rozsahu 120 až 130 ppm.



Obr. 11. Náhled ^1H a ^{13}C NMR spekter komplexu $[(\eta^3\text{-}f\text{-C}_{13}\text{H}_9)\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{tpm})][\text{BF}_4]$ (**9**).

Tento fakt byl také jednoznačně potvrzen rentgenovou difrakční analýzou připraveného monokrystalického materiálu (Obr. 12.). Z této analýzy bylo zjištěno, že blízké koordinační okolí centrálního atomu tvoří deformovaný oktaedr, přičemž délka vazby N–Mo v *trans* pozici vůči benzo[*f*]indenylvému ligandu je kratší než zbývající dvě vazby N–Mo. Prodloužení těchto vazeb je totiž způsobeno *trans* efektem karbonylových ligandů jakožto silných π kyselin. Dále z této analýzy můžeme stanovit hodnoty parametrů Δ (C–M) a Ω , na základě kterých můžeme jednoznačně určit hapticitu vázaného indenylvého ligandu. Jak je zřejmé z hodnot uvedených v tabulce 3. je pro η^5 vazbu typická hodnota parametru Δ (C–M) menší než 0,15 Å a hodnota parametru Ω menší než 5°. Pro η^3 vazbu jsou pak tyto parametry podstatně odlišné, a to Δ (C–M) přibližně 0,8 Å a hodnota parametru Ω okolo 20°. Na základě tohoto srovnání, je pak možné ze zjištěných parametrů (Δ (C–M) = 0,805(3) Å a Ω = 21,6(3) °) pro komplexní sloučeninu $[(\eta^3\text{-C}_{13}\text{H}_9)\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{tpm})][\text{BF}_4]$ (**9**) jednoznačně potvrdit navrženou η^3 vazbu benzo[*f*]indenylvého ligandu.



Obr. 12. Rentgenová struktura komplexu $[(\eta^3\text{-}f\text{-C}_{13}\text{H}_9)\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{tpm})][\text{BF}_4]$ (**9**), přičemž pro názornost byla použita pouze jeho kationová část komplexu.

6 Závěr

V rámci této diplomové práce bylo nejdříve modifikovanou metodou připraveno dostatečné množství výchozí sloučeniny benzo[*f*]indenu. Následně byly několikasupňovou syntézou připraveny tři nové doposud v literatuře nepopsané komplexní sloučeniny s koordinovaným benzo[*f*]indenyllovým ligandem. Jedná se o allylové komplexy $[(\eta^5\text{-}[f]\text{-C}_{13}\text{H}_9)(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{M}(\text{CO})_2]$ (**7**: M = Mo, **8**: M = W) a kationtový komplex $[(\eta^3\text{-}[f]\text{-C}_{13}\text{H}_9)\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{tpm})][\text{BF}_4]$ (**9**).

Připravené komplexní sloučeniny byly charakterizovány IR a ^1H NMR spektroskopii. V IR spektrech bylo možné pozorovat dva velmi intenzivní pásy, které potvrdily přítomnost dvou karbonylových ligandů u komplexů **7**, **8** a **9**. U kationtového komplexu **9** byla pomocí IR spektroskopie potvrzena přítomnost kompenzujícího aniontu BF_4^- . V případě komplexů **7** a **8** byla na základě charakteru ^1H NMR spekter zjištěna přítomnost η^5 vazby. Komplex **9** byl podrobně studován pomocí ^{13}C NMR spektroskopie a 2D technik ^1H , ^1H COSY; ^1H , ^{13}C HSQC; ^1H , ^{13}C HMBC a ^1H , ^{15}N HMBC, které umožnily určení η^3 vazby. Oba dva typy vazeb byly poté potvrzeny pomocí rentgenové difrakční analýzy. V případě komplexní sloučeniny $[(\eta^3\text{-}[f]\text{-C}_{13}\text{H}_9)\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{tpm})][\text{BF}_4]$ (**9**) se jedná o vůbec první případ prokázané η^3 vazby benzo[*f*]indenylu na centrální atom kovu.

7 Seznam použité literatury

- (1) Pauson, P. L.; *Q. Rev. Chem. Soc.*, 1955, **9**, 391–414.
- (2) Veiros, L. F.; *Organometallics*, 2006, **25**, 2266–2273.
- (3) Kirillov, E., Saillard, J.-Y., Carpentier, J.-F.; *Coordin. Chem. Rev.*, 2005, **249**, 1221–1248.
- (4) Takemoto, S., Takana, S., Mizobe, Y., Hidai, M.; *Chem. Commun.*, 2004, **0**, 838–839
- (5) Day, M. D., Coles, M. P.; *Organometallics*, 2013, **32**, 4270–4278.
- (6) Morris, M. J.; *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, 1995, **5**, 393–470.
- (7) Tate, D. P., Kwipple, W. R., Augl, J. M.; *Inorg. Chem.*, 1962, **1**, 433–434.
- (8) Behrans, U., Edelmann, F.; *J. Organomet. Chem.*, 1984, **263**, 179–182.
- (9) Gibson, D. H., Ahmed, F. U., Phillips, K. P.; *J. Organomet. Chem.*, 1981, **218**, 325–336.
- (10) Curtis, M. D., Hay, M. S.; *Inorg. Synth.*, 1990, **28**, 150–154.
- (11) Hoffman, N. W.; *Inorg. Chim. Acta*, 1981, **88**, 59–61.
- (12) Beck, W., Schloter, J., Sünkel, K., Urban, G.; *Inorg. Synth.*, 1989, **26**, 92–106.
- (13) Appel, M., Schloter, J., Heindrich J., Beck, W.; *J. Organomet. Chem.*, 1987, **332**, 77–88.
- (14) Clark, J. A., Kilner, M.; *J. Organomet. Chem.*, 1988, **347**, 107–113.
- (15) Calhorda, M. J., Félix, V., Veiros, L. F.; *Coordination Chemistry Reviews*, 2002, **230**, 49–64.
- (16) Bradley, Ch. A., Keresztes, I., Lobkovsky, E., Young, V. G., Chirik, P. J.; *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 16937–16950.
- (17) Calhorda, M. J., Veiros, L. F.; *Coordination Chemistry Reviews*, 1999, **185–186**, 37–51.
- (18) Nesmeyanov, A. N., Ustynyuk, N. A., Makarova, L. G., Stefan Andre, Ustynyuk, Yu. A., Novikova, L. N., Luzikov, Yu., N.; *J. Organomet. Chem.*, 1978, **154**, 45–63.
- (19) Kobas, G. J., Kiss, G., Hoff, C. D.; *Organometallics*, 1991, **10**, 2870–2876.

- (20) Cheng, T. J., Bullock, R. M.; *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121**, 3150–3155.
- (21) Sünkel, K., Urban, G., Beck, W.; *J. Organomet. Chem.*, 1983, **252**, 187–194.
- (22) Cousins, M., Green, M. L. H.; *J. Chem. Soc.*, 1963, **0**, 889–894.
- (23) Luh, T.-Y., Wong, Ch. S.; *J. Organomet. Chem.*, 1985, **287**, 231–233.
- (24) Hayter, R. G.; *J. Organometallic. Chem.*, 1968, **13**, P1–P3.
- (25) Ascenso, J. R., Gonçalves, I. S., Herdtweck, E., Romão, C. C.; *J. Organomet. Chem.*, 1996, **508**, 169–181.
- (26) Gonçalves, I. S., Veiros, L. F., Gamelas, C. A., Cabrita, C., Calhorda, M. J., Geraldès, C. F. G. C., Green, J., Packham, E., Drew, M. G. B., Félix, V., Santos, A. G., Romão, C. C.; *J. Organomet. Chem.*, 2015, **792**, 154–166.
- (27) Faller, J. W., Chodosh, J. F., Katahira, D. J.; *J. Organomet. Chem.*, 1986, **187**, 227–231.
- (28) Ascenso, J. R., Azevedo, C. G., Gonçalves, I. S., Herdtweck, E., Moreno, D. S., Pessanha, M., Romão, C. C.; *Organometallics*, 1995, **14**, 3901–3919.
- (29) Gonçalves, I. S., Verois, L. F., Gamelas, C. A., Cabrita, C., Calhorda, M. J., Geraldès, C. F. G. C., Green, J., Packham, E., Drew, M. G. B., Félix, V., Santos, A. G., Romão, C. C.; *J. Organomet. Chem.*, 2015, **792**, 154–166.
- (30) Honzíček, J., Vinklárěk, J., Erben, M., Londínský, J., Dostál, L., Padělková, Z.; *Organometallics*, 2013, **32**, 3502–3511.
- (31) Verois, L. F., Calhorda, M. J.; *Dalton Trans.*, 2011, **40**, 11138–11146.
- (32) Calhorda, M. J., Gamelas, C. A., Gonçalves, I. S., Herdtweck, E., Romão, C. C., Verois, L. F.; *Organometallics*, 1998, **17**, 2597–2611.
- (33) Calhorda, M. J., Gamelas, C. A., Romão, C. C., Verois, L. F.; *Eur. J. Inor. Chem.*, **2000**, 331–340.
- (34) Ascenso, J. R., Azevedo, C. G., Gonçalves, I. S., Herdtweck, E., Moreno, D. S., Romão, C. C., Zühlke, J.; *Organometallics*, 1994, **13**, 429–431.

- (35) Calhorda, M. J., Gonçalves, I. S., Herdtweck, E., Romão, C. C., Royo, B., Verois, L. F.; *Organometallics*, 1999, **18**, 3956–3958.
- (36) Andell, O., Goddard, R., Holle, S., Jolly, P. W., Krüger, C., Tsay, Y. H.; *Polyhedron*, 1989, **8**, 203–209.
- (37) Pammer, F., Thiel, W. R.; *Coordin. Chem. Rev.*, 2014, **270–271**, 14–30.
- (38) Clar, E.; *The Aromatic Sextet*, Wiley, London, 1972.
- (39) Foster, P., Rausch, M. D., Chien, J. C. W.; *J. Organomet. Chem.*, 1998, **569**, 121–124.
- (40) Kim, D. H., Lee, J. A., Lee, B. Y., Chung, Y. K.; *J. Organomet. Chem.*, 2005, **690**, 1822–1828.
- (41) Zhao, X., Luo, X., Li, B., Song, H., Xu, S., Wang, B.; *Eur. Polym. J.*, 2008, **44**, 3264–3270.
- (42) Tartar, A., Cuingnet, E.; *Sciences Chimiques*, 1974, **279**, 1057–1059.
- (43) Štěpán, J.; *Bakalářská práce*, Univerzita Pardubice, 2016.
- (44) Armarego, W. L. F., Perrin, D. D.; In *Purification of Laboratory Chemicals*, Butterworth-Heinemann: Oxford, **1996**.
- (45) Caprino, L. A., Lin, Y-H.; *J. Org. Chem.*, 1990, **55**, 247–250.
- (46) Morris, J. L., Becker, C. L., Fronczek, F. R., Daly, W. H., McLaughlin, M. L.; *J. Org. Chem.*, 1994, **59**, 6484–6486.
- (47) Pandithavidana, D. R., Poloukhine, A., Popik V. V.; *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 351–356.
- (48) Cox, R. H., Terry, H. W.; *J. Magn. Reson.* 1974, **14**, 317–322.
- (49) Gonçalves, I. S., Romão, C. C.; *J. Organomet. Chem.*, 1995, **486**, 155–161.
- (50) Waller, J. W., Chen, Ch.-Ch., Mattina, M. J., Jakubowski, A.; *J. Organomet. Chem.*, 1973, **52**, 361–386.
- (51) Honzíček, J., Honzíčková, I., Vinklárek, J., Růžičková, Z.; *J. Organomet. Chem.*, 2014, **772–773**, 299–306.
- (52) Calhorda, M. J., Gamelas, C. A., Gonçalves, I. S., Herdtweck, E., Romão, C. C., Veiros, L. F.; *Organometallics*, 1998, **17**, 2597–2611.

(53) Merola, J. S., Kasmarcik, R. T., Van Enget, D.; *J. Am. Chem. Soc.*, 1986, **108**, 329–331.

ÚDAJE PRO KNIHOVNICKOU DATABÁZI

Název práce	Příprava benz[<i>f</i>]indenylových sloučenin molybdenu a wolframu
Autor práce	Jiří Štěpán
Obor	Anorganická a bioanorganická chemie
Rok obhajoby	2018
Vedoucí práce	prof. Ing. Jaromír Vinklárek, Dr.
Anotace	<p>Teoretická část je zaměřena na přípravu a reaktivitu komplexních sloučenin s cyklopentadienylovým ligandem a jeho derivátů s kondenzovanými benzenovými jádry. V praktické části je popsána příprava a charakterizace benzo[<i>f</i>]indenu a nových komplexů molybdenu a wolframu s tímto koordinovaným ligandem. Připravené organokovové sloučeniny byly charakterizovány IR, ¹H NMR spektroskopií. Struktura těchto komplexů byla určena pomocí rentgenové difrakční analýzy.</p>
Klíčová slova	Molybden, wolfram, cyklopentadienyl, indenyl, benzo[<i>f</i>]indenyl, nukleární magnetická rezonance, infračervená spektroskopie, rentgenová difrakční analýza.