

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO – TECHNOLOGICKÁ
KATEDRA OBECNÉ A ANORGANICKÉ CHEMIE

**PŘÍPRAVA KOMPLEXŮ MOLYBDENU SE SUBSTITUOVANÝMI
1,2-DIAMINO BENZENY**
BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Autor: Jan Smolík

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

2016

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

**SYNTHESIS OF MOLYBDENUM COMPLEXES WITH SUBSTITUTED
1,2-DIAMINOBENZENES**
BACHELOR THESIS

Author: Jan Smolík

Supervisor: Ing. Jan Honzíček, Ph.D.

2016

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2015/2016

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Jan Smolík**
Osobní číslo: **C13039**
Studijní program: **B2802 Chemie a technická chemie**
Studijní obor: **Chemie a technická chemie**
Název tématu: **Příprava komplexů molybdenu se substituovanými
1,2-diaminobenzeny**
Zadávající katedra: **Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek**

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

1. Zpracujte literární rešerši zaměřenou na cyklopentadienylové a indenylové komplexy molybdenu s N,N-chelátujícími ligandy.
2. Připravte komplexy $[(\eta^5\text{-Cp})\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{NCMe})_2][\text{BF}_4]$
a $[(\eta^5\text{-Ind})\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{NCMe})_2][\text{BF}_4]$ v dostatečném množství a čistotě.
3. Připravte komplexy se substituovanými 1,2-diaminobenzeny v dostatečném množství a čistotě.
4. Charakterizujte připravené komplexy dostupnými experimentálními metodami.


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

Vedoucí bakalářské práce: **Ing. Jan Honzíček, Ph.D.**
Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek
Konzultant bakalářské práce: **doc. Ing. Jaromír Vinklárek, Dr.**
Katedra obecné a anorganické chemie
Datum zadání bakalářské práce: **23. listopadu 2015**
Termín odevzdání bakalářské práce: **3. července 2016**



prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

L.S.



Ing. David Veselý, Ph.D.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 29. února 2016

Prohlášení:

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.

Souhlasím s prezenčním zpřístupněním své práce v Univerzitní knihovně.

V Pardubicích dne 3. 7. 2016

Jan Smolík

Poděkování

Na tomto místě bych chtěl poděkovat vedoucímu bakalářské práce Ing. Janu Honzíčkovi, Ph.D., a také doc. Ing. Jaromíru Vinklárkovi, Dr. za jejich odborné vedení a rady při zpracovávání této práce, a všem, kteří se podíleli na měření experimentálních hodnot.

Dále bych chtěl poděkovat celé své rodině a přítelkyni za jejich psychickou a materiální podporu při tvorbě této práce.

ANOTACE

V této práci je popsána příprava a charakterizace cyklopentadienylových a indenylových komplexů molybdenu se substituovanými diaminobenzeny. Teoretická část je zaměřena na přípravu, strukturu, vlastnosti a reaktivitu komplexů molybdenu s *N,N*-chelátujícími ligandy.

V experimentální části je uvedena příprava osmi sloučenin typu $[\text{Cp}'\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{N,N}\text{L})]^+$, kde Cp' je cyklopentadienyl případně indenyl a $\text{N,N}\text{L}$ je *N,N*-chelátující ligand. Tyto komplexy byly přečištěny rekrystalizací a charakterizovány pomocí infračervené a ^1H NMR spektroskopie.

KLÍČOVÁ SLOVA

Cyklopentadienyl, indenyl, molybden, nukleární magnetická rezonance, infračervená spektroskopie

ANNOTATION

This work describes preparation and characterization of cyclopentadienyl and indenyl molybdenum complexes with substituted diaminobenzenes. Theoretical part is focused on preparation, structure, properties and reactivity of molybdenum complexes with *N,N*-chelating ligands.

Experimental section describes the preparation of eight compounds of type $[\text{Cp}'\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{N,N}\text{L})]^+$, where Cp' is cyclopentadienyl or indenyl and $\text{N,N}\text{L}$ is *N,N*-ligands. These products were purified by recrystallization and characterized by infrared and ^1H NMR spectroscopy.

KEYWORDS

Cyclopentadienyl, indenyl, molybdenum, nuclear magnetic resonance, infrared spectroscopy

Obsah

Úvod.....	9
Seznam použitých zkratk a symbolů.....	10
Číslování indenylového ligandu	11
Teoretická část	12
1 Vazba v koordinačních sloučeninách a typy ligandů	13
2 Komplexy molybdenu	16
2.1 Cyklopentadienylové a indenylové komplexy molybdenu <i>N,N</i> -chelátujícími ligandy	16
2.2 Komplexy typu $[\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{CO})_2(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]$	19
2.3 Komplexy typu $[\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{MeCN})_2]^+$	21
2.3.1 Reaktivita komplexů typu $[\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{MeCN})_2]^+$	23
Experimentální část.....	Chyba! Záložka není definována.
3 Použité chemikálie a přístroje	Chyba! Záložka není definována.
4 Přípravy sloučenin	Chyba! Záložka není definována.
4.1 Příprava $[\eta^5\text{-CpMo}(\text{CO})_2(\text{MeCN})_2][\text{BF}_4]$ (3).....	Chyba! Záložka není definována.
4.2 Příprava $[\eta^5\text{-CpMo}(\text{CO})_2(\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2)][\text{BF}_4]$ (5)	Chyba! Záložka není definována.
4.3 Příprava $[\eta^5\text{-CpMo}(\text{CO})_2(\text{C}_6\text{H}_2(\text{NH}_2)_2\text{Cl}_2)][\text{BF}_4]$ (6)	Chyba! Záložka není definována.
4.4 Příprava $[\eta^5\text{-CpMo}(\text{CO})_2(\text{C}_6\text{H}_2(\text{NH}_2)_2(\text{OMe})_2)][\text{BF}_4]$ (7)	Chyba! Záložka není definována.
4.5 Příprava $[\eta^5\text{-CpMo}(\text{CO})_2\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{NH}_2)_2][\text{BF}_4]$ (8)..	Chyba! Záložka není definována.
4.6 Příprava $[\eta^5\text{-IndMo}(\text{CO})_2(\text{MeCN})_2][\text{BF}_4]$ (4).....	Chyba! Záložka není definována.
4.7 Příprava $[\eta^5\text{-IndMo}(\text{CO})_2(\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2)][\text{BF}_4]$ (9)	Chyba! Záložka není definována.
4.8 Příprava $[\eta^5\text{-IndMo}(\text{CO})_2(\text{C}_6\text{H}_2(\text{NH}_2)_2\text{Cl}_2)][\text{BF}_4]$ (10)	Chyba! Záložka není definována.
4.9 Příprava $[\eta^5\text{-IndMo}(\text{CO})_2(\text{C}_6\text{H}_2(\text{NH}_2)_2(\text{OMe})_2)][\text{BF}_4]$ (11)	Chyba! Záložka není definována.
4.10 Příprava $[\eta^5\text{-IndMo}(\text{CO})_2\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{NH}_2)_2][\text{BF}_4]$ (12)	Chyba! Záložka není definována.
5 Výsledky a diskuze.....	Chyba! Záložka není definována.

5.1	Příprava cyklopentadienylových a indenylových komplexů molybdenu	Chyba! Záložka není definována.
6	Závěr.....	Chyba! Záložka není definována.
7	Seznam použité literatury	Chyba! Záložka není definována.

Úvod

Cyklopentadienylové komplexy molybdeny vykazují zajímavé biologické aktivity. Jedná se především o cytotoxické účinky vůči různým nádorovým buňkám. Tyto vlastnosti jsou u sloučenin molybdeny intenzivně studovány od roku 1979, kdy byly tyto účinky poprvé pozorovány u molybdenocendichloridu Cp_2MoCl_2 , který patří do skupiny lomených metallocenů.^[1] Výhodou Cp_2MoCl_2 oproti lomeným metallocenům jiných přechodných kovů je vysoká stabilita ve vodném prostředí. Zde dochází při hydrolyze pouze k substituci chloridových ligandů za aqua ligandy, které mohou být pomocí báze neutralizovány za vzniku stabilního $\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{OH})_2$. Nedochází tedy k hydrolyze vazby $\text{M}-\text{Cp}$ a vzniku oligomerních produktů jako v případě titanocenových analogů.^[2]

Cytostatické vlastnosti molybdenocenových komplexů lze modifikovat substitucí chloridových ligandů případně substitucí na cyklopentadienylových kruzích. Zvýšená aktivita byla pozorována například u thiolátových komplexů. Tyto komplexy vykazují vyšší rozpustnost ve vodě, což usnadňuje jejich aplikaci. Vliv substituce na cyklopentadienylových ligandech dosud nebyl podrobně studován. Cytotoxické vlastnosti byly testovány pouze u derivátů substituovaných *p*-methoxybenzylowymi skupinami, které však nevykazovaly vyšší aktivitu než molybdenocendichlorid.^[3]

Cytotoxické vlastnosti monocyklopentadienylových komplexů molybdeny jsou studovány od roku 2005. Výzkum je zaměřen především na komplexy typu $[\text{Cp}'\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{N,NL})]^+$, kde N,NL je použitý *N,N*-chelátující ligand. U těchto komplexů bylo zjištěno, že cytotoxická aktivita závisí především na typu použitého ligandu. Nejvyšší účinnost vykazovaly *N,N*-chelátující ligandy s rozsáhlým delokalizovaným π -systémem (např. 1,10-fenanthrolin, 4,7-difenyl-1,10-fenanthrolin).^[4]

V rámci této práce bylo cílem připravit nové cyklopentadienylové a indenylové komplexy molybdeny s *N,N*-chelátujícími deriváty 1,2-diaminobenzenu.

Seznam použitých zkratek a symbolů

4,7-Ph ₂ -phen	C ₂₄ H ₁₆ N ₂ , 4,7-difenyl-1,10-fenanthrolin
bipy	C ₁₀ H ₈ N ₂ , 2,2'-bipyridin
bq	C ₁₈ H ₁₂ N ₂ , 2,2'-bichinolin
Cp	C ₅ H ₅ , cyklopentadienylový ligand
Cp'	substituovaný cyklopentadienylový ligand
dien	alka-1,3-dien
IČ	infračervená spektroskopie
Ind	C ₉ H ₇ , indenylový ligand
M	kov
^{N,N} L	<i>N,N</i> -chelátující ligand
NMR	nukleární magnetická rezonance
phen	C ₁₂ H ₈ N ₂ , 1,10-fenanthrolin
X ⁻	halogenid, halogenidový ligand (F ⁻ , Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻)
X ₂	molekula halogenu

Zkratky používané v NMR spektroskopii

s	singlet
d	dublet
dd	dublet dubletu
t	triplet
m	multiplet

br rozšířený signál

Zkratky používané v IČ spektroskopii

vs velmi intenzivní pás

s intenzivní pás

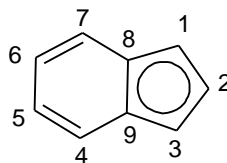
m středně intenzivní pás

w slabý pás

vw velmi slabý pás

Číslování indenylového ligandu

Číslování poloh a uhlíků v indenylovém ligandu:



Teoretická část

1 Vazba v koordinačních sloučeninách a typy ligandů

V koordinačních neboli komplexních sloučeninách se nachází atomové skupiny, ve kterých jsou přítomné atomy vzájemně poutány a zároveň některé z těchto interakcí mají charakter donor-akceptorových vazeb. Přítomné atomové skupiny se nazývají komplexní (koordinační) částice a jsou tvořeny centrálním atomem, který bývá obklopený atomy nebo atomovými skupinami ligandů. Jako centrální atom se nejčastěji vyskytují přechodné kovy v různém mocenství, které slouží jako akceptor volného elektronového páru, který do vazby poskytují ligandy. Podle počtu centrálních atomů dělíme komplexní částici na jednojadernou (mononukleární) nebo vícejadernou (polynukleární).^[6]

Ligandy můžeme dělit podle počtu donorových atomů, kterými jsou k centrálnímu atomu poutány. Podle počtu donorových atomů známe ligandy monodentátní a polydentátní. Monodentátní ligandy mají pouze jeden donorový atom a patří mezi ně především halogenidové ionty F^- , Cl^- , Br^- a I^- , další ionty jako jsou H^- , CN^- , SCN^- , NO_3^- , NO_2^- a molekuly CO , pyridinu, H_2O atd. Polydentátní ligandy obsahují dva a více donorových atomů. Příkladem bidentátního ligandu je například molekula ethylendiaminu, která obsahuje dvě skupiny NH_2 , kde na každém dusíku je jeden volný elektronový pár, který je poté poskytnutý do vazby s centrálním atomem. Speciálním případem jsou ligandy, ve kterých nejsou donorové atomy specifikovány. Jedná se zejména o ligandy s delokalizovanými vazbami. U těchto ligandů se objevuje pojem hapticita, která vyjadřuje počet atomů ligandu, které se zapojují do vazby s centrálním atomem. Mezi tyto ligandy patří např. η^2 -ethylen, η^5 -cyklopentadienyl, η^6 -benzen (symbol η je označení pro hapticitu a číslo v horním indexu označuje počet zúčastněných atomů).^[5-7]

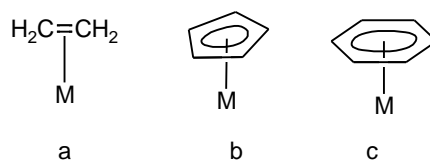


Schéma 1 Příklady ligandů s delokalizovanými vazbami: a) η^2 -ethylen, b) η^5 -cyklopentadienyl, c) η^6 -benzen

V koordinačních sloučeninách, ve kterých se nachází specifikované donorové atomy, rozlišujeme 3 typy vazeb mezi ligandem a centrálním atomem. Prvním typem je vazba, která má charakter σ . Tato vazba vzniká prostou donací jediného elektronového páru na středový

atom a tím se nachází největší elektronová hustota na spojnici donorového a centrálního atomu. Ligandy účastníci se této vazby se nazývají donory σ a tímto způsobem se uplatňují F^- , H_2O , NH_3 , RNH_2 , R_2NH a další.

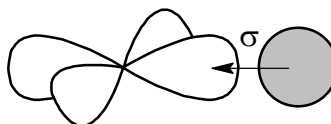


Schéma 2 Ligand typu donor σ

Dalším způsobem může docházet ke vzniku dvou donor-akceptorových vazeb, z nichž jedna má charakter vazby σ a druhá vazby π . Této vazby se mohou účastnit ligandy, které obsahují dvojici vhodně orientovaných elektronových párů. Tyto ligandy se nazývají donory σ i π a jedná se zejména o anionty, jako jsou Cl^- , Br^- , OH^- , O^{2-} atd.

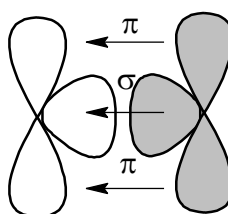


Schéma 3 Ligand typu donor σ a π

Posledním typ vazby je tvořen ligandy nazývanými se donory σ a akceptory π . Tyto ligandy poskytují volný elektronový pár prázdnému atomovému orbitalu středového atomu za vzniku vazby σ a zároveň je jejich energeticky nejnižší neobsazený orbital schopen přijmout elektronový pár ze středového atomu za vzniku vazby π . Příkladem ligandů jsou např. pyridin, ionty CN^- , NO_2^- a molekuly CO , PH_3 .^[6]

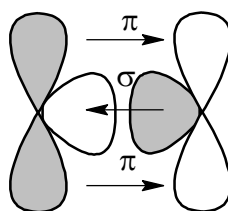


Schéma 4 Ligand typu donor σ a akceptor π

Příkladem komplexu s nespécifikovanými donorovými atomy je tzv. Zeiseho sůl ($K[PtCl_3(\eta^2-C_2H_4)]$). V tomto komplexu se mezi středovým atomem Pt^{II} a molekulou ethylenu nachází vazba, která nesměruje ani k jednomu z atomů uhlíku této

molekuly.^[6] Představa o vzniku této vazby je následující. Obsazený vazebný orbital π_z^b molekuly ethylenu se překryje s neobsazeným valenčním orbitalem $5d_{x^2-y^2}$ středového atomu. Tím dojde ke vzniku dvou nových orbitalů. Jeden se chová jako vazebný, protože je umístěn na nižší energetické hladině, druhý naopak na vyšší a chová se tedy protivazebně. Elektronový pár z původního orbitalu π_z^b molekuly ethylenu přejde do nově vzniklého vazebného orbitalu a dojde k jeho posunu směrem od ligandu ke středovému atomu za vzniku donor-akceptorové vazby. Současně s tímto dějem dochází také k překryvu orbitalu ligandu s jedním ze dvou orbitalů e_g středového atomu (např. $5d_{xz}$), které obsahují elektronový pár. Tím dochází ke vzniku další donor-akceptorové vazby, která ovšem směřuje opačným směrem, tj. od středového atomu k ligandu. Molekula ethylenu tedy vystupuje jako donor i akceptor elektronů. Obdobným způsobem vznikají vazby i v dalších koordinačních sloučeninách, které obsahují ligandy s nespécifikovanými donorovými atomy. Mezi tyto ligandy patří molekuly nebo ionty, které obsahují orbitaly typu π (nejčastěji delokalizované) obsazené elektrony. Jedná se např. o benzen, cyklopentadienid, indenyl a další.^[6]

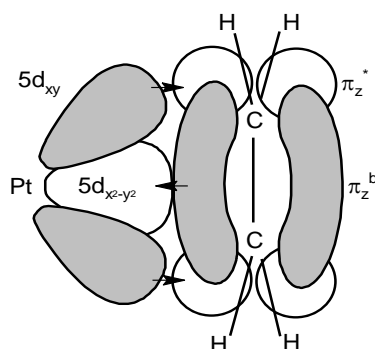


Schéma 5 Příklad vazby v tzv. Zeiseho soli, ligandu s nespécifikovanými donorovými atomy

2 Komplexy molybdenu

2.1 Cyklopentadienylové a indenylové komplexy molybdenu s *N,N*-chelátujícími ligandy

Tento oddíl teoretické části se věnuje přípravě a vlastnostem η^5 -cyklopentadienylových a indenylových komplexů molybdenu s *N,N*-chelátujícími ligandy. Další oddíly se zabývají přípravou, strukturou a reaktivitou cyklopentadienylových a indenylových komplexů, které byly použity jako výchozí sloučeniny k přípravě těchto komplexů.

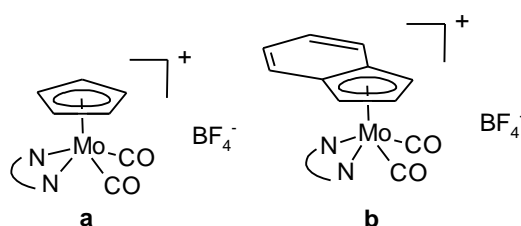


Schéma 6 Struktura komplexů a) $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{N,NL})][\text{BF}_4]$, b) $[\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{N,NL})][\text{BF}_4]$

Komplex typu $[\text{Cp}'\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{N,NL})]^+$, kde Cp' je $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ nebo $\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7$, zaujímá v prostoru tvar deformované tetragonální pyramidy. Podstava pyramidy je tvořena dvěma monodentátními neutrálními karbonylovými ligandy a jedním neutrálním bidentátním ligandem, který se k centrálnímu atomu molybdenu váže pomocí volných elektronových párů na atomech dusíku. Vrchol pyramidy tvoří buď cyklopentadienylový nebo indenylový ligand, které jsou η^5 -koordinovány a mají záporný náboj. Centrální atom je molybden v oxidačním čísle II.^[4,11]

Pro přípravu komplexů typu $[\text{Cp}'\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{N,NL})]^+$ se běžně používá allylový komplex $[\text{Cp}'\text{Mo}(\text{CO})_2(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]$. Působením $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ v nekoordinujících rozpouštědlech (např. CH_2Cl_2) dochází k protonaci allylového ligandu a vzniká nestabilní komplex s η^2 -vázaným propenem $[\text{Cp}'(\eta^2\text{-C}_3\text{H}_6)\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{FBF}_3)]$. Po přidavku chelátujícího ligandu dochází k odštěpení propenu a tetrafluoroborátového aniontu a místo nich se koordinuje na centrální atom chelátující ligand. Vzniká tedy stabilní kationtový komplex $[\text{Cp}'\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{N,NL})]^+$.^[8-11]

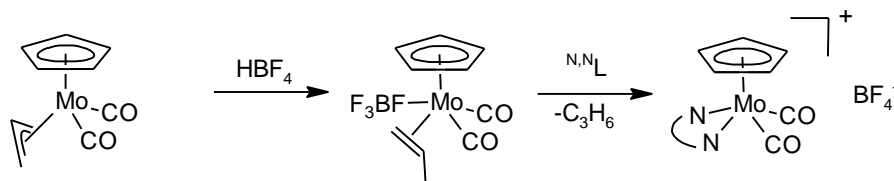


Schéma 7 Příprava komplexu $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{N,N'L})][\text{BF}_4]$ bez izolace meziproductů

Modifikovaný postup přípravy byl proveden v prostředí acetonitrilu. V prvním kroku opět vznikal nestabilní komplex $[\text{Cp}'(\eta^2\text{-C}_3\text{H}_6)\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{F}_3\text{BF}_3)]$. Působením acetonitrilových ligandů se tento komplex rozpadá a vzniká kationtový komplex s koordinovanými acetonitrilovými ligandy. Acetonitrilové ligandy jsou slabě koordinované a lze je snadno nahradit chelátujícími ligandy za vzniku stabilního komplexu $[\text{Cp}'\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{N,N'L})]^+$ [4, 10, 11]

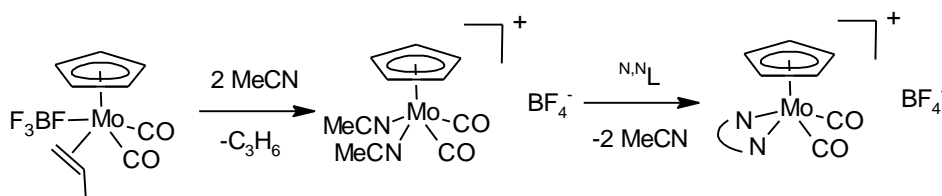


Schéma 8 Příprava komplexu $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{N,N'L})][\text{BF}_4]$ modifikovaným postupem s izolací meziproductů

Tento modifikovaný postup má celou řadu výhod. Jednou z nich je možnost snadného přečištění vznikajícího meziproductu a tím získání čistších produktů. Následná reakce s chelátujícími ligandy je totiž kvantitativní. Meziproduct s koordinovanými acetonitrilovými ligandy $[\text{Cp}'\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{MeCN})_2]^+$ je dostatečně stabilní. Je možné ho skladovat pod inertní atmosférou po dobu několika měsíců bez známek rozkladu.

Při přípravě indenylových komplexů se projevuje tzv. indenylový efekt. Ten má za následek, že reakce $[(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{MeCN})_2]^+$ je mnohem rychlejší než v případě cyklopentadienylových analogů. Důvodem je především nízká energetická bariéra $\eta^5\text{-}\eta^3$ přesmyku. Tento přesmyk výrazně usnadňuje substituci ligandů pomocí asociativně-disociativního mechanismu. [9, 10, 12, 13]

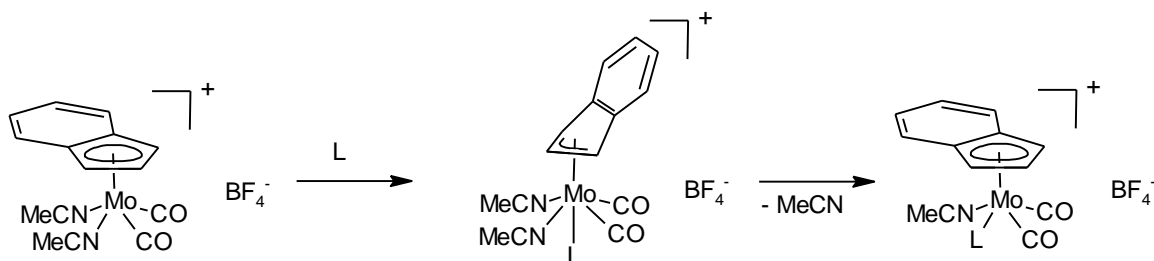


Schéma 9 Princip reakce asociativně-disociativním mechanismem

U cyklopentadienylových analogů je energetická bariéra přesmyku vysoká a substituční reakce probíhá disociativně-asociativním mechanismem.^[12, 13]

Komplexy tohoto typu jsou zkoumány především pro své cytotoxické účinky na nádorové buňky. Bylo zjištěno, že cytotoxicita vůči lidským leukemickým buňkám je závislá především na použitém chelátujícím ligandu. Vysoká cytotoxicita byla pozorována především u ligandů s rozsáhlejšími planárními π -systemy, jako jsou 1,10-fenanthrolin, 4,7-difenyl-1,10-fenanthrolin a 2,2'-bichinolin. Sloučeniny s koordinovaným 2,2'-bipyridinem jsou mnohem méně účinné.

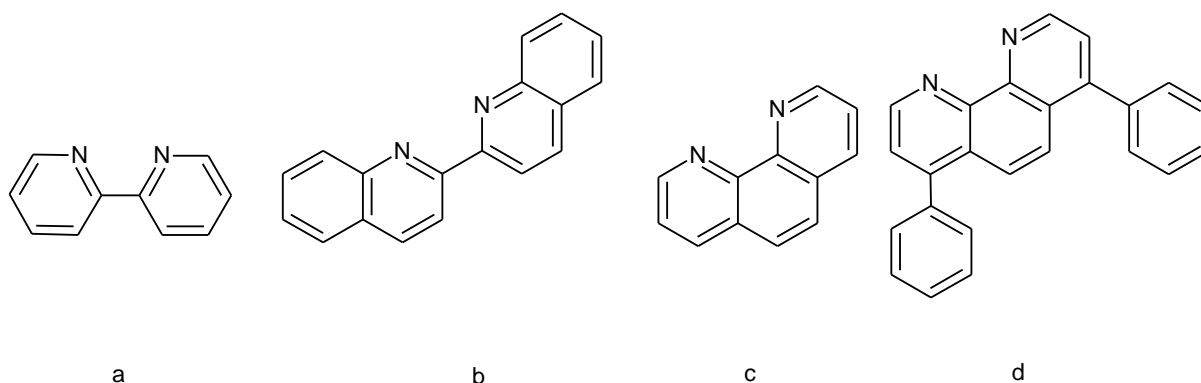


Schéma 10 Příklady *N,N*-ligandů použitých při zkoumání cytotoxických účinků u komplexů typu $[\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{N}^i\text{N}^j\text{L})]^+$: a) bipy, b) bq, c) phen, d) 4,7-Ph₂-phen

Dále bylo zjištěno, že substituce v π -ligandu ovlivňuje cytotoxické účinky podstatně méně. Studie na leukemických buňkách ukazuje, že indenylové sloučeniny vykazují vyšší aktivitu než jejich cyklopentadienylové analogy. Substituce na cyklopentadienylovém kruhu methoxybenzylovými skupinami nemá na cytotoxicitu téměř žádný vliv. Výraznému zvýšení aktivity bylo pozorováno u sloučenin s aminoskupinou v postranním řetězci, což je zřejmě způsobeno jejich lepší rozpustností v polárních rozpouštědlech.^[4]

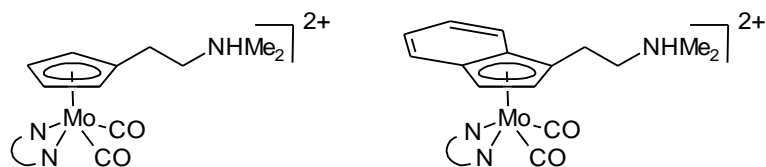


Schéma 11 Ukázka substituce aminoskupiny na postranním řetězci cyklopentadienylových a indenylových ligandů

2.2 Komplexy typu $[\text{Cp}'\text{Mo}(\text{CO})_2(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]$

Komplexy typu $[\text{Cp}'\text{Mo}(\text{CO})_2(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]$, kde Cp' je opět $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ nebo $\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7$, jsou používány jako výchozí sloučeniny pro přípravu cyklopentadienylových a indenylových komplexů molybdenu s *N,N*-chelátujícími a s acetonitrilovými ligandy. V prostoru komplexu typu $[\text{Cp}'\text{Mo}(\text{CO})_2(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]$ zaujímá tvar deformovaného tetraedru. Podstavu tetraedru tvoří dva neutrální karbonylové ligandy a jeden allylový ligand, který je η^3 -koordinován a má záporný náboj. Ve vrcholu tetraedru se nachází cyklopentadienylový nebo indenylový ligand, které jsou η^5 -koordinovány a mají záporný náboj. Centrálním atomem komplexu je atom molybdenu v oxidačním stavu II.^[4, 15]

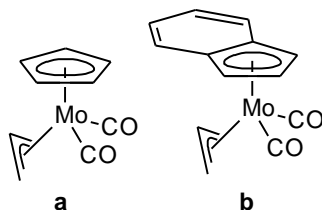


Schéma 12 Struktura komplexů a) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]$, b) $[(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\text{Mo}(\text{CO})_2(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]$

Komplexy typu $[\text{Cp}'\text{Mo}(\text{CO})_2(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]$ lze připravit následujícím způsobem. V prvním kroku se nejprve připraví komplex $[(\text{MeCN})_3\text{Mo}(\text{CO})_3]$ reakcí acetonitrilu s hexakarbonylmolybdenem. Během reakce dochází k substituci, kdy tři karbonylové ligandy jsou nahrazeny třemi acetonitrilovými ligandy.^[14, 17]

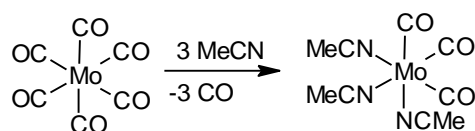


Schéma 13 Reakce hexakarbonylmolybdenu s acetonitrilem

V druhém kroku se připraví komplex $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{MeCN})_2\text{Mo}(\text{CO})_2\text{X}]$. Dochází k oxidativní adici působením allylchloridu na komplex $[(\text{MeCN})_3\text{Mo}(\text{CO})_3]$. Atom molybdenu se oxiduje z oxidačního stavu 0 na oxidační stav II. Během tohoto procesu se odštěpuje jeden karbonylový ligand a jeden acetonitrilový ligand a jejich pozice zaujmají allylový a chloridový ligand za vzniku komplexu $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{MeCN})_2\text{Mo}(\text{CO})_2\text{X}]$.^[14, 17]

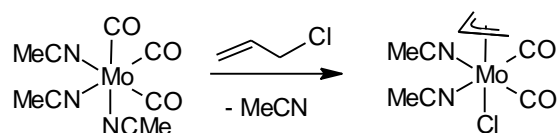


Schéma 14 Oxidativní adice komplexu $[(\text{MeCN})_3\text{Mo}(\text{CO})_3]$ působením allylchloridu

V posledním kroku dochází k reakci mezi $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{MeCN})_2\text{Mo}(\text{CO})_2\text{X}]$ a cyklopentadienidem alkalického kovu. Při reakci se uvolňují dva acetonitrilové ligandy a chlorid alkalického kovu.^[14, 16, 17]

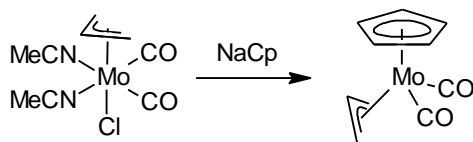


Schéma 15 Vznik komplexu $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]$ reakcí $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{MeCN})_2\text{Mo}(\text{CO})_2\text{Cl}]$ s cyklopentadienidem sodným

Další možnost, jak připravit komplex typu $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]$, vychází z aniontového komplexu typu $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3]^-$. Tento výchozí komplex vzniká pomocí substituční reakce mezi hexakarbonylmolybdenem a cyklopentadienidem alkalického kovu. Tento aniontový komplex v prvním kroku reaguje s allylchloridem. Dochází k oxidativní adici, atom molybdenu zvyšuje svůj oxidační stav z 0 na II. K Centrálnímu atomu se během tohoto procesu nakoordinuje allylový ligand a dochází ke vzniku komplexu $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3(\eta^1\text{-C}_3\text{H}_5)]$. V tomto komplexu je allylový ligand η^1 -koordinován. Působením UV záření proběhne fotochemická reakce, odštěpí se molekula karbonylového ligandu a proběhne η^1 - η^3 přesmyk allylového ligandu.^[18]

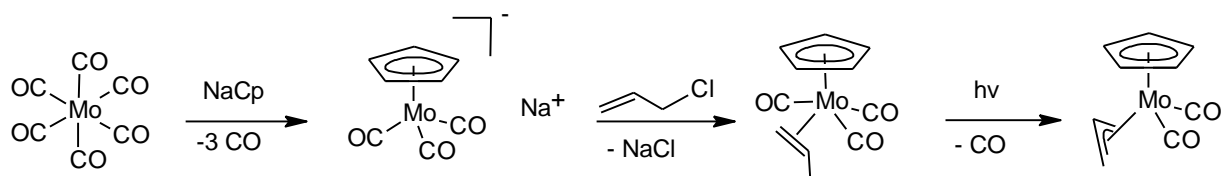


Schéma 16 Další metoda přípravy komplexu typu $[\text{CpMo}(\text{CO})_2(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]$

Indenylové komplexy tohoto typu byly připraveny obdobným postupem. Vznikající η^1 -meziprodukty nebyly izolovány a η^1 - η^3 přesmyk allylového ligandu probíhá spontánně působením indenylového efektu.^[18, 19]

2.3 Komplexy typu $[\text{Cp}'\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{MeCN})_2]^+$

Komplexy typu $[\text{Cp}'\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{MeCN})_2]^+$ jsou používány jako výchozí sloučeniny pro přípravu cyklopentadienylových a indenylových komplexů molybdenu s *N,N*-chelátujícími ligandy. Komplex zaujímá v prostoru tvar deformované tetragonální pyramidy. Podstava pyramidy je tvořena dvěma neutrálními karbonylovými ligandy a dvěma neutrálními acetonitrilovými ligandy. Vrchol pyramidy tvoří cyklopentadienylový nebo indenylový ligand, kteří jsou η^5 -koordinováni a mají záporný náboj. Středovým atomem je molybden, který má v těchto komplexech oxidační stav II.^[4,11]

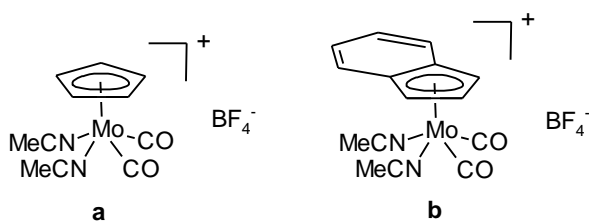


Schéma 17 Struktura komplexu: a) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{MeCN})_2][\text{BF}_4]$, b) $[(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{MeCN})_2][\text{BF}_4]$

Komplexy tohoto typu lze připravit několika různými postupy. Nejčastěji používaný způsob přípravy vychází ze sloučeniny $[\text{Cp}'\text{Mo}(\text{CO})_2](\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)$. Tento způsob přípravy je uveden v oddíle *Cyklopentadienylové a indenylové komplexy molybdenu s N,N-chelátujícími ligandy*.

Jako první byl připraven cyklopentadienylový komplex tohoto typu. Příprava probíhá reakcí $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cl}]$ s Lewisovou kyselinou v prostředí acetonitrilu. Působením Lewisovy kyseliny AlCl_3 dochází k odtržení chloridového ligandu. Na centrální atom molybdenu se poté koordinují dva acetonitrilové ligandy a během tohoto procesu se odštěpí jeden karbonylový ligand a vzniká kationtový komplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{MeCN})_2]^+$, jehož kladný náboj je kompenzován vzniklými anionty AlCl_4^- . Tyto anionty jsou velmi reaktivní, a proto jsou v poslední kroku nahrazeny stabilnějšími anionty typu PF_6^- .^[20]

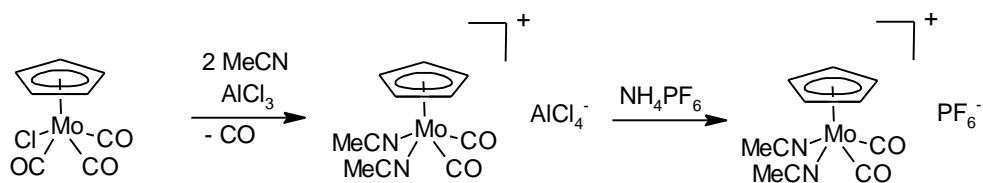


Schéma 18 Příprava komplexu $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{MeCN})_2][\text{PF}_6]$ reakcí $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cl}]$ s Lewisovou kyselinou

Jako výchozí sloučenina se používají komplexy $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3\text{X}]$, kde X je halogenid. Jejich přípravu lze uskutečnit z dimerního komplexu $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{Cp}')]_2$ buď pomocí X_2 nebo halogenovaného organického rozpouštědla. V případě komplexu $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cl}]$ se většinou využívá organického rozpouštědla (např. chloroform), protože molekula Cl_2 je na tuto reakci příliš reaktivní. V případě $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Br}]$ lze použít jako reakční činidlo i Br_2 .^[21]

Další metoda přípravy vychází rovněž z dimerního komplexu $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{Cp}')]_2$. Reakcí s AgBF_4 dochází ke štěpení vazby Mo–Mo. Vzniklé kationtové částice reagují s molekulami acetonitrilu použitého jako rozpouštědlo. Během koordinace acetonitrilových ligandů na centrální atom dále dochází k odštěpení karbonylového ligandu. První fáze této reakce probíhá jako oxidačně-redukční děj. Atomy molybdenu původně v oxidačním stavu I jsou oxidovány na oxidační stav II. Ionty Ag^+ se během reakce redukují za vzniku stříbrného zrcátka. Při reakci je nutné zamezit přístupu světla, protože by docházelo k nežádoucím fotochemickým reakcím a tím ke vzniku vedlejších produktů.^[22, 23]

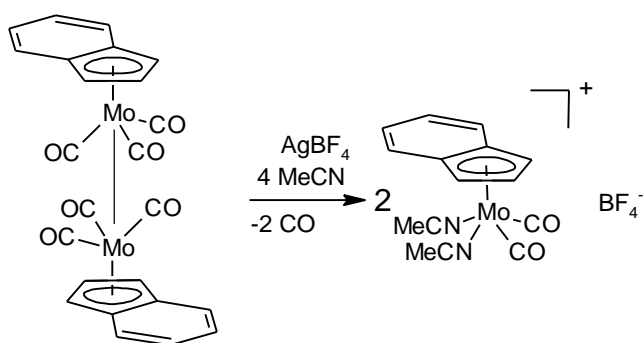


Schéma 19 Příprava komplexu $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{MeCN})_2][\text{BF}_4]$ z dimerního komplexu $[\text{CpMo}(\text{CO})_3]_2$

2.3.1 Reaktivita komplexů typu $[\text{Cp}'\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{MeCN})_2]^+$

Allylové komplexy typu $[\text{Cp}'\text{Mo}(\text{CO})_2(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]$ aktivované kyselinou tetrafluoroboritou, případně vznikající částice stabilizované acetonitrilovými ligandy $[\text{Cp}'\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{MeCN})_2]^+$, vykazují velmi zajímavou reaktivitu. Snadno reagují s dieny, čehož se využívá pro přípravu nesymetricky substituovaných bis(cyklopentadienylových) komplexů.

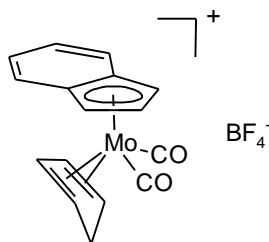


Schéma 20 Struktura komplexu $[(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\text{Mo}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_6)][\text{BF}_4]$

Při reakci komplexu $[\text{Cp}'\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{MeCN})_2]^+$ s různými dieny se využívá dienofilního charakteru tohoto komplexu. Ten se projevuje substitucí dvou acetonitrilových ligandů za molekulu dienu, který je η^4 koordinovaný k centrálnímu atomu. Některé z těchto vytvořených komplexů typu $[\text{Cp}'\text{Mo}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-L})]$, kde L je molekula dienu, byly izolovány. Jedná se například o komplexy s cyklopentadienylovým nebo 1,3-cyklohexadienovým ligandem. V případě koordinace cyklopentadienu lze vznikající komplex použít jako výchozí sloučeninu pro přípravu komplexů typu $[\text{CpCp}'\text{Mo}(\text{CO})_2]^{2+}$ a $[\text{CpCp}'\text{Mo}(\text{CO})\text{X}]^+$. Komplexy těchto typů lze připravit třemi různými způsoby.^[24]

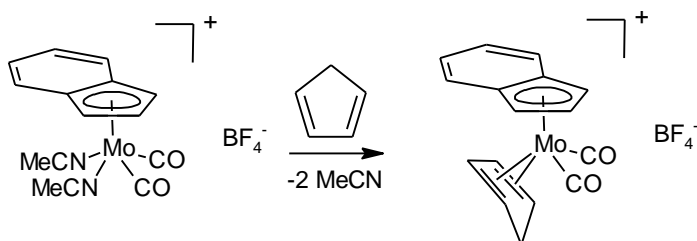


Schéma 21 Příprava komplexu $[(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\text{Mo}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_6)][\text{BF}_4]$ reakcí $[(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{MeCN})_2][\text{BF}_4]$ s cyklopentadienidem

V prvním způsobu přípravy se využívá dostatečně stabilního karbokationtu, jako je Ph_3C^+ . Ten odštěpuje z cyklopentadienového ligandu hydridový aniont. Původně η^4 -vázaný ligand se přesmykne na η^5 . Během tohoto procesu dochází k oxidaci centrálního atomu molybdeny z oxidačního stavu II na IV. Komplex typu $[\text{CpCp}'\text{Mo}(\text{CO})\text{X}]^+$ lze

z $[\text{CpCp}'\text{Mo}(\text{CO})_2]^{2+}$ připravit pomocí substituce jednoho karbonylového ligandu za halogenidový ligand. Odštěpení karbonylového ligandu je umožněno zeslabením vazby mezi centrálním atomem a tímto ligandem, které je spojeno se zvyšujícím se oxidačním stavem centrálního atomu.

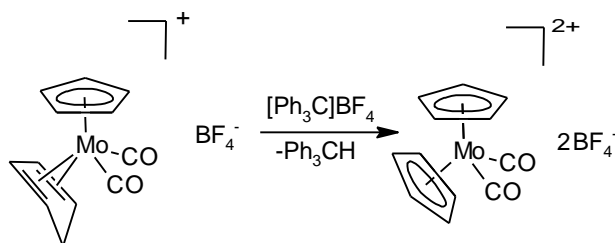


Schéma 22 Příprava komplexu $[\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{CO})_2][\text{BF}_4]_2$, kde Cp je $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$, redoxní reakcí s dostatečně stabilním karbokationtem (př. Ph_3C^+)

V dalším postupu se jako reakční činidlo využije organická báze (např. Et_3N). Působením této báze se odštěpí z molekuly cyklopentadienového ligandu proton H^+ a ligand je vázaný k centrálnímu atomu molybdenu prostřednictvím tří atomů. V posledním kroku se pomocí oxidačního činidla oxiduje atom molybdenu z oxidačního stavu II na IV a během oxidace se cyklopentadienylový ligand přesmykne z η^3 na η^5 . V případě indenylového analogu dochází k přesmyku na η^3 v rámci indenylového kruhu z důvodu vyšší stability tohoto systému a cyklopentadienylový ligand je nakoordinován η^5 -způsobem.

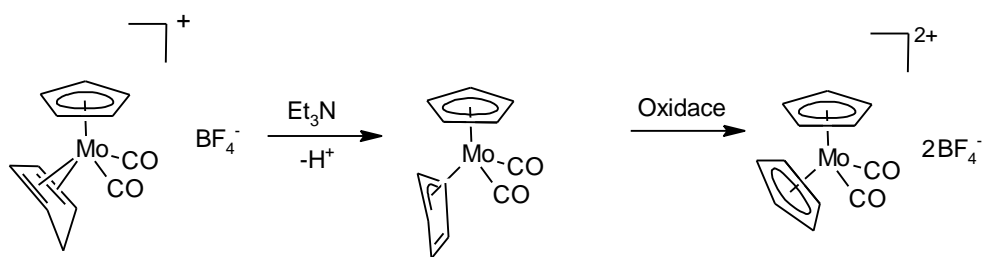


Schéma 23 Příprava komplexu $[\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{CO})_2][\text{BF}_4]_2$, kde Cp je $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$, reakcí s organickou bází (např. Et_3N) a následnou oxidací meziprojektu

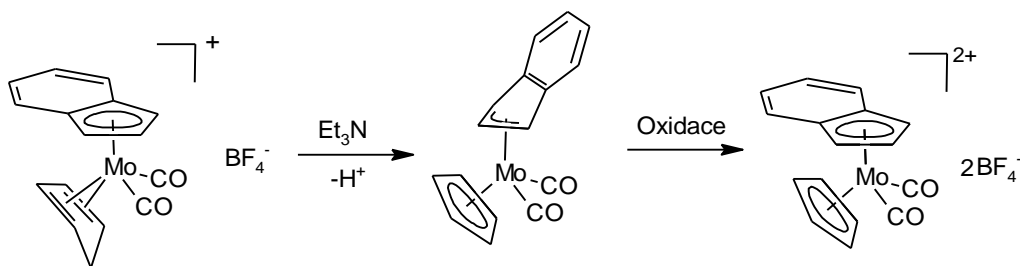


Schéma 24 Příprava komplexu $[\text{Cp}'\text{CpMo}(\text{CO})_2][\text{BF}_4]_2$, kde Cp' je $\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7$, reakcí s organickou bází (např. Et_3N) a následnou oxidací meziproductu

Posledním způsobem přípravy lze připravit přímo komplexy typu $[\text{CpCp}'\text{Mo}(\text{CO})\text{X}]^+$. Při tomto postupu se využívá UV záření. Dochází k fotochemické reakci, při které se uvolní karbonylový ligand a dochází k přesmyku H^- z η^4 vázaného cyklopentadienu na centrální kov. Tento hydridový ligand lze poté snadno nahradit halogenidovým ligandem reakcí s halogenderiváty uhlovodíků.^[24]

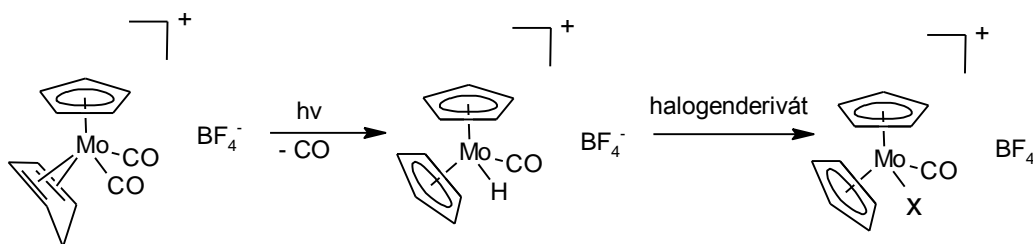


Schéma 25 Příprava komplexu $[\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{CO})\text{X}][\text{BF}_4]$, kde Cp je $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$

Údaje pro knihovnickou databázi

Název práce	Příprava komplexů molybdenu se substituovanými 1,2-diaminobenzeny
Autor práce	Jan Smolík
Obor	Chemie a technická chemie
Rok obhajoby	2016
Vedoucí práce	Ing. Jan Honzíček, Ph.D.
Anotace	Tato práce popisuje přípravu cyklopentadienylových a indenylových komplexů molybdenu s <i>N,N</i> -chelátujícími ligandy. Tyto komplexy byly charakterizovány pomocí IČ a ¹ H NMR spektroskopie.
Klíčová slova	Cyklopentadienyl, indenyl, molybden, nukleární magnetická rezonance, infračervená spektroskopie