

UNIVERZITA PARDUBICE

Fakulta chemicko-technologická

Bakalářská práce

2018

Monika Absolonová

UNIVERZITA PARDUBICE

Fakulta chemicko-technologická

**Cyklopentadienylové sloučeniny molybdenu s funkční skupinou v
postranním řetězci**

Monika Absolonová

Bakalářská práce

2018

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

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Monika Absolonová**
Osobní číslo: **C15027**
Studijní program: **B2802 Chemie a technická chemie**
Studijní obor: **Chemie a technická chemie**
Název tématu: **Cyklopentadienylové sloučeniny molybdenu s funkční skupinou v postranním řetězci**
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 o cyklopentadienylových sloučeninách. Zaměřte se na deriváty s funkční skupinou v postranním řetězci.
2. Připravte cyklopentadienylové komplexy molybdenu s terciárním aminem v postranním řetězci.
3. Připravené sloučeniny charakterizujte dostupnými experimentálními metodami.
4. Získaná experimentální data vyhodnoťte a zpracujte.

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:

Ing. Ondřej Mrózek


Datum zadání bakalářské práce: **18. prosince 2017**

Termín odevzdání bakalářské práce: **4. července 2018**



prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

L.S.



Ing. David Veselý, Ph.D.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 28. února 2018

PROHLÁŠENÍ

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

Byla jsem seznámena 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 § 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

Monika Absolonová

PODĚKOVÁNÍ:

Na tomto místě bych chtěla poděkovat Ing. Janu Honzíčkovi, Ph.D. a Ing. Ondřeji Mrózkovi za cenné rady a odborné vedení během mého studia a doc. Ing. Liboru Dostálovi, Ph.D. za měření NMR spekter.

Dále bych chtěla poděkovat své rodině, která mě po celou dobu mého studia plně podporovala.

ANOTACE

Tato práce se věnuje cyklopentadienylovým komplexům molybdenu s funkční skupinou v postranním řetězci. Teoretická část se zabývá cyklopentadienem, jeho reakcemi, ferrocenem a jeho deriváty, fulveny, které jsou výchozími látkami v části experimentální, a nakonec se zabývá i samotnými komplexy molybdenu. Experimentální část se zabývá řadou reakcí, kdy výchozími látkami jsou fulveny obsahující terciální aminoskupinu $C_5H_4CHC_6H_4NR_2$ ($R = CH_3$ nebo CH_2CH_3) a konečnými produkty jsou pak komplexy se čtyřmi různými bidentátními ligandy.

KLÍČOVÁ SLOVA

Cyklopentadien, molybden, nukleární magnetická rezonance, rentgenová difrakční analýza

ANNOTATION

This work deals with cyclopentadienyl molybdenum complexes with functional group in the side chain. The theoretical part is dedicated to cyclopentadiene, its reactions, ferrocene and its derivatives, fulvens, which are the starting substances in the experimental part, and finally deals with the molybdenum complexes themselves. Experimental part which deals with a series of reactions where the starting materials are fulvens containing tertiary amino group $C_5H_4CHC_6H_4NR_2$ ($R = CH_3$ or CH_2CH_3) and the final products are complexes with four different bidentate ligands.

KEYWORDS

cyclopentadiene, molybdenum, nuclear magnetic resonance, X-ray diffraction analysis

Obsah

ÚVOD.....	10
SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK.....	11
1 TEORETICKÁ ČÁST.....	12
1.1 Cyklopentadien a jeho deriváty.....	12
1.2 Spiro[2.4]hepta-4,6-dien.....	14
1.3 Fulveny.....	15
1.4 Ferrocen a jeho deriváty.....	16
1.5 Cyklopentadienylové sloučeniny molybdenu.....	19
2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	21
2.1 Použité chemikálie.....	21
2.2 Použité metody.....	23
2.2.1 NMR.....	23
2.2.2 Infračervená spektroskopie.....	23
2.2.3 Rentgenová difrakční analýza.....	23
2.3 Příprava sloučenin.....	24
2.3.1 Příprava $C_5H_4CH_2C_6H_4NMe_2Li$ (1).....	24
2.3.2 Příprava $C_5H_4CH_2C_6H_4NEt_2Li$ (2).....	25
2.3.3 Příprava $[(\eta^5-C_5H_4CH_2C_6H_4NMe_2)(\eta^3-C_3H_5)Mo(CO)_2]$ (3).....	26
2.3.4 Příprava $[(\eta^5-C_5H_4CH_2C_6H_4NEt_2)(\eta^3-C_3H_5)Mo(CO)_2]$ (4).....	26
2.3.5 Příprava $[(\eta^5-C_5H_4CH_2C_6H_4NHMe_2)Mo(CO)_2(NCMe)_2][BF_4]_2$ (5).....	27
2.3.6 Příprava $[(\eta^5-C_5H_4CH_2C_6H_4NHEt_2)Mo(CO)_2(NCMe)_2][BF_4]_2$ (6).....	28
2.3.7 Příprava $[(\eta^5-C_5H_4CH_2C_6H_4NMe_2)Mo(CO)_2(NCMe)_2][BF_4]$ (7).....	28
2.3.8 Příprava $[(\eta^5-C_5H_4CH_2C_6H_4NEt_2)Mo(CO)_2(NCMe)_2][BF_4]$ (8).....	29
2.3.9 Příprava $[(\eta^5-C_5H_4CH_2C_6H_4NMe_2)Mo(CO)_2phen][BF_4]$ (9).....	30
2.3.10 Příprava $[(\eta^5-C_5H_4CH_2C_6H_4NEt_2)Mo(CO)_2phen][BF_4]$ (10).....	31
2.3.11 Příprava $[(\eta^5-C_5H_4CH_2C_6H_4NMe_2)Mo(CO)_2(4,7-Ph_2-phen)][BF_4]$ (11).....	32

2.3.12	Příprava $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NEt}_2)\text{Mo}(\text{CO})_2(4,7\text{-Ph}_2\text{-phen})][\text{BF}_4]$ (12).....	32
2.3.13	Příprava $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2)\text{Mo}(\text{CO})_2(3,4,7,8\text{-Me}_4\text{-phen})][\text{BF}_4]$ (13) ...	33
2.3.14	Příprava $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NEt}_2)\text{Mo}(\text{CO})_2(3,4,7,8\text{-Me}_4\text{-phen})][\text{BF}_4]$ (14).....	34
2.3.15	Příprava $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2)\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{phen-5-NH}_2)][\text{BF}_4]$ (15).....	35
2.3.16	Příprava $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NEt}_2)\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{phen-5-NH}_2)][\text{BF}_4]$ (16).....	36
3	Výsledky a diskuse	37
3.1	Příprava allylových komplexů	37
3.2	Příprava acetonitrilových komplexů	39
3.2.1	Deprotonace amoniové soli z postranního řetězce	40
3.3	Příprava komplexů s koordinovanými N,N-cheláty.....	44
4	ZÁVĚR:.....	46

ÚVOD

Organokovové sloučeniny jsou látky, kdy je organická molekula vázána na atom kovu. Je u nich tedy patrná vazba uhlík kov, a jelikož jsou atomy kovů obecně elektropozitivnější než atomy uhlíku, způsobuje jejich přítomnost kladný indukční efekt.

Důležitou skupinou látek patřící do této skupiny jsou metalloceny, které mají ve své struktuře dva cyklopentadienylové ligandy a atom kovu. Zástupcem této skupiny látek je například ferrocen, který byl poprvé syntetizován roku 1951. Tato syntéza poskytla nový typ vazby cyklopentadienylového ligandu pomocí η^5 -koordinace. Po tomto objevu byla připravena celá řada cyklopentadienylových komplexů s tímto typem vazby. Některé tyto komplexy se vyznačují zvýšenou biologickou aktivitou například cytotoxicitu. Od roku 2005 jsou podrobně studovány monocyklopentadienylové komplexy molybdeny typu $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2\text{L}_2)$, které vykazují zvýšenou biologickou aktivitu vůči nádorovým onemocněním. Tato aktivita je výrazně ovlivněna nejen typem bidentátního ligandu (L_2), který je přímo vázán na centrální kov, ale i substitucí na cyklopentadienylovém kruhu.

Cílem této práce je příprava cyklopentadienylových komplexů molybdeny s aminoskupinou v postranním řetězci. Jako chelatující ligandy byly použity substituované fenanthroliny.

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

BuLi	butyllithium (C ₄ H ₉ Li)
Cp	cyklopentadienyl (C ₅ H ₅ ⁻)
EI ⁺	elektrofil
Et	ethyl (CH ₂ CH ₃)
IČ	infračervená spektroskopie
Me	methyl (CH ₃)
3,4,7,8-Me ₄ -phen	3,4,7,8-tetramethyl-1,10-fenanthrolin (C ₁₆ H ₁₆ N ₂)
NMR	nukleární magnetická rezonance
phen	1,10-fenanthrolin (C ₁₂ H ₈ N ₂)
phen-5-NH ₂	1,10-fenanthrolin-5-amin (C ₁₂ H ₉ N ₃)
4,7-Ph ₂ -phen	4,7-difenyl-1,10-fenanthrolin (C ₂₄ H ₁₆ N ₂)
THF	tetrahydrofuran (C ₄ H ₈ O)
TMEDA	tetramethylethylendiamin (C ₆ H ₁₆ N ₂)

1 TEORETICKÁ ČÁST

1.1 Cyklopentadien a jeho deriváty

Cyklopentadien (C_5H_6) je bezbarvá kapalina, která silně zapáchá a při pokojové teplotě tvoří dimer, který zahříváním přechází na monomer.

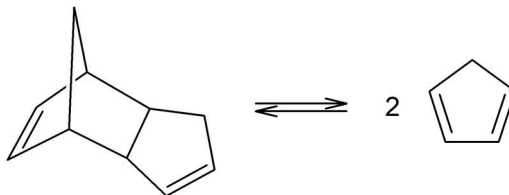


Schéma 1. Rozklad dimeru na monomer

Patří do skupiny organických látek známých jako cykloalkeny, kdy tyto sloučeniny tvoří nearomatický, uzavřený kruh atomů uhlíku. Tato látka má ve své struktuře kyselý vodík, který lze odštěpit silnou bází, například sodnou, za vzniku cyklopentadienidu sodného (NaCp).

Deriváty alkalických kovů patří mezi nejvíce používané látky při organických syntézách, například při syntéze sendvičových sloučenin. V uhlovodících ani v diethyletheru je nelze rozpustit, naopak jediné rozpouštědlo, které poskytuje přiměřené koncentrace v roztoku je THF.

Mezi tyto deriváty alkalických kovů patří například cyklopentadienid sodný, zkráceně NaCp, což je organokovová sloučenina se sumárním vzorcem C_5H_5Na . Jedná se o bílou pevnou látku a o užitečné činidlo pro přípravu metallocenů (např. ferrocenu). Tento cyklopentadienid má ve své struktuře 6 π -elektronů, díky kterým je aromatický a poměrně stabilní. Připravuje se z cyklopentadienu a sodíku.¹

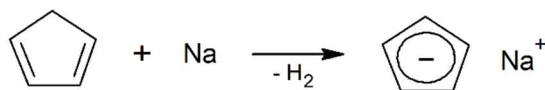


Schéma 2. Příprava NaCp za pomoci sodíku

Druhým způsobem, jak lze cyklopentadienid sodný připravit, je reakce hydridu sodného s cyklopentadienem. Jako vedlejší produkt při obou reakcích odstupuje vodík.

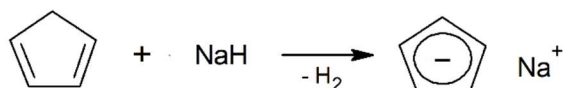


Schéma 3. Příprava NaCp za pomoci hydridu sodného

Mezi reakce cyklopentadienu sodného patří reakce s alkyhalogenidy, jak je uvedeno na schématu 4. Této reakce se využívá pro přípravu substituovaných cyklopentadienů, kdy se dají získat nejen jednoduché alkylové substituenty, ale i deriváty s funkčními skupinami v postranním řetězci. Například aminy, ethery, estery a další. Při reakci současně vzniká halogenid sodný jako vedlejší produkt.²

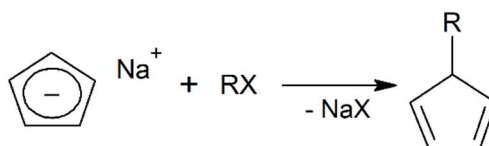


Schéma 4. Příprava substituovaného cyklopentadienu

Jak bylo zmíněno výše, NaCp lze použít pro přípravu ferrocenu. Dochází k tomu reakcí NaCp s chloridem železnatým, kdy spolu reagují dvě molekuly cyklopentadienu sodného a jedna molekula chloridu železnatého. Jako vedlejší produkt zde vznikají dvě molekuly chloridu sodného.

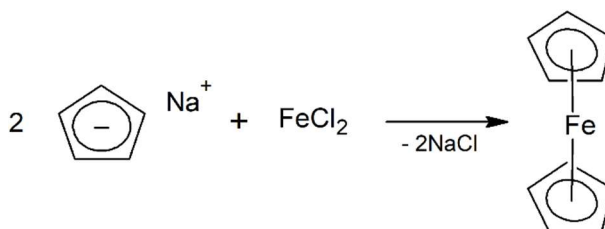


Schéma 5. Příprava ferrocenu z NaCp

Cyklopentadienid sodný reaguje i s chlorformiáty, což jsou estery kyseliny chlormravenčí. Při této reakci vzniká směs 1,2- a 1,3-disubstituovaných cyklopentadienů, která se velmi obtížně dělí. Jednou z metod pro dělení této směsi je sloupcová chromatografie.

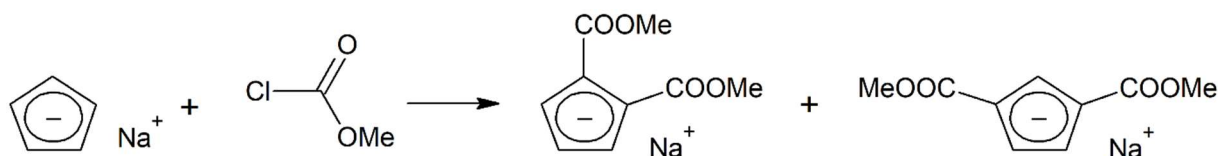


Schéma 6. Reakce NaCp s methylesterem kyseliny chlormravenčí

V neposlední řadě se z NaCp dají připravit i deriváty s karbonylovou či esterovou skupinou přímo vázanou na cyklopentadienylový kruh. NaCp reaguje s estery kyseliny mravenčí za vzniku aldehydů, s estery ostatních karboxylových kyselin za vzniku ketonů a také s látkami obecného vzorce ROCOOR za vzniku esterů NaCp jak je vidět na následujícím schématu. Jako vedlejší produkt odstupuje z těchto reakcí methanol.³

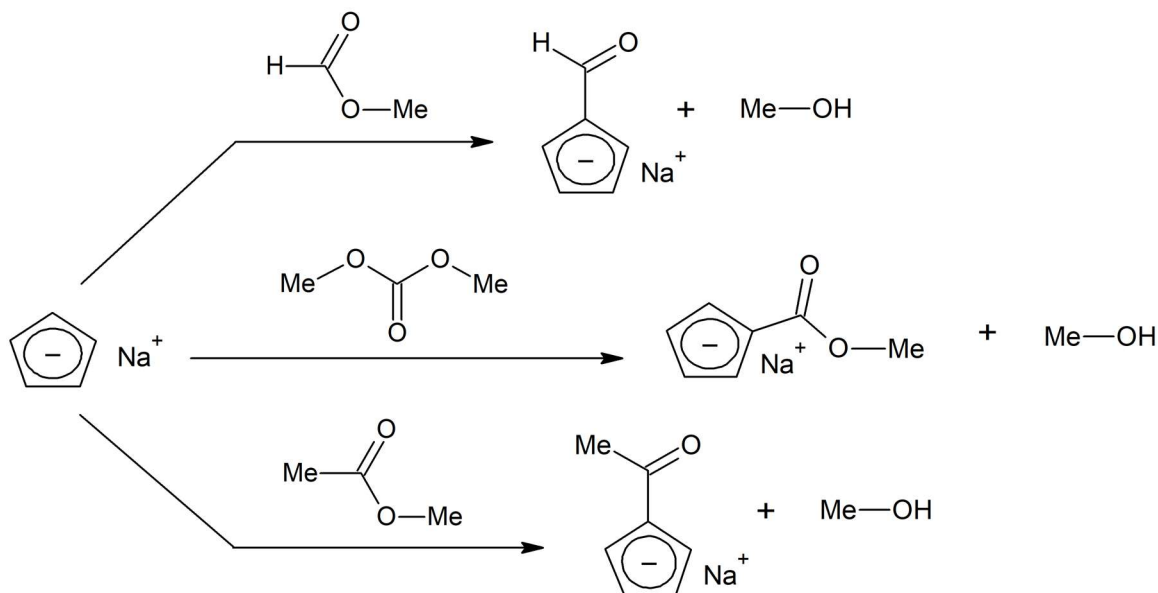


Schéma 7. Vznik aldehydu, esteru a ketonu z NaCp

1.2 Spiro[2.4]hepta-4,6-dien

Spiro[2.4]hepta-4,6-dien je látka, která se získává cykloalkylací cyklopenta-1,3-dienů s 1,2-dibromethanem v prostředí hydridu sodného. 1,2-dibromethan se přidává do směsi cyklopentadienu a hydridu sodného v tetrahydrofuranu.

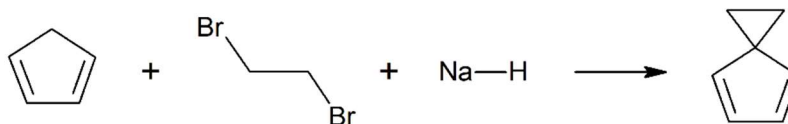


Schéma 8. Příprava spiro[2.4]hepta-4,6-dienu

Je důležité, aby příprava spiro[2.4]hepta-4,6-dienu probíhala za nižších teplot (do 40 °C). Pokud teplotu nelze dodržet, je možné hydrid sodný nahradit hydroxidem sodným a katalyzátorem. Výběr katalyzátoru do velké míry ovlivňuje i velikost výtěžku. Lze použít například Bu₄NX (X = Cl nebo Br).⁴

Spiro[2.4]hepta-4,6-dien lze modifikovat například fosfidem lithným, kdy při této modifikaci dojde k otevření trojčlenného cyklu. Výsledkem je substituovaný cyklopentadienyl.⁵

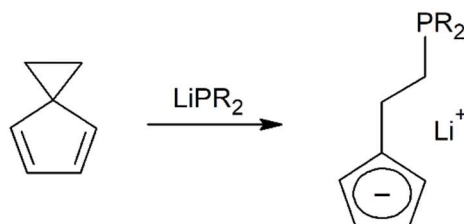


Schéma 9. Příprava substituovaného cyklopentadienyly

Na spiro[2.4]hepta-4,6-dien lze také vázat různé alkylové zbytky, což znázorňuje níže uvedené schéma 10. Za R či R¹ si můžeme dosadit alkylové zbytky či samotný vodík. Takto lze získat například spirosloučeninu 1-methylspiro[2.4]hepta-4,6-dien.⁶

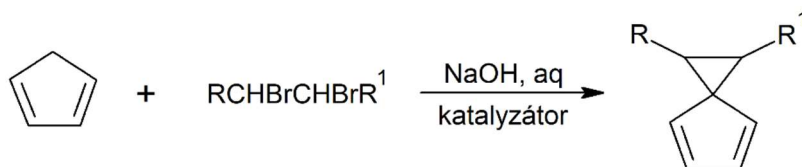
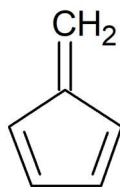


Schéma 10. Příprava substituovaného spiro[2.4]hepta-4,6-dienu

1.3 Fulveny

Fulveny objevil Johannes Thiele roku 1900 při své práci. Jedná se o látky, které mají intenzivně žluté až červené zbarvení a snadno polymerují. Nesubstituovaný fulven má stejný sumární vzorec jako benzen (C₆H₆). Dvojná vazba, která vystupuje z cyklopentadienu, se nazývá exocyklická a je velmi reaktivní. Největší využití v organokovové chemii mají fulveny substituované právě na exocyklické dvojně vazbě, které jsou stabilnější.



Obrázek 1. fulven

Fulvenové deriváty lze získat reakcí cyklopentadienu (resp. cyklopentadienidu sodného) s aldehydem či ketonem v bazickém prostředí. Touto metodou lze připravit celou řadu monosubstituovaných respektive disubstituovaných fulvenů. Tyto fulveny mohou dále reagovat s hydridem, jak je vidět na schématu 11. Fulveny mohou obdobně reagovat i s jinými

silnými nukleofily. Například reakcí dimethylfulvenu s methyllithiem lze připravit tercbutylcyklopentadienyl lithný.⁷

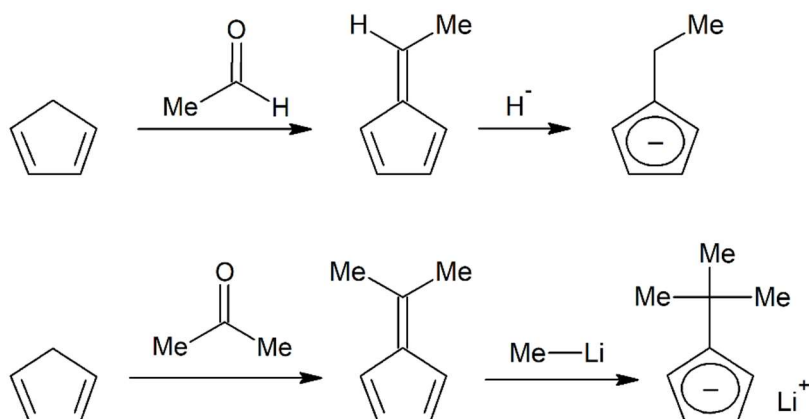
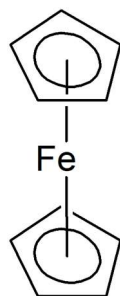


Schéma 11. Reakce cyklopentadienu s karbonylovými sloučeninami

1.4 Ferrocen a jeho deriváty

Ferrocen je metallocen, neboli organokovová sloučenina, která se skládá ze dvou cyklopentadienylových ligandů, které jsou pomocí η^5 -vazby vázány na atom železa. Tyto vazby jsou stejně dlouhé. Ferrocen je považován za nejvýznamnější a zároveň nejstarší sloučeninu ze skupiny tzv. sendvičových sloučenin. Vyskytuje se jako vysoce stabilní krystalická látka oranžové barvy, která je stálá na vzduchu při teplotách do 400 °C, rozpustná v organických rozpouštědlech a nerozpustná ve vodě. Teplota tání ferrocenu je 174 °C a molekulární vzorec lze zapsat jako $(C_5H_5)_2Fe$.



Obrázek 2. ferrocen

Každý cyklopentadienylový kruh ve struktuře ferrocenu má 6 elektronů, z toho důvodu má každý kruh záporný náboj a stává se tak aromatickým. Co se týče chemických vlastností se ferrocen podobá benzenu a jiným aromatickým sloučeninám, protože také podléhá substitučním reakcím. Při odstranění jednoho elektronu z molekuly se zvýší oxidační stav železa z +II na +III, což má za následek tvorbu solí, které obsahují železitý kationt.

První syntéza této látky se datuje do roku 1951, kdy byl pro přípravu použit chlorid železnatý a Grignardovo činidlo (CpMgBr).

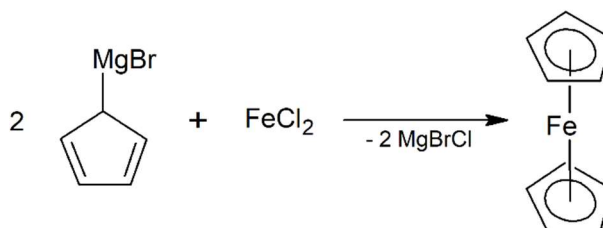


Schéma 12. Příprava ferrocenu pomocí Grignardova činidla

Druhým způsobem, jak lze ferrocen připravit, je reakce kovového železa a cyklopentadienu v plynné fázi za zvýšené teploty.⁸

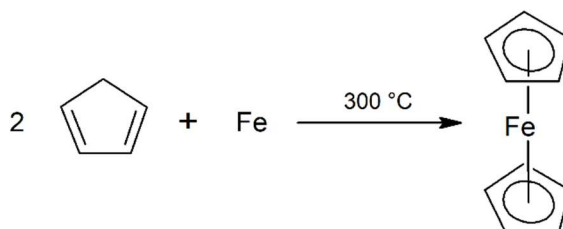


Schéma 13. Příprava ferrocenu pomocí železa

Jak již bylo zmíněno, ferrocen snadno podléhá substitucím na jádře. Jedná se tady o substituci elektrofilní aromatickou, která se uplatňuje u sloučenin s aromatickým charakterem a probíhá v několika krocích. Ty jsou znázorněny na následujícím schématu.

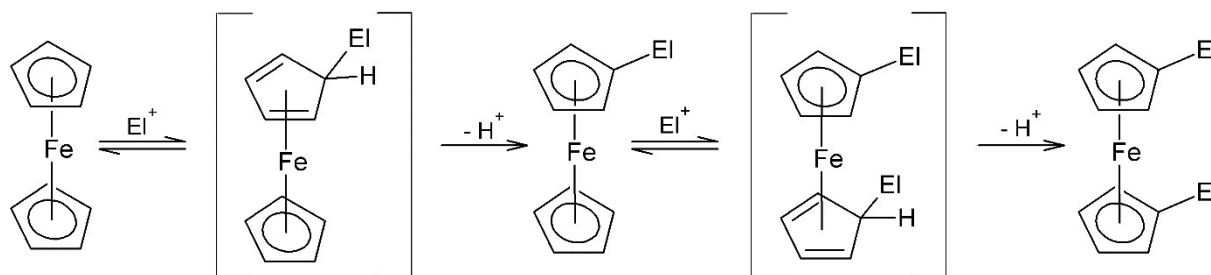


Schéma 14. Substituce elektrofilní aromatická

Při reakci nejprve reaguje elektrofil s π elektrony aromatického jádra za vzniku σ komplexu, který je nestálý a je u něho porušena aromaticita. V dalším kroku pak dochází k odtržení protonu a ke stabilizaci jádra. Výsledkem je monosubstituovaný produkt, který může znovu reagovat s elektrofilem. Reakce má stejný mechanismus a produktem je zde disubstituovaný ferrocen.

Mezi elektrofilní substituce patří například Friedel-Craftsova acylace, při které reaguje acylační kationt utvořený z acylhalogenidu (acyl chlorid) a Lewisovy kyseliny (AlCl_3). Produktem je směs monosubstituovaného a disubstituovaného ferrocenu.⁹

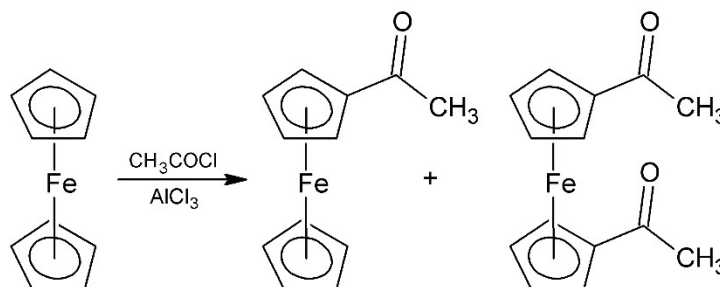


Schéma 15. Friedel-Craftsova acylace

Dalším typem substituce je substituce na cyklopentadienylovém kruhu, při které dojde k navázání alkyly. Při reakci reaguje ferrocen s alkylchloridem v alkoholickém prostředí za působení ultrafialového záření.¹⁰

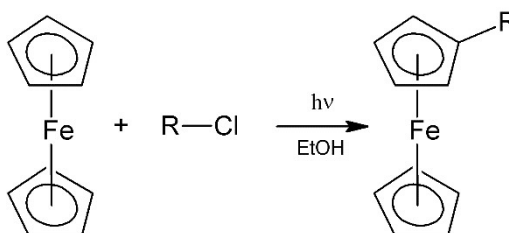


Schéma 16. Příprava substituovaného ferrocenu

Mimo substituce podléhá ferrocen také metalaci, při které je společně s butyllithiem v ekvimolárním poměru v roztoku cyklohexanu. Butyllithium tvoří oligomery, které jsou méně reaktivní než monomery, a proto se provádí aktivace pomocí tetramethylethylendiaminu (TMEDA). Díky této aktivaci se z butyllithia stane monomer. Doba reakce je až 6 hodin při teplotě 25 °C. Produktem je monosubstituovaný a disubstituovaný ferrocen, který může dále reagovat například s $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$.¹¹

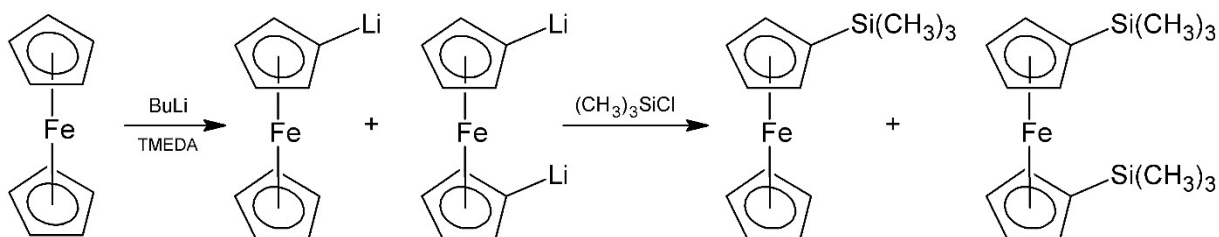


Schéma 17. Metalace ferrocenu a reakce s $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$

1.5 Cyklopentadienylové sloučeniny molybdenu

Tyto komplexy lze připravit několika způsoby. Výchozí látkou je ve většině případů hexakarbonyl molybdenu, který reaguje například s dimerem cyklopentadienu, za vzniku komplexu $[(\eta^5\text{-Cp})\text{Mo}(\text{CO})_3]_2$, který obsahuje vazbu mezi dvěma kovy (Mo). Tento vzniklý komplex může dále podléhat halogenaci za vzniku monomerního komplexu $[(\eta^5\text{-Cp})\text{Mo}(\text{CO})_3\text{X}]$.¹²

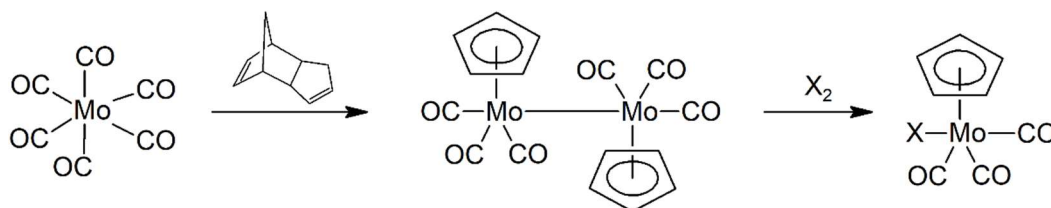


Schéma 18. Příprava komplexu $[(\eta^5\text{-Cp})\text{Mo}(\text{CO})_3\text{X}]$

Molybdenový komplex lze získat i reakcí spiro[2.4]hepta-4,6-dienu v THF, který reaguje s trikarbonylovým komplexem molybdenu, kdy při této reakci dojde k otevření trojčlenného cyklu a vzniká komplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\text{CH}_2)_2\text{Mo}(\text{CO})_3]$. Tento produkt má oranžovo-červené zbarvení a může dále podléhat bromaci, kdy se brom naváže na molybden a současně i na postranní řetězec.¹³

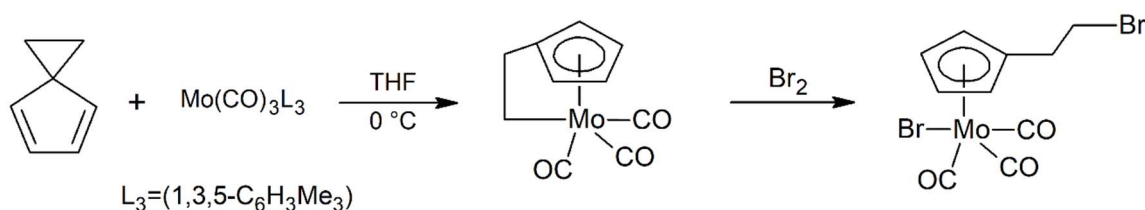


Schéma 19. Příprava komplexu $[(\eta^5\text{-Cp})(\text{CH}_2)_2\text{Mo}(\text{CO})_3]$ a jeho bromace

Oba tyto připravené komplexy lze použít jako vysoce aktivní katalyzátory oxidačních reakcí při normálních i vyšších teplotách.

Další reakcí $\text{Mo}(\text{CO})_6$ je reakce s MeCN, kdy za zvýšené teploty dojde k nahrazení tří karbonylových ligandů acetonitrilovými. Poté může být provedena oxidativní adice allylhalogenidem, za současného odštěpení karbonylového a acetonitrilového ligandu. Vzniklý komplex $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{NCMe})_2\text{Mo}(\text{CO})_2\text{Cl}]$ je užitečný intermediát pro přípravu Cp komplexu molybdenu typu $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2]$.

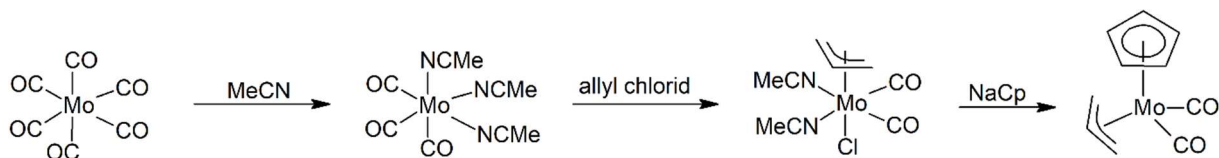


Schéma 20. Příprava komplexu $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2]$

Tento vzniklý produkt může dále podléhat protonaci allylového ligandu, kdy vzniká nestabilní meziprodukt s η^2 -vázaným propenem a slabou Mo–F vazbou z BF_4^- aniontu. Ta v přítomnosti σ -donorových sloučenin okamžitě podléhá substituční reakci. Navázat lze například 1,10-fenantrolin (phen), 4,7-difenyl-1,10-fenantrolin (4,7-Ph₂-phen), ale i další ligandy. U těchto komplexů molybdenu nás nejvíce zajímá jejich cytotoxická aktivita, která je důležitá při léčbě rakoviny. A právě tímto typem molybdenových komplexů se zabývá experimentální část této práce.^{14,15}

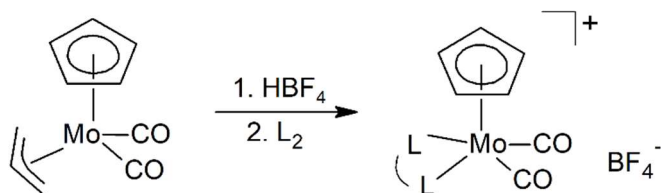


Schéma 21. Příprava komplexu $[(\eta^5\text{-Cp})\text{Mo}(\text{CO})_2\text{L}_2]\text{BF}_4$

2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

2.1 Použité chemikálie

Rozpouštědla a použité chemikálie byly získány od dodavatelů Sigma–Aldrich, Acros Organics nebo ze zdrojů KOAnCh. Dusík pro inertní atmosféru byl zakoupen od firmy Linde Gas. Rozpouštědla byla sušena podle standardních postupů ¹⁶ nebo pomocí sušícího systému PureSolv MD 7.

aceton (p.a.), C ₃ H ₆ O	použitý bez úpravy
acetonitril (p.a.), CH ₃ CN	sušený podle standardních postupů ¹⁶ a skladovaný pod aktivovanými molekulovými síty (3Å)
acetonitril-d ₃ (99,96%), CD ₃ CN	sušený podle standardních postupů ¹⁶ a skladovaný pod aktivovanými molekulovými síty (3Å)
dichlormethan (p.a.), CH ₂ Cl ₂	sušený na systému PureSolv MD 7
dichlormethan-d ₂ (99,96 %), CD ₂ Cl ₂	sušený podle standardních postupů ¹⁶ a skladovaný pod aktivovanými molekulovými síty (3Å)
diethylether (p.a.), C ₄ H ₁₀ O	sušený na systému PureSolv MD 7
hexan (p.a.), C ₆ H ₁₄	sušený na systému PureSolv MD 7
tetrahydrofuran (p.a.), C ₄ H ₈ O	sušený podle standardních postupů ¹⁶
tetrahydrofuran-d ₈ (99,5%), C ₄ D ₈ O	sušený podle standardních postupů ¹⁶
kyselina tetrafluoroboritá (1,18 g/cm ³), HBF ₄ ·Et ₂ O	použitá bez úpravy
3Å molekulová síta	před použitím aktivované zahříváním ve vakuu (300 °C/30 Pa/4 hod)
6-(4-diethylaminofenyl)fulven, C ₅ H ₄ CHC ₆ H ₄ N(CH ₂ CH ₃) ₂	přípraven podle postupu popsaného v literatuře ¹⁷
6-(4-dimethylaminofenyl)fulven, C ₅ H ₄ CHC ₆ H ₄ N(CH ₃) ₂	přípraven podle postupu popsaného v literatuře ¹⁷
triethylborohydrid lithný (1 mol/dm ³), LiBEt ₃ H	použitý bez úpravy

$[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{NCCH}_3)_2\text{Cl}]$	připraven podle postupu popsaného v literatuře ¹⁴
1,8-bis(dimethylamino)naftalen, $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_2$, tzv. protonová houba	použitý bez úpravy
1,10-fenanthrolin (99%), $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$	použitý bez úpravy
4,7-difenyl-1,10-fenanthrolin, (99%), $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{N}_2$	použitý bez úpravy
3,4,7,8-tetramethyl-1,10- fenanthrolin (99%), $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2$	použitý bez úpravy
1,10-fenanthrolin-5-amin (97%), $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_3$	použitý bez úpravy

2.2 Použité metody

2.2.1 NMR

^1H a ^7Li NMR spektra byla měřena za laboratorní teploty pomocí přístrojů Bruker Avance 500 MHz (frekvence pro: ^1H = 500,13 MHz) a Bruker Avance 400 MHz (frekvence pro ^1H = 400,13 MHz). Jednotlivé vzorky byly připraveny pod inertní atmosférou dusíku, kdy malé množství vzorku (~30 mg) bylo převedeno do NMR kyvety a rozpuštěno v příslušném deuterovaném rozpouštědle. Získaná NMR spektra byla kalibrována na zbytkový signál deuterovaného rozpouštědla [^1H : CD_2Cl_2 (δ = 5,32 ppm), CD_3CN (δ = 1,94 ppm), THF-d_8 (δ = 1,72 ppm)], nebo interní standard LiCl (^7Li).¹⁸

2.2.2 Infračervená spektroskopie

Infračervená spektroskopie byla měřena pomocí diamantového ATR nástavce na spektrometru Nicolet iS50. Malé množství vzorku (~5 mg) bylo pomocí tláčky přitlačeno k diamantové podložce a na spektrometru byl proměřen rozsah 400–4000 cm^{-1} .

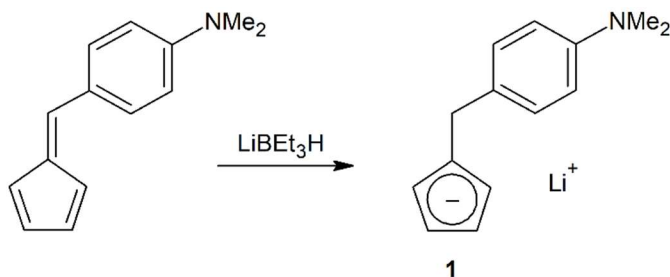
2.2.3 Rentgenová difrakční analýza

V případě sloučenin **7** a **9** byl monokrystalický materiál vhodný pro rentgenovou difrakční analýzu získán pomalou difúzí diethyletheru do nasyceného roztoku daného komplexu v dichlormethanu. Monokrystaly organolithné sloučeniny **1** byly získány reakční krystalizací. Vzorky byly měřeny při 150(2) K na difraktometru Nonius Kappa CCD opatřeným Apex II detektorem (Bruker) a zdrojem $\text{MoK } \alpha$ (λ = 0,71073 Å) s grafitovým monochromátorem. ORTEP diagramy v této práci byly vypracovány pomocí programu PLATON¹⁹, který byl rovněž použit k odečtení geometrických parametrů.

2.3 Příprava sloučenin

Veškeré sloučeniny, které byly připraveny a jsou uvedeny v této práci, byly připraveny pod inertní atmosférou N_2 za použití standardních Schlenkových technik.

2.3.1 Příprava $C_5H_4CH_2C_6H_4NMe_2Li$ (**1**)

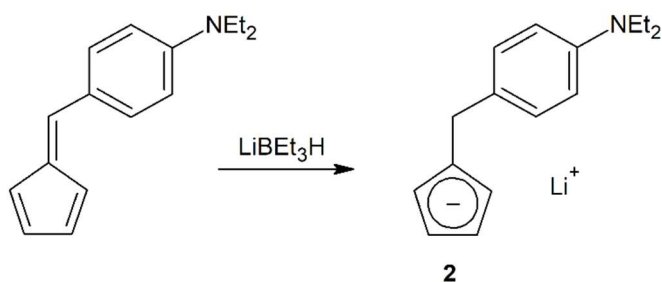


1,97 g (10 mmol) 6-(4-dimethylaminofenyl)fulvenu bylo rozpuštěno v Et_2O a injekcí bylo po kapkách přidáno 10 ml $LiBEt_3H$. Vzniklá reakční směs byla míchána 18 hodin za laboratorní teploty v průběhu, které docházelo k vylučování sloučeniny **1** ve formě světle žlutého, krystalického materiálu. Po této době byla rozpouštědla odfiltrována a vzniklý produkt byl 2 × promyt 7 ml Et_2O . Bylo získáno 1,61 g (7,8 mmol) komplexu **1**, což odpovídá 78 % výtěžku.

1H NMR (THF- d_8 ; 400 MHz; δ (ppm)); 2,82 (s, 6H, $C(CH_3)_2$), 3,69 (s, 2H, CH_2), 5,51 (t, $^3J(^1H, ^1H) = 2,5$ Hz), 2H, C_5H_4), 5,54 (t, $^3J(^1H, ^1H) = 2,5$ Hz), 2H, C_5H_4), 6,59 (d, $^3J(^1H, ^1H) = 8,5$ Hz, 2H, C_6H_4), 7,03 (d, $^3J(^1H, ^1H) = 8,5$ Hz, 2H, C_6H_4).

7Li NMR (THF- d_8 ; 193,37 MHz; δ (ppm)); -7,59.

2.3.2 Příprava $C_5H_4CH_2C_6H_4NEt_2Li$ (**2**)

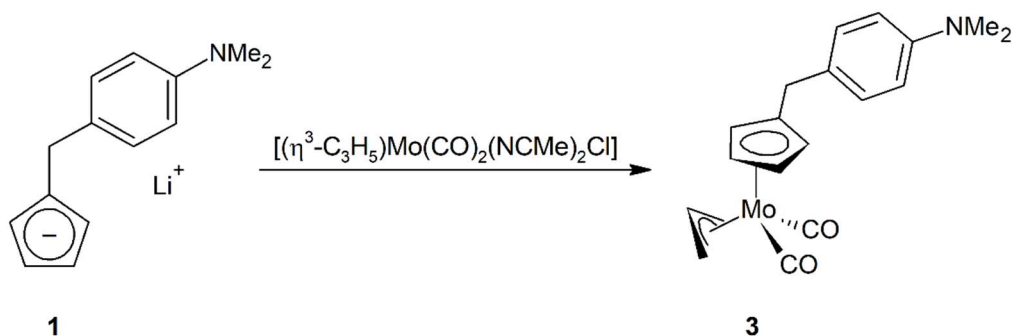


2,25 g (10 mmol) 6-(4-diethylaminofenyl)fulvenu bylo rozpuštěno v Et₂O a injekcí bylo po kapkách přidáno 10 ml LiBEt₃H. Vzniklá reakční směs byla míchána 18 hodin za laboratorní teploty, v průběhu které docházelo k vylučování sloučeniny **2** ve formě světle žlutého, krystalického materiálu. Po této době byla rozpouštědla odfiltrována a vzniklý produkt byl 2 × promyt 7 ml Et₂O. Bylo získáno 1,89 g (8,07 mmol) komplexu **2**, což odpovídá 81 % výtěžku.

¹H NMR (THF-d₈; 500 MHz; δ (ppm); 1,11 (t, ³J(¹H,¹H) = 7,2 Hz, 6H, NH(CH₂CH₃)₂); 3,27 (t, ³J(¹H,¹H) = 7,2 Hz, 4H, NH(CH₂CH₃)₂); 3,68 (s, 2H, CH₂); 5,52 (t, ³J(¹H,¹H) = 2,1 Hz, 2H, C₅H₄); 5,55 (t, ³J(¹H,¹H) = 2,1 Hz, 2H, C₅H₄); 6,48 (d, ³J(¹H,¹H) = 8,7 Hz, 2H, C₆H₄); 7,13 (d, ³J(¹H,¹H) = 8,7 Hz, 2H, C₆H₄).

⁷Li NMR (THF-d₈; 193,37 MHz; δ (ppm); -7,58

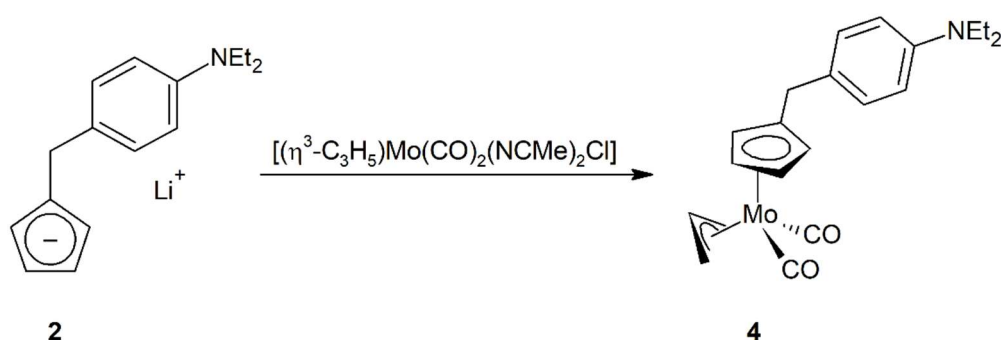
2.3.3 Příprava $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2)(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2]$ (**3**)



Sloučenina byla připravena podle modifikovaného postupu z literatury.¹⁷ 1,6 g (8 mmol) organolithné sloučeniny **1** bylo rozpuštěno v 10 ml THF a výsledný roztok byl přikapán pomocí kanyly do roztoku 2,48 g (8 mmol) $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{NCMe})_2\text{Cl}]$ v 10 ml THF zchlazeného na $-80\text{ }^\circ\text{C}$. Vzniklá reakční směs byla míchána 18 hodin za laboratorní teploty. Po této době byla rozpouštědla odpařena a vzniklý produkt byl 3 × extrahován 20 ml horkého hexanu. Spojené organické podíly byly vakuově odpařeny a surový produkt byl rekrystalizován ze směsi $\text{Et}_2\text{O}/\text{hexan}$ při teplotě $-30\text{ }^\circ\text{C}$. Bylo získáno 2,8 g (7,2 mmol) žlutého komplexu **3**, což odpovídá 90 % výtěžku.

Naměřené hodnoty $^1\text{H NMR}$ i IČ souhlasí s experimentálními daty uvedenými v literatuře.¹⁷

2.3.4 Příprava $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NEt}_2)(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2]$ (**4**)

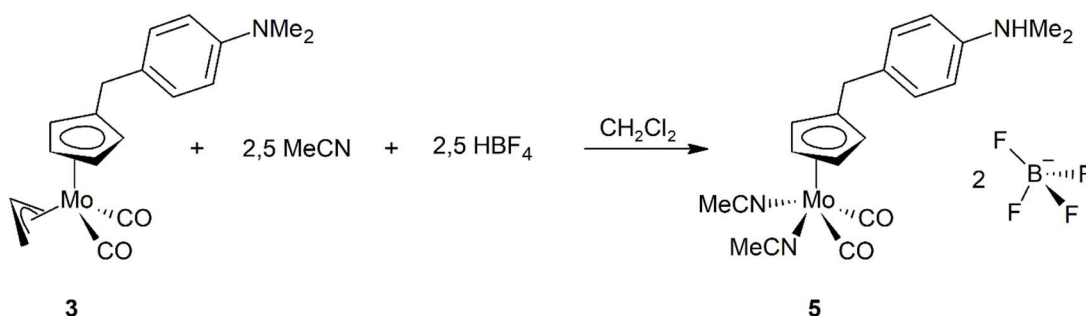


Sloučenina byla připravena podle modifikovaného postupu z literatury.¹⁷ 1,8 g (8 mmol) organolithné sloučeniny **2** bylo rozpuštěno v 10 ml THF a výsledný roztok byl přikapán pomocí kanyly do roztoku 2,48 g (8 mmol) $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{NCMe})_2\text{Cl}]$ v 10 ml THF zchlazeného na $-80\text{ }^\circ\text{C}$. Vzniklá reakční směs byla míchána 18 hodin za laboratorní teploty. Po této době byla rozpouštědla odpařena a vzniklý produkt byl 3 × extrahován 20 ml horkého hexanu.

Spojené organické podíly byly vakuově odpařeny a surový produkt byl rekrystalizován ze směsi Et₂O/hexan při teplotě -30 °C. Bylo získáno 2,98 g (7,1 mmol) žlutého komplexu **4**, což odpovídá 89 % výtěžku.

Naměřené hodnoty ¹H NMR i IČ souhlasí s experimentálními daty uvedenými v literatuře.¹⁷

2.3.5 Příprava [(η⁵-C₅H₄CH₂C₆H₄NHMe₂)Mo(CO)₂(NCMe)₂][BF₄]₂ (**5**)

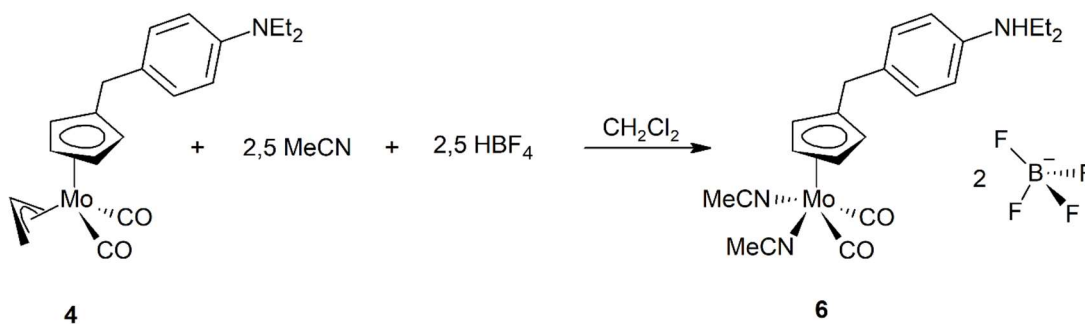


1,57g (4 mmol) komplexu [(η⁵-C₅H₄CH₂C₆H₄NMe₂)(η³-C₃H₅)Mo(CO)₂] (**3**) bylo rozpuštěno v 10 ml CH₂Cl₂ a 523 μl MeCN (10 mmol). Roztok byl zachlazen na 0 °C a injekcí bylo přidáno 2,5 ekvivalentu HBF₄·Et₂O (1,38 ml, 10 mmol). Dále byla reakční směs míchána 18 hodin za laboratorní teploty. Po této době byla rozpouštědla vakuově odpařena a surový komplex byl promyt CH₂Cl₂ (2 × 8 ml) a rekrystalizován ze směsi MeCN/Et₂O. Bylo získáno 1,7 g (2,8 mmol) červeného krystalického komplexu **5**, což odpovídá 70 % výtěžku.

IČ (ATR; cm⁻¹): 1990vs, ν_a(CO); 1900vs, ν_s(CO); 1019vs-br ν(BF)

¹H NMR (CD₃CN; 500 MHz; δ (ppm)); 2,47 (s, 6H, CH₃CN), 3,24 (d, ³J(¹H,¹H) = 4,1 Hz, 6H, NH(CH₃)₂), 3,67 (s, 2H, CH₂), 5,55 (t, ³J(¹H,¹H) = 1,8 Hz, 2H, C₅H₄), 5,8 (t, ³J(¹H,¹H) = 1,8 Hz, 2H, C₅H₄), 7,55 (q, ³J(¹H,¹H) = 8,7 Hz, 4H, C₆H₄), 8,94 (s, 1H, NH(CH₃)₂).

2.3.6 Příprava $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NHEt}_2)\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{NCMe})_2][\text{BF}_4]_2$ (**6**)

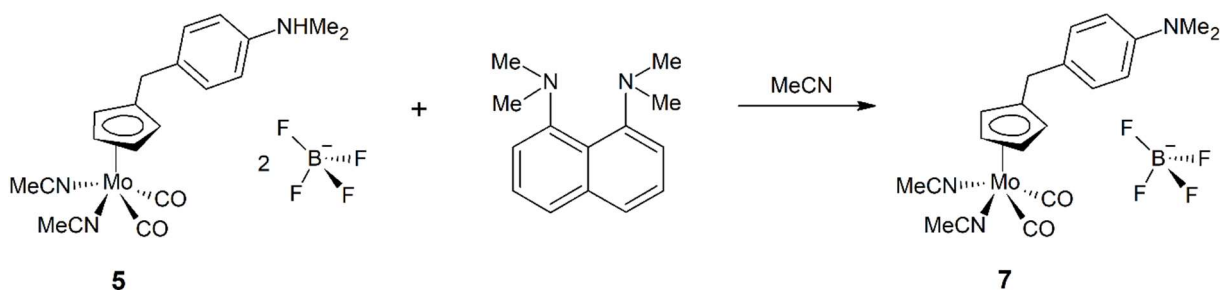


1,68 g (4 mmol) komplexu $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NEt}_2)(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2]$ (**4**) bylo rozpuštěno v 10 ml CH_2Cl_2 a 523 μl MeCN (10 mmol). Roztok byl zachlazen na $0\text{ }^\circ\text{C}$ a injekcí bylo přidáno 2,5 ekvivalentu $\text{HBF}_4\cdot\text{Et}_2\text{O}$ (1,37 ml, 10 mmol). Dále byla reakční směs míchána 18 hodin za laboratorní teploty. Po této době byla rozpouštědla vakuově odpařena a surový komplex byl promyt CH_2Cl_2 (2×10 ml). Bylo získáno 2,4 g (3,8 mmol) krystalického komplexu **6**, což odpovídá 95 % výtěžku.

IČ (ATR; cm^{-1}): 1989vs, $\nu_a(\text{CO})$; 1901vs, $\nu_s(\text{CO})$; 1013vs-br $\nu(\text{BF})$

^1H NMR (CD_3CN ; 400 MHz; δ (ppm): 1,1 (t, $^3J(^1\text{H},^1\text{H}) = 7,3$ Hz, 6H, $\text{NH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$), 2,47 (s, 6H, CH_3CN), 3,55 (s, 2H, CH_2), 3,67 (m, 4H, $\text{NH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$), 5,57 (t, $^3J(^1\text{H},^1\text{H}) = 2,08$ Hz, 2H, C_5H_4), 5,8 (t, $^3J(^1\text{H},^1\text{H}) = 2,08$ Hz, 2H, C_5H_4), 7,51 (m, 4H, C_6H_4), 8,47 (s-br, 1H, $\text{NH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$).

2.3.7 Příprava $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2)\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{NCMe})_2][\text{BF}_4]$ (**7**)



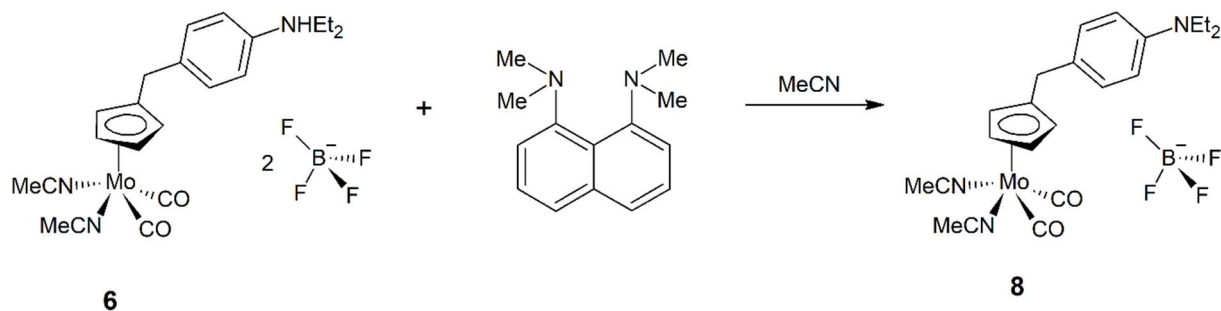
Do Shlenkovy baňky bylo předloženo 2,43g (4 mmol) sloučeniny **5**. Tento komplex byl rozpuštěn v 10 ml MeCN a získanému roztoku bylo přidáno 1,2 ekvivalentu 1,8-bis(dimethylamino)naftalenu (1,03 g, 4,8 mmol). Směs byla míchána 18 hodin za laboratorní

teploty. Po této době byla rozpouštědla vakuově odpařena a surový komplex byl promyt 3×10 ml Et₂O. Nakonec byla provedena rekrystalizace ze směsi CH₂Cl₂/Et₂O. Bylo získáno 1,85 g (3,56 mmol) oranžového komplexu **7**, což odpovídá 89 % výtěžku.

IČ (ATR; cm⁻¹): 1925vs, ν_a(CO); 1886vs, ν_s(CO); 1054vs-br ν(BF)

¹H NMR (CD₃CN; 500 MHz; δ (ppm); 2,46 (s, 6H, CH₃CN), 2,96 (s, 6H, N(CH₃)₂), 3,5 (s, 2H, CH₂), 5,55 (t, ³J(¹H,¹H) = 2,1 Hz, 2H, C₅H₄), 5,74 (t, ³J(¹H,¹H) = 2,2 Hz, 2H, C₅H₄), 6,9 (d, ³J(¹H,¹H) = 8,6 Hz, 4H, C₆H₄)

2.3.8 Příprava [(η⁵-C₅H₄CH₂C₆H₄NEt₂)Mo(CO)₂(NCMe)₂][BF₄] (**8**)

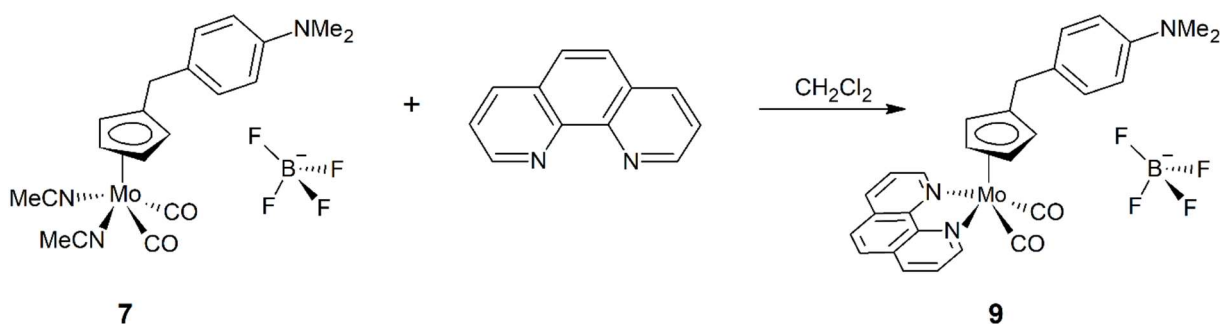


Do Shlenkovy baňky bylo předloženo 2,54 g (4 mmol) sloučeniny **6**. Tento komplex byl rozpuštěn v 10 ml MeCN a k získanému roztoku bylo přidáno 1,2 ekvivalentu 1,8-bis(dimethylamino)naftalenu (1,03 g, 4,8 mmol). Směs byla míchána 18 hodin za laboratorní teploty. Po této době byla rozpouštědla vakuově odpařena a surový produkt byl promyt 3×10 ml Et₂O. Nakonec byla provedena rekrystalizace ze směsi CH₂Cl₂/Et₂O. Bylo získáno 1,7 g (3,1 mmol) oranžového komplexu **8**, což odpovídá 78 % výtěžku.

IČ (ATR; cm⁻¹): 1971vs, ν_a(CO); 1886vs, ν_s(CO); 1050vs-br ν(BF)

¹H NMR (CD₃CN; 500 MHz; δ (ppm); 1,03 (t, ³J(¹H,¹H) = 6,6 Hz, 6H, N(CH₂CH₃)₂); 2,43 (s, 6H, CH₃CN); 3,17 (q, ³J(¹H,¹H) = 6,6 Hz, 4H, CH₂CH₃); 3,46 (s, 2H, CH₂); 5,55 (t, ³J(¹H,¹H) = 1,9 Hz, 2H, C₅H₄); 5,71 (t, ³J(¹H,¹H) = 1,9 Hz, 2H, C₅H₄); 6,90 (d, ³J(¹H,¹H) = 8,0 Hz, 2H, C₆H₄); 7,11 (d, ³J(¹H,¹H) = 8,0 Hz, 2H, C₆H₄).

2.3.9 Příprava $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2)\text{Mo}(\text{CO})_2\text{phen}][\text{BF}_4]$ (**9**)

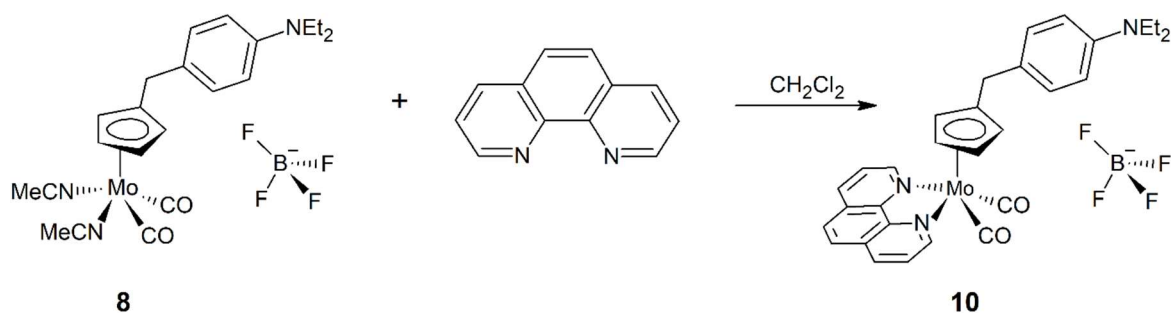


Do Shlenkovy baňky bylo naváženo 360 mg (2 mmol) 1,10-fenantrolinu, ke kterému byl přidán komplex **7** (1,04 g, 2 mmol) rozpuštěný v 8 ml CH_2Cl_2 a vzniklý roztok byl míchán 18 hodin za laboratorní teploty. Poté byla rozpouštědla vakuově odpařena a surový produkt byl promyt pomocí CH_2Cl_2 (10 ml) a Et_2O (10 ml). Byl získán 1 g (1,62 mmol) červeného komplexu **9**, což odpovídá 81 % výtěžku.

IČ (ATR; cm^{-1}): 1974vs, $\nu_a(\text{CO})$; 1901vs $\nu_s(\text{CO})$; 1039vs-br $\nu(\text{BF})$

^1H NMR (CD_3CN ; 400 MHz; δ (ppm); 2,79 (s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 2,9 (s, 2H, CH_2), 5,66 (t, $^3\text{J}(\text{H}, \text{H}) = 2,1$ Hz, 2H, C_5H_4), 5,73 (t, $^3\text{J}(\text{H}, \text{H}) = 2,1$ Hz, 2H, C_5H_4), 6,43 (d, $^3\text{J}(\text{H}, \text{H}) = 8,7$ Hz, 2H, C_6H_4), 6,6 (d, $^3\text{J}(\text{H}, \text{H}) = 8,7$ Hz, 2H, C_6H_4) 7,94 (dd, $^3\text{J}(\text{H}, \text{H}) = 5,4$ Hz, $^3\text{J}(\text{H}, \text{H}) = 8,1$ Hz, 2H, $\text{H}^{3,8}$, $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$), 8,17 (s, 2H, $\text{H}^{5,6}$, $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$), 8,74 (dd, $^3\text{J}(\text{H}, \text{H}) = 8,1$ Hz, $^4\text{J}(\text{H}, \text{H}) = 1,2$ Hz 2H, $\text{H}^{4,7}$, $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$), 9,38 (dd, $^3\text{J}(\text{H}, \text{H}) = 5,4$ Hz, $^4\text{J}(\text{H}, \text{H}) = 1,2$ Hz, 2H, $\text{H}^{2,9}$, $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$).

2.3.10 Příprava $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NEt}_2)\text{Mo}(\text{CO})_2\text{phen}][\text{BF}_4]$ (**10**)

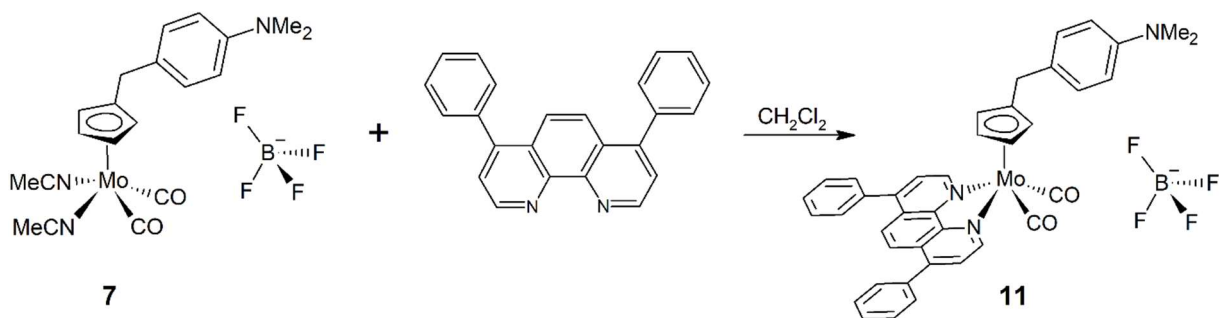


Do Shlenkovy baňky bylo naváženo 360 mg (2 mmol) 1,10-fenanthrolinu, ke kterému byl přidán komplex **8** (1,09 g, 2 mmol) rozpuštěný v 8 ml CH_2Cl_2 a vzniklý roztok byl míchán 18 hodin za laboratorní teploty. Poté byla rozpouštědla vakuově odpařena a surový produkt byl promyt pomocí Et_2O (10 ml). Bylo získáno 1,14 g (1,77 mmol) červeného komplexu **10**, což odpovídá 89 % výtěžku.

IČ (ATR; cm^{-1}): 1964vs, $\nu_a(\text{CO})$; 1882vs, $\nu_s(\text{CO})$; 1039vs-br $\nu(\text{BF})$

^1H NMR (CD_2Cl_2 ; 400 MHz; δ (ppm)): 1,06 (t, $^3\text{J}(\text{H}, \text{H}) = 7$ Hz, 6H, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$), 2,97 (s, 2H, CH_2), 3,25 (m, 4H, CH_2CH_3), 5,64 (t, $^3\text{J}(\text{H}, \text{H}) = 2,1$ Hz, 2H, C_5H_4), 5,68 (t, $^3\text{J}(\text{H}, \text{H}) = 2,1$ Hz, 2H, C_5H_4), 6,39 (d, $^3\text{J}(\text{H}, \text{H}) = 8,7$ Hz, 2H, C_6H_4), 6,60 (d, $^3\text{J}(\text{H}, \text{H}) = 8,6$ Hz, 2H, C_6H_4), 7,96 (dd, $^3\text{J}(\text{H}, \text{H}) = 8$ Hz, $^3\text{J}(\text{H}, \text{H}) = 5,4$ Hz, 2H, $\text{H}^{3,8}$, $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$), 8,16 (s, 2H, $\text{H}^{5,6}$, $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$), 8,68 (dd, $^3\text{J}(\text{H}, \text{H}) = 8$ Hz, $^4\text{J}(\text{H}, \text{H}) = 1,2$ Hz, 2H, $\text{H}^{4,7}$, $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$), 9,34 (dd, $^3\text{J}(\text{H}, \text{H}) = 5,4$ Hz, $^4\text{J}(\text{H}, \text{H}) = 1,2$ Hz, 2H, $\text{H}^{2,9}$, $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$).

2.3.11 Příprava $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2)\text{Mo}(\text{CO})_2(4,7\text{-Ph}_2\text{-phen})][\text{BF}_4]$ (**11**)

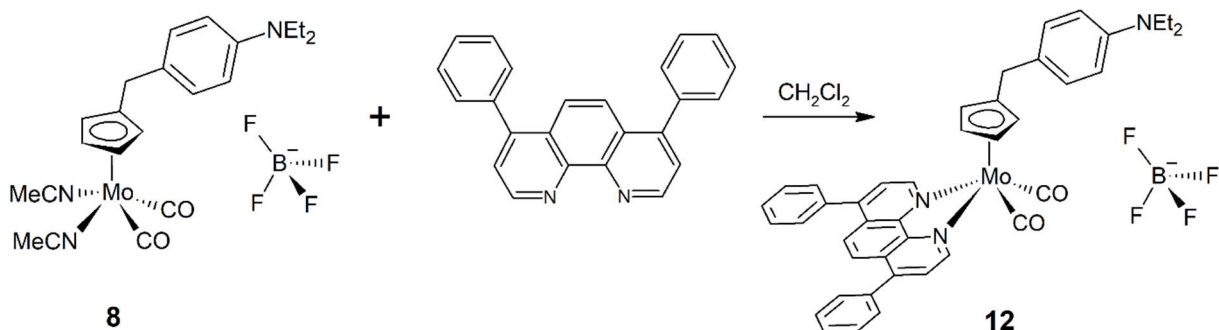


Do Shlenkovy baňky bylo naváženo 670 mg (2 mmol) 4,7-difenyl-1,10-fenanthrolinu, ke kterému byl přidán komplex **7** (1,04 g, 2 mmol) rozpuštěný v CH_2Cl_2 . Vzniklý roztok byl míchán 18 hodin za laboratorní teploty. Poté byla rozpouštědla vakuově odpařena a surový komplex byl promyt 2×8 ml Et_2O . Nakonec byl produkt rekrystalizován ze směsi $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$. Bylo získáno 1,19 g (1,6 mmol) komplexu **11**, což odpovídá 77 % výtěžku.

IČ (ATR; cm^{-1}): 1968vs, $\nu_a(\text{CO})$; 1897vs, $\nu_s(\text{CO})$; 1053vs-br $\nu(\text{BF})$

$^1\text{H NMR}$ (CD_3CN ; 400 MHz; δ (ppm)); 2,74 (s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 2,97 (s, 2H, CH_2), 5,73 (s, 2H, C_5H_4), 5,82 (s, 2H, C_5H_4), 6,36 (d, $^3\text{J}(\text{H}, \text{H}) = 7,9$ Hz, 2H, C_6H_4), 6,58 (d, $^3\text{J}(\text{H}, \text{H}) = 8,1$ Hz, 2H, C_6H_4), 7,65 (s, 10H, $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{N}_2$), 7,9 (m, 2H, $\text{H}^{5,6}$, $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{N}_2$), 8,1 (m, 2H, $\text{H}^{3,8}$, $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{N}_2$), 9,44 (m, 2H, $\text{H}^{2,9}$, $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{N}_2$)

2.3.12 Příprava $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NET}_2)\text{Mo}(\text{CO})_2(4,7\text{-Ph}_2\text{-phen})][\text{BF}_4]$ (**12**)



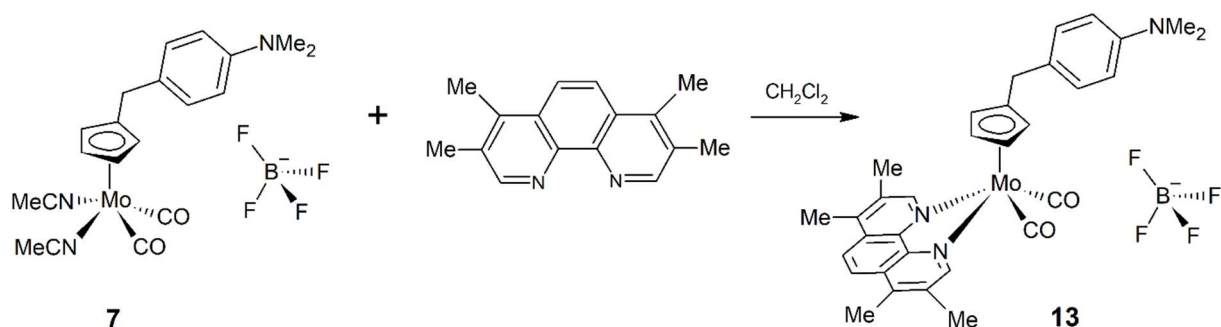
Do Shlenkovy baňky bylo naváženo 660 mg (2 mmol) 4,7-difenyl-1,10-fenanthrolinu, ke kterému byl přidán komplex **8** (1,09 g, 2 mmol) rozpuštěný v CH_2Cl_2 . Vzniklý roztok byl míchán 18 hodin za laboratorní teploty. Poté byla rozpouštědla vakuově odpařena a surový

produkt byl promyt 2 × 8 ml Et₂O. Nakonec byl produkt rekrystalizován ze směsi CH₂Cl₂/Et₂O. Bylo získáno 1,22 g (1,53 mmol) komplexu **12**, což odpovídá 77 % výtěžku.

IČ (ATR; cm⁻¹): 1968vs, $\nu_a(\text{CO})$; 1892vs, $\nu_s(\text{CO})$; 1055vs-br $\nu(\text{BF})$

¹H NMR (CD₂Cl₂; 400 MHz; δ (ppm)); 1,05 (t, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7,0$ Hz, 6H, N(CH₂CH₃)₂), 3,10 (s, 2H, CH₂), 3,25 (m, 4H, N(CH₂CH₃)), 5,73 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 16,7$ Hz, 4H, C₅H₄), 6,45 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 8,1$ Hz, 2H, C₆H₄), 6,73 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 8$ Hz, 2H, C₆H₄), 7,6 (m, 10H, C₂₄H₁₆N₂), 7,88 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 5,7$ Hz 2H, H^{3,8}, C₂₄H₁₆N₂), 8,15 (s, 2H, H^{5,6}, C₂₄H₁₆N₂), 9,34 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 5,6$ Hz 2H, H^{2,9}, C₂₄H₁₆N₂)

2.3.13 Příprava $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2)\text{Mo}(\text{CO})_2(3,4,7,8\text{-Me}_4\text{-phen})][\text{BF}_4]$ (**13**)

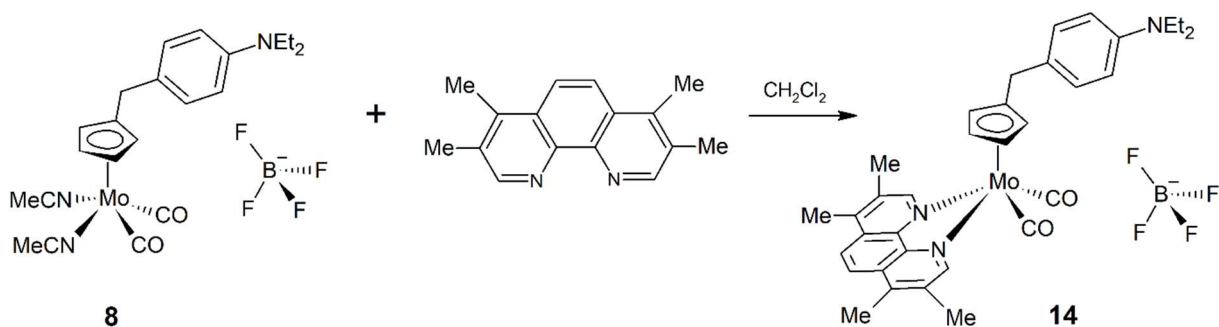


Do Shlenkovy baňky bylo naváženo 470 mg (2 mmol) 3,4,7,8-tetramethyl-1,10-fenanthrolinu, ke kterému byl přidán komplex **7** (1,04 g, 2 mmol) rozpuštěný v CH₂Cl₂. Vzniklý roztok byl míchán 18 hodin za laboratorní teploty. Poté byla rozpouštědla vakuově odpařena na třetinu a roztok byl převrstven Et₂O. Surový produkt byl promyt CH₂Cl₂ (2 × 10 ml). Bylo získáno 1,03 g (1,53 mmol) komplexu **13**, což odpovídá 76 % výtěžku.

IČ (ATR; cm⁻¹): 1962vs, $\nu_a(\text{CO})$; 1876vs, $\nu_s(\text{CO})$; 1054vs-br $\nu(\text{BF})$

¹H NMR (CD₃CN; 500 MHz; δ (ppm)); 2,57 (s, 6H, CH₃, C₁₆H₁₆N₂); 2,76 (s, 6H, CH₃, C₁₆H₁₆N₂); 2,77 (s, 6H, CH₃, N(CH₃)₂); 2,82 (s, 2H, CH₂); 5,67 (t, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 2,0$ Hz, 2H, C₅H₄); 5,73 (t, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 2,0$ Hz, 2H, C₅H₄); 6,35 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 8,6$ Hz, 2H, C₆H₄); 6,54 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 8,6$ Hz, 2H, C₆H₄); 8,19 (s, 2H, H^{5,6}, C₁₆H₁₆N₂); 9,09 (s, 2H, H^{2,9}, C₁₆H₁₆N₂).

2.3.14 Příprava $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NEt}_2)\text{Mo}(\text{CO})_2(3,4,7,8\text{-Me}_4\text{-phen})][\text{BF}_4]$ (**14**)

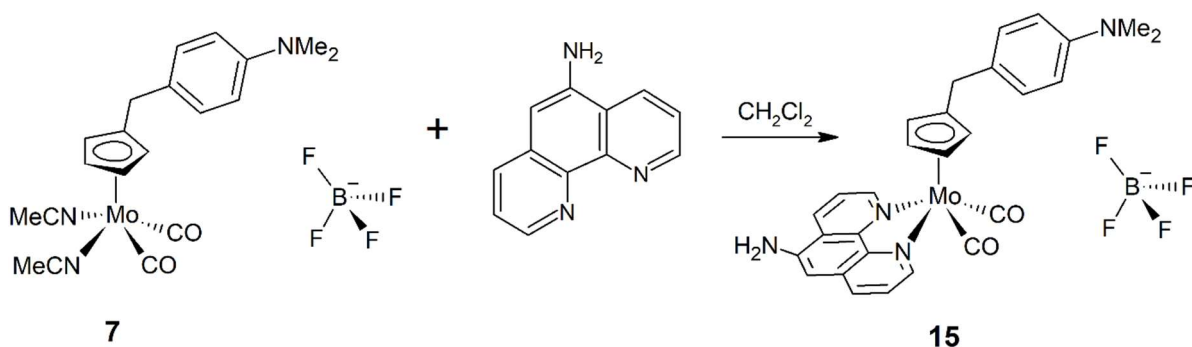


Do Shlenkovy baňky bylo naváženo 470 mg (2 mmol) 3,4,7,8-tetramethyl-1,10-fenantrolinu, ke kterému byl přidán komplex **8** (1,09 g, 2 mmol) rozpuštěný v CH_2Cl_2 . Vzniklý roztok byl míchán 18 hodin za laboratorní teploty. Poté byla rozpouštědla vakuově odpařena na třetinu a roztok byl převrstven Et_2O . Surový produkt byl promyt 2×15 ml Et_2O . Bylo získáno 1,2 g (1,71 mmol) komplexu **14**, což odpovídá 85 % výtěžku.

IČ (ATR; cm^{-1}): 1963vs, $\nu_a(\text{CO})$; 1879vs, $\nu_s(\text{CO})$; 1054vs-br $\nu(\text{BF})$

^1H NMR (CD_3CN ; 400 MHz; δ (ppm): 1,06 (t, $^3J(^1\text{H},^1\text{H}) = 7,0$ Hz, 6H, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$); 2,50 (s, 6H, CH_3 . $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2$); 2,68 (s, 6H, CH_3 . $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2$); 2,90 (s, 2H, CH_2); 3,25 (q, $^3J(^1\text{H},^1\text{H}) = 7,0$ Hz, 4H, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$); 5,62 (t, $^3J(^1\text{H},^1\text{H}) = 1,8$ Hz, 2H, C_5H_4); 5,64 (t, $^3J(^1\text{H},^1\text{H}) = 1,8$ Hz, 2H, C_5H_4); 6,39 (d, $^3J(^1\text{H},^1\text{H}) = 8,6$ Hz, 2H, C_6H_4); 6,61 (d, $^3J(^1\text{H},^1\text{H}) = 8,6$ Hz, 2H, C_6H_4); 8,19 (s, 2H, $\text{H}^{5,6}$, $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2$); 9,09 (s, 2H, $\text{H}^{2,9}$, $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2$).

2.3.15 Příprava $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2)\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{phen-5-NH}_2)][\text{BF}_4]$ (**15**)

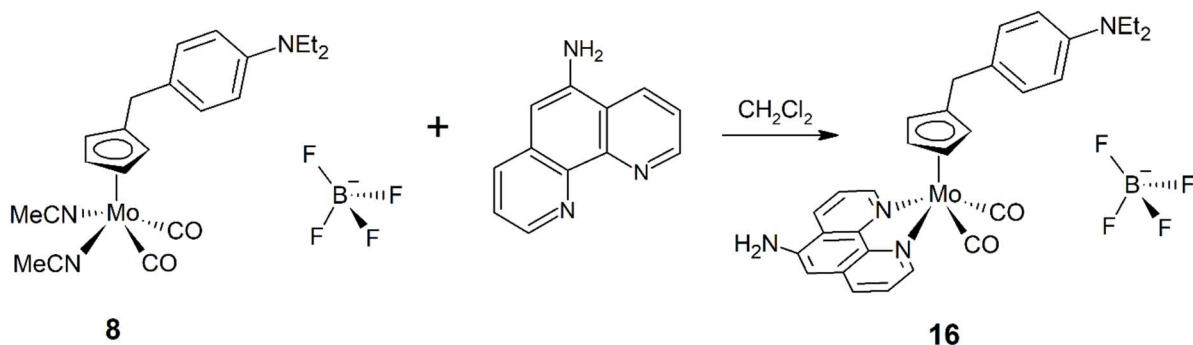


Do Shlenkovy baňky bylo naváženo 390 mg (2 mmol) 1,10-fenanthrolin-5-aminu, ke kterému byl přidán komplex **7** (1,04 mg, 2 mmol) rozpuštěný v CH_2Cl_2 . Vzniklý roztok byl míchán 18 hodin za laboratorní teploty. Poté byla rozpouštědla vakuově odpařena a surový komplex byl promyt 15 ml Et_2O . Bylo získáno 1,05 g (1,66 mmol) komplexu **15**, což odpovídá 83 % výtěžku.

IČ (ATR; cm^{-1}): 1921vs, $\nu_a(\text{CO})$; 1888vs, $\nu_s(\text{CO})$; 1020vs-br $\nu(\text{BF})$

$^1\text{H NMR}$ (CD_3CN ; 400 MHz; δ (ppm)): 2,88 (s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$); 3,09 (d, $^3\text{J}(\text{H}, \text{H}) = 2,5$ Hz, 2H, CH_2); 5,66 (br, 4H, C_5H_4 ; 2H, NH_2 , $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_3$); 6,65 (d, $^3\text{J}(\text{H}, \text{H}) = 8,7$ Hz, 2H, C_6H_4); 6,70 (d, $^3\text{J}(\text{H}, \text{H}) = 8,7$ Hz, 2H, C_6H_4); 7,07 (s, 1H, H^6 , $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_3$); 7,69 (dd, $^3\text{J}(\text{H}, \text{H}) = 8,3$ Hz, $^3\text{J}(\text{H}, \text{H}) = 5,4$ Hz, 1H, $\text{H}^{3/8}$, $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_3$); 7,89 (dd, $^3\text{J}(\text{H}, \text{H}) = 8,3$ Hz, $^3\text{J}(\text{H}, \text{H}) = 5,4$ Hz, 1H, $\text{H}^{3/8}$, $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_3$); 8,31 (dd, $^3\text{J}(\text{H}, \text{H}) = 8,3$ Hz, $^4\text{J}(\text{H}, \text{H}) = 1,2$ Hz, 1H, $\text{H}^{4/7}$, $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_3$); 8,72 (dd, $^3\text{J}(\text{H}, \text{H}) = 8,3$ Hz, $^4\text{J}(\text{H}, \text{H}) = 1,2$ Hz, 1H, $\text{H}^{4/7}$, $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_3$); 8,99 (dd, $^3\text{J}(\text{H}, \text{H}) = 5,3$ Hz, $^4\text{J}(\text{H}, \text{H}) = 1,2$ Hz, 1H, $\text{H}^{2/9}$, $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_3$); 9,34 (dd, $^3\text{J}(\text{H}, \text{H}) = 5,3$ Hz, $^4\text{J}(\text{H}, \text{H}) = 1,2$ Hz, 1H, $\text{H}^{2/9}$, $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_3$).

2.3.16 Příprava $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NEt}_2)\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{phen-5-NH}_2)][\text{BF}_4]$ (**16**)



Do Shlenkovy baňky bylo naváženo 390 mg (2 mmol) 1,10-fenanthrolin-5-aminu, ke kterému byl přidán komplex **8** (1,09 g, 2 mmol) rozpuštěný v CH_2Cl_2 . Vzniklý roztok byl míchán 18 hodin za laboratorní teploty. Poté byla rozpouštědla vakuově odpařena a surový produkt byl promyt 2×18 ml Et_2O . Bylo získáno 1,21 g (1,83 mmol) komplexu **16**, což odpovídá 92 % výtěžku.

IČ (ATR; cm^{-1}): 1967vs, $\nu_a(\text{CO})$; 1887vs, $\nu_s(\text{CO})$; 1054vs-br $\nu(\text{BF})$

$^1\text{H NMR}$ (CD_3CN ; 400 MHz; δ (ppm)): 1,08 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7,1$ Hz, 6H, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$); 2,89 (br, 2H, CH_2); 3,29 (q, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7,1$ Hz, 4H, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$); 5,61 (br, 2H, NH_2 , $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_3$), 5,72 (m, 4H, C_5H_4); 6,41 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 8,5$ Hz, 2H, C_6H_4); 6,57 (d, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 8,5$ Hz, 2H, C_6H_4); 7,04 (s, 1H, H^6 , $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_3$); 7,67 (dd, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 8,3$ Hz, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 4,3$ Hz, 1H, $\text{H}^{3/8}$, $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_3$); 7,81 (dd, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 8,3$ Hz, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 4,3$ Hz, 1H, $\text{H}^{3/8}$, $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_3$); 8,26 (dd, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 8,3$ Hz, $^4J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 1,2$ Hz, 1H, $\text{H}^{4/7}$, $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_3$); 8,55 (dd, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 8,3$ Hz, $^4J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 1,2$ Hz, 1H, $\text{H}^{4/7}$, $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_3$); 8,78 (dd, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 4,3$ Hz, $^4J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 1,2$ Hz, 1H, $\text{H}^{2/9}$, $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_3$); 9,10 (dd, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 4,3$ Hz, $^4J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 1,2$ Hz, 1H, $\text{H}^{2/9}$, $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_3$).

3 Výsledky a diskuse

3.1 Příprava allylových komplexů

Allylové komplexy $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NR}_2)(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2]$ (**3**: R = Me, **4**: R = Et) byly připraveny podle modifikovaného postupu z literatury.¹⁷ Tento postup je založen na reakci výchozího komplexu $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{NCMe})_2\text{Cl}]$ s LiCp **1** resp. **2** (**1**: R = Me, **2**: R = Et) připraveného in situ reakcí substituovaného fulvenu s triethylborohydridem lithným. V rámci této práce byl postup upraven i o izolaci a dočištění organolithného prekursoru **1** a **2** pomocí Et_2O , což výrazně zvýšilo výtěžek komplexů **3** a **4**. Čistota organolithných sloučenin byla potvrzena ^1H NMR spektry.

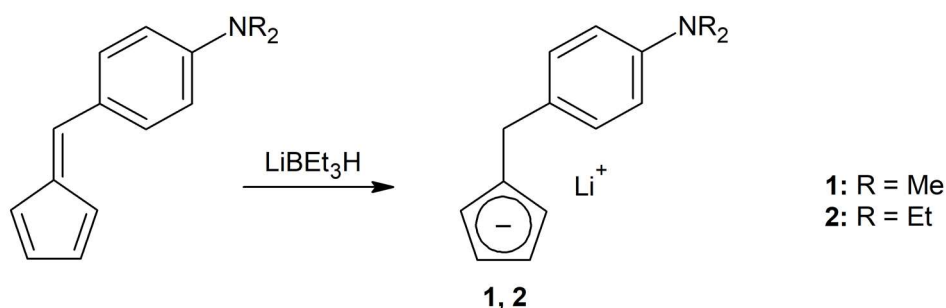
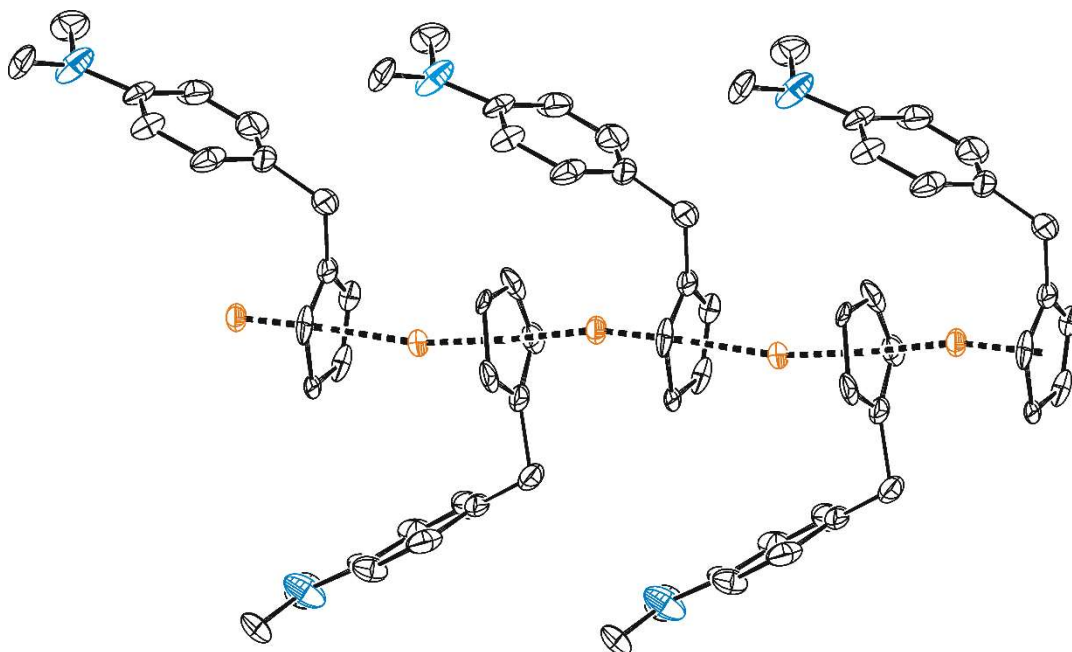


Schéma 22. Příprava organolithných sloučenin

Struktura organolithných sloučenin **1** a **2** byla prostudována pomocí ^1H NMR spektroskopie v THF-d_8 . V oblasti vysokých polí byly nalezeny pouze signály vodíků dimethylamino, resp. diethylamino skupin a signál protonů methylenového můstku, což potvrzuje úspěšnou lithiaci výchozího fulvenu. Oblast nízkých polí pak obsahovala signály z cyklopentadienylového a benzenového kruhu. Vznik organolithných sloučenin **1** resp. **2** potvrzují také ^7Li NMR spektra, ve kterých byly nalezeny signály okolo $-7,5$ ppm. Tyto rezonance se nacházejí ve stejné oblasti jako ^7Li signál jednoduchého cyklopentadienyl lithia,²⁰ což naznačuje vznik polymerní struktury, bez $\text{N} \rightarrow \text{Li}$ intermolekulární koordinace mezi Li a dusíkem aminoskupiny. Navržená struktura byla v případě sloučeniny **1** potvrzena pomocí rentgenové difrakční analýzy. Krystalografická data potvrzují polymerní tzv. multidecker strukturu, bez $\text{N} \rightarrow \text{Li}$ interakce (obr. 1).



Obr. 1. Krystalová struktura organolithné sloučeniny **1**

(ORTEP, míra pravděpodobnosti 30%). Vodíkové atomy nejsou pro přehlednost uvedeny.

Tabulka 1. Vybrané vazebné délky [Å] a úhly [°] sloučeniny **1** a LiCp.

Vazba	Délka vazby (Å)	LiCp ^a
Li–C1	2,328(9)	2,335(9)
Li–C2	2,314(13)	2,331(12)
Li–C3	2,284(11)	2,293(14)
Li–C4	2,248(12)	2,275(6)
Li–C5	2,268(14)	2,301(15)
Li–Cg1 ^b	1,955(8)	1,969
Vazba	Velikost úhlu (°)	Velikost úhlu (°)
Li'–Li–Li''	168,3(3)	180
Li–Cg1–Li'	176,5(5)	-
Cg1–Li'–Cg1'	166,5(3)	174,4

^a Geometrické parametry byly nalezeny v literatuře.¹

^b Cg1 = težiště Cp kruhu

Vyčištěná organolithná sloučenina **1** resp. **2** dále reagovala s komplexem $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{NCMe})_2\text{Cl}]$, který byl předem rozpuštěn v THF za vzniku sloučenin **3** a **4** typu $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NR}_2)(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2]$ (**3**: R = Me, **4**: R = Et).

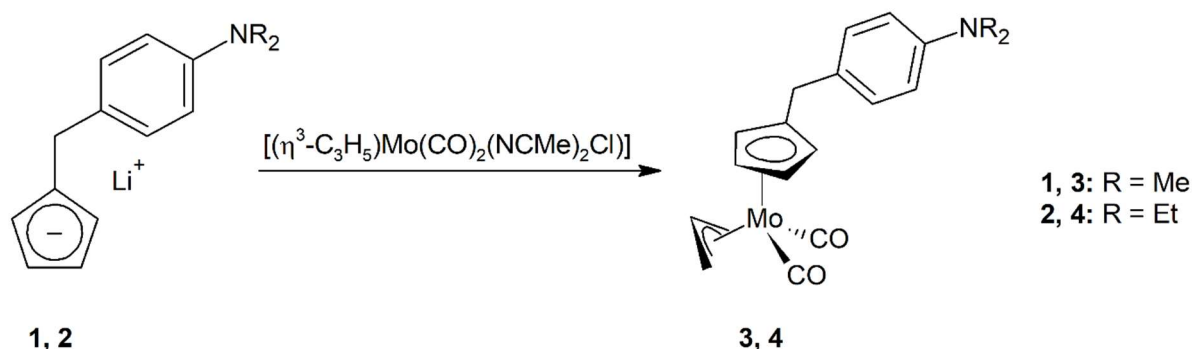


Schéma 23. Příprava $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NR}_2)(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2]$

Získané komplexy **3** a **4** jsou krystalické, žluté látky, dobře rozpustné v horkém hexanu a polárních aromatických rozpouštědlech. Tyto komplexy byly charakterizovány ^1H NMR a infračervenou spektroskopií a získaná experimentální data souhlasí s daty, která jsou uvedena v literatuře.¹⁷

3.2 Příprava acetonitrilových komplexů

Acetonitrilové komplexy $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NHR}_2)\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{NCMe})_2][\text{BF}_4]_2$ (**5**: R = Me, **6**: R = Et) byly připraveny reakcí allylového komplexu **3** resp. **4** s $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ v prostředí MeCN. V případě jednoduchého nesubstituovaného komplexu $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Mo}(\text{CO})_2(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]$ by mohlo při reakci s jedním ekvivalentem HBF_4 dojít k protonaci a odštěpení allylového ligandu a navázání dvou molekul MeCN.²¹ Jinak je tomu v případě, kdy se na Cp ligandu vyskytuje postranní řetězec s bazickou aminoskupinou, jak je tomu v této práci. V tomto případě došlo při reakci s jedním ekvivalentem HBF_4 jak ke štěpení allylu, tak i ke kompetitivní protonaci aminu a vznikla směs produktů. Z tohoto důvodu je v tomto případě nezbytně důležité použít při reakci přebytek HBF_4 za vzniku dikationtových sloučenin **5** resp. **6** s protonovanou aminoskupinou (schéma 24).

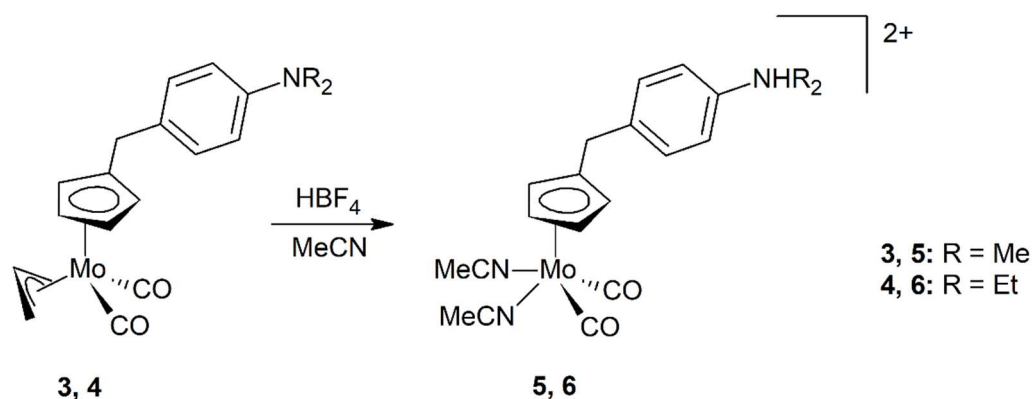


Schéma 24. Příprava dikationtových komplexů **5** a **6**.

Výsledné produkty **5** a **6** byly analyzovány pomocí ^1H NMR a infračervené spektroskopie. V ^1H NMR spektru pro sloučeninu **5** byl nalezen dublet ($^3J(^1\text{H},^1\text{H}) = 4,1$ Hz) s integrální intenzitou 6 při 3,24 ppm, který odpovídá vodíkům methylových skupin kvartérní amoniové soli. Ve vysokých polích byl pak dále nalezen singlet s intenzitou 6 při 2,47 ppm, který byl přiřazen vodíkům MeCN ligandů. V případě sloučeniny **6** byl nalezen triplet ($^3J(^1\text{H},^1\text{H}) = 7,3$ Hz) při 1,1 ppm a multiplet při 3,67 ppm pro vodíky ethylových skupin. Pro obě sloučeniny byly v oblasti nízkých polí dále nalezeny rezonance protonů Cp kruhu a fenylového můstku. V IČ spektrech **5** a **6** pak byly nalezeny dvě intenzivní vibrace, které odpovídají vibracím typickým pro CO (tabulka 2).

3.2.1 Deprotonace amoniové soli z postranního řetězce

Abychom mohli na sloučeninu **5** a **6** navázat bidentátní ligand, je třeba nejprve provést deprotonaci těchto sloučenin, aby nedocházelo k protonaci dusíkatých atomů bidentátního ligandu. Tato deprotonace byla provedena pomocí tzv. protonové houby (1,8-bis(dimethylamino)naftalen) za vzniku komplexů $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NR}_2)\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{NCMe})_2][\text{BF}_4]$, kde **7**: R = Me a **8**: R = Et.

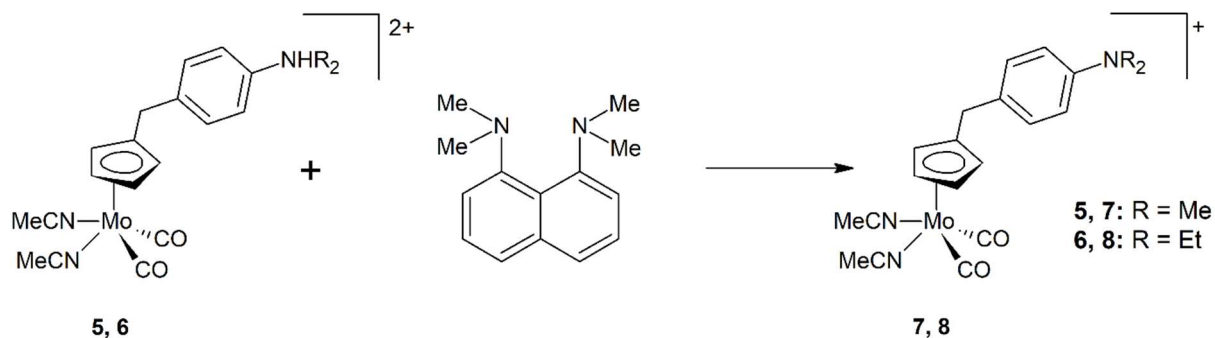


Schéma 25. Deprotonace acetonitrilového komplexu

Výsledné produkty **7** a **8** byly charakterizovány ^1H NMR spektroskopií. Úspěšná deprotonace kvartérní amoniové soli je nejvíce patrná na základě signálu methylové resp. ethylové skupiny aminu. V případě deprotonace sloučeniny **5** za vzniku sloučeniny **7** došlo ke změně původního dubletu protonů methylových skupin na singlet, zatímco u deprotonace sloučeniny **6** na sloučeninu **8** se multiplet CH_2 skupiny ethylů změnil na kvartet. Tyto změny signálů jsou důkazem toho, že deprotonace acetonitrilového komplexu pomocí protonové houby proběhla úspěšně. Dále byly sloučeniny **7** a **8** charakterizovány pomocí infračervené spektroskopie. Ve spektru byly nalezeny dvě intenzivní vibrace s vlnočty typickými pro vibrace CO ligandů (tabulka 2).

Tabulka 2. Hodnoty vlnočtů karbonylů vybraných sloučenin

sloučenina	$\nu_a(\text{CO})$	$\nu_s(\text{CO})$
5	1990	1900
6	1989	1901
7	1925	1886
8	1971	1886
9	1974	1901
10	1964	1882
11	1968	1897
12	1968	1892
13	1962	1876
14	1963	1878
15	1921	1888
16	1967	1887
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{NCMe})_2(\text{CO})_2][\text{BF}_4]^a$	1988	1893

^a hodnoty nalezeny v literatuře ²²

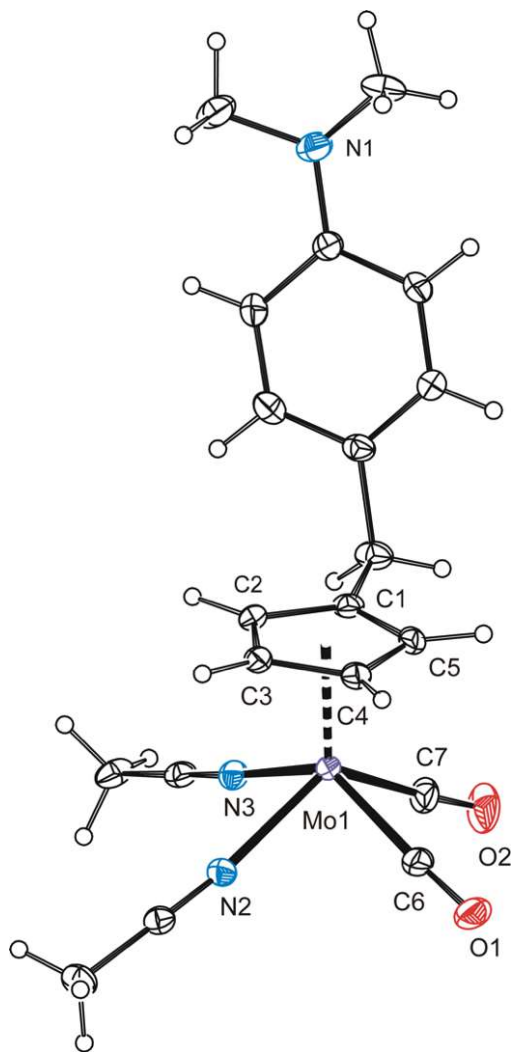
Vzhledem k přítomnosti rigidního fenylového můstku mezi cyklopentadienylovým kruhem a aminoskupinou lze vyloučit vznik $\text{N} \rightarrow \text{Mo}$ intramolekulární koordinace, která byla popsána pro sloučeninu molybdenu s pikolylyl-substituovaným Cp ligandem.²³ Přesto v případě sloučenin **7** a **8** lze uvažovat vznik $\text{N} \rightarrow \text{Mo}$ intermolekulární koordinace. Jak je vidět v tabulce 2, jsou vlnočty sloučenin **7** a **8** srovnatelné s hodnotami popsány pro komplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{NCMe})_2(\text{CO})_2][\text{BF}_4]$,²² což potvrzuje, že elektronová hustota centrálního kovu není $\text{N} \rightarrow \text{Mo}$ interakcí ovlivněna. Struktura sloučeniny **7** byla potvrzena i pomocí rentgenové difrakční analýzy (obr 2). Základní buňka komplexu **7** obsahuje dvě krystalograficky nezávislé

molekuly $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2)\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{NCMe})_2]^+$. Bylo prokázáno, že koordinační okolí centrálního kovu ve formálním oxidačním stavu +II má tvar deformované tetragonální pyramidy. Vrchol tetragonální pyramidy tvoří substituovaný cyklopentadienyl a podstavu tvoří dva acetonitrily a dva karbonyly. Krystalografická data rovněž potvrzují, že se u komplexu nevyskytuje žádná intermolekulární ani intramolekulární koordinace.

Tabulka 3. Vybrané vazebné délky (Å) a úhly (°) sloučeniny 7.

Vazba	Délka vazby (Å)	
	7a	7b
Mo–Cg1 ^a	1,9735(17)	1,978(18)
Mo–N2	2,163(3)	2,165(3)
Mo–N3	2,175(3)	2,164(5)
Mo–C6	1,964(5)	1,991(5)
Mo–C7	1,963(5)	1,958(4)
Vazba	Velikost úhlu (°)	
C6–Mo–C7	75,3(2)	74,94(19)
N2–Mo–N3	77,75(12)	76,74(11)

^a Cg1 = težiště Cp kruhu



Obr. 2. Rentgenová struktura komplexu $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2)\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{NCMe})_2]^+$
 (ORTEP, míra pravděpodobnosti 30%).

3.3 Příprava komplexů s koordinovanými N,N-cheláty

Komplexy typu $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NR}_2)\text{Mo}(\text{CO})_2\text{L}_2][\text{BF}_4]$ (**9–16**) byly připraveny substitučními reakcemi acetonitrilových komplexů **7** a **8** s příslušnými bidentátními ligandy, jak je vidět na následujícím schématu 26.

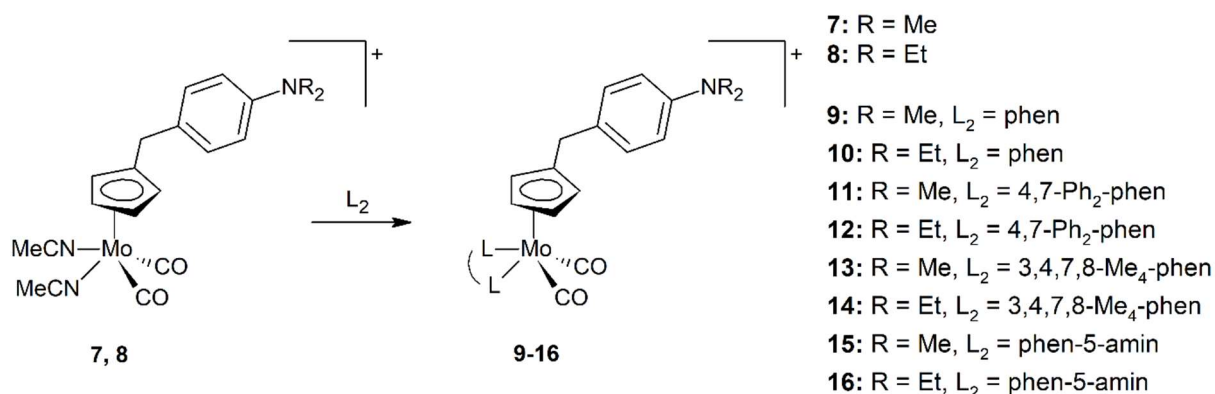
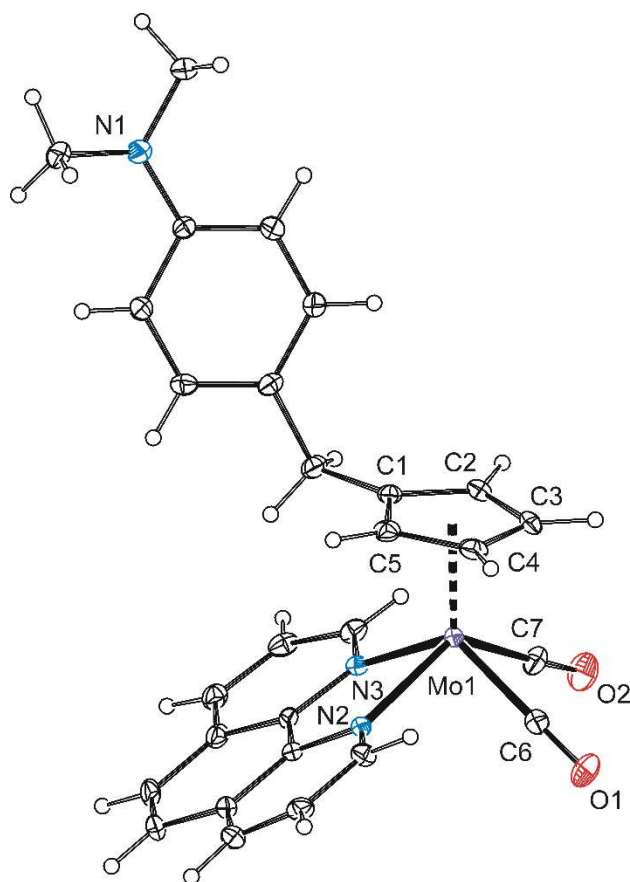


Schéma 26. Příprava komplexů $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NR}_2)\text{Mo}(\text{CO})_2\text{L}_2]^+$

Získané komplexy **9–16** byly analyzovány pomocí ^1H NMR spektroskopie. Úspěšnou substitucí acetonitrilových ligandů potvrzuje vymizení signálu protonů koordinovaných acetonitrilů. V oblasti nízkých polí se nachází signály protonů příslušných bidentátních ligandů, zatímco v polích vysokých byly nalezeny rezonance protonů methylenového můstku a aminoskupiny. Dále byly komplexy **9–16** charakterizovány pomocí infračervené spektroskopie. V oblastech $1876\text{--}1901\text{ cm}^{-1}$ (tabulka 2) byly nalezeny dvě intenzivní vibrace, které dokazují přítomnost karbonylových skupin. Tyto hodnoty vlnočtů jsou srovnatelné nebo v některých případech nižší než u komplexů **7** a **8**. Pokles vlnočtů je způsobem zvýšením elektronové hustoty na centrálním kovu v důsledku silnější σ -donace příslušných bidentátních ligandů v porovnání s acetonitrilem.

Sloučenina **9** byla navíc analyzována i pomocí rentgenové difrakční analýzy (obr. 3). Bylo prokázáno, že sloučenina má tvar deformované tetragonální pyramidy. Vrchol této pyramidy tvoří substituovaný cyklopentadienyl a podstavu tvoří dva karbonyly a dva dusíkové donory fenanthrolinu. Krystalografická data rovněž potvrzují, že se u komplexu **9** nevyskytuje žádná intermolekulární ani intramolekulární koordinace.



Obr. 3. Rentgenová struktura komplexu $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2)\text{Mo}(\text{CO})_2\text{phen}]^+$
(ORTEP, míra pravděpodobnosti 30%).

Tabulka 4. Vybrané vazebné délky (Å) a úhly (°) sloučeniny **9**.

Vazba	Délka vazby (Å)
Mo–Cg1 ^a	1,989(2)
Mo–N2	2,196(3)
Mo–N3	2,196(4)
Mo–C6	2,005(5)
Mo–C7	1,978(5)
Vazba	Velikost úhlu (°)
C6–Mo–C7	76,14(19)
N2–Mo–N3	74,27(12)

^a Cg1 = težiště Cp kruhu

4 ZÁVĚR:

V rámci této bakalářské práce byly připraveny dvě vysoce reaktivní organolithné sloučeniny **1** a **2**, které byly charakterizovány NMR spektroskopií a v případě **1** byla navržená polymerní struktura potvrzena i pomocí rentgenové difrakční analýzy. Tyto organolithné sloučeniny posloužily jako prekurzory k přípravě allylových komplexů molybdenu **3** a **4** ve vysokém výtěžku. Sloučeniny **3** a **4** byly použity pro přípravu 12 nových komplexů. Nejprve byl u těchto komplexů odštěpen allyl silnou kyselinou, nicméně vzhledem k přítomnosti bazické aminoskupiny v postranním řetězci došlo rovněž k jejich protonaci a produktem reakce sloučenin **3** a **4** s přebytkem HBF_4 byly dikationtové sloučeniny **5** a **6**. V dalším kroku byla nejprve provedena reakce s tzv. protonovou houbou, která se osvědčila, jako vhodné deprotonační činidlo, kdy nukleární magnetická rezonance jednoznačně potvrdila úspěšnou deprotonaci za vzniku sloučenin **7** a **8**. V dalším kroku byla provedena příprava sloučenin **9–16**, kdy byly navázány čtyři různé N,N-cheláty místo acetonitrilových ligandů. Dvanáct nově izolovaných sloučenin **5–16** bylo charakterizováno pomocí NMR a infračervené spektroskopie. Struktura sloučenin **7** a **9** byla určena pomocí rentgenové difrakční analýzy.

U komplexů s vázanými N,N-cheláty se předpokládá zvýšená cytotoxická aktivita, a proto budou tyto komplexy poskytnuty pro biologické testování.

POUŽITÁ LITERATURA:

1. Dinnebier, R. E., Behrens, U., Olbrich, F. Solid State Structures of Cyclopentadienyllithium, -sodium, and -potassium. Determination by High-Resolution Powder Diffraction. *Organometallics* **16**, 3855–3858 (1997).
2. Panda, T. K., Gamer, M. T., Roesky, P. W. An Improved Synthesis of Sodium and Potassium Cyclopentadienide. *Organometallics* **22**, 877–878 (2003).
3. Macomber, D. W., Hart, W. P., Rausch, M. D. in Functionally Substituted Cyclopentadienyl Metal Compounds (eds. Stone, F. G. A., West, R. B. T.) **21**, 1–55 (Academic Press, 1982).
4. I. D'yachenko, A., Menchikov, L. G., Nefedov, O. Preparation of spiro[2,4]-4,6-heptadiene cycloalkylation of 1,3-cyclopentadiene with 1,2-dichloroethane or with ethyleneglycol dibenzenesulfonate under interphase catalysis conditions. *Russ. Chem. Bull.* **33**, (1984).
5. McConnell, A. E. C., Foster, D. F., Pogorzelec, P., et al. Stabilising Rh-P coordination by hosphanylalkylcyclopentadienyl ligands. *Dalton Transactions* 510–512 (2003).
6. I. D'yachenko, A., Menchikov, L. G. & Nefedov, O. Phase-transfer-catalyzed preparation of spiro[2,4]-4,6-heptadienes by cycloalkylation of 1,3-cyclopentadiene with 1,2-dibromoalkanes. *Russ. Chem. Bull.* **33**, 1526–1527 (1984).
7. Coşkun, N., Erden, I. An efficient catalytic method for fulvene synthesis. *Tetrahedron* **67**, 8607–8614 (2011).
8. Kealy, T. J., Pauson, P. L. A New Type of Organo-Iron Compound. *Nature* **168**, 1039 (1951).
9. Herrmann, R., Ugi, I. The electrophilic substitution of ferrocene by protonated carbonyl compounds. *Tetrahedron* **37**, 1001–1009 (1981).
10. Akiyama, T., Hoshi, Y., Goto, S., Sugimori, A. Photochemical Substitution of Ferrocene in Halogenated Hydrocarbon–Ethanol Solutions. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **46**, 1851–1854 (1973).
11. Rausch, M. D., Ciappenelli, D. J. Organometallic π -complexes XII. The metalation of benzene and ferrocene by n-butyllithium-N,N,N',N'-tetramethylethylenediamine. *J. Organomet. Chem.* **10**, 127–136 (1967).
12. Hoffman, N. W. Single-flask synthesis of $(C_5H_5)W(CO)_3Cl$ from $W(CO)_6$. *Inorg. Chim. Acta* **88**, 59–61 (1984).
13. Amor, F., Royo, P., Spaniol, T. P., Okuda, J. Chelated η^5 -cyclopentadienyl- η -ethyl complexes of molybdenum and tungsten; molecular structure of $W(\eta^5-C_5H_4CH_2-\eta-CH_2)(CO)_3$. *J. Organomet. Chem.* **604**, 126–131 (2000).
14. Ryan, D. E., Cardin, D. J., Hartl, F. η^3 -Allyl carbonyl complexes of group 6 metals: Structural aspects, isomerism, dynamic behaviour and reactivity. *Coord. Chem. Rev.* **335**, 103–149 (2017).
15. Schejbal Jiří. Cyklopentadienylové sloučeniny molybdenu substituované karboxylovou skupinou. *Diplomová práce* (2016).

16. Armarego, W. L. F. & Perin, D. D. *Purification of laboratory chemicals*. (Butterworth Heinemann, Oxford, 1996).
17. Honzíčková, I. Příprava a charakterizace biologicky aktivních cyklopentadienylových sloučenin vanadu, niobu a molybdenu. *Disertační práce* (2014).
18. Fulmer, G. R. Miller, A. J. M. Sherden N. H, et al. NMR Chemical Shifts of Trace Impurities: Common Laboratory Solvents, Organics, and Gases in Deuterated Solvents Relevant to the Organometallic Chemist. *Organometallics* **29**, 2176–2179 (2010).
19. Spek, A. Single-crystal structure validation with the program PLATON. *J. Appl. Crystallogr.* **36**, 7–13 (2003).
20. Cox, R. H., Terry, H. W. Lithium-7 NMR studies of aromatic ion pairs. *J. Magn. Reson.* **14**, 317–322 (1974).
21. Markham, J., Menard, K., Cutler, A. Preparation and reactivity of an organometallic Lewis acid bearing two accessible coordination sites. *Inorg. Chem.* **24**, 1581–1587 (1985).
22. Pereira, C. C. L., Braga, S. S., Paz, F. A. A., Pillinger, M., Klinowski, J., Goncalves, I. S. Structural Studies of $[\text{CpMoL}_2(\text{CO})_2]^+$ (L = NCMe, L2 = 2,2'-biimidazole) Complexes and Their Inclusion Compounds with Cyclodextrins. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 4278–4288 (2006).
23. Schejbal, J., Honzíček, J., Vinklárek, J., Erben, M. & Růžičková, Z. Acyl-Functionalized Molybdenum Compounds $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\eta^5\text{-Cp}')\text{Mo}(\text{CO})_2]$: An Experimental Study Including the X-ray Structure of a Rare endo Conformer. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 5895–5907 (2014).

ÚDAJE PRO KNIHOVNICKOU DATABÁZI

Název práce	Cyklopentadienylové sloučeniny molybdenu s funkční skupinou v postranním řetězci
Autor práce	Monika Absolonová
Obor	Chemie a technická chemie
Rok obhajoby	2018
Vedoucí práce	Ing. Jan Honzíček, Ph.D.
Anotace	Tato práce se věnuje cyklopentadienylovým komplexům molybdenu s funkční skupinou v postranním řetězci. Teoretická část se zabývá cyklopentadienem, jeho reakcemi, ferrocenem a jeho deriváty, fulveny, které jsou výchozími látkami v části experimentální, a nakonec se zabývá i samotnými komplexy molybdenu. Experimentální část se zabývá řadou reakcí, kdy výchozími látkami jsou fulveny obsahující terciální aminoskupinu $C_5H_4CHC_6H_4NR_2$ ($R = CH_3$ nebo CH_2CH_3) a konečnými produkty jsou pak komplexy se čtyřmi různými bidentátními ligandy.
Klíčová slova	Cyklopentadien, molybden, nukleární magnetická rezonance, rentgenová difrakční analýza