

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

2019

Kateřina Tomášová

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ
KATEDRA OBECNÉ A ANORGANICKÉ CHEMIE

**PŘÍPRAVA A CHARAKTERIZACE ACYLSUBSTITUOVANÝCH
FERROCENŮ**

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Autor: Kateřina Tomášová

Vedoucí práce: prof. Ing. Jaromír Vinklárek, Dr.

2019

UNIVERSITY OF PARDUBICE

FACULTY OF CHEMICAL TECHNOLOGY

DEPARTMENT OF GENERAL AND INORGANIC CHEMISTRY

**PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF ACYL-SUBSTITUTED
FERROCENES**

BACHELOR THESIS

Author: Kateřina Tomášová

Supervisor: prof. Ing. Jaromír Vinklárek, Dr.

2019

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

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Kateřina Tomášová**
Osobní číslo: **C15143**
Studijní program: **B2830 Farmakochemie a medicínální materiály**
Studijní obor: **Farmakochemie a medicínální materiály**
Název tématu: **Příprava a charakterizace acyl-substituovaných ferrocenů**
Zadávací katedra: **Ústav organické chemie a technologie**

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 ferrocenu a jeho derivátech.
2. Připravte acyl-substituované deriváty ferrocenu v dostatečném množství a čistotě.
3. Připravené sloučeniny charakterizujte dostupnými experimentálními metodami.
4. Získaná experimentální data vyhodnoťte a zpracujte.
5. Sepište závěrečnou zprávu.

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy:

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

Všechna dostupná chemická literatura.

Vedoucí bakalářské práce:

prof. Ing. Jaromír Vinklárek, Dr.

Katedra obecné a anorganické chemie

Konzultant bakalářské práce:

Ing. Jan Honzíček, Ph.D.

Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek

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

Termín odevzdání bakalářské práce: **3. července 2018**



prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

L.S.



prof. Ing. Miloš Sedlák, DrSc.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 28. února 2018

Prohlášení autora

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

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

V Pardubicích dne 26. 6. 2019

Kateřina Tomášová

Poděkování

Na tomto místě bych ráda poděkovala vedoucímu bakalářské práce prof. Ing. Jaromíru Vinklárkovi, Dr. a také Ing. Janu Honzíčkovi, Ph.D. za jejich odborné vedení a rady při vypracování této práce. Dále bych chtěla poděkovat všem, kteří se podíleli na měření experimentálních hodnot.

Chtěla bych také poděkovat své rodině a příteli za jejich psychickou a materiální podporu při psaní této práce.

ANOTACE

Tato práce se zabývá přípravou a charakterizací acyl-substituovaných ferrocenů. Teoretická část je zaměřena na přípravu, strukturu, vlastnosti a reaktivitu ferrocenu.

V experimentální části je uvedena příprava šesti monosubstituovaných acylferrocenů typu $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{L}]$, kdy $\text{L} =$ benzoyl; 3, 4, 5-methoxybenzoyl; 4-methoxybenzoyl; 4-fluorbenzoyl; 2-ethylhexanoyl a hexanoyl. Výchozí chloridy byly připraveny zahříváním příslušné karboxylové kyseliny s thionylchloridem. Syntetizované chloridy karboxylových kyselin i konečné produkty byly charakterizovány pomocí infračervené a NMR spektroskopie. Sloučeniny 4-methoxybenzoylferrocen a 4-fluorbenzoylferrocen byly charakterizovány rentgenovou difrakční analýzou.

KLÍČOVÁ SLOVA

Ferrocen, Friedel-Craftsova acylace, Infračervená spektroskopie, NMR spektroskopie

TITLE

Synthesis and characterization of acyl-substituted ferrocenes

ANNOTATION

This work deals with the preparation and characterization of acyl-substituted ferrocenes. The theoretical part is focused on the preparation, structure, properties and reactivity of ferrocene.

The experimental part focused on the preparation of six monosubstituted acylferrocenes of the type $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{L}]$, where $\text{L} =$ benzoyl; 3,4,5-methoxybenzoyl; 4-methoxybenzoyl; 4-fluorobenzoyl; 2-ethylhexanoyl and hexanoyl. The starting chlorides were prepared by heating the appropriate carboxylic acid with thionyl chloride. The synthesized carboxylic acid chlorides and final products were characterized by infrared and NMR spectroscopy. The 4-methoxybenzoylferrocene and 4-fluorobenzoylferrocene compounds were characterized by X-ray diffraction analysis.

KEYWORDS

Ferrocene, Friedel-Crafts acylation, Infrared spectroscopy, NMR spectroscopy

Obsah

Úvod.....	10
Seznam zkratk	11
1 Teoretická část.....	12
1.1 <i>Ferrocen.....</i>	<i>12</i>
1.1.1 Syntéza ferrocenu.....	13
1.1.2 Použití ferrocenu	14
1.1.3 Toxikologie.....	15
1.2 <i>Reaktivita ferrocenu a jeho deriváty</i>	<i>16</i>
1.2.1 Elektrofilní substituce	16
1.2.2 Příprava ferrocenových derivátů přes substituovaný cyklopentadienid	18
1.2.3 Lithiace ferrocenu.....	19
2 Experimentální část.....	20
2.1 <i>Použité chemikálie.....</i>	<i>20</i>
2.2 <i>Použité separační metody</i>	<i>21</i>
2.2.1 Chromatografie.....	21
2.2.2 NMR Spektroskopie	22
2.2.3 Infračervená spektroskopie	22
2.2 <i>Příprava sloučenin</i>	<i>24</i>
2.3.1 Příprava ligandů.....	24
2.3.2 Příprava substituovaných ferrocenů.....	28
3 Výsledky a diskuse.....	34
3.1 <i>Příprava chloridů karboxylových kyselin</i>	<i>34</i>
3.2 <i>Příprava monosubstituovaných acylferrocenů</i>	<i>35</i>
4 Závěr	40
5 Seznam použité literatury.....	41

Úvod

Organokovové sloučeniny jsou látky obsahující atom kovu (alkalické kovy, kovy alkalických zemin, prvky hlavní skupiny, přechodné kovy) vázaný nejběžněji na atom uhlíku. Prvním popsáním organokovem obsahující přechodný byla Zeiseho sůl (1827). Organokovové sloučeniny nacházejí široké využití jako katalyzátory, např. při zpracování ropy nebo výrobě polymerů. Dále jsou intenzivně zkoumány jako antitumorová léčiva.¹ Důležitými skupinami organokovových sloučenin jsou karbonyly kovů, karbeny nebo metaloceny.

Ferrocen je jedním z nejznámějších a nejvýznamnějších metalocenů. Jeho objev spolu s vyřešením jeho struktury otevřel netušené možnosti v chemii koordinačních sloučenin a byl po právu oceněn udělením Nobelovy ceny Wilkinsonovi a Fischerovi v roce 1973 za přínos k rozvoji chemie cyklopentadienylových látek. Nejúspěšnějšími oblastmi uplatnění ferrocenové chemie je katalýza organických reakcí, příprava nových materiálů a biomedicínské aplikace.

Typické reakce ferrocenu jsou elektrofilní substituce, při které ferrocen reaguje stejným způsobem jako benzen. To dokazuje, že se projevuje vliv aromatického charakteru ferrocenu. S řadou slabých elektrofilních činidel ferrocen poskytuje substituované deriváty. Nejčastěji prováděnými reakcemi jsou formylace, Friedel-Craftsova acylace a aminomethylace. Další reakce ferrocenu je lithiace, která poskytuje disubstituovaný produkt.^{2,3}

Friedel-Craftsova acylace byla využita i pro přípravu komplexů uvedených v této bakalářské práci. S využitím elektrofilní substituce byly připraveny a charakterizovány monosubstituované acylderiváty ferrocenu.

Seznam zkratk

b. v.	bod varu
Cp	cyklopentadien
IČ	infračervená spektroskopie
LD50	střední smrtelná dávka
NMR	nukleární magnetická rezonance
NO ₂ ⁺	dusitanový kationt
p. a	pro analýzu
R _f	retenční faktor
TLC	chromatografie na tenké vrstvě

Zkratky používané v NMR spektroskopii

s	singlet
d	dublet
dd	dublet dubletu
t	triplet
m	multiplet

Zkratky používané v IČ spektroskopii

vs	velmi intenzivní pás
----	----------------------

1 Teoretická část

1.1 Ferrocen

Ferrocen **1** [$\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$] je metallocen patřící mezi organokovy. Má „sendvičovou“ strukturu složenou s centrálního železa Fe(II) a pentahapto vázanými dvěma cyklopentadienovými cyklickými skupinami. Chemický název je bis(cyklopentadienyl)železnatý komplex (di-2,4-cyklopentadien-1-yl-železo, dicyklopentadienyl-železo). Jeho CAS číslo je 102-54-5. Je to oranžovo červená, hořlavá krystalická látka s grafitovým zápachem. Teplota tání je 173-174 °C a sublimuje nad teplotou 100 °C. Je rozpustný v alkoholu, etheru a benzenu a nerozpustný ve vodě. Rozpouští se také v kyselině dusičné a v koncentrované kyselině sírové za vzniku tmavě rudého roztoku s modrou fluorescencí. Prudce reaguje s chloristanem amonným. Molekula je diamagnetická a dipólový moment je nulový.^{1, 4, 5}

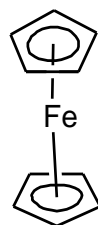


Schéma 1: Struktura ferrocenu **1**

1.1.1 Syntéza ferrocenu

Ferrocen **1** se vyrábí reakcí cyklopentadienu s redukováným železem při teplotě 300 °C a v atmosféře dusíku. Může se vyrábět též dvoustupňovým procesem, ve kterém se využívá výroby oxidu železnatého (1. stupeň) a ten dále reaguje s cyklopentadienem.⁶

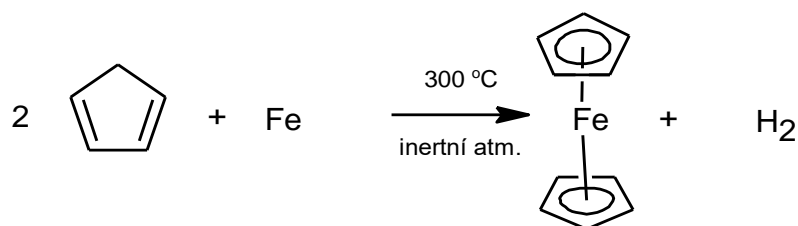


Schéma 2: Syntéza ferrocenu **1**⁶

Syntéza ferrocenu **1** může být také provedena přes cyklopentadienid sodný, který je připraven z cyklopentadienu a hydroxidu sodného v dimethoxyethanu. Ten dále reaguje s chloridem železnatým v dimethylsulfoxidu a za odštěpení chloridu sodného vzniká kýžený ferrocen.⁷

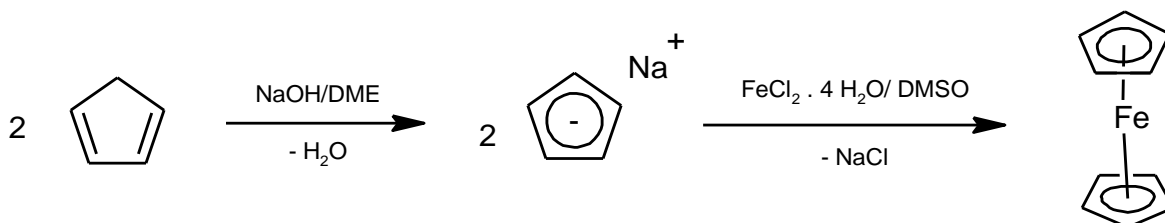


Schéma 3: Syntéza ferrocenu **1**⁷

Velmi častou přípravou ferrocenu **1** v laboratorní praxi je reakce cyklopentadienidu sodného s chloridem železnatým.⁸

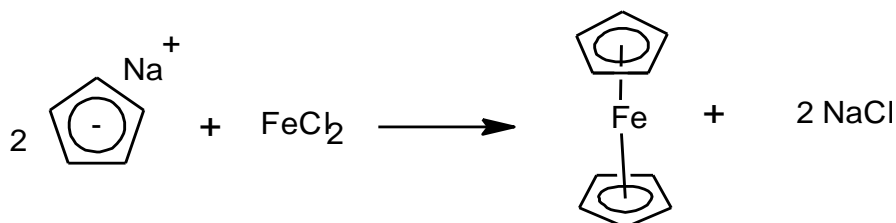


Schéma 4: Syntéza ferrocenu **1**⁸

Další možností přípravy ferrocenu **1** je reakce chloridu železnatého a cyklopentadienidového Grignardova činidla.⁶

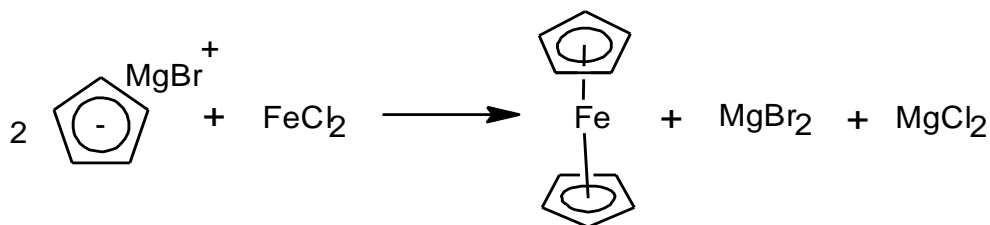


Schéma 5: Syntéza ferrocenu **1**⁶

1.1.2 Použití ferrocenu

Ferrocen **1** se používá jako přísada do topného oleje, jako antiknockový prostředek v benzinovém palivu. Dále se dá využít při výrobě pryžových, silikonových pryskyřic, vysokoteplotních polymerů a maziv nebo také jako meziprodukt pro vysokoteplotní polymery. Potlačuje kouř a funguje jako katalyzátor v plastikářském průmyslu.^{1, 2, 9, 10}

Ferrocen **1** se také využívá jako redoxní standard v analytické chemii a do nátěrových hmot, protože urychluje zasychání alkydových pryskyřic.¹

Je používán ve farmacii, jako náhrada za benzen, se kterým má velmi podobné vlastnosti. Jsou používány také protirakovinné látky na bázi ferrocenu.¹

U řady monosubstituovaných ferrocenů a u 1, 1'-dibenzoyl ferrocenů byly provedeny spektroskopické, fotochemické a fotoionizační studie, které prokázaly, že tyto metaloceny absorbují silně v oblastech ultrafialových a viditelných vlnových délek, To probíhá v důsledku elektronových přechodů ligandovým polem. Pro tuto vlastnost se již zmíněné látky používají jako aniontové fotoiniciátory.^{11,12,13}

1.1.3 Toxikologie

Toxikologické vlastnosti nebyly pro ferrocen **1** podrobně zkoumány. Toxické účinky byly většinou spojovány se železem ve ferrocenu, ovšem některé údaje naznačují i hepatotoxicitu cyklopentadienyly.¹

Při krátkodobé expozici ferrocenu **1** může nastat podráždění očí, pokožky, dýchacího systému. Ferrocen je klasifikován jako mírně toxický materiál, jehož toxikologické vlastnosti nebyly podrobeny rozsáhlému výzkumu.⁹

LD50 (i. p. – myš) = 335 mg/kg¹

LD50 (i. v. – myš) = 178 mg/kg¹

LD50 (per os – myš) = 600 mg/kg¹

LD50 (i. p. – potkan) = 500 mg/kg¹

LD50 (per os – potkan) = 1320 mg/kg, tj. klasifikováno jako mírně toxické.⁹

Metabolismus ferrocenu **1** byl sledován u potkanů po inhalační expozici po dobu 17 min. Významné uložení bylo v plicích a nazofaryngu. Poločas vylučování byl 200 dní v bronchopulmonární oblasti a 70 dní v oblasti nosohltanu.¹

Pro dlouhodobou expozici existují omezené důkazy o vlivu ferrocenu na funkčnost varlat. Ovšem opakované vystavené se sloučeninám, které obsahují železo může způsobit poškození jater a jiných orgánů. Silná nebo častá expozice může způsobit změny nálad a poškození plic. Ferrocen může také způsobit mutace. Pro osoby, které jsou často vystaveny vysoké expozici ferrocenu se před začátkem práce a poté v pravidelných intervalech doporučují testy funkce jater, testy plicní funkce a kompletní krevní obraz. Dle výsledků testování, byl ferrocen označen jako kancerogenní činidlo.^{1,9}

1.2 Reaktivita ferrocenu a jeho deriváty

1.2.1 Elektrofilní substituce

Ferrocen **1** podléhá elektrofilní substituci stejným způsobem jako benzen díky aromatickému charakteru. Ferrocen **1**, skládající se ze dvou šesti elektronových cyklopentadienylových aniontů a Fe, je neutrální molekula, ve které je zachován aromatický charakter organických ligandů. Ty dodávají elektrony do prázdných orbitalů železa. Zpětné vyrovnávání hustoty elektronů z kovu do cyklopentadienylových kruhů zodpovídá za vytvoření silné dvojné vazby, čímž je dosažena stabilita systému. Cyklopentadienyl tedy vystupuje jako σ -donor a π -akceptor.²

S řadou slabých elektrofilních činidel jsou vytvářeny deriváty ferrocenu. Nejčastěji používanými reakcemi jsou formylace, při které vzniká ferrocenkarbaldehyd. Dále se používá acylace a aminomethylace. Všechny tyto reakce vedou k vazbě uhlík-uhlík a tyto jednoduché deriváty se dále používají k přípravě složitějších derivátů ferrocenu.^{2,14}

Stupeň substituce je snadno ovlivnitelný reakčními podmínkami a stechiometrií činidel. V případě přípravy disubstituovaného ferrocenu je druhý substituent zaveden na druhý cyklopentadienylový kruh, což vede na I,I' - disubstituovaný produkt.²

Pětičlenné cyklopentadienylové kruhy jsou bohaté na elektrony, proto acylace ferrocenu probíhá přibližně 10× rychleji než u benzenu. Tato vlastnost významně přispívá k rychlému vytváření substituovaných ferrocenů za mírnějších podmínek.²

Substituované ferroceny lze připravit substitučními reakcemi na molekulu ferrocenu, popřípadě ze substituovaných cyklopentadienů reakcí s karbonyly železa nebo chloridem železa.¹³

Aromatické substituční reakce na ferrocenu jsou limitovány snadností oxidovat ferrocen na ionty ferrocenu. Například přidáním NO_2^+ a halogenů vznikne ferrocenový iont, a to brání vytváření ferrocenů substituovaných nitroskupinami a halogeny. Takové ferroceny se připravují přes jiné substituované ferroceny.¹³

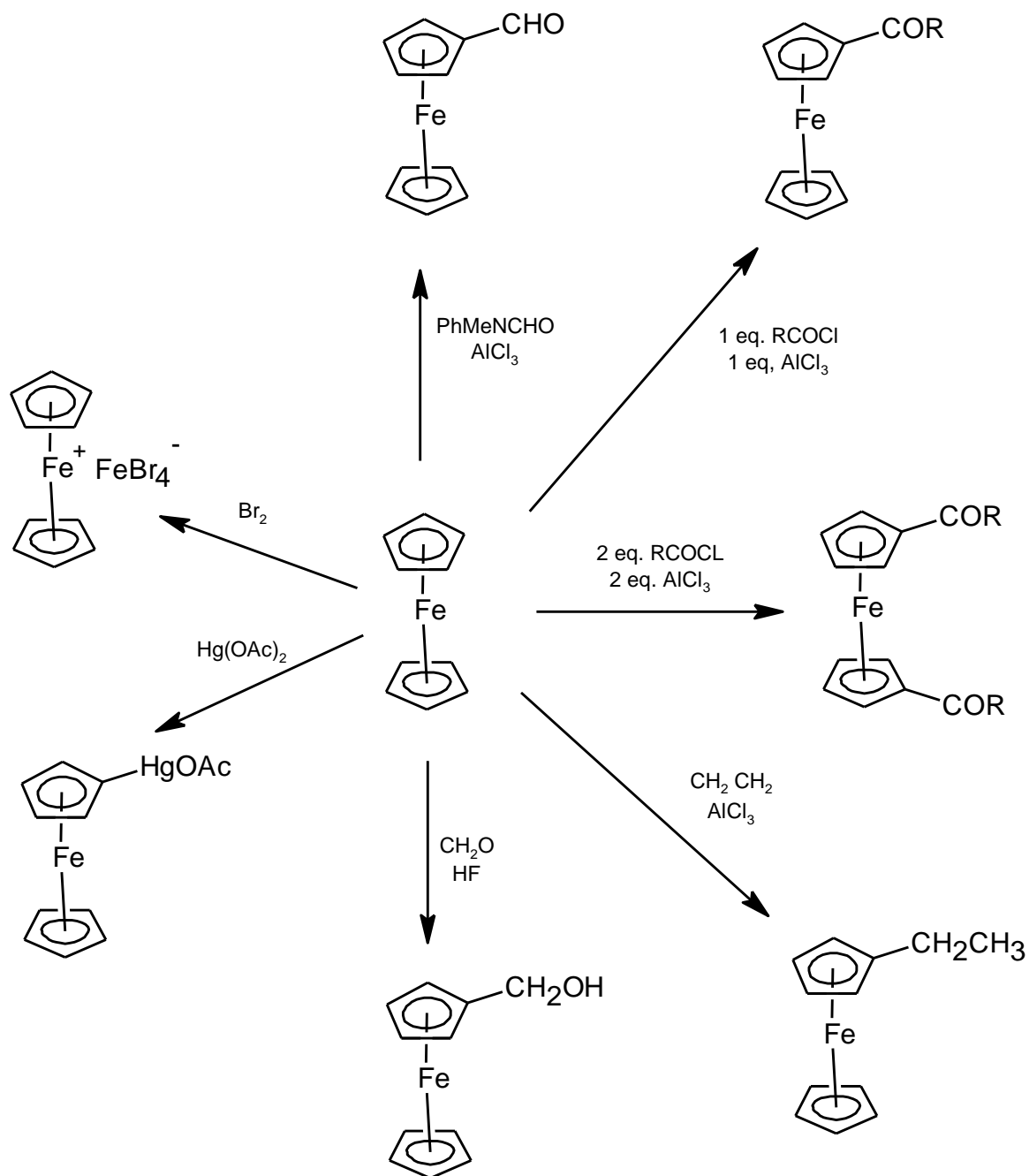


Schéma 6: Aromatické substituční reakce ferrocenu **1**^{2, 15}

Vzhledem k aromatickému charakteru může být ferrocen acylován za přítomnosti chloridu hlinitého, fermentován, sulfonován, ale také nitrován nebo halogenován.^{15,16}

Friedel-Craftsova acylace ferrocenu **1** podporovaná chloridem dává vzniknout acylferrocenům.^{2,15}

1.2.2 Příprava ferrocenových derivátů přes substituovaný cyklopentadienid

Podobně, jako se vyrábí ferrocen **1** syntézou cyklopentadienidu sodného a chloridu železnatého, jsou vyráběny i deriváty ferrocenu. Cyklopentadienid se nechá reagovat s derivátem karboxylové kyseliny **A**, kdy R je alifatický nebo aromatický zbytek a R¹ je halogen, esterová skupina, atd. Vzniklý substituovaný cyklopentadienid reaguje s chloridem železnatým za vzniku monosubstituovaného ferrocenu.⁸

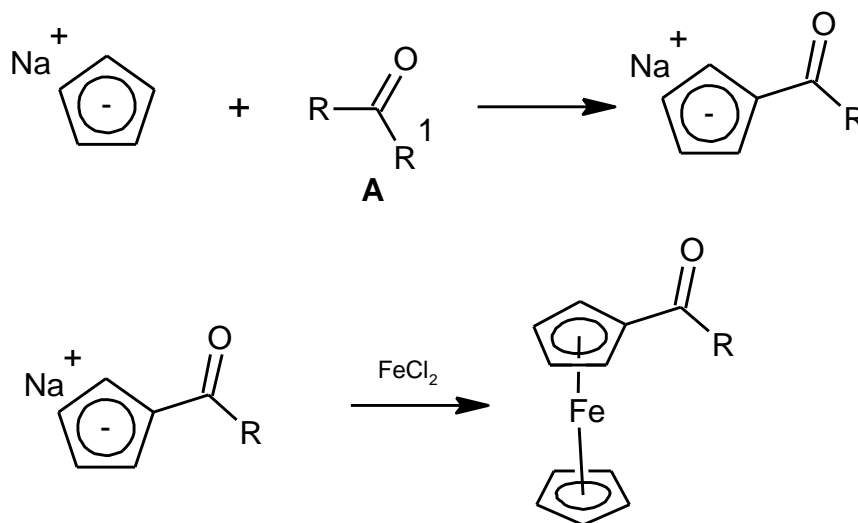


Schéma 7: Substituovaný ferrocen přes substituovaný cyklopentadienid sodný⁸

1.2.3 Lithiace ferrocenu

Přímá lithiace ferrocenu **1** prováděná s butyllithiem vede na disubstituovaný 1, 1'-dilithioferrocen. Chceme-li však získat monosubstituovaný produkt, vznikne nám nejprve 1, 1'-dilithiovaný produkt. Existuje však jiná, přístupnější cesta, která využívá vysokého výtěžku při výrobě čistého ferrocenu. Ten je vhodným prekursorem pro lithionferrocen a pro mnoho jiných derivátů ferrocenu.³

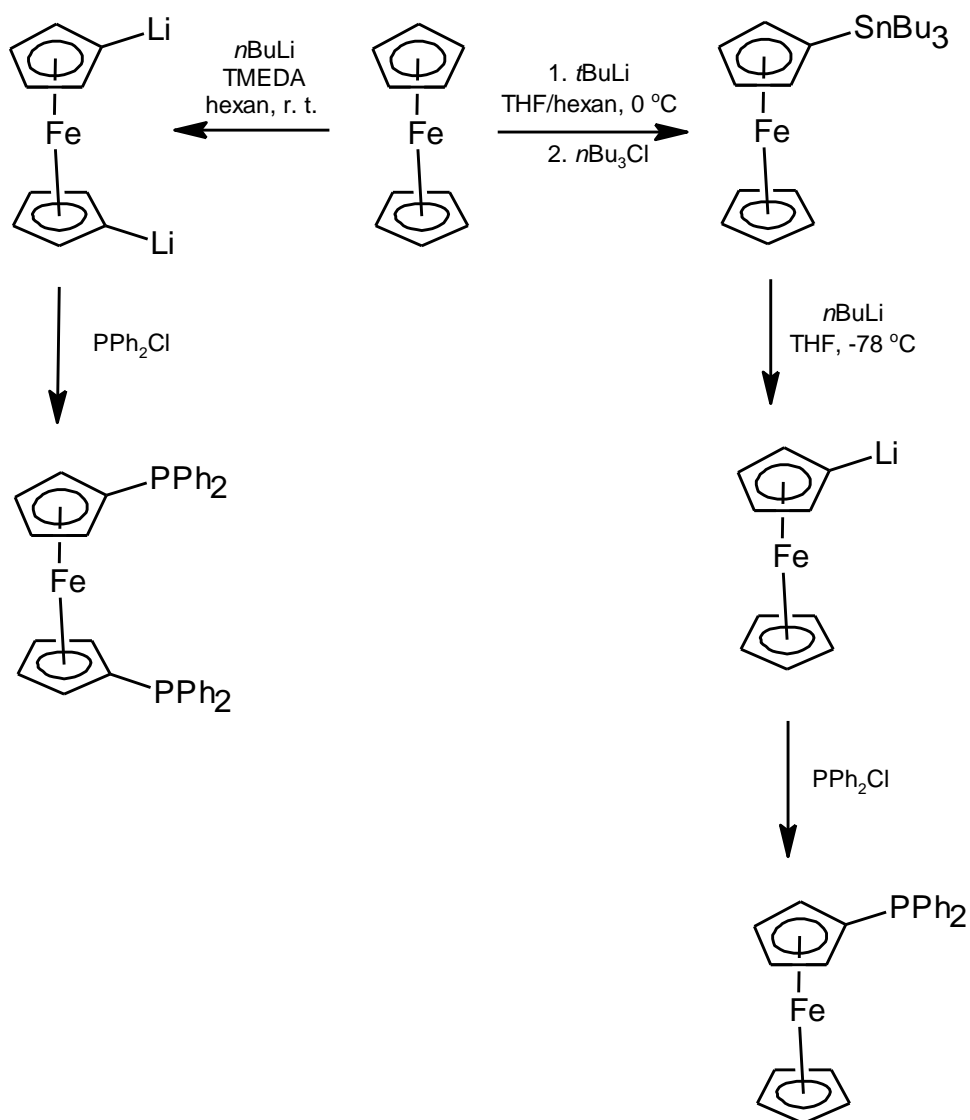


Schéma 8: Lithiace ferrocenu **1**³

2 Experimentální část

2.1 Použité chemikálie

	Čistota	Výrobce
Chlorid hlinitý	99 %, bezvodý	Acros Organics
Chlorid kyseliny benzoové	99 %, čistý	Acros Organics
Chlorid kyseliny trimethoxybenzoové		ze zásob katedry
Chloroform	p.a.	Penta
Dichlormethan	p.a.	Biosolve
Diethylether	p.a.	Lach-Ner, s.r.o.
Ethylacetát	p.a.	Penta
Ferrocen	98 %	Aldrich
Hexan	99 %, p.a.	Penta
Kyselina 2-ethylhexanová	99 %	Acros Organics
Kyselina 4-fluorbenzoová	99 %	Acros Organics
Kyselina kapronová	Čistá	Lachema
Kyselina 4-methoxybenzoová	98 %	Acros Organics
Pentan	p.a.	Penta
Petrolether	t. v. = 40 – 65 °C, p.a.	Penta
Silikagel	Normasil 60, 40 – 63 μm	VWR
Thionylchlorid	99,5+%	Acros Organics
Toluen	p.a.	Lach-Ner, s.r.o.

2.2 Použité separační metody

2.2.1 Chromatografie

Chromatografie je metoda, při níž jsou separovány složky nebo rozpuštěné látky směsi mezi pohyblivou (mobilní) a stacionární fází. Mobilní fáze může být tvořena kapalinou nebo plynem a stacionární fáze je pevná nebo kapalná. Látky se dělí na základě afinity k stacionární fázi.¹⁶

Chromatografie je schopna oddělit všechny složky ze směsi, a to bez předcházející podrobné analýzy.¹⁶

Tato metoda má řadu uplatnění v biologických a chemických oborech. Zejména v biochemii je využívána pro separaci a identifikaci sloučenin biologického původu. Své uplatnění má i v ropném průmyslu, a to v analýze komplexních směsí uhlovodků.¹⁶

U sloupcové chromatografie je stacionární fáze tvořena sloupcem ve válci, kolonou, která umožňuje přívod a odvod fáze mobilní.¹⁷

Při tenkovrstvé chromatografii (TLC) je dělení provedeno na základě rozdílné afinity jednotlivých složek k tenké vrstvě. Tenkou vrstvou může být například silikagel nebo oxid hlinitý smíchaný s pojivem jako je škrob nebo sádra. TLC je hojně využívána v potravinářském a farmaceutickém průmyslu hlavně k dělení přirozeně se vyskytujících složek, jako jsou lipidy, těkavé a vonné složky atd.¹⁸

V této práci byla provedena sloupcová chromatografie, kdy stacionární fází byl silikagel, Normasil 60, 40 - 63 μm . Mobilní fáze byla směs petrolether-ethylacetát v poměru 10:1 a 7:3. Dále byla provedena kontrolní TLC, kdy stacionární fází byl silikagel a mobilní fází směs petrolether-ethylacetát 10:1 nebo 7:3.

2.2.2 NMR Spektroskopie

NMR spektroskopie, nebo-li nukleární magnetická rezonance, je metoda k určení struktury látek umožňující stanovit přítomnost neekvivalentních atomů a molekul v různých médiích, buď v roztoku nebo v tuhém stavu. Základem pro použití NMR v chemii je stanovení chemického posunu, který je měřený v ppm. Ten je vytvořen přirozenou frekvencí závisící na chemickém prostředí pozorovaného jádra s podmíněným stíněním elektronových obalů. Díky tomu jsme ze změřeného spektra chemických posunů schopni rozlišit jednotlivé atomy.^{19, 20}

NMR spektroskopie může být provedena u všech jader s nenulovým nukleárním magnetickým momentem. Existuje asi 116 magneticky aktivních jader, ale jen málo z nich dosahuje magnetické aktivity protonů. U NMR je rozhodující síla magnetického momentu a přirozená frekvence NMR aktivních izotopů. Pro organickou chemii mají největší význam izotopy ^1H NMR a ^{13}C NMR.¹⁹

Zavedením Fourierovy transformační technologie bylo umožněno měření vzácnějších jader a rozšíření měřících metod.¹⁹

V rámci této práce, byla ^1H NMR spektra měřena na spektrometru Bruker Avance 400 při laboratorní teplotě. Vzorky byly připravovány pod inertní atmosférou N_2 , přičemž do NMR kyvety bylo převedeno přibližně 200 mg vzorku a rozpuštěno v cca 0,7 ml d-chloroformu.

2.2.3 Infračervená spektroskopie

Infračervená spektroskopie (IČ) se řadí mezi optické techniky, pomocí níž se měří absorpční spektra tuhých, kapalných i plynných organických sloučenin v infračervené oblasti. Je řazena k nedestruktivním metodám, neboť při ní zkoumaný vzorek není nijak poškozen, a přesto poskytuje informace o svém složení. Spolu s kvalitativní a kvantitativní analýzou hraje důležitou roli při výzkumu molekulové dynamiky, chemických vlastností molekul atd. Pomocí této techniky se měří i izomery a homologa.^{21, 22}

V infračervené spektroskopii jsou zaznamenávány přechody mezi molekulárními stavy, především vibračních a rotačních stavů. Vazby mezi molekulami neustále vibrují a infračerveným zářením mohou být zvýšeny amplitudy těchto vibrací. Získané hodnoty souvisí s pevností chemických vazeb, molekulovou hmotností a s hmotnostmi jader, tudíž i s molekulovou strukturou. Principem je interakce mikročastic (molekul) s infračerveným zářením. Infračervená spektroskopie je založena na interakci infračerveného záření se zjišťovaným vzorkem. V případě pohlcení fotonu vzorkem se jedná o absorpční infračervenou spektroskopii. V případě, že je foton vyzářen mluvíme o emisní infračervené spektroskopii. Energie fotonů infračerveného záření není dostačující pro excitaci elektronů z jednoho molekulového orbitalu do druhého, ale postačuje ke změně vibračního stavu, tj. zvětšení amplitudy vibrace molekuly, popřípadě rotačního stavu molekuly, tj. zrychlení rotace molekuly.^{22, 23}

Infračervené záření je elektromagnetické záření s rozsahem vlnočtu 12500 až 20 cm^{-1} a vlnovou délkou 800 nm až $0,5\text{ mm}$. Infračervené záření teda navazuje na záření viditelné z jedné strany a na mikrovlnné záření z druhé strany.²²

Dle dohody se infračervená spektroskopie dělí dle délek záření na dalekou, střední a blízkou, z nichž největší význam má střední infračervená oblast s vlnočtem 4000 až 200 cm^{-1} .²²

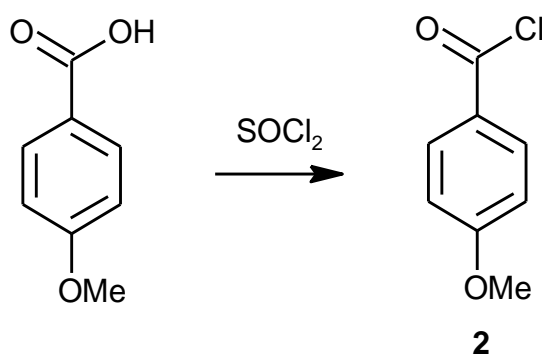
K měření infračervených spekter se používají tři základní typy přístrojů. Disperzní, nedisperzní a interferometrický spektrometr.¹

Pro účely této práce byla infračervená spektra měřena na přístroji Nicolet iS50 FTIR. Měření bylo prováděno v rozsahu $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$. Byl použit diamantový ATR nástavec, na který bylo nanášeno malé množství vzorku a přitlačeno pomocí tláčky.

2.2 Příprava sloučenin

2.3.1 Příprava ligandů

2.3.1.1 Příprava chloridu kyseliny 4-methoxybenzoové

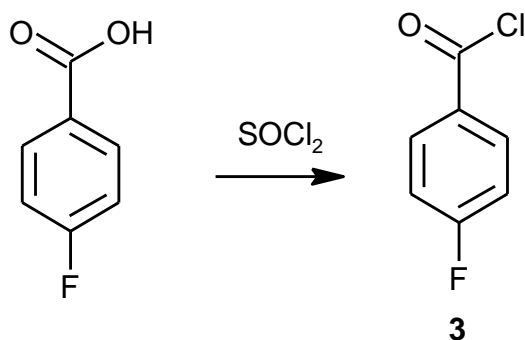


20 g (0,13 mol) kyseliny 4-methoxybenzoové bylo předloženo do dvouhrdlé baňky o objemu 250 ml. Pod inertní atmosférou bylo do baňky přidáno 50 ml chloroformu a 50 ml thionylchloridu. Směs byla za stálého míchání 2 hodiny vařena v olejové lázni při teplotě 125°C. Po dvou hodinách byla směs nechána zchladnout na laboratorní teplotu a odpařena na vakuu. Byl získán produkt, který byl přečištěn vakuovou destilací. Chlorid kyseliny 4-methoxybenzoové **2** byl vydestilován při teplotě 103°C a tlaku 3 mm Hg. Bylo získáno 19,12 g (0,13 mol) surového produktu, což činí 85 % teoretického výtěžku.

¹H NMR (d-chloroform, 600 MHz, δ (ppm)): 8,07 (d, 3J (1H, 1H) = 9 Hz, 2H, C₆H₄); 6,95 (d, 3J (1H, 1H) = 9 Hz, 2H, C₆H₄); 3,9 (s, 3H, OCH₃).

IČ (ATR-C, ν(cm⁻¹)): 1765 vs (νC=O), 1732 vs (νC=O).

2.3.1.2 Příprava chloridu kyseliny 4-fluorbenzoové

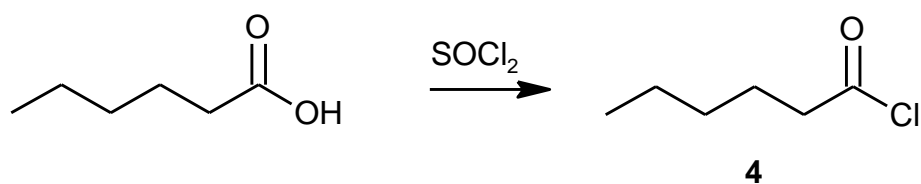


10 g (7,14 mmol) kyseliny 4-fluorbenzoové bylo předloženo do dvouhrdlé baňky o objemu 250 ml. Pod inertní atmosférou bylo do baňky přidáno 25 ml chloroformu a 25 ml thionylchloridu. Směs byla 2 hodiny refluxována v olejové lázni při teplotě 125°C, poté se nechala zchladnout na laboratorní teplotu a rozpouštědla byla odpařena přes odpařovací prst. Byl získán produkt, který byl přečištěn vakuovou destilací. Chlorid kyseliny 4-fluorbenzoové **3** byl vydestilován při teplotě 60°C a tlaku 3 mm Hg. Bylo získáno 8,46 g (0,053 mol), což činí 75 % teoretického výtěžku.

¹H NMR (d-chloroform, 600 MHz, δ (ppm)): 8,15 (dd, ³J (¹H, ¹H) = 8,7 Hz, ⁴J (¹H, ¹⁹F) = 5,1 Hz, 2H, C₆H₄); 7,29 (dd, ³J (¹H, ¹H) = 8,7 Hz, ⁴J (¹H, ¹⁹F) = 8,4 Hz, 2H, C₆H₄).

IČ (ATR-C, ν(cm⁻¹)): 1778 m (ν_{C=O}), 1744 vs (ν_{C=O}).

2.3.1.3 Příprava chloridu kyseliny hexanové

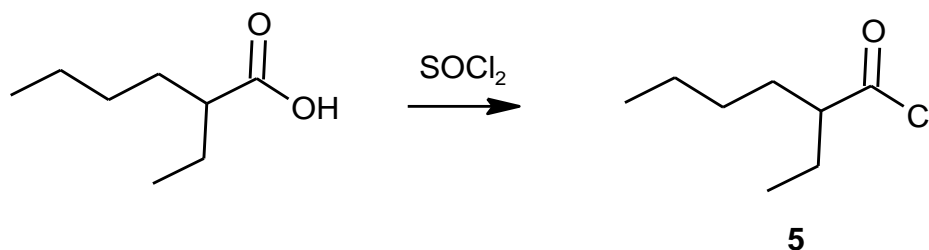


20 g (0,1722 mol) kyseliny kapronové bylo předloženo do 250 ml dvouhrdlé baňky a pod inertní atmosférou bylo přidáváno 50 ml chloroformu a 50 ml thionylechloridu. Směs byla 2 hodiny refluxována v olejové lázni při 125°C. Poté byla zchlazena na laboratorní teplotu a rozpouštědla byla odpařena přes odpařovací prst. Byl získán surový produkt, který byl přečištěn destilací. Chlorid kyseliny kapronové **4** byl vydestilován při 151 °C a normálním tlaku. Bylo získáno 17,58 g (0,131 mol) chloridu kyseliny kapronové, což činí 76 % teoretického výtěžku.

IČ (ATR-C, $\nu(\text{cm}^{-1})$): 1793 vs ($\nu_{\text{C=O}}$).

NMR nebylo měřeno.

2.3.1.4 Příprava chloridu kyseliny 2-ethylhexanové



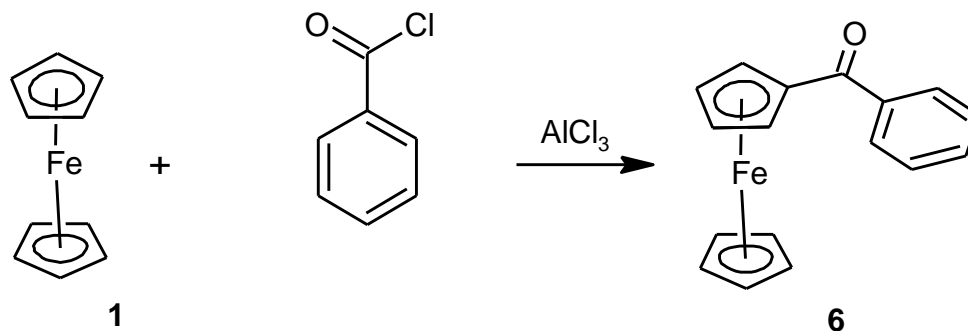
20 g (0,1387 mol) kyseliny 2-ethylhexanové bylo předloženo do 250 ml dvouhrdlé baňky a pod inertní atmosférou bylo přidáno 50 ml chloroformu a 50 ml thionylchloridu. Směs byla 2 hodiny refluxována v olejové lázni při teplotě 125°C. Poté se nechala vychladnout na laboratorní teplotu a rozpouštědla byla odpařena přes odpařovací prst. Byl získán surový produkt, který byl přečištěn vakuovou destilací. Chlorid kyseliny 2-ethylhexanové **5** byl vydestilován při teplotě 58°C a tlaku 15 mm Hg. Bylo získáno 19,61 g (0,121 mol) produktu, což činí 87 % teoretického výtěžku.

^1H NMR (d-chloroform, 400 MHz, δ (ppm)): 2,7 (m, 1H, CH); 1,87 – 1,49 (m, 4H, CH_2); 1,42 – 1,24 (m, 4H, CH_2); 0,96 (t, $^3\text{J} = 7,5$ Hz, 3H, CH_3); 0,9 (m, 3H, CH_3).

IČ (ATR-C, $\nu(\text{cm}^{-1})$): 1793 vs ($\nu_{\text{C=O}}$).

2.3.2 Příprava substituovaných ferrocenů

2.3.2.1 Příprava benzoylferrocenu



K 1,0 g (5,4 mmol) ferrocenu **1** ve Schlenkově baňce bylo pod inertní atmosférou přidáno 10 ml dichlormethanu, 0,9 g (0,67 mmol) chloridu hlinitého a směs byla ochlazená na 0°C. Po ochlazení bylo ke směsi po kapkách přidáváno 0,8 g (0,59 mmol) chloridu kyseliny benzoové a celá směs byla 30 minut míchána při teplotě 0°C. Poté byla směs za stálého míchání zahřáta na laboratorní teplotu a pomocí tenkovrstvé chromatografie bylo zkontrolováno, zda zreagoval veškerý ferrocen. Ferrocen **1** nebyl ve směsi přítomen, proto byla směs přelita k ledové vodě a extrahována dichlormethanem. Pokud by bylo prokázáno, že nezreagoval všechny ferrocen, směs by byla míchána dalších deset minut a poté by se zkouška zopakovala. Organická fáze byla oddělena a přefiltrována. Po odpaření na vakuové odparce byl získán surový produkt, který byl přečištěn pomocí sloupcové chromatografie.

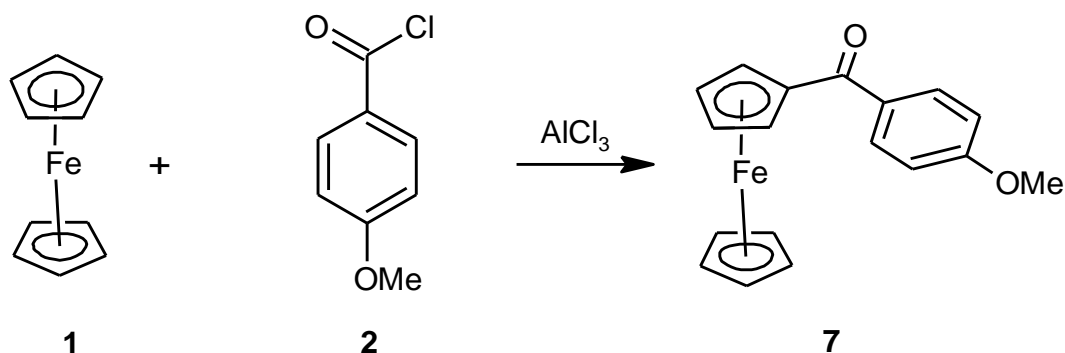
Stacionární fáze sloupcové chromatografie byl silikagel, mobilní fází byla směs petrolether:ethylacetát v poměru 10:1. Kolona o průměru 3,5 cm byla vysoká 14,5 cm. Získaná frakce benzoylferrocenu byla odpařena na vakuové odparce a bylo získáno 0,70 g (2,41 mmol) benzoylferrocenu **6**, což je 45% teoretického výtěžku.

TLC: $R_f = 0,294$, $t_r = 107$ °C

¹H NMR (d-chloroform, 400 MHz, δ (ppm)): 7,89 (s, 2H, C₆H₅); 7,54 (s, 1H, C₆H₅); 7,48 (s, 2H, C₆H₅); 4,91 (s, 2H, C₅H₄); 4,59 (s, 2H, C₅H₄); 4,21 (s, 5H, C₅H₅)

IČ (ATR-C, $\nu(\text{cm}^{-1})$): 1636 vs ($\nu_{\text{C=O}}$).

2.3.2.2 Příprava 4-methoxybenzoylferrocenu



Ke 2,0 g (1,08 mmol) ferrocenu **1** bylo ve Schlenkově baňce pod inertní atmosférou přidáno 20 ml dichlormethanu a 1,8 g (1,34 mmol) chloridu hlinitého a směs byla ochlazená na 0°C. Po ochlazení bylo ke směsi po kapkách přidáváno 1,83g (1,07 mmol) chloridu kyseliny 4-methoxybenzoové **2**. Směs 1 hodinu míchána při laboratorní teplotě a poté byl proveden test pomocí tenkovrstvé chromatografie na přítomnost ferrocenu. Ferrocen **1** nebyl ve směsi přítomen, proto byla směs ze Schlenkovy baňky přelita k ledové vodě a extrahována dichlormethanem. Organická fáze byla oddělena a zfiltrována. Po odpaření na vakuové odparce byl získán surový produkt, který byl přečištěn sloupcovou chromatografií.

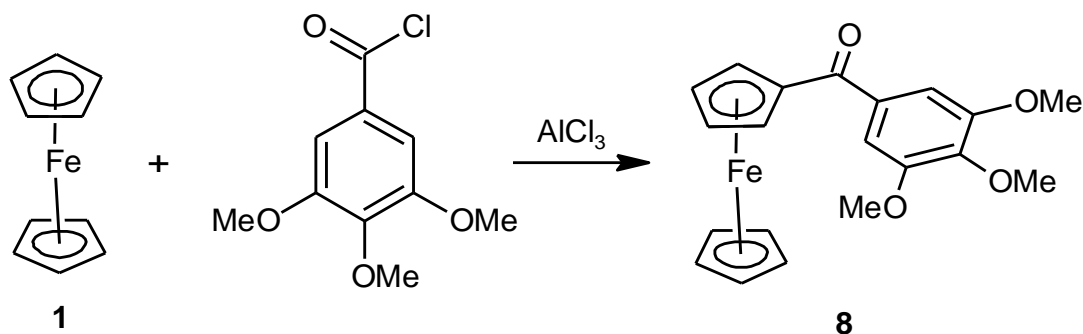
Stacionární fáze sloupcové chromatografie byl silikagel, mobilní fází byla směs petrolether:ethylacetát 7:3. Kolona o průměru 3,5 cm byla dlouhá 19 cm. Získaná frakce 4-methoxybenzoylferrocenu **7** byla odpařena na vakuové odparce. Zbytek ethylacetátu byl odpařen na vakuu. Surový produkt byl rekrystalován z diethyletheru a promyt hexanem a vysušen na vakuu. Byla získána oranžová pevná látka o m= 1,44 g (4,52 mmol), což činí 42%.

TLC: $R_f = 0,371$

¹H NMR (d-chloroform, 600 MHz, δ (ppm)): 7,96 (d, $^3J(^1H, ^1H) = 8,1$ Hz, 2H, C₆H₄); 6,96 (d, $^3J(^1H, ^1H) = 8,1$ Hz, 2H, C₆H₄); 4,9 (s, 2H, C₅H₄); 4,6 (s, 2H, C₅H₄); 4,2 (s, 5H, C₅H₅); 3,9 (s, 3H, OCH₃).

IC (ATR-C, ν (cm⁻¹)): 1630 vs ($\nu_{C=O}$).

2.3.2.3 Příprava 3, 4, 5-trimethoxybenzoylferrocenu



Ke 2,0 g (1,08 mmol) ferrocenu **1** ve Schlenkově baňce bylo pod inertní atmosférou přidáno 20 ml dichlormethanu, 1,8 g (1,34 mmol) chloridu hlinitého a směs byla ochlazená na 0°C. Po ochlazení bylo ke směsi po kapkách přidáváno 2,3 g (0,10 mmol) chloridu kyseliny trimethoxybenzoové. Celá směs byla míchána při teplotě 0°C po dobu 1 hodiny. Poté byla směs zahřáta na laboratorní teplotu a pomocí tenkovrstvé chromatografie bylo zjišťováno, zda zreagoval veškerý ferrocen. Ferrocen **1** nebyl ve směsi přítomen, proto byl obsah Schlenkovy nádoby přelit do ledové vody a extrahován dichlormethanem. Organická fáze byla oddělena a přefiltrována. Po odpaření na vakuové odparce byl získán surový produkt, který byl přečištěn sloupcovou chromatografií.

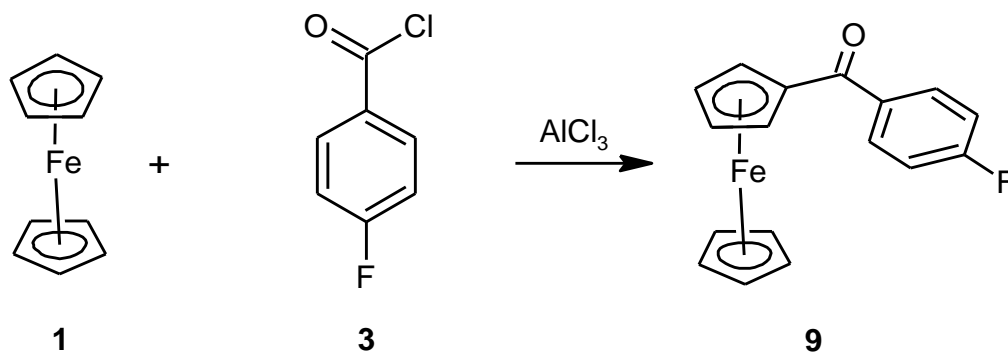
Stacionární fáze sloupcové chromatografie byl silikagel, mobilní fáze byla směs petrolether:ethylacetát v poměru 7:3. Kolona o průměru 3,5 cm byla vysoká 17 cm. Získaná frakce trimethoxybenzoylferrocenu byla odpařena na vakuové odparce a produkt byl rekrystalován z pentanu, etheru a toluenu. Poté byl umístěn na noc do mrazničky. Bylo získáno 0,70 g (1,84 mmol) trimethoxybenzoylferrocenu **8**, což činí 17 % teoretického výtěžku.

TLC: $R_f = 0,375$

¹H NMR (d-chloroform, 500 MHz, δ (ppm)): 7,39 (s, 2H, C₅H₄); 4,98 (t, ³J (¹H, ¹H) = 3,75 Hz, 2H, C₅H₄); 4,2 (t, ³J (¹H, ¹H) = 3,75 Hz, 2H, C₅H₄); 4,01 (s, 5H, C₅H₅); 3,84 (s, 3H, OCH₃); 3,4 (s, 6H, OCH₃).

IČ (ATR-C, ν (cm⁻¹)): 1634 vs ($\nu_{C=O}$).

2.3.2.4 Příprava 4-fluorbenzoylferrocenu



Ke 2,0 g (1,08 mmol) ferrocenu **1** ve Schlenkově baňce bylo pod inertní atmosférou přidáno 20 ml dichlormethanu a 1,8 g (1,34 mmol) chloridu hlinitého. Směs byla zchlazena na 0°C a bylo po kapkách přidáváno 1,7g (0,55 mmol) chloridu kyseliny fluorbenzoové **3**. Směs byla zahřáta na laboratorní teplotu a míchána 1 hodinu. Poté byl obsah Schlenkovy baňky přelit k ledové vodě a extrahován dichlormethanem. Organická fáze byla přefiltrováno do kulaté baňky a odpařena na vakuové odparce. Byl získán produkt, který by přečištěn sloupcovou chromatografií.

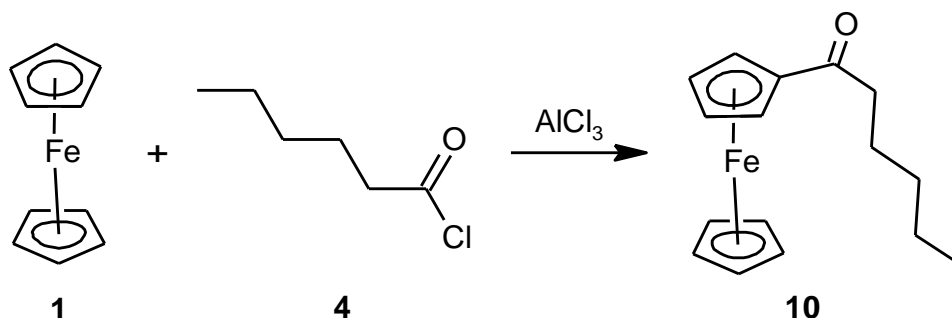
Kolona o průměru 3,5 cm byla dlouhá 19 cm. Stacionární byla tvořena silikagelem a mobilní fáze směsí petrolether:ethylacetát 7:3. Získaná frakce byla odpařena na vakuové odparce a dosušena na vakuu. Bylo získáno 1,32 g (4,28 mmol) surového produktu, což činí 40 % teoretického výtěžku.

TLC: $R_f = 0,252$

¹H NMR (d-chloroform, 600 MHz, δ (ppm)): 7,95 (dd, $^3J(^1H, ^1H) = 8,4$ Hz, $^4J(^1H, ^{19}F) = 4,8$ Hz, 2H, C₆H₄); 7,2 (dd, $^3J(^1H, ^1H) = 8,4$ Hz, $^4J(^1H, ^{19}F) = 8,4$ Hz, 2H, C₆H₄); 4,9 (s, 2H, C₅H₄); 4,6 (s, 2H, C₅H₄); 4,21 (s, 5H, C₅H₅).

IČ (ATR-C, ν (cm⁻¹)): 1636 vs ($\nu_{C=O}$).

2.3.2.5 Příprava hexanoylferrocenu



Ke 2,0 g (1,08 mmol) ferrocenu **1** v Schlenkově baňce bylo pod inertní atmosférou přidáno 20 ml dichlormethanu a 1,8 g (1,34 mmol) chloridu hlinitého. Směs byla zachlazená ledem a po kapkách bylo přidáváno 1,447 g (1,097 mmol) chloridu kyseliny kapronové **4**. Směs byla 1 hodinu míchána za laboratorní teploty. Poté byl proveden test na přítomný ferrocen pomocí tenkovrstvé chromatografie a protože nebyl ferrocen přítomen, byl obsah Schlenkovy baňky přelit k ledové vodě a extrahován dichlormethanem. Organická fáze byla uzfiltrována do kulaté baňky a odpařena na vakuové odparce. Byl získán surový produkt, který byl přečištěn sloupcovou chromatografií.

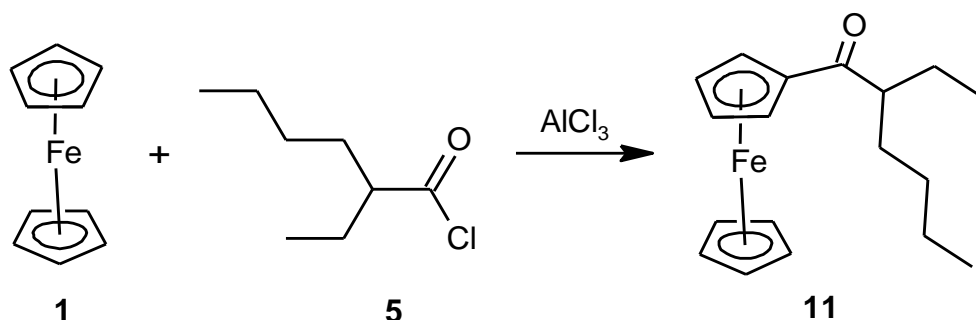
Stacionární fáze byla tvořena silikagelem a mobilní fáze směsí petrolether:ethylacetát v poměru 10:1. Kolona o průměru 3,5 cm byla vysoká 18 cm. Získaná frakce byla odpařena na vakuové odparce. Bylo získáno 1,405 g (4,94 mmol) kapronylferrocenu **10**, což činí 46 %.

TLC: $R_f = 0,328$

¹H NMR (d-chloroform, 400 MHz, δ (ppm)): 4,79 (s, 2H, C₅H₄); 4,5 (s, 2H, C₅H₄); 4,2 (s, 5H, C₅H₅); 2,7 (s, 2H, CH₂); 1,72 (s, 2H, CH₂); 1,38 (s, 4H, CH₂); 0,93 (s, 3H, CH₃).

IČ (ATR-C, $\nu(\text{cm}^{-1})$): 1661 vs ($\nu_{\text{C=O}}$).

2.3.2.6 Příprava 2-ethylhexanoylferrocenu



Ke 2,0 g (1,08 mmol) ferrocenu **1** ve Schlenkově baňce bylo pod inertní atmosférou přidáno 20 ml dichlormethanu a 1,8 g (1,34 mmol) chloridu hlinitého. Směs byla zchlazena na 0°C. Po kapkách bylo přidáváno 1,75 g (1,08 mmol) chloridu kyseliny 2-ethylhexanové **5** a směs byla za laboratorní teploty míchána 1 hodinu. Poté byl proveden test pomocí tenkovrstvé chromatografie, na přítomnost ferrocenu, a protože ferrocen nebyl přítomen, byl obsah Schlenkovy baňky přelit k ledové vodě a extrahován dichlormethanem. Organická fáze byla zfiltrována do kulaté baňky a odpařena na vakuové odparce. Byl získán surový produkt, který byl přečištěn sloupcovou chromatografií.

Stacionární fáze byl silikagel a mobilní fáze byla směs rozpouštědel petrolether:ethylacetát v poměru 10:1. kolona o průměru 3,5 cm byla vysoká 19 cm. Získaná frakce byla odpařena na vakuové odparce. Získali jsme 1,54 g (4,93 mmol) 2-ethylhexanferrocenu **11**, což činí 46 %.

TLC: $R_f = 0,356$

¹H NMR (d-chloroform, 400 MHz, δ (ppm)): 4,93 (s, 2H, C₅H₄); 4,64 (s, 2H C₅H₄); 4,41 (s, 5H, C₅H₅); 2,72 (s, 1H, CH); 1,74 (s, 2H, CH₂); 1,52 (t, ³J = 8,76 Hz, 2H, CH₂); 1,31 (s, 4H, CH₂); 0,91 (s, 6H, CH₃).

IČ (ATR-C, ν (cm⁻¹)): 1661 vs ($\nu_{C=O}$).

3 Výsledky a diskuse

V rámci této práce byly připravovány monosubstituované acylferroceny aromatickou elektrofilní substitucí, konkrétně Friedel-Craftsovou acylací. V našem případě byly výchozí látky ferrocen **1** a chlorid karboxylové kyseliny. Reakce byla katalyzována chloridem hlinitým v prostředí dichlormethanu.

3.1 Příprava chloridů karboxylových kyselin

Chlorid kyseliny benzoové a trimethoxybenzoové byly čerpány ze zásob katedry. Ostatní chloridy byly však připraveny reakcí dle **schématu 9** zahříváním karboxylové kyseliny s thionylchloridem. Reakce probíhala v inertním prostředí v chloroformu. U všech připravovaných chloridů kyselin byla směs zahřívána k varu za totožných podmínek, tj. čas zahřívání byl 2 hodiny při 125 °C a normálním tlaku. Chloridy byly po ukončení refluxu zchlazeny na laboratorní teplotu a zbylá rozpouštědla byla odpařena na vakuu. Dalším krokem bylo predestilování chloridů.

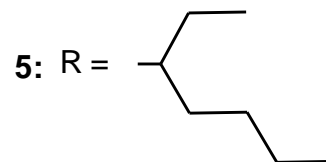
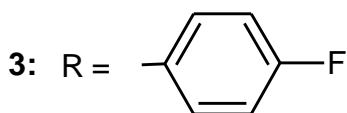
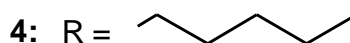
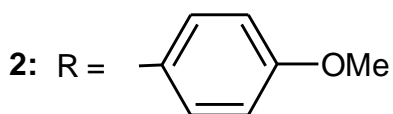
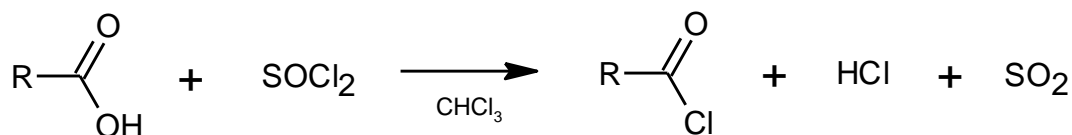


Schéma 9: Příprava chloridů kyselin

Aromatické chloridy destilovaly vakuově při 3 mm Hg. Bod varu sloučeniny **2** byl 103°C. Chlorid **3** byl vydestilován při 60°C. Destilace alifatických chloridů probíhala při výrazně nižší teplotě a tlaku. Sloučenina **4** byla vydestilována za normálního tlaku při teplotě 151°C a chlorid **5** byl destilován vakuově při tlaku 15 mm Hg a teplotě 58°C. Rozdíly v podmínkách destilace byly dány nejen molekulovou hmotností jednotlivých sloučenin, ale i slabými interakcemi u aromatických chloridů.

Chloridy byly charakterizovány pomocí ^1H NMR a infračervené spektroskopie. V IČ spektrech byly pozorovány charakteristické pásy karbonylové skupiny, které byly při vyšších vlnočtech ($1732\text{--}1793\text{ cm}^{-1}$) než u příslušné karboxylové kyseliny ($1671\text{--}1704\text{ cm}^{-1}$). Zároveň oproti karboxylovým kyselinám vymizel pás OH skupiny, což byl široký pás při $2500\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$. Rozdíly ve vlnočtech valenční vibrace karbonylové skupiny je způsoben elektronovými vlastnostmi substituentu. U alifatických chloridů dodává alkyl do systému elektrony díky indukčnímu efektu, a proto jsou hodnoty vlnočtu vyšší než u aromatických chloridů, u kterých se projevuje kromě již zmíněného indukčního efektu i efekt mezomerní, který ze systému elektrony odebírá.

3.2 Příprava monosubstituovaných acylferrocenů

Monosubstituované acylferroceny byly připravovány Friedel-Craftsovou acylací dle **schématu 10**, kdy v prostředí dichlormethanu reaguje ferrocen s chloridem karboxylové kyseliny a za katalýzy chloridem hlinitým vzniká monosubstituovaný acylferrocen. V malé míře vzniká i disubstituovaný produkt, proto byla směs přečištěna sloupcovou chromatografií. Pomocí tenkovrstvé chromatografie byla zjištěna rozpouštědla, ve kterých byly monosubstituované ferroceny nejlépe děleny od nezreagovaného ferrocenu.

Chromatografie byla prováděna u všech monosubstituovaných acylferrocenů ve směsi petrolether – ethylacetát. Sloučeniny **6**, **7**, **8** byly separovány směsí petrolether – ethylacetát v poměru 10:1 a sloučeniny **9**, **10**, **11** byly děleny směsí petrolether – ethylacetát v poměru 7:3. Z chromatografické kolony byl nejprve oddělen nezreagovaný ferrocen, poté byla jímána frakce, která obsahovala monosubstituovaný acylferrocen a v koloně zůstaly zachycené disubstituované acylferroceny. Čistota produktu byla potvrzena TLC chromatografií. Z jímáné frakce byla ve vakuu odpařena rozpouštědla a byl získán čistý produkt.

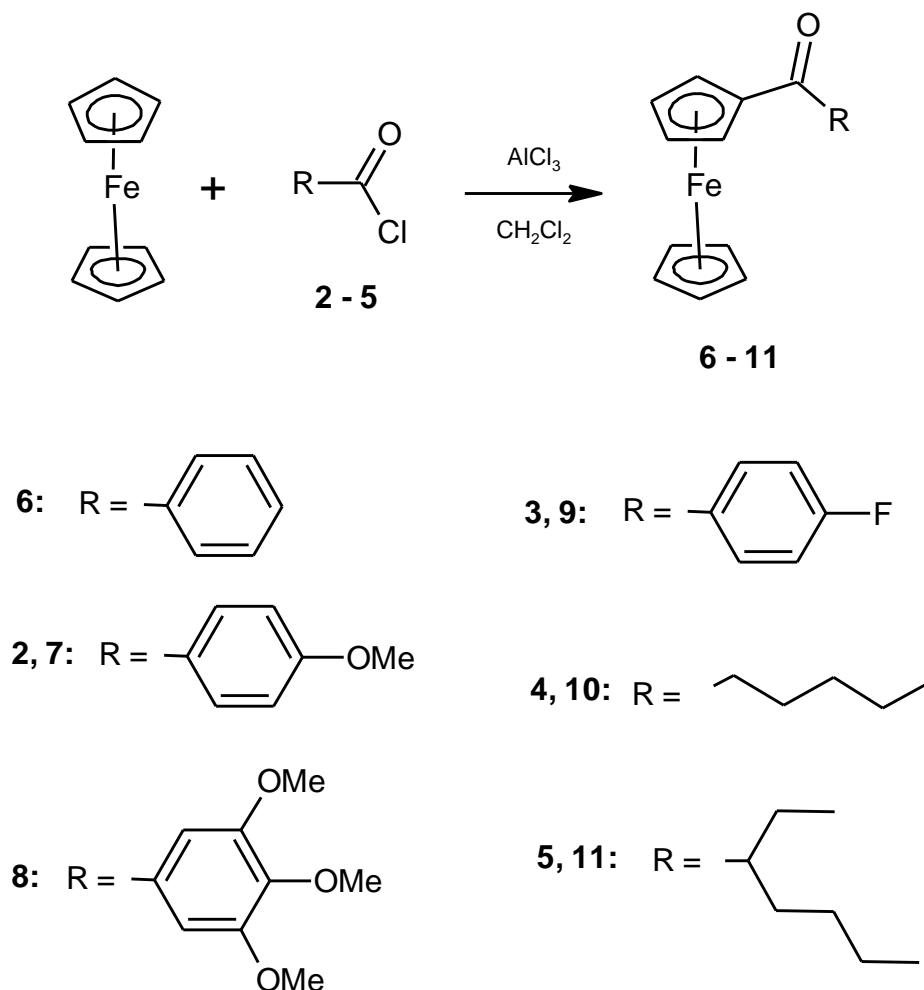


Schéma 10: Příprava acylsubstituovaných ferrocenů

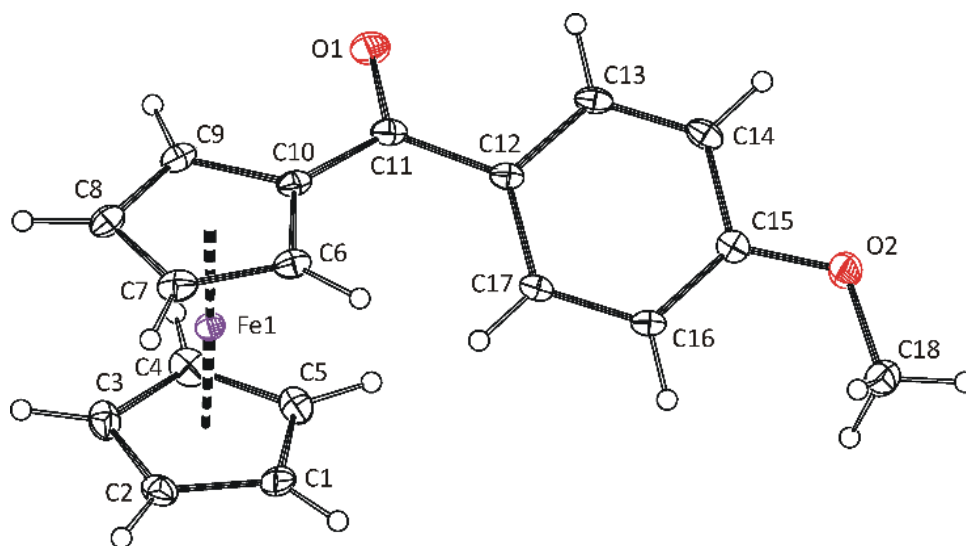
Konečné produkty byly charakterizovány ^1H NMR a IČ spektroskopií. Po proměření ^1H NMR spektroskopií nesubstituovaný cyklopentadienylový kruh poskytuje integrální intenzitu 5 s chemickým posunem 4,01 až 4,41 ppm. Monosubstituovaný cyklopentadienylový kruh vykazoval dva signály s chemickými posuny 4,79 až 4,99 ppm (2H) a 4,2 až 4,64 ppm (2H).

Fenylový substituent benzoylferrocenu poskytuje 3 signály, jejichž chemický posun je 7,48; 7,54 a 7,89 ppm s poměrem integrálních intenzit 2:1:2.

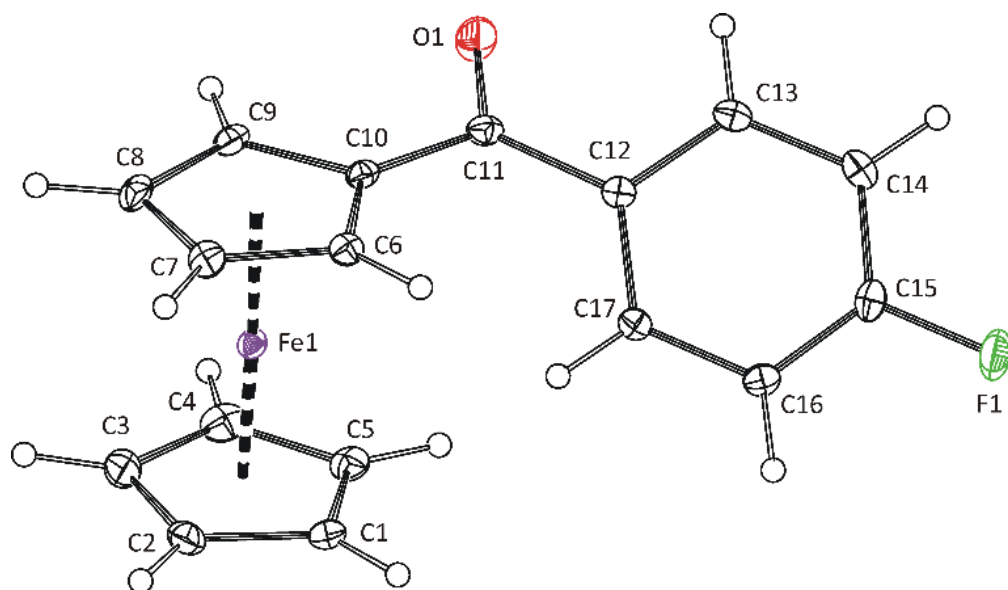
Ferroceny s monosubstituovanou benzylovou skupinou, tj. sloučeniny **7** a **9** poskytují 2 signály s chemickým posunem $\sim 7,95$ ppm (2H) a 7,1 ppm (2H). V případě methoxysubstituovaného derivátu **7** byl pozorován signál při 3,9 ppm přiřazený methoxy skupině. U fluorosubstituovaného derivátu **9** byly signály benzenového jádra štěpeny jádrem ^{19}F . Vodíky v ortho poloze (8,4 Hz) vůči fluoru mají vyšší hodnotu štěpení než v metapoloze (4,8 Hz).

Trisubstituovaný derivát **8** poskytoval signál při 7,39 ppm po vodíky benzenového jádra. Vodíky methoxy skupin v polohách 3 a 5 poskytovaly singlet s chemickým posunem 3,4 ppm a v poloze 4 3,84 ppm. Alifatické substituenty ferrocenu **10** a **11** poskytovaly signály v oblasti 2,72 až 0,91 ppm.

Rentgenové struktury monosubstituovaných acylderivátů **7** a **9** byly určeny rentgenovou difrakční analýzou. Monokrystaly pro tuto analýzu byly připraveny volným odpařováním z hexanu. Strukturální parametry odečtené z rentgenové analýzy na **obrázcích 1** a **2** jsou shrnuty v **tabulce 1**.



Obrázek 1: Rentgenová struktura 4-metoxybenzoylferrocenu **7**



Obrázek 2: Rentgenová struktura 4-fluorbenzoylferrocenu **9**

Tabulka 1: Rentgenová difrakční analýza

	7	9
Délka vazby od Fe k substituovanému Cp kruhu [Å]	1,6426 (8)	1,6490 (7)
Délka vazby od Fe k nesubstituovanému Cp kruhu [Å]	1,6508 (8)	1,6518 (7)
Úhel mezi středy cyklopentadienových kruhů	177,66° (5)	177,84° (4)
Torzni úhel C9, C10, C11, O1	16,3° (2)	16,9° (2)
Torzni úhel O1, C11, C12, C13	21,1° (2)	22,8° (2)

Rentgenové struktury sloučenin **7** a **9** potvrdily, že se jedná o komplexy ferrocenů se sendvičovou strukturou s paralelním uspořádáním. Délka vazby substituovaný cyklopentadien vs. atom železa byla $\sim 1,6428\text{\AA}$ a mezi nesubstituovaným cyklopentadienem a železem $\sim 1,6513\text{\AA}$. Vazebná vzdálenost k substituovanému cyklopentadienu je kratší než k nesubstituovanému, což je dáno elektronakceptorními vlastnostmi substituentu. Ten zde působí jako σ -donor a π -akceptor. Odebírá elektrony kationtu železnatému, které má 6d elektronů. Vazebnému úhlu mezi středy cyklopentadienových kruhů a centrálním atomem železa byla odečtena hodnota $\sim 177,8^\circ$. Protože substituenty nejsou v rovině s cyklopentadienovými kruhem byly odečteny torzní úhly, jejichž hodnoty se pohybovaly $\sim 16,6^\circ$ (C9, C10, C11, O1) a $\sim 21,95^\circ$ (O1, C11, C12, C13).

4 Závěr

V rámci této bakalářské práce bylo připraveno šest monosubstituovaných acylferrocenů. Tyto sloučeniny typu $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{L}]$, kdy $\text{L} =$ benzoyl; 3, 4, 5-methoxybenzoyl; 4-methoxybenzoyl; 4-fluorbenzoyl; 2- ethylhexanoyl a hexanoyl byly připraveny Friedel-Craftsovou acylací. Pro přípravu acylsubstituovaných ferrocenů byly použity chloridy karboxylových kyselin, z nichž dva byly ze zásob katedry (chlorid kyseliny benzoové a 3, 4, 5-trimethoxybenzoové) a čtyři byly připraveny (chlorid kyseliny 4-methoxybenzoové, 4-benzoové, 2-ethylhexanové a hexanové).

Acylsubstituované ferroceny byly charakterizovány pomocí infračervené spektroskopie a ^1H NMR spektroskopie. Pomocí ^1H NMR spektroskopie byl charakterizován nesubstituovaný cyklopentadienový kruh, ale i substituovaný cyklopentadienový kruh, které jsou vázány na centrální atom železa. Byla prokázána i přítomnost substituentů na jednom cyklopentadienovém kruhu.

U derivátů **7** a **9** byla provedena i rentgenová difrakční analýza, která prokázala, že se jedná a acylsubstituované ferroceny se sendvičovou strukturou a paralelním uspořádáním.

5 Seznam použité literatury

1. BOND, Gary P. Metallocenes. In: BINGHAM, Eula; COHRSSSEN, Barbara. *Patty's Toxicology*. 6th ed. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., Hoboken. 2012. s. 23-35. Vol. 1. ISBN 978-0-470-41081-3.
2. POHANISH, Richard P. Ferrocene. In: *Sitting's Handbook of Toxic and Hazardous Chemicals and Carcinogens, 3 Volume set*. 7th ed. Oxford: Elsevier, 2017. s. 1410-1412. Vol. 2. ISBN 978-0-323-38968-6.
3. HAIDUC, Ionel; ZUCKERMAN, J. J. Compounds with five-electron ligands. *Basic Organometallic Chemistry - Containing Comprehensive Bibliography*. Berlin: Walter de Gruyter, 1985. s. 307 – 333. ISBN 978-0-899250-06-9.
4. Ferrocene. The Merck Index* online [online]. Whitehouse Station (New Jersey): Royal Society of Chemistry, ©2019 . Last Revised 2013 [cit. 21. 2. 2019]. Dostupné z: <https://www.rsc.org/Merck-Index/monograph/m5334/ferrocene?q=authorize>.
5. DAINTITH, John; MARTIN, Elizabeth. *Dictionary of Science*. 6th ed. Oxford: Oxford University Press. 2010. s. 893. ISBN 978-0-19-956146-9.
6. BEYER, Hans; WALTER, Wolfgang. *Organic Chemistry-A Comprehensive Degree Text and Source Book*. Chichester: Woodhead Publishing. 1997. s. 952. ISBN 978-1-898563-37-2.
7. ZAYYA, Almas; SINGH, A. Jonathan; SPENCER, John. *Synthesis and Reaction of Ferrocene*. Nový Zéland: School of Chemical and Physical Sciences, Victoria University of Wellington. Magritek 2013-2015. Dostupné z: <http://www.magritek.com/wp-content/uploads/2015/03/Lab-Manual-Synthesis-and-Reactions-of-Ferrocene-web.pdf>.
8. WILKINSON, G.; BIRMINGHAM, J. M. Bis-cyclopentadienyl compounds of Ti, Zr, V, Nb and Ta. *Journal of the American Chemical Society*. 1954, **76** (17). 4281-4284. ISSN 0002-7863.

9. YAMAGUCHI, Y.; KUTAL, Charles. Benzoyl-Substituted Ferrocenes: An Attractive New Class of Anionic Photoinitiators. *Macromolecules*. 2000. **33**(4). 1152-1156. ISSN 0024-9297.
10. FENARD, Y.; SONG, H.; DAUPHIN, R. An engine-relevant kinetic investigation into the anti-knock effect of organometallics through the example of ferrocene. *Proceedings of the Combustion Institute*. 2019. **37**(1), 547-554. ISSN 1540-7489.
11. JIA, Deng-Guo; ZHENG, Jia-An; FAN, Yan-Ru. Ferrocene appended naphthalimide derivatives: Synthesis, DNA binding, and in vitro cytotoxic activity. *Journal of Organometallic Chemistry*. 2019. **888**, 16-23. ISSN 0022-328X.
12. NIGAR, Asifa; JANJUA, Naveed Kausar; GUL, Asghari. Ferrocene derivatives: Potential anticancer material. *Journal of the Chemical Society of Pakistan*. 2018. **40**(6), 1046-1053. ISSN 0253-5106.
13. RICHARDS, Christopher J. Organoiron chemistry 1: Ferrocene and diene iron tricarbonyl cation chemistry. In: GIBSON, Susan E. *Transition Metals in Organic Synthesis-A Practical Approach*. Oxford: Oxford University Press, 1997. s. 65-97. ISBN 978-0-19-855845-3.
14. MARACIC, Silvija; LAPIC, Jasmina; DJAKOVIC, Senka. Quinoline and ferrocene conjugates: Synthesis computational study and biological evaluations. *Applied organometallic chemistry*. 2019. **33**(1). e4628. ISSN 0268-2605.
15. ASTRUC, Didier. Why is ferrocene so exceptional. *European Journal of Inorganic Chemistry*. 2016. 6-29. 2017(1). ISSN 1434-1948.
16. GIDDINGS, J. Calvin; KELLER, Roy A. Chromatography. In: Encyclopaedia Britannica. Encyclopaedia Britannica, inc. 2016. Dostupné z: <https://www.britannica.com/science/chromatography>.
17. KODÍČEK, Milan. *Biochemické pojmy – výkladový slovník*. Chromatografie sloupcová. 2004. Dostupné z: https://vydavatelstvi-old.vscht.cz/knihy/uid_es-002_v1/hesla/chromatografie_sloupcova.html

18. The Editors of Encyclopaedia Britannica. *Thin-layer chromatography*. In: Encyclopaedia Britannica. Encyclopaedia Britannica, inc. 2011. Dostupné z: <https://www.britannica.com/science/thin-layer-chromatography>International Food Information Service. *Dictionary of Food Science and Technology*. UK: IFIS. 2009. s. 26. ISBN 978-1-61583-120-3.
19. HOLZGRABE, Ulrike; WAWER, Iwona; DIEHL, Bernd. *NMR Spectroscopy in Pharmaceutical Analysis*. Amsterdam: Elsevier. 2008. s. 3-41. ISBN 978-0-444-53173-5.
20. ROUETTE, Hans-Karl. *Encyclopedia of Textile Finishing*. Cádiz: Woodhead Publishing. 2001. s. 38-39. ISBN 978-3-540-65031-7.
21. KANIA, Petr. *Infračervená spektroskopie*. VŠCHT Praha. Dostupné z: <https://www.vscht.cz/files/uzel/0005766/Infra%C4%8Derven%C3%A1+spektrometrie.pdf?redirected>.
22. SELLEY, Richard C.; COCKS, L.; ROBIN M.; PLIMER, Ian R. *Encyclopedia of Geology*. Oxford: Elsevier. 2005. s. 66-67. Vol. 1-5. ISBN 978-0-12-636380-7.

