

Univerzita Karlova

Přírodovědecká fakulta

Studijní program: Chemie

Studijní obor: Chemie



UNIVERZITA KARLOVA
Přírodovědecká fakulta

Matyáš Kout

Reakce modifikovaných ferrocenových komplexů s nízkovalentními komplexy 4. skupiny

Bakalářská práce

Vedoucí práce: Prof. RNDr. Petr Štěpnička, Ph.D., DSc.

Konzultant: Mgr. Michal Horáček, Ph.D.

Praha, 2019

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem závěrečnou práci zpracoval/a samostatně a že jsem uvedl/a všechny použité informační zdroje a literaturu. Tato práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

V Praze, dne 10. ledna 2020

Matyáš Kout

Poděkování

Na tomto místě bych chtěl poděkovat všem, kteří mi s vypracováním práce pomohli, ať už přímo, nepřímo, nevědomě či nechtěně, děkuji vám všem, na prvním místě mému vedoucímu práce a kolegům z laboratoře za jejich ohromnou trpělivost a neutuchající podporu ve chvílích, kdy jsem měl chuť to zabalit.

Obsah

Prohlášení.....	2
Poděkování.....	3
Obsah.....	4
Shrnutí.....	6
Abstract.....	7
Zkratky použité v práci.....	8
Cíl práce.....	9
Přehled značení sloučenin.....	10
Úvod.....	11
Cyklopentadienylové sloučeniny železa.....	11
Cyklopentadienylové komplexy zirkonia a titanu.....	17
Experimentální část.....	24
Obecně.....	24
Chemikálie.....	26
Příprava $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Zr}(\eta^2\text{-C}_2(\text{SiMe}_3)_2)$ (A1).....	27
Příprava $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{H})_2\text{Zr}(\eta^2\text{-C}_2(\text{SiMe}_3)_2)$ (A2).....	28
Příprava $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Ti}(\eta^2\text{-C}_2(\text{SiMe}_3)_2)$ (C1).....	28
Příprava $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CONH}_2)$ (B1).....	29
Příprava $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CSNH}_2)$ (B2).....	31
Příprava komplexu C11.....	32
Příprava komplexu C12.....	33
Příprava komplexu C21.....	34
Příprava komplexu C22.....	35
Příprava komplexu D31.....	36
Příprava komplexu D32.....	37
Výsledky a diskuse.....	38
Reakce zirkonocenových komplexů s B1.....	39
Reakce zirkonocenových komplexů s B2.....	47
Reakce titanocenového komplexu s B1.....	50
Reakce titanocenového komplexu s B2.....	55

Srovnání produktů reakcí	56
Rozkladné reakce.....	57
Závěr	67
Literatura	69
Seznam obrázků	72
Seznam tabulek	73

Shrnutí

Tato bakalářská práce se zabývá syntézou, reaktivitou a charakterizací produktů reakcí substituovaných ferrocenových ligandů s elektronově deficitními sendvičovými komplexy prvků 4. vedlejší skupiny v oxidačním stavu II s cílem nalézt experimentální podmínky pro přípravu komplexních sloučenin obsahujících dva různé kovové atomy v jedné molekule. Reakce byly prováděny pod inertní atmosférou a výsledné produkty krystalovány. Získaný krystalický materiál byl studován rentgenovou krystalografií a měření nukleární magnetické rezonance ve snaze určit molekulovou strukturu produktů výše uvedených reakcí. Během práce se projevila nestálost připravených sloučenin vůči vzdušné vlhkosti a kyslíku, což vedlo k získání několika originálních sloučenin (rozkladných produktů). Zvláště izolovaný komplex zirkonocenu obsahující peroxidový ligand může nabídnout precedens při studiu aktivace molekuly kyslíku nízkovalentními metallocenovými komplexy.

Abstract

This bachelor thesis deals with synthesis, reactivity and characterization of compounds resulting from the reactions of substituted ferrocene ligands with electron-deficient complexes of group 4 transition metals in oxidation state II with the aim of finding experimental conditions for preparation of complexes containing two metal atoms in one molecule. Reactions were performed under inert atmosphere and the products were crystallized. The obtained crystals were subjected to X-ray diffraction analysis and to NMR spectroscopy in order to elucidate molecular structure of the isolated products. Along the way, instability of the prepared compounds towards air oxygen and moisture has surfaced, though it also led to a discovery of several original compounds. Among these, the molecule containing peroxide ligand bonded to zirconocene fragment is worth noting as a fine example of oxygen molecule activation with low oxidative state complexes of transition metals.

Zkratky použité v práci

Me – methyl

Ph – fenyl

Et – ethyl

Bu – butyl

Cp – cyklopentadienyl

Cp' – tetramethylcyklopentadienyl

Cp* – pentamethylcyklopentadienyl

THF – tetrahydrofuran

MSA – methansulfonová kyselina

BTMSA – bis(trimethylsilyl) acetylen

DCM – dichlormethan

HPLC – Kapalinová chromatografie (High-Performance Liquid Chromatography)

NMR – Nukleární magnetická rezonance (Nuclear Magnetic Resonance)

EPR – Elektronová paramagnetická rezonance (Electron Paramagnetic Resonance)

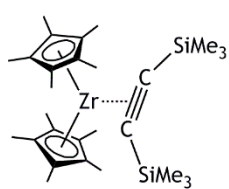
IR – Infračervená spektroskopie (Infrared Spectroscopy)

XRC – rentgenová krystalografie (X-ray Crystallography)

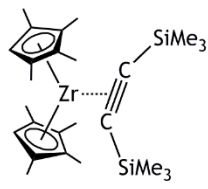
Cíl práce

Cílem práce bylo nalézt možnosti přípravy a studovat komplexní sloučeniny obsahujících dva různé kovové atomy v jedné sloučenině. Konkrétně se jednalo o propojení metallocenových derivátů kovů 4. vedlejší skupiny (zirkonia a titanu) se sloučeninami železa (ferrocenem). Pro toto studium byly využity velmi reaktivní nízkovaleční zirkonocenové a titanocenové fragmenty stabilizované bis(trimethylsilyl)acetylenem a substituované ferrocenové sloučeniny obsahující karboxamidovou respektive thiokarboxamidovou skupinu na cyklopentadienylovém ligandu. Produkty reakcí, které se podařilo izolovat, byly charakterizovány pomocí spektroskopických metod ve snaze objasnit jejich strukturu.

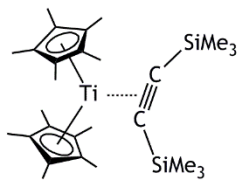
Přehled značení sloučenin



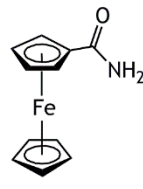
A1



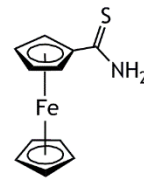
A2



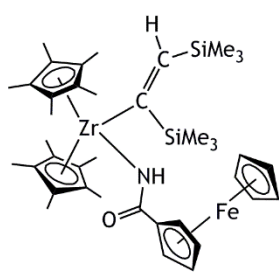
A3



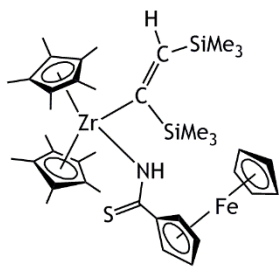
B1



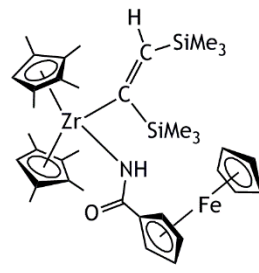
B2



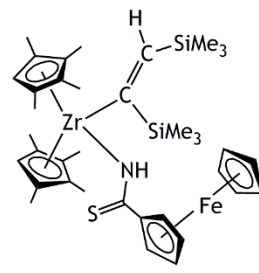
C11



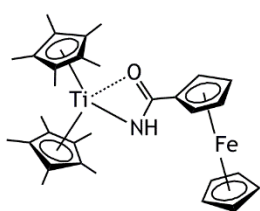
C12



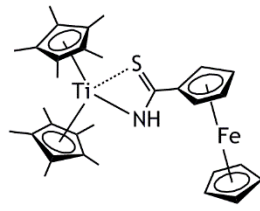
C21



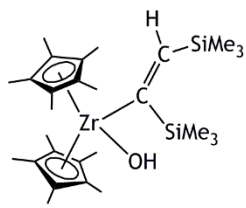
C22



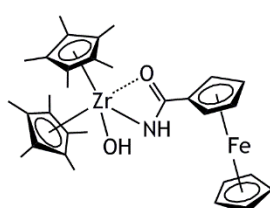
D31



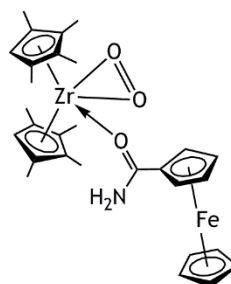
D32



E1



H1



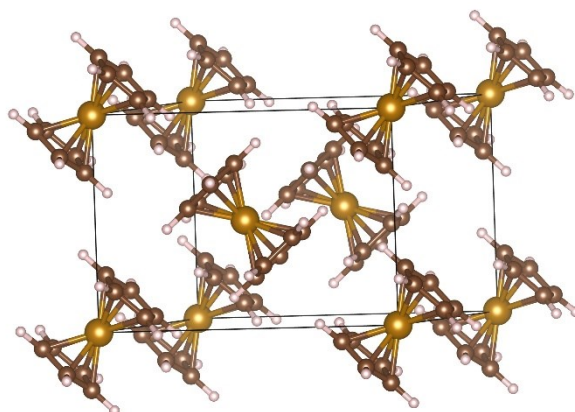
G1

Úvod

Cyklopentadienylové sloučeniny železa

Ferrocen je typickým zástupcem cyklopentadienylových organokovových sloučenin se sendvičovou strukturou.^[1] Poprvé byl připraven v roce 1951 v podstatě náhodou dvojicí nezávislých týmů. První tým tvořený Pausonem a Kealym z Duquesnovy univerzity provedl reakci cyklopentadienylmagnesium bromidu (Grignardova činidla) s chloridem železitým, přičemž doufali, že dojde ke kondenzaci dvojice cyklopentadienylových kruhů na fulvalen. Namísto toho získali oranžový prášek nerozpustný ve vodě, dobře rozpustný v organických rozpouštědlech, neomezeně stabilní na vzduchu, nereagující s kyselinou chlorovodíkovou ani s alkalickými hydroxidy, a s bodem tání 173 °C. Druhý tým, Miller, Tremaine a Tebboth, pak během svého působení v institutu British Oxygen usiloval o syntézu aminů z uhlovodíků na základě modifikace Haberova procesu (bez modifikací jde o výrobu amoniaku z dusíku a vodíku). Za tímto účelem provedli reakci katalyzátoru na bázi železa s plynným cyklopentadienem za zvýšené teploty. Znovu byla získána oranžová krystalická látka s výše popsanými vlastnostmi.

Vzhledem k tomu, že se jednalo o bezprecedentní sloučeniny, bylo potřeba zjistit, co v reakcích vlastně vzniká. První navržená struktura pro získaný komplex předpokládala existenci σ vazeb mezi atomem železa a jedním uhlíkem cyklu, případně čistě iontovou interakci mezi cykly a železnatým kationtem. Wilkinson a Woodward v roce 1952 s kolegy z Harvardovy univerzity prostřednictvím měření infračervených a ultrafialových spekter, diamagnetismu a dipólového momentu určili skutečnou strukturu ferrocenu, ve které se cyklopentadienylové kruhy koordinují jako η^5 -ligandy. Když byla tentýž rok struktura potvrzena díky rentgenostrukturní analýzou E. O. Fischerem a W. Pfabem^[2], byl to pro chemickou společnost šok. Když pak bylo ještě zjištěno, že všechny uhlíky jsou ve ferrocenu ekvivalentní, rychlost Friedel Craftsovy acylace je o několik řádů vyšší než u benzenu^[3] a samotná struktura je sendvičová, s dvojicí hraničních poloh kruhů s velmi malou přechodovou energií, koordinační chemie vstoupila do nového věku cyklopentadienu jakožto ligandu. Od té doby, počínaje sendvičovými komplexy kobaltu a niklu, byly připraveny cyklopentadienylové komplexy většina kovů periodické tabulky a za práci na tomto poli byla udělena Nobelova cena v roce 1973 Wilkinsonovi a Fischerovi.



Obrázek 1: Krystalová struktura ferrocenu

Dnes je známo, že vzdálenosti vazeb mezi uhlíky komplexu činí 1,40 Å v cyklopentadienylových cyklech a vzdálenosti vazeb mezi uhlíkem a železem dosahují 2,04 Å. Rentgenová krystalografie odhalila, že v rozmezí od 164 K do pokojové teploty nabývají cyklopentadienylové cykly tzv. střídavé či nezákrytové konformace vzhledem k zavedené molekulární centrosymetrické symetrii v monoklinické prostorové skupině. Při teplotách pod 164 K zaujímá ferrocen triklinickou formu (cyklopentadienylové cykly dvou nezávislých molekul jsou vychýleny vůči zákrytové konformaci o 9°). Pokud je ferrocen vystaven teplotě pod 110 K, pak krystalizuje v ortorhombické krystalové mřížce, ve které jsou cyklopentadienylové cykly uspořádány do tzv. zákrytové konformace. Bodová grupa střídavé konformace je D_{5d} , zatímco bodová skupina zákrytové se konformace odpovídá kategorii D_{5h} . Prostředí roztoku či plynná fáze umožňuje snadný přechod mezi konformacemi ferrocenu vzhledem k velmi nízké hodnotě energetické bariéry rotace prstenců kolem osy ferrocenového jádra, která je okolo 4 kJ/mol.^[4]

Na základě měření substitučních derivátů ferrocenu s využitím ^1H a ^{13}C NMR spektroskopie bylo zjištěno, že cyklopentadienylové prstence rotují díky nízké přechodové energii kolem osy $\text{Cp}_{(\text{centroid})}\text{--Fe--Cp}_{(\text{centroid})}$. Například metylferocen ($\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_5$) vykazuje jediný singlet pro C_5H_5 kruh. Z hlediska vaznosti se centrální atom železa ve ferrocenu obvykle uvažuje, že je v +2 oxidačním stavu, pro což svědčí výsledky měření Mössbauerových spekter. Tedy každému cyklopentadienylovému ligandů přísluší náboj -1, π -elektronů je šest na každém prstenci, kruhy jsou aromatické a každý atom uhlíku má s kovem kovalentní vazbu. Když vezmeme 2 x 6 elektronů z cyklopentadienylových cyklů a přidáme 6 d-elektronů z Fe^{2+} , výsledná konfigurace je 18 elektronů. Pozoruhodná stabilita sloučeniny je přisuzována právě

aromatickému charakteru cyklopentadienylových skupin, magickému číslu elektronů a jejich rezonanci.^[5]

Prostřednictvím zavedení objemných substituentů do molekuly ferrocenu, případně pomocí můstkového spojení, lze regulovat rotaci cyklopentadienylových prstenců. V reakci na přemostění mohou být rovnoběžně uspořádané cykly zdeformovány, přičemž heteroannuálně můstkované sloučeniny ferrocenu jsou označovány jako [n]ferrocenofany, kde *n* určuje počet atomů v můstku (*n* je obvykle v rozmezí 1–5). Bylo připraveno různorodé spektrum ferrocenofanů s heteroatomy, (za zmínku stojí síra, křemík, fosfor a arsen), přičemž jednouhlíkový můstek se kvůli vysokému pnutí nevyskytuje.^[6] Sloučeniny s monoatomickým můstkem pak vykazují v důsledku vysokého sterického pnutí relativně vysokou reaktivitu, která se nejčastěji využívá při přípravě ligandů nebo polymerních materiálů technikou otevírání cyklů.

Je známo celé spektrum derivátů ferrocenu, ale obecně mají spíše specializované využití, založené na jejich neobvyklé struktuře a vlastnostech. Některé z derivátů jsou uplatnitelné ve výrobních procesech, konkrétně v průmyslové syntéze léčiv a agrochemikálií. V klinických studiích se dnes můžeme setkat s jedním léčivým přípravkem na ferrocenové bázi, Ferroquin (7-chlor-N-(2-((dimethylamino)methyl)ferrocenyl)chinolin-4-amin), což je antimalarikum. Fosfinové deriváty ferrocenu mohou participovat jako součást ligandů v procesech homogenní i heterogenní katalýzy. Jako typického zástupce lze uvést bidentátní ligand $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2)_2]$, se zkratkou dppf, připraveného z 1,1'-dilithioferrocenu. Například za přítomnosti chloridu hlinitého, Me_2NPCl_2 a ferrocenu dochází k reakci za vzniku ferrocenyl-dichlorofosfinu. Na druhou stranu při zapojení fenyldichlorofosfinu dospějeme za stejných podmínek ke sloučenině diferrocenyl-fenyfosfinu. Reakcí ferrocenu s P_4S_{10} v anisolu vzniká diferrocenyl-dithiadifosfetan disulfid. Dalším příkladem s pozoruhodnými vlastnostmi je hybridní ligand 1'-(difenyfosfino)ferrocen-1-karboxylová kyselina, $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{COOH})]$, se zkratkou Hdppf,¹³ propojující v sobě koordinační vlastnosti fosforu a kyslíku.

Reverzibilní oxidací je možné ferrocen přeměnit na zelenomodře zbarvený ion, ferrocenium $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]^+$. Systém $[\text{Fe}^{\text{II}}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]/[\text{Fe}^{\text{III}}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]^+$ disponuje relativně dobře definovaným redoxním potenciálem a značnou tendencí k modifikaci prostřednictvím zavedení funkčních skupin do molekuly ferrocenu. Ke změně redoxního potenciálu stačí pouze

úprava vazebných poměrů v blízkosti ferrocenu. Díky těmto fyzikálně chemickým atributům je ferrocen uplatnitelný v nejrůznějších typech elektrochemických senzorů, tj. kationtových, aniontových i elektroneurálních. Na základě redoxní reakce ferrocenu vystavěné molekulární senzory jsou využívány také v bioanorganické chemii.^[7]

V obecném měřítku ferrocen disponuje chemickými vlastnostmi, které lze přirovnat k benzenu či jiným aromatickým sloučeninám, což bylo mimo jiné i východiskem pro označení ferrocen – aren. Objev a zmapování specifického charakteru a struktury ferrocenu vedlo k iniciaci přípravy dalších podobných sloučenin, v nichž je atom železa zastoupen jinými přechodnými kovy, jako například chromem, kobaltem, uranem či titanem, a namísto cyklopentadienylových ligandů jsou přítomny ligandy benzenové či cyklooktatetraenidové(2-). Byl také podnětem k lepšímu objasnění struktury již známých sloučenin, mezi kterými lze uvést Zeisseho sůl, polyfenylchromové soli či komplex železa s butadienem a třemi karbonyly.^[3]

Ferrocen je možné připravit řadou způsobů, které se liší jednak použitými výchozími látkami, jednak vlastnostmi reakčního prostředí. K přípravě ferrocenu se dnes obvykle využívá jedné ze tří základních cest. První z nich využívá v prvním kroku retro Dielsova-Alderovova reakce dicyklopentadienu, při které je rozložen na cyklopentadien. Ten je následně deprotonován a vodík nahrazen za alkalický kov. Reakcí chloridu železnatého s takto substituovaným cyklopentadienem vzniká ferrocen a chlorid alkalického kovu, který lze snadno odstranit na základě rozpustnosti, například promýváním vodou.

Druhý způsob využívá reakce v plynné fázi a za vysoké teploty, kdy dochází k tvorbě atomů kovu, které jsou mnohem reaktivnější než samotný kov. Tato metoda vyžaduje zahřátí kovu a jeho přechodu do plynné fáze, která je pak kondenzována na povrchu pokrytém ligandem, kde dochází k reakci.

Třetím způsobem je pak využití kyselosti cyklopentadienylového kruhu ke generaci cyklopentadienového aniontu in situ za pomoci vhodné báze, například aminu, který deprotonuje cyklopentadien a vzniklý anion poté reaguje s chloridem železnatým. Výsledkem reakce je ferrocen a protonovaná báze s kompenzujícím chloridovým aniontem.

Samotná chemie ferrocenu urazila dlouhou cestu, přičemž dodnes jde o oblast intenzivního výzkumu a nových objevů. Jmenovitě na polích organokovové chemie, katalytické chemie a nejnověji bio-medicinální chemie můžeme vidět změny, které přišly díky objevu „překvapivě stabilního, oranžového prášku.“

Pro elektrofilní substituce ferrocenu byly navrženy dva mechanismy, u prvního z nich dochází k ataku elektrofilu na centrální atom, který je oxidován, odkud je poté skupina přesunuta na cyklus, odkud se poté odtrhne vodíkový kation za současné redukce centrálního atomu. U druhého mechanismu se atom železa nijak neúčastní, atak elektrofilu postihuje přímo cyklus, odkud poté taktéž odstoupí vodíkový kation. Charakteristicky bývají reakce tohoto typu demonstrovány experimentem spočívajícím ve Friedelově-Craftsově reakci ferrocenu s acetylchloridem za přítomnosti chloridu hlinitého nebo jiné Lewisovy kyseliny ve funkci katalyzátoru.

Ferrocenylová skupina jako donor elektronů je jednou z vůbec nejvíce elektrony poskytujících skupin, které existují. Toho se nejvíce využívá k ladění elektronových vlastností ligandů, typicky ligandů fosfinového typu PX_3 , jejichž výsledné vlastnosti závisí na tom, jaká skupina je X. U silně elektronegativní skupiny X dochází k poklesu elektronové hustoty na fosforu, který tak chová jako slabší σ -donor a celkově fosfin pak spíše jako π -akceptor. Při přítomnosti elektrondonorové skupiny (zejména alkylů), dochází k nárůstu Lewisovy bazicity, v důsledku čehož fosfin působí spíše jako σ -donor. V komplexu pak dochází k paralelnímu zapojení obou typů koordinace, přičemž se liší jejich efekt na výslednou vazbu. Z výše popsaného lze odvodit, že deriváty fosfinů obsahující ferrocenylovou skupinu se budou koordinovat především jako σ -donory.^[8]

Na rozdíl od většiny aromatických komplexů má ale ferrocen jednu zásadní nevýhodu, oxiduje se při potenciálu okolo 0,4 V, což v praxi znemožňuje využití většiny běžných oxidativně redukčních substitucí, jmenovitě to vylučuje halogenaci, nitraci a sulfonaci. Protože příslušná činidla vykazují výraznou oxidační tendenci, proběhla by nejprve oxidace ferrocenu na ferrocenium namísto substituce, které však zůstává vůči elektrofilním reakcím inertní.^[3]

Z tohoto důvodu jsou v podstatě použitelné pouze metody využívající zmíněné Friedelovy-Craftsovy acylace, Mannichovy reakce, borylace, lithiace, sulfonace, formylace

a merkurace. Konkrétně pro přípravu nitro či halogen derivátů ferrocenu je tak nutné uplatnit zástupnou variantu, obvykle ve formě lithiace.

K přípravě mono substituovaných ferrocenových kruhů lze velmi dobře využít reakci, při které je do molekuly zavedeno lithium vzhledem k tomu, jak bylo uvedeno výše, že vodíky ferrocenu jsou slabě kyselé. Touto reakcí, konkrétně volbou metalačního činidla, lze taktéž snadno řídit, zda celkový komplex bude obsahovat pouze jeden atom lithia (reakce se stechiometrickým množstvím *n*-BuLi či *t*-BuLi), či zda budou metalovány oba kruhy (reakce s *n*-BuLi za přítomnosti *N,N,N',N'*-tetramethylethylendiaminu). V procesu lithiace dochází k reakci ferrocenu s butyllithiem, výsledkem čehož je 1,1'-dilithioferrocen, který je široce upotřebitelným nukleofilem. Nicméně reakce ferrocenu s *t*-BuLi za kontrolovaných podmínek dá vzniknout pouze monolithioferrocenu.^[9] Postup lithiace nachází efektivní uplatnění ve vztahu k zavádění funkčních skupin, například reakcemi s S_8 , chlorofosfiny nebo chlorosilany.

V současné době jsou reakce založené na katalytickém zapojení paladia, niklu, mědi či platiny považovány za běžné a mezi syntetickými chemiky jsou taktéž hojně využívány, přičemž se k nim pomalu na tomto poli připojuje rhodium a ruthenium. Zato v případě titanu a zirkonia je situace odlišná. Kromě polymerizací je jejich využití malé a katalyzátory na jejich bázi stále ještě stojí před prahem všeobecného používání, ať už v laboratoři či v průmyslu. Je to pravděpodobně proto, že látky potřebné k jejich výrobě či přípravě nejsou tak dostupné jako u katalyzátorů na bázi jiných kovů. Samotné katalyzátory bývají nestálé a velmi citlivé.

Jak už bylo předestřeno, v organokovové chemii ferrocen slouží díky své unikátní symetrii, možnosti volné rotace cyklů a aromatickým vlastnostem jako základ pro ligandy, u kterých je možné velmi přesně pomocí substituentů řídit jejich sterické a elektronové vlastnosti. V této práci jde konkrétně o ferroceny obsahující vzájemně velmi podobné skupiny $-CONH_2$ a $-CSNH_2$, které vystupují jako ligandy pro další komplexaci, ale jejich přípravy se od sebe liší tak jako jejich vlastnosti.

Cyklopentadienylové komplexy zirkonia a titanu

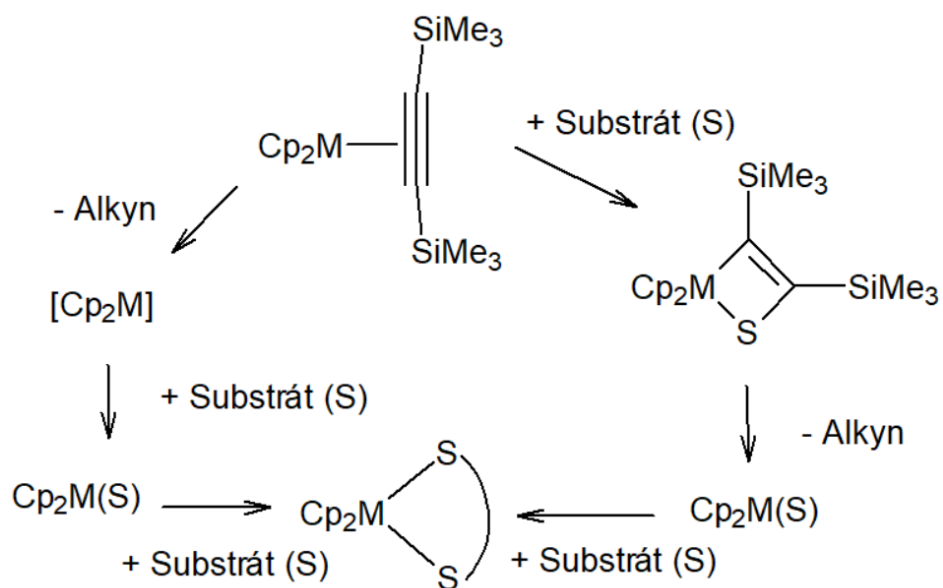
Od konce 80. let minulého století byly zkoumány komplexy čtyřmocných kovů IV. vedlejší skupiny a jejich redukce za stabilizace blízkými π elektrony či elektronově bohatými heteroatomy.

V dnešní době jsou známé systémy, které poskytují fragmenty obsahujících Cp_2M nebo Cp^*_2M velmi dobře za nepříliš složitých podmínek. Často se využívá redukce Cp_2MX_2 za přídavku redukčních činidel. Za zmínku stojí reakce Cp_2ZrCl_2 za přídavku $n\text{-BuLi}$, kde vzniká $\text{Cp}_2\text{Zr}(n\text{-Bu})_2$ a následně $\text{Cp}_2\text{Zr}(\eta^2\text{-buten})$ (Negishiho činidlo). Taktéž reakce Cp_2ZrCl_2 s EtMgCl při které vzniká Cp_2ZrEt_2 a následně $\text{Cp}_2\text{Zr}(\eta^2\text{-ethen})$ (Takahashiho činidlo). Rovněž lze vycházet z popsaných systému obsahujících Cp_2ML_n , u kterých pak může být využit jiný ligand ke stabilizaci, obvykle fosfiny. Zmíněné a mnoho dalších systémů se poměrně běžně využívá v organické syntéze.

Elektronové vlastnosti zirkonocenových a titanocenových fragmentů lze přirovnat k vysoce reaktivním karbenům. Jde o 14ti elektronové komplexy s d^2 konfigurací, kovem ve formální oxidační stavu II a dvojicí neobsazených valenčních orbitalů, pro jejichž stabilizaci je potřeba zvolit vhodný ligand. V této práci bylo použito BTMSA a deriváty těchto komplexů se substituovanými cyklopentadienylovými kruhy, $\text{Cp}'_2\text{M}$ nebo Cp^*_2M , kde Cp' je tetramethylcyklopentadienyl a Cp^* je pentamethylcyklopentadienyl a $\text{M} = \text{Zr}$ nebo Ti , přičemž se vycházelo z dichloridů výše zmíněných komplexů.

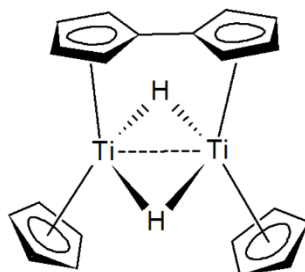
Samotná reakce $\text{Cp}_2\text{M}(\text{BTMSA})$ nebo $\text{Cp}^*_2\text{M}(\text{BTMSA})$ může probíhat různě v závislosti na tom, zda je o komplex titanu nebo zirkonia. Pokud budeme vůči sobě porovnávat komplexy titanu a zirkonia při reakcích, jejich hlavním rozdílem bude mechanismus reakce, přičemž u titanu lze očekávat disociační mechanismus, při kterém odstupuje stabilizující ligand (BTMSA), následně dojde k reakci s jednou či více molekulami substrátu za vzniku konečného produktu.

U zirkonia (pravá větev schématu) očekáváme asociační mechanismus, kdy dochází k reakci stabilizujícího ligandu s molekulou substrátu. V dalším kroku se očekává odstoupení stabilizujícího ligandu a reakce s další molekulou či molekulami substrátu za vzniku konečného produktu. Konečný produkt by měl být pro oba mechanismy shodný, ale v mnoha případech reakce skončí po prvním kroku, a tedy poskytne odlišné produkty.



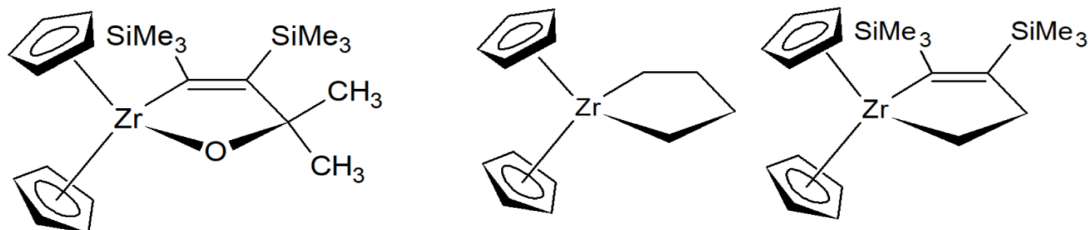
Obrázek 2: reakční schéma Cp₂M-BTMSA komplexů

U každého prvku byl popsán výše zmíněný mechanismus popsán při reakci Cp₂M(CO)₂ s PR₃ (Basolo a Rauch). Samotný titanocen není možné připravit klasickou redukcí titanocen dichloridu hořčíkem, protože dojde přednostně k aktivaci za vzniku následujícího komplexu, která dále potvrzuje disociační mechanismus pro titan.^[10]



Obrázek 3 dimerní titanocen

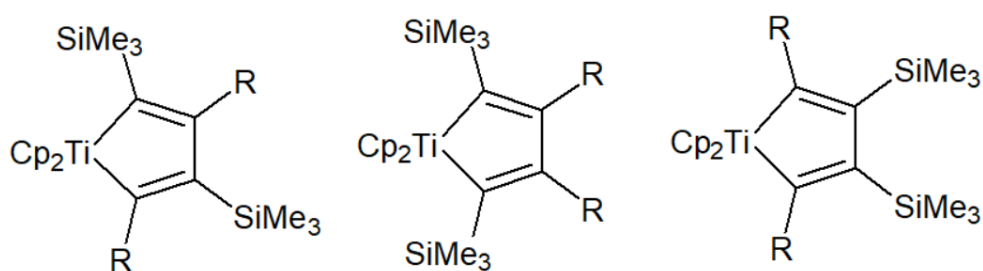
Asociační mechanismus u zirkonocenu nám potvrzují produkty reakcí komplexu $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{BTMSA})$ s acetonem (obrázek vlevo)^[11] nebo s ethenem za běžné/snížené teploty (uprostřed a vpravo).^[12]



Obrázek 4: produkty reakce komplexu $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{BTMSA})$ s (zleva): acetonem, ethenem a ethenem za snížené teploty

Z toho můžeme říci, že ligand tedy může být přímo vyměněn či na něm provedena reakce. Vzhledem k látkám použitým v této práci budou v další části zmíněny popsané relevantní reakce k této práci.

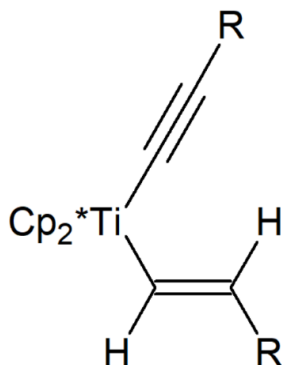
Symetricky substituované látky obsahující vnitřní $\text{C}\equiv\text{C}$ vazbu budou BTMSA substituovat (obrázek úplně vlevo, reakce s $\text{PhC}\equiv\text{CPh}$)^[13]. V případě asymetrické substituce bude vznikat směs produktů. Reakce s $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CPh}$ bude poskytovat produkty na obrázku, přičemž produkt vlevo je preferován kineticky, produkt vpravo termodynamicky, zvláště pokud R je stericky náročná skupina, přičemž produkt úplně vpravo může vznikat v případě stericky nenáročných substituentů.^[14]



Obrázek 5: produkty reakce komplexu $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{BTMSA})$ s látkami s vnitřní trojnou vazbou

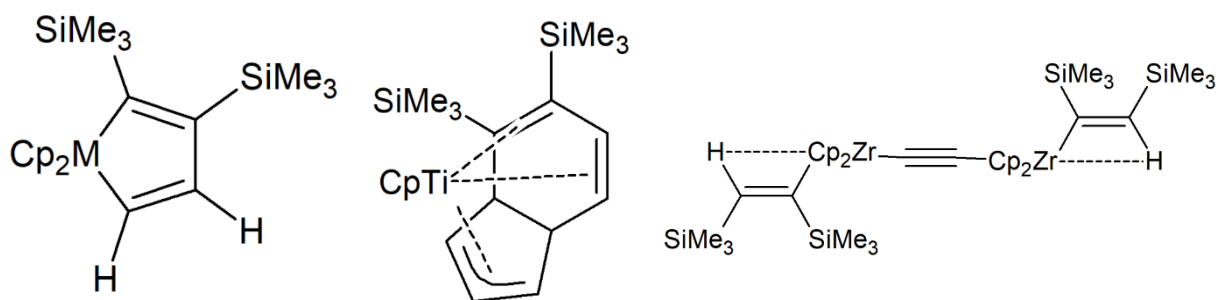
Reakce se substrátem obsahujícím terminální trojnou vazbu bude zahrnovat odstoupení BTMSA a redukci jedné z molekul substrátu (na obrázku je produkt reakce s $\text{RC}\equiv\text{CH}$)^[15]. Tato reakce probíhá přes titanocen-hydrid-acetylid, který je poté atakován druhou

molekulou substrátu. Tento typ produktu může při vystavení světlu provést spojovací reakci, při které vzniká $\text{Cp}^*_2\text{Ti}(3,4\text{-}\eta^2\text{-RC}_2\text{CH=CHR})$. Ekvivalentní reakce se zirkonocenem není v literatuře popsána, nejbližší alternativou je reakce s čistým acetylenem.



Obrázek 6: produkt reakce komplexu $\text{Cp}_2^*\text{Ti}(\text{BTMSA})$ s látkou obsahující terminální trojnou vazbu

V případě reakce komplexu $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{BTMSA})$ s čistým acetylenem v pyridinu vzniká *trans*-polyacetylen, přičemž stejný produkt vzniká i u všech ostatních, ale s nižším výtěžkem. Za nízké teploty u titanu po přidavku acetyleny dochází k reakci s BTMSA a tvorbě chelátu kromě samotného polymeru (obrázek vlevo), tento produkt může po zahřátí v případě titanu vytvořit dihydroindenyl (obrázek uprostřed). V případě zirkonocenu vzniká komplex obsahující agostické vodíky a můstkující acetylen (obrázek vpravo).^[16]

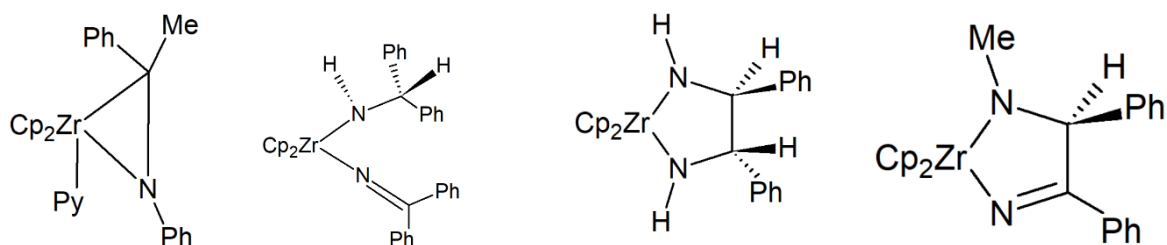


Obrázek 7: produkty reakce komplexů $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{BTMSA})$ a $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{BTMSA})$ s acetylenem

Protože se tato práce zabývá substráty obsahujícími dusík, konkrétně amidovou skupinu, poblíž nenasycené vazby, další reakce relevantní pro tuto práci by byly reakce se substráty obsahujícími C=C-CONH_2 , případně C=CH-NH_2 , ani jedna varianta ovšem není

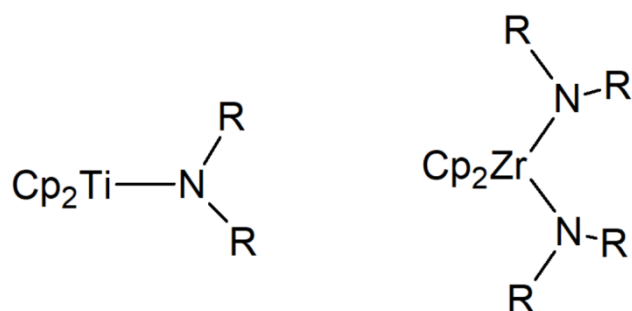
popsána v literatuře. Nejbližší popsaný ekvivalent jsou reakce se substráty obsahující skupiny $C=C=N$ a $C-N(H)-C$.

Při reakcích s výchozí látkou obsahující fragment $C=C=N$ můžeme říci, že ve všech případech dochází k eliminaci alkynu. Při reakci $Cp_2Zr(BTMSA)$ s $PhN=CMePh$ dochází ke vzniku komplexu, který je dodatečně stabilizován koordinací molekuly rozpouštědla, THF nebo pyridinu (obrázek úplně vlevo). Při reakci s $HN=CPh_2$ dochází k přenosu vodíku mezi dvojicí molekul substrátu (obrázek uprostřed vlevo) a v případě reakce s $PhN=CHPh$ ze spojení dvou molekul substrátu za vzniku komplexu (obrázek uprostřed vpravo)^[17]. V případě reakce s $MeN=CHPh$ dochází k eliminaci metanu při vzniku komplexu (obrázek úplně vpravo).^[18]



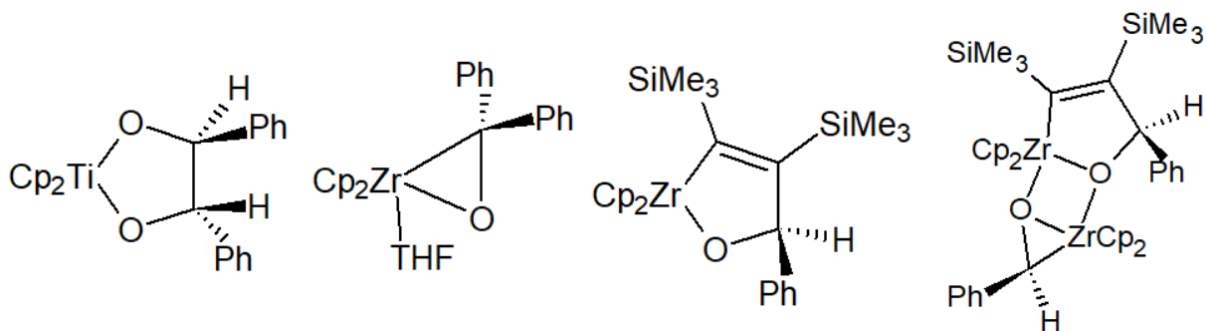
Obrázek 8: produkty reakce komplexu $Cp_2Zr(BTMSA)$ s (zleva): $PhN=CMePh$, $HN=CPh_2$, $PhN=CHPh$ a $MeN=CHPh$

Reakce s výchozí látkou typu $C-N(H)-R$, kde R může být vodík nebo alkyl, vedou při reakci s komplexem $Cp_2Ti(BTMSA)$ na paramagnetický trojmocný titanový komplex za kompletního odstoupení BTMSA, přičemž se z reakční směsi uvolňuje plyn, pravděpodobně vodík (obrázek vlevo). V případě reakce s komplexem $Cp_2Zr(BTMSA)$ dochází k protonaci BTMSA za vzniku agostického hydridu v případě přidání jednoho ekvivalentu. Při reakci s dvěma ekvivalenty nebo zahřátím odchází BTMSA z molekuly za vzniku komplexu s dvojicí dusíkatých ligandů (obrázek vpravo) a různých křemíkatých sloučenin, ale žádný definovaný produkt nebyl v jejich případě dokázán.^[19]



Obrázek 9: produkty reakce komplexů $Cp_2Ti(BTMSA)$ a $Cp_2Zr(BTMSA)$ s aminy

Vzhledem ke struktuře výchozích látek je také nutno přihlédnout k přítomnosti karbonylové skupiny u substrátů, podobné popsané reakce zahrnují $Ar-CHO$ a $C=C=O$. V případě reakce titanocenu s benzaldehydem dojde k eliminaci BTMSA a spojení dvou molekul substrátu přes karbonylový uhlík (obrázek úplně vlevo)^[20], ale žádné produkty nebyly izolovány při reakci s benzofenonem nebo samotným formaldehydem. U zirkonocenu reakce s benzofenonem probíhá za eliminace BTMSA, koordinace molekuly rozpouštědla a vzniku η^2 typu koordinace (obrázek uprostřed vlevo). V případě benzaldehydu a zirkonocenu vzniká nestálý komplex zirkonadihydrofuran po couplingové reakci (uprostřed vpravo), který po čase eliminuje BTMSA za tvorby nového komplexu (úplně vpravo), v tomto ohledu se podobá produktu reakce s acetonem.^[21]

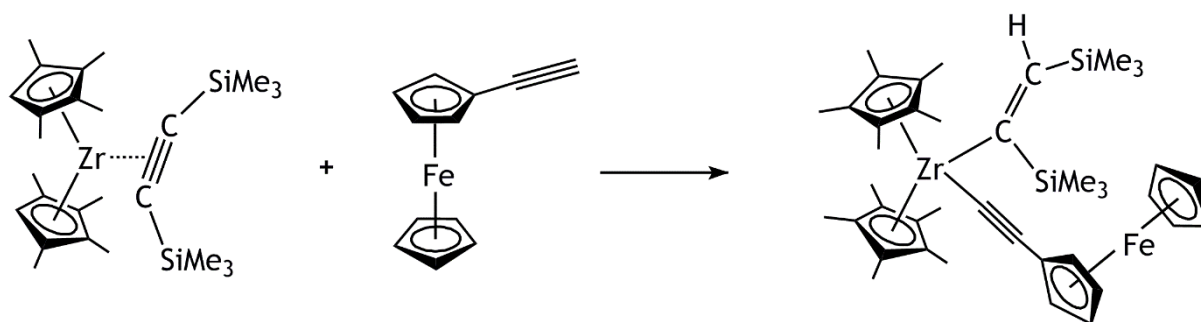


Obrázek 10: (zleva) produkt reakce komplexu $Cp_2Ti(BTMSA)$ s benzaldehydem, $Cp_2Zr(BTMSA)$ s benzofenonem, $Cp_2Zr(BTMSA)$ s benzaldehydem (meziprodukt) a konečný produkt této reakce

Díky reaktivitě použitých výchozích látek, především nestálosti oxidačního stavu +II ve skupině kovů IV. skupiny, ve kterém reagují s prakticky čímkoliv, co je ochotné jim dodat

elektrony, je nutné všechny reakce provádět pod inertní atmosférou, především bez přítomnosti kyslíku, vody a jiných silně elektron poskytujících látek.

Na závěr teoretické části je nutné ještě zmínit, že studium reaktivity modifikovaných ferrocenových komplexů s nízkovalentními komplexy zirkonia navazuje na práce publikované v roce 2004 pojednávající o reaktivitě zirkonocenových BTMSA komplexů vůči terminálním acetylenům.^[22] V této publikaci byla popsána reakce ferrocenu substituovaného terminálním acetylenem vedoucí k přenosu vodíkového atomu na BTMSA ligand a navázání ferrocenového ligandu přes acetylenový můstek. Právě produkt této reakce poskytl záminku pro studium reakcí zirkonocenových BTMSA komplexů s ferrocenovými sloučeninami obsahujícími NH₂ skupinu, které jsou popsány v této bakalářské práci.



Obrázek 11 reakční schéma komplexu **A2** s ferrocenem substituovaným terminálním acetylenem

Experimentální část

Obecně

Reakce byly prováděny v inertní atmosféře argonu pomocí uzavřených skleněných baněk tzv. Schlenkovou technikou. Navažování a manipulace s pevnými vzorky byly prováděny v rukavicovém boxu v atmosféře dusíku. V některých případech bylo potřeba omezit působení světla pomocí zabalení reakční baňky do hliníkové folie. Na reakce a zpracování produktů reakcí byla použita rozpouštědla HPLC kvality (THF, toluen a hexan) vysušená průchodem kolonami s aktivovaným Al₂O₃ na zařízení firmy Innovative Technologies. Dále byly využity injekční stříkačky, jehly, gumová septa a skleněné filtry.

Pro charakterizaci produktů, meziproduktů a rozkladných produktů byly použity následující metody: nukleární magnetická rezonance (NMR), rlektronová paramagnetická rezonance (EPR), infračervená spektroskopie (IR) a rentgenová krystalografie (XRC).

NMR: ¹H (300 MHz) a ¹³C (75 MHz) NMR spektra byla naměřena na Varian Mercury 300 spektrometru, v roztocích toluenu-D₈ při 25 °C. Chemické posuny (δ /ppm) jsou vztaženy na signál rozpouštědla (CD₂H: δ_{H} 2.09 ppm pro ¹H NMR spektra a C^{ipso}: δ_{C} 137.48 ppm pro ¹³C NMR spektra).

EPR: EPR spektra byla naměřena na MiniScope MS400 (Magnettech GmbH, Berlín, Německo) vybaveném čítačem mikrovlnných frekvencí, FC 400 a regulátorem teploty H03.

IR: Pevné vzorky pro měření infračervených spekter byly připraveny v rukavicovém boxu ve formě KBr tablet a byly měřeny pomocí uzavřené cely chráněné před vzduchem na spektrometru Nicolet Avatar FT IR v rozmezí 400–4000 cm⁻¹.

XRC: Krystalografická data byla naměřena na difraktometru Nonius KappaCCD vybaveným detektorem Bruker APEX II. Bylo použité záření Mo K α s vlnovou délkou $\lambda = 0,71073$ Å monochromatizované průchodem přes grafitový monochromátor. Měření proběhla při teplotě 150 K a získaná data byla zpracována softwarem difraktometru. Fázový problém byl řešen vnitřním fázováním a strukturní modely byly upřesněny pomocí metody nejmenších čtverců využitím programové sady SHELX^[23]. Veškeré nevodíkové atomy byly upřesněny anizotropně. Vodíkové atomy byly upřesněny izotropně a v ideálních pozicích,

pouze v několika případech diskutovaných ve výsledcích byly vodíkové atomy dosazeny do maxim na mapě elektronové hustoty. Obrázky molekulových struktur byly získány programem ORTEP3^[24]. Strukturální data byla zpracována programy PLATON^[25] a MERCURY (Mercury 3.9 (Build RC1), CCDC software stažitelný na adrese <http://www.ccdc.cam.ac.uk/mercury/>). Monokrystalický materiál získaný převážně krystalizací z toluenu byl v rukavicovém boxu pod inertní atmosférou dusíku izolován z krystalizačních nádob a přenesen pod vrstvu inertního oleje do vialky.

Tabulka 1 Krystalografická data struktur C11, C21, C22 a D31.

	C11	C21	C22	D31
Sumární vzorec	C ₃₉ H ₅₉ FeNOSi ₂ Zr	C ₃₇ H ₅₅ FeNOSi ₂ Zr	C ₃₇ H ₅₅ FeNSSi ₂ Zr	C ₃₁ H ₄₀ FeNOTi
M (g.mol ⁻¹)r	761,12	733,07	749,13	546,39
Krystalová soustava	triklinická	monoklinická	monoklinická	triklinická
Prostorová grupa	<i>P</i> -1 (č. 2)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (č. 14)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (č. 14)	<i>P</i> -1 (č. 2)
a (Å)	9,7863(5)	20,8240(6)	19,6831(10)	10,0894(4)
b (Å)	11,3874(6)	9,3617(2)	9,2113(5)	10,1938(4)
c (Å)	17,5566 (9)	20,3318(5)	20,6039(12)	13,8169(5)
α (°)	102,662(2)	90,0(1)	90,0(2)	91,055(2)
β (°)	101,737(2)	112,107(1)	97,280(2)	111,287(3)
γ (°)	90,246(2)	90,0(1)	90,0(2)	97,4362(17)
V (Å ³)	1866,57(17)	3672,25(16)	3705,5(4)	1309,68(9)
Z	2	4	4	2
<i>d</i> _{calcd} (g cm ⁻³)	1,354	1,326	1,343	1,386
μ (mm ⁻¹)	0,763	0,772	0,819	0,883
Barva krystalu	žluto-oranžová	oranžová	oranžová	zelený
Rozměr krystalu (mm)	0,58×0,44×0,36	0,41×0,36×0,21	0,45×0,12×0,04	0,54×0,32×0,22
Počet difrakcí	92773	27391	47907	11318
Unikátní/pozorované difrakce [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	8614 / 8018	8419 / 6467	8502 / 7454	5974 / 4270
<i>F</i> (000)	804	1544	1576	578
Počet parametrů	430	406	410	326
<i>R</i> (<i>F</i>); <i>wR</i> (<i>F</i> ²) všechna data(%)	4,88; 12,25	6,22; 13,51	3,79; 7,96	9,96; 14,50
GooF (<i>F</i> ²), všechna data	1,146	0,845	1,039	1,109
<i>R</i> (<i>F</i>); <i>wR</i> (<i>F</i> ²) [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	4,49; 12,07	4,31; 11,93	3,10; 7,65	6,44; 13,22
Δρ (e Å ⁻³)	0,59, -0,76	0,91, -0,63	1,51, -0,52	0,66, -0,53

Tabulka 2 Krystalografická data struktur **E1**, **F1** a **G1**.

	E1	F1	G1
Sumární vzorec	C ₂₆ H ₄₆ OSi ₂ r	C ₃₁ H ₄₁ FeNO ₂ Zr	C ₃₁ H ₄₁ FeNO ₃ Zr
M (g.mol ⁻¹)r	522,03	606,72	653,45
Krystalová soustava	monoklinická	triklinická	triklinická
Prostorová grupa	C2/c (č. 15)	P-1 (č. 2)	P-1 (č. 2)
a (Å)	36,812(6)	9,7968(2)	10,2493(4)
b (Å)	9,3676(14)	10,5773(2)	13,1971(4)
c (Å)	17,021 (3)	13,7987(3)	13,3126(5)
α (°)	90,0(5)	90,3110(10)	103,7610(10)
β (°)	106,934(5)	107,2580(10)	98,106(2)
γ (°)	90,0(5)	99,4060(10)	97,439(2)
V (Å ³)	5615,2(16)	1344,93(5)	1706,45(11)
Z	8	2	2
d _{calcd} (g cm ⁻³)	1,235	1,498	1,272
μ (mm ⁻¹)	0,492	0,956	0,762
Barva krystalu	žlutá	oranžovo-žlutá	žlutá
Rozměr krystalu (mm)	0,40×0,36×0,29	0,98×0,40×0,36	0,37×0,30×0,26
Počet difrakcí Unikátní/pozorované difrakce [I > 2σ(I)]	10055 5906 / 4421	15660 5518 / 5084	88643 8275 / 7162
F(000)	2224	632	638
Počet parametrů	288	347	350
R(F); wR(F ²) všechna data(%)	7,46; 16,58	3,11; 6,79	7,35; 24,79
GooF (F ²), všechna data	1,021	1,093	2,060
R(F); wR(F ²) [I > 2σ(I)]	5,22; 14,75	2,76; 6,63	6,43; 24,11
Δρ (e Å ⁻³)	2,26; -0,78	0,94; -0,50	2,65; -0,61

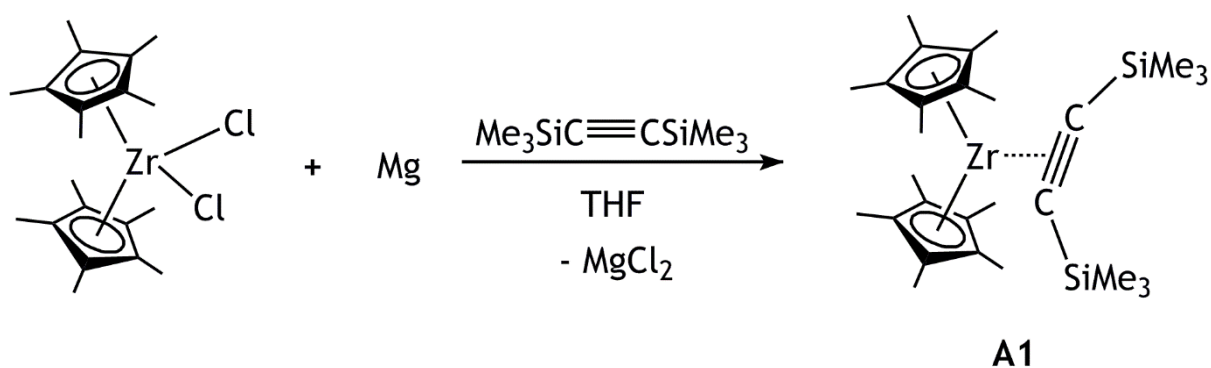
Teoretické výpočty byly pro molekulovou strukturu **F1** a **G1** provedeny za použití programu Gaussian 16, Revision A.03.^[26] Pro geometrickou optimalizaci molekuly **F1** byl užit funkcionál M062X^[27]. Pro atom Zr byl užit efektivní core-potenciál LANL2DZ^[28], pro atomy C, Fe a H báze 6-31G(d,p)^[29] a pro atomy O a N báze 6-31+G(d,p)^[29]. Geometrická optimalizace pro molekulu **G1** byla provedena Pro molekulu **G1** byla provedena Natural Bond Orbital (NBO) analýza užitím programu NBO 6.^[30]

Chemikálie

Výchozí sloučeniny bis(pentamethylcyklopentadienyl)zirkonocendichlorid, bis(tetramethylcyklopentadienyl)zirkonocendichlorid a bis(pentamethylcyklopentadienyl)-titanocendichlorid byly zakoupeny od společnosti STREM Chemicals. Kovový hořčík,

bis(trimetylsilyl)acetylen, ferrocen, methyl sulfonová kyselina, KSCN, AlCl₃, 2-chlorobenzoyl chlorid, SO₂Cl₂, *t*-BuOK a vodný roztok NH₃ byly získány od společnosti Sigma-Aldrich a Merck.

Příprava (η^5 -C₅Me₅)₂Zr(η^2 -C₂(SiMe₃)₂) (**A1**)



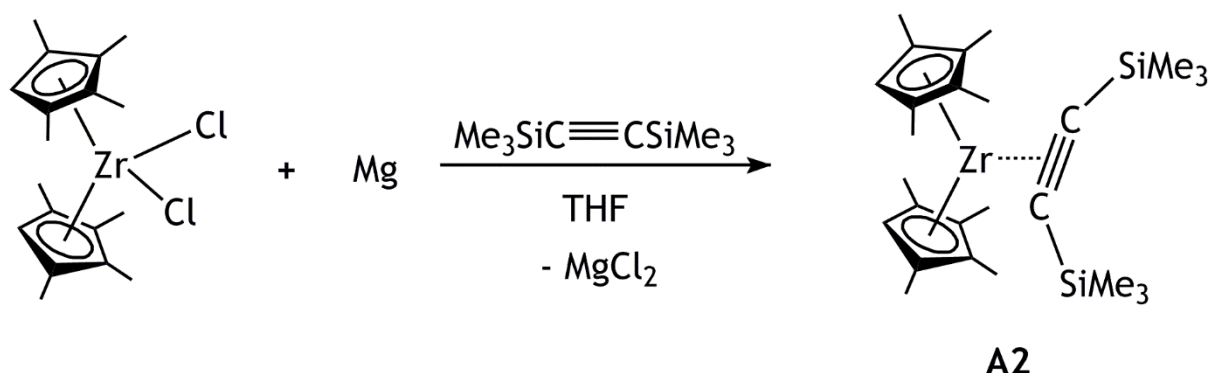
Obrázek 12 příprava sloučeniny **A1**

Postup přípravy sloučenin **A1** a **A2** byl publikován Karlem Machem v roce 1996^[31]

Do baňky s míchadlem byl nasypán hořčík v množství 200 mg (8,3 mmol). Baňka byla přenesena do rukavicového boxu, kde do ní bylo naváženo 433 mg (η^5 -C₅Me₅)₂ZrCl₂ (1 mmol). Baňka byla uzavřena, vyňata z rukavicového boxu a připojena na vakuum-argonovou linku. Do baňky bylo přidáno 30 ml THF a 0,3 ml BTMSA (1,4 mmol) a zapnuto míchání. Po týdnu míchání byl roztok přefiltrován přes skleněný filtr do druhé baňky, kde byl THF odpařen. Produkt byl extrahován 3x 5 ml hexanu. Baňka byla ponechána stát po dobu 1 týdne, poté se objevily tmavě zelené krystaly, které byly izolovány, matečný roztok byl přenesen do jiné baňky na další krystalizaci. Celkový výtěžek byl 356 mg (71%) (η^5 -C₅Me₅)₂Zr(η^2 -C₂(SiMe₃)₂) (**A1**) komplexu. Tento postup byl podle potřeby opakován pro získání sloučeniny **A1** pro další pokusy.

¹H NMR (toluen-D₈, 300 MHz): 0,17 (s; 6H; SiMe₃); 1,92 (s; 30H, C₅Me₅).

Příprava $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{H})_2\text{Zr}(\eta^2\text{-C}_2(\text{SiMe}_3)_2)$ (**A2**)

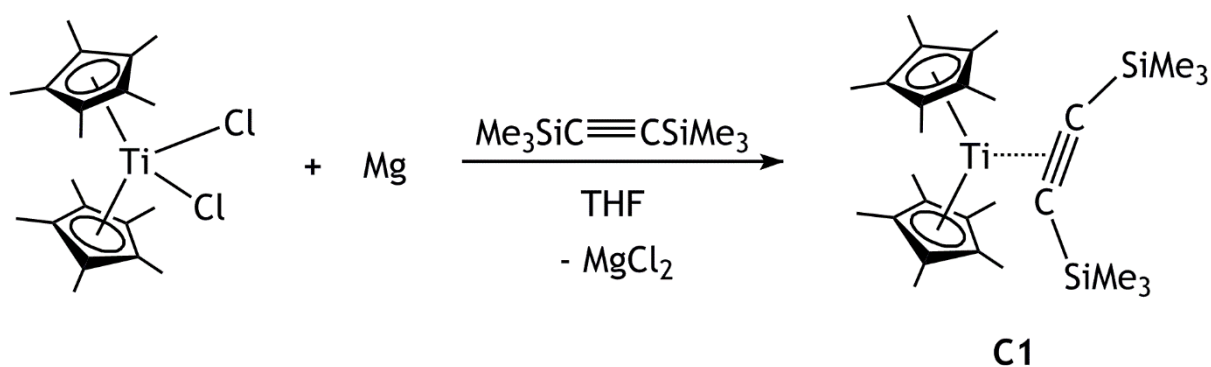


Obrázek 13 příprava sloučeniny **A2**

Příprava sloučeniny **A2** probíhala stejně jako u sloučeniny **A1**, vycházelo se ze 190 mg (7,9 mmol) hořčíku, 0,3 ml (1,4 mmol) BTMSA a 406 mg (1 mmol) $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{H})_2\text{ZrCl}_2$, množství použitého rozpouštědla se neliší. Celkový výtěžek byl 363 mg (77%) $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{H})_2\text{Zr}(\eta^2\text{-C}_2(\text{SiMe}_3)_2)$ (**A2**) komplexu. Tento postup byl podle potřeby opakován pro získání sloučeniny **A2** pro další pokusy.

^1H NMR (toluen- D_8 , 300 MHz): 0,12 (s, 18H, SiMe_3); 1,54 (s, 12H, Me_4CpH), 2,01 (s, 12H, Me_4CpH), 5,27 (s, 2H, Me_4CpH).

Příprava $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Ti}(\eta^2\text{-C}_2(\text{SiMe}_3)_2)$ (**C1**)



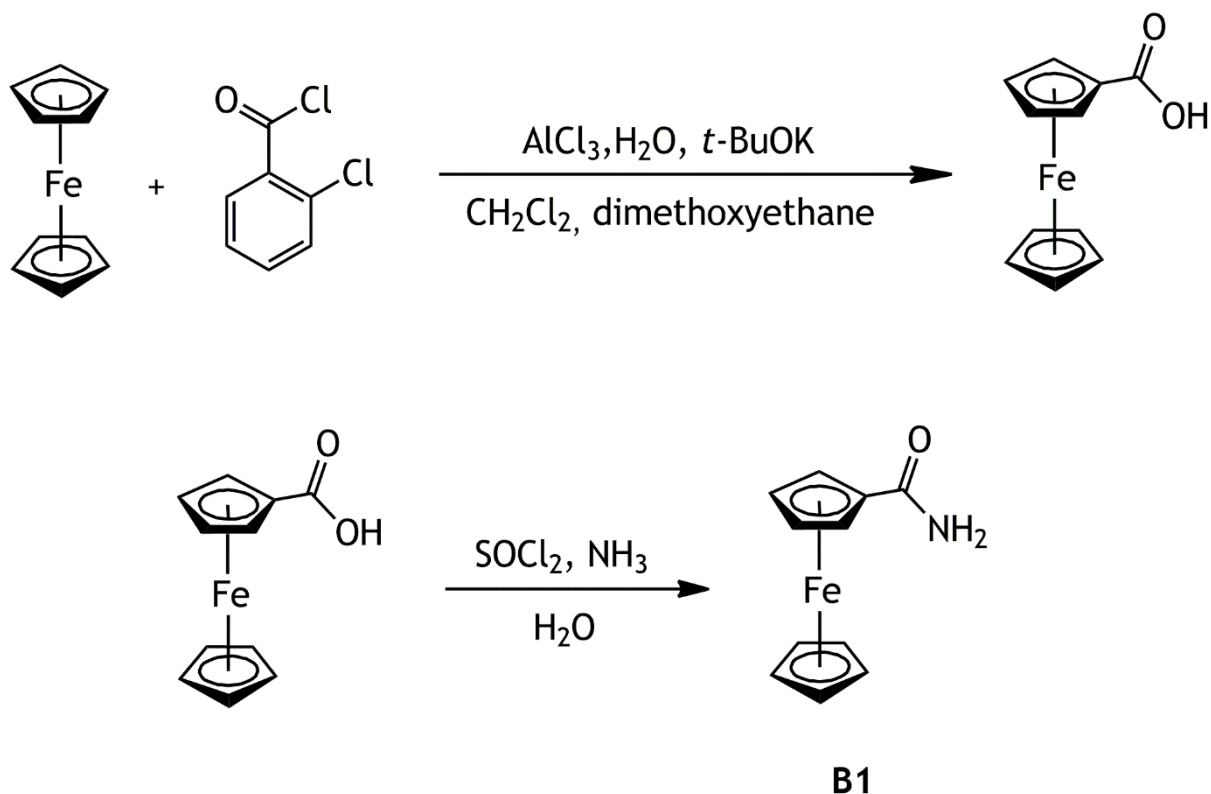
Obrázek 14 příprava sloučeniny **C1**

Postup přípravy titanocenových sloučenin s koordinovanou molekulou BTMSA byl publikován Karlem Machem v roce 1996.^[32]

Do baňky s míchadlem byl nasypán hořík v množství 220 mg (9 mmol). Baňka byla přenesena do rukavicového boxu, kde do ní bylo naváženo 390 mg ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$)₂TiCl₂ (1 mmol). Baňka byla uzavřena, vyňata z rukavicového boxu a připojena na vakuum-argonovou linku. Do baňky bylo přidáno 30 ml THF a 0,3 ml BTMSA (1,4 mmol) a zapnuto míchání. Po týdnu míchání byl sytě žlutý roztok přefiltrován přes skleněný filtr do druhé baňky, kde byl THF odpařen. Produkt byl extrahován 3x 5 ml hexanu. Sjednocené hexanové roztoky byly zkoncentrovány a ponechány v lednici. Po 1 týdnu se v baňce objevily žluté krystaly, které byly izolovány. Matečný roztok byl přenesen do jiné baňky na další krystalizaci. Celkový výtěžek byl 278 mg (61%) ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$)₂Ti($\eta^2\text{-C}_2(\text{SiMe}_3)_2$) (**C1**) komplexu. Tento postup byl podle potřeby opakován pro získání sloučeniny **C1** pro další pokusy.

¹H NMR (toluen-D₈, 300 MHz): 0,00 (s; 18H; SiMe₃); 1,72 (s; 30H, C₅Me₅).

Příprava ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)Fe($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CONH}_2$) (**B1**)



Obrázek 15 příprava sloučeniny **B1**

První fáze přípravy sloučeniny **B1** byla provedena podle literatury.^[33]

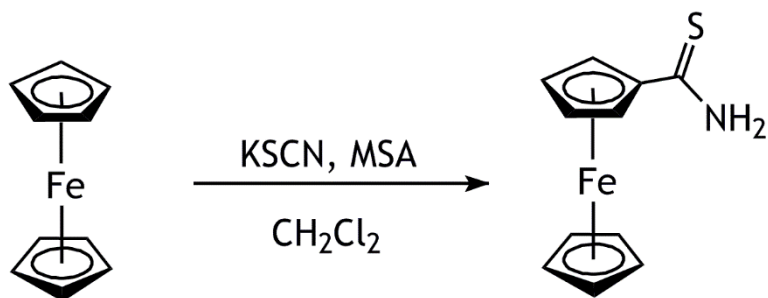
Do suché tříhrdlé baňky s teploměrem pod mírným přetlakem dusíku s míchadlem bylo naváženo 930 mg ferrocenu (5 mmol) a 865 mg (5 mmol) 2-chlorbenzoylchloridu. Baňka byla postavena do lázně se směsí voda, sůl a led. Obsah baňky byl rozpuštěn v 40 ml DCM a přes nálevku byl postupně přisypán 1 g AlCl_3 tak, aby se směs nezahřála na víc než 5 °C. Poté byl obsah baňky míchán půl hodiny v lázni a poté ponechán pomalu ohřívat 3 hodiny na pokojovou teplotu. Následně bylo přidáno 40 ml vody, po půl hodině intenzivního míchání byly fáze ponechány k rozdělení. Vodná fáze byla odlita, extrahována 3 x 5 ml CH_2Cl_2 , poté byly organické fáze spojeny. Následně byla organická fáze promyta 10 ml vody, 2 x 10 ml 10% roztokem hydroxidu sodného a nakonec byl DCM odpařen za sníženého tlaku do sucha. Výsledkem byla hnědá až oranžová vysušená sraženina, která byla ihned dále zpracovávána.

Do suché tříhrdlé baňky s míchadlem a teploměrem bylo pod mírným přetlakem dusíku a připojeným chladičem pro reflux nalito 12,5 ml 1,2-dimethoxyethanu a naváženo 2,3 g (20,5 mmol) *t*-butoxidu draselného. Bylo přidáno 0,1 ml vody a po chvíli míchání byl do suspenze přidán prášek z předchozí reakce. Směs byla ponechána míchat pod refluxem po dobu jedné hodiny, poté byla nalita do 250 ml vody. Směs s vodou byla extrahována 3x 10 ml diethyletherem, oddělené organické fáze byly poté spojeny a zpětně extrahovány 5 ml 10% roztoku hydroxidu sodného. Vodné fáze byly spojeny, a pH bylo upraveno přidáním kyseliny chlorovodíkové (měřeno pH papírkem). Poté byla pevná složka oddělena filtrací a usušena, byl získán oranžový prášek. Produktem byla kyselina ferrocenkarboxylová.

Oranžový prášek byl rozpuštěn v 40 ml DCM a bylo přidáno 0,4 ml thionylchloridu. Po dvou hodinách míchání byl roztok odpařen do sucha. Poté byl přidán nadbytek koncentrovaného roztoku amoniaku ve vodě. Po půlhodině míchání byl roztok odpařen do sucha a přečištěn chromatografií na silikagelu promývaném směsí 95 % dichlormethan a 5 % methanol, poté byl odpařen. Výsledkem byl jasně oranžový prášek amidu **B1**, o hmotnosti 900 mg a celkovém výtěžku 79 %.

^1H NMR (toluen- D_8 , 300 MHz): 3,95 (s, 5 H, C_5H_5), 3,96 (t, 2H, CH na Fc), 4,37 (t, 2 H, CH na Fc), 4,62 (s, 2 H, $-\text{CONH}_2$).

Příprava ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)Fe($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CSNH}_2$) (B2)



B2

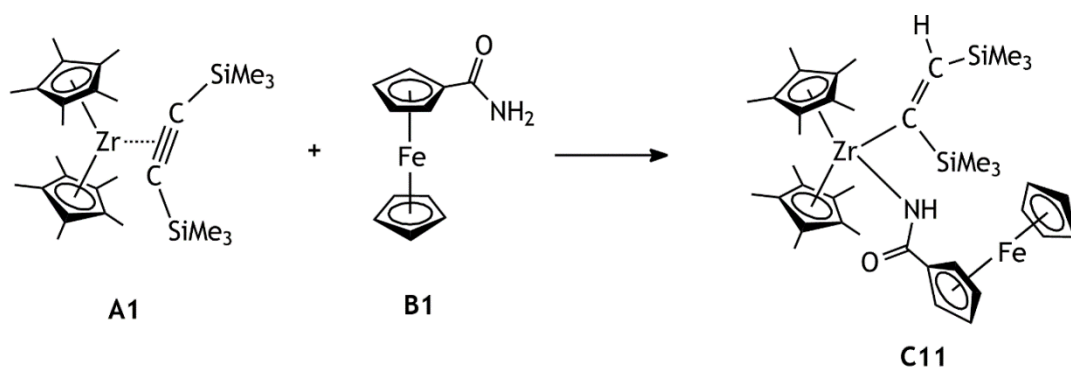
Obrázek 16 příprava sloučeniny B2

Příprava ferrocenkarboxylthioamidu byla provedena podle modifikovaného postupu z literatury^[34].

Do baňky s míchadlem bylo naváženo 930 mg ferrocenu (5 mmol), toto množství bylo rozpouštěno směsí MSA a DCM (45 ml, 2:1). Do roztoku byl přidán thiokyanatan sodný (1,45 g, 15mmol) a roztok byl míchán po dobu tří hodin pod argonovou atmosférou. Poté byl roztok nalit na směs rozdrceného ledu a vody. Extrakce byla provedena DCM, extrakt byl poté neutralizován do pH 7 roztokem hydrogenuhličitanu ve vodě a oddělen na dělicí nálevce. Extrakt byl zfiltrován přes vrstvu aktivního uhlí, a odpařen, bylo získáno 368 mg (30%) produktu.

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): 4,22 (s; 5H; C₅H₅); 4,51 (t; J = 1.9 Hz; 2H, C₅H₄); 4,85 (t; J = 1.9 Hz; 2H; C₅H₄); 7,26 (s; 2H; -CSNH₂)

Příprava komplexu C11



Obrázek 17: reakční schéma pro reakci látek **A1** a **B1**

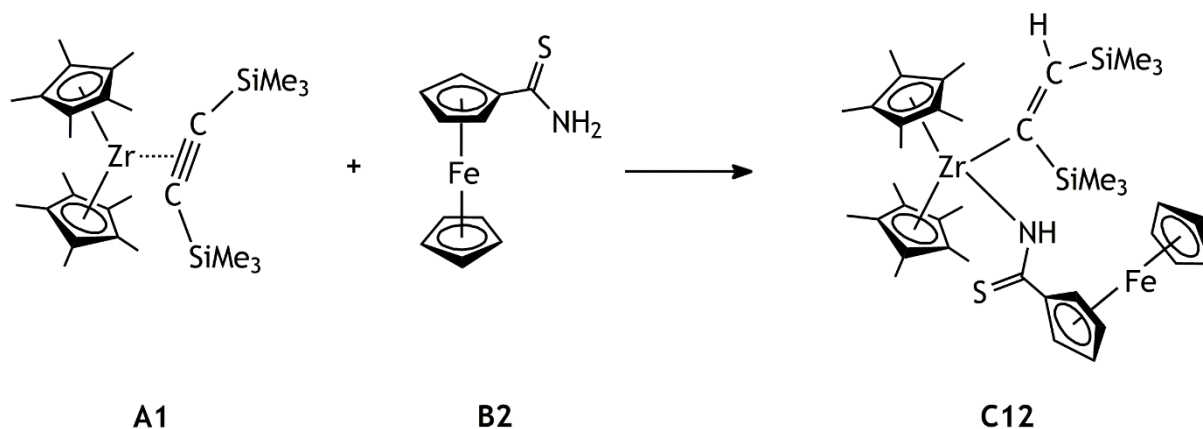
Do baňky s míchadlem bylo v rukavicovém boxu naváženo 530 mg komplexu **A1** (1,00 mmol) a 240 mg amidu **B1** (1,05 mmol). Baňka byla poté uzavřena zátkou, vyňata z rukavicového boxu a připojena na vakuum-argonovou linku, poté byla zátka vyměněna za septum. Přes něj bylo do baňky přidáno 20 ml toluenu, poté bylo septum vyjmuto, baňka uzavřena a zapnuto míchání. Zelený zirkonocenový komplex se rychle rozpustil a barva roztoku se pomalu měnila z tmavě zelené na červeno hnědou a posléze na čistě hnědou. Po 30 minutách bylo míchání zastaveno, část toluenu byla odpařena a baňka byla dána do lednice na krystalizaci. Po několika dnech z roztoku vykrystalovaly malé, menší než 1 mm, krystaly oranžové barvy. Roztok byl přenesen injekční stříkačkou do jiné baňky, zbytky rozpouštědla byly odpařeny a krystaly byly poté izolovány v rukavicovém boxu. Zbylý roztok byl zahuštěn a krystalizace byla opakována s obdobným výtěžkem krystalů. Izolované krystaly byly dány na měření NMR a stanovení rentgenostrukturní analýzy. Látky reagují stechiometricky a výtěžek reakce je přes 90 %, po dvou krystalizacích bylo získáno 91 mg krystalů.

^1H NMR (toluen- D_8 , 300 MHz): 0,57 (s; 9H; $=\text{CSi}(\text{Me})_3$); 0,59 (s; 9H; $=\text{CHSi}(\text{Me})_3$); 1,71 (s; 30H; C_5Me_5); 4,11 (t; 2H; C_5H_4); 4,24 (m; 5H; C_5H_5); 4,75 (s, 1H, NH); 4,75 (t; 2H; C_5H_4); 7,87 (s; 1H; $=\text{CHSi}(\text{Me})_3$)

^{13}C NMR (toluen- D_8 , 75 MHz): 2,54, 6,56 (2 x SiMe_3); 12,26 (C_5Me_5); 68,59, 69,00 (2 x CH, C_5H_4); 69,50 (CH, C_5H_5); 86,53 (C_{ipso} , C_5H_4); 115,22 ($=\text{CHSiMe}_3$); 117,66 (C_5Me_5); 174,47 (C=O); 222,00 ($=\text{CSiMe}_3$).

IR (KBr, cm^{-1}): 3371 (w), 3096 (m), 2951 (vs), 2899 (vs), 1610 (vs), 1459 (vs), 1400 (vs), 1385 (m), 1361 (m), 1242 (s), 1161 (m), 1107 (m), 1033 (m), 1019 (m), 1001 (m), 913 (w), 857 (vs), 764 (m), 744 (m), 682 (m), 657 (m), 621 (w), 575 (w), 507 (m), 478 (m), 449 (m).

Příprava komplexu C12



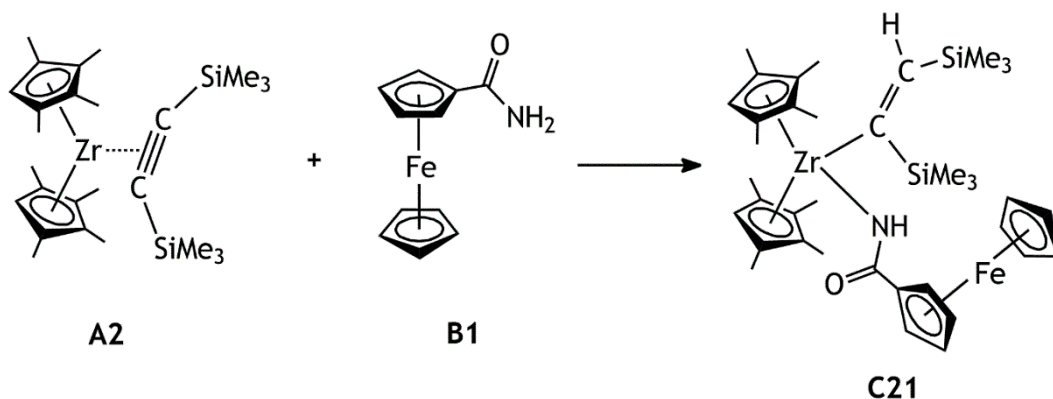
Obrázek 18 reakční schéma pro reakci látek **A1** a **B2**

Do baňky s míchadlem bylo v rukavicovém boxu naváženo 530 mg komplexu **A1** (1,00 mmol) a 260 mg amidu **B2** (1,03 mmol). Baňka byla poté uzavřena zátkou, vyňata z rukavicového boxu a připojena na vakuum-argonovou linku, poté byla zátka vyměněna za septum. Přes něj bylo do baňky přidáno 20 ml toluenu, poté bylo septum vyjmuto, baňka uzavřena a zapnuto míchání. Zelený zirkonocenový komplex se rychle rozpustil a barva roztoku se pomalu změnila z tmavě zelené na tmavě hnědou a posléze na hnědou. Po 30 minutách bylo míchání zastaveno, část toluenu byla odpařena a baňka byla dána do lednice na krystalizaci. Po několika dnech z roztoku vykrystalovaly krystaly hnědé barvy. Roztok byl přenesen injekční stříkačkou do jiné baňky, zbytky rozpouštědla byly odpařeny a krystaly byly poté izolovány v rukavicovém boxu. Zbylý roztok byl zahuštěn a krystalizace byla opakována s obdobným výtěžkem krystalů. Izolované krystaly byly dány na měření NMR a stanovení rentgenostrukturní analýzy. Látky reagují stechiometricky a výtěžek reakce je přes 90 %, po dvou krystalizacích bylo získáno 65 mg krystalů.

^1H NMR (toluen- D_8 , 300 MHz): 0,55 (s; 9H; =CSi(Me) $_3$); 0,65 (s; 9H; =CHSi(Me) $_3$); 1,71 (s; 30H; C_5Me_5); 4,16 (t; 2H; C_5H_4) 4,29 (m; 5H; C_5H_5); nenalezen (NH); 4,99 (t; 2H; C_5H_4); 7,90 (s; 1H; =CHSi(Me) $_3$)

^{13}C $\{^1\text{H}\}$ NMR (toluen- D_8 , 75 MHz): 4,72; 7,44 (2 x SiMe_3); 12,88 (C_5Me_5); 69,65; 69,58 (2 x CH, C_5H_4); 71,31 (CH, C_5H_5); 95,74 (C_{ipso} , C_5H_4); 115,99 ($=\text{CHSiMe}_3$); 119,04 (C_5Me_5); 203,93 ($\text{C}=\text{O}$); 221,69 ($=\text{CSiMe}_3$).

Příprava komplexu C21



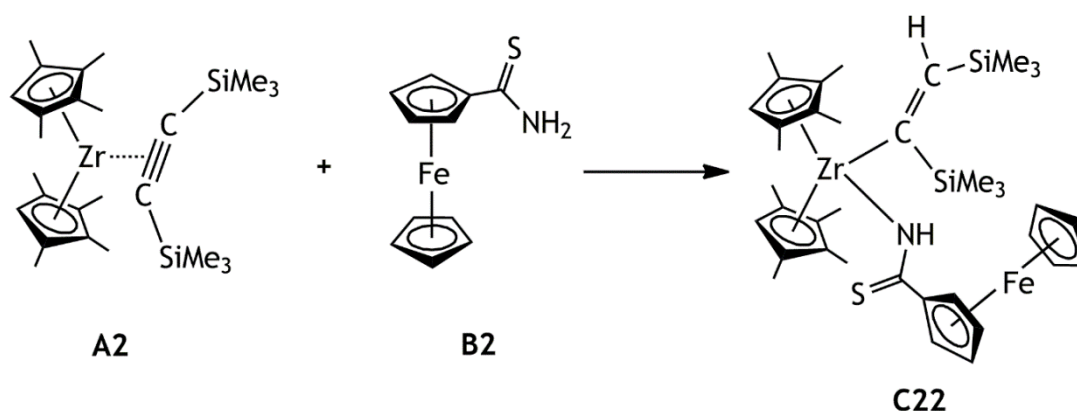
Obrázek 19: reakční schéma pro reakci látek **A2** a **B1**

Reakce a získání sloučeniny **C21** probíhalo stejně jako u sloučeniny **C11**, vycházelo se z 240 mg (1,05 mmol) **B1** a 405 mg (1,00 mmol) **A2**, množství použitého rozpouštědla se neliší. Výtěžek se pohybuje nad 90 %, z krystalizací bylo získáno 77 mg oranžových krystalů.

^1H NMR (toluen- D_8 , 300 MHz): 0,48, 0,53 (s; 9H; $=\text{CHSi}(\text{Me})_3$); 1,42, 1,70, 1,77, 1,97 (4 x s; 4 x 6H; C_5HMe_4); 4,08 (t; 2H; C_5H_4); 4,21 (s; 5H; C_5H_5); 4,69 (t; 2H; C_5H_4); 4,85 (s, 1H, NH); 5,38 (s; 2H; C_5HMe_4); 7,70 (s; 1H; $=\text{CHSi}(\text{Me})_3$).

^{13}C $\{^1\text{H}\}$ NMR (toluen- D_8 , 75 MHz): 2,13, 4,02 (2 x SiMe_3); 11,57, 12,50, 13,13, 13,35 (4 x C_5HMe_4); 68,51, 69,02 (2 x CH; C_5H_4); 69,45 (CH; C_5H_5); 86,00 (C_{ipso} , C_5H_4); 109,18 (CH; C_5HMe_4); 113,02, 114,59 (2 x C_5HMe_4); 114,99 ($=\text{CHSiMe}_3$); 117,87, 125,99 (2 x C_5HMe_4); 175,59 ($\text{C}=\text{O}$); 222,59 ($=\text{CSiMe}_3$).

Příprava komplexu C22



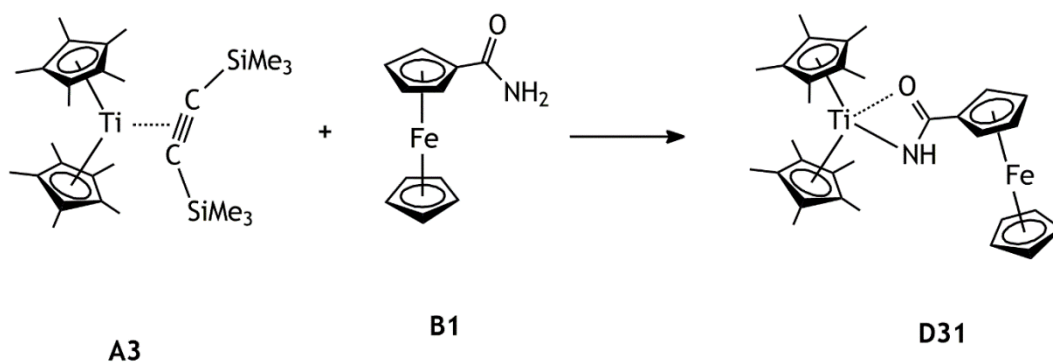
Obrázek 20: reakční schéma pro reakci látek **A2** a **B2**

Do baňky s míchadlem bylo v rukavicovém boxu naváženo 500 mg **A2** (1,00 mmol) a 260 mg amidu **B2** ($M = 245$; $n = 1,05$ mmol). Baňka byla poté uzavřena zátkou, vyňata z rukavicového boxu a připojena na vakuum-argonovou linku, poté byla zátka vyměněna za septum. Přes něj bylo do baňky přidáno 10 ml toluenu, poté bylo septum vyjmuta, baňka uzavřena a zapnuto míchání. Zelený zirkonocenový komplex se rychle rozpustil a barva roztoku se pomalu měnila z tmavě zelené přes světle žlutou na oranžovou, přičemž roztok se zakalil. Po 30 minutách bylo míchání zastaveno, přičemž v roztoku se objevila světlá usazenina, bylo přidáno dalších 5 ml toluenu, což stačilo, aby se rozpustila, míchání pokračovalo poté ještě 5 minut. Část toluenu, 5 ml, byla odpařena a baňka byla dána do lednice na krystalizaci. Po několika dnech z roztoku vykrystalovaly oranžové krystaly, dobře viditelné pouhým okem. Roztok byl přenesen injekční stříkačkou do druhé baňky, zbytky rozpouštědla byly odpařeny a krystaly byly poté izolovány v rukavicovém boxu. Rozpouštědlo bylo odpařeno, aby vznikl nasycený roztok, a krystalizace byla opakována s obdobným výtěžkem krystalů. Látky reagují stechiometricky a výtěžek reakce je přes 90 %, po dvou krystalizacích bylo izolováno 132 mg krystalů.

^1H NMR (toluen- D_8 , 300 MHz): 0,48 (s; 9H; $=\text{CSi}(\text{Me})_3$); 0,60 (s; 9H; $=\text{CHSi}(\text{Me})_3$); 1,46 (s; 6H; C_5HMe_4); 1,66 (s; 6H; C_5HMe_4); 1,85 (s; 6H; C_5HMe_4); 1,97 (s; 6H; C_5HMe_4); 4,14 (t; 2H; C_5H_4); 4,28 (m; 5H; C_5H_5); nenalezen (NH); 4,96 (t; 2H; C_5H_4); 5,49 (m; 2H; C_5HMe_4); 7,72 (s; 1H; $=\text{CHSi}(\text{Me})_3$)

^{13}C $\{^1\text{H}\}$ NMR (toluen- D_8 , 75 MHz): 3,57, 4,71 (2 x SiMe_3); 11,74; 12,82; 13,89; 14,28 (4 x C_5HMe_4); 69,39; 69,87 (2 x CH; C_5H_4); 71,08 (CH; C_5H_5); 94,55 (C_{ipso} , C_5H_4); 108,97 (CH; C_5HMe_4); 114,73; 115,99 (2 x C_5HMe_4); 116,74 ($=\text{CHSiMe}_3$); 117,59; 118,16 (2 x C_5HMe_4); nenalezen ($\text{C}=\text{O}$); 218,86 ($=\text{CSiMe}_3$).

Příprava komplexu D31



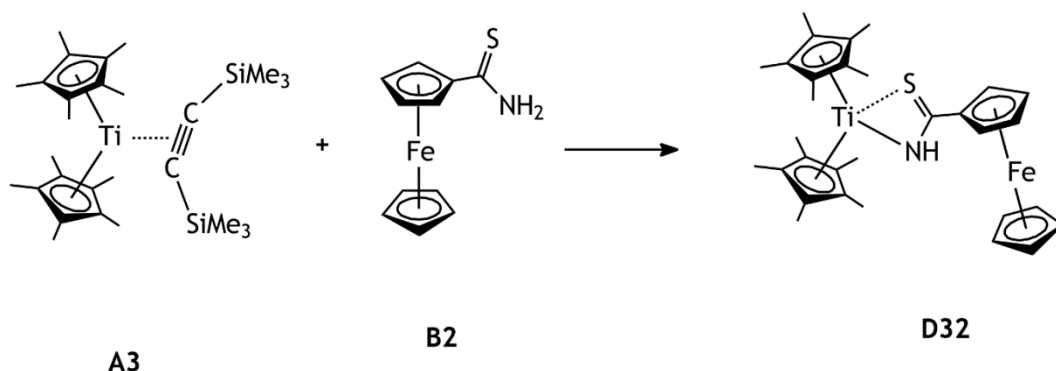
Obrázek 21: reakční schéma pro reakci látek **A3** a **B1**

Do baňky s míchadlem bylo v rukavicovém boxu naváženo 480 mg **A3** (0,983 mmol) a 250 mg **B1** (1,09 mmol). Baňka byla poté uzavřena zátkou, vyňata z rukavicového boxu a připojena na vakuum-argonovou linku, poté byla zátka vyměněna za septum. Přes něj bylo do baňky přidáno 30 ml toluenu, poté bylo septum vyjmuto, baňka uzavřena a zapnuto míchání. Nedošlo k okamžité změně barvy, po týdnu míchání se objevil světle hnědo žlutý roztok a sraženina. Roztok byl přenesen do jiné baňky. Roztok byl odpařen a odparek rozpuštěn v 5 ml THF, baňka byla poté přenesena do lednice, kde se po několika dnech objevily oranžové krystaly.

EPR (toluen- D_8 , 25 $^\circ\text{C}$): $\Delta H = 0,49$ mT; $g = 1,976$; $a_{\text{Ti}} = 0,9$ mT.

IR (KBr, cm^{-1}): 3398 (m), 3102 (m), 2903 (vs), 1527 (vs), 1488 (vs), 1436 (m), 1407 (s), 1376 (m), 1364 (m), 1339 (w), 1196 (w), 1121 (m), 1108 (m), 1053 (w), 1021 (w), 832 (w), 818 (m), 777 (s), 650 (m), 577 (w), 508 (s), 478 (m), 460 (m), 409 (s).

Příprava komplexu D32



Obrázek 22: reakční schéma pro reakci látek **A3** a **B2**

Do baňky s míchadlem bylo v rukavicovém boxu naváženo 480 mg **A3** (0,983 mmol) a 255 mg **B2** (1,04 mmol). Baňka byla poté uzavřena zátkou, vyňata z rukavicového boxu a připojena na vakuum-argonovou linku, poté byla zátka vyměněna za septum. Přes něj bylo do baňky přidáno 30 ml toluenu, poté bylo septum vyjmuto, baňka uzavřena a zapnuto míchání. Po týdnu míchání se objevil hnědo oranžový roztok a sraženina, roztok byl přenesen do jiné baňky. Roztok byl odpařen a odparek rozpuštěn v 6 ml THF, baňka byla poté přenesena do lednice, kde se po několika dnech objevily krystaly. Po jejich prozkoumání pod mikroskopem se ukázalo, že nejde o krystaly, ale o amorfni látku.

EPR (toluen-D₈, 25 °C): $\Delta H = 0,51$ mT; $g = 1,980$; $a_{Ti} = 0,9$ mT.

Výsledky a diskuse

V této kapitole jsou shrnuty a diskutovány výsledky získané v průběhu vypracování bakalářské práce. Připravené sloučeniny jsou popsány z hlediska jejich přípravy a jsou diskutovány jejich struktury, a kde je možnost, porovnány se sloučeninami v literatuře.

V úvodu je potřeba zmínit, že veškeré výchozí sloučeniny pro popsané chemické reakce nejsou komerčně dostupné a bylo je potřeba připravit podle v literatuře dostupných postupů a návodů. Proto jsou reakce a experimenty využité pro přípravu těchto již známých látek součástí bakalářské práce. Charakterizace veškerých výchozích látek byla provedena pomocí ^1H NMR spektroskopie a jelikož se jedná o standardizované postupy a popsané látky, nepovažovala se další charakterizace těchto látek za nutnou.

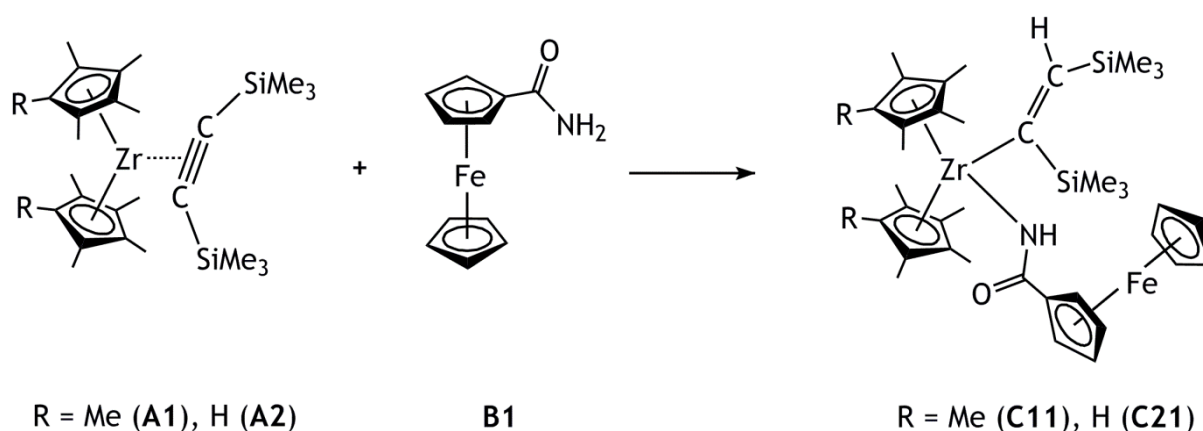
Nízkovalentní sloučeniny zirkonia a titanu stabilizované BTMSA ligandem byly připraveny reakcí komerčně dostupných látek; příslušného substituovaného zirkonocen dichloridu či titanocen dichloridu a hořčíku za přítomnosti BTMSA v THF; podle literatury.^[35] V ^1H NMR spektru zirkonocenových produktů je vidět charakteristický signál vázaného BTMSA při 0,17 ppm a signály methylových skupin na cyklopentadienylových kruzích při 1,92 ppm pro pět ekvivalentních methylových skupin u pentamethylovaného derivátu a při 1,54 ppm a 2,01 ppm pro dvojici ekvivalentních signálů methylových skupin v případě tetramethyl-substituovaného kruhu, které doprovází signál CH vodíku při chemickém posunu 5,27 ppm. V případě titanocenového komplexu je chemický posun vázaného BTMSA ligandu 0 ppm a chemický posun pěti ekvivalentních methylových skupin na cyklopentadienylových ligandech roven 1,72 ppm.

Ferrocenový karboxamid **B1** byl připraven podle literatury pomocí sledu reakcí.^[33] Ferrocen nejprve reagoval s 2-chlorobenzoyl chloridem za přítomnosti AlCl_3 v DCM, produkt této reakce byl podroben další reakci s vodou a *t*-butoxidem draselným v dimethoxyethanu za vzniku ferrocenkarboxylové kyseliny. Ta byla převedena pomocí reakce s thionylchloridem v DCM a vodného roztoku amoniaku ve vodě na amid **B1**.^[36] Charakteristický signál vodíků z amidové skupiny můžeme najít při 4,62 ppm.

Také ferrocenový thioamid **B2** byl připraven podle literatury^[34] reakcí ferrocenu, MSA a KSCN v DCM. Charakteristický signál vodíků thioamidové skupiny můžeme najít na 7,26 ppm.

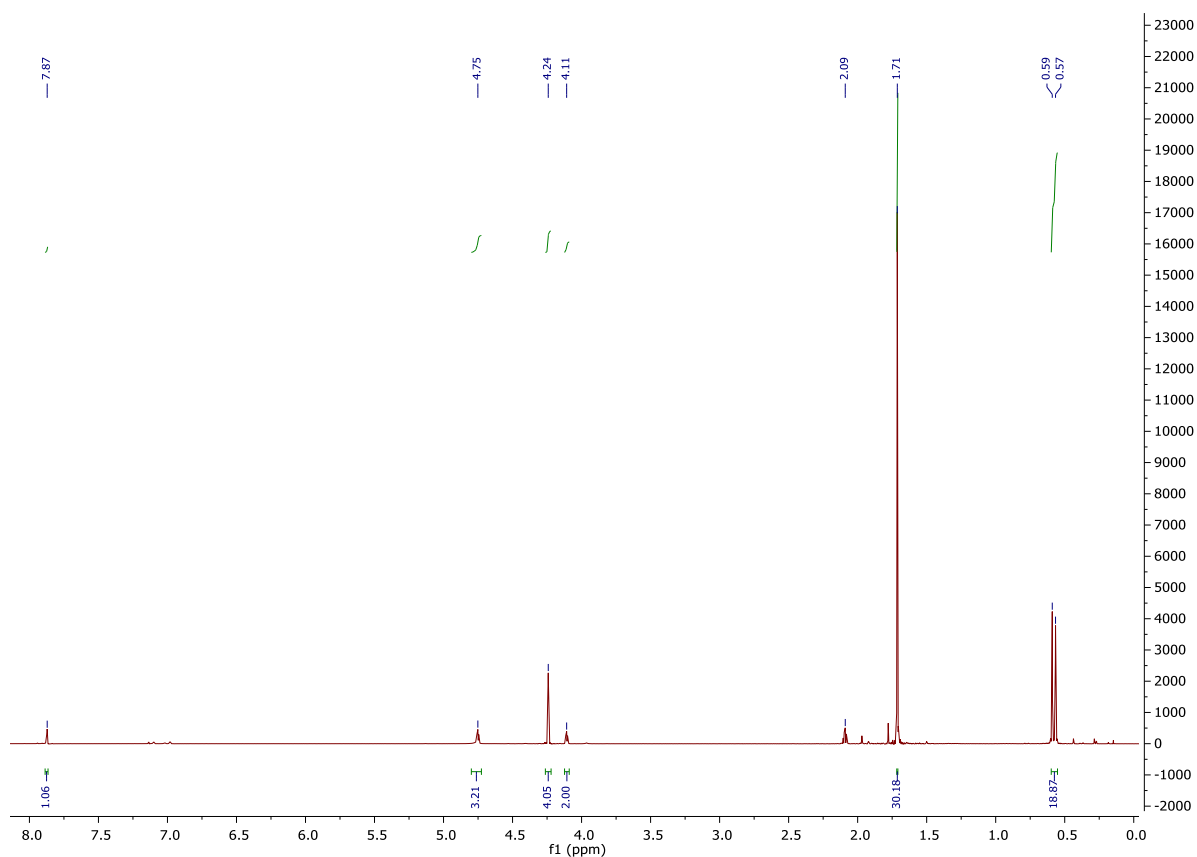
Reakce zirkonocenových komplexů s B1

Nejprve byly provedeny reakce zirkonocenových komplexů **A1** a **A2** s amidem **B1** (Obrázek 23). Výsledkem obou reakcí byly sloučeniny **C11** a **C21** se stejnou strukturou lišící se pouze počtem methylových skupin na cyklopentadienylových kruzích. Obě látky vznikají formálním přenosem kyselého vodíku amidové NH₂ skupiny na koordinovaný BTMSA, který je tím přeměněn na η^1 -vinylový ligand.



Obrázek 23 reakční schéma pro reakce **A1** a **A2** s **B1**

Produkty **C11** a **C21** byly charakterizovány pomocí NMR spektroskopie. V ¹H NMR spektru sloučeniny **C11** (Obrázek 24) jsou jasně rozlišitelné dva signály s chemickým posunem 0,57 a 0,59 ppm, které odpovídají vodíkům na trimethylsilylových skupinách, což potvrzuje, že při reakci došlo k porušení symetrie vázaného BTMSA ligandu z důvodu přenosu vodíku z výchozího amidu na tento ligand. Methylové skupiny cyklopentadienylových kruhů poskytují jediný singletový signál s chemickým posunem 1,71 ppm z důvodu jejich ekvivalentnosti.



Obrázek 24 ^1H NMR spektrum látky **C11**

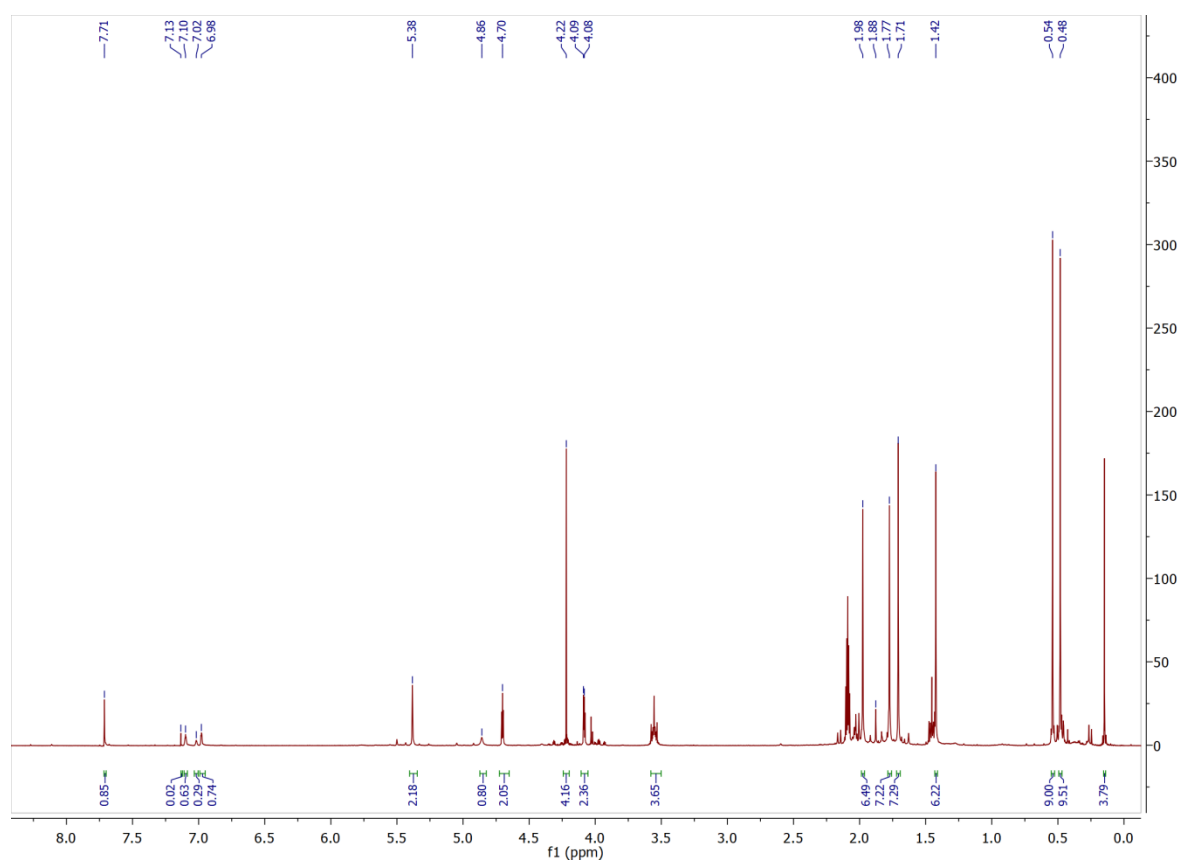
Signály s chemickým posunem 4,11 ppm a 4,75 ppm náležejí čtyřem vodíkům na substituovaném ferrocenovém kruhu, v obou případech jde o triplety, přičemž druhý zmíněný signál se překrývá se signálem vodíku NH skupiny. Singletový signál s hodnotou chemického posunu 4,24 ppm patří nesubstituovanému kruhu ferrocenového ligandu.

Vzhledem k chemickému okolí vodíku -NH skupiny, na jedné straně silně elektron-donorový ferrocen a z druhé strany elektronově deficitní zirkonium, je zajímavé, že je signál posunut k vyššímu poli na 4,75 ppm (obvykle se uvádí pro vodík NH skupiny posun 4,5 až 8 ppm).

Agostický vodík v blízkosti zirkonia, přenesený z amidové skupiny, můžeme nalézt při chemickém posunu 7,87 ppm, což je dáno povahou třístředové dvouelektronové vazby, kdy na zmíněném vodíku zůstává nižší procento elektronové hustoty než při běžné kovalentní vazbě.

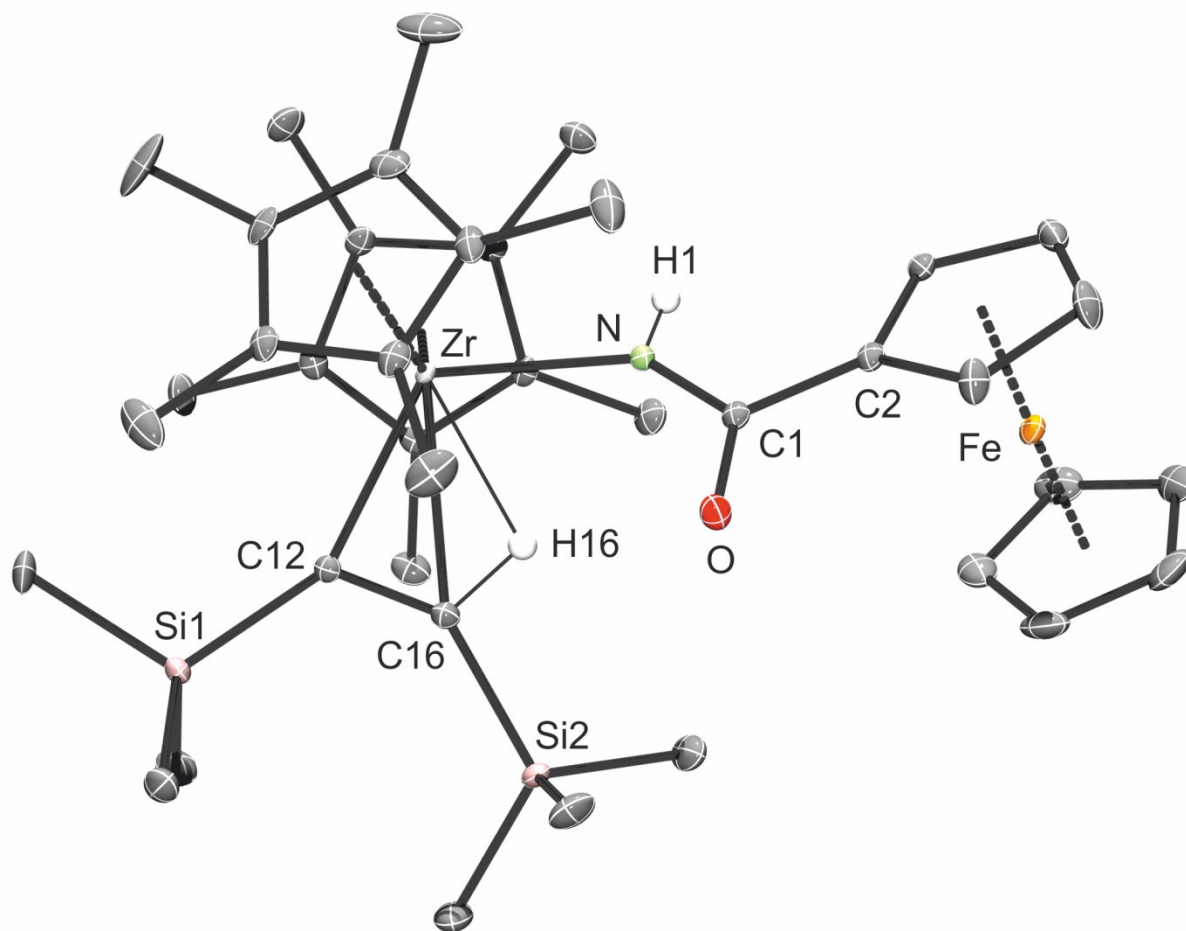
Vzhledem ke struktuře produktu můžeme říci, že se výchozí látka **B1** v tomto případě chová obdobně jako by šlo o reakci s $\text{HN}=\text{CPh}_2$ či s pyrrolem (oba případy jsou popsány v teoretické části). Ačkoliv srovnání s $\text{HN}=\text{CPh}_2$ trochu pokulhává vzhledem k tomu, že v tomto případě nedochází k odštěpení BTMSA, ale jen k přenosu vodíku z **B1** na BTMSA a vzniku vazby Z-Nr a agostického vodíku, což je přesně popsáno u reakce s pyrrolem.^[17]

^1H NMR spektrum sloučeniny **C21** (Obrázek 25) je velmi podobné již diskutovanému spektru produktu **C11**. Hlavním rozdílem jsou čtyři signály typické pro tetramethylovaný cyklopentadienylový kruh místo jediného pro pentamethylovaný ligand. Signály methylových skupin jsou pozorovatelné při chemických posunech 1,42, 1,70, 1,77 a 1,97 ppm. Vodíkový atom vázaný přímo na pětičlenném kruhu pak při posunu 5,38 ppm.



Obrázek 25 ^1H NMR spektrum látky **C21**

U obou produktů **C11** a **C21** se podařilo získat monokrystalický materiál a stanovit molekulovou strukturu sloučenin pomocí rentgenostrukturní analýzy.



Obrázek 26: molekulová struktura látky **C11** (s výjimkou agostického vodíku a vodíku na atomu dusíku nejsou vodíkové atomy pro lepší přehlednost zobrazeny). Hladina pravděpodobnosti pro elipsoidy teplotního pohybu je 30%.

Látka **C11** krystaluje v trojklonné krystalové soustavě v prostorové grupě *P*-1. Její molekulová struktura je vyobrazena na obrázku 25. Lze na ní dobře ilustrovat typické znaky produktů reakce. Byla porušena symetrie koordinačního okolí zirkonia díky přenosu protonu z amidové skupiny ferrocenového ligandu na BTMSA ligand navázaný na zirkonium za současné koordinace dusíku z výše zmíněné amidové skupiny a tedy spojení obou komplexů. Kyslík z karbonylové skupiny se koordinační interakce v tomto komplexu neúčastní.

Tabulka 3 Vybrané atomové vzdálenosti a úhly pro molekulovou strukturu látky **C11**.

atomy	vzdálenost (Å)	atomy	vzdálenost (Å)
Zr - C _{kruh(1)}	2,580(4)	Zr - C _{kruh(2)}	2,584(4)
Zr - C12	2,267(4)	Zr - C16	2,536(3)
Zr - N	2,254(3)	Zr - H16	2,10(5)
N - H1	0,78(5)	N - C1	1,334(4)
C1 - O	1,239(4)	C1 - C2	1,497(5)
C12 - C16	1,335(4)	C16 - H16	1,08(5)
C _{kruh(1)} - C _{kruh(1)}	1,415(5)	C _{kruh(1)} - C _{Me}	1,497(7)
C _{kruh(2)} - C _{kruh(2)}	1,416(5)	C _{kruh(2)} - C _{Me}	1,501(5)
Fe - C _{kruh(3)}	2,041(4)	C _{kruh(3)} - C _{kruh(4)}	1,424(5)
Fe - C _{kruh(4)}	2,040(4)	C _{kruh(4)} - C _{kruh(4)}	1,411(7)
atomy	úhel (°)	atomy	úhel (°)
Zr - N - C1	135,6(2)	C12 - C16 - H16	117(3)
O - C1 - N	123,0(3)	N - Zr - C16	88,48(11)
O - C1 - C2	119,2(3)	N - C1 - C2	117,6(3)
Cg(1) - Zr - Cg(2)	135,92(6)	Cg(3) - Fe - Cg(4)	178,72(10)
roviny	úhel (°)	roviny	úhel (°)
kruh(1) - kruh(2)	46,3(2)	kruh(3) - kruh(4)	1,3(2)

* aritmetický průměr hodnot

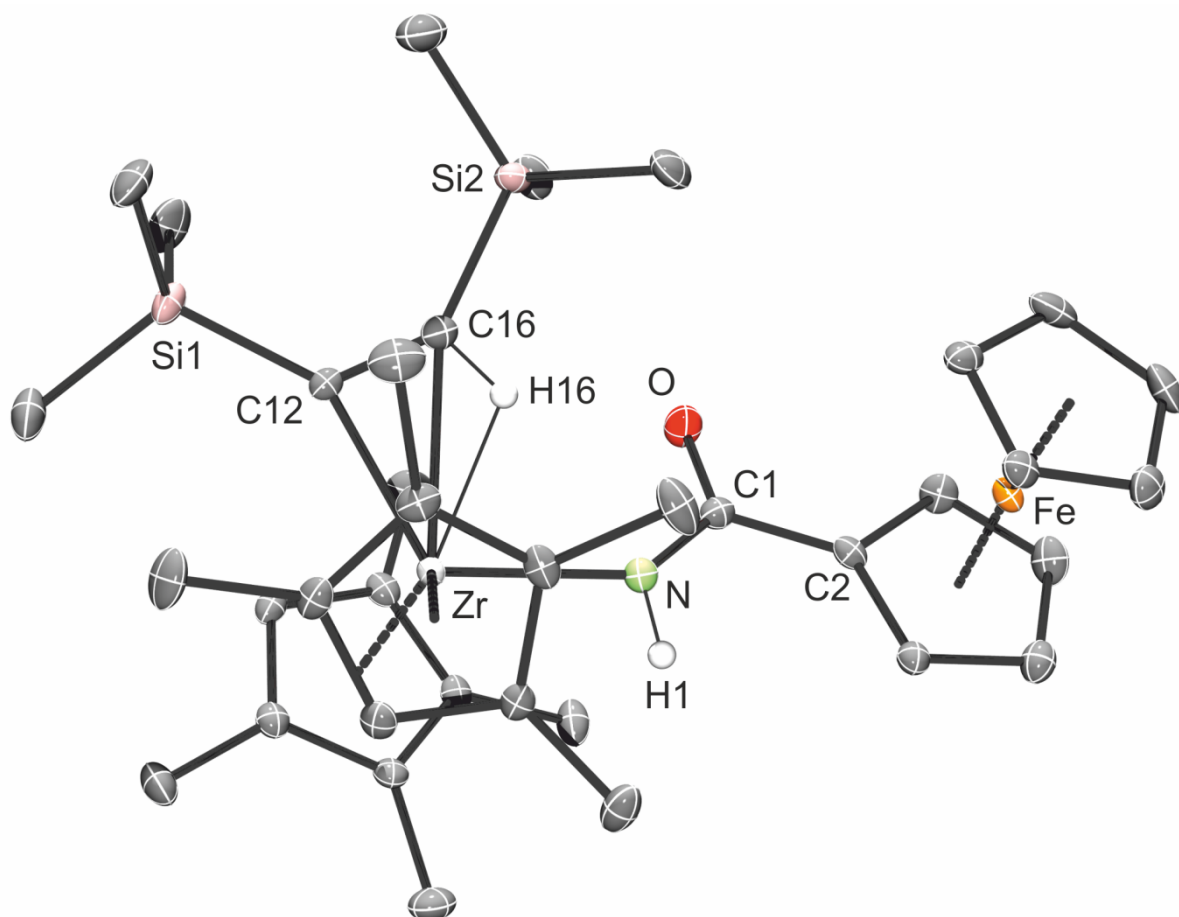
kruh(1) je tvořen atomy C20, C21, C22, C23, C24; centroid = Cg(1)

kruh(2) je tvořen atomy C30, C31, C32, C33, C34; centroid = Cg(2)

kruh(3) je tvořen atomy C2, C3, C4, C5, C6; centroid = Cg(3)

kruh(4) je tvořen atomy C7, C8, C9, C10, C11; centroid = Cg(4)

Látka **C21** krystaluje v jednoklonné krystalové soustavě v prostorové grupě $P2_1/c$. Její molekulová struktura je vyobrazena na obrázku 26. Kromě odchylky v úhlech mezi kruhy na zirkonocenu, rozdílné soustavě a prostorové grupě se tato sloučenina neliší vůči sloučenině **C11**.



Obrázek 27: Molekulová struktura látky **C21** (s výjimkou agostického vodíku a vodíku na atomu dusíku nejsou atomy vodíku pro lepší přehlednost zobrazeny). Hladina pravděpodobnosti pro elipsoidy teplotního pohybu je 30%.

Tabulka 4 Vybrané atomové vzdálenosti a úhly pro molekulovou strukturu látky **C21**.

atomy	vzdálenost (Å)	atomy	vzdálenost (Å)
Zr - C _{kruh(1)}	2,553(4)	Zr - C _{kruh(2)}	2,571(3)
Zr - C12	2,266(3)	Zr - C16	2,554(4)
Zr - N	2,255(2)	Zr - H16	2,04
N - H1	0,92(3)	N - C1	1,317(4)
C1 - O	1,251(4)	C1 - C2	1,493(4)
C12 - C16	1,331(5)	C16 - H16	0,950
C _{kruh(1)} - C _{kruh(1)}	1,411(5)	C _{kruh(1)} - C _{Me}	1,500(5)
C _{kruh(2)} - C _{kruh(2)}	1,417(6)	C _{kruh(2)} - C _{Me}	1,499(6)
Fe - C _{kruh(3)}	2,044(4)	C _{kruh(3)} - C _{kruh(4)}	1,423(6)
Fe - C _{kruh(4)}	2,042(5)	C _{kruh(4)} - C _{kruh(4)}	1,414(6)
atomy	úhel (°)	atomy	úhel (°)
Zr - N - C1	136,9(2)	C12 - C16 - H16	109,7
O - C1 - N	123,7(3)	N - Zr - C16	87,6(1)
O - C1 - C2	117,9(3)	N - C1 - C2	118,4(3)
Cg(1) - Zr - Cg(2)	131,84(5)	Cg(3) - Fe - Cg(4)	176,03(8)
roviny	úhel (°)	roviny	úhel (°)
kruh(1) - kruh(2)	50,39(18)	kruh(3) - kruh(4)	5,0(2)

* aritmetický průměr hodnot

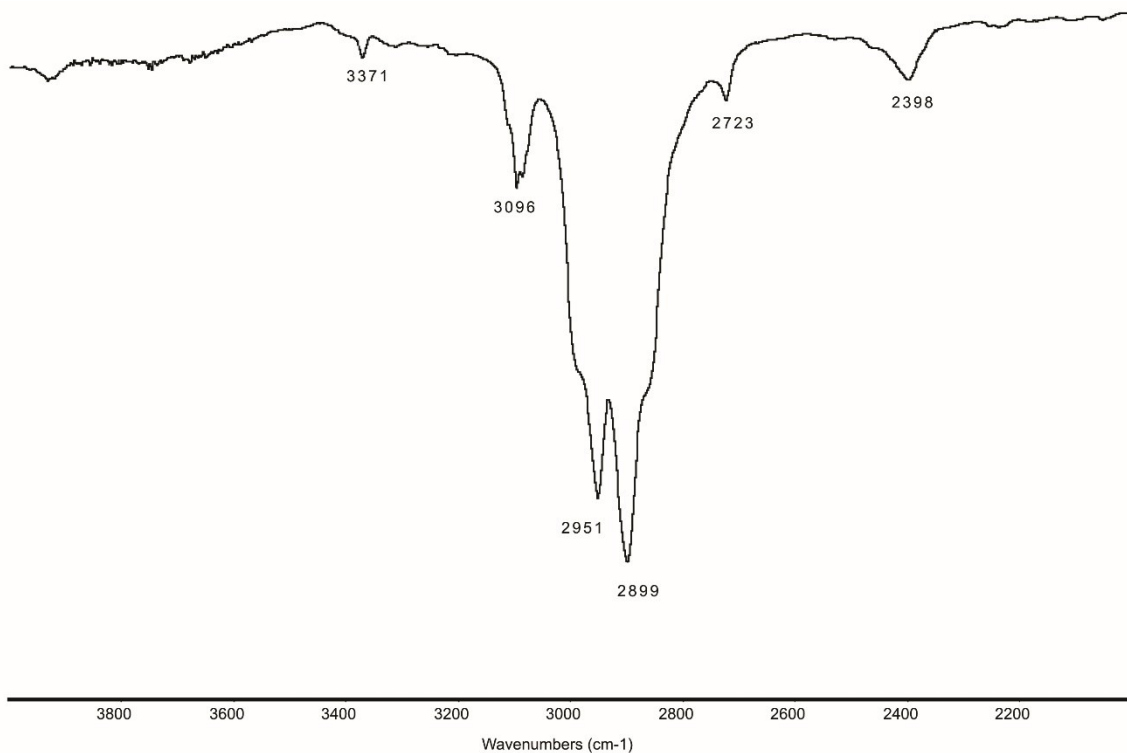
kruh(1) je tvořen atomy C20, C21, C22, C23, C24; centroid = Cg(1)

kruh(2) je tvořen atomy C29, C30, C31, C32, C33; centroid = Cg(2)

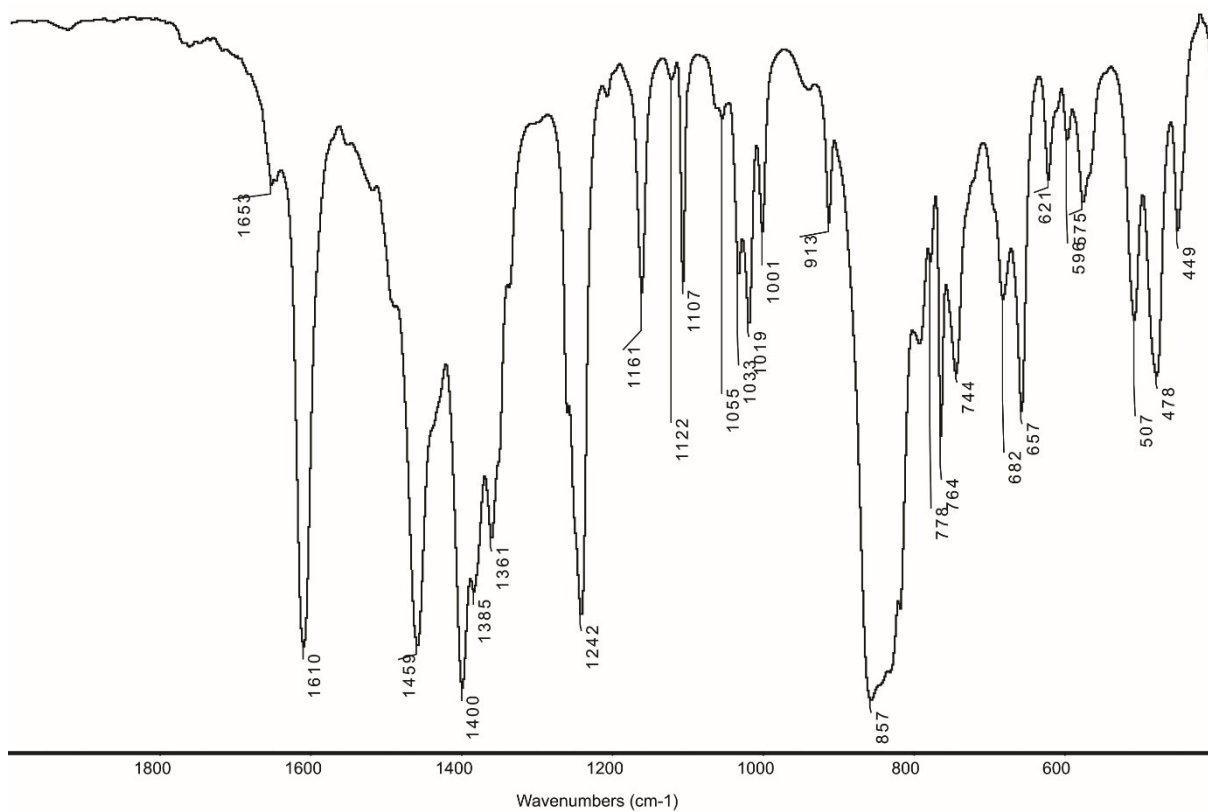
kruh(3) je tvořen atomy C2, C3, C4, C5, C6; centroid = Cg(3)

kruh(4) je tvořen atomy C7, C8, C9, C10, C11; centroid = Cg(4)

Sloučenina **C11** byla charakterizována rovněž pomocí IR spektroskopie. V rukavicovém boxu byla připravena tableta z KBr obsahující komplex **C11**. byla měřena spektra v rozsahu od 4000 do 400 cm⁻¹. Spektrum je uvedeno v obrázcích 28 a 29.



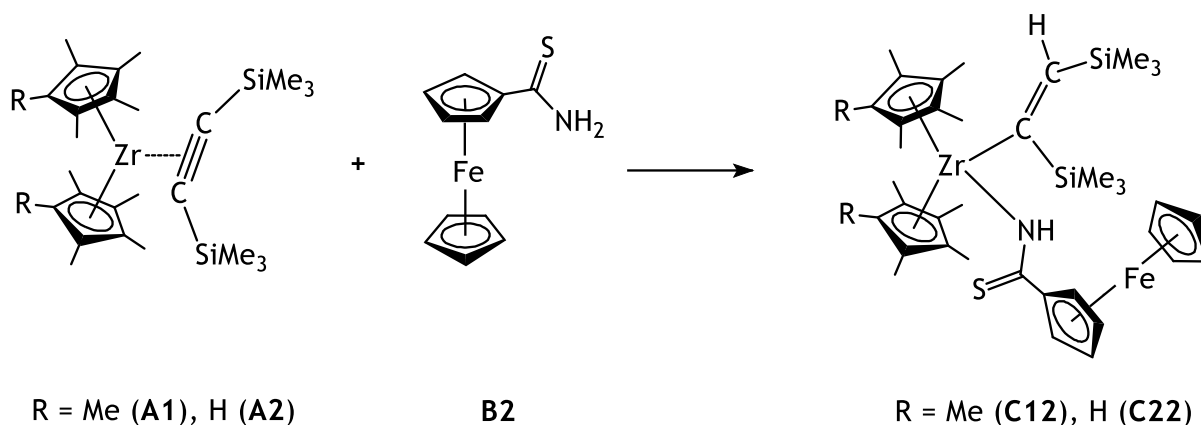
Obrázek 28 Transmisní IR spektrum sloučeniny **C11** v rozsahu 4000 – 2000 cm⁻¹



Obrázek 29 Transmisní IR spektrum sloučeniny **C11** v rozsahu 2000 – 400 cm⁻¹

Ve spektru jsou patrné vibrace odpovídající přítomnosti NH skupiny při vlnočtu 3371 cm^{-1} , dále přítomnosti CH vazeb na cyklopentadienylovém kruhu ferrocenu při vlnočtu 3096 cm^{-1} a karbonylové skupiny CO při vlnočtu 1610 cm^{-1} .

Reakce zirkonocenových komplexů s B2

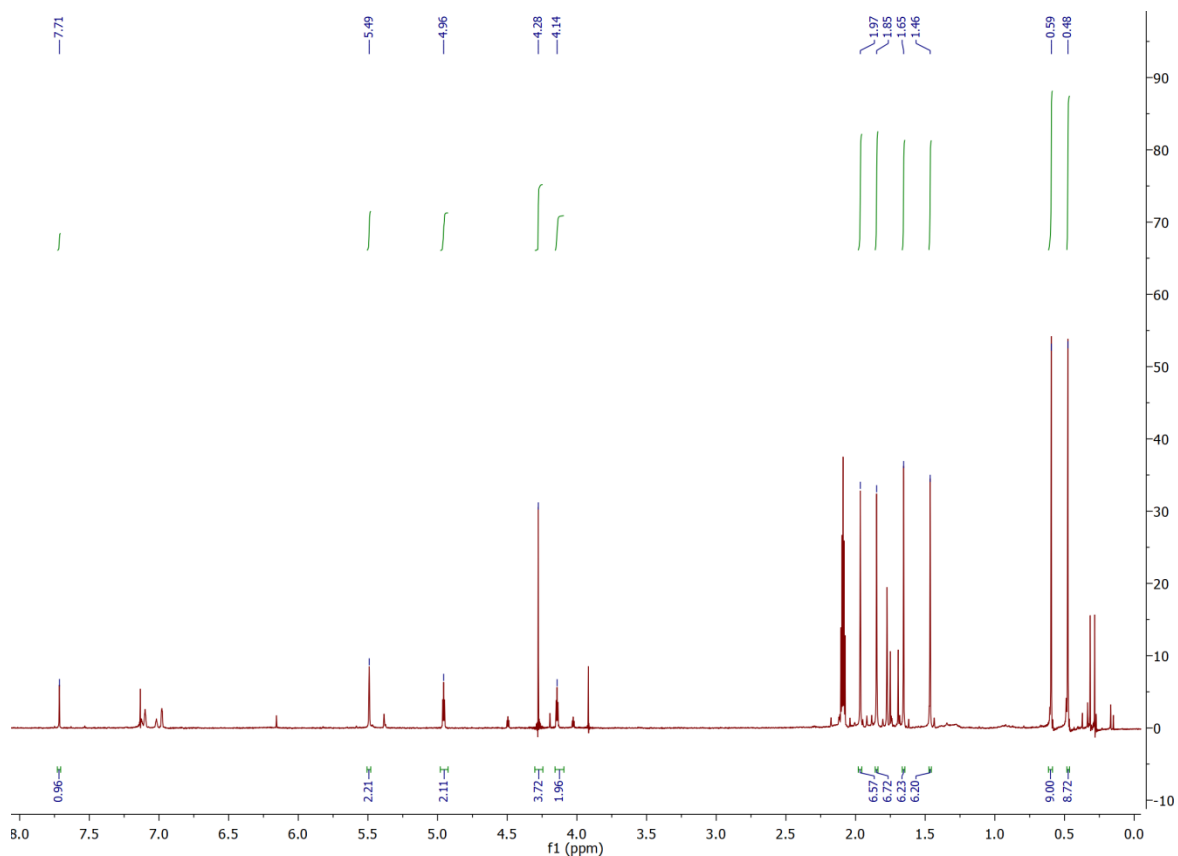


Obrázek 30 reakční schéma pro reakce **A1** a **A2** s **B2**

Po úspěšných pokusech s amidem **B1** byly provedeny podobné reakce i s analogickým thioamidem **B2**. Produktem těchto reakcí byly heterobimetalické sloučeniny **C12** a **C22** obsahující ferrocenový ligand vázaný podobným způsobem jak bylo pozorováno u sloučenin **C11** a **C21**.

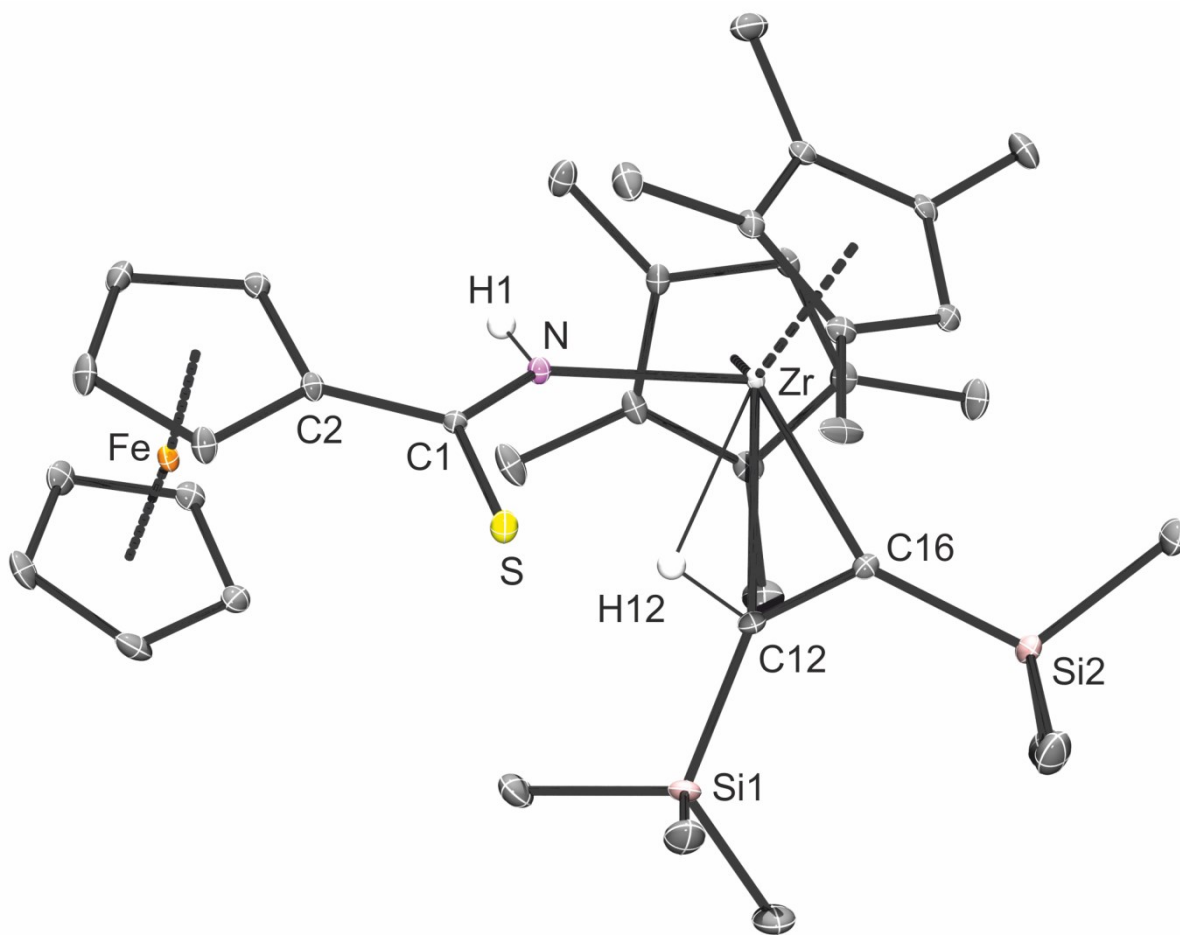
Sloučeniny **C12** a **C22** byly opět charakterizovány pomocí ^1H NMR spektroskopie. Spektra obou látek vykazují podobné signály typické pro pentamethylovaný či tetramethylsubstituovaný cyklopentadienylový kruh, jak již bylo zmíněno dříve. Chemický posun pěti ekvivalentních methylových skupin ve sloučenině **C12** je $1,71\text{ ppm}$. Čtyři signály neekvivalentních methylových skupin ve sloučenině **C22** leží v rozmezí $1,46$ až $1,97\text{ ppm}$. Methylové skupiny na vinylovém ligandu jsou opět neekvivalentní a jejich signály leží při $0,55$ a $0,65\text{ ppm}$ pro **C12** či $0,48$ a $0,60\text{ ppm}$ pro **C22**. Vodík na tomto ligandu agosticky vázaný na zirkonium je posunut k $7,90\text{ ppm}$ pro **C12** a k $7,72\text{ ppm}$ pro **C22**. Byl nalezen rovněž signál vodíku na dusíkovém atomu při $4,29\text{ ppm}$ pro **C12**; pro látku **C22** se signál tohoto vodíku ve spektru nepodařilo nalézt. Chemické posuny vodíků na ferrocenovém ligandu v obou komplexech zůstávají při podobných hodnotách. Na tomto místě je nutné zmínit, že produkty obsahující sírou substituovaný ferrocenový ligand (**C12** a **C22**) jsou v roztocích méně stabilní

na světle než sloučeniny kde je přítomna karbonylová skupiny (**C11** a **C21**). Tato skutečnost se projevuje přítomností rozkladných produktů ve spektrech roztoků snižující čistotu vzorků, i když bylo spektrum získáno z rozpuštěných krystalů. Ze stejného důvodu nebyla měřena IR spektra sloučenin obsahující síru.



Obrázek 31: ^1H NMR spektrum látky **C22**

Monokrystalický materiál se podařilo získat pouze od sloučeniny **C22** a na základě rentgenostrukturní analýzy byla stanovena molekulová struktura komplexu s tetramethyl-substituovaným cyklopentadienylovým ligandem na zirkoniu.



Obrázek 32: molekulová struktura látky **C22** (s výjimkou agostického vodíku nejsou atomy vodíku zobrazeny pro lepší přehlednost). Hladina pravděpodobnosti pro elipsoidy teplotního pohybu je 30%.

Látka **C22** krystaluje v jednoklonné krystalové soustavě v prostorové grupě $P2_1/c$ a molekulová struktura je vyobrazena na obrázku 29. Hlavním rozdílem oproti látkám **C11** a **C21** jsou vzdálenosti Zr-N a Zr-S, které jsou delší, což ukazuje na zeslabení vazby mezi centrálním atomem a dusíkem a změnu sterického uspořádání ligandů, které se přizpůsobily většímu atomu síry, jak můžeme vidět například na drobné změně úhlu mezi kruhy na zirkoniu 52,77(11) Å. Lze odhadnout, že důvodem bude nižší elektronegativita síry, potažmo větší elektronová hustota na dusíku proti látkám typu **C11** a **C21**.

Na druhé straně stále zůstávají zachovány typické znaky reakce, přenos protonu z dusíku na BTMSA, porušení symetrie, vznik agostické vodíkové interakce a vazebná neúčast atomu síry.

Tabulka 5 Vybrané atomové vzdálenosti a úhly pro molekulovou strukturu látky **C22**.

atomy	vzdálenost (Å)	atomy	vzdálenost (Å)
Zr - C _{kruh(1)}	2,554(2)	Zr - C _{kruh(2)}	2,565(2)
Zr - C12	2,559(2)	Zr - C16	2,262(2)
Zr - N	2,294(2)	Zr - H12	2,14(2)
N - H1	0,84(3)	N - C1	1,325(3)
C1 - S	1,691(2)	C1 - C2	1,488(3)
C12 - C16	1,334(3)	C12 - H12	1,02(3)
C _{kruh(1)} - C _{kruh(1)}	1,417(3)	C _{kruh(1)} - C _{Me}	1,491(3)
C _{kruh(2)} - C _{kruh(2)}	1,416(3)	C _{kruh(2)} - C _{Me}	1,502(3)
Fe - C _{kruh(3)}	2,049(2)	C _{kruh(3)} - C _{kruh(4)}	1,429(3)
Fe - C _{kruh(4)}	2,050(2)	C _{kruh(4)} - C _{kruh(4)}	1,422(3)
atomy	úhel (°)	atomy	úhel (°)
Zr - N - C1	138,1(1)	C16 - C12 - H12	116,8(14)
S - C1 - N	122,4(1)	N - Zr - C12	88,81(6)
S - C1 - C2	118,2(1)	N - C1 - C2	119,3(2)
Cg(1) - Zr - Cg(2)	130,28(4)	Cg(3) - Fe - Cg(4)	175,09(5)
roviny	úhel (°)	roviny	úhel (°)
kruh(1) - kruh(2)	52,77(11)	kruh(3) - kruh(4)	6,40(12)

* aritmetický průměr hodnot

kruh(1) je tvořen atomy C20, C21, C22, C23, C24; centroid = Cg(1)

kruh(2) je tvořen atomy C29, C30, C31, C32, C33; centroid = Cg(2)

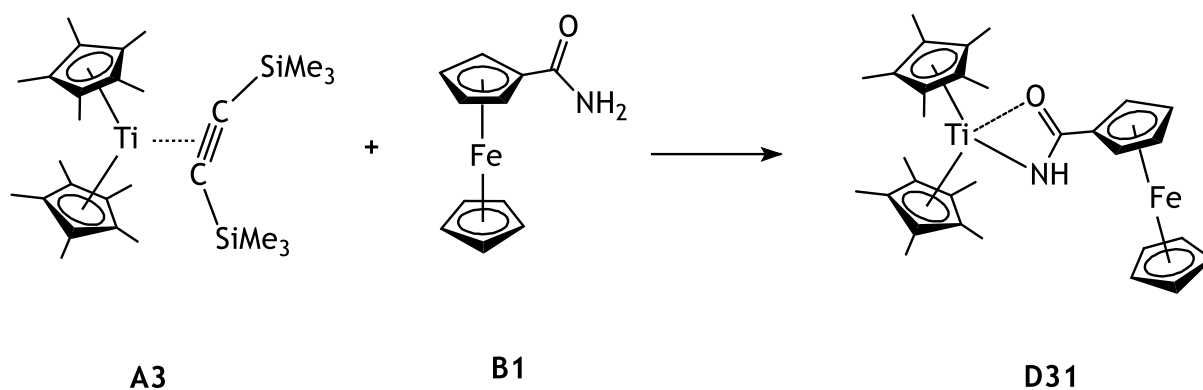
kruh(3) je tvořen atomy C2, C3, C4, C5, C6; centroid = Cg(3)

kruh(4) je tvořen atomy C7, C8, C9, C10, C11; centroid = Cg(4)

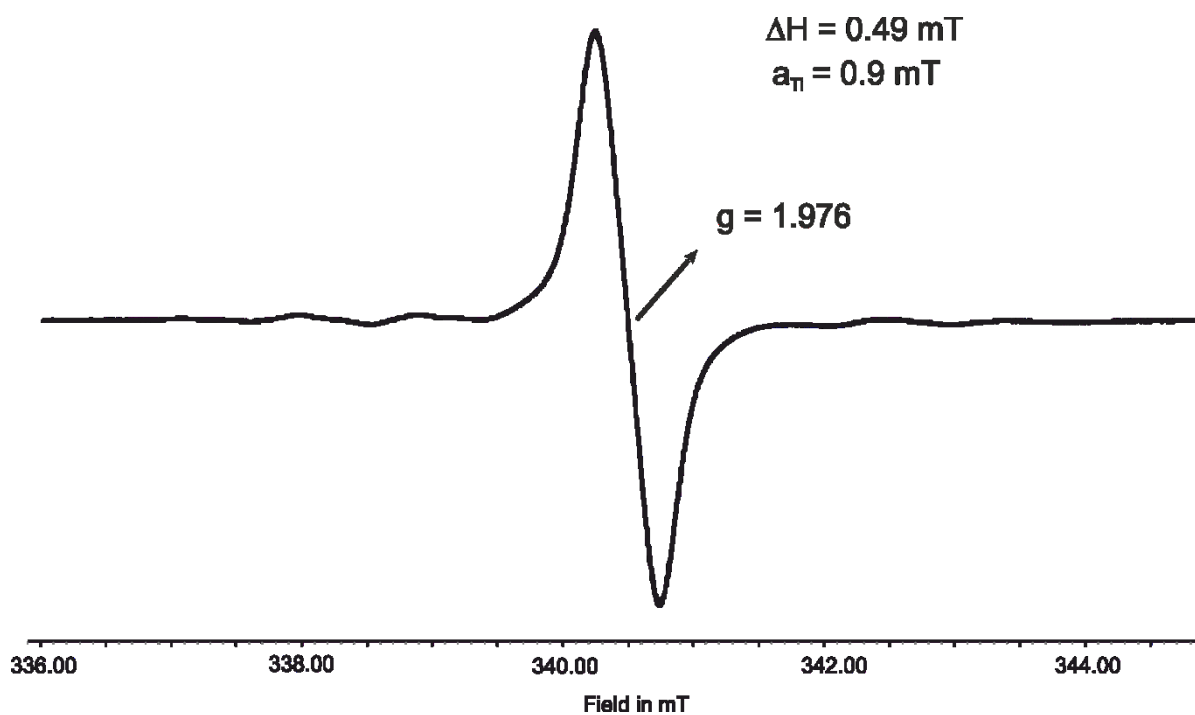
Reakce titanocenového komplexu s B1

Pentametylovaný titanocenový komplex **A3** byl reagován s ferrocenovým komplexem **B1**. Jako hlavní produkt reakce byla izolována paramagnetická sloučenina titanu trojmocného **D31**. Při reakci došlo k eliminaci BTMSA a zvýšení mocnosti titanu. Vodík z amidové skupiny na ferrocenu byl přenesen pravděpodobně na odstupující BTMSA ligand. Tuto skutečnost se nám však nepodařilo potvrdit ani měřením GC-MS. Molekulová struktura sloučeniny **D31** byla stanovena z monokrystalického materiálu, který se podařilo izolovat. Přítomnost jedné sloučeniny titanu trojmocného se prokázala pomocí EPR spekter, poskytující pouze jeden signál s viditelným štěpením izotopů titanu ⁴⁹Ti a ⁴⁷Ti. Měření ¹H NMR paramagnetického

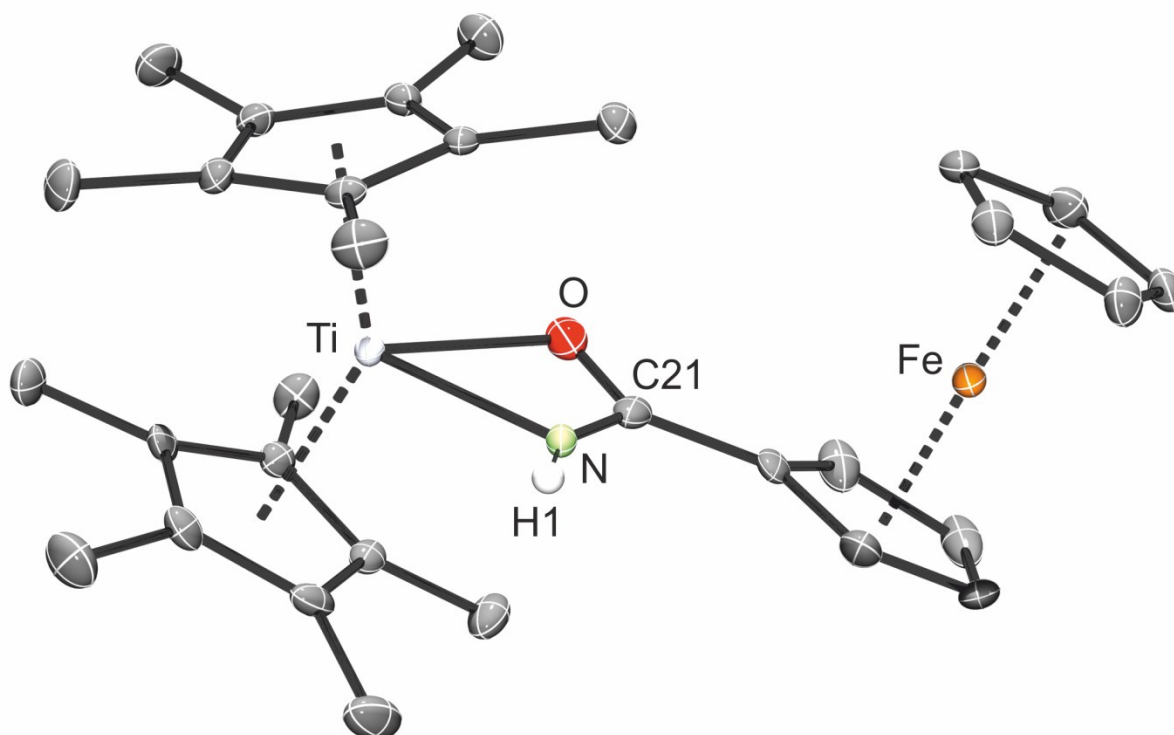
vzorku poskytlo spektrum s rozšířenými signály s chemickými posuny 1,82 (Me), 4,15 (Fc) a 5,47 (NH) ppm. Měření ^{29}Si NMR spekter potvrdilo nepřítomnost atomu křemíku ve vzorku.



Obrázek 33 Reakční schéma vzniku látky D31.



Obrázek 34: EPR spektrum látky D31



*Obrázek 35: Molekulová struktura látky **D31**, vodíky, kromě H1, nejsou pro přehlednost zobrazeny. Hladina pravděpodobnosti pro elipsoidy teplotního pohybu je 30%.*

Sloučenina **D31** krystaluje v triklinické soustavě v prostorové grupě *P1*. Struktura tohoto produktu (obr. 35) pokazuje na významný rozdíl v reaktivitě zirkonia a titanu a na odlišné stabilitě kovů v oxidačním stavu III. V titanovém komplexu na centrálním atomu nezůstává vázaná molekula acetyleny, a dochází ke vzniku čtyřčlenného titanacyklu. Dusík z amidové skupiny je společně s kyslíkem vázán na atom titanu, přičemž délka obou vazeb je téměř shodná.

Tabulka 6 Vybrané atomové vzdálenosti a úhly pro molekulovou strukturu látky **D31**.

atomy	vzdálenost (Å)	atomy	vzdálenost (Å)
Ti - C _{kruh(1)}	2,413(4) *	Ti - C _{kruh(2)}	2,413(4) *
Ti - O	2,175(3)	Ti - N	2,169(4)
O - C21	1,295(5)	N - C21	1,281(5)
N - H1	0,81 (fixovaná)	C21 - C22	1,468(5)
C _{kruh(1)} - C _{kruh(1)}	1,416(6) *	C _{kruh(1)} - C _{Me}	1,503(7) *
C _{kruh(2)} - C _{kruh(2)}	1,415(7) *	C _{kruh(2)} - C _{Me}	1,501(7) *
Fe - C _{kruh(3)}	2,043(6) *	C _{kruh(3)} - C _{kruh(4)}	1,419(7) *
Fe - C _{kruh(4)}	2,046(5) *	C _{kruh(4)} - C _{kruh(4)}	1,415(6) *
atomy	úhel (°)	atomy	úhel (°)
O - Ti - N	60,0(1)	Ti - O - C21	92,0(2)
O - C21 - N	114,9(4)	C21 - N - Ti	92,7(3)
O - C21 - C22	121,4(4)	N - C21 - C22	123,6(4)
Cg(1) - Ti - Cg(2)	141,31(8)	Cg(3) - Fe - Cg(4)	178,10(11)
roviny	úhel (°)	roviny	úhel (°)
kruh(1) - kruh(2)	37,1(2)	kruh(3) - kruh(4)	2,0(3)

* aritmetický průměr hodnot

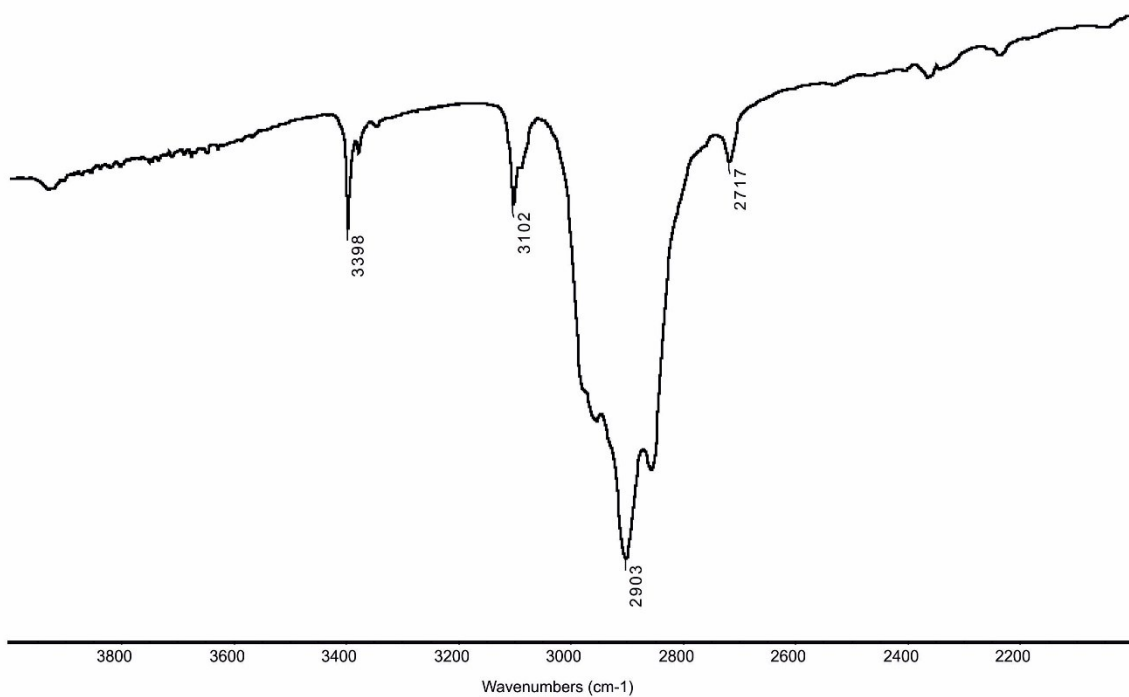
kruh(1) je tvořen atomy C1, C2, C3, C4, C5; centroid = Cg(1)

kruh(2) je tvořen atomy C11, C12, C13, C14, C15; centroid = Cg(2)

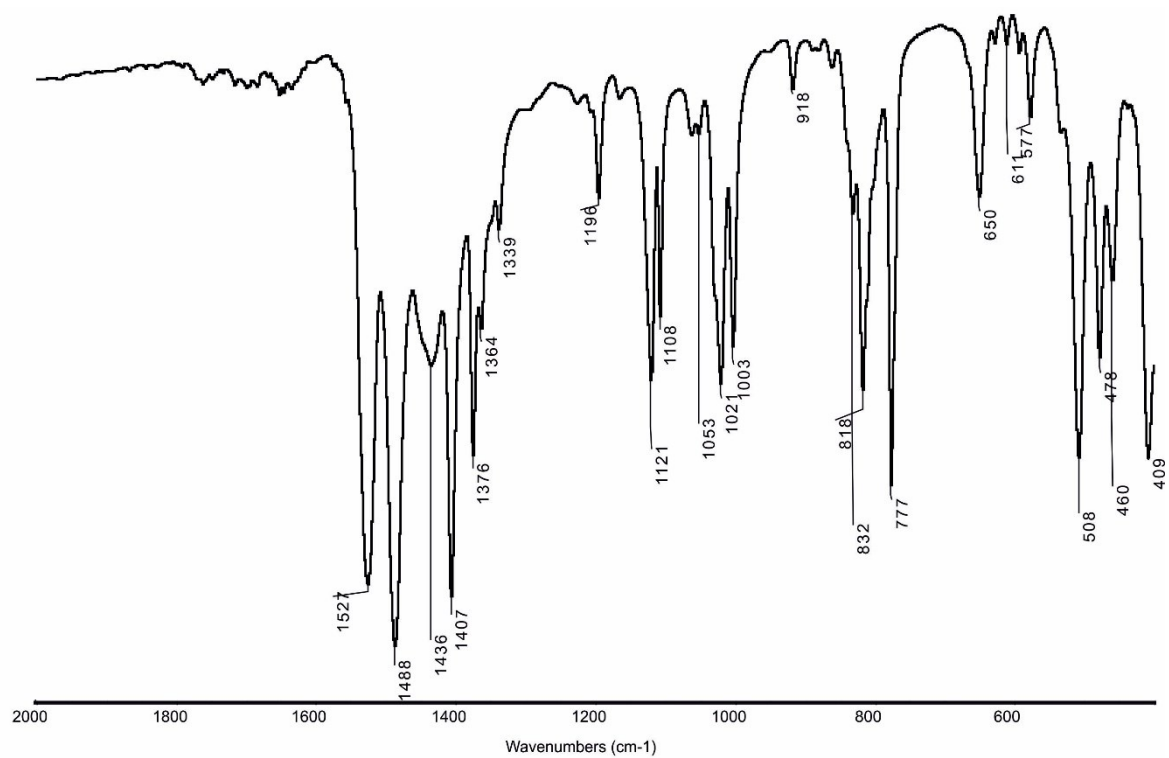
kruh(3) je tvořen atomy C22, C23, C24, C25, C26; centroid = Cg(3)

kruh(4) je tvořen atomy C27, C28, C29, C30, C31; centroid = Cg(4)

Paramagnetická sloučenina **D31** byla charakterizována také IR spektroskopií. Ve spektru jsou patrné vibrace odpovídající přítomnosti NH skupiny při vlnočtu 3398 cm⁻¹, podobné vibraci NH skupiny v produktu **C11** (3371 cm⁻¹). Dále je patrná přítomnost CH vazeb na cyklopentadienylovém kruhu ferrocenu při vlnočtu 3102 cm⁻¹ opět podobná této vibraci v komplexu **C11** (3096 cm⁻¹). Naopak ve spektru je patrný posun vibrace karbonylové skupiny CO při vlnočtu 1527 cm⁻¹. v porovnání s komplexem **C11** (1610 cm⁻¹) způsobený koordinací karbonylové skupiny k zirkoniu.



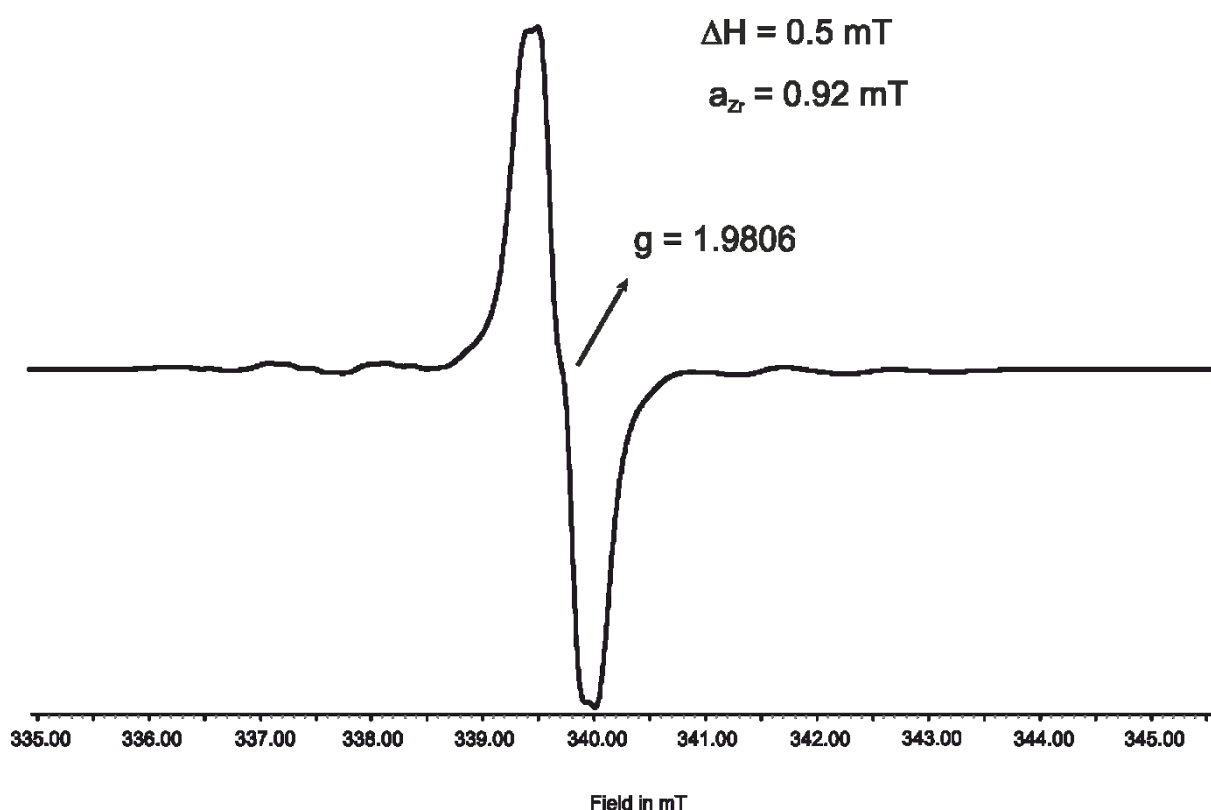
Obrázek 36 Transmisní IR spektrum sloučeniny **D31** v rozsahu 4000 – 2000 cm⁻¹



Obrázek 37 Transmisní IR spektrum sloučeniny **D31** v rozsahu 2000 – 400 cm⁻¹

Reakce titanocenového komplexu s B2

Pentametylovaný titanocenový komplex **A3** byl rovněž reagován s ferrocenovým thioamidem **B2**. Jako hlavní produkt reakce byla získána paramagnetická sloučenina titanu trojmocného **D32**. Při reakci došlo stejně jako při reakci se sloučeninou **B1** k eliminaci BTMSA a zvýšení mocenství titanu. Vodík z amidové skupiny na ferrocenu byl přenesen pravděpodobně na odstupující BTMSA ligand. Tuto skutečnost se nám však ani zde nepodařilo potvrdit měřením GC-MS. Získaný produkt se navíc nepodařilo izolovat v krystalické formě, neboť poskytuje pouze amorfni materiál. Přítomnost jedné sloučeniny titanu trojmocného se prokázala pomocí EPR spekter, poskytující pouze jeden signál s viditelným štěpením izotopů titanu ^{49}Ti a ^{47}Ti . Vzhledem k podobnosti EPR spekter látek **D31** a **D32** předpokládáme stejnou molekulovou strukturu obou komplexů. Roztok sloučeniny **D32** je opět jako roztoky ostatních derivátů síry popisovaných v této práci nestabilní na světle a dochází k jeho rozkladu na neznámé produkty.



Obrázek 38 EPR spektrum látky **D32**

Srovnání produktů reakcí

Krystalografická data:

Tabulka 7 Porovnání vybraných krystalografických dat pro struktury **C11**, **C21**, **C22** a **D31**.

	C11	C21	C22	D31
\sphericalangle Cg-M-Cg	135,92(6) °	131,84(5) °	130,28(4) °	141,31(8) °
\sphericalangle mezi Cp	46,3(2) °	50,39(18) °	52,77(11) °	37,1(2) °
N-M-C	88,48(11) °	87,6(1) °	88,81(6) °	-
Cp-M	2,284(4) Å	2,262(4) Å	2,259(4) Å	2,092(2) Å
N-M	2,254(3) Å	2,255(2) Å	2,294(2) Å	2,169(4) Å
H-M	2,10(5) Å	2,04 Å	2,14(2) Å	-
O-M nebo S-M	3,663(3) Å	3,692(2) Å	3,939(1) Å	2,175(3) Å
C=C	1,335(4) Å	1,331(5) Å	1,334(3) Å	-

Poznámka: úhel N-M-H a vzdálenost H-M odkazuje na agostický vodík.

Z dat v tabulce můžeme říci, že sloučeniny obsahující zirkonium se vůči sobě příliš neliší. Je ale vidět, že úhel mezi kruhy se mírně změní, když je jeden metyl nahrazen vodíkem. Dále je patrné prodloužení vazby dusík-zirkonium, když je kyslík nahrazen sírou, tedy její zeslabení. To koreluje se změnou vzdálenosti zirkonium-kyslík a zirkonium-síra, kdy taktéž dojde k prodloužení, třebaže tyto atomy mezi sebou nemají vazbu, pravděpodobně kvůli větší velikosti atomu síry oproti kyslíku.

Sloučenina **D31** se jednoznačně odlišuje co do vazebných vzdáleností, tak i do struktury molekuly. Tím se potvrzuje rozdíl mechanismů reakce mezi titanem a zirkoniem, který byl zmíněn v teoretické části.

NMR data:

Tabulka 8 Porovnání vybraných dat ^1H NMR.

NMR posuny (ppm)	C11	C21	C12	C22
=CSi(Me) ₃	0,57 a 0,59	0,48 a 0,53	0,55 a 0,65	0,48 a 0,60
C ₅ Me ₅	1,71	-	1,71	-

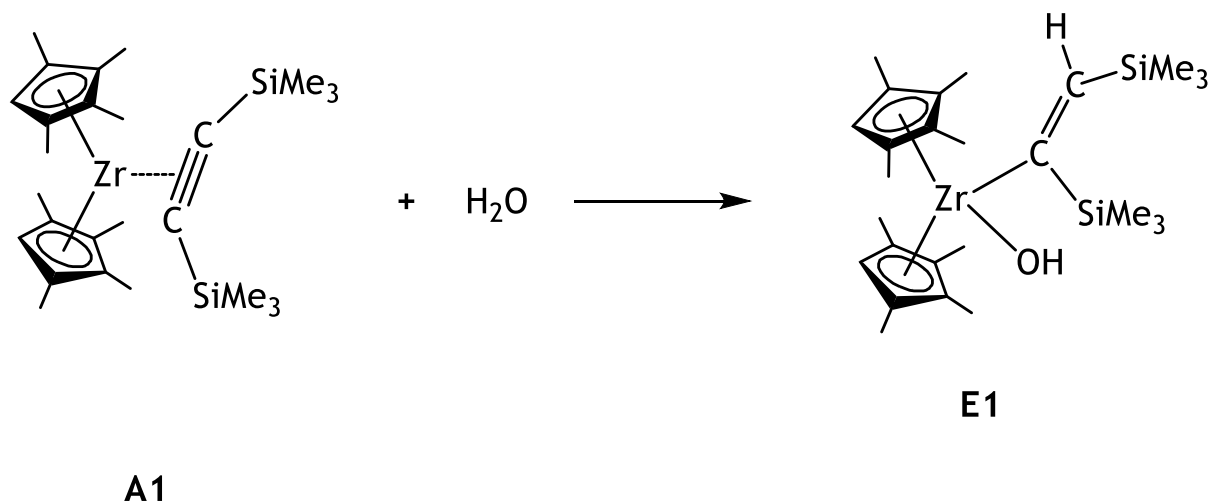
	-	1,46 a 1,70 a 1,77 a 1,97	-	1,46 a 1,66 a 1,85 a 1,97
C_5HMe_4	-	5,38	-	5,49
C_5H_4	4,11 a 4,75	4,08 a 4,69	4,16 a 4,99	4,14 a 4,96
C_5H_5	4,24	4,21	4,29	4,28
NH	4,75	4,85	-	-
$=CHSi(Me)_3$	7,87	7,70	7,90	7,72

Srovnání chemických posunů v 1H NMR spektrech sloučenin **C11**, **C12**, **C21** a **C22** ukazuje některé trendy. Chemický posun vodíku vázaného na alkenylovém ligandu vykazující agostickou interakci k zirkoniu je přítomností většího počtu methylových substituentů na cyklopentadienylových kruzích (sloučeniny **C11** a **C12**) posunut k nižšímu magnetickému poli. Stejný trend lze vypožorovat i pro methylové skupiny na alkenylovém ligandu. Naproti tomu posuny vodíků na methylových skupinách na cyklopentadienylovém kruhu nevykazují prakticky žádné ovlivnění vázaným ferrocenovým ligandem. Rozdíl mezi ferrocenovými ligandy lišícími se přítomností kyslíku či síry se projevuje pouze v posunech vodíků na cyklopentadienylovém kruhu ferrocenového ligandu zprostředkovávající vazbu k zirkoniu (posun k vyššímu poli). Všechny tyto efekty jsou způsobeny elektron donačními efekty methylových skupin ovlivňujícími elektronovou hustotu na atomu zirkonia.

Rozkladné reakce

Dvě hlavní nežádoucí reakce pozorované při experimentech jsou reakce výchozích látek a produktů s vodou a kyslíkem. Ty se mohou do reakčních nádob a zásobních baněk dostat při nedostatečně inertním prostředí, nebo společně s nedostatečně vysušeným rozpouštědlem. Produkty těchto nežádoucích reakcí jsou v případě komplexů titanu a zirkonia velmi stálé díky silné vazbě titanu a zirkonia ke kyslíku. Během experimentálních prací tak byly mimo požadované produkty získány monokrystaly tří produktů reakce s vodou nebo kyslíkem. Většinou se podařilo získat pouze omezené množství krystalického materiálu, a protože se nejednalo o cílenou syntézu, nebylo možné provést důkladnější charakterizaci nově vzniklých sloučenin pomocí spektroskopických metod. Nicméně molekulové struktury získané

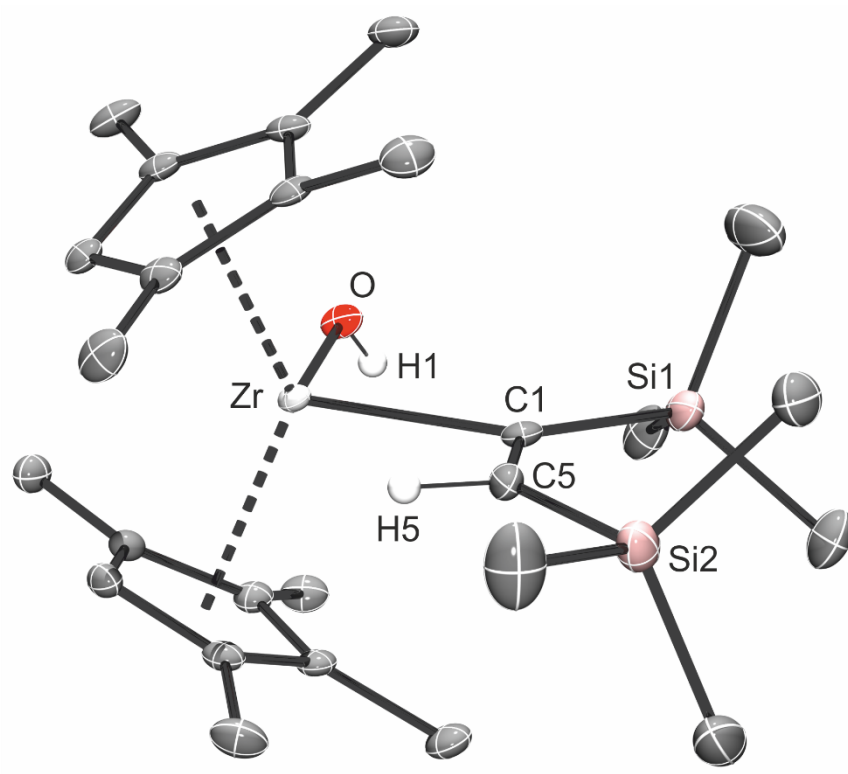
z rentgenostrukturní analýzy ukazují na chemické procesy probíhající v přítomnosti vody a kyslíku. Tyto výsledky mohou být podkladem pro další studie a cílené reakce a kyslíkem či vodou s cílem získané struktury definovaně připravit a popsat. První sloučeninou získanou hydrolyzou byla sloučenina zirkonocenu s tetramethylovaným cyklopentadienylovým kruhem **E1**. Tato sloučenina může být v systému reakcí popisovaných v této bakalářské práci připravena reakcí s vodou dvěma způsoby. S vodou reaguje výchozí zirkonocenový komplex **A2**. Dojde k oxidativní adici za tvorby hydroxylového ligandu vázaného na zirkonium a současně vodík je přenesen na BTMSA, viz obrázek 34. Druhou možností je reakce s vodou již vzniklého produktu **C21**, při níž by došlo po inserci molekuly vody do vazby zirkonium dusík k odstoupení molekuly **B1** a rovněž vzniku hydroxylového ligandu vázaného na zirkonium. Na základě dostupné literatury je pravděpodobnější možnost první, tedy hydrolyza výchozí sloučeniny **A2**, neboť podobná reakce byla popsána pro pentamethylovaný derivát Uwe Rosenthalem v roce 1999^[37].



Obrázek 39 Schéma vzniku sloučeniny **E1**.

Rozkladný produkt **E1** byl izolován ve formě monokrystalického materiálu, z něhož byla stanovena molekulová struktura. Látka krystalizuje v jednoklonné soustavě v prostorové grupě $C2/c$. NMR spektrum bylo změřeno, ale vzhledem k malému množství izolované látky nemělo vypovídající hodnotu. Samotná struktura je v podstatě analogická vzhledem k látkám série **C**, můžeme vidět přenos kyselého protonu, koordinaci aniontu na zirkonium, vznik agostického vodíku a ztrátu symetrie na BTMSA. Rozdíl můžeme vidět v délce vodíkové vazby mezi Zr a H5, která se u předchozích komplexů držela okolo hodnoty 2,15 Å, v tomto případě

je vzdálenost 2,53 Å. Taktéž ve srovnání s látkou **H1**, která obsahuje OH skupinu koordinovanou na zirkoniu, je vzdálenost Zr–O nižší, což ukazuje na pevnější koordinaci, pravděpodobně kvůli rozdílu v elektronových efektech mezi BTMSA a ferrocenovým ligandem.



*Obrázek 40 Molekulová struktura látky **E1**, vodíky, kromě H1 a H5 nejsou pro přehlednost zobrazeny. Hladina pravděpodobnosti pro elipsoidy teplotního pohybu je 30%.*

Tabulka 9 Vybrané atomové vzdálenosti a úhly pro molekulovou strukturu látky **E1**.

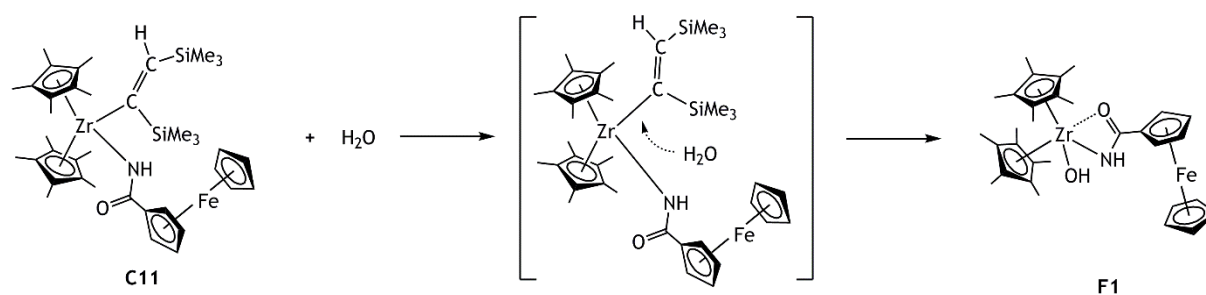
atomy	vzdálenost (Å)	atomy	vzdálenost (Å)
Zr - C _{kruh(1)}	2,571(4)	Zr - C _{kruh(2)}	2,571(4)
Zr - O	2,002(3)	Zr - C1	2,286(4)
O - H1	0,77(4)	C1 - C5	1,340(8)
Zr - H5	2,53	C5 - H5	0,950
C _{kruh(1)} - C _{kruh(1)}	1,417(7)	C _{kruh(1)} - C _{Me}	1,502(7)
C _{kruh(2)} - C _{kruh(2)}	1,412(8)	C _{kruh(2)} - C _{Me}	1,502(8)
atomy	úhel (°)	atomy	úhel (°)
O - Zr - C1	97,1(1)	Zr - O - H1	123(3)
Zr - C1 - Si1	130,4(2)	Zr - C1 - C5	101,3(3)
Si1 - C1 - C5	128,3(3)	H5 - C5 - C1	111,6
Cg(1) - Zr - Cg(2)	131,40(7)	C1 - Zr - H5	46
roviny	úhel (°)	roviny	úhel (°)
kruh(1) - kruh(2)	54,8(2)		

* aritmetický průměr hodnot

kruh(1) je tvořen atomy C9, C10, C11, C12, C13; centroid = Cg(1)

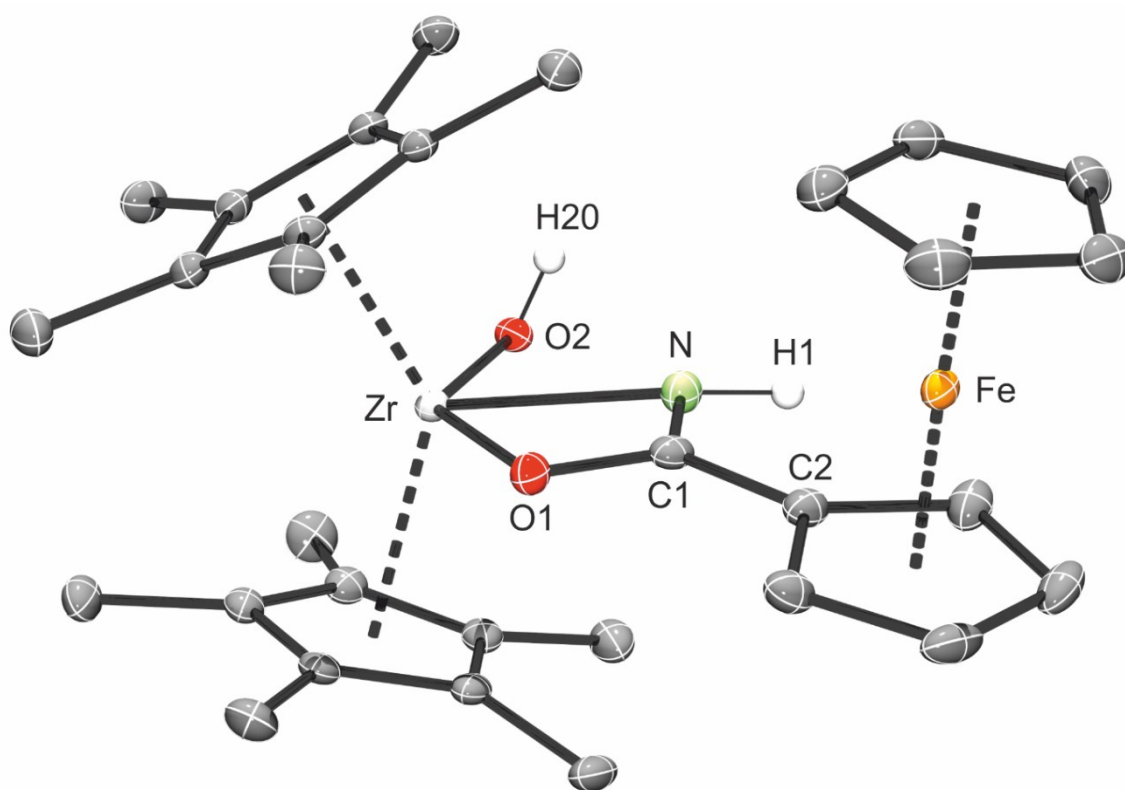
kruh(2) je tvořen atomy C18, C19, C20, C21, C22; centroid = Cg(2)

Výše uváděné tvrzení o vzniku sloučeniny **E1** může být podloženo pozorováním vzniku zirkonocenového komplexu **F1**. Jedná se o produkt reakce komplexu **C11** s vodou (viz obrázek 39). Aby mohl vzniknout komplex **F1** musí dojít k inerci molekuly vody do vazby zirkonium uhlík a odstoupení molekuly bis(trimethyl)ethylenu.



Obrázek 41 Schéma vzniku sloučeniny **F1**.

Sloučeniny **F1** bylo izolováno pouze malé množství ve formě monokrystalického materiálu. Molekulová struktura byla stanovena rentgenostrukturní analýzou, která prokázala přítomnost ferrocenového ligandu vázaného na zirkonocenový skelet pomocí atomů kyslíku a dusíku a další kyslíkový atom vázaný na zirkonium. Z určitého úhlu pohledu můžeme látku **F1** považovat za obdobu látky **D31** pro zirkonium, která je dodatečně stabilizována dalším ligandem vzhledem k rozdílné velikosti obou prvků a jejich odlišné stabilitě oxidačního stavu III. Taktéž nám existence této látky potvrzuje předpokládaný reakční mechanismus pro zirkonium, který nám říká, že v případě přítomnosti vhodného substrátu lze získat analogické produkty pro titan i zirkonium. Vazebná vzdálenost kyslíku O2 hydroxylové skupiny k zirkoniu činí 2,116(2) Å. Ferrocenový ligand je vázán k zirkoniu pomocí vazby Zr-N o vazebné délce 2,274(2) Å. Vzdálenost atomů O1 a Zr, která činí 2,295(1) Å ukazuje na koordinaci volného elektronového páru kyslíku na zirkonium. Odklonění atomu vodíku na dusíkovém atomu vázaném na zirkonium je způsobeno vodíkovou vazbou tohoto vodíku H1 k atomu kyslíku O2 hydroxylové skupiny na sousední molekule. Mezimolekulová vzdálenost těchto atomů činí 2,196 Å.



*Obrázek 42 Molekulová struktura látky **F1**, vodíky, kromě vodíku H1 a H20, nejsou pro přehlednost zobrazeny. Hladina pravděpodobnosti pro elipsoidy teplotního pohybu je 30%.*

Tabulka 10 Vybrané atomové vzdálenosti a úhly pro molekulovou strukturu látky **F1**.

atomy	vzdálenost (Å)	atomy	vzdálenost (Å)
Zr - C _{kruh(1)}	2,593(2)	Zr - C _{kruh(2)}	2,580(2)
Zr - O1	2,295(1)	Zr - O2	2,116(2)
Zr - N	2,274(2)	O1 - C1	1,284(3)
C1 - N	1,304(3)	C1 - C2	1,481(30)
N - H1	1,01(3)		
C _{kruh(1)} - C _{kruh(1)}	1,417(3)	C _{kruh(1)} - C _{Me}	1,501(4)
C _{kruh(2)} - C _{kruh(2)}	1,419(3)	C _{kruh(2)} - C _{Me}	1,500(4)
Fe - C _{kruh(3)}	2,048(2)	C _{kruh(3)} - C _{kruh(3)}	1,419(4)
Fe - C _{kruh(4)}	2,045(2)	C _{kruh(4)} - C _{kruh(4)}	1,415(4)
atomy	úhel (°)	atomy	úhel (°)
O1 - Zr - N	56,82(6)	O2 - Zr - N	80,70(7)
Zr - O1 - C1	94,0(1)	O1 - C1 - N	114,3(2)
O1 - C1 - C2	119,0(2)	N - C1 - C2	126,6(2)
Cg(1) - Zr - Cg(2)	136,08(3)	Cg(3) - Fe - Cg(4)	177,75(5)
roviny	úhel (°)	roviny	úhel (°)
kruh(1) - kruh(2)	42,50(13)	kruh(3) - kruh(4)	2,05(14)

* aritmetický průměr hodnot

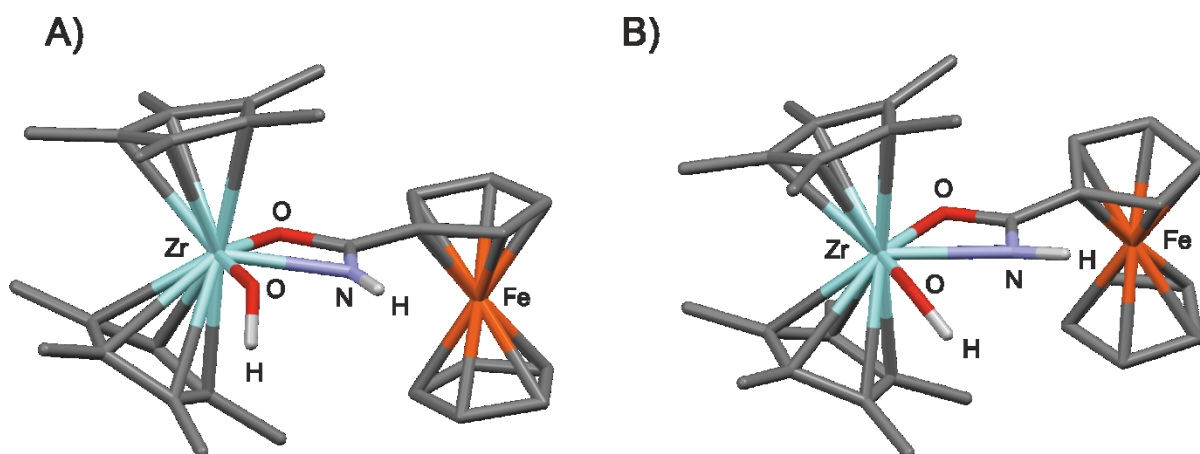
kruh(1) je tvořen atomy C12, C13, C14, C15, C16; centroid = Cg(1)

kruh(2) je tvořen atomy C22, C23, C24, C25, C26; centroid = Cg(2)

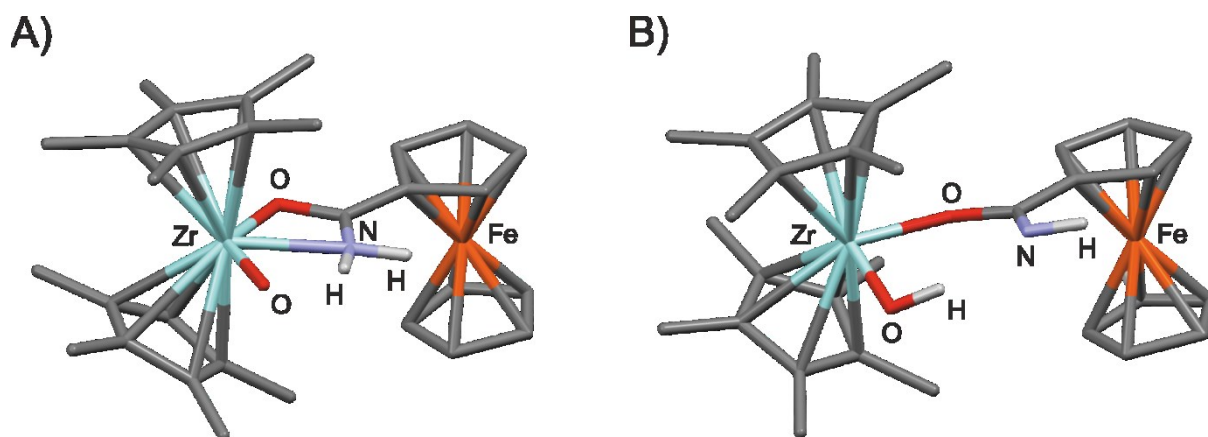
kruh(3) je tvořen atomy C2, C3, C4, C5, C6; centroid = Cg(3)

kruh(4) je tvořen atomy C7, C8, C9, C10, C11; centroid = Cg(4)

Z rentgenostrukturní analýzy nebylo možné s jistotou určit polohu atomů vodíku s výjimkou atomu H1 na dusíku. Pro objasnění molekulové struktury a přítomnosti hydroxylové skupiny byla molekula podrobena teoretickým výpočtům. Byly počítány dva mezní případy, kdy v jednom je přítomna hydroxylová skupina a skupina NH vázaná na zirkonium (obrázek 38). Ve druhém případě se jednalo o amidovou skupinu na ferrocenovém ligandu vázanou na zirkonium a atom kyslíku vázaný na zirkonium (obrázek 39).

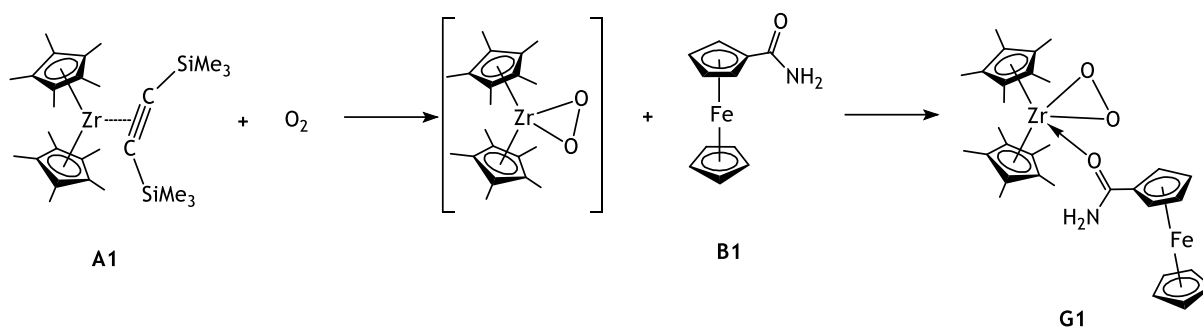


Obrázek 43 První (A) a konečný (B) stav molekuly **F1** během geometrické optimalizace.

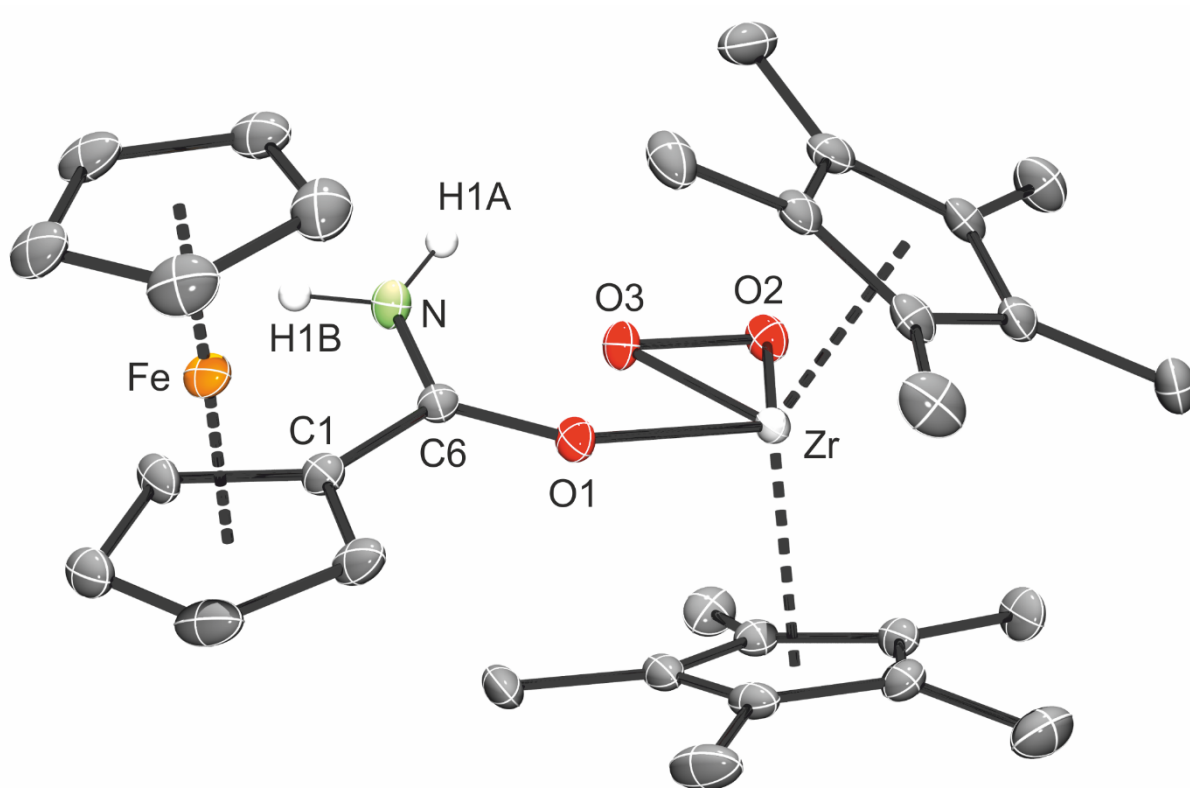


Obrázek 44 První (A) a konečný (B) stav molekuly **F1** během geometrické optimalizace.

Třetí sloučeninou izolovanou z reakční směsi **A1** a **B1** je zirkonocenový komplex **G1**. Jedná se o peroxidový komplex zirkonocenu s pentametylovanými cyklopentadienylovými ligandy stabilizovaný koordinovanou molekulou ferrocenu **B1**. Sloučenina vznikla pravděpodobně přítomností molekul kyslíku v reakční směsi, kde pomocí oxidativní adice molekuly kyslíku a uvolnění molekuly BTMSA dochází k tvorbě peroxidového komplexu, který je nestabilní a koordinuje molekulu ferrocenu **B1** přes atom kyslíku.



Obrázek 45 Schéma vzniku sloučeniny **G1**.



Obrázek 46 Molekulová struktura látky **G1**, vodíky, kromě vodíků amidové skupiny, nejsou pro přehlednost zobrazeny. Hladina pravděpodobnosti pro elipsoidy teplotního pohybu je 30%.

Peroxo komplex **G1** krystaluje v triklinické soustavě v prostorové grupě *P1*. Na struktuře látky **G1** je velmi dobře vidět velká afinita zirkonia ke kyslíku, jsou na něm vázány tři atomy kyslíku. Vazba Zr-O2 2,061(3) Å má přibližně stejnou délku jako Zr-O3 2,062(3) Å a společně s jednoduchou vazbou mezi atomy kyslíku O2 a O3 o velikosti 1,491(3) Å ukazují na peroxidový

ligand^[38] vázaný na zirkonium. Vzdálenost atomu kyslíku O1 k zirkoniu 2,231(2) Å ukazuje na koordinaci molekuly **B1**.

Tabulka 11 Vybrané atomové vzdálenosti a úhly pro molekulovou strukturu látky **G1**.

atomy	vzdálenost (Å)	atomy	vzdálenost (Å)
Zr - C _{kruh(1)}	2,569(5)	Zr - C _{kruh(2)}	2,566(5)
Zr - O1	2,231(2)	Zr - O2	2,061(3)
Zr - O3	2,062(3)	O2 - O3	1,491(3)
O1 - C1	1,253(5)	C6 - C1	1,468(5)
C1 - N	1,340(6)		
C _{kruh(1)} - C _{kruh(1)}	1,422(8)	C _{kruh(1)} - C _{Me}	1,499(8)
C _{kruh(2)} - C _{kruh(2)}	1,411(7)	C _{kruh(2)} - C _{Me}	1,504(8)
Fe - C _{kruh(3)}	2,051(6)	C _{kruh(3)} - C _{kruh(3)}	1,425(8)
Fe - C _{kruh(4)}	2,040(7)	C _{kruh(4)} - C _{kruh(4)}	1,412(8)
atomy	úhel (°)	atomy	úhel (°)
O1 - Zr - O3	82,7(1)	O2 - Zr - O3	42,4(1)
Zr - O1 - C6	137,5(3)	O1 - C6 - N	121,8(4)
O1 - C6 - C1	120,0(4)	N - C6 - C1	118,2(4)
Cg(1) - Zr - Cg(2)	137,89(8)	Cg(3) - Fe - Cg(4)	177,48(12)
roviny	úhel (°)	roviny	úhel (°)
kruh(1) - kruh(2)	40,7(3)	kruh(3) - kruh(4)	1,9(3)

* aritmetický průměr hodnot

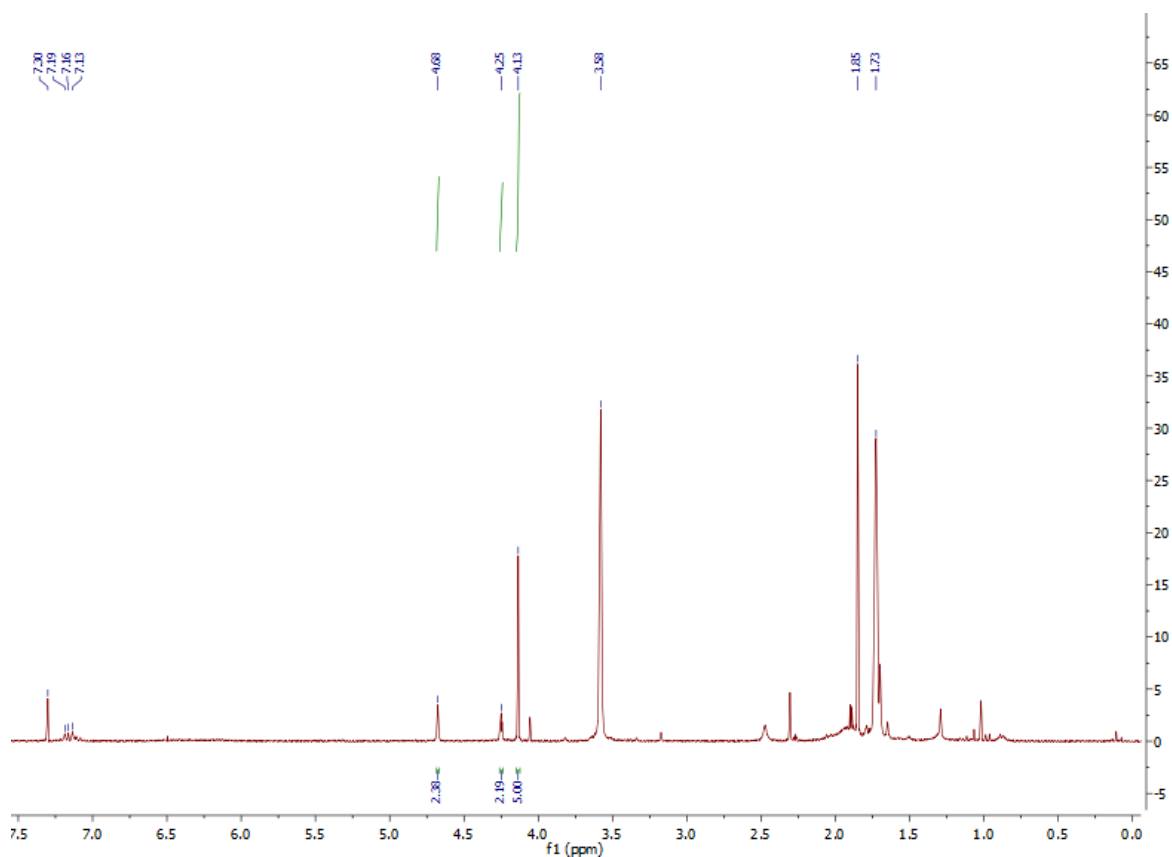
kruh(1) je tvořen atomy C12, C13, C14, C15, C16; centroid = Cg(1)

kruh(2) je tvořen atomy C22, C23, C24, C25, C26; centroid = Cg(2)

kruh(3) je tvořen atomy C1, C2, C3, C4, C5; centroid = Cg(3)

kruh(4) je tvořen atomy C7, C8, C9, C10, C11; centroid = Cg(4)

Ze získaného krystalického materiálu bylo naměřeno spektrum ¹H NMR v deuterovaném THF z důvodu nízké rozpustnosti sloučeniny v toluenu (obrázek 46).



Obrázek 47: ^1H NMR spektrum látky **G1**

Ve spektru je vidět přítomnost ferrocenového ligandu s posuny dvou dvojic vodíků na substituovaném ferrocenovém kruhu při 4,25 a 4,68 ppm. Dále je patrný signál pěti ekvivalentních vodíků na druhém ferrocenovém cyklopentadienylovém kruhu při 4,13 ppm. Chemické posuny methylových skupin na zirkonocenovém fragmentu jsou pravděpodobně překryty signálem rozpouštědla v oblasti okolo 1,7 ppm. Výše uvedené chemické posuny prakticky odpovídají chemickým posunům naměřeným pro samotnou molekulu **B1**, což potvrzuje koordinační charakter vazby této molekuly ve sloučenině **G1**. Spektrum obsahuje další rozkladné produkty ukazující, že i tento peroxidový komplex je nestabilní vůči vlhkosti.

Díky přítomnosti peroxidové skupiny na zirkoniu by se tato látka mohla dát použít, v případě nalezení definované přípravy, jako slabé oxidační činidlo pro organickou chemii.

Závěr

Během vypracování bakalářské práce se potvrdila očekávaná reaktivita elektronově deficitních sendvičových komplexů IV. vedlejší skupiny (zirkonia a titanu), v oxidačním stavu II, k amidovou a thioamidovou skupinou substituovaným ferrocenovým ligandům.

Celkem bylo připraveno a popsáno 10 nových sloučenin, z nichž jedna byla použita jako výchozí látka a tři komplexy vznikly neočekávaně jako rozkladné produkty s vodou a kyslíkem.

Zde je vhodné uvést, že předpoklady vycházející z dostupné literatury v teoretické části se ukázaly jako většinou pravdivé. Došlo ke vzniku kombinovaného komplexu dvou kovů, přičemž roli můstku ve všech případech sehrála amidová skupina.

V případě zirkonia došlo k tvorbě vazby Zr-N a vzniku agostického vodíku ve všech případech, kdy nebylo porušeno inertní prostředí, což odpovídá reakcím z teoretické části, které obsahovaly kyselý vodík. Na druhé straně nedošlo ke koordinaci kyslíku ani síry z (thio)amidové skupiny v žádném z očekávaných produktů. V případě rozkladných produktů byla koordinace kyslíku silně preferována oproti dusíku, v jednom případě došlo ke vzniku 4-členného cyklu.

Ačkoliv je zirkonium z obou požitých kovů ten větší, reakce s dvojnásobným nadbytkem ferrocenového ligandu dala vzniknout pouze známým typům produktů, což nám potvrzuje sterickou náročnost ferrocenových ligandů, a i když je jejich afinita k výchozí látce značná, není dostatečná, aby docházelo k nahrazení cyklopentadienylových ligandů.

V případě reakcí s titanem svou roli jednoznačně sehrál rozdílný mechanismus reakce, jak můžeme vidět v jediném vykrytalovaném produktu. Ten se nejvíce blíží rozkladnému produktu zirkonocenového komplexu po reakci s vodou, což je nejspíše dáno větší velikostí koordinační sféry zirkonia, které vedle bidentátně vázaného ferrocenového ligandu ještě mělo dost místa na koordinaci OH skupiny. Vzhledem k tomu, že tento produkt vznikl po reakci s jednou molekulou substrátu, můžeme potvrdit rozdílné mechanismy reakcí pro zirkonium a titan.

Během práce se projevila nestálost připravených sloučenin na vzdušnou vlhkost a kyslík, což vedlo k získání několika originálních molekulových struktur. Zvláště molekula

zirkonocenu obsahující peroxidový ligand může nabídnout precedens při studiu aktivace molekuly kyslíku nízkovalemtními metallocenovými komplexy a mohla by být dobrým výchozím bodem pro další výzkum tohoto typu komplexů či jejich další aplikace na poli syntetické chemie.

Literatura

- [1] a) N. J. Long, *Metallocenes : Introduction to Sandwich Complexes*, John Wiley and Sons Ltd, Oxford, United Kingdom, **1998**, p; b) H. Werner, *Angewandte Chemie-International Edition* **2012**, *51*, 6052-6058.
- [2] G. Wilkinson, M. Rosenblum, M. C. Whiting and R. B. Woodward, *Journal of the American Chemical Society* **1952**, *74*, 2125-2126.
- [3] A. Togni and T. Hayashi, *Ferrocenes: Homogeneous Catalysis, Organic Synthesis, Materials Science*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, **1995**, p.
- [4] S. Coriani, A. Haaland, T. Helgaker and P. Jørgensen, *ChemPhysChem* **2006**, *7*, 245-249.
- [5] E. W. Abel, N. J. Long, K. G. Orrell, A. G. Osborne and V. Sik, *Journal of Organometallic Chemistry* **1991**, *403*, 195-208.
- [6] J. S. P. T. R. Lee in *Carbon-Bridged Ferrocenophanes*, Vol. **2004**, pp. 131-157.
- [7] a) P. Štěpnička, *Ferrocenes: Ligands, Materials and Biomolecules*, John Wiley and Sons, **2008**, p; b) G. Kutschera, C. Kratky, W. Weissensteiner and M. Widhalm, *Journal of Organometallic Chemistry* **1996**, *508*, 195-208.
- [8] V. Haber, *Koordinální chemie II*, SPN, Praha, **1981**, p.
- [9] F. Rebiere, O. Samuel and H. B. Kagan, *Tetrahedron Letters* **1990**, *31*, 3121-3124.
- [10] S. I. Troyanov, H. Antropiusová and K. Mach, *Journal of Organometallic Chemistry* **1992**, *427*, 49-55.
- [11] U. Rosenthal, A. Ohff, W. Baumann, A. Tillack, H. Görls, V. V. Burlakov and V. B. Shur, *Journal of Organometallic Chemistry* **1994**, *484*, 203-207.
- [12] S. Mansel, D. Thomas, C. Lefeber, D. Heller, R. Kempe, W. Baumann and U. Rosenthal, *Organometallics* **1997**, *16*, 2886-2890.
- [13] V. V. Burlakov, A. V. Polyakov, A. I. Yanovsky, Y. T. Struchkov, V. B. Shur, M. E. Vol'pin, U. Rosenthal and H. Görls, *Journal of Organometallic Chemistry* **1994**, *476*, 197-206.
- [14] C. Lefeber, A. Ohff, A. Tillack, W. Baumann, R. Kempe, V. V. Burlakov, U. Rosenthal and H. Görls, *Journal of Organometallic Chemistry* **1995**, *501*, 179-188.
- [15] R. Beckhaus, M. Wagner, V. V. Burlakov, W. Baumann, N. Peulecke, A. Spannenberg, R. Kempe and U. Rosenthal, *Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie* **1998**, *624*, 129-134.

- [16] D. Thomas, N. Peulecke, V. V. Burlakov, B. Heller, W. Baumann, A. Spannenberg, R. Kempe, U. Rosenthal and R. Beckhaus, *Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie* **1998**, *624*, 919-924.
- [17] a) R. Kempe, A. Spannenberg, C. Lefeber, T. Zippel and U. Rosenthal, *Zeitschrift Fur Kristallographie-New Crystal Structures* **1998**, *213*, 791-792; b) C. Lefeber, P. Arndt, A. Tillack, W. Baumann, R. Kempe, V. V. Burlakov and U. Rosenthal, *Organometallics* **1995**, *14*, 3090-3093.
- [18] A. Ohff, S. Pulst, C. Lefeber, N. Peulecke, P. Arndt, V. V. Burlakov and U. Rosenthal, *Synlett* **1996**, *1996*, 111-118.
- [19] P. Arndt, V. V. Burlakov, U. Jager-Fiedler, M. Klahn, A. Spannenberg, W. Baumann and U. Rosenthal, *Collection of Czechoslovak Chemical Communications* **2007**, *72*, 475-491.
- [20] R. Kempe, A. Spannenberg, N. Peulecke and U. Rosenthal, *Zeitschrift Fur Kristallographie-New Crystal Structures* **1998**, *213*, 425-426.
- [21] N. Peulecke, A. Ohff, W. Baumann, R. Kempe, V. V. Burlakov and U. Rosenthal, *Journal of Organometallic Chemistry* **1996**, *520*, 235-239.
- [22] M. Horacek, P. Stepnicka, J. Kubista, R. Gyepes and K. Mach, *Organometallics* **2004**, *23*, 3388-3397.
- [23] G. Sheldrick, *Acta Crystallographica Section C* **2015**, *71*, 3-8.
- [24] L. Farrugia, *Journal of Applied Crystallography* **2012**, *45*, 849-854.
- [25] A. Spek, *Acta Crystallographica Section D* **2009**, *65*, 148-155.
- [26] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, Williams, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman and D. J. Fox in *Gaussian 16 Rev. A.03, Vol.* Wallingford, CT, **2016**.
- [27] Y. Zhao and D. G. Truhlar, *Theoretical Chemistry Accounts* **2008**, *120*, 215-241.

- [28] a) W. R. Wadt and P. J. Hay, *The Journal of Chemical Physics* **1985**, *82*, 284-298; b) P. J. Hay and W. R. Wadt, *The Journal of Chemical Physics* **1985**, *82*, 270-283; c) P. J. Hay and W. R. Wadt, *The Journal of Chemical Physics* **1985**, *82*, 299-310.
- [29] a) G. A. Petersson, A. Bennett, T. G. Tensfeldt, M. A. Al-Laham, W. A. Shirley and J. Mantzaris, *The Journal of Chemical Physics* **1988**, *89*, 2193-2218; b) G. A. Petersson and M. A. Al-Laham, *The Journal of Chemical Physics* **1991**, *94*, 6081-6090.
- [30] E. D. Glendening, J. K. Badenhoop, A. E. Reed, J. E. Carpenter, J. A. Bohmann, C. M. Morales, C. R. Landis and F. Weinhold in *NBO 6 (version 6.0.19)*, Vol. Weinhold, Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison, WI., **2013**.
- [31] J. Hiller, U. Thewalt, M. Polasek, L. Petrusova, V. Varga, P. Sedmera and K. Mach, *Organometallics* **1996**, *15*, 3752-3759.
- [32] V. Varga, K. Mach, M. Polasek, P. Sedmera, J. Hiller, U. Thewalt and S. I. Troyanov, *Journal of Organometallic Chemistry* **1996**, *506*, 241-251.
- [33] P. C. Reeves, *Organic Syntheses* **1977**, *56*, 28.
- [34] D. Plažuk, J. Zakrzewski, A. Rybarczyk-Pirek and S. Domagała, *Journal of Organometallic Chemistry* **2005**, *690*, 4302-4308.
- [35] U. Rosenthal, V. V. Burlakov, P. Arndt, W. Baumann and A. Spannenberg, *Organometallics* **2003**, *22*, 884-900.
- [36] P. Stepnicka, I. Cisarova, D. Niznansky and S. Bakardjieva, *Polyhedron* **2010**, *29*, 134-141.
- [37] P. M. Pellny, V. V. Burlakov, W. Baumann, A. Spannenberg and U. Rosenthal, *Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie* **1999**, *625*, 910-918.
- [38] S. C. Abrahams and J. Kalnajs, *Acta Crystallographica* **1955**, *8*, 503-506.

Seznam obrázků

Obrázek 1: Krystalová struktura ferrocenu	12
Obrázek 2: reakční schéma Cp_2M -BTMSA komplexů.....	18
Obrázek 3 dimerní titanocen.....	18
Obrázek 4: produkty reakce komplexu Cp_2Zr (BTMSA) s (zleva): acetonem, ethenem a ethenem za snížené teploty	19
Obrázek 5: produkty reakce komplexu Cp_2Ti (BTMSA) s látkami s vnitřní trojnou vazbou.....	19
Obrázek 6: produkt reakce komplexu Cp_2^*Ti (BTMSA) s látkou obsahující terminální trojnou vazbu	20
Obrázek 7: produkty reakce komplexů Cp_2Ti (BTMSA) a Cp_2Zr (BTMSA) s acetylenem.....	20
Obrázek 8: produkty reakce komplexu Cp_2Zr (BTMSA) s (zleva): $PhN=CMePh$, $HN=CPh_2$, $PhN=CHPh$ a $MeN=CHPh$	21
Obrázek 9: produkty reakce komplexů Cp_2Ti (BTMSA) a Cp_2Zr (BTMSA) s aminy.....	22
Obrázek 10: (zleva) produkt reakce komplexu Cp_2Ti (BTMSA) s benzaldehydem, Cp_2Zr (BTMSA) s benzofenonem, Cp_2Zr (BTMSA) s benzaldehydem (meziprodukt) a konečný produkt této reakce	22
Obrázek 11 reakční schéma komplexu A2 s ferrocenem substituovaným terminálním acetylenem.....	23
Obrázek 12 příprava sloučeniny A1	27
Obrázek 13 příprava sloučeniny A2	28
Obrázek 14 příprava sloučeniny C1	28
Obrázek 15 příprava sloučeniny B1	29
Obrázek 16 příprava sloučeniny B2	31
Obrázek 17: reakční schéma pro reakci látek A1 a B1	32
Obrázek 18 reakční schéma pro reakci látek A1 a B2	33
Obrázek 19: reakční schéma pro reakci látek A2 a B1	34
Obrázek 20: reakční schéma pro reakci látek A2 a B2	35
Obrázek 21: reakční schéma pro reakci látek A3 a B1	36
Obrázek 22: reakční schéma pro reakci látek A3 a B2	37
Obrázek 23 reakční schéma pro reakce A1 a A2 s B1	39
Obrázek 24 1H NMR spektrum látky C11	40
Obrázek 25 1H NMR spektrum látky C21	41
Obrázek 26: molekulová struktura látky C11 (s výjimkou agostického vodíku a vodíku na atomu dusíku nejsou vodíkové atomy pro lepší přehlednost zobrazeny). Hladina pravděpodobnosti pro elipsoidy teplotního pohybu je 30%.	42
Obrázek 27: Molekulová struktura látky C21 (s výjimkou agostického vodíku a vodíku na atomu dusíku nejsou atomy vodíku pro lepší přehlednost zobrazeny). Hladina pravděpodobnosti pro elipsoidy teplotního pohybu je 30%.	44
Obrázek 28 Transmisní IR spektrum sloučeniny C11 v rozsahu $4000 - 2000\text{ cm}^{-1}$	46
Obrázek 29 Transmisní IR spektrum sloučeniny C11 v rozsahu $2000 - 400\text{ cm}^{-1}$	46
Obrázek 30 reakční schéma pro reakce A1 a A2 s B2	47

Obrázek 31: ^1H NMR spektrum látky C22	48
Obrázek 32: molekulová struktura látky C22 (s výjimkou agostického vodíku nejsou atomy vodíku zobrazeny pro lepší přehlednost). Hladina pravděpodobnosti pro elipsoidy teplotního pohybu je 30%.....	49
Obrázek 33 Reakční schéma vzniku látky D31	51
Obrázek 34: EPR spektrum látky D31	51
Obrázek 35: Molekulová struktura látky D31 , vodíky, kromě H1, nejsou pro přehlednost zobrazeny. Hladina pravděpodobnosti pro elipsoidy teplotního pohybu je 30%.....	52
Obrázek 36 Transmisní IR spektrum sloučeniny D31 v rozsahu $4000 - 2000 \text{ cm}^{-1}$	54
Obrázek 37 Transmisní IR spektrum sloučeniny D31 v rozsahu $2000 - 400 \text{ cm}^{-1}$	54
Obrázek 38 EPR spektrum látky D32	55
Obrázek 39 Schéma vzniku sloučeniny E1	58
Obrázek 40 Molekulová struktura látky E1 , vodíky, kromě H1 a H5 nejsou pro přehlednost zobrazeny. Hladina pravděpodobnosti pro elipsoidy teplotního pohybu je 30%.....	59
Obrázek 41 Schéma vzniku sloučeniny F1	60
Obrázek 42 Molekulová struktura látky F1 , vodíky, kromě vodíku H1 a H20, nejsou pro přehlednost zobrazeny. Hladina pravděpodobnosti pro elipsoidy teplotního pohybu je 30%.	61
Obrázek 43 První (A) a konečný (B) stav molekuly F1 během geometrické optimalizace.....	63
Obrázek 44 První (A) a konečný (B) stav molekuly F1 během geometrické optimalizace.....	63
Obrázek 45 Schéma vzniku sloučeniny G1	64
Obrázek 46 Molekulová struktura látky G1 , vodíky, kromě vodíků amidové skupiny, nejsou pro přehlednost zobrazeny. Hladina pravděpodobnosti pro elipsoidy teplotního pohybu je 30%.....	64
Obrázek 47: ^1H NMR spektrum látky G1	66

Seznam tabulek

Tabulka 1 Krystalografická data struktur C11 , C21 , C22 a D31	25
Tabulka 2 Krystalografická data struktur E1 , F1 a G1	26
Tabulka 3 Vybrané atomové vzdálenosti a úhly pro molekulovou strukturu látky C11	43
Tabulka 4 Vybrané atomové vzdálenosti a úhly pro molekulovou strukturu látky C21	45
Tabulka 5 Vybrané atomové vzdálenosti a úhly pro molekulovou strukturu látky C22	50
Tabulka 6 Vybrané atomové vzdálenosti a úhly pro molekulovou strukturu látky D31	53
Tabulka 7 Porovnání vybraných krystalografických dat pro struktury C11 , C21 , C22 a D31	56
Tabulka 8 Porovnání vybraných dat ^1H NMR.	56
Tabulka 9 Vybrané atomové vzdálenosti a úhly pro molekulovou strukturu látky E1	60
Tabulka 10 Vybrané atomové vzdálenosti a úhly pro molekulovou strukturu látky F1	62
Tabulka 11 Vybrané atomové vzdálenosti a úhly pro molekulovou strukturu látky G1	65