

UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE
Přírodovědecká fakulta

Studijní program: Chemie
Studijní obor: Chemie v přírodních vědách



Miloš Večeřa

Příprava metallocenových komplexů titanu a zirkonia s pendantními
nitrilovými skupinami

Preparation of metallocene complexes of titanium and zirconium
with pendant nitrile groups

Bakalářská práce

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

Konzultant: RNDr. Martin Lamač, Ph.D.

Praha 2014

Prohlášení:

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

V Praze 22. května 2014.

Miloš Večeřa

Poděkování:

Mé poděkování patří především mému konzultantovi RNDr. Martinu Lamačovi, Ph.D. za pomoc, vstřícnost a trpělivost při vypracování této práce, za podporu při studiu a za naměřená NMR a IČ spektra. Dále bych chtěl poděkovat RNDr. Ivaně Císařové, CSc. za provedení rentgenostrukturních analýz, RNDr. Jiřímu Kubišovi, Ph.D. za měření hmotnostních spekter, RNDr. Jiřímu Pinkasovi, Ph.D. za měření některých NMR spekter a RNDr. Lidmile Petrusové, CSc. za stanovení bodů tání. Ještě bych poděkoval vedoucímu bakalářské práce RNDr. Petru Štěpničkovi, Ph.D. za dodatečné připomínky a zaštitění bakalářského projektu na Přírodovědecké fakultě UK.

Poděkování také patří kolegům z Oddělení syntézy a katalýzy Ústavu fyzikální chemie J. Heyrovského AVČR za příjemné a kreativní pracovní prostředí.

Práce vznikla v souvislosti s řešením grantu GA ČR P207/10-P200.

Obsah:

Shrnutí.....	5
Abstract.....	6
1 Úvod.....	7
1.1 Cyklopentadienylové komplexy prvků 4. skupiny.....	7
1.2 Substituované cyklopentadienylové ligandy v komplexech prvků 4. skupiny.....	13
1.3 Cíle práce.....	20
2 Výsledky a diskuze.....	21
2.1 Příprava ligandů a metallocenových komplexů.....	21
2.2 Spektra NMR.....	24
2.3 Hmotnostní spektra.....	28
2.4 Infračervená spektra.....	28
2.5 Rentgenová strukturní analýza.....	29
3 Závěr.....	33
4 Experimentální část.....	34
4.1 Použité techniky a chemikálie.....	34
4.2 použité instrumentální metody.....	34
4.3 Syntetická část.....	35
4.3.1 Příprava 6,6-dimethylfulvenu (1).....	35
4.3.2 Příprava (C ₅ H ₄ CMe ₂ CMe ₂ CN)Li (2).....	35
4.3.3 Příprava [(η ⁵ -C ₅ Me ₅)(η ⁵ -C ₅ H ₄ CMe ₂ CMe ₂ CN)TiCl ₂] (3).....	36
4.3.4 Příprava [(η ⁵ -C ₅ Me ₅)(η ⁵ -C ₅ H ₄ CMe ₂ CMe ₂ CN)ZrCl ₂] (4).....	37
4.3.5 Příprava spiro[2.4]hepta-4,6-dienu (5).....	37
4.3.6 Příprava (C ₅ H ₄ CH ₂ CH ₂ CMe ₂ CN)Li (6).....	38
4.3.7 Příprava [(η ⁵ -C ₅ Me ₅)(η ⁵ -C ₅ H ₄ CH ₂ CH ₂ CMe ₂ CN)TiCl ₂] (7).....	38
4.3.8 Příprava [(η ⁵ -C ₅ Me ₅)(η ⁵ -C ₅ H ₄ CH ₂ CH ₂ CMe ₂ CN)ZrCl ₂] (8).....	39
4.4 Rentgenová strukturní analýza.....	39
5 Seznam použitých zkratk.....	41
6 Literatura.....	42

Shrnutí:

Byly připraveny dvě cyklopentadienidové soli s pendantními nitrilovými skupinami ve formě příslušných lithných solí a tyto soli byly dále využity pro přípravu metalocenových komplexů titanu a zirkonia. Jeden z ligandů již byl v literatuře popsán, druhý je nový, stejně jako všechny připravené metalocenové komplexy prvků 4. skupiny. Výchozími látkami uvedených syntéz byly 6,6-dimethylfulven a spiro[2.4]hepta-4,6-dien, které nukleofilním atakem 2-lithio-2-methylpropannitrilu poskytly příslušné substituované cyklopentadienidy lithné. Ty byly charakterizovány ^1H a ^{13}C NMR a infračervenou spektroskopií. Z těchto lithných solí byly připraveny reakcí s Cp^*TiCl_3 a Cp^*ZrCl_3 příslušné metalocen dichloridy. Rentgenostrukturní analýzou byly objasněny struktury připravených titanocen dichloridů v pevné fázi, které mohly být porovnány se známou strukturou dříve připraveného homologického derivátu. Odpovídající zirkonocen dichloridy se bohužel vykrystalizovat nepodařilo. Kromě toho byly všechny připravené metaloceny charakterizovány ^1H a ^{13}C NMR spektroskopií, infračervenou spektroskopií a hmotnostní spektrometrií. U krystalických titanocen dichloridů byly také stanoveny body tání a provedena elementární analýza. Zejména připravené lithné soli substituovaných cyklopentadienů mohou být využity pro navazující práci. Mohou sloužit jako výchozí materiály pro přípravu nových bifunkčních ligandů, případně i organometalických komplexů s jinými přechodnými kovy.

Klíčová slova: substituované cyklopentadienylové ligandy, nitril, lithná sůl, titanocen, zirkonocen, rentgenostrukturní analýza, jaderná magnetická rezonance, hmotnostní spektrometrie, infračervená spektroskopie

Abstract:

Two cyclopentadienide salts with pendant nitrile groups were prepared in the form of their corresponding lithium salts and these salts were utilized for the preparation of titanium and zirconium metallocene complexes. One of the ligands was already described in the literature, while the other as well as all the prepared group 4 metallocene complexes are new compounds. Starting materials for these syntheses were 6,6-dimethylfulvene and spiro[2.4]hepta-4,6-diene which, upon a nucleophilic attack by 2-lithio-2-methylpropanenitrile, afforded the corresponding substituted lithium cyclopentadienides, which were characterized by ^1H and ^{13}C NMR spectroscopy and infrared spectroscopy. Then lithium salts were reacted with Cp^*TiCl_3 and Cp^*ZrCl_3 to give the corresponding metallocene dichlorides. Solid-state structures of the prepared titanocene dichlorides were elucidated by means of single crystal X-ray diffraction analysis. The obtained structures allowed a comparison with the known structures of the previously prepared homologous derivative. Unfortunately the corresponding zirconocene dichlorides did not crystallize. Moreover, all the newly prepared metallocenes were characterized by ^1H and ^{13}C NMR, and IR spectroscopies and mass spectrometry. Melting points were determined and the elemental analysis performed for crystalline titanocene dichlorides. The prepared compounds, especially the lithium salts of substituted cyclopentadienes may be utilized in the follow-up work. They may serve as precursors for new bifunctional ligands or alternatively for complexes of other transition metals.

Keywords: substituted cyclopentadienyl ligands, nitrile, lithium salt, titanocene, zirconocene, X-ray structural analysis, nuclear magnetic resonance, mass spectrometry, infrared spectroscopy

1 Úvod:

1.1 Cyklopentadienylové komplexy prvků 4. skupiny

Koordinační sloučeniny prvků 4. skupiny s cyklopentadienylovými ligandy [1], v nichž je alespoň jeden cyklopentadienylový anion η^5 -koordinován ke kovovému centru, lze zařadit mezi organokovové sloučeniny nebo je lze také označit za nebenzoidní areny. První komplexy tohoto typu, připravené v roce 1954 [2], byly titanocen dichlorid a zirkonocen dichlorid. Jedná se o krystalické diamagnetické látky. Titanocen dichlorid je červený a zirkonocen dichlorid je bezbarvý. Mají pseudotetraedrickou strukturu se dvěma π -koordinovanými Cp^- anionty a dvěma kovalentně vázanými chloridy. Díky přítomnosti Cp ligandů, které formálně vystupují jako donory šesti elektronů, jsou tyto komplexy koordinačně nasycené, z čehož plyne jejich nižší reaktivita například oproti TiCl_4 či ZrCl_4 . Tyto sloučeniny jsou v pevném stavu stálé na vzduchu, nerozpustné ve vodě, ale dobře rozpustné v polárních organických rozpouštědlech. V roztocích se působením vlhkosti pomalu hydrolyzují, proto je vhodné při manipulacích s těmito látkami užívat inertní techniky.

Cyklopentadienylové komplexy prvků 4. skupiny se využívají především jako prekatalyzátory homogenních polymeračních reakcí olefinů [3]. Tento typ polymerace zpravidla zahrnuje aktivaci prekatalyzátoru organohlutinitým činidlem, nejčastěji v podobě methylaluminoxanu či trialkylhlinitku, kdy vzniká kationtový komplex, který může koordinovat olefin (**schéma 1.1.1.**). Kromě toho se metaloceny titanu a zirkonia využívají v organické syntéze [1,4] jako prekurzory pro výstavbu složitých organických molekul a zejména titanoceny jsou studovány také jako látky s potenciálními cytostatickými účinky [5].

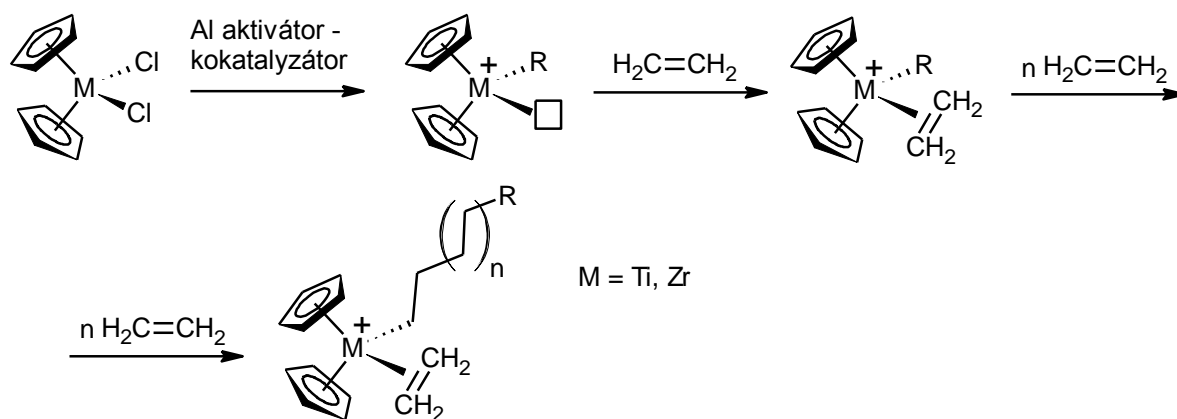


Schéma 1.1.1. Mechanismus polymerace ethylenu na metalocenech 4. skupiny.

Příprava metalocen dichloridů je založena nejčastěji na reakci MCl_4 s cyklopentadienidem lithným nebo sodným, které se připraví reakcí cyklopentadienu se silnou bází typu butyllithia nebo reakcí s kovovým sodíkem. Reakce se provádí v tetrahydrofuranu, který slouží jako rozpouštědlo alkalických solí cyklopentadienu a zároveň snižuje reaktivitu MCl_4 , protože reaguje *in situ* za vzniku aduktu $MCl_4 \cdot 2THF$, který není tak reaktivní a reakce probíhá za kontrolovanějších podmínek. Samotná reakce pak probíhá ve dvou krocích, nejprve vzniká $CpMCl_3$ a následně Cp_2MCl_2 . Za těchto podmínek ale není možné touto metodou selektivně připravit polosendvičový komplex $CpMCl_3$ (schéma 1.1.2.).

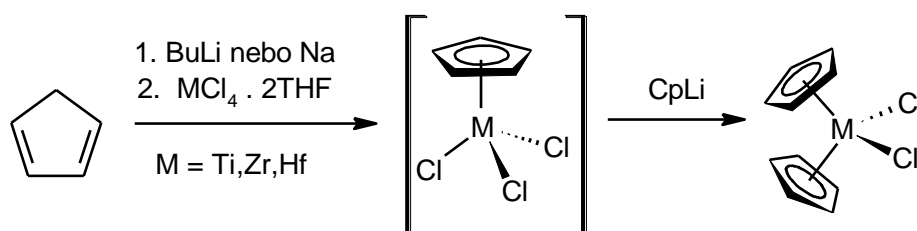


Schéma 1.1.2. Příprava metalocen dichloridů 4. skupiny.

Samotné polosendvičové komplexu typu $CpMCl_3$ mají v chemii cyklopentadienylových komplexů 4. skupiny velký význam, neboť se z nich dají připravit metaloceny se dvěma různými cyklopentadienylovými ligandy [6]. U těchto komplexů je centrální atom reaktivní, takže není možné na zavést substituenty na cyklopentadienylové kruhy podobně jako u ferrocenu. Důležitým faktorem je také vliv substituentů na cyklopentadienylovém kruhu, které ovlivňují stabilitu komplexu s centrálním atomem.

Velmi často se proto využívají permethylované prekurzory typu Cp^*MCl_3 , neboť methylové skupiny zvyšují elektronovou hustotu π -systému, což výrazně zvyšuje stabilitu interakce mezi silně elektropozitivním kovovým kationtem a tímto ligandem. Komplexy typu CpMCl_3 se obvykle připravují tak, že se cyklopentadienid lithný nebo sodný reaguje v THF s Me_3SiCl . Pokud byl k reakci použit nesubstituovaný cyklopentadien, vzniká směs tří regioizomerů Me_3SiCp , která se vyextrahuje toluenem od anorganických solí. Transmetalací reakcí v toluenu s MCl_4 pak poskytuje CpMCl_3 [7] (**schéma 1.1.3.**), přičemž použité rozpouštědlo zde hraje velkou roli – není možné použít éterická a jiná koordinující rozpouštědla. Kromě této metody lze užít i jiné metody, např. redistribuční reakce mezi Cp_2MCl_2 a MCl_4 , avšak pro mnohé substituované komplexy tento postup nelze prakticky užít.

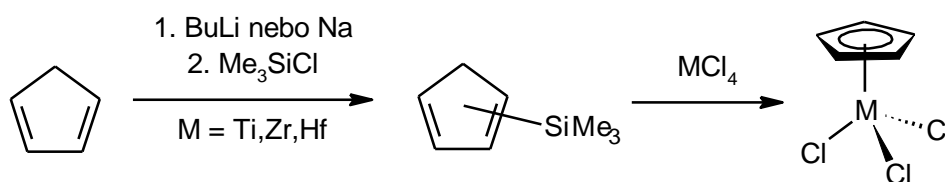


Schéma 1.1.3. Příprava polosendvičových komplexů prvků 4. skupiny.

Kromě chloro komplexů je možné obdobnými reakcemi či substitucemi např. s BBr_3 či BI_3 připravit i bromo a jodo komplexy, které mají podobné vlastnosti, jsou však o něco reaktivnější a především více náchylné k hydrolyze. Reaktivita metalocen fluoridů je však na rozdíl od ostatních halogenidových komplexů vzhledem k určité afinitě čtyřmocných prvků 4. skupiny k fluoru nižší. Titanocen difluorid se dá např. připravit heterogenní reakcí titanocen dichloridu s AgF v chloroformu. Titanocen fluoridy jsou studovány jako potenciální látky s cytostatickými účinky [8].

Dalšími substituenty kromě chloridů mohou být alkoxidy, amidy, imidy, karboxyláty, hydridy, alkyly či aryly [1a]. Mohou být připraveny např. substitucí chloridových ligandů nukleofilnějšími ligandy nebo za využití prekurzorů s ligandy, které jsou samy o sobě více bazické než cyklopentadien, např. reakce $\text{Ti}(\text{NR}_2)_4$ nebo $\text{Ti}(\text{OR})_4$ s cyklopentadienem. Zajímavé mohou být reakce s aminokyselinami, kdy karboxyl substituuje chlorid a vznikající chlorovodík je vyvážen reakcí s aminoskupinou [9] (**schéma 1.1.4.**).

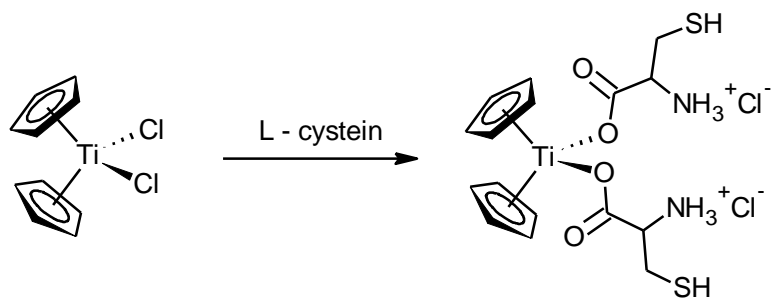


Schéma 1.1.4. Reakce CpTi_2Cl_2 s L-cysteinem.

Reakce titanocen dichloridu s organolithnými nebo organohorečnatými činidly vede k alkylderivátům, které jsou ve většině případů chemicky a fotolyticky nestálé a pokud alkyl obsahuje β -vodíky téměř okamžitě dochází k redukčním eliminacím. Některé se však dají připravit a používají se jako methylenační činidla např. pro transformaci karbonylové skupiny ketonů na terminální alkeny. Jedná se zejména o dimethyltitanocen (Petasisovo činidlo) [10] nebo činidlo Tebbeho [11], které vzniká reakcí titanocen dichloridu s trimethylhliníkem. Obě látky jsou relativně nestálé, dimethyltitanocen je fotolyticky nestálý, v pevném stavu se může explozivně rozkládat, avšak v roztoku donorových rozpouštědel je stálý a to i vůči hydrolyze. Při jeho přípravě se anorganické soli jako vedlejší produkty odstraňují vyextrahováním do vody. Reaktivní karben se u obou činidel generuje *in situ* v roztoku a tento karben dále reaguje s příslušnou skupinou (schéma 1.1.5).

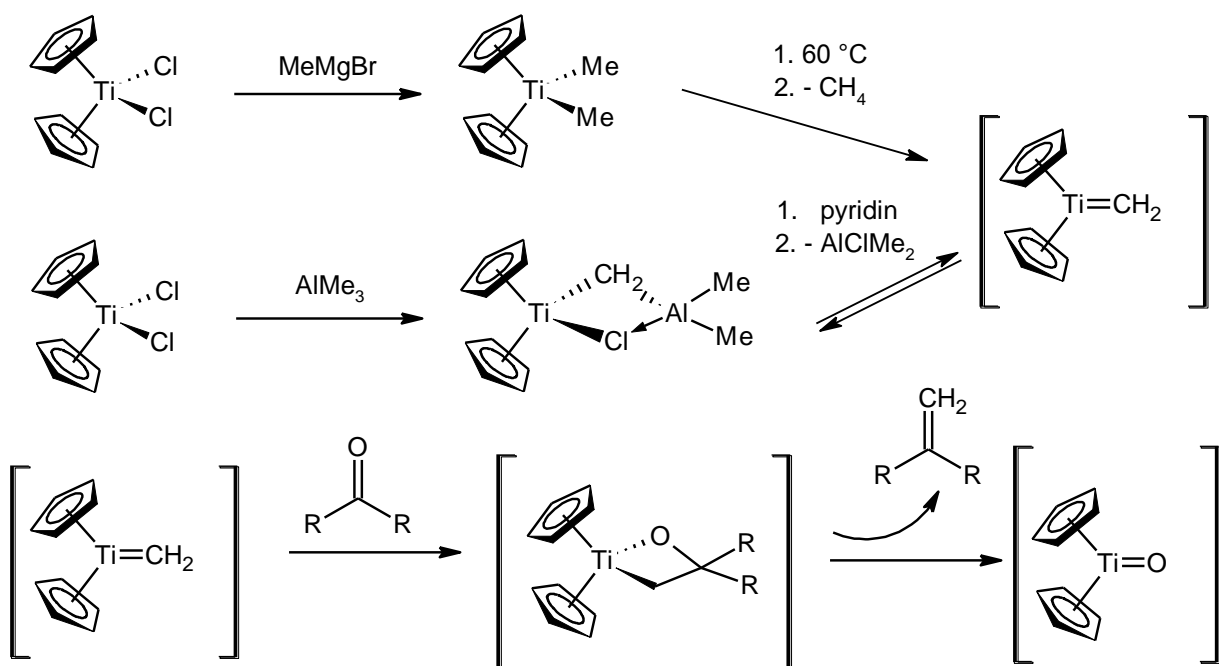


Schéma 1.1.5. Redukce ketonů s Tebbeho a Petasisovým činidlem.

Chemie alkylmetalocenů zirkonia se poněkud liší od titanu. Dimethylzirkonocen [12] lze připravit obdobnými reakcemi jako dimethyltitanocen. Oproti dimethyltitanocenu je dimethylzirkonocen v pevném stavu stálý. Je však velmi reaktivní a velmi snadno reaguje s kyselými vodíky za uvolnění methanu. Tímto způsobem je možné na zirkonocen zavádět různé ligandy. Příkladem může být reakce s pyrazolem a následná reakce s amoniiovou solí nekoordinujícího tetrafenylboritanového aniontu v tetrahydrofuranu [13] (**schéma 1.1.6.**).

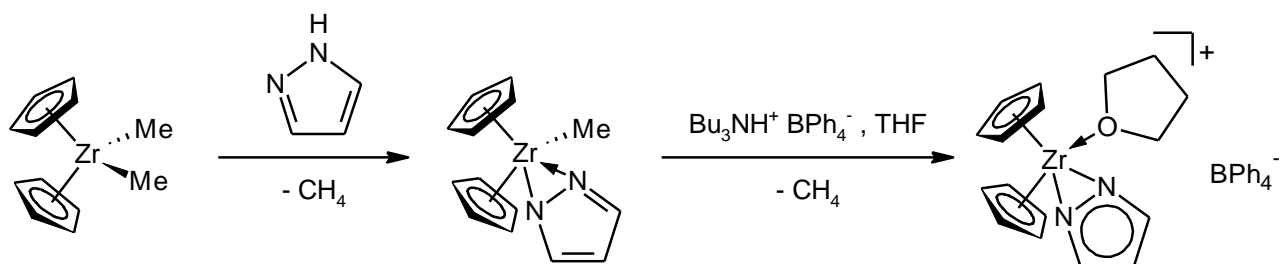


Schéma 1.1.6. Reakce dimethylzirkonocenu s pyrazolem.

Použije-li se alkyl, který má β -vodíky, jako např. *n*-butyl v případě tzv. Negishiho činidla [14], vzniká většinou termicky nestabilní dialkylzirkonocen, který je omezeně stálý pouze za nízkých teplot okolo -80°C . Velmi snadno se redukuje a pravděpodobně vzniká velmi reaktivní alkenový komplex dvojmocného zirkonia, který může reagovat např. s dieny za zpětné oxidativní adice a vzniku metalacyklu. Negishiho činidlo je využíváno v organické syntéze. Obvykle se generuje *in situ* a slouží jako zdroj zirkonocenového fragmentu v podobě velmi reaktivního alkenového komplexu. Příklad následné reakce – reduktivního couplingu α,ω -dienu – je uveden ve schématu (**schéma 1.1.7.**).

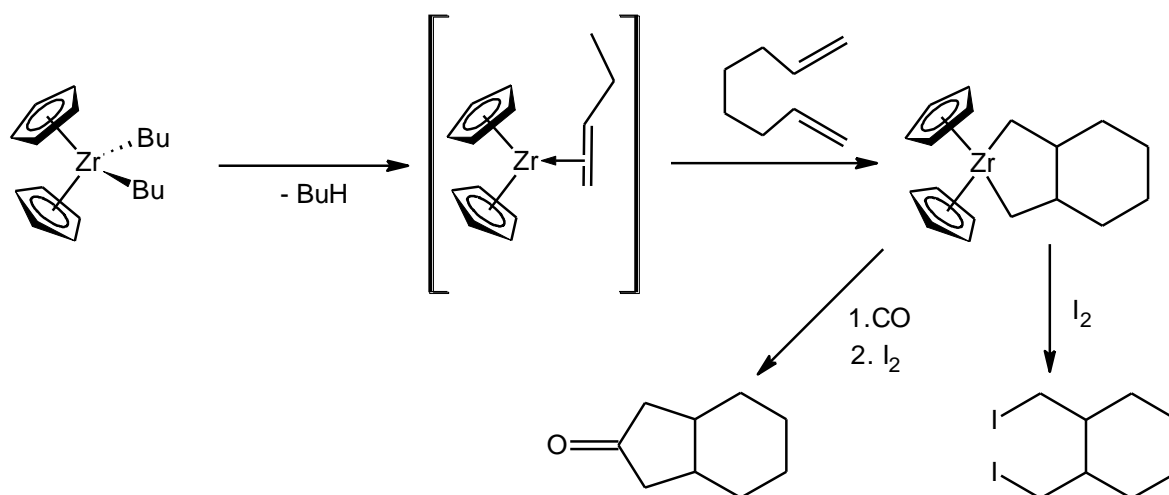


Schéma 1.1.7. Reakce Negishiho činidla.

Zajímavostí je, že ač je chemie hafnia ve většině případů shodná se zirkoniem, tak v případě dibutylhafnocenu je rozdílná, protože tato látka je na rozdíl od zirkoniového analogu za laboratorní teploty relativně stálá, dá se uchovávat a poskytuje podobné reakce až za vyšší teploty (kolem 80 °C) [15].

Kromě alkylovaných zirkonocenů našlo uplatnění ještě činidlo Schwartzovo [16]. Jedná se o zirkonocen chlorid-hydrid. Nejvýhodnější metodu přípravy je reakce zirkonocen dichloridu s tetrahydridohlinitanem lithným ve směsi tetrahydrofuranu a diethyletheru. Při této reakci se produkt sráží jako bílá sraženina, vzniká pravděpodobně směs zirkonocen chlorid-hydridu a zirkonocen dihydridu, který je však promytím dichlormetanem převeden pouze na požadovaný produkt. Schwartzovo činidlo může být použito především v hydrometalačních reakcích alkynů, alkenů či nitrilů [17], které mohou poté sloužit jako činidla v organické syntéze. Při hydrometalaci nitrilu se tento transformuje na primární imid (**schéma 1.1.8.**).

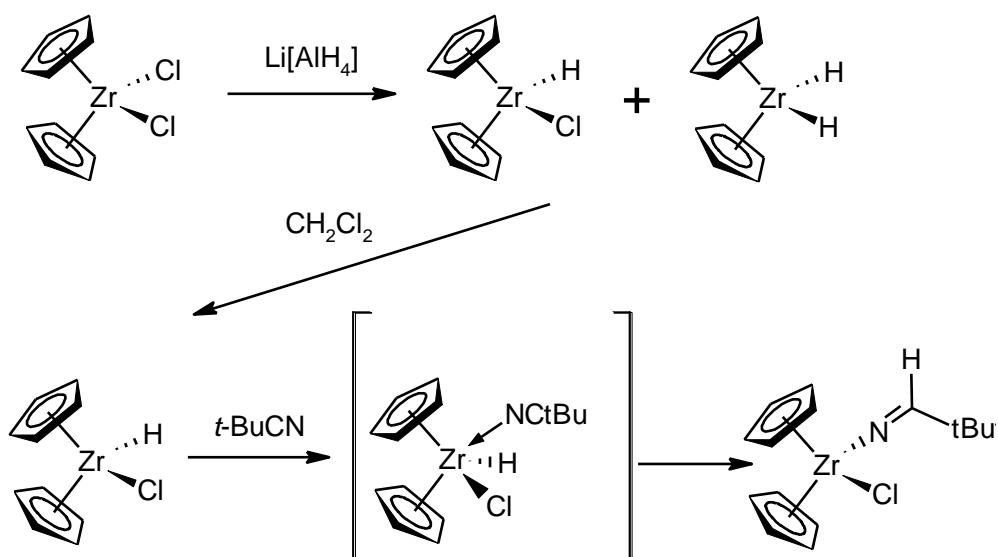


Schéma 1.1.8. Příprava Schwarzova činidla a jeho reakce s *t*-BuCN.

1.2 Substituované cyklopentadienylové ligandy v komplexech prvků 4. skupiny

Metalloceny, které mají substituované cyklopentadienylové kruhy je možno připravit mnoha způsoby. V prvním kroku se připravuje cyklopentadienylový ligand. Základním způsobem je reakce cyklopentadienylového aniontu s elektrofilu. Jako elektrofilu zde mohou kromě základních alkylů a arylů vystupovat různé organometalické fragmenty prvků hlavních skupin v podobě halogenidů [18]. Mohou být také připraveny bidentátní cyklopentadienylové ligandy, použije-li se jako elektrofil např. dichlor(dialkyl)silan. V prvním kroku dojde ke vzniku dicyklopentadienyl(dialkyl)silanu, který reakcí se dvěma ekvivalenty báze typu BuLi poskytuje dilithnou sůl, která dále reaguje s ekvivalentem chloridu titaničitého nebo zirkoničitého (**schéma 1.2.1.**). Tyto metalloceny, které mají spojené cyklopentadienylové kruhy se označují jako *ansa*-metalloceny [19]. Odišná geometrie těchto komplexů, kde úhel mezi koordinovanými kruhy bývá obvykle větší, může měnit reaktivitu kovového centra např. v polymeračních reakcích.

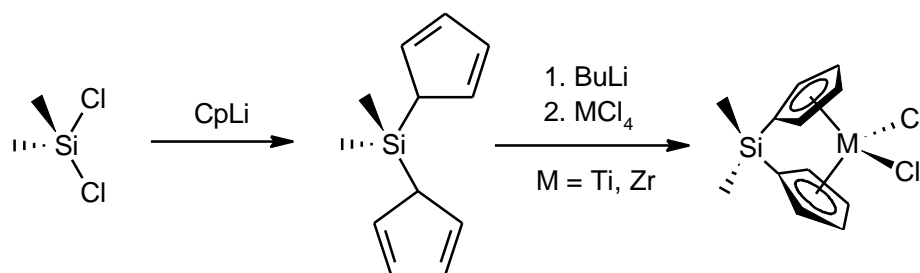


Schéma 1.2.1. Příprava ansa-metalocenů.

Touto metodou lze na cyklopentadienylový kruh zavádět i další substituenty, které mají na druhém konci uhlíkatého řetězce nukleofilní resp. hydrofilní skupiny. Z nich připravené titanoceny jsou často studovány jako potenciální cytostatika [8,20]. Lze tak na cyklopentadienylový kruh zavádět řetězce s různými pendantskými skupinami. Jednou podmínkou je, že na nich nemohou být kyslejší vodíky, než je vodík cyklopentadienu, jehož pK_a je okolo 16 [21]. Nelze tak přímo zavádět např. substituenty s karboxylovou skupinou, s fenolickým zbytkem, některými amidy a alkoholy. Nemůžou to také být aldehydy a ketony, neboť po zpětné deprotonaci cyklopentadienového kruhu mají tendenci k dalším reakcím s deprotonovaným kruhem. Může to být ale např. aminoskupina, fosfinová skupina a jiné substituenty bez kyselých vodíků. Příkladem může být reakce 2-chlorethylaminu s cyklopentadienidem lithným (**schéma 1.2.2.**) [22].

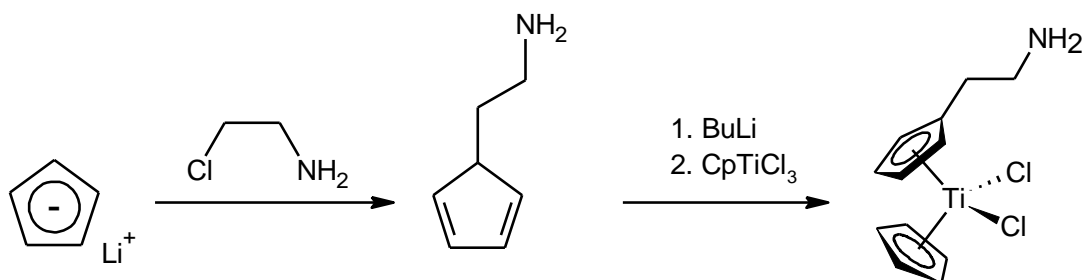


Schéma 1.2.2. Příprava substituovaného cyklopentadienu s pendantskou aminoskupinou.

Při přípravě komplikovaněji substituovaných cyklopentadienylových ligandů nelze vycházet z cyklopentadienu, ale lze vybudovat cyklopentadienylový kruh za pomoci sledu organických reakcí. Může se např. vycházet z kyseliny skořicové, která je v prvním kroku esterifikována 2-butanolem. Tento ester může být za pomoci dehydratačních činidel dehydratován na směs dvou izomerních substituovaných cyklopentenů. Keton je

v dalším kroku arylován fenylmagnesiumbromidem. Vzniklý alkoholát hořečnatý je poté hydrolyzován na terciární alkohol, který lze velmi snadno eliminovat katalytickým množstvím jodu. Výsledným produktem je jediný izomer (**schéma 1.2.3**) [23].

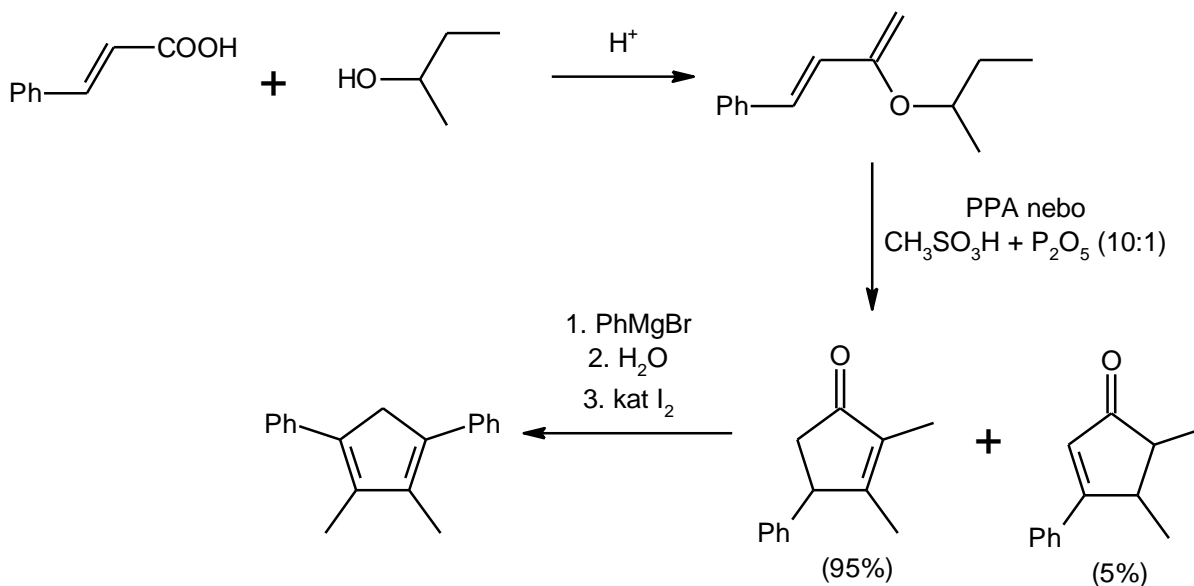


Schéma 1.2.3. Příprava substituovaného cyklopentadienu s různými substituenty.

Velmi užívaná metoda přípravy substituovaných cyklopentadienylových ligandů vychází z tzv. fulvenů. Jedná se o produkty kondenzace cyklopentadienu a ketonu či aldehydu. Do určité míry by je bylo možné považovat za aromatické, avšak podobně jako konjugované dieny podléhají Diels-Alderově reakci. Lze však přepokládat, že i přesto se můžou vyskytovat ve dvou formách, jako klasický trien nebo konjugovaná zwitteriontová forma (**schéma 1.2.4**).

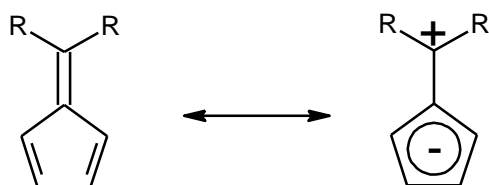


Schéma 1.2.4. Resonanční struktury fulvenů.

Původně se fulveny připravovaly reakcí cyklopentadienu sodného s příslušným ketonem či aldehydem. Tento postup byl modifikován, kdy se jako báze použije pyrrolidin namísto deprotonace cyklopentadienu silnou bází či alkalickým kovem (**schéma 1.2.5**).

[24]. Tato nová metoda umožňuje levnější a experimentálně jednodušší přípravu fulvenů z komerčně dostupných a nedosušovaných sloučenin, není zde také potřeba pracovat pod ochrannou atmosférou.

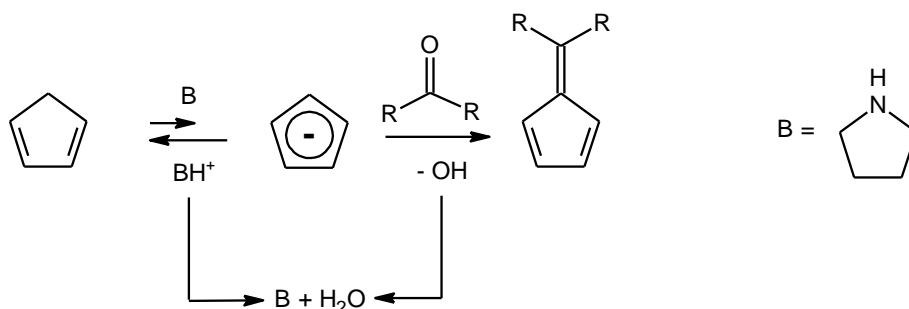


Schéma 1.2.5. Obecná příprava fulvenů.

Adicí nukleofilu na elektrofilní uhlík fulvenu je možné zavádět další substituenty. Jako nukleofily mohou vystupovat kromě klasických C-nukleofilů také N- nebo P-nukleofily. Důležitý je aniontový charakter nukleofilů, nejčastěji ve formě organolithných činidel, lithných amidů či fosfidů, protože při reakci dochází k přesunu náboje na cyklopentadienylový zbytek, což je velmi výhodné, protože tyto reakce nejsou prakticky reverzibilní (**schéma 1.2.6.**). Výtěžky příslušných lithných solí substituovaných cyklopentadienů jsou vysoké. Za použití vhodných rozpouštědel se produkt může v některých případech rovnou vyloučit z roztoku jako sraženina. Takto získanou lithnou sůl je pak možné použít k přípravě metalocenů 4. skupiny.

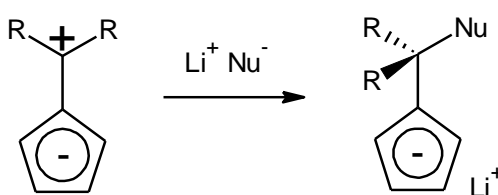


Schéma 1.2.6. Obecná adice nukleofilu na fulven.

Typickým příkladem výše uvedené metody je zavedení skupiny $-PPh_2$. Difenylfosfin se deprotonuje za pomoci butyllithia, takto připravený difenylfosfid lithný poté reaguje s 6,6-dimethylfulvenem za vzniku lithného cyklopentadienu substituovaného fosfinovou skupinou. Zirkonocen dichlorid s takto substituovanými kruhy byl použit jako ligand pro přípravu *trans* komplexů palladia a platiny [25] (**schéma 1.2.7.**).

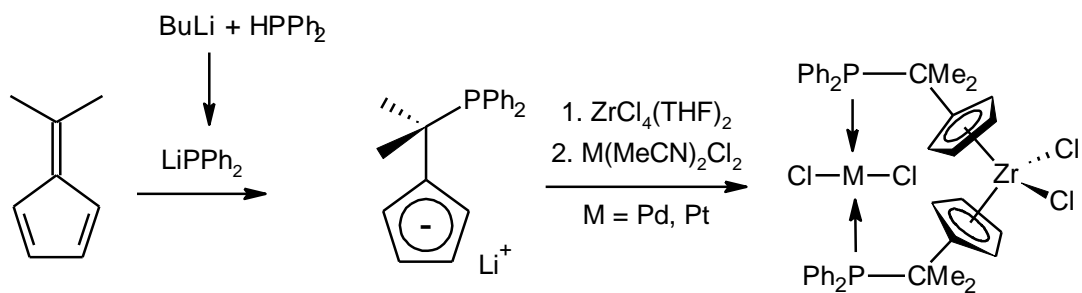


Schéma 1.2.7. Reakce 6,6-dimethylfulvenu s difenylfosfidem lithným a jeho aplikace jako ligandu v bimetalických komplexech.

Metallocenů 4. skupiny modifikovaných nitrilovou skupinou zatím nebylo připraveno mnoho [26]. Nitrilová skupina je zajímavá tím, že může být potenciálně transformována nukleofilními adicemi na imid, amid karboxylové kyseliny, amidinát, apod. nebo by mohla vystupovat jako velmi slabý ligand pro některé přechodné kovy (**schéma 1.2.8.**). Tato koordinace na jiný kov by mohla mít i syntetický význam, protože koordinovaný nitril může být transformován přímo na kov reakcí se sousedním koordinovaným ligandem [27]. Je tedy velmi zajímavé připravit cyklopentadienylové ligandy s pedantními nitrilovými skupinami jako prekurzory pro další transformace.

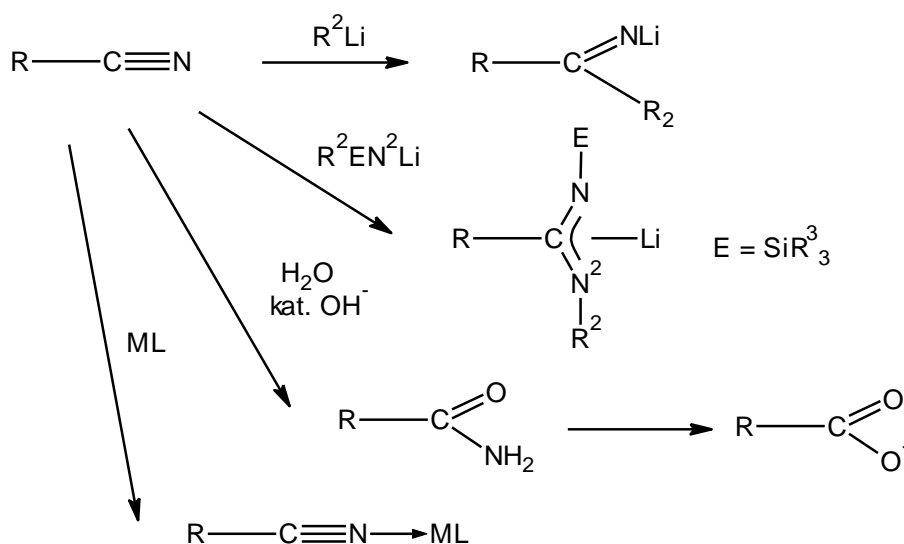


Schéma 1.2.8. Vybrané reakce nitrilů.

Z metallocenů 4. skupiny substituovaných nitrilovou skupinou byl např. připraven titanocen nesoucí nitrilovou skupinu přímo na jednom z cyklopentadienylových kruhů (**schéma**

1.2.9.) [26a]. Samotná příprava nitrilovaného ligandu je poměrně složitá, přestože vychází z běžně dostupných a levných sloučenin. Dicyklopentadien byl po nakrakování deprotonován hydridem sodným a následně karboxylován oxidem uhličitým. Získaný produkt podléhá opět Diels-Alderově dimeraci. Karboxylové skupiny byly následně thionylchloridem převedeny na příslušné chloridy v přítomnosti pyridinu, vodným amoniakem následně na amidy a chloridem kyseliny benzensulfonové za přítomnosti pyridinu na nitrily. Takto substituovaný dicyklopentadien s nitrilovými skupinami byl krakován a z vodného alkalického roztoku byl izolován jako thalná sůl [28] (**schéma 1.2.9**).

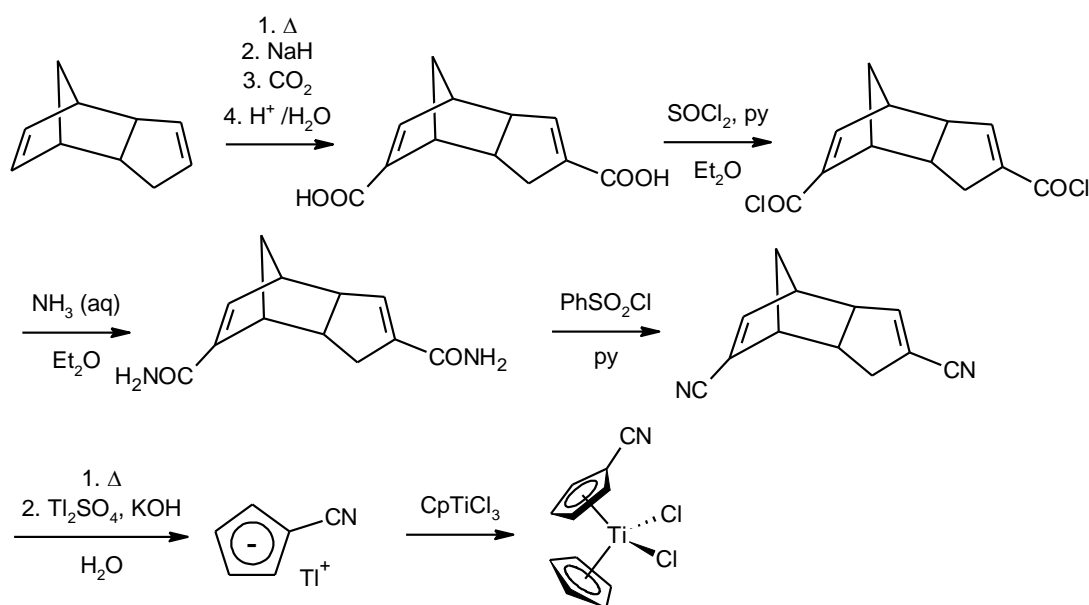


Schéma 1.2.9. Příprava titanocenu s nitrilovou skupinou.

Přípravou substituovaných metalocenů s nitrilovou skupinou a jejich transformacemi se zabývala před nedávnou dobou skupina konzultanta této práce. Cílem bylo připravit nové komplexy prvků 4. skupiny s pendantními dusíkatými skupinami a studovat jejich možné syntetické přeměny, případně intramolekulární interakce v koordinační sféře kovu. Byla popsána příprava nového cyklopentadienylového ligandu s připojenou nitrilovou skupinou [29]. Příprava vychází z 6,6-dimethylfulvenu, na který se aduje 2-lithioacetonitril (**schéma 1.2.10**). Z připravené lithné soli **A** byly připraveny příslušné metaloceny **B** a **C** a polosendvičové komplexy **D**.

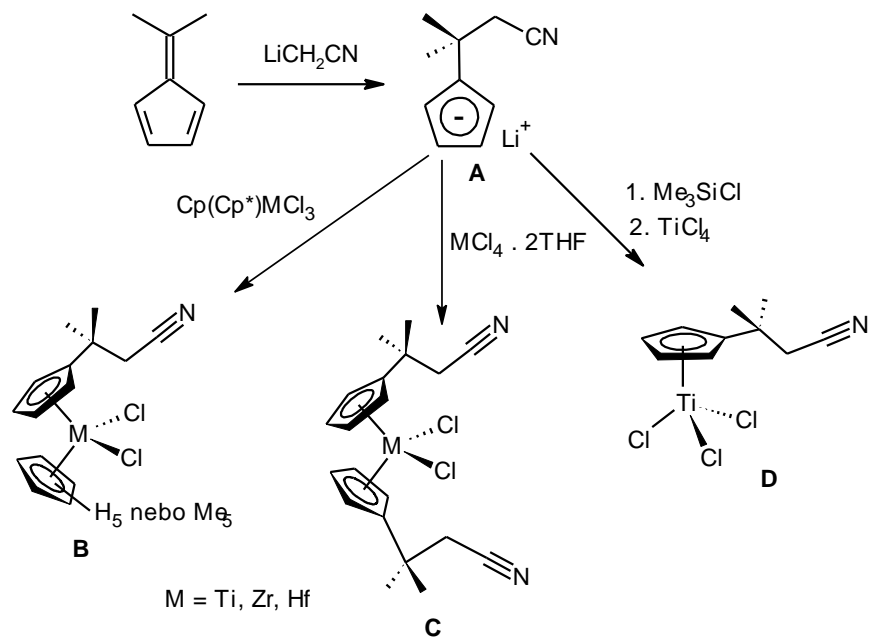


Schéma 1.2.10. Příprava Cp ligandu s pendantní nitrilovou skupinou a jeho komplexů.

Zamýšlená příprava nových dianiontových ligandů typu cyklopentadienyl-ketimid nebyla úspěšná. Namísto alkylace nitrilové skupiny totiž dochází v převážné míře k deprotonaci methylenové skupiny sousedící s nitrilem a žádaný produkt vzniká spíše v minoritním množství. (**schéma 1.2.11.**) [30].

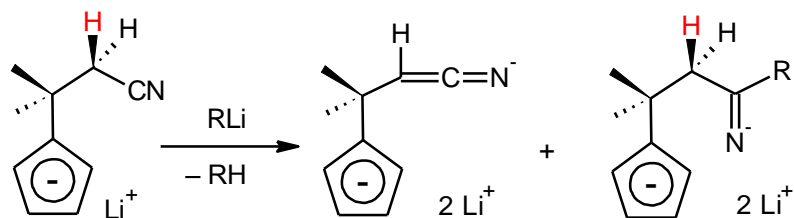


Schéma 1.2.11. Alkylace pendantní nitrilové skupiny.

1.3 Cíle práce

Cílem práce bylo připravit ve formě lithných solí cyklopentadienylové ligandy s pendantní nitrilovou skupinou, která sousedí se skupinou CMe₂. Důvodem pro takto zvolenou strukturu, je možnost alkylace nitrilové skupiny pro přípravu nových chelatujících cyklopentadienyl-ketimidových ligandů (**schéma 1.3.1**). Jako výchozí látky syntéz byly navrženy 6,6-dimethylfulven a spiro[2.4]hepta-4,6-dien. Klíčovou reakcí měl být nukleofilní atak 2-lithio-2-methylpropanitrilu na zmíněné prekurzory. V případě fulvenu byla analogicky s využitím 2-lithioacetonitrilu připravena sůl **A** (viz. **schéma 1.2.11.**) [29]. Příprava lithné soli vycházející ze spiro[2.4]hepta-4,6-dienu byla v literatuře popsána [31], avšak tato sůl byla autory použita pouze na přípravu příslušných substituovaných ferrocenů. Dalším cílem této práce proto bylo z takto připravených lithných solí substituovaných cyklopentadienidů připravit metallocenové komplexy titanu a zirkonia. Nedílnou součástí práce byla charakterizace všech připravených sloučenin pomocí dostupných fyzikálních metod: NMR a infračervená spektroskopie, hmotnostní spektrometrie, elementární analýza, bod tání. V případě úspěšné přípravy monokrystalů měla ke zjištění struktury připravených látek v pevné fázi přispět rentgenostrukturní analýza.

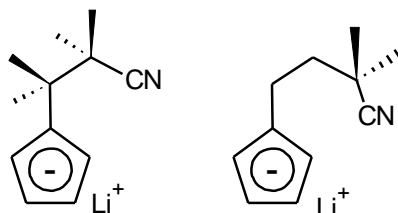


Schéma 1.3.1. Cílové cyklopentadienylové ligandy.

2 Výsledky a diskuze

2.1 Příprava ligandů a metallocenových komplexů

Výchozí látka pro syntézu prvního ligandu 6,6-dimethylfulven **1** byl připraven podle postupu popsáního v literatuře [24] reakcí čerstvě krakovaného cyklopentadienu (v mírném přebytku) s acetonem v přítomnosti pyrrolidinu jako báze. Jako reakční rozpouštědlo byl použit methanol (**schéma 2.1.1.**). V následném kroku byl pyrrolidin zneutralizován kyselinou octovou. Reakční roztok byl poté zředěn vodou a produkt **1** byl vyextrahován diethyletherem. Po oddestilování etheru byla látka **1** čištěna destilací za sníženého tlaku. Výtěžek **1** byl 87 %, což je o 6 % lepší výtěžek než uvádí literatura.

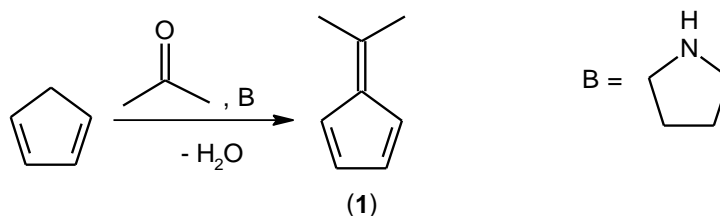


Schéma 2.1.1. Příprava 6,6-dimethylfulvenu (**1**).

Lithná sůl **2** byla připravena adicí 2-lithio-2-methylpropanitrilu na fulven **1** analogicky ke dříve publikovanému postupu využívajícímu 2-lithioacetonitril [29]. 2-lithio-2-methylpropanitril byl připraven *in situ* reakcí 2-methylpropanitrilu s diisopropylamidem lithným [32]. Jako reakční rozpouštědlo byl použit tetrahydrofuran. Jako báze k deprotonaci uvedeného nitrilu bylo zkoušeno i *n*-butyllithium, to ovšem kromě požadované deprotonace alkyluje nitrilovou skupinu, proto byl v optimalizovaném postupu užíván pouze diisopropylamid lithný, který je nenukleofilní bazí. Produkt **2** byl izolován ze zahuštěného tetrahydrofuranového roztoku srážením hexanem nebo pentanem. Sůl **2** se srážela v podobě červeného velmi viskózního oleje, který se ve vakuu vysušil na světle hnědý amorfni prášek. Při aplikaci vakua pravděpodobně dochází k postupnému odstranění tetrahydrofuranu vázaného na lithnou sůl cyklopentadienu, přičemž tato přechází na polymetalocenovou formu. Kromě toho lze také předpokládat možnou účast nitrilové skupiny na koordinaci lithia ve struktuře. Pokusy o přípravu krystalického materiálu vhodného pro rentgenostrukturní analýzu nicméně nebyly úspěšné, proto je skutečná

struktura této lithné soli prozatím neznámá. Takto získaná sůl byla použita pro přípravu metallocenových komplexů titanu **3** a zirkonia **4**, které byly připraveny stechiometrickou reakcí Cp^*MCl_3 ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}$) s lithnou solí **2** v tetrahydrofuranu (**schéma 2.1.2.**). Po odpaření tetrahydrofuranu byly metalloceny izolovány extrakcí toluenem. Titanocen dichlorid **3** byl přečištěn krystalizací, zároveň byly získány monokrystaly vhodné pro rentgenostrukturní analýzu. Zirkonocen dichlorid **4** se ani po opakovaných pokusech nepodařilo vykrytalizovat, postupně však docházelo k degradaci a původně žlutý matečný roztok postupně tmavnul. Látka **4** byla tedy pouze vysrážena, několikrát promyta pentanem a získána v podobě tmavě žlutého prášku. Nižší čistota připraveného produktu se projevila i v naměřených spektrech NMR.

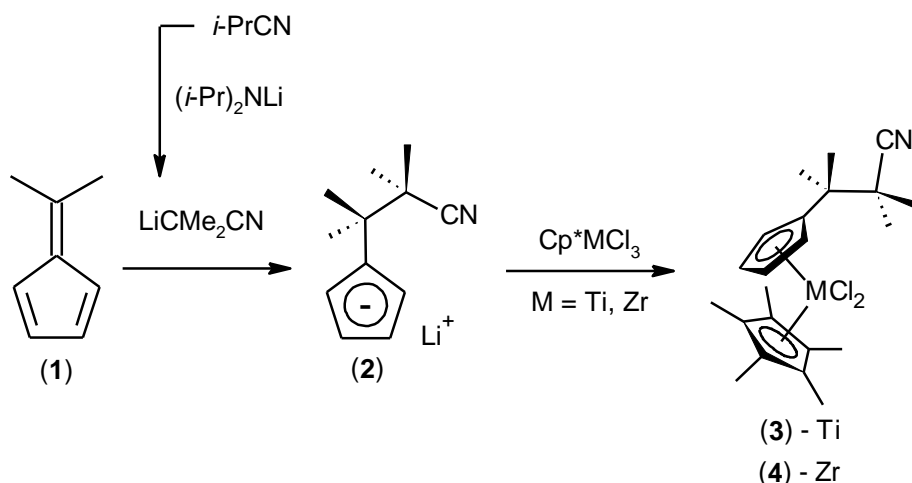


Schéma 2.1.2. Příprava lithné soli **2** a metallocen dichloridů **3** a **4**.

Pro přípravu druhého funkcionalizovaného cyklopentadienylového ligandu byl jako výchozí látka podle literatury [33] v dobrém výtěžku připraven spiro[2.4]hepta-4,6-dien (**5**). Heterogenní reakcí čerstvě krakovaného cyklopentadienu (v mírném přebytku) s 1,2-dichlorethanem v přítomnosti 50 % roztoku NaOH za použití NBu_4Cl jako katalyzátoru fázového přenosu OH^- iontů, které deprotonují cyklopentadien. Příslušný anion pak reaguje s 1,2-dichlorethanem (**schéma 2.1.3.**). Výtěžek **5** byl 54 %, což lze vzhledem k heterogennímu charakteru reakce považovat za dobrý výtěžek. Kromě toho byly uschovány destilační zbytky, které obsahovaly produkt **5**, pro další budoucí přípravu.

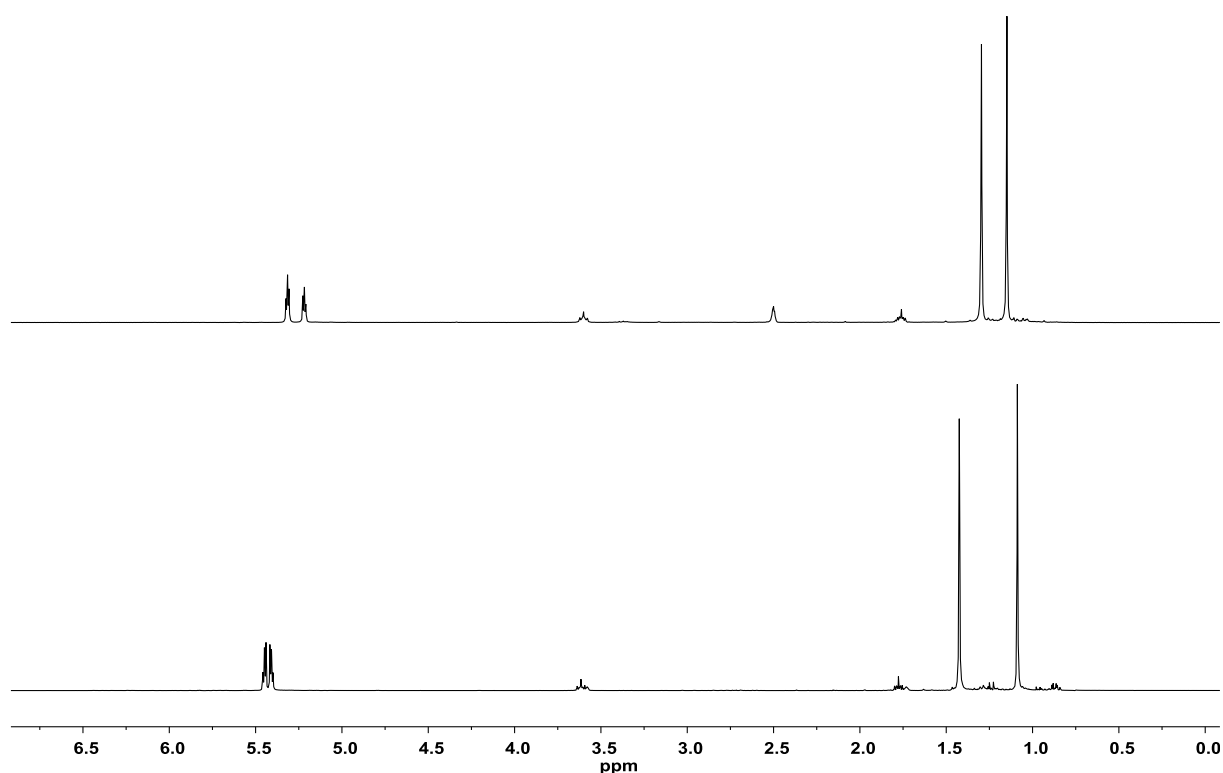
Výtěžky lithných solí byly vysoké. Pro **2** byl výtěžek 93 % a pro **5** byl 83 %. Výtěžky metalocenů se pohybovaly mezi 50-65 %. Pro titanoceny **3** a **7** by zřejmě bylo možné výtěžek zvýšit získáním dalších podílů krystalů z matečného roztoku. Krystalizace matečných roztoků však přináší obvykle snížené výtěžky, v roztoku se koncentrují nečistoty, které následně brání získání dalších frakcí krystalického materiálu. U zirkonocenů **4** a **8**, které se izolovaly sražením, zřejmě část produktu zůstala v matečném roztoku. Obecně se zdá, že připravené zirkonoceny jeví v roztoku tendenci k rozkladu, jehož mechanismus je neznámý.

2.2 Spektra NMR

Všechny připravené látky **1–8** byly charakterizovány metodami ^1H a ^{13}C NMR spektroskopie a změřená spektra byla ve všech případech interpretována v souladu s předpokládanými strukturami získaných produktů.

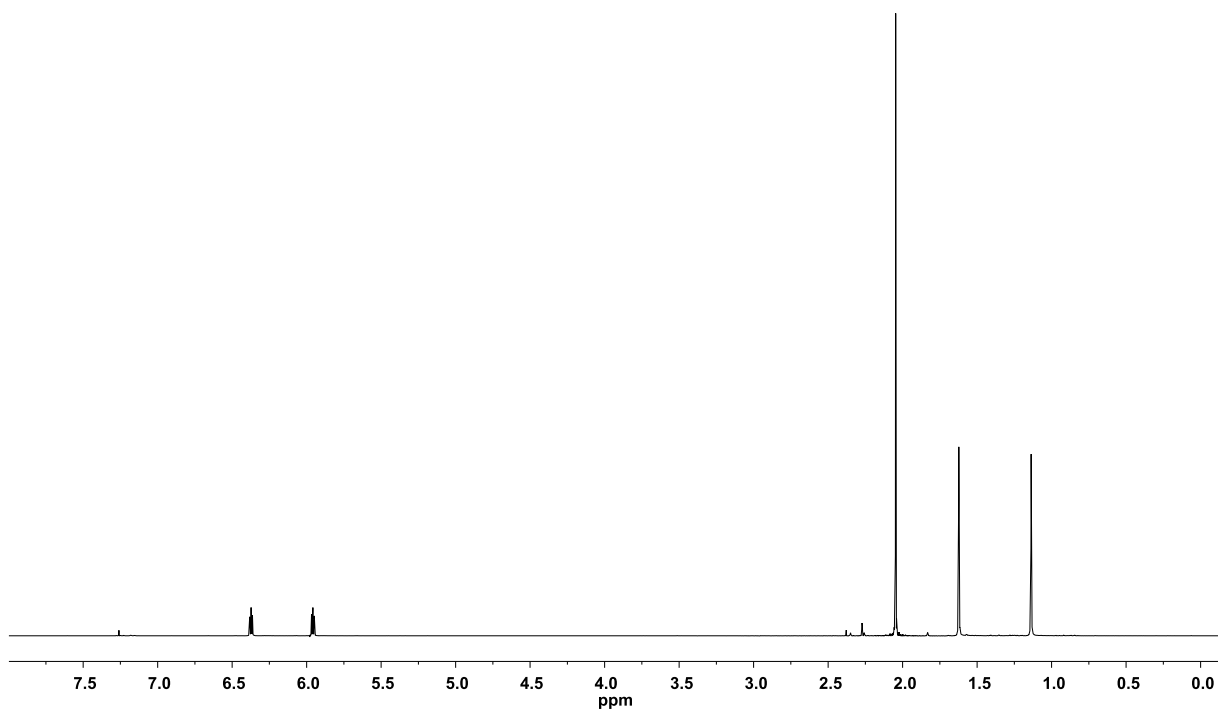
V relativně jednoduchém spektru fulvenu **1** byl v protonovém spektru pozorován singlet dvou methylových skupin uskupení CMe_2 . Dvě dvojice protonů na cyklopentadienylovém kruhu se ve spektru projeví jako dvojice vzájemně se štěpících multiplétů okolo δ 6.5 ppm. V uhlíkovém dekaplovaném spektru bylo možno pozorovat všechny uhlíky dané molekuly, včetně dvou uhlíků kvarterních. Srovnáním s publikovanými spektry lze jednoznačně říci, že se jednalo o látku **1** [24].

Ve spektru lithné soli **2** se v protonovém spektru objevily dva singlety příslušející methylům dvou CMe_2 skupin a dva zdánlivé triplety dvou párů protonů na cyklopentadienylovém kruhu. Chemické posuny, resp. vzdálenost příslušných dvojic signálů ve spektru se mění při použití jiného deuterovaného rozpouštědla (d_8 -THF namísto d_6 -DMSO), jak je patrné na **Obr. 2.2.1.** Použití d_6 -DMSO umožňuje určit množství zbytkového THF v produktu (v uvedeném případě měl produkt složení zhruba $2 \cdot 0.25\text{THF}$). Kombinací uhlíkového spektra a dvoudimenzionálního gHMBC (gradient-selected Heteronuclear Multiple Bond Correlation) experimentu je pak možné jednotlivé protonové a uhlíkové signály přiřadit. Obdobně bylo postupováno i v následujících případech. V uhlíkových spektrech látky **2** byl také nalezen signál uhlíku nitrilové skupiny při δ 127.8 ppm, což je mírně vyšší hodnota než v případě dále uvedených metalocenových komplexů. Usuzovat na možnou koordinaci nitrilové skupiny na základě těchto údajů je ovšem obtížné.



Obrázek 2.2.1. ^1H NMR spektrum lithné soli **2** v d_6 -DMSO (nahore) a d_8 -THF (dole).

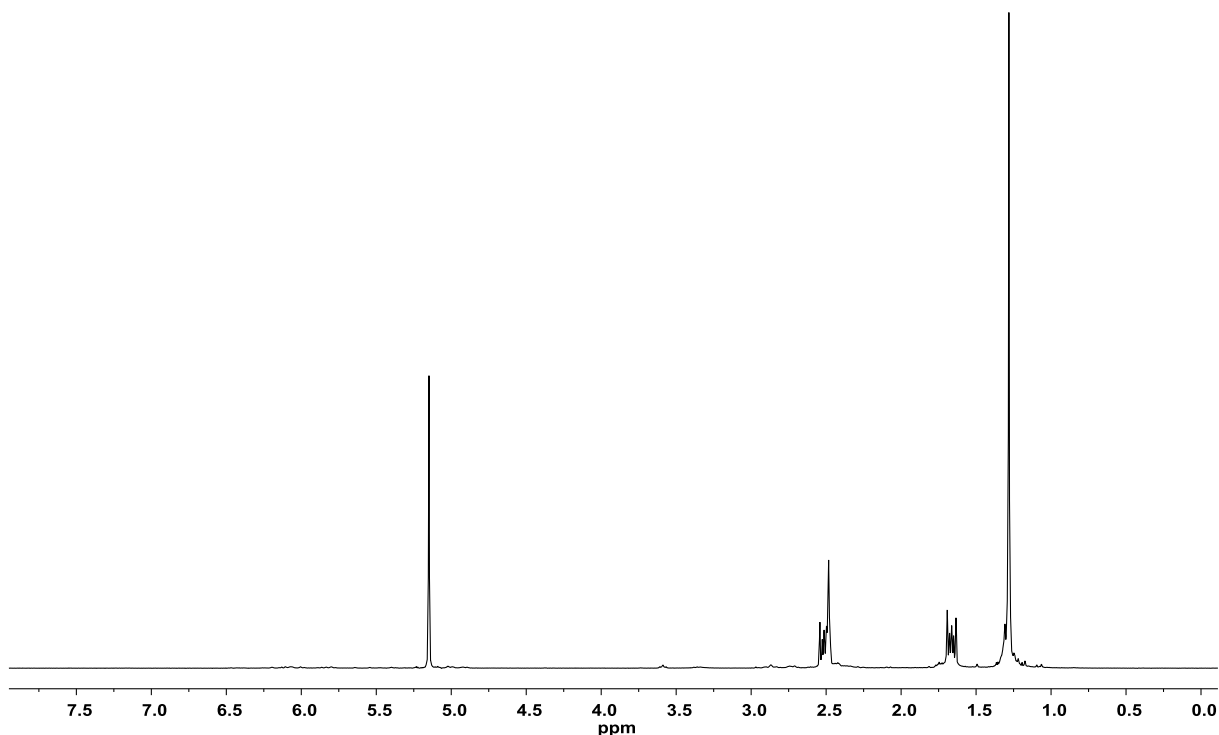
Metalloceny **3** a **4** mají kvalitativně stejná spektra, ovšem u **4** se ve spektrech projevují některé signály nečistot, ze kterých lze identifikovat např. toluen. U látky **3**, kde spektra byla získána z krystalického materiálu je vidět prakticky pouze produkt (**Obr. 2.2.2.**). V obou protonových spektrech lze přiřadit intenzivní singletové signály permethylovaného cyklopentadienyly Cp^* , signály dvojic CMe_2 skupin a signály protonů z C_5H_4 kruhu koordinovaného na titan, které se projevují jako dva zdánlivé triplety, jejichž chemické posuny se liší více než v případě soli **2** a jsou posunuty k nižšímu poli (**obrázek 2.2.2.**). Porovnáním s uhlíkovým spektrem lze jednotlivé signály přiřadit. Signál nitrilové skupiny v uhlíkovém spektru byl přítomen při δ 125.3 ppm pro **3** a 125.8 ppm pro **4**.



Obrázek 2.2.2. ^1H NMR spektrum titanocenu **3**.

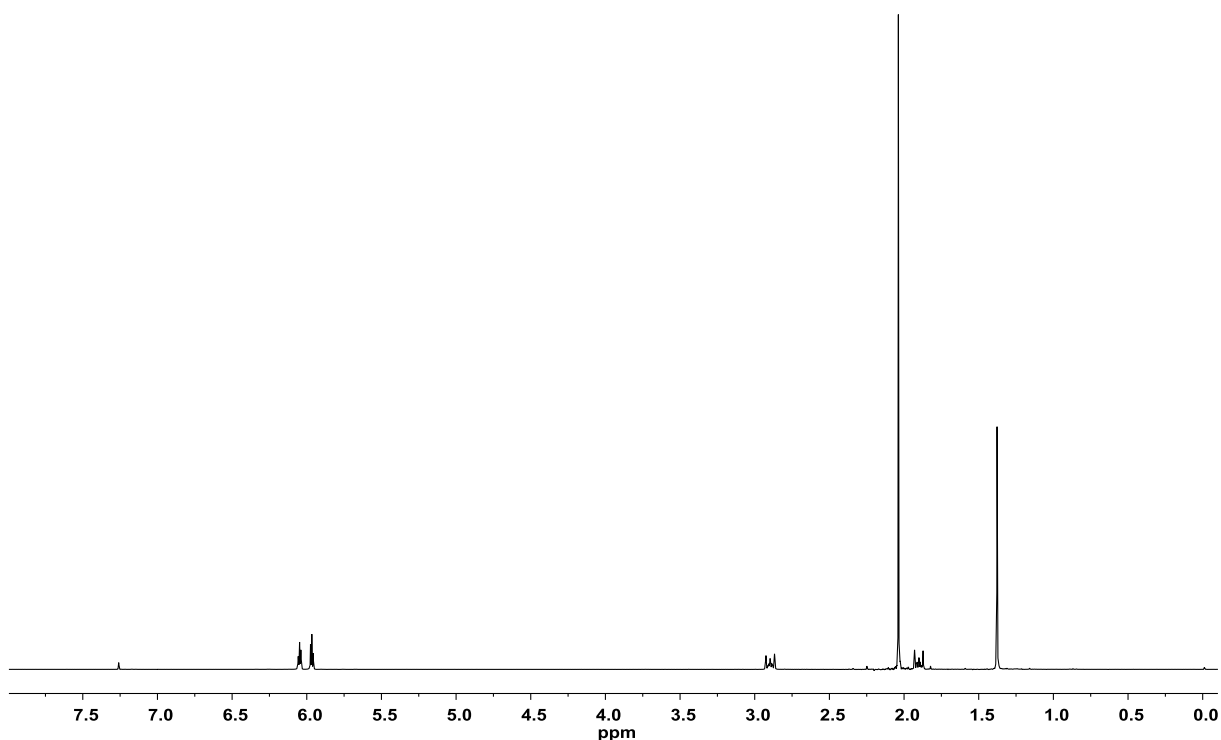
U látky **5** byl pozorován signál čtyř protonů ze skupiny CH_2CH_2 na tříčlenném kruhu. Signály protonů na C_5H_4 kruhu byly spektru pozorovány jako dva multiplety okolo δ 6.1 a 6.5 ppm. Spektrum odpovídalo publikovaným údajům a látka byla použita pro další reakci bez dodatečné charakterizace [33].

U lithné soli **6** byly v protonovém spektru pozorovány singlet dvojice CMe_2 skupin, dvojice multipletů okolo δ 1.6 a 2.5 ppm příslušící protonům z ethylenové spojky a signál dvou párů protonů z C_5H_4 kruhu byl pozorován okolo 5.1 ppm slitý v jediný singlet (**obrázek 2.2.3**). V uhlíkových spektrech byly opět nalezeny příslušné signály včetně kvartérních uhlíků, signál nitrilové skupiny byl pozorován při δ 125.8 ppm.



Obrázek 2.2.3. ^1H NMR spektrum lithné soli **5**.

Metalloceny **7** a **8** mají opět kvalitativně stejná spektra, přičemž problémy s nižší čistotou zirkonocenu **8** jsou obdobné jako u předcházející dvojice komplexů. Ve spektrech byly pozorovány dvojice multipletů odpovídající čtyřem protonům skupin CH_2 okolo 1.9 a 2.9 ppm a dále singlet permethylovaného kruhu Cp^* . Na rozdíl od lithné soli **6** byly dvě dvojice protonů na C_5H_4 kruhu rozlišené do dvou zdánlivých tripletů okolo 6 ppm, přestože rozdíl jejich posunů je zjevně menší než u látky **3** (**obrázek 2.2.4.**). Posun těchto signálů k nižšímu poli oproti odpovídající lithné soli **6** v důsledku koordinace na přechodný kov je opět v souladu s předpoklady. Uhlíková spektra byla rovněž analyzována a hodnota posunů uhlíku nitrilové skupiny byla zjištěna pro látku **7** δ 125.1 ppm a pro **8** δ 124.9 ppm, což jsou prakticky stejné hodnoty jako u výchozí lithné soli.



Obrázek 2.2.4. ^1H NMR spektrum titanocenu **7**.

2.3 Hmotnostní spektra

U připravených metalocenů **3**, **4**, **7**, **8** bylo ověřeno jejich složení také měřením hmotnostních spekter s ionizací nárazem elektronu (EI-MS). U všech látek byly pozorovány ionty odpovídající molekulového radikál-iontu $[\text{M}]^+$ a dále částic bez jednoho chloridu $[\text{M}-\text{Cl}]^+$. U všech látek byl také pozorován fragment permethylovaného cyklopentadienu $[\text{C}_5\text{Me}_5]^+$ o $m/z = 135$. Pro sérii komplexů **3** a **4** byl identifikován fragment $[\text{C}_5\text{H}_4\text{CMe}_2]^+$ o $m/z = 106$. Pro sérii komplexů **7** a **8** byly identifikovány fragmenty $[\text{M}-\text{C}_5\text{Me}_5]^+$ a $[\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2]^+$ o $m/z = 92$.

2.4 Infračervená spektra

U obou připravených solí **2** a **5** a metalocenů **3**, **4**, **7**, **8** byla změřena infračervená spektra metodou nujolové suspenze umístěné mezi dvěma okénky z monokrystalického KBr. Z naměřených spekter byla nejvíce zajímavá valenční vibrace nitrilové skupiny vyskytující se mezi $2230\text{-}2280\text{ cm}^{-1}$. V dané oblasti se nevyskytují žádné další významné

pásky, takže ve všech případech bylo možno příslušnou CN vibraci nalézt a jednoznačně přiřadit. Příslušné nalezené vlnočty valenčních CN vibrací byly pro lithné soli 2248 cm^{-1} (**2**), resp. 2231 cm^{-1} (**5**), pro odpovídající titanoceny pak 2234 cm^{-1} (**3**), resp. 2231 cm^{-1} (**7**) a pro zirkonoceny 2273 cm^{-1} (**4**), resp. 2274 cm^{-1} (**8**). Je patrné, že koordinací ligandu na přechodný kov nedošlo k výrazné změně týkající se nitrilové skupiny. Ze zjištěných struktur titanocenů v pevné fázi (viz následující kapitola) víme, že se nitrilová skupina neúčastní žádných intra- či intermolekulárních interakcí. Zda je tomu tak i v případě lithných solí je ovšem nejisté, protože tyto interakce se nemusí projevit výrazným posunem pásu CN vibrace [27]. Interpretace dalších pásů ve spektrech je vzhledem k dané složitosti molekul obtížná, nicméně výčet důležitých pozorovaných pásů je uveden v experimentální části.

2.5 Rentgenová strukturní analýza

Podářilo se získat monokrystaly vhodné pro rentgenostrukturní analýzu obou nově připravených titanocen dichloridů **3** a **7**. Obě látky krystalizují v monoklinické soustavě v centrosymetrické prostorové grupě $P2_1/c$. Ve struktuře jsou molekuly uspořádané jako monomery bez významnějších mezimolekulových interakcí.

Molekulové struktury látek **3** a **7** jsou vyobrazeny na **obrázku 2.5.1**. Pro srovnání je dále uvedena již dříve popsaná struktura $\mathbf{B}_{\text{Cp}^*\text{Ti}}$ [29b] (**obrázek 2.5.2.**), která se od látky **3** liší tím, že na uhlíku C(9) jsou místo dvou methylových skupin dva protony. Krystalizuje ve stejné monoklinické krystalografické soustavě a prostorové grupě $P2_1/c$.

Uvedené vazebné délky (**tabulka 2.5.1.**) se v jednotlivých strukturách liší minimálně (setiny Å), u trojné vazby nitrilové skupiny se jedná pouze o tisíce Å. Porovnáním vazebných úhlů (**tabulka 2.5.1.**) je na druhou stranu patrné, že se velmi výrazně projevuje typ a délka spojujícího uhlíkatého ramene mezi nitrilovou skupinou a cyklopentadienylovým kruhem na konformační uspořádání pendantního substituentu. U struktur $\mathbf{B}_{\text{Cp}^*\text{Ti}}$ a **7** se při pohledu shora na Cp kruh nachází uhlík C(1) ve výšce TiCl_2 , kdežto u struktury **3** je substituent otočený přibližně o 20° doprava. Zjevnou příčinou této konformace v pevném stavu je přítomnost methylových substituentů na uhlíku C(9), který brání obdobnému uspořádání jako u struktury $\mathbf{B}_{\text{Cp}^*\text{Ti}}$, protože by docházelo ke kolizi methylových substituentů s chloridy. Projevuje se zde také vliv délky ramene – u struktur $\mathbf{B}_{\text{Cp}^*\text{Ti}}$ a **3** nitrilová skupina míří do prostoru mimo titanové centrum, zatímco u struktury **7** rameno zaujímá spíše konformaci, která nasměřuje nitrilovou skupinu k TiCl_2 .

Ostatní parametry metalocenů jsou také srovnatelné s drobnými odchylkami. Úhel, který svírají atomy TiCl₂ je u všech tří struktur přibližně stejný okolo 95°. Úhel mezi η⁵ koordinovanými Cp kruhy je u všech okolo 132°. Oba cyklopentadienylové kruhy jsou planární s malými odchylkami.

Celkově se dá říci, že drobná změna délky nebo substituentů na rameni by mohla zapříčinit rozdílnou reaktivitu velmi podobných sloučenin při transformaci nitrilové skupiny nebo zapříčinit rozdílnou stabilitu sloučenin takto připravených.

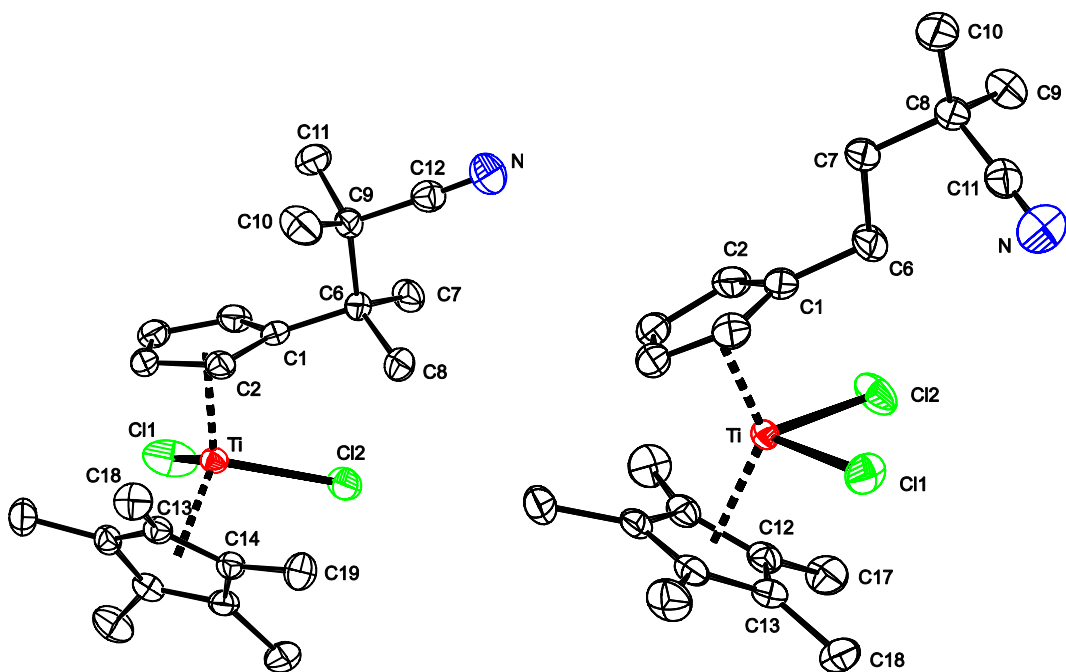
Tabulka 2.5.1. Tabulka vazebných vzdáleností, vazebných a torzních úhlů.

parametr	B_{Cp}*Ti	3	7
vazebné délky [Å]			
Ti(1) – Cl(1)	2.3493(4)	2.3596(5)	2.3549(4)
Ti(1) – Cl(2)	2.3529(4)	2.3332(5)	2.3525(4)
Ti(1) – C(1)	2.5207(13)	2.5391(13)	2.4452(14)
Ti(1) – C(2)	2.4415(14)	2.3763(14)	2.4041(14)
Ti(1) – C(3)	2.3236(14)	2.3344(14)	2.3394(13)
Ti(1) – C(4)	2.3464(15)	2.3922(14)	2.3458(13)
Ti(1) – C(5)	2.4340(15)	2.4701(14)	2.4199(13)
Ti(1) – Cg(1)	2.0950(7)	2.1047(7)	2.0679(7)
Ti(1) – Cg(2)	2.0870(7)	2.0977(7)	2.0881(6)
N(1) – C(10)	1.140(2)		
N(1) – C(12)		1.141(2)	
N(1) – C(11)			1.141(2)
C(9) – C(10)	1.468(2)		
C(9) – C(12)		1.481(2)	
C(8) – C(11)			1.483(2)
vazebné úhly [°]			
Cl(1) – Ti(1) – Cl(2)	95.77(2)	93.52(2)	93.99(2)
C(1) – Ti(1) – C(2)	32.92(5)	33.27(4)	33.90(4)
C(2) – Ti(1) – C(3)	34.32(5)	35.25(5)	34.44(5)
N(1) – C(10) – C(9)	178.2(2)		
N(1) – C(12) – C(9)		176.6(2)	
N(1) – C(11) – C(8)			179.5(2)
Cg(1) ^a – Ti(1) – Cg(2) ^b	133.35(3)	131.79(3)	132.19(3)
Cg(1) – Ti(1) – Cl(1)	104.83(2)	104.14(2)	104.86(2)
Cg(1) – Ti(1) – Cl(2)	105.25(2)	107.60(2)	105.07(2)
Cg(2) – Ti(1) – Cl(1)	105.90(2)	107.35(2)	107.10(2)
Cg(2) – Ti(1) – Cl(2)	105.61(2)	105.89(2)	107.14(2)

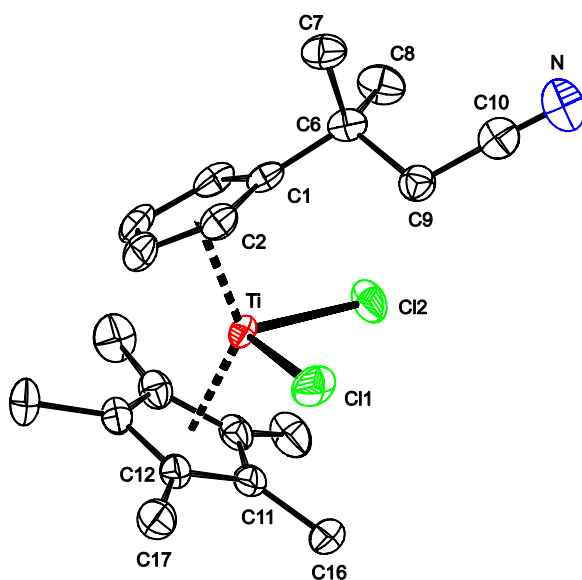
torzní úhly [°]			
C(1) – C(2) – C(3) – C(4)	-1.4(2)	3.7(2)	
C(5) – C(1) – C(2) – C(3)			-1.4(2)
C(2) – C(1) – C(5) – C(4)	1.3(2)	5.6(2)	
C(2) – C(1) – C(5) – C(4)			1.7(2)
C(6) – C(1) – C(2) – C(3)	171.52(13)	164.29(12)	179.00(13)
C(12) – C(13) – C(14) – C(15)	2.8(2)		
C(13) – C(14) – C(15) – C(16)		2.4(2)	
C(16) – C(12) – C(13) – C(14)			0.9(2)
C(16) – C(11) – C(12) – C(13)	-176.93(13)		
C(19) – C(14) – C(15) – C(16)		175.86(13)	-178.87(13)
C(16) – C(11) – C(12) – C(17)	-3.6(2)		
C(19) – C(14) – C(15) – C(20)		3.0(2)	-8.6(2)
C(2) – C(1) – C(6) – C(7)	-61.3(2)	164.85(13)	
C(1) – C(6) – C(9) – C(10)	-179.71(11)		
C(1) – C(6) – C(9) – C(12)		178.28(11)	
C(7) – C(6) – C(9) – C(10)	-63.26(15)		
C(8) – C(6) – C(9) – C(10)	56.13(15)		
C(7) – C(6) – C(9) – C(12)		-61.37(14)	
C(8) – C(6) – C(9) – C(12)		57.48(14)	
C(6) – C(7) – C(8) – C(11)			-55.44(14)
C(6) – C(7) – C(8) – C(9)			64.4(2)
C(6) – C(7) – C(8) – C(10)			-173.26(12)
Cl(1) – Ti(1) – C(1) – C(6)	62.38(12)	-108.25(12)	50.01(10)
Cl(2) – Ti(1) – C(1) – C(6)	-33.07(11)	-18.74(12)	-44.44(10)

^a Cg(1) – geometrický střed cyklopentadienylového kruhu C(1)-C(5)

^b Cg(2) – geometrický střed permetylovaného cyklopentadienylového kruhu



Obrázek 2.5.1. Molekulová struktura titanocen dichloridů **3** (vlevo) a **7** (vpravo) v pevné fázi. Teplotní elipsoidy odpovídají hladině pravděpodobnosti 50%. Vodíkové atomy nejsou z důvodů přehlednosti zobrazeny.



Obrázek 2.5.2. Molekulová struktura titanocen dichloridu \mathbf{B}_{Cp^*Ti} z ref. [29b] v pevné fázi. Teplotní elipsoidy odpovídají hladině pravděpodobnosti 50%. Vodíkové atomy nejsou z důvodů přehlednosti zobrazeny.

3 Závěr

Adicí 2-lithio-2-methylpropanitrilu na 6,6-dimethylfulven (**1**) byla připravena lithná sůl cyklopentadienidu substituovaného pendantní nitrilovou skupinou (**2**). Obdobně byl u spiro[2.4]hepta-4,6-dienu (**2**) otevřen tříčlenný kruh nukleofilním atakem 2-lithio-2-methylpropanitrilu a byla získána druhá lithná sůl cyklopentadienidu substituovaného pendantní nitrilovou skupinou (**6**) podle popsaného postupu. Tyto soli mohou v budoucnu sloužit jako výchozí materiály pro přípravu nových chelatujících cyklopentadienylketimidových ligandů, které se připraví alkylací nitrilové skupiny organolithnými činidly.

Kromě toho byly z těchto lithných solí **2** a **6** připraveny reakcemi s Cp^*TiCl_3 a Cp^*ZrCl_3 příslušné metallocen dichloridy **3**, **4**, **7**, **8**. Oba připravené titanocen dichloridy **3** a **7** se podařilo vykrystalizovat a rentgenostrukturní analýzou byly stanoveny jejich struktury v pevné fázi, které byly v této práci srovnány s dříve publikovanou strukturou homologického titanocen dichloridu $\text{B}_{\text{Cp}^*\text{Ti}}$ [29b]. Bohužel se nepodařilo vykrystalizovat ani jeden z připravených zirkonocen dichloridů **4** a **8** i přesto, že obdobné struktury byly získány [29a]. Všechny nově připravené sloučeniny byly také charakterizovány metodami jaderné magnetické resonance, případně i hmotnostní spektrometrie, elementární analýzy a infračervené spektroskopie.

Připravené metalloceny by v budoucnu mohly být využity k různým reakcím vedoucím ke koordinaci nitrilové skupiny ke kovovému centru metallocenu (intramolekulárně), případně by se mohl koordinovat jiný kov, což by vedlo ke vzniku bimetalických komplexů. Zajímavá by také mohla být redukce kovového centra a následná reaktivita vzniklých nízkovalečních částic.

4 Experimentální část

4.1 Použité techniky a chemikálie

Všechny syntézy a manipulace, pokud není v textu uvedeno jinak, byly prováděny pomocí standardních Schlenkovských technik pod ochrannou atmosférou argonu nebo v gloveboxu Labmaster 130 (mBraun) pod ochrannou atmosférou dusíku.

Použitá rozpouštědla byla sušena standardními postupy v atmosféře argonu: THF, Et₂O, toluen, pentan, hexan (Lachner), byly refluxovány se sodíkem a benzofenonem do trvale fialového zbarvení, oddestilovány a skladovány nad molekulovými sítí 4A, případně nad sodíkovým zrcátkem. CHCl₃, CH₂Cl₂ (Lachner), CDCl₃ a *d*₆-DMSO (Sigma-Aldrich) byly refluxovány s CaH₂, oddestilovány a skladovány nad molekulovým sítím 4A. Dále byly použity dicyklopentadien (Fluka), MeOH, aceton (Lach-Ner), LDA, 2-methylpropanitril, který byl skladován nad molekulovým sítím 4A (Sigma-Aldrich), Cp*TiCl₃, Cp*ZrCl₃ (Strem Chemicals).

4.2 Použité instrumentální metody

NMR spektra byla získána na spektrometru Varian Unity 300 při teplotě 293 K, jako referenční hodnoty byly použity chemické posuny (δ /ppm) příslušných deuterovaných rozpouštědel (resp. signálů zbytkových nedeuterovaných rozpouštědel v ¹H spektrech): CDCl₃: δ_H 7.26, δ_C 77.16; *d*₆-DMSO: δ_H 2.50, δ_C 39.52; *d*₈-THF: δ_H 3.58, δ_C 25.3. EI-MS spektra byla získána na spektrometru VG-7070E při 70 eV. Infračervená spektra byla měřena na spektrometru Nicolet Avatar FTIR metodou nujolové suspenze (v případě fulvenu **1** byla měřena čistá látka) mezi dvěma destičkami z monokrystalického KBr v rozsahu vlnočtů 400-4000 cm⁻¹. Elementární analýzy byly provedeny na analyzátoru FLASH 2000 CHN. Body tání krystalických produktů byly stanoveny na Koflerově bodotávku, ke stanovení byly pod inertní atmosférou připraveny zatavené skleněné kapiláry s příslušným vzorkem.

4.3 Syntetická část

4.3.1 Příprava 6,6-dimethylfulvenu (1) [24]

Ke 150 ml MeOH byl přidán čerstvě krakovaný cyklopentadien (40.0 ml, 48 mmol) a aceton (30.0 ml, 41 mmol). Reakční baňka byla ochlazena v ledové lázni na 0 °C a ke směsi míchané magnetickým míchadlem byl po kapkách přidán pyrrolidin (40.0 ml, 49 mmol). Po ohřátí na laboratorní teplotu se žlutý reakční roztok nechal přes noc míchat. Další operace již nebyly prováděny pod ochrannou atmosférou argonu. Reakční směs byla neutralizována 30 ml ledové kyseliny octové do neutrální reakce na pH papírku. Přidáním 50 ml vody a 50 ml Et₂O došlo k vytvoření emulze. Etherická fáze byla separována a vodná fáze byla extrahována 3x 50 ml Et₂O do úplného odbarvení. Spojené etherické podíly byly promyty 3x 100 ml H₂O a 3x 100 ml nasyceného roztoku NaCl. Etherický roztok byl vysušen bezvodým MgSO₄ a Et₂O byl za sníženého tlaku opatrně oddestilován. Čistý produkt byl získán frakční destilací za sníženého tlaku. Byla jímána frakce o bodu varu 35 °C při tlaku 10 Torr. Výtěžek byl 36.2 g (87 %) žluté kapaliny, která po ochlazení pod 3 °C zkrystalizuje.

NMR (CDCl₃) ¹H: δ 2.21 (s, 6 H, CMe₂), 6.47–6.56 (m, 4 H, C₅H₄) ppm; ¹³C{¹H}: δ 23.3 (CMe₂), 120.7, 130.8 (2× C₅H₄ CH), 142.5 (CMe₂), 150.4 (C₅H₄ C_{ipso}) ppm. IČ (film, KBr): 3102 (m), 3069 (m), 2995 (m), 2930 (m), 2908 (m), 2851 (w), 2725 (w), 1990 (w), 1805 (w), 1713 (w). 1641 (s), 1619 (s), 1520 (w), 1469 (s), 1440 (m), 1367 (s) 1252 (w), 1148 (w), 1087 (m), 997 (m), 921 (m), 857 (m), 810 (m), 763 (s), 624 (s), 569 (w), 535 (m), 527 (m), 519 (w), 516 (w) cm⁻¹.

4.3.2 Příprava (C₅H₄CMe₂CMe₂CN)Li (2)

Do 10 ml THF byl přidán 2-methylpropanitril (1.01 g, 14.9 mmol). Tento roztok byl ochlazen zhruba na -90 °C^a a během 30 minut byl přikapán 2M roztok LDA v THF/heptanu/ethylbenzenu (7.3 ml, 14.6 mmol). Chlazení bylo odstaveno, reakční směs se nechala míchat 15 minut, opět ochlazena na -90 °C a následně byl během 15 minut přidán 6,6-dimethylfulven (1.72 g, 16.2 mmol). Reakční směs se nechala 1 hodinu ohřát na laboratorní teplotu za míchání a poté byl produkt vysrážen 20 ml hexanu jako červený olej.

^a Uvedená teplota je pouze orientační. Chladicí směs byla připravena ze směsi kapalného dusíku a ethanolu v takovém poměru, dokud ethanol není velmi viskózní. Stejný způsob chlazení byl použit u všech preparací, kde je uvedena tato teplota.

Matečný roztok byl odsát a olej byl omyt 3x 20 ml hexanu. Produkt byl vysušen za pomoci vakua. Výtěžek byl 2.36 g (93 %) světle hnědé amorfnní hmoty, kterou bylo možné v gloveboxu rozetřít na prášek.

NMR (d_6 -DMSO) 1.15 (s, 6 H, CMe_2CN), 1.30 (s, 6 H, $C_5H_4CMe_2$), 5.22, 5.32 ($2\times$ zdánlivý t, 2 H, $J = 2.7$ Hz, C_5H_4) ppm; signály zbytkového THF: 1.76, 3.60 ppm; $^{13}C\{^1H\}$: δ 23.6 ($C_5H_4CMe_2$), 27.1 (CMe_2CN), 40.0 (CMe_2), 102.1, 103.6 ($2\times C_5H_4 CH$), 117.8 ($C_5H_4 C_{ipso}$), 127.8 (CN) ppm; zbývající signál CMe_2 překryt signálem rozpouštědla; (d_8 -THF) 1H : δ 1.09, 1.42 ($2\times$ s, 6 H, CMe_2), 5.39-5.46 (m, 4 H, C_5H_4) ppm. $^{13}C\{^1H\}$: δ 23.9 (CMe_2CN), 26.3 ($C_5H_4CMe_2$), 40.3, 41.5 ($2\times CMe_2$), 102.8, 103.9 ($2\times C_5H_4 CH$), 119.8 ($C_5H_4 C_{ipso}$), 127.2 (CN) ppm. IČ (Nujol): 2248 (m, ν_{CN}), 1276 (w), 1240 (w), 1207 (w), 1152 (m), 1124 (m), 1111 (w), 1048 (s), 1042 (s), 984 (w), 958 (w), 921 (w), 894 (w), 859 (m), 805 (m), 682 (m), 668 (m), 614 (w), 585 (w), 555 (s) 551 (s), 536 (m), 529 (m) cm^{-1} .

4.3.3 Příprava $[(\eta^5-C_5Me_5)(\eta^5-C_5H_4CMe_2CMe_2CN)TiCl_2]$ (3)

Ke směsi Cp^*TiCl_3 (800 mg, 2.76 mmol) a lithné soli **2** (500 mg, 2.76 mmol) bylo přikapáno 15 ml THF za současného chlazení na -90 °C. Po ohřátí baňky na laboratorní teplotu se reakční směs nechala přes noc míchat. THF byl odpařen a produkt vyextrahován 3×10 ml toluenu. Toluenový extrakt byl filtrován, zahuštěn asi na 10 ml, opatrně převrstven 20 ml hexanu. Po promísení rozpouštědel byl roztok ponechán krystalizovat při -28 °C. Byly izolovány krystaly, které byly promyty 10 ml hexanu a vysušeny za pomoci vakua. Výtěžek byl 683 mg (56 %) tmavě červených krystalů.

b.t. 172-174 °C. NMR ($CDCl_3$) 1H : δ 1.14 (s, 6 H, CMe_2CN), 1.62 (s, 6 H, $C_5H_4CMe_2$), 2.05 (s, 15 H, C_5Me_5), 5.96, 6.37 ($2\times$ zdánlivý t, 2 H, $J = 2.8$ Hz, C_5H_4) ppm; $^{13}C\{^1H\}$: δ 13.7 (C_5Me_5), 21.3 ($C_5H_4CMe_2$), 23.2 (CMe_2CN), 42.0, 43.0 ($2\times CMe_2$), 113.3, 123.1 ($2\times C_5H_4 CH$), 125.3 (CN), 130.3 (C_5Me_5), 141.5 ($C_5H_4 C_{ipso}$) ppm. IČ (Nujol): 2234 (m, ν_{CN}), 1236 (w), 1204 (w), 1154 (m), 1135 (m), 1068 (w), 1019 (w), 984 (w), 921 (w), 884 (w), 872 (w), 839 (m), 830 (m), 810 (w), 696 (w), 668 (w), 651 (w), 595 (w), 567 (w), 549 (w) cm^{-1} .

Elementární analýza pro $C_{22}H_{31}NTiCl_2$ ($M_r = 427.13$): spočteno C 61.69 %, H 7.30 %, N 3.27 %, naměřeno C 61.52 %, H 7.28 %, N 3.41 %.

EI-MS, m/z : 427 (11, $[M]^+$), 392 (10, $[M-Cl]^+$), 135 (97, $[C_5Me]^+$), 106 (43, $[C_5H_4CMe_2]^+$).

4.3.4 Příprava $[(\eta^5-C_5Me_5)(\eta^5-C_5H_4CMe_2CMe_2CN)ZrCl_2]$ (4)

Ke směsi Cp^*ZrCl_3 (276 mg, 0.83 mmol) a lithné soli **2** (150 mg, 0.83 mmol) bylo přikapáno 15 ml THF za současného ochlazení na $-90\text{ }^\circ\text{C}$. Po ohřátí baňky na laboratorní teplotu se reakční směs nechala přes noc míchat. THF byl odpařen a produkt vyextrahován 3x10 ml toluenu. Toluenový extrakt byl filtrován, zahuštěn asi na 5 ml a produkt vysrážen 20 ml pentanu. Matečný roztok byl odsát, produkt byl triturován 3x10 ml pentanu a vysušen za pomoci vakua. Výtěžek byl 211 mg (54 %) žlutého prášku.

NMR ($CDCl_3$) 1H : δ 1.13 (s, 6 H, CMe_2CN), 1.59 (s, 6 H, $C_5H_4CMe_2$), 2.05 (s, 15 H, C_5Me_5), 5.96, 6.39 (2x zdánlivý t, 2 H, $J = 2.8$ Hz, C_5H_4) ppm; $^{13}C\{^1H\}$: δ 12.6 (C_5Me_5), 21.8 ($C_5H_4CMe_2$), 23.0 (CMe_2CN), 41.4, 43.0 (2x CMe_2), 111.9, 117.1 (2x C_5H_4 CH), 124.8 (C_5Me_5), 125.8 (CN), 138.8 (C_5H_4 C_{ipso}) ppm. IČ (Nujol): 2273 (m, ν_{CN}), 1267 (w), 1208 (w), 1148 (m), 1132 (m), 1115 (w), 1026 (m), 922 (w), 852 (w), 811 (s), 731 (m), 695 (m), 685 (m), 609 (w), 541 (w) cm^{-1} . EI-MS, m/z : 471 (15, $[M]^+$), 434 (2, $[M-Cl]^+$), 135 (44, $[C_5Me]^+$), 106 (54, $[C_5H_4CMe_2]^+$).

4.3.5 Příprava spiro[2.4]hepta-4,6-dienu (5) [33]

V 250 ml vody bylo rozpuštěn NaOH (250.0 g, 6250 mmol) a NBu_4Cl (10.0 g, 36 mmol). Do tohoto roztoku byla přidána směs čerstvě krakovaného cyklopentadienu (60 ml, 71 mmol) a 1,2-dichlorethanu (53 ml, 67 mmol) během hodiny tak, aby teplota reakční směsi nepřesáhla $65\text{ }^\circ\text{C}$. Vzniklá emulze se za intenzivního míchání zahřívala na $60\text{ }^\circ\text{C}$ 3 hodiny a poté po ochlazení na laboratorní teplotu ještě 12 hodin. Další operace již nebyly prováděny pod ochrannou atmosférou argonu. K reakční směsi bylo přidáno 150 ml pentanu a byla separována organická fáze, která byla promyta 3 x 250 ml vody a 250 ml nasyceného roztoku NaCl. Pentanový roztok byl následně vysušen bezvodým $MgSO_4$. Pentan a nezreagovaný cyklopentadien byly opatrně oddestilovány za sníženého tlaku. Čistý produkt byl získán frakční destilací za sníženého tlaku. Byla jímána frakce o bodu varu $57\text{ }^\circ\text{C}$ při tlaku 96 Torr. Výtěžek byl 33.6 g (54 %) bezbarvé kapaliny.

NMR ($CDCl_3$) 1H : δ 1.66 (s, 4 H, CH_2CH_2), 6.13-6.15, 6.52-6.54 (2x m, 2 H, C_5H_4) ppm.

4.3.6 Příprava (C₅H₄CH₂CH₂CMe₂CN)Li (6) [31]

V 10 ml THF byl rozpuštěn 2-methylpropannitril (3.75 g, 54 mmol). Tento roztok byl ochlazen na -90 °C a během 30 minut byl přikapán 2M roztok LDA v THF/heptanu/ethylbenzenu (27 ml, 54 mmol). Reakční směs se nechala míchat za laboratorní teploty 15 minut. Reakční baňka se opět ochladila na -90 °C a byla přidána látka **5** (5 g, 54 mmol). Chlazení bylo odstaveno a reakční roztok se nechal míchat při laboratorní teplotě. Po 30 minutách se vyloučil produkt jako bílá sraženina. Matečný roztok byl odsát, sraženina byla promyta 3x 20 ml pentanu a vysušena za pomoci vakua. Výtěžek byl 7.50 g (83 %) bílého prášku.

NMR (*d*₆-DMSO) ¹H: δ 1.30 (s, 6 H, CMe₂), 1.65-1.71 (m, 2 H, CH₂CMe₂), 2.50-2.56 (m, 2 H, C_{ipso}CH₂), 5.17 (s, 4 H, C₅H₄) ppm; ¹³C{¹H}: 26.3 (CMe₂), 27.0 (C₅H₄CH₂), 32.0 (CMe₂), 44.3(CH₂CMe₂), 102.1 (C₅H₄ CH), 116.5 (C₅H₄ C_{ipso}), 125.8 (CN) ppm. IČ (Nujol): 2231 (m, ν_{CN}), 1308 (w), 1258 (w), 1203 (m), 1098 (s), 1038 (w), 1027 (m), 976 (w), 937 (w), 863 (w), 821 (m), 781 (m), 756 (s), 677 (w), 668 (w), 647 (w), 487 (m) cm⁻¹.

4.3.7 Příprava [(η⁵-C₅Me₅)(η⁵-C₅H₄CH₂CH₂CMe₂CN)TiCl₂] (7)

Ke směsi Cp*TiCl₃ (347 mg, 1.20 mmol) a lithné soli **6** (200 mg, 1.20 mmol) bylo přikapáno 15 ml THF za současného chlazení na -90 °C. Po ohřátí baňky na laboratorní teplotu se reakční směs nechala přes noc míchat. THF byl odpařen a produkt vyextrahován 3x 10 ml toluenu. Toluenový extrakt byl filtrován, zahuštěn asi na 5 ml, opatrně převrstven 15 ml pentanu a ochlazen na -28 °C. Po promísení rozpouštědel byly izolovány krystaly, které byly promyty 10 ml pentanu a vysušeny za pomoci vakua. Výtěžek byl 291 mg (59 %) tmavě červených krystalů.

b.t. 124 °C. NMR (CDCl₃) ¹H: δ 1.38 (s, 6 H, CMe₂), 1.87-1.93 (m, 2 H, CH₂CMe₂), 2.04 (s, 15 H, C₅Me₅), 2.87-2.92 (m, 2 H, C₅H₄CH₂), 5.97, 6.05 (2× zdánlivý t, 2 H, J = 2.7 Hz, C₅H₄) ppm; ¹³C{¹H}: 13.6 (C₅Me₅), 26.2 (C₅H₄CH₂), 26.7 (CMe₂), 32.4 (CMe₂), 40.1 (CH₂CMe₂), 114.8, 122.5 (2× C₅H₄ CH), 125.1 (CN), 129.9 (C₅Me₅), 136.4 (C₅H₄ C_{ipso}) ppm.

IČ (Nujol): 2231 (w, ν_{CN}), 1349 (w), 1301 (w), 1282 (m), 1226 (w), 1195 (w), 1154 (w), 1141 (w), 1127 (w), 1062 (w), 1051 (w), 1041 (w), 1027 (w), 984 (w), 951 (w), 936 (w), 921 (w), 894 (w), 723 (w), 668 (w), 604 (w), 500 (w), 451 (w), 426 (w) cm^{-1} . Elementární analýza pro $\text{C}_{21}\text{H}_{29}\text{NTiCl}_2$ ($M_r = 413.16$): spočteno C 60.88 %, H 7.06 %, N 3.38 %, naměřeno C 60.81 %, H 7.01 %, N 3.41 %.

EI-MS, m/z : 413 (74, $[\text{M}]^+$), 378 (46, $[\text{M}-\text{Cl}]^+$), 278 (96, $[\text{M}-\text{C}_5\text{Me}_5]^+$), 135 (95, $[\text{C}_5\text{Me}]^+$), 92 (33, $[\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2]^+$).

4.3.8 Příprava $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{CN})\text{ZrCl}_2]$ (**8**)

Ke směsi Cp^*ZrCl_3 (299 mg, 0.90 mmol) a lithné soli **6** (150 mg, 0.90 mmol) bylo přikapáno 15 ml THF za současného ochlazení na -90°C . Po ohřátí baňky na laboratorní teplotu se reakční směs nechala přes noc míchat. THF byl odpařen a produkt vyextrahován 3x 10 ml toluenu. Spojený toluenový extrakt byl zahuštěn asi na 5 ml a vysrážen 20 ml pentanu. Matečný roztok byl odsán, produkt byl triturován 3x 10 ml pentanu a vysušen za pomoci vakua. Výtěžek byl 263 mg (64 %) žluto-zeleného prášku.

NMR (CDCl_3) ^1H : δ 1.38 (s, 6 H, CMe_2), 1.82-1.88 (m, 2 H, CH_2CMe_2), 2.02 (s, 15 H, C_5Me_5), 2.81-2.87 (m, 2 H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_2$), 5.95, 6.04 (2x zdánlivý t, 2 H, $J = 2.7$ Hz, C_5H_4) ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$: 12.5 (C_5Me_5), 25.6 ($\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_2$), 26.7 (CMe_2), 32.3 (CMe_2), 40.5 (CH_2CMe_2), 112.6, 116.9 (2x C_5H_4 CH), 124.4 (C_5Me_5), 124.9 (CN), 133.5 (C_5H_4 C_{ipso}) ppm. IČ (Nujol): 2274 (w, ν_{CN}), 1303 (w), 1264 (w), 1209 (w), 1068 (w), 1026 (m), 949 (w), 911 (w), 806 (s), 732 (s), 690 (s), 633 (w), 609 (m), 593 (w), 542 (w) cm^{-1} .

EI-MS, m/z : 457 (19, $[\text{M}]^+$), 420 (13, $[\text{M}-\text{Cl}]^+$), 322 (96, $[\text{M}-\text{C}_5\text{Me}_5]^+$), 135 (87, $[\text{C}_5\text{Me}]^+$), 92 (91, $[\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2]^+$).

4.4 Rentgenová strukturní analýza

Monokrystaly pro rentgenovou strukturní analýzu byly získány při laboratorní teplotě pomalou difúzí Et_2O do roztoku látky **3** v CHCl_3 (**3**: tmavě červená destička, $0.45 \times 0.40 \times 0.22$ mm), respektive pomalou difúzí pentanu do roztoku látky **7** v CH_2Cl_2 (**7**: tmavě červený hranol, $0.60 \times 0.38 \times 0.26$ mm). Difrakční data byla měřena na přístroji Bruker Apex II při 150(1) K. Použité záření Mo $\text{K}\alpha$ monochromatizované grafitovým monochromátorem mělo vlnovou délku $\lambda = 0.71073$ Å. Naměřená data byla zpracována

souborem programů Bruker SAINT [34]. Korekce na absorpci byla u obou látek provedena metodou multi-scan, která je součástí softwaru difraktometru. Fázový problém byl řešen přímými metodami v programu SHELXS-97 ref [35], upřesnění struktury bylo prováděno metodou nejmenších čtverců programem SHELXL-97 ref [36]. Atomy kromě vodíků byly upřesněny s anizotropními teplotními faktory, vodíkové atomy byly fixovány v teoretických polohách s izotropními teplotními faktory rovnými násobku izotropního teplotního faktoru jejich vazebného partnera. Geometrické parametry byly vypočteny a zobrazení struktur vytvořeno s pomocí programu Platon ref. [37].

Tabulka 4.4.1: Krystalografická data pro sloučeniny **3** a **7**

Kód	3	7
Vzorec	C ₂₂ H ₃₁ NTiCl ₂	C ₂₁ H ₂₉ NTiCl ₂
M (g mol ⁻¹)	428.25	414.25
Krystalografická soustava	monoklinická	monoklinická
Prostorová grupa	<i>P2₁/c</i>	<i>P2₁/c</i>
<i>a</i> (Å)	14.1070(5)	12.5922(4)
<i>b</i> (Å)	8.9063(3)	14.0273(3)
<i>c</i> (Å)	17.4670(6)	12.8976(4)
α (°)	90	90
β (°)	104.449(1)	112.801(1)
γ (°)	90	90
<i>V</i> (Å ³)	2125.16(13)	2100.14(10)
<i>Z</i>	4	4
<i>D</i> _{calc} (g cm ⁻³)	1.339	1.310
μ (mm ⁻¹)	0.660	0.666
<i>T</i> _{min} , <i>T</i> _{max}	0.754, 0.867	0.689, 0.848
Celkový počet difrakcí	27951	14305
Nezávislé/pozorované ^[a] difrakce	4893/4302	4815/4348
<i>R</i> _{int} (%) ^[b]	2.3	1.8
<i>R</i> (pozorované dif.) (%) ^[c]	2.72	2.53
<i>R</i> , <i>wR</i> (všechny dif.) (%) ^[c]	3.28, 7.13	2.91, 6.60
$\Delta\rho$ (e Å ⁻³)	0.35, -0.29	0.31, -0.29

^[a] Difrakce splňující $I_o > 2\sigma(I_o)$.

^[b] $R_{\text{int}} = \sum |F_o^2 - F_o^2(\text{prům})| / \sum F_o^2$, kde $F_o^2(\text{prům})$ je průměrná intenzita symetricky ekvivalentních difrakcí.

^[c] $R = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$, $wR = [\sum \{w(F_o^2 - F_c^2)^2\} / \sum w(F_o^2)^2]^{1/2}$.

5 Seznam použitých zkratek

Cp	η^5 -cyklopentadienyl
Cp*	η^5 -pentamethylcyklopentadienyl
Me	methyl
Et	ethyl
Ph	fenyl
Bu	butyl
<i>i</i> -Pr	<i>iso</i> -propyl
<i>t</i> -Bu	<i>terc</i> -butyl
PPA	polyfosforečná kyselina
LDA	lithium diisopropylamid
<i>d</i> ₆ -DMSO	dimetylsulfoxid (plně deuterovaný)
THF	tetrahydrofuran
EI-MS	hmotnostní spektrometrie (s ionizací nárazem elektronu)
NMR	nukleární magnetická resonance
IČ	infračervená spektroskopie

6 Literatura

- [1] (a) A. Togni, R. L. Halterman (Eds.), *Metallocenes*, WileyVCH, Weinheim, 1998
(b) I. Marek (Ed.), *Titanium and Zirconium in Organic Synthesis*, WileyVCH, Weinheim, 2002
- [2] G. Wilkinson, J. M. Birmingham, *J. Am. Chem. Soc.* 1954, **76**, 4281
- [3] (a) W. Kaminsky, A. Funck, H. Hähnsen, *Dalton Trans.* 2009, 8803
(b) V. Busico, *Dalton Trans.* 2009, 8794
(c) V. C. Gibbon, S. K. Spitzmesser, *Chem. Rev.* 2003, **103**, 283
(d) J. A. Gladysz (ed.), *Chem. Rev.* 2000, **100**, 1167-1604
(e) M. Bochmann, *Top. Catal.* 1999, **7**, 9
(f) A. L. McKnight, R. M. Waymouth, *Chem. Rev.* 1998, **98**, 2587
(g) M. Bochmann, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1996, 255
- [4] (a) W.-X. Zhang, S. Zhang, Z. Xi, *Acc. Chem. Res.* 2011, **44**, 541
(b) E. Negishi, *Dalton Trans.* 2005, 827
(c) U. Rosenthal, P.-M. Pellny, F.G. Kirchbauer, V.V. Burlakov, *Acc. Chem. Res.* 2000, **33**, 119
- [5] (a) K. M. Buettner, A. M. Valentine, *Chem. Rev.* 2012, **112**, 1863
(b) A. Gansäuer, I. Winkler, D. Worgull, T. Lauterbach, D. Franke, A. Selig, L. Wagner, A. Prokop, *Chem. Eur. J.* 2008, **14**, 4160
(c) K. Strohfeldt, M. Tacke, *Chem. Soc. Rev.* 2008, **37**, 1174
- [6] Y. Qian, J. Juany, M. D. Bala, B. Lian, H. Zhang(1), H. Zhang(2) *Chem. Rev.* 2003, **103**, 2633
- [7] K. Mikami, *Science of Synthesis* 2003, **2**, 457
- [8] T. Hodík, M. Lamač, L. Červenková-Št'astná, J. Karban, L. Koubková, R. Hrstka, I. Císařová, J. Pinkas, *Organometallics* 2014, **33**, 2059
- [9] Y. Pérez, V. López, L. Cardova, E. V. Meléndez, *Biol. Inorg. Chem.* 2005 **10**, 94
- [10] J. F. Payack, D. L. Hughes, D. Cai, I. F. Cottrell, T. R. Verhoeven, *Org. Synth.* 2002, **79**, 19
- [11] F. N. Tebbe, G. W. Parshall, G. S. Reddy, *J. Am. Chem. Soc.*, 1978, **100**, 3611
- [12] S. Komiya, *Synthesis of Organometallic Compounds*, WileyVCH, 1997
- [13] D. Röttger, G. Erker, M. Grehl, R. Fröhlich, *Organometallics* 1994, **13**, 3897

- [14] C. J. Rousset, D. R. Swanson, F. Lamety, E. Negishi, E., *Tetrahedron Lett.* 1989, **30**, 5105
- [15] V. V. Burlakov, T. Beweries, V. S. Bogdanov, P. Arndt, W. Baumann, P. Petrovskii, A. Spannenberg, K. A. Lyssenko, V. B. Shur, U. Rosenthal, *Organometallics* 2009, **28**, 2864
- [16] J. Schwarz, D. W. Hart, *J. Am. Chem. Soc.* 1974, **96**, 8115
- [17] W. Frömberg, G. Erker, *J. Organomet. Chem.* 1985, **280**, 343
- [18] (a) H. Butenschön, *Chem. Rev.* 2000, **100**, 1527
 (b) U. Siemeling, *Chem. Rev.* 2000, **100**, 1495
 (c) Ch. Miller, D. Vos, P. Jutyi, *J. Organomet. Chem.* 200, **600**, 127
- [19] (a) P. J. Shapiro, *Coord. Chem. Rev.* 2002, **231**, 67
 (b) S. Prashar, A. Antiñolo, A. Otero, *Coord. Chem. Rev.* 2006, **250**, 133
- [20] G. Erker, *Organometallics* 2011, **30**, 358
- [21] F. A. Carey, R. J. Sundberg, *Organische Chemie*, WileyVCH, 1995
- [22] P. W. Causey, M. C. Baird, S. P. C. Cole, *Organometallics*, 2004, **23**, 4486
- [23] Pinkas, M. Horáček, J. Kubišta, R. Gyepes, I. Císařová, N. Pirio, P. Meunier, K. Mach, *J. Organomet. Chem.* 2004, **689**, 1623
- [24] (a) J. Schottek, G. Erker, K. Kunz, S. Doring, *patent US20030191334 A*, 2003
 (b) K. J. Stone, R. D. Little, *J. Org. Chem.*, 1984, **49**, 1849
- [25] B. Bosch, G. Erker, R. Fröhlich, *Inorg. Chim. Acta* 1998, **270**, 446
- [26] (a) A. Gansäuer, A. Fleckhaus, M. A. Lafont, A. Okkel, K. Kotsis, A. Anoop, F. Neese, *J. Am. Chem. Soc.* 2009, **131**, 16989
 (b) A. N. Ryabov, V. V. Izmer, A. A. Tzarev, D. V. Uborsky, A. F. Asachenko, M. V. Nikulin, J. A. M. Canich, A. Z. Voskoboynikov, *Organometallics* 2009, **28**, 3614
- [27] (a) R. A. Michelin, M. Mozzon, R. Bertani, *Coord. Chem. Rev.* 1996, **147**, 299
 (b) V. Y. Kukushkin, A. J. L. Pombeiro, *Chem. Rev.* 2002, **102**, 1771
- [28] M. Arthurs, J. C. Bickerton, M. Kirkley, J. Palin, C. Piper, *J. Organomet. Chem.* 1992, **429**, 245
- [29] (a) J. Pinkas, R. Gyepes, J. Kubišta, M. Horáček, M. Lamač, *J. Organomet. Chem.* 2011, **696**, 2364
 (b) J. Pinkas, I. Císařová, J. Kubišta, M. Horáček, M. Lamač, *Dalton Trans.*, 2013, **42**, 7101
- [30] M. Lamač, osobní sdělení, nepublikováno

- [31] T. Kauffmann, J. Olbrich, A. Vahrenhorst, *Chemische Berichte* 1982, **115**, 467
- [32] E. P. Kundig, V. Desobry, D. P. Simmons, E. Wenger, *J. Am. Chem. Soc.* 1989, **111**, 1804
- [33] (a) D. Bur, O. Corminboeuf, S. Cren, C. Grisostomi, X. Leroy, D. Pozzi, S. Richard-Bildstein, *patent WO2012066488 A2*, 2012
(b) J. W. Coe, M. C. Wirtz, C. G. Bachore, J. Candler, *Org. Lett.*, 2004, **6**, 1589
- [34] SAINT V8.27B (Bruker AXS Inc., 2012)
- [35] A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, *J. Appl. Crystallogr.* 1993, **26**, 343
- [36] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* 2008, **A64**, 112
- [37] A. L. Spek, *J. Appl. Crystallogr.* 2003, **36**, 7