

UNIVERZITA PARDUBICE  
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

DIPLOMOVÁ PRÁCE

2021

ONDŘEJ MOŽDIAK

UNIVERZITA PARDUBICE  
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

**Syntéza a reaktivita  $\eta^6$ -koordinovaných Ru(II) komplexů**

DIPLOMOVÁ PRÁCE

2021

Autor: Bc. Ondřej Moždiak

Vedoucí: prof. Ing. Roman Jambor, Ph.D.

Univerzita Pardubice  
Fakulta chemicko-technologická  
Akademický rok: 2020/2021

## ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE (projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Bc. Ondřej Moždiak**  
Osobní číslo: **C19578**  
Studijní program: **N1407 Chemie**  
Studijní obor: **Anorganická a bioanorganická chemie**  
Téma práce: **Syntéza a reaktivita  $\eta^6$ -koordinovaných Ru(II) komplexů**  
Zadávající katedra: **Katedra obecné a anorganické chemie**

### Zásady pro vypracování

1. Literární rešerše zaměřená na syntézu a využití komplexů  $\eta^6$ -koordinovaných Ru(II) komplexů.
2. Syntéza a charakterizace vybraných  $\eta^6$ -koordinovaných Ru(II) komplexů.
3. Studium katalytického využití nových sloučenin.

Rozsah pracovní zprávy:  
Rozsah grafických prací:  
Forma zpracování diplomové práce: **tištěná**

Seznam doporučené literatury:

Davies, A.G: Comprehensive Organometallic Chemistry II

Vedoucí diplomové práce: **prof. Ing. Roman Jambor, Ph.D.**  
Katedra obecné a anorganické chemie

Datum zadání diplomové práce: **26. února 2021**  
Termín odevzdání diplomové práce: **7. května 2021**

L.S.

---

**prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.**  
děkan

---

**prof. Ing. Zdeněk Černošek, CSc.**  
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 25. února 2021

Prohlašuji:

Práci s názvem **Syntéza a reaktivita  $\eta^6$ -koordinovaných Ru(II) komplexů** jsem vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byl jsem seznámen s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon), ve znění pozdějších předpisů, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Beru na vědomí, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, a směrnicí Univerzity Pardubice č. 7/2019 Pravidla pro odevzdávání, zveřejňování a formální úpravu závěrečných prací, ve znění pozdějších dodatků, bude práce zveřejněna prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 4. 7. 2021

Ondřej Moždiak v. r.

Na tomto místě bych chtěl poděkovat vedoucímu této práce prof. Ing. Romanu Jamborovi, Ph.D. za přátelskou a vstřícnou spolupráci a cenné rady při syntéze a vyhodnocování dat. Dále bych chtěl poděkovat Ing. Miroslavu Novákovi, Ph.D. za pomoc a rady při laboratorní činnosti. Zároveň bych chtěl poděkovat celému kolektivu KOANCH za podporu během celého navazujícího studia, zejména pak v době distanční výuky. Jmenovitě děkuji doc. Ing. Milanu Erbenovi, Ph.D., prof. Ing. Aleši Růžičkovi, Ph.D. a Ing. Zdeňce Růžičkové, Ph.D. za měření dat vibračních spektroskopii a rentgenostrukturní analýzy. Svým rodičům děkuji za zázemí a podporu během celého studia. Závěrem bych chtěl poděkovat agentuře TAČR (projekt TH02010197) za finanční podporu.

## Anotace

Tato diplomová práce se zabývá syntézou, reaktivitou a využitím  $\eta^6$ -koordinovaných ruthenatých komplexů. V teoretické části jsou představeny jejich vybrané katalytické aplikace a popsány jednotlivé typy ligandů využitých ke stabilizaci ruthenatých centrálních atomů počínaje arenovými ligandy, následují donorní ligandy na bázi prvků 14. - 16. skupiny a málo prozkoumané akceptorní a ambifilní ligandy na bázi prvků 13. skupiny.

V experimentální části byly syntetizovány čtyři nové iontové Ru(II) komplexy  $[(\eta^6\text{-}p\text{-cymen})\text{Ru}(\text{L}^1)\text{Cl}](\text{Cl})$  (**1**),  $[(\eta^6\text{-}p\text{-cymen})\text{Ru}(\text{L}^1)\text{I}](\text{I})$  (**2**),  $[(\eta^6\text{-}p\text{-cymen})\text{Ru}(\text{L}^1)\text{Cl}](\text{SnCl}_3)$  (**3**) a  $[(\eta^6\text{-}p\text{-cymen})\text{Ru}(\text{L}^1)\text{Cl}](\text{OTf})$  (**4**) obsahující čtyřelektronový ligand  $\text{L}^1$  ( $\{2\text{-}[(2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{N}=\text{CH}]\text{-}6\text{-}(\text{MeO})\text{C}_6\text{H}_5\text{N}\}$ ) a dva neutrální komplexy  $[(\eta^6\text{-}p\text{-cymen})\text{Ru}(\text{L}^2)\text{I}_2]$  (**8**) a  $[(\eta^6\text{-}p\text{-cymen})\text{Ru}(\text{L}^2)\text{Cl}](\text{SnCl}_3)$  (**9**) obsahující dvouelektronový ligand  $\text{L}^2$  ( $\{[2,6\text{-}(\text{Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3]\text{SnCl}\}$ ). Další dva nové komplexy (**5** a **6**) byly produkty záhřevu komplexů **1** a **2**. Navíc bylo připraveno 5 nových organokovových sloučenin nepřechodných prvků  $[\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{BCy}_2]$  ( $\text{L}^3$ ),  $\{[2,6\text{-}(\text{Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3]\text{SnCH}_2\text{PPh}_2\}$  ( $\text{L}^5$ ),  $[2\text{-}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})\text{BCy}_2\text{.ClBCy}_2]$  ( $\text{L}^6$ ),  $\text{H}\{[2\text{-}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})]_2\text{BCy}_2\}$  ( $\text{L}^7\text{H}$ ) a  $[\text{Li}(\text{THF})_2]\{[2\text{-}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})]_2\text{BCy}_2\}$  ( $\text{L}^7$ ), z nichž některé jsou potenciálními ligandy pro přechodné prvky, což bylo demonstrováno využitím ligandu  $\text{L}^5$  pro přípravu nového komplexu  $[(\eta^6\text{-}p\text{-cymen})\text{Ru}(\text{L}^5)\text{Cl}][(\eta^6\text{-}p\text{-cymen})\text{RuCl}_3]$  (**10**). Vybrané komplexy byly testovány pro katalytickou *transfer cyklizační dehydrogenaci* 2-(benzylidenamino)-*N*-propylanilinu.

## Klíčová slova

ruthenium, half-sandwich, katalýza, ambifilní ligand, *N,N*-chelatuující ligand, stannylene

## Anotation

This thesis deals with the synthesis, reactivity and utilization of  $\eta^6$ -coordinated Ru(II) complexes. In the theoretical part, their selected catalytic applications are presented and the different types of ligands used to stabilize the ruthenium central atoms are described, starting with arene ligands, followed by donor ligands based on group 14-16 elements and the little studied acceptor and ambiphilic ligands based on group 13 elements.

In the experimental part, four new ionic Ru(II) complexes  $[(\eta^6\text{-}p\text{-cymene})\text{Ru}(\text{L}^1)\text{Cl}](\text{Cl})$  (**1**),  $[(\eta^6\text{-}p\text{-cymene})\text{Ru}(\text{L}^1)\text{I}](\text{I})$  (**2**),  $[(\eta^6\text{-}p\text{-cymene})\text{Ru}(\text{L}^1)\text{Cl}](\text{SnCl}_3)$  (**3**) and  $[(\eta^6\text{-}p\text{-cymene})\text{Ru}(\text{L}^1)\text{Cl}](\text{OTf})$  (**4**) containing the four-electron ligand **L**<sup>1</sup> ( $\{2\text{-}[(2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{-C}_6\text{H}_3)\text{N}=\text{CH}]\text{-6-(MeO)C}_6\text{H}_5\text{N}\}$ ) and two neutral complexes  $[(\eta^6\text{-}p\text{-cymene})\text{Ru}(\text{L}^2)\text{I}_2]$  (**8**) and  $[(\eta^6\text{-}p\text{-cymene})\text{Ru}(\text{L}^2)\text{Cl}](\text{SnCl}_3)$  (**9**) containing the two-electron ligand **L**<sup>2</sup> ( $\{[2,6\text{-}(\text{Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3]\text{SnCl}\}$ ) were synthesized. The other two new complexes (**5** and **6**) were products of the heating of complexes **1** and **2**. In addition, 5 new organometallic compounds of non-transition elements  $[\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{BCy}_2]$  (**L**<sup>3</sup>),  $\{[2,6\text{-}(\text{Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3]\text{SnCH}_2\text{PPh}_2\}$  (**L**<sup>5</sup>),  $[2\text{-}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})\text{BCy}_2.\text{ClBCy}_2]$  (**L**<sup>6</sup>),  $\text{H}\{[2\text{-}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})]_2\text{BCy}_2\}$  (**L**<sup>7</sup>**H**) and  $[\text{Li}(\text{THF})_2]\{[2\text{-}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})]_2\text{BCy}_2\}$  (**L**<sup>7</sup>) were prepared. Some of them are potential ligands for transition elements, as demonstrated by the use of the ligand **L**<sup>5</sup> to prepare the new complex  $[(\eta^6\text{-}p\text{-cymene})\text{Ru}(\text{L}^5)\text{Cl}][(\eta^6\text{-}p\text{-cymene})\text{RuCl}_3]$  (**10**). The selected complexes were tested for the catalytic *transfer cyclization dehydrogenation* of 2-(benzylideneamino)-*N*-propylaniline.

## Keywords

ruthenium, half-sandwich, catalysis, ambiphilic ligand, *N,N*-chelating ligand, stannylen



## Seznam zkratek a značek

amOH	amylalkohol	kat	katalyzátor
antisym	antisymetrická	M	molekulová hmotnost
APT	attached proton test	Me	methyl
Ar-C	aromatický uhlík	NHC	<i>N</i> -heterocyclic carbene
Ar-H	aromatický vodík	NMR	nuclear magnetic resonance
ATR	attenuated total reflection	OAc	acetát
bipy	bipyridin	OTf	trifluormethansulfonát (triflát)
Bu	butyl	Ph	fenyl
COD	1,5-cyklooktadien	py	pyridyl
COSY	correlation spectroscopy	pz	pyrazolyl
Cy	cyklohexyl	RCM	ring-closing metathesis
def	deformační	ROMP	ring-opening metathesis polymerisation
dipp	diisopropylfenyl	SC-XRD	single crystal X-ray diffraction
ee	enantiomeric excess	sym	symetrická
Et	ethyl	<i>t</i> Bu	terciální butyl
FLP	frustrated Lewis pair	TH	transfer hydrogenation
FT-IR	fourier transform infrared	THF	tetrahydrofuran
HMBC	heteronuclear multiple bond correlation	TM	transition metal
HSQC	heteronuclear single quantum coherence	TMEDA	tetramethylethylendiamin
IČ	infračervená	USD	United States dollar
<i>i</i> Pr	isopropyl		

# Obsah

Úvod .....	12
<b>Teoretická část .....</b>	<b>14</b>
1. Polosendvičové $\eta^6$ -koordinované ruthenaté komplexy .....	14
2. $\eta^6$ -koordinované ruthenaté komplexy obsahující donorové ligandy na bázi tetrylenů.....	17
2.1. Karbenové ligandy .....	18
2.2. Silylenové ligandy.....	19
2.3. Germylenové ligandy .....	20
2.4. Stannylenové ligandy .....	21
3. $\eta^6$ -koordinované ruthenaté komplexy obsahující ambifilní ligandy.....	25
4. Katalytické využití $\eta^6$ -koordinovaných ruthenatých komplexů .....	28
<b>4.1.1. Katalyzovaná aktivace a funkcionalizace C-H vazeb.....</b>	<b>28</b>
<b>4.1.2. Cyklizační reakce.....</b>	<b>30</b>
<b>4.1.3. Metathese olefinů.....</b>	<b>32</b>
<b>4.1.4. Ring-opening metathezní polymerace .....</b>	<b>34</b>
<b>4.1.5. Hydrogenace přenosem vodíku .....</b>	<b>35</b>
<b>4.1.6. Hydrogenace iminů .....</b>	<b>36</b>
<b>4.1.7. Katalyzovaná syntéza azinů.....</b>	<b>37</b>
<b>4.1.8. Katalyzovaná produkce vodíku.....</b>	<b>38</b>
4.2. Ovlivnění vlastností katalyzátoru modifikací ligandů typu X.....	39
<b>4.2.1. Role halogenidových ligandů v katalýze.....</b>	<b>39</b>
<b>4.2.2. Ovlivnění katalytických vlast. ruthenatých komplexů přítomností cínu .....</b>	<b>40</b>
5. Cíle a záměry .....	42
<b>Experimentální část .....</b>	<b>43</b>
6.1. Použité chemikálie .....	43
6.2. Použité experimentální techniky .....	44
<b>6.2.1. NMR spektroskopie.....</b>	<b>44</b>
<b>6.2.2. Infračervená a Ramanova spektroskopie.....</b>	<b>44</b>
<b>6.2.3. Teplota tání .....</b>	<b>44</b>
<b>6.2.4. Rentgenová difrakční analýza monokrystalů .....</b>	<b>44</b>
6.3. Syntéza .....	49
<b>6.3.1. Příprava ligandu {2-[(2,6-<i>i</i>Pr<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)N=CH]-6-(MeO)C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N} (L<sup>1</sup>).....</b>	<b>52</b>
<b>6.3.2. Příprava ligandu {[2,6-(Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>]SnCl} (L<sup>2</sup>).....</b>	<b>52</b>
<b>6.3.3. Příprava [Ph<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>Li(TMEDA)] .....</b>	<b>53</b>

6.3.4.	Syntéza ligandu [Ph <sub>2</sub> PCH <sub>2</sub> BCy <sub>2</sub> ] (L <sup>3</sup> ) .....	54
6.3.5.	Syntéza ligandu [Li(TMEDA) <sub>2</sub> ][(Ph <sub>2</sub> PCH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> BCy <sub>2</sub> ] (L <sup>4</sup> ).....	55
6.3.6.	Syntéza ligandu {[2,6-(Me <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ]SnCH <sub>2</sub> PPh <sub>2</sub> } (L <sup>5</sup> ) .....	56
6.3.7.	Syntéza ligandů [2-(C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N)BCy <sub>2</sub> .ClBCy <sub>2</sub> ] (L <sup>6</sup> ) a H{[2-(C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N)] <sub>2</sub> BCy <sub>2</sub> } (L <sup>7</sup> H) 56	
6.3.8.	Syntéza ligandu [Li(THF) <sub>2</sub> ]{[2-(C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N)] <sub>2</sub> BCy <sub>2</sub> } (L <sup>7</sup> ) .....	58
6.3.9.	Syntéza komplexu [(η <sup>6</sup> - <i>p-cymen</i> )Ru(L <sup>1</sup> )Cl](Cl) (1).....	59
6.3.10.	Syntéza komplexu [(η <sup>6</sup> - <i>p-cymen</i> )Ru(L <sup>1</sup> )I](I) (2) .....	60
6.3.11.	Syntéza komplexu [(η <sup>6</sup> - <i>p-cymen</i> )Ru(L <sup>1</sup> )Cl](SnCl <sub>3</sub> ) (3).....	61
6.3.12.	Syntéza komplexu [(η <sup>6</sup> - <i>p-cymen</i> )Ru(L <sup>1</sup> )Cl](OTf) (4) .....	62
6.3.13.	Syntéza komplexu [(η <sup>6</sup> - <i>p-cymen</i> )Ru{2-(Dipp)-6-(O)C <sub>5</sub> H <sub>3</sub> N}Cl] (5).....	63
6.3.14.	Syntéza komplexu [(η <sup>6</sup> - <i>p-cymen</i> )Ru{2-(Dipp)-6-(O)C <sub>5</sub> H <sub>3</sub> N}I] (6) .....	64
6.3.15.	Příprava komplexu [(η <sup>6</sup> - <i>p-cymen</i> )Ru(L <sup>2</sup> )Cl <sub>2</sub> ] (7) .....	65
6.3.16.	Syntéza komplexu [(η <sup>6</sup> - <i>p-cymen</i> )Ru(L <sup>2</sup> )I <sub>2</sub> ] (8) .....	66
6.3.17.	Syntéza komplexu [(η <sup>6</sup> - <i>p-cymen</i> )Ru(L <sup>2</sup> )Cl(SnCl <sub>3</sub> )] (9).....	67
6.3.18.	Syntéza komplexu [(η <sup>6</sup> - <i>p-cymen</i> )Ru(L <sup>5</sup> )Cl][(η <sup>6</sup> - <i>p-cymen</i> )RuCl <sub>3</sub> ] (10).....	68
6.4.	Katalytické testy .....	69
6.4.1.	Testování cyklizačních reakcí.....	69
	<b>Výsledky a diskuse</b> .....	70
7.1.	Diskuse vlastností a charakterizace nových Ru komplexů .....	70
7.1.1.	Syntéza komplexů 1, 2, 7 a 8 .....	70
7.1.2.	Reaktivita a stabilita připravených Ru komplexů .....	75
7.2.	Diskuse katalytických vlastností nových Ru komplexů.....	85
7.3.	Diskuse přípravy, vlastností a charakterizace nových ligandů .....	87
7.3.1.	Příprava a reaktivita sloučenin L <sup>3</sup> , L <sup>4</sup> a L <sup>5</sup> .....	87
7.3.2.	Příprava a reaktivita sloučenin L <sup>6</sup> , L <sup>7</sup> H a L <sup>7</sup> .....	93
8.	Závěr .....	98
	<b>Literatura</b> .....	100
	<b>Příloha</b> .....	104

# Úvod

V jihozápadním Turecku, poblíž města Antalya, leží místo zvané Yanartaş, neboli „hořící skála“. Již nejméně 2500 let se zde neustále objevují plameny vycházející přímo ze skály. Tyto plameny zřejmě inspirovaly slavného antického básníka *Homéra* ke zmínce o obludě Chiméře ve svém díle *Ilias*. Chiméra, napůl žena napůl had, měla zepředu podobu lva, uprostřed divoké kozy a zezadu draka. Její tři tlamy mohutně chrlily oheň a měla žít právě v této oblasti. Zdejší plameny napájejí výrony plynné směsi, hlavně methanu (87 %) a vodíku (7,5 až 11 %). Tyto emise ale nemají biologický ani vulkanický původ a jiné zdroje methanu vyžadují mnohem vyšší teplotu, než jaká zde panuje. Zajímavé řešení antické hádanky nabídli *Etiopie* a *Ionescu*. Zdejší vyvřelé horniny totiž obsahují ruthenium, které může fungovat jako katalyzátor vzniku methanu hydrogenací  $\text{CO}_2$ . Zdrojem vodíku (procesem serpentinizace, tj. hydratace peridotických hornin) i  $\text{CO}_2$  mohou být místní horniny. Tento proces byl simulován v laboratorních podmínkách a byl připraven methan při teplotách pod 100 °C, což odpovídá podmínkám na hořící skále Yanartaş.<sup>[1][2]</sup>

Pokud je tato hypotéza správná, je zajímavé, že procesy katalyzované rutheniem, které věda začíná objevovat a zkoumat teprve v posledních desetiletích, měli možnost pozorovat již obyvatelé antického světa. Přesto od tohoto pravděpodobně prvního setkání lidstva s rutheniem po jeho izolaci a pojmenování uběhlo více než dva a půl tisíce let.

Prvek s protonovým číslem 44 byl během 19. století představen několikrát. Polský chemik *Jedrzej Sniadecki* (1768–1838) uvádí objev nového prvku již v roce 1808 a podle nově objeveného asteroidu Vesta jej pojmenovává vestium. Avšak tento objev nebyl tehdejší odbornou veřejností přijat. Teprve roku 1844 ruský chemik estonského původu *Carl Ernst Claus* (1796–1864) extrahoval z platinové rudy nový prvek, který pojmenoval podle latinského označení své vlasti jako ruthenium.<sup>[3]</sup>

Ruthenium je řazeno společně s rhodium a palladiem do skupiny tzv. lehkých platinových kovů. Jejich společným znakem je velice nízké zastoupení v zemské kůře a s tím spojená vysoká cena samotných kovů i jejich sloučenin. Ruthenium společně s iridiem, rhodium (0,001 ppm) a rheniem (0,0007 ppm) patří k nejméně zastoupeným prvkům v zemské kůře.<sup>[4]</sup> Navzdory velice nízkému výskytu v zemské kůře je ruthenium ve srovnání s ostatními ušlechtilými kovy poměrně levné (tabulka 1).

Tabulka 1 Současné ceny vybraných ušlechtilých kovů (USD/kg)<sup>[5]</sup>

Kov	Zastoupení v zemské kůře (ppm)	Cena (USD/kg)	Rok	Zdroj
Cu	60	~ 6	2019	Preismonitor
Ag	0,075	~ 500	2019	Preismonitor
<b>Ru</b>	<b>0,001</b>	<b>~ 10 500</b>	2020	SMM
Pt	0,005	~ 28 000	2019	Preismonitor
Au	0,004	~ 45 000	2019	Preismonitor
Pd	0,015	~ 50 000	2019	Preismonitor
Ir	0,001	~ 56 000	2020	SMM
Rh	0,0007	~ 147 000	2019	Preismonitor

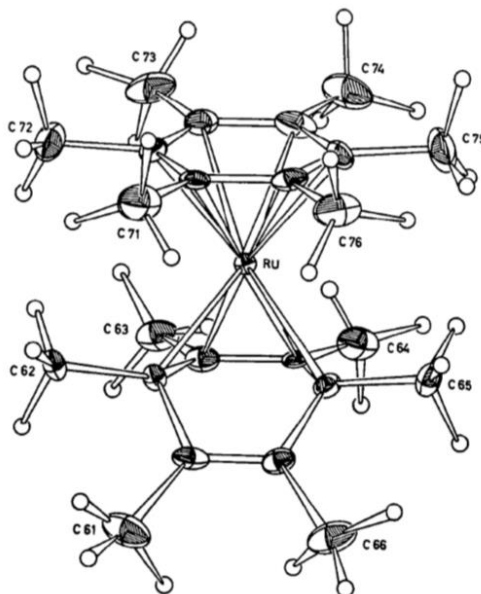
V přírodě se nachází v podobě slitin s ostatními platinovými kovy a z těchto rud se také získává. Vzácně tvoří minerály, například černý laurit  $\text{RuS}_2$  a selenolaurit  $\text{RuSe}_2$ , šedý ruarsit  $(\text{Ru,Os})\text{AsS}$  nebo narůžovělý anduoit  $(\text{Ru,Os})\text{As}_2$ .<sup>[6]</sup> Nicméně nízký výskyt ruthenia je kompenzován vysokou katalytickou účinností kovu a jeho sloučenin. Ta je umožněna i díky vysoké variabilitě oxidačních stavů, které mohou u sloučenin ruthenia nabývat hodnot od -2 do +8.<sup>[3]</sup>

V minulosti se chemii a využití sloučenin ruthenia nevěnovala taková pozornost. Díky současné široké variabilitě aplikací sloučenin ruthenia je tomu dnes jinak. Jedná se zejména o aplikace v rámci katalýzy. Komplexy ruthenia zde slouží jako prostředek přenosu atomů a elektronů z jednoho substrátu na druhý. Dále se využívá pro aktivaci nereaktivních vazeb C-H a jejich následnou funkcionalizaci, čímž usnadňuje syntetické operace. Případně se mohou využívat pro metethesi olefinů a přípravu obtížně syntetizovatelných, ale užitečných polymerů. Dále byly u mnoha komplexů ruthenia prokázány cytotoxické a antimikrobiální účinky.<sup>[3]</sup> Kovové ruthenium nacházejí uplatnění v elektrotechnickém průmyslu při výrobě elektronických čipů a ve šperkařství. Radioaktivní izotop  $^{106}\text{Ru}$  má uplatnění v radioterapii maligních buněk oka.  $\text{RuO}_4$  se používá v kriminalistice pro vizualizaci jemných a starých tukových stop (otisky prstů).<sup>[3]</sup>

# Teoretická část

## 1. Polosendvičové $\eta^6$ -koordinované ruthenaté komplexy

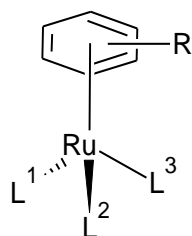
Na počátku 50. let 20. století byla připravena vůbec první sloučenina se sendvičovou strukturou - ferrocen. Nedlouho poté *Wilkinson* představil ruthenátý analog ferrocenu, ruthenocen. Výzkumu isoelektronových neutrálních benzenových organokovových sloučenin se ve stejnou dobu věnovali *Fischer* a *Hafner*. Reakcí  $\text{CrCl}_3$  v benzenu a redukčním činidlem na bázi práškového hliníku v přítomnosti  $\text{AlCl}_3$  a následnou redukcí jednomocného komplexu obdrželi  $(\eta^6\text{-benzen})_2\text{Cr}$ . Analogickou reakcí za využití  $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  byl připraven první  $\eta^6$ -koordinovaný komplex ruthenia  $[(\eta^6\text{-benzen})_2\text{Ru}]^{2+}$ .<sup>[7][8]</sup> *Huttner* a *Lange* popsali strukturu sloučeniny v oxidačním stavu 0 - bis(hexamethylbenzen)ruthenium. Bylo prokázáno, že jeden benzenový ligand je planární a k rutheniu je vázán vazbou  $\eta^6$ . Druhý, neplanární, je vázán vazbou  $\eta^4$  (Obrázek 1), čímž je dosaženo stabilní formální konfigurace 18 valenčních elektronů.<sup>[9]</sup>



Obrázek 1 Struktura sendvičového komplexu  $[(\eta^6\text{-benzen})(\eta^4\text{-benzen})\text{Ru}]$  získaná pomocí rentgenostrukturní analýzy monokrystalu<sup>[9]</sup>

V rámci  $\eta^6$ -koordinovaných ruthenátých komplexů jsou nejvíce studovány komplexy zaujímaví tzv. „piano-stool“ geometrii (Obrázek 2), tj. tzv. „polosendvičové komplexy“. Tyto

komplexy vykazují pseudo-oktaedrickou geometrii;  $\eta^6$ -vázaný aren zaujímá tři koordinační místa, zbylá tři koordinační místa jsou obsazena dalšími ligandy. Proto je možné na geometrii komplexu nahlížet i jako na pseudo-tetraedrickou.<sup>[7]</sup>

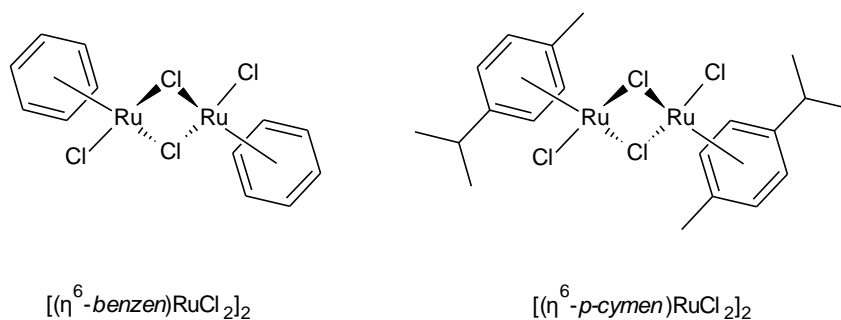


$L^1, L^2 = PR_3, OR, py, bipy, NHC, \text{atd.}$

$L^2, L^3 = Cl, Br, I, SnCl_3, H, \text{atd.}$

Obrázek 2 Geometrie piano-stool (polosendvičová) ruthenatého komplexu

Přítomnost aromatického  $\pi$ -ligandu stabilizuje kovové centrum a zabraňuje rychlé oxidaci  $Ru^{II}$  na  $Ru^{III}$ . Navíc jsou arenové ligandy relativně inertní vůči substitučním reakcím, tudíž se chovají jako tzv. spectator ligandy. Zbývající tři koordinační místa mohou být využita pro navázání nejrůznějších typů ligandů, nejčastěji obsahující dvouelektronové donorní skupiny na bázi N, O, S, P, nebo jednoelektronové donorní skupiny na bázi halogenidů. Nicméně mohou být využity i netradiční donorní a akceptorní ligandy, jak je popsáno na následujících stranách této práce. Výsledkem je tedy neutrální komplex nebo komplexní monokation, méně často komplexní dikation nebo anion.<sup>[8]</sup> Navíc polosendvičový komplex, ve kterém jsou přítomny tři různé ligandy ( $L^1, L^2, L^3$ ) obsahuje na centrálním atomu chirální centrum analogické k asymetrickým uhlíkům v organických látkách.<sup>[7]</sup> Prekurzory pro přípravu polosendvičových ruthenatých komplexů jsou nejčastěji dvojjaderné komplexy  $[(\eta^6\text{-benzen})RuCl_2]_2$  a  $[(\eta^6\text{-}p\text{-cymen})RuCl_2]_2$  (Obrázek 3). Tyto sloučeniny se připravují důmyslnou redoxní reakcí běžně dostupného  $RuCl_3 \cdot nH_2O$  s příslušným derivátem cyklohexadienu ve směsi  $Et_2O/H_2O$ .<sup>[8]</sup> Další arenové komplexy mohou být připraveny substitucí benzenu nebo p-cymenu jiným (i substituovaným) arenem.<sup>[8]</sup>



$[(\eta^6\text{-benzen})RuCl_2]_2$

$[(\eta^6\text{-}p\text{-cymen})RuCl_2]_2$

Obrázek 3 Nejpoužívanější prekurzory polosendvičových Ru komplexů

Smith a Wright připravili komplex  $\{[(\eta^6\text{-}p\text{-cymen})\text{RuCl}_2[\text{PPh}_2(\text{CH}_2)_3\text{C}_6\text{H}_5]]\}$ , ve kterém byl po několikahodinovém zahřívání *p*-cymen nahrazen na ligandu vázaným, propylovým fragmentem spojeným fenylem za vzniku komplexu **1** (Schéma 1).<sup>[10]</sup>

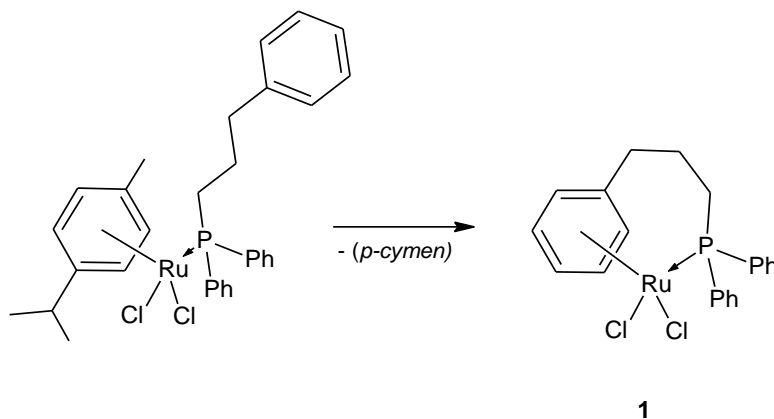
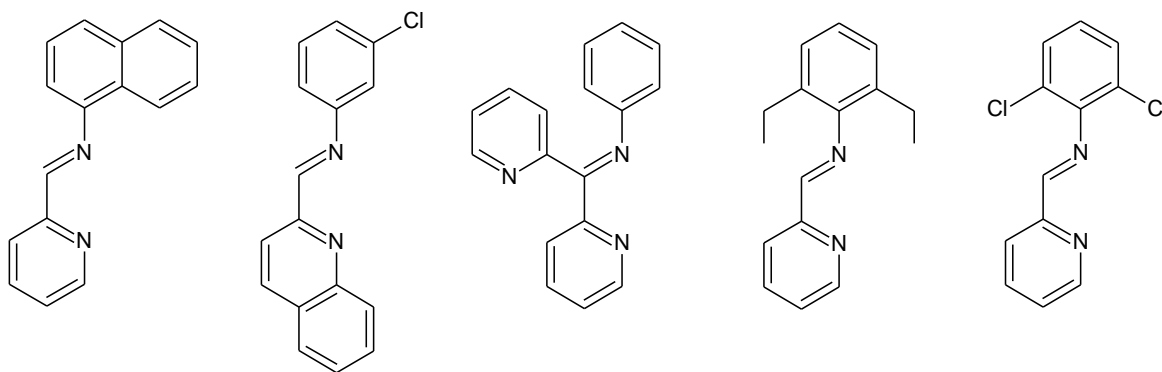


Schéma 1 Substituce  $\eta^6$ -koordinovaného arenového ligandu v rámci donorního ligandu

V následujících kapitolách budou popsány některé typy donorních i akceptorních ligandů využitých v  $\eta^6$ -koordinovaných komplexech ruthenia vybraných s ohledem na experimentální část této práce. Přehled zahrnuje příklady ligandů na bázi prvků 13.-17. skupiny.

Jak již bylo naznačeno, nejobsáhlejší publikovaná skupina  $\eta^6$ -koordinovaných ruthenatých komplexů je stabilizovaná donorními ligandy, které obsahují kyslík, dusík, síru nebo fosfor. Často jsou použity neutrální bidentátní ligandy, které jednou donorní skupinou rozštěpí chloridové můstky v dimerním ruthenatém prekurzoru a zaručí stabilní konfiguraci 18 elektronů. Druhou funkční skupinou si často vynutí koordinaci na úkor jednoho halogenidu, který opouští koordinační sféru ve formě counteraniontu ke vzniklému komplexnímu kationtu. Tato ionizace je často podpořena přidavkem soli obsahující objemný aniont typu  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{SbF}_6^-$ ,  $\text{BF}_4^-$  nebo  $\text{BPh}_4^-$ .<sup>[7]</sup> Velice často užívanou a studovanou třídou ligandů jsou elektronově bohaté chelatující bidentátní ligandy na bázi pyridinu a Schiffovy báze (Obrázek 4). Komplexy obsahující tento typ ligandů jsou často stálé v běžné atmosféře a rozpustné v chlorovaných i protických rozpouštědlech včetně vody.<sup>[11][12]</sup> Tento fakt předurčuje tyto komplexy k biologickým aplikacím, zejména jako cytostatika.<sup>[13]</sup> Dalším důvodem, proč jsou tyto ligandy často využívány, je jejich snadná příprava, která spočívá v katalyzované kondenzaci (substituovaného) 2-pyridylkarbaldehydu<sup>[14]</sup> nebo analogického ketonu<sup>[12][15]</sup> s příslušným substituovaným, často stericky objemným anilinem.<sup>[13][16]</sup>





Obrázek 4 Příklady  $N,N'$ -pyridyl(ket)iminových ligandů využitých pro  $\eta^6$ -koordinované ruthenaté komplexy.

Jak již bylo zmíněno,  $\eta^6$ -koordinované ruthenaté komplexy obsahující tento typ ligandů jsou intenzivně studovány pro medicínské aplikace. Možnosti katalytického využití tohoto typu komplexů jsou studovány méně, nicméně z důvodů snadné přípravy, odolnosti a rozpustnosti těchto komplexů v široké škále rozpouštědel je jejich potenciální využití perspektivní. <sup>[16]</sup>

## 2. $\eta^6$ -koordinované ruthenaté komplexy obsahující donorové ligandy na bázi tetrylenů

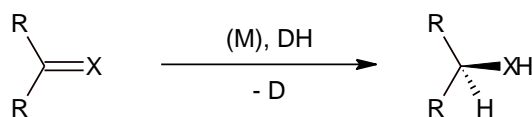
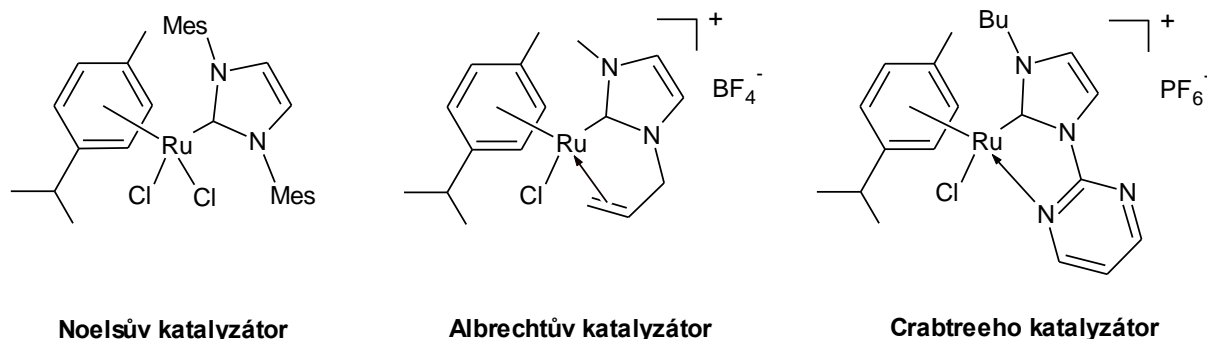
V této kapitole bude učiněn přehled připravených  $\eta^6$ -koordinovaných ruthenatých komplexů, které obsahují ligand na bázi tetrylenů  $ER_2$  ( $E = C, Si, Ge, Sn$ ). První část se věnuje karbenovým ruthenatým komplexům, které jsou již využívány k mnoha katalytickým aplikacím. V dalších částech jsou popsány méně zkoumané ligandy na bázi těžších analogů karbenů – silylenů a germylenů. Stěžejní je část popisující arenové ruthenaté komplexy obsahující jako ligand stannylen. Problematika analogických sloučenin olova není dosud dostatečně prozkoumána.

$N$ -heterocyklické karbeny (NHC) jsou neutrální, dvouelektronové donorové ligandy. Mají charakter silného  $\sigma$ -donoru a slabého  $\pi$ -akceptoru, podobně jako některé fosfanové ligandy. Silná vazba kov-uhlík brání rozkladu NHC-komplexů během reakcí v průběhu katalýzy.<sup>[17]</sup> Těžší karbenové analogy  $ER_2$  ( $E = Si, Ge, Sn$ ), také známé jako těžší tetryleny, jsou ambifilní ligandy, u kterých byla také prokázána silná donační schopnost. Silyleny ( $SiR_2$ ) a germyleny ( $GeR_2$ ) stabilizované donorními skupinami jsou silnějšími donory, než většina  $N$ -heterocyklických karbenů. Koordinace takto silných donorních ligandů k přechodným kovům zvyšuje nukleofilitu kovových center, což usnadňuje jejich zapojení do oxidačně-adičních

reakcí.<sup>[18]</sup> Atom E (E = C, Si, Ge, Sn) v ligandu ER<sub>2</sub> využívá dva ze svých p-elektronů pro tvorbu kovalentní vazby se dvěma skupinami R. Další dva elektrony tvoří ne vazebný elektronový pár, který může být využit k tvorbě vazby s především měkkými Lewisovými kyselinami. Si, Ge a Sn mohou rovněž využít energeticky nízko umístěné vakantní d-orbitaly, které se mohou účastnit vzniku interakce s Lewisovými bázemi. Silyleny, germyleny a stannyleney tedy mohou mít současně charakter Lewisovy báze i Lewisovy kyseliny.<sup>[19]</sup>

## 2.1. Karbenové ligandy

První příklady použití NHC ligandu pro tvorbu komplexů s přechodnými kovy byly představeny již v roce 1968. Od té doby bylo připraveno mnoho komplexů přechodných kovů obsahující NHC ligand a tyto sloučeniny se ukázaly být vhodnými katalyzátory pro tvorbu C-C vazeb a pro reakce na funkčních skupinách. Z mnoha komplexů různých přechodných kovů se ukázalo, že nejlepších výsledků dosahují NHC komplexy ruthenia, iridia a rhodia.<sup>[17][20][21]</sup> Ruthenaté komplexy jsou velice účinné katalyzátory pro transfer-hydrogenace ketonů, aldehydů, iminů a alkenů (Obrázek 5).<sup>[17][20][21]</sup>



DH (= donor vodíku, např. isopropanol)

M = katalyzátor na bázi přechodného kovu

Obrázek 5 Příklady  $\eta^6$ -koordinovaných ruthenatých komplexů obsahující ligand NHC, které byly úspěšně aplikovány pro katalyzovanou transfer-hydrogenaci (dole).

## 2.2. Silylenové ligandy

Zatímco ruthenaté arenové komplexy obsahující NHC ligand jsou intenzivně studovanou skupinou látek mající již nyní uplatnění v rámci katalýzy, komplexy těžších analogů karbenů jsou stále spíše raritami.

*Frisch, Szilvási* a *Inoue* studovali reakci NHC-stabilizovaných silyliumyldenových kationtů  $[\text{Si}(\text{NHC})_2\text{R}]^+$  (NHC = 1,3,4,5-tetramethylimidazol-2-yliden, R = 2,4,6-*i*Pr<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>) s  $[(\eta^6\text{-}p\text{-cymen})\text{RuCl}_2]_2$ . Inzerce silylenu do vazby Ru-Cl je následována simultánní migrací NHC ligandu z křemíku na ruthenium. Izolovaný chlorosilylenový ruthenátý komplex **2** (Schéma 2) si oproti ostatním inzercím nízkovalečních sloučenin křemíku do vazby TM-Cl zachovává nízký oxidační stav křemíku. Při studiu reaktivity byl tento chlorosilylenový komplex **2** podroben reakci s KC<sub>8</sub>. Nejprve byla obdržena jasně zelená paramagnetická sloučenina **3** s kovalentní vazbou Si-Ru. Přídavkem dalšího ekvivalentu redukčního činidla byla obdržena intenzivně červená látka **4** obsahující násobnou vazbou Si=Ru (Schéma 3).<sup>[22]</sup>

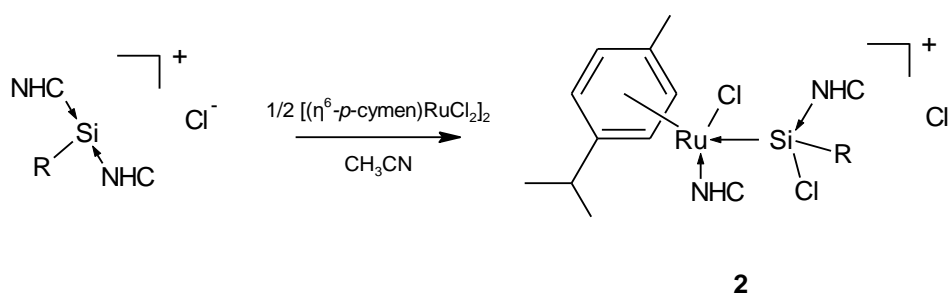


Schéma 2 Příprava chlorosilylenového Ru komplexu 2

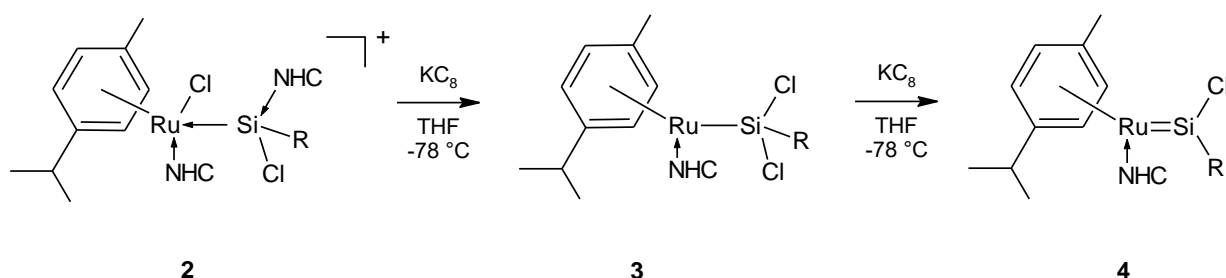


Schéma 3 Redukce komplexu 2 za vzniku vazby Ru-Sn a Ru=Sn

## 2.3. Germylenové ligandy

V nedávné době byl připraven  $\eta^6$ -koordinovaný ruthenatý komplex **5** obsahující ligand  $L^I\text{GeCl}$  ( $L^I = [2-(\text{CH}_2\text{NEt}_2)-4,6-(t\text{Bu})_2\text{C}_6\text{H}_2]$ ). Inzercí  $\text{SnCl}_2$  do vazby  $\text{Ru}-\text{Cl}$  byl získán komplex **6** (Schéma 4).<sup>[23]</sup>

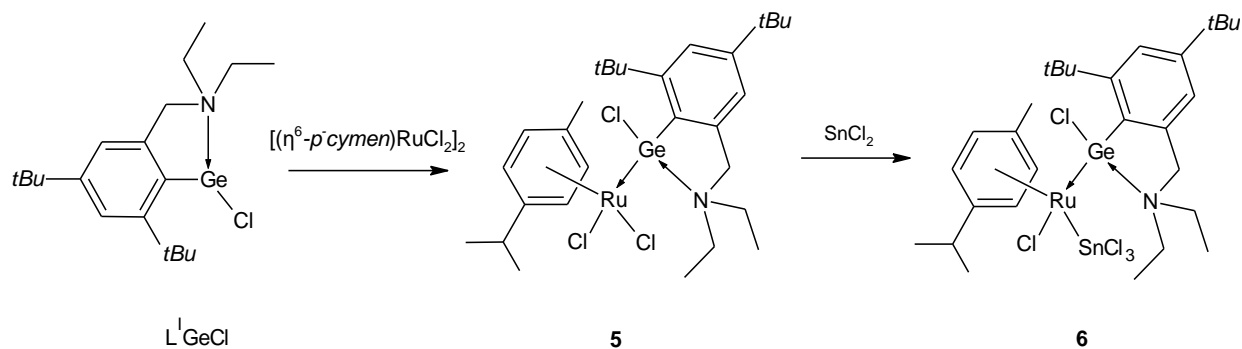
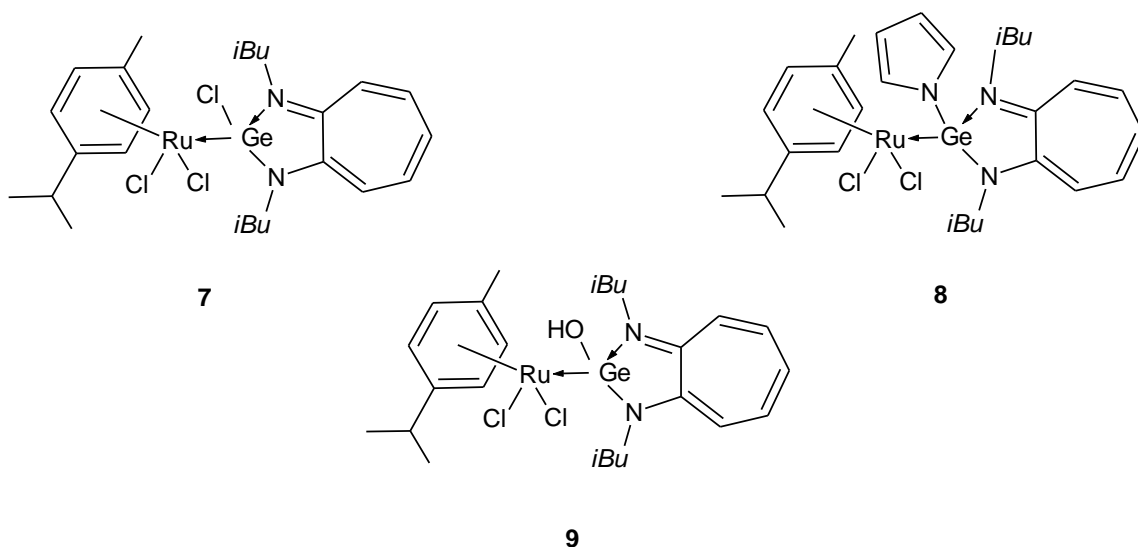


Schéma 4 Syntéza a reaktivita komplexu obsahující germylenový ligand  $L^I\text{GeCl}$

Syntézu a reaktivitu ruthenatých komplexů stabilizovaných  $N$ -heterocyklickými germyleny  $L^{\text{II}}\text{GeX}$  ( $L^{\text{II}} = N,N\text{-ibu}_2\text{ATI}$ ,  $\text{X} = \text{Cl}, \text{NC}_4\text{H}_4$ ) popsal *Yadav et al.* Zajímavé je odlišné chování komplexů **7** ( $\text{X} = \text{Cl}$ ) a **8** ( $\text{X} = \text{NC}_4\text{H}_4$ ) při reakci s vodou. Zatímco chlorogermylenový komplex **7** s vodou nereaguje,  $N$ -pyrrolylgermylenový komplex **8** reakci podléhá za tvorby hydroxygermylenového komplexu **9** (Obrázek 6).<sup>[24]</sup>



Obrázek 6 Příklady germylenových komplexů stabilizovaných ligandy bázi aminotropoiminatogermylenu  $L^{\text{II}}\text{GeX}$

## 2.4. Stannyleneové ligandy

V posledních třech desetiletích byly popsány a studovány komplexy d-prvků <sup>[25]</sup> a překvapivě i f-prvků <sup>[26]</sup> obsahující ligandy na bázi stannylenu. Nejprve byly studovány homoleptické stannyleny typu SnR<sub>2</sub> nebo objemné amidy typu Sn(NR<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.<sup>[25]</sup>

Později se začaly využívat spíše intramolekulárně koordinované organostannyleny, které na svých postranních řetězcích obsahují stabilizující donorové substituenty (dusíkaté či kyslíkaté funkční skupiny). Tyto sloučeniny mají více bazický charakter a tím i vyšší schopnost tvořit komplexy s Lewisovými kyselinami jako jsou přechodné kovy.<sup>[27]</sup>

Jeden z prvních ruthenatých komplexů obsahující stannilen získali *Deák*, *Schürmann* a *Jurkschat* reakcí heteroleptického stannylenu L<sup>III</sup>SnCl (L<sup>III</sup> = [4-*t*Bu-2,6-{P(O)(*O**i*Pr)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>]), intramolekulárně koordinovaného dvěma fosfitovými skupinami, s [(η<sup>6</sup>-benzen)RuCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>. Produktem byl červený, na vzduchu stálý komplex **10** (Schéma 5).<sup>[28]</sup>

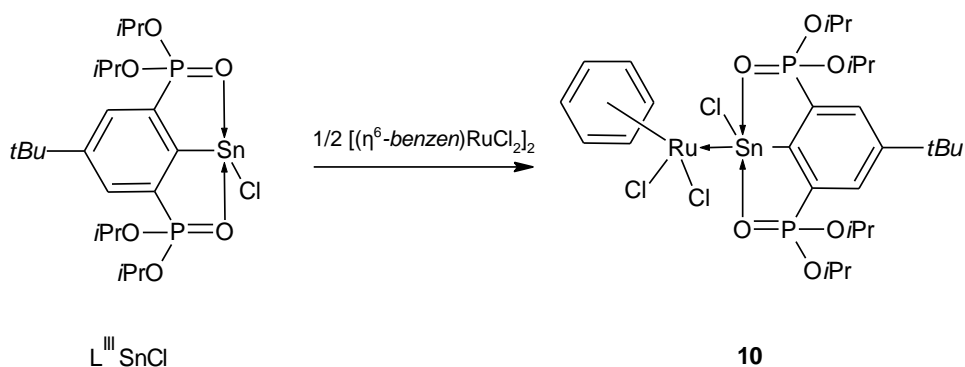


Schéma 5 Příklad jednoho z prvních polosendvičových Ru komplexů stabilizovaný intramolekulárně koordinovaným stannylemem (L<sup>III</sup>SnCl)

S výzkumem komplexů přechodných kovů se stabilizovanými, intramolekulárně koordinovanými, heteroleptickými organostannyleny má bohaté zkušenosti i naše pracoviště. Byly připraveny komplexy palladia, rhodia a samozřejmě ruthenia s *N,C,N*-koordinovaným heteroleptickým organostannylemem L<sup>IV</sup>SnCl (L<sup>IV</sup> = [2,6-(Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>]) (Schéma 6). Atom cínu v komplexu **11** dosahuje koordinačního čísla 5 a vykazuje deformovanou trigonálně-bipyramidální geometrii.<sup>[27]</sup>

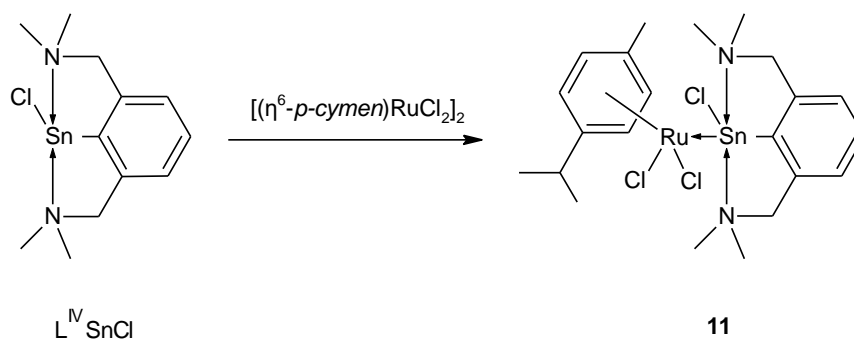
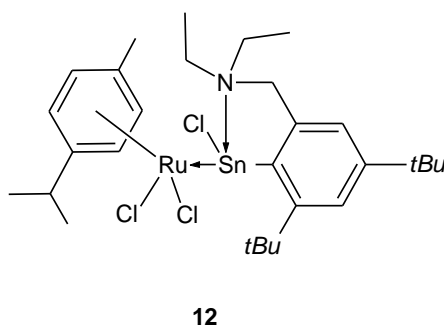


Schéma 6 Syntéza Ru komplexu obsahující N,C,N-koordinovaný stannýlen  $L^{\text{IV}}\text{SnCl}$

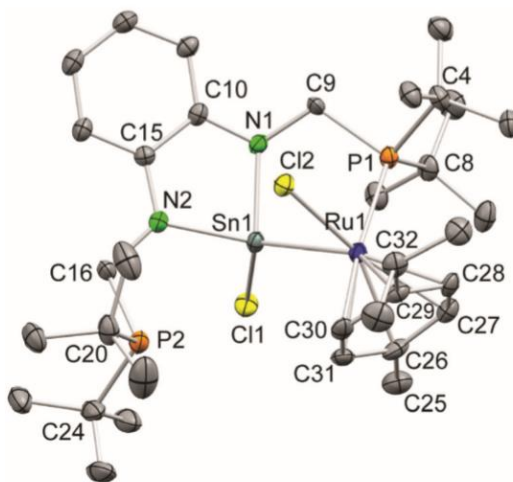
Později zde byl připraven další komplex ruthenia **12** obsahující pouze N,C-koordinovaný heteroleptický organostannýlen  $L^{\text{V}}\text{SnCl}$  ( $L^{\text{V}} = [2\text{-(CH}_2\text{NEt}_2)\text{-4,6-(}t\text{Bu)}_2\text{C}_6\text{H}_2]$ ) (Obrázek 7).<sup>[29]</sup>



Obrázek 7 Příklad Ru komplexu stabilizovaný N,C-koordinovaného stannýlenu  $L^{\text{V}}\text{SnCl}$

Všechny předchozí uvedené stannýlenové, případně gemylenové ligandy jsou stabilizovány postranními donorovými skupinami a vždy se koordinují jako dvouelektronový donorní ligand. Nicméně pokud tyto sloučeniny nejsou stabilizovány postranními skupinami, nebo je tato interakce velmi slabá, vykazují chování podobné reakcím se  $\text{SnCl}_2$  a vmezeřují se do vazby Ru-Cl. Toto chování bylo zjištěno například v případě homoleptického stannýlenu  $\text{SnR}_2$  ( $\text{R} = [2\text{-(Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4]_2$ ).<sup>[25]</sup>

*Polo et al.* studovali ligand  $\text{R}_2\text{Sn}$  ( $\text{R} = [(\text{NCH}_2\text{PtBu}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4]$ ) ve kterém prakticky nedochází k interakci  $\text{P} \rightarrow \text{Sn}$  postranními *PtBu* skupinami. Tento ligand byl podroben reakci s chloridovými prekurzory Rh, Ru a Ir a ve všech případech došlo k inserci atomu cínu do vazby TM-Cl (Obrázek 8). Tímto se však původně neutrální ligand stává zaporně nabitým fragmentem  $[\text{SnClN}_2]^-$ . Současně se na přechodný kov koordinuje i jedna *PtBu* skupina.<sup>[30]</sup>



Obrázek 8 Molekulová struktura získaná rentgenostrukturní analýzou monokrystalu <sup>[30]</sup>

Záporně nabitě ligandy na bázi cínu jsou v chemii ruthenatých komplexů poměrně studovanou oblastí díky trichlorocínatanovému ligandu  $\text{SnCl}_3^-$ . Inzercí  $\text{SnCl}_2$  do vazby Ru-Cl nebo Ru-Ru dochází k tvorbě komplexů obsahující vazbu Ru- $\text{SnCl}_3$ , respektive můstkově vázaný  $\text{SnCl}_2$  fragment.<sup>[28][31]</sup> Trichlorocínatanový ligand je silnější Lewisovou bází, než  $\text{SnCl}_2$ . Vznik vazby kov-cín je provázen přesunem elektronů z cínu na přechodný kov, čímž dochází ke snížení energie prázdných d-orbitalů na cínu. Tím je umožněn zpětný tok elektronů z přechodného kovu na cín, který je navíc podpořen třemi vysoce elektronegativními atomy chloru.<sup>[19]</sup>

Výzkumu  $\eta^6$ -koordinovaných ruthenatých komplexů obsahující ligand  $\text{SnCl}_3^-$  se věnuje i naše pracovní skupina. Trimetalický neutrální komplex byl připraven inzercí  $\text{SnCl}_2$  do vazby Ru-Cl v komplexu **12** (Obrázek 7). Nadbytkem  $\text{SnCl}_2$  již ke druhé inzerci nedocházelo.<sup>[29]</sup>

$\eta^6$ -koordinované ruthenate komplexy obsahující více trichlorocínatanových ligandů jsou velice vzácné. *Therrien et al.* připravil neutrální komplex  $[(\eta^6\text{-benzen})\text{Ru}(\text{PhCN})(\text{SnCl}_3)_2]$  stechiometrickým přidavkem  $\text{SnCl}_2$  k prekurzoru  $[(\eta^6\text{-benzen})\text{RuCl}_2]_2$  v přítomnosti neutrálního nitrilového ligandu PhCN. Stejnou reakcí při použití jiných stechiometrických poměrů byl rovněž obdržen iontový komplex obsahující ruthenium v kationtu **13** i aniontu **14**, ve kterém jsou přítomny dokonce tři trichlorocínatanové ligandy (Schéma 7). Při použití (18-crown-6) místo PhCN byl získán komplex  $[(18\text{-crown-6})\text{SnCl}]^+[(\eta^6\text{-p-cymen})\text{Ru}(\text{SnCl}_3)_2\text{Cl}]^-$ .<sup>[32]</sup>

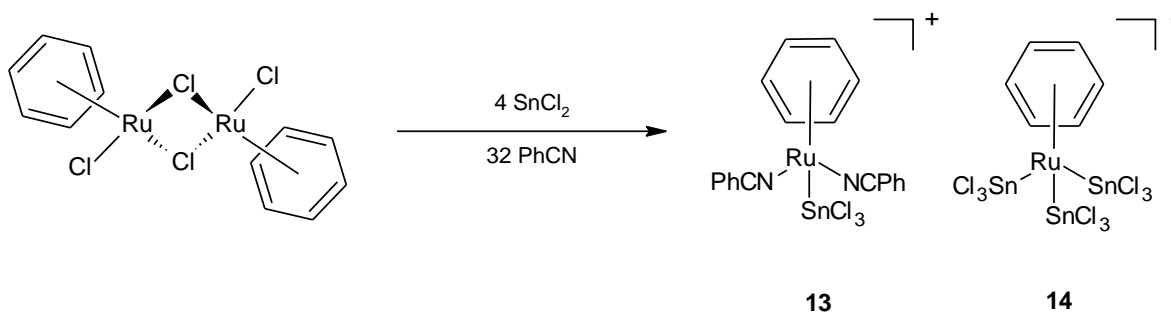
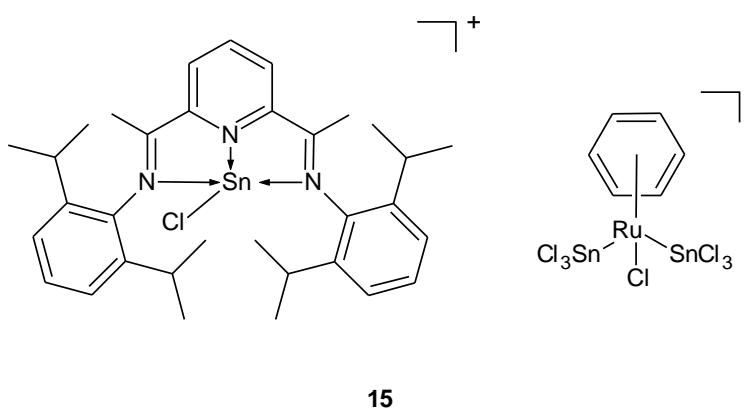


Schéma 7 Příklad Ru komplexu obsahující více trichlorocínatanových ligandů

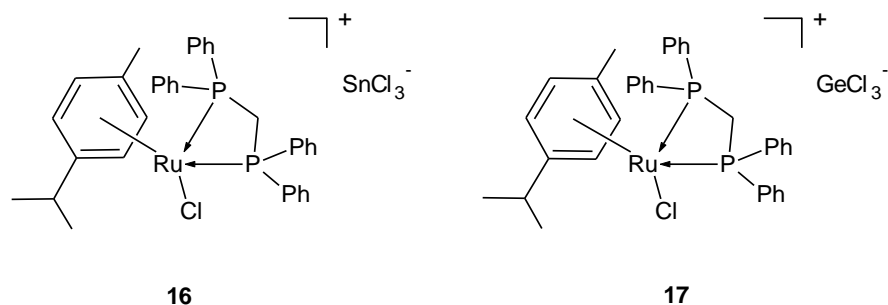
Naší pracovní skupině se také podařilo připravit aniontový komplex **15** (Obrázek 9) s netradičním counter-kationem. Výjimečnost této práce spočívá v tom, že nebyl připraven tradiční insercí  $\text{SnCl}_2$  do vazby  $\text{Ru}-\text{Cl}$ , ale reakcí  $[(\eta^6\text{-benzen})\text{RuCl}_2]_2$  s iontovým stannylemem  $\{2,6\text{-}[(\text{CH}_3)\text{C}=\text{N}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-}2,6\text{-}i\text{Pr}_2)_2]\text{C}_5\text{H}_3\text{NSnCl}\}^+(\text{SnCl}_3)^-$ . Byl tedy obdržen komplexní aniont  $[\text{Ru}(\eta^6\text{-benzen})(\text{SnCl}_3)_2\text{Cl}]^-$  a kation  $\{2,6\text{-}[(\text{CH}_3)\text{C}=\text{N}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-}2,6\text{-}i\text{Pr}_2)_2]\text{C}_5\text{H}_3\text{NSnCl}\}^+$ .<sup>[29]</sup>



Obrázek 9 Zajímavý příklad Ru komplexu s více trichlorocínatanovými ligandy a netradičním kationem  $\{2,6\text{-}[(\text{CH}_3)\text{C}=\text{N}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-}2,6\text{-}i\text{Pr}_2)_2]\text{C}_5\text{H}_3\text{NSnCl}\}^+$

Vzácně se lze setkat s trichlorocínatanem (**16**) a trichlorogermanatanem (**17**) jako counter-aniontem ke komplexnímu ruthenatému kationtu (Obrázek 10). Reakce  $\text{ECl}_2$  ( $\text{E} = \text{Sn}, \text{Ge}$ ) s chloridovým aniontem za vzniku aniontu  $\text{ECl}_3^-$  probíhá přednostně před insercí do vazby  $\text{Ru}-\text{Cl}$ . Začlenění ligandů  $\text{SnCl}_3^-$  a  $\text{GeCl}_3^-$  do ruthenatého komplexu zvyšuje jeho cytotoxické účinky. Navíc iontový charakter těchto komplexů zároveň usnadňuje jejich rozpustnost v polárním prostředí organismu.<sup>[33]</sup>





Obrázek 10 Ojedinělé příklady Ru komplexů obsahující trichlorocínatanový a trichlorogeramanatanový anion

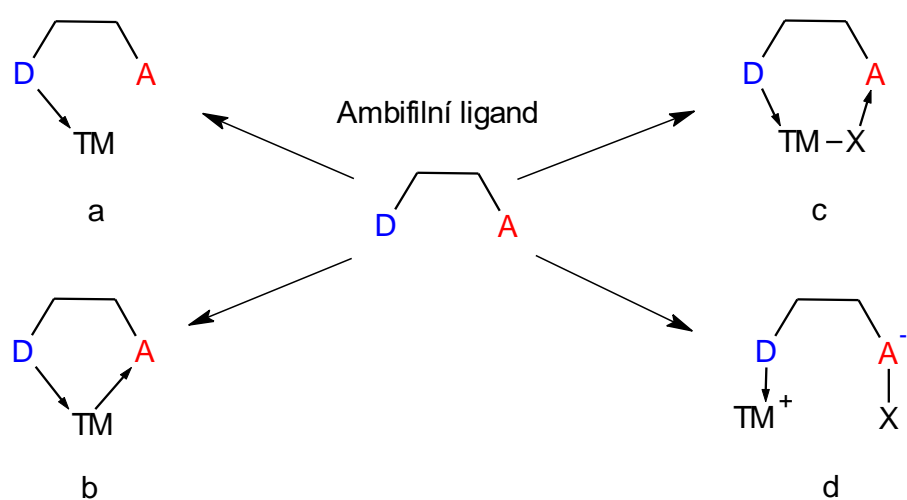
Trichlorocínatanové ruthenate komplexy mohou sloužit jako prekurzory pro reakci s hydridačními činidly typu  $\text{NaBH}_4$ , alkylačními činidly typu  $\text{RMgX}$  nebo acetylidy  $\text{R-C}\equiv\text{C}^-$ . Tyto reakce, zejména pak tvorba hydridových a hydridocínatanových komplexů, jsou v poslední době intenzivně studovány.<sup>[34]</sup>

### 3. $\eta^6$ -koordinované ruthenate komplexy obsahující ambifilní ligandy

Ambifilní ligand je označení polydentátního ligandu obsahujícího donorní (D) i akceptorní centra (A). Kvůli neúplnému zaplnění valenčních orbitalů jsou přechodné kovy ze své podstaty ambivalentní, a přestože mají ve většině komplexů charakter Lewisovy kyseliny, mohou zároveň vykazovat charakter Lewisovy báze. K ligandům donorového charakteru typu  $L$  (dvouelektronový donor) a  $X$  (jednoelektronový donor) tak přibyly ligandy typu  $Z$  (dvouelektronový akceptor).<sup>[35]</sup>

Přítomnost akceptorního ligandu typu  $Z$  má na centrální kov silný vliv a indukuje jedinečné chemické chování. Lewisovy kyseliny mohou s přechodnými kovy působit synergicky při aktivaci malých molekul a jejich přenosu na organické substráty. Je to nový náhled na interakce kovů a ligandů, který lze potenciálně aplikovat na celou řadu silných  $\sigma$ -vazeb (např.: H-H, C-H, C-Cl atd.). Interakce  $\text{TM}\rightarrow\text{Z}$  a následná ionizace vazby  $\text{TM-X}$  může být cestou k tvorbě elektrondeficitních komplexů.<sup>[36]</sup>

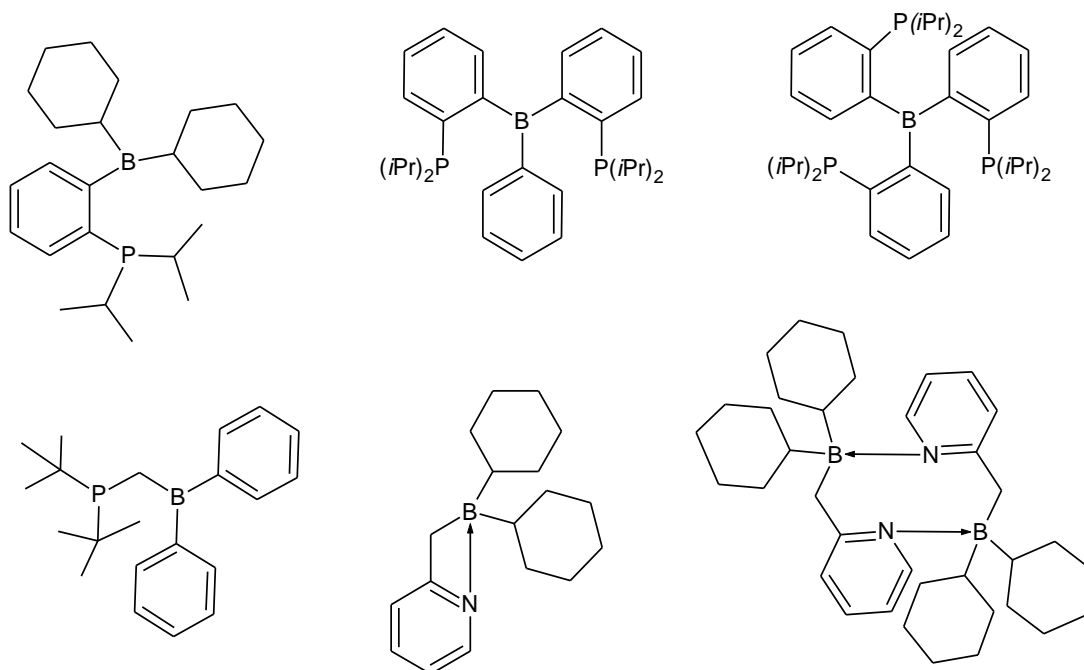
Možnosti interakce ambifilního ligandu a přechodného kovu jsou mnohem variabilnější, než v případě chelatujících donorních ligandů. Interakce může být uskutečněna v různých vazebných módech (Obrázek 11). Přechodný kov může interagovat pouze s donorní částí (D) ligandu a akceptorní část (A) se koordinace neúčastní (Obrázek 11a). Dále může proběhnout koordinace donorní (D) i akceptorní (A) části ligandu přímo (Obrázek 11b), nebo zprostředkovaně pomocí ko-ligandu (Obrázek 11c). Poslední možností je abstrakce ko-ligandu akceptorem (A) a vznik zwitterionického komplexu (Obrázek 11d).<sup>[36]</sup>



Obrázek 11 Možné vazebné módy ambifilního ligandu a přechodného kovu (D = donor, A = akceptor)

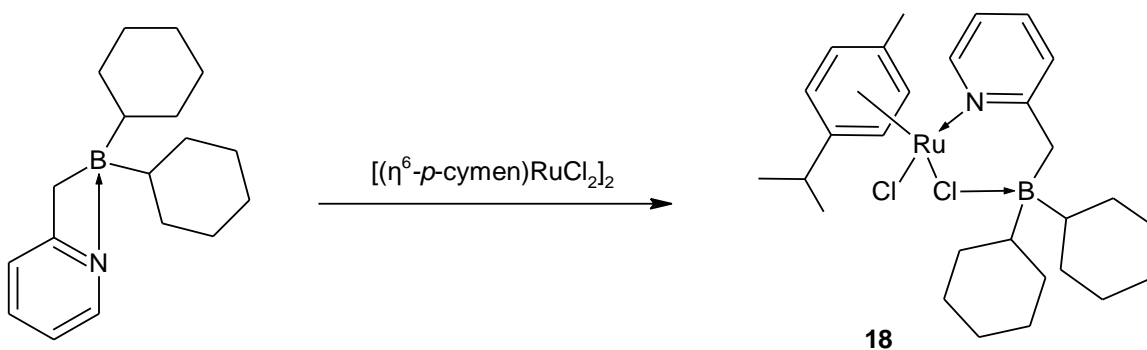
Typickým příkladem ambifilního ligandu je systém fosfan-boran (Obrázek 12).<sup>[35-38]</sup> Tato dvě koordinační centra jsou často spojena prostřednictvím *o*-fenylového fragmentu. Uvedené příklady ambifilních ligandů byly použity pro komplexaci elektronově bohatých kovů 9-11 skupiny. Síla interakce TM→B roste ve skupině v souladu s rostoucí Lewisovou bazicitou přechodného kovu (Cu < Ag < Au) a současně roste s klesajícím nábojem (Rh<sup>I</sup> > Pd<sup>II</sup>).<sup>[35]</sup> Interakce tohoto typu ambifilního ligandu s rutheniem popsána není.

Dalším příkladem ambifilních ligandů tohoto druhu může být fosfano-boranový systém spojený prostřednictvím methylového fragmentu (Obrázek 12). Tento typ ligandu byl použit pro komplexaci například zlatných prekurzorů. Sice nebyla pozorována interakce Au→B, nicméně při použití prekurzoru Ph<sub>3</sub>PAuCl bylo pozorováno vzácné štěpení silné vazby Au-Cl a migrace chloridu za vzniku zwitterionického komplexu.<sup>[39]</sup> Ani tento typ ligandu nebyl využit pro stabilizaci ruthenia v polosendvičovém komplexu.



Obrázek 12 Příklady ambifilních ligandů využitých pro koordinaci přechodných kovů

Polosendvičové ruthenate komplexy s ambifilními ligandy jsou stále ojedinělé. Příklad takové sloučeniny uvádí ve své práci *Bourissou*. Studoval ambifilní ligand  $[(\text{NC}_5\text{H}_4)\text{CH}_2\text{BCy}_2]_2$ , v pevné fázi dimerní, v roztoku monomerní i dimerní (Obrázek 12) a přestože v obou případech obsahuje silnou interakci  $\text{N} \rightarrow \text{B}$ , dokáže koordinovat  $[(\eta^6\text{-}p\text{-cymen})\text{RuCl}_2]_2$  za vzniku komplexu **18** (Obrázek 13), který obsahuje jak klasickou donorní interakci  $\text{N} \rightarrow \text{Ru}$ , tak i neobvyklou akceptorní interakci  $\text{M}-\text{Cl} \rightarrow \text{B}$  zprostředkovanou chloridovým můstkem.<sup>[40]</sup>



Obrázek 13 Příklad zatím ojedinělého ruthenateho komplexu obsahující ambifilní ligand

## 4. Katalytické využití $\eta^6$ -koordinovaných ruthenatých komplexů

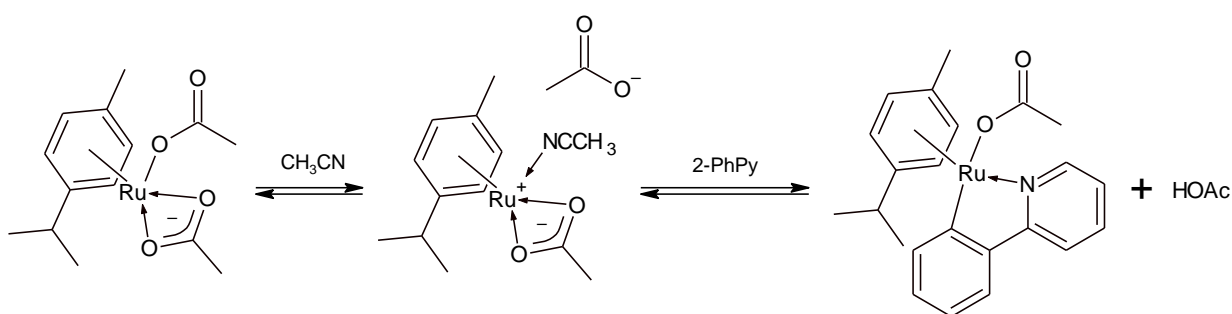
### 4.1.1. Katalyzovaná aktivace a funkcionalizace C-H vazeb

Katalyzovaná funkcionalizace nereaktivních C-H vazeb dala vzniknout revoluci v syntetických metodách pro přípravu farmaceutických a produktů a sloučenin přírodního původu a otevřela nové cesty k materiálům a polymerům. Přímá regioselektivní konverze C-H vazeb na vazby C-C umožňuje nahradit některé klasické cross-coupling metody jako například reakci organohalogenidů s organokovovými intermediiaty. Katalyzátory na bázi některých přechodných kovů umožňují přímou tvorbu C-C vazby aktivací C-H vazby, a to za mírných podmínek. Přesto existují výzvy, které je při použití této metody nutné překonat. Tato metoda je velmi vhodná pro aktivaci  $sp^2$ C-H vazeb, zatímco aktivace  $sp^3$ C-H vazeb, zejména v případě jednoduchých alkanů, představuje stále výzvu k dalším inovacím. Přestože tyto vysoce selektivní reakce produkují méně odpadu, než jiné cross-coupling reakce a tím jsou v souladu s konceptem *green-chemistry*, stále vyžadují spíše neekologická rozpouštědla.<sup>[41]</sup>

Počáteční úspěch katalyzátorů na bázi palladia a rhodia vyvolal snahu hledat levnější a aktivnější katalyzátory. Použití katalyzátorů na bázi ruthenia (0), zejména přispěním skupiny *Murai*, *Chatani* a *Kakiuchi*, vedlo k objevu nových reakcí založených na inserci Ru (0) do vazby C-H.<sup>[42]</sup> Na rozdíl od Ru (0) komplexů jsou komplexy Ru (II) a Ru (III) odolnější vůči oxidaci a hydrolyze, nicméně pro funkcionalizaci vazby C-H se začaly testovat teprve nedávno.

Přímé arylace (hetero)arylhalogenidy arenů a alkenů, které obsahují řídicí skupinu, byly zkoumány jako první ve spojení s fosfanovými ruthenatými komplexy. Nyní se jeví mnohem efektivnější kombinované katalytické systémy karboxylát-ruthenatý prekurzor (Obrázek 14), které účinně podporují diarylaci. Nejúčinnější řídicí skupiny pro arylaci se obvykle sestávají z heterocyklu se silně koordinujícím atomem dusíku, jako je 2-pyridyl, iminy, oxazolin, pyrazol atd. Diarylaci lze provádět v netoxickém dialkylkarbonátu a velmi účinně i v čisté vodě, a to i při mírné teplotě. Arylace a alkenylace vazeb  $sp^2$ C-H organickými halogenidy katalyzovaná systémem  $[(\eta^6\text{-}p\text{-cymen})\text{RuCl}_2]_2 - \text{KO}_2\text{CR}$  a s  $\text{M}_2\text{CO}_3$  jako bázi, vedla k předložení mechanismu zahrnujícího jako první krok aktivaci vazby C-H prostřednictvím ruthenatého centra a deprotonaci vazby C-H dekoordinovaným karboxylátem (Obrázek 14). Poté následuje oxidativní adice organického halogenidu. Snadná deprotonace vazby  $sp^2$ C-H působením  $[(\eta^6\text{-}p\text{-cymen})\text{RuCl}_2]_2 - \text{KO}_2\text{CR}$  nyní umožňuje celou řadu alkylací s alkylhalogenidy, stejně jako několik regioselektivních elektrofilních substitucí. Naproti tomu katalyzátory na bázi hydridových polosendvičových ruthenatých komplexů (např.:  $[(\eta^6\text{-}$

*benzen*)RuH(CO)(PCy<sub>3</sub>)](BF<sub>4</sub>) podporují přímou alkylation alkenů a fenolů alkoholy. Tyto úspěchy dosažené použitím ruthenových katalyzátorů, jejichž aktivita je silně ovlivněna přidavkem jednoduchých kokatalyzátorů pravděpodobně motivuje syntézu nových účinných ruthenových komplexů, protože komplexy, které se v současné době používají, jsou většinou odvozeny od [(η<sup>6</sup>-*p*-cymen)RuCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>.<sup>[41]</sup>



Obrázek 14 Předpokládaný mechanismus aktivace a deprotonace sp<sup>2</sup> uhlíku

Jak již bylo zmíněno, funkcionalizace sp<sup>3</sup>C-H představuje stále výzvu a příležitost k výzkumu. *Bruneau et al.* ve své práci popisují použití η<sup>6</sup>-koordinovaných ruthenových komplexů k úspěšné regioselektivní alkylation *N*-chráněných cyklických alifatických aminů prostřednictvím postupné dehydrogenace za neoxidačních podmínek (Schéma 8). Zatímco běžné ruthenové komplexy jako [(η<sup>6</sup>-*p*-cymen)RuCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, [RuCl<sub>2</sub>(COD)]<sub>n</sub>, [Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>] a *Shvoïv* katalyzátor (**29**) vykazovaly nízkou aktivitu, nově vytvořené komplexy **19** obsahující fosfano-sulfonátový ligand byly účinné a poskytovaly vysoké výtěžky funkcionalizovaných aminů.<sup>[43]</sup>

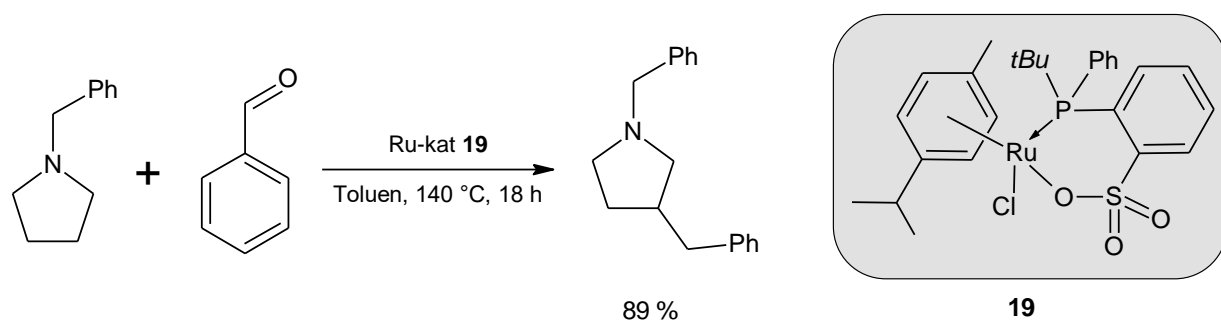


Schéma 8 Vzácný příklad funkcionalizace sp<sup>3</sup> uhlíku za použití komplexu **19**

#### 4.1.2. Cyklizační reakce

Za speciální případ katalyzované funkcionalizace substrátů lze považovat případy, kdy vzniká cyklická struktura. Jedná se zejména o aktivaci nereaktivních C-H vazeb následovaná reakcí se substráty nesoucími násobné vazby, což vede k syntéze často bioaktivních heterocyklů. Navzdory jistým pokrokům je stále vyžadována přítomnost oxidačních činidel např.: měďnaté nebo stříbrné soli, což vede k tvorbě nežádoucích vedlejších produktů obsahujících kovy.<sup>[41]</sup> Dehydrogenativní anulace funkcionalizovaných arylamidů při reakci s alkyne za účasti rhodiových katalyzátorů vedly k derivátům izochinolonu. *Ackermann et al.* provedl tuto dehydrogenativní anulaci benzamidů alkyne v přítomnosti levnějších ruthenatých katalyzátorů (Schéma 9).<sup>[44]</sup>

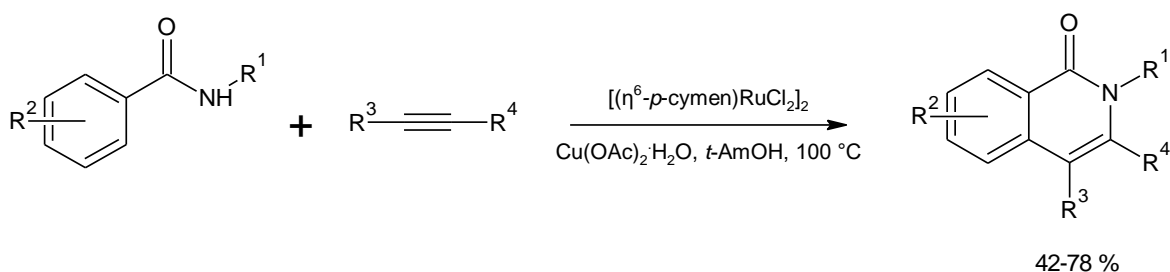
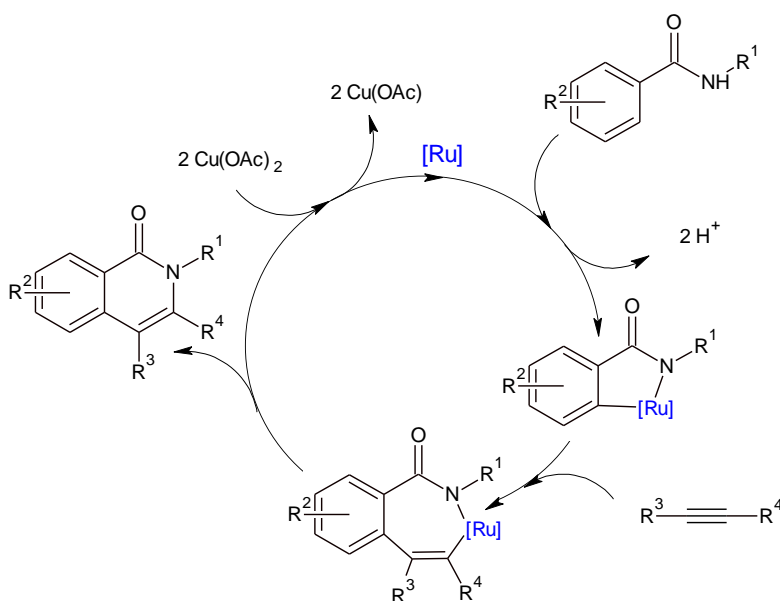


Schéma 9 Příklad cyklizační reakce katalyzované jednoduchým ruthenatým komplexem vedoucí ke vzniku izochinolonů

Regioselektivní reakce formálně zahrnuje funkcionalizaci jak *o*-C-H vazby, tak i amidových vazeb za vzniku izochinolonů. Reakce dále vyžaduje přítomnost oxidačního činidla  $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Mechanické studie naznačují ireverzibilní deprotonaci vazby C-H acetátovým ligandem, jak je znázorněno na Obrázku 15.<sup>[41]</sup>



Obrázek 15 Předpokládaný mechanismus cyklizační reakce vedoucí ke vzniku izochinolonů

Izochinolony byly získány katalyzovanou reakcí benzamidů a alkyňů v methanolu i za mnohem mírnějších podmínek zavedením oxidační *N*-methoxyskupiny. *Li, Wang et al.* obdržely tyto izochinolony ve vysokém výtěžku a při laboratorní teplotě za použití katalyzátoru  $[(\eta^6\text{-}p\text{-cymen})\text{RuCl}_2]_2$  bez obvyklého oxidačního měďnatého činidla, ale v přítomnosti 20 molárních % NaOAc.<sup>[45]</sup> Reakci lze rozšířit na heteroarylkarboxamidy, jako jsou indoly.

Stejný katalytický systém byl aplikován na akrylamidy, které anulací s alkyňy poskytovaly 2-pyridony s mnohdy vynikajícími výtěžky (Schéma 10). Reakce také vyžaduje 1 ekvivalent oxidačního činidla  $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  a vykazuje větší rozsah použitelných substrátů než v případě podobné reakce popsané u rhodiového katalyzátoru.<sup>[41]</sup>

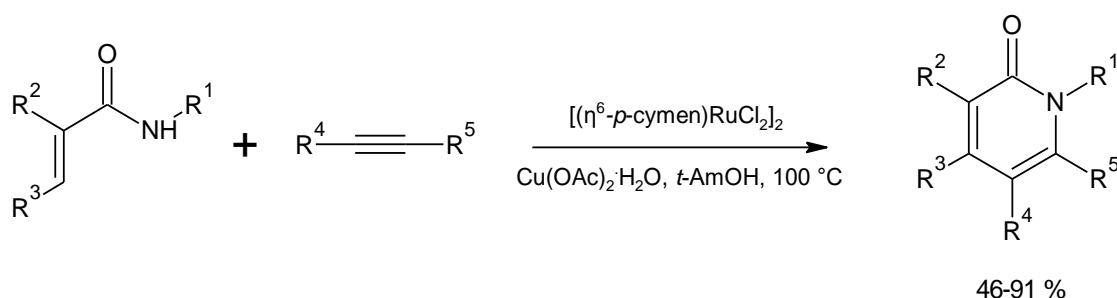


Schéma 10 Příklad cyklizační reakce katalyzované jednoduchým Ru komplexem vedoucí ke vzniku 2-pyridonů

Rutheniem katalyzovaná dehydrogenativní anulace byla také aplikována na 2-aryl-substituované pyrroly a indoly s různými alkyňy. V případě indolů již nebylo nutné použití celého ekvivalentu oxidačního činidla  $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Při provedení reakce na vzduchu bylo účinných pouze 10 molárních % oxidantu. Tuto reakci lze použít pro přímou transformaci pyrrolů na izochinolinové deriváty s dialkyl-, diaryl- nebo alkylarylacetyleny s vynikající regioselektivitou (Schéma 11).<sup>[41]</sup>

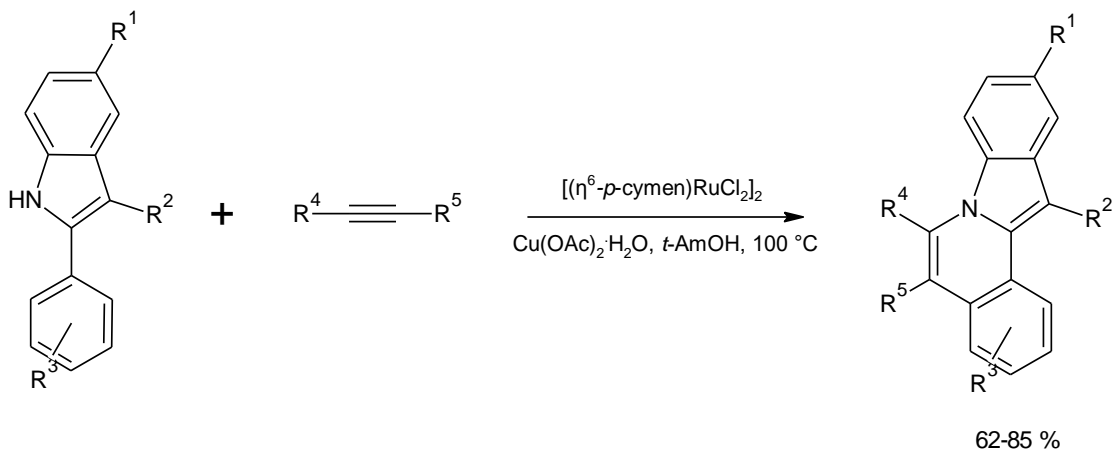


Schéma 11 Příklad cyklizační reakce katalyzované jednoduchým Ru komplexem vedoucí ke vzniku subst. izochinolinů

#### 4.1.3. Metathese olefinů

Metathese olefinů se ukázala jako velmi silný a univerzální nástroj v organické syntéze pro vytváření vazeb C–C jak v polymerních systémech, tak i v rámci nižších molekul. Komplexy založené na rutheniu a molybdenu v tomto ohledu vyžadují zvláštní pozornost.<sup>[7]</sup>

V roce 1992 představil *Grubbs* první definovaný katalyzátor metathese olefinů na bázi ruthenia:  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(=\text{CH}-\text{CH}=\text{CPh}_2)$  (Schéma 12), který se stal základem pro tzv. první generaci Grubbsových katalyzátorů. Rozsáhlé mechanistické studie první generace katalyzátorů naznačují, že difosfanové komplexy tvoří během katalytického cyklu vysoce aktivní monofosfanový meziproduct (formálně 14elektronový komplex). Podle tohoto mechanismu je celková katalytická aktivita katalyzátoru dána relativními rychlostmi tří procesů: disociace fosfanu (a**→**b,  $k_1$ ), rekoordinace fosfanu (b**→**a,  $k_{-1}$ ) a tvorba vazby Ru-olefin (b**→**c,  $k_2$ ) (Schéma 12). Rekoordinace volného  $\text{PR}_3$  je kompetitivní s tvorbou vazby na substrát a rovnováha mezi těmito dvěma procesy určuje rychlost propagace (Schéma 12). Vysokou katalytickou aktivitu lze tedy očekávat, jestliže koordinačně nenasycený meziproduct reaguje přednostně s olefinovým substrátem místo volného fosfanu (poměr  $k_2/k_{-1}$  je velký). Tato racionální analýza vedla k syntéze smíšených komplexů, ve kterých je jeden fosfan nahrazen *N*-heterocyklickým karbenovým ligandem (NHC). Tyto komplexy tvoří tzv. Druhou generaci Grubbsových katalyzátorů (Schéma 12). Ve srovnání s fosfany mají NHC lepší schopnost poskytovat elektrony s a vytvářet silnější vazby na kovová centra. Ačkoli substituce jednoho ligandu  $\text{PR}_3$  ( $\text{R} = \text{Cy}$ ) za NHC snižuje rychlost disociace fosfanu ( $k_1$ ) asi o dva řády, selektivita vazby olefinových substrátů ( $k_2/k_{-1}$ ) se současně zvyšuje o čtyři řády. Jinými slovy, jakmile dojde k odstoupení fosfanu, koordinace olefinů je vysoce upřednostňována.<sup>[46]</sup> Za rozvoj metathese olefinů byla *R. H. Grubbsovi*, *R. R. Schrockovi* a *Y. Chauvinovi* udělena Nobelova cena za chemii za rok 2005.

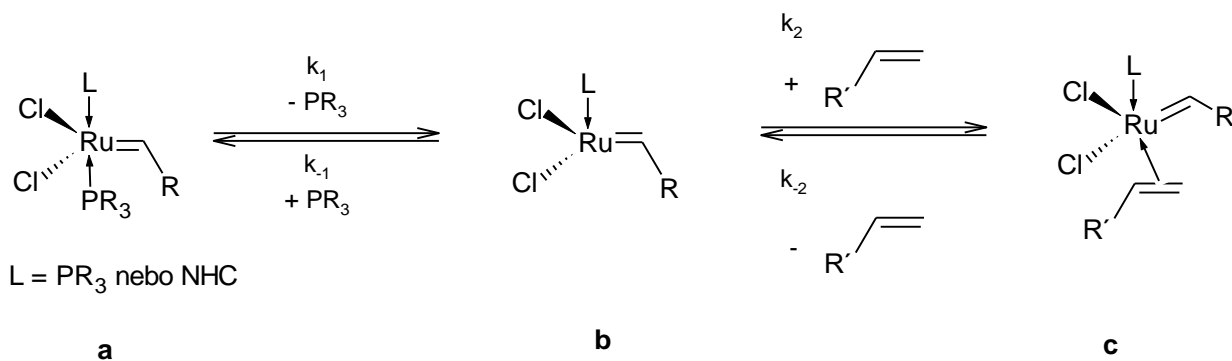
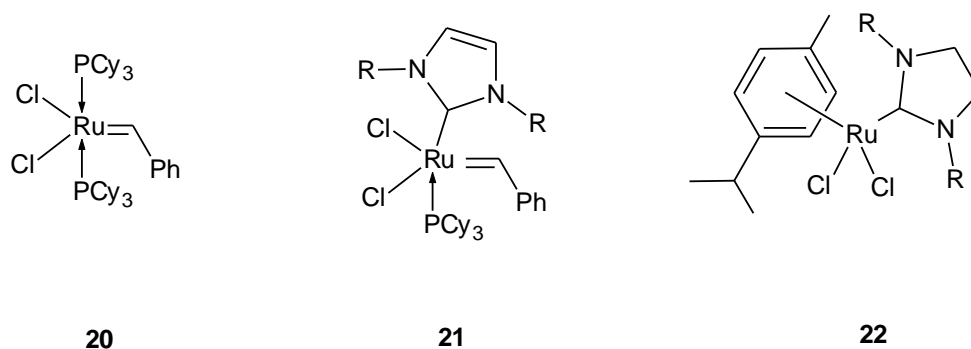


Schéma 12 Předpokládané rovnovážné stavy Grubbsových katalyzátorů během katalytického cyklu metathese olefinů



Noels *et al.* zkoumali použití  $\eta^6$ -koordinovaných ruthenatých NHC komplexů jako katalyzátorů metathese olefinů (Obrázek 16).<sup>[47]</sup>



Obrázek 16 Příklady Grubbsových katalyzátorů první (20) a druhé (21) generace a katalyzátorů Noelsova typu (22)

Iontové allenylidenové arenové komplexy  $[(\eta^6\text{-aren})\text{RuCl}(\text{=C=C=CR}_2)(\text{PR}'_3)]^+\text{OTf}^-$  ( $\text{R} = \text{Ph, F, Me}$ ;  $\text{R}' = \text{Cy, } i\text{Pr, Ph}$ ;  $\text{OTf} = \text{CF}_3\text{SO}_3$ ) katalyzují ring-closing metathesi (RCM) dienů. Komplex **23** se protonizací pomocí HOTf transformuje na alkenylkarbynový komplex **24**. Ten poté podléhá intramolekulárnímu přeskupení allenylidenového ligandu na indenyliden za vzniku komplexu **25** (Schéma 13 dole). Tento *in situ* generovaný komplex je vysoce aktivní nejen pro RCM diallyltosylamidu (Schéma 13 nahoře), ale také pro ROMP cyklooktenu a cyklopentenu.<sup>[7][48]</sup>

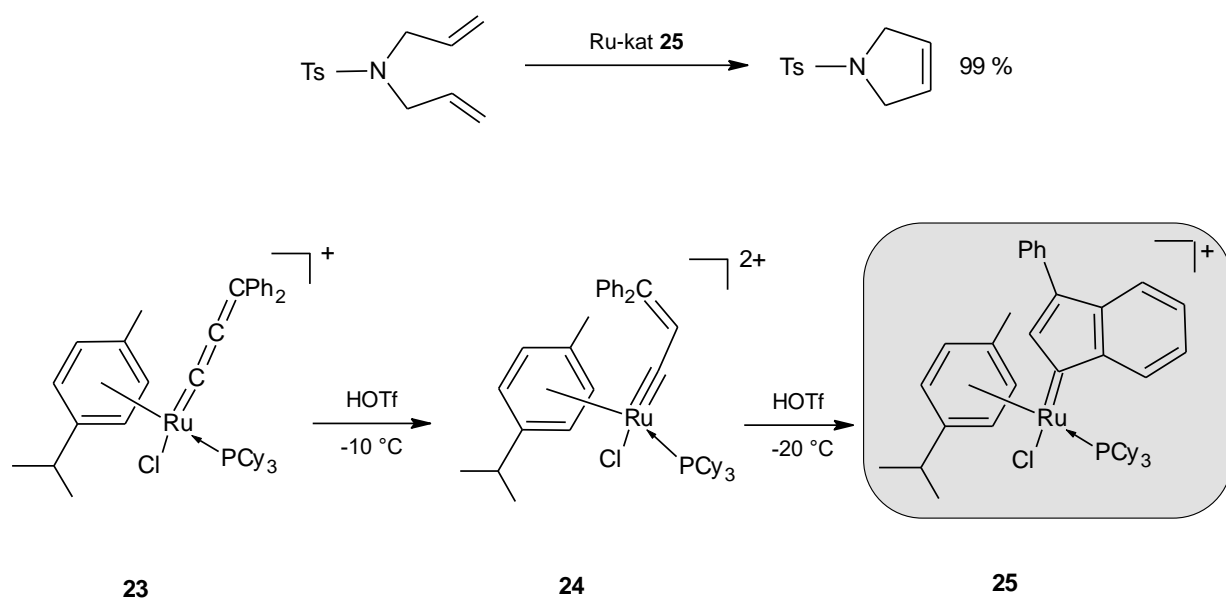
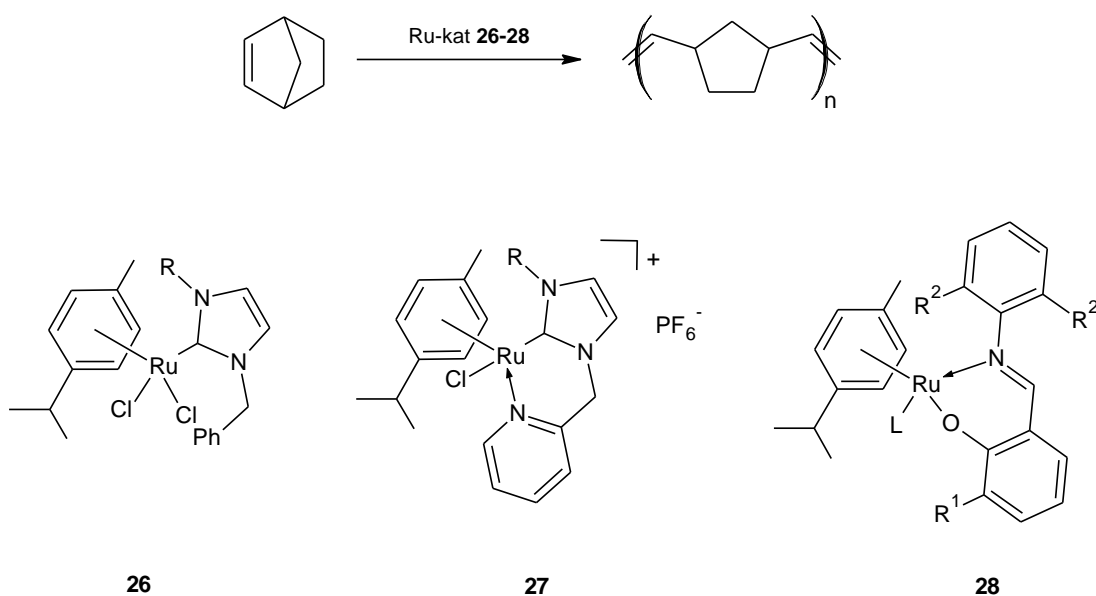


Schéma 13 Příklad ring-closing metathese dienů katalyzované komplexem 25 a jeho generování *in-situ*

#### 4.1.4. Ring-opening metathezní polymerace

Ring-opening metathezní polymerace (ROMP) se stala stěžejní metodou pro přípravu užitečných polymerů jako je například poly(norbornen) (Obrázek 17). Tento polymer je využíván jako absorbent během úniku ropy, protože dokáže absorbovat 5 až 10násobné množství své hmotnosti oleje. Po vulkanizaci poskytuje elastomer používaný k tlumení hluku a vibrací. Monomer (bicyklo[2.2.1]hept-2-en) se připravuje ve velkém měřítku *Diels-Alderovou* reakcí cyklopentadienu a ethenu. V průmyslu se používá velmi jednoduchý katalytický systém na bázi  $\text{RuCl}_3$  a chlorovodíku v butanolu. Takto lze získat polymer s velmi vysokou molekulovou hmotností ( $>3000000 \text{ g/mol}$ ).<sup>[46]</sup> Velice účinnými katalyzátory pro přípravu poly-(norbornenu) byly shledány ruthenaté NHC komplexy *Noelsova* typu, např.:  $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-}p\text{-cymen})(1,3\text{-bis(mesityl)imidazol-2-yliden})]$ . *Bantreil et al.* se zabývali přípravou nových katalyzátorů tohoto typu **26**, **27** (Obrázek 17) zatím ojedinělou mechanosyntetickou metodou. Touto metodou byly připraveny v krátkém čase (řádově minuty) a ve velkém výtěžku nové komplexy při minimální spotřebě rozpouštědel (samotná reakce probíhá bez rozpouštědel, která jsou poté využita pouze na extrakci produktů).<sup>[49]</sup> Je možné, že tato zatím ojedinělá metoda přípravy (nejen) ruthenatých komplexů bude v následujících letech stále frekventovanější. *Verpoort et al.* připravili novou třídu *N,O*-koordinovaných ruthenatých komplexů **28** (Obrázek 17), které vykazují dobrou aktivitu při ROMP norbornenu, aniž by obsahovaly karbenový ligand. Zjistili, že nejvyšší katalytické aktivity dosahovaly komplexy obsahující fragment  $\text{C}_6\text{F}_5$ , které polymerovaly norbornen za laboratorní teploty s vysokými konverzemi (86 %). Tato skutečnost byla připsána silným elektronakceptorním účinkům pentafluorofenyly.<sup>[7][50]</sup>



Obrázek 17 Katalyzovaná polymerace norbornenu a příklady úspěšných katalyzátorů

#### 4.1.5. Hydrogenace přenosem vodíku

Katalyzované hydrogenace přenosem vodíku (TH = transfer hydrogenation) z jedné organické molekuly (nejčastěji alkoholy a mravenčany) na druhou mají v organické syntéze velký význam. TH nabízí určité výhody oproti jiným hydrogenačním metodám: snadnost provedení, nízkou toxicitu reaktantů a vedlejších produktů (např. aceton v případě použití isopropanolu a CO<sub>2</sub> v případě mravenčanů) a zanedbatelné riziko vzniku požáru ve srovnání s tlakovým vodíkem nebo hydridy kovů hlavní skupiny.<sup>[21]</sup>

Syntézy enantiomerních sekundárních alkoholů, které jsou nedílnou součástí mnoha farmaceutických přípravků, je dosaženo katalytickou asymetrickou redukcí prochirálních ketonů. Homobimetalický Ru(II) komplex **29** vyvinutý *Shvoem et al.* se chová jako dobrý katalyzátor TH pro ketony a aldehydy (výběžek 92–100%). Tento komplex byl rovněž použit pro TH 1,3-dionů na příslušné 1,3-dioly v isopropanolu při 120 °C (Schéma 14).<sup>[7][51]</sup>

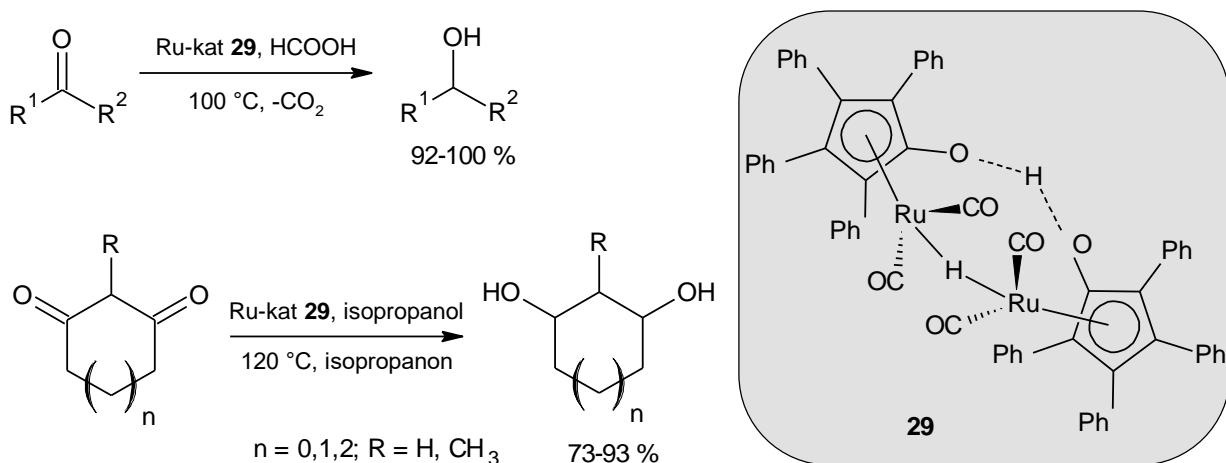


Schéma 14 Příklady transfer hydrogenace ketonů katalyzované komplexem **29**

*Faller et al.* zjistili, že katalyzátory získané *in situ* z  $[(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\text{Ru}(\mu\text{-Cl})\text{Cl}]_2$  a L-prolinamidu vykazují dobrou enantioselektivitu (60–93 % ee) při TH arylketonů na příslušné *R*-alkoholy v isopropanolu a přítomnosti KOH. Nejlepšího výsledku bylo dosaženo při asymetrické redukcí tetralonu na *R*-tetralol (42 % konverze, 93 % ee). Při redukcí acetofenonu a acetonaftonu tímto katalytickým systémem bylo rovněž dosaženo dobré konverze (90 % a 70 %) a enantioselektivity (79 % a 83 % ee). Za účelem zkoumání vlivu substituentů na konverzi a enantioselektivitu autoři testovali další ketony a zjistili, že substráty obsahující substituenty přitahujícími elektrony (–CF<sub>3</sub>) umožnily vyšší konverzi a nižší enantioselektivní výtěžek v důsledku rychlého přenosu hydridů, zatímco substráty se substituenty poskytujícími elektrony

(–OMe a –CH<sub>3</sub>), poskytovaly produkty v nízkém výtěžku, ale s vysokými hodnotami ee.<sup>[7][52][53]</sup>

TH olefinů je testována vzácně a až na několik výjimek je omezena na aktivované substráty. TH dusíkatých heterocyklů za účasti redukčních činidel, jako jsou alkoholy nebo mravenčany, je rovněž studována pouze ojediněle, nicméně nabízí velký potenciál pro syntézu biologicky aktivních molekul, jako jsou tetrahydrochinoliny. TH nitrilů je známa od roku 1982, ale výtěžky byly spíše nízké. *Beller et al.* zkoumal redukci aromatických a alifatických nitrilů na aminy za účasti isobutanolu při 120 °C katalyzovanou systémem  $[(\eta^6\text{-}p\text{-cymen})\text{RuCl}_2]_2/\text{DPPB}$  (DPPB = 1,4-bis(difenylofosfano)butan).<sup>[19][54]</sup>

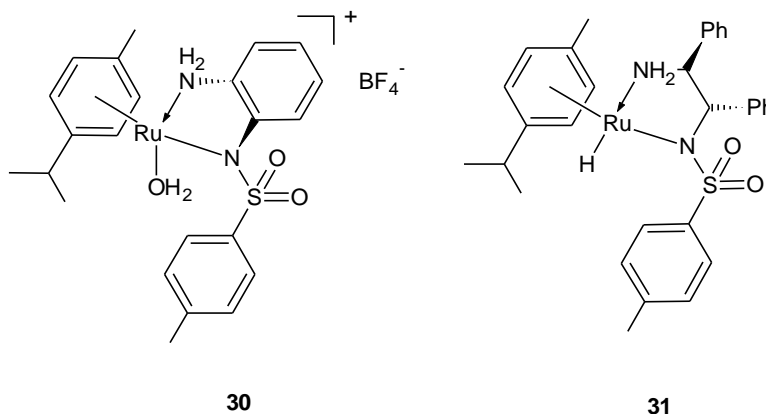
#### 4.1.6. Hydrogenace iminů

Chirální komplexy přechodných kovů jsou atraktivní díky svému potenciálnímu využití při asymetrické hydrogenaci iminových dvojných vazeb C=N. Chirální aminy jsou důležité syntetické meziproducty ve farmaceutickém, agrochemickém a chemickém průmyslu. Nedávný pokrok v oblasti asymetrické hydrogenace iminů vedl k objevu nových katalytických systémů obsahujících ruthenium, schopných zajistit vysokou katalytickou aktivitu a enantioselektivitu (v některých případech až 99 %).<sup>[7]</sup>

*Kuwano a Kashiwabara* představili katalytický systém obsahující  $[(\eta^6\text{-}p\text{-cymen})\text{RuCl}_2]$  a biferrocenyl difosfan, který je účinný a vysoce enantioselektivní pro hydrogenaci heterocyklů jako jsou deriváty pyrrolu a indolu.<sup>[7][55]</sup>

Aqua ruthenatý komplex **30** (Obrázek 18) vykazuje slibné výsledky pro asymetrickou hydrogenaci  $\alpha$ -aryl iminů ve vodném prostředí v přítomnosti HCOONa.<sup>[7][56]</sup>

$\eta^6$ -koordinovaný ruthenatý komplex **31** (Obrázek 18) na bázi diaminu účinně katalyzuje asymetrickou hydrogenaci chinolinu.<sup>[7][57]</sup>

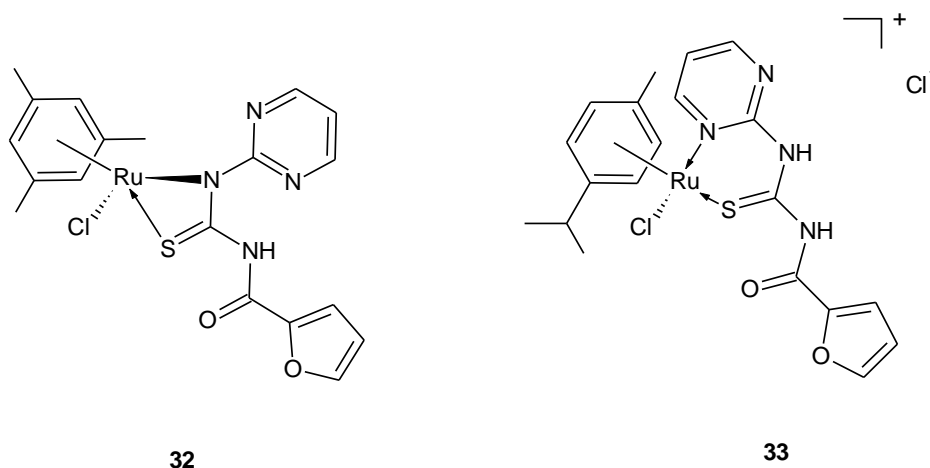
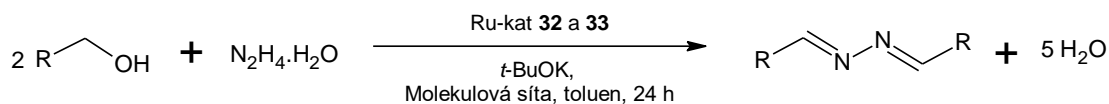


Obrázek 18 Příklady chirálních komplexů využitých pro asymetrické hydrogenace vazeb C=N

#### 4.1.7. Katalyzovaná syntéza azinů

Aziny (2,3-diaza-1,3-butadieny) jsou třídou sloučenin, které umožňují velkou škálu chemických, fyzikálních a biologických aplikací. Figurují jako prekurzory medicínsky důležitých heterocyklických sloučenin nebo jako stavební kameny pro supramolekulární struktury. Díky svým zajímavým fyzikálním vlastnostem se aziny používají jako materiály pro nelineární optické materiály a iontově selektivní optické senzory. Kromě toho jsou aziny využívány jako antifungální, protirakovinné, antimikrobiální a antibakteriální látky.<sup>[58]</sup>

Sémeril *et al.* popsali nové  $\eta^6$ -koordinované ruthenaté komplexy, neutrální komplex **32** a iontový komplex **33** na bázi aroylthiomočoviny jako katalyzátory pro přímou syntézu symetrických azinů reakcí aromatických alkoholů s hydrátem hydrazinu (Obrázek 19 nahoře). Reakce probíhá za aerobních a mírných reakční podmínek a jediným vedlejším produktem je voda. Z mechanistického hlediska se jedná o dehydrogenaci alkoholu následovaná reakcí *in situ* připravené karbonylové sloučeniny s hydrazinem. Porovnáním katalytických výsledků bylo zjištěno, že iontový komplex **33** je mnohem účinnější, než neutrální komplex **32**, což si autoři vysvětlují stabilnějším šestičlenným uspořádáním komplexu **33** oproti napjatému čtyřčlennému cyklu v případě komplexu **32** (Obrázek 19 dole).<sup>[58]</sup>



Obrázek 19 Schéma katalyzované syntézy azinů z alkoholů a hydrátu hydrazinu a testované katalyzátory na bázi aroylthiomočoviny

#### 4.1.8. Katalyzovaná produkce vodíku

Současný rozvoj naší společnosti a stále vyšší spotřeba energetických zdrojů vyžaduje snížení závislosti na čerpání zdrojů fosilních paliv. Plyný vodík je jedním z nejslibnějších zdrojů energie, nicméně pro jeho explozivní charakter je rizikový transport a skladování. V této souvislosti probíhá výzkum ohledně kapalných organických nosičů vodíku jako je kyselina mravenčí (4,4 hmot % H<sub>2</sub>), formaldehyd (8,4 hmot % H<sub>2</sub> HCHO-H<sub>2</sub>O) a methanol (12,5 hmot % H<sub>2</sub>), které jsou stabilní a bezpečné pro manipulaci a transport. Za použití vhodného katalyzátoru a za relativně mírných podmínek uvolňují vodík (Schéma 15). Kromě toho lze kyselinu mravenčí získat z obnovitelných zdrojů. Podstatné je, že tvorba vodíku z kyseliny mravenčí má nízkou reakční entalpii a je termodynamicky příznivá, což umožňuje, aby dehydrogenační reakce probíhala za mírných reakčních podmínek. Problémem je vedlejší reakce spočívající v dehydrataci kyseliny mravenčí na CO, která je rovněž termodynamicky příznivá. Je tedy nezbytné vyvinout nejen účinný, ale i selektivní katalyzátor. Tyto podmínky splňují některé komplexy ruthenia (Obrázek 20).<sup>[59]</sup> Mechanismus reakce lze popsat jako koordinaci formiátu na centrální atom, následuje dekarboxylace a po okyselení uvolnění vodíku z hydridového komplexu.<sup>[60]</sup>

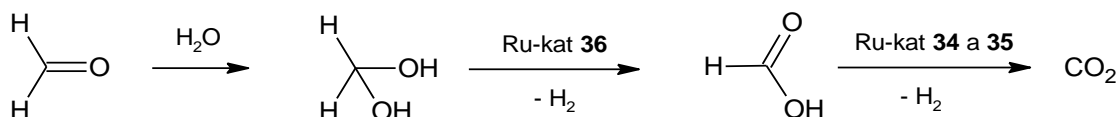
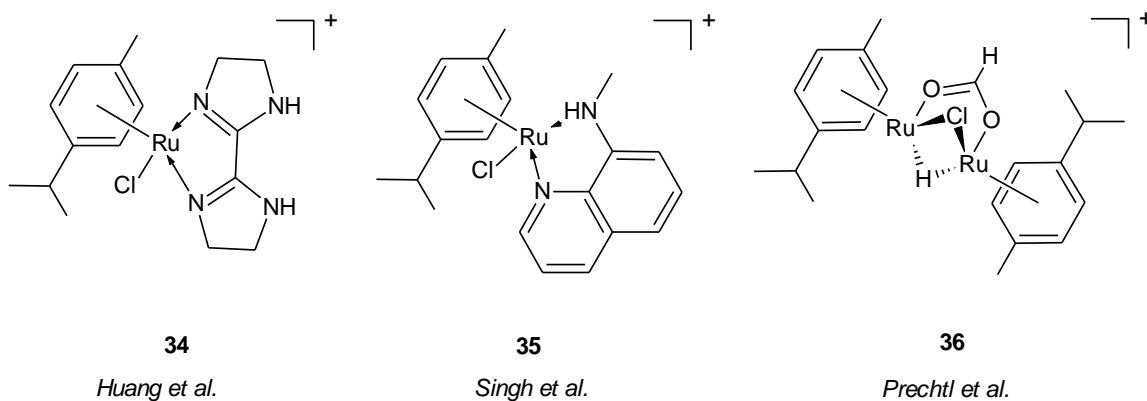


Schéma 15 Reakční schéma katalyzované přeměny substrátů za uvolnění vodíku

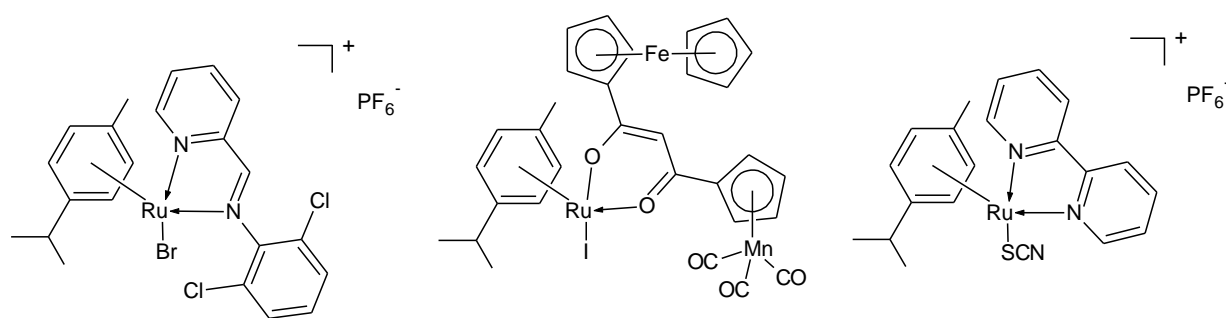


Obrázek 20 Katalyzátory na bázi ruthenia použité pro produkci vodíku z mravenčanu (34 a 35) a z formaldehydu (36)

## 4.2. Ovlivnění vlastností katalyzátoru modifikací ligandů typu X

### 4.2.1. Role halogenidových ligandů v katalýze

Naprostá většina publikovaných  $\eta^6$ -koordinovaných ruthenatých komplexů vychází z chloridových ruthenatých prekurzorů. Bylo připraveno jen několik málo látek, které mají jiný halogenidový ligand. Jde například o bromidové komplexy  $[(\eta^6\text{-}p\text{-cymen})\text{Ru}(\text{en})\text{Br}]\text{Br}$  <sup>[61]</sup> a  $[(\eta^6\text{-}p\text{-cymen})\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N-2-CH=N-Ar})\text{Br}]\text{PF}_6$  <sup>[62]</sup> (Obrázek 21), jodidové komplexy  $[(\eta^6\text{-}p\text{-cymen})\text{Ru}-(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-C}(\text{O})\text{CHC}(\text{O})-(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_3]$  <sup>[63]</sup> (Obrázek 21) a  $[(\eta^6\text{-}p\text{-cymen})\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N-2-CH=N-Ar})\text{I}]\text{PF}_6$ , <sup>[62]</sup> popřípadě pseudohalogenidový komplex  $[(\eta^6\text{-}p\text{-cymen})\text{Ru}(\text{bipy})(\text{SCN})]\text{PF}_6$  (Obrázek 21) tvořící směs společně s  $[(\eta^6\text{-}p\text{-cymen})\text{Ru}(\text{bipy})(\text{NCS})]\text{PF}_6$ .<sup>[64]</sup> Vznik ruthenatých sloučenin obsahující fluoridové ligandy je pravděpodobně možný pouze stabilizací silnými  $\pi$ -kyselinami (např. karbonyly).<sup>[65]</sup>

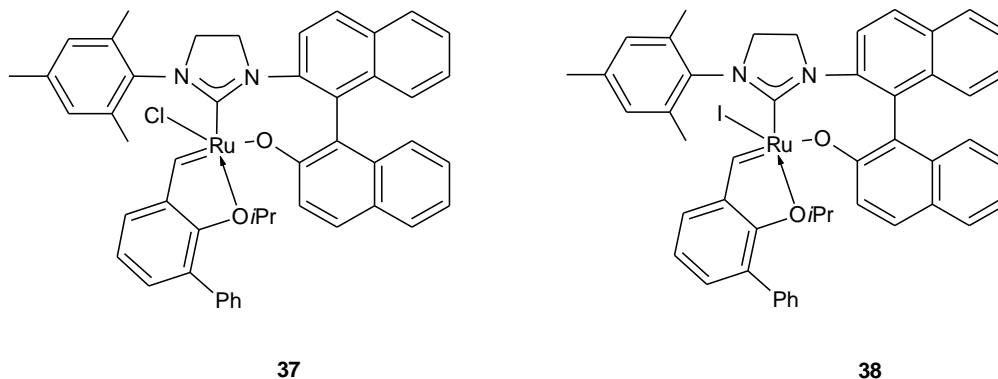


Obrázek 21 Příklady halogenidových a pseudohalogenidových ruthenatých komplexů

Prekurzorem substituce halogenidu jsou jednoduché halogenidy alkalických kovů, nejčastěji bromid draselný a jodid draselný. Existují dvě možné syntézní strategie. První strategie zahrnuje nejprve přípravu ruthenatého prekurzoru  $[(\eta^6\text{-}p\text{-cymen})\text{RuX}_2]_2$  ( $\text{X} = \text{Br}, \text{I}$ ) následovanou koordinací ligandu.<sup>[62]</sup> Druhá možná strategie vychází z chloridového prekurzoru. Koordinací ligandu se připraví chloridový komplex a teprve ten je podroben reakci s příslušným halogenidem <sup>[61]</sup> nebo pseudohalogenidem.<sup>[64]</sup>

Z velice nízkého využití jiných halogenidových ligandů by se mohlo zdát, že vliv halogenidového ligandu na vlastnosti a katalytické účinky komplexů je minimální. Tomuto tématu se ve své práci věnuje *Hoveyda et al.* Byl studován vliv halogenidového ligandu v ruthenatých komplexech **37** a **38** (Obrázek 22) na katalyzovanou asymetrickou ring-opening/crossmethathesní reakci (asymmetric ring-opening/crossmetathesis reaction-

AROM/CM) různých olefinů. Reakce katalyzované oběma typy komplexů měly podobné výtěžky, výrazně se však lišily enantio-selektivním výtěžkem. Při použití jodidového komplexu **38** dosahoval téměř 100 %.<sup>[66]</sup>



Obrázek 22 Chloridový a jodidový komplex využitý pro testování vlivu halogenidových ligandů na AROM/CM olefinů

Sice se nejedná o příklad  $\eta^6$ -koordinovaného ruthenatého komplexu, nicméně žádná analogická studie nabízející srovnání různých halogenidových arenových ruthenatých komplexů v oblasti katalýzy neexistuje.

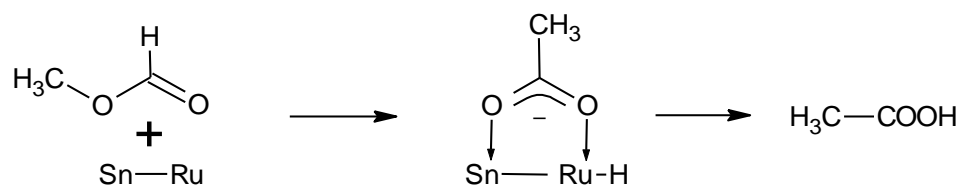
#### 4.2.2. Ovlivnění katalytických vlast. ruthenatých komplexů přítomností cínu

Heterobimetalické katalyzátory obsahující vazbu kov-kov mezi přechodným kovem a cínem jsou velmi slibné díky své schopnosti zprostředkovat širokou škálu organických transformací. Syntéza a využití těchto katalyzátorů je náročnou, nicméně rychle se rozvíjející oblastí homogenní katalýzy. Obě kovová centra v bimetalickém katalyzátoru působí během substrátové aktivace v katalytickém cyklu synergicky (Schéma 16), což ve výsledku vede ke zvýšení katalytické aktivity a selektivity. V katalyzátoru mohou být kovová centra součástí jednoho komplexu nebo mohou být aplikována jako samostatné molekulární jednotky. Ligand obsahující cín o složení  $\text{SnR}_3^-$  přináší v závislosti na typu  $R$  mnohé benefity.<sup>[19]</sup>

- Pokud  $R$  je halogenid, zvyšuje se  $\pi$  akceptorní účinek ligandu a to v pořadí  $\text{SnBr}_3^- < \text{SnCl}_3^- < \text{SnF}_3^-$ . Tento efekt brání redukci centrálního přechodného kovu.
- Fragment  $\text{SnX}_3^-$  rovněž ovlivňuje ligand v pozici *trans*, čímž se tento ligand stává kineticky labilnější a umožňuje tvorbu volného koordinačního místa pro substrát
- V případě, že  $R$  je objemný fragment, lze předpokládat geometrickou selektivitu reakcí díky sterickým účinkům ligandu



- Díky své vlastní kyselosti se dvojmocný cín může stát dalším koordinačním centrem pro substrát.<sup>[19]</sup>



*Schéma 16 Zjednodušené znázornění synergického působení Ru a Sn při izomerizaci methylformiátu na kyselinu octovou*

## 5. Cíle a záměry

Z literární rešerše vyplývá, že  $\eta^6$ -koordinované ruthenaté komplexy mají široké uplatnění v rámci organické syntézy pro aktivaci málo reaktivních vazeb, jejich funkcionalizaci, přenos atomů (zejména vodíkových) z jednoho substrátu na jiný, tj. řízené hydrogenace a dehydrogenace. Dále jsou významným katalyzátorem pro metatize olefinů a pro jejich polymeraci. Benefitem těchto komplexů je široká škála ligandů použitelných pro jejich syntézu, od tradičních ligandů obsahující donorní skupiny na bázi O, N, P a S přes netradiční donorní ligandy na bázi tetrylenů, kdy zejména ligandy obsahující cín jsou velmi slibné díky synergickému působení přechodného a nepřechodného kovu během katalýzy. Využití nového typu chelatujících ligandů obsahující prvek 13. skupiny a vykazující ambifilní charakter je málo prozkoumaným, ale slibným tématem syntézy nových komplexů.

Vzhledem k faktu, že na našem pracovišti již bylo připraveno několik  $\eta^6$ -koordinovaných ruthenatých komplexů, které obsahují tradiční i netradiční ligandy na bázi stannylenů, bylo cílem této práce rozšířit znalosti o chemii těchto sloučenin. Jedná se zejména o substituce chloridů za jiné polární skupiny a zavedení fragmentů na bázi dvojmocného cínu.

Dalším dílčím cílem této práce je snaha o syntézu nových chelatujících ligandů na bázi tetrylenů a chelatujících ambifilních ligandů.

U vybraných komplexů je cílem testovat katalytické účinky cyklizační dehydrogenace připraveného substrátu na bázi 2-imino-anilinu a sledovat vliv jednoelektronových a dvouelektronových donorních ligandů na konverzi reakce k žádanému produktu na bázi benzimidazolu.

Cíle této diplomové práce jsou:

- Syntéza nových netradičních donorních a ambifilních chelatujících ligandů.
- Využití těchto nově připravených i známých ligandů pro syntézu nových  $\eta^6$ -koordinovaných ruthenatých komplexů.
- Testování katalytické aktivity vybraných komplexů pro cyklizační reakce s cílem získat derivát benzimidazolu.

# Experimentální část

Přípravy všech uvedených komplexů byly prováděny v inertní atmosféře argonu (Linde, 99,999 %) technikou Schlenkových baněk. K ověření jednotlivých produktů a meziproductů byla použita nukleární magnetická rezonance. Dále byly k charakterizaci využity techniky infračervená a Ramanova spektroskopie, rentgenová difrakční analýza monokrystalů a stanovení teploty tání/dekompozice.

## 6.1. Použité chemikálie

### Rozpouštědla

Acetonitril (p.a., Lach-Ner, s.r.o., Neratovice; sušen pomocí zařízení PureSolv–Innovative Technology)

Benzen (p.a., Lach-Ner, s.r.o., Neratovice; sušen pomocí zařízení PureSolv–IT)

Dichlormethan (p.a., Lach-Ner, s.r.o., Neratovice; sušen pomocí zařízení PureSolv–IT)

Diethylether (p.a., Lach-Ner, s.r.o., Neratovice)

*n*-Hexan (p.a., Lach-Ner, s.r.o., Neratovice; sušen pomocí zařízení PureSolv–IT)

Methanol (p.a., Lach-Ner, s.r.o., Neratovice, sušen pomocí Na, destilován)

Tetrahydrofuran (p.a., Lach-Ner, s.r.o., Neratovice; sušen pomocí zařízení PureSolv–IT)

Toluen (p.a., Lach-Ner, s.r.o., Neratovice; sušen pomocí zařízení PureSolv–IT)

Benzen-*d*<sub>6</sub> (Sigma-Aldrich, 99,8 %, sušen pomocí LiAlH<sub>4</sub> a skladován v přítomnosti draslíkového zrcátka)

Chloroform-*d*<sub>1</sub> (Sigma-Aldrich, 99,8 %, sušen pomocí LiAlH<sub>4</sub> a skladován v přítomnosti molekulových sít)

### Výchozí sloučeniny

2-brompyridin (Sigma-Aldrich); [( $\eta^6$ -*p*-cymen)RuCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (Abcr); [( $\eta^6$ -*p*-cymen)RuI<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (Sigma-Aldrich) Trifluormethansulfonát stříbrný (Sigma-Aldrich); Difenylmethylfosfan (Sigma-Aldrich); Chlorodicyklohexylboran (1M) (Sigma-Aldrich); *n*-Butyllithium (1,6M) (Sigma-Aldrich); TMEDA (*N,N,N',N'*-tetramethylethylendiamin) (Sigma-Aldrich); 2,6-(Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> (zásoby katedry); SnCl<sub>2</sub> (bezvodý) (Sigma-Aldrich); 6-methoxy-pyridin-2-karboxaldehyd (Sigma-Aldrich); 2,6-diisopropylanilin (Sigma-Aldrich); 2-(benzylidenamino)-*N*-propylanilin (zásoby katedry)

## 6.2. Použité experimentální techniky

### 6.2.1. NMR spektroskopie

Spektra  $^1\text{H}$ ,  $^7\text{Li}$ ,  $^{11}\text{B}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{31}\text{P}$  a  $^{119}\text{Sn}$  NMR studovaných sloučenin byla měřena na přístroji Bruker Avance 400 a 500 v deuterovaných rozpouštědlech ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , Tol-8d a THF-8d). Posuny byly kalibrovány na reziduální signál rozpouštědla nebo vůči běžným standardům. Roztoky byly měřeny v pětimilimetrových kyvetách pod inertní atmosférou argonu. Pro co nejpřesnější určení obdržených signálů byly využity techniky  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  APT,  $^1\text{H}$ - $^{15}\text{N}$  HMBC,  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HSQS a  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HMBS. Charakter signálů je v této práci popsán běžným značením (s = singlet, d = dublet, dd = dublet dubletu, t = triplet, q = kvartet, sept = septet, m = multiplet, bs = široký signál)

### 6.2.2. Infračervená a Ramanova spektroskopie

Infračervená a Ramanova spektroskopie byla měřena na přístroji Nicolet iS50 FT-IR a iS50 Raman Module (Thermo Scientific) v rozsahu  $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$  v pevné fázi. Pro infračervenou spektroskopii byla použita technika ATR (diamantový krystal). Pro Ramanovu spektroskopii byl vzorek umístěn v zatavené skleněné kapiláře. Budící laser: 1064 nm.

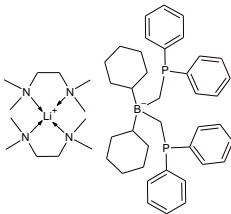
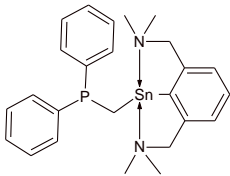
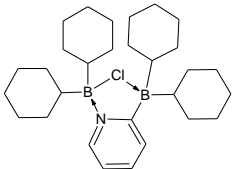
### 6.2.3. Teplota tání

Teplota tání nebo dekompozice v pevné fázi byla stanovena na bodotávku Stuart MP3 ve skleněné kapiláře.

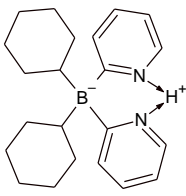
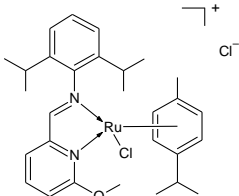
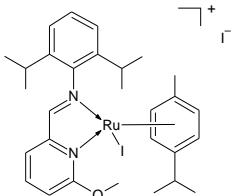
### 6.2.4. Rentgenová difrakční analýza monokrystalů

Krystalografická data byla naměřena na čtyřkruhovém difraktometru Nonius KappaCCD s plošným detektorem, zdrojem  $\text{MoK}\alpha$  ( $0,71073\text{ \AA}$ ) nebo  $\text{CuK}\alpha$  ( $1,54178\text{ \AA}$ ) a grafitovým monochromátorem, a to na skleněném vlákne v inertním oleji (perfluoralkyl ether) při teplotě  $150(2)\text{ K}$ . Struktury byly vyřešeny přímými metodami (SIR92).<sup>[68]</sup> Při upřesňování pomocí softwaru SHELXL97 ( $F^2$  metodou nejmenších čtverců)<sup>[69]</sup> byly použity všechny reflexe. Těžké atomy byly upřesněny anizotropicky. Vodíkové atomy byly většinou lokalizovány na diferenční Fourierově mapě, a do ideálních pozic (riding model) byly přepočítány podle přiřazených teplotních faktorů  $\text{Hiso}(\text{H}) = 1,2\text{ Ueq}$  pro arylové skupiny a  $\text{Hiso}(\text{H}) = 1,5\text{ Ueq}$  pro alifatické skupiny. Korekce na absorpci byly provedeny za použití Gaussovské integrace z tvaru krystalu.<sup>[70]</sup> Krystalografická data pro sloučeniny **L<sup>4</sup>**, **L<sup>5</sup>**, **L<sup>6</sup>**, **L<sup>7</sup>H**, **1**, **2**, **3**, **4**, **6**, **8** a **9** jsou uvedena v Tabulkách 2 až 5.

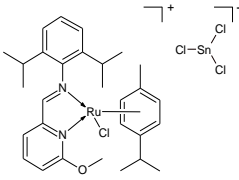
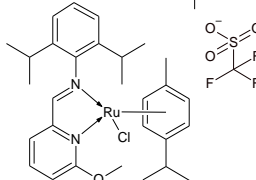
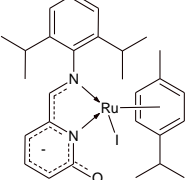
Tabulka 2 Krystalografické parametry sloučenin L<sup>4</sup>; L<sup>5</sup> a L<sup>6</sup>

Parametr	Sloučenina		
	L <sup>4</sup>	L <sup>5</sup>	L <sup>6</sup>
			
Sumární vzorec	<b>C<sub>50</sub>H<sub>78</sub>BLiN<sub>4</sub>P<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>D<sub>6</sub></b>	<b>C<sub>25</sub>H<sub>31</sub>N<sub>2</sub>PSn</b>	<b>C<sub>29</sub>H<sub>48</sub>B<sub>2</sub>ClN</b>
Molekulová hmot. (g/mol)	892,96	509,18	467,75
Velikost krystalu (mm)	0,166-0,476-0,593	0,158-0,521-0,593	0,196-0,590-0,594
Tvar krystalu	kvádr	kvádr	kvádr
Barva krystalu	bezbarvý	bezbarvý	bezbarvý
Krystalografický systém	orthorombický	triklinický	orthorombický
Prostorová grupa	Pca2 <sub>1</sub>	P1	Pbca
a [Å]	23,7650(5)	9,8846(8)	15,0068(5)
b [Å]	13,6741(3)	9,9689(8)	16,7484(6)
c [Å]	33,4919(7)	13,3337(11)	21,5383(8)
α [°]	90	89,562(3)	90
β [°]	90	70,786(3)	90
γ [°]	90	78,165(3)	90
Počet vzorcových jednotek Z	8	2	8
Objem elem. buňky (Å <sup>3</sup> )	10883,7(4)	1211,77(17)	5413,4(3)
Vypočtená hustota (g/cm <sup>3</sup> )	1,090	1,395	1,148
Teplota (K)	150(2)	150(2)	150(2)
Vlnová délka (Å)	1,54178	0,71073	0,71073
Absorpční koeficient (mm <sup>-1</sup> )	0,999	1,133	0,159
Rozsah θ (°)	3,23 až 79,20	2,23 až 48,43	2,33 až 27,52
Rozsah h	-29 až 29	-17 až 14	-19 až 15
Rozsah k	-16 až 17	-14 až 19	-21 až 21
Rozsah l	-39 až 42	-27 až 19	-27 až 28
Počet reflexí	98852	49338	47498
Počet nezávislých reflexí	22685	12799	6220

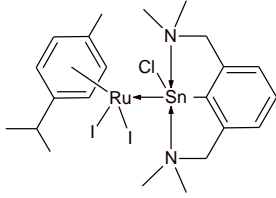
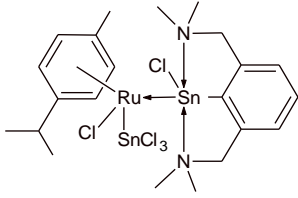
Tabulka 3 Krystalografické parametry sloučenin L<sup>7</sup>H, 1 a 2

Parametr	Sloučenina		
	L <sup>7</sup> H	1	2
			
Sumární vzorec	<b>C<sub>22</sub>H<sub>31</sub>BN<sub>2</sub></b>	<b>C<sub>29</sub>H<sub>38</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>ORu</b>	<b>C<sub>29</sub>H<sub>38</sub>I<sub>2</sub>N<sub>2</sub>ORu · MeOH</b>
Molekulová hmot. (g/mol)	334,30	602,58	817,52
Velikost krystalu (mm)	0,292-0,367-0,594	0,086-0,190-0,398	0,311-0,419-0,593
Tvar krystalu	kvádr	kvádr	kvádr
Barva krystalu	bezbarvý	oranžový	oranžový
Krystalografický systém	monoklinický	monoklinický	triklinický
Prostorová grupa	P2 <sub>1</sub> /c	P2 <sub>1</sub> /n	P1
a [Å]	11,0485(10)	10,3642(5)	11,3906(8)
b [Å]	11,7567(10)	15,5891(7)	12,2750(8)
c [Å]	14,7873(11)	17,6166(7)	12,5255(8)
α [°]	90	90	87,653(2)
β [°]	93,686(5)	101,311(2)	88,266(2)
γ [°]	90	90	64,863(2)
Počet vzorcových jednotek Z	4	4	2
Objem elem. buňky (Å <sup>3</sup> )	1916,8(3)	2791,0(2)	1583,96(18)
Vypočtená hustota (g/cm <sup>3</sup> )	1,158	1,434	1,714
Teplota (K)	150(2)	150(2)	150(2)
Vlnová délka (Å)	0,71073	0,71073	0,71073
Absorpční koeficient (mm <sup>-1</sup> )	0,066	0,777	2,472
Rozsah θ (°)	2,21 až 27,50	2,36 až 27,53	2,41 až 51,28
Rozsah h	-14 až 14	-13 až 13	-22 až 22
Rozsah k	-15 až 15	-20 až 20	-18 až 24
Rozsah l	-18 až 19	-22 až 22	-18 až 20
Počet reflexí	47876	65351	61044
Počet nezávislých reflexí	4391	6437	16544

Tabulka 4 Krystalografické parametry sloučenin 3, 4 a 6

Parametr	Sloučenina		
	3	4	6
			
Sumární vzorec	<b>C<sub>29</sub>H<sub>38</sub>Cl<sub>4</sub>N<sub>2</sub>ORuSn</b>	<b>C<sub>30</sub>H<sub>38</sub>ClF<sub>3</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>RuS ·MeOH</b>	<b>C<sub>28</sub>H<sub>35</sub>IN<sub>2</sub>ORu</b>
Molekulová hmot. (g/mol)	792,17	748,24	643,55
Velikost krystalu (mm)	0,138-0,249-0,593	0,226-0,383-0,514	0,140-0,412- 0,438
Tvar krystalu	kvádr	kvádr	kvádr
Barva krystalu	oranžový	oranžový	červený
Krystalografický systém	orthorombický	triklinický	monoklinický
Prostorová grupa	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	P1	P2 <sub>1</sub> /c
a [Å]	8,7101(4)	11,3841(4)	9,4460(3)
b [Å]	18,4986(7)	12,5463(5)	18,4572(7)
c [Å]	19,6242(8)	12,6974(5)	15,6292(6)
α [°]	90	93,7450(10)	90
β [°]	90	93,9690(10)	106,7630(10)
γ [°]	90	11515560(10)	90
Počet vzorc. jednotek Z	4	2	4
Objem elem. buňky (Å <sup>3</sup> )	3161,9(2)	1623,04(11)	2609,11(16)
Vypočtená hustota (g/cm <sup>3</sup> )	1,664	1,531	1,638
Teplota (K)	150(2)	150(2)	150(2)
Vlnová délka (Å)	0,71073	0,71073	0,71073
Absorpční koef. (mm <sup>-1</sup> )	1,631	0,689	1,807
Rozsah θ (°)	2,35 až 32,29	2,30 až 27,56	2,52 až 27,52
Rozsah h	-12 až 10	-14 až 14	-12 až 12
Rozsah k	-25 až 25	-16 až 16	-24 až 23
Rozsah l	-25 až 27	-16 až 16	-20 až 20
Počet reflexí	33793	49296	69077
Počet nezávislých reflexí	9283	7486	6003

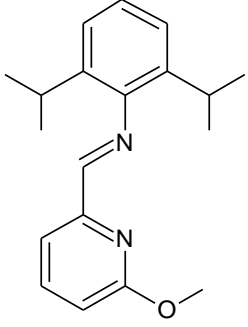
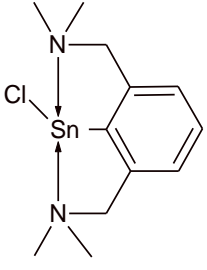
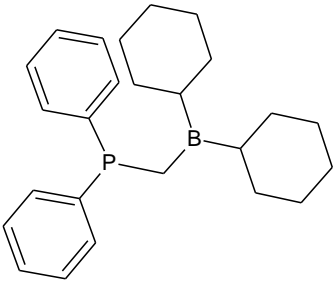
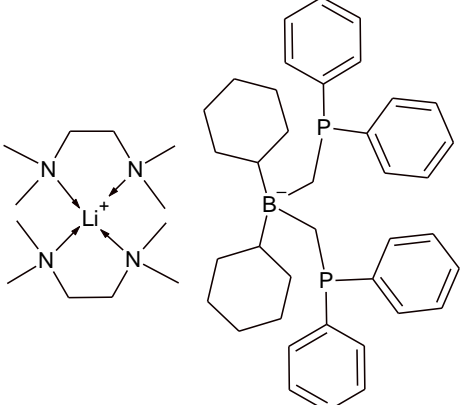
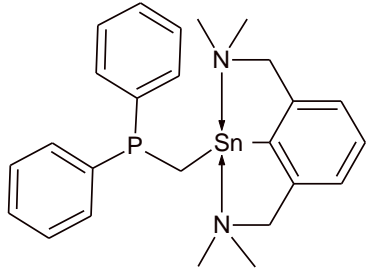
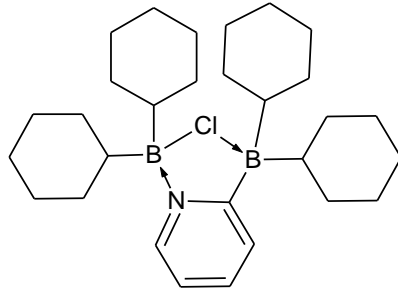
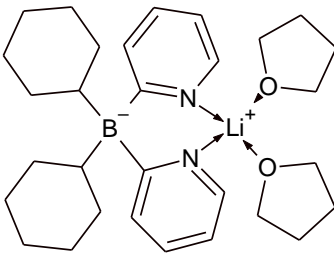
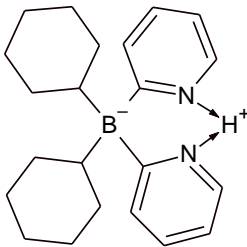
Tabulka 5 Krystalografické parametry sloučenin 8 a 9

Parametr	Sloučenina	
	8	9
		
Sumární vzorec	<b>C<sub>22</sub>H<sub>33</sub>ClI<sub>2</sub>N<sub>2</sub>RuSn</b>	<b>C<sub>22</sub>H<sub>33</sub>Cl<sub>5</sub>N<sub>2</sub>RuSn<sub>2</sub>·2CH<sub>3</sub>CN</b>
Molekulová hmot. (g/mol)	834,51	923,31
Velikost krystalu (mm)	0,032-0,137-0,594	0,136-0,285-0,361
Tvar krystalu	tabulka	kvádr
Barva krystalu	červený	oranžový
Krystalografický systém	triklinický	triklinický
Prostorová grupa	P1	P1
a [Å]	7,6631(5)	9,2321(4)
b [Å]	17,8189(11)	10,1064(4)
c [Å]	19,3391(12)	19,5227(7)
α [°]	96,517(3)	94,6960(10)
β [°]	90,005(3)	103,0720(10)
γ [°]	94,693(3)	101,715(2)
Počet vzorcových jednotek Z	4	2
Objem elem. buňky (Å <sup>3</sup> )	2614,7(3)	1721,71(12)
Vypočtená hustota (g/cm <sup>3</sup> )	2,120	1,781
Teplota (K)	150(2)	150(2)
Vlnová délka (Å)	0,71073	0,71073
Absorpční koeficient (mm <sup>-1</sup> )	4,008	2,283
Rozsah θ (°)	2,30 až 27,61	2,16 to 27,59
Rozsah h	-9 až 9	-12 až 12
Rozsah k	-23 až 23	-13 až 13
Rozsah l	-25 až 25	-25 až 25
Počet reflexí	89468	55834
Počet nezávislých reflexí	12076	7943

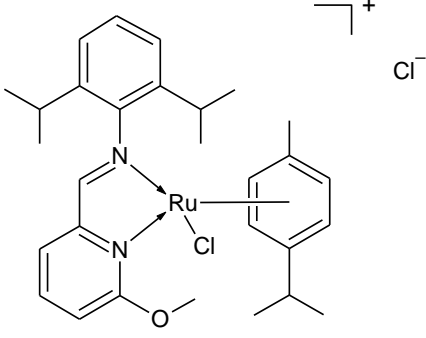
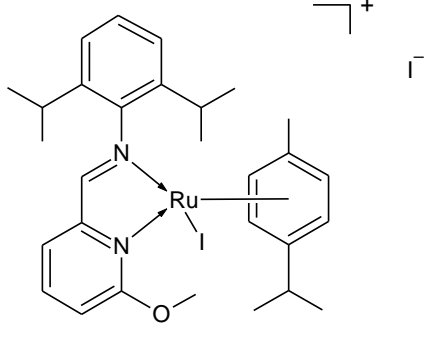
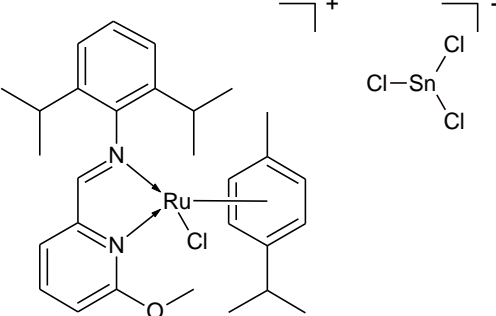
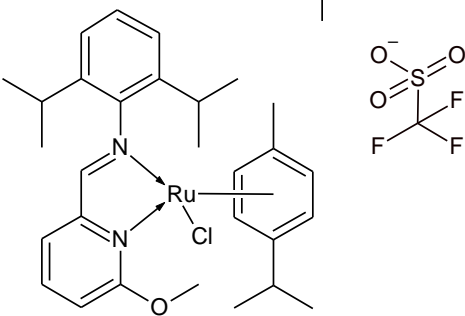
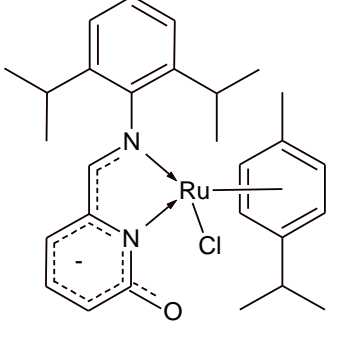
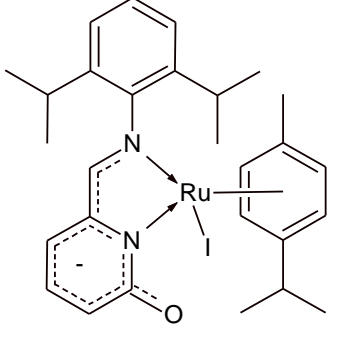
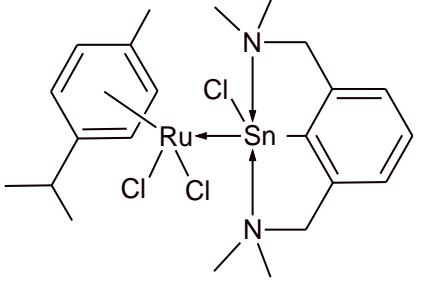
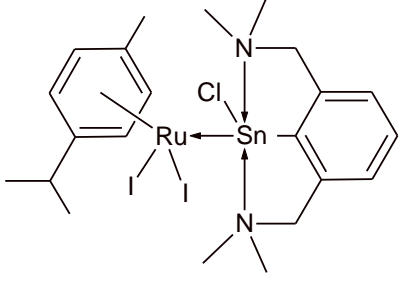


## 6.3. Syntéza

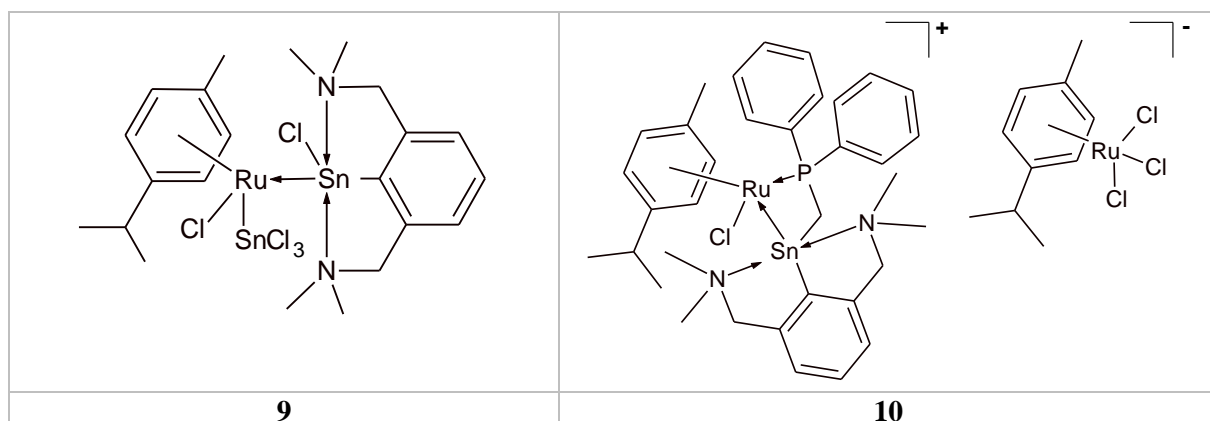
Tabulka 6 Přehled použitých a připravených ligandů ( $L^1$  až  $L^7H$ )

	
$L^1$	$L^2$
	
$L^3$	$L^4$
	
$L^5$	$L^6$
	
$L^7$	$L^7H$

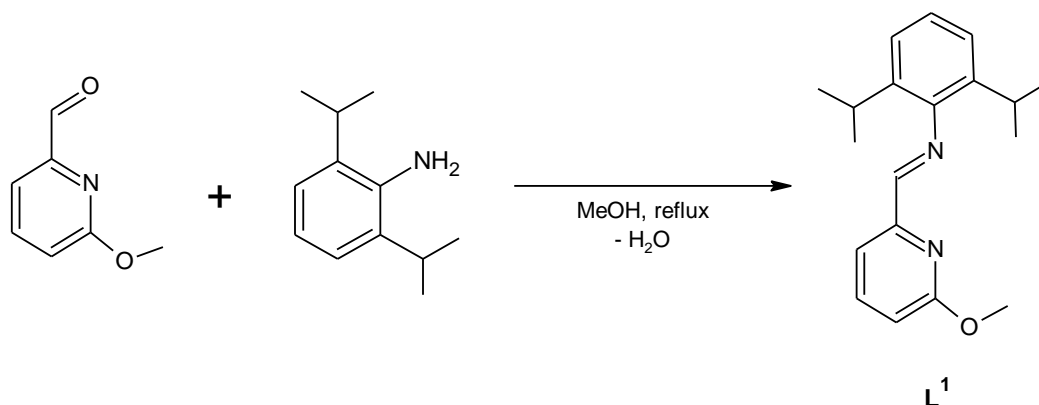
Tabulka 7 Přehled připravených komplexů (1 až 8)

 <p style="text-align: center;"><b>1</b></p>	 <p style="text-align: center;"><b>2</b></p>
 <p style="text-align: center;"><b>3</b></p>	 <p style="text-align: center;"><b>4</b></p>
 <p style="text-align: center;"><b>5</b></p>	 <p style="text-align: center;"><b>6</b></p>
 <p style="text-align: center;"><b>7</b></p>	 <p style="text-align: center;"><b>8</b></p>

Tabulka 8 Přehled připravených komplexů - pokračování (9 a 10)



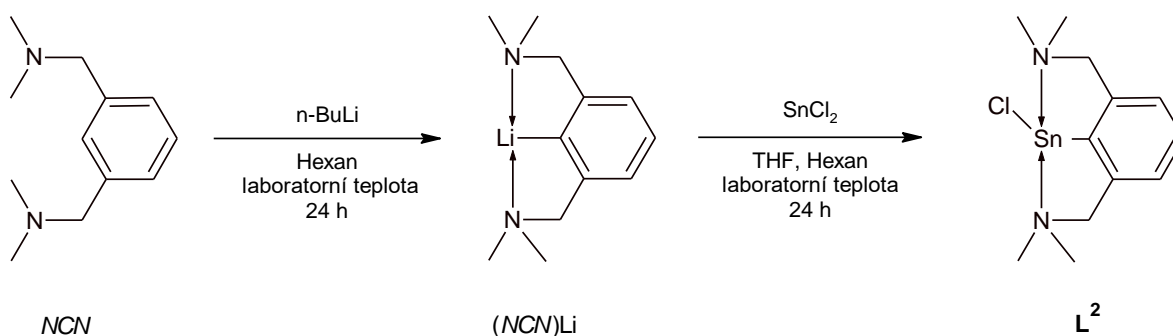
### 6.3.1. Příprava ligandu {2-[(2,6-*i*Pr<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)N=CH]-6-(MeO)C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N} (L<sup>1</sup>)



**Pracovní postup:** 6-methoxy-pyridin-2-karboxaldehyd (3,2 g; 18 mmol) byl rozpuštěn v methanolu (50 ml), dále byl přidán 5% nadbytek 2,6-diisopropylanilinu (2,28 ml; 18 mmol) a jako katalyzátor 10 kapek HCOOH. Reakční směs byla 12 hodiny refluxována. Poté byl roztok zahuštěn na objem asi 2 ml za současného vysrážení žlutého produktu. Suspenze byla převedena na filtrační fritu, matečný roztok byl odfiltrován a produkt byl promyt minimálním množstvím (asi 3 ml) ledového methanolu a vysušen. Produktem byl bledě žlutý práškovitý materiál charakterizovaný jako L<sup>1</sup>. Výtěžek: 4,8 g (89 %). Analytická data jsou totožná s těmi uvedenými v literatuře. <sup>[71]</sup>

**Charakterizace:** M = 296,4 g/mol. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400,13 MHz): 1,13 (d, 12H, CH<sub>3</sub>CH(dipp)), 2,92 (sept, 2H, CH<sub>3</sub>CH(dipp)), 3,64 (sept, 1H, CH<sub>3</sub>CH(cym)), 3,94 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O), 6,81 (d, 1H, Ar-H), 7,09-7,13 (m, 3H, Ar-H), 7,67 (t, 1H, Ar-H), 7,80 (d, 1H, Ar-H), 8,14 (s, 1H, CH=N).

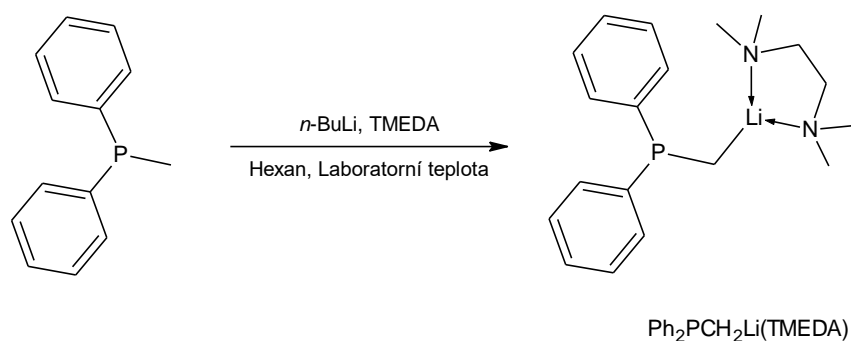
### 6.3.2. Příprava ligandu {[2,6-(Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>]SnCl} (L<sup>2</sup>)



**Pracovní postup:** Navážka 2,6-(Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (2,015 g, 10,5 mmol) byla rozpuštěna ve 30 ml hexanu a do tohoto roztoku bylo za laboratorní teploty přidáno 6,56 ml hexanového roztoku *n*-BuLi (10,5 mmol, 1,6 M roztok). Během přidavku roztok okamžitě změnil barvu z lehce nažloutlé na červenou. Reakční směs byla ponechána 24 hodin reagovat, přičemž došlo k částečnému vysrážení oranžového produktu (NCN)Li. Bezvodý SnCl<sub>2</sub> (1,99 g, 10,5 mmol) byl rozpuštěn ve 20 ml THF a do tohoto roztoku byl za laboratorní teploty přidán roztok (NCN)Li. Došlo k zabarvení reakční směsi do hněda. Po 24 hodinách byl roztok za sníženého tlaku odpařen. Produkt byl za horka extrahován hexanem a tento roztok byl odfiltrován. Po ochlazení roztoku došlo k vysrážení až krystalizaci světle žlutého produktu. Hexan byl za sníženého tlaku odpařen, odparek byl promyt malým množstvím studeného hexanu a vysušen. Výtěžek: 2,5 g (70 %). Analytická data jsou totožná s těmi uvedenými v literatuře.<sup>[72]</sup>

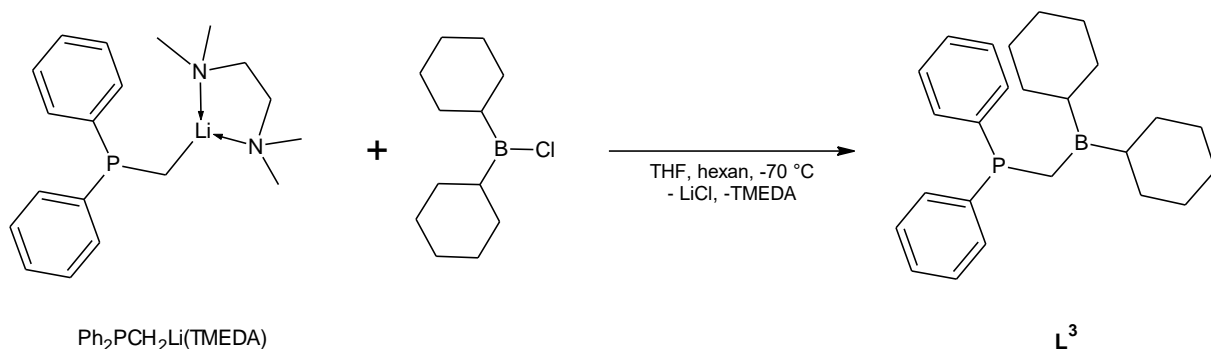
**Charakterizace:** M = 345,4 g/mol. <sup>1</sup>H NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 500,13 MHz): δ (ppm) 2,10 (s, 12H, NCH<sub>3</sub>), 3,32 (4H, CH<sub>2</sub>N), 6,92 (d, 2H, Ar-H), 7,13 (t, 1H, Ar-H).

### 6.3.3. Příprava [Ph<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>Li(TMEDA)]



**Pracovní postup:** Tato sloučenina byla připravena podle literárního zdroje.<sup>[73]</sup> K hexanovému roztoku *n*-BuLi (2,7 ml, 4,3 mmol, 1,6M roztok) byl za laboratorní teploty přidán TMEDA (0,65 ml, 4,3 mmol, ρ = 0,775 g/ml). Reakční směs byla míchána 20 minut. Následně byl za laboratorní teploty přidán difenylmethylfosfan (0,8 ml, 4,3 mmol, ρ = 1,076 g/ml). Reakční směs okamžitě změnila barvu z bezbarvého roztoku na jasně žlutý roztok. Následně byla reakční směs ponechána 2 hodiny reagovat, přičemž došlo k vysrážení žlutého nerozpustného produktu. Do reakční směsi bylo přidáno malé množství hexanu (1 ml), kterým byla sraženina promyta. Hexan s rozpustnými nečistotami byl poté odfiltrován a sraženina byla za sníženého tlaku vysušena. Produkt představoval světle žlutý práškový materiál o složení Ph<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>Li(TMEDA). Výtěžek: 810 mg (80 %).

### 6.3.4. Syntéza ligandu [Ph<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>BCy<sub>2</sub>] (L<sup>3</sup>)

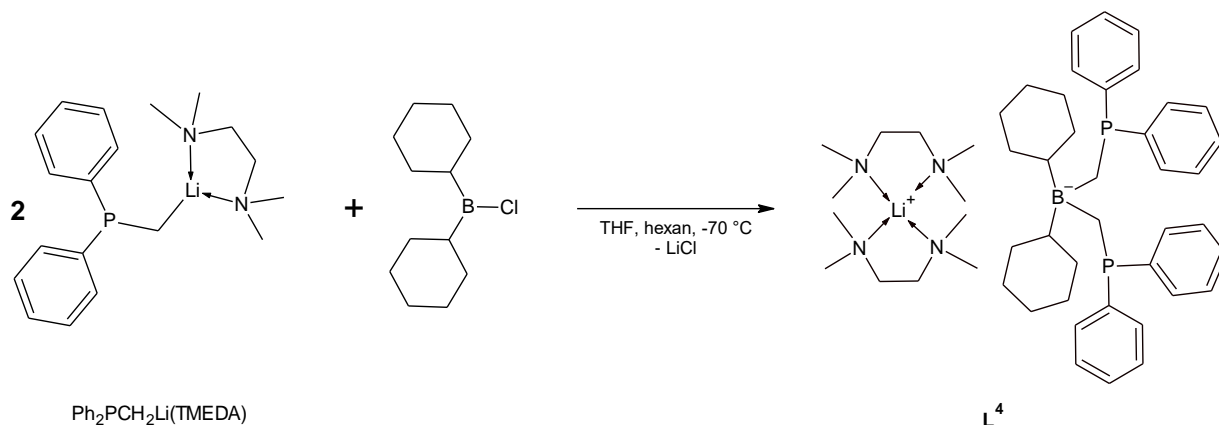


**Pracovní postup:** Prekurzor Ph<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>Li(TMEDA) (330 mg, 1,0 mmol) byl rozpuštěn v 5 ml THF, jasně žlutý roztok byl umístěn do chladicí lázně a při -70 °C byl přidán hexanový roztok chlorodicyklohexylboranu (1,03 ml, 1,0 mmol, 1M roztok). Bezbarvý roztok byl ponechán 16 hodin reagovat za samovolného ohřívání reakční směsi na laboratorní teplotu. Následně byla rozpouštědla za sníženého tlaku odpařena a odparek byl přesrážen malým množstvím hexanu. Poté byl odparek extrahován benzenem a zfiltrován od LiCl. Benzen byl opět odpařen a odparek byl opět promyt malým množstvím hexanu. Produktem byl bílý práškový materiál L<sup>3</sup>. Výtěžek: 203 mg (54 %).

**Charakterizace:** M = 376,3 g/mol. Teplota tání = 165,0 – 167,0 °C. <sup>1</sup>H NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 500,13 MHz): δ (ppm) -1,02 (m, 1H, B-CH(cy)), 0,71 (bs, 2H, PCH<sub>2</sub>), 1,01 (bs, 2H, cy), 1,14-1,17 (m, 1H, cy), 1,25 (bs, 2H, cy), 1,32-1,35 (m, 2H, cy), 1,40-1,52 (m, 6H, cy), 1,62-1,70 (m, 4H, cy), 1,80-1,86 (m, 4H, cy), 7,08 (m, 6H, Ar-H), 7,64-7,68 (bs, 4H, Ar-H). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 125,758): δ (ppm) 17,4; 27,3; 28,6; 29,5 (C(cy)), 30,2 (PCH<sub>2</sub>); 31,7; 33,7; 37,6 (C(cy)); 37,6 (B-C(cy)); 130,2; 130,7 (<sup>3</sup>J(<sup>13</sup>C, <sup>31</sup>P) = 40 Hz); 132,2 (<sup>2</sup>J(<sup>13</sup>C, <sup>31</sup>P) = 70 Hz); 134,2; 134,8 (<sup>1</sup>J(<sup>13</sup>C, <sup>31</sup>P) = 100 Hz) (Ar-C). <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H} NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 160,462 MHz): δ (ppm) -14,4. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 202,457 MHz): δ (ppm) 11,6.

**Testování aktivace H<sub>2</sub> a CO<sub>2</sub>:** Navážka 1 g ligandu L<sup>3</sup> byla rozpuštěna v toluenu (30 ml) a tento roztok byl převeden do skleněného reaktoru za podmínek inertní atmosféry argonu. Následně byl z tlakové bomby přiveden vodík o tlaku 5 bar nebo CO<sub>2</sub> o tlaku 5 bar. Reakční směs byla za intenzivního míchání ponechána 24 hodin reagovat. Následně byl roztok převeden z reaktoru zpět do Schlenkovy baňky, rozpouštědlo bylo za sníženého tlaku odpařeno a odparek byl promyt malým množstvím hexanu. Po vysušení byl obdržen bílý práškový materiál charakterizovaný jako výchozí sloučenina L<sup>3</sup>.

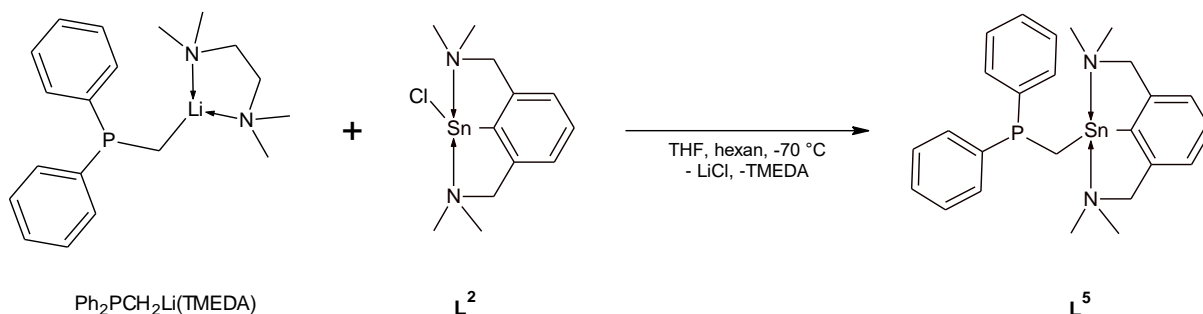
### 6.3.5. Syntéza ligandu [Li(TMEDA)<sub>2</sub>][(Ph<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>BCy<sub>2</sub>] (L<sup>4</sup>)



**Pracovní postup:** Dva ekvivalenty prekurzoru  $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{Li(TMEDA)}$  (622 mg, 1,9 mmol) byly rozpuštěny v 10 ml THF, jasně žlutý roztok byl umístěn do chladicí lázně a při  $-70\text{ }^\circ\text{C}$  byl přidán jeden ekvivalent hexanového roztoku chlorodicyklohexylboranu (0,96 ml, 0,95 mmol, 1M roztok). Bezbarvý roztok byl ponechán 16 hodin reagovat za samovolného ohřívání reakční směsi na laboratorní teplotu. Následně byla rozpouštědla za sníženého tlaku odpařena, odparek byl extrahován benzenem a zfiltrován od LiCl. Následně byl benzen odpařen, odparek byl zalit hexanem a umístěn na 30 minut do ultrazvukové lázně. Tímto byla získána jemná suspenze nerozpustného bílého materiálu. Hexan byl odfiltrován a nerozpustný materiál vysušen. Produkt představoval bílý práškový materiál charakterizovaný jako  $\text{L}^4$ . Výtěžek: 950 mg (70 %). Analytická data jsou totožná s těmi uvedenými v literatuře.<sup>[74]</sup>

**Charakterizace:**  $M = 698,7\text{ g/mol}$ . **Teplota tání** =  $68,0 - 70,0\text{ }^\circ\text{C}$ .  $^1\text{H NMR}$  (THF-8d, 400,13 MHz):  $\delta$  (ppm) 0,24 (bs, 2H, cy), 0,87-1,40 (m, 16H, cy + PCH<sub>2</sub>), 1,45 (bs, 4H, cy), 1,60 (bs, 4H, cy), 2,16 (s, 24H, CH<sub>3</sub>(TMEDA)), 2,31 (s, 8H, CH<sub>2</sub>(TMEDA)), 7,03-7,05 (m, 12H, Ar-H), 7,35-7,37 (m, 8H, Ar-H).  $^7\text{Li}\{^1\text{H}\}$  NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 155,506):  $\delta$  (ppm) 0,9.  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  NMR (THF-8d, 160,462 MHz):  $\delta$  (ppm) -15,3.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (THF-8d, 202,457 MHz):  $\delta$  (ppm) -8,6.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 202,457 MHz):  $\delta$  (ppm) -7,5.

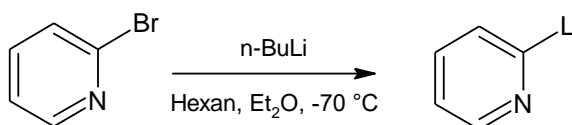
### 6.3.6. Syntéza ligandu $\{[2,6-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3]\text{SnCH}_2\text{PPh}_2\}$ ( $\text{L}^5$ )



**Pracovní postup:** Prekurzor  $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{Li}(\text{TMEDA})$  (670 mg, 2,0 mmol) byl rozpuštěn v 10 ml THF, žlutý roztok byl umístěn do chladicí lázně a při  $-70\text{ }^\circ\text{C}$  byl přidán roztok  $\text{L}^2$  (710 mg, 2,0 mmol) v THF (10 ml). Světle žlutý roztok byl ponechán 16 hodin reagovat při samovolném ohřívání reakční směsi na laboratorní teplotu. Následně bylo rozpouštědlo za sníženého tlaku odpařeno, odparek byl přesrážen malým množstvím hexanu, který byl poté odfiltrován a pevný materiál byl vysušen. Následně byl tento nerozpustný podíl extrahován benzenem a zfiltrován od  $\text{LiCl}$ . Benzen byl odpařen, odparek byl opět promyt malým množstvím hexanu a vysušen. Obdržený bílý práškový produkt byl charakterizován jako  $\text{L}^5$ . Výtěžek: 710 mg (67 %).

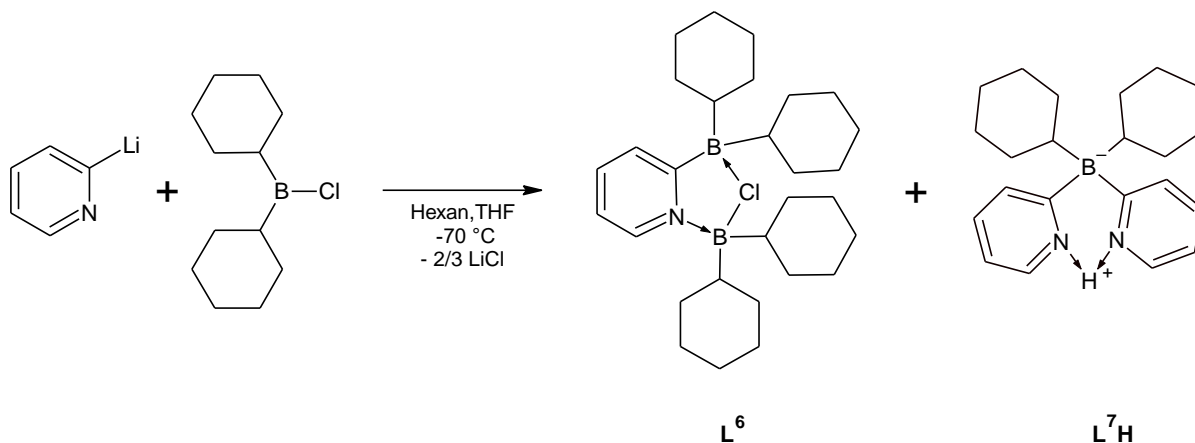
**Charakterizace:**  $M = 509,2\text{ g/mol}$ . **Teplota tání** =  $98,0 - 99,0\text{ }^\circ\text{C}$ .  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 400,13 MHz):  $\delta$  (ppm) 1,39 (2H,  $\text{PCH}_2$ ), 2,0 (s, 12H,  $\text{CH}_3$ ), 3,27 (AB systém, 4H,  $\text{NCH}_2$ ,  $^2J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 24\text{ Hz}$ ), 6,95 (d, 2H, Ar-H,  $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7,2\text{ Hz}$ ), 7,06-7,1 (m, 1H, Ar-H), 7,17 (m, 6H, Ar-H), 7,74-7,77 (m, 4H, Ar-H).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 100,613):  $\delta$  (ppm) 20,7 (d,  $\text{PCH}_2$ ,  $^1J(^{13}\text{C}, ^{31}\text{P}) = 128\text{ Hz}$ ,  $^1J(^{13}\text{C}, ^{119}\text{Sn}) = 1442\text{ Hz}$ ), 46,1 ( $\text{NCH}_3$ ), 65,7 ( $\text{NCH}_2$ ), 123,9; 125,5; 128,1; 133,2; 133,4 (Ar-CH), 145,0; 145,8; 169,9 (Ar-C).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 161,976 MHz):  $\delta$  (ppm) -11,2 ( $^2J(^{31}\text{P}, ^{119}\text{Sn}) = 398,3\text{ Hz}$ ,  $^2J(^{31}\text{P}, ^{117}\text{Sn}) = 381,0\text{ Hz}$ ).  $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}\text{NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 149,211 MHz):  $\delta$  (ppm) 209,3 (d,  $^2J(^{31}\text{P}, ^{119}\text{Sn}) = 397,9\text{ Hz}$ ).

### 6.3.7. Syntéza ligandů $[2-(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})\text{BCy}_2\text{.ClBCy}_2]$ ( $\text{L}^6$ ) a $\text{H}\{[2-(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})]_2\text{BCy}_2\}$ ( $\text{L}^7\text{H}$ )





**Pracovní postup:** 2-brompyridin (1,01 g, 6,4 mmol) byl rozpuštěn v Et<sub>2</sub>O nebo THF (10 ml). Hexanový roztok *n*-BuLi (4 ml, 6,4 mmol, 1,6M roztok) byl přidán do 5 ml hexanu a obě baňky byly umístěny do chladicí lázně a vychlazeny na -70 °C. Při této teplotě byl roztok 2-brompyridinu pomalu převeden do roztoku *n*-BuLi za současné barevné změny na tmavě červený a následně téměř černý roztok. Reakční směs byla ponechána 2 hodiny reagovat při teplotě -70 °C. Během reakce došlo k vysrážení cihlově červené sloučeniny.

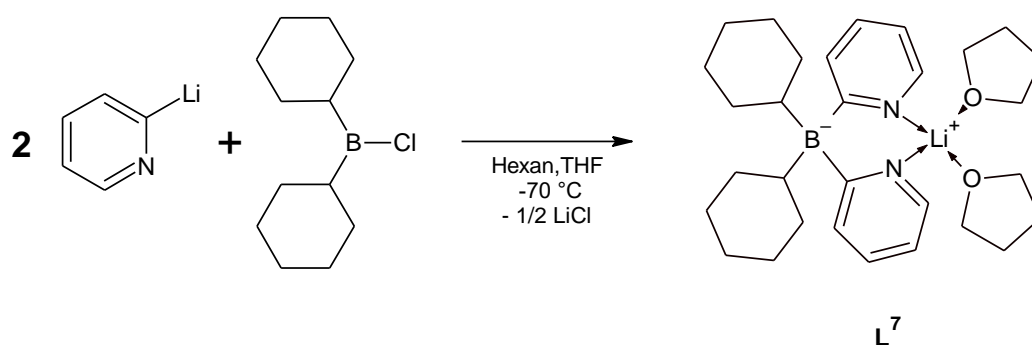


Do této suspenze této lithné sloučeniny byl při -70 °C přidán hexanový roztok chloridicyklohexylboranu (6,4 ml, 6,4 mmol, 1M roztok). Během reakce došlo k zakalení roztoku vznikajícím LiCl a k zabarvení roztoku do černa. Roztok byl nechán 16 hodin reagovat za postupného samovolného ohřívání reakční směsi na laboratorní teplotu. Poté byla rozpouštědla za sníženého tlaku odpařena, odparek byl za horka extrahován hexanem. Extrakt byl zfiltrován, rozpouštědlo bylo za sníženého tlaku odpařeno a odparek byl promyt minimálním množstvím (2 ml) studeného hexanu. Světle hnědý práškovitý materiál obsahuje směs 2 látek. Po přidavku CH<sub>3</sub>CN (5ml) byla rozpustná frakce odfiltrována, CH<sub>3</sub>CN byl odpařen a obdržený hnědý práškovitý materiál byl charakterizován jako **L<sup>7</sup>H**. Výtěžek: 0,7 g (38 %). Nerozpustný světle hnědý podíl byl vysušen a charakterizován jako **L<sup>6</sup>**. Výtěžek: 1,6 g (54 %).

**Charakterizace (L<sup>6</sup>):** M = 467,8 g/mol. Teplota tání = 137,0 - 139,0 °C. <sup>1</sup>H NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 400,13 MHz): δ (ppm) 0,80-0,91 (bs, 2H, cy), 1,07-1,12 (bs, 4H, cy), 1,23-1,43 (bs, 20H, cy), 1,51-1,60 (bs, 2H, cy), 1,80-1,87 (bs, 12H, cy), 1,96-2,00 (bs, 2H, cy), 2,03-2,08 (bs, 2H, cy), 6,33 (t, 1H, Ar-H), 6,82 (t, 1H, Ar-H), 7,05 (d, 1H, Ar-H, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H, <sup>1</sup>H)= 8,0 Hz), 7,55 (d, 1H, Ar-H, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H, <sup>1</sup>H)= 6,0 Hz). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 100,613): δ (ppm) 22,2; 22,4; 23,4; 23,6; 23,7; 24,0; 24,8; 25,0; 25,6; 26,2; 28,4 (cy), 115,5; 122,5; 131,6; 135,0 (Ar-CH), 173,1 (Ar-C). <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H} NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 128,378): δ (ppm) -17,9 (pološírka 2000 Hz), 19,77 (pološírka 1500 Hz)

**Charakterizace ( $L^7H$ ):**  $M = 340,2$  g/mol. **Teplota tání** =  $174,0 - 175,6$  °C.  $^1H$  NMR ( $C_6D_6$ , 400,13 MHz):  $\delta$  (ppm) 1,01-1,08 (m, 4H, cy), 1,27 (bs, 6H, cy), 1,5-1,55 (m, 4H, cy), 1,86 (bs, 8H, cy), 6,45 (dd, 2H, Ar-H), 7,13 (dd, 2H, Ar-H), 7,71 (d, 2H, Ar-H,  $^3J(^1H, ^1H) = 5,4$  Hz), 7,88 (d, 2H, Ar-H,  $^3J(^1H, ^1H) = 8,1$  Hz).  $^{13}C\{^1H\}$  NMR ( $C_6D_6$ , 125,758):  $\delta$  (ppm) 28,5; 30,2; 32,2; 35,5 (cy), 116,6 (Ar-C), 117,2; 130,5; 134,5 (Ar-CH).  $^{11}B\{^1H\}$  NMR ( $C_6D_6$ , 128,378):  $\delta$  (ppm) -12,5.

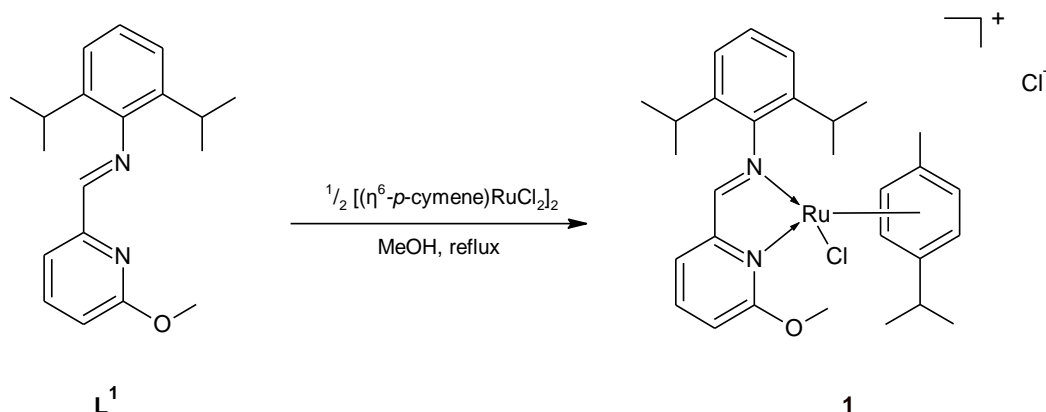
### 6.3.8. Syntéza ligandu $[Li(THF)_2]\{[2-(C_5H_4N)]_2BCy_2\}$ ( $L^7$ )



**Pracovní postup:** Do suspenze 2-pyridyllithia (příprava analogická s předchozí syntézou z 1 g 2-brompyridinu; 6,4 mmol) byl při  $-70$  °C přidán hexanový roztok chlorodicyklohexylboranu (3,2 ml, 3,2 mmol, 1M roztok). Během reakce došlo k zakalení roztoku vznikajícím LiCl a k zabarvení roztoku do černa. Roztok byl nechán 16 hodin reagovat za postupného samovolného ohřívání reakční směsi na laboratorní teplotu. Poté byla rozpouštědla za sníženého tlaku odpařena, odparek byl za horka extrahován hexanem. Extrakt byl zfiltrován, hexan byl za sníženého tlaku odpařen. Získaný světlehnědý práškovitý materiál byl charakterizován jako  $L^7$ . Výtěžek: 1,21 g (78 %).

**Charakterizace ( $L^7$ ):**  $M = 484,5$  g/mol. **Teplota tání** =  $153,0 - 155,0$  °C.  $^1H$  NMR ( $C_6D_6$ , 400,13 MHz):  $\delta$  (ppm) 0,98-1,01 (m, 4H, cy), 1,44 (s, 8H  $CH_2(THF)$ ), 1,46 (bs, 4H, cy), 1,50 (bs, 2H, cy), 1,65 (bs, 4H, cy), 1,88-1,99 (bs, 8H, cy), 3,31 (s, 8H  $CH_2(THF)$ ), 6,72 (bs, 2H, Ar-H), 7,34 (bs, 2H, Ar-H), 8,07 (bs, 4H, Ar-H).  $^{13}C\{^1H\}$  NMR ( $C_6D_6$ , 125,758):  $\delta$  (ppm) 8,9; 17,6; 19,9; 23,5 (cy), 25,3 (THF), 27,0 (cy), 30,0 (q, C-B,  $^1J(^{11}B, ^{13}C) = 40$  Hz), 62,7 (THF), 112,3; 118,7; 125,3; 127,6; 140,1 (Ar-C).  $^7Li\{^1H\}$  NMR ( $C_6D_6$ , 155,506):  $\delta$  (ppm) 1,5.  $^{11}B\{^1H\}$  NMR ( $C_6D_6$ , 128,378):  $\delta$  (ppm) -8,5.

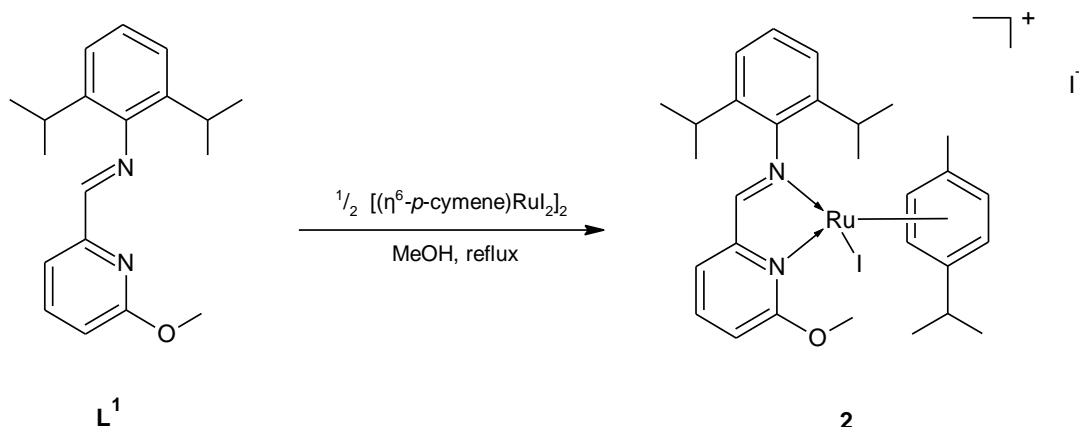
### 6.3.9. Syntéza komplexu $[(\eta^6\text{-}p\text{-cymene})\text{Ru}(\text{L}^1)\text{Cl}](\text{Cl})$ (**1**)



**Pracovní postup:** Ligand  $\text{L}^1$  (300 mg, 1,0 mmol) byl rozpuštěn v MeOH (5 ml) a do tohoto roztoku byl přidán  $[(\eta^6\text{-}p\text{-cymene})\text{RuCl}_2]_2$  (310 mg, 0,5 mmol). Jasně červený roztok byl poté zahříván na teplotu 110 °C a refluxován pod inertní atmosférou argonu po dobu 24 hodin. Poté bylo rozpouštědlo za sníženého tlaku odpařeno, odparek byl promyt hexanem, ten byl odfiltrován a vysušený oranžovo-červený prášek byl rozpuštěn v THF. Po několika minutách došlo k tvorbě malých červených monokrystalů, nebo oranžové sraženiny nerozpustné v THF. Oranžový práškovitý materiál byl charakterizován jako sloučenina **1**. Výtěžek: 560 mg (92 %).

**Charakterizace:**  $M = 601,6$  g/mol. **Teplota tání** = dekompozice 249 °C.  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500,13 MHz):  $\delta$  (ppm) 0,78 (d, 3H,  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{dipp})$ ),  $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6,8$  Hz), 1,03 (d, 3H,  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{cym})$ ),  $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6,9$  Hz), 1,07 (d, 3H,  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{cym})$ ),  $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6,9$  Hz), 1,18 (d, 3H,  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{dipp})$ ),  $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6,8$  Hz), 1,21 (d, 3H,  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{dipp})$ ),  $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6,8$  Hz), 1,37 (d, 3H,  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{dipp})$ ),  $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6,8$  Hz), 2,16 (s, 3H,  $\text{CH}_3(\text{cym})$ ), 2,56 (sept, 2H,  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{dipp})$ ),  $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6,8$  Hz), 3,64 (sept, 1H,  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{cym})$ ),  $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6,9$  Hz), 4,36 (s, 3H,  $\text{CH}_3\text{O}$ ), 4,96 (d, 1H, Ar(cym)-H),  $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 5,9$  Hz), 5,12 (d, 1H, Ar(cym)-H),  $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 5,9$  Hz), 5,41 (d, 1H, Ar(cym)-H),  $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6,4$  Hz), 5,82 (d, 1H, Ar(cym)-H),  $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6,4$  Hz), 7,20-7,27 (m, 2H, Ar-H), 7,33-7,35 (m, 1H, Ar-H), 7,56 (d, 1H, Ar-H),  $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 8,25$  Hz), 8,16 (t, 1H, Ar-H),  $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 8,5$  Hz), 8,23 (d, 1H, Ar-H),  $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7,1$  Hz), 8,65 (s, 1H,  $\text{CH}=\text{N}$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 125,758):  $\delta$  (ppm) 19,1 ( $\text{CH}_3(\text{cym})$ ), 21,8; 22,6; 23,9; 25,5; 26,0; 27,5 ( $\text{CH}_3\text{-}i\text{Pr}$ ), 27,8; 28,1 ( $\text{CH}(\text{dipp})$ ), 31,5 ( $\text{CH}(\text{cym})$ ), 59,0 ( $\text{CH}_3\text{O}$ ), 83,8; 85,7; 86,2; 86,3 (Ar(cym)- $\text{C}_{2,3,5,6}$ ), 101,7; 107,6 (Ar(cym)- $\text{C}_{1,4}$ ), 112,6; 124,3; 124,7; 124,9; 129,4; (Ar-CH), 139,5; 142,2 (Ar-C), 143,4 (Ar-CH); 148,1; 152,5; 165,7 (Ar-C), 172,2 ( $\text{CH}=\text{N}$ ).  $^{15}\text{N NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 50,697 MHz):  $\delta$  (ppm) -110,3 (py); -166,7 (imin). **FT-IR** (ATR):  $\nu$  1308 (m,  $\nu$  C-O), 1584 (vw,  $\nu$  C=N (py)), 1613 (vw,  $\nu$  C=N (imin))  $\text{cm}^{-1}$ .

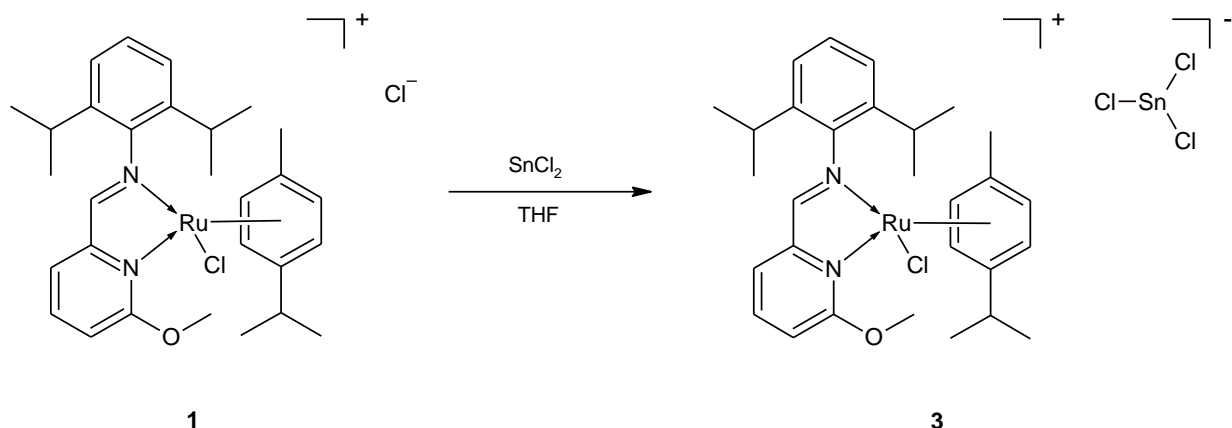
### 6.3.10. Syntéza komplexu $[(\eta^6\text{-}p\text{-cymen})\text{Ru}(\text{L}^1)\text{I}](\text{I})$ (**2**)



**Pracovní postup:** Ligand **L**<sup>1</sup> (79 mg, 0,26 mmol) byl rozpuštěn v MeOH (5 ml) a do tohoto roztoku byl přidán  $[(\eta^6\text{-}p\text{-cymen})\text{RuI}_2]_2$  (130 mg, 0,13 mmol). Další postup je shodný se syntézou **6.3.9**. Červeno-hnědý krystalický materiál byl charakterizován jako sloučenina **2**. Výtěžek: 200 mg (95 %).

**Charakterizace:** M = 785,5 g/mol. Teplota tání = dekompozice 195 °C. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400,13 MHz): δ (ppm) 0,74 (d, 3H, CH<sub>3</sub>CH(cym), <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H, <sup>1</sup>H) = 6,4 Hz), 1,00 (m, 6H, CH<sub>3</sub>CH(dipp)), 1,16 (m, 6H, CH<sub>3</sub>CH(dipp)), 1,38 (d, 3H, CH<sub>3</sub>CH(cym) <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H, <sup>1</sup>H) = 6,8 Hz), 2,32 (s, 3H, CH<sub>3</sub>(cym)), 2,53 (sept, 1H, CH<sub>3</sub>CH(dipp), <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H, <sup>1</sup>H) = 6,8 Hz), 2,64 (sept, 1H, CH<sub>3</sub>CH(dipp), <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H, <sup>1</sup>H) = 6,8 Hz), 3,74 (sept, 1H, CH<sub>3</sub>CH(cym), <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H, <sup>1</sup>H) = 6,4 Hz), 4,33 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O), 4,70 (d, 1H, Ar(cym)-H, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H, <sup>1</sup>H) = 6 Hz), 5,35 (d, 1H, Ar(cym)-H, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H, <sup>1</sup>H) = 6 Hz), 5,57 (d, 1H, Ar(cym)-H, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H, <sup>1</sup>H) = 6,7 Hz), 5,79 (d, 1H, Ar(cym)-H, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H, <sup>1</sup>H) = 6,7 Hz), 7,21-7,34 (m, 3H, Ar-H), 7,46 (d, 1H, Ar-H, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H, <sup>1</sup>H) = 8,4 Hz), 8,10-8,20 (m, 2H, Ar-H), 8,49 (s, 1H, CH=N). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100,613): δ (ppm) 20,9 (CH<sub>3</sub>(cym)), 21,5; 21,9; 23,3; 23,9; 26,0; 27,9 (CH<sub>3</sub>-iPr), 28,0; 29,4 (CH(dipp)), 31,9 (CH(cym)), 59,3 (CH<sub>3</sub>O), 82,9; 85,3; 87,4; 87,8 (Ar(cym)-C<sub>2,3,5,6</sub>), 98,5; 109,7 (Ar(cym)-C<sub>1,4</sub>), 111,8; 124,4; 124,6; 124,8; 129,5 (Ar-CH), 139,2; 141,7 (Ar-C), 142,9 (Ar-CH), 148,6; 152,6; 166,1 (Ar-C), 170,5 (CH=N). <sup>15</sup>N NMR (CDCl<sub>3</sub>, 50,697 MHz): δ (ppm) -110,3 (py); -170,3 (imin). FT-IR (ATR): ν 1308 (m, ν C-O), 1581 (vw, ν C=N (py)), 1616 (vw, ν C=N (imin)) cm<sup>-1</sup>.

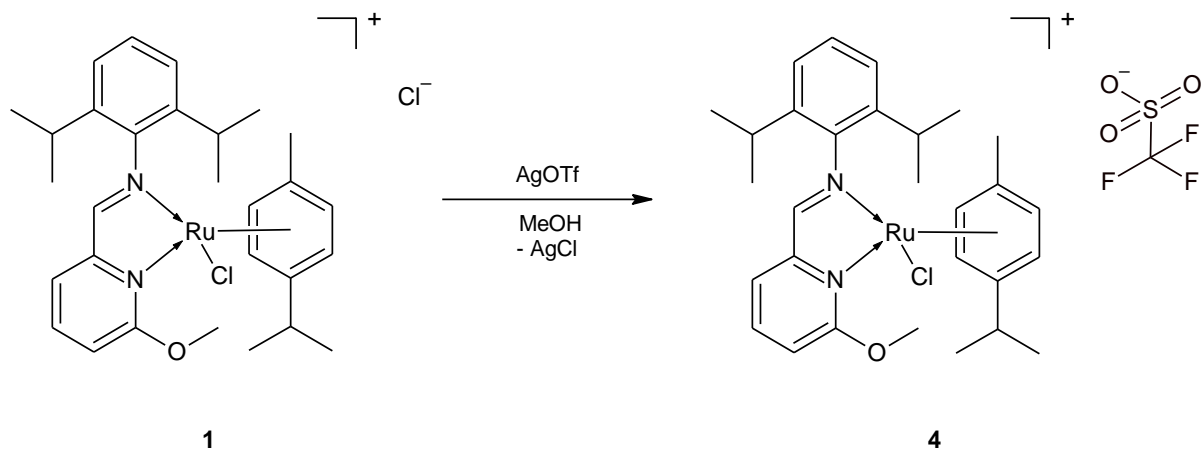
### 6.3.11. Syntéza komplexu $[(\eta^6-p\text{-cymen})\text{Ru}(\text{L}^1)\text{Cl}](\text{SnCl}_3)$ (**3**)



**Pracovní postup:** K suspenzi komplexu **1** (332 mg, 0,55 mmol) v THF (5 ml) byl přidán roztok  $\text{SnCl}_2$  (104 mg, 0,55 mmol) v THF (3 ml). Suspenze se okamžitě rozpustila a červený roztok byl ponechán 16 hodin reagovat. Poté bylo rozpouštědlo za sníženého tlaku odpařeno a odparek byl promyt malým množstvím hexanu. Červený práškový materiál byl charakterizován jako sloučenina **3**. Výtěžek 400 mg (93 %).

**Charakterizace:**  $M = 791,2$  g/mol. **Teplota tání** = 190,0 – 192,0 °C.  **$^1\text{H}$  NMR** ( $\text{CDCl}_3$ , 400,13 MHz):  $\delta$  (ppm) 0,82 (d, 3H,  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{cym})$ ,  $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6,7$  Hz) 1,09 (d, 3H,  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{dipp})$ ,  $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6,5$  Hz), 1,15 (d, 3H,  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{dipp})$ ,  $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6,7$  Hz), 1,18 (d, 3H,  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{cym})$ ,  $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6,5$  Hz) 1,26 (d, 3H,  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{dipp})$ ,  $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6,5$  Hz), 1,42 (d, 3H,  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{dipp})$ ,  $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6,5$  Hz), 2,22 (s, 3H,  $\text{CH}_3(\text{cym})$ ), 2,64 (sept, 2H,  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{dipp})$ ,  $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6,5$  Hz), 3,73 (sept, 1H,  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{cym})$ ,  $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6,7$  Hz), 4,38 (s, 3H,  $\text{CH}_3\text{O}$ ), 5,15 (d, 1H, Ar(cym)-H,  $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6,1$  Hz), 5,24 (d, 1H, Ar(cym)-H,  $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6,1$  Hz), 5,42 (d, 1H, Ar(cym)-H,  $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6,3$  Hz), 5,71 (d, 1H, Ar(cym)-H,  $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6,3$  Hz), 7,28-7,33 (m, 2H, Ar-H), 7,40 (t, 1H, Ar-H,  $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7,4$  Hz), 7,47 (d, 1H, Ar-H,  $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 8,5$  Hz), 7,76 (d, 1H, Ar-H,  $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7,4$  Hz), 8,20 (t, 1H, Ar-H,  $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 8,5$  Hz), 8,25 (s, 1H, CH=N).  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR** ( $\text{CDCl}_3$ , 125,758):  $\delta$  (ppm) 22,3 ( $\text{CH}_3(\text{cym})$ ), 24,9; 25,7; 25,8; 27,0; 29,0; 30,7 ( $\text{CH}_3\text{-iPr}$ ), 30,9; 31,1 (CH(dipp)), 34,6 (CH(cym)), 62,2 ( $\text{CH}_3\text{O}$ ), 86,8; 88,5; 88,7; 89,2 (Ar(cym)- $\text{C}_{2,3,5,6}$ ), 104,9; 111,5 (Ar(cym)- $\text{C}_{1,4}$ ), 116,0; 127,1; 127,6; 127,9; 132,6 (Ar-CH), 142,9; 145,4 (Ar-C), 146,5 (Ar-CH), 151,1; 155,0; 168,9 (Ar-C), 174,2 (CH=N).  **$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$  NMR** ( $\text{CDCl}_3$ , 186, 502):  $\delta$  (ppm) -46,9.  **$^{15}\text{N}$  NMR** ( $\text{CDCl}_3$ , 50,697 MHz):  $\delta$  (ppm) -107,9 (py); -167,9 (imin). **FT-IR** (ATR):  $\nu$  1310 (m,  $\nu$  C-O), 1575 (vw,  $\nu$  C=N (py)), 1612 (vw,  $\nu$  C=N (imin))  $\text{cm}^{-1}$ .

### 6.3.12. Syntéza komplexu $[(\eta^6-p\text{-cymen})\text{Ru}(\text{L}^1)\text{Cl}](\text{OTf})$ (**4**)

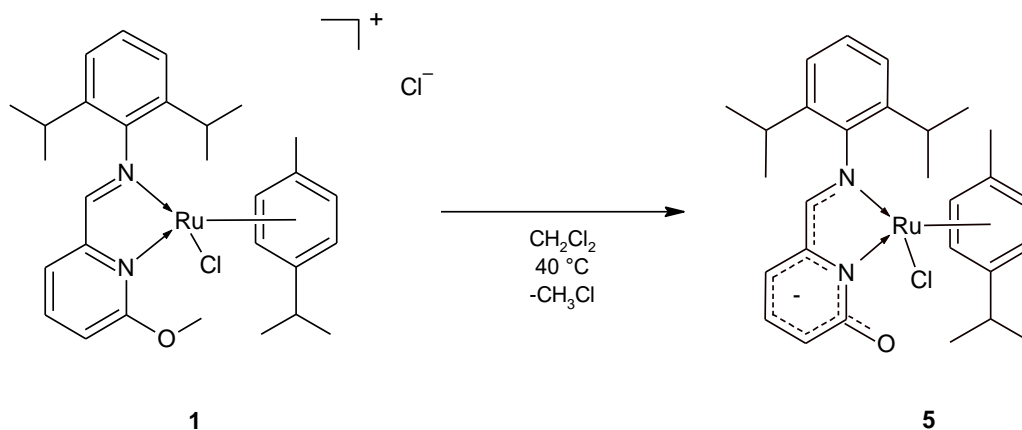


**Pracovní postup:** Sloučenina **1** (135 mg, 0,22 mmol) byla rozpuštěna v methanolu (5 ml). AgOTf (58 mg, 0,22 mmol) byl také rozpuštěn v methanolu (2 ml) a tento roztok byl za laboratorní teploty přidán k prvnímu roztoku. Během přidavku byl pozorován vznik světlé objemné sraženiny AgCl. Reakční směs byla za omezeného přístupu světla nechána 8 h reagovat. Poté byl oranžový roztok odfiltrován, za sníženého tlaku byl odpařen methanol, odparek byl přesrážen malým množstvím hexanu a vysušen. Jasně oranžový práškovitý materiál byl charakterizován jako sloučenina **4**. Výtěžek: 150 mg (95 %).

**Charakterizace:**  $M = 716,2$  g/mol. **Teplota tání** = 185,0 – 186,0 °C.  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400,13 MHz):  $\delta$  (ppm) 0,74 (d, 3H,  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{cym})$ ,  $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6,4$  Hz), 0,99 (d, 3H,  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{dipp})$ ,  $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7,0$  Hz), 1,02 (d, 3H,  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{dipp})$ ,  $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7,0$  Hz), 1,09 (d, 3H,  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{cym})$ ,  $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6,4$  Hz), 1,19 (d, 3H,  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{dipp})$ ,  $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7,0$  Hz), 1,35 (d, 3H,  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{dipp})$ ,  $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7,0$  Hz), 2,11 (s, 3H,  $\text{CH}_3(\text{cym})$ ), 2,51 (sept, 2H,  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{dipp})$ ,  $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7,0$  Hz), 3,62 (sept, 1H,  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{cym})$ ,  $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6,4$  Hz), 4,21 (s, 3H,  $\text{CH}_3\text{O}$ ), 4,86 (d, 1H, Ar(cym)-H,  $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 5,5$  Hz), 5,08 (d, 1H, Ar(cym)-H,  $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 5,5$  Hz), 5,37 (d, 1H, Ar(cym)-H,  $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6,2$  Hz), 5,80 (d, 1H, Ar(cym)-H,  $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6,2$  Hz), 7,21-7,33 (m, 4H, Ar-H), 7,77 (d, 1H, Ar-H,  $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7,0$  Hz), 8,03 (t, 1H, Ar-H,  $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7,8$  Hz), 8,28 (s, 1H, CH=N).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 125,758):  $\delta$  (ppm) 11,4 ( $\text{CH}_3(\text{cym})$ ), 14,2; 14,7; 15,0; 16,2; 18,2; 19,5 ( $\text{CH}_3\text{-iPr}$ ), 20,1; 20,4 (CH(dipp)), 23,9 (CH(cym)), 50,8 ( $\text{CH}_3\text{O}$ ), 76,3; 77,6; 78,3; 78,7 (Ar(cym)- $\text{C}_{2,3,5,6}$ ), 94,4; 99,9 (Ar(cym)- $\text{C}_{1,4}$ ), 104,6 (Ar-CH); 113,2 (q,  $\text{CF}_3$ ,  $^1J(^{13}\text{C}, ^{19}\text{F}) = 320,3$  Hz); 116,4; 116,8; 117,1; 121,9 (Ar-CH), 131,9; 134,5 (Ar-C), 135,6 (Ar-CH), 140,4; 144,7; 158,1 (Ar-C), 164,1 (CH=N).  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 376,498 MHz):  $\delta$  (ppm) -78,24.  $^{15}\text{N NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 40,560 MHz):  $\delta$  (ppm) -114,8 (py); -166,9 (imin).

**FT-IR (ATR):**  $\nu$  516 (m,  $\delta_{\text{as}}$  SO<sub>3</sub>), 637 (s,  $\delta_{\text{s}}$  SO<sub>3</sub>), 1028 (m,  $\nu_{\text{s}}$  SO<sub>3</sub>), 1149 (m,  $\nu_{\text{as}}$  CF<sub>3</sub>), 1256 (s,  $\nu_{\text{s}}$  CF<sub>3</sub>), 1271 (s,  $\nu_{\text{as}}$  SO<sub>3</sub>), 1313 (w,  $\nu$  C-O), 1576 (vw,  $\nu$  C=N (py)), 1615 (vw,  $\nu$  C=N (imin)) cm<sup>-1</sup>.

### 6.3.13. Syntéza komplexu [( $\eta^6$ -*p*-cymen)Ru{2-(Dipp)-6-(O)C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>N}Cl]Cl (5)

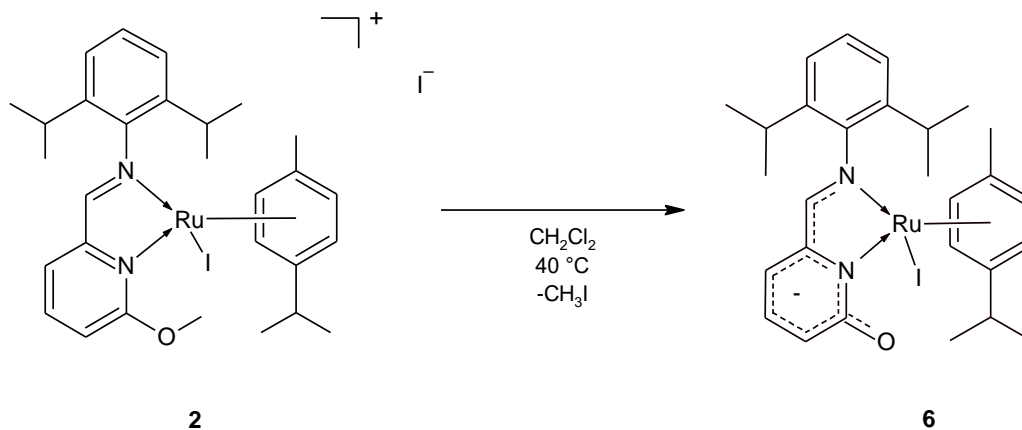


**Pracovní postup:** Komplex 1 (200 mg, 0,3 mmol) byl rozpuštěn v CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (10 ml) a temperován 2 dny na 40 °C. Následně bylo rozpouštědlo za sníženého tlaku odpařeno a odparek byl extrahován toluenem od výchozího komplexu. Následně byl toluen odpařen a odparek byl promyt hexanem. Žluto-oranžový práškovitý materiál byl charakterizován jako sloučenina 5. Výtěžek: 175 mg (95 %).

**Charakterizace:**  $M = 551,1$  g/mol. **Teplota tání** = dekompozice 217 °C. **<sup>1</sup>H NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 500,13 MHz):  $\delta$  (ppm) 0,83 (d, 3H, CH<sub>3</sub>CH(cym),  $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6,5$  Hz), 1,07 (m, 9H, CH<sub>3</sub>CH(dipp)), 1,25 (d, 3H, CH<sub>3</sub>CH(cym),  $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6,5$  Hz), 1,36 (d, 3H, CH<sub>3</sub>CH(dipp),  $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7,0$  Hz), 2,15 (s, 3H, CH<sub>3</sub>(cym)), 2,73 (sept, 1H, CH<sub>3</sub>CH(dipp),  $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7,0$  Hz), 2,91 (sept, 1H, CH<sub>3</sub>CH(dipp),  $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7,0$  Hz), 4,03 (sept, 1H, CH<sub>3</sub>CH(cym),  $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6,5$  Hz), 4,82 (d, 1H, Ar(cym)-H,  $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 5,5$  Hz), 4,87 (d, 1H, Ar(cym)-H,  $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 5,5$  Hz), 5,26 (d, 1H, Ar(cym)-H,  $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6,0$  Hz), 6,42 (d, 1H, Ar(cym)-H,  $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6,0$  Hz), 6,45 (d, 1H, Ar-H,  $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6,0$  Hz), 6,56 (d, 1H, Ar-H,  $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 8,0$  Hz), 7,17 (t, 1H, Ar-H,  $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7,5$  Hz), 7,25 (m, 2H, Ar-H), 7,29 (d, 1H, Ar-H,  $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7,5$  Hz), 7,68 (s, 1H, CH=N). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 125,758):  $\delta$  (ppm) 21,9 (CH<sub>3</sub>(cym)), 25,0; 25,3; 26,1; 27,0; 28,6; 29,2 (CH<sub>3</sub>-iPr), 30,7 (CH(dipp)) 30,8 (CH(cym)), 34,5 (CH(dipp)), 82,8; 88,3; 88,7; 88,8 (Ar(cym)-C<sub>2,3,5,6</sub>), 102,3; 109,7 (Ar(cym)-C<sub>1,4</sub>), 118,4; 126,5; 126,9; 127,5; 131,4; 138,6; 143,3; 146,1; 151,7; 155,1 (Ar-C+C-py), 172,9 (C=O), 175,4 (CH=N). **<sup>15</sup>N NMR**

(CDCl<sub>3</sub>, 50,697 MHz):  $\delta$  (ppm) -124,7 (py); -182,1 (imin). **FT-IR** (ATR):  $\nu$  1544 (m,  $\nu$  (C=O)), 1590 (vw,  $\nu$  C=N (py)), 1615 (m,  $\nu$  C=N (imin)) cm<sup>-1</sup>.

### 6.3.14. Syntéza komplexu [( $\eta^6$ -*p*-cymen)Ru{2-(Dipp)-6-(O)C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>N}I]I (6)

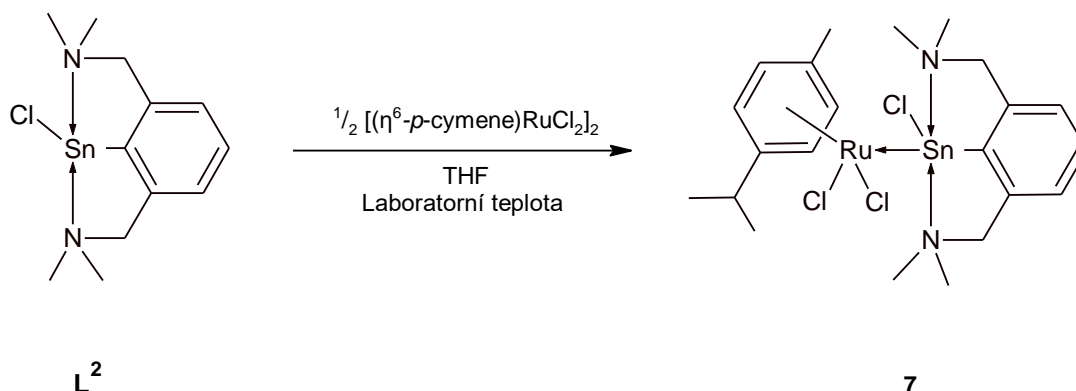


**Pracovní postup:** Komplex 2 (150 mg, 0,2 mmol) byl rozpuštěn v CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (10 ml) a temperován 2 dny na 40 °C. Následně bylo rozpouštědlo za sníženého tlaku odpařeno a odparek byl promyt hexanem. Červený práškový materiál byl charakterizován jako sloučenina 6. Výtěžek: 120 mg (99 %).

**Charakterizace:** M = 642,6 g/mol. **Teplota tání** = dekompozice 240 °C. **<sup>1</sup>H NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 400,13 MHz):  $\delta$  (ppm) 0,81 (d, 3H, CH<sub>3</sub>CH(cym), <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H, <sup>1</sup>H) = 6,8 Hz), 1,03 (d, 3H, CH<sub>3</sub>CH(dipp), <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H, <sup>1</sup>H) = 6,8 Hz), 1,07-1,11 (m, 6H, CH<sub>3</sub>CH(dipp), 1,25 (d, 3H, CH<sub>3</sub>CH(cym) <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H, <sup>1</sup>H) = 6,8 Hz), 1,39 (d, 3H, CH<sub>3</sub>CH(dipp) <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H, <sup>1</sup>H) = 6,8 Hz), 2,32 (s, 3H, CH<sub>3</sub>(cym)), 2,75 (sept, 1H, CH<sub>3</sub>CH(dipp), <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H, <sup>1</sup>H) = 6,8 Hz), 3,17 (sept, 1H, CH<sub>3</sub>CH(dipp), <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H, <sup>1</sup>H) = 6,8 Hz), 4,15 (sept, 1H, CH<sub>3</sub>CH(cym), <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H, <sup>1</sup>H) = 6,8 Hz), 4,71 (d, 1H, Ar(cym)-H, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H, <sup>1</sup>H) = 6 Hz), 5,03 (d, 1H, Ar(cym)-H, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H, <sup>1</sup>H) = 6 Hz), 5,60 (d, 1H, Ar(cym)-H, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H, <sup>1</sup>H) = 6,4 Hz), 6,06 (d, 1H, Ar(cym)-H, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H, <sup>1</sup>H) = 6,4 Hz), 6,55 (m, 2H, Ar-H), 7,18-7,32 (m, 4H, Ar-H), 7,61 (s, 1H, CH=N). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 100,613):  $\delta$  (ppm) 15,2; 15,9; 16,4 (CH<sub>3</sub>-iPr), 18,8 (CH<sub>3</sub>(cym), 20,9; 22,4; 24,1 (CH<sub>3</sub>-iPr), 24,6 (CH(dipp)) 26,6 (CH(cym)), 73,3; 78,6; 81,3; 82,8 (Ar(cym)-C<sub>2,3,5,6</sub>), 90,4; 104,7 (Ar(cym)-C<sub>1,4</sub>), 110,5 (Ar-C); 117,2; 118,7; 119,3; 123,2; 130,2; 135,0; 137,5; 143,9; 147,4 (Ar-C+C-py), 165,6 (C=O), 166,6 (CH=N). **<sup>15</sup>N NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 40,560 MHz):  $\delta$  (ppm) -131,0 (py); -194,3 (imin). **FT-IR** (ATR):  $\nu$  1547 (m,  $\nu$  (C=O)), 1570 (vw,  $\nu$  C=N (py)), 1616 (m,  $\nu$  C=N (imin)) cm<sup>-1</sup>.



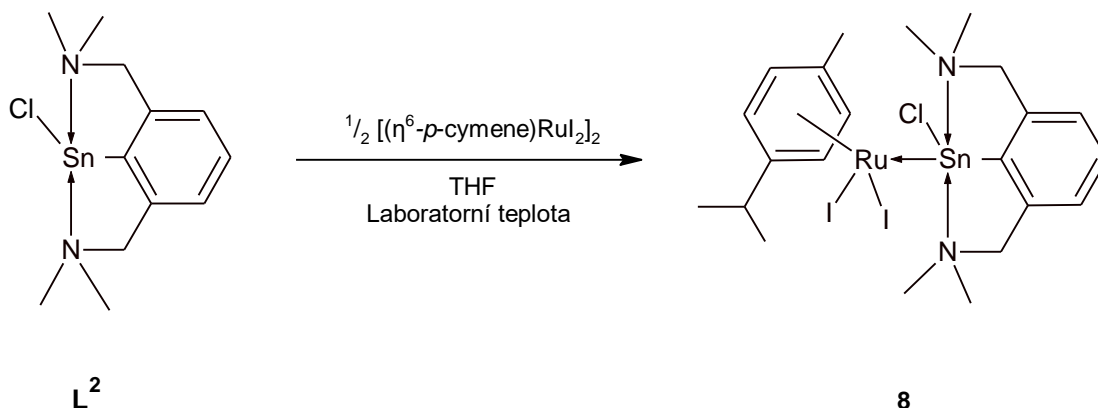
### 6.3.15. Příprava komplexu $[(\eta^6\text{-}p\text{-cymen})\text{Ru}(\text{L}^2)\text{Cl}_2]$ (7)



**Pracovní postup:** Navážka  $\text{L}^2$  (842 mg; 2,44 mmol) byla rozpuštěna v THF (10 ml) a do tohoto roztoku byl přidán  $[(\eta^6\text{-}p\text{-cymen})\text{RuCl}_2]_2$  (747 mg, 1,22 mmol). Reakční směs byla nechána 16 hodin reagovat. V průběhu reakce došlo k vysrážení červeného produktu. Matečný roztok byl zahuštěn a odfiltrován. Málo rozpustný červený produkt byl za sníženého tlaku vysušen a promyt malým množstvím hexanu. Výtěžek: 1,26 g (80 %). Analytická data jsou totožná s těmi uvedenými v literatuře.<sup>[27]</sup>

**Charakterizace:**  $M = 652,6$  g/mol.  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400,13 MHz):  $\delta$  (ppm) 1,23 (d, 6H,  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{cym})$ ), 2,13 (s, 3H,  $\text{CH}_3(\text{cym})$ ), 2,52 (bs, 12H,  $\text{NCH}_3$ ), 2,81 (sept, 1H,  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{cym})$ ), 3,25 (AB systém, 2H,  $\text{CH}_2\text{N}$ ), 4,25 (AB systém, 2H,  $\text{CH}_2\text{N}$ ), 5,47 (d, 2H,  $\text{Ar}(\text{cym})\text{-H}$ ), 5,56 (d, 2H,  $\text{Ar}(\text{cym})\text{-H}$ ), 6,88 (d, 2H,  $\text{Ar-H}$ ), 7,12 (t, 1H,  $\text{Ar-H}$ ).

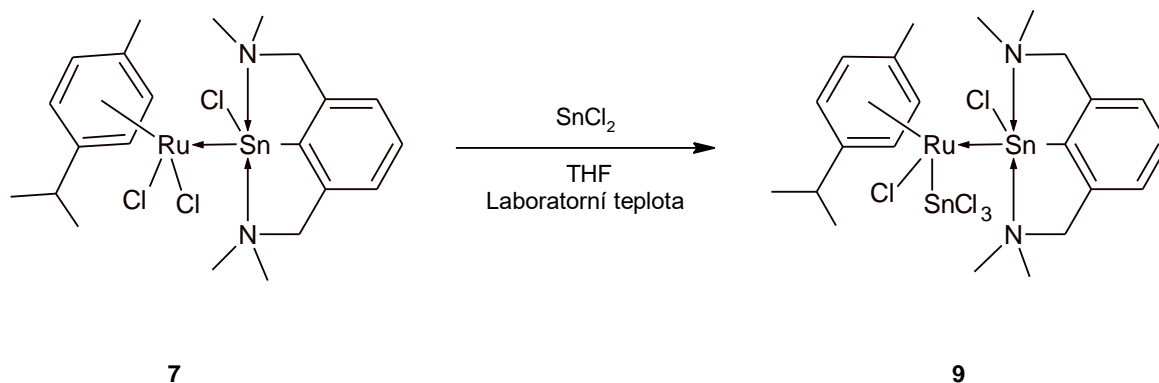
### 6.3.16. Syntéza komplexu $[(\eta^6\text{-}p\text{-cymen})\text{Ru}(\text{L}^2)\text{I}_2]$ (**8**)



**Pracovní postup:** Navážka  $\text{L}^2$  (75 mg; 0,22 mmol) byla rozpuštěna v THF (2 ml) a do tohoto roztoku byl přidán roztok  $[(\eta^6\text{-}p\text{-cymen})\text{RuI}_2]_2$  (106 mg, 0,11 mmol) v THF (2 ml). Reakční směs byla nechána 16 hodin reagovat. Na rozdíl od analogické syntézy **6.2.15.** byl obdržen oranžovo-hnědý roztok. Rozpouštědlo bylo odpařeno a odparek byl promyt malým množstvím hexanu. Byl získán hnědý práškovitý materiál charakterizovaný jako sloučenina **8**. Výtěžek: 170 mg (94 %).

**Charakterizace:**  $M = 834,55 \text{ g/mol}$ . **Teplota tání** = 211,0 – 212,0 °C.  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400,13 MHz):  $\delta$  (ppm) 1,21 (d, 6H,  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{cym})$ ,  $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6,8 \text{ Hz}$ ), 2,36 (s, 3H,  $\text{CH}_3(\text{cym})$ ), 2,54 (s, 12H,  $\text{NCH}_3$ ), 3,10 (AX systém, d, 2H,  $\text{CH}_2\text{N}$ ,  $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 13,6 \text{ Hz}$ ), 3,12 (m, 1H,  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{cym})$ ), 4,61 (AX systém, d, 2H,  $\text{CH}_2\text{N}$ ,  $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 13,6 \text{ Hz}$ ), 5,54 (AB systém, 4H,  $\text{Ar}(\text{cym})\text{-H}$ ,  $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6 \text{ Hz}$ ), 6,91 (d, 2H,  $\text{Ar-H}$ ,  $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7,4 \text{ Hz}$ ), 7,12 (t, 1H,  $\text{Ar-H}$ ,  $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7,4 \text{ Hz}$ ).  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 500,13 MHz):  $\delta$  (ppm) 1,19 (d, 6H,  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{cym})$ ,  $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7,0 \text{ Hz}$ ), 2,25 (s, 3H,  $\text{CH}_3(\text{cym})$ ), 2,47 (s, 12H,  $\text{NCH}_3$ ), 2,82 (AX systém, d, 2H,  $\text{CH}_2\text{N}$ ,  $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 13,5 \text{ Hz}$ ), 3,37 (sept, 1H,  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{cym})$ ,  $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7,0 \text{ Hz}$ ), 4,76 (AX systém, d, 2H,  $\text{CH}_2\text{N}$ ,  $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 13,5 \text{ Hz}$ ), 5,30 (d, 2H,  $\text{Ar}(\text{cym})\text{-H}$ ,  $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 5,8 \text{ Hz}$ ), 5,43 (d, 2H,  $\text{Ar}(\text{cym})\text{-H}$ ,  $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 5,8 \text{ Hz}$ ), 6,80 (d, 2H,  $\text{Ar-H}$ ,  $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7,5 \text{ Hz}$ ), 7,10 (t, 1H,  $\text{Ar-H}$ ,  $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7,5 \text{ Hz}$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100,613 MHz):  $\delta$  (ppm) 20,4 ( $\text{CH}_3(\text{cym})$ ), 22,8 ( $\text{CH}_3\text{CH}(\text{cym})$ ), 31,3 ( $\text{CH}_3\text{CH}(\text{cym})$ ), 46,8 ( $\text{NCH}_3$ ), 64,9 ( $\text{CH}_2\text{N}$ ), 82,3; 85,1 ( $\text{Ar}(\text{cym})\text{-C}_{2,3,5,6}$ ), 96,8; 108,0 ( $\text{Ar}(\text{cym})\text{-C}_{1,4}$ ), 125,6; 130,1 ( $\text{Ar-CH}$ ); 143,9; 150,8 ( $\text{Ar-C}$ ).  $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 186, 502):  $\delta$  (ppm) -186,5.

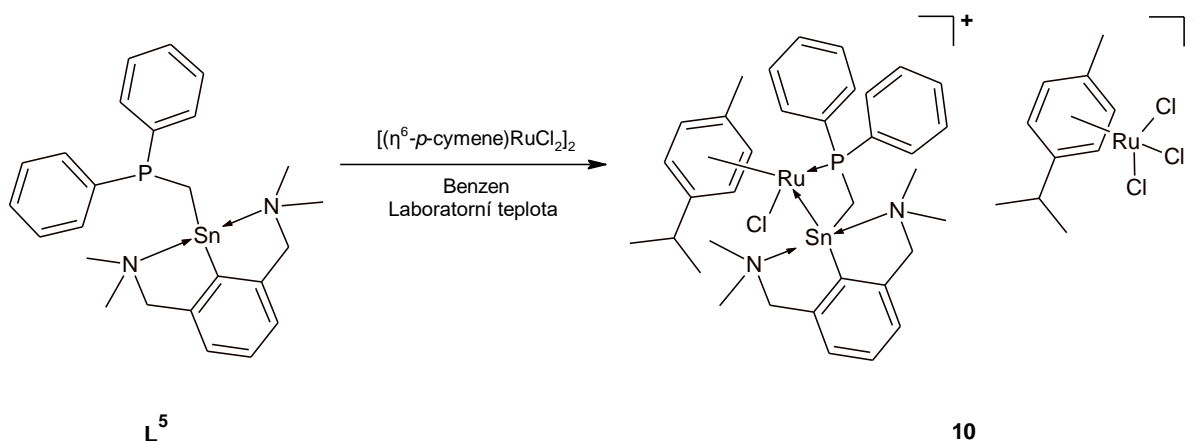
### 6.3.17. Syntéza komplexu $[(\eta^6\text{-}p\text{-cymen})\text{Ru}(\text{L}^2)\text{Cl}(\text{SnCl}_3)]$ (**9**)



**Pracovní postup:** Komplex **7** (189 mg; 0,29 mmol) byl rozpuštěn v THF (5 ml) a do tohoto roztoku byl přidán roztok  $\text{SnCl}_2$  (55 mg, 0,29 mmol) v THF (2 ml). Reakční směs byla nechána 16 hodin reagovat. V průběhu reakce došlo ke vzniku oranžové sraženiny. Ta byla následně izolována a promyta malým množstvím hexanu. Jasně oranžový práškovitý materiál byl charakterizován jako sloučenina **9**. Výtěžek: 210 mg (87 %).

**Charakterizace:**  $M = 841,3$  g/mol. **Teplota tání** = dekompozice  $213$  °C.  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500,13 MHz):  $\delta$  (ppm) 1,33 (m, 6H,  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{cym})$ ), 2,24 (s, 3H,  $\text{CH}_3(\text{cym})$ ), 2,57-2,66 (bs, 12H,  $\text{NCH}_3$ ), 2,85 (bs, 1H,  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{cym})$ ), 3,43 (AB systém, 1H,  $\text{CH}_2\text{N}$ ), 3,49 (AB systém, 1H,  $\text{CH}_2\text{N}$ ), 4,16 (AX systém, 1H,  $\text{CH}_2\text{N}$ ), 4,41 (AX systém, 1H,  $\text{CH}_2\text{N}$ ), 5,90 (bs, 1H,  $\text{Ar}(\text{cym})\text{-H}$ ), 5,93 (bs, 1H,  $\text{Ar}(\text{cym})\text{-H}$ ), 6,03 (bs, 2H,  $\text{Ar}(\text{cym})\text{-H}$ ), 7,07 (d, 2H,  $\text{Ar-H}$ ), 7,3 (bs, 1H,  $\text{Ar-H}$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 125,758 MHz):  $\delta$  (ppm) 19,2 ( $\text{CH}_3(\text{cym})$ ), 21,8; 23,0 ( $\text{CH}_3\text{CH}(\text{cym})$ ), 29,6 ( $\text{CH}(\text{cym})$ ), 30,4; 47,3 ( $\text{NCH}_3$ ), 63,9; 65,5 ( $\text{CH}_2\text{N}$ ), 83,6; 85,2 86,0; 88,0 ( $\text{Ar}(\text{cym})\text{-C}_{2,3,5,6}$ ), 96,6; 113,3 ( $\text{Ar}(\text{cym})\text{-C}_{1,4}$ ), 128,2; 129,0; 130,7; 142,8; 143,0; 147,0 ( $\text{Ar-C}$ ).  $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 186, 502):  $\delta$  (ppm) -192,6; 14,3.

### 6.3.18. Syntéza komplexu $[(\eta^6\text{-}p\text{-cymen})\text{Ru}(\text{L}^5)\text{Cl}][(\eta^6\text{-}p\text{-cymen})\text{RuCl}_3]$ (10)

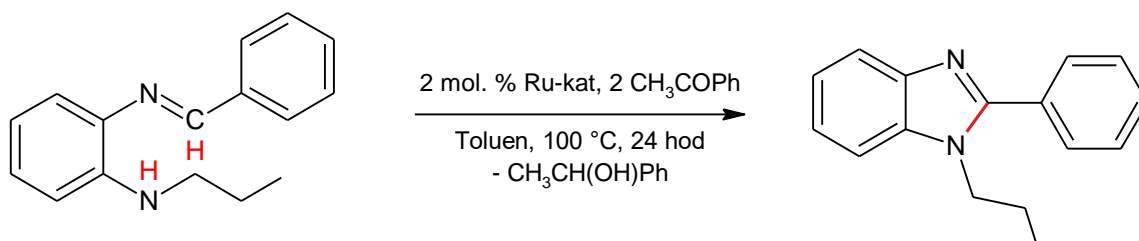


**Pracovní postup:** Ligand  $\text{L}^5$  (100 mg; 0,2 mmol) byl rozpuštěn v benzenu (2 ml) a tento roztok byl za laboratorní teploty přidán k suspenzi  $[(\eta^6\text{-}p\text{-cymen})\text{RuCl}_2]_2$  (120 mg, 0,2 mmol) v benzenu (1 ml). Po přidavku došlo k rozpuštění dimeru a byl obdržen červený roztok. Po chvíli došlo ke srážení oranžového produktu. Reakční směs byla ponechána 16 h reagovat. Poté byl benzenový roztok odfiltrována, sraženina byla vysušena, promyta hexanem a za sníženého tlaku vysušena. Obdržený oranžový práškovitý materiál byl charakterizován jako sloučenina **10**. Výtěžek: 170 mg (78 %).

**Charakterizace:**  $M = 1119,6$  g/mol. **Teplota tání** = dekompozice  $174$  °C.  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500,13 MHz):  $\delta$  (ppm) 0,74 (bs, 6H,  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{cym})$ ), 1,25 (bs, 2H,  $\text{PCH}_2$ ), 1,31 (d, 6H,  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{cym})$ ,  $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6,9$  Hz), 1,68 (s, 3H,  $\text{CH}_3(\text{cym})$ ), 2,07 (s, 3H,  $\text{CH}_3(\text{cym})$ ), 2,29 (bs, 12H,  $\text{CH}_3$ ), 2,41 (sept, 1H,  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{cym})$ ,  $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6,8$  Hz), 2,73 (sept, 1H,  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{cym})$ ,  $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6,9$  Hz), 3,10-3,20 (bs, 2H,  $\text{NCH}_2$ ), 3,40-3,50 (bs, 2H,  $\text{NCH}_2$ ), 5,10 (bs, 2H,  $\text{Ar}(\text{cym})\text{-H}$ ), 5,25 (bs, 2H,  $\text{Ar}(\text{cym})\text{-H}$ ), 5,81 (bs, 4H,  $\text{Ar}(\text{cym})\text{-H}$ ), 6,80 (bs, 1H,  $\text{Ar-H}$ ), 6,93 (bs, 1H,  $\text{Ar-H}$ ), 7,11 (bs, 4H,  $\text{Ar-H}$ ), 7,20-7,23 (m, 3H,  $\text{Ar-H}$ ), 7,58 (bs, 4H,  $\text{Ar-H}$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 125,758 MHz):  $\delta$  (ppm) 14,1; 15,5 ( $\text{CH}_3(\text{cym})$ ), 17,0; 18,6 ( $\text{CH}_3\text{CH}(\text{cym})$ ), 22,6 ( $\text{PCH}_2\text{Sn}$ ), 31,1; 30,1 ( $\text{CH}(\text{cym})$ ) 46,6 ( $\text{NCH}_3$ ), 66,4 ( $\text{CH}_2\text{N}$ ), 85,4; 91,0; 92,7; 102,1; 107,3 ( $\text{Ar}(\text{cym})\text{-C}$ ), 125,1; 127,6; 129,0; 130,3; 132,7; 144,0 ( $\text{Ar-C}$ ).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 161,976 MHz):  $\delta$  (ppm) 36,9.  $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 186, 502):  $\delta$  (ppm) 2,6.

## 6.4. Katalytické testy

### 6.4.1. Testování cyklizačních reakcí



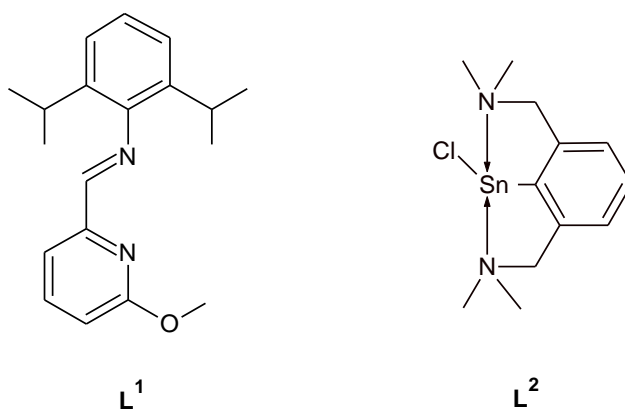
Navážka 2-(benzylidenamino)-*N*-propylanilinu (dále jen substrátu) byla rozpuštěna v 10 ml bezvodého toluenu a do tohoto roztoku byl přidán příslušný ruthenatý komplex. Množství katalyzátoru odpovídalo 2 molárním procentům substrátu. Následně byly přidány 2 ekvivalenty acetofenonu. Tato reakční směs byla pod inertní atmosférou míchána přesně 24 hodin při teplotě 100 °C. Po ukončení reakce bylo rozpouštědlo za sníženého tlaku odpařeno a získaný černý olejovitý viskózní produkt byl charakterizován pomocí <sup>1</sup>H NMR spektroskopie v CDCl<sub>3</sub>.

# Výsledky a diskuse

## 7.1. Diskuse vlastností a charakterizace nových Ru komplexů

### 7.1.1. Syntéza komplexů 1, 2, 7 a 8

Jak již bylo uvedeno v cílech a záměrech této práce, pro syntézu nových  $\eta^6$ -koordinovaných ruthenatých komplexů bylo využito dvou známých ligandů  $L^1$  [71] a  $L^2$  [27] (Obrázek 23). Zatímco ligand  $L^1$  je neutrální *N,N*-chelataující ligand, v případě ligandu  $L^2$  se jedná o dvouelektronový ligand na bázi intrakoordinovaného stannylenu.



Obrázek 23 Použité ligandy

Reakcí  $L^1$  s  $[(\eta^6\text{-}p\text{-cymen})\text{RuX}_2]_2$  ( $X = \text{Cl}, \text{I}$ ) v MeOH za zvýšené teploty byly připraveny iontové *N,N*-koordinované sloučeniny **1** a **2** obsahující stabilní ruthenatý kation  $[(\eta^6\text{-}p\text{-cymen})\text{Ru}(L^1)\text{X}]^+$  ( $X = \text{Cl}, \text{I}$ ) splňující pravidlo 18 elektronů (Schéma 17).

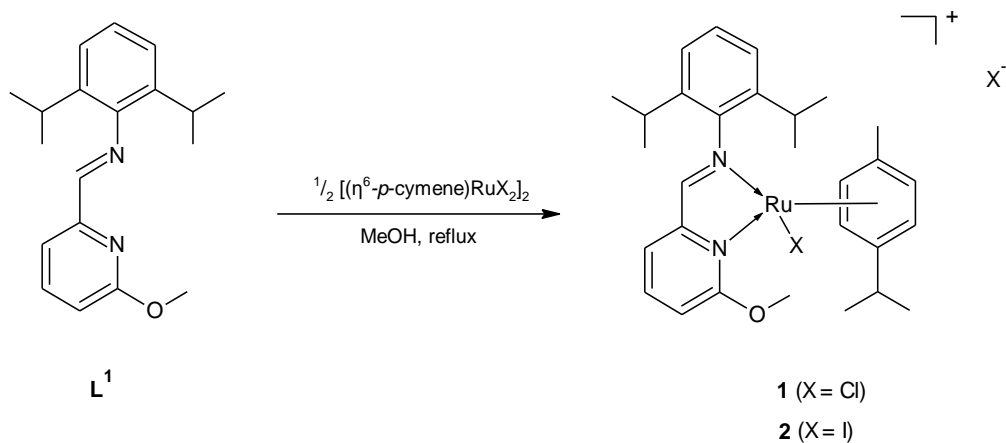
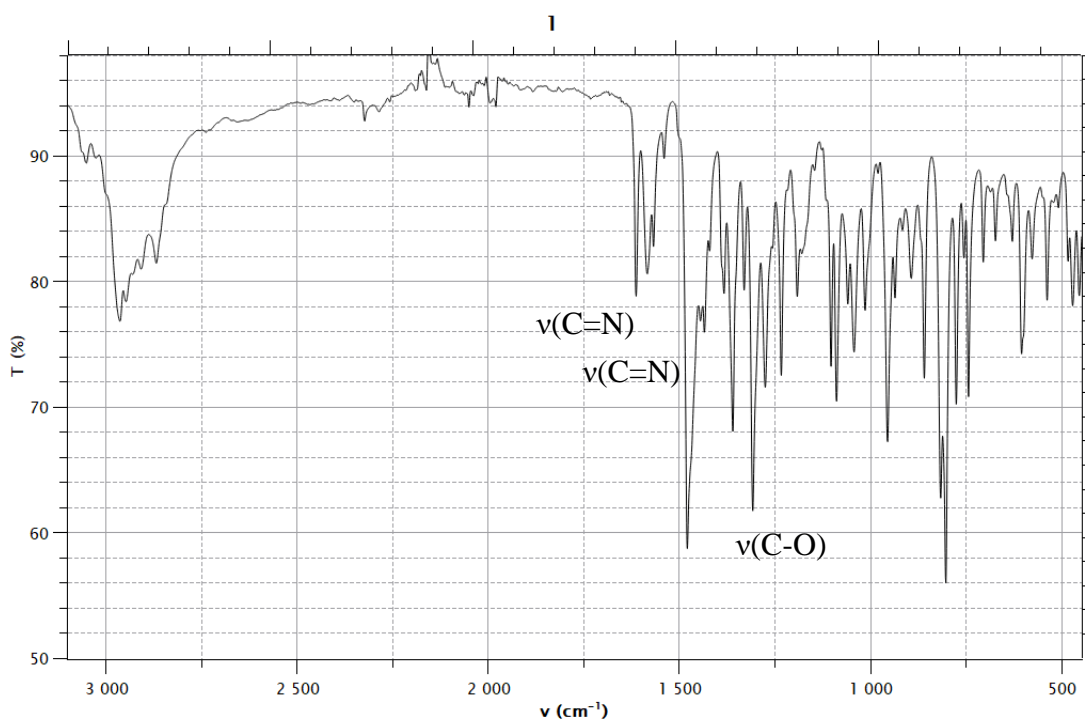


Schéma 17 Příprava komplexů 1 a 2

Produkty reakce představují jasně oranžový pevný materiál (**1**) a tmavě červený pevný materiál (**2**). Obě látky vykazují dobrou rozpustnost v MeOH a chlorovaných rozpouštědlech. Komplex **1** je jako jediný připravený komplex obsahující ligand **L**<sup>1</sup> dobře rozpustný a neomezeně stabilní ve vodě, což je jistě benefitem pro koncept *green-chemistry* a rovněž nabízí zajímavé možnosti substitucí chloridového aniontu a chloridového ligandu některými olovnatými, stříbrnými, rtuťnatými nebo měďnými sloučeninami. V THF se nerozpouští, ale ve velkém nadbytku rozpouštědla dojde dočasně k rozpuštění, zejména při zahřátí, ovšem téměř okamžitě dochází ke krystalizaci nebo srážení a tyto fáze již v THF rozpustné nejsou.

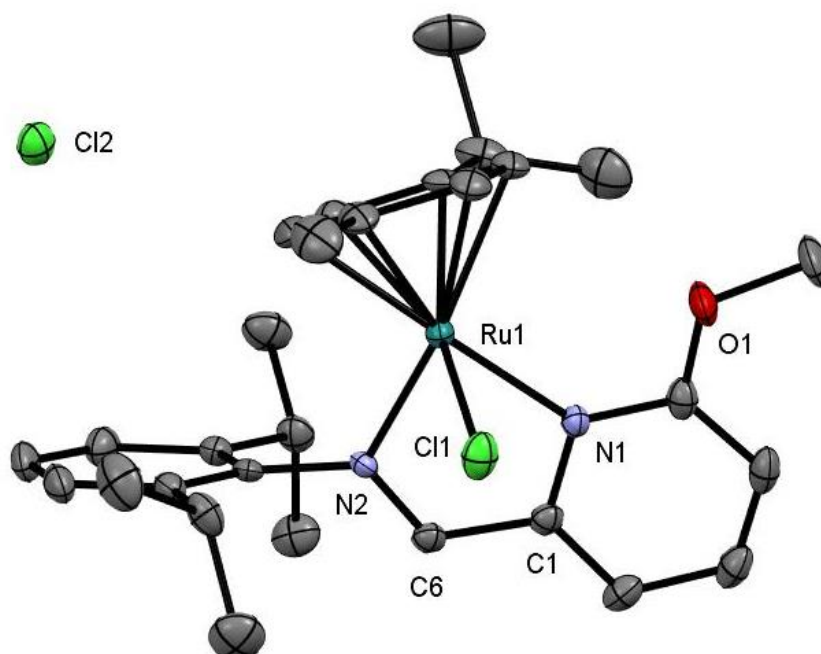
V <sup>1</sup>H NMR spektru iontových komplexů (měřeno v CDCl<sub>3</sub>) byly nalezeny signály iminového CH=N vodíku s  $\delta = 8,65$  ppm pro **1** a  $\delta = 8,49$  pro **2**, singlety skupin OCH<sub>3</sub> s chemickým posunem  $\delta = 4,36$  ppm pro **1** a  $\delta = 4,33$  ppm pro **2**. V <sup>1</sup>H NMR spektru byly také nalezeny čtyři dublety aromatických vodíků  $\eta^6$ -koordinovaného cymenu, typické pro asymetrické ruthenate komplexy s  $\delta = 4,96; 5,12; 5,41$  a  $5,82$  ppm pro **1** a  $4,70; 5,35; 5,57$  a  $5,79$  ppm pro **2**. Skupiny CH isopropylových fragmentů rezonují v případě komplexu **1** jako dva septety s  $\delta = 2,56$  a  $3,64$  ppm v poměru 1:2, zatímco v případě komplexu **2** jsou přítomny 3 septety s  $\delta = 2,53; 2,64$  a  $3,74$  ppm v poměru 1:1:1. Ve spektru <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} byl nalezen signál iminového CH=N fragmentu s  $\delta = 172,2$  ppm pro **1** a  $\delta = 170,5$  ppm pro **2**. V IČ transmisním spektru sloučenin **1** (Obrázek 24) a **2** byly nalezeny valenční vibrace vazeb C=N v pyridinu  $\nu(\text{C=N}) = 1584 \text{ cm}^{-1}$  (**1**) a  $1581 \text{ cm}^{-1}$  (**2**) a také CH=N iminu  $\nu(\text{C=N}) = 1613 \text{ cm}^{-1}$  (**1**) a  $\nu(\text{C=N})$



Obrázek 24 Ukázka IČ transmisního spektra komplexu **1**

= 1616 cm<sup>-1</sup> (**2**), které jsou v souladu s analogickými publikovanými sloučeninami.<sup>[16]</sup> Posun k nižším vlnovým číslům oproti **L**<sup>1</sup> (1647, 1589 cm<sup>-1</sup>)<sup>[71]</sup> je způsoben oslabením vazeb C=N v důsledku koordinace. V IČ spektru byla dále nalezena valenční vibrace vazby C-O skupiny OCH<sub>3</sub> ν(C-O) = 1308 cm<sup>-1</sup> (**1** i **2**). V případě spekter Ramanovy spektroskopie jsou diskutované energie totožné se spektry infračervenými. (viz příloha IČ a Ramanova spektra komplexů).

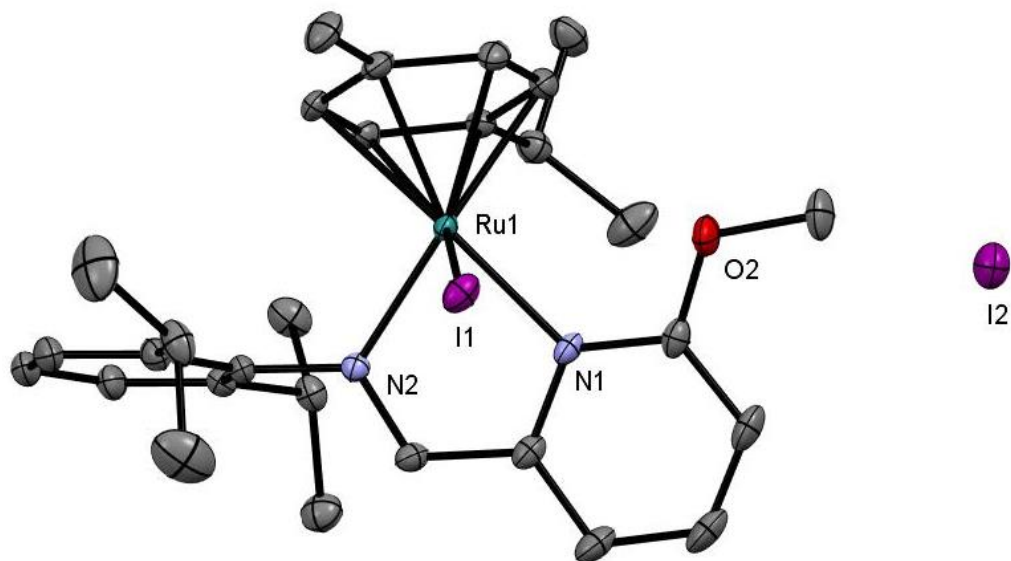
Vhodný monokrystalický materiál komplexu **1** pro SC-XRD analýzu byl obdržen z THF za laboratorní teploty. Byl potvrzen iontový charakter komplexu obsahující chloridový anion (Obrázek 25) se vzdáleností Ru1-Cl2 5,5078(8) Å. Geometrické okolí atomu Ru1 odpovídá geometrii *piano-stool*. Ionizace umožnila koordinaci obou atomů bidentátního ligandu **L**<sup>1</sup>. Vzdálenost Ru1-N1 je 2,124(2) Å a délka vazby Ru1-N2 činí 2,097(2). Obě vazby jsou mírně delší, než je součet kovalentních poloměrů Ru-N 1,96 Å.<sup>[75]</sup> Oba atomy N1 a N2 leží v rovině pyridinového kruhu. Nicméně atom Ru1 je nepatrně vychýlen o 0,175 Å. Úhel vazby N1-Ru1-N2 dosahuje hodnoty pouze 77,00(9)°. Úhly vazeb N1-Ru1-Cl1 a N2-Ru1-Cl1 jsou 79,90(7)° a 89,04(7)°. Délka vazby Ru1-Cl1 činí 2,4016(9) Å. Vazba C5-O1 dosahuje délky 1,336(4) Å, což odpovídá součtu kovalentních poloměrů C-O 1,38 Å.<sup>[75]</sup> Methyl cymenu je orientován stejným směrem jako Cl1. Fragment dipp je vůči rovině pyridyl-iminového fragmentu natočen o úhel 73,31° a je téměř koplanární s cymenovými kruhem.



Obrázek 25 Molekulová struktura komplexu **1** v zobrazení ORTEP s termálními elipsoidy s pravděpodobností 50 %.  
Vodíkové atomy nejsou pro zjednodušení zobrazeny



Monokrystaly komplexu **2** byly obdrženy z MeOH při teplotě -18 °C. Byl opět potvrzen iontový charakter komplexu obsahující jodidový anion (Obrázek 26), což je v komplexech ruthenia ne-li první, tak velmi raritní situace. Vzdálenost Ru1-I2 = 7,9790(5) Å. Geometrické okolí Ru1 odpovídá popisu *piano-stool* komplexu. Ionizace opět umožnila koordinaci obou donorních atomů N1 a N2 na atom Ru1. Úhel vazby N1-Ru1-N2 je téměř totožný s chloridovým analogem a dosahuje hodnoty 77,19(7)° a rovněž délky vazeb Ru1-N1 2,108(2) Å a Ru1-N2 2,096(1) jsou srovnatelné. Vazebné úhly N1-Ru1-I1 a N2-Ru1-I1 jsou 79,50(5)° a 92,08(5)° a i přes objemnější jodidový ligand jsou velmi podobné chloridovému analogu. Oba atomy N1 a N2 leží v rovině pyridinového cyklu. Nicméně atom Ru1 je opět nepatrně vychýlen o 0,152 Å. Délka vazby Ru1-I1 činí 2,7253(4) Å a je mírně delší, než součet kovalentních poloměrů Ru-I 2,58 Å.<sup>[75]</sup> Vazba C5-O1 dosahuje délky 1,333(3) Å, což odpovídá součtu kovalentních poloměrů C-O 1,38 Å.<sup>[75]</sup> Methyl cymenu je stejně jako v předchozím případě orientován směrem jodidu I1. Ve srovnání s komplexem **1** je obecně vliv změny halogenidů na vazebné vzdálenosti a úhly pouze nepatrný.



Obrázek 26 Molekulová struktura komplexu **2** v zobrazení ORTEP s termálními elipsoidy s pravděpodobností 50 %. Vodíkové atomy a molekula MeOH nejsou pro zjednodušení zobrazeny

Reakce  $L^2$   $[(\eta^6\text{-}p\text{-cymen})\text{RuX}_2]_2$  s ( $X = \text{Cl}, \text{I}$ ) vedla k izolaci neutrálních Sn-Ru koordinovaných komplexů **7** a **8** (Schéma 18).

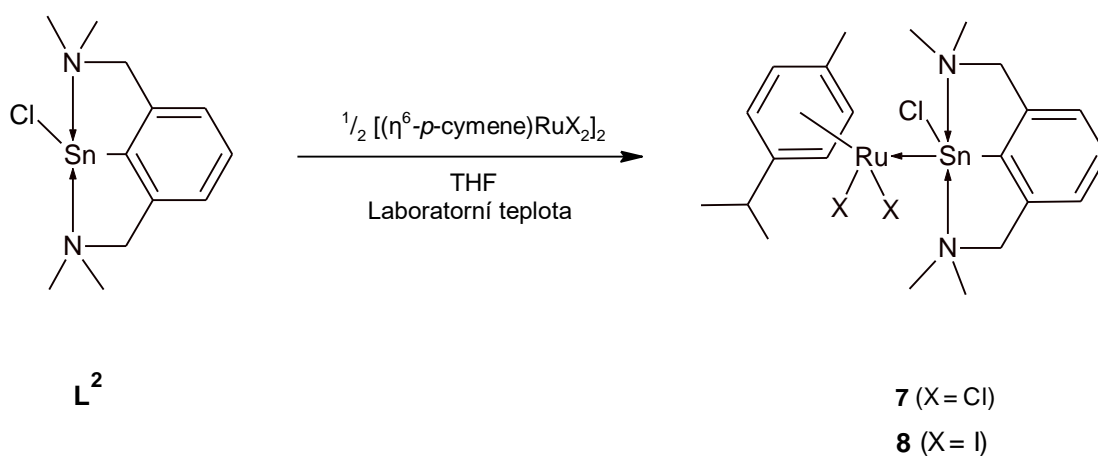


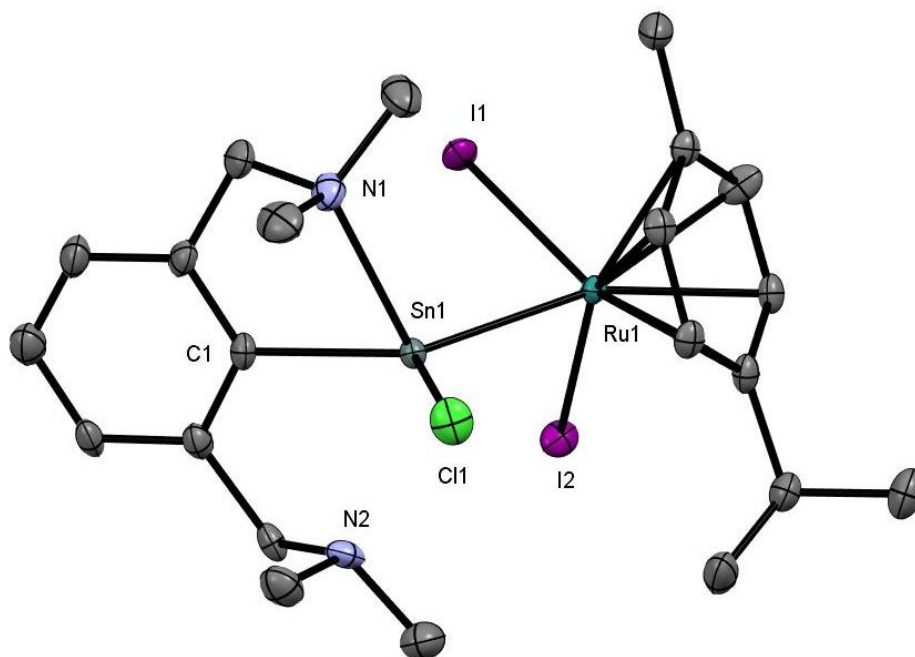
Schéma 18 Příprava komplexů **7** a **8**

Sloučenina **7** byla připraven podle literárního zdroje a NMR data jsou v souladu s literaturou.<sup>[27]</sup> Podobně jako v případě komplexu **2** byla zkoumána reaktivita ligandu  $L^2$  k prekurzoru  $[(\eta^6\text{-}p\text{-cymen})\text{RuI}_2]_2$  a byl obdržen nový komplex **8**.

Sloučenina **8** je rozpustná v MeOH, THF,  $\text{CH}_3\text{CN}$ , chlorovaných a aromatických rozpouštědlech. V  $^1\text{H}$  NMR spektru ( $\text{CDCl}_3$ ) sloučeniny **8** byl nalezen AB spinový systém aromatických vodíků  $\eta^6$ -koordinovaného cymenu s  $\delta = 5,54$  ppm spolu s AX spinovým systémem vodíků skupin  $\text{NCH}_2$  s chemickým posunem  $\delta_A = 4,61$  ppm a  $\delta_X = 3,11$  ppm. Ve spektru  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR byly nalezeny signály aromatických kvarterních uhlíků cymenu s chemickými posuny  $\delta = 96,8$  a  $108,0$  ppm, zatímco zbývající uhlíky rezonují s chemickými posuny  $\delta = 82,3$  a  $85,1$  ppm. Ve spektru  $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$  byl nalezen signál s chemickým posunem  $\delta = -186,5$  ppm, který je oproti jiným publikovaným Sn→Ru komplexům (rozmezí  $\delta = -99$  až  $-128,2$  ppm),<sup>[27][28]</sup> ale i volnému ligandu  $L^2$  ( $\delta = 155,6$  ppm)<sup>[72]</sup> výrazně posunut k vyššímu poli.

Vhodné monokrystaly pro SC-XRD analýzu byly získány ze směsi  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  a hexanu při teplotě  $5\text{ }^\circ\text{C}$ . Jedná se o neutrální komplex (Obrázek 27). Pro zjednodušení bude diskutována pouze jedna ze dvou neekvivalentních molekul. Centrální atom Ru1 je opět šestikoordinovaný v uspořádání *piano-stool*. Atom cínu Sn1 je pětikoordinovaný s tvarem okolí deformované trigonální bipyramidy s atomy C1, C11 a Ru1 v ekvatoriálních pozicích a s atomy N1 a N2 v axiálních. Úhel N1-Sn1-N2  $131,8(4)$  je ještě výrazněji deformován od ideálních  $180^\circ$ , než v případě výchozího komplexu **7** ( $137,06(9)^\circ$ ). Úhly v axiální rovině vazeb C1-Sn1-C11, C11-

Sn1-Ru1 a C1-Sn1-Ru1 činí 115,3(4), 109,3(1) a 135,3(4)°. Mírná redukce úhlu C1-Sn1-Cl1 z ideálních 120° na 115,3(4)° je způsobena repulzivními účinky volného elektronového páru, nicméně v důsledku jeho oslabení koordinací Ru je tato redukce menší, než v případě volného ligandu  $L^2$ , ve které je analogický úhel C1-Sn-Cl1 redukován na 95,0(3)°. Vazby N1-Sn1 a N2-Sn1 2,52(1) a 2,63(1) jsou delší, než v případě chloridového analogu **7**. Délka vazby Ru1-Sn1 2,604(1) je rovněž nepatrně větší, než v případě sloučenin **7** (2,5934(3) Å). Jodidové ligandy jsou lokalizovány v pozici *cis* se vzdálenostmi Ru-I1 a Ru-I2 2,729(1) a 2,715(1), což je více, než součet kovalentních poloměrů Ru-I 2,58 Å.<sup>[75]</sup> Úhel I1-Ru1-I2 činí 86,72(4)° a je mírně nižší, než ideálních 90°.



Obrázek 27 Molekulová struktura komplexu **8** v zobrazení ORTEP s termálními elipsoidy s pravděpodobností 50 %. Vodíkové atomy nejsou pro zjednodušení zobrazeny

### 7.1.2. Reaktivita a stabilita připravených Ru komplexů

Připravené sloučeniny **1**, **2**, a **7** byly dále studovány s cílem získat další informace o jejich reaktivitě. Nejprve byly chloridové sloučeniny **1** a **7** podrobeny reakci se  $\text{SnCl}_2$ . V případě sloučeniny **1** po přidavku  $\text{SnCl}_2$  do suspenze **1** v THF došlo k okamžitému rozpuštění za vzniku čirého červeného roztoku (Schéma 19). Naproti tomu reakce komplexu **7** se  $\text{SnCl}_2$  byla v THF nejprve homogenní, ale posléze docházelo k vylučování pevného oranžového podílu (Schéma 20). Následnou izolací byly charakterizovány sloučeniny **3** a **9**, které byly

charakterizovány pomocí NMR, SC-XRD analýzy a v případě sloučeniny **3** pomocí Ramanovy a IČ spektroskopie.

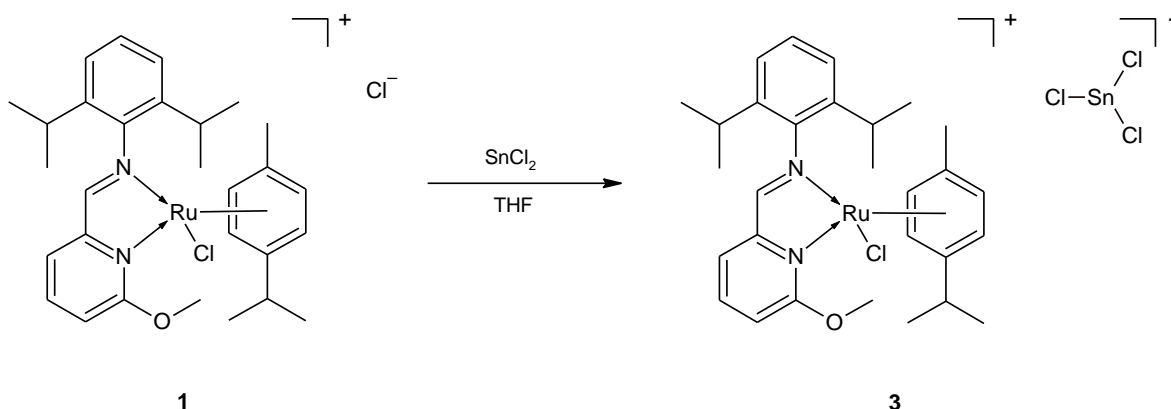


Schéma 19 Reakce komplexu **1** se  $\text{SnCl}_2$

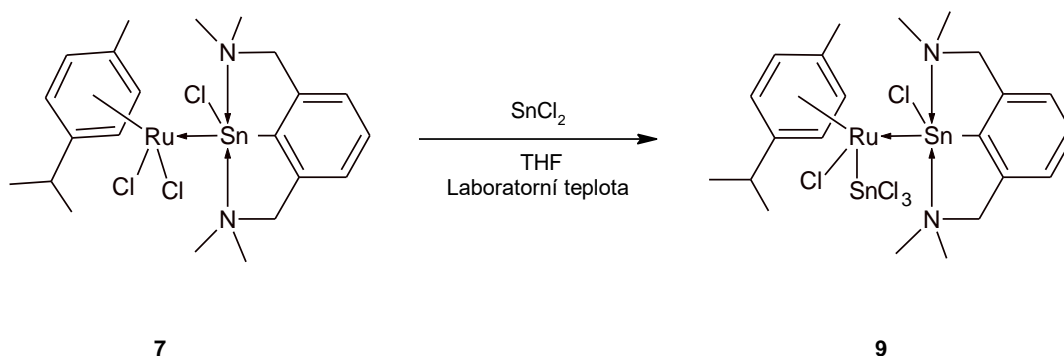
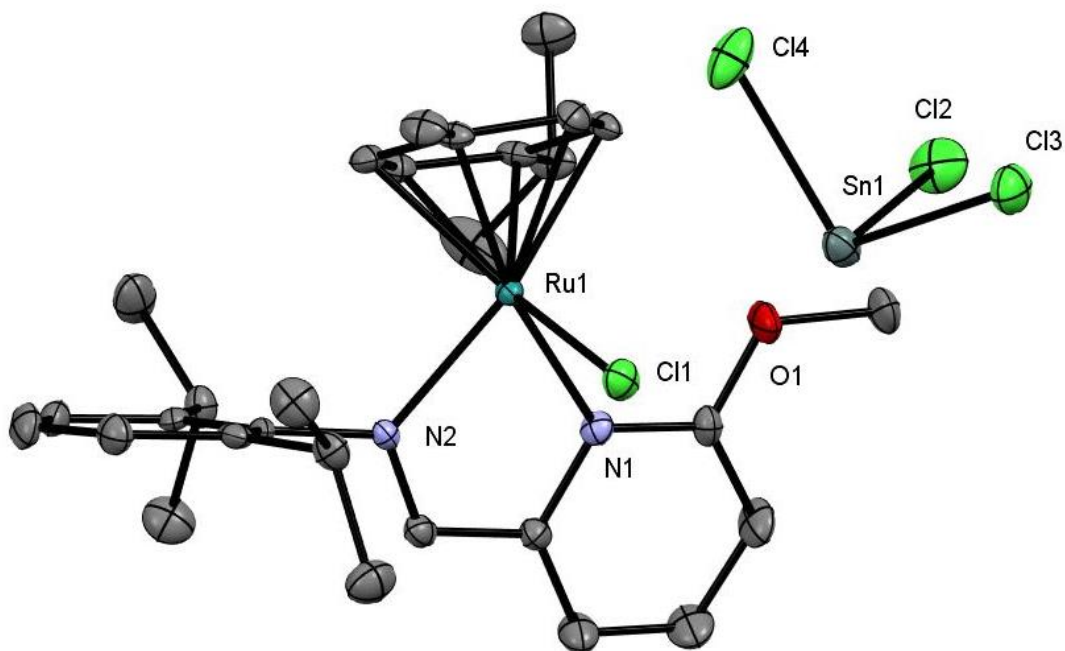


Schéma 20 Reakce komplexu **7** se  $\text{SnCl}_2$

Charakter  $^1\text{H}$  a  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR spekter sloučeniny **3** je velmi podobný jako pro výchozí sloučeninu **1**. V  $^1\text{H}$  NMR spektru ( $\text{CDCl}_3$ ) byl nalezen signál iminového  $\text{CH}=\text{N}$  vodíku s  $\delta = 8,25$  ppm, který je posunut k vyššímu poli oproti výchozímu komplexu (8,65 ppm), zatímco singlety skupiny  $\text{OCH}_3$  s chemickým posunem  $\delta = 4,38$  ppm je prakticky identický. Ve spektru  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  byl nalezen signál iminového  $\text{CH}=\text{N}$  fragmentu s  $\delta = 174,2$  ppm, který je opět prakticky identický s výchozí sloučeninou. Přítomnost trichlorocínatanového aniontu bylo potvrzeno pomocí  $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$  NMR spektroskopie. Obdržený signál  $\delta = -46,9$  ppm spadá do oblasti chemických posunů, ve které se nacházejí signály tohoto aniontu publikovaných sloučenin.<sup>[76]</sup> V IČ spektru sloučeniny **3** byly nalezeny valenční vibrace vazeb  $\text{C}=\text{N}$  v pyridinu  $\nu(\text{C}=\text{N}) = 1575 \text{ cm}^{-1}$  a také  $\text{CH}=\text{N}$  iminu  $\nu(\text{C}=\text{N}) = 1612 \text{ cm}^{-1}$ , které jsou v souladu s analogickými publikovanými sloučeninami.<sup>[16]</sup> V IČ spektru byla dále nalezena valenční vibrace vazby  $\text{C}-\text{O}$  methoxy skupiny  $\nu(\text{C}-\text{O}) = 1310 \text{ cm}^{-1}$ . Tyto hodnoty jsou téměř shodné

s výchozí sloučeninou **1** a dokumentují chemicky nezměněnou strukturu ruthenatého kationtu  $[(\eta^6\text{-}p\text{-cymen})\text{Ru}(\text{L}^1)\text{Cl}]^+$ .

Vhodný monokrystalický materiál komplexu **3** pro SC-XRD analýzu byl obdrženo ze směsi THF a MeOH za laboratorní teploty. Byl potvrzen iontový charakter komplexu s přítomností netradičního trichlorocínatanového aniontu (Obrázek 28). Opět se jedná o komplex typu *piano-stool*. Vzdálenost Ru1-Sn1 činí 5,2155(6) Å, což indikuje, že fragment SnCl<sub>3</sub> je mimo primární koordinační sféru ruthenia. Sn1 je tříkoordinovaný a okolí tvarem nejlépe připomíná trigonální pyramidu. Vlivem volného elektronového páru jsou úhly vazeb Cl2-Sn1-Cl3, Cl3-Sn1-Cl4 a Cl2-Sn1-Cl4 výrazně sníženy od hodnot typických pro tetraedr a dosahují hodnot 94,24(5), 93,77(5) a 92,09(5)°. Délky vazeb Cl2-Sn1, Cl3-Sn1 a Cl4-Sn1 2,461(2), 2,471(2) a 2,523(2) odpovídají publikovaným příkladům trichlorocínatanového aniontu.<sup>[33]</sup> Geometrické okolí Ru1 opět odpovídá lehce deformovanému oktaedru. Úhel vazby N1-Ru1-N2 dosahuje hodnoty 76,44(2)°. Úhly vazeb N1-Ru1-Cl1 a N2-Ru1-Cl jsou 82,2(1)° a 91,4(1)°. Délka vazby Ru1-Cl1 činí 2,393(1) Å. Vzdálenost Ru1-N1 je 2,140(4) Å a délka vazby Ru1-N2 činí 2,111(4). Obě vazby jsou delší než v případě výchozího komplexu **1** (2,124(2) a 2,097(2) Å). Oba atomy N1 a N2 a v tomto případě i Ru1 leží v rovině. Délky vazeb a velikosti úhlů v kationtu  $[(\eta^6\text{-}p\text{-cymen})\text{Ru}(\text{L}^1)\text{Cl}]^+$  jsou srovnatelné s údaji komplexu **1**.



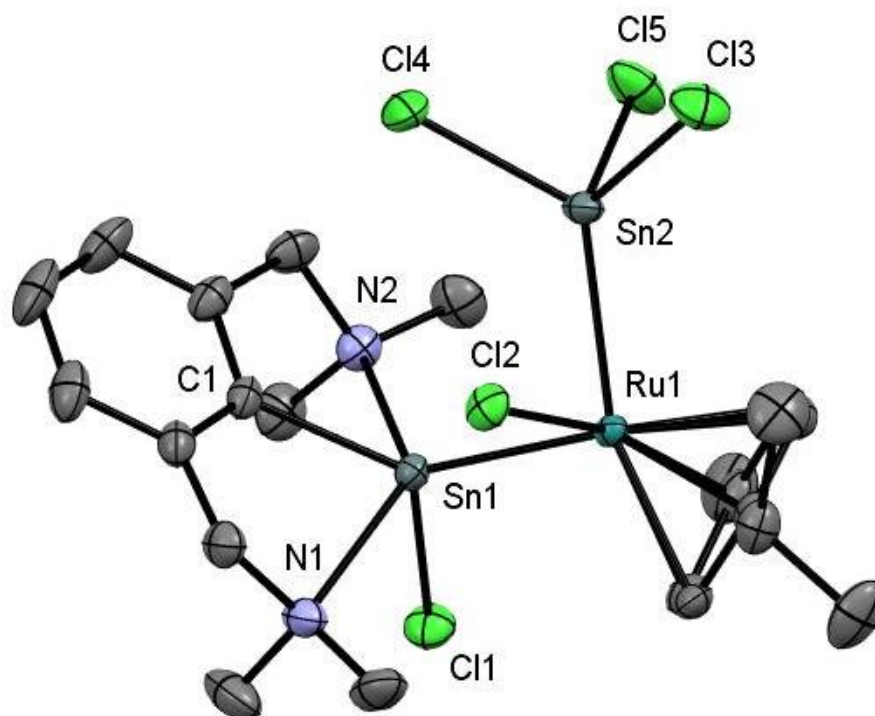
Obrázek 28 Molekulová struktura komplexu **3** v zobrazení ORTEP s termálními elipsoidy s pravděpodobností 50 %.

Vodíkové atomy nejsou pro zjednodušení zobrazeny

Sloučenina **9** je velmi omezeně rozpustná v běžných organických rozpouštědlech. Roztok o nejvyšší koncentraci pro NMR analýzu byl získán pomocí  $\text{CDCl}_3$ . Ve spektru  $^1\text{H}$  NMR byly patrné výraznější rozdíly oproti výchozí sloučenině **7**. V oblasti aromatických vodíků  $\eta^6$ -koordinovaného cymenu byly z důvodu snížení symetrie molekuly nalezeny tři rozšířené signály, s integrálními intenzitami 1, 1 a 2 s chemickým posunem  $\delta = 5,90$ ;  $5,93$  a  $6,03$  ppm (ve srovnání s  $\delta = 5,47$  a  $5,56$  ppm symetričtějšího komplexu **7**). Vodíky skupin  $\text{CH}_2$  rezonují jako čtyři signály s chemickými posuny  $\delta = 3,43$ ;  $3,49$ ;  $4,16$  a  $4,41$  ppm. Ve spektru  $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$  NMR byly nalezeny dva signály s  $\delta = -192,6$  ppm a  $\delta = 14,3$  ppm. Dle literární rešerše lze usuzovat, že signál s chemickým posunem  $\delta = -192,6$  ppm se nalézá v oblasti chemických posunů, do které spadají signály fragmentu  $\text{SnCl}_3$  v kombinaci s chloridem vázané na atom ruthenia.<sup>[29][32]</sup> Druhý signál s posunem  $\delta = 14,3$  ppm tedy odpovídá atomu cínu ligandu  $\text{L}^2$ . Tento signál je tedy výrazně posunut k nižšímu poli oproti výchozí  $\text{Sn}\rightarrow\text{Ru}$  koordinované sloučenině **7** ( $\delta = -128,2$  ppm),<sup>[27]</sup> což může být způsobeno vlivem silné  $\sigma$  donorní schopnosti fragmentu  $\text{SnCl}_3$  přítomném v komplexu **9**. Zavedení této skupiny pravděpodobně oslabilo původní interakci  $\text{Sn}\rightarrow\text{Ru}$  a chemický posun ligandu  $\text{L}^2$  se přiblížil chemickému posunu nekoordinované molekuly  $\text{L}^2$  (158 ppm).

Monokrystalický materiál sloučeniny **9** byl obdržen z nasyceného roztoku  $\text{CH}_3\text{CN}$  a byl poskytnut k SC-XRD analýze. Jedná se o neutrální komplex obsahující dvě vazby  $\text{Ru-Sn}$  (Obrázek 29). Centrální atom Ru1 je šestikoordinovaný a okolí zaujímá tvar deformovaného oktaedru v uspořádání *piano-stool*. Atom cínu Sn1 je pětikoordinovaný s tvarem okolí deformované trigonální bipyramidy. Atomy C1, C11 a Ru1 jsou lokalizovány v ekvatoriálních pozicích a atomy N1 a N2 v axiálních. Úhel  $\text{N1-Sn1-N2}$   $134,29(9)^\circ$  je výrazněji deformován od ideálních  $180^\circ$ , než v případě výchozího komplexu **7** ( $137,06(9)^\circ$ ). Vlivem přítomnosti silného  $\sigma$  donoru  $\text{SnCl}_3$  došlo k prodloužení vazby  $\text{Sn1-Ru1}$  na  $2,6092(5)$  Å, oproti analogické vazbě v komplexu **7** ( $2,5934(3)$  Å). Naopak v případě vazeb  $\text{N1-Sn1}$  a  $\text{N2-Sn1}$  došlo ke zkrácení z  $2,492(3)$  a  $2,542(3)$  Å v **7** na  $2,488(3)$  a  $2,527(2)$  Å v **9**. Ligand  $\text{L}^2$  je koordinován pod úhlem ( $\text{C1-Sn1-Ru1}$ )  $128,18(8)^\circ$ . Zbylé úhly v axiální rovině vazeb  $\text{C1-Sn1-C11}$  a  $\text{C11-Sn1-Ru1}$  činí  $119,28(8)$  a  $111,43(2)^\circ$ . Vliv repulze volného elektronového páru na vazby  $\text{C1-Sn1-C11}$  je v tomto případě minimální a tento úhel se blíží ideální hodnotě  $120^\circ$ . Atom Sn2 je čtyřkoordinovaný a okolí zaujímá tvar deformovaného tetraedru. Úhly vazeb  $\text{Cl3-Sn2-Cl4}$ ,  $\text{Cl4-Sn2-Cl5}$  a  $\text{Cl3-Sn2-Cl5}$  dosahují hodnot  $97,11(3)$ ,  $95,74(3)$  a  $95,96(3)^\circ$ . Oproti obdobným úhlům v aniontu  $\text{SnCl}_3^-$  ve sloučenině **3** ( $94,24(5)$ ,  $93,77(5)$  a  $92,09(5)^\circ$ ) pozorujeme efekt přenosu elektronové hustoty z Sn2 na Ru1 a následnou tendenci planarizace chloridových

atomů Cl3-Cl5. Přenos elektronové hustoty se rovněž projevil ve zkrácení vazeb Cl3-Sn2, Cl4-Sn2 a Cl5-Sn2 z hodnot 2,461(2), 2,471(2) a 2,523(2) v případě nekoordinovaného aniontu v komplexu **3** na 2,386(1), 2,3673(7) a 2,3975(9) Å ve sloučenině **9**. Vzdálenost Sn2-Ru1 činí 2,5690(3) Å a je v souladu s údaji analogických publikovaných sloučenin. <sup>[29][32]</sup> Úhel Sn1-Ru1-Sn2 je 93,68(1)° a blíží se ideální hodnotě pro oktaedr 90°. Oproti iontovým komplexům je ve směru Cl2 lokalizován isopropyl cymenu.



Obrázek 29 Molekulová struktura komplexu **9** v zobrazení ORTEP s termálními elipsoidy s pravděpodobností 50 %.  
Vodíkové atomy a dvě molekuly CH<sub>3</sub>CN nejsou pro zjednodušení zobrazeny

Po úspěšné syntéze komplexů obsahující jeden fragment SnCl<sub>3</sub> bylo záměrem pokusit se o inserci do vazeb Ru-Cl v komplexu  $[(\eta^6\text{-}p\text{-cymen})\text{Ru}(\text{L}^2)\text{Cl}(\text{SnCl}_3)]$  a v kationtovém fragmentu  $[(\eta^6\text{-}p\text{-cymen})\text{Ru}(\text{L}^1)\text{Cl}]^+$ . V prvním případě i při nadbytku SnCl<sub>2</sub> docházelo k vysrážení málo rozpustného produktu monoinzerce **9**. Ve druhém případě byl rovněž při nadbytku SnCl<sub>2</sub> obdržen produkt monoinzerce **3** a nezreagovaný SnCl<sub>2</sub>.

Pro podpoření inserce do vazby Ru-Cl byla připravena sloučenina **4**, pomocí substituční reakce jedním ekvivalentem AgOTf v methanolu za omezeného přístupu světla (Schéma 21).

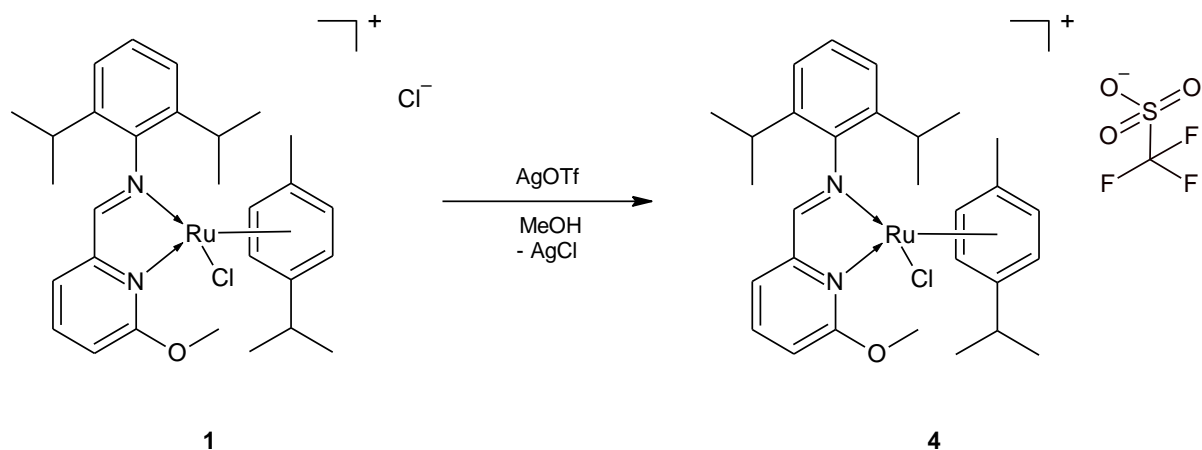


Schéma 21 Příprava komplexu 4

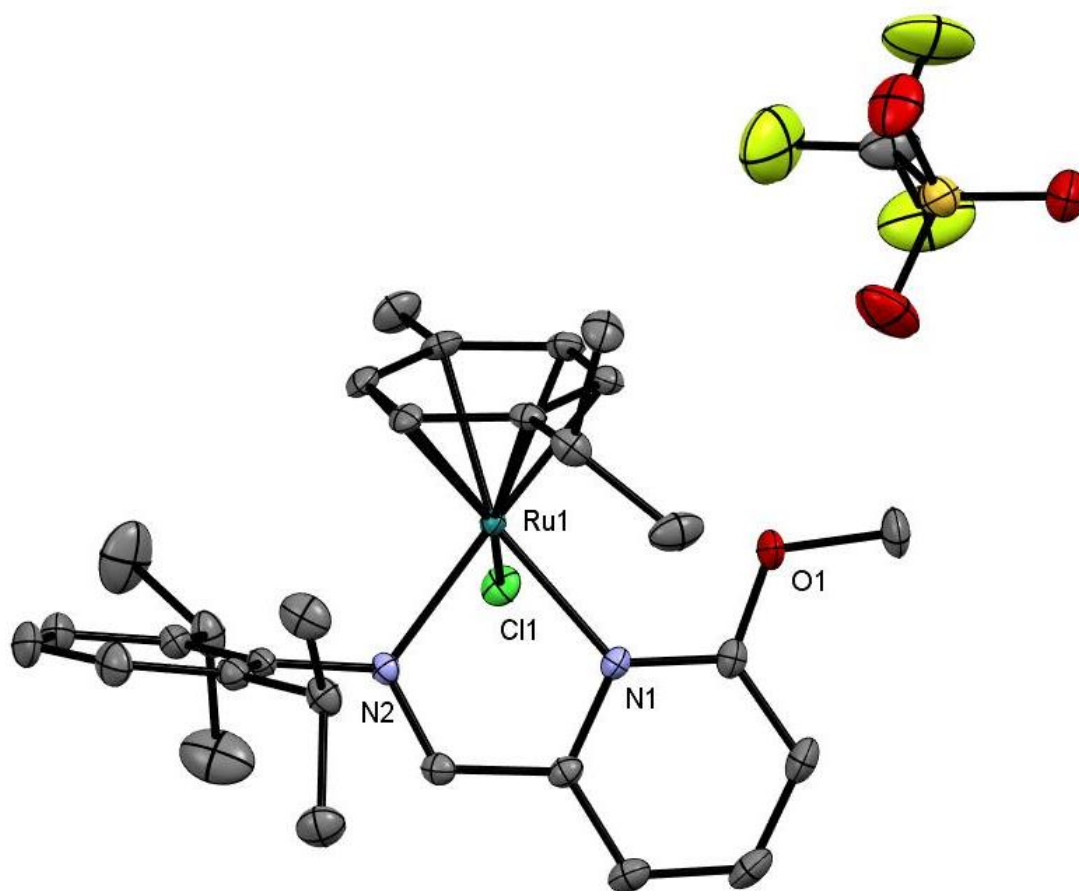
Iontová sloučenina **4** je podobně jako iontové chloro-sloučeniny **1** a **3** dobře rozpustná v MeOH a chlorovaných rozpouštědlech.

Charakter  $^1\text{H}$  a  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR spekter je opět velice podobný předchozím komplexům **1** a **3**. Důkazem přítomnosti triflátového aniontu je  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  NMR spektrum, ve kterém byl nalezen signál s chemickým posunem  $\delta = -78,24$  ppm, jenž odpovídá publikovaným sloučeninám obsahující tento anion.<sup>[55][77]</sup> Dalším důkazem přítomnosti aniontu OTf je přítomnost kvartetu s chemickým posunem  $\delta = 113,2$  ppm a interakční konstantou  $^1J(^{13}\text{C}, ^{19}\text{F}) = 320,3$  Hz ve spektru  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR. Tato data jsou opět v souladu s literárními údaji.<sup>[55][77]</sup> V IČ spektru sloučeniny **4** byly nalezeny valenční vibrace vazeb C=N v pyridinu  $\nu(\text{C}=\text{N}) = 1576$   $\text{cm}^{-1}$  a také CH=N iminu  $\nu(\text{C}=\text{N}) = 1615$   $\text{cm}^{-1}$ , které jsou v souladu s analogickými publikovanými sloučeninami.<sup>[16]</sup> V IČ spektru byla dále nalezena valenční vibrace vazby C-O OCH<sub>3</sub> skupiny  $\nu(\text{C}-\text{O}) = 1313$   $\text{cm}^{-1}$ . Tyto hodnoty jsou téměř shodné s výchozí sloučenou **1** a opět potvrzují přítomnost chemicky totožného kationtu. Dále byly nalezeny signály patřící vibračním vazeb triflátového aniontu. Jedná se o deformační vibrace fragmentu SO<sub>3</sub> o energiích 516  $\text{cm}^{-1}$  (antisymetrická def. vibrace) a 637  $\text{cm}^{-1}$  (symetrická def. vibrace). Dále byly nalezeny valenční vibrace fragmentu SO<sub>3</sub> o energiích 1028  $\text{cm}^{-1}$  (sym.) a 1271  $\text{cm}^{-1}$  (antisym.) a fragmentu CF<sub>3</sub> o energiích 1149  $\text{cm}^{-1}$  (antisym.) a 1256  $\text{cm}^{-1}$  (sym.). Tyto signály byly přiřazeny na základě literární rešerše a jedná se o významnou shodu pro případ objemného counterkationtu.<sup>[78]</sup>

Monokrystaly použité pro SC-XRD analýzu byly obdrženy z MeOH s malým množstvím hexanu za teploty -18 °C. Byl potvrzen předpokládaný iontový charakter komplexu s přítomností triflátového aniontu (Obrázek 30). Opět se jedná o komplex typu *piano-stool*.



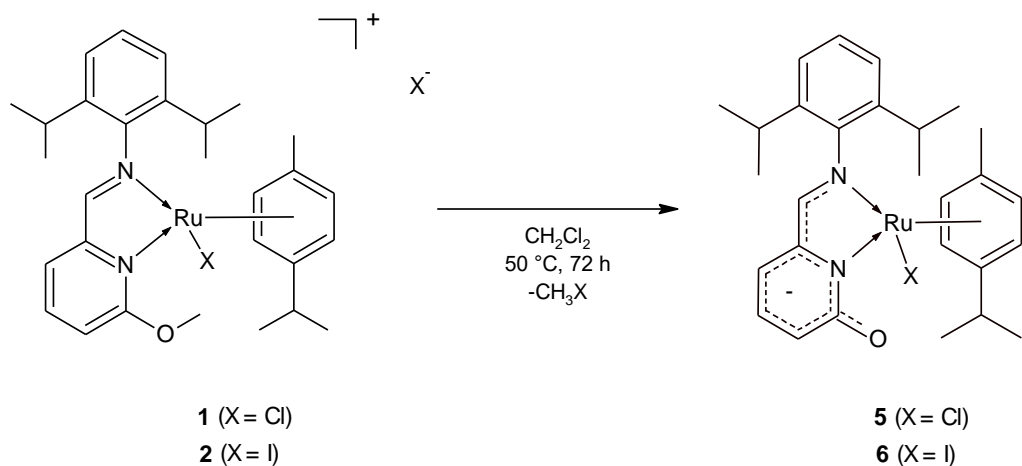
Geometrické okolí Ru1 opět odpovídá lehce deformovanému oktaedru. Úhel vazby N1-Ru1-N2 dosahuje hodnoty 76,93(6)°. Úhly vazeb N1-Ru1-Cl1 a N2-Ru1-Cl jsou 80,01(4)° a 90,15(4)°. Délka vazby Ru1-Cl1 činí 2,4028(5) Å. Vzdálenost Ru1-N1 je 2,114(1) Å a délka vazby Ru1-N2 činí 2,103(2). Obě vazby jsou delší, než v případě komplexu **1** a zároveň kratší, než v případě komplexu **3**. Oba atomy N1 a N2 leží v rovině, atom Ru1 je mírně vychýlen s odchylkou 0,227 Å.



Obrázek 30 Molekulová struktura komplexu **4** v zobrazení ORTEP s termálními elipsoidy s pravděpodobností 50 %.  
Vodíkové atomy a molekula MeOH nejsou pro zjednodušení zobrazeny

Následně byla testována reaktivita tohoto komplexu se SnCl<sub>2</sub>. Po přidavku 1 ekv. SnCl<sub>2</sub> při uskutečnění reakce za laboratorní teploty byl obdržen pouze výchozí komplex **4**. Při provedení reakce za zvýšené teploty po dobu několika dnů již byly patrné v <sup>1</sup>H NMR spektru nové signály, ovšem ty tvořily pouze 25 % směsi. Z důvodu dlouhého průběhu reakce a možného rovnovážného chování byl opuštěn záměr inserce SnCl<sub>2</sub> do vazby Ru-Cl v kationtu [(η<sup>6</sup>-*p*-cymen)Ru(L<sup>1</sup>)Cl]<sup>+</sup>.

Během dalšího studia stability připravených sloučenin bylo zjištěno, že iontové sloučeniny **1** a **2** jsou v roztoku nestabilní a podléhají eliminačním reakcím (Schéma 22). Během měření  $^1\text{H}$  NMR spekter byly v roztocích sloučenin **1** a **2** v  $\text{CDCl}_3$  patrné nové signály, které naznačovaly nestabilní charakter. Z tohoto důvodu byly sloučeniny následně rozpuštěny v  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  a zahřívány po dobu 72 h. Z těchto roztoků byly izolovány nové produkty **5** a **6**.



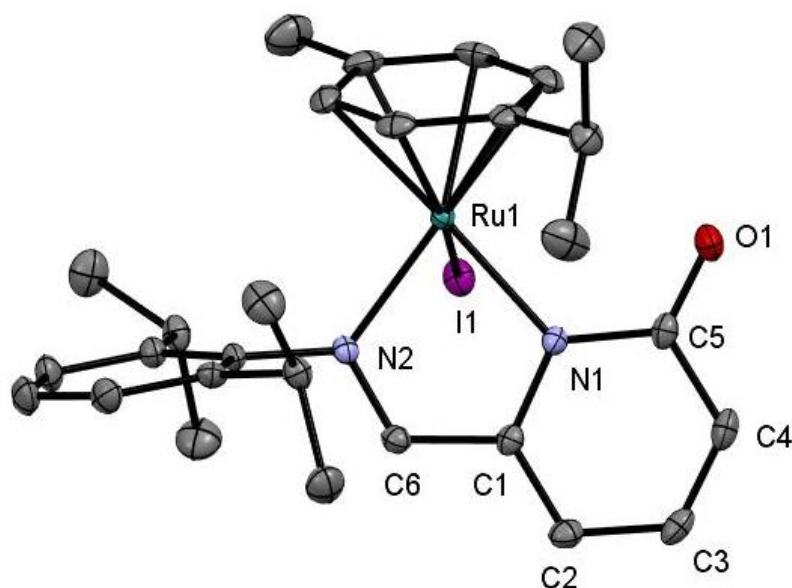
*Schéma 22 Demethylace komplexů 1 a 2 za vzniku komplexů 5 a 6*

Je nutné zdůraznit, že popsaná demethylace a vznik komplexů **5** a **6** probíhá pouze v nepolárních chlorovaných rozpouštědlech. V polárních rozpouštědlech typu methanol je iontová forma výchozích komplexů **1** a **2** neomezeně stabilní, a to i při dlouhodobém vystavení teplotě varu rozpouštědla (viz příprava).

Ve spektrech  $^1\text{H}$  NMR sloučenin **5** a **6** je stěžejní především absence signálu skupiny  $\text{OCH}_3$ , zatímco signál iminového  $\text{CH}=\text{N}$  vodíku s chemickým posunem  $\delta = 7,68$  ppm pro **5** a  $\delta = 7,61$  pro **6** je výrazně posunut k vyššímu poli oproti výchozím komplexům **1** a **2** ( $\delta = 8,64$  a  $8,49$  ppm). Jedná se o důkaz zapojení tohoto fragmentu do delokalizace záporného náboje v rámci ligandu **L**<sup>1</sup>, společně s nízkými posuny některých aromatických vodíků  $\delta = 6,60$  ppm v případě sloučeniny **6** a  $\delta = 6,45$  a  $6,56$  ppm v případě sloučeniny **5**. Ve spektru  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  byl nalezen signál  $\text{CH}=\text{N}$  fragmentu s chemickým posunem  $\delta = 175,4$  ppm pro **5** a  $\delta = 166,6$  ppm pro **6** následované novým signálem karbonylové  $\text{CO}$  skupiny s  $\delta = 172,9$  ppm pro **5** a  $\delta = 165,6$  ppm v případě sloučeniny **6**. Zatímco v případě iontových sloučenin **1-4** byly ve spektrech  $^{15}\text{N}$  NMR nalezeny konzistentní chemické posuny  $\delta = -108$  až  $-115$  ppm (py) a  $-167$  až  $-170$  ppm (imin), došlo redistribucí elektronů na ligandu **L**<sup>1</sup> v případě produktů záhřevu k posunu signálů k vyššímu poli na  $-124,7$  a  $-182,1$  ppm (**5**) a  $-131,0$  a  $-194,3$  ppm (**6**).

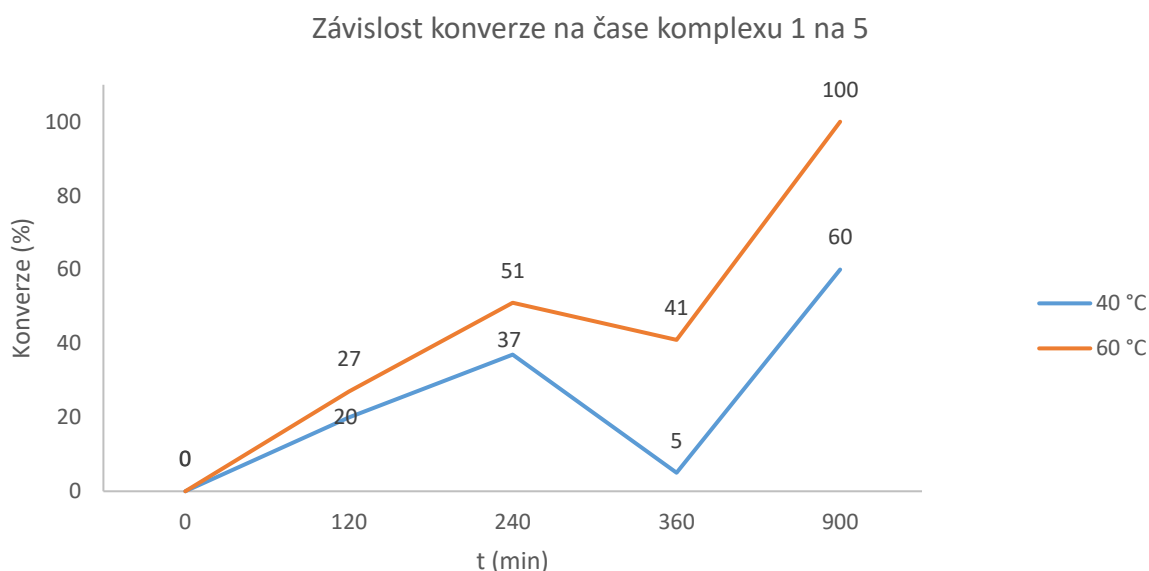
Signály valenčních vibrací C=N se nacházejí v obvyklých hodnotách 1590 a 1615  $\text{cm}^{-1}$  (**5**); 1570 a 1616  $\text{cm}^{-1}$  (**6**). Oproti předchozím případům je v transmisním infračerveném spektru výrazná propustnost v oblasti 1220-1370  $\text{cm}^{-1}$ , kde se u předchozích komplexů (**1** až **4**) nachází výrazný signál přiřazený valenční vibraci jednoduché vazby C-O. Naproti tomu lze nalézt nový výrazný signál o energii 1544  $\text{cm}^{-1}$  pro **5** a 1547  $\text{cm}^{-1}$  v případě **6**, který byl přiřazen valenční vibraci vazby C=O. Fakt, že energie vibrace této vazby je nižší, než obvyklý rozsah karbonylů 1600-1850  $\text{cm}^{-1}$ , lze vysvětlit zapojením tohoto fragmentu do delokalizace elektronů. Ramanovo spektrum komplexu **5** nebylo možné s použitým laserem (1064 nm) měřit.

Ze směsi  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  a hexanu byly při laboratorní teplotě obdrženy monokrystaly neutrálního komplexu **6** poskytnuté pro SC-XRD analýzu (Obrázek 31). Geometrické okolí Ru1 odpovídá popisu *piano-stool* komplexu. Koordinaci obou donorních atomů N1 a N2 na Ru1 zůstala zachována. Úhel vazby N1-Ru1-N2 je téměř totožný s iontovým prekurzorem a dosahuje hodnoty 77,45(7)°. Zajímavá je identická délky vazeb Ru1-N1 a Ru1-N2 2,110(2) Å, rovněž srovnatelná se sloučeninami **1** a **2**. Vazebné úhly N1-Ru1-I1 a N2-Ru1-I1 jsou 81,30(5)° a 90,33(5)°. Délka vazby Ru1-I1 činí 2,7266(5) a je srovnatelná s vazbou Ru1-I1 ve sloučenině **2** (2,7253(4) Å). Vazba C5-O1 dosahuje délky 1,242(3) Å, což je podstatně méně, než obdobná vazba ve sloučenině **2** (1,333(3) Å) a indikuje násobný charakter. Rovněž délky vazeb uvnitř pyridinového kruhu ukazují změnu konjugace, kdy zejména vazba C4-C5 se svou délkou (1,450(3) Å) blíží vazbě jednoduché (součet kovalentních poloměrů C-C je 1,5 Å).<sup>[75]</sup> Oba atomy N1 a N2 leží v rovině pyridinového cyklu. Nicméně atom Ru1 je výrazněji vychýlen o 0,303 Å.



Obrázek 31 Molekulová struktura komplexu **6** v zobrazení ORTEP s termálními elipsoidy s pravděpodobností 50 %. Vodíkové atomy nejsou pro zjednodušení zobrazeny

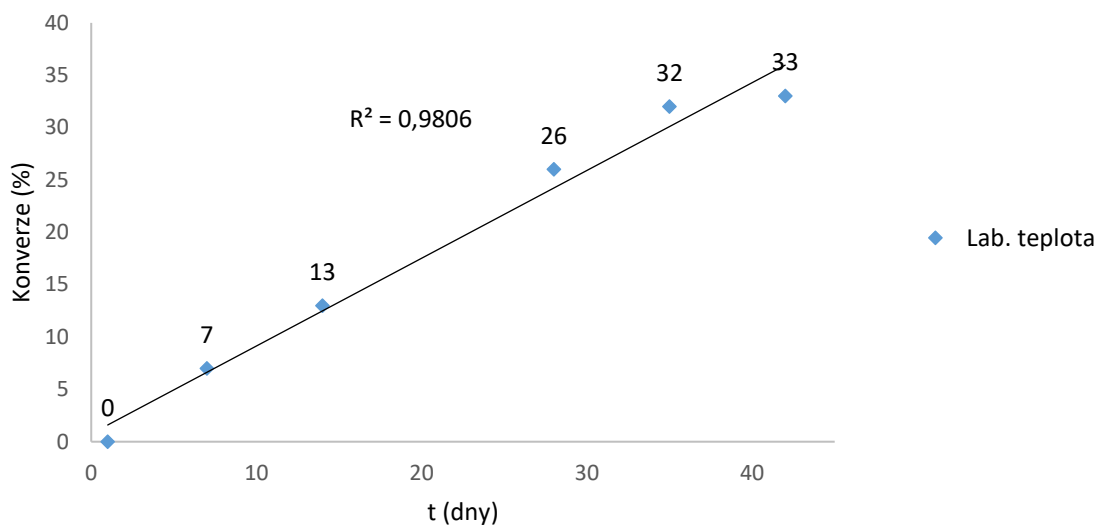
Záhřev sloučenin **3** a **4** k analogické eliminaci nevedl a tyto sloučeniny jsou tedy neomezeně stabilní i v chlorovaných rozpouštědlech. Následně byl studován kinetický průběh popsanych eliminačních reakcí. Bylo zjištěno, že při zahřevu komplexu **1** na teploty 40 °C a 60 °C není průběh reakce ideální reakce I. řádu. V počátku zahřevu sloučeniny **1** dochází ke vzniku nového produktu **5** a uvolněného CH<sub>3</sub>Cl. Při počátečních nízkých koncentracích uvolněného CH<sub>3</sub>Cl je průběh této eliminační reakce lineární, ale při rostoucí koncentraci CH<sub>3</sub>Cl dochází pravděpodobně ke zpětné reakci a výraznému posunu rovnováhy směrem k výchozí sloučenině **1**. Další zahřev směsi vede k opětovnému posunu rovnováhy k produktům. Tento děj byl studován zahřevem roztoku sloučeniny **1** v CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, kdy byl vzorek odebírán každých 120 minut a směs byla monitorována pomocí <sup>1</sup>H NMR. Aby se zabránilo vnějším zásahům do systému, byl vzorek **2** v CDCl<sub>3</sub> také zahříván v uzavřené NMR kyvetě a tato kyveta byla monitorována pomocí <sup>1</sup>H NMR spektroskopie. Průběh reakce je v obou případech identický.



*Graf 1 Časová závislost konverze eliminační reakce komplexu 1 na komplex 5 při 40 °C a 60 °C*

Paralelně byl také měřen průběh konverze **2** na **6**. Vzorek komplexu **2** v CDCl<sub>3</sub> byl uzavřen v NMR kyvetě a tato kyveta byla monitorována pomocí <sup>1</sup>H NMR spektroskopie při laboratorní teplotě. Průběh konverze je velmi pomalý a po 40 dnech je konverze pouze 32 %. Konverze je v během této doby lineární, ale vzhledem k dlouhým časovým intervalům nelze vyloučit postupnou vratnou reakci.

Závislost konverze na čase komplexu 2 na 6



Graf 2 Časová závislost konverze eliminační reakce komplexu 2 na komplex 6 při laboratorní teplotě

## 7.2. Diskuse katalytických vlastností nových Ru komplexů

Katalytické vlastnosti komplexů byly testovány v případě nově připravených komplexů **1**, **2**, **3**, **4**, **8**, **9**, **10** a známého komplexu **7**. Navážka substrátu byla rozpuštěna v toluenu a do tohoto roztoku byl přidán příslušný ruthenatý komplex, obvykle o hmotnosti 7-10 mg. Toto množství katalyzátoru odpovídalo 2 molárním procentům substrátu. Následně byly přidány 2 ekvivalenty acetofenonu, který zde slouží jako oxidační činidlo, tj. přijímá katalyzátorem ze substrátu odštěpené atomy vodíku (Schéma 23).

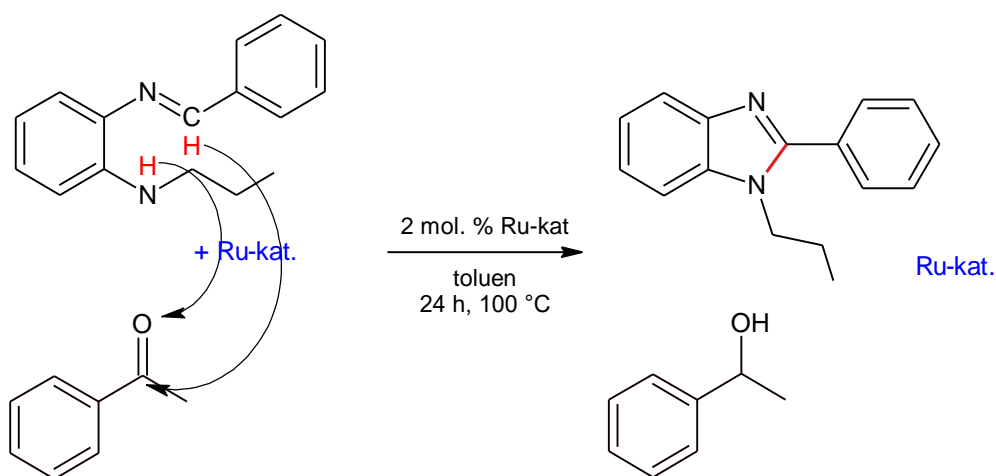


Schéma 23 Katalyzovaná cyklizační reakce

Reakční směs byla pod inertní atmosférou míchána 24 hodin při teplotě 100 °C. Teplota byla udržována a kontrolována pomocí teplotního čidla. Po ukončení reakce bylo rozpouštědlo za sníženého tlaku odpařeno a získaný černý olejovitý viskózní produkt byl charakterizován pomocí <sup>1</sup>H NMR spektroskopie v CDCl<sub>3</sub>. Bohužel <sup>1</sup>H NMR spektrum výchozího substrátu neobsahovalo zřetelný singlet iminového vodíku, který byl součástí aromatického multipletu a jehož vymizení po katalytické reakci by bylo prokazatelným důkazem. Proto byl průběh reakce identifikován změnou chemických posunů tří separovaných alifatických signálů isopropylu substrátu s posuny  $\delta = 4,10$  ppm (NCH<sub>2</sub>); 1,74 ppm (CH<sub>2</sub>) a 0,76 ppm (CH<sub>3</sub>). Produkt katalýzy vykazoval posun těchto signálů o 0,06 až 0,08 ppm k nižšímu poli. Produkt cyklizace má rovněž značně odlišný charakter aromatického multipletu. Konverze byla stanovena integrací výchozích a nových signálů v <sup>1</sup>H NMR spektru (Tabulka 9).

Tabulka 9 Výsledky katalytických testů

Katalyzátor (2 %, 100 °C)	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>7</b>	<b>8</b>	<b>9</b>	<b>10</b>
Konverze (%)	100	100	100	81	99	90	99	99

Bylo tedy zjištěno, že všechny katalyzátory jsou za nastavených podmínek katalýzy velmi úspěšné a kromě komplexů **4** (konverze 81 %) a **8** (konverze 90 %) byla dosažena úplná konverze. Bohužel se nepodařilo získat podrobnější informace o vztahu mezi strukturou komplexu a výslednou konverzí. Je to otázka dalšího výzkumu, kdy snížením množství katalyzátoru, teploty a času bude docházet k výraznější diferenciaci výsledků a bude tedy možné učinit patřičné závěry a zvolit nejúspěšnější katalyzátor.

Komplex **1** byl zvolen jako katalyzátor, který bude v dohledné době testován v průmyslových podmínkách.

## 7.3. Diskuse přípravy, vlastností a charakterizace nových ligandů

### 7.3.1. Příprava a reaktivita sloučenin $L^3$ , $L^4$ a $L^5$

První série ambifilních a netradičních ligandů má společný fosfanový fragment  $Ph_2PCH_2$ . Syntézy ligandů  $L^3$ ,  $L^4$  a  $L^5$  vycházejí z publikované sloučeniny  $Ph_2PCH_2Li(TMEDA)$ , jejíž příprava nebyla nijak modifikována (Schéma 24).<sup>[73]</sup>

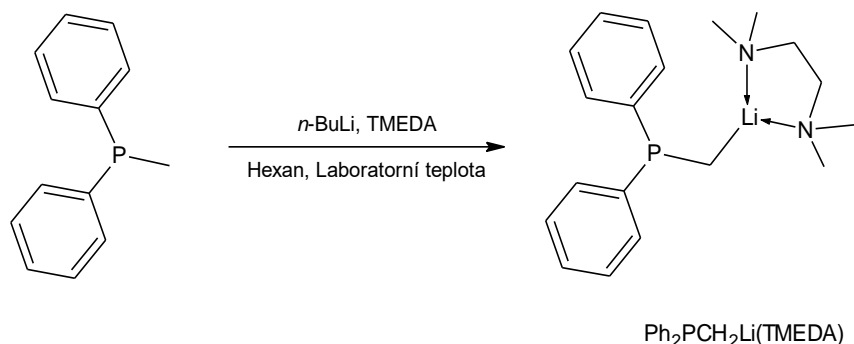


Schéma 24 Příprava prekursoru  $Ph_2PCH_2Li(TMEDA)$

Ligand  $L^3$  byl obdržen reakcí  $Ph_2PCH_2Li(TMEDA)$  s 1 ekvivalentem  $BCy_2Cl$  (Schéma 25) ve formě bílého práškovitého materiálu málo rozpustného v hexanu, dobře rozpustného v THF, aromatických a chlorovaných rozpouštědlech.

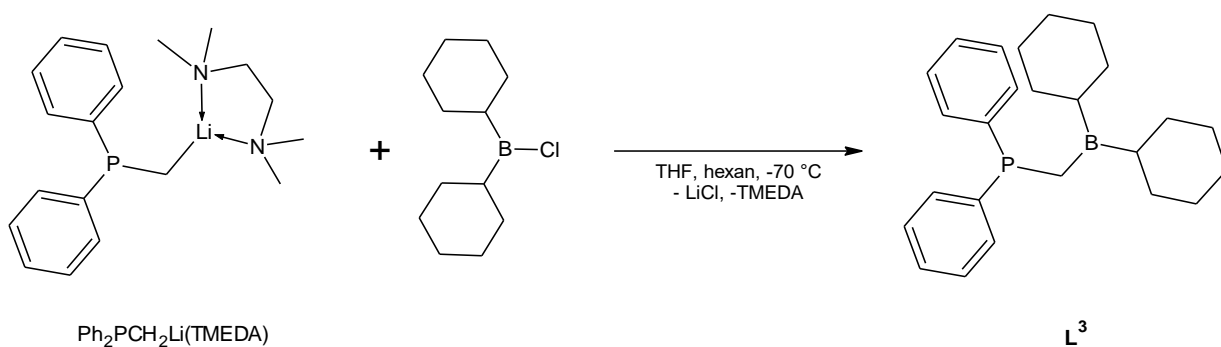


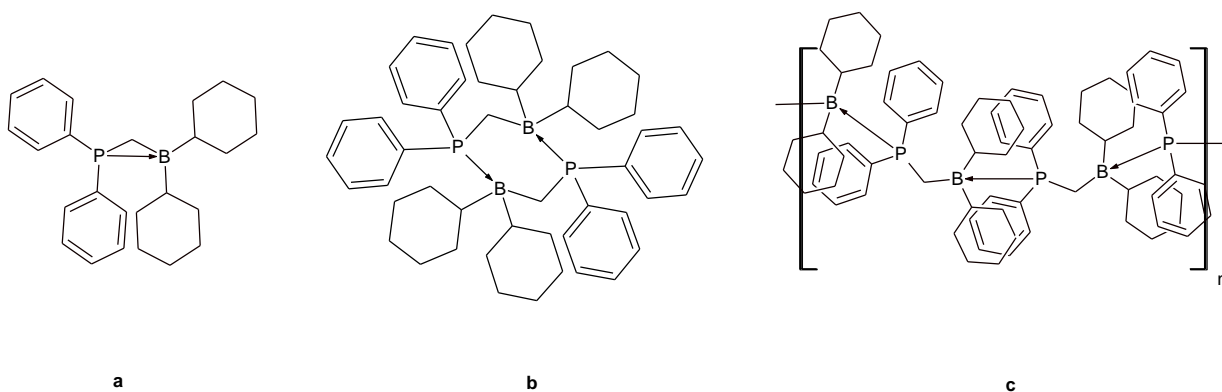
Schéma 25 Příprava sloučeniny  $L^3$

Ve spektru  $^{31}P\{^1H\}$  NMR sloučeniny  $L^3$  (měřeno v  $C_6D_6$ ) byl nalezen signál s chemickým posunem  $\delta = 11,6$  ppm. Ve spektru  $^{11}B\{^1H\}$  NMR byl nalezen signál s chemickým posunem  $\delta = -14,4$  ppm, který svou hodnotou posunu spadá do oblasti čtyřkoordinovaných atomů boru.<sup>[74]</sup> Lze tedy předpokládat koordinaci  $P \rightarrow B$ . V případě publikovaného analogického fosfano-boranu [ $tBu_2PCH_2BPh_2$ ] byl nalezen ve spektru

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  NMR signál s  $\delta = 72,3$  ppm, který spadá do oblasti tříkoordinovaných boranů, což bylo potvrzeno i SC-XRD analýzou (vzdálenost P1-B1 2,69 Å).<sup>[79]</sup> Lze se tedy domnívat, že substituenty na atomech P a B výrazně ovlivňují přítomnost či absenci interakce P→B.  $^1\text{H}$  NMR spektrum sloučeniny  $\text{L}^3$  prokázalo přítomnost aromatických a cyklohexylových vodíků ve vzájemné integrální intenzitě 10:22. Signál s chemickým posunem  $\delta = 0,71$  ppm přísluší můstkové skupině  $\text{CH}_2$ . Ve spektru  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR byly rovněž nalezeny signály aromatických uhlíků fenylových fragmentů i alifatických uhlíků methylenové skupiny a cyklohexylových fragmentů. Signál můstkové skupiny  $\text{CH}_2$  má chemický posun  $\delta = 30,2$  ppm.

Reakce sloučeniny  $\text{L}^3$  s  $[(\eta^6\text{-}p\text{-cymen})\text{RuCl}_2]_2$  byla monitorována pomocí  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR spektroskopie a i po několikadenní reakci za zvýšené teploty byl pozorován majoritní signál výchozí sloučeniny s chemickým posunem  $\delta = 11,6$  ppm a pouze minoritní nový signál  $\delta = 31,0$  ppm. Tato sloučenina je tedy poměrně nereaktivní a nedá se použít jako ambifilní ligand.

Nízká reaktivita této sloučeniny (myšleno na atomech P a B) je pravděpodobně způsobená silnou interakcí P→B v intramolekulárním (Obrázek 32a) či spíše v intermolekulárním (Obrázek 32b, 32c) módu, což je patrné ve spektru  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  NMR. Přestože byly připraveny vhodné monokrystaly tohoto ligandu, pravděpodobně oligomerní cyklická vrstevnatá struktura této látky v pevné fázi způsobovala absorpci záření a neumožňovala SC-XRD analýzu.



Obrázek 32 Možné interakce P-B ve sloučenině  $\text{L}^3$

Jelikož se použití sloučeniny  $\text{L}^3$  jako ambifilního ligandu pro přechodný kov nezdařilo, byla testována jako FLP pro aktivaci malých molekul: nepolárního  $\text{H}_2$  i polárního  $\text{CO}_2$  (Schéma 26). Kvůli konstrukci reaktoru byl přetlak plynu maximálně 5 bar. Po izolaci produktu po 24hodinové aplikaci plynu byl v  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR spektru obou reakcí nalezen signál pouze



výchozího ligandu  $L^3$  ( $\delta = 11,6$  ppm). Aktivace tudíž neproběhla a potvrdila se značná nereaktivnost této sloučeniny.

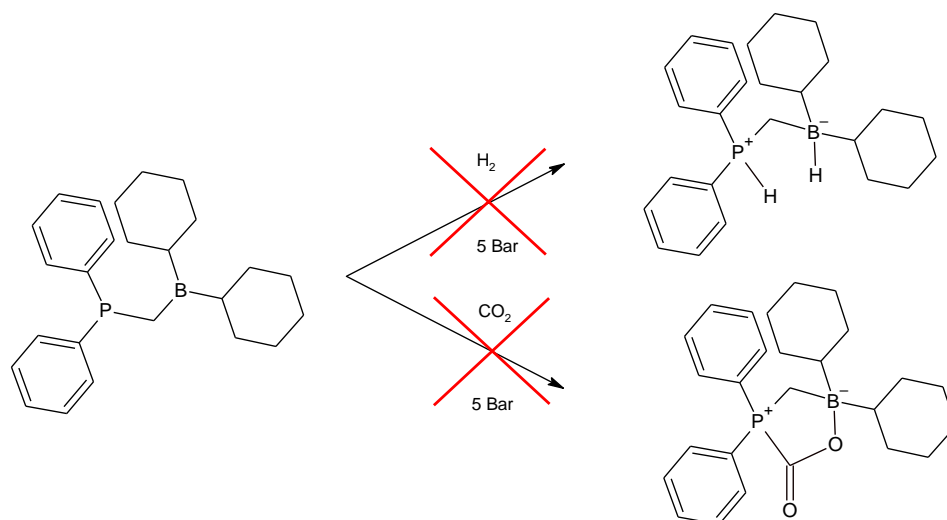


Schéma 26 Neúspěšná aktivace malých molekul pomocí  $L^3$

Sloučenina  $L^4$  byla připravena totožným postupem jako sloučenina  $L^3$ , pouze se změnou stechiometrie ve prospěch lithné sloučeniny  $Ph_2PCH_2Li(TMEDA)$  (Schéma 27). Tato sloučenina je již publikována.<sup>[74]</sup>

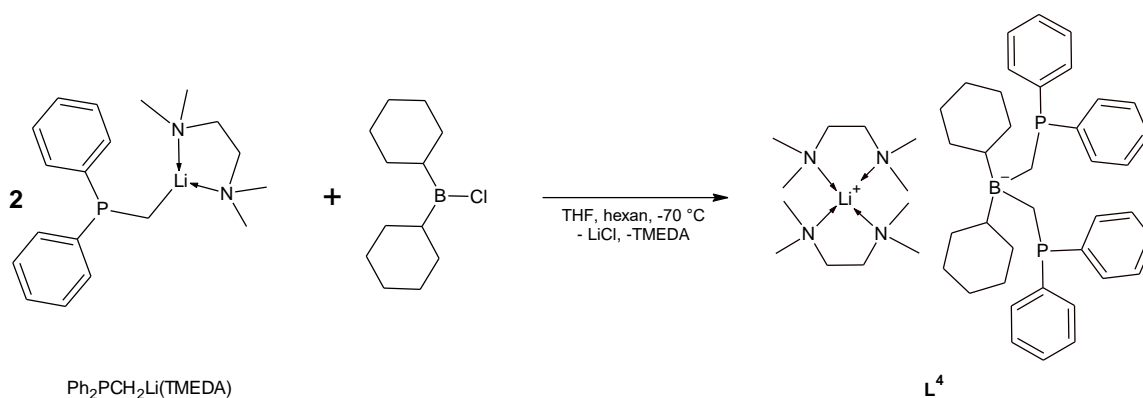


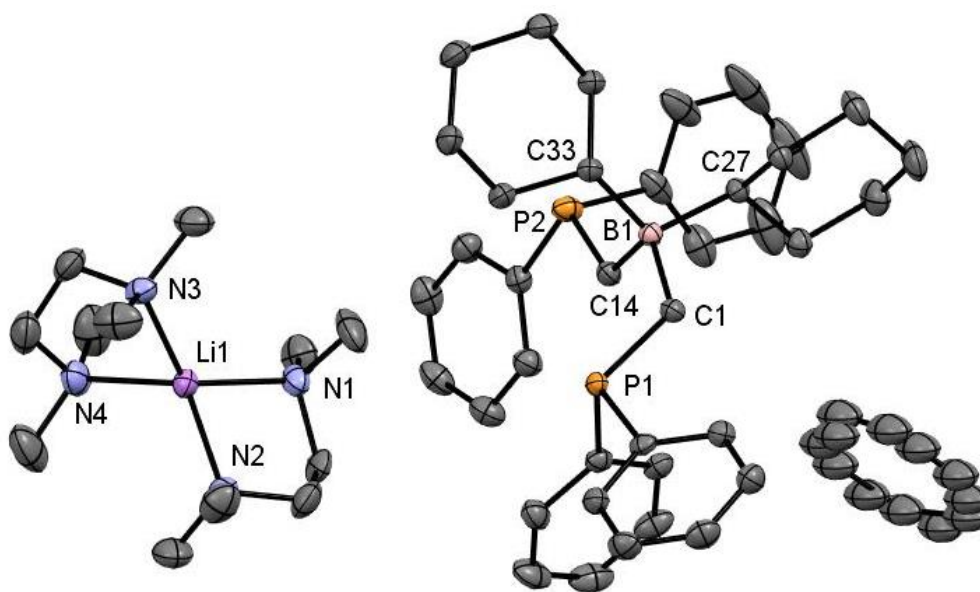
Schéma 27 Příprava sloučeniny  $L^4$

Ve spektru  $^{31}P\{^1H\}$  NMR byl nalezen signál s posunem  $\delta(^{31}P)$   $-8,6$  ppm (v  $C_6D_6$ ;  $-7,5$  v THF- $d_8$ ) ppm, který je oproti sloučenině  $L^3$  výrazně posunut k vyššímu poli. V  $^{11}B\{^1H\}$  NMR spektru byl nalezen signál s chemickým posunem  $\delta = -14,4$  ppm, který odpovídá analogickým tetraorganoborátům.<sup>[74]</sup> Ve spektru  $^7Li\{^1H\}$  NMR byl nalezen signál s  $\delta = 0,9$  ppm.  $^1H$  NMR spektrum prokázalo přítomnost aromatických a cyklohexylových vodíků ve vzájemné integrální intezitě 20:22. Signály s chemickými posuny  $\delta = 2,16$  a  $2,31$  ppm přísluší skupinám

$CH_2$  v TMEDA. Přestože byla pro analýzu použita jiná rozpouštědla jsou chemické posuny a charakter spekter téměř shodné s publikovanými údaji.<sup>[74]</sup>

Molekulová struktura dosud nebyla jednoznačně určena. SC-XRD analýza sloučeniny **L**<sup>4</sup> prokázala iontový charakter této sloučeniny, která se skládá s kationtu  $[Li(TMEDA)_2]$  a aniontu  $[B(Cy)_2(CH_2Ph)_2]$ . Atomy fosforu jsou koordinačně volné.

Vhodné monokrystaly pro SC-XRD analýzu byly obdrženy z  $C_6D_6$  za laboratorní teploty. Pro zjednodušení bude popsána pouze jedna ze dvou neekvivalentních struktur (Obrázek 33). Úhly vazeb C1-B1-C14, C14-B1-C33, C33-B1-C27 a C27-B1-C1 nabývají hodnot 107,3(2) až 111,9(2)° a potvrzují hybridizaci  $sp^3$  atomu B1, jehož geometrii lze popsat jako mírně zdeformovaný tetraedr. Vzdálenost P1-B1 dosahuje 3,056(3) Å a jen málo se liší od vzdálenosti P2-B1 3,044(3) Å. Obě vzdálenosti jsou mnohem delší, než je součet kovalentních poloměrů P-B (1,96 Å).<sup>[75]</sup> Atomy P1 a P2 jsou tudíž koordinačně volné. Atom Li1 v kationtu je čtyřkoordinovaný atomy dusíku N1 – N4 s vazebnými úhly N1-Li1-N2 a N3-Li1-N4 dosahujících hodnot 88,2(2) resp. 88,3(2)°. Naproti tomu vazebné úhly N1-Li1-N4 resp. N2-Li1-N3 nabývají hodnot 119,2(2) resp. 119,4(2)°. Vzdálenost mezi kationtem, resp. Li1 a aniontem, resp. B1 činí 8,185(6) Å.



Obrázek 33 Jedna ze dvou neekvivalentních molekulových struktur ligandu **L**<sup>4</sup> s molekulou  $C_6D_6$  v zobrazení ORTEP s termálními elipsoidy s pravděpodobností 50 %. Vodíkové atomy nejsou pro zjednodušení zobrazeny

Tyto informace jsou cenné z důvodu dalšího možného použití této sloučeniny jako ligandu přechodných i nepřechodných kovů, neboť umožňuje například koordinaci i nulmocných kovových prekurzorů se zachováním lithného kationtu.

Sloučenina **L**<sup>5</sup> byla obdržena jako bílý pevný materiál stechiometrickou reakcí Ph<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>Li(TMEDA) s **L**<sup>2</sup> v THF (Schéma 28). Ligand **L**<sup>5</sup> je málo rozpustný v hexanu při laboratorní teplotě, lépe je rozpustný za zvýšené teploty. Naopak se dobře rozpouští v THF a aromatických rozpouštědlech. Je stabilní v pevném stavu pod inertní atmosférou, nicméně v roztoku se v přítomnosti vzdušné vlhkosti rozkládá na výchozí sloučeninu Ph<sub>2</sub>PCH<sub>3</sub>, což lze prokázat signálem s  $\delta = -27,2$  ppm v <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR spektru reakční směsi.

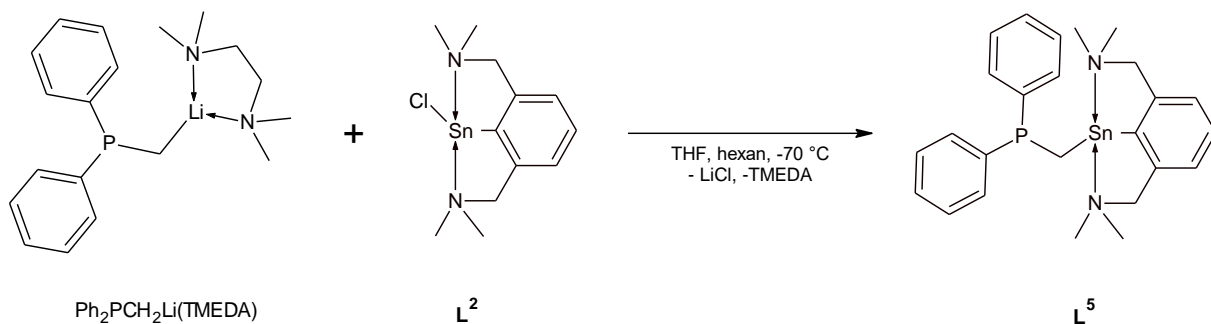
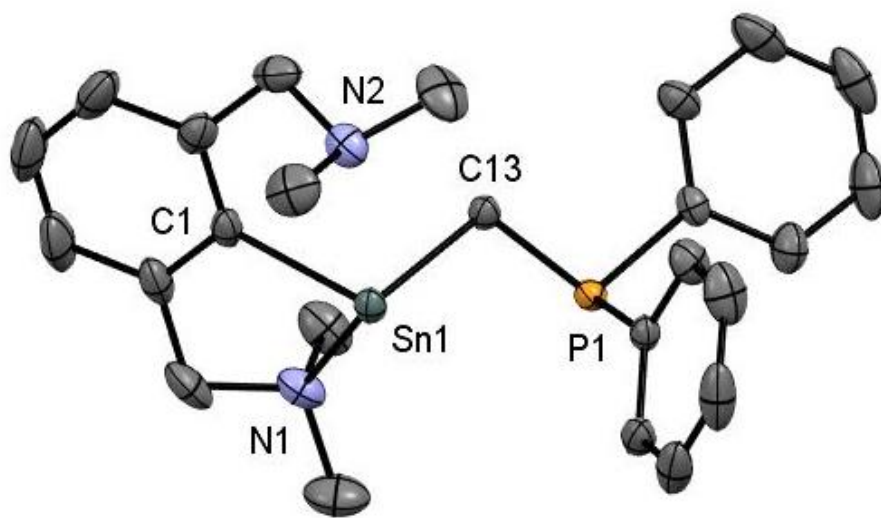


Schéma 28 Příprava sloučeniny **L**<sup>5</sup>

Ve spektru <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (v C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) sloučeniny **L**<sup>5</sup> byl nalezen signál s chemickým posunem  $\delta = -11,2$  ppm doprovázený satelity s interakčními konstantami  $^2J(^{31}\text{P}, ^{119}\text{Sn}) = 398,3$  Hz a  $^2J(^{31}\text{P}, ^{117}\text{Sn}) = 381,0$  Hz. Ve spektru <sup>119</sup>Sn{<sup>1</sup>H} NMR byl nalezen dublet s  $\delta = 209,3$  ppm s interakční konstantou  $^2J(^{31}\text{P}, ^{119}\text{Sn}) = 397,9$  Hz. Tento signál je posunut k nižšímu poli oproti výchozí sloučenině **L**<sup>2</sup> ( $\delta = 155,6$  ppm).<sup>[72]</sup> Ve spektru <sup>1</sup>H NMR byl nalezen AB spinový systém vodíků CH<sub>2</sub>N skupin s  $\delta = 3,27$  ppm a  $^2J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 24$  Hz a široký signál skupiny PCH<sub>2</sub> s  $\delta = 1,39$  ppm. Ve spektru <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR skupina PCH<sub>2</sub> rezonuje jako dublet s chemickým posunem  $\delta = 20,7$  ppm a  $^1J(^{13}\text{C}, ^{31}\text{P}) = 128$  Hz a  $^1J(^{13}\text{C}, ^{119}\text{Sn}) = 1442$  Hz.

Monokrystaly ligandu **L**<sup>5</sup> byly obdrženy z nasyceného hexanového roztoku při laboratorní teplotě a byly poskytnuty pro SC-XRD analýzu (Obrázek 34). Tvar okolí Sn1 je odvozen od deformované trigonální bipyramidy s atomy C1, C13 a volným elektronovým párem v ekvatoriální poloze a atomy N1 a N2 v axiální poloze. Nalezené vzdálenosti N1-Sn1 (2,550(1) Å) a N2-Sn1 (2,598(2) Å) jsou srovnatelné s hodnotami vazeb v chlorostannylenu **L**<sup>2</sup> (2,525(8) a 2,602(8) Å).<sup>[72]</sup> Úhly v okolí Sn1 mají hodnoty 71,71(6)° pro C1-Sn1-N1 a 71,46(5)° pro C1-Sn1-N2. Redukce úhlu C1-Sn1-C13 z ideálních 120° na 110,20(6)° je způsobena repulzivními účinky volného elektronového páru, nicméně jsou tyto účinky méně výrazné, než v případě výchozí sloučeniny **L**<sup>2</sup>, ve které je analogický úhel C1-Sn-C11 redukován na 95,0(3)°. Celkový úhel N1-Sn1-N2 142,26(5)° je deformován od ideálních 180°.

Atom Sn1 neleží v rovině aromatického kruhu C1-C6, ale je mírně vychýlen a tato výchylka činí 0,319 Å, což je rozdíl oproti  $L^2$ , kde atom Sn1 leží v rovině aromatického kruhu.<sup>[72]</sup> Vzdálenost P1-Sn1 je 3,3435(5) Å a je delší než součet kovalentních poloměrů obou atomů (2,51 Å)<sup>[75]</sup> a jednoznačně potvrzuje absenci interakce P→Sn. Vzdálenost C13-Sn1 činí 2,254(1) a je mírně delší než je součet kovalentních poloměrů C-Sn (2,15 Å), naproti tomu je vzdálenost C13-P1 1,816(2) Å mírně kratší, než je součet kovalentních poloměrů obou atomů (1,86 Å).<sup>[75]</sup> Úhel P1-C13-Sn1 110,00(7)° odpovídá  $sp^3$  hybridizovanému uhlíku.



Obrázek 34 Molekulová struktura ligandu  $L^5$  v zobrazení ORTEP s termálními elipsoidy s pravděpodobností 50 %. Vodíkové atomy nejsou pro zjednodušení zobrazeny

Následnou reakcí ligandu  $L^5$  s  $[(\eta^6\text{-}p\text{-cymen})\text{RuCl}_2]_2$  v benzenu v molárním poměru 1:1 byl připraven komplex **10** (Schéma 29). Tato sloučenina je rozpustná v chlorovaných rozpouštědlech, málo rozpustná v THF a  $\text{CH}_3\text{CN}$ . Komplexy obsahující anion  $[(\eta^6\text{-}p\text{-cymen})\text{RuX}_3]^-$ , kde  $\text{X} = \text{Cl}, \text{I}, \text{SnCl}_3$  jsou známy.<sup>[32][80][81]</sup>

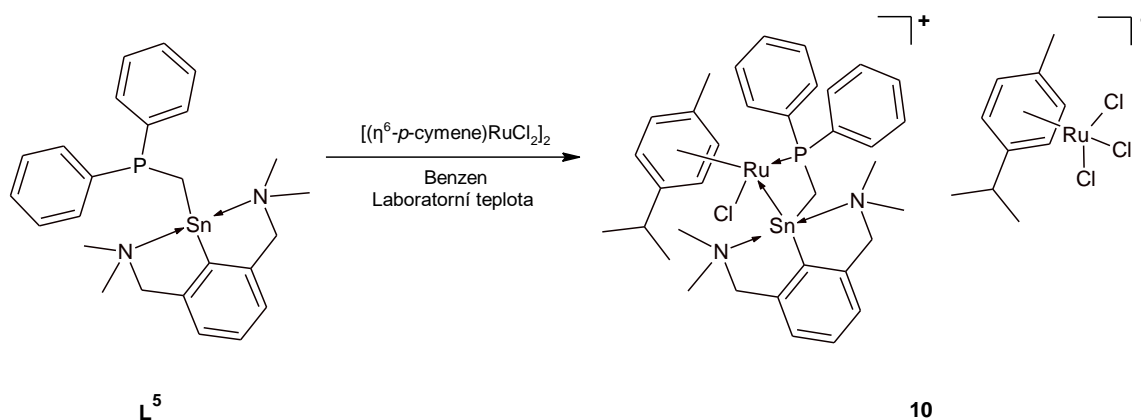


Schéma 29 Příprava komplexu **10**

V rychlém sledu došlo k rozpuštění ruthenatého dimeru, což je pravděpodobně způsobeno koordinací jednoho donorního atomu ligandu **L**<sup>5</sup> a vzniku neutrálního komplexu. Následuje vznik jemné oranžové sraženiny, což indikuje vznik iontového komplexu **10**. Tato látka je rozpustná v chlorovaných rozpouštědlech, málo rozpustná v THF a CH<sub>3</sub>CN.

Ve spektru <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} byl nalezen signál s chemickým posunem δ = 36,9 ppm, což je výrazný posun k nižšímu poli oproti výchozímu ligandu **L**<sup>5</sup> (-11,2 ppm). Oproti tomu je signál ve spektru <sup>119</sup>Sn{<sup>1</sup>H} s chemickým posunem δ = 2,6 ppm výrazně posunut k vyššímu poli ve srovnání s **L**<sup>5</sup> (δ = 209,0 ppm). Tyto posuny indikují zapojení obou atomů Sn i P do interakce s atomem Ru v komplexu **10**. Spin-spinová interakce <sup>2</sup>J(<sup>31</sup>P, <sup>119</sup>Sn) není patrná. V <sup>1</sup>H NMR spektru byly nalezeny signály aromatických vodíků cymenu s chemickým posunem δ = 5,10, 5,25 a 5,81 ppm o integrální intenzitě 2 : 2 : 4. Signály cymenových vodíků a signály ligandu **L**<sup>5</sup> jsou v poměru 2:1. Ve spektru <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} signál s chemickým posunem δ 22,6 ppm odpovídá skupině PCH<sub>2</sub>.

### 7.3.2. Příprava a reaktivita sloučenin **L**<sup>6</sup>, **L**<sup>7</sup>H a **L**<sup>7</sup>

Pro druhou sérii ambifilních ligandů byl zvolen jako donorní část dusíkatý donor v pyridylovém fragmentu. Syntéza následujících tří sloučenin **L**<sup>6</sup>, **L**<sup>7</sup>H a **L**<sup>7</sup> vychází z publikované sloučeniny 2-pyridyllithia, jejíž příprava nebyla nijak modifikována (Schéma 30).<sup>[82]</sup>

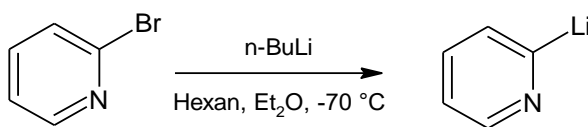
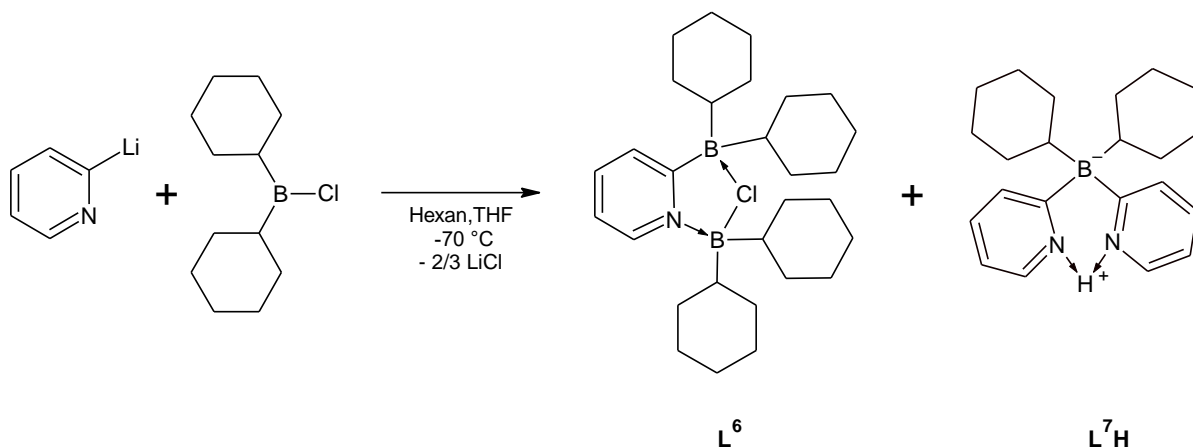


Schéma 30 Příprava prekurzoru 2-pyridyllithia

Stechiometrická reakce 2-pyridyllithia s B(Cy)<sub>2</sub>Cl vedla k přípravě směsi sloučenin **L**<sup>6</sup> a **L**<sup>7</sup>H (Schéma 31). Následnou extrakcí pomocí acetonitrilu byla tato směs rozdělena a nerozpustný podíl charakterizovaný jako sloučenina **L**<sup>6</sup>. Naproti tomu z acetonitrilového roztoku byla posléze získána sloučenina **L**<sup>7</sup>H. Obě sloučeniny byly charakterizovány pomocí NMR a SC-XRD analýzy.



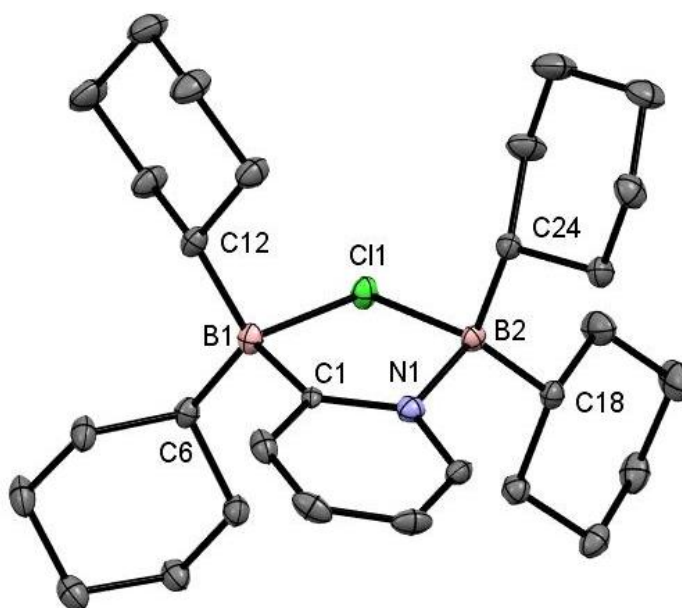
*Schéma 31 Příprava sloučenin  $\text{L}^6$  a  $\text{L}^7\text{H}$*

Sloučenina  $\text{L}^6$  je rozpustná v hexanu, aromatických a chlorovaných rozpouštědlech a nerozpustná v  $\text{CH}_3\text{CN}$ .

Ve spektru  $^1\text{H}$  NMR sloučeniny  $\text{L}^6$  byly nalezeny čtyři signály aromatických vodíků s chemickými posuny  $\delta = 6,32$ ;  $7,05$ ;  $7,16$  a  $7,55$  ppm v integrální intenzitě 1:1:1:1. Integrální intenzita signálů BCy skupin (rozmezí  $\delta = 0,80$  až  $2,08$  ppm) odpovídá přítomnosti čtyř cyklohexylových skupin. Ve spektru  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR bylo identifikováno pět signálů aromatických uhlíků s  $\delta = 115,5$ ;  $122,5$  (součást signálu  $\text{C}_6\text{D}_6$ ),  $131,6$ ;  $135,0$  ppm a rozšířený signál s posunem  $\delta = 173,1$  ppm. Ve spektru  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  NMR byl nalezeny dva velmi široké signály s chemickými posuny  $\delta = 19,8$  ppm (pološířka 1500 Hz) a  $-17,9$  ppm (pološířka 2000 Hz). Z výsledků  $^1\text{H}$  a  $^{11}\text{B}$  NMR spektroskopie tedy vyplývá, že na požadovanou sloučeninu (2-py)BCy je koordinována molekula výchozí  $\text{B}(\text{Cy})_2\text{Cl}$ .

Tento fakt byl potvrzeno díky SC-XRD analýze monokrystalů obdržných z hexanu při teplotě  $5^\circ\text{C}$ . Molekula  $\text{L}^6$  je tvořena heterocyklickým kruhem atomů B1-C11-B2-N1-C1 (Obrázek 35). Vzdálenosti atomu C11 k atomům boru B1 a B2 jsou podobné a činí  $2,042(2)$  Å (C11-B1)  $2,007(2)$  Å (C11-B2). Obě vazby jsou delší, než součet kovalentních poloměrů Cl-B  $1,84$  Å.<sup>[75]</sup> Úhel B1-C11-B2 činí  $97,57(8)^\circ$ . Oba atomy boru jsou čtyřkoordinované s okolím tvaru deformovaného tetraedru. V případě atomu B1 jsou úhly vazeb obsahující atom C11, tj. C1-B1-C11 a C6-B1-C11 nižší, než odpovídá tetraedru s hodnotami  $98,3(1)$  resp.  $105,6(1)^\circ$ , zatímco úhly vazeb C1-B1-C12 a C6-B1-C12 jsou analogicky rozšířené s hodnotami  $115,8(2)$  resp.  $116,3(2)^\circ$ . Úhly vazeb C11-B2-N1, C18-B2-C11 a C24-B2-N1 jsou opět nižší, než odpovídá tetraedru a dosahují hodnot  $98,3(1)$ ,  $107,4(1)$  a  $106,7(1)^\circ$ , zatímco úhel vazby C18-B2-C24  $119,5(1)$  je rozšířen. Atomy boru neleží v rovině pyridinu. Atom B1 je výrazně

vychýlen o 2,235 Å, zatímco atom B2 je vychýlen o 0,311 Å oproti rovině definované pyridinovým kruhem opačným směrem.

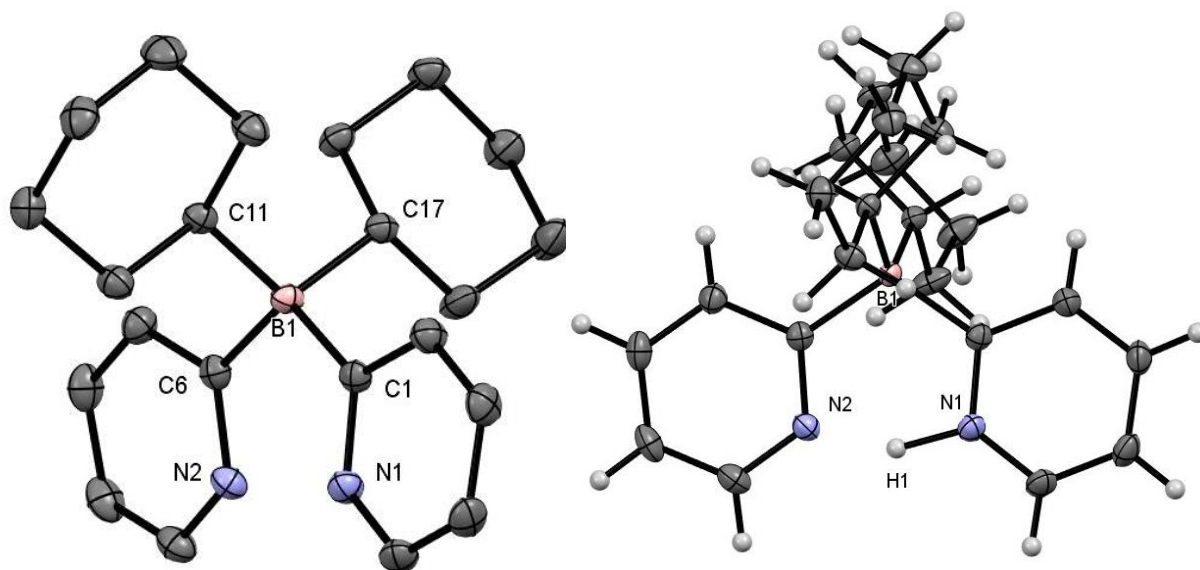


Obrázek 35 Molekulová struktura sloučeniny  $L^6$  v zobrazení ORTEP s termálními elipsoidy s pravděpodobností 50 %.  
Vodíkové atomy nejsou pro zjednodušení zobrazeny

Druhá sloučenina  $L^7H$  rozpustná v  $CH_3CN$  (minoritní frakce) obsahuje ve svém  $^1H$  NMR spektru signály aromatických vodíků s chemickými posuny  $\delta = 6,45, 7,13, 7,70$  a  $7,88$  ppm ve vzájemném poměru integrální intenzity 1:1:1:1. Alifatické vodíky skupin BCy rezonují s chemickými posuny v oblasti  $\delta = 1,0$  až  $1,9$  ppm s celkovou integrální intenzitou 22 vodíků. Vzájemný poměr těchto dvou skupin signálů indikuje přítomnost dvou pyridylových a dvou cyklohexylových skupin. Úzký signál ve spektru  $^{11}B\{^1H\}$  NMR rezonuje s chemickým posunem  $\delta = -12,5$  ppm. Nachází se tedy v oblasti tetraorganoborátových sloučenin.

Monokrystaly sloučeniny  $L^7H$  byly obdrženy z  $C_6D_6$  a poskytnuty na SC-XRD analýzu. Atom boru B1 (Obrázek 36) je vázán ke čtyřem substituentům a zaujímá téměř tetraedrické uspořádání s úhly C1-B1-C6  $111,56(9)^\circ$ , C6-B1-C11  $107,31(9)^\circ$  a C1-B1-C17  $105,81(9)^\circ$ . Úhel C11-B1-C17  $112,48(9)^\circ$  mezi cyklohexylovými kruhy opět dosahuje nejvyšší hodnoty. Atomy dusíků N1 a N2 v pyridylových fragmentech jsou vzdáleny  $2,570(1)$  Å. Mezi nimi je lokalizován vodíkový kation, vodíková vazba je tedy intramolekulární a molekula monomerní. Podobné uspořádání bylo pozorováno v analogickém borátu  $H[(py)_2B(CH_3)_2]$ , zatímco borát  $H[(pz)_2BH_2]$  tvoří vodíkovou vazbou vázaný dimer.<sup>[83]</sup> Vzdálenost N1-H1 je  $1,20(2)$  Å a vzdálenost N2-H1 činí  $1,44(2)$  Å. Obě tyto vzdálenosti jsou výrazně delší, než součet

kovalentních poloměrů N-H 1,03 Å.<sup>[75]</sup> Pyridylové kruhy nejsou koplanární, ale svírají vůči sobě úhel 11,15°, což může být důsledkem intramolekulární vodíkové vazby.



Obrázek 36 Molekulová struktura ligandu  $L^7H$  v zobrazení ORTEP s termálními elipsoidy s pravděpodobností 50 %. Vlevo zjednodušená struktura bez vodíkových atomů. Vpravo struktura s vodíkovými atomy.

Logickým směřováním dalších experimentů byla cílená příprava jednotlivých složek směsi změnou stechiometrie reaktantů. Snaha cíleně připravit sloučeninu  $L^6$  za použití nadbytku  $B(Cy)_2Cl$  však byla neúspěšná (Schéma 32). V  $^1H$  NMR spektru byly v aromatické části sice pozorovány čtyři separované signály s totožnými posuny jako v případě izolované látky, nicméně zde byly přítomny i další sady signálů.

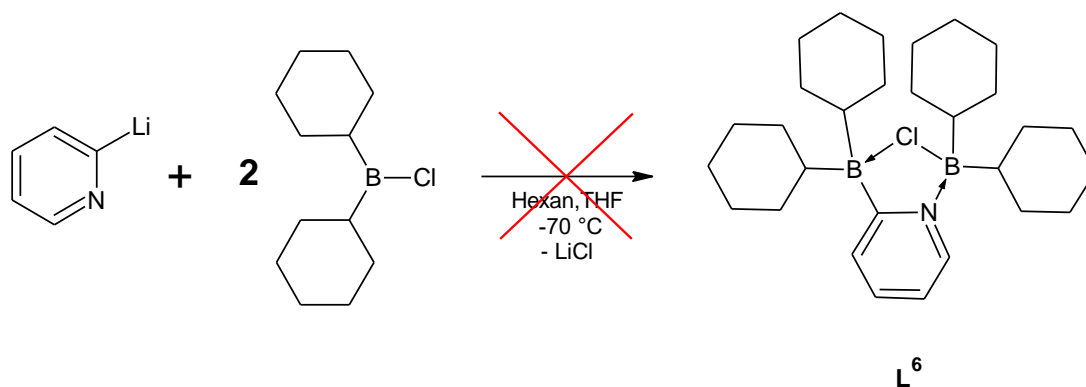
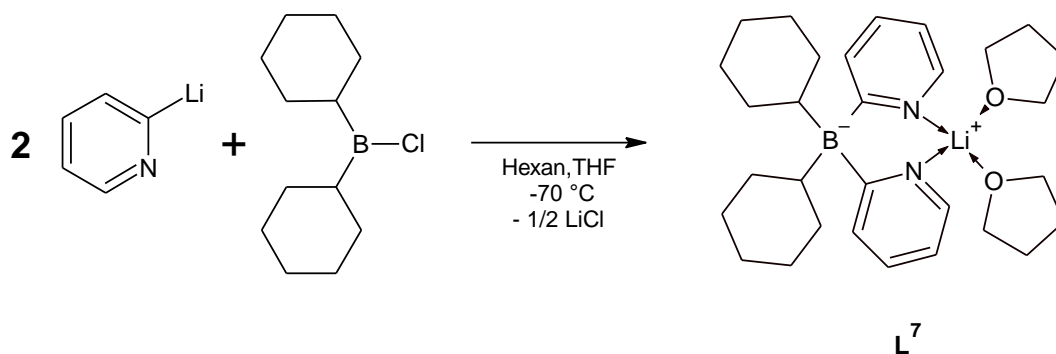


Schéma 32 Neúspěšná cílená syntéza sloučeniny  $L^6$

Naproti tomu stechiometrická reakce (poměr 2:1) 2-pyridyllithia s  $B(Cy)_2Cl$  vedla k přímé syntéze sloučeniny  $L^7$  (Schéma 33).





*Schéma 33 Příprava sloučeniny  $L^7$*

V  $^1\text{H}$  NMR spektru byly nalezeny signály aromatických vodíků s chemickými posuny  $\delta = 6,72, 7,34$  a  $8,07$  ppm, jejichž integrální intenzity jsou v poměru 2:2:4. Dále byly nalezeny signály vodíků koordinovaných molekul THF s chemickými posuny  $\delta = 1,44$  a  $3,31$  ppm s integrální intenzitou 8:8, což odpovídá dvěma koordinovaným molekulám THF. Alifatické vodíky cyklohexylových skupin rezonují jako soubor širokých multipletů v rozsahu  $\delta = 0,98$  až  $1,99$  ppm. Ve spektru  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR spektru bylo nalezeno pět signálů aromatických uhlíků s chemickými posuny  $\delta = 112,3; 118,7; 125,3; 127,6$  a  $140,1$  ppm, dva signály skupin  $\text{CH}_2$  koordinovaných molekul THF s chemickými posuny  $\delta = 23,5$  a  $62,7$  ppm a také šest signálů skupin  $\text{BCy}$  s  $\delta = 8,9; 17,6; 19,9; 23,5; 27,0$  a  $30,0$  ppm, přičemž poslední signál má charakter kvartetu s interakční konstantou  $^1J(^{11}\text{B}, ^{13}\text{C}) = 40$  Hz. Úzký signál  $\delta = -8,5$  ppm ve spektru  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  je posunut k nižšímu poli oproti již diskutovaným borátům. Ve spektru  $^7\text{Li}\{^1\text{H}\}$  NMR byl nalezen signál s chemickým posunem  $\delta = 1,5$  ppm.

Domníváme se tedy, že stechiometrická reakce (poměr 1:1) 2-pyridyllithia s  $\text{B}(\text{Cy})_2\text{Cl}$  vede k přípravě sloučenin  $L^6$  a  $L^7$ , která z důvodu provedených separací hydrolyzuje na izolovaný produkt  $L^7\text{H}$ .

## 8. Závěr

V rámci této diplomové práce byly v teoretické části zmapovány připravené  $\eta^6$ -koordinované ruthenaté komplexy. Přestože  $\text{Ru}^{2+}$  je svým charakterem spíše měkká kyselina, bylo připraveno velké množství komplexů obsahující klasické donorové ligandy na bázi fosfanů, imino-pyridinů, diaminů, alkoxidů, thiomocovin atd. Rovněž komplexů s méně tradičními ligandy na bázi karbenů bylo připraveno velké množství, zatímco komplexů s těžšími tetryleny bylo připraveno pouze několik. Použití ambifilních ligandů je v rámci chemie ruthenia prakticky neprobádaná oblast. Kromě přípravy a vlastností samotných komplexů byly popsány i jejich rozmanité katalytické aplikace, především v oblasti organické syntézy.

V experimentální části byly připraveny dva nové iontové komplexy  $[(\eta^6\text{-}p\text{-cymen})\text{Ru}(\text{L}^1)\text{Cl}](\text{Cl})$  (**1**) a  $[(\eta^6\text{-}p\text{-cymen})\text{Ru}(\text{L}^1)\text{I}](\text{I})$  (**2**) obsahující klasický čtyřelektronový ligand  $\text{L}^1$  ( $\{2\text{-}[(2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{-C}_6\text{H}_3)\text{N}=\text{CH}]\text{-6-(MeO)C}_6\text{H}_5\text{N}\}$ ). Ke známému neutrálnímu komplexu  $[(\eta^6\text{-}p\text{-cymen})\text{Ru}(\text{L}^2)\text{Cl}_2]$  (**7**) obsahující dvouelektronový ligand  $\text{L}^2$  ( $\{[2,6\text{-}(\text{Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3]\text{SnCl}\}$ ) nově přibyl jeho jodidový analog  $[(\eta^6\text{-}p\text{-cymen})\text{Ru}(\text{L}^2)\text{I}_2]$  (**8**). Během syntézy se projevil již zmíněný charakter měkké kyseliny ruthenátého centra. Zatímco s měkkou bázi ( $\text{L}^2$ ) proběhla koordinace prekurzoru  $[(\eta^6\text{-}p\text{-cymen})\text{X}_2]_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{I}$ ) rychle a za mírných podmínek, koordinace tvrdé báze ( $\text{L}^1$ ) vyžadovala dlouhodobý záhřev. Rozdílnost obou typů komplexů byla dále demonstrována při reakci se  $\text{SnCl}_2$ . V případě komplexu **1** byl získán nový iontový komplex  $[(\eta^6\text{-}p\text{-cymen})\text{Ru}(\text{L}^1)\text{Cl}](\text{SnCl}_3)$  (**3**) obsahující netradiční trichlorocínatanový anion, zatímco v případě komplexu **7** proběhla inserce  $\text{SnCl}_2$  do vazby  $\text{Ru-Cl}$  a byl získán neutrální komplex  $[(\eta^6\text{-}p\text{-cymen})\text{Ru}(\text{L}^2)\text{Cl}(\text{SnCl}_3)]$  (**9**). Reakcí komplexu **1** s  $\text{AgOTf}$  byla prokázána selektivní substituce chloridového aniontu triflátovým aniontem. Získaný nový komplex  $[(\eta^6\text{-}p\text{-cymen})\text{Ru}(\text{L}^1)\text{Cl}](\text{OTf})$  (**4**) byl opět podroben reakci se  $\text{SnCl}_2$ , nicméně k inserci do vazby  $\text{Ru-Cl}$  nedošlo. Dále bylo zjištěno, že iontové komplexy **1** a **2** jsou v chlorovaných rozpouštědlech nestabilní. Dochází k eliminační reakci halogenmethanu za vzniku neutrálních komplexů  $[(\eta^6\text{-}p\text{-cymen})\text{Ru}\{2\text{-}(\text{Dipp})\text{-6-(O)C}_5\text{H}_3\text{N}\}\text{Cl}]$  (**5**) a  $[(\eta^6\text{-}p\text{-cymen})\text{Ru}\{2\text{-}(\text{Dipp})\text{-6-(O)C}_5\text{H}_3\text{N}\}\text{I}]$  (**6**). Při studování kinetiky bylo prokázáno, že daná reakce neprobíhá ideálně reakcí I. řádu, ale obsahuje zejména při nižších teplotách rovnovážné stavy. Při substituci halogenidu trichlorocínatanem a triflátem k demethylaci nedochází a komplexy jsou neomezeně stabilní. Všechny komplexy byly charakterizovány pomocí  $^1\text{H}$  a  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR spektroskopie a byl změřen bod tání/dekompozice. V některých případech bylo

využito multinukleární NMR spektroskopie jader  $^{19}\text{F}$ ,  $^{31}\text{P}$  a  $^{119}\text{Sn}$ . Komplexy **1-6** byly charakterizovány i pomocí ojedinělé  $^{15}\text{N}$  NMR spektroskopie, která prokázala změnu struktury ligandu **L**<sup>1</sup> po eliminační reakci a dále pomocí Ramanovy a IČ spektroskopie, která prokázala shodný kation v případě komplexů **1-4** a vznik nové, silně absorbující vazby C=O v komplexech **5** a **6**. Molekulová struktura komplexů **1-4**; **6**; **8** a **9** byla prokázána pomocí SC-XRD analýzy. Vybrané komplexy byly testovány pro katalytickou *transfer cyklizační dehydrogenaci* 2-(benzylidenamino)-*N*-propylanilinu. Výsledná konverze dosahovala za nastavených podmínek téměř 100 % a nebylo tedy možné posoudit vliv charakteru komplexu, resp. ligandu na výslednou konverzi. Posledním dílčím cílem byla syntéza nových netradičních a ambifilních ligandů. První série nových ligandů obsahuje fragment  $\text{Ph}_2\text{PCH}_2$ . Pouze nová sloučenina  $[\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{BCy}_2]$  (**L**<sup>3</sup>) vykazuje ambifilní charakter, nicméně při snaze připravit Ru-komplex bylo zjištěno, že je tato látka velmi nereaktivní, pravděpodobně intra- nebo intermolekulárně koordinovaná. Změnou stechiometrie byl připraven publikovaný borát  $[\text{Li}(\text{TMEDA})_2][(\text{Ph}_2\text{PCH}_2)_2\text{BCy}_2]$  (**L**<sup>4</sup>), který obsahuje dva koordinačně volné fosfanové fragmenty. Netradiční chelatující ligand  $\{[2,6-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3]\text{SnCH}_2\text{PPh}_2\}$  (**L**<sup>5</sup>) byl již v této práci využit pro přípravu trimetalického komplexu  $[(\eta^6\text{-}p\text{-cymen})\text{Ru}(\text{L}^5)\text{Cl}][(\eta^6\text{-}p\text{-cymen})\text{RuCl}_3]$  (**10**). Reakcí 2-pyridyllithia s ekvivalentem  $\text{B}(\text{Cy})_2\text{Cl}$  byla obdržena směs dvou látek, které byly separovány pomocí  $\text{CH}_3\text{CN}$ . Sloučenina  $[2-(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})\text{BCy}_2.\text{ClBCy}_2]$  (**L**<sup>6</sup>) tvoří v pevné fázi stabilní pětičlenný heterocyklický kruh atomů N-B-Cl-B-C. Toto uspořádání je pro zamýšlení sloučeniny jako ligandu omezující. Druhou složkou směsi byl hydrolyzovaný borát  $\text{H}\{[2-(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})]_2\text{BCy}_2\}$  (**L**<sup>7H</sup>) s intramolekulární vodíkovou vazbou N-H-N. Při změně stechiometrie ve prospěch 2-pyridyllithia byla získána analogická lithná sloučenina  $[\text{Li}(\text{THF})_2]\{[2-(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})]_2\text{BCy}_2\}$  (**L**<sup>7</sup>). Lze se tedy domnívat, že stechiometrická reakce (poměr 1:1) 2-pyridyllithia s  $\text{B}(\text{Cy})_2\text{Cl}$  vede k přípravě sloučenin **L**<sup>6</sup> a **L**<sup>7</sup>, která z důvodu provedených separací hydrolyzuje na izolovaný produkt **L**<sup>7H</sup>. Všechny tyto sloučeniny byly charakterizovány pomocí  $^1\text{H}$  a  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR spektroskopie a byl změřen bod tání/dekompozice. Ve všech případech bylo s úspěchem využito multinukleární NMR spektroskopie jader  $^7\text{Li}$ ,  $^{11}\text{B}$ ,  $^{31}\text{P}$  a  $^{119}\text{Sn}$ . V případě sloučenin **L**<sup>4</sup>, **L**<sup>5</sup>, **L**<sup>6</sup> a **L**<sup>7H</sup> byly připraveny monokrystaly použité pro SC-XRD analýzu.

# Literatura

- [1] <https://www.osel.cz/7829-zahada-homerovy-chimery-horici-skala-a-ruthenium.html>
- [2] G. Etiope, A. Ionescu, *Geofluids*, **2015**, 15, 438–452
- [3] A. K. Sahu, D. K. Dash, K. Mishra, S. P. Mishra, R. Yadav, P. Kashyap. *Properties and Applications of Ruthenium, Noble and Precious Metals - Properties, Nanoscale Effects and Applications*, **2018**, IntechOpen, str. 377-378
- [4] W. M. Haynes, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, edice 97, **2016-2017**, str. 14-17, ISBN-13: 978-1498754286
- [5] [https://en.wikipedia.org/wiki/Prices\\_of\\_chemical\\_elements](https://en.wikipedia.org/wiki/Prices_of_chemical_elements)
- [6] [www.mindat.org](http://www.mindat.org)
- [7] P. Kumar, R. K. Gupta, D.S. Pandey, *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, 43, 707-733
- [8] B. Therrien, *Coordination Chemistry Reviews*, **2009**, 253, 493–519
- [9] G. Huttner, S. Lange, *Acta Cryst.*, **1972**, B28, 2049-2060
- [10] P. D. Smith, A. H. Wright, *Journal of Organometallic Chemistry*, **1998**, 559, 141-147
- [11] W.-G. Jia, H. Zhang, T. Zhang, D. Xie, S. Ling, E.-H. Sheng, *Organometallics*, **2016**, 35, 503–512
- [12] M. U. Raja, B. Therrien, G. Süss-Fink, *Inorganic Chemistry Communications*, **2013**, 29, 194–196
- [13] M. J. Chow, C. Licon, D. Y. Q. Wong, G. Pastorin, C. Gaiddon, W. H. Ang, *J. Med. Chem.* **2014**, 57, 6043–6059
- [14] T. Irrgang, S. Keller, H. Maisel, W. Kretschmer, R. Kempe, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 4225.
- [15] C. Bianchini, D. Gatteschi, G. Giambastiani, I. G. Rios, A. Ienco, F. Laschi, C. Mealli, A. Meli, L. Sorace, A. Toti, F. Vizza, *Organometallics* **2007**, 26, 728.
- [16] T. S. Ramos, D. M. Luz, R. D. Nascimento, A. K. Silva, L. M. Lião, V. M. Miranda a další, *Journal of Organometallic Chemistry*, **2019**, 892 (2019) 51-65
- [17] A. C. Hillier, H. M. Lee, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *Organometallics*, **2001**, 20, 4246–4252
- [18] J. Brugos, J. A. Cabeza, P. García-Álvarez, E. Pérez-Carreño, D. Polo, *Dalton Trans.*, **2018**, 47, 4534–4544
- [19] D. Das, S. S. Mohapatra, S. Roy, *Chem. Soc. Rev.*, **2015**, 44, 3666-3690
- [20] B. Yiğit, Y. Işık, D. B. Celepci, E. Evren, M. Yiğit, N. Gürbüz, İ. Özdemir, *Inorganica Chimica Acta*, **2020**, 499, 119199, 1-8
- [21] V. H. Mai, G. I. Nikonov, *Organometallics*, **2016**, 35, 943–949

- [22] P. Frisch, T. Szilvási, S. Inoue, *Chem. Eur.J.*, **2020**, 26, 6271–6278
- [23] M. Aman, J. Tremmel, L. Dostál, M. Erben, J. Tydlitát, J. Jansa, R. Jambor, *ChemCatChem*, **2019**, 11, 4624–4630
- [24] D. Yadav, D. Singh, D. Sarkar, S. Sinhababu, M. K. Sharma, S. Nagendran, *Journal of Organometallic Chemistry*, **2019**, 888, 37-43
- [25] Z. Padělková, I. Císařová, K. Fejfarová, J. Holubová, A. Růžicka, J. Holeček, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **2007**, 72, 629-636
- [26] B. L. L. Réant, S. T. Liddle, D. P. Mills, *Chem. Sci.*, **2020**, 11, 10871-10886
- [27] J. Martincová, R. Dostálová, L. Dostál, A. Růžicka, R. Jambor, *Organometallics*, **2009**, 28, 4823–4828
- [28] V. Deáky, M. Schürmann, K. Jurkschat, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, 635, 1380-1383
- [29] M. Novák, M. Bouška, L. Dostál, M. Lutter, K. Jurkschat, J. Turek, F. De Proft, Z. Růžicková, R. Jambor, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2017**, 1292-1300
- [30] J. Brugos, J. A. Cabeza, P. García-Álvarez, E. Pérez-Carreño, D. Polo, *Dalton Trans.*, **2018**, 47, 4534–4544
- [31] M. V. Ovchinnikov, D. P. Klein, I. A. Guzei, M.-G. Choi, R. J. Angelici, *Organometallics*, **2002**, 21, 617
- [32] B. Therrien, T.-T. Thai, J. Freudenreich, G. Süss-Fink, S. S. Shapovalov, A. A. Pasynskii, L. Plasseraud, *Journal of Organometallic Chemistry*, **2010**, 695, 409–414
- [33] N. Aldeghi, D. Romano, C. Marschner, S. Biswas, S. Chakraborty, S. Prince, S. Ngubane, B. Blom, *Journal of Organometallic Chemistry*, **2020**, 916, 1212142, 1-11
- [34] G. Albertin, S. Antoniutti, J. Castro, S. Da Lio, *Organometallics*, **2013**, 32, 3651–36]]
- [35] A. Amgoune, D. Bourissou, *Chem. Commun.*, **2011**, 47, 859–871
- [36] G. Bouhadir, D. Bourissou, *Chem. Soc. Rev.*, **2016**, 45, 1065-1079
- [37] S. Bontemps, H. Gornitzka, G. Bouhadir, K. Miqueu, D. Bourissou, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2006**, 45, 1611.
- [38] G. Aullon, S. Alvarez, *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 3137
- [39] D. H. A. Boom, A. W. Ehlers, M. Nieger, M. Devillard, G. Bouhadir, D. Bourissou, J. C. Slootweg, *ACS Omega*, **2018**, 3, 3945–3951
- [40] J. Vergnaud, T. Ayed, K. Hussein, L. Vendier, M. Grellier, G. Bouhadir, J.-C. Barthelat, S. Sabo-Etienne, D. Bourissou, *Dalton Trans.*, **2007**, 2370–2372
- [41] P. B. Arockiam, C. Bruneau, P. H. Dixneuf, *Chem. Rev.*, **2012**, 112, 5879–5918
- [42] S. Murai, F. Kakiuchi, S. Sekine, Y. Tanaka, A. Kamatani, M. Sonoda, N. Chatani, *Nature*, **1993**, 366, 529.

- [43] B. Sundararaju, M. Achard, G. V. M. Sharma, C. Bruneau, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 10340–10343
- [44] L. Ackermann, A. V. Lygin, N. Hofmann, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2011**, 50, 6379.
- [45] B. Li, H. L. Feng, S. S. Xu, B. Q. Wang, *Chem.-Eur. J.*, **2011**, 17, 12573.
- [46] A. Seidel (ed.), *Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology*, Wiley, New York, vol. 26, 920–958
- [47] L. Delaude, A. Demonceau, A. F. Noels, *Chem. Commun.*, **2001**, 986–987.
- [48] R. Castarlenas, C. Vovard, C. Fischmeister, P. H. Dixneuf, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 4079–4089.
- [49] F. Quintin, J. Pinaud, F. Lamaty, X. Bantreil, *Organometallics*, **2020**, 39, 636–639
- [50] T. Opstal, K. Couchez, F. Verpoort, *Adv. Synth. Catal.*, **2003**, 345, 393–401
- [51] Y. Shvo, D. Czarkie, Y. Rahamim, D. F. Chodosh, *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, 108, 7400–7402.
- [52] P. Kumar, A. K. Singh, S. Sharma, D. S. Pandey, *J. Organomet. Chem.*, **2009**, 696, 3454–3464
- [53] P. Kumar, M. Yadav, A. K. Singh, D. S. Pandey, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2010**, 704–715
- [54] S. Werkmeister, C. Bornschein, K. Junge, M. Beller, *Chem. Eur. J.*, **2013**, 19, 4437
- [55] R. Kuwano, M. Kashiwabara, *Org. Lett.*, **2006**, 8, 2653–2655
- [56] A. Schlatter, M. K. Kundu, W. D. Woggon, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2004**, 43, 6731–6734
- [57] H. F. Zhou, Z. W. Li, Z. J. Wang, T. L. Wang, L. J. Xu, Y. He, Q. H. Fan, J. Pan, L. Q. Gu, A. S. C. Chan, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2008**, 47, 8464–8467
- [58] S. Saranya, R. Ramesh, D. Sémeril, *Organometallics*, **2020**, 39, 3194–3201
- [59] S. Patra, S. K. Singh, *Inorg. Chem.*, **2020**, 59, 4234–4243
- [60] C. Guan, D.-D. Zhang, Y. Pan, M. Iguchi, M. J. Ajitha, J. Hu, H. Li, C. Yao, M.-H. Huang, S. Min, J. Zheng, Y. Himeda, H. Kawanami, K.-W. Huang, *Inorg. Chem.*, **2017**, 56, 438–445
- [61] M.-L. Hu, V. Safarifard, A. Morsali, T.-L. Shao, X.-C. Li, *Inorganic Chemistry Communications*, **2013**, 37, 189–192
- [62] J. M. Gichumbi, B. Omondi, G. Lazarus, M. Singh, N. Shaikh, H. Y. Chenia, H. B. Friedrich, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2017**, 643, 699–711
- [63] S. S. Shapovalov, O. G. Tikhonova, A. V. Kolos, A. A. Pasynskii, I. V. Skabitsky, G. L. Denisov, V. A. Grinberg, *Polyhedron*, **2018**, 149, 73–78
- [64] L. Vandenburg, M. R. Buck, D. A. Freedman, *Inorganic Chemistry*, **2008**, 47, 20, 9134–9136

- [65] K. S. Coleman, J. Fawcett, J. H. Holloway, E. G. Hope, D. R. Russell, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1997**, 3557–3562
- [66] D. G. Gillingham, O. Kataoka, S. B. Garber, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 12288-12290
- [67] S. Y. Zhang, F. M. Zhang, Y. Q. Tu, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 1937
- [68] A. Altomare, G. Cascarone, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, M. C. Burla, G. Polidori, M. Camalli, *J. Appl. Crystallogr.* **1994**, 27, 1045-1050
- [69] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, A Program for Crystal Structure Refinement, University of Göttingen, Germany, **1997**
- [70] P. Coppens, *Crystallographic Computing* (F. R. Ahmed, S. R. Hall, C. P. Huber), Munksgaard, Copenhagen, **1970**
- [71] Y.-W. Dong, R.-Q. Fan, P. Wang, L.-G. Wei, X.-M. Wang, H.-J. Zhang, S. Gao, Y.-L. Yang, Y.-L. Wang, *Dalton Trans.*, **2015**, 44, 5306–5322
- [72] J. T. B. H. Jastrzebski, P. A. van der Schaaf, J. Boersma, G. van Koten, *Organometallics*, **8**, **1989**, 1373-1375
- [73] P. Chen, Z. Yue, J. Zhang, X. Lv, L. Wang, J. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, 55, 13316-13320
- [74] J. C. Thomas, J. C. Peters, *Inorganic Chemistry*, 42, 17, **2003**, 5055-5073
- [75] P. Pyykkö, M. Atsumi, *Chem. Eur. J.*, **2009**, 15, 186
- [76] A. P. Singh, H. W. Roesky, E. Carl, D. Stalke, J.-P. Demers, A. Lange, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 4998–5003
- [77] C. Taube, K. Schwedtmann, M. Noikham, E. Somsook, F. Hennersdorf, R. Wolf, J. J. Weigand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, 3585-3591
- [78] D. H. Johnston, D. F. Shriver, *Inorganic Chemistry*, 32, 6, **1993**, 1045-1047
- [79] F. Bertini, V. Lyaskovskyy, B. J. J. Timmer, F. J. J. de Kanter, M. Lutz, A. W. Ehlers, J. C. Slootweg, K. Lammertsma, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 201-204
- [80] C. A. Vock, P. J. Dyson, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2007**, 633,640-642
- [81] S.S. Shapovalov, O. G. Tikhonova, A. A. Pasynskii, I. V. Skabitskii, S. G. Sakharov, *RUSSIAN JOURNAL OF COORDINATION CHEMISTRY*, **2018**, 44, 12, 709-715
- [82] C. Liu, M. Achtenhagen, M. Szostak, *Organic Letters*, **2016**, 18, 10, 2375-2378
- [83] T. G. Hodgkins, D. R. Powell, *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 2140-2148

# Příloha

## Vybrané charakterizační údaje prekurzorů a komplexů **1** až **6**

Tabulka 10  $^1\text{H}$  NMR data vybraných funkčních skupin sloučenin **1** až **6** (v  $\text{CDCl}_3$ ), výchozího ligandu  $\text{L}^1$  a prekurzoru  $[(\eta^6\text{-}p\text{-cymen})\text{RuCl}_2]_2$

$\delta$ (ppm)	$[(\eta^6\text{-}p\text{-cymen})\text{RuCl}_2]_2$	$\text{L}^1$	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>
CH=N	-	8,14	8,65	8,49	8,25	8,28	7,68	7,61
OCH <sub>3</sub>	-	3,94	4,36	4,33	4,38	4,21	-	-
CH(cymen)1	5,25	-	4,96	4,70	5,15	4,86	4,82	4,71
CH(cymen)2	5,39	-	5,12	5,35	5,24	5,08	4,87	5,03
CH(cymen)3	-	-	5,41	5,57	5,42	5,37	5,26	5,60
CH(cymen)4	-	-	5,82	5,79	5,71	5,80	6,42	6,06

Tabulka 11  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR data vybraných funkčních skupin sloučenin **1** až **6** (v  $\text{CDCl}_3$ )

$\delta$ (ppm)	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>
CH=N	172,2	170,5	174,2	164,1	175,4	166,6
OCH <sub>3</sub>	59,0	59,3	62,2	50,8	-	-
C=O	-	-	-	-	172,9	165,6

Tabulka 12  $^{15}\text{N}$  NMR data sloučenin **1** až **6** (v  $\text{CDCl}_3$ )

$\delta$ (ppm)	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>
N(pyridin)	-110,3	-110,3	-107,9	-114,8	-124,7	-131,0
N(imin)	-166,7	-170,3	-167,9	-166,9	-182,1	-194,3

Tabulka 13 Energie vybraných valenčních vibrací ve spektrech IČ (ATR) sloučenin **1** až **6** (v  $\text{CDCl}_3$ ) a výchozího ligandu  $\text{L}^1$

$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\text{L}^1$ [71]	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>
$\nu$ C=N(imin)	1647	1613	1616	1612	1615	1615	1616
$\nu$ C=N(py)	1589	1584	1581	1575	1576	1590	1570



Tabulka 14 Délky vybraných vazeb sloučenin **1**, **2**, **3**, **4** a **6**

d (Å)	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>6</b>
Ru1-N1	2,124(2)	2,108(2)	2,140(4)	2,114(1)	2,110(2)
Ru1-N2	2,097(2)	2,096(1)	2,111(4)	2,103(2)	2,110(2)
C5-O1	1,336(4)	1,333(3)	1,340(5)	1,332(3)	1,242(3)

*Vybrané charakterizační údaje prekurzorů a komplexů **7** až **10***

Tabulka 15  $^1\text{H}$  NMR data vybraných funkčních skupin sloučenin **7** až **10** (v  $\text{CDCl}_3$ ) a výchozího ligandu  $\text{L}^2$

$\delta$ (ppm)	$\text{L}^2$	<b>7</b>	<b>8</b>	<b>9</b>	<b>10</b>
$\text{NCH}_2$	3,32	3,25; 4,25	3,10; 4,61	3,43; 3,49; 4,16; 4,41	3,15; 3,45

Tabulka 16  $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$  NMR data vybraných funkčních skupin sloučenin **7** až **10** (v  $\text{CDCl}_3$ ) a výchozího ligandu  $\text{L}^2$

$\delta$ (ppm)	$\text{L}^2$	<b>7</b>	<b>8</b>	<b>9</b>	<b>10</b>
$^{119}\text{Sn}1$	155,6 (tol-8d)	-128,2	-186,5	14,3	2,6
$^{119}\text{Sn}2$	-	-	-	-192,6	-

Tabulka 17 Délky vybraných vazeb (Å) a úhlů ( $^\circ$ ) sloučenin **7** až **9** a výchozího ligandu  $\text{L}^2$

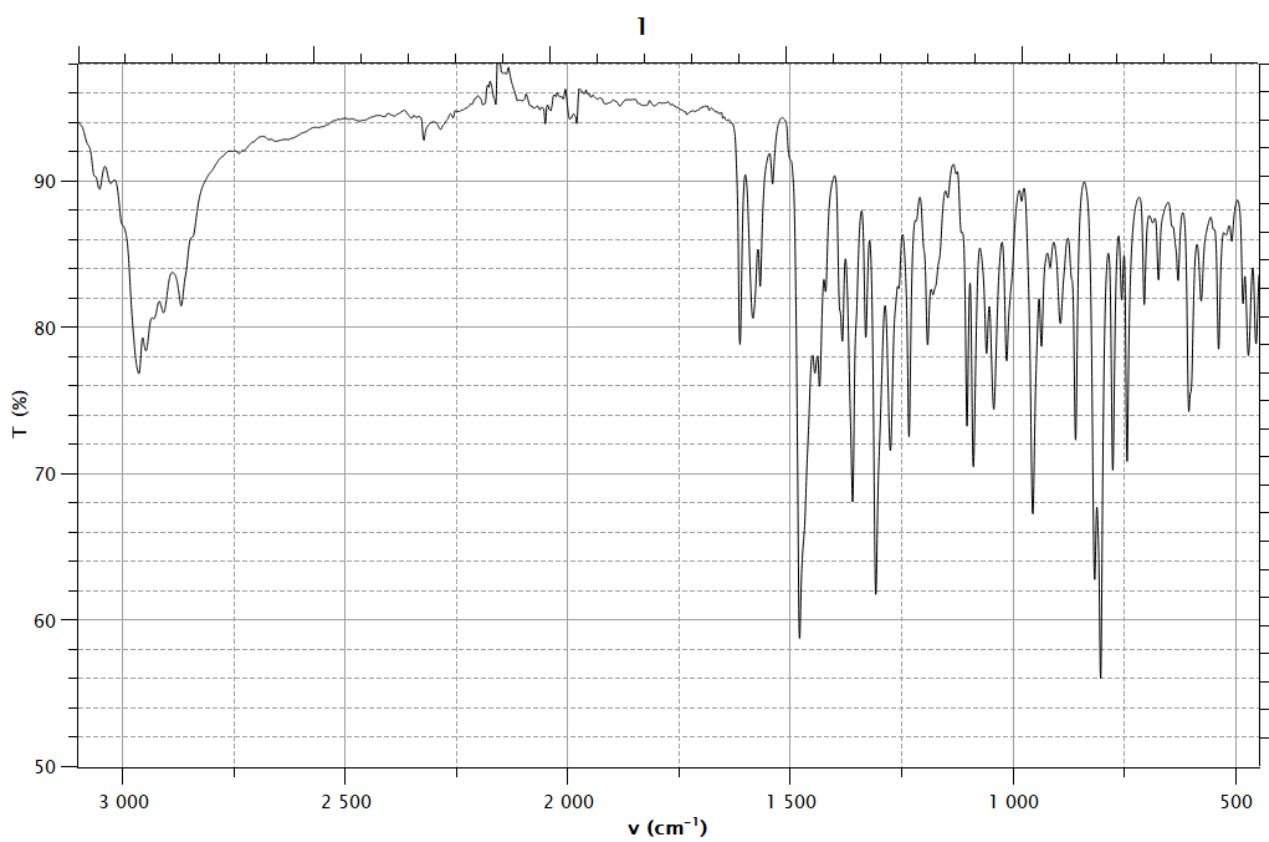
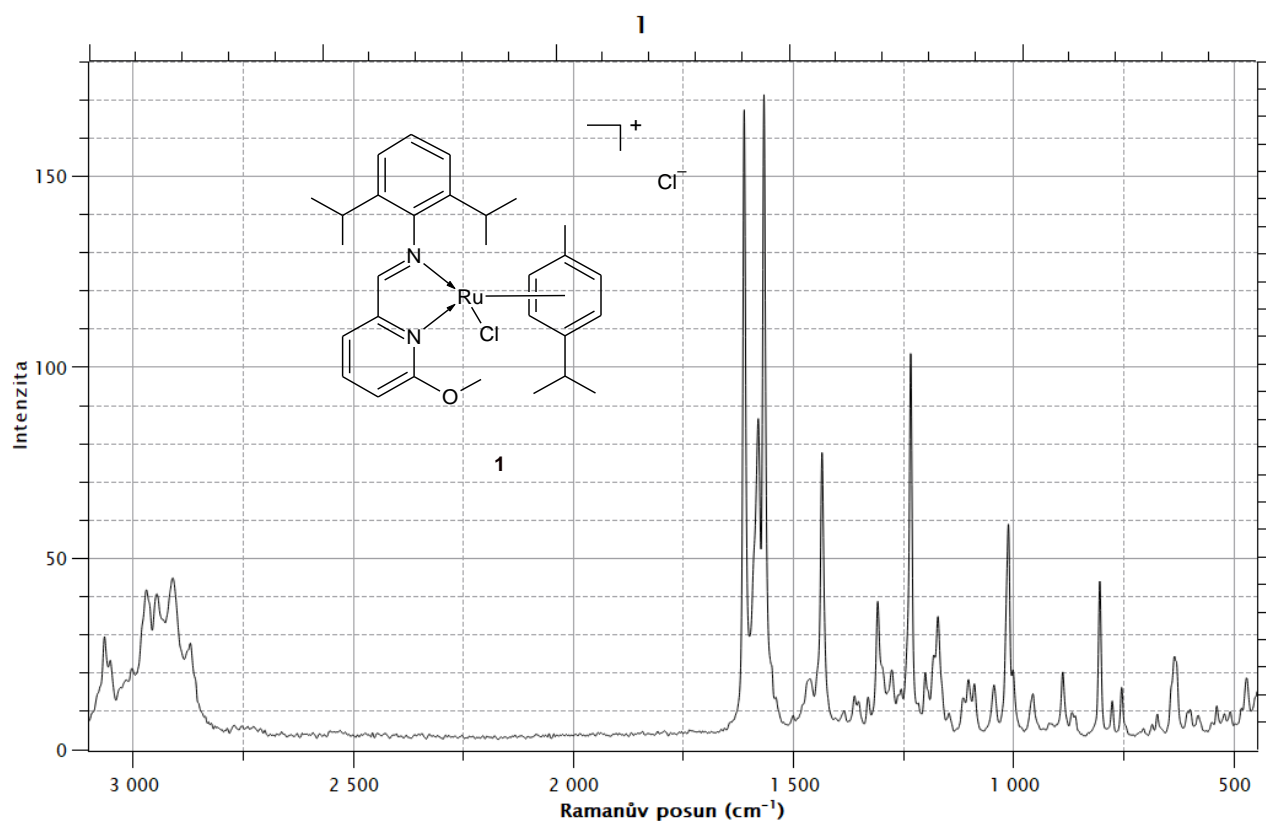
	$\text{L}^2$ [72]	<b>7</b> [27]	<b>8</b>	<b>9</b>
Sn1-Ru1	-	2,5934(3)	2,604(1)	2,6092(5)
N1-Sn1	2,525(8)	2,492(3)	2,52(1)	2,488(3)
N2-Sn1	2,602(8)	2,542(3)	2,63(1)	2,527(2)
N1-Sn1-N2	143,0(4)	137,06(9)	131,8(4)	134,29(9)
C1-Sn1-Cl1	95,0(3)	115,71(9)	115,3(4)	119,28(8)

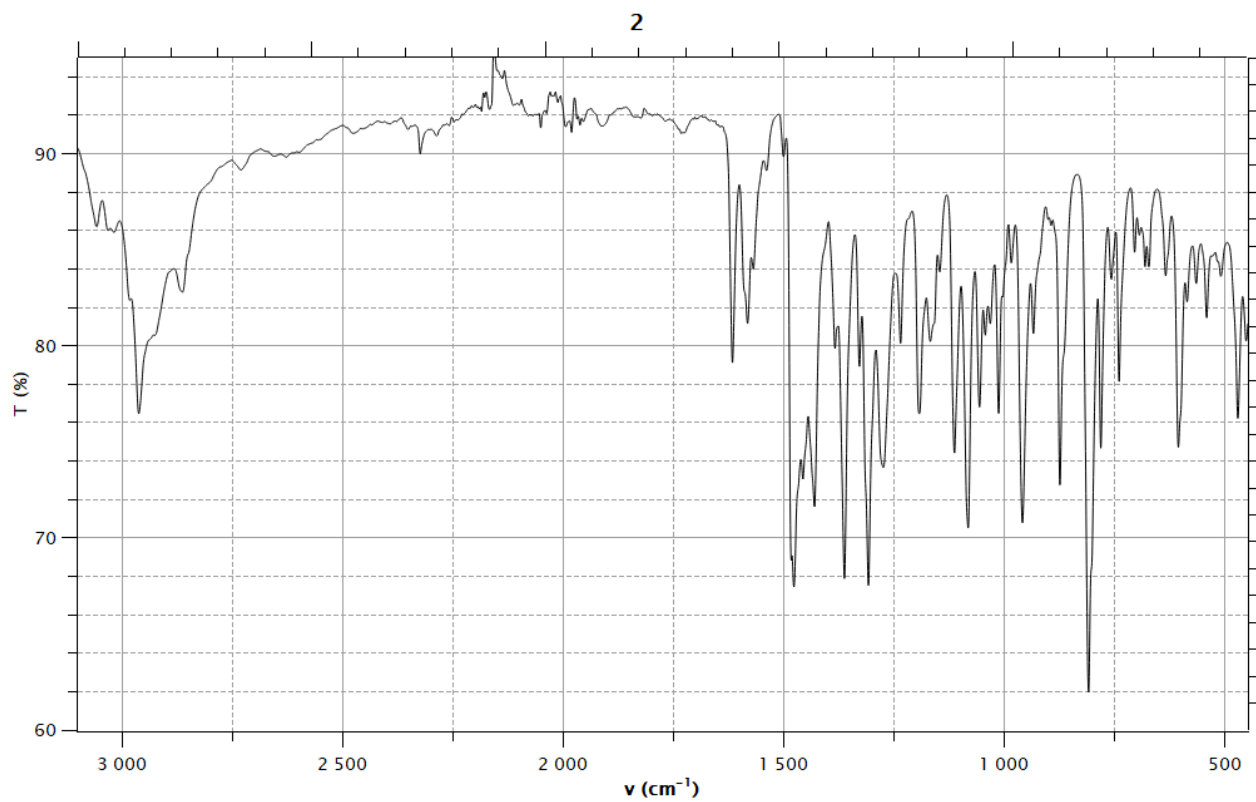
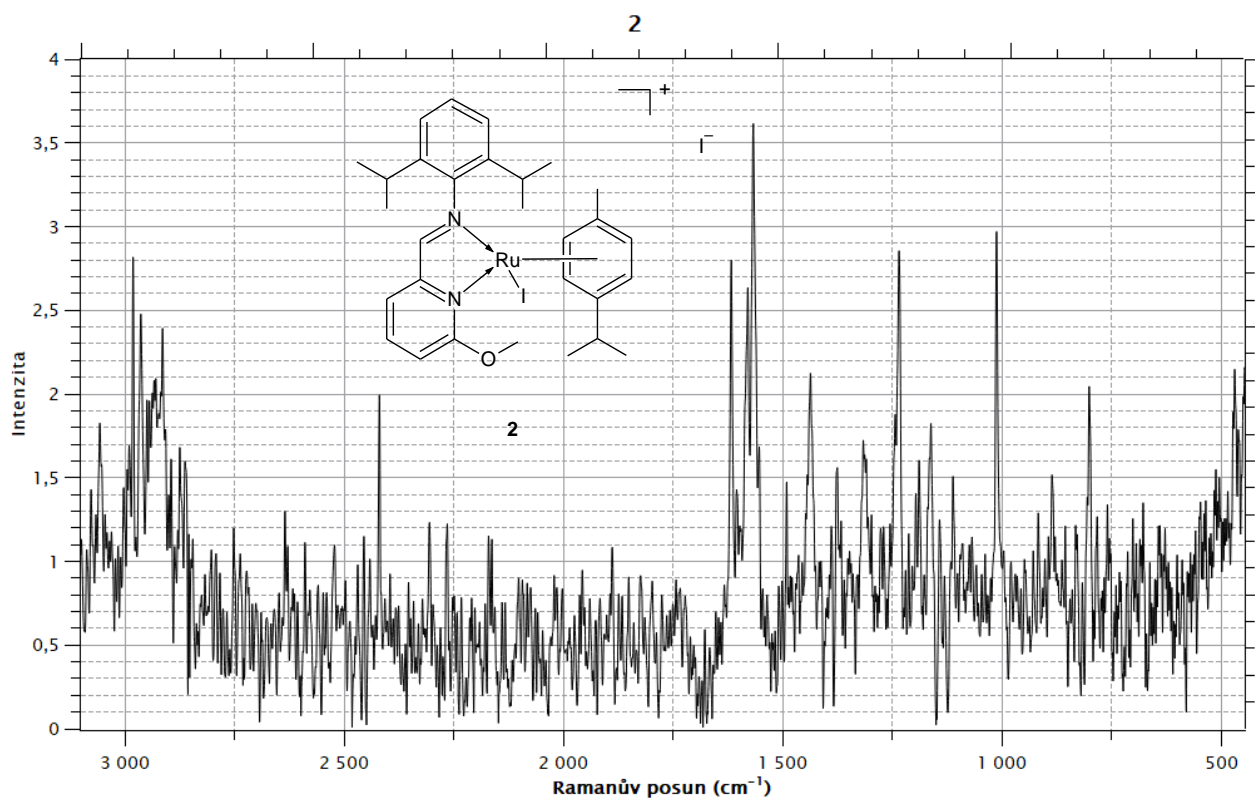
*Vybrané charakterizační údaje sloučenin  $\text{L}^3$  až  $\text{L}^7$*

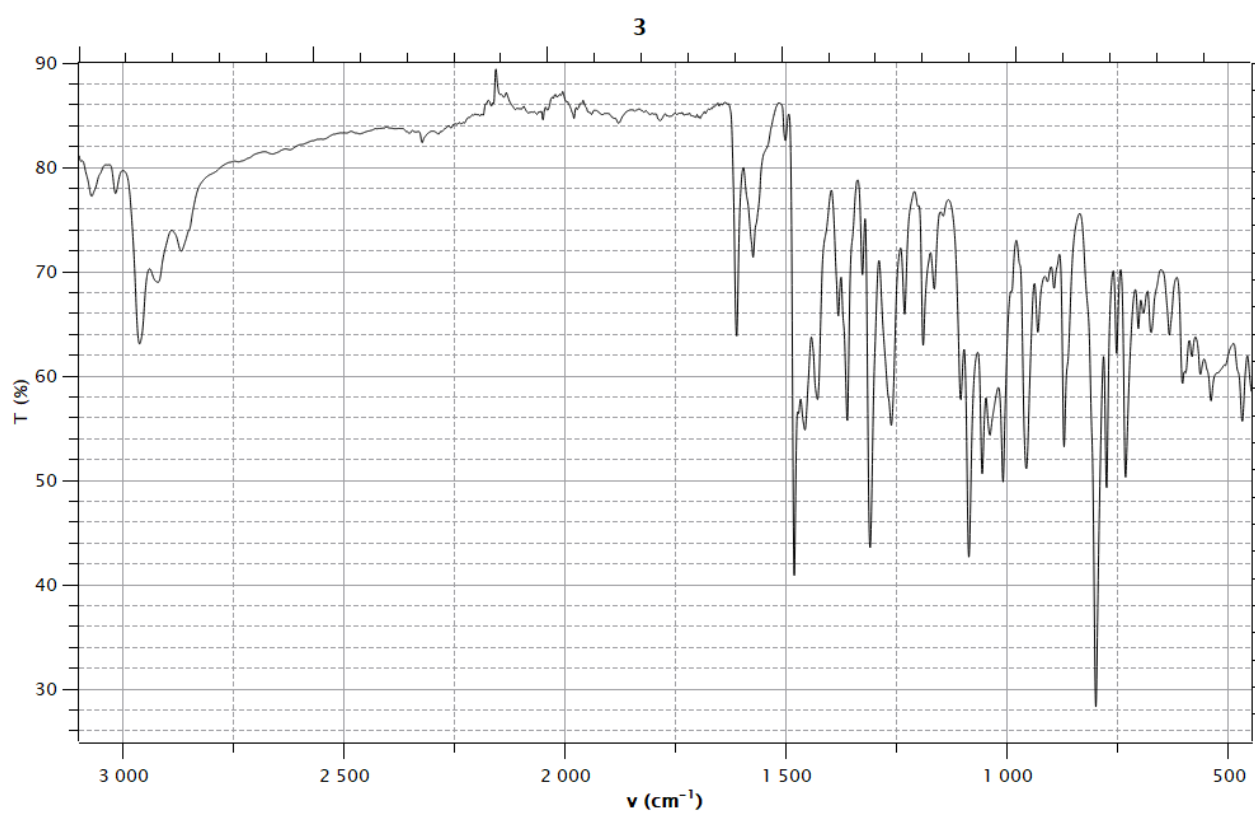
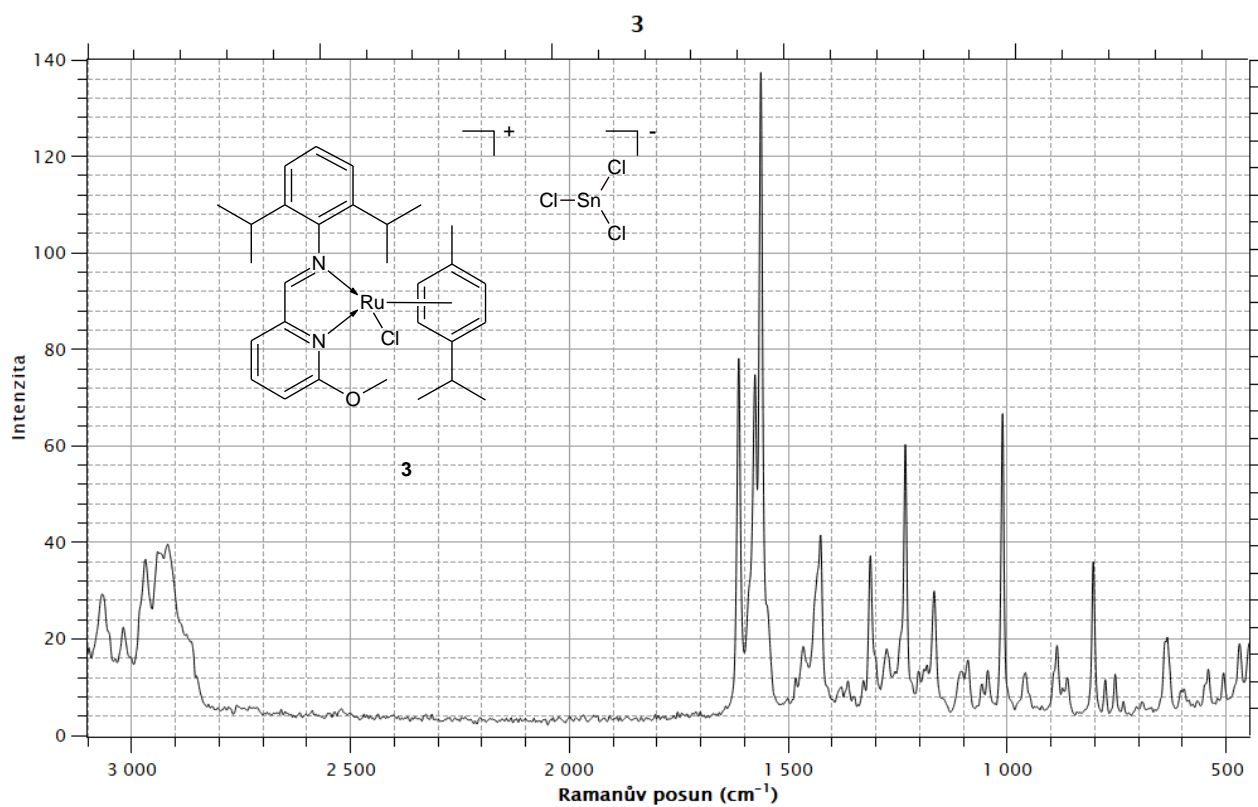
Tabulka 18  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ ,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  a  $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$  NMR data sloučenin  $\text{L}^3$  až  $\text{L}^7$  (v  $\text{C}_6\text{D}_6$ )

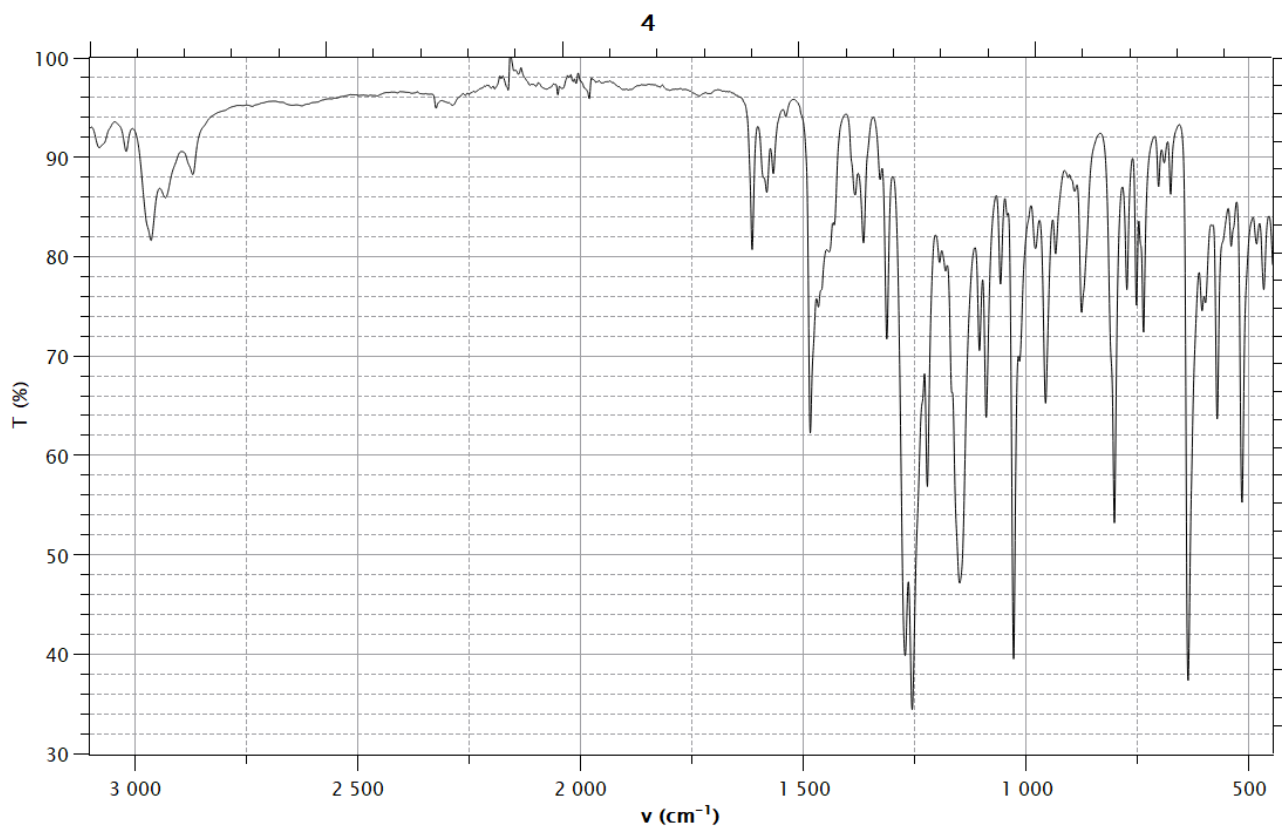
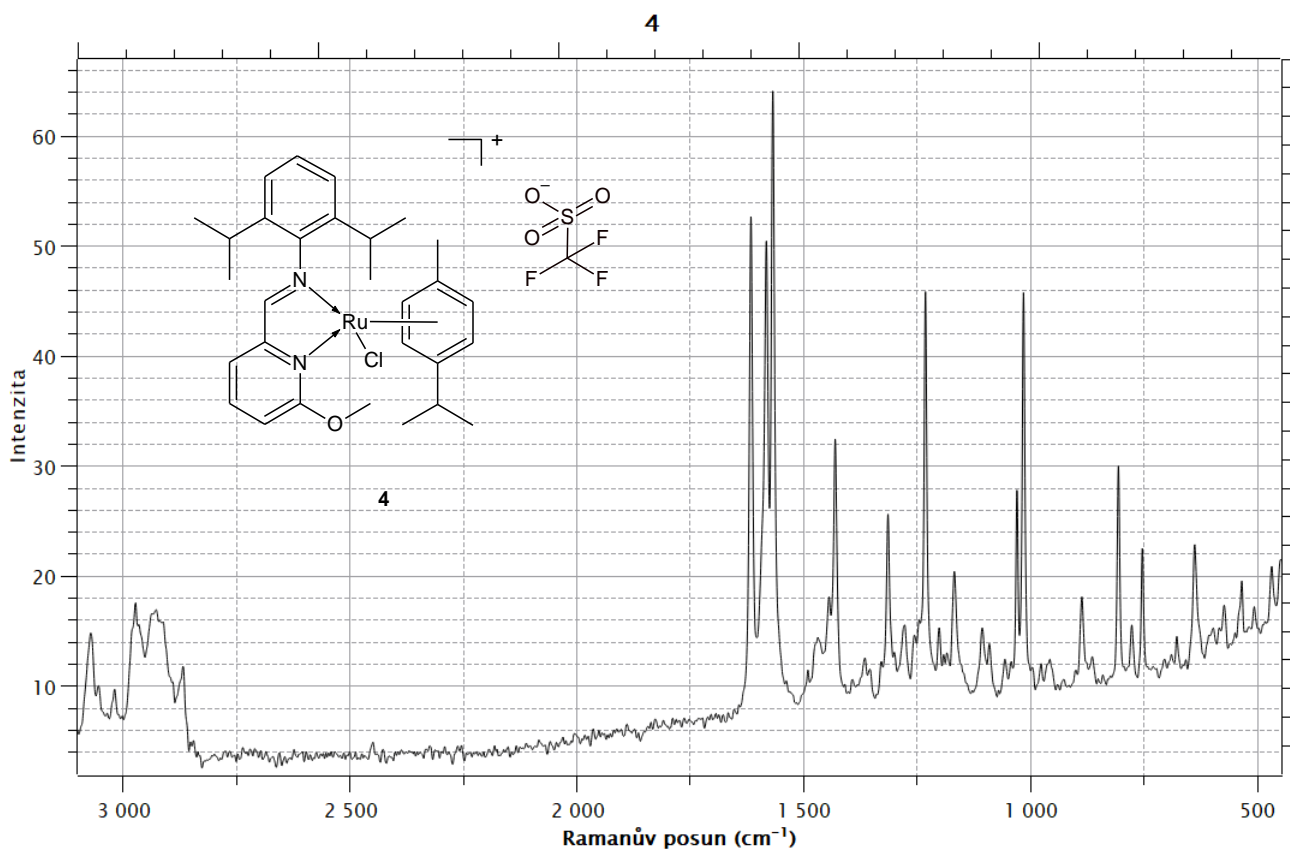
$\delta$ (ppm)	$\text{L}^3$	$\text{L}^4$	$\text{L}^5$	$\text{L}^6$	$\text{L}^7\text{H}$	$\text{L}^7$
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$	-14,4	-13,2	-	-17,9; 19,8	-12,5	-8,5
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$	11,6	-8,6	-11,2	-	-	-
$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$	-	-	209,3	-	-	-

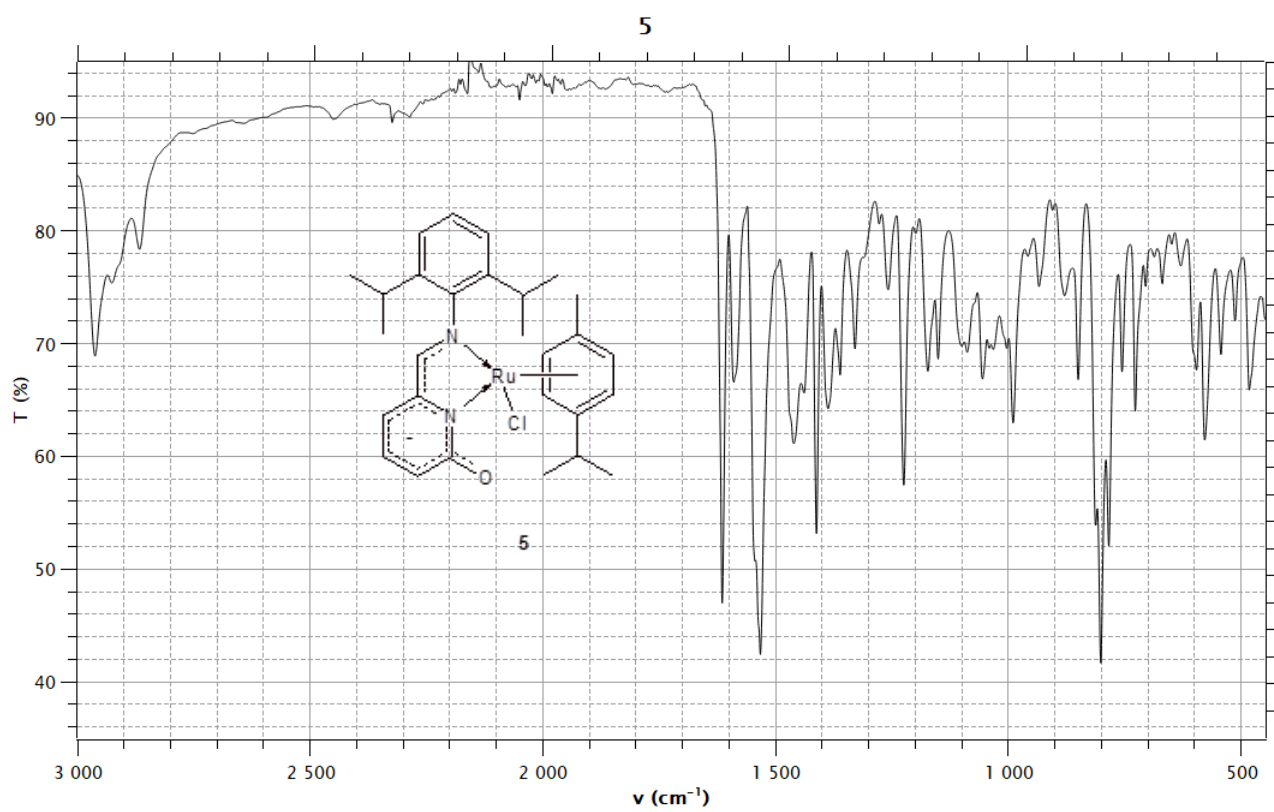
Spektra Ramanovy a infračervené spektroskopie komplexů 1 až 6



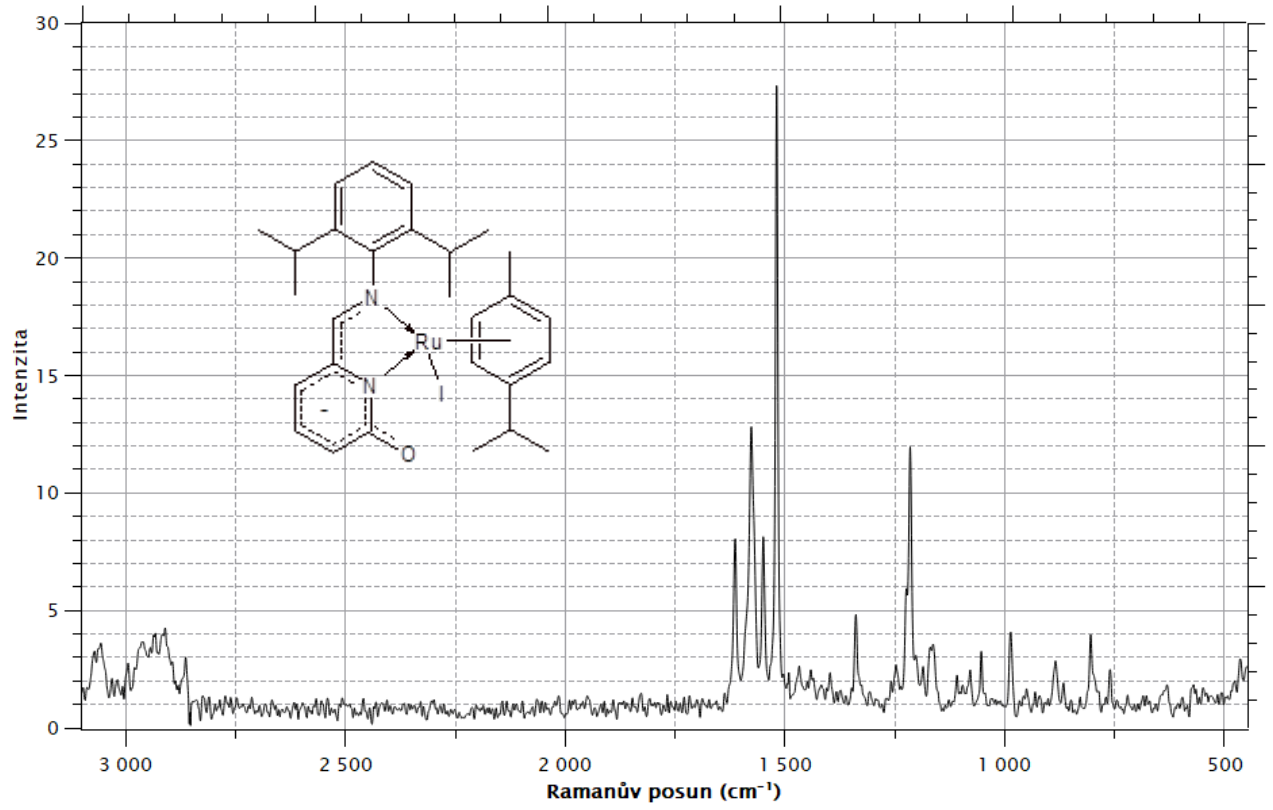








6



6

