

UNIVERZITA PALACKÉHO V OLMOUCI

PŘÍRODOVĚDECKÁ FAKULTA

KATEDRA ANORGANICKÉ CHEMIE



**KOMPLEXY RUTHENIA A RHODIA S O A N-DONOROVÝMI
LIGANDY, JEJICH PŘÍPRAVA, CHARAKTERIZACE A BIOLOGICKÁ
AKTIVITA**

DIPLOMOVÁ PRÁCE

AUTOR PRÁCE: Bc. Jakub Pastva
STUDIJNÍ OBOR: Anorganická chemie
VEDOUCÍ PRÁCE: RNDr. Miroslava Matiková-Mařarová, Ph.D.

OLMOUC 2010

Prohlašuji, že předložená práce je mým původním autorským dílem, které jsem vypracoval samostatně. Veškerou literaturu a další zdroje, z nichž jsem při zpracování čerpal, v práci řádně cituji a jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

V Olomouci dne 26. 4. 2010

.....

(podpis)

Poděkování

Děkuji vedoucí mé diplomové práce RNDr. Miroslavě Matikové – Malarové, Ph.D. a konzultantovi prof. RNDr. Zdeňku Trávníčkovi, Ph.D. za výborné vedení, cenné rady a připomínky. Dále bych rád poděkoval Mgr. Tomáši Šilhovi za hodnotné připomínky při řešení diplomové práce. Dále děkuji paní Pavle Richterové za provedení elementární analýzy, Mgr. Radce Novotné za změření infračervených a Ramanových spekter, Mgr. Pavlu Štarhovi za provedení termické analýzy, paní Marii Šindelářové za změření elektronových spekter a doc. RNDr. Zdeňku Šindelářovi, CSc. za provedená magnetochemická měření.

OBSAH

OBSAH	1
ÚVOD	4
1. RUTHENIUM A RHODIUM.....	5
1.1 Obecné vlastnosti.....	5
1.2 Koordinační chemie ruthenia.....	6
1.3 Koordinační chemie rhodia	7
2 KOMPLEXY RUTHENIA A RHODIA S ACETYLACETONÁTEM JAKO LIGANDEM.....	10
2.1 Ru ^{III} komplexy	10
2.1.1 Komplexy typu [Ru(acac) ₂ (L)] a [Ru(acac) ₂ (L) ₂]	10
2.1.2 Komplexy typu [Ru(acac)(L)] a [Ru(acac)(L) ₂]	13
2.1.3 Dimery složení [(acac) ₂ -Ru-(L)-Ru-(acac) ₂]	15
2.1.4 Dimery složení [(acac)(L)Ru-(L)-Ru(L)(acac)].....	16
2.2 Ru ^{II} komplexy.....	17
2.2.1 Komplexy typu [Ru(acac) ₂ (L)] a [Ru(acac) ₂ (L) ₂]	17
2.2.2 Komplexy typu [Ru(acac)(L)] a [Ru(acac)(L) ₂]	19
2.2.3 Komplexy typu [Ru(acac)(L) ₃].....	21
2.2.4 Komplexy typu [(acac) ₂ Ru-(L)-Ru(acac) ₂].....	23
2.2.5 Komplexy typu [(acac) ₂ (L)Ru-(L)-Ru(L)(acac)].....	23
2.3 Rh komplexy.....	25
2.3.1 Rh ^I komplexy typu [Rh(acac)(L)]	25
3 BIOLOGICKÉ VLASTNOSTI KOMPLEXŮ RUTHENIA A RHODIA S O A N-DONOROVÝMI LIGANDY	26
3.1 Protinádorové vlastnosti ruthenia a rhodia	26
3.1.1 Ruthenium.....	26
3.1.2 Rhodium.....	27

3.2 Ostatní biologické aktivity.....	29
3.2.1 Ruthenium.....	29
3.2.2 Rhodium.....	32
4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	33
4.1 Použité chemikálie.....	33
4.2 Příprava sloučenin ruthenia	33
4.2.1 Příprava komplexů typu $[\text{Ru}(\text{R-Bap})(\text{acac})\text{Cl}_2\text{X}]$	33
4.2.2 Příprava komplexů typu $[\text{Ru}(\text{R-Bap})_2(\text{acac})\text{Cl}_2]$	35
4.2.3 Příprava komplexů typu $[\text{Ru}(\text{R-Bap})_3\text{Cl}_3]$	38
4.3 Příprava sloučenin rhodia	38
4.3.1 Příprava komplexů typu $[\text{Rh}(\text{R-Bap})(\text{acac})\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})]$	38
4.3.2 Příprava komplexů typu $[\text{Rh}(\text{R-Bap})_2(\text{acac})\text{Cl}_2]$	39
4.4 Metody studia připravených látek	41
5 VÝSLEDKY A DISKUZE	42
5.1 Syntézy komplexů ruthenia	42
5.1.2 Charakteristika komplexů ruthenia(II)	42
5.1.3 Infračervená spektroskopie	44
5.1.4 Vodivostní měření.....	50
5.1.5 Magnetické vlastnosti	50
5.1.6 Elektronová spektroskopie.....	51
5.1.7 Termická analýza	54
5.2 Syntézy komplexů rhodia	56
5.2.1 Charakteristika komplexů rhodia(III).....	56
5.2.2 Infračervená spektroskopie	58
5.2.3 Ramanova spektroskopie	62
5.2.4 Vodivostní měření.....	63
5.2.5 Elektronová spektroskopie.....	64

5.2.6 Termická analýza	65
6 ZÁVĚR.....	67
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	69
ZKRATKY	73

ÚVOD

Mnoho kovů je nepostradatelných pro životní procesy v organizmech. Tato jejich vlastnost byla medicínou ve větší míře využita teprve v druhé polovině minulého století. Souvisí to s objevem cisplatiny $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$, která se stala základem pro vývoj dalších anorganických sloučenin, které by měly prokazatelné biologické vlastnosti. Cisplatina je nejrozšířenějším a nejpoužívanějším lékem proti rakovině. Ale i přes takto velké využití má cisplatina mnoho nedostatků, jako jsou vedlejší účinky a získání rezistence. Jako chemoterapeutika jsou využívány jiné sloučeniny platiny, ale nedosahují účinku cisplatiny. Proto se začaly hledat nové sloučeniny s jinými centrálními atomy, které by mohly být použity jako lék proti nádorovým onemocněním. Klinické testy ukázaly, že komplexy s Fe, Co, Au, Ga atd. dosahují slibných výsledků. Byly zkoumány i sloučeniny ruthenia a rhodia jako potenciální léčiva. Připravila se celá řada sloučenin s biologickou aktivitou. Mezi nejvýznamnější patří komplexy NAMI-A $[\text{H}_2\text{Im}][\text{trans-RuCl}_4(\text{DMSO})\text{HIm}]$ a KP1019 $[\text{H}(\text{Ind})_2][\text{trans-RuCl}_4(\text{Ind})_2]$, které jsou ve stádiu klinických testů jako případné chemoterapeutika. Také byly připraveny komplexy ruthenia a rhodia s antibakteriálními a antimykotickými vlastnostmi [1, 2].

Diplomová práce je rozdělená na část teoretickou a experimentální. Teoretická část pojednává o základních chemických vlastnostech ruthenia a rhodia. Dále obsahuje seznam komplexů s podobnou komplexní sférou jako komplexní sloučeniny připravené v experimentální části diplomové práce. Závěr teoretické části obsahuje informace o biologických vlastnostech komplexů ruthenia a rhodia. V experimentální části se zabývám syntézou nových komplexů ruthenia a rhodia s *O*, *N*-donorovými ligandy, jmenovitě se jedná o deriváty 6-benzylaminopurinu a acetylacetonátu. 6-benzylaminopurin je *N*-donorový ligand, který patří mezi cytokininy, rostlinné hormony, které se podílejí na vývoji a diferenciaci rostlinných buněk. Bylo zjištěno, že cytotoxicita přechodných kovů s benzylaminopuriny jako ligandy je vyšší než samotného kovu [3-10]. Součástí koordinační sféry je také *O*-donorový ligand acetylacetonát. Acetylacetonát patří mezi β -diketonáty, jedná se o bidentátní ligand. Tento ligand jsme zvolili s ohledem na to, abychom pozměnili doposud nejčastěji používané chromofory. Téma bylo zvoleno s ohledem na to, že výzkum biologických vlastností anorganických či organometalických sloučenin je v současné době aktuální téma. Připravené komplexy byly charakterizovány pomocí fyzikálně-chemických metod: elementární analýza, infračervená spektroskopie, Ramanova

spektroskopie, UV-VIS spektroskopie, měření konduktivity, magnetických vlastností termická analýza.

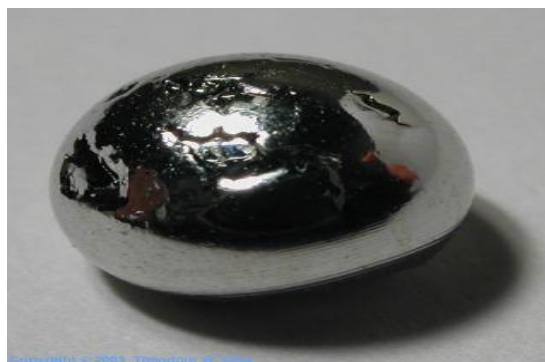
1. RUTHENIUM A RHODIUM

1.1 Obecné vlastnosti

Ruthenium bylo objeveno v rudách pocházejících z Uralu roku 1844 ruským chemikem K. Klausem, který prvek pojmenoval podle své vlasti (Ruthenia = lat. Rusko). Rhodium bylo objeveno spolu s Iridiem roku 1803 v černých zbytcích po zpracování platiny v lučavce královské W. H. Wollastonem, jenž ho pojmenoval podle růžové barvy (Rhodos = řecky růžový) [11-13].

Prvky ruthenium a rhodium jsou součástí osmé, respektive deváté skupiny periodické tabulky prvků. Ve starší literatuře jsou tyto prvky řazeny mezi tzv. „platinové kovy“, což je označení pro kovy páté periody osmé, deváté a desáté skupiny periodické soustavy prvků. Základní vlastnosti těchto kovů jsou shrnuty v **tabulce č. 1**. Jsou to vzácné prvky a v přírodě doprovázejí ostatní „platinové kovy“. Vyskytují se buď v ryzím stavu, nebo jsou obsaženy v rudách, popřípadě je můžeme nalézt ve formě slitin. Hlavními nalezišti těchto kovů jsou Kanada, Jižní Afrika a Rusko. Celkový obsah ruthenia a rhodia v zemské kůře je $1 \cdot 10^{-8}$ %. Oba se získávají z „platinových koncentrátů“, které vznikají při elektrolytické rafinaci niklu v podobě anodických kalů. Tímto procesem se kovy získají v práškové nebo houbové podobě a dále se zpracovávají metodou práškové metalurgie [11-13].

Ruthenium je bílý stříbrolesklý kov (**Obr. č. 1**), mimořádně tvrdý, ale křehký. Krystalizuje v těsném uspořádání hexagonální mřížky. Je to velmi těžce tavitelný kov, podstatně hůře než platina. Jako všechny „platinové kovy“ má schopnost absorpce vodíku a kyslíku. Také má katalytické schopnosti. V nepřítomnosti vzdušného kyslíku je ruthenium stálé dokonce i v lučavce královské. Hlavní způsob využití ruthenia je zvyšování tvrdosti platiny a paladia, může se



Obrázek č. 1 Ruthenium jako prvek [14]

používat také jako katalyzátor některých hydrogenačních reakcí. Průmyslové využití je však minimální, protože je omezeno dostupností a vysokou cenou [11-13].

Rhodium je bílý tažný kov (**Obr. č. 2**). Krystalizuje v krychlovém uspořádání mřížky s plošnou centrací. Koloidní rhodium má výborné katalytické a baktericidní schopnosti. Hlavní využití rhodia je jako katalyzátoru v automobilovém průmyslu a v hydrogenačních reakcích [11-13].



Obrázek č. 2 Rhodium jako prvek [15]

Tabulka č. 1 Některé základní vlastnosti ruthenia a rhodia [11]

Vlastnosti	Ru	Rh
Atomové číslo	44	45
Počet přírodních izotopů	7	1
Atomová hmotnost	101,07	102,905
Elektronová konfigurace	4d ⁷ 5s ¹	4d ⁸ 5s ¹
Elektronegativita	2,2	2,2
Kovový poloměr (pm)	134	134
Molární energie ionizace (kJ·mol ⁻¹)	724	741
Hustota (kg·m ⁻³ , 20°C)	12 410	12 390
Teplota tání (°C)	2 282	1 960
Teplota varu (°C)	4 050	3 760
Měrné teplo (cal/g)	0,0553	0,0591

1.2 Koordinační chemie ruthenia

Ruthenium tvoří rozmanité koordinační sloučeniny v mnoha oxidačních stavech (-II, 0, +I, +II, +III, +V, +VII), ale typická oxidační čísla pro ruthenium jsou +II, +III a +IV.

Chemie ruthenia v oxidačním stavu 0 a +I není moc obsáhlá. Oxidačního čísla 0 ruthenium dosahuje v karbonylech, dále v komplexech, kde vystupují jako ligandy fosfiny a arsiny např. [Ru(CO)₃(PPh₃)₂]. Pro oxidační stav +I je znám komplex [RuBr(CO)]_n, který lze získat působením CO na RuBr₃ za zvýšeného tlaku [13].

Koordinační chemie ruthenia v oxidačním stavu +II je oproti předchozím nepoměrně bohatší. Lze ho pro ruthenium považovat za zcela běžný oxidační stav. Komplexy mají

konfiguraci d^6 , jsou oktaedrické a diamagnetické. Běžnou metodou přípravy těchto komplexů bývá redukce halogenidů Ru^{III} nebo halogenokomplexů za přítomnosti ligandů. Ve velké míře tvoří ruthenium amoniakální a nitrosylové komplexy. $[Ru(NH_3)_6]^{2+}$ a příslušné *tris*-chelátové komplexy s *en*, *bpy* a *phen* ligandy se připravují redukcí $RuCl_3$ zinkovým prachem. Tyto komplexy mohou být využity jako fotokatalyzátory rozkladu vody. Významným komplexem je také pentaamminový derivát $[Ru(NH_3)_5N_2]^{2+}$, jenž je prvním známým komplexem didusíku. Typickým zástupcem nitrosylových komplexů je $[Ru(NH_3)_5NO]^{3+}$, připravuje se reakcí $[Ru(NH_3)_5]^{2+}$ s HNO_3 . Tyto komplexy mají typickou krátkou vzdálenost vazby Ru–N ve skupině Ru–NO [11].

Ruthenité komplexy mají konfiguraci d^5 , jsou nízkospinové a paramagnetické. Důsledkem větší stálosti Ru^{III} je známo více komplexů. Například tvoří rozsáhlé řady halogenidových komplexů, přičemž řada aqua-chloro patří k nejlépe charakterizovaným komplexům Ru^{III} vůbec. Ochotně se koordinuje s *N*-donorovými ligandy. Komplexy dále tvoří s *O*-donorovými ligandy, například β -diketonáty [11, 13].

Čtyřmocné ruthenium tvoří poměrně běžně aniontové komplexy typu $[RuX_6]^{2-}$ ($X = F, Cl$ a Br), které se však poměrně lehce redukují na Ru^{III} . Všechny tyto komplexy jsou oktaedrické, nízkospinové a paramagnetické. Oxidační stav +V je pro ruthenium velmi nevýhodný. Malý počet sloučenin souvisí s malou stálostí oxidačního stavu +V v roztoku. Jedinými prokázanými sloučeninami ruthenia v oxidačním stavu +V jsou oktaedrické částice $[RuF_6]^-$. Zvláštním rysem těchto sloučenin je změna jejich zbarvení podle metody jejich preparace [11, 16].

Skupina ruthenylových komplexů je poměrně omezená. Pro příklad lze uvést červenofialový diamagnetický $Cs_2[RuCl_4O_2]$, který se připravuje z roztoku RuO_4 v konc. HCl přidávkem $CsCl$. V oxidačním stupni +VII ruthenium tvoří většinou fluoridy a oxosloučeniny. V nejvyšším možném oxidačním stavu +VIII ruthenium tvoří pouze pár aduktů RuO_4 s amoniakem, které bývají často výbušné. V **tabulce č. 2** jsou shrnuty oxidační stavy ruthenia spolu s koordinačními čísly a příslušnou geometrií [11, 16].

1.3 Koordinační chemie rhodia

Odlišnost koordinační chemie rhodia od ruthenia je v tom, že oproti rutheniu tvoří rhodium sloučeniny jen do oxidačního čísla +IV. Vyšší oxidační stavy se omezují na hexafluoridy. Nejobvyklejším oxidačním stavem rhodia je +I a +III. Rhodium má mnohem větší sklon k tvorbě komplexních kationtů než prvky předešlých skupin [16].

Rhodium je schopno také méně obvyklých oxidačních čísel 0, -I, ale i nižších. Jako ligandy v těchto komplexech vystupují CO, CN, RCN a terciální fosfany, které jsou schopny stabilizovat nízká oxidační čísla. V běžnějším oxidačním stavu +I rhodium tvoří množství sloučenin, avšak výhradně s π -vazebnými ligandy. Příprava těchto komplexů vychází z redukce $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ v přítomnosti příslušného ligandu. Významným komplexem je karbonylchlorid $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$, který slouží jako vhodná výchozí látka. Zástupcem fosfanových komplexů je Wilkinsonův katalyzátor $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$. Díky katalytickým účinkům tohoto komplexu byla poprvé provedena rychlá homogenní hydrogenace za normální teploty a tlaku. Využívá se také při hydrogenaci složitých molekul ve farmaceutickém průmyslu. Díky těmto výhodným vlastnostem byly zkoumány podobné komplexy rhodia. Jedním z nich je *trans*- $[\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$, který se používá ke katalýze 1-alkenů v tzv. oxo-procesu. Komplexy rhodia v oxidačním stavu +II nemají moc velký význam. Tvoří malý počet čtvercových, paramagnetických komplexů typu $[\text{RhCl}_2\text{L}_2]$ [11, 16].

Oxidační stav +III je pro rhodium stavem, počtem a typem komplexů nejbohatší. Všechny jsou nízkospinové, diamagnetické a oktaedrické. Přípravují se přímo nebo nepřímo z $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Rh^{III} má značnou afinitu k amoniaku a aminům. Tyto komplexy jsou značně kineticky inertní, a proto byly využity při studiu *trans*-efektu. Experimentálně bylo zjištěno, že Rh^{III} ochotně tvoří koordinační vazbu s *P*-, *As*- a *S*-donorovými ligandy. Příkladem může být komplex $[\text{Rh}(\text{SCN})_6]^{3-}$, kde je donorovým atomem síra. Komplexní sloučeniny rhodia s oxidačním stavem +IV mají malý význam. Známé jsou komplexy typu $[\text{RhX}_6]^{2-}$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$) nebo $\text{M}_2[\text{RhF}_6]$. V **tabulce č. 3** jsou shrnuty oxidační stavy rhodia spolu s koordinačními čísly a příslušnou geometrií [11, 16].

Tabulka č. 2 Oxidační stav a stereochemie ruthenia [16]

Oxidační stav	Koordinační číslo	Geometrie	Příklady
Ru ^{-II}	4	tetraedr	[Ru(CO) ₄] ²⁻
Ru ⁰	5	trigonální bipyramida	[Ru(CO) ₃ (PPh ₃) ₂]
Ru ^I			[Ru(NO)(S ₂ CNEt ₂) ₃]
Ru ^{II}	5	oktaedr	[RuCl ₂ (PPh ₃) ₃]
	6	oktaedr	[Ru(NH ₃) ₆] ²⁺
Ru ^{III}	6	oktaedr	[RuCl ₅ H ₂ O] ²⁻
Ru ^{IV}	6	oktaedr	K ₂ [RuCl ₆]
	8		RuO ₂
Ru ^V	5 v plynném stavu		RuF ₅
	6	oktaedr	K[RuF ₆]
Ru ^{VI}	4	tetraedr	RuO ₄ ²⁻
	6	oktaedr	RuF ₆
Ru ^{VII}	4	tetraedr	RuO ₄ ⁻
Ru ^{VIII}	4	tetraedr	RuO ₄

Tabulka č. 3 Oxidační stavy a stereochemie rhodia [16]

Oxidační stav	Koordinační číslo	Geometrie	Příklady
Rh ^{-I}	4	Tetraedr	[Rh(CO) ₄] ⁻
Rh ⁰			[Rh ₆ (CO) ₁₆]
Rh ^I	4	Čtverec	[RhCl(CO) ₂] ₂
	5	trigonální bipyramida	[RhSnCl ₃ (C ₈ H ₁₀) ₂]
Rh ^{II}	4	Čtverec	[Rh{S ₂ C ₂ (CN) ₂ }] ₂ ²⁻
	5	struktura octanu Cu ^{II}	[Rh(OCOR) ₂] ₂
	6	struktura octanu Cu ^{II}	[Rh(OCOCH ₃) ₂ P(PH ₃) ₂]
Rh ^{III}	6	Oktaedr	[RhCl ₆] ³⁻
Rh ^{IV}	6	Oktaedr	K ₂ [RhF ₆]
Rh ^{VI}	6	Oktaedr	RhF ₆

2 KOMPLEXY RUTHENIA A RHODIA S ACETYLACETONÁTEM JAKO LIGANDEM

V této kapitole jsou uvedeny komplexy ruthenia, které byly nalezeny v CSD databázi (Cambridge Structural Database, Version 5.29), tedy byly krystalograficky popsány. Koordinační sféra těchto komplexů obsahuje alespoň jednu molekulu acetylacetonátu a další N nebo O donorové ligandy. Celkem bylo nalezeno 43 komplexů ruthenia, z toho v 27 je ruthenium v oxidačním čísle +III a v 16 případech je ruthenium v oxidačním čísle +II. Tyto komplexy byly rozděleny do podkapitol podle charakteru koordinační sféry. Obrázky struktur byly zhotoveny programem Diamond 3.1e [17]. Atomy vodíku byly v obrázcích vynechány z důvodu přehlednosti.

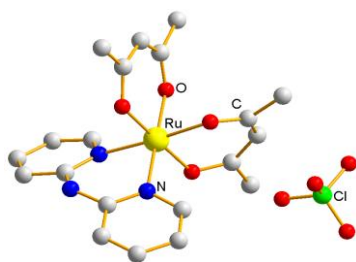
2.1 Ru^{III} komplexy

2.1.1 Komplexy typu $[Ru(acac)_2(L)]$ a $[Ru(acac)_2(L)_2]$

$[Ru(acac)_2(dpa)_n]$ a $[Ru(acac)_2(dpa)_n](ClO_4)$

Tyto komplexy byly připraveny reakcí *dpa* (90 mg, 0,52 mmol) s *cis*- $[Ru(acac)_2(CH_3CN)_2]$ (100 mg, 0,26 mmol) v molárním poměru 2:1 v prostředí ethanolu (20 ml). Vzniklá směs byla zahřívána pod zpětným chladičem po dobu 12 hodin. Rozpouštědlo bylo odstraněno v redukční atmosféře. Konečný produkt byl pročištěn chromatograficky. Výsledné komplexy $[Ru(acac)_2(dpa)]ClO_4$ (**1**) a $[Ru(acac)_2(dpa)_2](ClO_4)$ (**2**) byly rekrystalizovány ve směsi acetonitril-benzen v poměru 1:1. Komplexy *cis*- a *trans*- $[Ru(acac)_2(dpa)]$ (**3**) a *cis*- $[Ru(acac)_2(dpa)_2]$ (**4**) byly rekrystalizovány ve směsi dichlormethan-hexan v poměru 1:1 [18].

Struktura:



Obrázek č. 3 Struktura komplexu

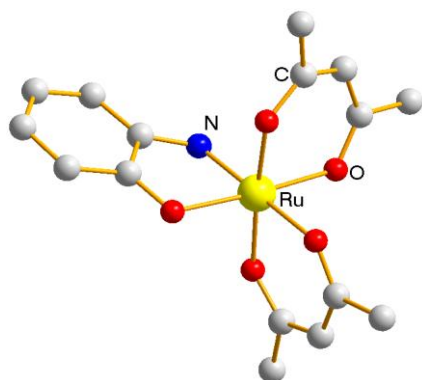


Atom Ru^{III} je oktaedricky koordinován dvěma molekulami acetylacetonu a jednou molekulou *dpa*, která se chelátově váže přes dva atomy dusíku. Na vyrovnání náboje komplexního kationtu se ve struktuře nachází chloristanový aniont [18].

[Ru(acac)₂(Isq)] a [Ru(acac)₂(Itq)]

Komplexy [Ru(acac)₂(Isq)] (**1**) a [Ru(acac)₂(Itq)] (**2**) byly připraveny stejným způsobem. Výchozí látkou byl komplex [Ru(acac)₂(CH₃CN)₂] (100 mg, 0,26 mmol), který byl společně s 2-aminophenolovými ligandy *Isq* a *Itq* (43,6 mg, 0,40 mmol) a octanem sodným (32,8 mg, 0,40 mmol) smíchán v prostředí ethanolu (20 ml). Takto získaná směs byla zahřívána pod zpětným chladičem 24 hodin v dusíkové atmosféře. Počáteční oranžová barva roztoku se změnila na purpurovou. Objem roztoku byl odpařen na 5 ml a takto zkoncentrovaný roztok byl ponechán při -5°C přes noc. Následně byl roztok zfiltrován a promyt ethanolem za vzniku komplexů (**1**) i (**2**) [19].

Struktura:



Obrázek č. 4 Struktura

komplexu [Ru(acac)₂(Isq)] (**1**)

V tomto komplexu je atom Ru^{III} oktaedricky koordinován dvěmi molekulami acetylacetonu a chelátově vázanou molekulou *Isq*, která je vázána přes jeden atom kyslíku a jeden atom dusíku [19].

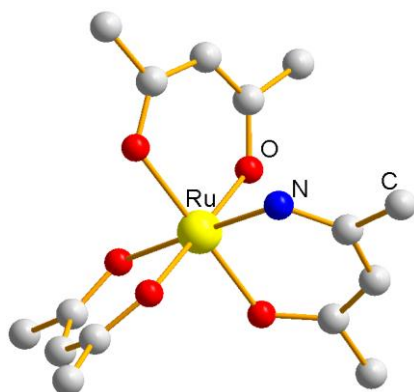
[Ru(acac)₂(L)]

(L = *mhm* (**1**), *ehmk* (**2**), *mAmk* (**3**), *mClmk* (**4**), *mhbK* (**5**) a *ehbk* (**6**))

Reakcí [Ru(acac)₂(CH₃CN)₂] se čtyřmi ketony (aceton, ethylmethylketon, acetylaceton a monochloroaceton) a reakcí [Ru(acac)₂(C₆H₅CN)₂] se dvěma ketony (aceton a ethylmethylketon) vzniklo šest nových komplexů ruthenia s β-diketonatovými ligandy.

Příprava komplexu [Ru(acac)₂(*mhm*)] (**1**) představuje pro tuto skupinu typickou syntézu. [Ru(acac)₂(CH₃CN)₂] (380 mg, 1,0 mmol) byl přidán do 300 ml acetonu. Směs byla 24 hodin zahřívána pod zpětným chladičem při teplotě 40°C. Během reakce se barva roztoku změnila ze žluto-oranžové na fialovou. Rozpouštědlo se odpařilo ve vakuu a zbytek byl pročištěn chromatograficky. Vzniklá purpurová frakce byla znovu pročištěna chromatograficky za vzniku žlutého produktu [Ru(acac)₂(*mhm*)] (**1**). Ostatní komplexy byly připraveny analogickou syntézou za použití výše zmíněných ketonů [20].

Struktura:



Atom Ru^{III} je oktaedricky koordinován dvěma molekulami acetylacetonu a jednou molekulou ligandu, které se vážou na atom Ru^{III} jedním atomem dusíku a jedním atomem kyslíku [20].

Obrázek č. 5 Struktura komplexu [Ru(acac)₂(mhm)] (1)

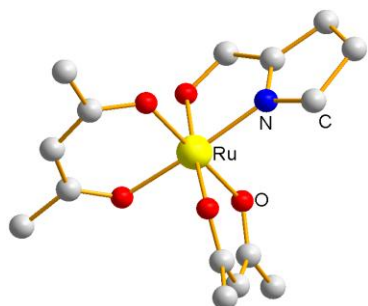
[Ru(acac)₂(L)₂]

(L = *Pro* (1), *NMeIle* (2))

Komplex [Ru(acac)₂(*Pro*)] (1) byl připraven smícháním prolin methylester hydrochloridu (79 mg, 0,48 mmol) s [Ru(acac)₂(MeCN)₂][CF₃SO₃] (240 mg, 0,43 mmol). Takto připravená temně modrá usazenina byla zahřívána 10 hodin pod zpětným chladičem. Poté byla vzniklá temně rudá sloučenina odpařena do sucha. Výsledný produkt [Ru(acac)₂(*Pro*)] (1) byl získán po chromatografickém pročištění.

Komplex [Ru(acac)₂(*NMeIle*)] (2) byl připraven smícháním [KS₂C*NMeIle*K] (270 mg, 0,90 mmol) s [Ru(acac)₂(MeCN)₂][CF₃SO₃] (450mg, 0,84 mmol) v prostředí etanol/H₂O v poměru 20:1. Vzniklá oranžovo-hnědá směs byla zahřívána 7 hodin pod zpětným chladičem při teplotě 70°C. Pak byla červeno-hnědá směs chromatograficky pročištěná za vzniku konečného produktu [Ru(acac)₂(*NMeIle*)] (2) [21].

Struktura:



Atom Ru^{III} je oktaedricky koordinovaný dvěma molekulami acetylacetonu a molekulou *Pro*, která se na atom Ru^{III} váže atomem dusíku a atomem kyslíku [21].

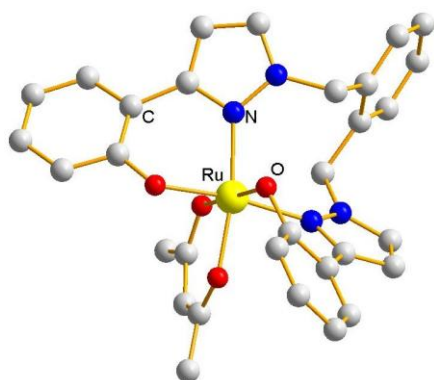
Obrázek č. 6 Struktura komplexu
[Ru(acac)₂(*Pro*)] (1)

2.1.2 Komplexy typu $[Ru(acac)(L)]$ a $[Ru(acac)(L)_2]$

$[Ru(acac)(ppmp)]$

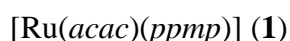
V rámci této skupiny látek byl připraven jediný komplex $[Ru(acac)(ppmp)]$. Pro přípravu tohoto komplexu byl ligand předem připraven. Syntéza samotného komplexu byla provedena smícháním dříve připraveného ligandu *ppmp* s $[Ru(acac)_3]$ v etylenglykolu. Tato směs byla vložena pod zpětný chladič na 6 hodin a zahřívána při teplotě 140°C. Během reakce bylo pozorováno tmavě modré zbarvení. Po ochlazení reakční směsi na laboratorní teplotu byla přidána voda. Směs byla několikrát extrahována pomocí CH_2Cl_2 a vysušena do sucha pomocí $MgSO_4$. Konečný produkt $[Ru(acac)(ppmp)]$ (**1**) byl chromatograficky pročištěn [23].

Struktura:



Atom Ru^{III} je oktaedricky koordinován molekulou acetylacetonu a molekulou *ppmp*, která se na atom Ru^{III} váže pomocí dvou kyslíkových atomů a dvou dusíkových atomů [23].

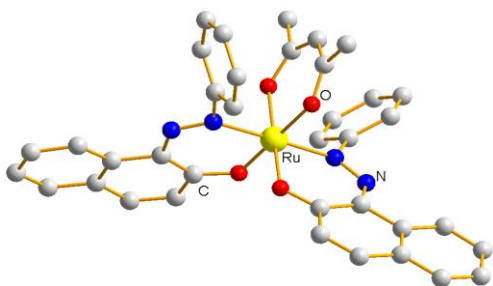
Obrázek č. 8 Struktura komplexu



$[Ru(acac)(L)_2]$

Reakcí $[Ru(acac)_3]$ s 2-(arylazo)phenolátovými nebo 1-(phenylazo)-2-naphtolátovými ligandy vzniklo šest nových komplexů typu $[Ru(acac)(L)_2]$. Postup přípravy je pro všech šest komplexů stejný. $[Ru(acac)_3]$ (100 mg, 0,25 mmol) byl smíchán s ligandem (320 mg, 1,5 mmol) a vložen do 20 ml ethylbenzoátu. Směs byla zahřívána na 160°C za neustálého probublávání dusíkem, který odstraní nestálý acetylacetonát. Zahřívání pokračovalo 6 hodin za změny zbarvení roztoku na hnědou. Poté se roztok nechal odpařit v redukční atmosféře. Produkt byl rozpuštěn v hexanu a následně pročištěn chromatograficky. Výsledná hnědá frakce, která byla zahuštěna, obsahovala mikrokrystalky produktu $[Ru(acac)(L)_2]$ [24].

Struktura:



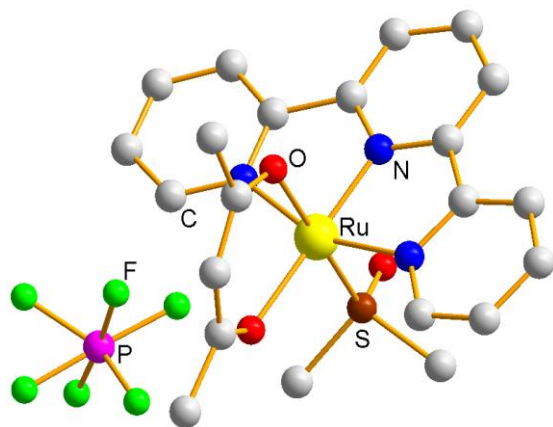
Obrázek č. 9 Struktura komplexu
 $[\text{Ru}(\text{acac})(\text{an})_2]$

Atom Ru^{III} je koordinován molekulou acetylacetonátu a dvěma molekulami 1-(phenylazo)-2-naphtholátu, který se na Ru^{III} váže přes jeden atom kyslíku a jeden atom dusíku [24].

$[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{acac})(\text{DMSO})](\text{PF}_6)$

Purpurový $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{acac})\text{Cl}]$ (65,3 mg, 0,139 mmol) byl rozpuštěn v 50 ml 1,2-dichlorethanu v přítomnosti nadbytku 1 ml *DMSO*. Ke směsi byl poté přidán AgPF_6 (36 mg). Směs byla zahřívána 4 hodiny pod zpětným chladičem v argonové atmosféře. Směs byla za horka filtrována. Objem filtrátu byl zredukován na 3 ml a produkt byl vysrážen přidáním 100 ml směsi ethanol/hexan (2:1). Produkt byl izolován jako černá pevná látka. Konečný produkt $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{acac})(\text{DMSO})](\text{PF}_6)$ byl získán rekrystalizací, vakuovou filtrací a promytím hexanem [22].

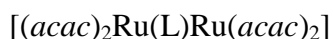
Struktura:



Obrázek č. 7 Struktura komplexu
 $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{acac})(\text{DMSO})](\text{PF}_6)$

Na atom Ru je vázána molekula acetylacetonu, molekula *DMSO*, která se váže na atom Ru přes atom síry. Dále se na atom Ru váže molekula *tpy* přes tři atomy dusíku. Na vyrovnání náboje komplexního kationtu se nachází ve struktuře hexaflorofosforečnanový anion [22].

2.1.3 Dimery složení $[(acac)_2Ru(L)Ru(acac)_2]$

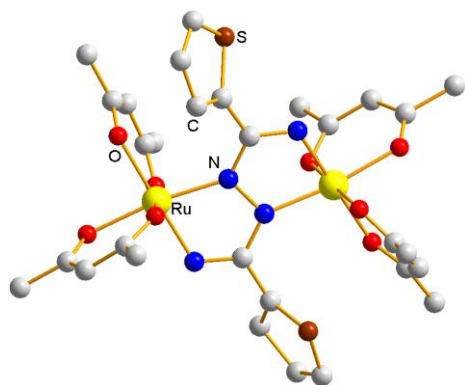


(L=2-tienyl (1), fenyl (2))

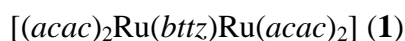
Z této syntézy byly připraveny dva komplexy s 3,6-diaryl-1,2,4,5-tetraziny, kde aryl = 2-furyl nebo 2-tienyl. Oba komplexy $[\{Ru(acac)_2\}_2(\mu-bttz)]$ (1) a $[\{Ru(acac)_2\}_2(\mu-bftz)]$ (2) byly připraveny stejným způsobem. Výchozí látkou pro syntézu obou komplexů byl komplex $[Ru(acac)_2(CH_3CN)_2]$. Komplex (1) byl připraven reakcí $[Ru(acac)_2(CH_3CN)_2]$ (100 mg, 0,26 mmol) s ligandem *bttz* (30 mg, 0,12 mmol) v prostředí ethanolu (20 ml) zahříváním 24 hodin pod zpětným chladičem. Vzniklá sloučenina se nechala odpařovat v redukční atmosféře. Takto připravená pevná zelená látka byla rozpuštěná v minimálním množství CH_2Cl_2 a chromatograficky pročištěná. Vzniklý produkt byl izolován jako *rac* a *meso* izomer.

Komplex (2) byl připraven reakcí $[Ru(acac)_2(CH_3CN)_2]$ (100 mg, 0,26 mmol) s *bftz* (26 mg, 0,12 mmol) v prostředí ethanolu (20 ml) zahříváním 4 hodiny pod zpětným chladičem. Vzniklá sloučenina se nechala odpařovat v redukční atmosféře. Takto připravená pevná zelená látka byla rozpuštěná v minimálním množství CH_2Cl_2 a chromatograficky pročištěna [25].

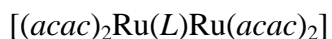
Struktura:



Obrázek č. 10 Struktura komplexu



Dimer je tvořen dvěma oktaedricky koordinovanými atomy Ru^{III} . Jako můstkový ligand ve struktuře vystupuje *bttz*, který se na oba atomy Ru^{III} váže chelátově dvěma atomy dusíku. Koordinační sféru doplňují na každém atomu Ru^{III} dvě molekuly acetylacetonu [25].

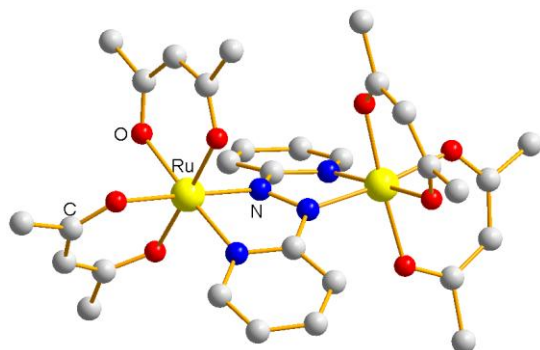


(L = *abpy* (1), *bddt* (2))

Výchozí komplex $[Ru(acac)_2(CH_3CN)_2]$ (100 mg, 0,26 mmol) byl smíchán s *abpy* (22 mg, 0,12 mmol) v prostředí ethanolu (10 ml). Takto připravený roztok byl zahříván 4 hodiny pod zpětným chladičem v dusíkové atmosféře. Barva roztoku se z počáteční

oranžové barvy změnila na tmavě hnědou. Poté bylo odstraněno rozpouštědlo a zůstatek byl chromatograficky rozdělen na *rac* a *meso* izomery $[\{\text{Ru}(\text{acac})_2\}_2(\mu\text{-abpy})]$ (**1**). Komplex (**2**) byl připraven analogickým postupem [26, 27]

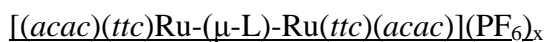
Struktura:



V komplexu jsou dva atomy Ru^{III} vázány můstkově přes *abpy*, který se na každý atom Ru^{III} váže dvěma atomy dusíku. Dále jsou oba atomy Ru^{III} koordinovány dvěma molekulami acetylacetonu [26].

Obrázek č. 11 Struktura komplexu
 $[(\text{acac})_2\text{Ru}(\mu\text{-abpy})\text{Ru}(\text{acac})_2]$

2.1.4 Dimery složení $[(\text{acac})(\text{L})\text{Ru}(\text{L})\text{-Ru}(\text{L})(\text{acac})]$



(L=OH (**1**), O₂H₃ (**2**), O (**3**), x = 1-3)

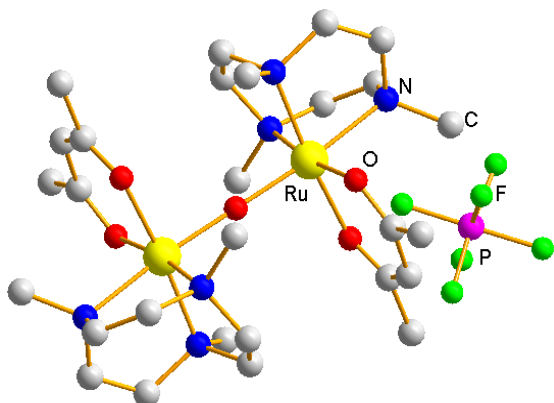
Komplex $[\{\text{Ru}(\text{acac})(\text{ttc})\}_2(\mu\text{-OH})](\text{PF}_6)\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**1**) byl připraven smícháním $[\text{Ru}(\text{ttc})\text{Cl}_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (2000 mg, 5,0 mmol) s *acac* (3000 mg, 24 mmol) ve vodném prostředí (60 ml) při laboratorní teplotě. Směs byla míchaná 3,5 hodiny až do vzniku červeného zbarvení roztoku. Poté byl přidán roztok NaPF₆ (2000 mg) v H₂O (5 ml). Takto připravený roztok byl ochlazen na 0°C. V roztoku se začaly srážet oranžové mikrokrystalky (**1**), které byly sesbírány filtrací, promyty dietylerem a usušeny.

Pro přípravu komplexu $[\{\text{Ru}(\text{acac})(\text{ttc})\}_2(\mu\text{-O}_2\text{H}_3)](\text{PF}_6)_3$ (**2**) byla připravena směs vodného roztoku *acac* (1 ml, 9,7 mmol), $[\text{Ru}(\text{ttc})\text{Cl}_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (100 mg, 0,25 mmol) a NH₄HCO₃ (30 mg, 0,38 mmol). Směs byla zahřívána 2 hodiny pod zpětným chladičem. Poté bylo do roztoku přidáno NaPF₆ (1000 mg, 5,9 mmol) v H₂O (3 ml). pH roztoku bylo upraveno na hodnotu 6 pomocí HPF₆. Roztok byl ochlazen na 0°C, po několika hodinách se začaly srážet fialové mikrokrystalky (**2**), které byly sesbírány filtrací, promyty studenou H₂O a usušeny.

$[\{\text{Ru}(\text{acac})(\text{ttc})\}_2(\mu\text{-O})](\text{PF}_6)_2$ (**3**) byl připraven zahříváním $[\{\text{Ru}(\text{acac})(\text{ttc})\}_2(\text{OH})(\text{PF}_6)]$ (100 mg, 0,19 mmol) 1,5 hodiny na 130°C ve vakuu (olejová vakuová pumpa). Teplota i vakuum byly udržovány po 8 hodin. Po uplynutí této doby byl tmavě modrý zbytek

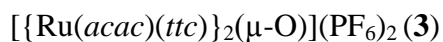
opakovaně rekrystalizován pomocí směsi CH₃CN-toluen v poměru 1:1 za vzniku konečného produktu (3) [28].

Struktura:



Na atom Ru^{III} je koordinována molekula *acac*, hydroxylová skupina a molekula *ttc*, která se na atom Ru^{III} váže jako tridentátní N-donorový ligand. Na vyrovnání náboje komplexního kationtu se ve struktuře nachází hexaflorofosforečnanový anion [28].

Obrázek č. 12 Struktura komplexu



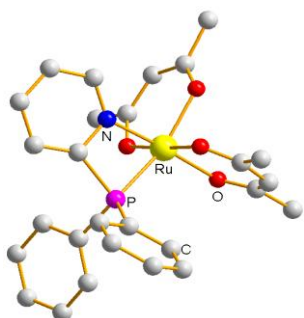
2.2 Ru^{II} komplexy

2.2.1 Komplexy typu $[\text{Ru}(\text{acac})_2(\text{L})]$ a $[\text{Ru}(\text{acac})_2(\text{L})_2]$

$[\text{Ru}(\text{acac})_2(\kappa^2\text{-PPh}_2\text{Py})]$

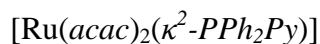
Tento komplex byl připraven smícháním $[\text{Ru}(\text{acac})_2(\eta^2\text{-C}_8\text{H}_{14})_2]$ s *PPh₂Py*. Tato směs byla vložena do směsi *THF* a vody (1:1). Směs byla zahřáta na 30°C a držena při této teplotě až do vzniku komplexu $[\text{Ru}(\text{acac})_2(\kappa^2\text{-PPh}_2\text{Py})]$ [29].

Struktura:



Atom Ru^{III} je oktaedricky koordinovaný dvěma molekulami acetylacetonu a molekulou *PPh₂Py*, která se váže na Ru^{III} přes atom dusíku a atom fosforu [29].

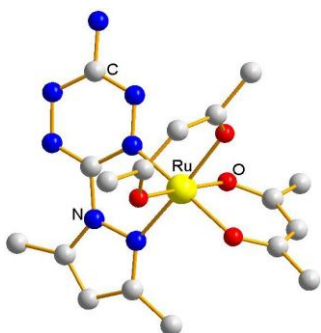
Obrázek č. 13 Struktura komplexu



[Ru(acac)₂(adt)]

Komplex [Ru(acac)₂(adt)] byl připraven smícháním výchozího komplexu [Ru(acac)₂(CH₃CN)₂] (100 mg, 0,26 mmol) s připraveným ligandem (50 mg, 0,26 mmol). Tato směs byla rozpuštěna v 20 ml ethanolu a zahřívána 8 hodin pod zpětným chladičem. Počáteční oranžové zbarvení roztoku se postupně změnilo na modré. Roztok byl vysušen v redukční atmosféře, zůstatek byl chromatograficky pročištěn. Červená sloučenina odpovídající [Ru(acac)₃] byla oddělena pomocí CH₂Cl₂-CH₃CN (5:1). Modrá sloučenina odpovídající konečnému produktu byla oddělena později pomocí CH₂Cl₂-CH₃CN (1:1) [30].

Struktura:



Na atom Ru^{III} jsou vázány dvě molekuly acetylacetonu a jedna molekula *adt*, která se na atom Ru^{III} váže dvěma atomy dusíku [30].

Obrázek č. 14 Struktura komplexu [Ru(acac)₂(adt)]

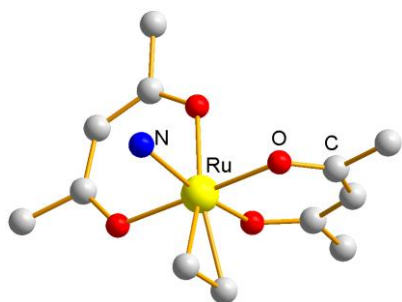
[Ru(acac)₂(η²-C₂H₄)(L)]

(L = NH₃ (**1**), *py* (**2**))

Příprava obou typů komplexů vychází z komplexu *cis*-[Ru(acac)₂(η²-C₂H₄)₂]. Komplex *trans*-[Ru(acac)₂(η²-C₂H₄)(NH₃)] (**1**) byl připraven probubláváním *cis*-[Ru(acac)₂(η²-C₂H₄)₂] plyným amoniakem. Tento výchozí komplex byl připraven z [Ru(acac)₃] (1250 mg, 3,15 mmol), který byl smíchán s *THF* na 20 minut. Rozpouštědlo bylo odstraněno ve vakuu. Vzniklý komplex (**1**) byl promyt hexanem. *Cis* modifikace komplexu (**1**) byla připravena stejným postupem z *cis*-[Ru(acac)₂(η²-C₂H₄)₂] připraveného z [Ru(acac)₃] (607 mg, 1,52 mmol), který byl smíchán s CH₂Cl₂ (2 ml).

Komplexy *cis*- a *trans*-[Ru(acac)₂(η²-C₂H₄)(*py*)] (**2**) byly připraveny z roztoku *cis*-[Ru(acac)₂(η²-C₂H₄)₂] ve 20 ml toluenu, který byl připraven z [Ru(acac)₃] (395 mg, 0,99 mmol) smícháním s *py* (80 μl). Směs byla míchána při laboratorní teplotě 3 hodiny. Oranžový roztok byl ve vakuu odpařen na 1 ml, rozvrstven hexanem a poté se nechal ustát při 0°C [31].

Struktura:



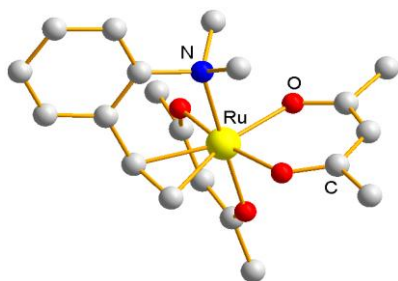
Obrázek č. 15 Struktura komplexu
trans-[Ru(*acac*)₂(η^2 -C₂H₄)(NH₃)]

Na atom Ru^{II} jsou koordinovány dvě molekuly acetylacetonu, molekula C₂H₄ vázaná jako η^2 ligand a molekula amoniaku [31].

[Ru(*acac*)₂(*vda*)]

Komplex [Ru(*acac*)₂(*vda*)] byl připraven smícháním [Ru(*acac*)₃] (2000 mg, 5,0 mmol), *vda* (740 mg, 5,0 mmol) v prostředí *THF* (160 ml) obsahující H₂O (3 ml). Směs byla zahřívána 2 hodiny pod zpětným chladičem v přítomnosti zinkového amalgámu (10 ml). Vzniklá žluto-oranžová suspenze byla zfiltrována, poté bylo odpařeno rozpouštědlo v redukční atmosféře. Zůstatek byl chromatograficky rozdělen na dva izomery [32].

Struktura:



Obrázek č. 16 Struktura komplexu

[Ru(*acac*)₂(*vda*)]

V tomto komplexu je atom Ru^{II} oktaedricky koordinován dvěma molekulami acetylacetonu a molekulou *vda*, která se váže jako tridentátní ligand. Jednak přes atom dusíku z anilinové skupiny a přes dva atomy kyslíku z vinylové skupiny.

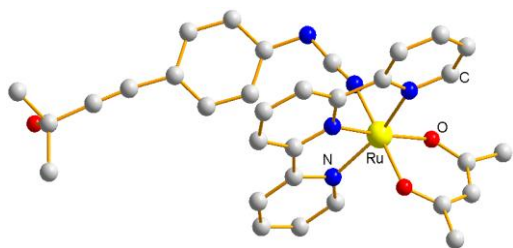
2.2.2 Komplexy typu [Ru(*acac*)(*L*)] a [Ru(*acac*)(*L*)₂]

[Ru(*acac*)(*tpy*)(*hmbpcyd*)]

Komplex [Ru(*tpy*)(*acac*)(*hmbpcyd*)] byl připraven následujícím způsobem. Do roztoku [Ru(*tpy*)(*acac*)(*Ipcyd*)] (170 mg, 0,256 mmol), [Pd(*PPh*)₃]₄] (20 mg, 7 mol) a CuI (9 mg, 18 mol) v předem odplyněné směsi *DMF*-piperidin smíchané v poměru 3:1 byl přidán 2-methylbut-3-yn-2-ol (0,3 ml). Pracovalo se v argonové atmosféře a směs se nechala reagovat 2 hodiny při laboratorní teplotě. Následně byl roztok odpařen do sucha. Výsledná

pevná látka byla rozpuštěna v dichlormethanu a pročištěna chromatograficky. Druhý podíl produktu by získán odpařením do sucha za vzniku tmavě modrého prášku [33].

Struktura:



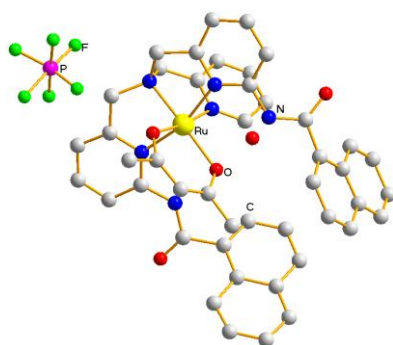
Na atom Ru^{II} je koordinována molekula acetylacetonu, molekula *tpy* přes tři atomy dusíku a molekula *hmbpcyd* jako monodentátní *N*-donorový ligand [33].

Obrázek č. 17 Struktura komplexu
 $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{acac})(\text{hmbpcyd})]$

$[\text{Ru}(\text{acac})\{(1\text{-naph})_2\text{-TPA}\}](\text{PF}_6)\cdot\text{H}_2\text{O}$

Předem připravený komplex $[\text{RuCl}\{(1\text{-naph})_2\text{-TPA}\}]\text{PF}_6\cdot\text{H}_2\text{O}$ (100 mg, 0,108 mmol) byl smíchán s acetylacetonem (60 mg, 0,60 mmol) s 2,6-dimethylpyridinem (68 mg, 0,66 mmol) a rozpuštěn v ethylenglykolu (5 ml) v atmosféře dusíku. Směs byla zahřívána na 100°C po dobu 45 hodin v atmosféře dusíku, poté vysušena v redukční atmosféře. Po odstranění rozpouštědla byl zůstatek chromatograficky pročištěn. Vzniklá žlutá frakce byla rozpuštěna v CH_2Cl_2 . Do tohoto roztoku byl přidán hexan za vzniku žlutého prášku $[\text{Ru}(\text{acac})\{(1\text{-naph})_2\text{-TPA}\}](\text{PF}_6)\cdot\text{H}_2\text{O}$ [34].

Struktura:



Na atom Ru^{II} je koordinována jedna molekula acetylacetonu a jedna molekula ligandu, který se na atom Ru^{II} váže čtyřmi atomy dusíku. Pro vyrovnání náboje komplexního kationtu se ve struktuře nachází hexafluorofosforečnanový anion [34].

Obrázek č. 18 Struktura komplexu
 $[\text{Ru}(\text{acac})\{(1\text{-naph})_2\text{-TPA}\}](\text{PF}_6)\cdot\text{H}_2\text{O}$

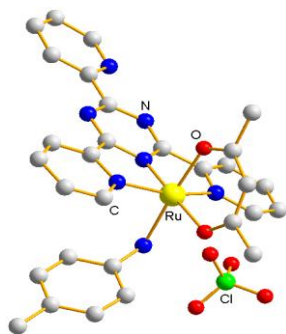
$[\text{Ru}(\text{acac})(\text{tptz})(\text{L})](\text{ClO}_4)$

($\text{L} = \text{NH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-OC}_2\text{H}_5$ (**1**), $\text{NH}_2\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ (**2**), $\text{NH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-NHC}_2\text{H}_5$ (**3**))

Všechny tři komplexy byly připraveny z předem připraveného prekurzoru $[\text{Ru}(\text{tptz})(\text{acac})(\text{CH}_3\text{CN})](\text{ClO}_4)$. Komplex $[\text{Ru}(\text{tptz})(\text{acac})(\text{NH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-OC}_2\text{H}_5)](\text{ClO}_4)$ (**1**)

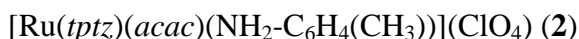
byl připraven 36 hodinovou syntézou pod zpětným chladičem prekursoru (50 mg, 0,076 mmol) v dusíkové atmosféře. Počáteční fialová barva roztoku se změnila na purpurovou. Komplex $[\text{Ru}(\text{tptz})(\text{acac})(\text{NH}_2\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3))](\text{ClO}_4)$ (**2**) byl připraven smícháním prekursoru (50 mg, 0,076 mmol) a *p*-toluidinu (8.21 mg, 0,076 mmol) ve 20 ml ethanolu. Takto připravená směs byla zahřívána 8 hodin pod zpětným chladičem v dusíkové atmosféře. Komplex $[\text{Ru}(\text{tptz})(\text{acac})(\text{NH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-NHC}_2\text{H}_5)](\text{ClO}_4)$ (**3**) byl připraven smícháním prekursoru (50 mg, 0,076 mmol) a 70 % vodného roztoku ethylaminu v nadbytku (1 ml). Tato směs byla rozpuštěna v ethanolu a zahřívána 4 hodiny pod zpětným chladičem v dusíkové atmosféře. Poté bylo ve všech třech případech rozpouštědlo odstraněno v redukční atmosféře, zůstatek byl pročištěn chromatograficky za vzniku konečného produktu (**1**, **2**, **3**) [35].

Struktura:

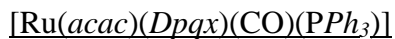


Na atom Ru^{II} je koordinována molekula acetylacetonu, molekula *tptz*, která se na atom Ru^{II} váže třemi atomy dusíku. Dále se na atom Ru^{II} váže $\text{NH}_2\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ přes atom dusíku. Pro vyrovnání náboje komplexního kationtu se ve struktuře nachází chloristanový anion [35].

Obrázek č. 19 Struktura komplexu

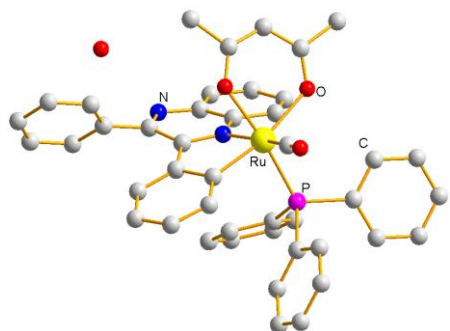


2.2.3 Komplexy typu $[\text{Ru}(\text{acac})(\text{L})_3]$



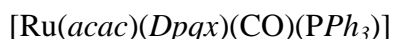
Tento komplex byl připraven smícháním $[\text{Ru}(\text{Dpqx})\text{Cl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ (100 mg) do 20 ml methanolu a 1 ml acetylacetonu. K roztoku byl přidán kovový sodík (50 mg). Směs byla 16 hodin míchána, poté byl přidán dichlormethan (1 ml) a míchání pokračovalo další hodinu. Po skončení míchání byla přidána voda, organická vrstva byla separována a objem rozpouštědla byl redukován ve vakuu. Vzniklý roztok byl chromatograficky pročištěn. Do vzniklého červeného podílu byl přidán ethanol a malé množství vody. Objem roztoku byl redukován ve vakuu za vzniku konečného produktu [37].

Struktura:



Na atom Ru^{II} je koordinována molekula acetylacetonu, molekula ligandu *Dpqx*, který se na atom Ru^{II} váže atomem dusíku a atomem uhlíku. Dále je v koordinační sféře CO a *PPh*₃. Ve struktuře se také nachází jedna molekula krystalové vody [37].

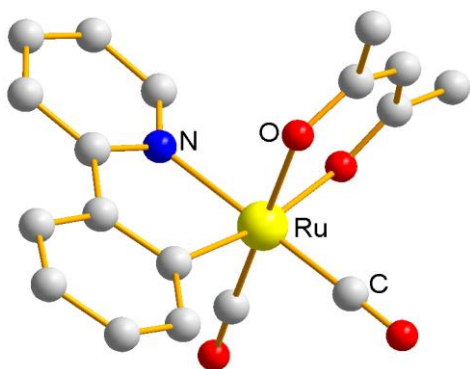
Obrázek č. 21 Struktura komplexu



$[\text{Ru}(\text{acac})(\text{cpcp})(\text{CO})_2]$

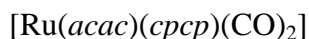
Komplex $[\text{Ru}(\text{acac})(\text{cpcp})(\text{CO})_2]$ byl připraven smícháním předem připraveného komplexu $[\text{Ru}(\text{acac})(\text{cpcp})(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$ (350 mg, 0,36 mmol), *acac* (0,082 ml, 1,44 mmol,) a Na_2CO_3 (152 mg, 1,44 mmol) v prostředí dimetoxyetanu (15 ml). Směs byla zahřívána 15 hodin. Výsledný roztok byl ochlazen na laboratorní teplotu a zfiltrován. Oranžový filtrát byl zředěn dichlormetanem, promyt vodou a usušen pomocí MgSO_4 . Rozpouštědlo bylo odpařeno v redukční atmosféře. Pevný zůstatek byl rekrystalizován za vzniku konečného produktu [36].

Struktura:

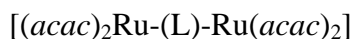


Atom Ru^{II} je oktaedricky koordinován molekulou acetylacetonu, dvěma molekulami oxidu uhelnatého a molekulou *cpcp*, která se na atom Ru^{II} váže pomocí atomu dusíku a uhlíku [36].

Obrázek č. 20 Struktura komplexu



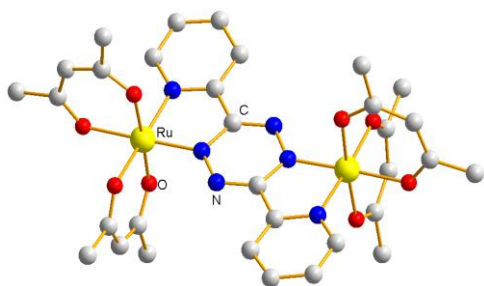
2.2.4 Komplexy typu [(*acac*)₂Ru-(L)-Ru(*acac*)₂]



(L = *bptz* (**1**), μ -*dab* (**2**))

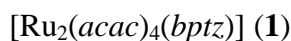
[Ru(*acac*)₂(CH₃CN)₂] (60 mg, 0,16 mmol) byl rozpuštěn v 10 ml acetonu. Do roztoku bylo přidáno *bptz* (18,7 mg, 0,08 mmol). Reakční směs byla zahřívána 4 hodiny pod zpětným chladičem v argonové atmosféře. Během reakce vznikla zelená sraženina a hnědý roztok. Sraženina byla oddělena pomocí filtrace, promytá acetonem a CH₂Cl₂. Tímto přečištěním vznikl konečný produkt [Ru₂(*acac*)₄(*bptz*)] (**1**). Analogickým postupem byl připraven komplex [(*acac*)₂Ru-(μ -*dab*)-Ru(*acac*)₂] (**2**) [38, 39].

Struktura:

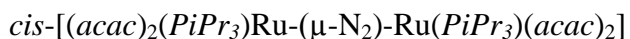


Komplex obsahuje dva atomy Ru^{III} spojené můstkovým ligandem *bptz*, jenž se váže na každý atom Ru^{III} dvěma dusíkovými atomy. Na atomu Ru^{III} jsou dále vázány dvě molekuly acetylacetonu [38].

Obrázek č. 22 Struktura komplexu

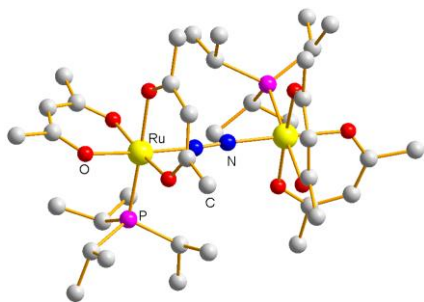


2.2.5 Komplexy typu [(*acac*)₂(L)Ru-(L)-Ru(L)(*acac*)]



Předem připravený komplex [Ru(*acac*)₂(*PiPr*₃)₂] (167 mg, 0,34 mmol) byl rozpuštěn v 10 ml benzenu v tlakové nádobě s vodíkovou atmosférou 1 bar, která obsahovala 100 ppm N₂. Připravená žlutá kapalina byla poté zahřívána po dobu 2 dnů při teplotě 60°C za atmosféry 3 bar. Po skončení zahřívání byla směs ochlazena na laboratorní teplotu a tlak byl snížen na 1 bar. Rozpouštědlo bylo z roztoku odstraněno v Schlenkově nádobě. Žlutý zůstatek byl rozpuštěn v malém množství hexanu a roztok byl ponechán při -20°C po dva dny. Žluté krystalky *cis*-[Ru(*acac*)₂(*PiPr*₃)₂](μ -N₂), které vznikly, byly odděleny filtrací v atmosféře argonu a promyty malým množstvím hexanu [40].

Struktura:



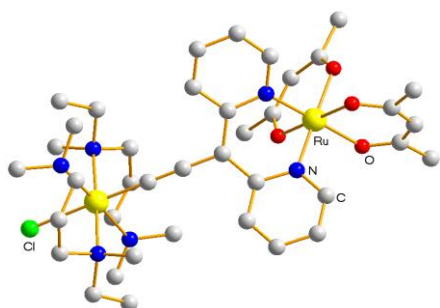
Obrázek č. 23 Struktura komplexu *cis*-
[Ru(*acac*)₂(*PiPr*₃)}(μ-N₂)]

Komplex obsahuje dva atomy Ru^{III} spojené můstkovým ligandem N₂. Na každý atom Ru^{III} jsou koordinovány dvě molekuly acetylacetonu a jedna molekula *PiPr*₃ [40].

Ru^{II} komplex [(16-*TMC*)ClRu=C=C=C(2-*py*)₂Ru-(*acac*)₂]⁺

Pro přípravu konečného produktu byl nejdříve předpřipraven ligand [*trans*-(16-*TMC*)ClRu=C=C=C(2-*py*)₂]⁺. Methanolický roztok (20 ml) ligandu [*trans*-(16-*TMC*)ClRu=C=C=C(2-*py*)₂]⁺ (100 mg, 0,13 mmol) byl smíchán s [Ru(*acac*)₂(CH₃CN)₂] (100 mg, 0,26 mmol). Výsledná směs byla zahřívána 10 hodin pod zpětným chladičem. Vzniklý tmavě zelený roztok byl zfiltrován a dvakrát promyt ethanolem. Tato pevná látka byla rekrystalizována pomocí pomalé difúze ethanolu skrz roztok CH₂Cl₂ za vzniku hnědých krystalků konečného produktu [41].

Struktura:



Obrázek č. 24 Struktura komplexu
[(16-*TMC*)ClRu=C=C=C(2-*py*)₂Ru-(*acac*)₂]⁺

Komplex obsahuje dva atomy Ru^{III}, které jsou spojeny můstkovým ligandem. Tento ligand se na oba atomy Ru^{III} váže dvěma atomy dusíku. Dále se na každý atom Ru^{III} vážou dvě molekuly acetylacetonu. Atomy vodíku byly vynechány kvůli přehlednosti [41].

2.3 Rh komplexy

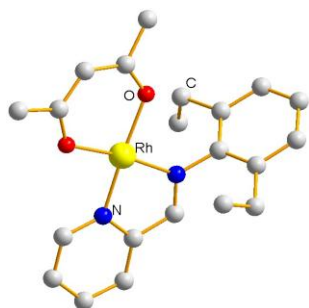
V této podkapitole je uveden pouze jeden komplex rhodia, který obsahoval jednu molekulu acetylacetonátu a další *N*-donorový ligand. Tento komplex byl nalezen v CSD databázi (Cambridge Structural Database, Version 5.29), byla tedy vyřešena jeho struktura. Oproti komplexům ruthenia jsou komplexy rhodia méně početné.

2.3.1 Rh^I komplexy typu $[Rh(acac)(L)]$

(*L* = *metpya* (**1**), *etpya* (**2**) a *oxpya* (**3**))

Všechny tři komplexy $[Rh(acac)(metpya)]$ (**1**), $[Rh(acac)(etpya)]$ (**2**) a $[Rh(acac)(oxpya)(dchm)Cl] \cdot THF$ (**3**) byly připraveny stejným způsobem. Výchozí látkou byl komplex $[Rh(acac)(coe)_2]$ (300 mg, 0,71 mmol), jenž byl rozpuštěn v 5 ml ethanolu. K tomuto roztoku byl přidán ligand *metpya* (155 mg, 0,74 mmol) ve formě roztoku toluenu (3 ml). Syntéza probíhala 18 hodin při zahřívání pod zpětným chladičem. Výsledná pevná látka byla promyta hexanem [42].

Struktura:



Atom Rh^I je planárně koordinován molekulou acetylacetonu a molekulou *etpya*, která se na Rh^I váže dvěma dusíkovými atomy [42].

Obrázek č. 25 Struktura
komplexu $[Rh(acac)(etpya)]$ (**2**)

3 BIOLOGICKÉ VLASTNOSTI KOMPLEXŮ RUTHENIA A RHODIA S O A N-DONOROVÝMI LIGANDY

Objev komplexů s platinou jako centrálním atomem, které vykazovaly cytotoxicitu měl obrovský dopad na léčbu rakoviny. Mezi nejpoužívanější komplexy platiny při léčbě rakoviny patří cisplatina $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$, karboplatina a oxaliplatina. Přičemž cisplatina je jedním z nejpoužívanějších léků proti rakovině na světě. Nicméně platinovými přípravky se dá léčit omezené množství nádorů a některé jsou vůči nim rezistentní. Objevila se také řada vedlejších účinků (např. gastrointerstinální toxicita). Tyto nevýhody platinových léčiv stimulovaly výzkum v oblasti neplatinových komplexů, které by se mohly využít při léčbě rakoviny. Mezi zkoumané komplexy se řadí i komplexy ruthenia a rhodia [2].

3.1 Protinádorové vlastnosti ruthenia a rhodia

3.1.1 Ruthenium

Během vývoje protirakovinových látek byla zjištěna potenciální protirakovinná aktivita některých komplexů ruthenia. Tento objev zapříčinil vývoj a studium mnoha sloučenin ruthenia, které by se mohly využívat při léčbě rakoviny. V současné době jsou ovšem ve stádiu klinických testů dva komplexy NAMI-A $[\text{H}_2\text{Im}][\text{trans-RuCl}_4(\text{DMSO})(\text{HIm})]$ a KP1019 $[\text{H}(\text{Ind})_2][\text{trans-RuCl}_4(\text{Ind})_2]$ [2].

Ačkoli je většina sloučenin ruthenia zaměřena na DNA, jejich chemické a farmakologické chování je odlišné od chování platinových léčiv, jež jsou taky cílené na DNA. Několik sloučenin ruthenia se ukázalo být aktivní proti nádorům rezistentním vůči platinovým sloučeninám. Působení sloučenin Ru^{III} souvisí s lehkou redukcí na Ru^{II} v hypoxickém prostředí pevných nádorů [43].

Komplex KP1019 prokázal zastavení růstu buněk v kultuře rakovinných buněk. Mechanismus působení komplexu KP1019 je, že pronikne do buňky a způsobí apoptózu vyvoláním oxidativního stresu a poškozením DNA. Gelovou elektroforézou bylo zjištěno, že rozplete molekulu DNA a naváže se na ni. Na rozdíl od komplexu NAMI-A působí proti primárním tumorům. Během první fáze klinických testů bylo prokázáno, že u pěti ze šesti pacientů s pevnými nádory byla pozorována jejich stabilizace [2].

Komplex NAMI-A má významnou protinádorovou aktivitu *in vivo*. NAMI-A má anti-angiogenní efekt a také inhibuje vaskulární endotelní růstový faktor (VEGF). Komplex NAMI-A byl testován na 60 buněčných liniích, přičemž výsledky ukázaly zastavení růstu plicních metastáz všech pevných nádorů, které byly testovány [2, 44].

Organometalické komplexy Ru^{II} s *p*-cymenem, phenoxazinem a antracemem byly testovány *in vitro* na cytotoxicitu. Bylo zjištěno, že tyto komplexy vykazují cytotoxické vlastnosti a mechanismus jejich účinku je především inhibice toku P-glykoproteinu a MDR proteinu. Pravděpodobně dochází k tomu, že polyaromatický systém antracenových ligandů se vmezeřuje do DNA. Koordinaci ruthenia usnadňuje buněčný příjem. Ukázalo se, že kombinace derivátů známých léčiv a organometalických fragmentů má dramatický vliv na jejich aktivitu [45].

Další sloučeniny s potenciální cytotoxicitou jsou Ru^{II} komplexy s pyridikarbozalovým ligandem a komplexy typu RAPTA, což jsou organometalické sloučeniny Ru^{II} s *pta*. Komplex Ru^{II} s pyridikarbozalovým ligandem působí jako inhibitor enzymu GSK-3. Jeho účinnost je větší než momentálně používaného inhibitoru GSK-3 Staurosporinu. Testy *in vitro* série RAPTA sloučenin prokázaly, že tyto sloučeniny jsou toxické pro rakovinné buňky, ale pro nerakovinné buňky nejsou toxické. Tyto komplexy vykazují velkou podobnost s komplexem NAMI-A. Obě sloučeniny mají podobné protirakovinné chování, jsou inaktivní proti primárním nádorům, ale prokazují aktivitu proti sekundárním nádorovým metastázám [44, 46].

Mezi další potenciální cytotoxické sloučeniny ruthenia patří komplexy Ru^{II} s dipyridophenazinem, dipyridoquinoxalinem a polypyridinem [47].

3.1.2 Rhodium

Nejvýznamnějším komplexem rhodia s protinádorovou aktivitou je dirhodium tetraacetát. Tento komplex reaguje s aminokyselinami. Vzniká adukt mezi dirhodium bisacetátem a AA a GG místy na DNA [47].

Komplexy Rh^{III} s imidazolem, jenž jsou isostrukturní analogy komplexů Ru^{III} byly testovány na biologickou aktivitu. Cytotoxicita těchto komplexů byla testována na čtyřech liniích nádorových buněk (nádory varlat A2780 a A2780/cp8, střevní nádor LoVo a plicní nádor Calu) které jsou rezistentní vůči cisplatině. Komplexy vykazovaly významnou a selektivní cytotoxicitu podobnou cisplatině. Dále byla testována *in vitro* interakce s DNA. Interakce

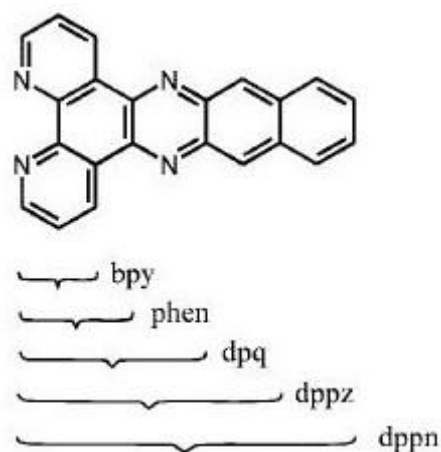
s DNA je podobná jako u cisplatiny. Testována byla také protinádorová aktivita *in vivo* proti rakovině prsu. Ukázalo se, že tyto komplexy Rh^{III} jsou mnohem toxičtější než odpovídající komplexy Ru^{III} [48].

Jako potencionální radioterapeutické látky byly testovány komplexy $^{105}\text{Rh}^{\text{III}}$ s tetradentátními ligandy, které obsahují tři donorové atomy síry. Komplexy Rh^{III} jsou vhodná radioterapeutika, protože bývají kineticky velmi stabilní. Tato stabilita vyplývá z jejich nízkospinové d^6 konfigurace. Z testů, které se dělaly *in vivo*, vyplývá, že díky jejich kinetické stabilitě nedochází k poškození zdravé tkáně během transportu k cílové nádorové tkáni. Tento faktor má velký význam při vývoji nového léku [49].

Připraveny byly Rh analoga komplexů RAPTA, které byly testovány na biologickou aktivitu *in vitro* na třech liniích lidských nádorových buněk (prsni nádor T47D, plicní nádor A549 a střevní nádor HT-29). Z výsledků vyplývá, že u všech tří nádorových linií prokazují podobnou biologickou aktivitu jako komplexy RAPTA [50].

Rh^{II} karboxilátové adukty (acetát, propionát a butyrát) s isonikotinovou kyselinou byly testovány *in vitro* na aktivitu proti lidské nádorové linii leukémie K562. *In vitro* testy ukázaly, že komplexy prokazují vysokou cytotoxicitu vůči nádorové linii K562. Hodnota IC_{50} ukazuje, že cytotoxicita vzrůstá s rostoucí hydrofobicitou R karboxilátu. Tento efekt se dá vysvětlit tím, že Rh^{II} karboxiláty vyvíjejí toxický účinek po zhroucení vazby s isonikotinovými ligandy. Přidání organického rozpouštědla (např. chloroform nebo 1-octanol) do vodného roztoku podporuje ztrátu axiálního ligandu [51].

Významnou skupinou látek s biologickou aktivitou jsou komplexy rhodia s polypyridilovými ligandy. Jednou z nejvíce zkoumanou skupinou jsou komplexy Rh^{III} typu $[\text{RhX}_3(\text{DMSO})(\text{L})]$, kde $\text{X} = \text{Cl}$ nebo Br a $\text{L} =$ polypyridilové ligandy (*bpy*, *phen*, *dpq*, *dppz*, *dppn* a *dppz*) (**Obr. č. 26**). Dvě studie byly zaměřeny na zkoumání cytotoxicity *in vitro* vůči lidským nádorovým liniím prsního nádoru MCF-7 a střevního nádoru HT-29. V první studii byly použity ligandy *bpy*, *phen*, *dpq* a *dppz*. Z testů vyplývá, že tyto komplexy mají nezanedbatelnou cytotoxicitu. Aktivita *mer* či *fac* izomerů se liší, přičemž *mer* izomery mají vyšší cytotoxicitu než *fac* izomery. Tento rozdíl vyplývá z rozdílné



Obrázek č. 26 Struktura polypyridylových ligandů

kinetické stability izomerů, což má vliv na míru buněčného příjmu, který je mnohem větší u *mer* izomerů. Také bylo zaznamenáno, že tyto komplexy způsobují buněčnou smrt vyvolanou fragmentací DNA u leukémie (NALM-6) a lymfomu (BJAB) [52, 53]. Třetí studie zkoumala cytotoxicitu *in vitro* vůči lidským nádorovým liniím střevní nádor Caco 2 a plicní nádor A549. Jako ligandy byly použity *bpy*, *phen*, *dap*, *dbpy* a *phend*. Komplexy vykazují velkou efektivitu vůči testovaným nádorovým liniím. Komplex s *dap* vykazuje větší cytotoxicitu proti Caco 2 než běžně používaný lék Doxorubicin. U komplexů s *phen*, *dap* a *dbpy* byla zjištěna antibakteriální aktivita (proti bakteriím *E. coli*, *K. pneumoniae* atd.) [54].

Cytotoxicita vůči nádorovým liniím prsního nádoru MCF-7 a střevního nádoru HT-29 byla prokázána u half-sandwichových komplexů Rh^{III} s polypyridylovými ligandy. IC_{50} klesá v řadě *dpq* > *dppz* > *dppn*. Tyto komplexy prokázaly, že vytvoření stabilní interakce s DNA závisí na velikosti polypyridylového ligandu. To znamená, že komplexy s *dpq* a *dppz* vykazují nejstabilnější interakci. Ligand *dppn* už má příliš velký povrch na vznik stabilní interakce s DNA [53]

3.2 Ostatní biologické aktivity

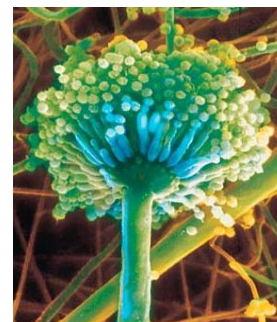
3.2.1 Ruthenium

Několik komplexů Ru^{II} se semikarbazanovými či thiosemikarbazanovými ligandy bylo testováno na antibakteriální aktivitu. Byla sledována inhibice růstu bakterií *Escherichia coli* (**Obr. č. 27**) a *Bacillus subtilisin* *in vitro*. Výsledky ukázaly, že komplexy jsou mnohem toxičtější vůči bakteriím než jejich ligandy. Toxicita roste s rostoucí koncentrací komplexu v roztoku [55].



Obrázek č. 27 *Escherichia coli* [56]

Ru^{II} s 2-hydroxy chalconatovými ligandy byly testovány na biologickou aktivitu proti bakteriím *Escherichia coli*, *Salmonella typhi* a houbě *Aspergillus niger* (**Obr. č. 28**). Výsledky testů prokázaly, že komplexy jsou mnohem toxicitější vůči stejným bakteriím než samotné ligandy. Toxicita sloučenin rostla s jejich rostoucí koncentrací. Aktivita těchto komplexů je srovnatelná s léky Streptomycin a Bavistin [57].

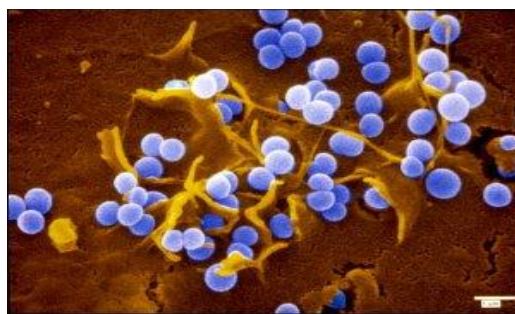


Obrázek č. 28 *Aspergillus niger* [58]

Série komplexu Ru^{III} s β -diketonátovými ligandy byly testovány *in vitro* na biologickou aktivitu proti *Staphylococcus albus*, *Escherichia coli*, *Candida albicans* a *Aspergillus niger*. Všechny komplexy prokázaly srovnatelnou aktivitu jako volné ligandy nebo počáteční Ru^{III} komplexy [59].

Komplexy Ru^{III} s *dapmh* byly testovány *in vitro* na biologickou aktivitu proti bakteriím *Staphylococcus aureus* a *Proteus mirabilis*. Všechny komplexy prokázaly mírnou biologickou aktivitu vůči oběma bakteriím. Také prokázaly o něco větší aktivitu než jejich samotné ligandy. Aktivita komplexů vůči testovaným bakteriím roste s rostoucí koncentrací. Přestože byla prokázána biologická aktivita těchto komplexů, nedosahují účinnosti jako běžně používaný lék proti bakteriím Ampicillin [60].

Komplexy Ru^{II} s polypyridilovými ligandy byly testovány proti bakteriím *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus* (**Obr. č. 29**) a houbě *Aspergillus niger*. Výsledky ukázaly, že komplexy mají značnou antimykotickou aktivitu proti *Aspergillus niger*, ta je ale srovnatelná s běžně používaným antimykotikem Flukonazolem. Antibakteriální aktivitu mají tyto komplexy srovnatelnou s běžně používaným lékem Streptomycinem [61].



Obrázek č. 29 *Staphylococcus aureus* [62]

Komplexy Ru^{III} s Schiffovými bázemi (dianionty acetoacetanilidu) a jejich ligandy byly testovány *in vitro* na biologickou aktivitu proti bakteriím *Pseudomonas aeruginosa*, *Vibrio cholerae*, *Salomonella typhi* (Obr. č. 30) a *Staphylococcus aureus*. Připravené komplexy jsou více toxické pro testované bakterie než samotné ligandy nebo počáteční Ru^{III} komplexy. Ovšem biologická aktivita komplexů nedosahuje hodnot srovnávacího léku Streptomycinu [63].

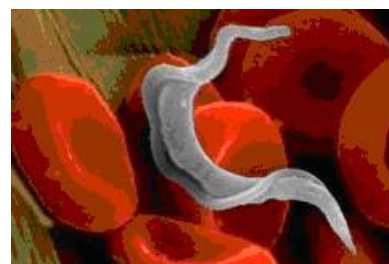


Obrázek č. 30 *Salmonella typhi* [64]

Byly testovány můstkové dvoujaderné komplexy Ru^{III} s dikarboxylatovými ligandy *in vitro* na potlačení růstu bakterií *Escherichia coli*, *Bacillus species* a *Pseudomonas species*. Z výsledků vyplývá, že všechny komplexy vykazují biologickou aktivitu proti použitým bakteriím. Komplexy jsou mnohem toxičtější než jejich samotné ligandy. Přestože jsou komplexy biologicky aktivní, nedosahují účinnosti běžně používaného Penicillinu G [65].

Testovány na biologickou aktivitu byly také komplexy Ru^{II} s pyridylaminy. Testy se prováděly na bakteriích *Escherichia coli* a *Staphylococcus aureus*. Bylo zjištěno, že komplexy jsou biologicky aktivní, ale nedosahují aktivity standardně používaných léků Tetracyklinu a Amphotricinu. Jeden z testovaných komplexů také vykazoval antimykotickou aktivitu, přičemž Tetracyklin ani Amphotricin tuto aktivitu nevykazují. Také byl u těchto komplexů prokázán protinádorový efekt, který by se mohl využít v experimentální protinádorové chemoterapii [66].

Byla popsána série komplexů, která byla připravená kombinací biologicky aktivních ligandů ATZ, COD s Ru^{II} . Tyto látky projevily biologickou aktivitu proti bakterii *Tripanosoma cruzi* (Obr. č. 31). Mechanismus účinků těchto komplexů je, že dochází k destrukci DNA parazita. Přesněji řečeno dochází k inhibici topoisomerázy DNA, která je zodpovědná za replikaci DNA. Důsledkem této inhibice dochází k vysokému počtu usmrcení parazitických buněk v těle hostitele [67]



Obrázek č. 31 *Tripanozoma cruzi* [68]

3.2.2 Rhodium

Počet testovaných komplexů rhodia je ve srovnání s komplexy ruthenia mnohem nižší. Komplexy rhodia se substituovanými *ptsc* a *ntsc* byly testovány na biologickou aktivitu proti *Bacillus subtilis* a *Pseudomonas aeruginosa*. Bylo zjištěno, že toxicita komplexů je větší než u samotných ligandů, což se dá vysvětlit Tweedyho chelatační teorií. Přestože jsou komplexy biologicky aktivní, nedosahují účinnosti běžně používaného Streptomycinu [69].

Byla testována *in vitro* a *in vivo* aktivita komplexů Rh^{III} proti *Leishmania donovani*. Jmenovitě se jedná o komplexy Rh^{III} s 2-bromotiazolem, mefloquinem, 2-mepacrinem, oxamniquinem a 2-amino-6-etoxybenzothiazolem. Tyto komplexy *in vitro* ovlivňují makromolekulární biosyntézu bičíkovitých forem parazitů. Konkrétně jde o drastické potlačení syntézy tymidinu, leucinu a uracinu. *In vivo* jsou tyto komplexy schopny vykazovat redukci parazitů až o 82 % [70].

Dvoujaderné komplexy Rh^{II} s *np* a *pynp* byly testovány na biologickou aktivitu *in vitro*. Připravené komplexy prokazují stabilizaci dvoušroubovice DNA. Možným vysvětlením tohoto děje je, že komplexy mají volné jedno nebo dvě místa pro koordinaci v axiální poloze. Předchozí práce prokázaly, že volné koordinační místa v axiální poloze u dvoujaderných komplexů rhodia jsou nezbytnou podmínkou pro biologickou aktivitu těchto komplexů. Tyto komplexy také prokazují inhibici transkripce mRNA. Toto omezení tvorby RNA také přispívá ke stabilizaci dvoušroubovice DNA [71].

4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

4.1 Použité chemikálie

Při syntézách byly použity následující chemikálie:

- Chlorid ruthenitý hydrát $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, Merck
- Ethanol $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, Fluka
- Methanol CH_3OH , Fluka
- destilovaná voda, deionizovaná voda
- Tetraethylenamonium chlorid $[\text{Et}_4\text{N}]\text{Cl}$, Aldrich
- Aceton CH_3COCH_3 , Lachema Brno
- Diethyleter $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, Fluka
- Triethylamin $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$, Merck
- Acetylaceton $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$, Merck
- deriváty 6-benzylaminopurinu (*Bap*), připraveny na našem pracovišti:
 - 6-(2-chlorbenzylamino)purin (2-Cl*Bap*)
 - 6-(3-chlorbenzylamino)purin (3-Cl*Bap*)
 - 6-(3-hydroxybenzylamino)purin (3-OH*Bap*)
 - 6-(2-methoxybenzylamino)purin (2-OCH₃*Bap*)
 - 6-(4-methoxybenzylamino)purin (4-OCH₃*Bap*)
 - 6-(3,4-dimethoxybenzylamino)purin (3,4-diOCH₃*Bap*)
 - 6-(4-methylbenzylamino)purin (4-CH₃*Bap*)
 - 6-(4-brombenzylamino)purin (3-Br*Bap*)

4.2 Příprava sloučenin ruthenia

4.2.1 Příprava komplexů typu $[\text{Ru}(\text{R-}Bap)(acac)\text{Cl}_2\text{X}]$ (X je H_2O nebo EtOH)

Příprava $[\text{Ru}(2\text{-Cl}Bap\text{H})(acac)\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1B)

0,1 g ($4,82 \cdot 10^{-4}$ mol) $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ bylo rozpuštěno ve 40 ml ethanolu. 0,125 g ($4,82 \cdot 10^{-4}$ mol) 6-(2-chlorobenzylamino)purinu bylo rozpuštěno ve 12 ml ethanolu. Tento roztok reagoval 20 minut pod zpětným chladičem, poté byl přidán ve formě teplého roztoku k $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. K této směsi bylo přidáno 0,08 g ($4,82 \cdot 10^{-4}$ mol) $[\text{Et}_4\text{N}]\text{Cl}$ rozpuštěného

v 9 ml ethanolu a 1 ml vody. Takto připravená směs reagovala jednu hodinu pod zpětným chladičem. Tmavě černý produkt $[\text{Ru}(2\text{-ClBapH}_2)\text{Cl}_4\text{H}_2\text{O}]\cdot 0,5\text{EtOH}$ (**1A**), který se utvořil, byl zfiltrován a promyt acetonem. Výťažnost: 65 %. Anal.: Vypočítané pro $\text{RuC}_{13}\text{H}_{16}\text{N}_5\text{O}_1\text{Cl}_5$ ($M_r = 543,9$) 28,7 % C, 3,0 % H, 12,9 % N; nalezeno 28,3 % C, 3,2 % H, 13,6 % N. IR (KBr, cm^{-1}): 3305m; 3251m; 3145m; 3066m; 2991m; 2854m; 1642vs; 1537m; 1475m; 1442m; 1405m; 1304m; 1221w; 1161w; 1134w; 1053w; 1039w; 927w; 755m; 668w; 614w. IR (ATRd, cm^{-1}): 587w; 556w; 509w; 465w; 434w; 414w; 379w; 331s; 319s; 274w; 241w; 218w.

0,1 g ($1,706\cdot 10^{-4}$ mol) látky **1A** bylo rozpuštěno v 18 ml ethanolu. Poté bylo do roztoku přidáno 0,02 ml ($1,706\cdot 10^{-4}$ mol) triethylaminu a 0,017 ml ($1,706\cdot 10^{-4}$ mol) acetylacetonu. Takto připravený roztok reagoval 70 minut pod zpětným chladičem. Výsledný černý produkt **1B** byl zfiltrován a promyt acetonem. Výťažnost: 78 %. Anal.: Vypočítané pro $\text{RuC}_{17}\text{H}_{23}\text{N}_5\text{O}_4\text{Cl}_3$ ($M_r = 585,9$) 34,8 % C, 3,8 % H, 12,0 % N; nalezeno 34,2 % C, 3,7 % H, 14,2 % N. IR (KBr, cm^{-1}): 3407m; 1622vs; 1555m; 1518m; 1468m; 1443m; 1358m; 1291w; 1171w; 1037w. IR (ATRd, cm^{-1}): 652w; 613w; 552m; 524m; 495m; 457s; 439m; 413w; 310m.

Příprava $[\text{Ru}(3\text{-ClBapH})(\text{acac})\text{Cl}_2(\text{EtOH})]$ (**2B**)

0,1 g ($4,82\cdot 10^{-4}$ mol) $\text{RuCl}_3\cdot x\text{H}_2\text{O}$ bylo rozpuštěno ve 40 ml ethanolu. 0,125 g ($4,82\cdot 10^{-4}$ mol) 6-(3-chlorobenzylamino)purinu bylo rozpuštěno ve 12 ml ethanolu. Tento roztok reagoval 20 minut pod zpětným chladičem, poté byl přidán ve formě teplého roztoku k $\text{RuCl}_3\cdot x\text{H}_2\text{O}$. K této směsi bylo přidáno 0,08 g ($4,82\cdot 10^{-4}$ mol) $[\text{Et}_4\text{N}]\text{Cl}$ rozpuštěného v 9 ml ethanolu a 1 ml vody. Takto připravená směs reagovala 1 hodinu pod zpětným chladičem. Tmavě hnědý produkt $[\text{Ru}(3\text{-ClBapH}_2)\text{Cl}_4\text{EtOH}]\cdot \text{H}_2\text{O}$ (**2A**), který se utvořil, byl zfiltrován a promyt acetonem. Výťažnost: 48 %. Anal: Vypočítané pro $\text{RuC}_{14}\text{H}_{19}\text{N}_5\text{O}_2\text{Cl}_5$ ($M_r = 565,9$) 29,7 % C, 3,4 % H, 12,4 % N; nalezeno 29,7 % C, 3,3 % H, 13,3 % N. IR (KBr, cm^{-1}): 3025m; 3141m; 3059; 2976m; 1631vs; 1473m; 1426m; 1343m; 1276m; 1163m; 997m; 779m; 682m. IR (ATRd, cm^{-1}): 563m; 548m; 448w; 413w; 321s; 275m.

0,1 g ($1,74\cdot 10^{-4}$ mol) látky **2A** bylo rozpuštěno v 18 ml ethanolu. Poté bylo do roztoku přidáno 0,024 ml ($1,74\cdot 10^{-4}$ mol) triethylaminu a 0,017 ml ($1,74\cdot 10^{-4}$ mol) acetylacetonu. Takto připravený roztok reagoval 70 minut pod zpětným chladičem. Výsledný hnědý produkt **2B** byl zfiltrován a promyt acetonem. Výťažnost: 60 %. Anal.: Vypočítané pro $\text{RuC}_{19}\text{H}_{25}\text{N}_5\text{O}_3\text{Cl}_3$ ($M_r = 578,1$) 39,3 % C, 4,2 % H, 12,3 % N; nalezeno 39,0 % C, 3,8 % H, 13,5 % N. IR (KBr, cm^{-1}): 3309; 3257; 3154; 3059; 3002; 2922; 1616; 1554; 1515; 1471; 1303; 1275;

1164; 1096; 1019; 956; 864; 782; 684. (ATRd, cm^{-1}): 595m; 550m; 513w; 456vs; 338m; 331m.

Příprava [Ru(2-OCH₃BapH)(acac)Cl₂(EtOH)] (3B)

0,1 g ($4,82 \cdot 10^{-4}$ mol) RuCl₃·xH₂O bylo rozpuštěno v 40 ml ethanolu. 0,12 g ($4,82 \cdot 10^{-4}$ mol) 6-(2-metoxybenzylamino)purinu bylo rozpuštěno ve 12 ml ethanolu. Tento roztok reagoval 20 minut pod zpětným chladičem, poté byl přidán ve formě teplého roztoku k RuCl₃·xH₂O. K této směsi bylo přidáno 0,08 g ($4,82 \cdot 10^{-4}$ mol) [Et₄N]Cl rozpuštěného v 9 ml ethanolu a 1 ml vody. Takto připravená směs reagovala 1 hodinu pod zpětným chladičem. Hnědý produkt [Ru(2-OCH₃BapH₂)Cl₄EtOH]·H₂O (**3A**), který se utvořil, byl zfiltrován a promyt acetonem. Výtěžnost: 54 %. Anal.: Vypočítané pro RuC₁₅H₂₂N₅O₃Cl₄ (M_r = 561,9) 32,0 % C, 3,9 % H, 12,5 % N; nalezeno 33,4 % C, 3,7 % H, 14,4 % N. IR (KBr, cm^{-1}): 3262m; 3208m; 3142m; 3062m; 1623vs; 1492m; 1436m; 1349m; 1241m; 1160m; 1047w; 928w; 833w; 751m; 672m. IR (ATRd, cm^{-1}): 582m; 555m; 530m; 488m; 456m; 318s; 240m.

0,04 g ($7,3 \cdot 10^{-5}$ mol) látky **3A** bylo přidáno 18 ml ethanolu, 0,01 ml ($7,3 \cdot 10^{-5}$ mol) triethylaminu a 0,007 ml ($7,3 \cdot 10^{-5}$ mol) acetylacetonu. Tento roztok reagoval 70 minut pod zpětným chladičem. Vzniklý produkt **3B** byl přefiltrován a promyt acetonem. Výtěžnost: 51 %. Anal.: Vypočítané pro RuC₁₉H₂₅N₅O₃Cl₂ (M_r = 550,1) 41,6 % C, 4,4 % H, 14,2 % N; nalezeno 41,8 % C, 4,7 % H, 13,5 % N. IR (KBr, cm^{-1}): 3286m; 3222m; 3159m; 3066m; 2921w; 1613vs; 1553s; 1493m; 1462m; 1360m; 1241m; 1162m; 1024m; 936w; 753m; 653w. IR (ATRd, cm^{-1}): 583m; 541m; 529m; 505m; 492m; 453s; 424m; 351m; 324w; 252w.

4.2.2 Příprava komplexů typu [Ru(R-Bap)₂(acac)Cl₂]

Příprava [Ru(Bap)(BapH)(acac)Cl₂]·2H₂O (4B)

0,1 g ($4,82 \cdot 10^{-4}$ mol) RuCl₃·xH₂O bylo rozpuštěno v 40 ml ethanolu. 0,11 g ($4,82 \cdot 10^{-4}$ mol) 6-(4-methylbenzylamino)purinu bylo rozpuštěno ve 12 ml ethanolu. Tento roztok reagoval 20 minut pod zpětným chladičem, poté byl přidán ve formě teplého roztoku k RuCl₃·xH₂O. Tato směs reagovala 1 hodinu pod zpětným chladičem. Vzniklý tmavě černý produkt [Ru(BapH)₂Cl₃H₂O] (**4A**) byl zfiltrován a promyt acetonem. Výtěžnost: 47 %. Anal.: Vypočítané pro RuC₂₄H₂₆N₁₀O₁Cl₃ (M_r = 676,5) 42,6 % C, 3,6 % H, 20,8 % N; nalezeno 42,1 % C, 3,8 % H, 21,6 % N. IR (KBr, cm^{-1}): 3252m; 3199m; 3130m; 3052m; 2942m; 2853m; 1655vs; 1619vs; 1458m; 1425m; 1338m; 1205m; 1062m; 933m; 809m;

746m; 637w. IR (ATRd, cm^{-1}): 580m; 545m; 513m; 467m; 330s; 321s; 291m; 261w; 233w; 216w.

0,1 g ($1,48 \cdot 10^{-4}$ mol) látky **4A** bylo přidáno 18 ml ethanolu, 0,02 ml ($1,48 \cdot 10^{-4}$ mol) triethylaminu a 0,0148 ml ($1,48 \cdot 10^{-4}$ mol) acetylacetonu. Tento roztok reagoval 70 minut pod zpětným chladičem. Vzniklý černý produkt **4B** byl přefiltrován a promyt acetonem. Výťažnost: 45 %. Anal.: Vypočítané pro $\text{RuC}_{29}\text{H}_{36}\text{N}_{10}\text{O}_4\text{Cl}_2$ ($M_r = 759,2$) 45,8 % C, 4,7 % H, 18,4 % N; nalezeno 45,3 % C, 4,9 % H, 18,1 % N. IR (ATRd, cm^{-1}): 571m; 543m; 514m; 475s; 425w; 366w; 341m; 310m; 295m.

Příprava $[\text{Ru}(3\text{-ClBap})(3\text{-ClBapH})(\text{acac})\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**5B**)

0,1 g ($4,82 \cdot 10^{-4}$ mol) $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ bylo rozpuštěno v 51,9 ml ethanolu. K tomuto roztoku bylo přidáno 0,25 g ($9,64 \cdot 10^{-4}$ mol) 6-(3-chlorobenzylamino)purinu v pevném stavu. Tato směs reagovala 30 minut pod zpětným chladičem. Vzniklý hnědý produkt $[\text{Ru}(3\text{-ClBapH})_2\text{Cl}_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**5A**) byl přefiltrován a promyt acetonem. Výťažnost: 31 %. Anal.: Vypočtené pro $\text{RuC}_{24}\text{H}_{28}\text{N}_{10}\text{O}_3\text{Cl}_6$ ($M_r = 816,9$) 35,3 % C, 3,4 % H, 17,1 % N; nalezeno 35,8 % C, 3,4 % H, 17,0 % N. IR (KBr, cm^{-1}): 3202m; 3139m; 3063m; 2926m; 1633vs; 1472m; 1343m; 1234w; 1162w; 1078w; 926w; 780m; 683w. IR (ATRd, cm^{-1}): 581m; 536s; 507w; 489w; 474w; 449m; 412m; 372w; 318s; 264m.

0,05 g ($6,4 \cdot 10^{-5}$ mol) látky **5A** bylo rozpuštěno v 18 ml ethanolu. Poté bylo do roztoku přidáno 0,008 ml ($6,4 \cdot 10^{-5}$ mol) triethylaminu a 0,006 ml ($6,4 \cdot 10^{-5}$ mol) acetylacetonu. Takto připravený roztok reagoval 70 minut pod zpětným chladičem. Poté byl výsledný hnědý produkt **5B** zfiltrován a promyt acetonem. Výťažnost: 60 %. Anal.: Vypočítané pro $\text{RuC}_{29}\text{H}_{34}\text{N}_{10}\text{O}_4\text{Cl}_4$ ($M_r = 828,1$) 42,1 % C, 4,1 % H, 16,9 % N; nalezeno 42,6 % C, 4,1 % H, 16,7 % N. IR (KBr, cm^{-1}): 3271m; 3208m; 3151m; 3060m; 2920m; 1616vs; 1554s; 1515s; 1470m; 1427m; 1356m; 1275m; 1165w; 1077w; 934w; 782w; 681w. IR (ATRd, cm^{-1}): 586m; 541m; 500m; 482w; 447s; 415m; 351w; 332w; 318w; 260w.

Příprava $[\text{Ru}(4\text{-OCH}_3\text{Bap})(4\text{-OCH}_3\text{BapH})(\text{acac})\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**6B**)

0,1 g ($4,82 \cdot 10^{-4}$ mol) $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ bylo rozpuštěno v 51,9 ml ethanolu. K tomuto roztoku bylo přidáno 0,24 g ($9,64 \cdot 10^{-4}$ mol) 6-(4-methoxybenzylamino)purinu v pevném stavu. Tato směs reagovala 30 minut pod zpětným chladičem. Tmavě černý produkt $[\text{Ru}(4\text{-OCH}_3\text{BapH})_2\text{Cl}_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{EtOH}$ (**6A**), byl zfiltrován a 2x promyt acetonem. Výťažnost: 53 %. Anal.: Vypočítané pro $\text{RuC}_{28}\text{H}_{40}\text{N}_{10}\text{O}_6\text{Cl}_4$ ($M_r = 852,9$) 39,4 % C, 4,7 % H, 16,4 % N; nalezeno 39,9 % C, 4,1 % H, 16,4 % N. IR (KBr, cm^{-1}): 3211m; 3133m; 3059m; 2951m;

1627vs; 1511s; 1457m; 1349m; 1244m; 1176m; 1028m; 925w; 817w; 780w; 662w. IR (ATRd, cm^{-1}): 578m; 530s; 510m; 475m; 452m; 415m; 317s; 249m.

0,1 g ($1,28 \cdot 10^{-4}$ mol) látky **6A** bylo rozpuštěno v 18 ml ethanolu. Poté bylo do roztoku přidáno 0,017 ml ($1,28 \cdot 10^{-4}$ mol) triethylaminu a 0,014 ml ($1,28 \cdot 10^{-4}$ mol) acetylacetonu. Takto připravený roztok reagoval 70 minut pod zpětným chladičem. Konečný hnědý produkt **6B** byl zfiltrován a 2x promyt acetonem. Výťažnost: 74 %. Anal.: Vypočítané pro $\text{RuC}_{31}\text{H}_{40}\text{N}_{10}\text{O}_6\text{Cl}_2$ ($M_r = 818,1$) 45,5 % C, 4,9 % H, 17,1 % N; nalezeno 45,7 % C, 4,7 % H, 16,6 % N. IR (KBr, cm^{-1}): 3275m; 3238m; 3144m; 3059m; 1608vs; 1554s; 1510vs; 1462m; 1356m; 1243m; 1172m; 1027m; 934w; 817w; 651w. IR (ATRd, cm^{-1}): 579m; 534s; 508s; 451s; 424m; 356w; 335m; 325m; 325m; 273m.

Příprava $[\text{Ru}(3,4\text{-diOCH}_3\text{Bap})(3,4\text{-diOCH}_3\text{BapH})(\text{acac})\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**7B**)

0,1 g ($4,82 \cdot 10^{-4}$ mol) $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ bylo rozpuštěno v 51,9 ml ethanolu. K tomuto roztoku bylo přidáno 0,26 g ($9,64 \cdot 10^{-4}$ mol) 6-(3,4-metoxybenzylamino)purinu v pevném stavu. Tato směs reagovala 30 min pod zpětným chladičem. Vzniklý černý produkt $[\text{Ru}(3,4\text{-diOCH}_3\text{BapH})_2\text{Cl}_4] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**7A**) byl zfiltrován a 2x promyt acetonem. Výťažnost: 34 %. Anal.: Vypočítané pro $\text{RuC}_{28}\text{H}_{44}\text{N}_{10}\text{O}_9\text{Cl}_4$ ($M_r = 904,9$) 37,1 % C, 4,6 % H, 15,5 % N; nalezeno 36,6 % C, 4,3 % H, 14,9 % N. IR (KBr, cm^{-1}): 3209m; 3140m; 3070m; 2999m; 1629vs; 1513s; 1450m; 1348w; 1264m; 1138m; 1022m; 924w; 764w; 668w. IR (ATRd, cm^{-1}): 587m; 553m; 506w; 480w; 426m; 430m; 390w; 313s; 245m.

0,1 g ($1,23 \cdot 10^{-4}$ mol) látky **7A** bylo rozpuštěno v 18 ml ethanolu. Poté bylo do roztoku přidáno 0,017 ml ($1,23 \cdot 10^{-4}$ mol) triethylaminu a 0,012 ml ($1,23 \cdot 10^{-4}$ mol) acetylacetonu. Takto připravený roztok reagoval 70 minut pod zpětným chladičem. Poté byl výsledný šedý produkt **7B** zfiltrován a 2x promyt acetonem. Výťažnost: 31 %. Anal.: Vypočítané pro $\text{RuC}_{33}\text{H}_{48}\text{N}_{10}\text{O}_9\text{Cl}_2$ ($M_r = 898,1$) 44,1 % C, 5,1 % H, 15,6 % N; nalezeno 43,9 % C, 5,0 % H, 14,8 % N. IR (KBr, cm^{-1}): 3288m; 3210m; 3155m; 3067m; 1614vs; 1555s; 1515vs; 1465m; 1418m; 1357m; 1267m; 1137m; 1025m; 935w; 786w. IR (ATRd, cm^{-1}): 580m; 553s; 538s; 520s; 489m; 446s; 420s; 354w; 324w; 252m.

4.2.3 Příprava komplexů typu $[\text{Ru}(\text{R-Bap})_3\text{Cl}_3]$

Příprava $[\text{Ru}(3\text{-OHBap})_2(3\text{-OHBapH})\text{Cl}_3]$ (**8B**)

0,1 g ($4,82 \cdot 10^{-4}$ mol) $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ bylo rozpuštěno v 51,9 ml ethanolu. K tomuto roztoku bylo přidáno 0,235 g ($9,64 \cdot 10^{-4}$ mol) 6-(3-hydroxybenzylamino)purinu v pevném stavu. Tato směs reagovala 30 minut pod zpětným chladičem. Vzniklý tmavě hnědý produkt $[\text{Ru}(3\text{-OHBapH})_2\text{Cl}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**8A**) byl zfiltrován a promyt diethyleterem. Výtěžnost: 65 %. Anal.: Vypočítané pro $\text{RuC}_{24}\text{H}_{28}\text{N}_{10}\text{O}_4\text{Cl}_4$ ($M_r = 766,9$) 37,7 % C, 3,7 % H, 18,2 % N; nalezeno 38,1 % C, 3,8 % H, 18,0 % N. IR (KBr, cm^{-1}): 3268m; 3214m; 3076m; 2925m; 2798m; 2727m; 2686m; 2578m; 1629vs; 1604s; 1546w; 1492w; 1457m; 1411m; 1361m; 1318m; 1278m; 1263m; 1161w; 1133w; 999w; 985w; 939m; 906m; 793w; 773w; 751w; 668m; 643m. IR (ATRd, cm^{-1}): 548w; 534w; 523m; 469w; 439m; 328s; 263w; 240w.

0,1 g ($1,31 \cdot 10^{-4}$ mol) látky **8A** bylo rozpuštěno v 18 ml ethanolu. Poté bylo do roztoku přidáno 0,018 ml ($1,31 \cdot 10^{-4}$ mol) triethylaminu a 0,014 ml ($1,31 \cdot 10^{-4}$ mol) acetylacetonu. Takto připravený roztok reagoval 70 minut pod zpětným chladičem. Výsledný šedý produkt **8B** byl zfiltrován a promyt acetonem. Výtěžnost: 70 %. Anal.: Vypočítané pro $\text{RuC}_{36}\text{H}_{36}\text{N}_{15}\text{O}_3\text{Cl}_3$ ($M_r = 939,4$) 46,0 % C, 3,9 % H, 22,3 % N; nalezeno 46,0 % C, 4,4 % H, 21,9 % N. IR (KBr, cm^{-1}): 3271m; 3215m; 3076m; 2799m; 2727m; 2686m; 1629vs; 1604s; 1547w; 1492w; 1459m; 1412w; 1362m; 1279m; 1263m; 1161w; 1134w; 1033w; 991w; 940m; 906m; 793w; 751w; 686w; 644m. IR (ATRd, cm^{-1}): 543w; 535m; 524s; 469s; 440s; 393w; 263w; 238w.

4.3 Příprava sloučenin rhodia

4.3.1 Příprava komplexů typu $[\text{Rh}(\text{R-Bap})(\text{acac})\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})]$

Příprava $[\text{Rh}(\text{Bap})(\text{acac})\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})]$ (**9B**)

0,1 g ($4,78 \cdot 10^{-4}$ mol) $\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ bylo rozpuštěno ve 40 ml ethanolu. K tomuto roztoku bylo přidáno 0,125 g ($4,78 \cdot 10^{-4}$ mol) 6-(3-chlorobenzylamino)purinu rozpuštěného ve 12 ml ethanolu ve formě teplého roztoku. K této směsi bylo přidáno 0,08 g ($4,78 \cdot 10^{-4}$ mol) $[\text{Et}_4\text{N}]\text{Cl}$ rozpuštěného v 9 ml ethanolu a 1 ml vody. Takto připravená směs reagovala 70 minut pod zpětným chladičem. Světle žlutý produkt $[\text{Rh}(\text{Bap})\text{Cl}_3\text{EtOH}(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**9A**),

který se vytvořil, byl zfiltrován a promyt acetonem. Výťažnost: 50 %. Anal.: Vypočítané pro $\text{RhC}_{14}\text{H}_{22}\text{N}_5\text{O}_3\text{Cl}_3$ ($M_r = 516,8$) 32,6 % C, 4,2 % H, 13,6 % N; nalezeno 32,7 % C, 3,7 % H, 14,1 % N. IR (KBr, cm^{-1}): 3214m; 3154m; 3069m; 2950m; 1628vs; 1474m; 1442m; 1342m; 1238w; 1124w; 1077w; 997w; 868w; 778w. IR (ATRd, cm^{-1}): 575m; 523m; 492m; 455m; 429m; 328s; 225w. Ramanův posun (cm^{-1}): 3062s; 2987s; 2942s; 2116w; 1599m; 1407m; 1345m; 1308m; 1240w; 1124w; 999s; 918m; 745m; 679w; 561w; 415w.

0,03 g ($5,1 \cdot 10^{-5}$ mol) látky **9A** bylo rozpuštěno v 18 ml ethanolu. Poté bylo do roztoku přidáno 0,007 ml ($5,1 \cdot 10^{-5}$ mol) triethylaminu a 0,005 ml ($5,1 \cdot 10^{-5}$ mol) acetylacetonu. Takto připravený roztok reagoval 80 minut pod zpětným chladičem. Poté byl výsledný světle žlutý produkt **9B** zfiltrován a 2x promyt acetonem. Výťažnost: 67 %. Anal.: Vypočítané pro $\text{RhC}_{17}\text{H}_{22}\text{N}_5\text{O}_3\text{Cl}_2$ ($M_r = 517,5$) 39,6 % C, 4,2 % H, 13,6 % N; nalezeno 40,1 % C, 3,9 % H, 13,8 % N.

4.3.2 Příprava komplexů typu $[\text{Rh}(\text{R-Bap})_2(\text{acac})\text{Cl}_2]$

Příprava $[\text{Rh}(3,4\text{-diOCH}_3\text{Bap})_2(\text{acac})\text{Cl}_2] \cdot 1,5\text{EtOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**10B**)

0,1 g ($4,78 \cdot 10^{-4}$ mol) $\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ bylo rozpuštěno v 51,9 ml ethanolu. K tomuto roztoku bylo přidáno 0,26 g ($9,64 \cdot 10^{-4}$ mol) 6-(3,4-dimetoxybenzylamino)purinu v pevném stavu. Tato směs reagovala 30 minut pod zpětným chladičem. Vzniklý žlutý produkt $[\text{Rh}(3,4\text{-diOCH}_3\text{Bap})(3,4\text{-diOCH}_3\text{BapH})\text{Cl}_4] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**10A**) byl zfiltrován a 2x promyt acetonem. Výťažnost: 55 %. Anal.: Vypočítané pro $\text{RhC}_{28}\text{H}_{44}\text{N}_{10}\text{O}_9\text{Cl}_4$ ($M_r = 907,1$) 37,0 % C, 4,8 % H, 15,4 % N; nalezeno 36,5 % C, 4,4 % H, 14,9 % N. IR (KBr, cm^{-1}): 3222m; 3160m; 3078m; 1627vs; 1515s; 1451m; 1348m; 1265m; 1139m; 1024m; 918w; 808w; 633w. IR (ATRd, cm^{-1}): 577m; 533s; 497m; 482m; 464m; 430m; 397w; 332s; 319s; 281w; 251m.

0,08 g ($1,04 \cdot 10^{-4}$ mol) látky **10A** bylo rozpuštěno v 18 ml ethanolu. Poté bylo do roztoku přidáno 0,014 ml ($1,04 \cdot 10^{-4}$ mol) triethylaminu a 0,01 ml ($1,04 \cdot 10^{-4}$ mol) acetylacetonu. Takto připravený roztok reagoval 70 minut pod zpětným chladičem. Výsledný žlutý produkt **10B** byl zfiltrován a 2x promyt acetonem. Výťažnost: 50 %. Anal.: Vypočítané pro $\text{RhC}_{36}\text{H}_{53}\text{N}_{10}\text{O}_8\text{Cl}_2$ ($M_r = 933,2$) 46,3 % C, 5,7 % H, 15,0 % N; nalezeno 46,2 % C, 5,4 % H, 14,9 % N. IR (KBr, cm^{-1}): 3282m; 3212m; 3144m; 3065m; 1609vs; 1556s; 1515vs;

1465m; 1382m; 1264m; 1136m; 1024m; 938w; 760w; 647w. IR (ATRd, cm^{-1}): 570m; 548s; 506s; 461s; 395w; 329m; 278w.

Příprava $[\text{Rh}(\text{3-BrBap})_2(\text{acac})\text{Cl}_2]\cdot\text{EtOH}$ (**11B**)

0,1 g ($4,78\cdot 10^{-4}$ mol) $\text{RhCl}_3\cdot x\text{H}_2\text{O}$ bylo rozpuštěno v 51,9 ml ethanolu. K tomuto roztoku bylo přidáno 0,26 g ($9,64\cdot 10^{-4}$ mol) 6-(3-bromobenzylamino)purinu v pevném stavu. Tato směs reagovala 30 minut pod zpětným chladičem. Vzniklý světle žlutý produkt $[\text{Rh}(\text{3-BrBap})(\text{3-BrBapH})\text{Cl}_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**11A**) byl zfiltrován a 2x promyt acetonem. Výtěžnost: 67,6 %. Anal.: Vypočítané pro $\text{RhC}_{24}\text{H}_{24}\text{N}_{10}\text{O}_1\text{Cl}_4\text{Br}_2$ ($M_r = 871,6$) 33,0 % C, 2,8 % H, 16,0 % N; nalezeno 33,1 % C, 3,0 % H, 15,8 % N. IR (KBr, cm^{-1}): 3241m; 3157m; 3069m; 3015m; 1627vs; 1537m; 1451m; 1342m; 1286m; 1166w; 1070w; 988w; 880w; 771w; 665w. IR (ATRd, cm^{-1}): 561m; 532s; 498m; 481w; 439m; 323s; 279m; 232w. Ramanův posun (cm^{-1}): 3062s; 2937m; 1597m; 1572m; 1475m; 1406m; 1350m; 1239m; 1126w; 1071w; 998s; 920w; 771w; 742w; 667w; 561w; 445w.

0,1 g ($1,23\cdot 10^{-4}$ mol) látky **11A** bylo rozpuštěno v 18 ml ethanolu. Poté bylo do roztoku přidáno 0,017 ml ($1,23\cdot 10^{-4}$ mol) triethylaminu a 0,012 ml ($1,23\cdot 10^{-4}$ mol) acetylacetonu. Takto připravený roztok reagoval 70 minut pod zpětným chladičem. Poté byl výsledný žlutý produkt **11B** zfiltrován a 2x promyt acetonem. Výtěžnost: 90 %. Anal.: Vypočítané pro $\text{RhC}_{31}\text{H}_{36}\text{N}_{10}\text{O}_3\text{Cl}_2\text{Br}_2$ ($M_r = 928,8$) 40,1 % C, 3,7 % H, 15,1 % N; nalezeno 40,5 % C, 3,9 % H, 15,5 % N. Ramanův posun (cm^{-1}): 3062s; 2922s; 1595m; 1562m; 1426m; 1326s; 1203w; 1166w; 1071w; 998s; 744w; 667w; 468w.

Příprava $[\text{Rh}(\text{4-CH}_3\text{Bap})_2(\text{acac})\text{Cl}_2]\cdot 0,5\text{EtOH}$ (**12B**)

0,1 g ($4,78\cdot 10^{-4}$ mol) $\text{RhCl}_3\cdot x\text{H}_2\text{O}$ bylo rozpuštěno v 51,9 ml ethanolu. K tomuto roztoku bylo přidáno 0,23 g ($9,56\cdot 10^{-4}$ mol) 6-(4-methylbenzylamino)purinu v pevném stavu. Tato směs reagovala 30 minut pod zpětným chladičem. Vzniklý žlutý produkt $[\text{Rh}(\text{4-CH}_3\text{Bap})(\text{4-CH}_3\text{BapH})\text{Cl}_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**12A**) byl zfiltrován a promyt acetonem. Výtěžnost: 57 %. Anal.: Vypočítané pro $\text{RhC}_{26}\text{H}_{32}\text{N}_{10}\text{O}_2\text{Cl}_4$ ($M_r = 742,7$) 42,1 % C, 4,0 % H, 18,9 % N; nalezeno 42,3 % C, 4,3 % H, 18,9 % N. IR (KBr, cm^{-1}): 3240; 3141; 3074; 3021; 2916; 1631; 1538; 1515; 1450; 1346; 1238; 1119; 1020; 918; 803; 750; 636. IR (ATRd, cm^{-1}): 574; 564; 555; 529; 511; 473; 447; 433; 425; 374; 331; 321; 308; 254.

0,1 g ($1,35\cdot 10^{-4}$ mol) látky **12A** bylo rozpuštěno v 18 ml ethanolu. Poté bylo do roztoku přidáno 0,018 ml ($1,35\cdot 10^{-4}$ mol) triethylaminu a 0,013 ml ($1,35\cdot 10^{-4}$ mol) acetylacetonu. Takto připravený roztok reagoval 70 minut pod zpětným chladičem. Výsledný

žlutý produkt **12B** byl zfiltrován a promyt acetonem. Výtěžnost: 48 %. Anal.: Vypočítané pro $\text{RhC}_{32}\text{H}_{39}\text{N}_{10}\text{O}_2\text{Cl}_2$ ($M_r = 776,1$) 49,5 % C, 5,0 % H, 18,0 % N; nalezeno 49,5 % C, 5,4 % H, 18,2 % N. IR (KBr, cm^{-1}): 3297m; 3225m; 3141m; 3075m; 2918m; 1605vs; 1555s; 1515s; 1469m; 1428m; 1348m; 1276w; 1139w; 1020m; 937w; 791w; 646w. IR (ATRd, cm^{-1}): 562m; 527m; 512m; 469s; 448m; 426m; 363m; 325m; 242m.

4.4 Metody studia připravených látek

Obsah uhlíku, dusíku a vodíku byl stanoven pomocí prvkového analyzátoru Fisons Instruments EA-1108. Infračervená spektra byla měřena na FT-IR spektrometru ThermoNicolet Nexus 670. Střední oblast spektra (mid-IR) v rozsahu vlnočtů 4000 až 400 cm^{-1} byla změřena metodou KBr tablety. Daleká oblast spektra (far-IR) v rozsahu vlnočtů 600 až 100 cm^{-1} pomocí ATR nástavce s diamantovým krystalem. Ramanova spektra byla změřena za pomoci FT-Ramanova spektrometru Nicolet NXR 9650 s NXE Genie germaniovým detektorem chlazeným dusíkem v rozsahu vlnočtu 4000–200 cm^{-1} . Elektronová spektra byla změřena v rozsahu vlnových délek 200 až 1000 nm (40 000 až 11 000 cm^{-1}) na UV-VIS spektrometru Perkin-Elmer Lambda 40. Vodivost roztoků komplexů v DMF s koncentrací 10^{-3} M byla změřena konduktometrem Cond 340i/SET (WTW, SRN) při teplotě 25°C. Objemová susceptibilita vzorků při pokojové teplotě byla měřena na magnetováhách MSB-AUTO od Sherwood Scientific. Termogravimetrická (TG) a diferenciální termická analýza (DTA) byla provedena na přístroji TG/DTA Exstar 6200 od Seiko Instruments. Navážky vzorku činily 11 – 14 g. Měření se prováděla v keramických kelímcích při teplotním gradientu 1,5 °C/min od 25°C do 650°C.

5 VÝSLEDKY A DISKUZE

5.1 Syntézy komplexů ruthenia

Komplexní sloučeniny ruthenia(II) byly připraveny dvoukrokovou syntézou. Syntézy jsou navrženy podle upraveného návodu dle Dovletoglouva [72]. V prvním kroku spolu reagovaly $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ a deriváty 6-benzylaminopurinu za vzniku série látek **A**. Takto připravené prekurzory reagovaly v druhém kroku syntézy s acetylacetonátem za vzniku konečných látek série **B**. Pracovalo se v ethanolickém prostředí při teplotě 120°C. Molární poměry reagujícího ruthenia a derivátu 6-benzylaminopurinu byly 1:1 nebo 1:2. Dále se měnila doba reakce prvního kroku syntézy (0,5 nebo 1 hodina). V závislosti na molárním poměru reagujících látek a čase trvání syntézy se na centrální atom ruthenia nakoordinovaly jeden nebo dva deriváty 6-benzylaminopurinu. Podařilo se připravit tři strukturní typy komplexních sloučenin ruthenia. Strukturní typy obecného složení $[\text{Ru}(\text{R-Bap})(\text{acac})\text{Cl}_2(\text{X})]$ (**1B–3B**) a $[\text{Ru}(\text{R-Bap})_2(\text{acac})\text{Cl}_2]$ (**4B–7B**) se podařilo připravit opakovaně. Komplex **8B** byl připraven pouze jednou. U látek série **4** pravděpodobně došlo k odštěpení substituentu z benzenového jádra 6-benzylaminopurinu, co potvrdila elementární CHN analýza.

5.1.2 Charakteristika komplexů ruthenia(II)

Byly připraveny komplexy ruthenia v oxidačním čísle +II: $[\text{Ru}(2\text{-ClBapH}_2)\text{Cl}_4\text{H}_2\text{O}] \cdot 0,5\text{EtOH}$ (**1A**), $[\text{Ru}(2\text{-ClBapH})(\text{acac})\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**1B**), $[\text{Ru}(3\text{-ClBapH}_2)\text{Cl}_4\text{EtOH}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**2A**), $[\text{Ru}(3\text{-ClBapH})(\text{acac})\text{Cl}_2(\text{EtOH})]$ (**2B**), $[\text{Ru}(2\text{-OCH}_3\text{BapH}_2)\text{Cl}_4\text{EtOH}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**3A**), $[\text{Ru}(2\text{-OCH}_3\text{BapH})(\text{acac})\text{Cl}_2(\text{EtOH})]$ (**3B**), $[\text{Ru}(\text{BapH})_2\text{Cl}_3\text{H}_2\text{O}]$ (**4A**), $[\text{Ru}(\text{Bap})(\text{BapH})(\text{acac})\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**4B**), $[\text{Ru}(3\text{-ClBapH})_2\text{Cl}_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**5A**), $[\text{Ru}(3\text{-ClBap})(3\text{-ClBapH})(\text{acac})\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**5B**), $[\text{Ru}(4\text{-OCH}_3\text{BapH})_2\text{Cl}_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{EtOH}$ (**6A**), $[\text{Ru}(4\text{-OCH}_3\text{Bap})(4\text{-OCH}_3\text{BapH})(\text{acac})\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**6B**), $[\text{Ru}(3,4\text{-diOCH}_3\text{BapH})_2\text{Cl}_4] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**7A**), $[\text{Ru}(3,4\text{-diOCH}_3\text{Bap})(3,4\text{-diOCH}_3\text{BapH})(\text{acac})\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**7B**), $[\text{Ru}(3\text{-OHBapH})_2\text{Cl}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**8**) a $[\text{Ru}(3\text{-OHBap})_2(3\text{-OHBapH})\text{Cl}_3]$ (**8B**) (**Tab. č. 4**). Připraveny byly postupem uvedeným v kapitole 4.2. K syntézám bylo použito sedm organických derivátů 6-benzylaminopurinu, které byly připraveny na našem pracovišti. Tyto organické deriváty jsou uvedeny v kapitole 4.1. s příslušnou zkratkou, pod kterou vystupují v této práci.

Tabulka č. 4 Základní charakteristika připravených komplexů ruthenia (barva, molární hmotnost a CHN analýza)

Komplex	Barva	M_r	Vypočteno/nalezeno (%)		
			C	H	N
1A	černá	543,9	28,7/28,3	3,0/3,2	12,9/13,6
1B	černá	585,9	34,8/34,2	3,8/3,7	12,0/14,2
2A	hnědá	565,9	29,7/29,7	3,4/3,3	12,4/13,3
2B	hnědá	578,1	39,3/39,0	4,2/3,8	12,3/13,5
3A	hnědá	561,9	33,1/33,4	3,7/3,7	12,9/14,4
3B	hnědá	550,1	41,6/41,8	4,4/4,7	14,2/13,5
4A	černá	676,5	42,6/42,1	3,6/3,8	20,8/21,6
4B	černá	759,2	45,8/45,1	4,7/4,9	18,4/18,1
5A	hnědá	816,9	35,3/35,8	3,4/3,4	17,1/17,0
5B	hnědá	828,1	42,1/42,6	4,1/4,1	16,9/16,7
6A	hnědá	852,9	39,4/39,9	4,7/4,1	16,4/16,4
6B	hnědá	818,1	45,5/45,7	4,9/4,7	17,1/16,6
7A	černá	904,9	37,1/36,6	4,6/4,3	15,5/14,9
7B	černá	898,1	44,1/43,9	5,1/5,0	15,6/14,8
8A	černá	766,9	37,7/38,1	3,7/3,8	18,2/18,0
8B	šedá	939,4	46,0/46,0	3,9/4,4	22,3/21,9

Složení všech připravených komplexů bylo stanoveno nejprve pomocí elementární CHN analýzy a výsledky jsou shrnuty v **tabulce č. 4**. V případě stanovení zastoupení jednotlivých prvků pomocí CHN analýzy bylo procentuální zastoupení uhlíku a vodíku ve

velmi dobré schodě s největší odchylkou 0,6 % u komplexu **1B** pro uhlík a u komplexu **6A** pro vodík. V případě dusíku byly pozorovány u některých komplexů větší rozdíly. Jedná se o komplexy **1B**, **2A**, **3A** a **4A**. Tyto rozdíly mohou být způsobeny vlastnostmi těchto látek, jelikož ve všech případech byla nalezena hodnota obsahu dusíku vyšší než vypočtena.

5.1.3 Infračervená spektroskopie

Z naměřených spekter připravených sloučenin ve střední oblasti (4000 až 500 cm^{-1}) můžeme usoudit na přítomnost organických ligandů v komplexech ruthenia. Ve spektru se projevuje charakteristický pás vibrace $\nu(\text{O-H})$, která se projevuje v rozmezí hodnot 3483 až 3390 cm^{-1} . Vibrace vazby $\nu(\text{N-H})_{\text{asym}}$ se nachází v rozmezí 3288 až 3209 cm^{-1} . Dále následuje vibrace $\nu(\text{N-H})_{\text{sym}}$, která se pohybuje v rozmezí hodnot 3130 až 3155 cm^{-1} následovaná vibracemi $\nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$, které se pohybují v rozmezí 3076 až 3066 cm^{-1} . Maximum vibrace purinového cyklu $\nu(\text{C=N})$ se pohybuje v rozmezí hodnot 1653 až 1614 cm^{-1} (**Obr. č. 32**). Tato vibrace je důležitým ukazatelem přítomnosti organického ligandu v molekule, která je koordinována na centrální atom. Oproti volnému ligandu došlo k posunu maxima vibrace o 5 až 20 cm^{-1} , což naznačuje, že pravděpodobně došlo ke změně heterocyklického kruhu v důsledku koordinace dusíkatého atomu na centrální atom ruthenia (**Obr. č. 33**). U komplexních sloučenin, které obsahují acetylacetonát lze pozorovat v infračerveném spektru charakteristickou vibraci $\nu(\text{C=O})$ s maximem pohybujícím se v rozmezí hodnot 1555 až 1553 cm^{-1} . Vibrace $\nu(\text{C=C})_{\text{ar}}$ má své maximum v rozmezí 1473 až 1436 cm^{-1} [73]. Vybrané charakteristické vibrace střední oblasti infračerveného spektra jsou uvedeny v **tabulce č. 5**.

Ze spekter ve vzdálené oblasti (600 až 200 cm^{-1}) můžeme charakterizovat koordinační sféru centrálního atomu. Ve spektrech látek **1B-7B**, tedy obsahující molekulu *acac*, se projevuje středně intenzivní pás vibrace $\nu(\text{Ru-O})$ v rozmezí 538 až 523 cm^{-1} . Tato vibrace patří acetylacetonátu, který se na ruthenium koordinuje přes dva kyslíkové atomy. Důležitým ukazatelem koordinace benzylaminopurinu na centrální atom ruthenia je vibrace $\nu(\text{Ru-N})$, která se projevuje v oblastech od 469 do 415 cm^{-1} , avšak vykazuje spíše slabou intenzitu. Ve všech komplexech se projevuje výrazný pík patřící vibraci $\nu(\text{Ru-Cl})$ v rozmezí hodnot 333 až 310 cm^{-1} [74, 75] (**Obr. č. 34**). Vybrané charakteristické vibrace vzdálené oblasti infračerveného spektra jsou uvedeny v **tabulce č. 6**.

Na základě přítomnosti charakteristických vibrací organického ligandu ve střední oblasti IR spektra a přítomnosti charakteristické vibrace $\nu(\text{Ru-N})$ a vibrace $\nu(\text{Ru-O})$ ve vzdálené oblasti IR spektra byly navrženy předpokládané struktury komplexních sloučenin ruthenia (**Obr. č. 35**).

Tabulka č. 5 Vybrané charakteristické vibrace pro střední oblast IR spektra

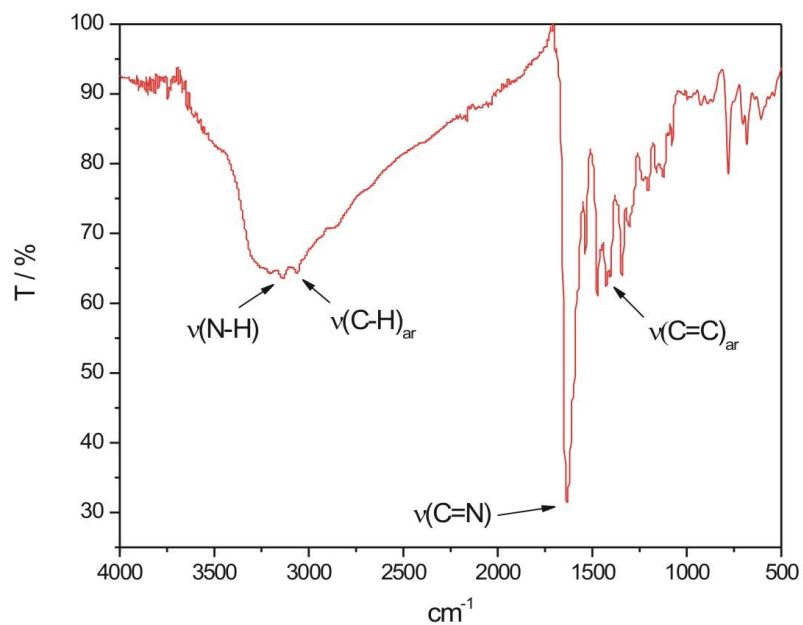
Komplex	$\nu(\text{O-H})$	$\nu(\text{N-H})_{\text{asym}}$	$\nu(\text{N-H})_{\text{sym}}$	$\nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$	$\nu(\text{C=N})$	$\nu(\text{C=O})$	$\nu(\text{C=C})_{\text{ar}}$
1A	3421m	3251m, 3209m	3145m	3066m	1631vs	–	1443m
1B	3408m	–	–	3076m	1623vs	1555m	1443m
2A	3448m	3205m	3141m	3059m	1631vs	–	1473m
2B	–	3257m	3154m	3059m	1616vs	1554s	1471m
3A	3470m	3262m, 3208m	3142m	3062m	1623vs	–	1436m
3B	3408m	3286m, 3222m	3139m	3066m	1613vs	1553s	1462m
4A	3452m	3252m	3130m	3052m	1634vs	–	1458m
5A	3470w	3202m	3139m	3063m	1633vs	–	1472m
5B	3474w	3271m, 3208m	3151m	3060m	1616vs	1554s	1470m
6A	3439w	3211m	3133m	3059m	1627vs	–	1457m
6B	3399m	3275m, 3238m	3144m	3059m	1613vs	1554s	1462m
7A	3483w	3209m	3140m	3070m	1629vs	–	1450m
7B	3452w	3288m	3155m	3067m	1614vs	1555s	1465m
8A	3403m	3269m	–	3076m	1630s	–	1457m
8B	3390m	3271m	–	3076m	1627s	–	1459m

vs-velmi silný, s-silný, m-střední, w-slábý

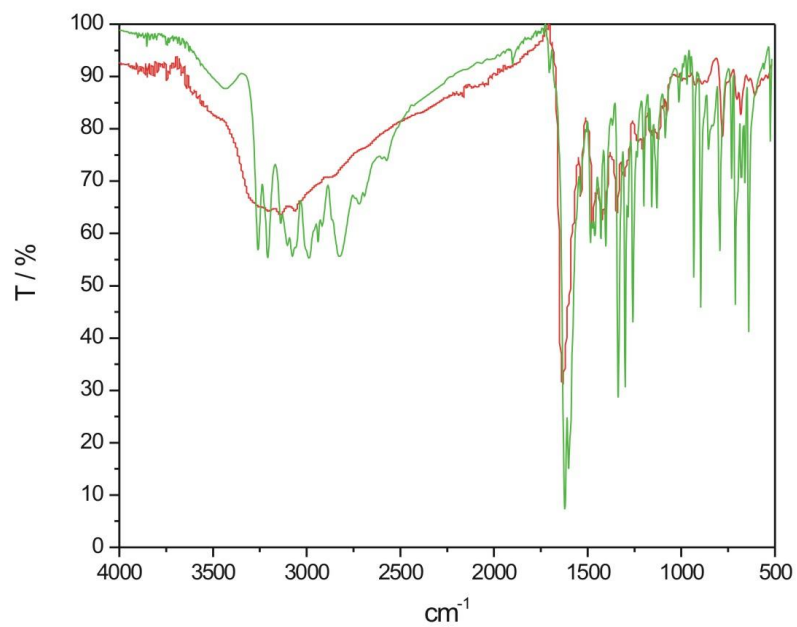
Tabulka č. 6 Vybrané charakteristické vibrace pro vzdálenou oblast IR spectra

Komplex	$\nu(\text{Ru-O})$	$\nu(\text{Ru-N})$	$\nu(\text{Ru-Cl})$
1A	–	464w, 434w	319s
1B	524m	457s, 439m	310m
2A	–	448w, 414w	321s
2B	536m	455s	331m
3A	–	456m	318s
3B	529m	453s, 424m	324w
4A	–	468m	329s
4B	523m	454s, 425m	333m
5A	–	449m, 412m	318s
5B	530m	447s, 415m	332w
6A	–	452m, 415m	317s
6B	534s	451s, 424m	325m
7A	–	462m, 430m	313s
7B	538s	446s, 420s	324w
8A	–	469m, 439m	328s
8B	–	469vs, 440vs	392w

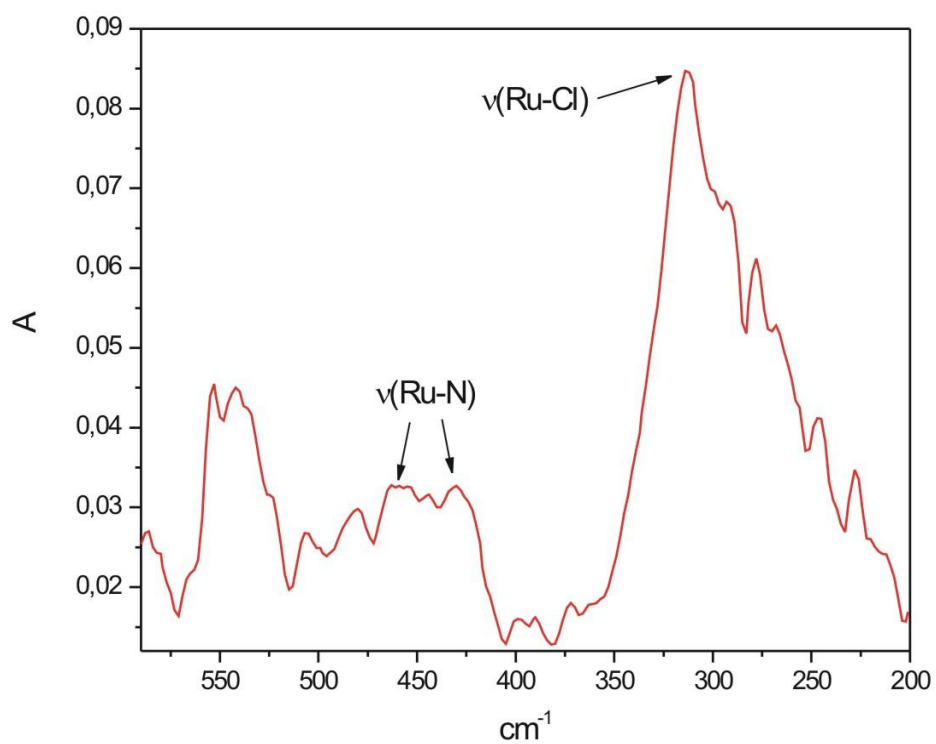
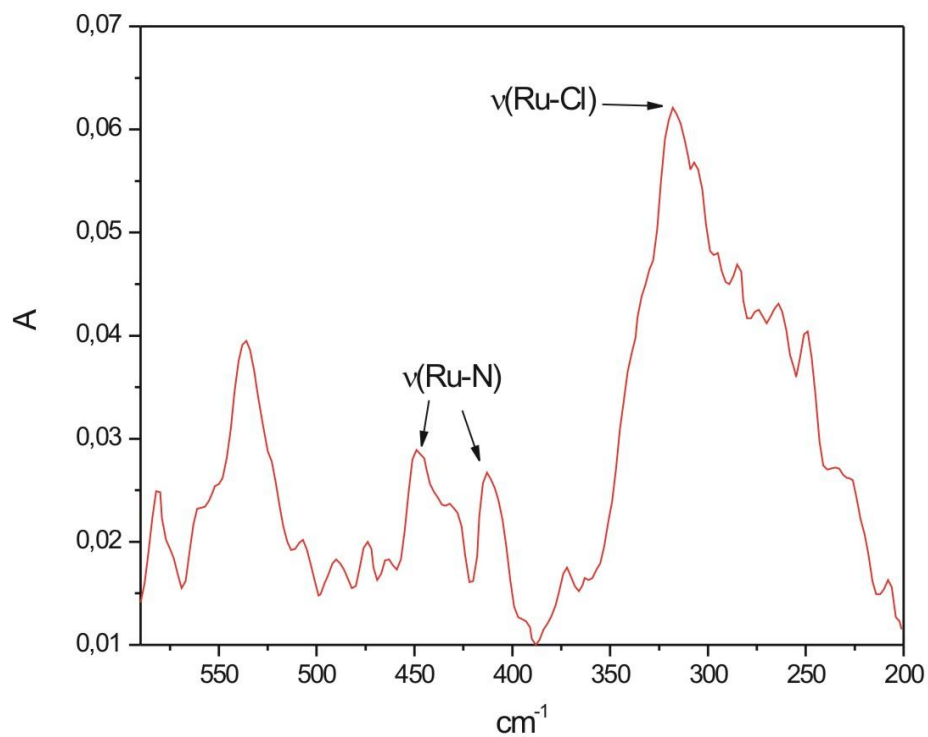
s-silný, m-střední, w-slabý



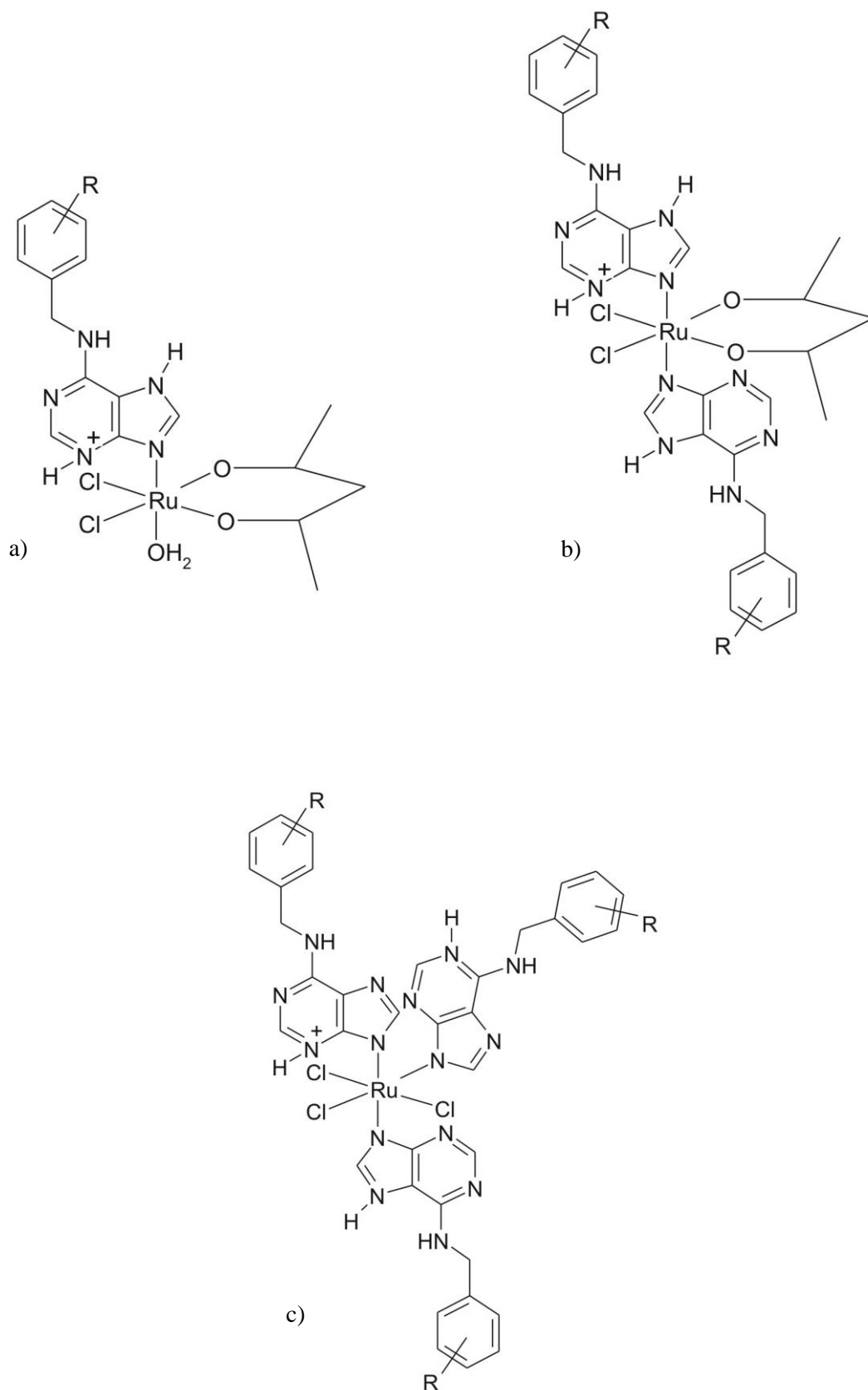
Obrázek č. 32 IR spektrum střední oblasti komplexu $[\text{Ru}(\text{3-ClBapH}_2)_2\text{Cl}_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (5A) znázorňující charakteristické vibrace



Obrázek č. 33 IR spektrum střední oblasti komplexu $[\text{Ru}(\text{3-ClBapH})_2\text{Cl}_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (5A) a volného ligandu 3-ClBap



Obrázek č. 34 IR spektrum vzdálené oblasti ($600\text{--}200\text{ cm}^{-1}$) komplexů $[\text{Ru}(\text{3-ClBapH}_2)_2\text{Cl}_4]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**5A**) a $[\text{Ru}(\text{3,4-diOCH}_3\text{BapH})_2\text{Cl}_4]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**7A**)



Obrázek č. 35 Předpokládané struktury komplexů ruthenia a) $[\text{Ru}(\text{R-Bap})(\text{acac})\text{Cl}_2(\text{X})]$ (**1B–3B**), b) $[\text{Ru}(\text{R-Bap})_2(\text{acac})\text{Cl}_2]$ (**4B–7B**) a c) $[\text{Ru}(\text{R-Bap})_3\text{Cl}_3]$ (**8B**)

5.1.4 Vodivostní měření

U vybraných komplexů ze skupiny s *acac* jako ligandem i bez *O*-donorového ligandu byla změřena vodivost těchto komplexů v roztoku *DMF* s koncentrací 10^{-3} M. Výsledky jsou zahrnuty v **tabulce č. 7**. Hodnoty konduktivity λ_M se pohybují v rozmezí 0,8 až 21,9 S.cm².mol⁻¹. Tyto hodnoty řadí komplexy mezi neelektrolyty [76]. Hodnoty byly korigovány vůči rozpouštědлу, kterým byl *DMF* s hodnotou vodivosti 2 S.cm².mol⁻¹. Toto zjištění odpovídá navržené struktuře obecného složení [Ru(R-*Bap*)(*acac*)Cl₂(X)], [Ru(R-*Bap*)₂(*acac*)Cl₂] nebo [Ru(R-*Bap*)₃Cl₃].

Tabulka č. 7 Hodnoty vodivosti λ_M (S.cm².mol⁻¹) a efektivního magnetického momentu μ_{eff} pro vybrané komplexy

Komplex	λ_M	μ_{eff} (μ_B)	Komplex	λ_M	μ_{eff} (μ_B)
1A	15,5	–	4A	17,5	–
1B	4,1	0,4	4B	3,5	0,2
2A	11,8	–	8A	21,9	0
2B	0,8	0,1	8B	3,7	5,1

5.1.5 Magnetické vlastnosti

U komplexů ruthenia můžeme předpokládat s největší pravděpodobností existenci centrálního atomu ve dvou oxidačních stavech. Buď v oxidačním stavu +II nebo +III. V případě, že se jedná o ruthenium(II), jsou komplexy nízkospinové d^6 s hodnotou magnetického efektivního momentu 0 μ_B . Pokud se jedná o nízkospinové d^5 komplexy ruthenité, byla by hodnota efektivního magnetického momentu přibližně 1,7 μ_B . Na základě hodnot uvedených v **tabulce č. 7** jsou připravené komplexy nízkospinové d^6 ruthenaté. Výjimku tvoří ruthenatý komplex **8B**, který je pravděpodobně vysokospinový se čtyřmi nepárovými elektrony.

Magnetické vlastnosti vybraných komplexů se měřily při pokojové teplotě 298,15 K. Hodnoty μ_{eff} se počítaly pomocí vzorce:

$$\mu_{\text{eff}} = 2,828\sqrt{\chi_{\text{c.g.s.}} \cdot M \cdot T},$$

kde $\chi_{\text{c.g.s.}}$ je objemová susceptibilita, M je molární hmotnost komplexu a T je termodynamická teplota.

5.1.6 Elektronová spektroskopie

Roztoková elektronová spektra byla měřena v roztoku *DMF* s koncentrací 0,001 M nebo v metanolu s koncentrací 0,0001 M. U vybraných komplexů byla změřena spektra v pevné fázi v Nujolu. Naměřené hodnoty jsou uvedené v **tabulce č. 8**. Komplexy v roztoku po několika dnech měnily svou barvu. Tento jev poukazuje na možný rozklad komplexů v příslušném rozpouštědle.

Oktaedrické nízkospinové d^6 komplexy ruthenia(II) mají základní stav 1A_1 , který odpovídá elektronové konfiguraci t_{2g}^5 . Mnoho d-d přechodů můžeme očekávat ze základního stavu 1A_1 .

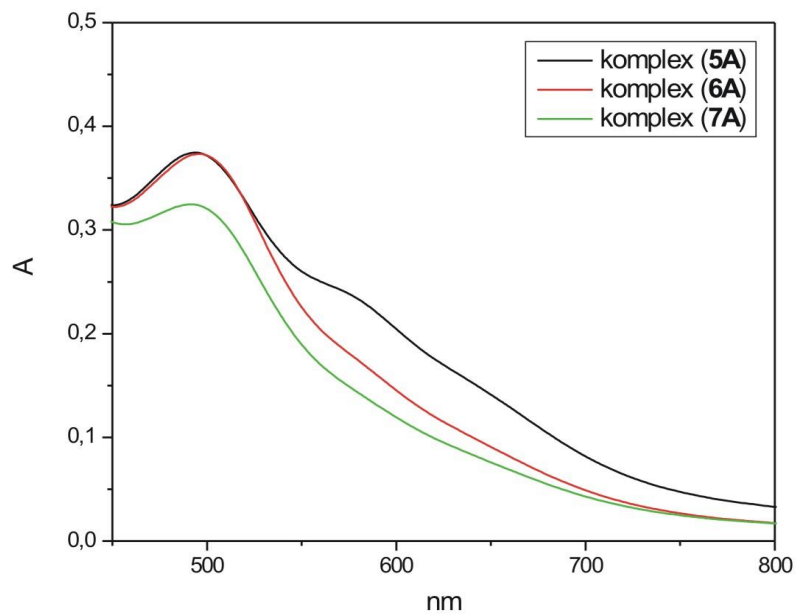
Z naměřených spekter lze odečíst pro sérii komplexů **A** (**Obr. č. 36**) jeden intenzivní pás při 500 nm odpovídající přechodu $^1A_1 \rightarrow ^1T_1$ a méně výrazný pás při 570 nm odpovídající pravděpodobně přechodu $^1A_1 \rightarrow ^3T_1$. V případě látky **6A** (**Obr. č. 37**) se podařilo v pevné fázi zachytit také absorpční pás odpovídající d-d přechodu $^1A_1 \rightarrow ^1T_2$. U komplexů série **B** se pozoruje pouze jeden absorpční pás při 560 nm odpovídající přechodu $^1A_1 \rightarrow ^1T_1$. Posun tohoto přechodu je také důkazem změny nejbližší koordinační sféry atomu Ru(II). Všechny přechody odpovídají hodnotami molárních absorpčních koeficientů d-d přechodům (**Tab. č. 8**).

V roztokových spektrech komplexů **5A**, **6A** a **7A** v methanolu s koncentrací $1 \cdot 10^{-4}$ M můžeme pozorovat také charge-transfer (hodnota extinčního koeficientu je od 2980-5800 $\text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^2$) při hodnotě vlnové délky kolem 290 nm. Pravděpodobně se jedná o přechod z centrálního atomu ruthenia(II) na ligand MLCT (metal ligand charge transfer).

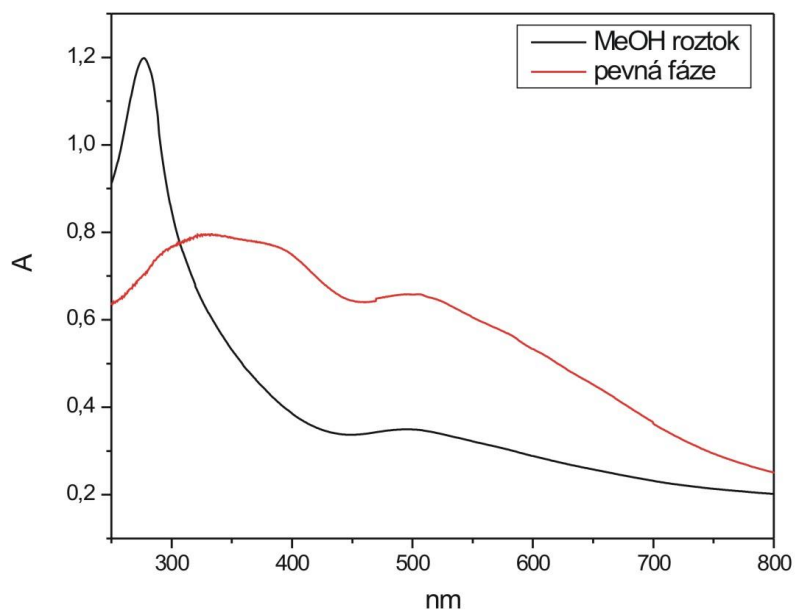
Na **obrázku č. 37** je znázorněno spektrum komplexu **6A** v roztoku methanolu a pevné fázi (Nujol). V roztoku methanolu i pevné fázi se nachází d-d přechod při stejné hodnotě 500 nm, avšak druhy d-d přechod při asi 350 nm není v roztokovém spektru pozorován, co může být důsledek mírné změny koordinačního okolí v roztoku ve srovnání s tuhou fází [77].

Tabulka č. 8 Hodnoty absorpčních maxim pro komplexy série **1-8**

Komplex	Maximum absorbance (nm)/Molární absorpční koeficient (mol⁻¹.cm²)		
1A	–	507 (730)	–
1B	–	–	565 (480)
2A	–	504 (750)	–
2B	–	–	561 (340)
4A	–	504 (780)	–
4B	–	–	558 (360)
5A	298 (5800)	496 (380)	569 (260)
6A	292 (2980)	497 (390)	562 (210)
7A	291 (3950)	486 (350)	574 (190)
8A	–	502 (680)	–
8B	–	–	558 (920)



Obrázek č. 36 Elektronová spektra DMF roztoků komplexů ruthenia série A



Obrázek č. 37 Elektronové spektrum v metanolu a pevné fázi komplexu
 $[\text{Ru}(4\text{-OCH}_3\text{BapH})_2\text{Cl}_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{EtOH}$ (**6A**)

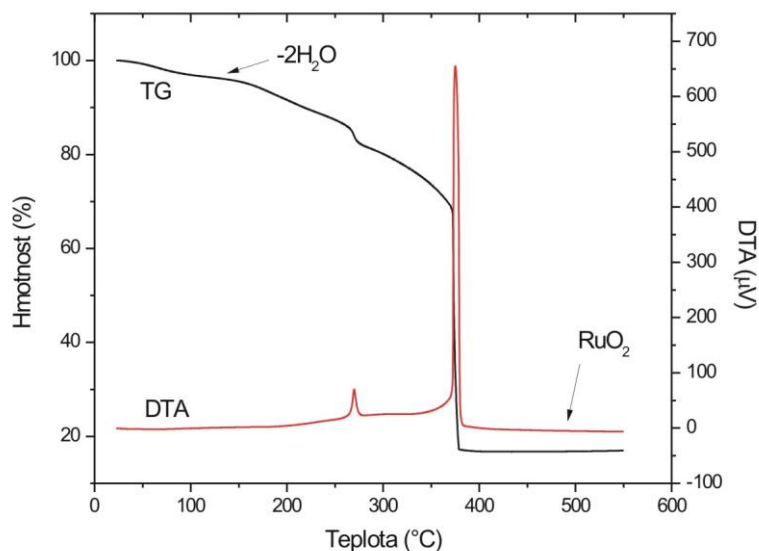
5.1.7 Termická analýza

TG a DTA metody byly provedeny u vybraných komplexů ruthenia. Jednotlivé kroky tepelného rozkladu a hmotnostní úbytky jsou uvedeny v **tabulce č. 9**. Průběhy termických rozkladů potvrdily, že se jedná o hydratované komplexy (**Obr. č. 38**). Uvedené rozklady jsou podrobně popsány v diskuzi. Produkt termického rozkladu nebyl blíže studován, tedy nebyla měřena prášková rtg-difrakce.

Tabulka č. 9 Hmotnostní úbytky a jim odpovídající molekuly pro komplexy **4B**, **5A** a **8A**

Látka	Odštěpení H ₂ O			Celkem		
	T (°C)	Δm_1 (%) ^a	rozpouštědlo	T (°C)	Δm_{celk} (%) ^a	R (%) ^b
4B	26-85	4,7/4,6	2H ₂ O	121-434	82,1/82,5	17,9
5A	27-141	3,7/3,4	1,5H ₂ O	193-465	83,5/83,7	16,5
8A	27-117	3,6/4,1	2H ₂ O	154-496	83,2/82,7	16,7

^{a)} nalezeno/vypočteno, ^{b)} R-hmotnost finálního produktu



Obrázek č. 38 TG a DTA křivky komplexu [Ru(3-OHBapH)₂Cl₄]₂·2H₂O (**8A**)

U komplexu **4B** můžeme pozorovat v rozmezí teplot 26–85°C úbytek hmotnosti v důsledku ztráty dvou molekul vody. Tento proces je doprovázen slabým *endo*-efektem při teplotě 68°C. K dekompozici komplexu dochází od teploty 85°C a pokračuje do 434°C bez vytvoření termicky stabilních meziproductů. Během dekompozice vzorku jsou pozorovány dva *exo*-efekty. První *exo*-efekt má své maximum při teplotě 304°C, druhý *exo*-efekt má své maximum při teplotě 329°C. Tyto *exo*-efekty charakterizují jednak rozklad organické části komplexní sloučeniny, a také uvolnění chloridových iontů. Při dosažení finální teploty 500°C dosahuje hmotnost vzorku 17,9 % hmotnosti původní. Finálním produktem termické analýzy je RuO₂, tomu odpovídá dobrá shoda s hodnotou teoretického množství 17,5 %.

U komplexu **5A** můžeme pozorovat v rozmezí teplot 27–141°C úbytek hmotnosti v důsledku ztráty 1,5 molekuly vody. Tento proces je doprovázen slabým *endo*-efektem při teplotě 56°C. Z elementární analýzy byl určen vyšší počet molekul vody avšak tento rozdíl může být způsoben postupnou dehydratací vzorky na vzduchu v důsledku delší časové prodlevy mezi analýzami. K dekompozici komplexu dochází od teploty 193°C a pokračuje do 465°C bez vytvoření termicky stabilních meziproductů. Během dekompozice vzorku je pozorován jeden *exo*-efekt. Tento *exo*-efekt má své maximum při teplotě 342°C. Tento *exo*-efekt charakterizuje jednak rozklad organické části komplexní sloučeniny, a také uvolnění chloridových iontů. Při dosažení finální teploty 500°C dosahuje hmotnost vzorku 16,5 % hmotnosti původní. Finálním produktem termické analýzy je pravděpodobně RuO₂, tomu odpovídá dobrá shoda s hodnotou teoretického množství 16,3 %.

U komplexu **8A** můžeme pozorovat v rozmezí teplot 27–117°C úbytek hmotnosti v důsledku ztráty dvou molekul vody (**Obr. č. 38**). Tento proces je doprovázen slabým *endo*-efektem při teplotě 62°C. K dekompozici komplexu dochází od teploty 154°C a pokračuje do 496°C bez vytvoření termicky stabilních meziproductů. Během dekompozice vzorku jsou pozorovány dva *exo*-efekty. První *exo*-efekt má své maximum při teplotě 270°C, druhý *exo*-efekt má své maximum při teplotě 375°C. Tyto *exo*-efekty charakterizují jednak rozklad organické části komplexní sloučeniny, a také uvolnění chloridových iontů. Při dosažení finální teploty 500°C dosahuje hmotnost vzorku 16,7 % hmotnosti původní. Finálním produktem termické analýzy je RuO₂, tomu odpovídá hodnota teoretického množství 17,3 %.

5.2 Syntézy komplexů rhodia

Komplexní sloučeniny rhodia(III) byly připraveny dvoukrokovou syntézou. Syntézy jsou navrženy podle upraveného návodu dle Dovletoglouva [72]. V prvním kroku spolu reagovaly $\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ s deriváty 6-benzylaminopurinu za vzniku série látek **A**. Takto připravené prekurzory reagovaly v druhém kroku syntézy s acetylacetonátem za vzniku konečných látek série **B**. Pracovalo se v ethanolickém prostředí při teplotě 120°C. Molární poměry reagujícího rhodia a derivátu 6-benzylaminopurinu byly 1:1 nebo 1:2. Dále se měnila doba reakce prvního kroku syntézy (0,5 nebo 1 hodina). V závislosti na molárním poměru reagujících látek a čase trvání syntézy se na centrální atom rhodia nakoordinovaly jeden nebo dva deriváty 6-benzylaminopurinu. Podařilo se připravit dva strukturní typy obecného složení $[\text{Rh}(\text{R-Bap})(\text{acac})\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})]$ (**9B**) a $[\text{Rh}(\text{R-Bap})_2(\text{acac})\text{Cl}_2]$ (**10B-12B**). U látek série **9** pravděpodobně došlo k odštěpení substituentu z benzénového jádra 6-benzylaminopurinu, co potvrdila elementární CHN analýza.

5.2.1 Charakteristika komplexů rhodia(III)

Byly připraveny komplexní sloučeniny rhodia v oxidačním čísle +III: $[\text{Rh}(\text{Bap})\text{Cl}_3\text{EtOH}(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**9A**), $[\text{Rh}(\text{Bap})(\text{acac})\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})]$ (**9B**), $[\text{Rh}(3,4\text{-di-OCH}_3\text{Bap})(3,4\text{-diOCH}_3\text{BapH})\text{Cl}_4] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**10A**), $[\text{Rh}(3,4\text{-diOCH}_3\text{Bap})_2(\text{acac})\text{Cl}_2] \cdot 1,5 \text{EtOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**10B**), $[\text{Rh}(3\text{-BrBap})(3\text{-BrBapH})\text{Cl}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**11A**), $[\text{Rh}(3\text{-BrBap})_2(\text{acac})\text{Cl}_2] \cdot \text{EtOH}$ (**11B**), $[\text{Rh}(4\text{-CH}_3\text{Bap})(4\text{-CH}_3\text{BapH})\text{Cl}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**12A**) a $[\text{Rh}(4\text{-CH}_3\text{Bap})_2(\text{acac})\text{Cl}_2] \cdot 0,5\text{EtOH}$ (**12B**) (**Tab. č. 10**). Zmíněné komplexní sloučeniny rhodia byly připraveny postupem uvedeným v kapitole 4.3. K syntézám bylo použito 4 organických derivátů 6-benzylaminopurinu, které byly připraveny na našem pracovišti. Tyto organické deriváty jsou uvedeny v kapitole 4.1. s příslušnou zkratkou, pod kterou vystupují v této práci.

Tabulka č. 10 Základní charakteristika připravených komplexů rhodia (barva, molární hmotnost a CHN analýza)

Komplex	Barva	M _r	Vypočteno/nalezeno (%)		
			C	H	N
9A	žlutá	516,8	32,6/32,7	4,2/3,7	13,6/14,1
9B	žlutá	517,5	39,6/40,1	4,2/3,9	13,6/13,8
10A	žlutá	907,1	37,0/36,5	4,8/4,4	15,4/14,9
10B	žlutá	933,2	46,3/46,2	5,7/5,4	15,0/14,9
11A	žlutá	871,6	33,0/33,1	2,8/3,0	16,0/15,8
11B	žlutá	928,8	40,1/40,5	3,7/3,9	15,1/15,5
12A	žlutá	742,7	42,1/42,3	4,0/4,3	18,9/18,9
12B	žlutá	776,1	49,5/49,5	5,0/5,4	18,0/18,2

V případě stanovení struktury pomocí CHN analýzy (**Tab. č. 10**) bylo procentuální zastoupení uhlíku, vodíku a dusíku ve velmi dobré schodě s největší odchylkou 0,5 % pro všechny tři stanovované prvky. Maximální odchylka pro uhlík je u komplexních sloučenin **9B** a **10A**. Maximální odchylka pro vodík je u komplexní sloučeniny **9A**. Maximální odchylka pro dusík je u komplexních sloučenin **9A**.

5.2.2 Infračervená spektroskopie

Z naměřených spekter připravených sloučenin ve střední oblasti (4000 až 500 cm^{-1}) můžeme usoudit na přítomnost organických ligandů v komplexech rhodia. Ve spektru se projevuje charakteristický pás vibrace $\nu(\text{O-H})$, která se projevuje v rozmezí hodnot 3496 až 3466 cm^{-1} . Vibrace vazby $\nu(\text{N-H})_{\text{asym}}$ se nachází v rozmezí 3297 až 3212 cm^{-1} . Dále následuje vibrace $\nu(\text{N-H})_{\text{sym}}$, která se pohybuje v rozmezí hodnot 3160 až 3141 cm^{-1} následovaná vibracemi $\nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$, které se pohybují v rozmezí 3078 až 3065 cm^{-1} . Maximum vibrace purinového cyklu $\nu(\text{C=N})$ se pohybuje v rozmezí hodnot 1628 až 1608 cm^{-1} . Tato vibrace je důležitým ukazatelem přítomnosti organického ligandu v molekule, který je koordinován na centrální atom. Oproti volnému ligandu došlo k posunu maxima vibrace o 6 až 17 cm^{-1} , což naznačuje, že pravděpodobně došlo ke změně heterocyklického kruhu v důsledku koordinace dusíkového atomu na centrální atom ruthenia (**Obr. č. 40**). U komplexních sloučenin, které obsahují acetylacetonát lze pozorovat v infračerveném spektru charakteristickou vibraci $\nu(\text{C=O})$ s maximem pohybujícím se v rozmezí hodnot 1555 cm^{-1} . Vibrace $\nu(\text{C=C})_{\text{ar}}$ má své maxima v rozmezí 1469 až 1442 cm^{-1} [73] (**Obr. č. 39**). Vybrané charakteristické vibrace střední oblasti infračerveného spektra jsou uvedeny v **tabulce č. 11**.

Ze spekter ve vzdálené oblasti (600 až 200 cm^{-1}) můžeme charakterizovat koordinační sféru centrálního atomu. Ve spektrech následných syntéz se projevuje středně intenzivní pás vibrace $\nu(\text{Rh-O})$ v rozmezí 542 až 526 cm^{-1} . Tato vibrace patří acetylacetonátu, který se na rhodium koordinuje přes dva kyslíkové atomy. Důležitým ukazatelem koordinace benzylaminopurinu na centrální atom rhodia je vibrace $\nu(\text{Rh-N})$, která se projevuje v oblastech od 469 do 429 cm^{-1} . Ve všech komplexech se projevuje výrazný pík patřící vibraci $\nu(\text{Rh-Cl})$ v rozmezí hodnot 328 až 319 cm^{-1} [78] (**Obr. č. 41**). Vybrané charakteristické vibrace vzdálené oblasti infračerveného spektra jsou uvedeny v **tabulce č. 12**.

Na základě přítomnosti charakteristických vibrací organického ligandu ve střední oblasti IR spektra a přítomnosti charakteristické vibrace $\nu(\text{Rh-N})$ a vibrace $\nu(\text{Rh-O})$ ve vzdálené oblasti IR spektra byly navrženy předpokládané struktury komplexních sloučenin rhodia (**Obr. č. 42**).

Tabulka č. 11 Vybrané charakteristické vibrace pro střední oblast IR spektra

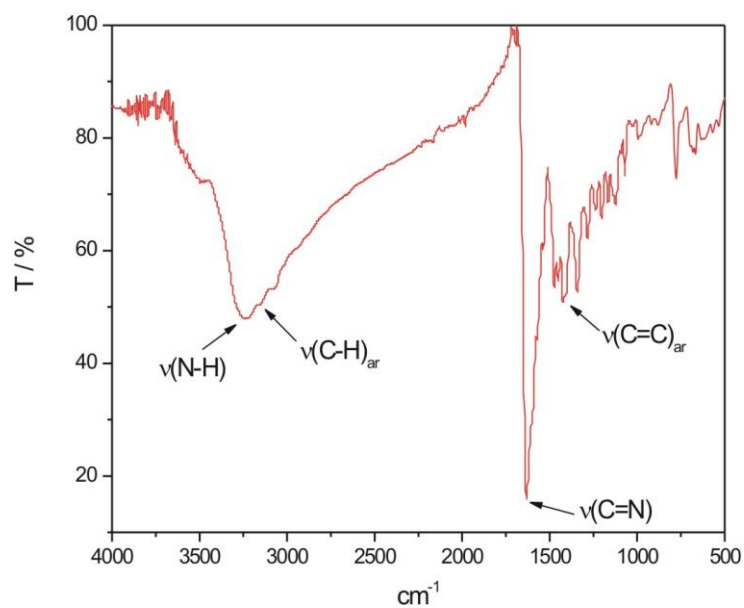
Komplex	$\nu(\text{O-H})$	$\nu(\text{N-H})_{\text{asym}}$	$\nu(\text{N-H})_{\text{sym}}$	$\nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$	$\nu(\text{C=N})$	$\nu(\text{C=O})$	$\nu(\text{C=C})_{\text{ar}}$
9A	–	3214m	3154m	3069m	1631vs	–	1442m
10A	3496m	3222m	3160m	3078m	1627vs	–	1451m
10B	3466w	3282m, 3212m	3144m	3065m	1623vs	1556s	1465m
11A	3483w	3241m	3157m	3069m	1627vs	–	1451m
12A	3461w	3240m	3141m	3074m	1631vs	–	1450m
12B	–	3297m, 3225m	3141m	3075m	1622vs	1555s	1469m

vs-velmi silný, s-silný, m-střední, w-slabý

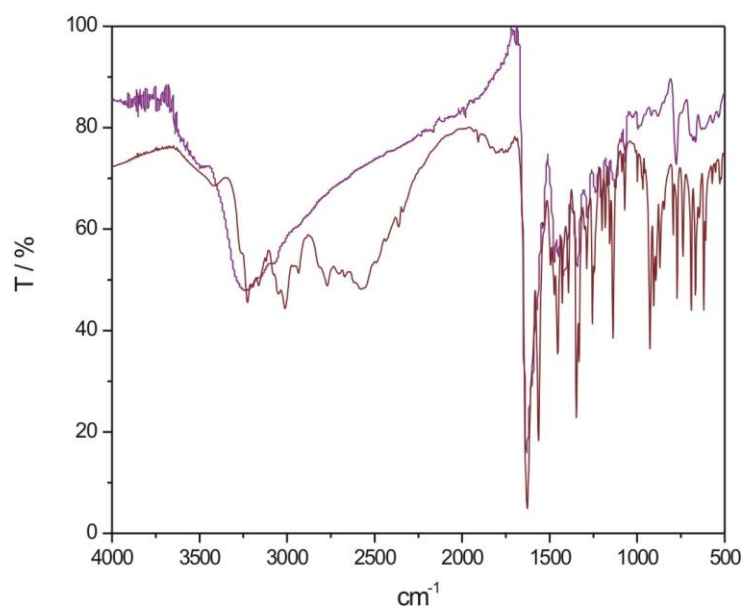
Tabulka č. 12 Vybrané charakteristické vibrace pro vzdálenou oblast IR spektra

Komplex	$\nu(\text{Rh-O})$	$\nu(\text{Rh-N})$	$\nu(\text{Rh-Cl})$
9A	–	454m, 429m	328s
10A	–	448m, 430m	319s
10B	542s	461s, 442m	329m
11A	–	439m	323s
12A	–	472s	331s
12B	526m	469s	325m

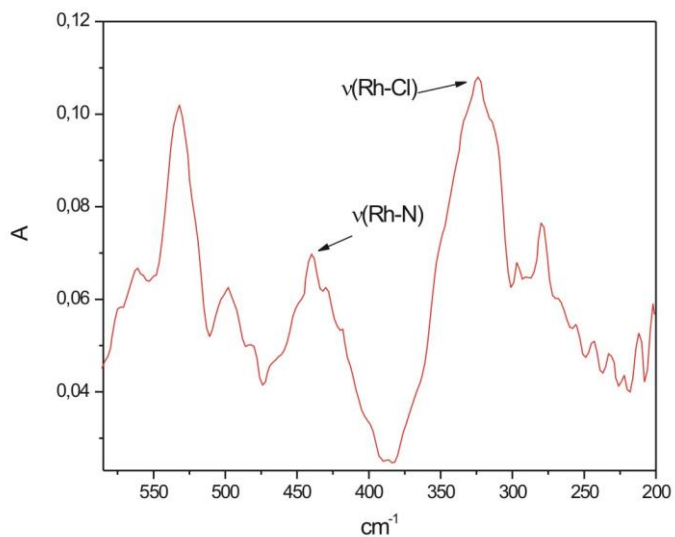
s-silný, m-střední, w-slabý



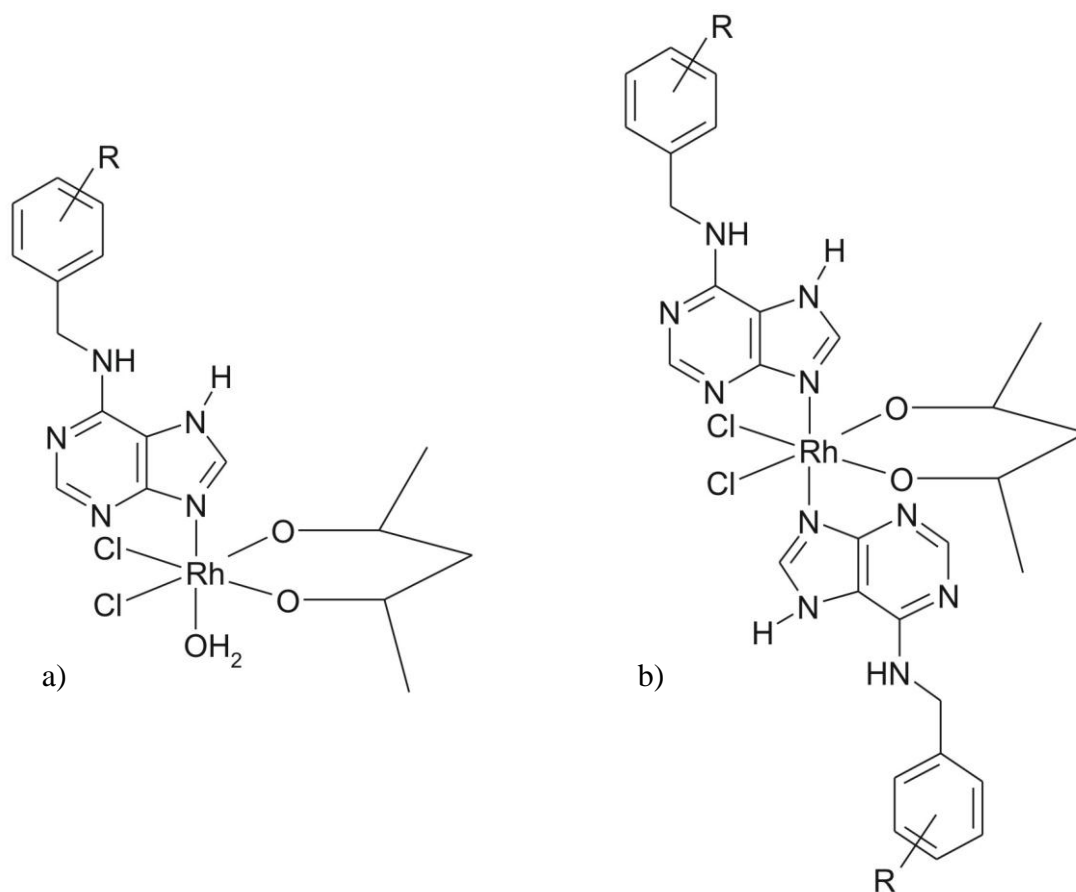
Obrázek č. 39 IR spektrum střední oblasti komplexu $[\text{Rh}(\text{3-BrBap})_2\text{Cl}_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**11A**)
znázorňující charakteristické vibrace



Obrázek č. 40 IR spektrum střední oblasti komplexu $[\text{Rh}(\text{3-BrBap})_2\text{Cl}_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**11A**)
a volného ligandu 3-BrBap



Obrázek č. 41 IR spektrum vzdálené oblasti komplexu $[\text{Rh}(3\text{-BrBap})_2\text{Cl}_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**11A**)



Obrázek č. 42 Předpokládané struktury komplexů rhodia

a) $[\text{Rh}(\text{R-Bap})(\text{acac})\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})]$ (**9B**) a b) $[\text{Rh}(\text{R-Bap})_2(\text{acac})\text{Cl}_2]$ (**10B-12B**)

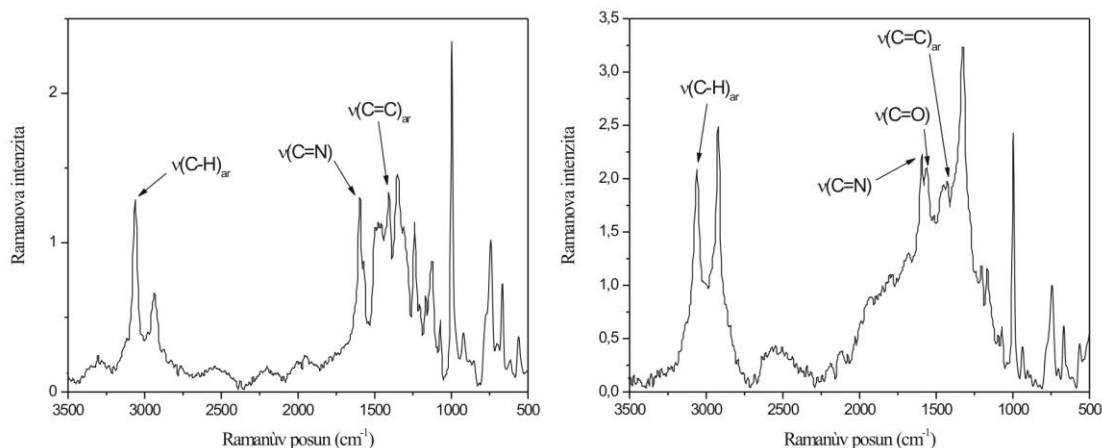
5.2.3 Ramanova spektroskopie

Ramanova spektra změřená v rozmezí hodnot 3500 až 400 cm^{-1} obsahují maxima charakteristických vibrací organických ligandů v komplexních sloučeninách rhodia. Vybrané charakteristické vibrace Ramanova spektra změřených komplexů jsou uvedeny v **tabulce č. 13**. Maxima způsobená vibracemi vazby $\nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$ mají hodnotu 3062 cm^{-1} a jsou mnohem výraznější a lépe čitelná než v případě infračervených spekter. Naopak pásy valenční vibrace $\nu(\text{N-H})$ jsou slabě čitelné oproti infračerveným spektrům (**Obr. č. 43**). Poté následují maxima způsobená vibracemi $\nu(\text{C=N})$, které se pohybují v rozmezí hodnot 1599 až 1595 cm^{-1} . U komplexu **11B** se projevuje vibrace $\nu(\text{C=O})$, která má maximum při 1562 cm^{-1} , je způsobená přítomností acetylacetonátu. V rozmezí hodnot 1426 až 1407 cm^{-1} má své maxima vibrace $\nu(\text{C=C})_{\text{ar}}$ patřící aromatickému kruhu. Ve spektru lze také pozorovat vibrace v okolí centrálního kovu rhodia. Maximum způsobené vibrací vazby $\nu(\text{Rh-O})$, které má hodnotu 553 cm^{-1} poukazuje na přítomnost koordinovaného acetylacetonátu na centrální atom rhodium. Další vibrace, která se projevuje v okolí centrálního atomu rhodia je vibrace patřící vazbě $\nu(\text{Rh-N})$, která má své maxima v rozmezí hodnot 468 až 416 cm^{-1} [79].

Tabulka č. 13 Charakteristické hodnoty vlnočtů (cm^{-1}) vybraných komplexů rhodia

Komplex	$\nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$	$\nu(\text{C=N})$	$\nu(\text{C=O})$	$\nu(\text{C=C})_{\text{ar}}$	$\nu(\text{Rh-O})$	$\nu(\text{Rh-N})$
9A	3062s	1599s	–	1407s	–	416m
11A	3062s	1597s	–	1406s	–	445w
11B	3062s	1595s	1562s	1426s	553w	468s

s-silný, m-střední, w-slábý



Obrázek č. 43 Ramanova spektra s přiřazenými charakteristickými vibracemi u komplexů $[\text{Rh}(\text{3-BrBap})_2\text{Cl}_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**11A**) a $[\text{Rh}(\text{3-BrBap})_2(\text{acac})\text{Cl}_2]\cdot\text{EtOH}$ (**11B**)

5.2.4 Vodivostní měření

U vybraných komplexů ze skupiny s *acac* jako ligandem i bez *O*-donorového ligandu byla změřena vodivost těchto komplexů v roztoku *DMF* s koncentrací 10^{-3} M. Výsledky jsou zahrnuty v **tabulce č. 14**. Hodnoty konduktivity λ_M se pohybují v rozmezí 8,4 až 11,7 $\text{S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$. Tyto hodnoty řadí komplexy mezi neelektrolyty [76]. Hodnoty byly korigovány vůči rozpouštědлу, kterým byl *DMF* s hodnotou vodivosti $2 \text{ S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$. Toto zjištění odpovídá navržené struktuře obecného složení $[\text{Rh}(\text{R-Bap})\text{Cl}_3\text{X}_2]$ ($\text{X} = \text{H}_2\text{O}$ a EtOH) nebo $[\text{Rh}(\text{R-Bap})_2\text{Cl}_4]$.

Tabulka č. 14 Hodnoty vodivosti λ_M ($\text{S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$) pro vybrané komplexy

Komplex	λ_M
9A	8,4
10A	10,6
11A	9,5
12A	11,7

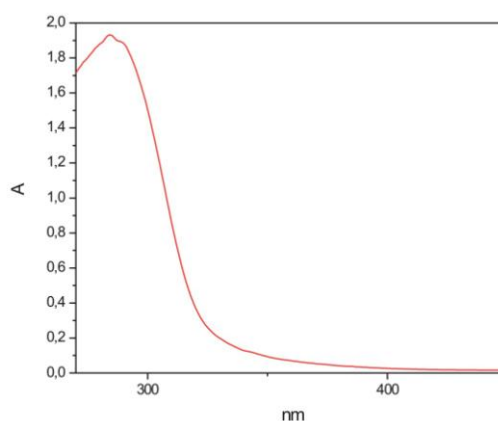
5.2.5 Elektronová spektroskopie

Roztoková elektronová spektra byla měřena v roztoku methanolu s koncentrací 10^{-4} M. Naměřené hodnoty jsou uvedené v **tabulce č. 15**. Spektra jsou změřená pouze od komplexních sloučenin, které neobsahovaly v koordinační sféře acetylacetonát (série **A**). Komplexy série **B** se nepodařilo rozpustit.

Základním stavem pro nízkospinové d^5 komplexy rhodia(III) je $^1A_{1g}$. U našich komplexů rhodia jsme pozorovali maxima od 283 do 299 nm (**Obr. č. 44**), které lze přiřadit přenosu náboje (CT), pravděpodobně se jedná o MLCT nebo $\pi \rightarrow \pi^*$ přenos [80, 81]. Přechody typu d-d se bohužel nepodařilo v roztokových spektrech zachytit.

Tabulka č. 15 Hodnoty absorpčních maxim pro komplexy **9A-12A**

Komplex	Maximum absorbance (nm)/Molární absorpční koeficient ($\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^2$)
9A	283 (1930)
10A	298 (2890)
11A	296 (3080)
12A	299 (2880)



Obrázek č. 44 Elektronové spektrum methanolického roztoku komplexu $[\text{Rh}(\text{BapH})\text{Cl}_3\text{EtOH}(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**9A**)

5.2.6 Termická analýza

TG a DTA metody byly provedeny u vybraných komplexů rhodia. Jednotlivé kroky tepelného rozkladu a hmotnostní úbytky jsou uvedeny v **tabulce č. 16**. Průběhy termických rozkladů potvrdily, že se jedná o hydratované komplexy (**Obr. č. 45**). Uvedené rozklady jsou podrobně popsány v diskuzi. Produkt termického rozkladu nebyl blíže studován, tedy nebyla měřena prášková rtg-difrakce.

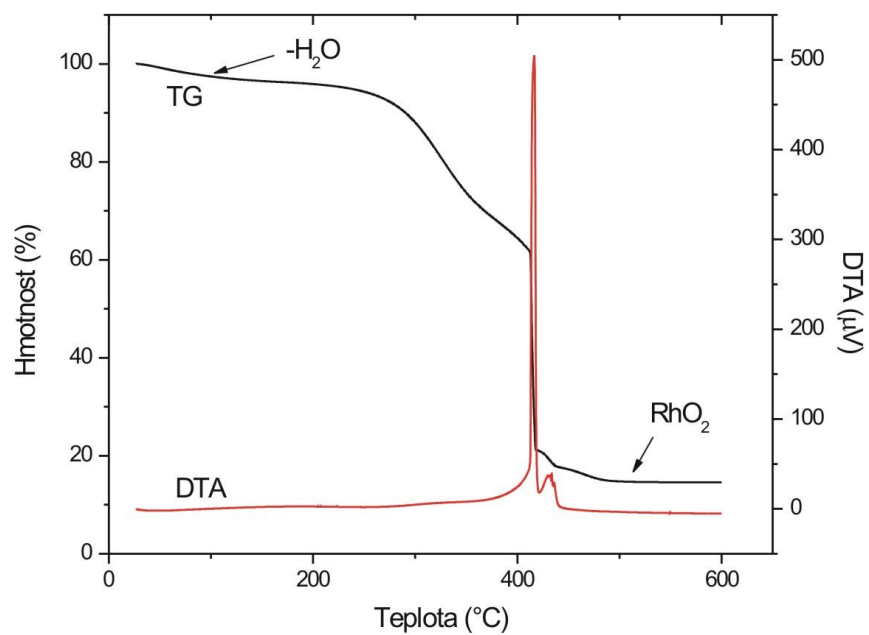
Tabulka č. 16 Výsledky provedené TG/DTA analýzy

Látka	Odštěpení H ₂ O			Celkem		
	T (°C)	Δm_1 (%) ^a	rozpouštědlo	T (°C)	Δm_{celk} (%) ^a	R (%) ^b
11A	27-119	2,8/2,3	H ₂ O	167-528	85,0/84,7	15,0
11B	26-101	4,6/4,9	EtOH	153-625	84,3/84,9	15,7

^{a)} nalezeno/vypočteno, ^{b)} R-hmotnost finálního produktu

U komplexu **11A** můžeme pozorovat v rozmezí teplot 27-119°C úbytek hmotnosti (**Obr. č. 45**) v důsledku ztráty jedné molekuly vody. Tento proces je doprovázen slabým *endo*-efektem s minimem při 44°C. K dekompozici komplexu dochází od teploty 167°C bez vytvoření termicky stabilních meziproductů. Během dekompozice vzorku jsou pozorovány dva *exo*-efekty. První *exo*-efekt má své maximum při teplotě 417°C, druhý *exo*-efekt má své maximum při teplotě 433°C. Tyto *exo*-efekty charakterizují rozklad organické části komplexní sloučeniny a také uvolnění chloridových iontů. Při ukončení rozkladu vzorku dosahuje jeho hmotnost 15,0 % hmotnosti původní. Finálním produktem termické analýzy je RhO₂, tomu odpovídá dobrá shoda s hodnotou teoretického množství 15,4 %.

Desolvatace komplexu **11B** začíná od teploty 26 do 101°C (**Obr. č. 45**), jenž je spojená v důsledku ztráty molekuly ethanolu. Tento proces je doprovázen slabým *endo*-efektem při teplotě 77°C. K dekompozici komplexu dochází od teploty 153°C bez vytvoření termicky stabilních meziproductů. Během dekompozice vzorku je pozorován jeden *exo*-efekt. Tent *exo*-efekt má své maximum při teplotě 425°C a charakterizuje rozklad organické části komplexní sloučeniny a také uvolnění chloridových iontů. Při ukončení rozkladu vzorku dosahuje jeho hmotnost 15,7 % hmotnosti původní. Finálním produktem termické analýzy je RhO₂, tomu odpovídá hodnota teoretického množství 15,1 %.



Obrázek č. 45 TG a DTA křivky komplexů $[\text{Rh}(\text{3-BrBap})_2\text{Cl}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**11A**)
a $[\text{Rh}(\text{3-BrBap})_2(\text{acac})\text{Cl}_2] \cdot \text{EtOH}$ (**11B**)

6 ZÁVĚR

V diplomové práci bylo připraveno 24 nových komplexních sloučenin ruthenia a rhodia se substituovanými 6-benzylaminopuriny a acetylacetonátem jako ligandy. Všechny komplexy se podařilo připravit ve formě prášku. Připravené komplexní sloučeniny byly charakterizovány vhodnými fyzikálně-chemickými metodami. Komplexní sloučeniny ruthenia byly připraveny reakcí $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ s vybranými deriváty 6-benzylaminopurinu (2-ClBap, 3-ClBap, 3-OHBap, 2-OCH₃Bap, 4-OCH₃Bap, 3,4-diOCH₃Bap a 4-CH₃Bap). Takto připravené prekurzory dále reagovaly s acetylacetonátem za vzniku konečných produktů. Reakce probíhaly v ethanolicím prostředí za poměru výchozích látek kov:ligand 1:1. Celkem bylo připraveno 16 nových sloučenin ruthenia s pravděpodobným složením: $[\text{Ru}(2\text{-ClBapH}_2)\text{Cl}_4\text{H}_2\text{O}] \cdot 0,5\text{EtOH}$ (**1A**), $[\text{Ru}(2\text{-ClBapH})(\text{acac})\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**1B**), $[\text{Ru}(3\text{-ClBapH}_2)\text{Cl}_4\text{EtOH}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**2A**), $[\text{Ru}(3\text{-ClBapH})(\text{acac})\text{Cl}_2(\text{EtOH})]$ (**2B**), $[\text{Ru}(2\text{-OCH}_3\text{BapH}_2)\text{Cl}_4\text{EtOH}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**3A**), $[\text{Ru}(2\text{-OCH}_3\text{BapH})(\text{acac})\text{Cl}_2(\text{EtOH})]$ (**3B**), $[\text{Ru}(\text{BapH})_2\text{Cl}_3\text{H}_2\text{O}]$ (**4A**), $[\text{Ru}(\text{Bap})(\text{BapH})(\text{acac})\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**4B**), $[\text{Ru}(3\text{-ClBapH})_2\text{Cl}_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**5A**), $[\text{Ru}(3\text{-ClBap})(3\text{-ClBapH})(\text{acac})\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**5B**), $[\text{Ru}(4\text{-OCH}_3\text{BapH})_2\text{Cl}_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{EtOH}$ (**6A**), $[\text{Ru}(4\text{-OCH}_3\text{Bap})(4\text{-OCH}_3\text{BapH})(\text{acac})\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**6B**), $[\text{Ru}(3,4\text{-diOCH}_3\text{BapH})_2\text{Cl}_4] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**7A**), $[\text{Ru}(3,4\text{-diOCH}_3\text{Bap})(3,4\text{-diOCH}_3\text{BapH})(\text{acac})\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**7B**), $[\text{Ru}(3\text{-OHBapH})_2\text{Cl}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**8**) a $[\text{Ru}(3\text{-OHBap})_2(3\text{-OHBapH})\text{Cl}_3]$ (**8B**).

Složení připravených komplexních sloučenin je předpokládáno na základě charakterizace pomocí fyzikálně-chemických metod (elementární analýza, infračervená spektroskopie, vodivost, elektronová spektroskopie, termická analýza). Tyto látky tvoří tři strukturální typy, které se liší v počtu koordinovaných derivátů 6-benzylaminopurinu. Jedná se o komplexní sloučení ruthenia(II) s oktaedrickou geometrií. Místem koordinace organického derivátu 6-benzylaminopurinu je pravděpodobně dusík N9 purinového cyklu [82]. Připravené látky jsou špatně rozpustné v běžně používaných rozpouštědlech (metanol, aceton, diethyleter).

Komplexní sloučeniny rhodia byly připraveny reakcí $\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ s vybranými deriváty 6-benzylaminopurinu (3-ClBap, 3,4-diOCH₃Bap, 4-CH₃Bap a 3-BrBap). Takto připravené prekurzory dále reagovaly s acetylacetonátem za vzniku konečných produktů. Reakce probíhaly v ethanolicím prostředí za poměru výchozích látek kov:ligand 1:1. Celkem bylo připraveno 8 nových komplexních sloučenin rhodia pravděpodobného složení: $[\text{Rh}(\text{Bap})\text{Cl}_3\text{EtOH}(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**9A**), $[\text{Rh}(\text{Bap})(\text{acac})\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})]$ (**9B**), $[\text{Rh}(3,4\text{-diOCH}_3\text{Bap})(3,4\text{-diOCH}_3\text{BapH})\text{Cl}_4] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**10A**), $[\text{Rh}(3,4\text{-diOCH}_3\text{Bap})_2(\text{acac})\text{Cl}_2] \cdot 1,5\text{EtOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**10B**),

[Rh(3-Br*Bap*)(3-Br*BapH*)Cl₄] \cdot H₂O (**11A**), [Rh(3-Br*Bap*)₂(*acac*)Cl₂] \cdot EtOH (**11B**), [Rh(4-CH₃*Bap*)(4-CH₃*BapH*)Cl₄] \cdot H₂O (**12A**) a [Rh(4-CH₃*Bap*)₂(*acac*)Cl₂] \cdot 0,5EtOH (**12B**).

Navrhnuté složení těchto komplexů je předpokládáno na základě charakterizace pomocí fyzikálně-chemických metod. Komplexní sloučeniny rhodia tvoří dva strukturní typy. Jedná se o komplexní sloučení rhodia(III) s oktaedrickou geometrií. Deriváty 6-benzylaminopurinu jsou s největší pravděpodobností koordinovány na rhodium přes dusík N9 purinového cyklu. Komplexy série **B**, tedy s acetylacetonátem se nepodařilo rozpustit. Komplexy série **A** jsou rozpustné v *DMF*. Všech 8 komplexů rhodia(III) jsou světle žluté barvy.

Příprava monokrystalu, pokusy o rekrystalizaci připravených práškových komplexů ruthenia i rhodia se nezdařila. Jak komplexy s Ru tak i s Rh budou dále studovány z hlediska jejich možné biologické aktivity, nejen cytotoxicity, ale také antibakteriální aktivity.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] R. Alberto: *Chimia*, 61 (2007), 691.
- [2] I. Ott, R. Gust: *Arch. Pharm. Chem. Life Sci.*, 340 (2007), 117.
- [3] S. Procházka, J. Šebánek, I. Macháčková, J. Krekule: *Fyziologie rostlin*. Academia, Praha (1998).
- [4] P. Štarha, Z. Trávníček, R. Herchel, I. Popa, P. Suchý, J. Vanco, *J. Inorg. Biochem.*, **103** (2009), 432.
- [5] Z. Trávníček, M. Malon, Z. Šindelár, et al., *J. Inorg. Biochem.*, **84** (2001), 23.
- [6] M. Malon, Z. Trávníček, M. Maryško, et al., *Inorg. Chim. Acta.*, **323** (2001), 119.
- [7] L. Szücová, Z. Trávníček, M. Zatloukal, I. Popa, *Bioorg. Med. Chem.*, **14** (2006), 479.
- [8] Z. Trávníček, M. Malon, M. Zatloukal, et al., *J. Inorg. Biochem.*, **94** (2003), 307.
- [9] Z. Trávníček, V. Kryštof, M. Šipl, *J. Inorg. Biochem.*, **100** (2006), 214.
- [10] Z. Trávníček, M. Malon, I. Popa, et al., *Transition Met. Chem.*, **27** (2002), 918.
- [11] N. N. Greenwood, A. Earnshaw: *Chemie prvků*. Informatorium, Praha (1993).
- [12] H. Remy: *Anorganická chemie*. Nakladatelství technické literatury, Praha (1971).
- [13] R. B. Heslop, K. Jones: *Anorganická chemie*. Nakladatelství technické literatury, Praha (1982).
- [14] http://www.webelements.com/_media/elements/element-pics-theo/44_Ru_1.jpg
[23.2.2010]
- [15] http://www.webelements.com/_media/elements/element-pics-theo/45_Rh_2.jpg
[23.2.2010]
- [16] F. A. Cotton, G. Wilkinson: *Anorganická chemie*. Academia, Praha (1973).
- [17] Brandenburg, K., DIAMOND, Relase 3.1e, Crystal Impact GbR, Bonn, Germany (2000).
- [18] S. Kar, N. Chanda, S. M. Mobin, F. A. Urbanos, M. Niemeyer, V. G. Puranik, R. Jimenez-Aparicio, G. K. Lahiri: *Inorg. Chem.*, **44** (2005), 1571.
- [19] S. Patra, B. Sarkar, S. M. Mobin, W. Kaim, G. K. Lahiri: *Inorg. Chem.*, **42** (2003), 6469.
- [20] T. Hashimoto, S. Hara, Y. Shiraishi, M. Yamauchi, K. Natarajan, K. Shimizu: *Inorganica Chimica Acta.*, **358** (2005), 2207.
- [21] I. R. Baird, B. R. Cameron, R. T. Skerlj: *Inorg. Chim. Acta.*, **353** (2003), 107.
- [22] A. A. Rachford, J. L. Petersen, J. J. Rack: *Inorganic Chemistry.*, **44** (2005), 8065.
- [23] D. G. Frey, Z. R. Bell, J. C. Jeffery, M. D. Ward: *Polyhedron.*, **20** (2001), 3231.
- [24] K. Sui, S. M. Peng, S. Bhattacharya: *Polyhedron*, **18** (1999), 631.

- [25] S. Maji, B. Sarkar, S. Patra, J. Fiedler, S. M. Mobin, V. G. Puranik, W. Kaim, G. K. Lahiri: *Inorg. Chem.*, **45** (2006), 1316.
- [26] B. Sarkar, S. Patra, J. Fiedler, R. B. Sunoj, D. Janardanan, S. M. Mobin, M. Niemeyer, G. K. Lahiri, W. Kaim: *Angew. Chem., Int. Ed.*, **44** (2005), 5655.
- [27] S. Patra, T. A. Miller, B. Sarkar, M. Niemeyer, M. D. Ward, G. K. Lahiri: *Inorg. Chem.*, **42** (2003), 4707.
- [28] R. Schneider, T. Weyhermiiller, K. Wieghardt: *Inorg. Chem.*, **32** (1993), 4925.
- [29] T. Oshiki, H. Yamashita, K. Sawada, M. Utsunomiya, K. Takahashi, K. Takai: *Organometallics*, **24** (2005), 6287.
- [30] A. Nayak, S. Patra, B. Sarkar, S. Ghumaan, V. G. Puranik, W. Kaim, G. K. Lahiri: *Polyhedron.*, **24** (2005), 333.
- [31] M. A. Bennett, M. J. Byrnes, A. C. Willis: *Organometallics.*, **22** (2003), 1018.
- [32] M. A. Bennett, G. A. Heath, D. C. R. Hockless, I. Kovacic, A. C. Willis: *J. Am. Chem. Soc.*, **120** (1998), 932.
- [33] M. A. Fabre, J. Jaud, J. J. Bonvoisin: *Inorganica Chimica Acta.*, **358** (2005), 2384.
- [34] T. Kojima, S. Miyazaki, K. Hayashi, Y. Shimazaki, F. Tani, Y. Naruta, Y. Matsuda: *Chem. Eur. J.*, **10** (2004), 6402.
- [35] S. Ghumaan, S. Kar, S. M. Mobin, B. Harish, V. G. Puranik, G. K. Lahiri: *Inorganic Chemistry.*, **45** (2006), 2413.
- [36] A. Hijazi, J. P. Djukic, L. Allouche, A. de Cian, M. Pfeffer: *Organometallics.*, **26** (2007), 4180.
- [37] A. M. Clark, C. E. F. Rickard, W. R. Roper, L. J. Wright: *Journal of Organometallic Chemistry*, **598** (2000), 262.
- [38] S. Chellamma, M. Lieberman: *Inorg. Chem.*, **40** (2001), 3177.
- [39] P. Majumdar, L. R. Falvello, M. Tomás, S. Goswami: *Chem. Eur. J.*, **7** (2001), 5222.
- [40] M. A. Bennett, M. J. Byrnes, G. Chung, A. J. Edwards, A. C. Willis: *Inorganica Chimica Acta.*, **358** (2005), 1692.
- [41] Chun-Yuen Wong, G. So Ming Tong, Chi-Ming Che, N. Zhu: *Angew. Chem.*, **45** (2006), 2694.
- [42] D. A. Kanas, S. J. Geier, Ch. M. Vogels, A. Decken, Stephen A. Westcott: *Inorg. Chem.*, **47** (2008), 8727.
- [43] P. Heffeter, U. Jungwirth, M. Jakubec, Ch. Hartinger, M. Galanski, L. Elbing, M. Micksche, B. Keppler, W. Berger: *Drug Resistance Updates.*, **11** (2008), 1.
- [44] P. J. Dyson, G. Sava: *Dalton Trans.*, (2006), 1929.

- [45] C. A. Vock, W. H. Ang, C. Scolaro, A. D. Phillips, L. Lagopoulos, L. Juillerat-Jeanneret, G. Sava, R. Scopelliti, P. J. Dyson: *J. Med. Chem.*, **50** (2007), 2166.
- [46] S. M. Cohen: *Current Opinion in Chemical Biology.*, **11** (2007), 115.
- [47] P. J. Blower: *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. A.*, **97** (2001), 587.
- [48] G. Mestroni, E. Alessio, A. S. Santi, S. Geremia, A. Bergamo, G. Sava, A. Boccarelli, A. Schettino, M. Coluccia: *Inorganica Chimica Acta.*, **273** (1998), 62.
- [49] S. S. Jurisson, A. R. Ketring, W. A. Volkert: *Transition Met. Chem.*, **22** (1997), 317.
- [50] A. Dorcier, W. H. Ang, S. Bolan, L. Gonsalvi, L. Juillerat-Jeanneret, G. Laurenczy, M. Peruzzini, A. D. Phillips, F. Zanobini, P. J. Dyson: *Organometallics*, **25** (2006), 4090.
- [51] A. R. de Souza, R. Najjar, S. Glikmanas, S. B. Zyngier: *Journal of Inorganic Biochemistry.* **64** (1996), 1.
- [52] M. Dobroschke, Y. Geldmacher, I. Ott, M. Harlos, L. Kater, L. Wagner, R. Gust, W. S. Sheldrick, A. Prokop: *Chem. Med. Chem.* **4** (2009), 177.
- [53] M. A. Scharwitz, I. Ott, Y. Geldmacher, R. Gust, W. S. Sheldrick: *Journal of Organometallic Chemistry.* **693** (2008), 2299.
- [54] U. S. liwinska, F. P. Pruchnik, I. Pelinska, S. Ułaszewski, A. Wilczok, A. Zajdel: *Journal of Inorganic Biochemistry.* **102** (2008), 1947.
- [55] N. Thilagavathi, A. Manimaran, N. P. Priya, N. Sathya, Ch. Jayabalakrishnan: *Transition Met. Chem.*, **34** (2009), 725.
- [56] http://nursextime.files.wordpress.com/2008/11/escherichia_coli.jpg [12.3.2010].
- [57] M. Muthukumara, P. Viswanathamurthi, K. Natarajan: *Spectrochimica Acta Part A.*, **70** (2008), 1222.
- [58] <http://www.eurobloodsubstitutes.com/images/niger.jpg> [12.3.2010].
- [59] N. P. Priya, S. V. Arunachalam, N. Sathya, V. Chinnusamy, Ch. Jayabalakrishnan: *Transition Met. Chem.*, **34** (2009), 437.
- [60] G. Puthilibai, S. Vasudhevan, S. Kutti Ranid, G. Rajagopala: *Spectrochimica Acta Part A.*, **72** (2009), 796.
- [61] K. A. Kumar, K. L. Reddy, S. Vidhisha, S. Satyanarayana: *Appl. Organometal. Chem.*, **23** (2009), 409.
- [62] http://www.sanger.ac.uk/Info/Press/gfx/040624_staphcells.jpg [12.3.2010].
- [63] N. P. Priya, S. Arunachalam, A. Manimaran, D. Muthupriya, C. Jayabalakrishnan: *Spectrochimica Acta Part A.*, **72** (2009), 670.
- [64] http://www.biosci.utexas.edu/ib/ScienceUnderStars/salmonella_typhi.jpg [12.3.2010].
- [65] R. Karvembu, K. Natarajan: *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **31** (2001), 743.
- [66] M. M. Omar: *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry.*, **96** (2009), 607.

- [67] C. L. Donnici, M. H. Araújo, H. S. Oliveira, D. R. M. Moreira, V. R. A. Pereira, M. de Assis Souza, M. C. Accioly Brelaz de Castro, A. C. L. Leite: *Bioorganic and Medicinal Chemistry.*, **17** (2009), 5038.
- [68] <http://doh.state.fl.us/environment/medicine/arboviral/images/trypanosoma.JPG>
[12.3.2010].
- [69] V. K. Sharma, S. Srivastava, A. Srivastava: *Bioinorganic Chemistry and Applications.*, 2007.
- [70] M.N. Rodriguez-Cabezas C.M. Mesa-Valle, S. Azzouz, V. Moraleda-Lindez, D. Craciunescu, M.T. Gutierrez-Rios, M.I. De Frutos, A. Osuna: *Pharmacology.* **63** (2001), s. 112.
- [71] J. D. Aguirre, D. A. Lutterman, A. M. Angeles-Boza, K. R. Dunbar, C. Turro: *Inorg. Chem.* **46** (2007), 7494.
- [72] A. Dovletoglou, S. A. Adeyemi, T. J. Meyer: *Inorg. Chem.* **35** (1996), s. 4120
- [73] Z. Trávníček, J. Marek: *Journal of Molecular Structure.* **933** (2009), s. 148.
- [74] E. Alessio, G. Balducci, M. Calligaris, G. Costa, M. Attia, G. Mestroni, *Inorganic Chemistry*, **30** (1991) 609.
- [75] G. Socrates, *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies*, 3th edition J. Wiley and Sons, LTD, New York, **2001**.
- [76] W. J. Geary: *Coordination Chemistry Reviews.* **7** (1971), s. 81.
- [77] J.G. Małecki, J.O. Dziegielewski, R. Kruszynski, T.J. Bartczak: *Inorganic Chemistry Communications.* **6** (2003), s. 721.
- [78] P. S. Hall, P. F.M. Verhoeven: *Spectrochimica Acta Part A.* **53** (1997), s. 1005.
- [79] A. Gbureck, W. Kiefer, M. E. Schneider, H. Werner: *Vibrational Spectroscopy.* **17** (1998), 105.
- [80] F. P. Pruchnik, P. Jakimowicz, Z. Ciunik, J. Zakrzewska-Czerwin'ska, A. Opolski, J. Wietrzyk, E. Wojdat: *Inorganica Chimica Acta.* **334** (2002), s. 59.
- [81] J. Paul, S. Spey, H. Adams, J. A. Thomas. *Inorganica Chimica Acta.* **357** (2004), s. 2827.
- [82] Štěpánková K.: *Mononuclear ruthenium complexes with derivatives of 6-benzylaminopurine: synthesis, characterization and study of their biological activity.* Diplomová práce, Univerzita Palackého, Olomouc 2008.

ZKRATKY

<i>16-TMC</i>	1,5,9,13-tetramethyl-1,5,9,13-tetraazacyklohexadekan
<i>1-naph</i>	N,N'-bis-{6-[(1-naphtoylamido)-2-pyrisylmethyl]-N-(pyridylmetyl)-amin}
<i>abpy</i>	2,2'-azobispyridin
<i>acac</i>	acetylaceton
<i>adt</i>	3-amino-6-(3,5'-dimethylpyrazol-1-yl)-1,2,4,5-tetrazin
<i>an</i>	3-(1-phenylhydrazinyl)naftalen-2-ol
<i>ATZ</i>	aryl-4-oxothiazolyldiazon
<i>bddt</i>	3,6'-bis(3,5'-dimethylpyrazol-1-yl)-1,4'-dihydro-1,2,4,5-tetrazin
<i>bftz</i>	3,6'-bis(2-furyl)-1,2,4,5-tetrazin
<i>bpy</i>	2,2'-bipiridin
<i>bptz</i>	3,6'-bis(2-pyridyl)-1,2,4,5-tetrazin
<i>bttz</i>	3,6'-bis(2-thienyl)-1,2,4,5-tetrazin
<i>coe</i>	<i>cis</i> -cyklookten
<i>COD</i>	1,5-cyklooktadien
<i>cpcp</i>	2-phenylpyridin
<i>dab</i>	1,3-diaminobenzen
<i>dap</i>	4,7'-difenyl-1,10'-fenantrolin
<i>dchm</i>	dichlormethyl
<i>DMF</i>	N,N'-dimethylformamid
<i>DMSO</i>	N,N'-dimethylsulfoxid
<i>dpa</i>	2,2-dypiridilamin
<i>dppn</i>	benzo(i)dipyrido(3,2:2',3')fenazin
<i>dppz</i>	dipyrido(3,2:2',3')fenazin
<i>dpq</i>	dipyrido(3,2:2',3')quinoxalin
<i>Dpqx</i>	2,3'-diphenylquinoxalin
<i>ehbk</i>	1-phenyl-1-iminopentan-3-on
<i>ehmk</i>	5-iminohekan-3-on
<i>en</i>	1,2'-diaminoethan
<i>EtOH</i>	ethanol
<i>etpya</i>	2,6'-diethyl-N-(pyridin-2-ylmetylid)anilin
<i>hmbpcyd</i>	4-(3-hydroxy-3-metylbutynyl)-phenylkvanamidový anion
<i>Im</i>	imidazol
<i>Ind</i>	indol

<i>Isq</i>	2-aminophenol
<i>Itq</i>	2-sulfanylphenol
<i>mAmk</i>	3-(1-iminoethyl)-2,4-pentandion
<i>mClmk</i>	3-chloro-4-imino-pentan-2-on
<i>Met</i>	methyl
<i>metpya</i>	2,6'-dimethyl-N-(pyridin-2-ylmethyliden)anilin
<i>mhbK</i>	1-phenyl-1-iminobutan-3-on
<i>mhm</i>	4-aminopentan-2on
<i>Net₃</i>	triethylamin
<i>NMEIle</i>	N-methyl-L-isoleucin
<i>np</i>	1,8'-naphtyridin
<i>ntsc</i>	4-nitrophenylthiosemikarbazon
<i>oxpya</i>	4-methoxy-N-(pyridin-2-ylmethyliden)anilin
<i>phen</i>	1,10'-fenantrolin
<i>phend</i>	1,10'-fenanthrolin-5,6'-dion
<i>PiPr₃</i>	trisopropylphosfin
<i>PPh₂Py</i>	diphenyl-2-pyridylphosfin
<i>PPh₃</i>	triphenylphosfin
<i>ppmp</i>	1,3'-bis[3-(2-phenolato)-pyrazol-1-yl-methyl]-phenylen
<i>Pro</i>	prolin
<i>pta</i>	1,3,5-triaza-7-phospa-adamantan
<i>ptsc</i>	4-phenylthiosemikarbazon
<i>py</i>	pyridin
<i>pynp</i>	2-(2-pyridyl)-1,8'-naphtyridin
<i>THF</i>	tetrahydrofuran
<i>TPA</i>	tris(2-pyridylmethyl)amin
<i>tptz</i>	2,4,6-tris(2-pyridyl)-1,3,5-triazin
<i>tpy</i>	2,2':6,2'-terpyridin
<i>ttc</i>	1,4,7-trimethyl-1,4,7-triazacyklonon
<i>vda</i>	2-vinyl-N,N'-dimethylanilin