

UNIVERZITA PALACKÉHO V OLMOUCI

Přírodovědecká fakulta

Katedra anorganické chemie

**Syntéza rigidních pentadentálních pyridinových
makrocyclických ligandů a jejich komplexů
přechodných kovů s koordinačním číslem 7**

DIPLOMOVÁ PRÁCE



2024 Olomouc

Vypracoval:

Bc. Jakub Smetana

Vedoucí práce:

doc. RNDr. Bohuslav Drahoš, Ph.D.

Prohlašuji,

že diplomovou práci s názvem „*Syntéza rigidních pentadentálních pyridinových makrocyclických ligandů a jejich komplexů přechodných kovů s koordinačním číslem 7*“ jsem vypracoval samostatně pod vedením doc. RNDr. Bohuslava Drahoše, Ph.D. na Univerzitě Palackého v Olomouci. Použitou literaturu a podkladové materiály uvádím v příloženém seznamu literatury.

V Olomouci dne

Podpis

Poděkování:

Na prvním místě bych rád poděkoval mému vedoucímu docentu Bohuslavu Drahošovi Ph.D. za jeho pomoc při tvorbě teoretické i praktické části diplomové práce. Velký dík bych rád vyjádřil členům anorganické katedry, PřF UPOL. Jmenovitě bych rád poděkoval Mgr. Petru Halašovi, za pomoc a vítané rady s experimentální částí, Mgr. Evě Zahradníkové za pomoc s korekturou této práce, rady s experimentální částí a za její pozitivní pohled na svět, který mi byl a bude inspirací, Ondřeji Bártovi, Ph.D. za jeho pomoc a zasvěcení do technik práce za inertních podmínek, Peteru Antalovi Ph.D. a Mgr. Ondřeji F. Fellnerovi za měření práškové difrakce, paní laborantce Pavle Richterové za její ochotu, pomoc a měření elementární analýzy a docentu Radovanu Herchelovi za teoretické výpočty. Poděkování za magnetické měření patří Dr. Jean-Pascal Sutter z LCC ve francouzském Toulouse. Dále děkuji za finanční podporu projektu Studentské grantové soutěže na UP IGA_PrF_2024_009.

Rád bych zde vyjádřil velkou vděčnost mé rodině a to zejména mým rodičům a sestře, kteří mě po dobu mých studií podporovali, jak finančně tak morálně. Rád bych poděkoval mé přítelkyni Natálii Závorkové za její ohromnou podporu a lásku, které se mi od ní dostalo.

Bibliografická identifikace

Jméno a příjmení autora: Jakub Smetana

Název práce: Syntéza rigidních pentadentátních pyridinových makrocyclických ligandů a jejich komplexů přechodných kovů s koordinačním číslem 7

Typ práce: diplomová

Pracoviště: Katedra anorganické chemie

Vedoucí práce: doc. RNDr. Bohuslav Drahoš, Ph.D.

Rok odevzdání práce: 2024

Abstrakt

Cílem diplomové práce je syntéza nikelnatých koordinačních sloučenin s geometrií pentagonální bipyramidy. Práce se věnuje organické syntéze tří různých prekurzorových sloučenin: 2,6-dichloro-4-fenylpyridin (P3), 2,6-dichloro-4-(2,6-dimethylfenyl)pyridin (P4), 2,4-dichloro-4-(4-methoxyfenyl)pyridin (P5) včetně jejich charakterizace. Dále byla úspěšně provedena syntéza bis(cyklooktadien)niklu. Cyklizační spojovací reakcí prekurzorových sloučenin byl ve formě monokrystalu získán komplex K_4Cl_2 připravený z prekurzoru P4. Na tomto komplexu byla provedena substituční reakce s kyanidy za zisku komplexu $K_4(CN)_2$ ve formě monokrystalů. Teoretické výpočty ukazují u komplexu K_4Cl_2 mimořádně negativní parametr $D = -50,8$ analýzou magnetochemických dat byl získán parametr $D = -54,9 \pm 0,9$. U komplexu $K_4(CN)_2$ byla získána teoretická hodnota parametru $D = -74,7$. Doposud nebyly publikovány žádné komplexní sloučeniny Ni^{II} v geometrii pentagonální bipyramidy s takto negativní hodnotou parametru axiálního štěpení.

Klíčová slova: koordinační číslo 7, geometrie pentagonální bipyramidy, molekulový magnetismus, nikl, magnetická anizotropie, makrocyclický ligand, spojovací reakce

Počet stran: 79

Počet stran příloh: 25

Počet stran celkem: 104

Jazyk: český

Bibliographical identification

Autor's first name and surname: Jakub Smetana

Title: Synthesis of rigid pentadentate pyridine-based macrocyclic ligands and their transition metal seven-coordinate complexes

Type of thesis: master's

Department: Department of Inorganic chemistry

Supervisor: doc. RNDr. Bohuslav Drahoš, Ph.D

The year of submission: 2024

Abstract

Aim of this thesis is synthesis of coordination compounds of Ni^{II} in pentagonal bipyramidal geometry. In this work the synthesis and characterization of precursor's compounds 2,6-dichloro-4-phenylpyridine (P3), 2,6-dichloro-4-(2,6-dimethylphenyl)pyridine (P4), 2,4-dichloro-4-(4-methoxyphenyl)pyridin (P5) is presented. The organometalic precursor Ni(COD)₂ was succesfully synthesised. From precursor P4 was prepared coordination compound K₄Cl₂ in form of monocrystal. By the substitution reaction by cyanide the compound K₄(CN)₂ was prepared in form of monocrystals. Theoretical study show that compound K₄Cl₂ exhibit extraordinary magnetic properties described by parameter $D = -50,8$. Results of magnetochemical analysis revealed even more negative parameter $D = -54,9 \pm 0,9$. Theoretical study of compound K₄(CN)₂ find $D = -74,7$. So far result with such negative parameter D has not been published.

Keywords: coordination number 7, pentagonal bipyramidal geometry, molecular magnetism, macrocyclic ligand, nickel, magnetic anisotropy, coupling reaction

Number of pages: 79

Number of appendices: 25

Total number of pages: 104

Language: Czech

Obsah

Úvod	9
Cíle práce.....	9
Abecední seznam zkratk.....	12
Teoretická část.....	13
1. Syntéza azamakrocyclických ligandů	13
2. Nikl jako katalyzátor spojovacích reakcí	14
2.1 Mechanismus	15
2.2 Cyklizační reakce katalyzované Ni ⁰	16
3. Spojovací reakce derivátů pyridinu	19
4. Magnetické vlastnosti nikelnatého iontu v geometrii pentagonální bipyramidy	22
5. Komplexy niklu s koordinačním číslem 7.....	24
5.1 L1	25
5.2 L2.....	26
5.3 L3.....	27
5.4 L4.....	27
5.5 L5.....	28
5.6 L6.....	29
5.7 L7.....	30
6. Metody demetalace.....	31
Experimentální část	32
7. Příprava komplexů Ni ⁰	36
7.1 Ni(COD)DQ	36
7.2 Ni(COD) ₂	37
8. Příprava komplexů Ni ²⁺	38
8.1 [Ni(acac) ₂].....	38
8.2 [NiPy ₄ Cl ₂].....	39
8.3 Komplex K1.....	39
8.4 Komplex K2.....	40
8.5 Komplex K2Glyoxal.....	40
8.6 Komplex K3Cl ₂	41
8.7 Komplex K3Br ₂	42
8.8 Komplex K4Cl ₂	42

8.9	Komplex $K_4(CN)_2$	43
8.10	Komplex $K_4(tz)_2$	44
8.11	Komplex K_5Cl_2	45
8.12	Komplex K_6Cl_2	45
9.	Příprava organických sloučenin	46
9.1	A1	46
9.2	A2	46
9.3	A3	47
9.4	A4	47
9.5	B1.....	48
9.6	B2.....	48
9.7	B3.....	49
9.8	P3	49
9.9	P4	50
9.10	P5	51
10.	Diskuze	53
10.1	Příprava A4	54
10.2	Příprava prekurzoru P3 a P4	56
10.3	Příprava prekurzoru P5	58
10.4	Komplex $Ni^0(COD)_2$	58
10.5	Komplexy K1, K2 a K2Glyoxal	60
10.6	Komplexy K_3Cl_2 a K_3Br_2	60
10.7	Komplexy K_4Cl_2 a $K_4(CN)_2$	61
10.8	Demetalační pokusy	68
10.9	Substituční reakce komplexu K_4Cl_2	71
10.10	Komplexy K5 a K6	72
10.11	Porovnání geometrií a magnetických vlastností komplexů Ni^{II}	73
	Závěr.....	74
	Reference.....	76
	Přílohy 1 NMR spektra.....	82
	Přílohy 2 MS spektra.....	94
	Přílohy 3 FTIR spektra	100
	Přílohy 4 Parametry RTG struktur	102
	Přílohy 5 PXRD záznamy	103

Přílohy 6 Výpočty programu SHAPE 2.1	105
--	-----

Úvod

V posledních letech jsme svědky značného vývoje v oblasti technologií využívajících kvantových jevů, díky čemuž byly vyvinuty funkční kvantové počítače. Procesy, kterým jsme donedávna nebyli schopni porozumět se tak stávají lidstvu prospěšné. Obdobný vývoj pozorujeme v oblasti magnetochemie a to v široké škále rozdílných magnetických materiálů. Jednou z nejzajímavějších skupin magnetických materiálů jsou jednomolekulové magnety – komplexní sloučeniny vykazující pomalou relaxaci magnetizace. Jednomolekulový magnet je svou podstatou nejmenší možný nosič jednotky informace, z čehož vyplývá potenciální využití jednomolekulových magnetů jako paměťových médií.

Klíčovým parametrem jednomolekulových magnetů je kromě počtu nepárových elektronů i charakter a velikost magnetické anizotropie.¹ Porozumění původu magnetické anizotropie spojené s jejím ovlivněním chemickou syntézou je jednou z velkých výzev, které v oblasti magnetických materiálů současná věda čelí.

Doposud nedostatečně probádané systémy, jako sloučeniny Ni^{II} v geometrii pentagonální bipyramidy (PBP), mohou pomoci objasnit vliv geometrie na velikost a charakter magnetické anizotropie. Komplexy Ni^{II} vykazují působením Jahn-Tellerova efektu značnou distorzi od geometrie pentagonální bipyramidy. I přes tuto skutečnost využití bis(cyklooktadien)niklu, jako katalyzátoru vzniku vazby C–C u dihalogenových derivátů pyridinu, vede ke vzniku nikelnatých komplexů s geometrií pentagonální bipyramidy, která je vynucena pentadentátními makrocyclickými pyridinovými ligandy.² Další metodou zisku nikelnatých komplexů s geometrií PBP, je využití kondenzace do podoby Shiffových bazí s nikelnatým templátujícím iontem.

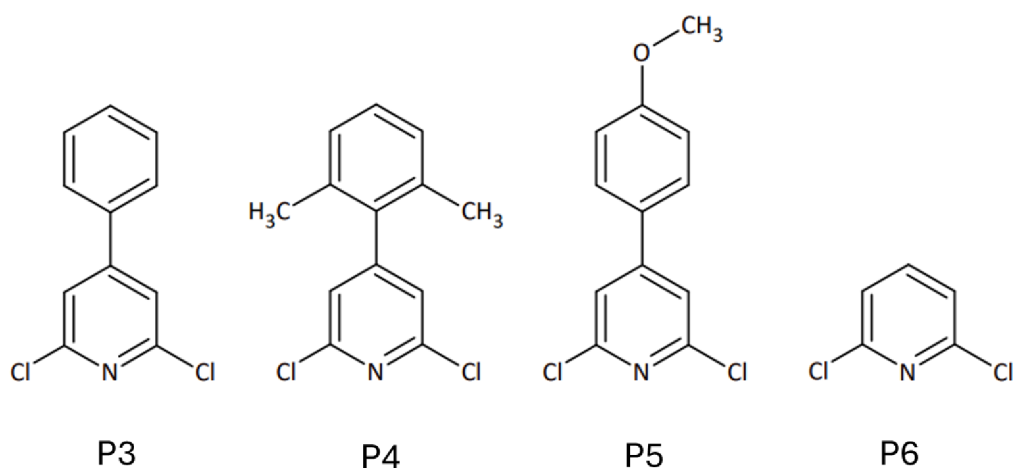
Motivací této práce je sledování vlivu symetrie pentadentátních makrocyclických ligandů na magnetické vlastnosti především nikelnatých komplexů.

Cíle práce

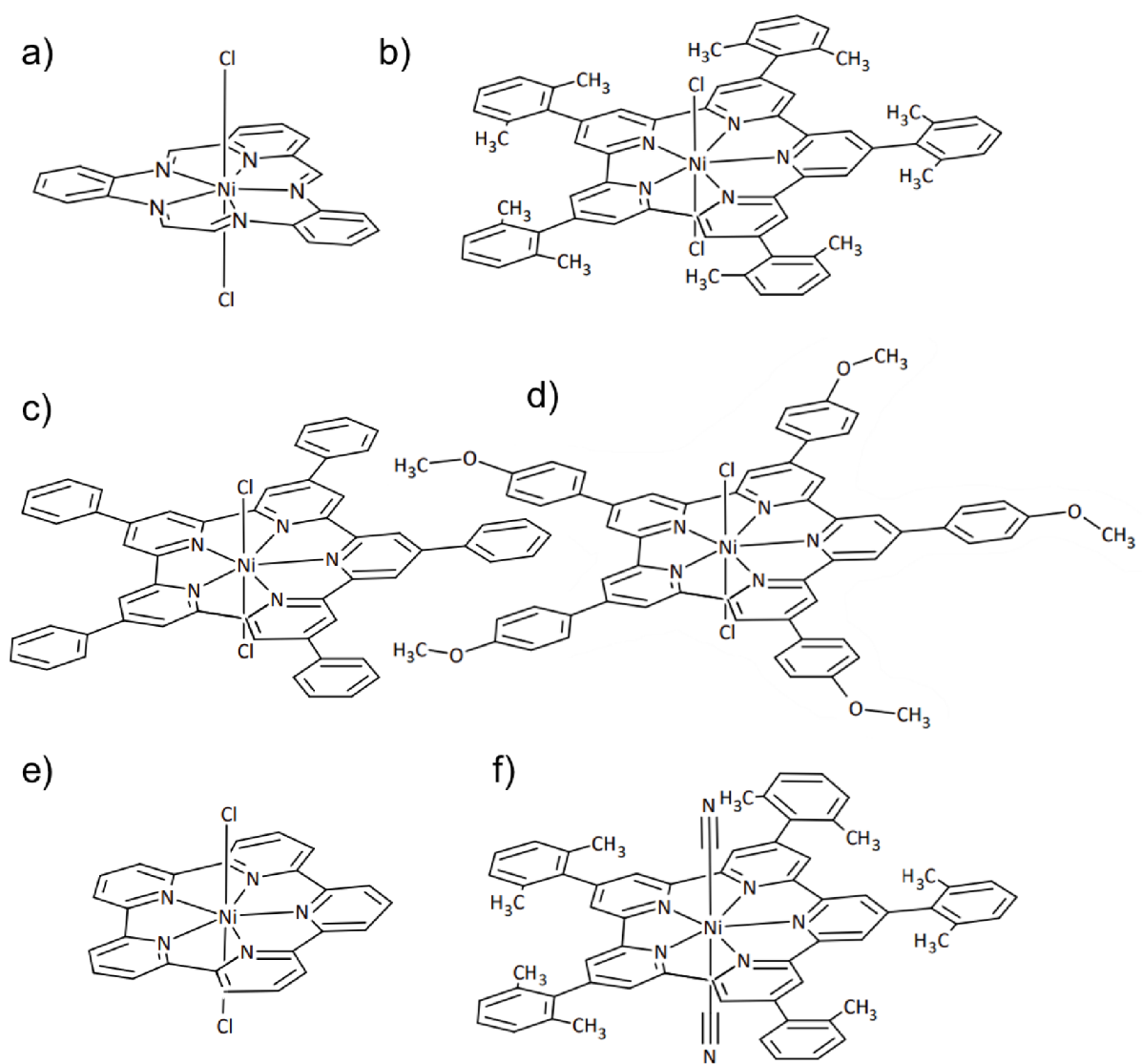
Cílem teoretické části je (i) vytvořit přehled nejdůležitějších metod příprav makrocyclických ligandů, (ii) vytvořit přehled nejběžnějších spojovacích reakcí derivátů pyridinu a popsat mechanismus C–C spojovacích reakcí katalyzovaných Ni, (iii) popsat vliv koordinačního okolí na velikost a charakter magnetické anizotropie u nikelnatých komplexů v geometrii pentagonální bipyramidy i s výčtem vybraných studovaných systémů.

Cíle praktická částí práce jsou:

1. Teplátová příprava makrocyclického komplexu Schiffovy báze (Obr. 2a).
2. Resyntéza komplexu K_4Cl_2 (Obr. 2b) zahrnující několika stupňovou organickou syntézu prekursoru P4 (2,6-dichlor-(2,6-dimethylfenyl)pyridin) (Obr. 1) a přípravu katalyzátoru $Ni(COD)_2$.
3. Studium vlivu derivatizace pyridinového prekursoru na průběh makrocyclizační reakce a na vlastnosti komplexů (Obr. 2c-e) využitím řady prekursorových sloučenin (Obr. 1) (P3 = 2,6-dichlor-4-fenylpyridin; P5 = 2,6-dichlor-4-(4-methoxyfenyl)pyridin; P6 = 2,6-dichlorpyridin), dále vliv velikosti nadbytku katalytické směsi $Ni(COD)_2$, bipy a COD na makrocyclizační reakci.
4. Substituce axiálních koligandů (Obr. 2f).
5. Demetalace a získání volného ligandu.
6. Měření magnetických vlastností a zkoumání vlivu ligandu/struktury na velikost a charakter magnetické anizotropie.



Obr. 1 Strukturální vzorce prekursorů P3 až P6



Obr. 2 Strukturní vzorce cílových komplexů a) K_2 Glyoxal, b) K_4Cl_2 , c) K_3Cl_2 , d) K_5Cl_2 , e) K_6Cl_2 , f) $K_4(CN)_2$

Abecední seznam zkratk

1	ATR	zeslabený úplný odraz
2	BiPy	bipyridin
3	COD	cycloookta-1.5-dien
4	<i>D</i>	axiální parametr ZFS
5	DIBAL	diisobutylaluminiumhydrid
6	DMF	dimethylformamid
7	DMSO	dimethylsulfoxid
8	<i>E</i>	rhombický parametr ZFS
9	EA	elementární analýza
10	EDTA	kyselina ethylendiamintetraoctová
11	IR	infračervená spektroskopie (Infrared Spectroscopy)
12	Ms	methansulfonylová skupina
13	MS	hmotnostní spektrometrie (Mass Spectrometry)
14	NMR	nukleární magnetická rezonance
15	PBP	pentagonální bipyramida
16	RVO	Rotační vakuová odparka
17	SHE	standardní vodíková elektroda
18	THF	tetrahydrofuran
19	TLC	kapalinová chromatografie na tenké vrstvě (Thin layer chromatography)
20	Ts	para-toluensulfonová skupina
21	USD	Americký dolar
22	ZFS	štěpení v nulovém poli z ang. Zero Field Splitting

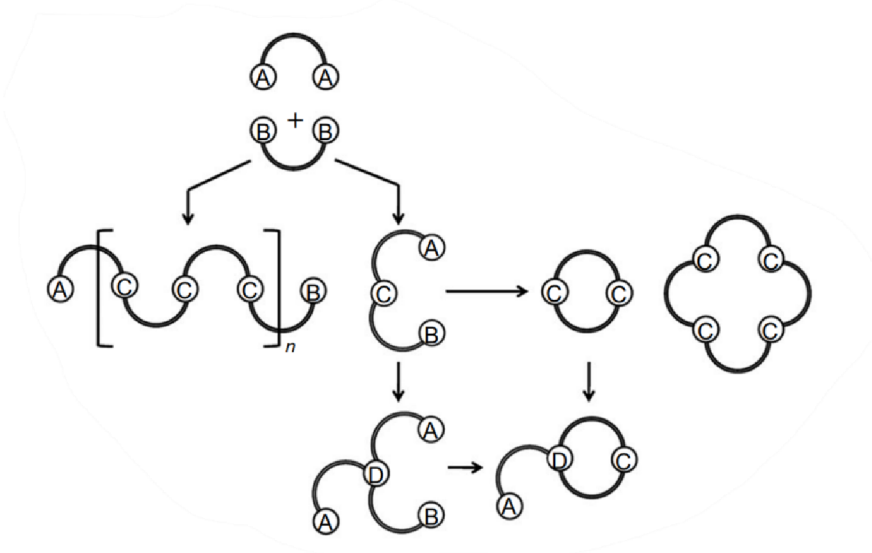
Teoretická část

1. Syntéza azamakrocyclických ligandů

Makrocyclické ligandy jsou polydentátní ligandy jejichž donorové atomy jsou součástí cyklické kostry, nebo jsou na tuto kostru navázány. Makrocyclus je definován jako cyklická sloučenina, která je tvořena minimálním počtem 9 atomů a zároveň obsahuje alespoň 3 donorové atomy.³ Pojem azamakrocyclus pak představuje makrocyclus, kde alespoň jeden z donorových atomů je dusík.⁴

Příprava azamakrocyclů může být provedena z lineární sloučeniny, která nese dvě skupiny, jejíž reakcí vzniká makrocyclus. Tato metoda je užitečná při syntéze azacrownetherů, a to zejména při reakci α,ω -diolů v bazickém prostředí za přítomnosti para-toluensulfonylchloridu.⁵

Nejčastější forma přípravy azamakrocyclických ligandů spočívá v reakci koncových skupin dvou acyklických sloučenin za vzniku dvou nových vazeb $A + B \rightarrow C$ (Obr. 3). Tento postup přípravy cyklických sloučenin však může vést ke vzniku směsi lineárních, rozvětvených a cyklických oligomerů. Přednostně dochází z důvodů vyšší flexibility ke tvorbě lineárních polymerů.⁶



Obr. 3 Možné scénáře při makrocyclizaci: A a B jsou reaktivní skupiny, C je skupina vznikající reakcí A a B, D je skupina vznikající reakcí A a C, obrázek převzat z literatury⁶

Bylo vyvinuto několik strategií, jak tomuto problému čelit a získat co nejvyšší výtěžek požadované makrocyclické komponenty. Mezi strategie spočívající v omezení pravděpodobnosti srážek patří využití velkého zředění,⁷ nebo zvýšení tlaku.⁸ Dále lze zvýšit

výtěžek docilením vhodné konfigurace vstupních komponent použitím templátové syntézy za využití templátujícího kationtu či aniontu.^{9,10,11} Templátová syntéza za využití kationtu kovu je používanější a probádanější metodou, při které kation kovu tvoří termodynamicky výhodný komplex s reaktantem, čímž se stabilizuje a dochází navíc k vhodné reorganizaci pro následnou reakci. Bylo zjištěno, že nejvyšší výtěžky poskytují reakce, kde velikost templátového iontu odpovídá velikosti kavity cyklické sloučeniny.¹²

Mechanismem nukleofilní substituce s následnou deprotonací probíhá reakce diaminů s (pseudo)halogenderiváty. Tato metoda je použitelná jak s primárními aminy, tak s aminy chráněnými protekčními skupinami jako Ts nebo Ms.^{13,14} Reakce se provádí za přítomnosti levného, ale dostatečně zásaditého uhličitanu draselného. Reakce aryl halogenidů se provádějí nejčastěji za katalýzy palladiem v dioxanu za přítomnosti *tert*-butoxidu sodného jako báze.¹⁵

Reakcí diaminů s chloridy karboxylových kyselin dochází ke vzniku amidů. Tyto reakce probíhají za velkého zředění v acetonu, ethyl acetátu nebo dichlormethanu. Estery karboxylových kyselin rovněž reagují s diaminy na amidy, ale díky své nižší reaktivitě se tyto reakce obvykle provádějí s menším zředěním a obvykle se realizují v methanolu.¹⁶

Rozšířenou metodou je reakce diaminů s aldehydy za mírných podmínek v methanolu nebo ethanolu, která vede ke vzniku Schiffových bází, které je následně možno zredukovat vhodným redukčním činidlem, jako je tetrahydroboritan sodný.¹⁷ Vedlejším produktem těchto reakcí bývá dvojnásobně velký makrocyclus nebo nezacyklený ligand.¹⁸

2. Nikl jako katalyzátor spojovacích reakcí

Oproti často využívaným katalyzátorům na bázi komplexů Pd mají katalyzátory Ni hned několik výhod. Cena niklu se pohybuje v přepočtu na gram okolo 0,016 USD, u palladia je cena 32 USD za gram.¹⁹ Další výhodou je vyšší variabilita oxidačních stavů niklu, který může vystupovat v oxidačních stavech 0 až +4. Komplexy Ni^{IV}, Ni^{III} a Ni^{II} podstupují reduktivní eliminaci za vzniku vazby mezi uhlíky. Tato variabilita vede k tomu, že i méně reaktivní alkyl(pseudo)halogenidy jsou vhodné substráty pro spojovací reakce. Rovněž jsou u katalyzátorů Ni využitelné různé ligandy, a ne pouze objemné trialkylfosfíny a N-heterocyklické karbeny, jako v případě komplexů Pd.²⁰

2.1 Mechanismus

Mechanismus niklem katalyzovaných reakcí Negishiho typu je principiálně obdobný jako u Pd komplexů a skládá se z oxidativní adice, transmetalace a redukční eliminace. Mechanismy, kterými spojovací reakce může probíhat se liší v závislosti na charakteru halogenidů, přítomných ligandů a dalších reaktantů.

Za přítomnosti fosfinových ligandů je katalytický cyklus iniciován oxidativní adicí arylhalogenidu na Ni^0 za vzniku organonikelnaté sloučeniny. Ta následně reaguje s dalším arylhalogenidem a vzniká nestabilní částice $[\text{Ar}-\text{Ni}^{\text{III}}\text{L}_2\text{X}]^{+\bullet}$, která podléhá rozkladu na $\text{Ni}^{\text{I}}\text{X}$, ta představuje samotnou katalyticky aktivní částici. Propagace postupuje mechanismem radikálové řetězové reakce (Schéma 1) a skládá se z oxidativní adice arylhalogenu na komplex Ni^{I} za vzniku komplexu Ni^{II} . Následující krok je transmetalace arylového ligandu za halogen z komplexu Ni^{II} na komplex Ni^{III} , a vzniká tak bis(arylový)- Ni^{III} intermediát. Redukční eliminací biarylové sloučeniny je regenerována původní aktivní částice Ni^{I} .²¹

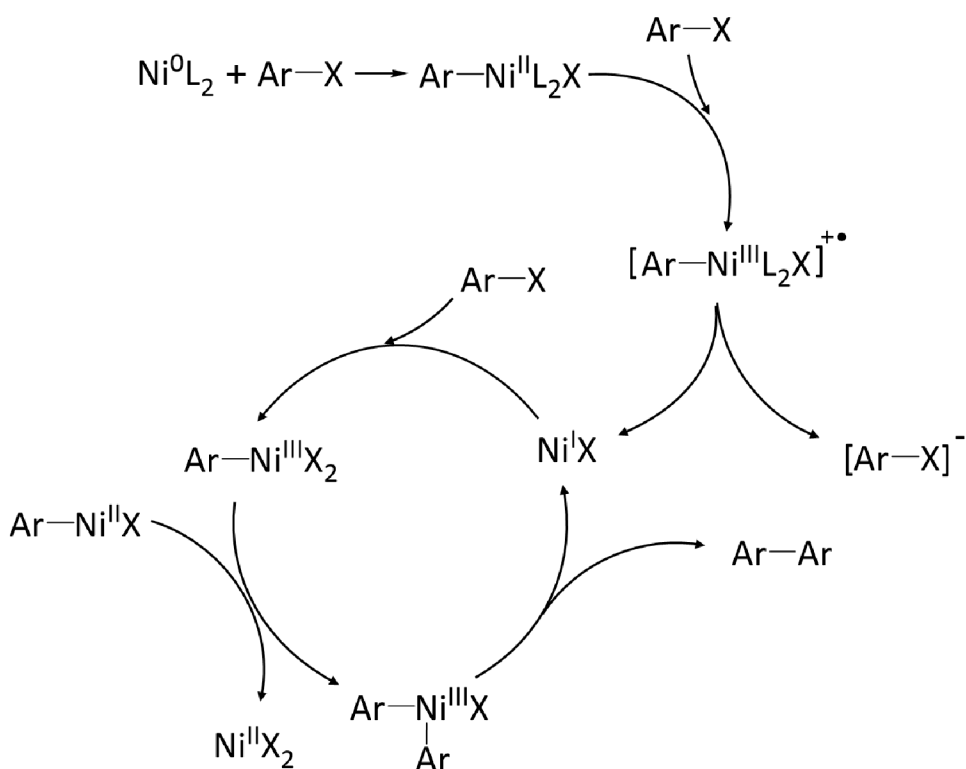


Schéma 1 Mechanismus Negishiho reakce při přítomnosti trifenylofosfinových ligandů $\text{L}=\text{PPh}_3, \text{PEt}_3$, upraveno z reference ²¹

Mírně odlišný mechanismus byl publikován v případě, kdy je v reakci přítomen redukující kov jako Zn, Mg nebo Mn. V těchto případech dochází ke vzniku reaktivního komplexu aryl-

Ni^{I} jednoelektronovým transferem z redukujícího kovu. Následuje oxidativní adice za vzniku bis(aryl)- Ni^{III} komplexu a tudíž zde není potřeba transmetalace z komplexu Ni^{II} na komplex Ni^{III} .²²

Další mechanismus byl popsán v případě, že se jedná o homocoupling arylhalogenů s 2,2'-bipyridinem jako ligandem. I zde byla potvrzena reakce Ni^0 s arylhalogenem za vzniku aryl- Ni^{II} komplexu s následnou redukcí na aryl- Ni^{I} částici. Oxidativní adicí arylhalogenu dochází k formaci bis(aryl)- Ni^{III} komplexu, ze kterého reaktivní eliminací vzniká biarylová částice. Vzniklý komplex $\text{Ni}^{\text{I}}\text{X}$ podléhá disproportionaci na Ni^0 a $\text{Ni}^{\text{II}}\text{X}_2$, nikelnatý komplex je dále redukován pomocí elektrody (Schéma 2).²³

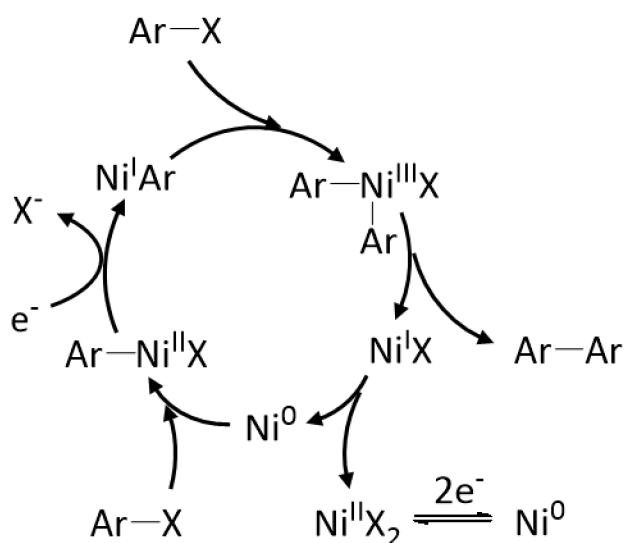


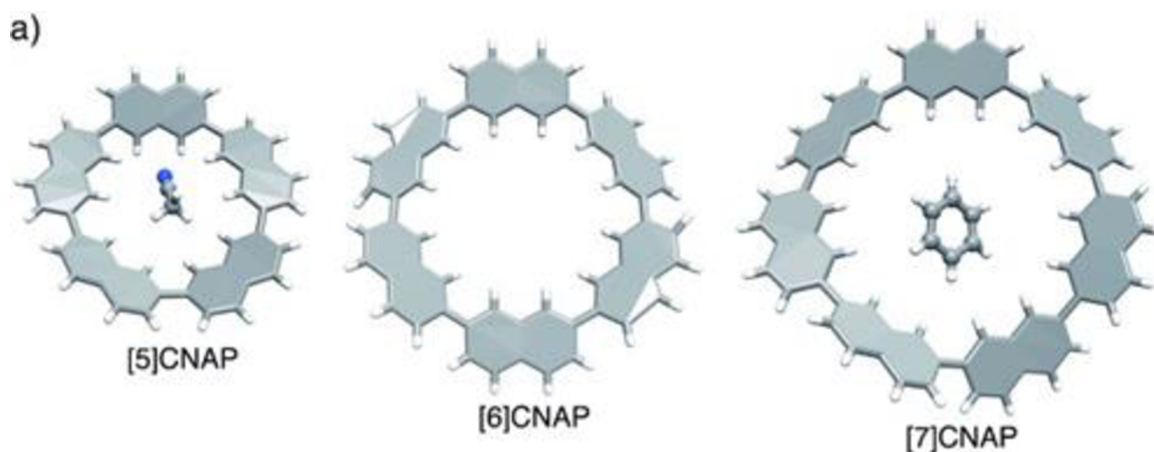
Schéma 2 Mechanismus homokaplingové reakce katalyzované Ni s 2,2'-bipyridinem jako ligandem, $\text{X}=\text{Cl}$, Br , I , upraveno z literatury²³

Důležitým poznatkem z provedených studií je, že krok reaktivní eliminace z diorganokovové sloučeniny probíhá snadněji v případě, že je nikl ve formálním oxidačním stavu 3+ oproti pomalému 2+. Přestože byl v průběhu katalytického cyklu prokázán vznik koordinační částice niklu v oxidačním stavu 3+, není zcela jasný mechanismus vzniku a zřejmě se značně liší v případě kaplingů alkylů oproti arylům.²⁴

2.2 Cyklizační reakce katalyzované Ni^0

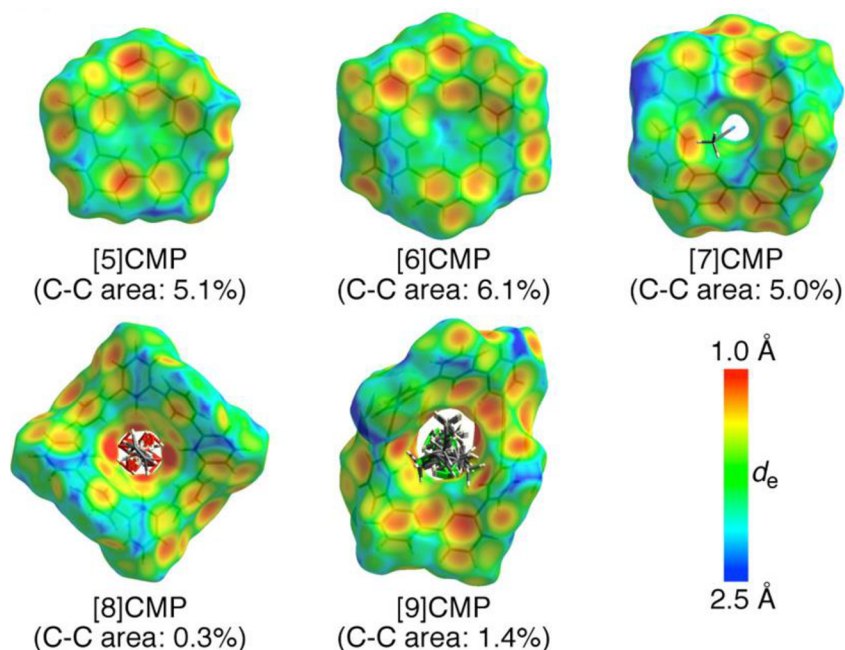
Poprvé byla Ullmanova reakce arylhalogenidů přímo s Ni^0 bez využití reaktivních intermediátů (Grignardových činidel nebo organolithných činidel) publikována v roce 1971, jako citlivá metoda přípravy biarylů tolerující skupiny jako aldehydy, ketony či estery, které nejsou kompatibilní s přípravou reaktivních intermediátů.²⁵ Tuto reakci dále využil při syntéze π -konjugovaných polymerů Yamamoto.²⁶

Reakcí 2,7-dibromonaftalenu s Ni(COD)_2 ve směsi toluenu a dimethylformamidu za přítomnosti bipyridinu byla připravena série cyklických sloučenin skládajících se z 5, 6 a 7 jednotek (Obr. 4). Při reakci vznikají všechny tři cykly a k jejich rozdělení bylo využito rozdílné rozpustnosti v organických rozpouštědlech. Rentgenostrukturní analýza krystalických vzorků odhalila kokrytalizovanou molekulu acetonitrilu v pětičlenném cyklu a molekulu benzenu v případě cyklu sedmičlenného.²⁷



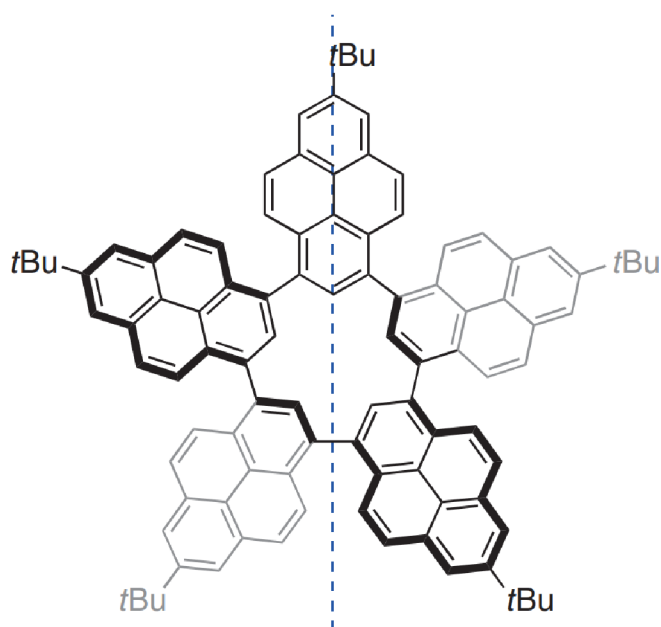
Obr. 4 Molekulové struktury 5, 6 a 7 členných cyklo-2,7-naftalenů převzato z literatury²⁷

Dále byl tento postup využit pro cyklizaci 1,3-dibromobenzenu. Reakce trvající 50 minut při 80 °C poskytla řadu různě velkých cyklů, které se opět lišily rozpustností. V toluenu byly přítomny 5, 7, 9–14 členné cykly, jako součást nerozpustné sraženiny byly identifikovány cykly o 6 a 8 jednotkách. Pro izolaci jednotlivých cyklů byla využita kombinace extrakce, chromatografie a rekrystalizace. Výtěžek byl nejvyšší v případě pětičlenného cyklu a to 17 %. Šestičlenný cyklus byl izolován s výtěžkem 10 %, sedmičlenný 7 % a osmičlenný spolu s devítičlenným po 1 %. Izolované cykly byly získány ve formě monokrystalů, což umožnilo další studium struktur včetně rozboru elektronové hustoty (Obr. 5).²⁸ Rovněž byla publikována borylace 5 a 6 členných cyklů s následnou Suzukiho reakcí za vzniku cyklických sloučenin derivatizovaných methylovou, 2'-tolylovou a 2'-m-xylylovou skupinou.²⁹



Obr. 5 Molekulové struktury [5-9]cyklo-meta-fenylenů (CMP), Hirshfeldovy povrchy s d_e mapováním. Převzato z literatury²⁸

Úspěšně byla reakce s $\text{Ni}(\text{COD})_2$ aplikována i při cyklizaci 1,3-dibromo-7-*tert*-butylpyrenu. Zde byly izolovány pětičlenný a šestičlenný cyklus, oba s výtěžkem 3 %, ale hmotnostní spektrometrie dokazuje přítomnost cyklů 7–14 členů. Pětičlenný cyklus vykazuje C_2 symetrii (Obr. 6).³⁰



Obr. 6 Strukturální vzorec [5]cyklo-1,3-pyrenu, přerušovaná čára vyznačuje osu symetrie C_2 , převzato z literatury³⁰

Ve všech předchozích spojovacích cyklizačních reakcích bylo pro reakci použito 10 ekvivalentů $\text{Ni}(\text{COD})_2$, BiPy a cyklooktadienu oproti dihalogenu. V kapitole 4 je popsán případ využití totožné reakce k syntéze makrocyklického komplexu z derivátu pyridinu.

3. Spojovací reakce derivátů pyridinu

Poprvé byla dvě pyridinová jádra spojena v 2,2'-bipyridin již před 130 lety Fritzem Blauem, a to suchou destilací měďnaté soli kyseliny pikolinové.

Klasická Ullmannova reakce je prováděna za poměrně drastických podmínek. Z 2-bromo-3-methylpyridinu byl varem v rozpouštědle s vysokou teplotou varu (přes 170 °C) za přítomnosti práškové mědi připraven s nízkým výtěžkem 3,3'-dimethyl-2,2'-bipyridin.³¹ Obdobná reakce s vyšším výtěžkem (68 %) byla publikována s využitím Pd na uhlíku jako katalyzátoru (Schéma 3) při syntéze 6,6'-dimethyl-2,2'-bipyridinu.³²

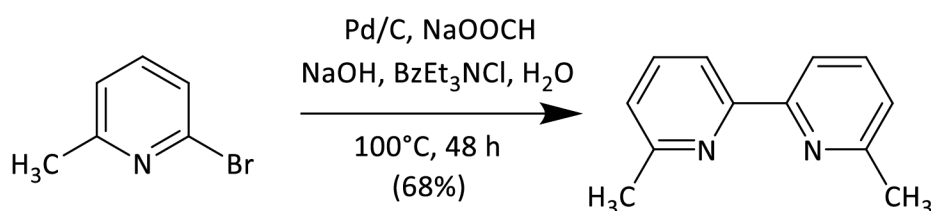


Schéma 3 Reakční schéma homocouplingu 2-brom-6-methylpyridinu za katalýzy Pd na uhlíku, převzato z literatury³²

Dalším příkladem homokaplingové reakce pro přípravu 2,2'-bipyridinu jsou reakce katalyzované komplexem $[\text{NiBr}_2(\text{PPh}_3)_2]$, kde byl využit pro redukci nadbytek kovového zinku a zároveň zde byla pozorována závislost výtěžku na množství jodidu tetraethylamonného (Schéma 4).³³ Obdobná reakce byla provedena za použití ekvimolárního množství

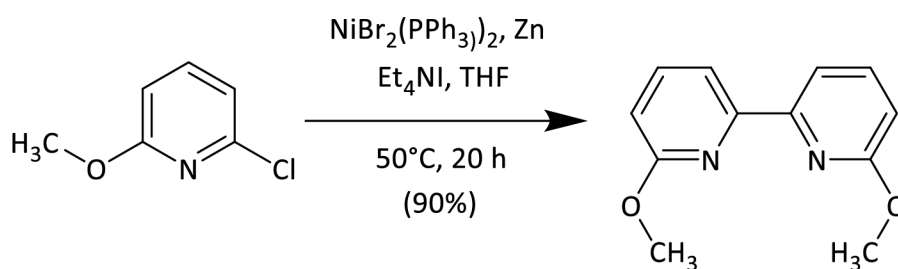


Schéma 4 Reakční schéma homocouplingu 2-brom-6-methoxypyridinu za katalýzy komplexem niklu, převzato z literatury³³

degasovaného Raneyho niklu v suchém refluxovaném toluenu s 65% výtěžkem volného ligandu po hydrolyze vzniklého komplexu.³⁴ Vysokou výtěžnost (90 %, 95 %) při syntéze 2,2'-bipyridinu respektive 5,5'-dimethyl-2,2'-bipyridinu za katalýzy octanem palladnatým publikoval Lemaire. Reakce byla prováděna v DMF za přítomnosti bazického uhličitanu draselného při 115 °C.³⁵ Příprava bipyridilů byla provedena i mechanismem Negishiho reakce. Reakcí 2-bromopyridinu s tert-butyllithiem s následnou transmetalací ZnCl₂ byl připraven organokov k němuž byl následně přidán triflát methylpyridylu, LiCl a komplex bis(dibenzylideneaceton)palladia spolu s trifenylfosfinem. Tyto reakce katalyzované *in situ* připraveným tetrakis(trifenylfosfin)palladiem s různě situovanou methylovou skupinou probíhaly s vysokým výtěžkem 93–98%.³⁶

Další metodou aplikovanou pro syntézu pyridylů je Stilleho reakce, příkladem je tvorba C–C vazby mezi (trimethylstannyl)pyridinem a bromopyridinem za katalýzy tetrakis(trifenylfosfin)palladia se ziskem 2,2'-bipyridinu s výtěžkem 77 %. Tato metoda je kompatibilní i se skupinami jako jsou ochráněné estery a hydroxy skupina.^{37,38} Za podmínek Stilleho reakce byla rovněž připravena oligopyridinová sloučenina (Schéma 5) s výtěžkem 83%.³⁹

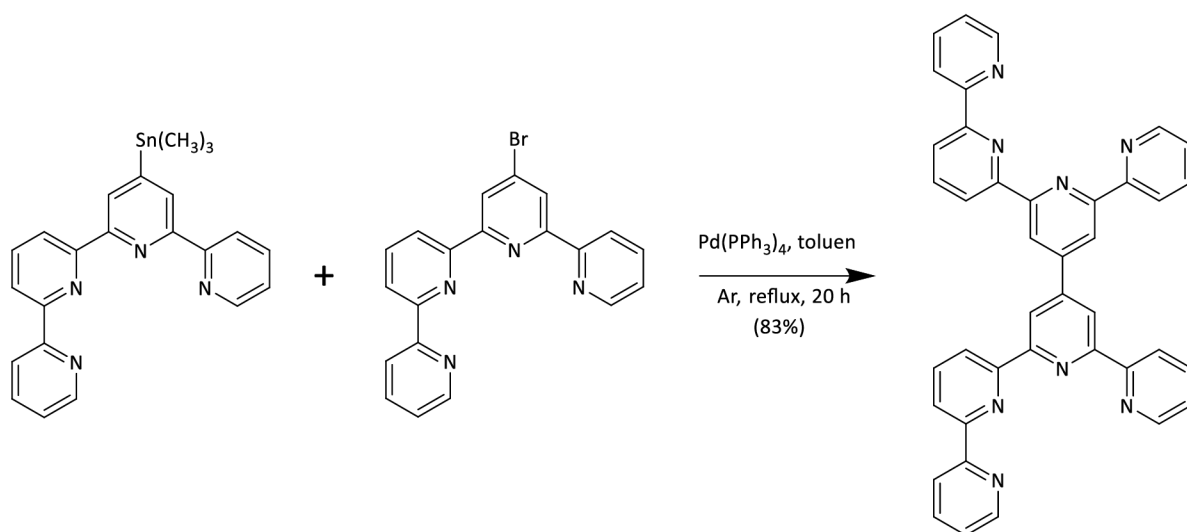


Schéma 5 Reakční schéma přípravy oligopyridinu za podmínek Stilleho reakce, převzato z literatury³⁹

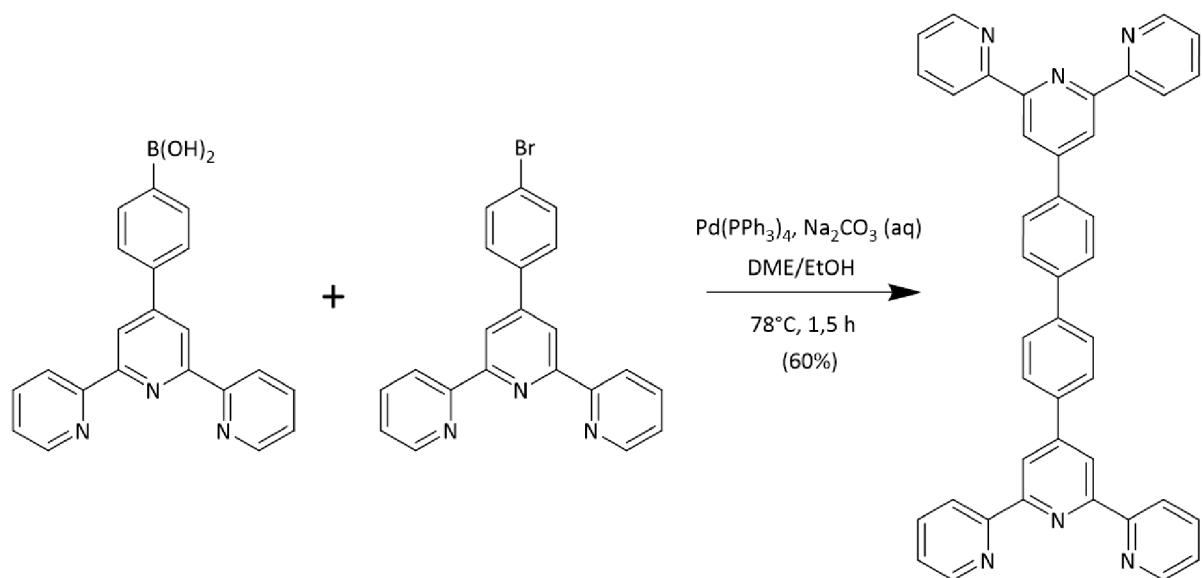
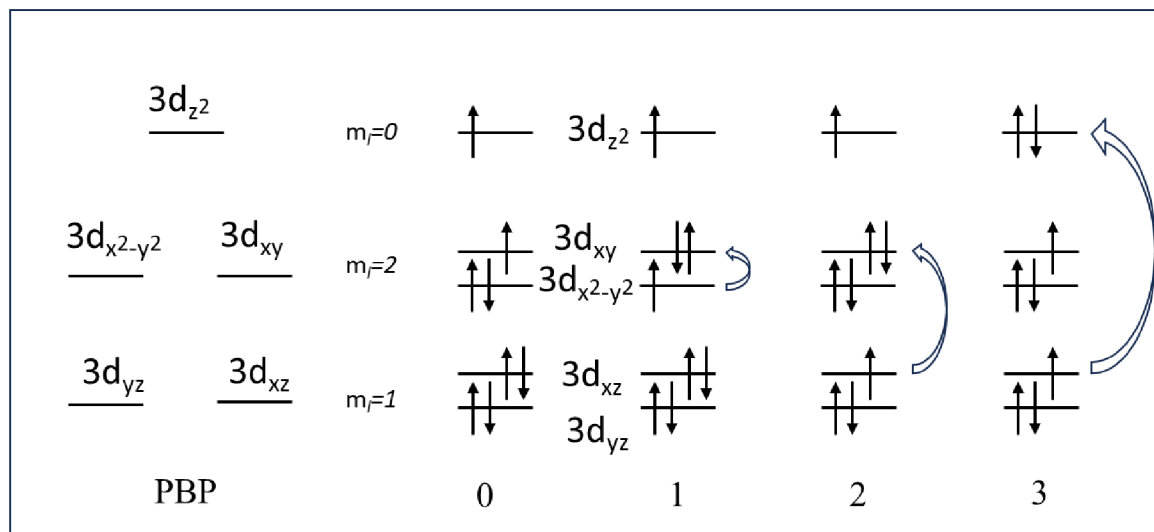


Schéma 6 Reakční schéma přípravy terpyridinového ligandu pomocí suzukiho reakce převzato z literatury ⁴⁰

Suzukiho reakce probíhá mezi aromatickým derivátem boronové kyseliny a aromatickým halogenidem s katalýzou palladnatými sloučeninami za přítomnosti báze a vody s uspokojivými výtěžky. Příkladem využití této metody může být postup přípravy diterpyridinového ligandu (Schéma 6).⁴⁰

4. Magnetické vlastnosti nikelnatého iontu v geometrii pentagonální bipyramidy



Obr. 7 Schématické znázornění elektronového uspořádání u ideální PBP geometrie (vlevo), základního stavu (0), prvního (1), druhého (2) a třetího (3) excitovaného stavu nikelnatého iontu v geometrii pentagonální bipyramidy se znázorněním přechodu elektronu (šipka) pro daný excitovaný stav. Upraveno z literatury⁴²

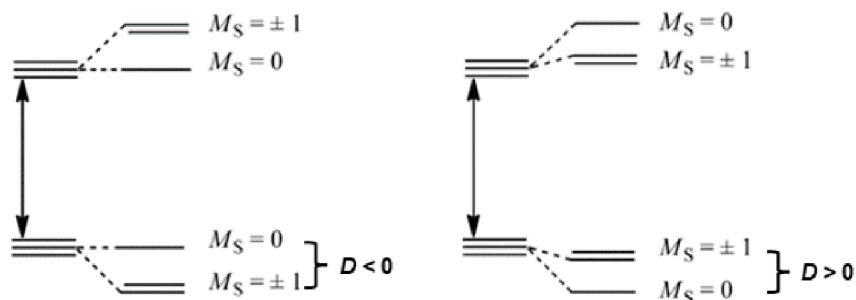
Magnetická anizotropie je preferenční orientace magnetického momentu v určitém směru. Původ magnetické anizotropie obecně vychází ze štěpení v nulovém magnetickém poli (ZFS = zero field splitting), které vede k odstranění mikrostavové degenerace a tím dochází k rozštěpení energetických hladin. Štěpení v nulovém magnetickém poli je zapříčiněno působením spin-spinové a/nebo spin-orbitální interakce. Pro popis ZFS se využívá axiální parametr štěpení v nulovém poli D a rombický parametr v nulovém poli E , pro které platí $|D| \geq 3E \geq 0$.⁴¹

Sloučeniny Ni^{II} v geometrii pentagonální bipyramidy mají dva nepárové elektrony a vykazují magnetickou anizotropii s hodnotou D parametru mezi -6 až -28 cm^{-1} .⁴² Jedná se tedy o axiální magnetickou anizotropii typu lehké osy. Teoretické studie ukazují, že velikost magnetické anizotropie je způsobena zejména spin-orbitální interakcí základního s prvním excitovaným tripletním stavem (Obr. 6). Vlnová funkce $M_S = 1$ je v základním stavu tvořena lineární kombinací orbitalů d_{xy} a d_{z^2} . Přejdem elektronu z orbitalu $d_{x^2-y^2}$ do orbitalu d_{xy} získáváme první excitovaný tripletní stav, kde je vlnová funkce $M_S = 1$ tvořena lineární kombinací orbitalů $d_{x^2-y^2}$ a d_{z^2} . Orbitály $d_{x^2-y^2}$ a d_{xy} mají stejnou hodnotu magnetického

čísla $m_l=2$ a přechod elektronu tak nevyvolá změnu m_l . Tato skutečnost dovoluje spin-orbitální provázání popsatelné operátorem $\sum_i \hat{L}_{zi} \hat{S}_{zi}$, ten totiž může působit pouze mezi stavy se stejným magnetickým číslem m_l a je omezen pouze na z -složku spinu. Spin-orbitální interakce mezi $M_S=0$ jsou nulové, zatímco interakce mezi $M_S=\pm 1$ jsou nenulové a tato interakce vede ke stabilizaci základních stavů $M_S=\pm 1$ zatímco stav $M_S=0$ zůstává nezměněn. Tento efekt vede k negativnímu příspěvku k parametru D .

Vlnové spinové funkce druhého a třetího excitovaného stavu vznikají lineární kombinací orbitalů d_{xz} a d_{z^2} respektive d_{xy} a d_{xz} . Tyto excitované stavy se tedy liší hodnotou m_l oproti stavu základnímu a dochází tak k spin-orbitální interakci v x a y spinové složce a nikoliv ve složce z . Tuto spin-orbitální interakci popisuje operátor $\sum_i \hat{L}_{i+} \cdot \hat{S}_{i-} + \hat{L}_{i-} \cdot \hat{S}_{i+}$. Základní stav $M_S = 0$ zde interaguje s druhým i třetím excitovaným stavem se spinovým uspořádáním $M_S = +1$ i $M_S = -1$ a vedou ke snížení jeho energie, což se projeví jako pozitivní příspěvek k axiální anizotropii. Díky vyšší energii druhého a třetího excitovaného stavu oproti prvnímu excitovanému stavu je relativní příspěvek prvního excitovaného stavu silnější a celková magnetická anizotropie má záporné znaménko.⁴³ Schématické zobrazení spin-orbitální interakce zobrazuje Obr. 8.

Obecným cílem v oboru molekulového magnetismu je zvyšování magnetické anizotropie axiálního typu, tj. zisku co nejvíce negativního D parametru. Toho je v případě nikelnatých komplexů možné dosáhnout přiblížením se geometrii ideální PBP. Symetrické ligandové pole v ekvatoriální rovině povede ke snížení energetického rozdílu mezi orbitály $d_{x^2-y^2}$ a d_{xy} a ke snížení energie prvního excitovaného stavu, tj. zvýšení jeho příspěvku k parametru D . Použitím axiálních ligandů vytvářející silné axiální ligandové pole povede ke zvýšení energie především orbitalu d_{z^2} a zvýšení energie třetího excitovaného stavu, a tím se sníží jeho kladný příspěvek k parametru D . V tomto kontextu se jeví symetrické a rigidní pentadentální ligandy jako zajímavá volba pro přípravu pentagonálně bipyramidálních nikelnatých komplexů se zvýšenou mírou magnetické anizotropie.

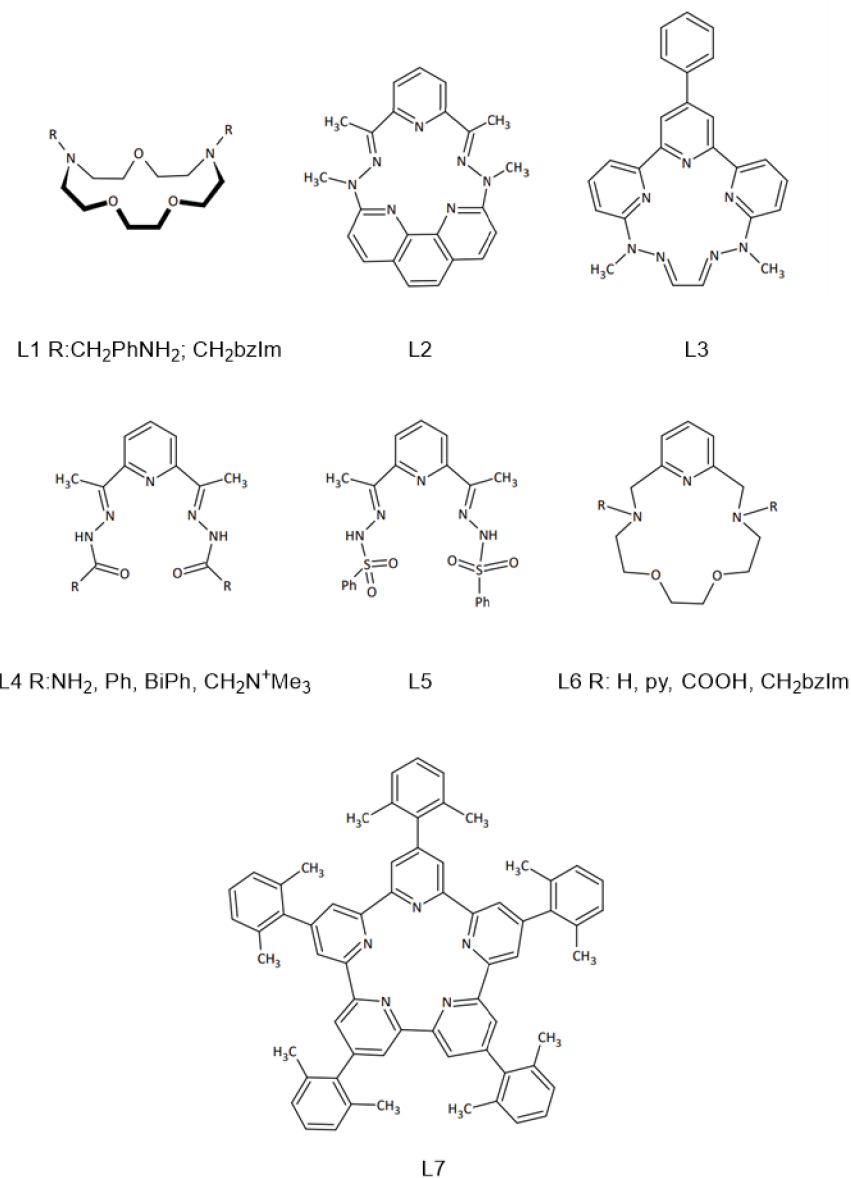


Obr. 8 Schématické zobrazení spin-orbitálních interakcí mezi základním stavem a prvním excitovaným stavem (vlevo) a mezi základním stavem a druhým respektive třetím excitovaným stavem (vpravo), upraveno z literatury⁴³

5. Komplexy niklu s koordinačním číslem 7

Kovy první řady přechodných kovů se nejčastěji vyskytují v koordinačních číslech 4, 5 a 6. Méně často se vyskytující sloučeniny v koordinačním čísle 7 můžeme připravit využitím planárních makrocyclických či acyklických ligandů, které koordinační číslo 7 stabilizují. S výhodou se využívají ligandy s aromatickými rameny, u nichž sledujeme stabilizaci pomocí π - π interakce.⁴⁴

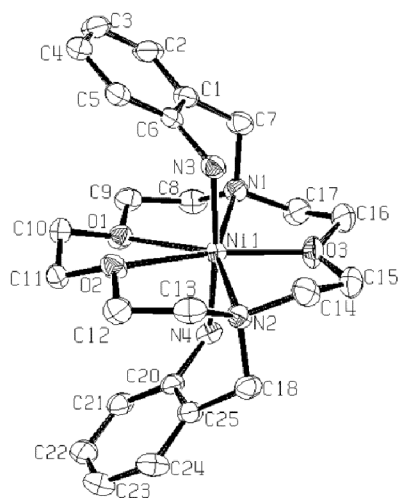
Z důvodu působení Jahn-Tellerova efektu dochází u koordinačních sloučenin niklu v koordinačním čísle 7 k deformaci koordinačního polyedru PBP.⁴⁵ Vybrané ligandy poskytující nikelnaté sloučeniny ve tvaru více či méně deformované pentagonální bipyramidy zobrazuje Obr. 9.



Obr. 9 Strukturní vzorce ligandů poskytující nikelnaté komplexy v geometrii pentagonální bipyramidy

5.1 L1

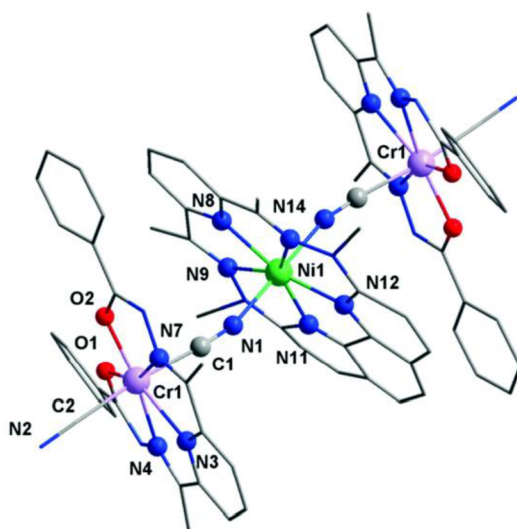
Komplexní sloučenina [Ni^{II}(L1)](NO₃)₂·H₂O byla připravena reakcí hydratovaného Ni(NO₃)₂ s L1 v acetonitrilu. Struktura komplexu [Ni^{II}L1] (Obr. 10) byla porovnávána s obdobnými komplexy [Co^{II}L1] a [Mn^{II}L1], které spadají do grupy symetrií C₂, oproti tomu u komplexu [Ni^{II}L1] pozorujeme snížení symetrie na C₁, což je způsobeno deformací koordinačního polyedru působením Jahn-Tellerova efektu.⁴⁶



Obr. 10 Molekulární struktura $[NiL1]$ s tvarem deformované pentagonální bipyramidy. Převzato z literatury⁴⁶

5.2 L2

Na komplexní částici $[Ni^{II}(L2)(H_2O)_2]$ byl v roce 1982 zkoumán stabilizační efekt makrocyclického ligandu na redukovanou formu Ni^I .⁴⁷ Později byla částice $Ni^{II}L2$ využita jako stavební blok při přípravě jednomolekulového magnetu s 1-D strukturou (Obr. 11), kde jsou stavební bloky $[Ni(L2)]$ a $[Cr(L4R=Ph)]$ můstkované kyano skupinou.⁴⁸



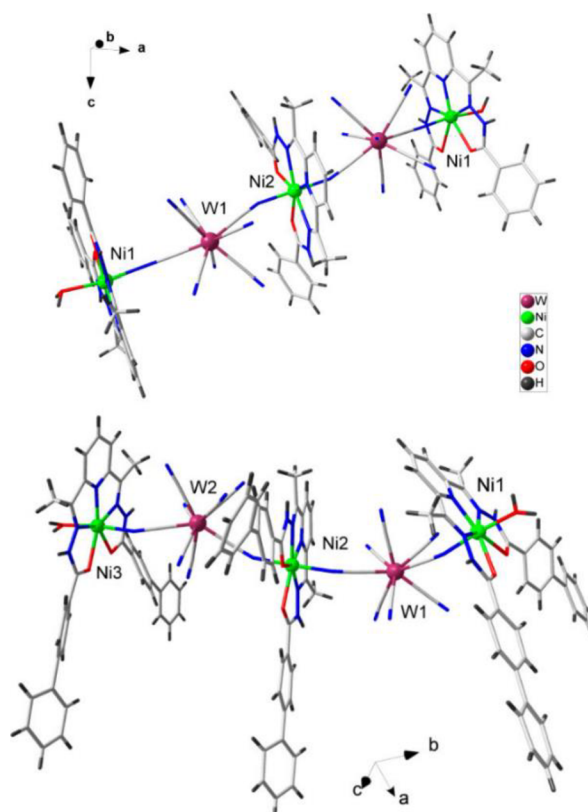
Obr. 11 Znáznění 1-D polymerní struktury $\{[Cr(L4R=Ph)]-CN-[Ni(L2)]\}_\infty$ s kyanidovými můstkujícími skupinami, převzato z literatury⁴⁸

5.3 L3

Komplexní částice $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{L3}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ byla připravena templátovou kondenzací glyoxalu s Q = 6,6'-bis(α -methylhydrazino)-4'-fenyl-2,2':6',2''-terpyridinem za přítomnosti octanu nikelnatého a katalytického množství kyseliny chlorovodíkové. Přidáním $\text{Na}[\text{BPh}_4]$, $\text{NH}_4[\text{PF}_6]$ nebo $[\text{NBu}_4][\text{BF}_4]$ k reakční směsi vznikla příslušná sůl. Metodika templátové syntézy byla úspěšně aplikována i za použití manganatého iontu. Reakcí Q s Me_3SnCl a glyoxalem s následnou demetalací methanolickým roztokem $\text{NH}_4[\text{PF}_6]$ byl izolován ligand ve formě $[\text{H}_2\text{L4}][\text{PF}_6]$. Obdobný produkt byl získán při použití chromitého iontu jako templátujícího iontu. Získaný ligand byl využit při přípravě komplexů s Co^{II} a Ni^{II} .⁴⁹

5.4 L4

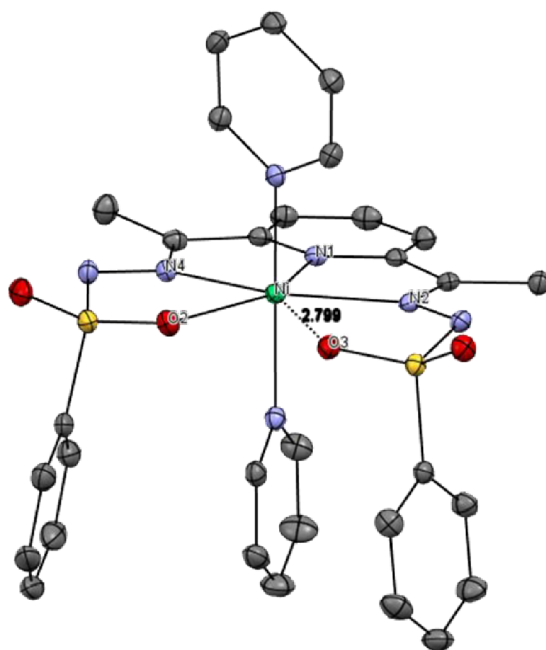
Komplex $\text{Ni}^{\text{II}}\text{L4}(\text{R}=\text{NH}_2)$ byl připraven kondenzací za přítomnosti templátujícího nikelnatého iontu z diacetyl pyridinu a semikarbazinu.⁵⁰ Komplex $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{L4}(\text{R}=\text{NH}_2)(\text{imidazol})_2]$ vykazuje nejzápornější doposud publikovanou magnetickou anizotropii s $D = -28 \text{ cm}^{-1}$.⁵¹ Strukturně podobné ligandy L4 R:Ph, BiPh byly připraveny kondenzační reakcí diacetylpyridinu s příslušným hydrazinem bez nutnosti použití templátujícího iontu.⁴⁵ Nikelnaté komplexy ligandů L4(R=Ph, BiPh) byly použity jako stavební bloky vícejaderných komplexů (Obr. 12). Vícejaderný komplex $\{[\text{Ni}^{\text{II}}\text{L4}(\text{R}=\text{Ph})]_3[\text{W}(\text{CN})_8]_2\}$, kde vždy dva kyano ligandy tvoří můstky mezi centrálními atomy, vykazuje pod teplotou 4 K vlastnosti jednomolekulového magnetu s pomalou relaxací magnetizace.⁵²



Obr. 12 Znárodnění molekulových struktur vícejaderných komplexů $\{[Ni^{II}L4(R=Ph)]_3[W(CN)_8]_2\}$ nahoře, $\{[Ni^{II}L4(R=BiPh)]_3[W(CN)_8]_2\}$ dole, převzato z literatury⁵²

5.5 L5

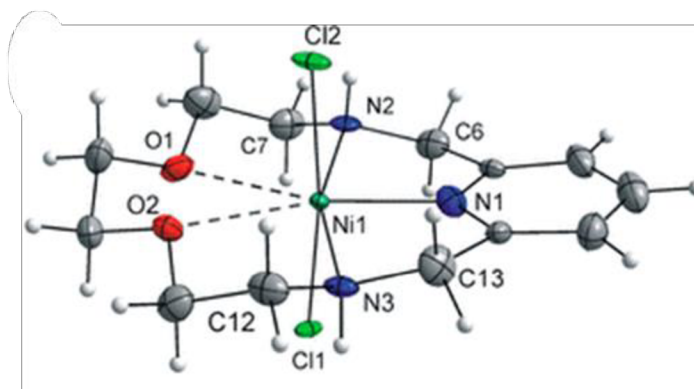
Komplexní sloučenina $[Ni^{II}L5(py)_2]$ (Obr. 13) byla připravena reakcí 2,6-diacetylpyridinbis(benzensulfonylhydrazidu) s hydratovaným octanem nikelnatým za přítomnosti triethylaminu s následným působením nadbytku pyridinu.⁵³ Vliv Jahn-Tellerova efektu je u tohoto komplexu dobře patrný protažením jedné z vazeb Ni–O na 2,8 Å. Toto protažení vede k odchýlení koordinační geometrie na hodnotu 2,14 (vypočteno pomocí programu SHAPE 2.1).



Obr. 13 Molekulová struktura $[\text{NiL5}(\text{py})_2]$, šedá=uhlík, modrá=dusík, červená=kyslík, žlutá=síra, zelená=nikl, vodíkové atomy nebyly pro přehlednost zobrazeny. Teplotní elipsoidy jsou vykresleny pro hladinu pravděpodobnosti 50 %, převzato z literatury⁵³

5.6 L6

Makrocyclický ligand $\text{L6}(\text{R}=\text{H})$ byl připraven templátovou syntézou z pyridin-2,6-dikarbaldehydu a 1,8-diamino-3,6-dioxaoctanu za využití manganatého templátujícího iontu s následnou redukcí a zároveň i demetalizací neizolovaného komplexu Schiffovy báze borohydridem sodným. Reakcí $\text{L6}(\text{R}:\text{H})$ s příslušným chloridem kovu v methanolu byly připraveny komplexy $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L6Cl}_2]$, $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L6Cl}_2]$, $[\text{Zn}^{\text{II}}\text{L6Cl}_2]$, $[\text{Mn}^{\text{II}}\text{L6Cl}_2]$, $[\text{Co}^{\text{II}}\text{L6Cl}_2]$, a $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{L6Cl}_2]$ (Obr. 14).⁵⁴ Další deriváty L6 byly připraveny substituční reakcí z $\text{L6}(\text{R}=\text{H})$. Komplexní sloučeniny $\text{L6}(\text{R}=\text{Py})$,⁵⁵ $\text{CH}_2\text{benzimidazol}$, CO_2H) byly připraveny s centrálními atomy Fe^{III} , Co^{II} a Ni^{II} .⁵⁶ U komplexů niklu byl potvrzen předpoklad, že slabší axiální ligandové pole vede k nižší axiální anisotropii centrálního atomu.⁵⁷



Obr. 14 Struktura komplexu $Ni^{II}L6Cl_2$, převzato z literatury⁵⁷

5.7 L7

Ligand L7 byl připraven ve formě komplexní sloučeniny $[Ni^{II}(L7)Cl_2]$ (Obr. 15) templátovou syntézou z prekursoru 2,6-dichloro-4-(2,6-dimethylfenyl)pyridinu couplingovou reakcí za využití 10 ekvivalentů $Ni^0(COD)_2$, bipyridinu a cyklooctadienu ve směsi dimethylformamidu a toluenu (Schéma 7). Nikl zde pravděpodobně vystupuje jako templátující ion a katalyzátor reakce.² Doposud nebyl publikován postup získání samotného ligandu L7 ani bližší informace k mechanismu reakce nebo magnetické vlastnosti připraveného komplexu.

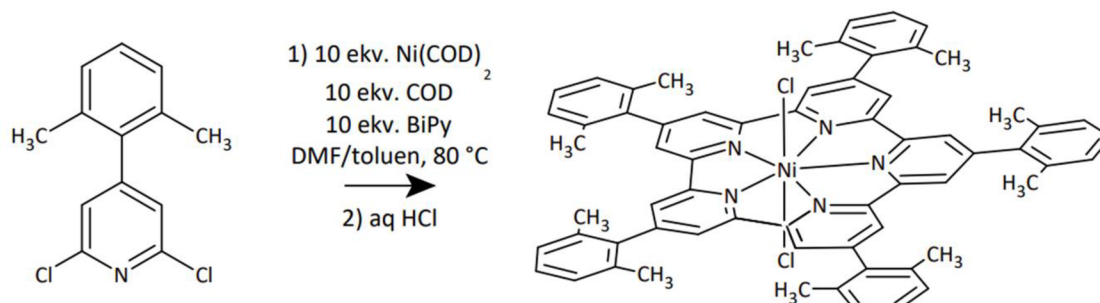
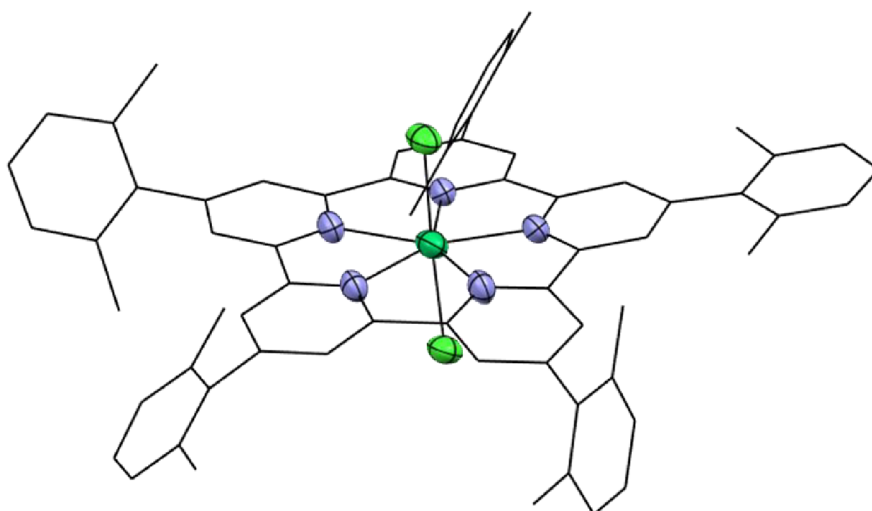


Schéma 7 Reakce syntézy komplexu $[Ni^{II}(L7)Cl_2]$ vytvořeno podle literatury²



Obr. 15 Molekulová struktura $[NiL7Cl_2]$ modrá = dusík, světle zelená = chlor, tmavě zelená = nikel. Disordrované atomy, kokrytalizované molekuly rozpouštědla a vodíkové atomy nebyly pro přehlednost zobrazeny. Teplotní elipsoidy jsou vykresleny pro hladinu pravděpodobnosti 50 %, převzato z literatury²

Ve studii publikované v lednu 2024 byl tento unikátní komplex dále modifikován pomocí substituční reakce, kdy byly axiální ligandy nahrazeny za kyano a thiokyanato ligandy. Při pokusech o demetalaci za použití redoxní reakce s práškovým Zn v přítomnosti $ZnCl_2$ byl připraven komplex $[Zn^{II}L7Cl_2]$.⁵⁸

6. Metody demetalace

Při přípravě makrocyclických ligandů pomocí templátové syntézy může být důležitým krokem demetalace pro případnou náhradu templátujícího iontu za jiný. Labilní komplexy makrocyclických ligandů obsahujících aminy můžeme demetalovat působením nadbytku silnější kyseliny, která způsobí protonizaci dusíkatých atomů a tím zanikne koordinační vazba k centrálnímu atomu kovu. Další metodou je využití silně koordinujících se ligandů, které zakomplexují centrální iont. Příkladem využívaných ligandů jsou kyanidy nebo EDTA, případně je možno využít i ligandy tvořící s centrálními atomy nerozpustné sraženiny, jako sulfidy a hydroxidy. U komplexů, ve kterých není centrální iont silně vázán na makrocycklus, může dojít k demetalaci působením rozpouštědla, ve kterém je volný makrocycklus jen málo rozpustný. Další metodou demetalace je redukce komplexového kationtu. Tato metoda je zejména vhodná pro komplexy kineticky inertní, které se redukcí stávají kineticky labilní. Redukce může v některých případech vést až ke spontánní disociaci.⁵⁹

Experimentální část

Seznam chemikálií

Tabulka 1: Seznam použitých chemikálií.

Chemikálie	Čistota	CAS RN	Výrobce / dodavatel
2,6-dichloro-4-iodopyridin	98%	98027-84-0	ApolloScientific
2,6-dichloropyridin	98%	2402-78-0	Apollo
2-bromo-1,3-dimethylbenzen	98%	576-22-7	Sigma-Aldrich
4-iodoanisol	98%	696-62-8	Sigma-Aldrich
Azid sodný	≥ 99,5 %	26628-22-8	Sigma-Aldrich
Bipyridin	95%	366-18-7	Lachema
Bis(pinakolato)dibór	99%	73183-34-3	Apollo Scientific
Chlorid nikelnatý, hexahydrát	99%	7791-20-0	Sigma-Aldrich
Cyklooktadien	99%	111-78-4	Sigma-Aldrich
Ferrocen	98%	102-54-5	Sigma-Aldrich
Glyoxal	40% vodný roztok	107-22-2	Acros Organics
Hydroxid lithný	bezvodý	1310-65-2	Lachema
Hydroxid sodný	99,8 %	1310-73-2	Lach:ner
Kyanid sodný	97%	143-33-9	Penta
Kyselina bromovodíková	46%-48% vodný roztok p.a.	10035-10-6	Lachema
Kyselina chloristá	70% vodný roztok	7601-90-3	ACS
Kyselina chlorovodíková	37% vodný roztok	7647-01-0	VWR
Kyselina citrazínová	96%	99-11-6	TCI
Kyselina octová	99%	64-19-7	CHEMAPOL
n-Butyllithium	2.5 M v hexanu	109-72-8	Sigma-Aldrich
Peroxid vodíku	35% vodný	7722-84-1	VWR

Chemikálie	Čistota	CAS RN	Výrobce / dodavatel
Silikagel: 0,015–0,040 mm		7631-86-9	Merck
Síran hořečnatý, bezvodý	99,6 %	7487-88-9	Lach:ner
Sodík		7440-23-6	Lach:ner
Tetrabutylammonium chlorid	98+%	311-28-4	Sigma-Aldrich
Tetrahydridoboritan sodný	94,0 %	16940-66-2	Penta
Tetrakis(triphenylphosphin) palladium		14221-01-3	ApolloScientific
Thiokyanatan kobaltnatý, dihydrát	96%	3017-60-5	Sigma-Aldrich
Thionylchlorid	99.5+%	07-09-19	Acros Organics
Trichlorid-oxid fosforečný	98%	10025-87-3	Uralab
o-Fenylendiamin	98%	95-54-5	Lachema
Uhličitan draselný, bezvodý	> 99 %	584-08-7	Mach Chemikálie

Tabulka 2: Seznam použitých rozpouštědel.

Rozpouštědlo	Čistota	CAS RN	Výrobce / dodavatel
Aceton	Gradient grade, p.a.	67-64-1	Penta
Acetonitril, bezvodý	HPLC gradient grade	75-05-8	Fischer Scientific
Amoniak	25% vodný roztok, p.a.	1336-21-6	Lach:ner
Chloroform, stab. amylenem	Gradient grade, p.a.	67-66-3	Lach:ner
Chloroform-d 99,8 %	99,8 %	865-49-6	Sigma-Aldrich
Dichlormethan	99,5 %	75-09-2	Lach:ner
Diethylether	Gradient grade, p.a.	60-29-7	Lach:ner
Dimethylformamid	Gradient grade, p.a.	68-12-2	Penta

Rozpouštědlo	Čistota	CAS RN	Výrobce / dodavatel
Dimethylsulfoxid	Gradient grade, p.a.	67-68-5	Penta
Dimethylsulfoxid-d6	99,8 %	01-07-06	Sigma-Aldrich
Etanol, absolutní	HPLC grade	64-17-5	Fischer
Ethanol, denaturovaný	96%	64-17-5	Penta
Kyselina chlorovodíková	37% vodný roztok	7647-01-0	VWR
Kyselina trifluoroctová	25% vodný roztok	76-05-1	Merck
Methanol	HPLC gradient grade	67-56-1	Fischer Scientific
n-Hexan	98%	110-54-3	VWR
Tetrahydrofuran	Gradient grade, p.a.	109-99-9	Lach:ner
Toluen	Gradient grade, p.a.	108-88-3	Lach:ner

Přístrojové vybavení

Cyklická voltametrie: Redoxní vlastnosti komplexů byly přeměřeny pomocí Potenciostatu CH1600C (CH Instruments), pracovní elektroda: skelný uhlík, pomocná elektroda Pt a referentní elektroda Ag/AgCl, měření bylo prováděno v 0,1 M roztoku chloristanu tetrabutylammonného v acetonitrilu. Korekce vůči SHE činila -0,062 V.

Elementární analýza: Analýza prvků C, H a N byla provedena na elementárním analyzátoru – Thermo Scientific Flash 2000 (Thermo Scientific, Waltham, MA, USA).

Hmotnostní spektrometrie: Hmotnostní spektra byla měřena pomocí přístroje LCQ Fleet Ion Mass Trap MS od firmy Thermo Scientific (Thermo Scientific, Waltham, MA, USA) s 3D iontovou pastí a ionizací elektrosprejem v kladném i záporném módu.

Chromatografie na tenké vrstvě: TLC chromatografie byla uskutečněna na destičkách TLC Silica gel 60 F₂₅₄, Merck, hliníkové destičky 20 x 20 cm. Pro detekci bylo využito zhášení fluorescence pod UV lampou (254 nm).

Infračervená spektroskopie: IČ spektra byla měřena na spektrometru Jasco FT/IR-4700 (Jasco, Easton, MD, USA) se spektrálním rozsahem 4000–400 cm⁻¹ využívající ATR techniku s diamantovým krystalem.

Lineární pumpa: Pro syntézu makrocyclických komplexů spojovací reakcí byla použita jednonanálová pumpa NE-300 (New Era Pump Systems, Inc., Farmingdale, NY, USA) a 20ml HSW Norm-Ject injekční stříkačky.

Magnetické měření: Magnetická měření byla prováděna na přístroji MPMS 5S SQUID od firmy Quantum Design.

Monokrystalová rentgenová strukturní analýza: Rentgenová strukturní analýza monokrystalů byla provedena na difraktometru XtaLAB Synergy-i (Rigaku) s mikrofokusem RTG zdrojem PhotonJet-i (Cu) a plošným detektorem HyPix Bantam.

Nukleární magnetická rezonance: Měření ¹H a ¹³C NMR spekter bylo provedeno na 400 MHz NMR spektrometru 400-MR od firmy Varian (Varian, Palo Alto, CA, USA). Naměřená spektra byla referencována na signály reziduálního nedeuterizovaného rozpouštědla (CDCl₃ δ ¹H 7,27 ppm; DMSO δ ¹H 2,50 ppm), vnitřního standardu (TMS δ ¹H 0 ppm). Multiplicita signálů byla označena symboly: s–singlet, d–dublet, t–triplet, q–kvartet, qv–kvintet, br. s.–broad singlet, m–multiplet. Měření probíhalo při laboratorní teplotě.

Rentgenová prášková difrakce: Měření práškové rentgenové difrakce bylo provedeno na práškovém RTG difraktometru MiniFlex600 (Rigaku, Austin, TX, USA) využívající Cu K α záření ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$).

Zajištění inertní atmosféry: K zajištění inertní atmosféry bylo využito Schlenkovy aparatury s inertním plynem Ar (6, 0) a vakuovou rotační vývěvou CRV PRO 4 od firmy Welch (Gardner Denver Thomas GmbH, Furstenfeldbruck, Germany)

Sušení rozpouštědel a činidel

Organická rozpouštědla (THF, diethylether a toluen) byla sušena draslíkem za přítomnosti benzofenonu do modrého zbarvení a následně oddestilovány pod inertní atmosférou Ar. Dichlormethan byl sušen dvoufázově napřed hydroxidem sodným přes noc a poté hydridem vápenatým s následující destilací pod inertní atmosférou Ar. DMF bylo přepuštěno přes sloupec aktivovaného oxidu hlinitého. DMSO bylo sušeno molekulovými sítí. Methanol byl vysušen přidávkem kovového sodíku a oddestilováním pod inertní atmosférou argonu. Všechna vysušená rozpouštědla byla uchovávána nad molekulovými sítí s velikostí pórů 0,4 nm.

Bezvodý chlorid zinečnatý byl navážen do Schlenkovy baňky a pomocí horkovzdušné pistole roztaven za působení vakua. Tavenina byla pod vakuem ochlazená na laboratorní teplotu a dále byl $ZnCl_2$ používán k další syntéze v inertním prostředí. K sušení produktů bylo využito klasických, nebo vakuových exsikatorů. Bis(acetylacetonát) nikelnatý byl vysušen azeotropní destilací pomocí Dean-Starkovy aparatury.

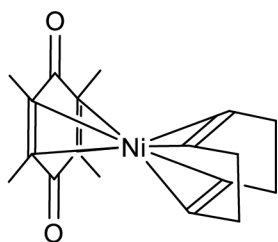
7. Příprava komplexů Ni^0

7.1 $Ni(COD)DQ$

Příprava komplexu $Ni(COD)DQ$ byla provedena podle literatury.⁶⁰ Do 100 ml Schlenkovy baňky byly naváženy 2 g (7,7 mmol) výchozího bis(acetylacetonato)nikelnatého komplexu, který byl pomalu míchán při 150 °C po dobu 3 h v atmosféře argonu, načež byla zelená látka ponechána vychladnout ve vakuu. Následně bylo do baňky přidáno 10,3 ml THF a 4,7 ml (38 mmol) COD. Reakční směs byla ochlazená na -80 °C pomocí chladicí směsi ethylmethylketonu a kapalného dusíku. K této ochlazené směsi bylo během 20 min přidáno 23 ml 1M roztoku DIBAL v hexanu (23 mmol, 3 ekviv.), výsledný roztok měl černou barvu. Při teplotě -80 °C byla reakční směs míchána další hodinu. Po této době byla směs zahřáta na 0 °C pomocí ledové lázně a při této teplotě míchána 1,5 hodiny. Černá kapalina se žlutou pevnou látkou byla ochlazená na -10 °C pomocí chladicí směsi chloridu sodného a ledu. Reakční směs byla zfiltrována pomocí kanyly, která měla připevněný filtrační papír pomocí teflonové pásky a pevný produkt byl promyt 3x 8 ml diethyletheru, přičemž diethylether byl zchlazen na -10 °C. K takto připravenému bis(cyklooktadien)niklu bylo následně pomocí injekční stříkačky přidáno 10 ml dichlormethanu a roztok 1,10 g 2,3,5,6-tetramethylcyklohexa-2,5-dien-1,4-dionu

(durochinonu) v 15 ml dichlormethanu. Reakční směs byla poté míchána při 35 °C po dobu 18 hodin.

Následné zpracování probíhalo za přítomnosti vzduchu. Reakční směs byla ochlazena na teplotu okolí a těkavé nečistoty byly odstraněny za sníženého tlaku. Tmavě červená pevná látka, která zůstala v baňce, byla rozpuštěna ve 20 ml dichlormethanu a vzniklý roztok byl přefiltrován přes 3cm vrstvu CelituTM. Dále byla vrstva CelituTM promyta dalšími 20 ml DCM. Červený roztok byl odpařen pomocí rotační vakuové odparky (RVO) a získaná pevná látka byla promyta 5 ml n-hexanu. Hmotnost získaného produktu byla 1,32 g, což odpovídá výtěžku 52 %.



¹H-NMR (400MHz, CDCl₃): 3,66 (s, 4H);

2,48 (s, 4H); 2,23 (m, 4H); 2,11 (s, 12H)

¹³C-NMR (100MHz, CDCl₃): 154,14;

112,71; 100,97; 29,46; 12,61

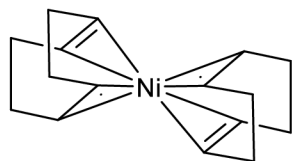
7.2 Ni(COD)₂

Pro přípravu tohoto reaktivního komplexu s Ni v oxidačním stavu nula bylo využito dvou postupů.

Prvním postupem byla upravená metoda přípravy komplexní sloučeniny Ni(COD)DQ z literatury.⁶⁰ 4,7 g (18,4 mmol) bis(acetylacetonato)nikelnatého komplexu bylo zahříváno za míchání po dobu 3h v inertní atmosféře ve 100 ml Schlenkově baňce na teplotu 150°C. Po této době byla baňka evakuována a ochlazena na laboratorní teplotu. Za laboratorní teploty bylo přidáno 20 ml THF, 11,1 ml (83 mmol) cyklooktadienu a reakční směs byla ochlazena směsí ethyl-methylketonu a kapalného dusíku na -80°C. Následně bylo k reakci v průběhu 45 minut přikapáno 40 ml 1 M roztoku DIBALu v cyklohexanu (2,2 ekviv.). 1 hodinu byla reakce míchána při -80°C a poté byla zahřáta na 0°C ledovou směsí a při této teplotě míchána následující 1,5 h. Roztok byl následně ochlazen na -10°C za využití směsi chloridu sodného a ledu. Kanylou s připevněným filtračním papírem byl černý roztok odstraněn a pevný žlutý produkt byl promyt 3x 8 ml diethyletheru. Zbytky diethyletheru byly odstraněny působením vakua po dobu 30 min. Výtěžek reakce byl 3,84 g (75 %). Z důvodu vysoké reaktivity nebyl tento komplex dále charakterizován a byl rovnou využit pro další syntézu.

Druhá metoda byla převzata z literatury.⁶¹ 8,92 g (20 mmol) dichlorido-tetrakis(pyridin)nikelnatého komplexu bylo naváženo do 100 ml Schlenkovy baňky vybavené

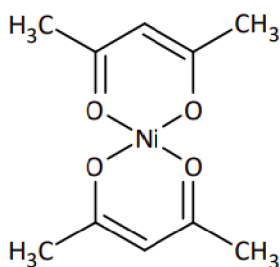
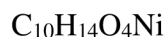
magnetickým míchadlem. Následně byla baňka evakuována po dobu 10 minut. Po uplynutí této doby byl k výchozí látce přidán suchý tetrahydrofuran o objemu 12 ml společně s 7,4 ml (60 mmol) cyklooktadienu a vzápětí na malé kousky nakrájený kovový sodík o hmotnosti 0,92 g (40 mmol). Reakční směs byla za stálého míchání ochlazena směsí ethyl-methylketonu a kapalného dusíku na -80°C . Pro odstranění plynného vodíku bylo na reakci 15 vteřin aplikováno vakuum s následným zaplněním baňky inertní atmosférou, které trvalo 1 minutu. Tento proces sekurace byl proveden třikrát a následně byla reakční směs ohřáta na laboratorní teplotu a míchána 16 hodin. K indukci krystalizace bylo k reakční směsi přidáno 24 ml suchého methanolu, míchání bylo zastaveno a poté, co se vysrážený produkt žluté barvy usadil, byl černý roztok odsát pomocí injekční stříkačky s dlouhou jehlou. Produkt reakce byl poté ještě několikrát promyt suchým methanolem (dohromady 70 ml) a získaný krystalický produkt žluté barvy byl po dobu 14 hodin sušen pod vysokým vakuem (10^{-3} mBar). Bis(cyklooktadien)niklu byl získán v množství 3,15 g (65 %) a byl úspěšně charakterizován pomocí práškové rentgenostrukturní analýzy za přítomnosti vzduchu (viz diskuze Obr. 18).



8. Příprava komplexů Ni^{2+}

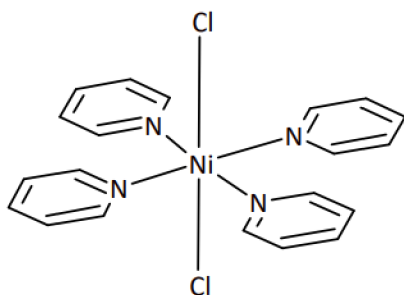
8.1 $[\text{Ni}(\text{acac})_2]$

Bis(acetylacetonato)nikelnatý komplex byl připraven postupem dle literatury.⁶² 18 g (76 mmol) hexahydrátu chloridu nikelnatého bylo rozpuštěno v 60 ml H_2O a za míchání k němu byl přilít roztok 15,6 ml (152 mmol) acetylacetonu v 30 ml ethanolu. Následně byl k reakční směsi přidán roztok 12,1 g (205 mmol) octanu sodného v 50 ml H_2O . Suspenze byla zahřívána po dobu 3 minut a následně ochlazena vložím do lednice. Pevný produkt byl zfiltrován využitím Büchnerovy nálevky a filtračního papíru, promyt ledovou vodou a následně vysušen. Sušení bis(acetylacetonato)nikelnatého komplexu bylo provedeno azeotropní destilací pomocí Dean-Starkovy aparatury s 250 ml toluenu po dobu 16 hodin. Odpařením toluenu byl získán temně zelený bezvodý produkt o hmotnosti 10,36 g (53 %).



8.2 [NiPy₄Cl₂]

Dichlorido-tetrakis(pyridin)nikelnatý komplex byl připraven postupem dle literatury.⁶¹ 10,8 g (45 mmol) hexahydrátu chloridu nikelnatého bylo za míchání přidáno do 125 ml kapalného pyridinu v 250 ml kulaté baňce vybavené magnetickým míchadlem a reakce byla 2 hodiny refluxována za stálého míchání. Následně byla reakce zfiltrována za využití Büchnerovy nálevky. Po vysušení produktu bylo získáno 17,55 g (86 %) modrého produktu.

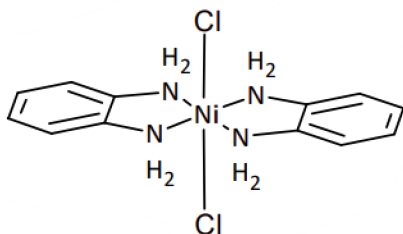


8.3 Komplex K1

Komplexní sloučenina K1 byla připravena dle literatury⁶³ pomalým přidáním roztoku 2,16 g (20 mmol) o-fenylendiaminu v 50 ml ethanolu k roztoku 2,37 g (10 mmol) hexahydrátu chloridu nikelnatého v 15 ml methanolu. Vzniklá směs byla míchána po dobu 1 hodiny a vzniklý modrý pevný produkt byl zfiltrován pomocí frity S4 a vysušen v exsikátoru pod vakuem. Výtěžek reakce byl 3,30 g (96 %).



EA nalezeno (vypočteno): C 41,64 (41,67); H 4,64 (4,66); N 16,07 (16,20)



8.4 Komplex K2

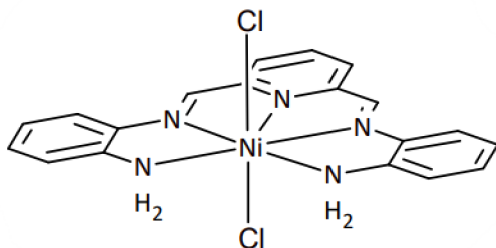
Komplexní sloučenina K2 byla připravena postupem dle literatury⁶³ pomalým přidáním suspenze 340 mg (1 mmol) K1 v methanolu k roztoku 135 mg (1 mmol) pyridin-2,6-dikarbaldehydu. Reakční směs byla míchána po dobu 2 hodin. Objem sytě červeného roztoku byl zredukován pomocí rotační vakuové odparky na 1/3 ochlazen na 4 °C a zfiltrován pomocí frity S4. Filtrát byl dále promyt ledovým methanolem. Výtěžek komplexu K2 ve formě červené pevné látky byl 98 mg (22 %).



EA nalezeno (vypočteno): C 48,69 (49,29); H 4,07 (4,14); N 14,71 (15,13)

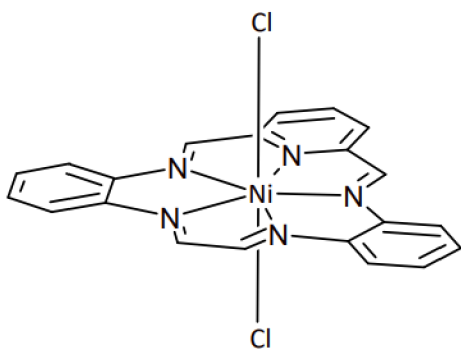
MS m/z (vypočteno): (K2-2Cl+H)⁺ 372,08 (372,08)

FTIR (ATR, cm⁻¹) 3287 (m) [$\nu(\text{N-H})$], 3189 (m) [$\nu(\text{N-H})$], 3046 (s) [$\nu(\text{C-H})$], 1591 (m) [$\nu(\text{C=C/Npy})$], 1554 (m), 1491 (m), 1268 (m), 761 (m), 736 (m).



8.5 Komplex K2Glyoxal

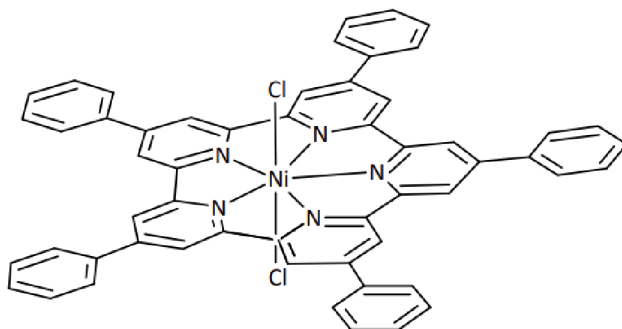
Při přípravě tohoto komplexu byl využit upravený postup z literatury.⁶³ 22 mg (0,15 mmol) glyoxalu (40% aq.) bylo přidáno ve formě methanolickeho roztoku (1 ml MeOH) k roztoku 71 mg (0,15 mmol) K2 ve 1,5 ml směsi chloroformu a methanolu (2:1). Vzniklý pevný produkt žluté barvy se nepodařilo rekrystalizovat. Elementární analýza nasvědčuje znečištění produktu.



EA nalezeno (vypočteno): C 46,21 (54,01); H 3,24 (3,73); N 13,45 (15,00)

8.6 Komplex K_3Cl_2

Komplexní sloučenina K_3Cl_2 byla připravena úpravou postupu pro přípravu komplexu K_4Cl_2 .² K 0,92 g (3,3 mmol) bis(cyklooktadien)niklu ve Schlenkově baňce vybavené teflonovým míchadlem bylo přidáno 3 ml toluenu, 3 ml DMF, 0,4 ml (3,3 mmol) COD a 0,52 g (3,3 mmol) bipyridinu. Vzniklý temně fialový roztok byl zahříván na 80 °C a míchán v Ar atmosféře po dobu 30 minut. Ve druhé Schlenkově baňce byl připraven roztok prekurzoru 74 mg (0,33 mmol) P3 (2,6-dichloro-4-fenylpyridin) v 4 ml toluenu a ten byl pomocí lineární pumpy přidán v průběhu 20 minut k reakční směsi. Reakce byla míchána při 80 °C po dobu 20 hodin, poté při laboratorní teplotě byla ukončena přidávkem 12 ml 2M HCl a míchána další 4 hodiny za přítomnosti vzduchu. Reakční směs byla následně extrahována CH_2Cl_2 přičemž vzniklý komplex zůstal v nerozpustné frakci a byl získán filtrací a následnou extrakcí pomocí methanolu 2x 25 ml. Bylo získáno 5 mg komplexu (10 %).

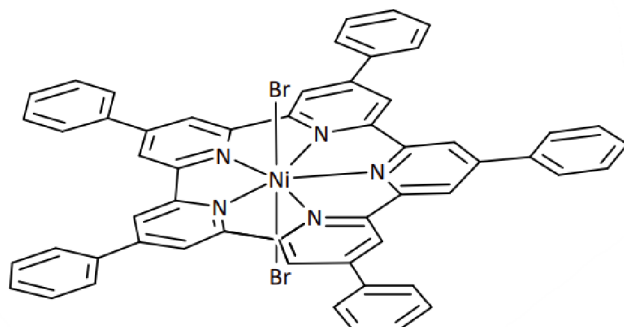


MS (K_3Cl)⁺ m/z nalezeno (vypočteno) 858,12 (858,19)
 (K_3)²⁺ 411,80 (411,61)

¹H-NMR (400MHz, DMSO):
 42,76 (bs, 10H); 14,86 (bs, 10H);
 8,81 (bs, 15H)

8.7 Komplex K3Br₂

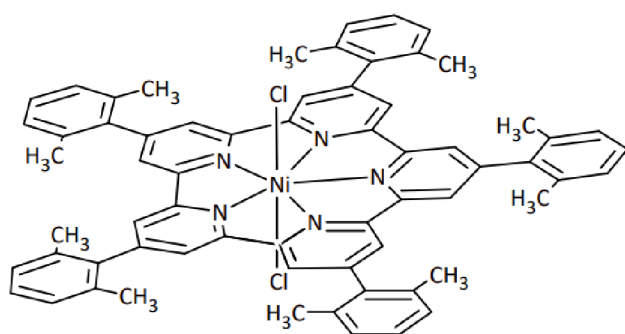
Postup při přípravě komplexní sloučeniny K₃(Br)₂ byl stejný jako v případě sloučeniny K₃Cl₂ pouze pro ukončení reakce byla využita HBr.² Po ukončení reakce byla provedena extrakce 3x 50 ml CH₂Cl₂ přičemž byl vzniklý komplex identifikován pomocí hmotnostní analýzy v organické fázi.



MS	(K ₃ Br) ⁺	m/z	nalezeno
(vypočteno)		902,08	(902,14)
	(K ₃) ²⁺	411,67	(411,61)

8.8 Komplex K₄Cl₂

Komplexní sloučenina K₄Cl₂ byla připravena dle literatury.² K 1,88 g (6,8 mmol) bis(cyklooktadienového) komplexu niklu ve 100 ml Schlenkově baňce opatřené magnetickým míchadlem bylo přidáno 1,07 g bipyridinu, 0,84 ml cyklooktadienu, 3,5 ml DMF a 3,5 ml toluenu. Tato reakční směs byla míchána při 80 °C po dobu 30 minut. Následně byl v průběhu 30 minut přidán pomocí lineární pumpy roztok 170 mg (0,68 mmol) P4 v 10 ml toluenu. Reakce byla následně míchána po dobu 20 hodin při 80°C. Následně byla reakční směs ponechána vychladnout na laboratorní teplotu a reakce byla ukončena přidáním 30 ml 2M HCl s následným mícháním za přítomnosti vzduchu po dobu 4 hodin. Reakční směs byla extrahována dichlormethanem 4x 50 ml a spojené organické fáze byly protřepány s 70 ml solanky. Organická fáze byla vysušena pomocí síranu hořečnatého a odpařena pomocí RVO. Temně zelená pevná látka byla rozpuštěna v minimálním množství mobilní fáze CHCl₃:MeOH (20:1) a byla provedena flash chromatografie na 2 cm vysokém silikagelovém sloupci. Získaná žlutá frakce byla pomocí RVO odpařena, rozpuštěna ve 4 ml dichlormethanu a opatrně převrstvena n-hexanem. Po 14 dnech difuze rozpouštědel byly získány monokrystaly komplexu K₄Cl₂ s kokrytalizovanými 4 molekulami dichlormethanu o hmotnosti 61 mg (33 %).



MS (K4Cl)⁺ m/z nalezeno
(vypočteno) 998,50 (998,35)
(K4)²⁺ 481,92 (481,66)

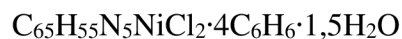
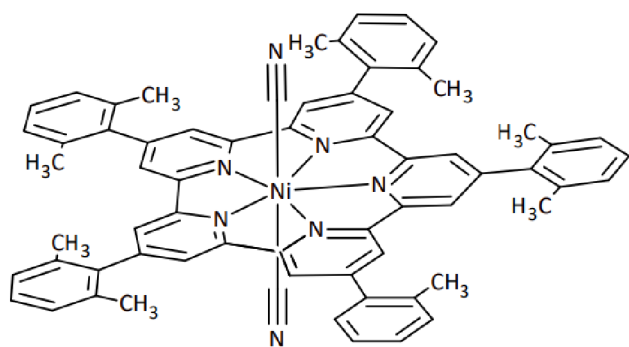
EA nalezeno (vypočteno pro $\text{C}_{65}\text{H}_{55}\text{N}_5\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$): C 59,24 (59,47); H 4,66 (4,56); N 4,86 (5,03)

IR (ATR, cm^{-1}) 2947 (w) [$\nu(\text{N-H})$]; 2918 (w) [$\nu(\text{C-H})$]; 1603 (m) [$\nu(\text{C=C/N})$]; 1551(m) [$\nu(\text{C=C/N})$]; 1455 (m); 1381 (w); 1326 (w); 1245 (w); 873 (w); 773 (m); 728 (m) [$\gamma(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$]; 692 (m)

¹H NMR (400 MHz, CDCl_3): 39,71 (bs, 10H); 7,10-7,06 (t, 5H); 6,36-6,34 (d, 10H); 1,42 (s, 30H)

8.9 Komplex K4(CN)₂

Komplexní sloučenina K4(CN)₂ byla připravena postupem dle literatury.⁵⁸ 25 mg ($2,4 \cdot 10^{-5}$ mol) komplexu K4Cl₂ bylo rozpuštěno ve 4 ml methanolu a za míchání k tomuto roztoku byl postupně přidán roztok 11 mg ($2,2 \cdot 10^{-4}$ mol) NaCN ve 2 ml H₂O. Po 50 minutách míchání za laboratorní teploty bylo k reakční směsi přidáno 4 ml H₂O a 8 ml dichlormethanu. Pomocí dělicí nálevky byly odděleny organické fáze od vodné a následně byla vodná fáze extrahována 2x5 ml dichloromethanem. Organická fáze byla následně odpařena za pomoci RVO a rekrystalována převrstvením 4 ml benzenového roztoku K4(CN)₂ 20 ml hexanu. Získaný komplex 20 mg (60 %) byl izolován ve formě monokrystalů s kokrystalizovanými 3 molekulami benzenu a jednou molekulou vody.

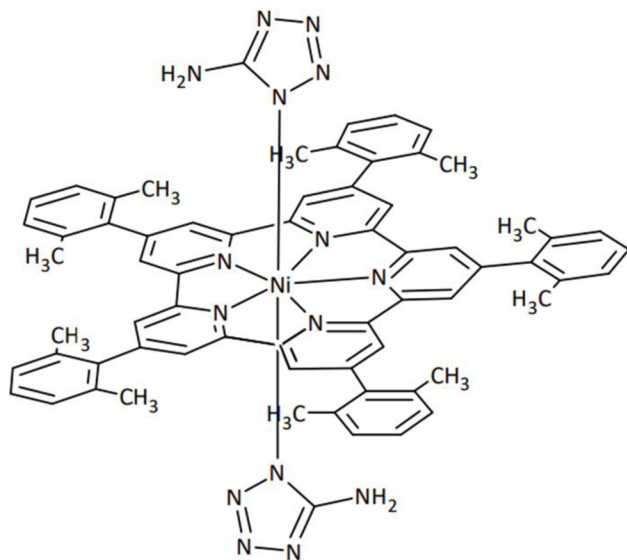


EA nalezeno (vypočteno): C
80,55 (80,58); H 6,07 (5,87);
N 6,81 (7,23)

MS (K4CN)⁺ m/z nalezeno
(vypočteno) 989,75 (989,38)
(K4)²⁺ 481,83 (481,66)

8.10 Komplex K4(tz)₂

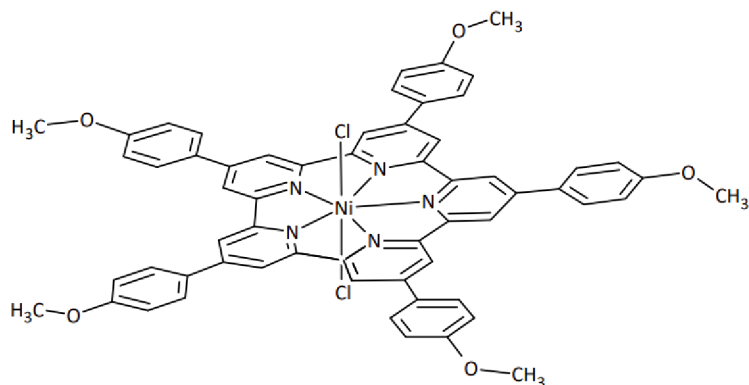
Komplexní sloučenina K4(tz)₂ byla připravena substituční reakcí z komplexu K4Cl₂. K 10 mg (0,01 mmol) K4Cl₂ rozpuštěnému v 1 ml CH₂Cl₂ byl přidán roztok 15 mg (0,15 mmol) monohydrátu 5-amino-1,2,3,4-tetrazolu společně s 70 μl Et₃N (0,5 mmol) v 1 ml methanolu. Roztok byl následně odpařen pomocí RVO a produkt byl identifikován pomocí hmotnostní spektrometrie ve formě hnědé sraženiny nerozpustné v chloroformu.



MS (K4tz)⁺ m/z nalezeno
(vypočteno) 1047,17 (1047,41)
(K4)²⁺ 481,75 (481,66)

8.11 Komplex K5Cl₂

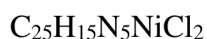
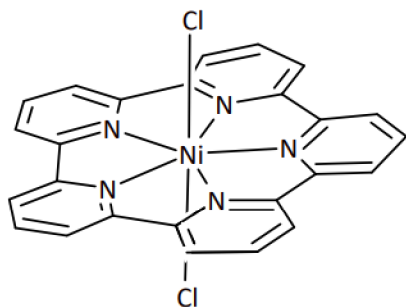
Komplexní sloučenina K5Cl₂ byla připravena úpravou postupu pro přípravu komplexu K4Cl₂.² Po ukončení byla reakce byla 3x 50 ml dichloromethanu. Komplex K5Cl₂ byl identifikován v organické fázi, ale pokusy o jeho izolaci nebyly úspěšné.



MS (K5Cl)⁺ m/z nalezeno
(vypočteno) 1008,17
(1008,25) (K5)²⁺ 486,67
(486,64)

8.12 Komplex K6Cl₂

Obdobně jako u sloučeniny K4Cl₂ bylo postupováno při syntéze komplexu K6Cl₂.² Syntéza byla provedena s 42 mg (0,28mmol) prekurzoru P6 (2,6-dichloropyridinu). Vzniklý komplex nebyl rozpustný v dichloromethanu. Vodná fáze s pevným produktem byla zfiltrována pomocí filtračního papíru a Büchnerovy nálevky. Filtrační papír byl následně vyextrahován v horkém methanolu. Jako složka vzniklého methanolického roztoku byl identifikován komplex K6Cl₂.

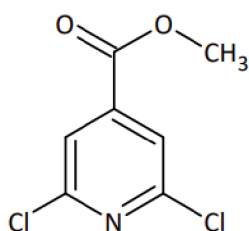


MS (K6Cl)⁺ m/z nalezeno (vypočteno)
478,08 (478,04) (K6)²⁺ 221,50 (221,53)

9. Příprava organických sloučenin

9.1 A1

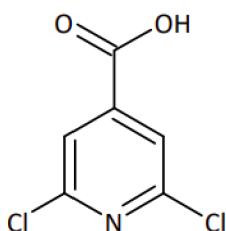
Methyl-2,6-dichlorpyridin-4-karboxylát byl připraven dle literatury.⁶⁴ Kyselina citrazinová 10 g (64 mmol) a tetramethylamonium chlorid 7,78 g (71 mmol) byly naváženy do 250 ml kulaté baňky vybavené magnetickým míchadlem. Dále byl přidán trichlorid fosforu 18 ml (215 mmol) a reakční směs byla zahřívána na 120 °C po dobu 16 hodin. Ukončení reakce proběhlo přidáním 200 ml MeOH s následným přidáním 250 ml H₂O a neutralizací pomocí hydrogenuhličitanu sodného. Pevný produkt byl odfiltrován a filtrát byl extrahován 4x 100 ml CHCl₃. Pevný produkt byl rovněž rozpuštěn v chloroformu a spojené organické fáze byly extrahovány vodou, vysušeny bezvodým MgSO₄ a odpařeny na RVO. Přechlazením proběhlo pomocí sloupcové chromatografie s mobilní fází n-hexan: ethylacetát (10:1). Odpařením pomocí RVO a vysušením v exsíkátoru bylo získáno 7,3 g produktu (55 %).



¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 7,82 (s, 2H); 3,98 (s, 3H)

9.2 A2

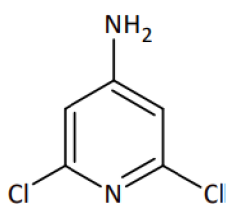
2,6-dichlorpyridin-4-karboxylová kyselina byla připravena dle literatury.⁶⁴ K roztoku 3,000 g (14,6 mmol) A1 v THF byl přidán roztok 0,717 g (31 mmol) LiOH v 30 ml vody. Vzniklá směs byla míchána za laboratorní teploty po dobu 90 minut. Reakce byla ukončena přidáním 18 ml 2M HCl a umístěna na 2 hodiny do chladničky (4°C) poté byl pevný produkt odfiltrován pomocí frity S4 a vysušen v exsíkátoru. Takto bylo získáno 2,462 g (88 %).



¹H-NMR (400MHz, DMSO): 7,80 (s, 2H)

9.3 A3

4-amino-2,6-dichlorpyridin byl připraven dle literatury.⁶⁴ K A2 o hmotnosti 4,62 g (24 mmol) rozpuštěnému ve směsi 38 ml DCM a 12 ml THF bylo přidáno 2,5 ml (28,7 mmol) chloridu kyseliny šťavelové. Reakční směs byla míchána po dobu 4 hodin a poté odpařena do sucha pomocí rotační vakuové odparky. Pevný produkt byl rozpuštěn v 15 ml acetonu a do reakce byl přidán azid sodný o hmotnosti 6,05 g (93,5 mmol) v 15 ml H₂O. Reakční směs byla následně extrahována diethyletherem 2x50 ml. Organické fáze byly spojeny, vysušeny bezvodým síranem hořečnatým a odpařeny. Ke zbytku po odpaření bylo přidáno 100 ml toluenu a 2,5 ml (33,6 mmol) trifluoroctové kyseliny a směs byla refluxována 16 hodin. Reakce byla odpařena pomocí RVO a rozpuštěna v 100 ml methanolu. Po přidání 6,5 g (47 mmol) uhličitanu draselného byla směs míchána po dobu 8 hodin, a poté byl objem reakční směsi zredukován na ¼ pomocí RVO. K reakční směsi bylo přidáno 100 ml vody a směs byla vložena na 2 hodiny do lednice při 4°C. Bílý produkt byl odfiltrován pomocí frity S4 a bílá látka byla extrahována 350 ml CHCl₃. Po odpaření rozpouštědla a vysušení produktu bylo získáno 1,02 g (27%) produktu.



¹H-NMR (400MHz, CDCl₃): 6,49 (s, 2H); 4,44 (bs, 2H)

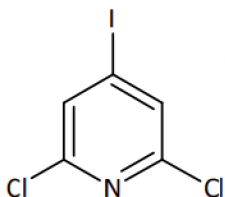
9.4 A4

2,6-dichloro-4-jodopyridin byl připraven dle literatury.⁶⁴ 1,00 g (6 mmol) A3 byl rozsuspendován ve směsi 10 ml acetonitrilu a 18 ml H₂O. Ke směsi bylo přidáno 5 ml 2M kyseliny chlorovodíkové. Reakční směs byla ochlazená pomocí ledové lázně a za stálého míchání byl pomalu přikapán roztok 0,85 g (12 mmol) dusitanu sodného v 3 ml H₂O. Následně byl přikapán roztok 3,05 g (18 mmol) jodidu draselného v 5 ml H₂O. Směs byla ohřáta na laboratorní teplotu. Následně byla provedena extrakce pomocí diethyletheru 2x 50 ml. Organická fáze byla protřepána vodným roztokem thiosíranu sodného (3,95 g v 50 ml), 50 ml H₂O a 50 ml solanky. Organická fáze byla dále vysušena pomocí bezvodého síranu hořečnatého a odpařena na RVO. Pevný produkt byl v kádince rozsuspendován v 8 ml acetonu, vložen do lednice (4°C), a po 2 hodinách odfiltrován za použití vakua a frity S4. Pevný produkt oranžové

barvy byl propláchnut ledovým acetonem. Vysušený produkt měl hmotnost 0,79 g (47 % výtěžek).

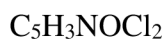


$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3): 7,67 (s, 2H)

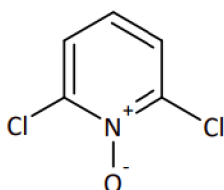


9.5 B1

2,6-dichloropyridin-1-oxid byl připraven dle literatury.⁶⁵ 5,00 g (33 mmol) 2,6-dichloropyridinu bylo přidáno ke směsi 7 ml 30% (90 mmol) peroxidu vodíku ve 42 ml (565 mmol) kyseliny trifluoroctové a reakce byla zahřívána na vodní lázni po dobu 4 hodin. Reakce byla ukončena nalitím na led a připravený n-oxid byl rekrystalizován ze směsi toluen petrolether se ziskem 2,53 g (46 %) produktu.

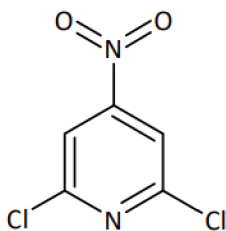


$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3): 7,49-7,47 (d, 2H); 7,17-7,13 (t, 1H)



9.6 B2

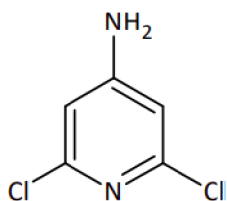
2,6-dichlor-4-nitropyridin byl připraven úpravou postupu z literatury.⁶⁵ 1,84 g B1 bylo přidáno do 100 ml kulaté baňky s magnetickým míchadlem. Následně bylo přidáno 20 ml dýmavé kyseliny dusičné společně s 40 ml 95% kyseliny sírové. Reakce byla zahřívána po dobu 4 hodin a následně bylo provedeno ukončení reakce nalitím na led a neutralizací hydrogenuhličitanem sodným. Získaný produkt byl rekrystalizován z horké H_2O se ziskem 1,46 g (65%) 2,6-dichlor-4-nitropyridinu.



$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3): 8,33 (s, 2H);

9.7 B3

4-amino-2,6-dichloropyridin byl připraven upraveným postupem z literatury.⁶⁵ 0,62 g (3,2 mmol) B2 bylo vloženo do 12 ml ledové kyseliny octové v 50 ml kulaté baňce vybavené magnetickým míchadlem. Následně bylo k reakci přidáno železo ve formě prachu 0,62 g (11,1 mmol). Reakční směs byla zahřívána po dobu 3 hodin na 50 °C a následně nalita na led. Reakční směs byla dále neutralizována hydroxidem sodným a extrahována 2x 50 ml ethylacetátu. Organická fáze byla vysušena bezvodým síranem hořečnatým a odpařena. Bílý produkt byl rekrystalizován z horké H_2O se ziskem 0,307 g (59 %) produktu.

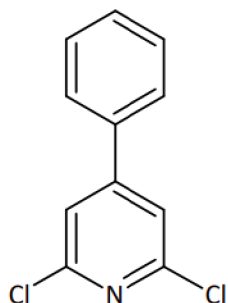


$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3): 6,49 (s, 2H); 4,44 (bs, 2H)

9.8 P3

2,6-dichloro-4-fenylpyridin byl připraven dle literatury.⁶⁴ Roztok brombenzenu (0,973 g 6,2 mmol) v 10 ml THF ve 100 ml Schlenkově baňce s magnetickým míchadlem byl ochlazen na -80°C pomocí směsi ethylmethylketonu a kapalného dusíku. V průběhu 30 minut byl do ochlazené reakční směsi v inertní atmosféře přidán 2,5M roztok butyl lithia v hexanu (2,48 ml; 6,2 mmol). Po 30 minutách při teplotě -80°C byl k reakční směsi přidán roztok 2,38 g ZnCl_2 (17,5 mmol) v 10 ml THF. Roztok byl ponechán pozvolna oteplovat a po 1,5 hodině při teplotě -40°C byl přidán roztok 288 mg $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ (0,25 mmol) a 1,365 g A4 (5mmol). Reakční směs byla zahřáta na 60°C, uzavřena a míchána 16 hodin v inertní atmosféře. Následně bylo k reakci přidáno 100 ml H_2O a byla provedena extrakce 3x100 ml ethylacetátem s následným protřepáním organické fáze s vodným roztokem EDTA (1,3 g v 50 ml H_2O) a následně se solankou (50 ml). Organická fáze byla vysušena bezvodým síranem hořečnatým a odpařena

pomocí RVO. K přečištění produktu bylo využito sloupcové chromatografie s mobilní fází n-hexan:chloroform (10:3) a silikagelem jako stacionární fází. Bylo získáno 0,86 g (77%) po čase tuhnoucího bílého produktu.



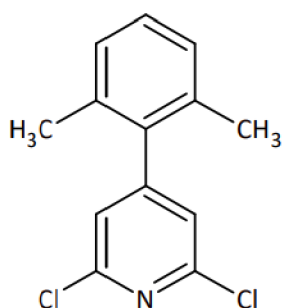
$C_{11}H_7NCl_2$

1H -NMR (400MHz, $CDCl_3$): 7,60-7,58 (m, 2H) 7,51-7,50 (m, 3H) 7,47 (s, 2H)

$R_f = 0,15$

9.9 P4

2,6-dichlor-4-(2,6-dimethylfenyl)pyridin byl připraven úpravou postupu z literatury.⁶⁴ K roztoku 1,39 g (7,5 mmol) 2-bromo-1,3-dimethylbenzenu v 20 ml THF byl za inertních podmínek při $-80^\circ C$ pomalu přidán 2,5M roztok butyllithia (3,0 ml, 7,5 mmol). Po 30 minutách byl k reakci přidán roztok 3,16 g (23 mmol) $ZnCl_2$ v 10 ml THF. Po 1,5 hodině míchání reakce byl při $-40^\circ C$ přidán roztok 384 mg $[Pd(PPh_3)_4]$ (0,33 mmol) s 1,82 g (6,7 mmol) A4 v 10 ml THF. Reakce byla zahřáta na $60^\circ C$ a míchána 60 hodin. Reakce byla ukončena přidavkem 250 ml H_2O . Následně byla provedena extrakce 2x200 ml ethylacetátem. Organická fáze byla protřepána roztokem EDTA (1,3 g v 50 ml H_2O) a solankou (50 ml). Organická fáze byla vysušena pomocí bezvodého síranu hořečnatého a odpařena. Produkt byl přečištěn sloupcovou chromatografií, kde stacionární fáze byl silikagel a mobilní fáze byl n-hexan: dichlormethan (2:1) se ziskem 1,07 g (65 %) produktu. Rekrystalizací z horkého n-hexanu byl získán monokrystal tohoto prekurzoru.



$C_{13}H_{11}NCl_2$

1H -NMR (400MHz, $CDCl_3$): 7,23-7,19 (t, 1H), 7,12-7,09 (d, 2H) 7,09 (s, 2H) 2,04 (s, 6H)

$R_f = 0,31$

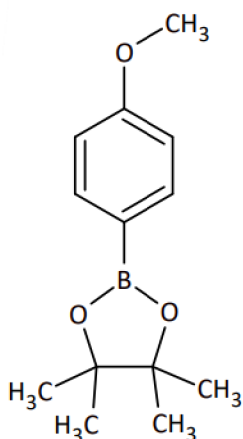
9.10 P5

Pinakolinový ester kyseliny 4-methoxyfenylboronové (P5B) byl připraven úpravou postupu z literatury.⁶⁶ 4-iodoanisol (2,34 g, 10 mmol) s bis(pinakolato)dibórem (3,05 g; 12 mmol) a octanem draselným (2,94 g; 30 mmol) byly naváženy do Schlenkovy baňky o objemu 50 ml. Následně k nim bylo přidáno v protiproudu dusíku tetrakis(trifenyfosfin)palladium (0,30 g; 0,26 mmol) a 10 ml DMSO. Vzniklá reakční směs byla za míchání zahřívána na 80 °C po dobu 16 hodin. Po uplynutí této doby byla k reakci přidána H₂O v objemu 100 ml a směs byla extrahována 2x 100 ml ethylacetátu. Organická fáze byla promyta roztokem 1,3 g EDTA v 50 ml vody, dále byla promyta 50 ml solanky, vysušena bezvodým síranem hořečnatým a odpařena. Směs produktů byla přečištěna pomocí sloupcové chromatografie se stacionární fází silikagelem a mobilní fází chloroform:n-hexan (3:2). Produkt byl izolován ve formě nažloutlé kapaliny (1,01 g, 43 %).



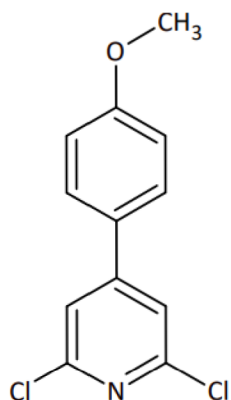
¹H-NMR (400MHz, CDCl₃): 7,75-7,73 (m, 2H); 6,89-6,87 (m, 2H); 3,81 (s, 3H) 1,32 (s, 12H)

R_f = 0,18



Prekurzor P5 2,4-dichloro-4-(4-methoxyfenyl)pyridin byl připraven Suzukiho reakcí. Do Schlenkovy baňky vybavené magnetickým míchadlem bylo v protiproudu dusíku přidáno 1,07 g (7,7 mmol) K₂CO₃, 0,444 g (1,6 mmol) A4 a 42 mg (3,6 · 10⁻⁵ mol) [Pd(PPh₃)₄]. Následně bylo přidáno 400 mg (1,7 mmol) P5B jako roztok v 10 ml toluenu. Po přidání 2 ml H₂O byla reakční směs za míchání zahřívána na 80 °C po dobu 3 dní. Následně bylo k reakční směsi přidáno 50 ml H₂O a 50 ml dichlormethanu. Vodná fáze byla následně extrahována dalšími 2x 50 ml dichlormethanu. Organická fáze byla promyta 50 ml H₂O, roztokem 1,3 g EDTA v 50 ml H₂O a 50 ml solanky. Organická fáze byla vysušena MgSO₄ a odpařena. Produkt byl přečištěn

pomocí sloupcové chromatografie za použití mobilní fáze n-hexan : ethylacetát (20:1) se získá 0,20 g bílé látky s výtěžkem 48 %.



$C_{12}H_9NOCl_2$

1H -NMR (400MHz, $CDCl_3$): 7,57-7,55 (m, 2H); 7,43 (s, 2H); 7,02-7,00 (m, 2H); 3,87 (s, 3H)

^{13}C -NMR (100MHz, $CDCl_3$): 161,4; 153,4; 150,9; 128,4; 127,8; 120,0; 114,8; 55,5

$R_f = 0,26$

10. Diskuze

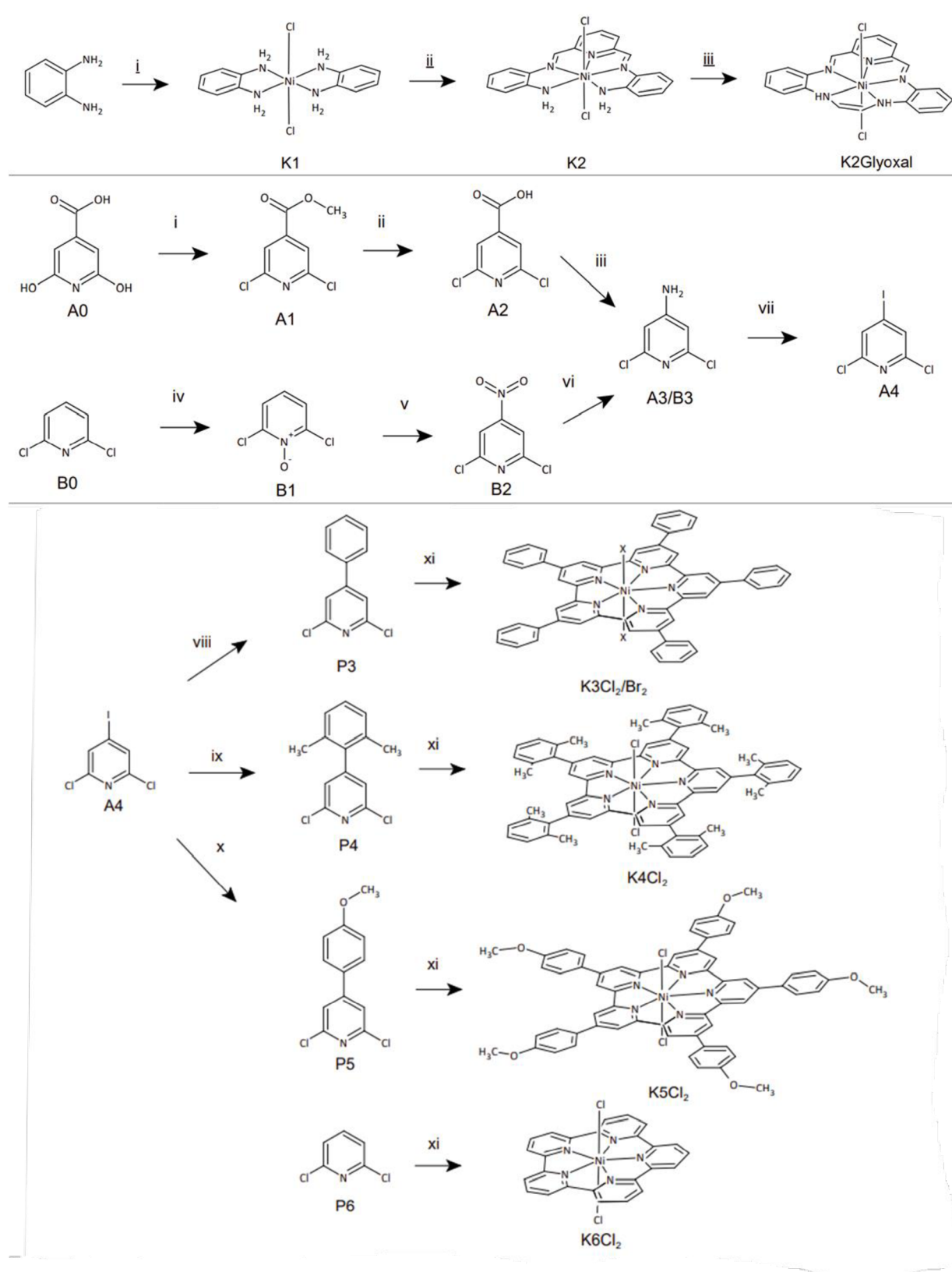


Schéma 8 přehled syntézních kroků přípravy prekurzorů a komplexů vyjma substitučních reakcí; podmínky shrnuje **Error! Reference source not found.**

Tabulka 3 podmínky reakcí

reakce	podmínky
i	NiCl ₂ .6H ₂ O (1/2 ekv.), EtOH/MeOH
ii	pyridindikarbaldehyd (1 ekv.), MeOH
iii	glyoxal (1 ekv.), MeOH/CHCl ₃
i	Me ₄ NCl (1.2 ekv.) POCl ₃ (3.4 ekv.)
ii	LiOH (2.1 ekv.) THF/H ₂ O
iii	1) (COCl) ₂ (1.2 ekv.) DCM/THF, 2) NaN ₃ (4 ekv.), aceton/H ₂ O, 3) TFA (1.4 ekv.), toluen, 4) K ₂ CO ₃ (2 ekv.)
iv	H ₂ O ₂ (2.7 ekv.), TFA (17 ekv.)
v	HNO ₃ , H ₂ SO ₄
vi	Fe (3.5 ekv.) CH ₃ COOH
vii	1) NaNO ₂ (2 ekv.), HCl, MeCN, H ₂ O, 2) KI (3 ekv.)
viii	brombenzen (1.24 ekv.), ZnCl ₂ (3.5 ekv.), [Pd(PPh ₃) ₄] (0.05 ekv.)
ix	1.3-metyl-2-brombenzen (1.1 ekv.) , ZnCl ₂ (3.5 ekv.), [Pd(PPh ₃) ₄] (0.05 ekv.)
x	K ₂ CO ₃ (4.8 ekv.), [Pd(PPh ₃) ₄] (0.02 ekv.), P5B (1.1 ekv.)
xi	1)Ni(COD) ₂ (10 ekv.), bipy (10 ekv), COD (10 ekv.), DMF/Toluen, 2)HCl/HBr

Celkovou syntézu bez substitučních reakcí komplexů popisuje Schéma 8. Podmínky k jednotlivým reakcím shrnuje Tabulka 3.

10.1 Příprava A4

Pro přípravu prekurzorů byla zásadní sloučenina A4, tedy 2,6-dichlor-4-iodpyridin. Příprava této sloučeniny byla provedena čtyřkrokovou syntézou z kyseliny citrazinové. Ta byla v prvním kroku převedena na chlorid kyseliny pomocí trichloridu fosforylu. Ukončení reakce pomocí přídavku methanolu vedlo k zisku pevného methylesteru znečištěného anorganickými

nečistotami. Přechištění pomocí sloupcové chromatografie poskytlo narůžovělý produkt A1 s přijatelným výtěžkem 55 %.

Dalším krokem byla bazická hydrolýza A1 pomocí hydroxidu lithného se získáním sloučeniny A2 s výtěžkem 88 %. Ztráty zde byly způsobeny zejména fyzickou manipulací.

Příprava A3 se skládala z několika kroků. V prvním kroku byla výchozí kyselina A2 podrobena chloraci za využití chloridu kyseliny šťavelové. Následovala reakce s vodným roztokem azidu sodného. Získaný azid byl rozpuštěn namísto benzenu, jak tomu bylo v literatuře,⁶⁴ v toluenu a následně byla přidána kyselina trifluoroctová, reakce byla zahřívána k varu pod zpětným chladičem za stálého míchání po dobu 16 hodin. Po zpracování reakční směsi, získaná bílá látka obsahovala anorganické nečistoty, a proto byla přidána extrakce CHCl_3 . Výtěžek 27 % byl značně nižší než v publikaci (78 %).

Klíčový 2,6-dichlor-4-iodopyridin byl připraven ze sloučeniny A3 elektrofilní substitucí s diazonovou solí coby intermediátem. Tato reakce poskytla sloučeninu A4 s výtěžkem srovnatelným s literaturou.

B syntetická cesta k A4

Sloučenina A4 byla připravena alternativní syntetickou cestou. Z 2,4-dichlorpyridinu byl reakcí s peroxidem vodíku v prostředí kyseliny trifluoroctové připraven 2,6-dichlorpyridin-1-oxid. V tomto kroku byl problém získat čistý N-oxid. Tento problém byl vyřešen rekrystalizací ze směsi horkého toluenu a petroletheru (výtěžek 46 %).

V dalším kroku byla provedena nitrace pomocí dýmavé kyseliny dusičné s kyselinou sírovou. Čistý produkt byl získán rekrystalizací.

Nitro skupina byla následně zredukována působením Fe prachu v prostředí kyseliny octové se získáním 4-amin-2,6-dichlorpyridinu (A3/B3). I v tomto kroku byla nutná rekrystalizace produktu z horké H_2O (výtěžek 59 %). Z takto připraveného 4-amin-2,6-dichlorpyridinu byla syntetizována sloučenina A4 stejným postupem jako byl již okomentován.

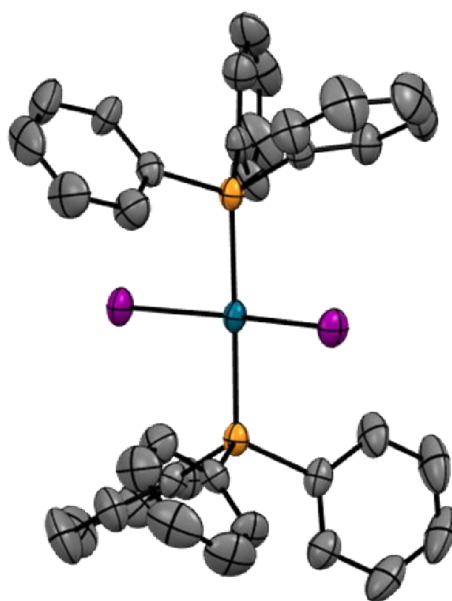
Vzhledem k náročnosti přípravy zejména sloučeniny A3 byla následně sloučenina A4 pořízena z komerčních zdrojů.

10.2 Příprava prekurzoru P3 a P4

Při přípravě prekurzorů P3 a P4 byla využita reakce Negishiho typu, která byla katalyzována tetrakis(trifenylfosfin)palladiem. V literatuře dříve pospané reakce využívající boronové kyseliny (Suzuki coupling), kterými by bylo možné připravit prekurzory P3-P5, nebyly ze začátku brány do úvahy z důvodu vysoké ceny boronových prekurzorů, proto byla zvolena tato alternativa. Pro tuto reakci bylo nezbytné provést sušení chloridu zinečnatého. U původně bezvodého chloridu zinečnatého došlo kvůli nevhodnému skladování k částečné hydrolyze. Zahřívání $ZnCl_2$ v nadbytku thionylchloridu po dobu 5 hodin s následným oddestilováním $SOCl_2$,⁶⁷ bylo nahrazeno roztavením chloridu zinečnatého pomocí horkovzdušné pistole za aplikace vakua. Pro ochranu vakuové pumpy a argon-vakuové linky byla za sušící aparaturou umístěna studená past tvořená Schlenkovou baňkou ponořenou do kapalného dusíku. Tento sušící postup by nebyl vhodný v případě, že by se jednalo o výrazně hydratovaný chlorid zinečnatý, protože by mohlo dojít k reakci vody se zinkem, což by vedlo ke vzniku oxidu zinečnatého. I přes použití nadbytku organokovových komponent v reakci byla k přečištění obou prekurzorů nutná sloupcová chromatografie, a to zejména z důvodu přítomnosti nezreagované výchozí látky A4. Delší doba, která byla nutná k přípravě prekurzoru P4, demonstruje vliv sterického bránění methylových skupin.

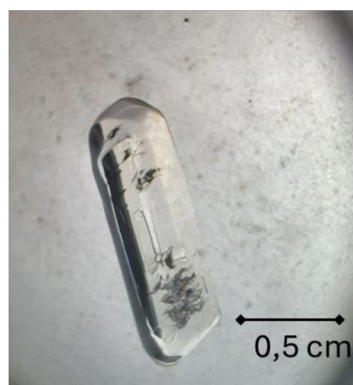
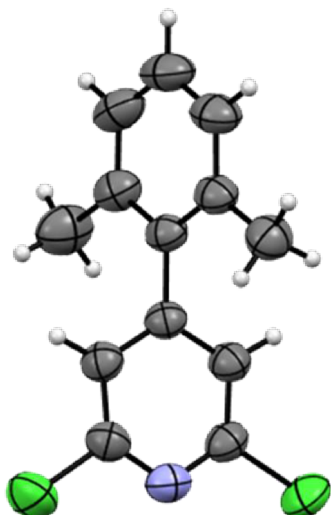
Optimalizace syntézy prekurzoru P3

Pro optimalizaci syntézy prekurzoru P3 byl upraven molární poměr n-BuLi k brombenzenu z 1,1 ekvivalentu n-BuLi na poměr 1:1. Tím bylo zabráněno tvorbě vedlejšího produktu 4-butyl-2,6-dichloropyridinu, který se jinak obtížně odděloval od hlavního produktu kvůli podobným retenčním faktorům. Kromě toho byl k postupu přidán čistící krok, který spočíval v protřepání organické fáze s vodným roztokem EDTA. Tento krok vedl k redukci přítomnosti červeného komplexu $[Pd(PPh_3)_2I_2]$, který byl získán vysrážením ze znečištěné organické fáze ve formě monokrystalů vhodných k rentgenostrukturní analýze (Obr. 16).



Obr. 16 Molekulová struktura vedlejšího produktu Negishiho reakce $[Pd(PPh_3)_2I_2]$. Oranžová=fosfor, fialová=jod, šedá=uhlík, tyrkysová = palladium. Teplotní elipsoidy jsou vykresleny pro hladinu pravděpodobnosti 50 %. Vodíkové atomy nebyly pro přehlednost zobrazeny.

Prekurzor P4 byl rekrystalizací z horkého n-hexanu získán ve formě průhledného monokrystalu (Obr. 17).



Obr. 17 Molekulová struktura prekurzoru P4 (vlevo), bílá=vodík, šedá=uhlík, modrá=dusík, zelená=chlor. Teplotní elipsoidy jsou vykresleny pro hladinu pravděpodobnosti 50 %. Krystal připravený rekrystalizací z horkého n-hexanu (vpravo).

10.3 Příprava prekurzoru P5

Prekurzor P5 byl připraven dvoukrokovou syntézou. V prvním kroku byl připraven pinakol ester kyseliny 4-methoxyfenylboronové mechanismem Miyaurovy borylace pomocí bis(pinakolato)dibóru za katalýzy 2,5 mol. % tetrakis(trifenylfosfin)palladia. Tato reakce byla doprovázena výraznou změnou barvy z nažloutlé na černou. Nejintenzivnějšího zbarvení reakce bylo dosaženo již po 1 hodině. Nižší výtěžek této reakce byl zřejmě zapříčiněn použitým katalyzátorem. Použití $[Pd(PPh_3)_4]$ ke katalýze tohoto typu reakce vede ke vzniku vedlejších fenylovaných produktů. Zdrojem fenylu je zde trifenylfosfin z katalyzátoru.⁶⁸ Izolován byl i vedlejší produkt reakce – 4-bis(anisol). Boronový derivát byl izolován pomocí sloupcové chromatografie ve formě nažloutlé kapaliny s výtěžkem 43 %.

Následně byl tento boronový derivát využit pro syntézu prekurzoru P5 reakcí s A4. Ke katalýze Suzukiho reakce bylo využito 2 mol. % $[Pd(PPh_3)_4]$. Reakce byla monitorována pomocí TLC a po 3 dnech, kdy již nebyla patrná výchozí látka A4, byla provedena izolace prekurzoru P5 extrakcí a následné přečištění pomocí sloupcové chromatografie s poněkud nižším výtěžkem 48 %. Ztráty byly zjevně způsobené tvorbou vedlejších dále nezkoumaných produktů.

10.4 Komplex $Ni^0(COD)_2$

Oba postupy přípravy bis(cyklooktadien)niklu byly úspěšně využity (Schéma 9). Výhodou postupu 1, kde byl jako výchozí látka využit bis(acetylacetonato)nikelnatý komplex, bylo využití diethyletheru k promytí organických nečistot, což zkrátilo sušící čas na několik desítek minut oproti 12 hodinám v případě postupu 2. Nevýhodou metody 1 bylo, že připravený komplex $Ni(COD)_2$ byl mikrokrytalický, což vedlo k jeho značné reaktivitě, a pokusy o jeho charakterizaci tak byly neúspěšné. Porovnání vzhledu připravených $Ni(COD)_2$ zobrazuje Obr. 19.

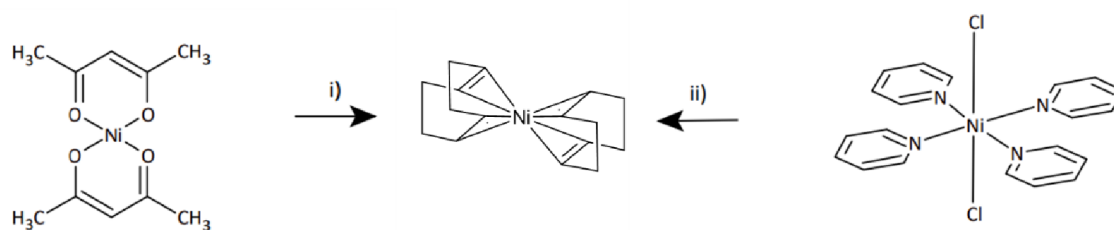
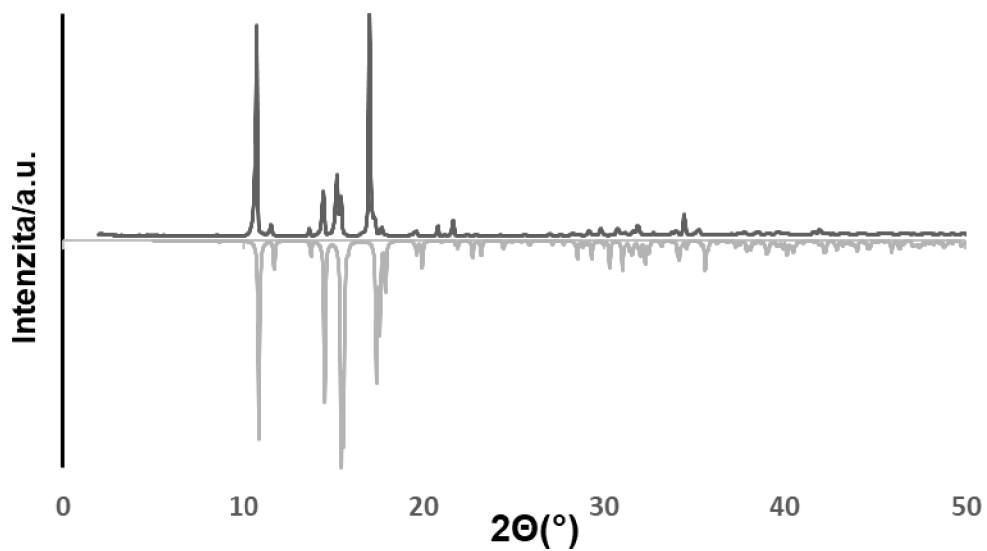


Schéma 9 Reakční schéma přípravy bis(cyklooctadien)niklu i) THF, $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$, 2,2 ekv DIBAL, 4,6 ekv. COD, Et₂O; ii) THF, RT, 2 ekv. Na, 3 ekv. COD, MeOH



Obr. 18 Záznam z práškové rentgenové difrakce bis(cyklooctadien)niklu připraveného postupem 2, černá linie odpovídá experimentálním datům, šedá linie byla vygenerována pomocí softwaru z výsledků monokrystalové rentgenové difrakce.



Obr. 19 Fotografie bis(cyklooktadien)niklu připraveného metodou 1 (vlevo) a metodou 2 (vpravo)

Výhodou metody 2, jejíž výchozí látkou byl dichlorido-tetrakis(pyridin)nikelnatý komplex, byla zejména cena redukčního činidla, tedy kovového sodíku, která byla diametrálně nižší než cena roztoku diisobuthylaluminium hydridu v hexanu. Navíc metoda poskytla komplex Ni^0 v podobě krystalů, které měly životnost na vzduchu asi 5 hodin. Produkt tak mohl být charakterizován pomocí práškové rentgenové difrakce (Obr. 18). Delší doba reakce způsobená nerozpustností výchozího komplexu a kovového sodíku v tetrahydrofuranu, tak byla vykompenzována možností charakterizace. Výtěžky obou metod byly srovnatelné 75% v případě metody 1 a 65% při použití metody 2.

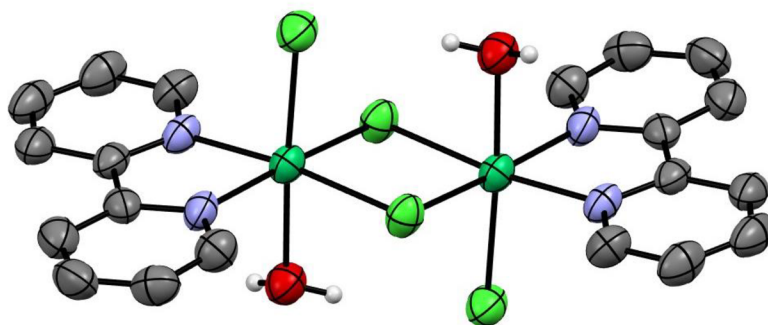
10.5 Komplexy K1, K2 a K2Glyoxal

Komplex K1 byl připraven s vysokým výtěžkem 96 %. V případě komplexu K2 byl zaznamenán problém s izolací tohoto temně červeného komplexu. Promytí reakční směsi ledovým methanolem vedlo k nízkému výtěžku. Při opatrnějším promývání nedošlo k dostatečnému odstranění organických nečistot. Jelikož nebyla publikována struktura komplexu K2 ani K2Glyoxal bylo provedeno několik pokusů o krystalizaci, a to zejména napařováním a převrstvením methanolicých roztoků diethyletherem a *tert*-butyl-methyl etherem. Všechny pokusy o krystalizaci vedly k práškům hnědé barvy.

10.6 Komplexy K3Cl₂ a K3Br₂

Syntéza komplexů K3Cl₂ a K3Br₂ probíhala analogicky k postupu přípravy komplexu K4 jen v případě komplexu K3Br₂ byla k ukončení reakce použita kyselina bromovodíková namísto kyseliny chlorovodíkové. Absence methylových skupin vedla v případě komplexu K3Cl₂ k jeho nerozpustnosti v organických rozpouštědlech, jako je dichlormethan nebo chloroform, rozpustnost v methanolu byla rovněž nízká. Zde je zajímavé sledovat vliv axiálních ligandů na rozpustnost. Derivát K3Br₂ je velmi dobře rozpustný v methanolu i ve směsích

dichlormethan-methanol. Nízká rozpustnost $K3Cl_2$ sice znemožňovala využití sloupcové chromatografie k přečištění komplexu, ale byla využita k částečnému přečištění, kdy byl vzorek zbaven většiny nikelnatých komplexů, které vznikají jako vedlejší produkt reakce, promytím methanolem. Na 1H NMR spektru komplexu $K3Cl_2$ je patrný vliv paramagnetického jádra, který v případě tohoto komplexu účinkuje posunem všech signálů k vyšším hodnotám chemického posunu. Zkrácení relaxačních časů vlivem paramagnetického jádra vedlo rovněž k splnutí signálů vodíkových jader na fenylovém jádře do dvou širokých píků. Jelikož je vliv paramagnetického jádra závislý na šesté mocnině vzdálenosti⁶⁹ vodíkových atomů od paramagnetického centra došlo pravděpodobně k synergickému efektu jádra komplexu a přítomných paramagnetických nečistot (přílohy Obr. 43). Důkazem nedostatečného přečištění je i skutečnost, že rekrystalizací komplexu K3 pomocí soustavy chloroform: methanol za využití velkého zředění byl pomalým odpařováním získán vedlejší produkt di- μ -chlorido-bis(aqua-bipyridin-chloridonikelnatý) komplex ve formě monokrystalu (Obr. 20).

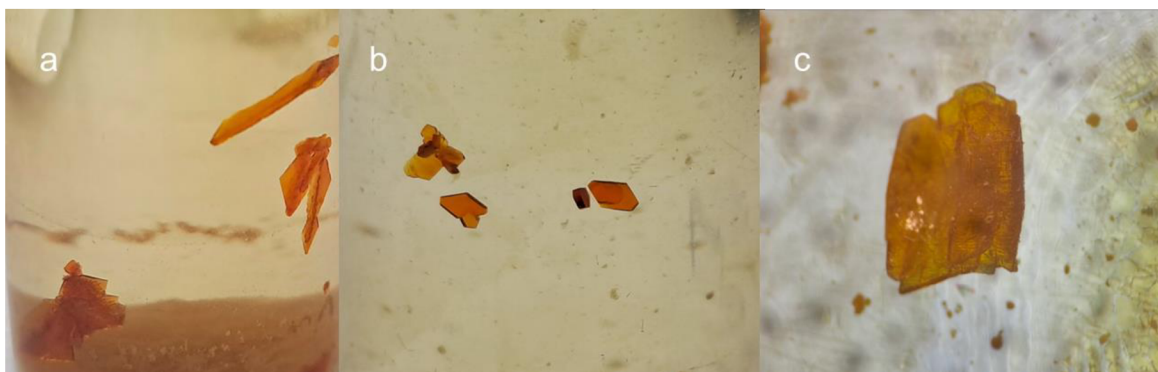


Obr. 20 Molekulová struktura di- μ -chlorido-bis(aqua-bipyridin-chloridonikelnatého) komplexu. Šedá = uhlík, modrá = dusík, světle zelená = chlor, tmavě zelená = nikel, bílá = vodíky. Teplotní elipsoidy jsou vykresleny pro hladinu pravděpodobnosti 50 %. Vodíkové atomy bipyridinových ligandů nebyly pro přehlednost zobrazeny.

10.7 Komplexy $K4Cl_2$ a $K4(CN)_2$

Komplexní sloučenina $K4Cl_2$ byla připravena postupem z literatury² k přečištění však byla kromě extrakce a flash chromatografie použita pouze rekrystalizace převrstvením roztoku $K4Cl_2$ v dichlormethanu n-hexanem. Získané monokrystalaly byly destičkovitého tvaru a

oranžové barvy (Obr. 21). Výtěžek 33 % byl nižší oproti publikovaným 57 %. Ztráty byly zjevně způsobeny metodou přečištění – krystalizací.



Obr. 21 Fotografie krystalů K_4Cl_2 v roztoku (a,b) krystal, na kterém je patrné praskání po vytažení z roztoku (c)

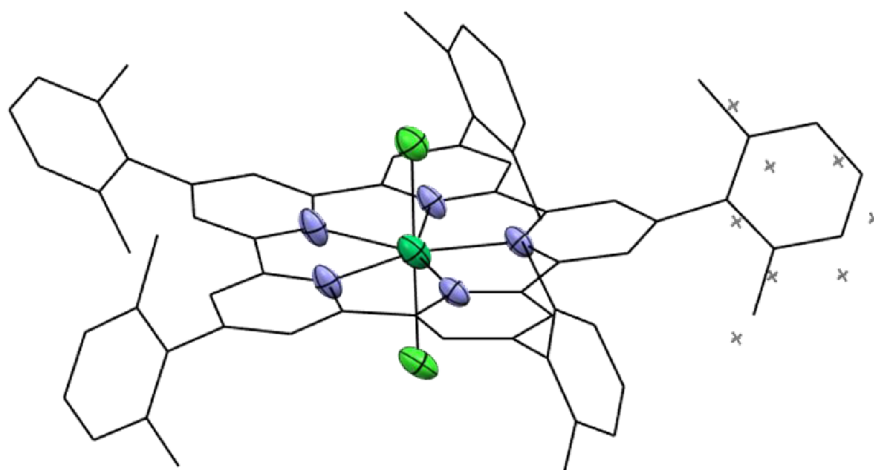
Molekulová struktura komplexu K_4Cl_2 (Obr. 22) byla analyzována pomocí programu SHAPE 2.1 a byla stanovena odchylka od tvaru ideální pentagonální bipyramidy na 0,319.⁷⁰ Vazby mezi centrálním atomem a donorovými atomy nejsou stejné (Tabulka 4), a to jak v ekvatoriální rovině, kdy se vazebné vzdálenosti Ni–N pohybují v rozmezí 2,081–2,309 Å, tak v axiálních polohách, kdy pozorujeme značné protažení jedné z Ni–Cl vazeb z 2,392 na 2,439 Å. I přes výše uvedené rozpětí Ni–N vazebných vzdáleností je ekvatoriální rovina velmi symetrická blížíci se geometrii ideálního pětiúhelníku, čemuž odpovídá velmi malá odchylka 0,059 spočítaná programem SHAPE 2.1 (Tabulka 4).⁷¹ Tyto vazebné rozdíly (odklon od ideálního tvaru) je způsobem Jahn-Tellerovým efektem, který se v případě pentagonálně bipyramidálních nikelntatých komplexů projevuje velmi silně.⁴² V krystalové struktuře zkoumaného komplexu byly obsaženy 4 kokrystalizované molekuly dichloromethanu. Jak je patrné na Obr. 21c, při vyjmutí krystalů z matečného roztoku docházelo k porušení jejich struktury a praskání z důvodů uvolňování/odcházení kokrystalizovaného dichlormethanu. Tento jev byl sledován zejména pomocí infračervené spektroskopie výrazným poklesem intenzity píku při vlnočtu 728 cm^{-1} (přílohy 3, Obr. 51). Ztrátu krystalinity potvrdila i prášková rentgenostrukturní analýza měřením stejného vzorku v závislosti na čase (přílohy 5, Obr. 53).

Tabulka 4 Porovnání zásadních strukturních a magnetických parametrů komplexů K_4Cl_2 a $K_4(CN)_2$,

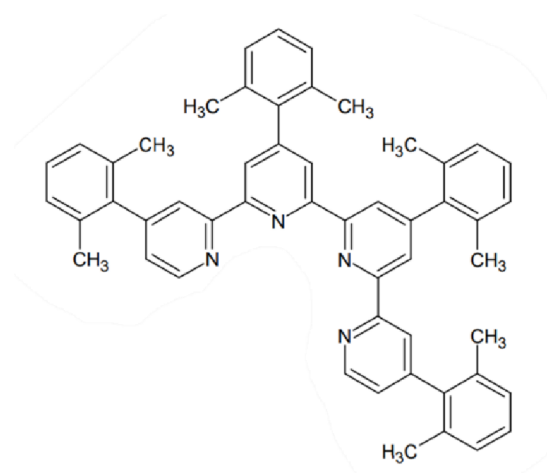
Komplex	K_4Cl_2	$K_4(CN)_2$
Ni-N1 (Å)	2,081	2,076
Ni-N2 (Å)	2,115	2,083
Ni-N3 (Å)	2,257	2,261
Ni-N4 (Å)	2,309	2,365
Ni-N5 (Å)	2,222	2,241
Ni-X1 (Å)	2,392	2,078
Ni-X2 (Å)	2,439	2,078
PBP ^a	0,319	0,180
PP-5 ^b	0,059	0,098
D (cm ⁻¹)	- 54,9 ±0,9* ; -50,756**	-74,746**
E (cm ⁻¹)	1,12±0,03* ; 0,335**	0,091**
g	2,216±0,003*	-
g_x	2,254**	2,153**
g_y	2,249**	2,152**
g_z	2,580**	2,648**

*získáno z magnetických měření, **teoreticky vypočteno, ^a odchylka od ideální geometrie pentagonální bipyramidy, ^b odchylka od ideální geometrie pětiúhelníku v ekvatoriální rovině komplexu

V rámci zkoumání této makrocyclizační reakce byl učiněn pokus o snížení molárního nadbytku činidel oproti P4 (především šlo o snížení množství $Ni(COD)_2$, který je potřeba pracně syntetizovat). Proto bylo použito pouze 5 ekvivalentních nadbytků reakční směsi $Ni(COD)_2$, Bipy, COD vůči P4 a nebyl pozorován nadměrný vznik vedlejších produktů a výtěžek této upravené syntézy byl 30 %, což je srovnatelný výtěžek s použitím 10 ekvimolárního množství (33 %).



Obr. 22 Molekulová struktura K_4Cl_2 . Šedá=uhlík, modrá = dusík, světle zelená = chlor, tmavě zelená = nikl. Teplotní elipsoidy jsou vykresleny pro hladinu pravděpodobnosti 50 %. Vodíkové atomy a kokrytalizované molekuly rozpouštědla nebyly pro přehlednost zobrazeny, uhlíkové atomy jsou zobrazeny drátěným (wireframe) modelem. Křížky ve struktuře reprezentují disordrovanou část molekuly (okupance 0.50).

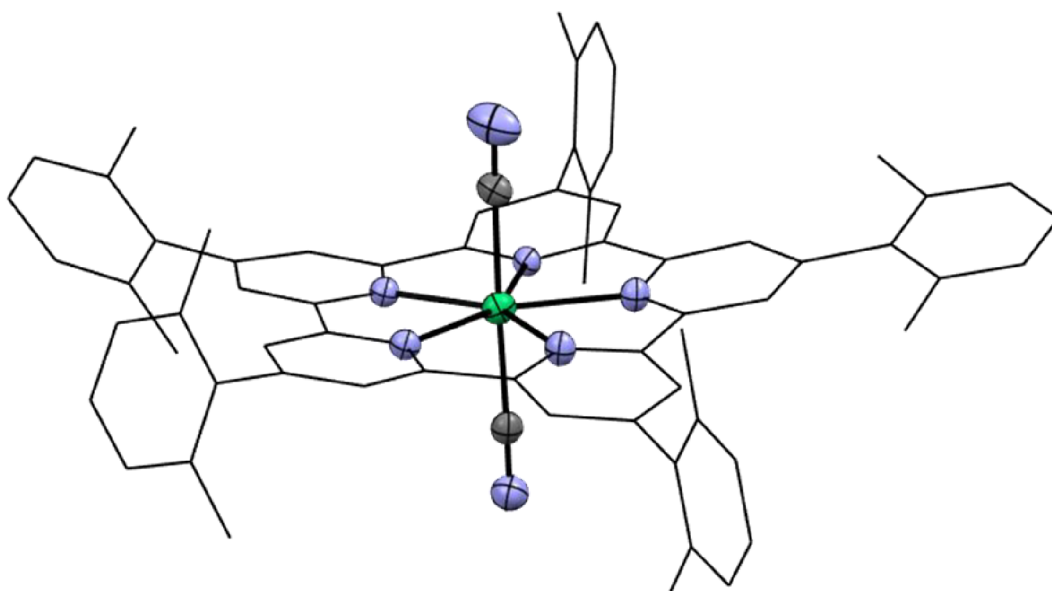


Obr. 23 Strukturní vzorec vedlejšího produktu V1

Pomocí analýzy hmotnostních spekter vedlejších produktů reakce (lehká šedá sraženina) byl jako jeden z vedlejších produktů identifikován V1 (2,6-tetrapyridin) (Obr. 23).

Komplex $K_4(CN)_2$ byl připraven substituční reakcí komplexu K_4Cl_2 s NaCN. Produkt reakce byl rozpustný v dichlormethanu a difúzí hexanu do benzenového roztoku $K_4(CN)_2$ byly získány monokrystaly fialové barvy vhodné pro měření rentgenové difrakce. Výsledky elementární analýzy ukazují přítomnost 4 kokrytalizovaných molekul benzenu, což odpovídá i literatuře.⁵⁸ Ve struktuře byly nalezeny pouze tři molekuly benzenu a jedna molekula vody. Prášková difrakční analýza potvrdila změnu práškového záznamu po 30 minutách (přílohy 5, Obr. 54). Při měření práškové rentgenové difrakce vzorku v závislosti na čase však nedocházelo

k dalším změnám. Jelikož byla struktura komplexu $K_4(CN)_2$ měřena několik hodin, je pravděpodobné, že z krystalu odchází jedna molekula kokrystalizovaného benzenu. Analýza struktury komplexu $K_4(CN)_2$ (Obr. 24) za použití programu SHAPE 2.1 stanovila rozdíl geometrie koordinačního okolí CA od ideální geometrie PBP na 0,180 (Tabulka 4). I v tomto případě sledujeme vliv Jahn-Tellerova efektu, který vede k prodloužení některých vazem a naopak ke zkrácení jiných, především v ekvatoriální rovině, kdy se vazebné vzdálenosti Ni–N pohybují v rozmezí 2,076–2,365 Å. Proto je zajímavé, že odchylka od pětiúhelníku v ekvatoriální rovině je v případě komplexu $K_4(CN)_2$ vyšší (0,098) než v případě komplexu K_4Cl_2 (0,059). Naopak axiální ligandy jsou u komplexu $K_4(CN)_2$ ve stejné vzdálenosti 2,078 Å od centrálního atomu. Silné ligandové pole v axiálních polohách tak vede k většímu odchýlení od ideálního tvaru v ekvatoriální rovině.

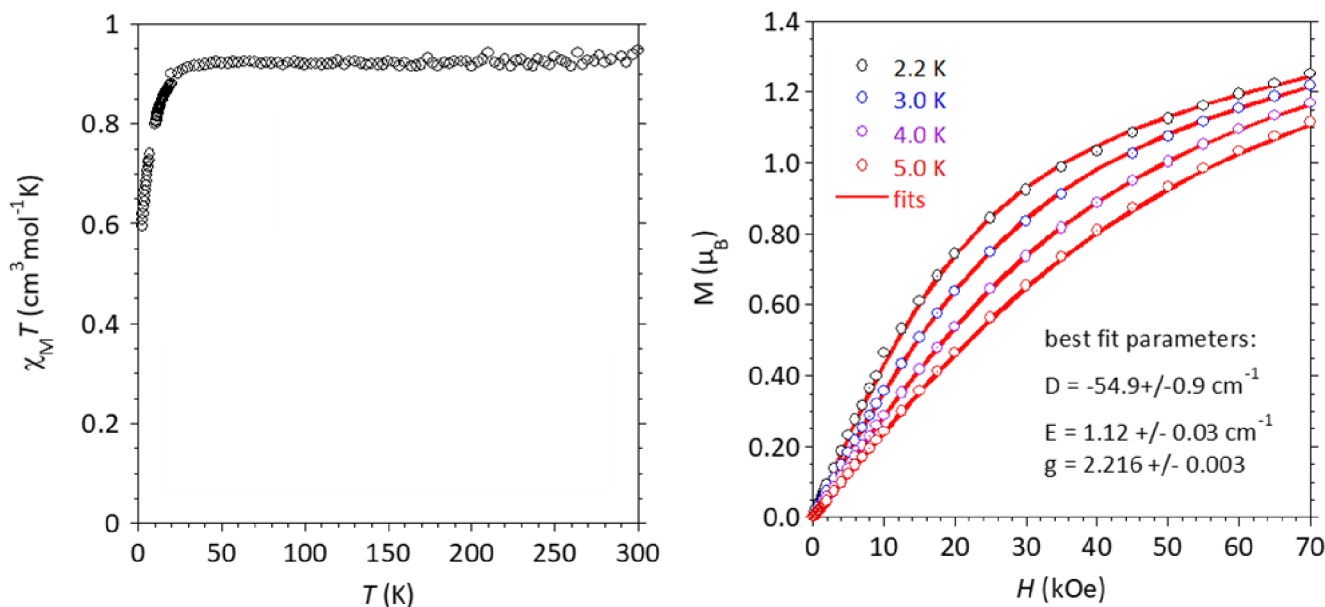


Obr. 24 Molekulová struktura $K_4(CN)_2$. Šedá=uhlík, modrá = dusík, tmavě zelená = nikl. Teplotní elipsoidy jsou vykresleny pro hladinu pravděpodobnosti 50%. Vodíkové atomy a kokrystalizované molekuly rozpouštědla nebyly pro přehlednost zobrazeny, uhlíkové atomy jsou zobrazeny drátěným (wireframe) modelem.

Magnetické vlastnosti komplexů K_4Cl_2 a $K_4(CN)_2$

Komplex K_4Cl_2 byl zaslán na magnetická měření do LCC (Laboratoire de Chimie de Coordination) Toulouse ve Francii. Fitováním naměřených dat ze závislosti magnetizace na intenzitě magnetického pole (Obr. 25) byl stanoven D parametr na $-54,9 \pm 0,9 \text{ cm}^{-1}$ společně s nízkým parametrem rhombicity $E = 1,21 \pm 0,03 \text{ cm}^{-1}$ nasvědčují, že by se mohlo jednat o

jednomolekulový magnet. Magnetická měření jsou v souladu s teoretickými výpočty, kdy výpočetní metodou QD-NEVPT2 byly získány hodnoty parametrů: $D = -50,756 \text{ cm}^{-1}$, $E = 0,335 \text{ cm}^{-1}$, $g_x = 2,254$, $g_y = 2,249$, $g_z = 2,580$.



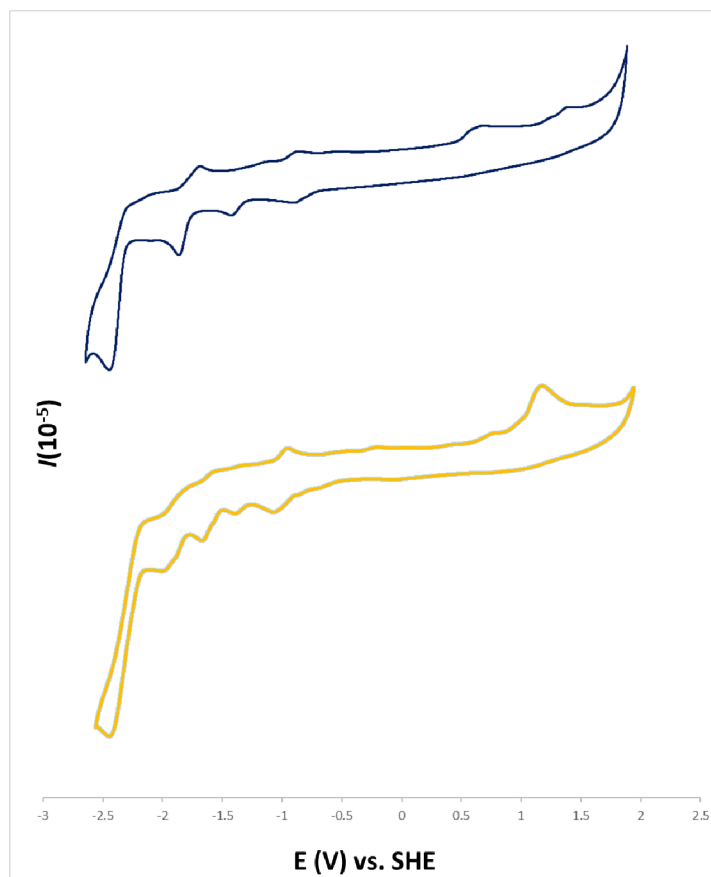
Obr. 25 Magnetická měření sloučeniny K_4Cl_2 Součin molární susceptibilitý a teploty v závislosti na teplotě (vlevo) a závislost magnetizace na intenzitě vnějšího magnetického pole (vpravo)

Komplex $K_4(CN)_2$ vykazuje teoretickou hodnotu parametrů magnetické anizotropie $D = -74,746 \text{ cm}^{-1}$ a $E = 0,091 \text{ cm}^{-1}$. Teoretické hodnoty g faktoru: $g_x = 2,153$, $g_y = 2,152$, $g_z = 2,648$. Vzorek tohoto komplexu byl rovněž zaslán na měření magnetických dat, které by mělo brzy proběhnout.

Redoxní vlastnosti komplexů K_4Cl_2 a $K_4(CN)_2$

Redoxní vlastnosti připravených komplexů byly analyzovány pomocí cyklické voltametrie (Obr. 26). U komplexu K_4Cl_2 pozorujeme oxidační ireverzibilní děj při $E = 1,170 \text{ V}$ spojený pravděpodobně s oxidací chloridových aniontů. V záporných hodnotách potenciálu sledujeme řadu ireverzibilních dějů (při potenciálech $-1,334 \text{ V}$, $-1,672 \text{ V}$ a $-1,986 \text{ V}$), které pravděpodobně odpovídají redukčním reakcím ligandu a redukci Ni^{II}/Ni^I . Ireverzibilita redukce centrálního atomu je způsobena rychlou disociací halogenidových ligandů.⁷²

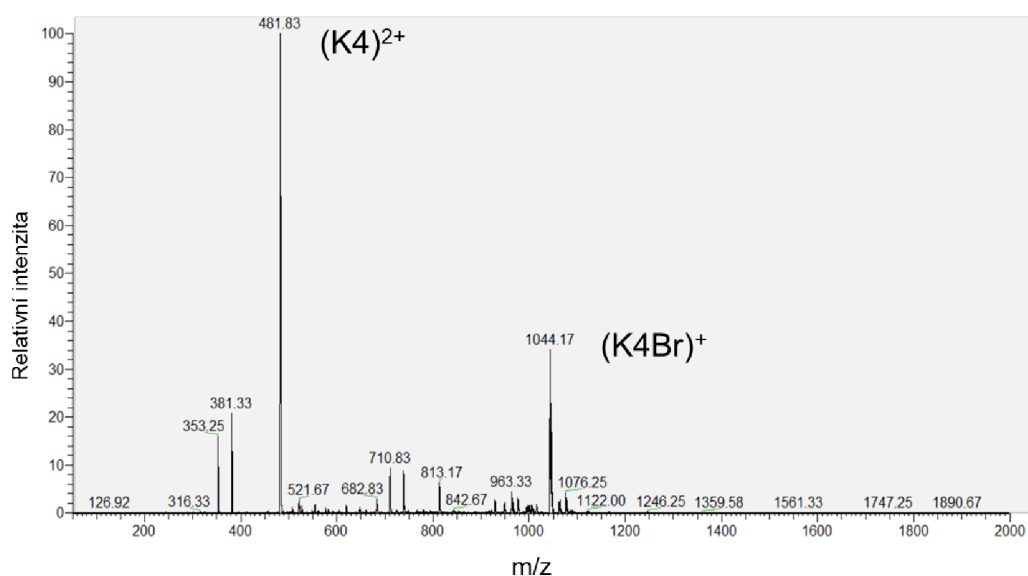
Komplex $K_4(CN)_2$ vykazuje jeden reverzibilní redoxní děj při $E = -1,693$ V ($\Delta E = 0,176$ V), který odpovídá redukci Ni^{II} na Ni^I . Reverzibilita děje pravděpodobně souvisí se stabilizací kyanidových ligandů, které zjevně nedisociují tak rychle jako ligandy chloridové.



Obr. 26 Výsledné křivky z měření cyklické voltametrie, komplex K_4Cl_2 (oranžová křivka), komplex $K_4(CN)_2$ (fialová křivka). Výsledná hodnota E (V) byla referencována na signál redoxní dvojice ferrocen/ferrocenium.

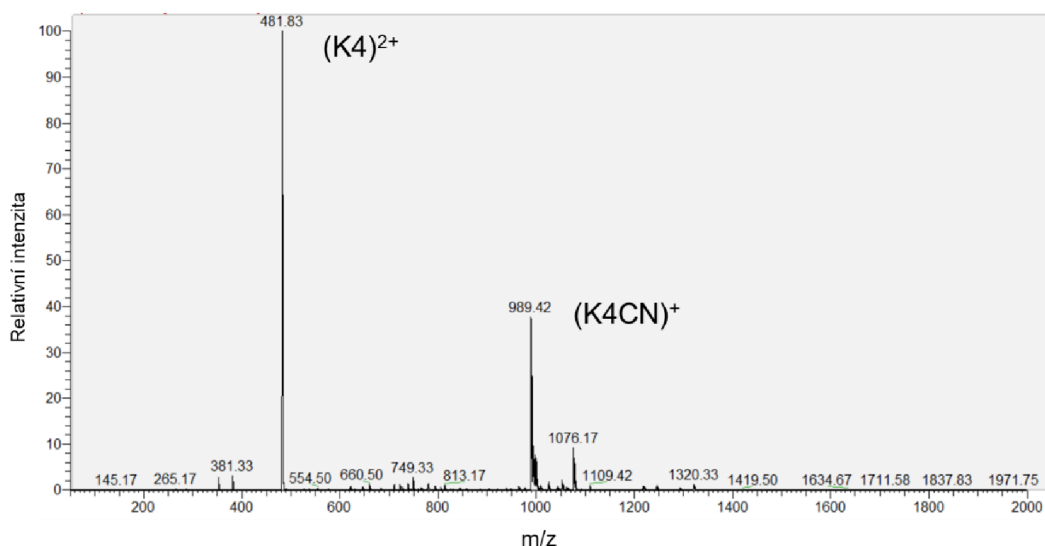
10.8 Demetalační pokusy

U komplexu K_4Cl_2 byla provedena řada pokusů o demetalaci, aby byl získán samotný ligand v čisté formě. Při pokusech o demetalaci pomocí kyselin se ukázaly horké koncentrované roztoky HCl i HBr jako nedostatečné. V případě kyseliny chlorovodíkové nedocházelo vesměs k žádné změně. Reakcí s kyselinou bromovodíkovou došlo pouze k substituci axiálních chloridových ligandů za bromidy (Obr. 27).



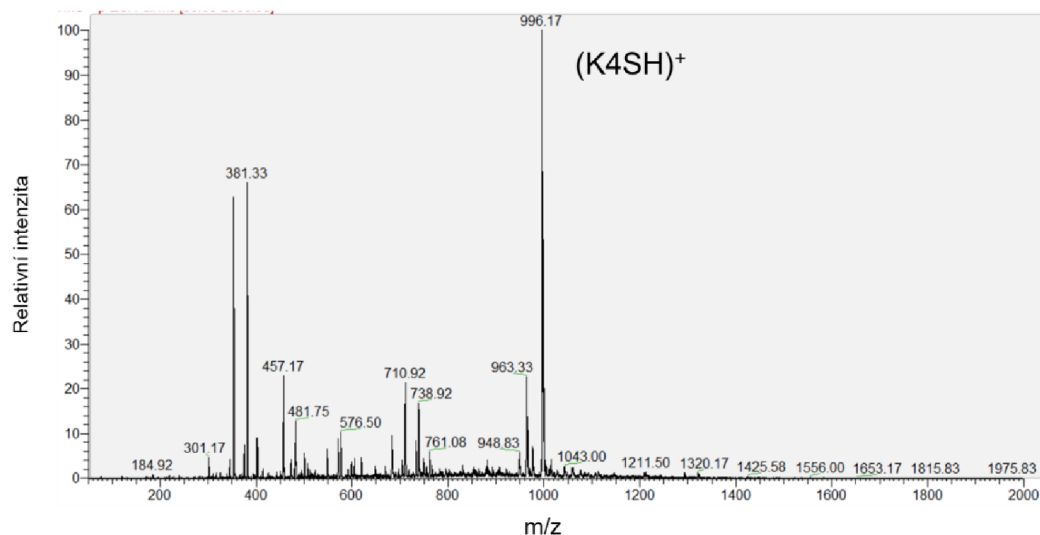
Obr. 27 ESI-MS(+) spektrum organického extraktu reakce K_4Cl_2 s HBr

Demetalace pomocí reakce s kyanidy vedla pouze k substituci axiálních chloridových koligandů a ke vzniku sloučeniny $K_4(CN)_2$ (Obr. 28). Stejný výsledek byl zaznamenán nezávisle na podmínkách: velikosti nadbytku (5-15 ekv.), zdroji CN^- iontů ($NaCN$, respektive Bu_4NCN) a formě zahřívání (klasické magnetická míchačka nebo mikrovlnný syntetizátor).



Obr. 28 ESI-MS(+) spektrum organického extraktu reakce K_4Cl_2 s $NaCN$

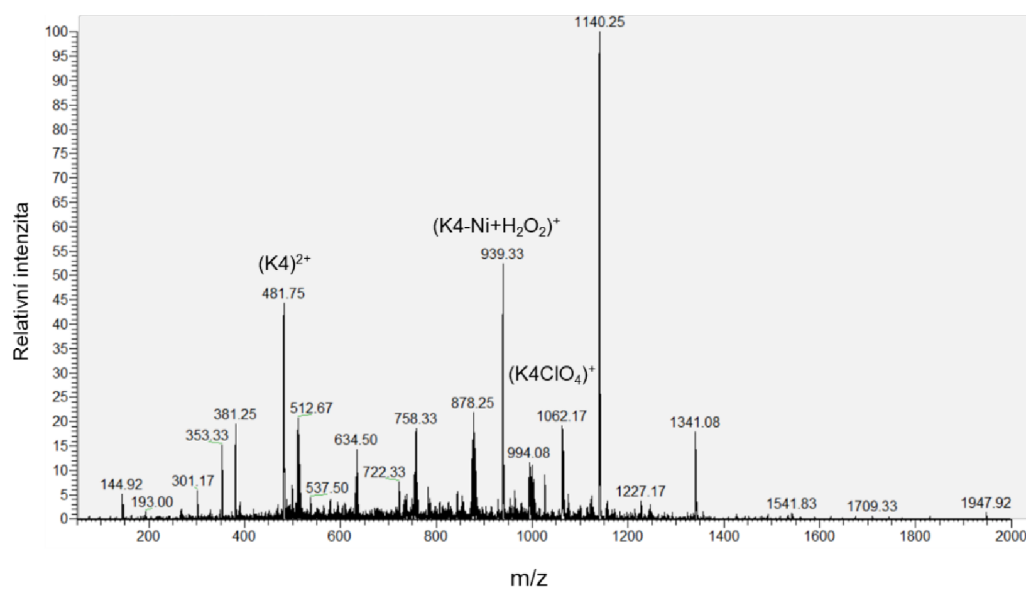
Další demetalační metodou byla reakce se sulfidem sodným, která obvykle vede k vysrážení nerozpustného NiS , ovšem v tomto případě reakce vedla pouze ke vzniku komplexu $K_4(SH)_2$ (Obr. 29). Vznik této sloučeniny nebyl potvrzen žádnou jinou metodou než hmotnostní spektrometrií, a je proto možné, že částice $(K_4SH)^+$ vzniká pouze v procesu ionizace. Na druhou stranu MS spektra jasně prokázala, že k demetalaci nedošlo.



Obr. 29 ESI-MS(+) spektrum organického extraktu reakce K_4Cl_2 s Na_2S

Za jako příliš agresivní metodu lze považovat pokus o demetalaci horkou koncentrovanou kyselinou chloristou, která vedla ke vzniku černé nerozpustné sraženiny. Hmotnostní spektrum organického extraktu reakce K_4Cl_2 s 35% $HClO_4$ vykazuje signál, který svou $m/z = 939$ odpovídá klastru $(K_4-Ni+2(HO))^+$ (Obr. 30). Jednoznačná metoda demetalace se zatím nalézt

nepodařila, ale reakce s 35% HClO_4 se jeví velmi slibně, protože vykazuje známky přípravy volného ligandu.



Obr. 30 ESI-MS(+)spektrum organického extraktu reakce K_4Cl_2 s 35% HClO_4

10.9 Substituce axiálních koligandů v komplexu K_4Cl_2

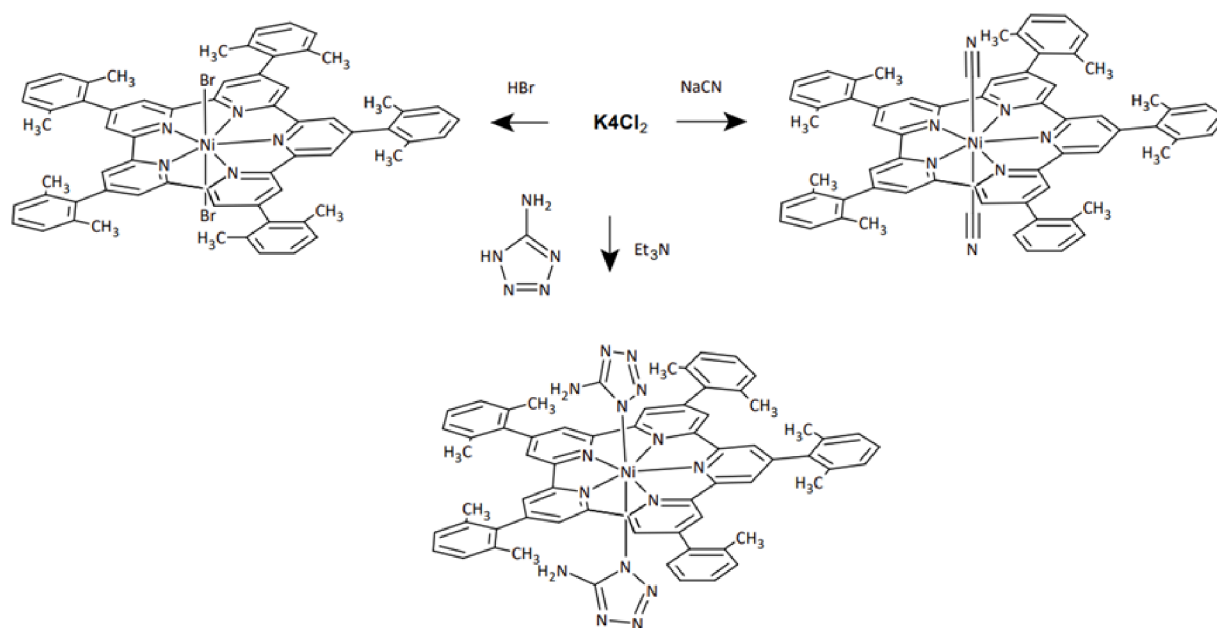
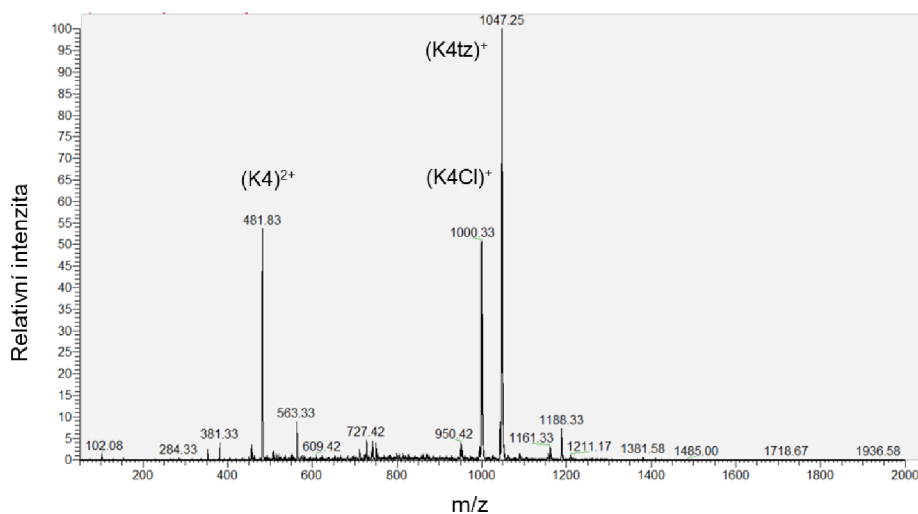


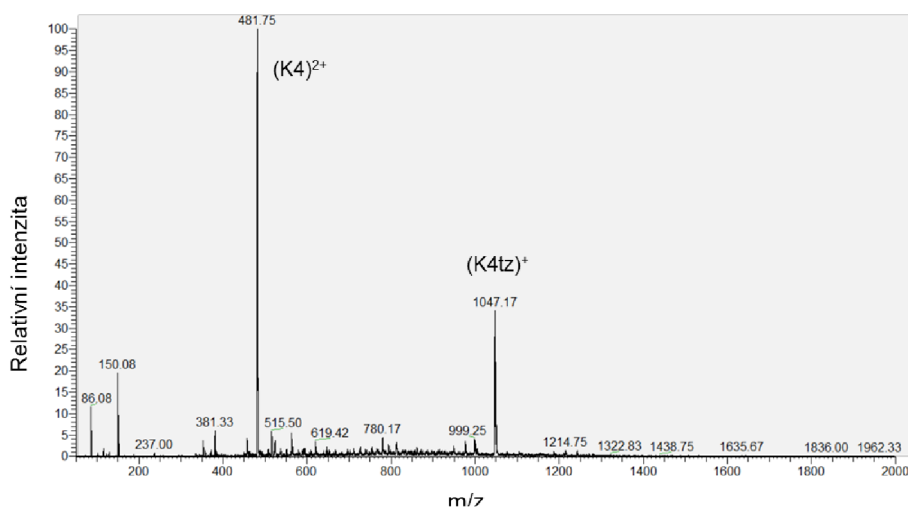
Schéma 10 Reakční schéma substitučních reakcí axiálních koligandů komplexu K_4Cl_2

Substituční reakce axiálních koligandů v komplexu K_4Cl_2 zobrazuje Schéma 10. Kromě komplexů $K_4(CN)_2$ a K_4Br_2 byl substituční reakcí připraven i komplex $K_4(tz)_2$. Reakce komplexu K_4Cl_2 s nadbytkem $tz = 5\text{-amino-1,2,3,4-tetrazolu}$ za přítomnosti báze – triethylaminu ve směsi methanol-dichloromethan vedla ke vzniku komplexu $K_4(tz)_2$. Z hmotnostního spektra reakční směsi je patrná přítomnost komplexu K_4Cl_2 i $K_4(tz)_2$ (Obr. 31). Po odpaření rozpouštědel došlo k formaci hnědé látky nerozpustné v chloroformu, ta byla identifikována pomocí hmotnostní spektrometrie (Obr. 32) jako komplex $K_4(tz)_2$. Dosavadní pokusy o rekrystalizaci tohoto komplexu byly neúspěšné.

Nikelnatý komplex K_4 se jeví jako velice stabilní a substituční reakce axiálních koligandů probíhají velmi snadno, aniž by hrozila demetalace (vyvázání) kovu z makrocyclické kavity nebo jeho jiný rozklad či degradace.



Obr. 31 ESI-MS(+) spektrum reakce K_4Cl_2 s 5-amino-1,2,3,4-tetrazolem



Obr. 32 ESI-MS(+) spektrum sraženiny nerozpustné v $CHCl_3$ ifikované jako $K_4(tz)_2$

10.10 Komplexy K5 a K6

Komplexní sloučenina K_5Cl_2 díky methoxyskupině vykazovala větší rozpustnost v organických rozpouštědlech než komplex K_3Cl_2 a při extrakci byla identifikována pomocí hmotnostní spektrometrie v organické fázi. Pokusy o rekrystalizaci tohoto komplexu nebyly úspěšné.

Komplexní sloučenina K_6Cl_2 vykazovala obdobně jako komplex K_3Cl_2 minimální rozpustnost v méně polárních organických rozpouštědlech jako chloroform nebo

dichlormethan. Pomocí hmotnostní spektrometrie byla identifikována částice K₆Cl₂ v horkém methanolickém extraktu nerozpustné sraženiny. Izolace nebyla úspěšná.

10.11 Porovnání geometrií a magnetických vlastností komplexů Ni^{II}

Z Tabulka 5 lze vyčíst, že u komplexů Ni^{II} dochází k nárůstu záporné hodnoty parametru *D* popisujícího axiální složku magnetické anizotropie v závislosti na míře přiblížení se ke geometrii ideální pentagonální bipyramidy. Připravené komplexy K₄Cl₂ a K₄(CN)₂ jsou velmi blízko k ideálnímu tvaru PBP, což potvrzují i vypočtená respektive naměřená magnetická data. Z tabulky je také jasně patrné, že získaná hodnota parametru *D* pro K₄Cl₂ je téměř dvakrát větší než je doposud největší hodnota -28.1 cm⁻¹ pro [Ni(H₂L₄NH₂)(imidazol)₂].2NO₃,⁵¹ a proto lze považovat námi navržený postup/metodiku přípravy rigidního pentadentátního a symetrického ligandu jako úspěšný z pohledu zásadního zvýšení magnetické anizotropie nikelnatých komplexů.

Tabulka 5 Vybrané nikelnaté komplexy s koordinační geometrií pentagonální bipyramidy.

Komplex	odchylka od pbb	reference	Parametr <i>D</i> (cm ⁻¹)	
			Naměřený	Vypočtený
[NiL1(CH ₂ PhNH ₂)].2NO ₃	1.54	46	1151	
[Ni(L2)(H ₂ O)].2BF ₄	0.38	48	-10.95	
1D-[Ni(L2)Ni(CN) ₄] [∞]	0.30	48	-14.4	
[Ni(H ₂ L ₄ NH ₂)(H ₂ O) ₂].2NO ₃	0.39	73	-12.5	
[Ni(H ₂ L ₄ NH ₂)(H ₂ O) ₂].Cl.NO ₃	0.71	50	-11.5	-17.8
[Ni(H ₂ L ₄ NH ₂)(imidazol) ₂].2NO ₃	0.34	51	-28.1	-43.5
[Ni(H ₂ L ₄ Ph)(H ₂ O) ₂].2NO ₃	0.51	35	-13.9	-16.8
1D-{Ni(H ₂ L ₄ Ph)}{[Ni(CN) ₄]}	0.33	49	-17.7	
[Ni(H ₂ L ₄ BiPh)MeOH(NO ₃)].NO ₃	0.34	43	-12.5	
[Ni(H ₂ L ₄ CH ₂ Nme ₃)(NCS) ₂].2NCS	1.00	74	-11.7	-12.9
[NiL5Py ₂]	2.14	44		
[Ni(L6H ₂)Cl ₂]	1.0	45	-6.0	-6.08
[Ni(L6CH ₂ Py)].2ClO ₄	1.24	46	-12.8	-19.11
[Ni(L6CH ₂ COO)].2ClO ₄	2.99	48	-8.5	-13.3
[Ni(L6CH ₂ bzIm)].2ClO ₄	1.20/1.11	47	-17.2	-23.8
K ₄	0.319	*	-54,9	-50,756
K ₄ (CN) ₂	0,180	*		-74,746

*Odchylka od ideální PBP je vyjádřena v relativních jednotkách, byla vypočítána pomocí programu SHAPE2.1 *tato práce*

Závěr

Tato práce v teoretické části předkládá (i) přehled nejdůležitějších metod příprav makrocyclických ligandů, (ii) přehled nejběžnějších spojovacích reakcí derivátů pyridinu a popisuje mechanismus C–C couplingových reakcí katalyzovaných Ni, (iii) popisuje vliv koordinačního okolí na velikost a charakter magnetické anizotropie u komplexních sloučeninách Ni^{II} v geometrii pentagonální bipyramidy i s výčtem vybraných studovaných systémů.

V rámci experimentální části práce byly provedeny následující kroky.

1. Byly úspěšně připraveny komplexy K1 a K2. Produkt cyklizační reakce K2 s glyoxalem - K2Glyoxal nebyl prokázán.

2. Úspěšně byl resyntetizován komplex K4Cl₂. Syntéza zahrnovala řadu organických reakcí včetně spojovacích reakcí za katalýzy Pd prekurzorových sloučenin a syntézu reaktivního Ni(COD)₂.

3. Použitím jiných pyridinových prekurzorů byl potvrzen vznik makrocyclických komplexů K3Cl₂, K3Br₂, K5Cl₂ a K6Cl₂. Odlišné vlastnosti těchto komplexů stížili izolaci.

4. Byl sledován vliv míry nadbytku reaktivní směsi vůči prekurzoru pyridinu použitím pouze 5 ekvivalentů namísto 10. Toto snížení se neprojevilo podstatným poklesem výtěžku ani nadměrnou formací vedlejšího produktu, jehož vznik doposud nebyl publikován.

5. Byly provedeny tři substituční reakce axiálních koligandů u komplexu K4Cl₂. Jako nejúspěšnější lze považovat substituční reakci s NaCN jelikož byl získán monokrystal sloučeniny K4(CN)₂.

6. Komplexy K4Cl₂ a K4(CN)₂ byly plně charakterizovány rentgenostrukturní analýzou a dalšími analytickými metodami. Teoretické výpočty provedené na těchto komplexech předpovídají mimořádné magnetických vlastností. U komplexu K4Cl₂ byly tyto předpoklady potvrzeny magnetickým měřením.

Kromě výše uvedeného prvního bodu byly všechny cíle práce naplněny. Potvrdil se náš předpoklad a v případě rigidního ligandu byla zjištěna doposud největší míra magnetické anizotropie pro Ni^{II} komplex.

V experimentální části byla připravena řada organických prekurzorů P3, P4 a P5. Dále byla provedena syntéza prekurzorových komplexů K1, K2 a $\text{Ni}^0(\text{COD})_2$. Hmotnostní analýzou byl potvrzen vznik komplexních sloučenin K3Cl_2 , K3Br_2 , K5Cl_2 a K6Cl_2 , které nebyly získány ve formě monokrystalu. Komplexní sloučenina K4Cl_2 byla získána ve formě monokrystalu a byla analyzována dostupnými analytickými metodami zahrnujícími cyklickou voltametrii i magnetická měření. Magnetochemická studie ukazuje v případě komplexu K4Cl_2 neobvykle velkou magnetickou anizotropii popsanou $D = -54,9 \text{ cm}^{-1}$. Substituční reakcí byl připraven komplex K4(CN)_2 ve formě monokrystalu. Teoretické výpočty u komplexu K4(CN)_2 vykazují ještě negativnější parametr $D = -74,746$. Pokusy o demetalaci komplexu se ukázaly jako neúspěšné.

Referenc

- ¹ S. Gómez-Coca, D. Aravena, R. Morales, E. Ruiz, *Coord. Chem. Rev.*, **2015**, 289-290, 379–392.
- ² S. Yang, A. Miyachi, T. Matsuno, H. Muto, H. Sasakawa, K. Ikemoto, H. Isobe, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, 143, 15017–15021.
- ³ L. F. Lindoy, *The chemistry of macrocyclic ligand complexes*, US, Australia, Cambridge University Press, **1989**, str. 1. ISBN: 0-521-40985-3
- ⁴ J. S. Bradshaw, K. E. Krakowiak, R. M. Izatt, E. C. Taylor (ed.) A. Weissberger (ed.). *Aza-crown macrocycles*. US, Canada: JOHN WILEY, **1993**. ISBN 0-471-52485-9.
- ⁵ K. Ping-Lin, M. Miki, M. Okahara, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1978**, 504–505.
- ⁶ A. D. Zubenko, O. A. Fedorova, *Russ. Chem. Rev.* **2020**, 89 (7) 750–786.
- ⁷ L.Rossa, F.Volegtle. *Topics Curr. Chem.* **1983**, 113, 1.
- ⁸ J.Jurczak, S.Kasprzyk, P.Salanaski, T.Stankiewicz, *High Pressure Res.* **1992**, 11, 139.
- ⁹ K.Dabrowa, M.Ceborska, M.Pawlak, J.Jurczak. *Cryst. Growth Des.* **2017**, 17, 701.
- ¹⁰ P. Bolduc, A. Jacques, S. K. Collins, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132 (37), 12790–12791.
- ¹¹ I. Alfonso, M. Bolte, M. Bru, M. I. Burguete, S.V. Luis, J. Rubio, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130 (19), 6137–6144.
- ¹² J.W. Steed, J.L.Atwood, *Supramolecular Chemistry*, Chichester, Wiley, **2000**, ISBN: 978-04-7051-233-3.
- ¹³ T. S. Pham, J. B. Czirok, L. Balázs, K. Pál, M. Kubinyi, I. Bitter, Z. Jászay. *Tetrahedron: Asymmetry*, **2010**, 22, 480–490.
- ¹⁴ P. Antules, P. M. Campello, R. Delgado, M. G. B. Drew, V. Félix, I. Santos; *Dalton Trans.*, 2003, 1852.

-
- ¹⁵ E. Ranyuk, E.V. Ermakova, L. Bovigny, M. Meyer, A. Bessmertnykh-Lemeune, R. Guillard, Y. Rousselin, Y. Tsivadze, V. V. Arslanov; *New J. Chem.*, **2014**, 38, 317.
- ¹⁶ J. Jurczak, T. Stankiewicz, P. Salanski, S. Kasprzyk, P. Lipkowski; *Tetrahedron*, **1993**, 49, 1478–1488.
- ¹⁷ E. Zahradníková, R. Herchel, I. Šalitroš, I. Císařová, B. Drahoš, *Dalton Trans.* **2020**, 49, 9057–9069.
- ¹⁸ P. Antal, B. Drahoš, R. Herchel, Z. Trávníček, *Inorg. Chem.* **2016**, 55, 5957–5972.
- ¹⁹ Commodity and metal prices. *InfoMine* <https://go.nature.com/2Zy1HeJ> (Dostupné online v listopadu 2023).
- ²⁰ T. Iwasaki, N. Kambe, A. Correa; **2016**; *Ni- and Fe-Based Cross-Coupling Reactions*. Chapter 1; Springer.
- ²¹ V. B. Phapale, D. J. Cárdenas; *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 1598–1607.
- ²² I. Colon, D. R. Kelsey; *J. Org. Chem.* **1986**, 51, 2627–2637.
- ²³ A. Klein, Y. H. Budnikova, O. G. Sinyashin; *J. Organomet. Chem.* **2007**, 692, 3156–3166.
- ²⁴ V. B. Phapale, D. J. Cárdenas; *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 1598–1607.
- ²⁵ M. F. Semmehack, P. M. Helquist, L. D. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 5903–5910.
- ²⁶ T. Yamamoto, *Progress in Polymer Science* **1992**, 17(6), 1153–1205.
- ²⁷ D. W. Nakanishi, T. Yoshioka, H. Taka, J. Y. Xue, H. Kita, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 5323–5326.
- ²⁸ J. Y. Xue, K. Ikemoto, N. Takahashi, T. Izumi, H. Taka, H. Kita, S. Sato, H. Isobe, *J. Org. Chem.* **2014**, 79, 20, 9735–9739.
- ²⁹ K. Ikemoto, A- Yoshii, T. Izumi, H. Taka, H. Kita, J. Y. Xue, R. Kobayashi, S. Sato, H. Isobe, *J. Org. Chem.*, 2016, 81, 662–666.
- ³⁰ K. Ikemoto, S. Sato, H. Isobe, *Chem. Lett.* **2016**, 45, 217–219.
- ³¹ K. Nakamaru, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1982**, 47, 4116–4120.

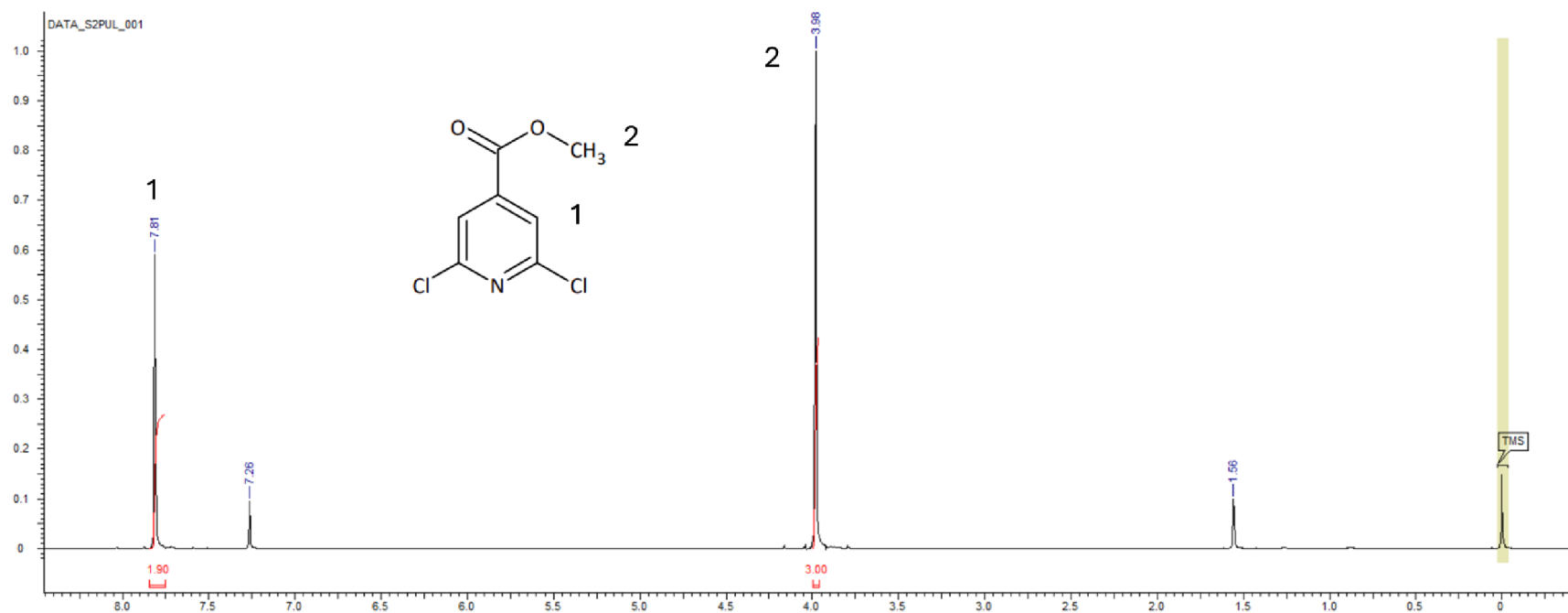
-
- ³² Z. Wang, J. Reibenspies, R. J. Motekaitis, A. E. Martell, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 1511–1518.
- ³³ M. Iyoda, H. Otsuka, K. Sato, N. Nisato, M. Oda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1990**, 63, 80–87.
- ³⁴ T. Rode, E. Breitmaier, *Synthesis* **1987**, 574–575.
- ³⁵ J. Hassan, V. Penalva, L. Lavenot, C. Gozzi, M. Lemaire, *Tetrahedron Lett.* **1998**, 54, 13793–13804.
- ³⁶ S. A. Savage, A. P. Smith, C. L. Fraser, *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 10048–10051.
- ³⁷ Y. Yamamoto, Y. Azuma, H. Mitoh, *Synthesis* **1986**, 564–565.
- ³⁸ B. Zhang, R. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 1676–1681.
- ³⁹ G. R. Pabst, J. Sauer, *Tetrahedron*, **1999**, 5067–5088.
- ⁴⁰ R.-A. Fallahpour; *Synthesis of 4'-Substituted-2,2':6',2''-Terpyridines*; Review; Georg Thieme Verlag Stuttgart; New York; **2003**; ISSN 0039-7881.
- ⁴¹ Drahoš, Bohuslav. *Komplexy vybraných přechodných kovů s makrocyclickými ligandy*. Olomouc, **2020**. Habilitační práce. Univerzita Palackého v Olomouci, Přírodovědecká fakulta, Katedra anorganické chemie.
- ⁴² J.-P. Sutter, V. Béreau, V. Jubault, K. Bretosh, C. Pichon, C. Duhayon, *Chem. Soc. Rev.*, **2022**, 51, 3280–3313.
- ⁴³ R. Ruamps, L. J. Batchelor, R. Maurice, N. Gogoi, P. Jiménez-Lozano, N. Guihéry, C. de Graaf, A.-L. Barra, J.-P. Sutter, T. Mallah, *Chem. Eur. J.* **2013**, 19, 950–956.
- ⁴⁴ M. Seitz, A. Kaiser, S. Stempfhuber, M. Zabel, O. Reiser, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 13, 4630–4636.
- ⁴⁵ T. J. Giordano, G. J. Palenik, R. C. Palenik, D. A. Sullivan, *Inorg. Chem.* **1979**, 18, 9, 2445–2450.
- ⁴⁶ C. Platas-Iglesias, L. Vaiana, D. Esteban-Gómez, F. Avecilla, J. A. Real, A. de Blas, T. Rodríguez-Blas, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 26, 9704–9713.
- ⁴⁷ C. W. G. Ansell, J. Lewis, P. R. Raithby, J. N. Ramsden, M. Schroder, *J. Chem. Soc. Commun.* **1982**, 10, 546–547.

-
- ⁴⁸ K. Bretosh, V. Béreau, C. Duhayon, C. Pichon, J.-P. Sutter, *Inorg. Chem. Front.* **2020**, *7*, 1503–1511.
- ⁴⁹ E. C. Constable, J. Lewis, M. C. Liptrot, P.R. Raithby, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1984**, *10*, 2177–2185.
- ⁵⁰ M. Reczynski, M. Akaki, T. Fukuda, Y. Sawada, K. Nishii, M. Hagiwara, W. Nitek, B. Sieklucka, B. Nowicka, *Dalton Trans.* **2021**, *50*, 5251–5261.
- ⁵¹ M. Dey, P. P. Mudoi, A. Choudhury, B. Sarma, N. Gogoi, *Chem. Commun.*, **2019**, *55*, 11547–11550.
- ⁵² N. Gogoi, M. Thlijeni, C. Duhayon, J-P Sutter, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, *5*, 2283–2285.
- ⁵³ J. Yusnita, H. M. Ali, M. A. Abdulla, W. T. Robinson, H. Khaledi, *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Rep. Online*, **2010**, *9*, 66–68.
- ⁵⁴ B. Drahoš, J. Kotek, P. Hermann, I. Lukeš, É. Tóth; *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 3224–3238.
- ⁵⁵ P. Antal, B. Drahoš, R. Herchel, Z. Trávníček, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, *12*, 5957–5972.
- ⁵⁶ B. Drahoš, I. Císařová, O. Laguta, V. T. Santana, P. Neugebauer, R. Herchel, *Dalton Trans.* **2020**, *49*, 4425–4440.
- ⁵⁷ P. Antal, B. Drahoš, R. Herchel, Z. Trávníček, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, 4286–4297.
- ⁵⁸ K. Ikemoto, A. Miyachi, S. Yang, H. Isobe, *Chem. Asian J.* **2024**, e202301094.
- ⁵⁹ L. F. Lindoy, *The chemistry of macrocyclic ligand complexes*, US, Australia, Cambridge University Press, **1989**. ISBN: 0-521-40985-3.
- ⁶⁰ V. T. Tran, Zi-Qi Li, O. Apolinar, J. Derosa, M. V. Joannou, S. R. Wisniewski, M. D. Eastgate, K. M. Engle, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 7409–7413.
- ⁶¹ R. L. Jezorek, N. Zhang, P. Leowanawat, M. H. Bunner, N. Gutsche, A. K. R. Pesti, J. T. Olsen, V. Percec, *Org. Lett.* **2014**, *16*, *24*, 6326–6329.
- ⁶² P. Antal, I. Bártová, Z. Smékal, *Cvičení z anorganické chemie*, 1. vydání, 2021, Univerzita Palackého v Olomouci, Křižkovského 8, 77147 Olomouc, ISBN: 978-80-244-5829-8.
- ⁶³ A. T. Colak, M. Tumer, S. Serin, *Trans. Metal Chemistry*, **2000**, *25*, 200–204.

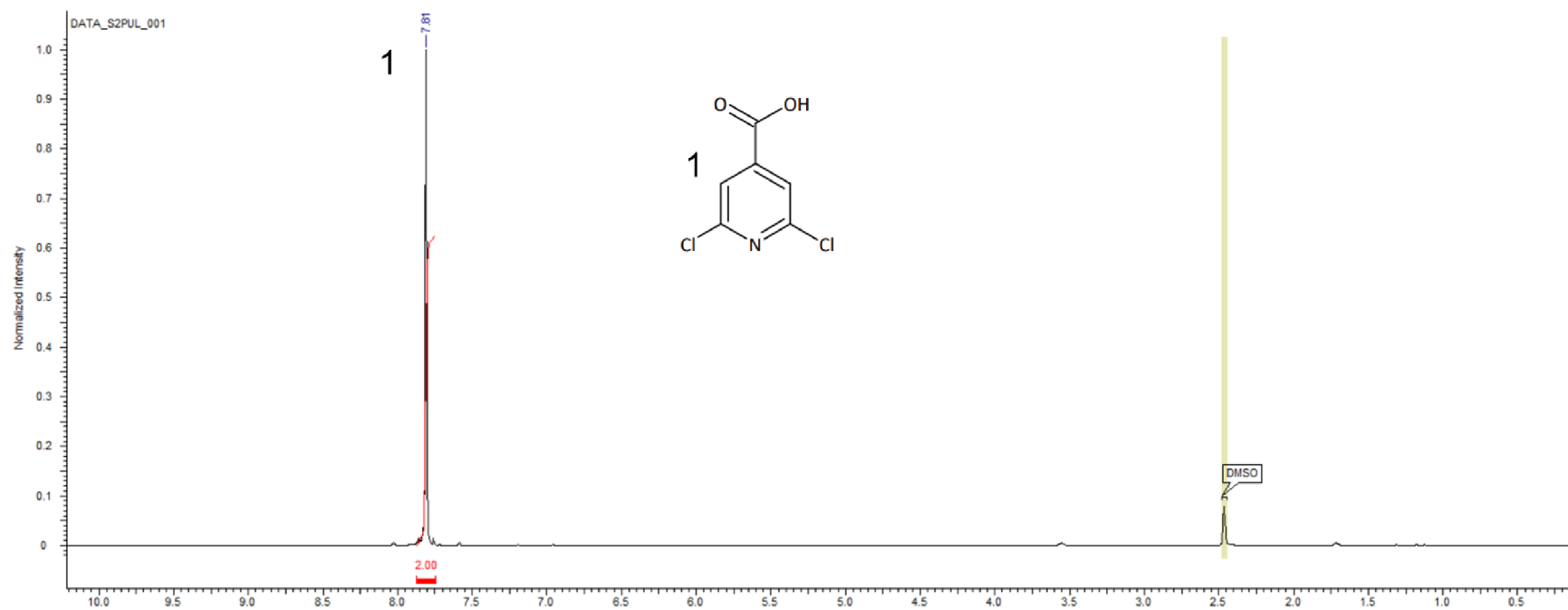
-
- ⁶⁴ A. G. Fang, J. V. Mello, N. S. Finney, *Org. Lett.*, **2003**, 5, 7, 967–970.
- ⁶⁵ C. Ma, Z. Liu, Q. Yao, *Heterocycl. Commun.* **2016**, 22(5), 251–254.
- ⁶⁶ K. U. Rao, K. Venkateswarlu, *Synlett*, **2018**, 29(08), 1055–1060.
- ⁶⁷ A. R. Pray, R.F. Heitmiller, S. Strycker, V. D. Aftandilian, T. Muniyappan, D. Choudhury, M. Tamres, **1990**, *Inorganic Syntheses*, 28, 321–323.
- ⁶⁸ T. Ishiyama, M. Murata, N. Miyaura, *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 7508–7510.
- ⁶⁹ M. Dračinský, *NMR spektroskopie pro chemiky*, 1. vydání, 2021, Univerzita Karlova, přírodovědecká fakulta, Praha, ISBN: 978-80-7444-085-4.
- ⁷⁰ D. Casanova, P. Alemany, J. M. Bofill, S. Alvarez. *Chem. Eur. J.*, **2003**, 9, 1281.
- ⁷¹ S. Alvarez, M. Llunell, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 3288.
- ⁷² L. E. Hagopian, A. N. Campbell, J. A. Golen, A. L. Rheingold, C. Nataro, *J. Organomet. Chem.* **2006**, 691, 4890–4900.
- ⁷³ A. K. Bar, N. Gogoi, C. Pichon, V. M. L. D. P. Goli, M. Thlijeni, C. Duhayon, N. Suaud, N. Guihéry, A. L. Barra, S. Ramasesha and J.-P. Sutter, *Chem. Eur. J.*, **2017**, 23, 4380–4396.
- ⁷⁴ D. Darmanović, I. N. Shcherbakov, C. Duboc, V. Spasojević, D. Hanžel, K. Andelković, D. Radanović, I. Turel, M. Milenković, M. Gruden, B. Čobeljić, M. Zlatar, *J. Phys. Chem. C*, **2019**, 123, 31142–31155.

Přílohy 1 NMR spektra

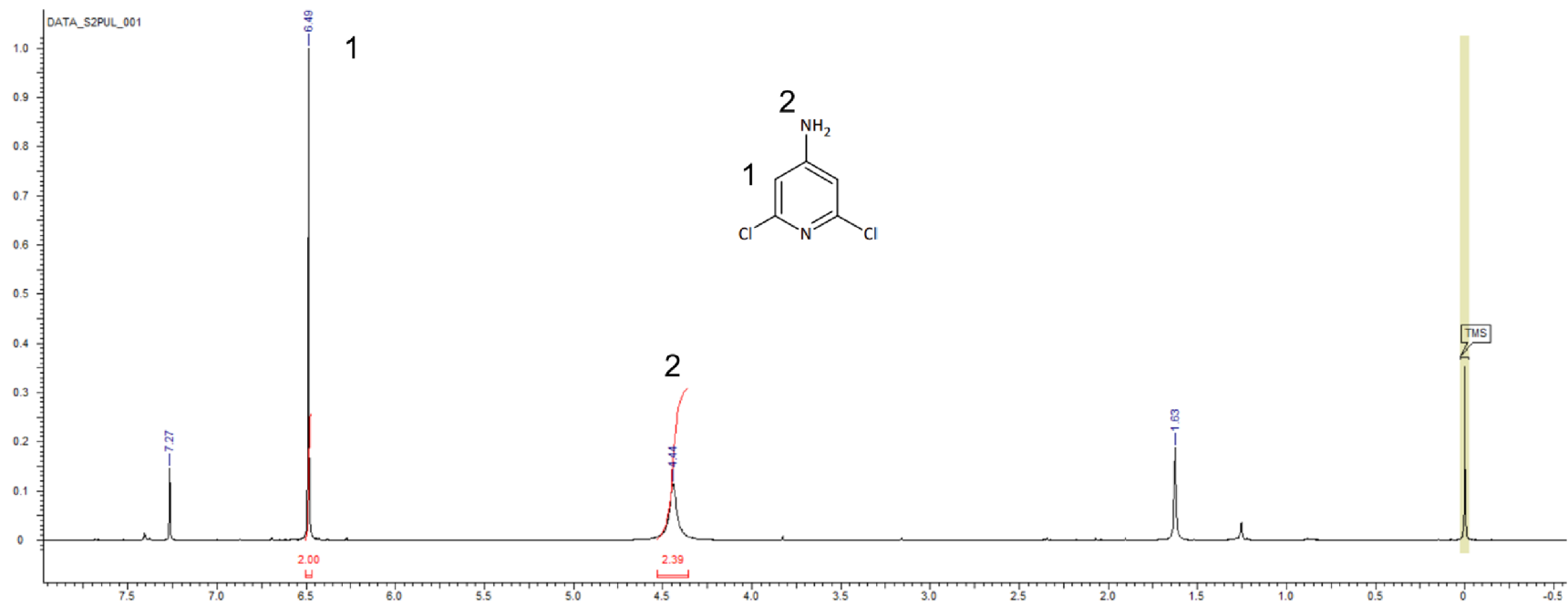
Všechna NMR spektra zobrazují závislost relativní intenzity signálu na chemickém posunu (ppm)



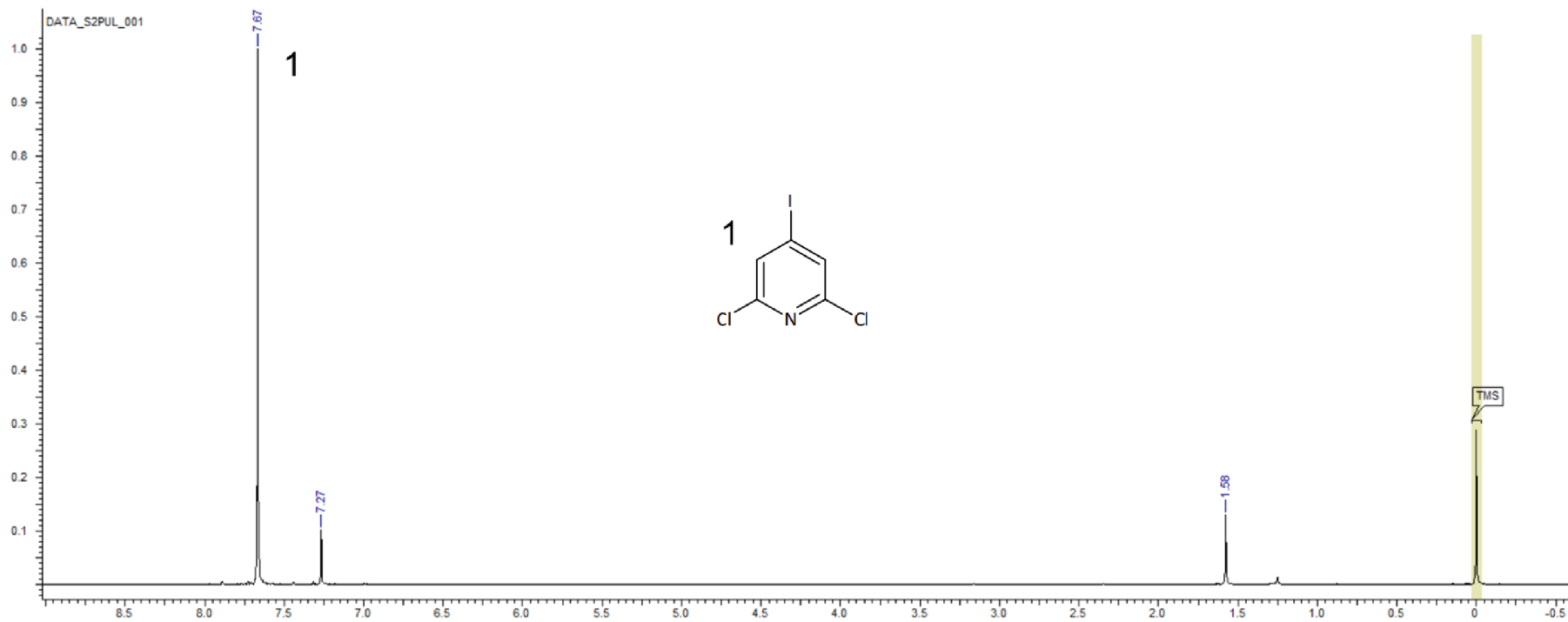
Obr. 33 ¹H-NMR spektrum sloučeniny methyl 2,6-dichloropyridin-4-karboxylát (A1) s přiřazenými signály



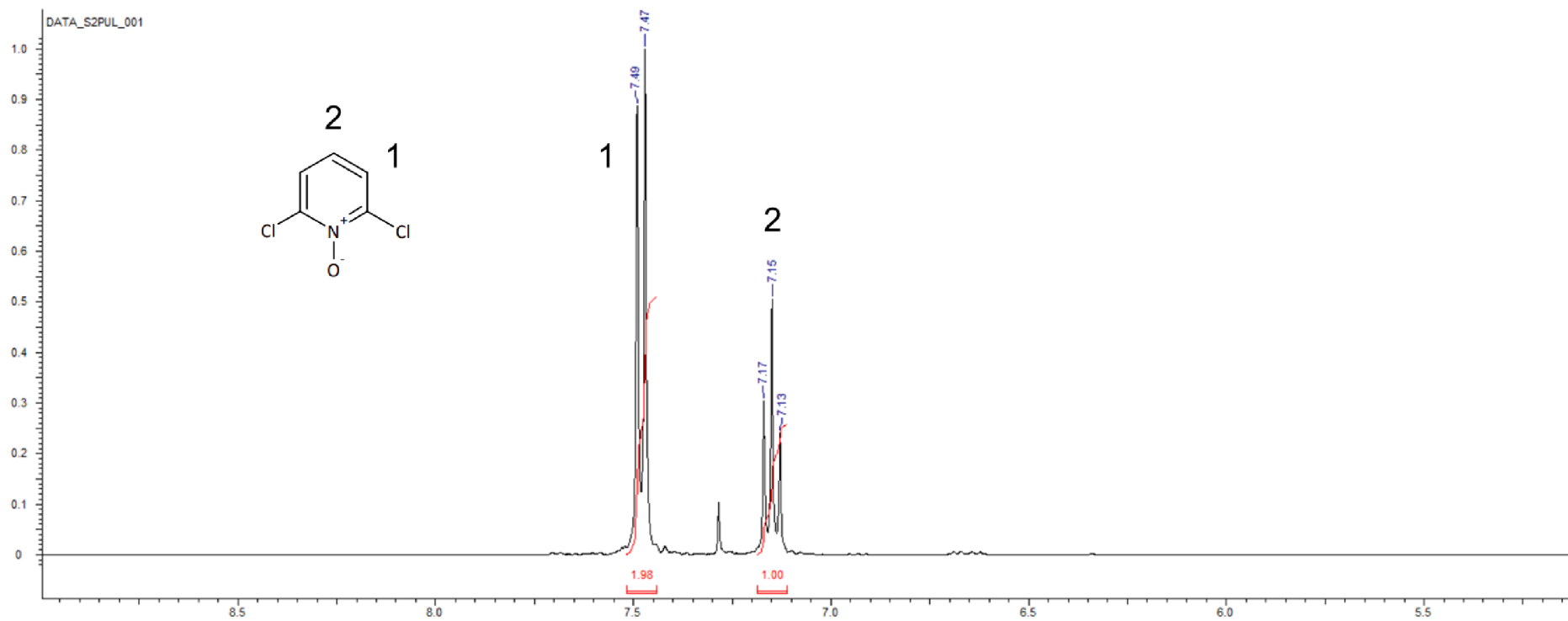
Obr. 34 ¹H-NMR spektrum sloučeniny 2,6-dichloropyridin-4-karboxylová kyselina (A2) s přiřazenými signály.



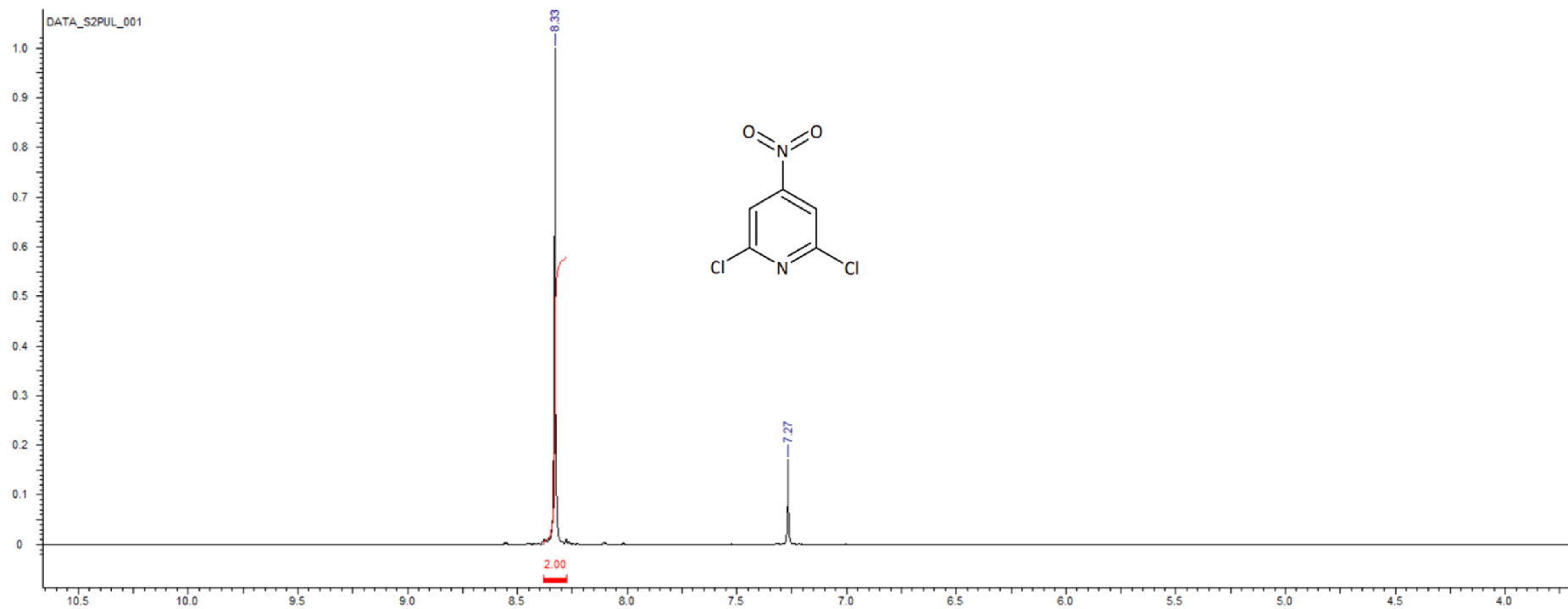
Obr. 35 ¹H-NMR spektrum sloučeniny 4-amino-2,6-dichloropyridin (A3) s přiřazenými signály.



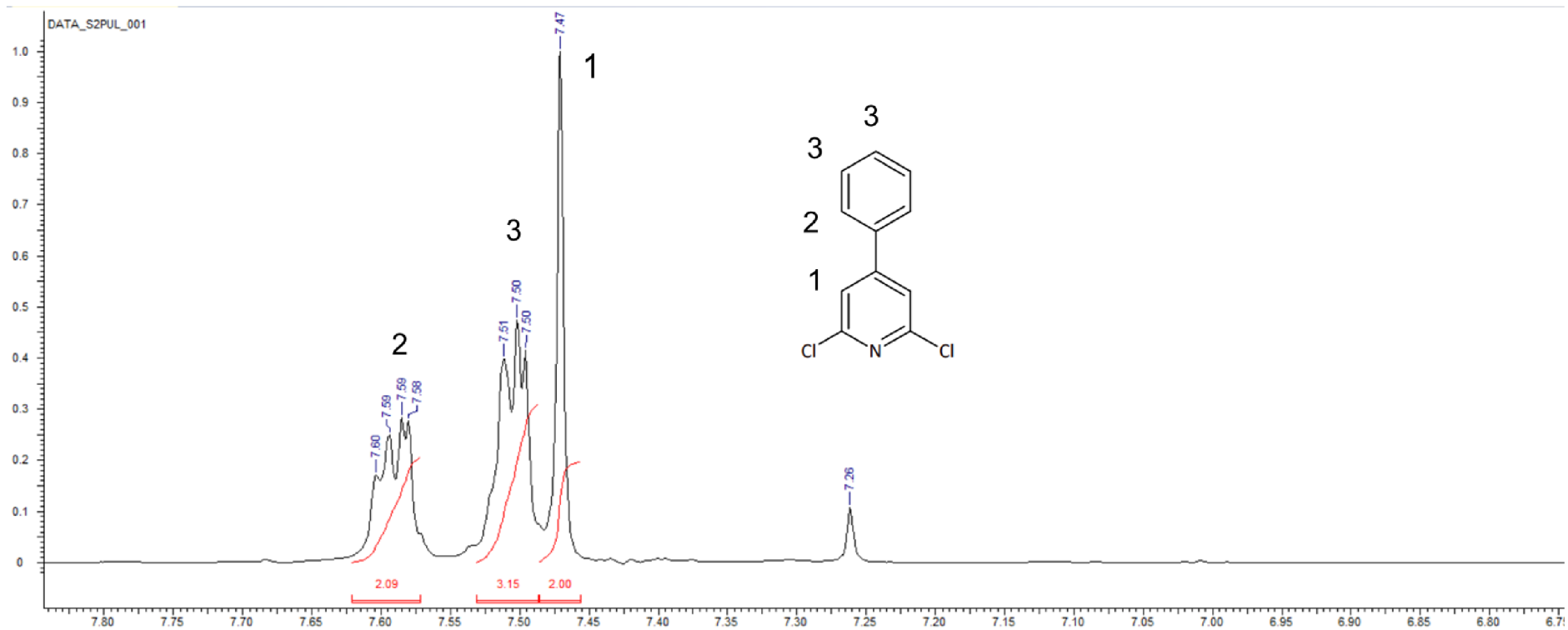
Obr. 36 ¹H-NMR spektrum sloučeniny 2,6-dichloro-4-iodopyridin (A4) s přiřazenými signály.



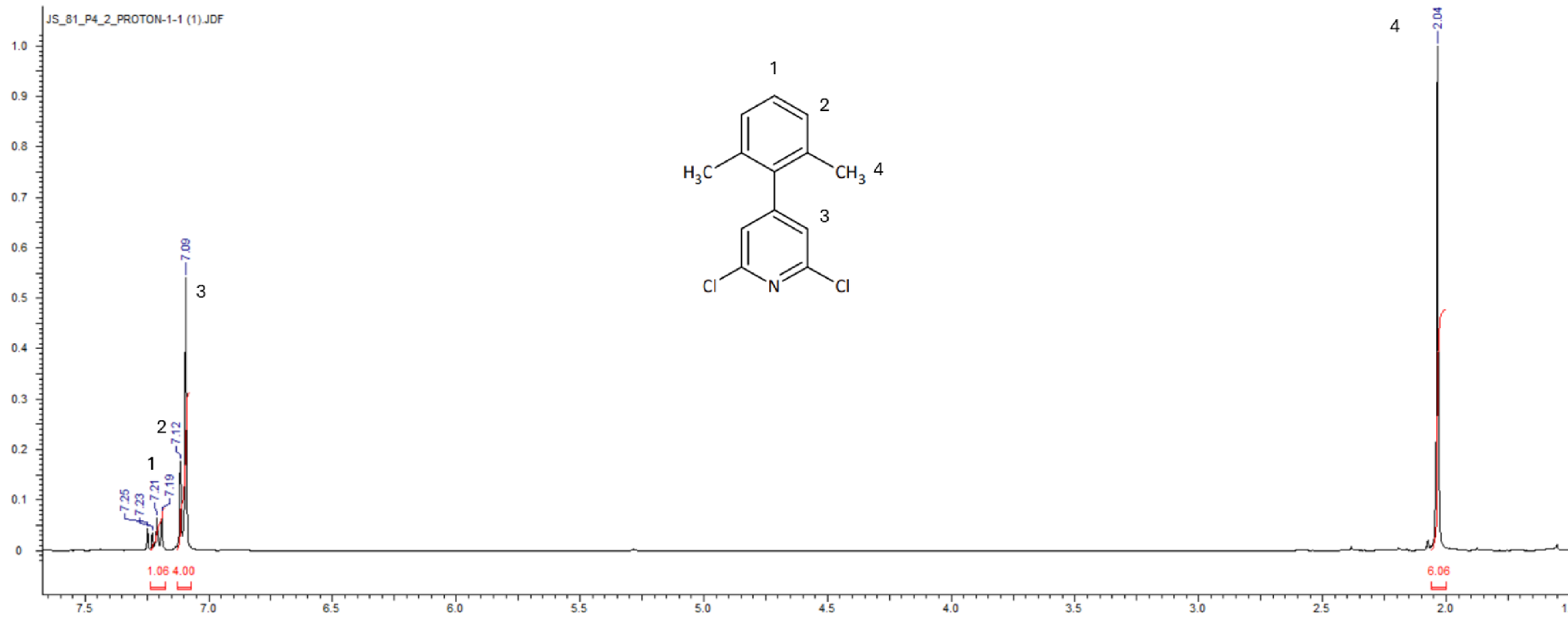
Obr. 37 $^1\text{H-NMR}$ spektrum sloučeniny 2,6-dichloropyridin-1-oxid (B1) s přiřazenými signály.



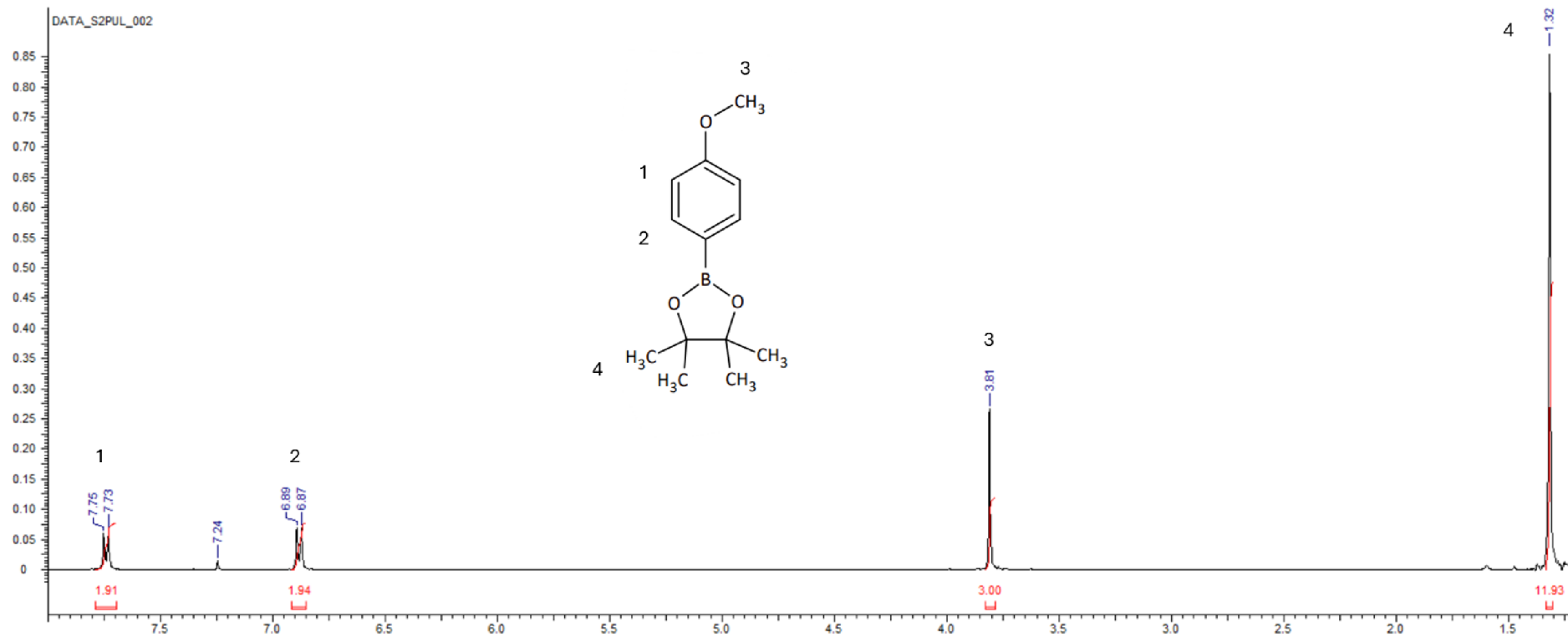
Obr. 38 $^1\text{H-NMR}$ spektrum sloučeniny 2,6-dichloro-4-nitropyridin (B2).



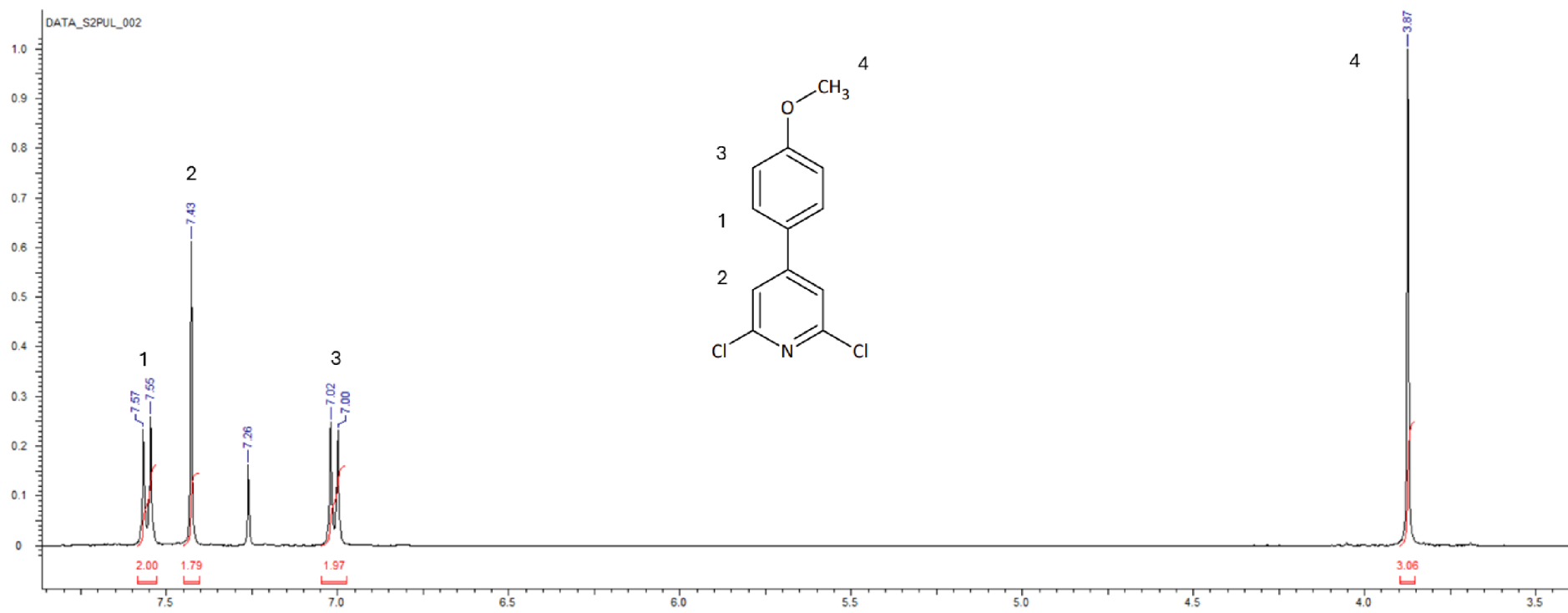
Obr. 39 $^1\text{H-NMR}$ spektrum sloučeniny 2,6-dichloro-4-fenylpyridin (P3) s přiřazenými signály.



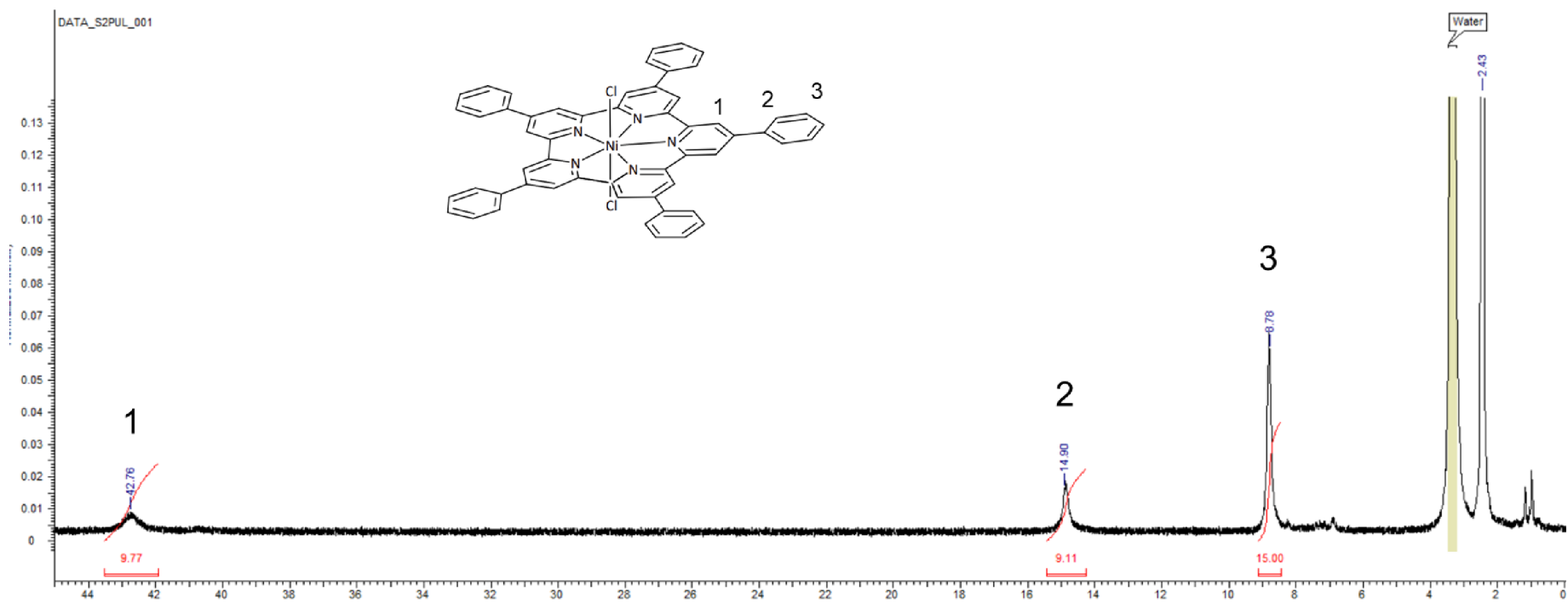
Obr. 40 $^1\text{H-NMR}$ spektrum sloučeniny 2,6-dichloro-4-(2,6-dimethylfenyl)pyridin (P4) s přiřazenými signály.



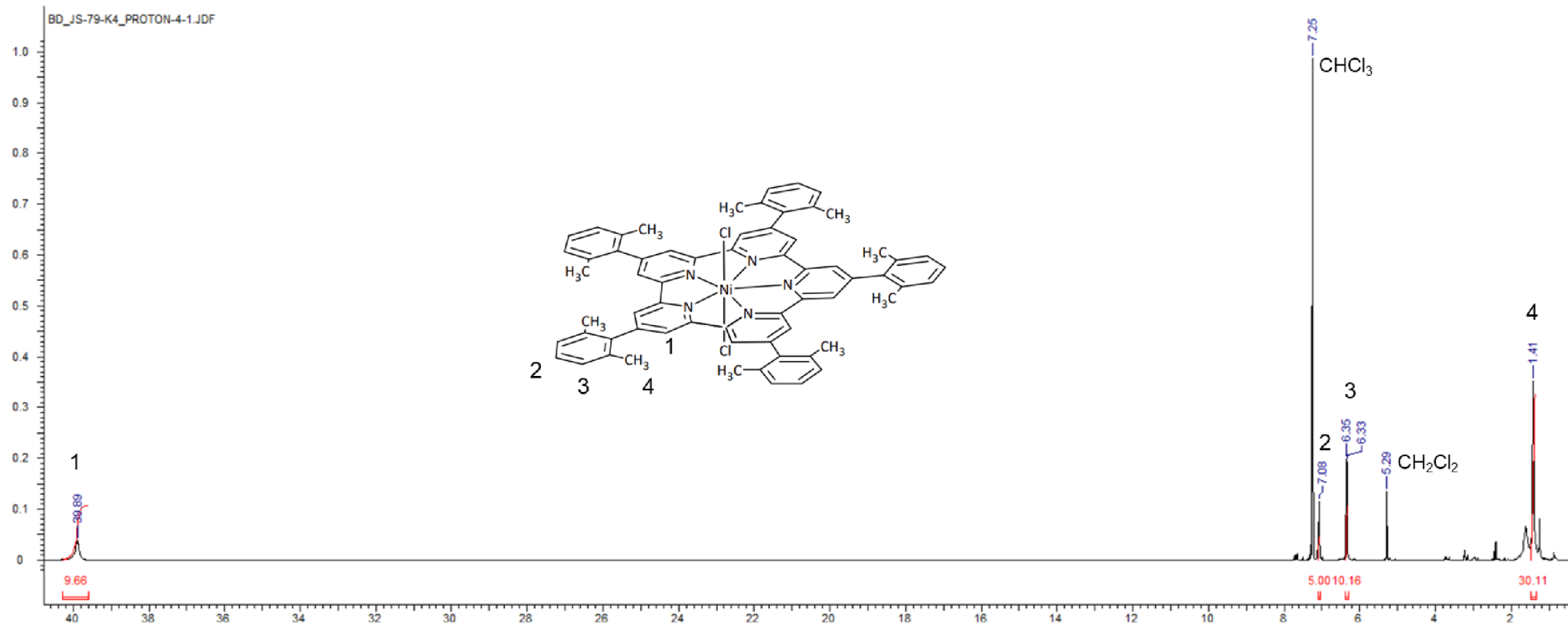
Obr. 41 ¹H-NMR spektrum pinakolinového esteru kyseliny 4-methoxyfenylboronové s přiřazenými signály.



Obr. 42 ¹H-NMR spektrum 2,4-dichloro-4-(4-methoxyfenyl)pyridin (P5) s přiřazenými signály.



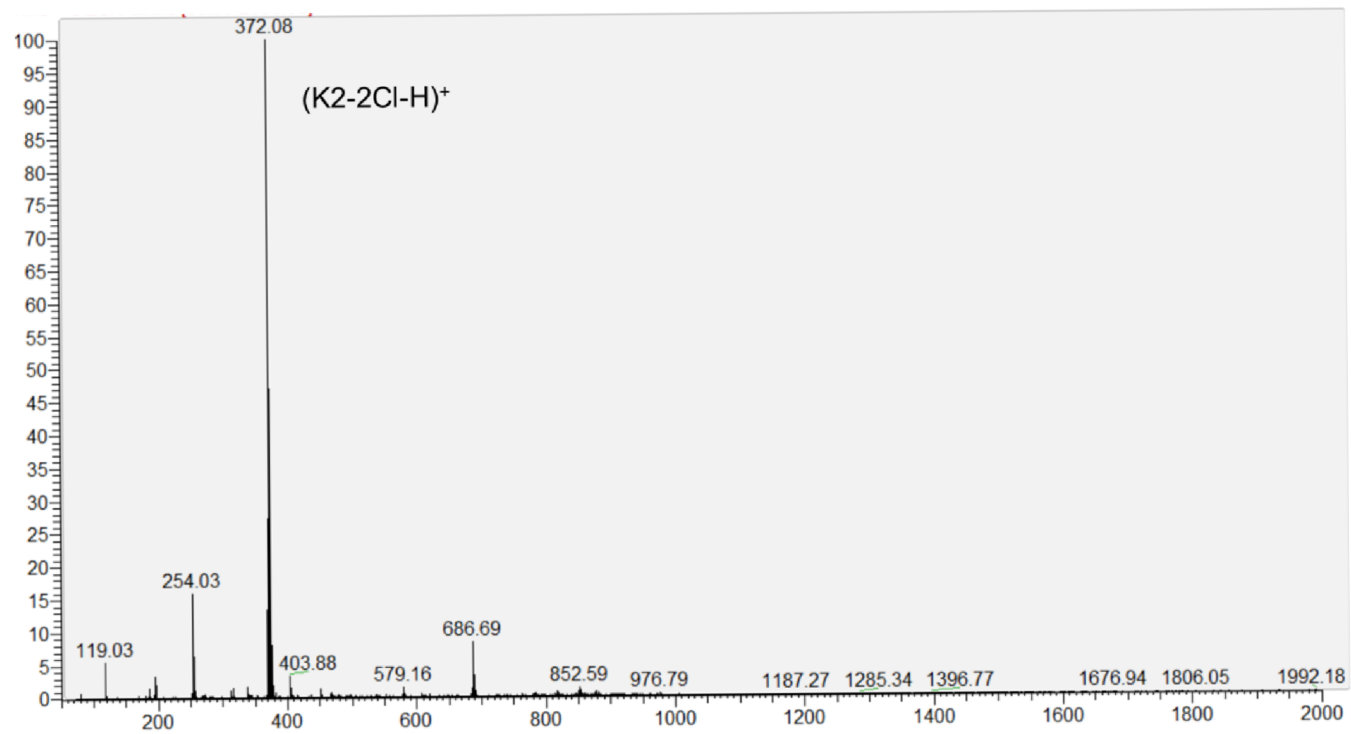
Obr. 43 ¹H-NMR spektrum sloučeniny K_3Cl_2 s přiřazenými signály.



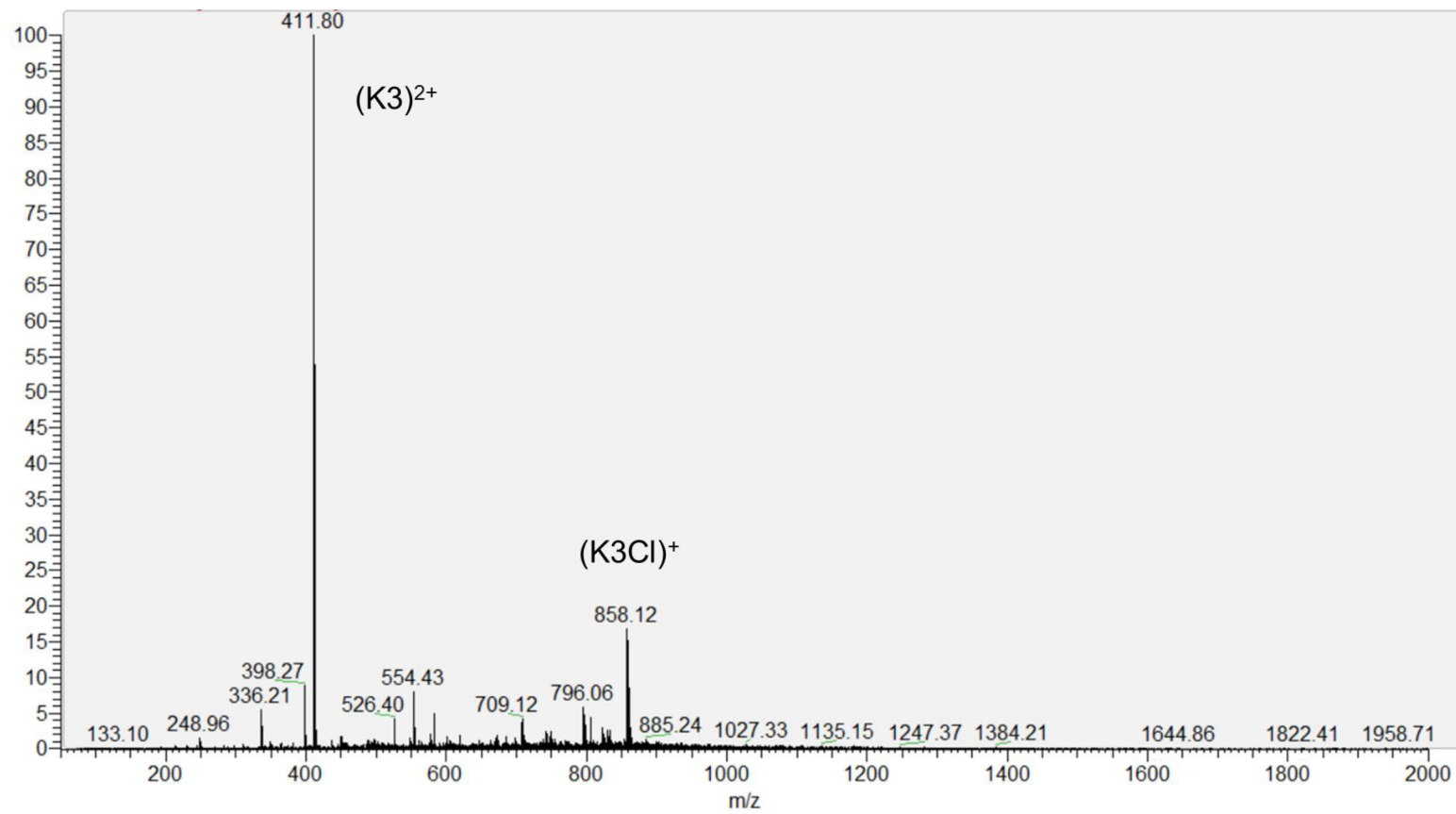
Obr. 44 $^1\text{H-NMR}$ spektrum sloučeniny K_4Cl_2 s přiřazenými signály.

Přílohy 2 MS spektra

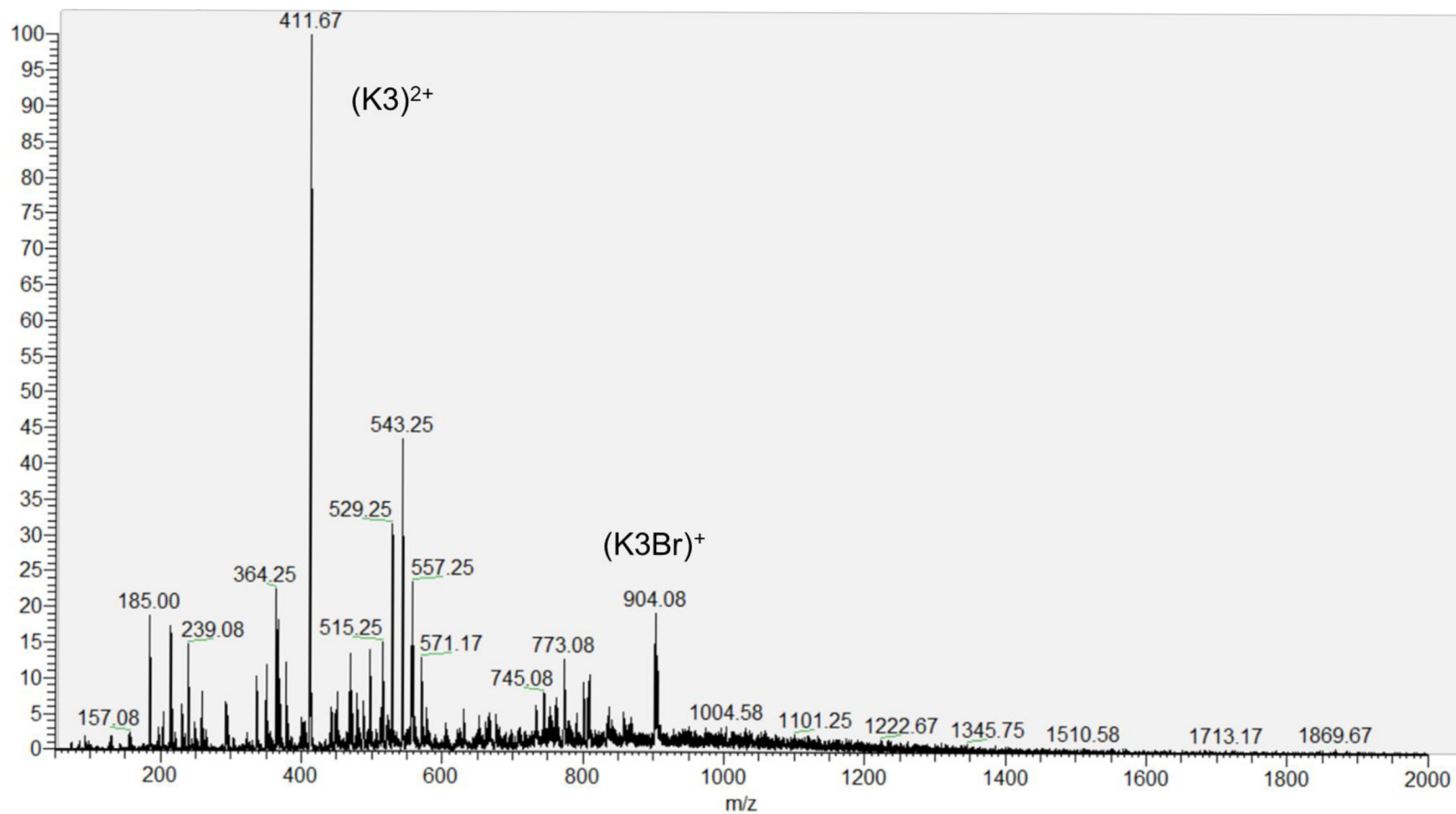
Hmotnostní spektra zobrazují závislost relativní intenzity na hodnotě m/z



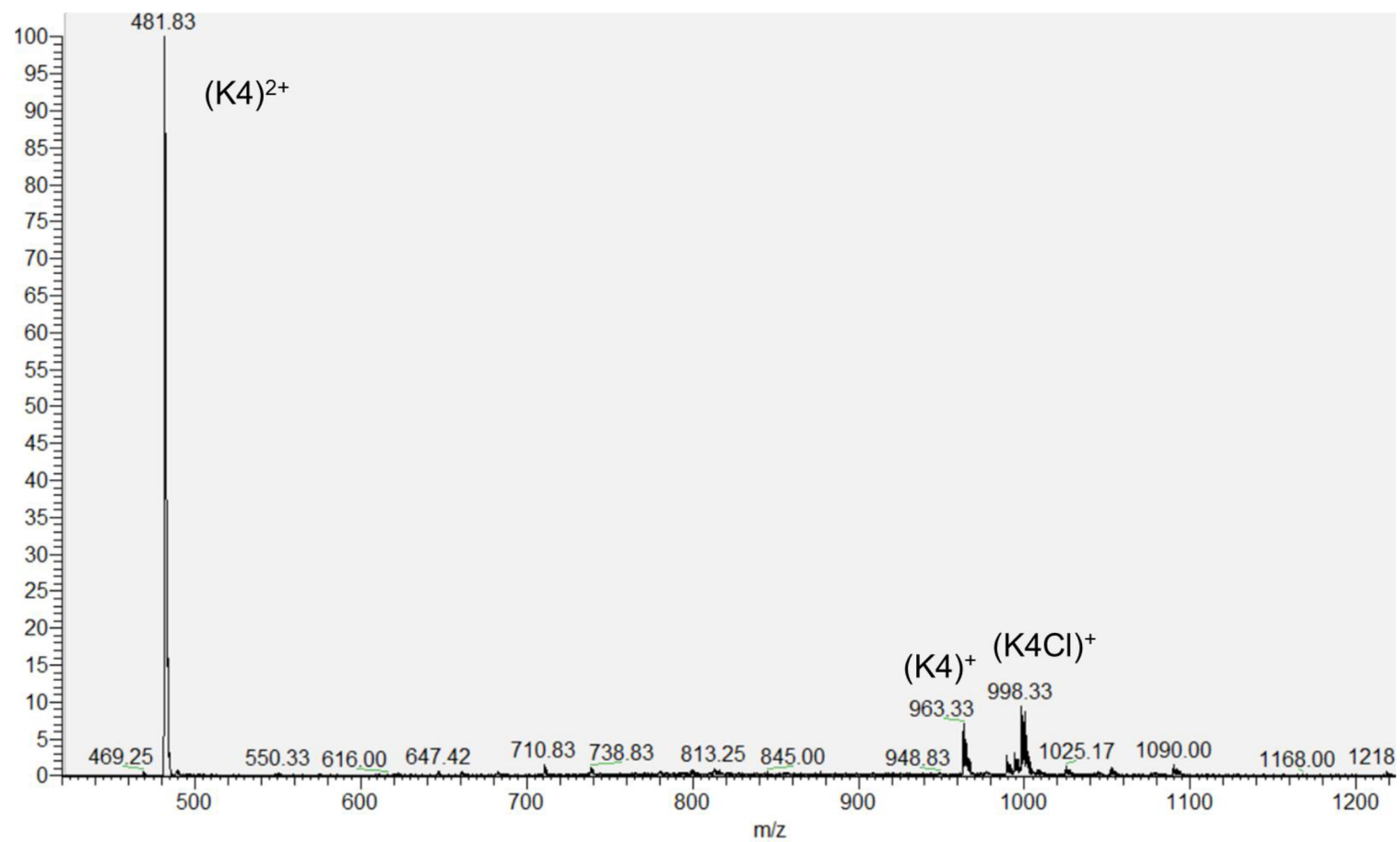
Obr. 45 ESI-MS(+) spektrum sloučeniny K₃Cl₂



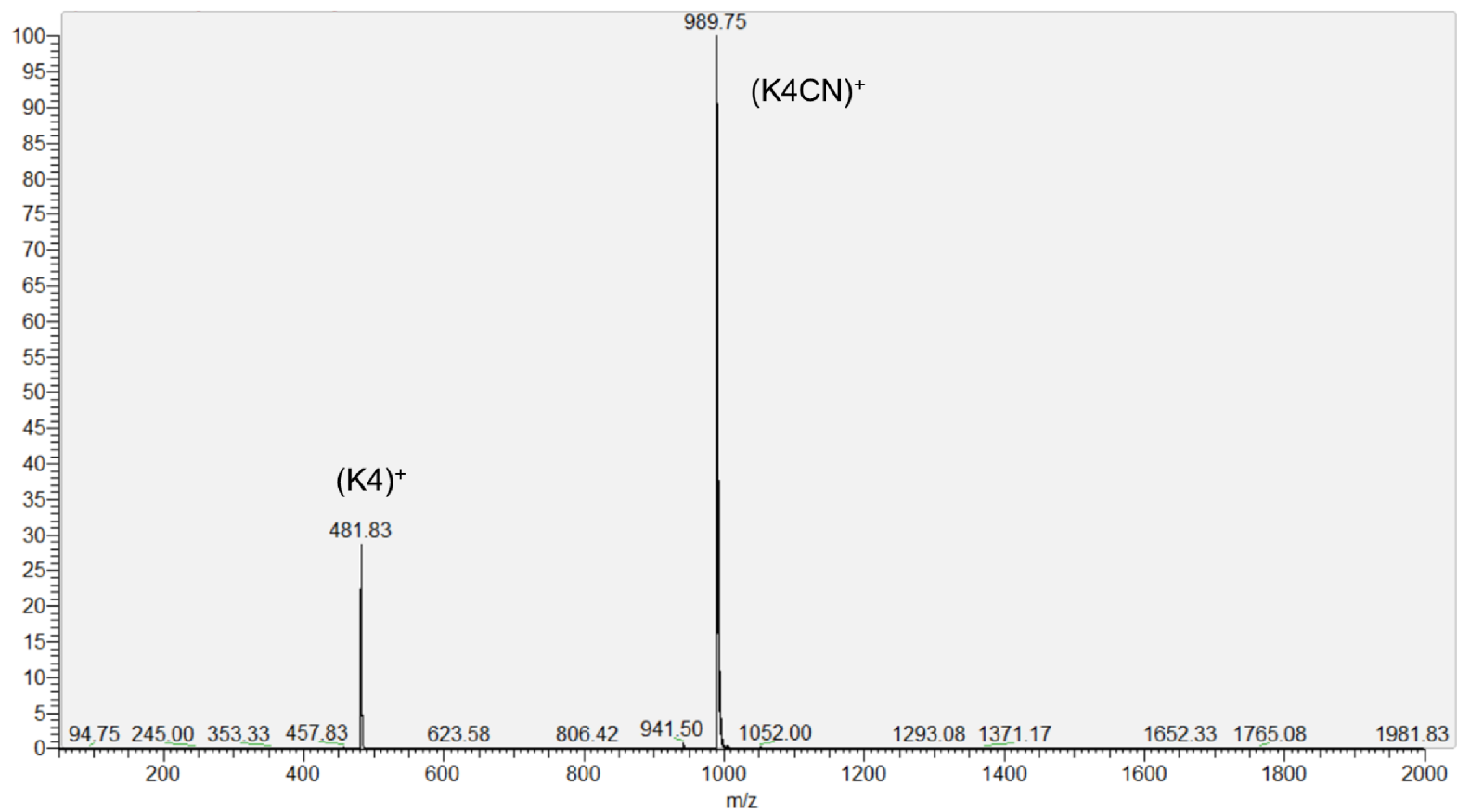
Obr. 46 ESI-MS(+) spektrum sloučeniny K_3Cl_2



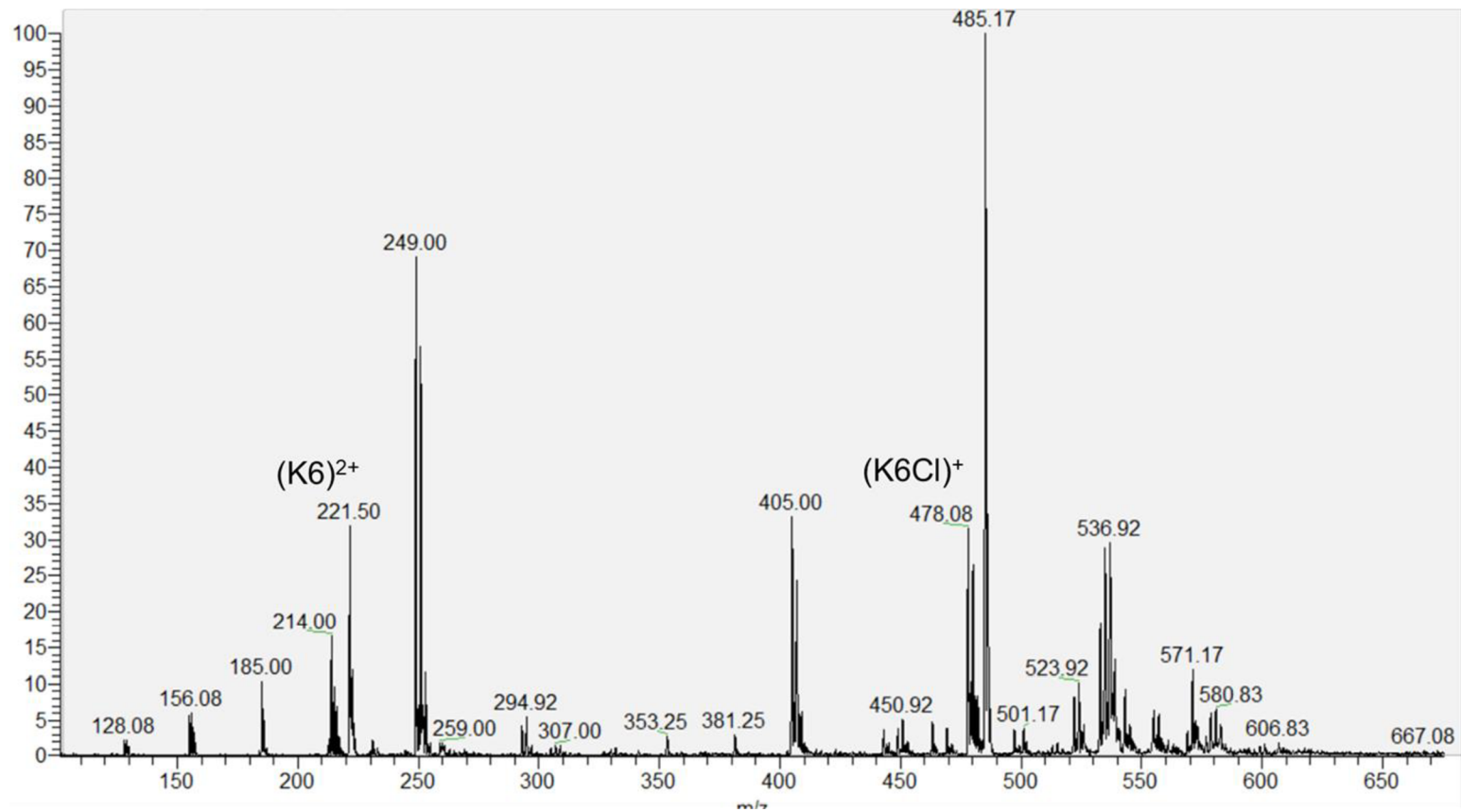
Obr. 47 ESI-MS(+) spektrum sloučeniny K_3Br_2



Obr. 48 ESI-MS(+) spektrum sloučeniny K₄Cl₂

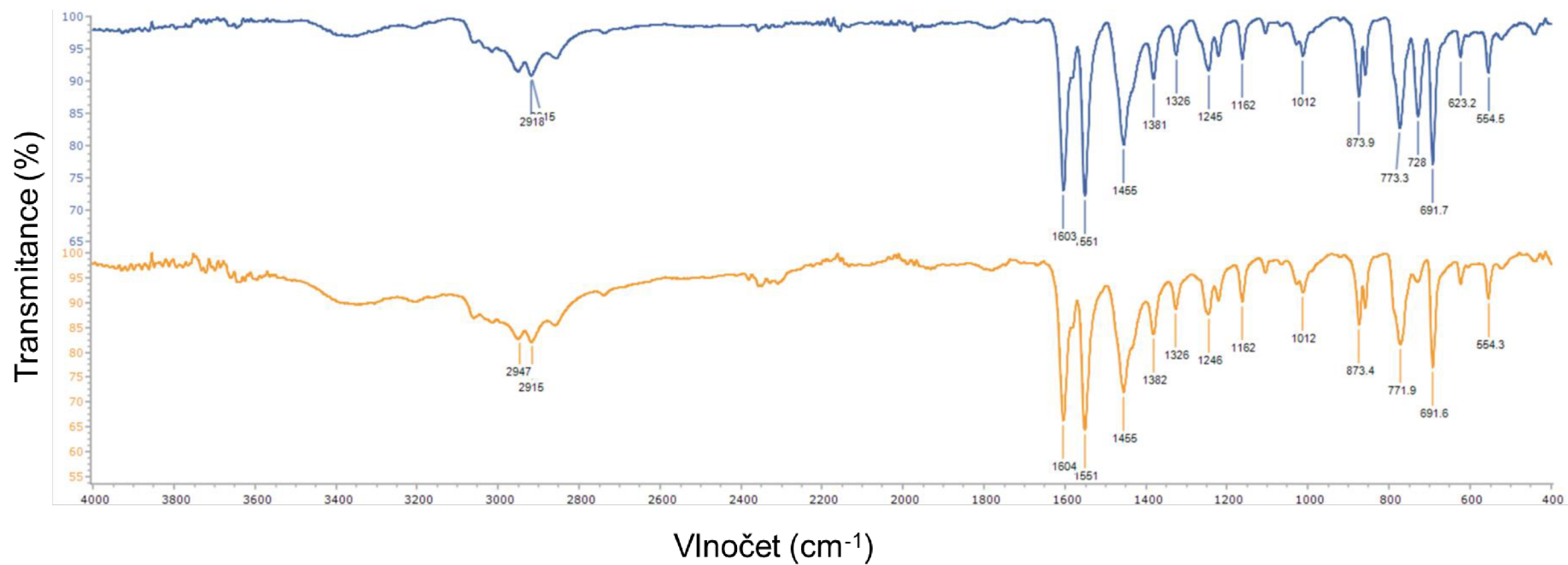


Obr. 49 ESI-MS(+) spektrum sloučeniny $K_4(CN)_2$

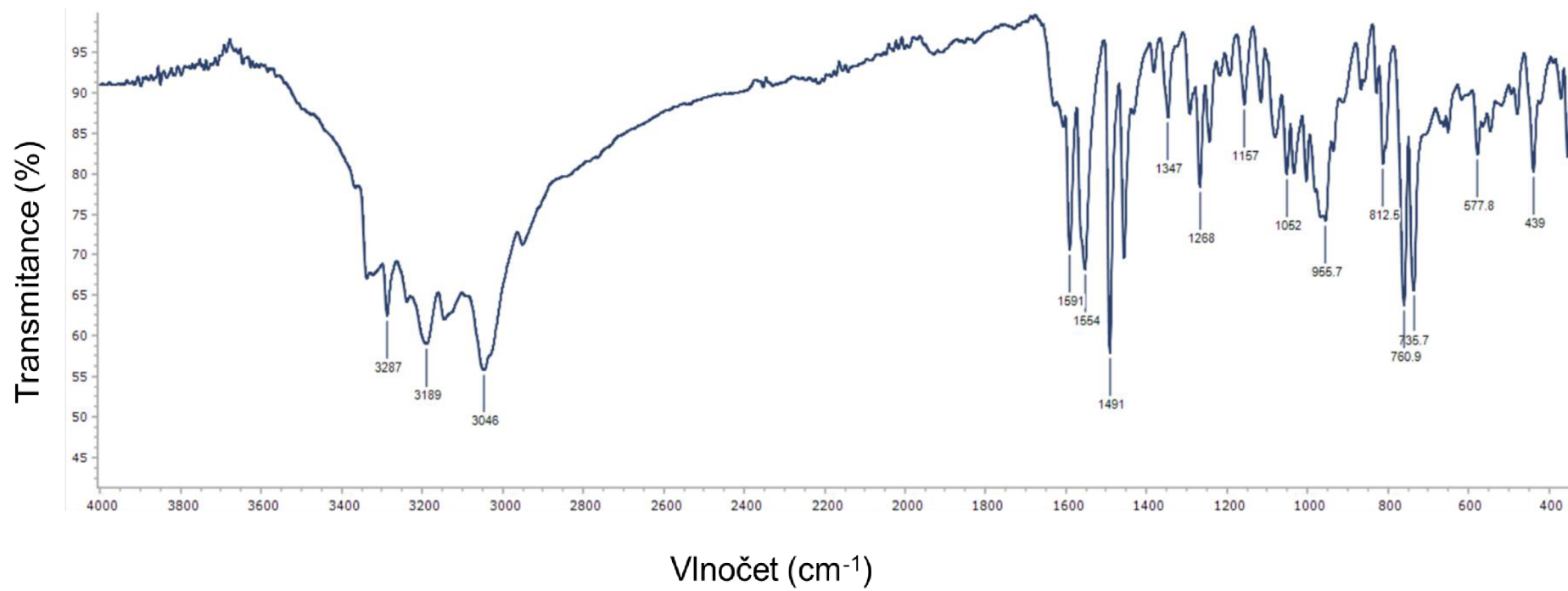


Obr. 50 ESI-MS(+) spektrum znečištěné sloučeniny K6

Přílohy 3 FTIR spektra



Obr. 51 FTIR spektra komplexu K_4Cl_2 změřené krátce po vytažení z roztoku (modré) změřené hodinu po vytažení z roztoku (žluté)



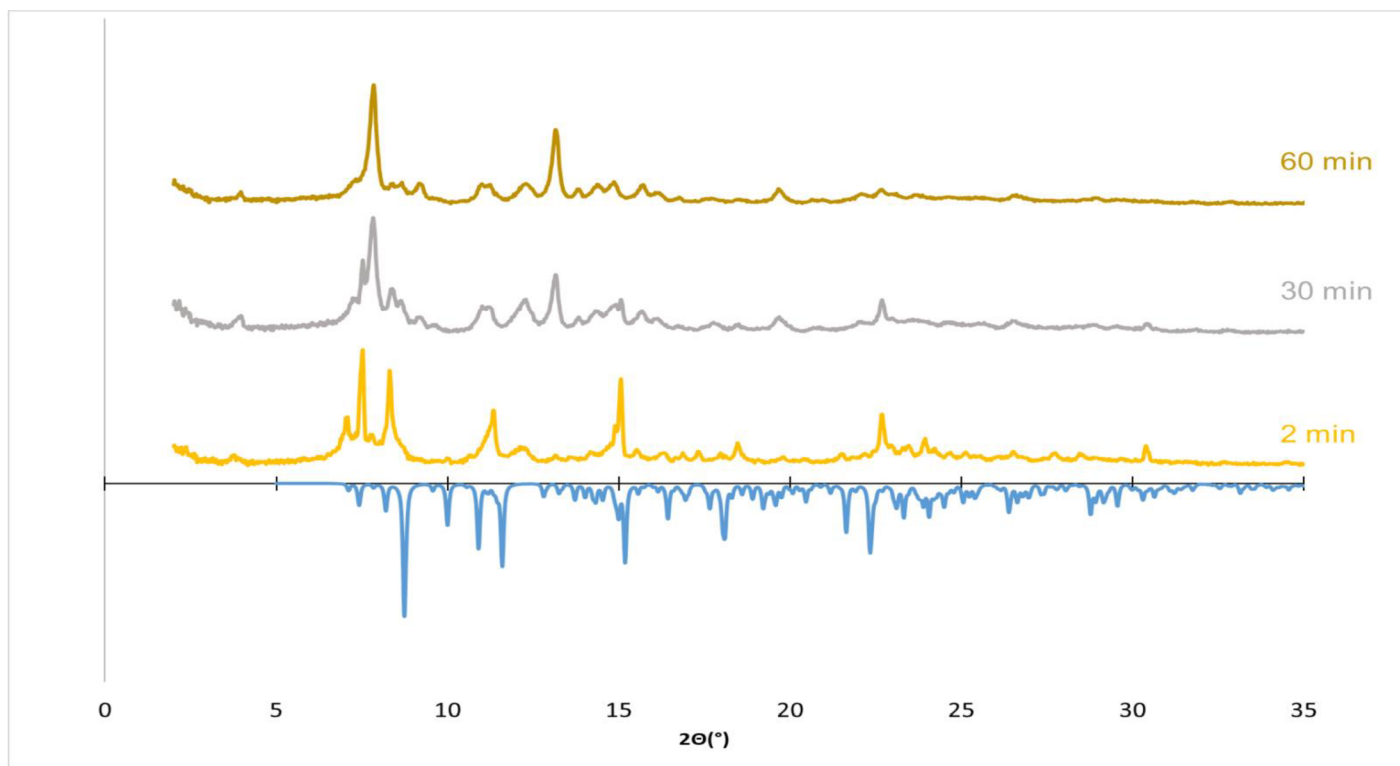
Obr. 52 FTIR záznam sloučeniny K2

Přílohy 4 Parametry RTG struktur

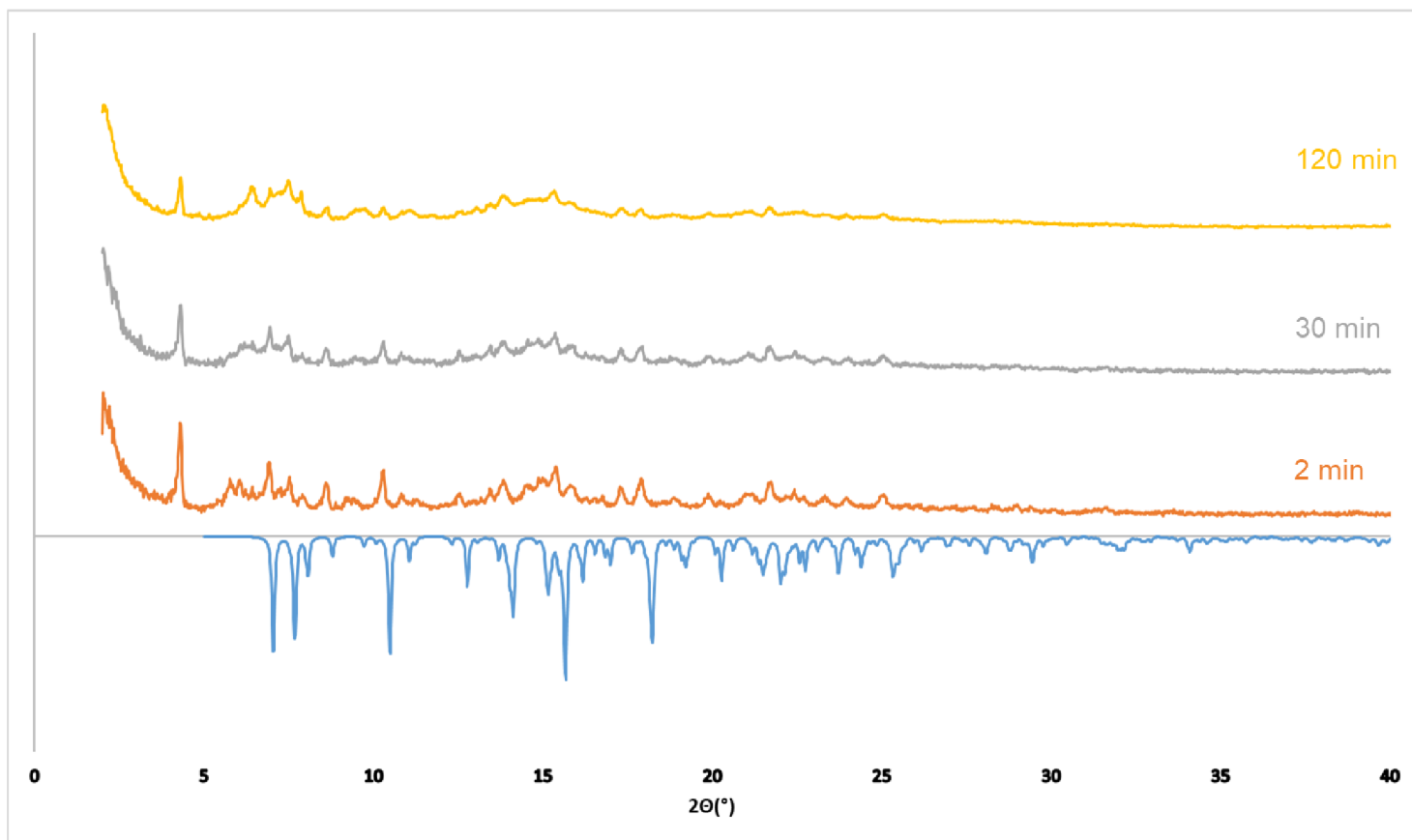
Tabulka 6 Parametry molekulových struktur prekurzoru P4 a komplexů K4Cl₂ a K4(CN)₂

	P4	K4Cl ₂	K4(CN) ₂
Empirical formula	C ₁₃ H ₁₁ Cl ₂ N	C ₆₉ H ₆₃ Cl ₁₀ N ₅ Ni	C ₈₅ H ₇₄ N ₇ NiO _{0.5}
Formula weight	252.13	1375.45	1260.22
Temperature/K	274.1(9)	100.00(12)	100.0(3)
Crystal system	orthorhombic	monoclinic	monoclinic
Space group	Cmce	P2 ₁ /c	P2 ₁ /c
a/Å	26.9145(5)	23.8476(4)	21.9195(4)
b/Å	19.3337(3)	11.0688(3)	13.1848(2)
c/Å	14.4760(3)	24.8820(4)	25.5564(4)
α/°	90	90	90
β/°	90	93.114(2)	113.550(2)
γ/°	90	90	90
Volume/Å ³	7532.7(2)	6558.3(2)	6770.8(2)
Z	24	4	4
ρ _{calc} /cm ³	1.334	1.393	1.236
μ/mm ⁻¹	4.406	4.53	0.816
Goodness-of-fit on F ²	1.073	1.029	1.061
Final R indexes [I>=2σ (I)]	R ₁ = 0.0356, wR ₂ = 0.1024	R ₁ = 0.0877, wR ₂ = 0.2456	R ₁ = 0.0568, wR ₂ = 0.1262
Final R indexes [all data]	R ₁ = 0.0413, wR ₂ = 0.1070	R ₁ = 0.1025, wR ₂ = 0.2623	R ₁ = 0.0755, wR ₂ = 0.1348
Largest diff. peak/hole / e Å ⁻³	0.20/-0.23	1.81/-0.89	0.33/-0.39

Přílohy 5 PXRD záznamy



Obr. 53 Práškový rentgenostrukturní záznam komplexu K_4Cl_2



Obr. 54 Práškový rentgenostrukturní záznam komplexu $K_4(CN)_2$

Přílohy 6 Výpočty programu SHAPE 2.1

Tabulka 7 Odchytky reálných tvarů koordinačních polyedrů komplexů K_4Cl_2 a $K_4(CN)_2$ od ideálních tvarů vypočtené pomocí programu SHAPE 2.1. Vysvětlivky: HP-7 = heptagon, HPY-7 = hexagonální pyramida, PBPY-7 = pentagonální bipyramida, COC-7 = oktaedr s přidaným vrcholem, CTPR-7 = trigonální prisma s přidaným vrcholem, JPBPY-7 = Johnsonova pentagonální bipyramida J13, JETPY-7 = Johnsonova prodloužená trojúhelníková pyramida J7.

Červeně zvýrazněné hodnoty odpovídají nejmenší odchylce.

Tvar	HP-7	HPY-7	PBP-7	COC-7	CTPR-7	JPBPY-7	JETPY-7
K_4Cl_2	35.073	25.974	0.319	7.977	6.376	5.562	24.548
$K_4(CN)_2$	34.135	24.550	0.180	7.963	6.287	2.822	24.368

Tabulka 8 Odchytky reálných tvarů koordinačních polyedrů dusíkových donorových atomů komplexů K_4Cl_2 a $K_4(CN)_2$ od ideálních tvarů vypočtené pomocí programu SHAPE 2.1. Vysvětlivky: PP-5 = pentagon, vOC-5 = oktaedr s volným vrcholem, TBPY-5 = trigonální bipyramida, SPY-5 = sférická čtvercová pyramida, JTBPY5 = Johnsonova trigonální bipyramida J12

Červeně zvýrazněné hodnoty odpovídají nejmenší odchylce.

Tvar	PP-5	vOC-5	TBPY-5	SPY-5	JTBPY-5
K_4Cl_2	0.059	31.856	36.806	33.051	37.038
$K_4(CN)_2$	0.098	31.716	36.645	32.881	36.891