

UNIVERZITA KARLOVA
Přírodovědecká fakulta

Studijní program: Chemie
Studijní obor: Anorganická chemie



Bc. Petr Vosáhlo

Homologické ferrocenové fosfiny

Homologous ferrocene phosphines

Diplomová práce

Vedoucí diplomové práce: prof. RNDr. Petr Štěpnička, Ph.D., DSc.

Praha 2018

Tato práce vznikla za podpory Grantové agentury České republiky (projekt č. 15–11571S).

Prohlášení

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

Jsem si vědom toho, že případné využití výsledků, získaných v této práci, mimo Univerzitu Karlovu v Praze je možné pouze po písemném souhlasu této univerzity.

V Praze dne 14. května 2018.

Poděkování

Na tomto místě bych chtěl poděkovat svému školiteli prof. RNDr. Petru Štěpničkovi, PhD., DSc. za jeho nekonečnou trpělivost, vřelý přístup a podnětné připomínky během psaní této práce. Rád bych poděkoval i RNDr. Karlu Škochovi, Ph.D. za uvedení do laboratorní praxe a také celému kolektivu laboratoře za vytvoření příjemných pracovních podmínek.

Velké díky také patří mé rodině za plnou podporu během celého mého studia.

Název práce: Homologické ferrocenové fosfiny

Autor: Bc. Petr Vosáhlo

Katedra: Katedra anorganické chemie

Vedoucí diplomové práce: prof. RNDr. Petr Štěpnička, Ph.D., DSc.

Abstrakt:

Tato práce popisuje přípravu a koordinační chování ferrocenových difosfinů odvozených od 1,1'-bis(difenylfosfino)ferrocenu (dppf). Dppf je jeden z nejúspěšnějších ferrocenových ligandů, který byl použit v řadě reakcí katalyzovaných přechodnými kovy. V této práci je popsána příprava analogických ligandů, které obsahují jednu dialkylfosfinovou skupinu a jednu (difenylfosfino)methylovou skupinu. Všechny ligandy byly oxidovány pomocí KSeCN na příslušné fosfinoselenidy. Tyto fosfinoselenidy byly využity pro zjištění elektron-donorových vlastností pomocí ^{31}P NMR spektroskopie měřením interakční konstanty $^1J_{\text{SeP}}$. Koordinační chování připravených ligandů bylo studováno na palladnatých komplexech, ve kterých ligandy tvořily jak chelátové komplexy, tak i ligandem přemostěné dimerní komplexy. Tato studie otevírá cestu k přípravě potenciálně katalyticky aktivním komplexům.

Klíčová slova: ferrocen, fosfiny, homologické ligandy, palladnaté komplexy, strukturní analýza.

Title: Homologous ferrocene phosphines

Author: Bc. Petr Vosáhlo

Department: Department of Inorganic Chemistry

Supervisor: prof. RNDr. Petr Štěpnička, Ph.D., DSc.

Abstract:

This thesis describes the synthesis and coordination behaviour of ferrocene diphosphines derived from 1,1'-bis(diphenylphosphino)ferrocene (dppf). Dppf is one of the most successful ferrocene ligands, which can be used in various metal-catalyzed reactions. This study aimed to prepare analogous ligands with one dialkylphosphino substituent and one (diphenylphosphino)methyl group. These ligands were oxidized by KSeCN to afford the corresponding phosphinoselenides. The phosphinoselenides were used to assess sigma-donor abilities by measuring the coupling constant $^1J_{\text{SeP}}$ via ^{31}P NMR spectroscopy. Lastly, the coordination behaviour of these ligands in palladium complexes was studied. The homologous ligands usually formed a mixture containing a chelate complex and dimeric species with *trans*-coordinated ligands.

Key words: ferrocene, phosphines, homologous ligands, palladium(II) complexes, structure elucidation.

Obsah

1	Úvod.....	7
1.1	Cíle práce	20
2	Výsledky a diskuze.....	21
2.1	Příprava difosfinů, fosfinselenidů a palladnatých komplexů.....	21
2.2	Strukturní analýza	29
3	Závěr.....	35
4	Experimentální část	36
4.1	Obecná část	36
4.2	Syntetická část	40
5	Seznam použitých zkratk.....	58
6	Seznam použité literatury	59

1 Úvod

Reakce katalyzované přechodnými kovy zaznamenaly v posledních desetiletích obrovský rozvoj. Využívají se jak při přípravě speciálních, často farmaceutických, látek i v průmyslových velkovýrobách. Moderní katalyzátory jsou vyvíjeny tak, aby měly co největší specifickou aktivitu, byly levné (vzhledem ke ceně produktu) a bylo je možné snadno oddělit od produktů.

Základní dělení katalyzátorů je na katalyzátory heterogenní a homogenní. Heterogenní katalyzátory jsou zpravidla pevné a katalyzovaná reakce tak probíhá pouze na styku fází, přičemž reaktanty a produkty jsou buď v kapalně nebo plynné fázi. Takový katalyzátor musí mít co největší povrch, aby zaručil podobné výsledky jako homogenní katalyzátor. Často proto bývá katalyticky aktivní kov nanesen na inertním nosiči (silikáty, aluminosilikáty, aktivní uhlí, apod.) v tenké, ideálně několikaatomární vrstvě, tak aby byl maximálně využit jeho potenciál. Hlavními výhodami heterogenních katalyzátorů je jejich snadná separace a regenerace a také vyšší teplotní i chemická odolnost. Díky tomu našla heterogenní katalýza široké uplatnění v průmyslových aplikacích.¹

Na druhé straně homogenní katalyzátory se nacházejí ve stejné fázi jako reaktanty a produkty – nejčastěji tedy ve fázi kapalně. Dokonalé promísení katalyzátoru a reaktantů usnadňuje průběh reakce a také použitím definovaného molekulového katalyzátoru lze snáze sledovat průběh a popisovat mechanismy katalytického děje. Hlavní výhodou homogenních katalyzátorů oproti heterogenním je vyšší substrátová a produktová selektivita již za mírnějších podmínek a široká variabilita systému ligand-kov. Právě volba ligandu nejvíce ovlivňuje katalytickou aktivitu v dané reakci.²

Oba typy katalýzy mají své výhody a nevýhody, a právě snaha zkombinovat jejich výhody vedla k vytvoření alternativních postupů a forem katalýzy. Jedním z nich je použití stabilizovaných nanočástic v roztoku, kde lze zaručit jeden z největších poměrů mezi reaktivním povrchem a celkovým objemem.³ Naplňuje tak jeden z hlavních cílů katalyzátoru: nízká relativní cena je zajištěna použitím menšího množství drahého kovu při zachování velkého reaktivního povrchu. Další možností je deponování homogenního katalyzátoru na pevný nosič, např. silikagel nebo vhodný polymer.^{4,5} Navázáním na nosič však může katalyzátor ztratit svou selektivitu vůči substrátu a produktu a také bylo běžně pozorováno vymývání takto navázaného katalyzátoru. Atraktivním přístupem je i použití

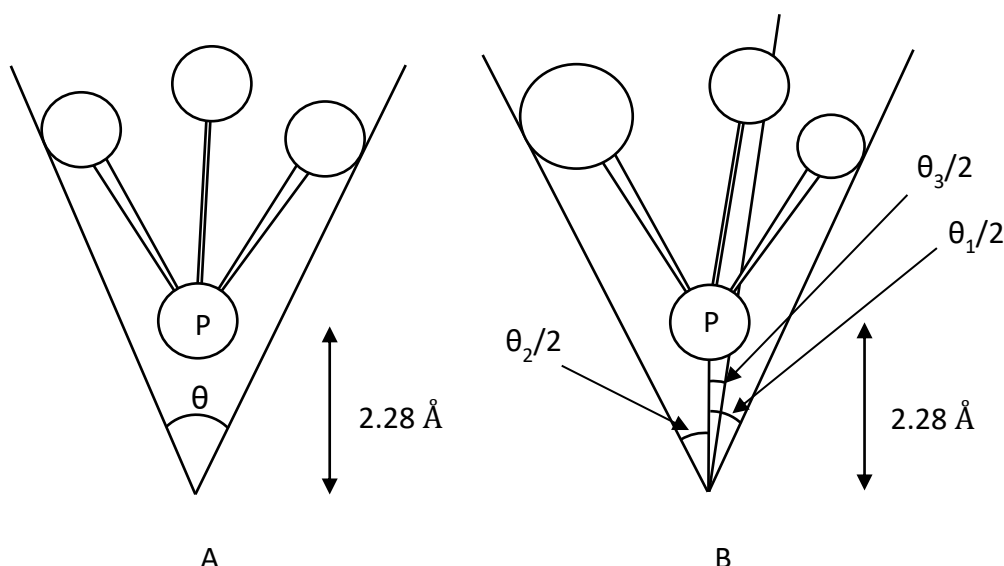
bifázové katalýzy v systému dvou nemísitelných kapalin, obvykle organické rozpouštědlo/voda nebo organické rozpouštědlo/iontová kapalina.^{6,7} V takovémto případě bývá katalyzátor dobře rozpustný ve vodě nebo iontové kapalině a v dělicí nádobě pak lze snadno oddělit organické produkty přítomné v organické fázi. Další variantou bifázové katalýzy je systém organické rozpouštědlo/fluorové rozpouštědlo.^{8,9} Vhodně zvolený systém tohoto typu obsahuje dvě fáze pouze za laboratorní teploty, při zvýšené teplotě se fáze smísí a reakce probíhá homogenně. Následným ochlazením lze znovu oddělit organickou fázi obsahující výchozí látky a produkty a fluorové rozpouštědlo obsahující katalyzátor imobilizovaný prostřednictvím perfluorovaných ligandů.

V dalším textu bude věnována bližší pozornost homogenní katalýze, konkrétně ligandům, protože jak bylo zmíněno výše, právě volba ligandu může výrazně ovlivnit aktivitu a selektivitu katalyzátoru. Jako velmi dobré ligandy v mnoha prakticky významných katalytických dějích využívající měkké kovy se ukázaly být fosfinové ligandy. Podle Pearsonovy teorie tvrdých a měkkých kyselin a bází HSAB se fosfiny řadí mezi typické měkké báze.¹⁰ Volbou substituentů na fosforu lze měnit jejich stericnou náročnost, σ -donorové a π -akceptorové vlastnosti a dokonce lze volbou tří různých substituentů vytvořit chirální fosfinový ligand s využitím v asymetrické katalýze.

Klíčové vlastnosti fosfinového ligandu z hlediska jeho koordinační chemie a katalytických vlastností jsou elektronová bohatost a stericná náročnost. Bylo vytvořeno několik způsobů, jak mezi sebou porovnávat ligandy vzhledem k jejich elektronickým vlastnostem. Prvním a tradičním způsobem je měření infračervených spekter komplexů $[\text{Ni}(\text{CO})_3\text{L}]$ a následné korelace vlnočtů vibrací karbonylových skupin ν_{CO} (A_1) s elektronovými donor-akceptorovými vlastnostmi ligandu.¹¹ Obdobnou korelaci lze pozorovat i u komplexů typu *trans*- $[\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}(\text{L})_2]$, jejichž hlavní výhodou (oproti prvním jmenovaným) je nižší toxicita.¹² Měření elektronických vlastností fosforu lze také pomocí NMR spektroskopie, přesněji měřením interakčních konstant mezi fosforem a dalším NMR aktivním prvkem, např. ^{11}B , ^{77}Se a ^{195}Pt . Poměrně snadno se připravují fosfinoselenidy a následné měření interakční konstanty mezi jádry ^{31}P a ^{77}Se , které velmi dobře koreluje s elektronickými vlastnostmi (bazicitou) fosfinu.^{13,14} Je však třeba mít na paměti, že interakční konstanta $^1J_{\text{SeP}}$ spíše vypovídá o s charakteru volného elektronového páru atomu fosforu a je tudíž ovlivněna jak elektronovou bohatostí jednotlivých

substituentů, tak i sterickými vlivy, zejména úhlem $[C-P-C]$. Se zvětšujícím se úhlem $C-P-C$ klesá s charakter a zvyšuje se bazicita fosfinu.

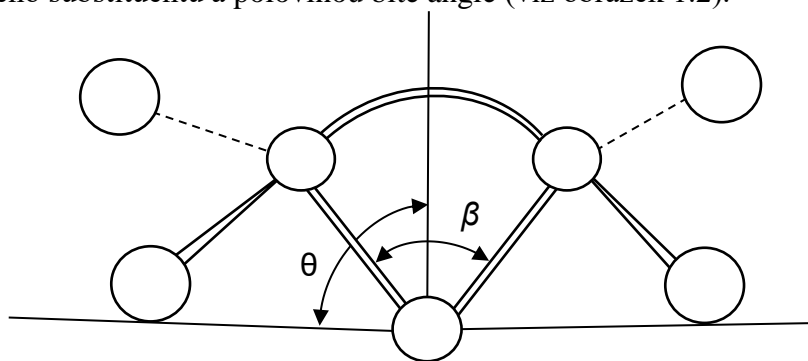
Druhou klíčovou charakteristikou fosfinových ligandů je jejich sterická náročnost. Jedním ze základních parametrů popisujících tuto vlastnost je Tolmanův vrcholový úhel θ , který byl definován pro fosfinové ligandy se třemi stejnými substituenty.¹⁵ Tento úhel je v podstatě vrcholový úhel kužele s vrcholem v hypotetickém atomu kovu ve směru vazby $P-M$ a vzdálenosti 2.28 \AA od atomu fosforu. Plášť kužele obepíná celý ligand, resp. jeho nejvzdálenější části dané van der Waalovým poloměrem krajních atomů (viz obrázek 1.1, **A**). Pro nesymetricky trisubstituované fosfiny bylo původní pravidlo upraveno a vrcholový úhel se vypočítal dle rovnice: $\theta = (2/3) \cdot (\theta_1/2 + \theta_2/2 + \theta_3/2)$, kde $\theta_1/2$, $\theta_2/2$ a $\theta_3/2$ jsou dílčí úhly mezi každým substituentem a spojnici vazby fosfor–kov viz obrázek 1.1, **B**.¹⁶



Obrázek 1.1: A – Tolmanův vrcholový úhel pro sloučeniny typu PR_3 ; B – Tolmanův vrcholový úhel pro nesymetricky substituované fosfiny typu $PR^1R^2R^3$.

Tolmanův vrcholový úhel je snadno určitelný pro monodentátní ligandy, široké uplatnění však našly i bidentátní chelatující ligandy. U těchto ligandů má větší smysl určovat jiný parametr tzv. bite angle β , který je v podstatě úhlem mezi vazbami $P-M$ v chelátovém kruhu (viz obrázek 1.2). Vliv velikosti tohoto parametru na katalytickou aktivitu komplexů je široce studovanou záležitostí. Některé katalytické reakce, jako třeba niklem katalyzovaná hydrokyanace, prakticky neprobíhá s ligandy s bite angle menším než 100° .¹⁷ Jiným příkladem je kopolymerizace ethylenu a oxidu uhelnatého, kde našli

uplatnění naopak difosfinové ligandy s jednoatomovou spojkou, jež přirozeně vytváří komplexy s ostrým bite angle.¹⁸ V této reakci se kromě těchto ligandů uplatnily pouze ty, které zároveň obsahovaly stéricky náročné substituenty na atomech fosforu, jako *tert*-butyl nebo 2,6-diisopropylfenyl. Aby byly postihnuty i tyto stérické parametry fosfinových substituentů u bidentátních ligandů, byl pro ně stanoven způsob měření Tolmanova úhlu θ , který v tomto případě odpovídá úhlu mezi vnějšími částmi fosfinového substituentu a polovinou bite angle (viz obrázek 1.2).

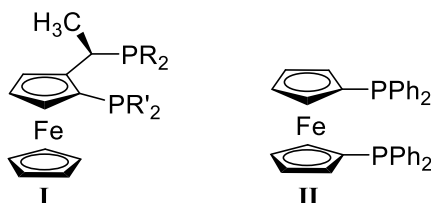


Obrázek 1.2: Schématické znázornění měření bite angle β a Tolmanova úhlu θ pro komplex s bidentátními ligandy.

U bidentátních fosfinových ligandů jsou důležité jak substituenty na fosforu, tak samozřejmě i organický skelet molekuly, zejména jeho spojovací část. Ta může být realizována prostým uhlovodíkovým řetězcem (běžně 1-4 CH₂ skupin) pro flexibilní uspořádání nebo například 1,2-fenylenovou spojkou pro rigidní konstrukci. Jako velmi úspěšný motiv pro stavbu ligandů se ukázal být ferrocen. Ten má poměrně rigidní koplanární uspořádání cyklopentadienylů, které se zároveň mohou vůči sobě prakticky volně otáčet. Disubstituovat ferrocen je možné dvěma způsoby, buď do poloh 1,2 nebo poloh 1 a 1'. Pokud zavedeme na ferrocen dvě různé donorové skupiny do poloh 1,2, získáme chirální ligand. Příkladem takového komerčně úspěšného ligandu je rodina ligandů Josiphos (**I**, obrázek 1.3), které našly uplatnění ve svých komplexech s Pd, Ir, Ru, Rh a dalšími kovy jako efektivní asymetrické hydrogenační katalyzátory.¹⁹

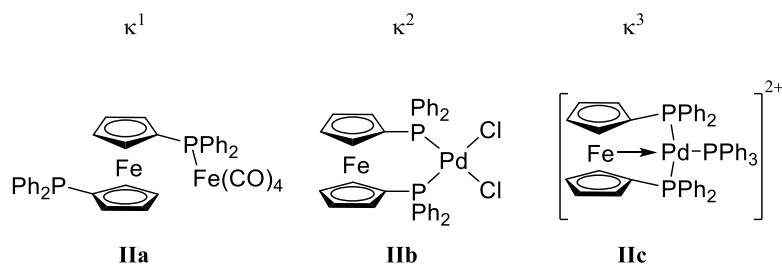
Zavedením dvou různých substituentů na ferrocen do poloh 1,1' chirální látka nevzniká, protože jednotlivé kruhy se vůči sobě mohou prakticky volně otáčet. U samotného ferrocenu je rotační bariéra nízká, pouze zhruba 4 kJ/mol.²⁰ Již za běžných podmínek je tudíž tato bariéra volně překonávána a to se příliš nemění ani u řady substituovaných ferrocenů. Nejvýznamnějším ligandem odvozeným od 1,1'-disubstituovaného ferrocenového skeletu je 1,1'-bis(difenylfosfino)ferrocen (dppf,

II, obrázek 1.3). Ten našel uplatnění především jako ligand v palladiem katalyzovaných spojovacích reakcích a pro svoji nízkou cenu a jednoduchou přípravu se stal i vyhledávaným ligandem při snaze nahradit drahé palladium niklem.²¹ V obou případech je prekurzorem katalyticky aktivní částice komplex obsahující dppf jako chelatující ligand: $[\text{PdCl}_2(\text{dppf-}\kappa^2\text{P,P}')]$ ²² (**IIb**, obrázek 1.4) a $[\text{NiCl}_2(\text{dppf-}\kappa^2\text{P,P}')]$.²³



Obrázek 1.3: Příklady komerčně úspěšných ferrocenových ligandů – Josiphos (**I**) a dppf (**II**).

Dppf však není vždy jen bidentátně vázaný ligand. Jsou známy i komplexy, ve kterých se váže monodentátně pouze jednou svojí fosfinovou skupinou, jako například $[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{dppf-}\kappa\text{P})]$ (**IIa**, obrázek 1.4),²⁴ nebo naopak tridentátně dvěma atomy fosforu a atomem železa. První známý komplex tohoto typu je $[\text{Pd}(\text{dppf-}\kappa^3\text{P,P',Fe})(\text{PPh}_3)][\text{BF}_4]_2$ (**IIc**), ve kterém vzniká dativní vazba mezi elektronově deficitním centrálním atomem (Pd) a elektronově bohatým atomem železa.²⁵ Tato vazba je však poměrně slabá a už v prostředí acetonitrilu zaniká, protože je nahrazena vazbou ke koordinovanému acetonitrilu.



Obrázek 1.4: Způsoby a příklady koordinace dppf (**IIa-c**).

Dppf byl z hlediska jeho koordinačního chování studován ve stovkách komplexů kovů 5. až 10. skupiny a zejména komplexy z triády železa byly úspěšně testovány v řadě katalytických reakcí.^{26,27} Obrovský úspěch tohoto ligandu vedl k mnoha modifikacím jeho základní struktury. Jedním ze způsobů modifikace molekuly dppf je navázání dalších skupin na ferrocenový skelet. A to buď skupin, které obsahují další donorový atom, nebo skupin vnášejících do ligandu chiralitu, případně obojí najednou.

Pokud nechceme další substitucí u dppf vytvořit chirální ligand, musíme zavádět stejné substituenty, tedy difenylfosfinovou skupinu. Zavedením jedné difenylfosfinové

skupiny byl připraven 1,1',2-tris(difenylfosfino)ferrocen (**III**) a izomerní 1,1',3 tris(difenylfosfino)ferrocen (**IV**).²⁸ Oba ligandy byly komplexovány reakcemi s palladnatým prekurzorem [PdCl₂(COD)] (COD = 1,5-cyklooktadien). Látka **III** poskytla s jedním ekvivalentem tohoto palladnatého komplexu dva isomerní produkty, protože chelátový kruh se může tvořit jak s účastí fosfinových substituentů v polohách 1,1' (látka **IIIa**), tak i v polohách 1,2 (látka **IIIb**).²⁹ Obdobnou izomerii nelze pozorovat v případě ligandu **IV**, protože vzdálenost mezi fosfíny v polohách 1 a 3 je příliš velká pro tvorbu chelátového kruhu. Při reakci s jedním ekvivalentem palladnatého prekurzoru tak ligand **IV** poskytl pouze jediný produkt, komplex **IVa**, ale za poměru ligand/kov = 2/3 obdobná reakce vedla k látce **IVb**, ve které se ligand váže zároveň jako chelatující i můstkující (viz schéma 1.1).²⁹

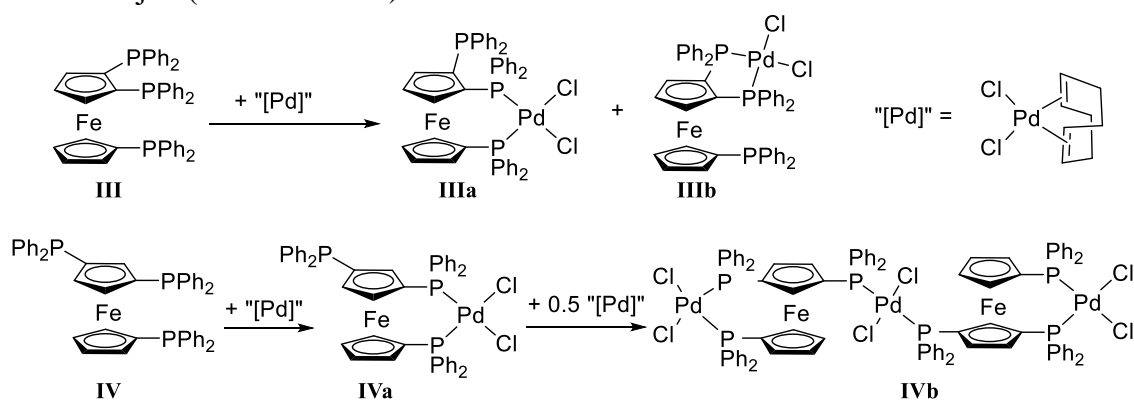


Schéma 1.1: Zobrazení ferrocenových trifosfinů **III** a **IV** a odpovídajících komplexů **IIIa-b** a **IVa-b** vzniklých reakcí s [PdCl₂(COD)] (nahore).

Z ferrocenových tetrafosfinů byl připraven 1,1',3,3'-tetrakis(difenylfosfino)ferrocen (**V**, schéma 1.2), který umožňuje pouze chelataci fosfinovými skupinami v polohách 1 a 1', resp. 3 a 3'. Obdobně jako v případě látky **IV** nelze připravit chelát s účastí fosfinových substituentů v polohách 1,3. Při reakci ligandu **V** s [PdCl(η³-allyl)]₂ v prostředí chloroformu byla pozorována eliminace allylchloridu a následná oxidativní adice chloroformu za vzniku komplexu **Va**. Komplex přechodně vzniklý reakcí ligandu **V** a tohoto palladnatého prekurzoru v toluenu byl použit při katalytické reakci thiofenolu s 2-chlorpyridiny za vzniku fenyl-2-pyridylthioetheru. Při studiu mechanismu byly postulovány klidové stavy katalytického systému (sloučenina typu **Vb**, schéma 1.2) a pomocí kvantových výpočtů byla zjištěna preference tvorby C–S vazby při reduktivní eliminaci, oproti tvorbě vazeb S–H nebo S–S.³⁰

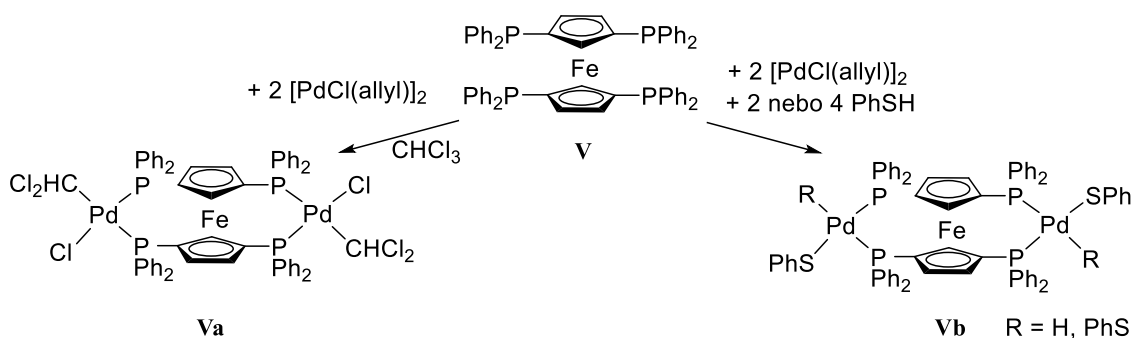


Schéma 1.2: Ferrocenový tetrafosfin **V** a palladnaté komplexy **Va-b**.

I přestože byly popsány ferrocenové fosfiny s více než dvěma fosfinovými substituenty, Běžnějším přístupem modifikace struktury dppf je zavedení jiného (nefosfinového) substituentu. Takový substituent vnáší do ligandu chiralitu, ať už je sám o sobě chirální nebo není. Příkladem ve ferrocenové chemii běžného chirálního substituentu je 1-methyl-1-(*N,N*-dimethylamino)methyllová skupina. Při zavedení tohoto substituentu na ferrocenové jádro vzniká chirální [1-(*N,N*-dimethylamino)ethyl]ferrocen, známý jako Ugiho amin (látka **VI**, schéma 1.3).³¹ Právě tento chirální substituent byl využit jako stereoselektivní ortho-dirigující skupina při lithiaci tohoto aminoferrocenu. Následnou reakcí s chlordinofosfinem vznikl ligand **VIb**, který byl úspěšně testován např. v palladiem katalyzované reakci vinyl bromidu s (1-fenylethyl)magnesiumbromidem.³² Tento ligand je však častěji využit jako meziprodukt při přípravě chirálního ligandu Josiphos (**I**, schéma 1.3), jednoho z nejznámějších chirálních ferrocenových difosfinů.¹⁹

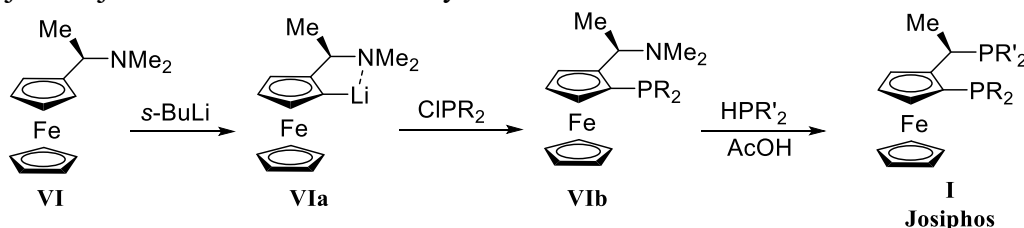


Schéma 1.3: Příprava chirálního ferrocenového fosfinoaminu (**VIb**) a difosfinu Josiphos (**I**) z Ugiho aminu (**VI**).

Ugiho amin (**VI**) při reakci s dvěma ekvivalenty *n*-butyllithia v prostředí *N,N,N',N'*-tetramethylethylendiaminu (TMEDA), který zvyšuje reaktivitu *n*-butyllithia a navíc stabilizuje lithiovaný meziprodukt, poskytuje meziprodukt **VIc**. Následná reakce dilithiovaného meziproduktu s chlordinofosfinem poskytuje chirální difosfinový ligand **VIb** (schéma 1.4).³³ V průmyslové praxi je mnohem rozšířenější použití

tetrasubstituovaného ferrocenu vycházejícího z 1,1'-bis((*N,N*-dimethylamino)fenylmethyl)ferrocenu (látka **VI**), který po dvojnásobné ortho-lithiaci a reakci s chlordifenyfosfinem poskytuje chirální difosfin nazývaný Mandyphos (**VIIb**).³⁴ Ligand **VIIb** je komerčně dostupný v mnoha variantách s různými substituenty na fosfinových skupinách a například ve rhodiem katalyzované asymetrické hydrogenaci vykazuje velmi dobré výtěžky i stereoselektivitu.^{19,35}

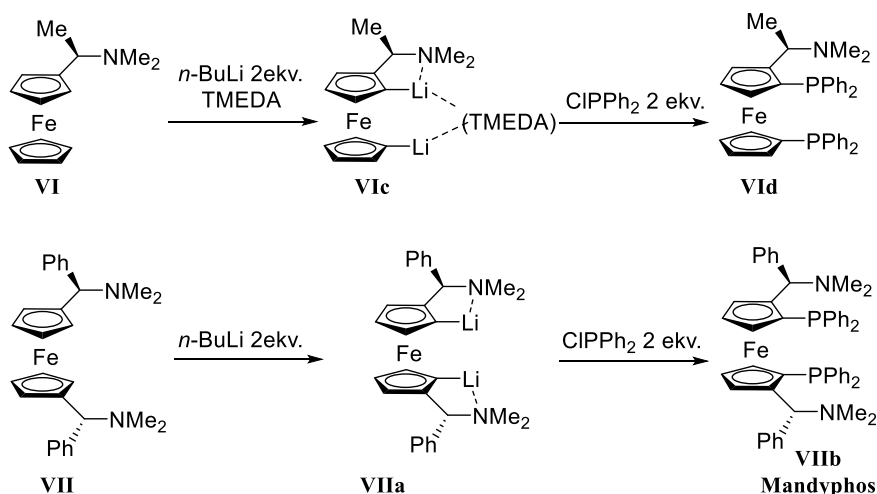


Schéma 1.4: Příklady syntézy difosfinových ligandů s (dimethylamino)methylovou skupinou (**VIIb** a **VIIIb**) vycházející z aminoferrocenu **VI** a z diaminoferrocenu **VII**.

Dalším častým chirálním substituentem na ferrocenu je substituovaný dihydrooxazol, který je podobně jako (dimethyl)aminomethylový substituent efektivní ortho-dirigující skupinou při lithiacích. Příprava chirálního dioxazolyl-difosfinového ligandu (látka **VIII**) je obdobná jako v případě ligandu Mandyphos (látka **VIIa**). Zajímavější je ovšem jeho koordinační chování. Při reakci s jedním ekvivalentem palladnaté soli tvoří *P,P'*-chelát (**VIIIa**) a *N,P*-chelát (**VIIIb**) v závislosti na jednotlivých diastereoizomerech, vždy je však preferovanější forma komplexu **VIIIb**. Všechny diastereomery reagují s dalším ekvivalentem palladnaté soli za vzniku chelátového komplexu **VIIIc** (viz schéma 1.5).³⁶ Slibné výsledky ukázal ligand **VIII** v palladiem katalyzované asymetrické allylové alkylaci³⁷ a aminaci³⁸.

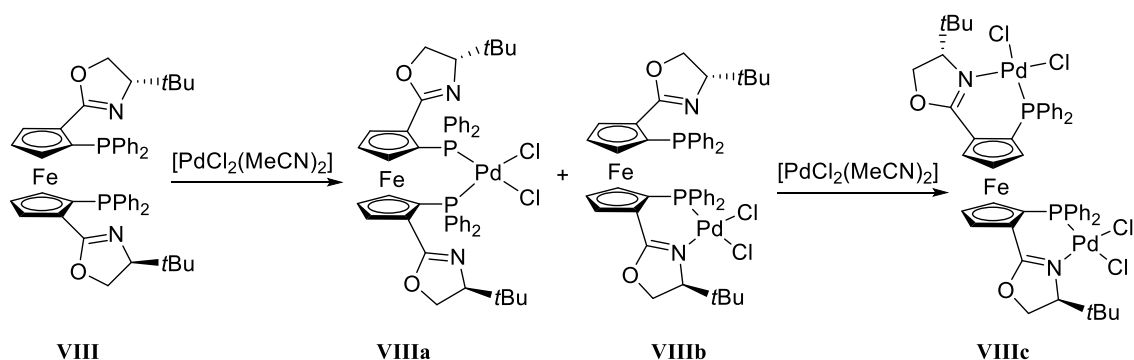


Schéma 1.5: Bis(oxazolyl)-difosfinový ligand (**VIII**) a jeho palladnaté komplexy vznikající reakcí s jedním (**VIIIa-b**) a dvěma (**VIIIc**) ekvivalenty palladnatého prekurzoru.

Další možností tvorby chirálních ligandů je zavedení nechirálních substituentů za vzniku sloučenin planárně chirálních. Velmi zajímavým příkladem je zavedení stéricky náročných skupin do poloh 3 a 3' ve struktuře dppf, které znemožní rotaci cyklopentadienylových kruhů a zároveň brání substitucím v polohách 2. Analoga dppf disubstituovaná v polohách 3 a 3' byla připravena s těmito substituenty: *i*Pr (**IXa**),³⁹ *t*Bu (**IXb**),³⁹ Me₃Si (**IXc**),³⁹ (*i*Pr)₃SiO (**IXd**)⁴⁰ a Ph₃C (**IXe**)⁴¹.

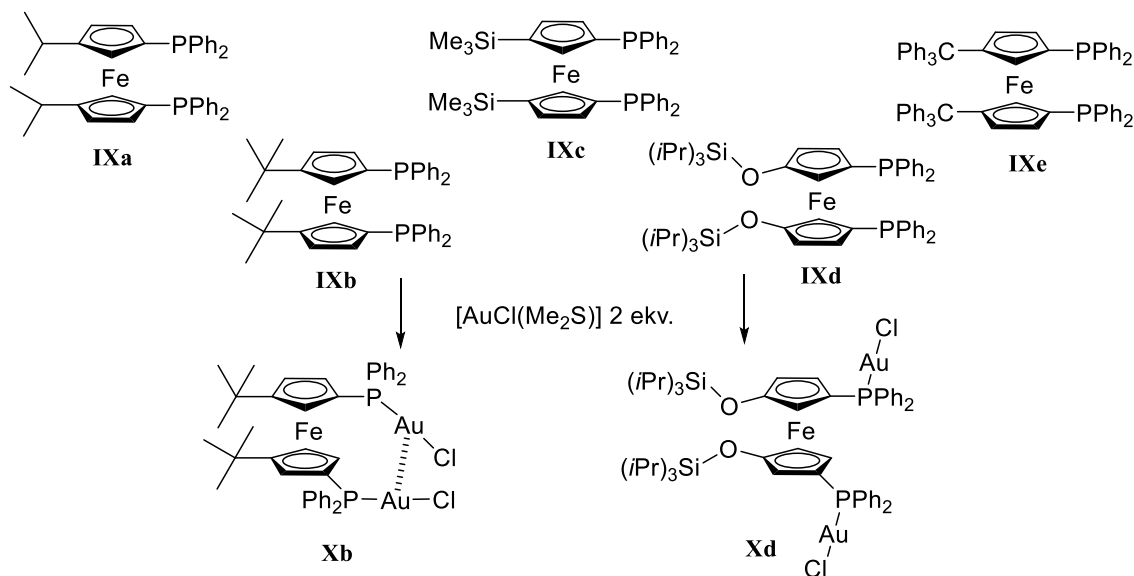


Schéma 1.6: Příklady 3,3'-dialkyl/diarylferrocenyl-1,1'-difosfinů (**IXa-e**) a zlatný komplex s aurofilní interakcí (**Xb**) a bez této interakce (**Xd**).

Přestože jsou substituenty v polohách 3 a 3' relativně vzdálené od donorových atomů, mohou mít vliv na koordinační schopnosti daného ligandu. Příkladem je rozdílné chování ligandů **IXb** a **IXd** při reakci s dvěma ekvivalenty zlatné soli. První jmenovaný ligand s *tert*-butyly v polohách 3,3' tvoří komplex **Xb**, ve kterém byla pozorována

intramolekulární aurofilní interakce.⁴⁰ Zatímco ligand **IXd** díky flexibilnějším substituentům s kyslíkovým můstkem (*i*Pr)₃SiO poskytuje dvojjaderný zlatný komplex **Xb** bez podobné interakce (viz schéma 1.6 dole).

Nejjednodušším a asi nejrozšířenějším způsobem modifikace dppf je náhrada jedné či obou difenylfosfinových skupin za jiné diarylfosfinové nebo dialkylfosfinové skupiny. Tímto způsobem lze velmi snadno a přitom výrazně ovlivnit elektronické a sterické parametry těchto ligandů. Poměrně jednoduše se připravují symetricky disubstituované ligandy, 1,1'-bis(dialkyl/diarylfosfino)ferroceny. Ty se získají lithiací ferrocenu v prostředí TMEDA a následnou reakcí s chlor(dialkyl/diaryl)fosfinem (viz schéma 1.7 nahoře). Tímto způsobem byla připravena řada analogů dppf jejichž příklady jsou uvedeny ve schématu 1.7 dole. Některé z nich jsou dnes stejně jako dppf komerčně dostupné (§).

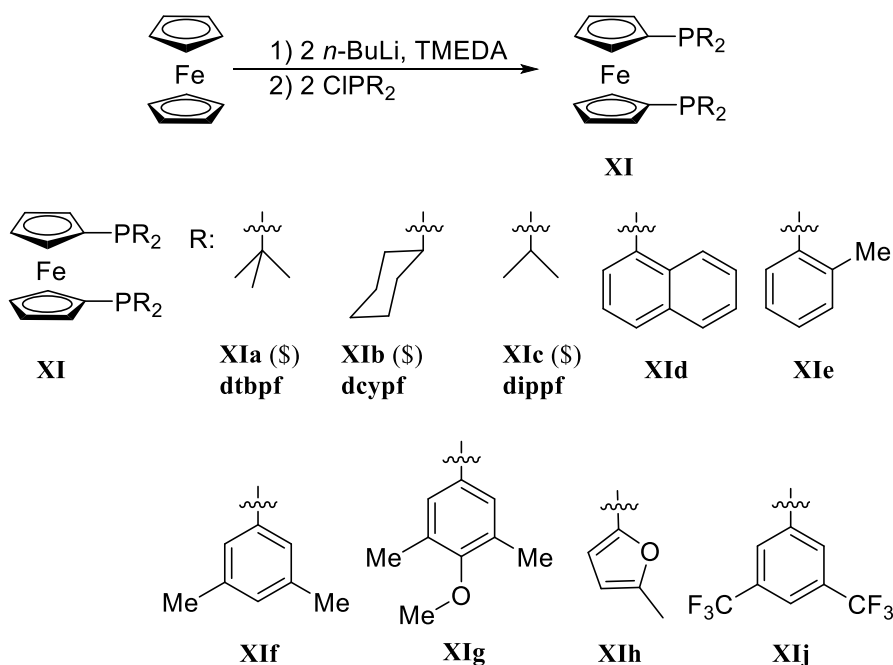


Schéma 1.7: Způsob přípravy 1,1'-bis(dialkyl/diarylfosfino)ferrocenu **XI** (nahore) a příklady substituentů analogů dppf (**XIa-j**) známé z literatury. Látky označené § jsou komerčně dostupné.

Zvláštní pozornost byla věnována ligandům s dialkylfosfinovými skupinami (**XIa-c**), které zvyšují elektronovou bohatost a také sterické nároky difosfinů. V těchto ohledech je nejvýznačnější ligand dtbpf (**XIa**), který vykazuje největší bite angle v řadě komplexů typu [PdCl₂(**XI**)] ze všech publikovaných analogů: 104.2°;⁴² dppf 99.1°.²² Komplex [PdCl₂(**XIa**)] vykázal velmi dobrou aktivitu v Suzukiho-Miyauraově reakci 2-chlor-*m*-xylenu s fenyloboronovou kyselinou, ve které dosahoval výrazně většího

chlor(diaryl/dialkyl)fosfinem za vzniku požadovaného nesymetrického difosfinu (**XIV**, schéma 1.9 nahoře).⁴⁸

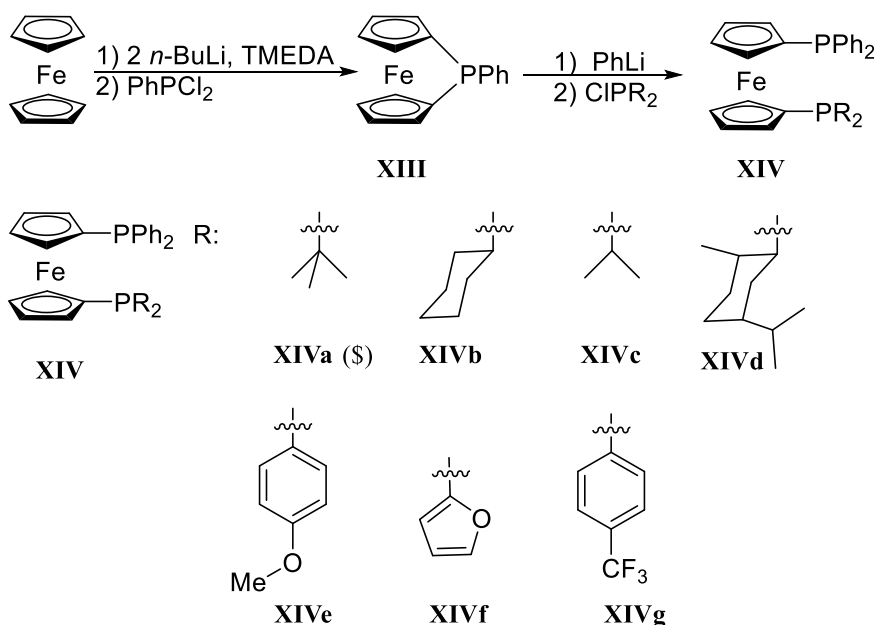
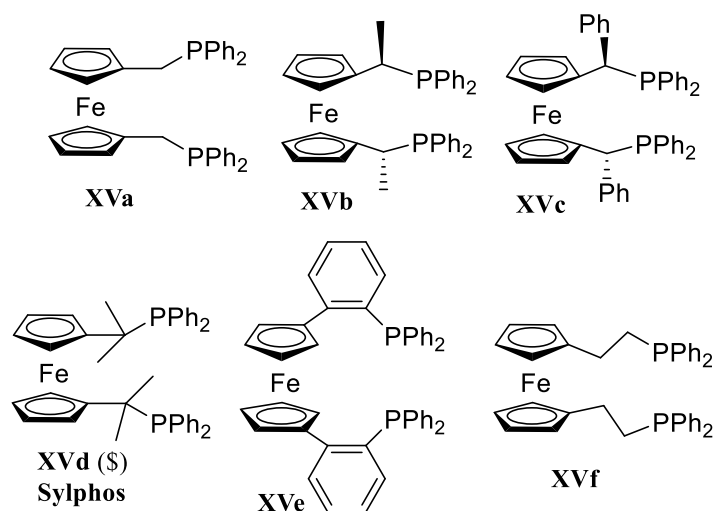


Schéma 1.9: Jeden z postupů přípravy semi analogů dppf **XIV** (nahoře) a vybrané příklady substituentů analogizovaného fosfinu (**XIVa-g**, dole) Symbol \$ označuje komerčně dostupnou látku.

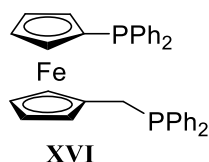
V sérii těchto nesymetricky disubstituovaných ferrocenových difosfinů je nejvíce prostudován ligand nesoucí di-*tert*-butylfosfinovou skupinu (**XIVa**). Například v palladiem katalyzované methoxykarbonylaci oktenu vedoucí k methyl-nonanoátu prokázal poměrně vysokou aktivitu i stereoselektivitu v porovnání se symetrickými ligandy dppf, dtbpf (**XIa**) a dcypf (**XIb**).⁴⁹

Unikatní vlastnosti dppf jako ligandu pravděpodobně vyplývají z flexibility ferrocenového jádra, které volnou rotací a případně i částečným naklápěním cyklopentadienylů umožňuje přizpůsobit se různým kovům a krokům katalytického cyklu. Proto byla připravena i řada homologických fosfinů odvozených od dppf s uhlovodíkovou spojkou mezi ferrocenovým jádrem a fosfinovými skupinami, která by měla ještě zvýšit flexibilitu ligandu. Některé příklady těchto látek (**XVa-f**) jsou uvedeny na obrázku 1.5. Mnohé však byly získány pouze jako volné ligandy bez navazující koordinační nebo katalytické studie. To se netýká ligandu Sylphos (**XVd**), který byl testován v palladiem katalyzované přímé arylaci 3,5-dimethylisooxazolu pomocí 4-chlorbenzonnitrilu, ve které byl v porovnání s dppf a dalšími ferrocenovými i niferrocenovými ligandy výrazně aktivnější.⁵⁰



Obrázek 1.5: Příklady homologických ligandů odvozených od dppf (**XVa-f**).
Symbol \$ označuje komerčně dostupnou látku.

V naší laboratoři byl také připraven jiný semi-homolog dppf desymetrizovaný zavedením methylenové skupiny meziferrocenový skelet a jednu z difenylfosfinových skupin, 1-(difenylfosfino)-1'-[(difenylfosfino)methyl]ferrocen (**XVI**, obrázek 1.6). Tento ligand byl podroben koordinační studii v komplexech s ionty nikelnatými, palladnatými, platnatými a zlatnými. Podrobnější katalytické srovnání s dppf pak bylo provedeno v palladiem katalyzovaných Suzukiho-Miyauraově spojovací reakci bromacetofenonu s arylboronovými kyselinami a při kyanacích arylbromidů. V obou reakcích vykazoval ligand **XVI** v zásadě srovnatelnou katalytickou aktivitu jako dppf.^{51,52}

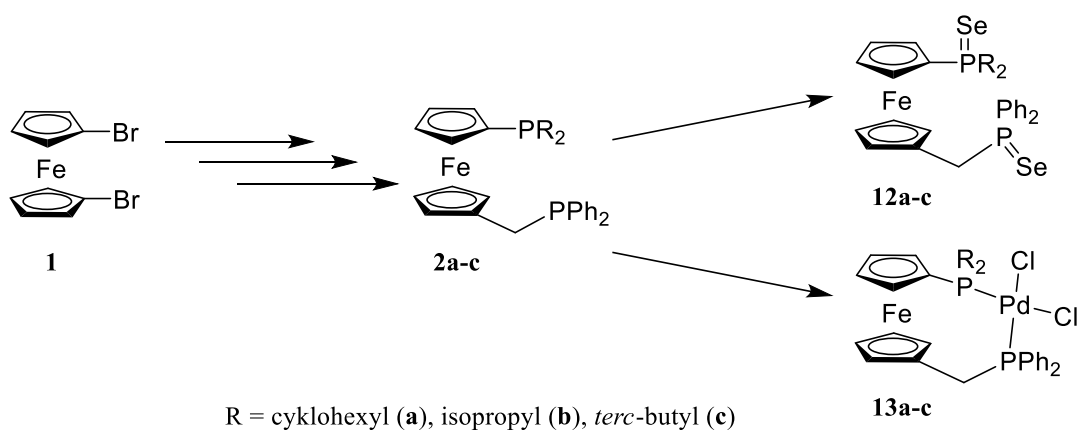


Obrázek 1.6: struktura semi homologického ligandu (**XVI**)
odvozeného od dppf.

1.1 Cíle práce

Cílem této diplomové práce je navázat na poznatky z posledních let a připravit flexibilní ligand s ferrocenovým skeletem nesoucí elektronově bohatou fosfinovou skupinu. Konkrétně si tato práce klade za cíl nalézt optimální cestu přípravy difosfinů **2a-c** vycházející z komerčně dostupného 1,1'-dibromferrocenu (**1**), nesoucí konformačně flexibilní (difenylfosfino)methylovou skupinu a elektronově bohatou dialkylfosfinovou skupinu (alkyl = cyklohexyl, isopropyl, *tert*-butyl). Dalším cílem je zjistit donorové vlastnosti fosfinových skupin prostřednictvím měření interakční konstanty $^1J_{\text{SeP}}$ připravených fosfinselenidů **12a-c** a také porovnat koordinační chování ligandů při přípravě palladnatých komplexů **13a-c**.

Všechny nově připravené meziprodukty i výsledné difosfiny, fosfinselenidy a komplexy by měly být plně charakterizovány pomocí NMR spektroskopie, hmotnostní spektrometrie a elementární analýzy. Pokud to bude možné, měly by být všechny nové krystalické látky strukturně analyzovány pomocí difrakce rentgenového záření na monokrystalu.



2 Výsledky a diskuze

2.1 Příprava difosfinů, fosfinselenidů a palladnatých komplexů

Zavádění prakticky jakékoli fosfinové skupiny přímo na ferrocen je poměrně snadným krokem, pokud se využije reakce vhodného lithio derivátu ferrocenu s alkyl/arylfosfinhalogenidem. Výrazně náročnější je zavedení (difenylfosfino)methylové skupiny. V tomto případě se většinou vychází z hydroxymethylových případně aminomethylových derivátů, které následnou substitucí za fosfinovou skupinu poskytují fosfin s methylenovou spojkou. Cílové ligandy je tedy možné připravit dvěma způsoby lišící se v pořadí zavádění fosfinových skupin (viz schéma 2.1). V první cestě (cesta A) byly nejprve zavedeny dialkylfosfinové skupiny a poté (difenylfosfino)methylová skupina. Tato reakční cesta byla testována pouze pro látky s Cy_2P a $(i\text{Pr})_2\text{P}$ fosfinovými substituenty. Protože byly nejprve zavedeny snáže

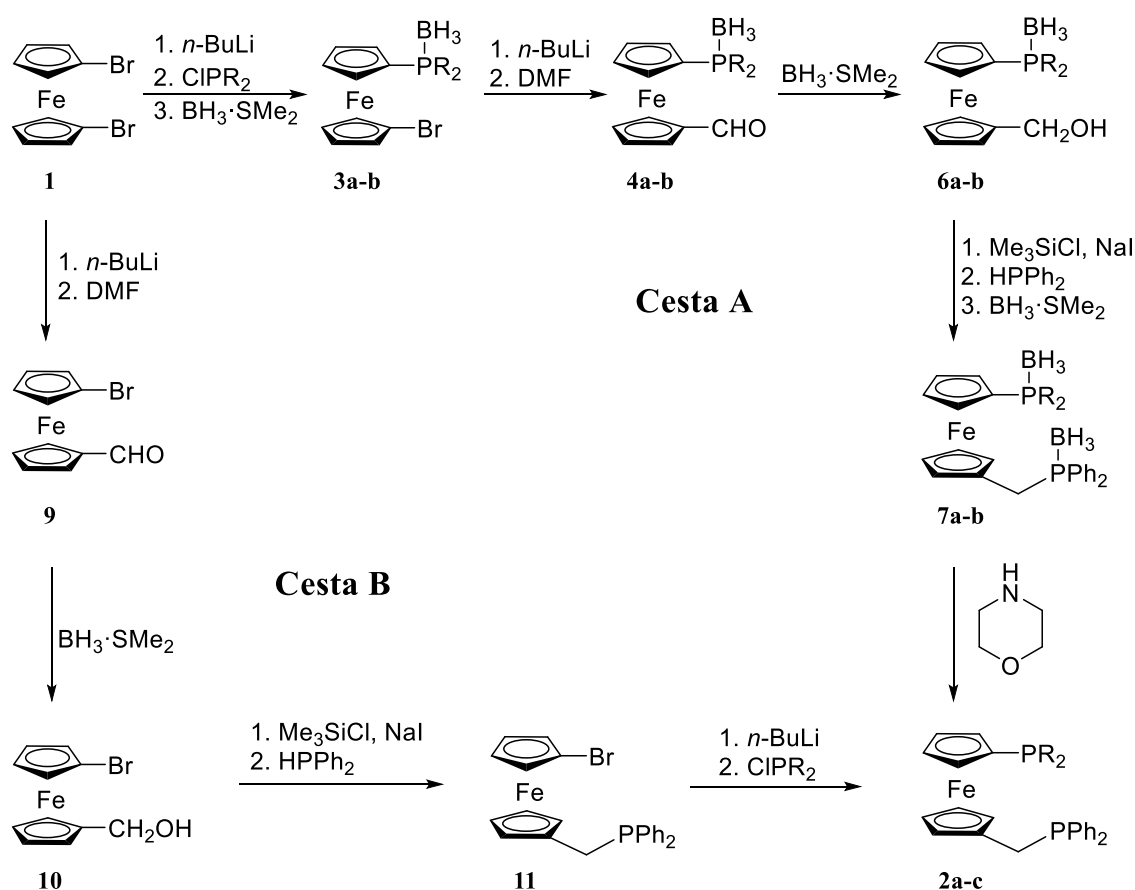


Schéma 2.1: Dva způsoby přípravy ligandů **2a-c** vycházející z 1,1'-dibromferrocenu (**1**), R = cyklohexyl (Cy, **a**), isopropyl (*i*Pr, **b**) a terc-butyl (*t*Bu, **c**).

oxidovatelné dialkylfosfinové skupiny, byly tyto fosfinové skupiny v průběhu další syntézy chráněny tvorbou aduktu s BH_3 .

Konkrétně v prvním kroku reagoval 1,1'-dibromferrocen (**1**) postupně s *n*-butyllithiem (1.0 ekv.), příslušným chlórdialkylfosfinem (1.1 ekv.) a nakonec s aduktem $\text{BH}_3 \cdot \text{SMe}_2$ (1.3 ekv.). Výsledné boranem chráněné fosfinbromidy **3a** a **3b** byly po chromatografii izolovány s výtěžky 89% a 81%. Následně byly tyto fosfinbromidy lithiovány *n*-butyllithiem a vzniklé lithioderiváty byly bez izolace reagovány s bezvodým DMF (*N,N*-dimethylformamid). Po vodném zpracování a chromatografii byly získány příslušné aldehydy **4a** a **4b** s výtěžky 72% a 77%. Reakce byla doprovázena i vznikem malého množství aduktů $\text{FcPCy}_2 \cdot \text{BH}_3$ (**5a**) a $\text{FcP}(i\text{Pr})_2 \cdot \text{BH}_3$ (**5b**) (14% oba), které pocházejí z reakce lithiovaného meziproductu se zdrojem kyselých vodíků. Vznik aldehydu je snadno pozorovatelný změnou barvy produktů z hnědooranžové pro fosfinbromidy **3** na sytě červenou pro aldehydy **4** a také pomocí NMR spektroskopie, neboť ve spektrech se objeví signál CHO skupiny při δ_{H} 10.0 ppm a δ_{C} 194 ppm. Dále byla identita látek ověřena pomocí infračervené (IČ) spektroskopie. V IČ spektrech byl nalezen vibrační pás odpovídající karbonylové vibraci $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1683 \text{ cm}^{-1}$ pro **4a** a $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1686 \text{ cm}^{-1}$ pro **4b**. Pro látky **5a-b** je zase charakteristický signál nesubstituovaného ferrocenového cyklopentadienyly, jenž je v NMR spektrech odlišitelný jako intenzivní singlet při δ_{H} 4.3 ppm a δ_{C} 69.9 ppm (podobné posuny byly určeny i pro $\text{FcPPh}_2 \cdot \text{BH}_3$ δ_{H} 4.1 ppm a δ_{C} 70.1 ppm).⁵³

V dalším reakčním kroku byla aldehydová skupina redukována na alkohol reakcí s aduktem $\text{BH}_3 \cdot \text{SMe}_2$ při teplotě zhruba 0°C , přičemž toto snížení reakční teploty omezuje úplné odredukování kyslíku z molekuly.⁵⁴ Vzniklé primární alkoholy **6a** a **6b** byly izolovány po chromatografii s vysokými výtěžky 95% a 92%. Reakce byla doprovázena opět výraznou barevnou změnou ze sytě červené do žlutooranžové barvy, neboť při ní dochází ke ztrátě konjugace mezi ferrocenovým skeletem a kyslíkatým substituentem. Vznik alkoholů byl patrný také v NMR spektrech, ve kterých byl pozorován signál dubletu při δ_{H} 4.4 ($^3J_{\text{HH}} \approx 5.5 \text{ Hz}$) a singletu při δ_{C} 60.4 náležící nově vzniklé CH_2 skupině. NMR data látky **6a** byla ve shodě s již publikovanými údaji.⁵⁴ U alkoholu **6b** byl zároveň v IČ spektrech pozorován široký vibrační pás hydroxylové skupiny $\nu(\text{O}-\text{H})$ při 3242 cm^{-1} .

V předposledním reakčním kroku cesty A byla provedena substituce hydroxylové skupiny za difenylfosfinovou v prostředí TMSCl/NaI/MeCN, což je reakční krok dobře popsáný v literatuře.⁵⁵ V nadbytku in situ generovaný TMSI (TMSCl + NaI) nejprve reaguje s alkoholem pravděpodobně za vzniku příslušného jododerivátu, který následně podléhá nukleofilní substituci difenylfosfinem.⁵⁶ Tato reakce však vedla k výslednému boranem chráněnému difosfinu pouze asi s 30% výtěžkem (27% **7a**, 33% **7b**). V literatuře je popsáno, že za stejných reakčních podmínek dochází k redukci benzylalkoholů na methylbenzeny.⁵⁷ Obdobné chování bylo pozorováno i v případě reakce alkoholů **6** a to vznikem poměrně silně zastoupeného vedlejšího produktu MefcPR₂·BH₃, který byl izolován s výtěžky kolem 21% (20% **8a**, 22% **8b**). V ³¹P{¹H} NMR spektrech poskytl boranem chráněný difosfin charakteristické rozšířené signály připomínající dublet (δ_P 17.3 pro PPh₂ **7a-b**, δ_P 23.9 pro PCy₂ **7a** a δ_P 31.6 pro P*i*Pr₂ **7b**). V ¹H a ¹³C{¹H} NMR spektrech se vznik chráněného difosfinu projevil dublety CH₂PPh₂ skupiny při δ_H 3.5 (²J_{PH} = 10.4 Hz) a δ_C 28.5 ppm (¹J_{PC} = 34 Hz). Látky **8a-b** zase mají charakteristický signál methylové skupiny δ_H 2.0 ppm, δ_C 14.5 ppm pro **8a** a δ_C 14.8 ppm pro **8b** (podobné posuny byly publikovány pro MefcPPh₂·BH₃; δ_H 1.7 a δ_C 14.2).⁵⁴

V závěrečném kroku syntézy došlo k odstranění chránících skupin z aduktů **7** pomocí morfolinu při teplotě 70 °C přes noc, tedy opět použitím podmínek popsáných v literatuře.⁵⁸ Při odchraňování látky **7b** byla sloučenina **2b** izolována v poměrně dobrém výtěžku 76%. Trochu odlišně se chovala sloučenina **7a** se stericky náročnější dicyklohexylfosfinovou skupinou, která za stejných podmínek poskytla pouze 57% difosfinu **2a** s čistotou 90–95%. Zbylých 5–10% nečistot připadalo na částečně odchráněný derivát BH₃·Cy₂PfcCH₂PPh₂. Proto byl proveden i pokus o deprotekcii pomocí 1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktanu (dabco),⁵⁹ avšak tento postup poskytoval nižší výtěžky i méně čisté produkty pro oba adukty.

Cesta A představující pětikrokovou syntézu poskytla ligandy **2a-b** s výtěžkem pouhých 9% pro **2a**, resp. 14% pro **2b** na výchozí 1,1'-dibromferrocen (**1**). Nejvýznamnější vliv na snížení celkového výtěžku reakce měly poslední dva reakční kroky (nukleofilní substituce a odchraňování). Proto byl namísto optimalizace těchto reakčních kroků cesty A navrhnout nový reakční postup (cesta B), který zavádí citlivou dialkylfosfinovou skupinu až v posledním kroku a vyhýbá se tak nutnému chránění a odchraňování.

V reakční cestě B bylo při přípravě látek **9-11** postupováno podle literatury.⁶⁰ Při přípravě látky **9** byl klasickou lithiací 1,1'-dibromferrocenu (**1**) s *n*-butyllithiem, reakcí s DMF a následným vodným a chromatografickým zpracováním získán čistý aldehyd **9** s výtěžkem 94%, což je o poznání vyšší výtěžek než je ten publikovaný (79%). Redukce aldehydu **9** na alkohol **10** byla provedena obdobně jako v reakční cestě A tedy pomocí aduktu BH₃·SMe₂. Výsledný alkohol **10** byl po chromatografii izolován ve výtěžku 95%, což je opět vyšší výtěžek než ten, který je uveden v literatuře (80%, pozn.: při této reakci však bylo použito Na[BH₄] a výtěžek je vztažen pouze na krystalický produkt).⁶⁰ Nukleofilní substituce alkoholu za difenylfosfinovou skupinu probíhala za stejných podmínek jako v reakční cestě A a podmínek popsanych v literatuře.⁶⁰ Při této reakci byl výtěžek fosfinbromidu **11** srovnatelný s výtěžkem uvedeným literatuře (83%, oproti publikovaným 86%), avšak výrazně vyšší než výtěžek nukleofilní substituce v reakční cestě A (asi 30%).

V posledním kroku reagoval fosfinbromid **11** nejprve s *n*-butyllithiem a následně s chlordialkylfosfinem za vzniku příslušných difosfinů **2a-c**, které byly izolovány s výtěžky 52% (**2a**, Cy), 71% (**2b**, *i*Pr) a 72% (**2c**, *t*Bu). Vznik difosfinů se nejlépe projevil dvěma signály v ³¹P{¹H} NMR spektrech. Jedním signálem u δ_P -11.5 ppm odpovídající CH₂PPh₂ skupině a dalším signálem odpovídající příslušné dialkyfosfinové skupině u δ_P -7.1 ppm (**2a**, PCy₂), 0.9 ppm (**2b**, P(*i*Pr)₂) a 28.3 ppm (**2c**, P(*t*Bu)₂). Dalším charakteristickým signálem byly i signály methylenové spojky, tedy singlet při δ_H 3.2 ppm a dublet při δ_C 30.0 ppm (¹J_{PC} = 15 Hz).

Cestou B byly čtyřkrokovou syntézou připraveny čisté ligandy **2a-c** s dobrými výtěžky na výchozí 1,1'-dibromferrocen: 39% (**2a**) a 53% (**2b** a **2c**). Cesta B tak přinesla ligandy **2a-b** ve zhruba trojnásobně lepším výtěžku v porovnání s cestou A a zároveň v mnohem lepší čistotě výsledných produktů. Dále pak možnost zavedení různých fosfinových skupin v závěrečném kroku značně zvyšuje modularitu reakční cesty B. Naproti tomu reakční cesta A poskytla v dobrých výtěžcích řadu jinak využitelných meziproductů (konkrétně bromidy **3**, aldehydy **4** a alkoholy **6**). Navíc v době, kdy byly prováděny reakce v reakční cestě A, ještě nebyla publikována příprava látek **9-11**.

Připravené difosfiny **2a-c** byly dále oxidovány na příslušné fosfinselenidy **12a-c** působením KSeCN (schéma 2.2). Reakce byla provedena ve směsi dichlormethanu a methanolu při laboratorní teplotě přes noc, tedy za podobných podmínek popsanych

v literatuře.⁶¹ Výsledné fosfinoselenidy **12a-c** byly snadno odděleny od vzniklého KCN přefiltrováním přes krátký sloupec silikagelu. Touto reakcí byly zároveň červenooranžové olejovité nebo gumovité ligandy **2a-c** přeměněny na oranžové mikrokrytalické diselenidy **12a-c**, které bylo možné překrystalizovat ze směsi horkého toluenu a heptanu. Reakce probíhá prakticky kvantitativně. Výtěžky krystalických diselenidů tomu však neodpovídají a vypovídají spíše o výtěžku následné krystalizace: 84% (**12a**), 82% (**12b**) a 58% (**12c**). Vznik diselenidů byl kromě barevné změny taky detekován pomocí NMR spektroskopie. Navázání elektronegativního prvku na molekulu vedlo k posunu výše diskutovaných NMR signálů k vyšším chemickým posunům, jmenovitě signály odpovídající methylenové skupině ve fragmentu CH₂PPh₂ změnilы svůj posun z δ_H 3.2 ppm na δ_H 4.1 ppm (navíc z původního singletu je nyní pozorován dublet s ²J_{PH} = 11.7 Hz) a posun dubletu z δ_C 30.0 ppm na zhruba δ_C 36.2 ppm (a navýšení ¹J_{PC} z 15 na 44 Hz). V ³¹P{¹H} NMR spektrech byla také pozorována výrazná změna chemických posunů k vyšším hodnotám, skupina PPh₂ z původního δ_p -11.5 ppm na 33.9 ppm, PCy₂ z δ_p -7.1 ppm na 50.4 ppm, P(*i*Pr)₂ z δ_p 0.9 ppm na 58.8 ppm a P(*t*Bu)₂ z δ_p 28.3 ppm na 75.3 ppm. Zároveň se ve spektrech objevily satelity vznikající štěpením ³¹P NMR aktivními jádry ⁷⁷Se (*I* = ½, 7.6% přírodního zastoupení).

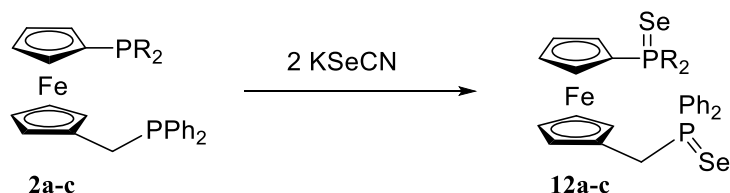


Schéma 2.2: Schéma přípravy fosfinoselenidů **12a-c** z difosfinů **2a-c**.

Ostatně hlavním důvodem přípravy fosfinoselenidů, bylo měření interakčních konstant ¹J_{SeP}, jejichž velikost lze korelovat s elektronovou bohatostí fosfinů a tedy i jejich σ-donorovou schopností.¹⁴ Absolutní hodnoty interakčních konstant ¹J_{SeP} fosfinových skupin látek **12a-c** rostou v pořadí Cy < *t*Bu < *i*Pr << Ph (viz tabulka 2.1), zatímco donorové vlastnosti fosfinových rostou v opačném směru. Nutno však podotknout, že hodnoty interakčních konstant nejsou prostými ukazateli elektronové bohatosti, ale jsou do značné míry ovlivněny i sterickou náročností substituentů, zejména úhlem C–P–C. Se zvětšujícím se úhlem se zvyšuje *s*-charakter volného elektronového

páru fosfinu,⁶² což je odraží ve větší interakční konstantě $^1J_{\text{SeP}}$, než jaká by odpovídala pouze elektron-donorovému vlivu substituentů.⁶³ Zatímco u ostatních substituentů látek **12a-c** se úhly C–P–C pohybují od 105.2° do 105.9°, tak u P(*t*Bu)₂ (**12c**) je průměrný úhel mezi substituenty 108.2° (další strukturní parametry látek **12a-c** jsou diskutovány v kapitole 2.2). Vliv substituentů na donorové vlastnosti pak po úvaze o jejich stérických nárocích bude vypadat následovně Ph \ll *i*Pr < Cy \approx *t*Bu.¹⁴

Tabulka 2.1: Interakční konstanty $^1J_{\text{SeP}}$ látek **12a-c** a dalších relevantních fosfínoselenidů

Látka	P(Se)R ₂ / $^1J_{\text{SeP}}$ [Hz]	Látka	P(Se)Ph ₂ / $^1J_{\text{SeP}}$ [Hz]
12a	696	12a	729
12b	702	12b	729
12c	699	12c	728
fc[P(Se)Cy ₂] ₂	710 ⁶⁴	FcP(Se)Ph ₂	732 ⁶⁵
fc[PSe(<i>i</i> Pr) ₂] ₂	716 ⁶⁶	fc[P(Se)Ph ₂] ₂	737 ⁶⁷
fc[PSe(<i>t</i> Bu) ₂] ₂	700 ⁶⁸	PhCH ₂ P(Se)Ph ₂	735 ⁶⁹
FcP(Se)Cy ₂	700 ⁷⁰		
FcPSe(<i>t</i> Bu) ₂	702 ⁷⁰		

Přestože z tohoto srovnání vychází difenylfosfinová skupina jako nejhorší donor, nelze ji považovat za donor špatný. Porovnáním interakčních konstant FcP(Se)Ph₂ a fc[P(Se)Ph₂]₂ s difenylfosfínoselenidovou skupinou látek **12** je patrné, že methylenový můstek příznivě ovlivňuje donorové vlastnosti fosfinové skupiny (viz tabulka 2.1). V porovnání s fenylovým analogem PhCH₂P(Se)Ph₂ se zase ukazuje, že i ferrocen zvyšuje elektronovou bohatost fosfinu. U dialkylfosfínoselenidových skupin se interakční konstanty příliš neliší od symetrických analogů dppf typu fc[P(Se)R₂]₂ a ani od fosfínoselenidů odvozených od monosubstituovaného ferrocenu FcP(Se)R₂ (pozn.: pro R = *i*Pr nejsou data v literatuře k dispozici). Z širšího porovnání našich a publikovaných dat (viz tabulka 2.1) opět vyplývá výše zmíněná řada donorových vlastností fosfinů nesoucí alkylové substituenty: *i*Pr < Cy \approx *t*Bu.

Na závěr byly ligandy **2a-c** podrobeny koordinační studii přípravou palladnatých komplexů reakcemi ligandů **2** s palladnatým prekurzorem $[\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2]$ při stechiometrickém poměru $2:\text{Pd} = 1:1$. Touto reakcí vznikla překvapivě bohatá směs látek, jejíž složení záviselo mimo jiné i na způsobu mísení ligandu a palladnatého prekurzoru (tzn. jestli byl přidán roztok ligandu k pevnému palladnatému prekurzoru či jeho roztoku, nebo zda byl přidán roztok palladnatého prekurzoru k roztoku ligandu). Bylo však zjištěno, že zahřátím reakční směsi na $55\text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 12 hod, případně dlouhodobým stáním roztoku při laboratorní teplotě (zhruba týden), se ustanoví rovnovážný stav téměř výhradně mezi monopalladnatou chelátovou formou (komplex **13**) a dimerní formou (komplex **14**) (viz schéma 2.3).

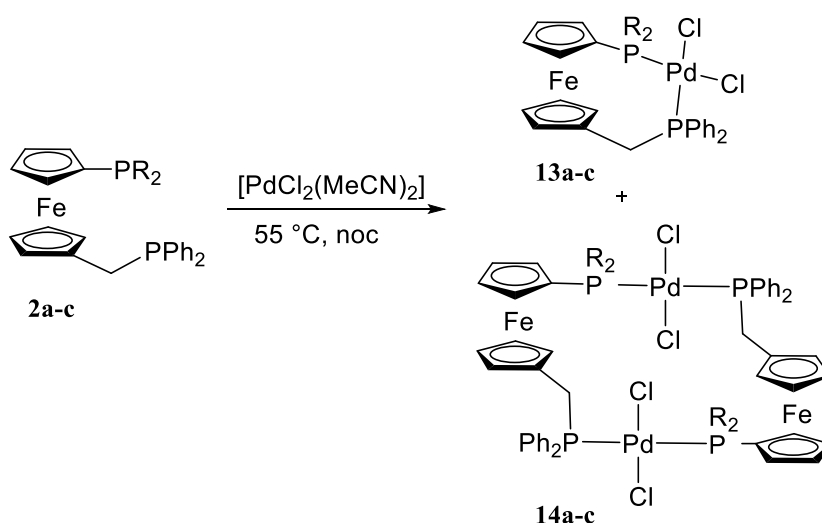


Schéma 2.3: Příprava palladnatých komplexů **13a-c** a **14a-c** z ligandů **2a-c**.

Ligandy **2a** a **2b** po přikapání k roztoku $[\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2]$ tvoří zhruba z 90% komplex typu **13** (a další nedefinované látky) a po zahřátí přes noc téměř čistou směs látek **13** a **14** v poměru zhruba 85:15. Pokud je tato směs podstoupena krystalizací, pak vznikají krystaly **13a**· CH_2Cl_2 a **14b**, které jsou špatně rozpustné. Zředěné roztoky vzniklé rozpouštěním těchto krystalů v CD_2Cl_2 poskytly NMR spektra téměř čistých komplexů **14a** a **14b** (pravděpodobně s látkou **13a**· CH_2Cl_2 krystalizuje i látka **14a**, která je lépe rozpustná). Odlišné chování vykazuje ligand **2c** se stericky náročnějšími *tert*-butylovými substituenty. Ten po přidání roztoku ligandu k roztoku $[\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2]$ poskytuje těžko analyzovatelnou směs komplexů. V této směsi byl pomocí $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spektroskopie nalezen pouze minoritní signál komplexu **13c**, ale žádný signál odpovídající komplexu **14c**. Po zahřátí této směsi ($55\text{ }^\circ\text{C}$, 12 h) se již spektra zjednoduší natolik, že je lze

interpretovat. V rovnovážné směsi byly identifikovány komplexy **13c** a **14c**, jejichž poměr je zhruba 40:60 (+ dalších šest málo intenzivních rozšířených signálů v $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spektrech). Při krystalizaci této směsi byl získán monokrystal vhodný pro rentgenostrukturní analýzu komplexu **14c**. Tyto krystaly již byly tak nerozpustné, že nebylo možné změřit NMR spektra této látky.

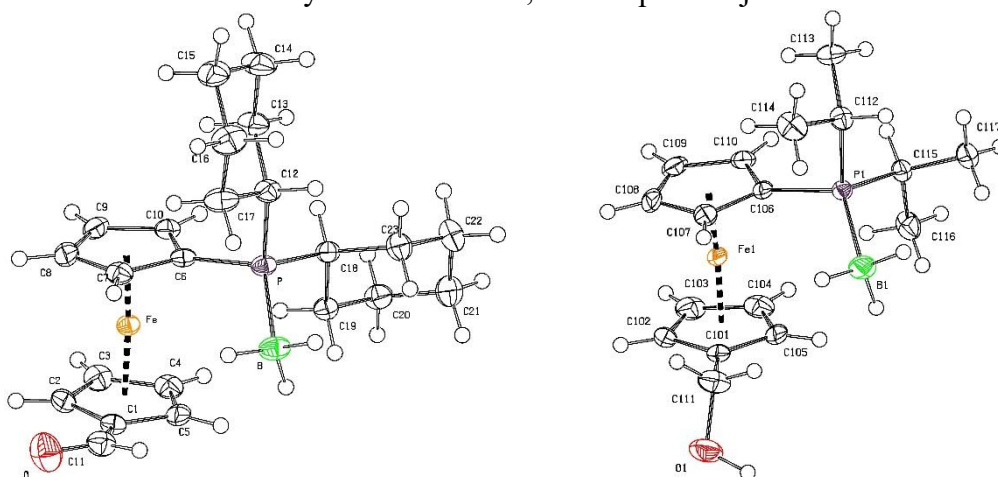
Vznik komplexů je dobře pozorovatelný v ^1H NMR spektrech a to změnou posunu a multiplicity signálů methylenové spojky. Z původního posunu singletu δ_{H} 3.2 ppm pro volné ligandy **2a-c** je nyní pozorován dublet při 3.4 ppm ($^2J_{\text{PH}} = 10.7$ Hz) pro komplexy **13a** a **13b**, dublet při 4.1 ppm ($^2J_{\text{PH}} = 7.0$ Hz) pro **14a** a dublet dubletů při 4.0 ppm ($^2J_{\text{PH}} = 8.9$ Hz, $^4J_{\text{PH}} = 2.1$ Hz) pro komplex **14b**. Vodíkové spektrum komplexů odvozených od ligandu **2c** nebylo interpretováno kvůli silně rozšířeným signálům.

Významnější změny byly pozorovány v $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spektrech, ve kterých byl pozorován signál CH_2PPh_2 při $\delta_{\text{P}} \approx 28$ ppm jako singlet u chelatujících komplexů **13** (pouze u komplexu **13c** jako dublet s $^2J_{\text{PP}} = 7$ Hz). To odpovídá i posunům signálů analogického komplexu *cis*-[PdCl₂(Ph₂PfcCH₂PPh₂- κ^2P,P')], ve kterém byl signál CH_2PPh_2 skupiny pozorován při δ_{P} 25 ppm a signál skupiny fcPPh₂ při δ_{P} 18 ppm (oba singlety).⁵¹ Obdobné změny chemického posunu mezi volnými ligandy **2a-c** a komplexy **13a-c** pro PPh₂ skupinu ($\Delta\delta_{\text{P}} = 40$ ppm) mají i PCy₂ a P(*i*Pr)₂ skupiny ($\Delta\delta_{\text{P}} \approx 36$ ppm). Stejně jako v syntéze, tak i v jeho spektroskopických údajích se liší komplexu **13c** od zbylých komplexů **13a-b** a to změnou chemického posunu P(*t*Bu)₂ skupiny $\Delta\delta_{\text{P}} = 22$ ppm. U dimerních komplexů **14a-c** byl pozorován charakteristický signál CH_2PPh_2 skupiny při δ_{P} 17 ppm (dublet, $^2J_{\text{PP}}$ v rozmezí 528 Hz až 541 Hz), což odpovídá změně posunu oproti volnému ligandu o 28 ppm. Podobný chemický posun CH_2PPh_2 skupiny byl pozorován i u komplexu [PdCl₂(Ph₂PCH₂fcCOOH- κP)₂] (δ_{P} 18 ppm).⁶⁰ Velká interakční konstanta je charakteristická pro komplexy s dvěma různými fosfinovými skupinami v *trans* polohách. Obdobnou interakční konstantu můžeme například vidět i u komplexu *trans*-[PdCl₂(Ph₂PfcCONHCH₂CH₂PPh₂- κ^2P,P')] ($^2J_{\text{PP}} = 571$ Hz).⁷¹ Změna chemických posunů dialkylfosfinových skupin u komplexů **14a-c** koresponduje s chováním komplexů **13a-c** a to podobnou změnou u signálů PCy₂ a P(*i*Pr)₂ skupin (**14a-b**) $\Delta\delta_{\text{P}} \approx 30$ ppm ($\Delta\delta_{\text{P}}$ 28 ppm pro PPh₂ skupinu) a rozdílnou změnou $\Delta\delta_{\text{P}}$ 23 ppm P(*t*Bu)₂ skupiny (**14c**).

2.2 Strukturální analýza

Během přípravy difosfinů **2** byly některé meziprodukty vykrystalizovány a strukturně charakterizovány difrakcí rentgenového záření na monokrystalu. Takto byla zjištěna struktura aduktu 1'-(dicyklohexylfosfino)-1-formylferrocen–boran (1/1) (**4a**) a aduktu 1'-(diisopropylfosfino)-1-(hydroxymethyl)ferrocen–boran (1/1) (**6b**). Pro látku **4b** se nepodařilo připravit dostatečně kvalitní monokrystal a získaná data neumožnila jednoznačné stanovení krystalové struktury. Sloučenina **6a** byla strukturně charakterizována už dříve.⁵⁴

Aldehyd **4a** (obrázek 2.1) vykrystalizoval v trojklonné soustavě (prostorová grupa $P-1$), zatímco alkohol **6b** (obrázek 2.1) vykrystalizoval v jednoklonné soustavě (prostorová grupa $P2_1/c$) se dvěma strukturně nezávislými vzorčovými jednotkami. Cyklopentadienyly ferrocenu ve strukturách látek **4a** a **6b** zaujímají synklinární zákrytovou konformaci blížíci se ideálnímu stavu, pro který by platilo $\tau = 72^\circ$ (konkrétní hodnoty jsou uvedeny v tabulce 2.2). Rovina aldehydové skupiny látky **4a** je vychýlena od roviny cyklopentadienyly pod torzním úhlem $C2-C1-C11-O = 11.5(3)^\circ$ směrem od ferrocenového skeletu. V molekule 1 látky **6b** je hydroxylová skupina nasměrována téměř přímo od ferrocenu s torzním úhlem $C102-C101-C111-O1 = 82.4(3)^\circ$, zatímco v molekule 2 směřuje hydroxylová skupina k atomu železa pod úhlem $C202-C201-C211-O2 = -158.3(2)^\circ$. Aldehydová skupina s dvojnou vazbou má díky jinému řádu vazby oproti hydroxymethylové skupině s jednoduchou vazbou charakteristicky kratší délku vazby $C11-O$ o zhruba 0.22 Å. Dále byly v alkoholu **6b** pozorovány vodíkové vazby mezi dvěma strukturně nezávislými molekulami, které pokračují dále do nekonečného



Obrázek 2.1: Struktura aldehydu **4a** (vlevo) a alkoholu **6b** (vpravo) s elipsoidy termálního pohybu na 50% hladině pravděpodobnosti.

šroubovicovitého řetězce podél krystalografické šroubové osy 2_1 [O1-H(1O)···O2: O1···O2 = 2.696(2) Å, úhel u H(1O) = 163°; O2-H(2O)···O1ⁱ: O2···O1ⁱ = 2.649(3) Å, úhel u H(2O) = 170°, $i = x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+z$].

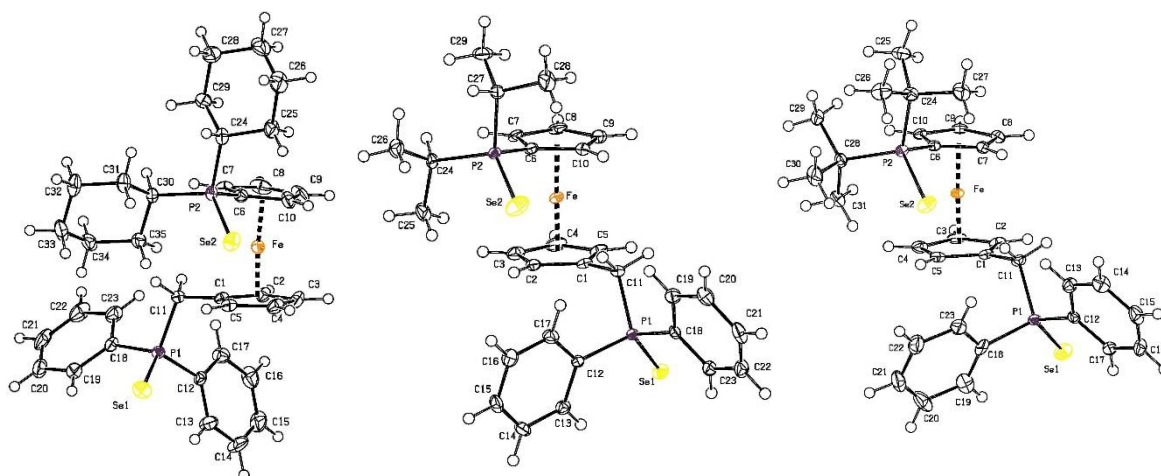
Tabulka 2.2: Vybrané vazebné délky a úhly látek **4a** a **6b**.

Parametr	4a	6b molekula 1 ^a	6b molekula 2 ^a
Fe-C/Å	2.019(2)-2.067(2)	2.028(2)-2.058(2)	2.036(2)-2.067(2)
∠ Cp1, Cp2/°	4.4(1)	5.3(1)	6.4(1)
$\tau^b/^\circ$	76.5(1)	73.2(2)	-74.1(2)
C11-O/Å	1.207(2)	1.430(3)	1.420(3)
C6-P/Å	1.797(2)	1.802(2)	1.794(2)
P-B/Å	1.923(2)	1.929(2)	1.923(2)

^a číslování atomů je obdobné jako pro látku **4a**, pouze je k číslu přičteno 100, resp. 200 (molekuly 1 a 2)

^b τ je torzní úhel mezi C1-Cg1-Cg2-C6 (Cg1 a Cg2 jsou geometrické středy cyklopentadienyľů Cp1 a Cp2)

Dále se podařilo připravit vhodné krystaly pro rentgenostrukturní analýzu od všech fosfinselenidů **12a-c**, jejichž struktury jsou zobrazeny na obrázku 2.2 a vybrané strukturní parametry jsou uvedeny v tabulce 2.3. Fosfinselenid **12a** vykrytalizoval jako jediný v kosočtverečné soustavě (prostorová grupa *Iba2*), zbylé dva fosfinselenidy vykrytalizovaly v jednoklonné soustavě (prostorové grupy: *P2₁/n* pro **12b**, *P2₁* pro **12c**). Ve strukturách těchto látek zaujímají cyklopentadienylové kruhy vzájemnou pozici blížíci se synklinální zákrytové konformaci. Většina délek vazeb a mezivazebných úhlů je v této sérii podobná, za zmínku stojí pouze úhly, jež svírají substituenty navázané na fosfinu. Součty úhlů mezi substituenty fosfinselenidových skupin se pohybují mezi 315.5(4)°-317.8(3)° pro difenylfosfinové skupiny a pro dicyklohexylfosfinovou a diisopropylfosfinovou skupinu. Významně odlišné uspořádání poskytuje stéricky náročná di(*terc*-butyl)fosfinová skupina, jejíž součet úhlů mezi substituenty je 324.6(5)°. Nejvíce se na v tomto součtu projevuje odpuzování samotných *terc*-butylových skupin, které svírají úhel 111.6(2)°.



Obrázek 2.2: Struktura fosfinselenidů **12a** (vlevo), **12b** (uprostřed) a **12c** (vpravo) s elipsoidy termálního pohybu na 50% hladině pravděpodobnosti.

Tabulka 2.3: Vybrané vazebné délky a úhly diselenidů **12**.

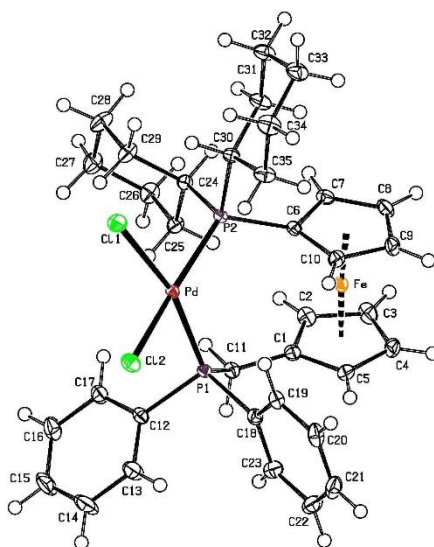
Parametr	12a	12b	12c
Fe-C/Å	2.036(3)-2.067(3)	2.038(3)-2.056(3)	2.030(3)-2.062(3)
\angle Cp1, Cp2/ $^\circ$	5.9(2)	1.9(2)	4.2(2)
$\tau^a/^\circ$	84.2(2)	-74.0(2)	-76.7(2)
C11-P1/Å	1.834(3)	1.829(3)	1.834(3)
P1-Se1/Å	2.1105(7)	2.1086(8)	2.111(1)
C6-P2/Å	1.792(3)	1.790(3)	1.800(3)
P2-Se2/Å	2.1249(7)	2.1117(9)	2.1284(9)
C1-C11-P1/ $^\circ$	112.0(2)	114.4(2)	113.7(2)
C12-P1-C18/ $^\circ$	104.0(1)	105.4(1)	108.3(2)
$\Sigma \angle$ R-P1-R ^b	317.8(3)	315.6(4)	316.8(5)
R-P2-R/ $^\circ$	106.0(1)	105.5(1)	111.6(2)
$\Sigma \angle$ R-P2-R ^b	316.2(4)	315.5(4)	324.6(5)

^a τ je torzní úhel mezi C1-Cg1-Cg2-C6 (Cg1 a Cg2 jsou geometrické středy cyklopentadienyľů Cp1 a Cp2)

^b součet úhlů mezi substituenty fosfinselenidové skupiny

V sérii chelatujících palladnatých komplexů vykrytalizoval pouze komplex **13a** navíc jako solvát s dichlormethanem. Jeho struktura je zobrazena na obrázku 2.3 a vybrané strukturní parametry jsou vypsány v tabulce 2.4. Komplex **13a** vykrytalizoval v jednoklonné soustavě a v prostorové grupě $P2_1/n$. Cyklopentadienylové kruhy jsou pootočeny o dihedralní úhel $-16.7(1)^\circ$, tedy v konformaci mezi synperiplanární

zákrytovou ($\tau = 0^\circ$) a synklinární střídavou ($\tau = 36^\circ$). Zajímavějším údajem je tzv. bite angle, který svírají vazby P-Pd-P nabývá hodnoty $102.99(2)^\circ$, což je výrazně více než v analogickém komplexu $[\text{PdCl}_2(\text{Ph}_2\text{PfcCH}_2\text{PPh}_2-\kappa^2P,P')] (96.3^\circ)^{51}$ nebo v komplexu $[\text{PdCl}_2(\text{dppf}-\kappa^2P,P')] (99.1^\circ)^{22}$. Zvláštností komplexu **13a** je také poměrně výrazná distorze čtvercového uspořádání v okolí palladia, ve kterém jsou poloroviny {P1, Pd, P2} a {C11, Pd, Cl2} vzájemně pootočený o $13.00(3)^\circ$, pravděpodobně kvůli stericky náročným cyklohexylovým substituentům. Na větší vazebné vzdálenosti chloridu od palladia v *trans* poloze vůči fosfinu můžeme demonstrovat silnější *trans* efekt dicyklohexylfosfinové skupiny v porovnání s difenylfosfinovou skupinou vazby Pd-Cl2 je asi o $0,02 \text{ \AA}$ delší oproti vazbě Pd-Cl1 s 3.34 \AA ; viz tabulka 2.4.



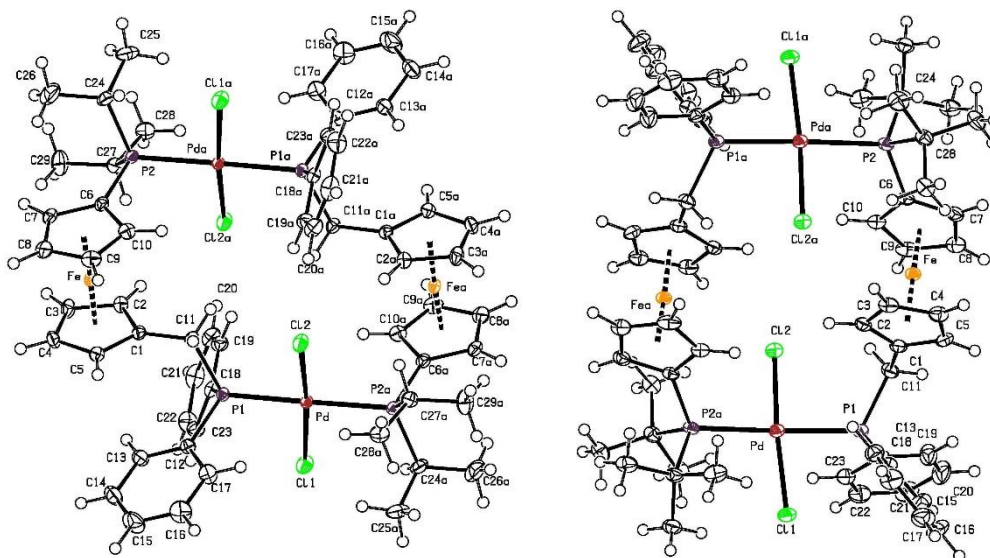
Obrázek 2.3: Struktura komplexu **13a**·CH₂Cl₂, pro přehlednost byla vynechána molekula solvátu. Elipsoidy termálního pohybu jsou uvedeny na 50% hladině pravděpodobnosti.

Tabulka 2.4: Vybrané vazebné vzdálenosti a úhly v komplexu **13a**·CH₂Cl₂.

Vazebné délky/Å		Vazebné úhly/°	
Fe-C	2.030(2)-2.047(2)	∠ Cp1, Cp2	3.80(9)
Pd-P1	2.2901(5)	τ^a	-16.7(1)
Pd-P2	2.2883(5)	P1-Pd-P2	102.99(2)
Pd-Cl1	2.3435(5)	Cl1-Pd-Cl2	87.11(2)
Pd-Cl2	2.3606(5)	P1-Pd-Cl2	82.95(2)
C11-P1	1.853(2)	P2-Pd-Cl1	88.54(2)
		C1-C11-P1	122.6(1)

^a τ je torzní úhel mezi C1-Cg1-Cg2-C6 (Cg1 a Cg2 jsou geometrické středy cyklopentadienyľů Cp1 a Cp2)

Zbylé dva ligandy **2b-c** poskytly krystaly pouze dimerních komplexů **14b** a **14c** (obrázek 2.4, tabulka 2.5). Oba shodně krystalizují v jednodílné soustavě (prostorové grupy: $P2_1/n$ pro **14b** a $P2_1/c$ pro **14c**) a u obou komplexů je v centru dimeru krystalografický střed symetrie. V komplexu **14b** je torzní úhel mezi cyklopentadienylovými kruhy blízký synklinálně zákrytové konformaci s $81.3(2)^\circ$, zatímco v komplexu **14c** činí tento úhel $149.5(2)^\circ$, což je téměř ideální antiklinální zákrytová konformace (ideální hodnota $\tau = 144^\circ$). Úhel mezi fosfiny v *trans* polohách je o $4-6^\circ$ menší než teoretických 180° u obou komplexů. Díky silnému *trans* efektu fosfinových donorů se prodloužila vazba $\text{Ph}_2\text{P-Pd}$ z 2.29 \AA v komplexu **13a** na zhruba 2.32 \AA u komplexu **14b-c**. Výraznější je rozdíl vazebných vzdáleností $\text{R}_2\text{P-Pd}$, ve které se délka vazby u chelátového komplexu **13a** rovnala 2.29 \AA , zatímco u dimerních komplexů se tato délka pohybuje od 2.36 \AA (**14b**) do 2.42 \AA (**14c**). Pravděpodobně je toto relativní prodloužení vazby způsobeno nejen *trans* efektem, ale také výraznějším sterickým bráněním, které se nejvíce projevuje právě u stericky nejnáročnější *tert*-butylové skupiny. Opačným způsobem je pozorován slabý *trans* efekt chloridových ligandů, jenž mají naopak v dimerních komplexech **14** kratší vazbu Pd-Cl , než v komplexu **13a** (viz porovnání v tabulkách 2.4 a 2.5). Dihedrání úhel mezi Cp_2 rovinou a rovinou okolo palladia definované atomy $\{\text{P1a, Pda, Cl2a, P2, Cl1a}\}$ je téměř pravý úhel v komplexu **14b** tedy $86.2(1)^\circ$, zatímco v komplexu **14c** je tento úhel pouze $65.2(1)^\circ$.



Obrázek 2.4: Struktura dimerních komplexů **14b** (vlevo) a **14c** (vpravo) s elipsoidy termálního pohybu na hladině pravděpodobnosti 50%.

Tabulka 2.5: Vybrané vazebné vzdálenosti a úhly v komplexech **14b** a **14c**.

Parametr	14b	14c
Fe-C/Å	2.042(3)-2.061(3)	2.038(3)-2.083(3)
∠ Cp1, Cp2/°	4.1(2)	8.0(2)
τ ^a /°	81.3(2)	149.5(2)
C11-P1/Å	1.853(3)	1.844(3)
C1-C11-P1/°	114.8(2)	116.3(2)
Pd-P1/Å	2.3203(8)	2.3255(8)
Pd-P2a/Å	2.3615(8)	2.4214(8)
Pd-C11/Å	2.2946(9)	2.3349(8)
Pd-C12/Å	2.2989(8)	2.2788(8)
P1-Pd-P2a/°	175.79(3)	174.11(3)
P1-Pd-C11/°	84.41(3)	83.68(3)
P1-Pd-C12/°	91.13(3)	89.82(3)
P2a-Pd-C11/°	93.51(3)	97.66(3)
P2a-Pd-C12/°	91.28(3)	89.82(3)

^a τ je torzní úhel mezi C1-Cg1-Cg2-C6 (Cg1 a Cg2 jsou geometrické středy cyklopentadienylů Cp1 a Cp2)

Ve strukturách fosfinselenidů **12a-c** a také palladnatých komplexů **13a** a **14b-c** byly pozorovány podobné délky vazby mezi železem a jednotlivými uhlíky cyklopentadienylů v rozmezí 2.030(3)-2.083(3) Å (celkem 60 vzdáleností). S touto meziatomovou vzdáleností úzce souvisí i dihedralní úhel mezi cyklopentadienylovými rovinami ∠ Cp1, Cp2, který se pohybuje v rozmezí od 1.9(2)° do 8.0(2)°, přičemž největší úhel byl pozorován v komplexu **14c**. Dalším společným parametrem těchto šesti molekul je délka vazby C11-P1, která je signifikantně kratší pro fosfinselenidy **12** (rozmezí 1.829(3)-1.834(3) Å) než pro palladnaté komplexy **13a** a **14b-c** (1.844(3)-1.853(3) Å). Dále s tím souvisí úhel C1-C11-P1, který se pohyboval obvykle v rozmezí od 112.0(2)° do 116.3(2)° vyjma struktury chelátového komplexu **13a**, v němž je tento úhel roven 122.6(1)°.

3 Závěr

V průběhu přípravy ferrocenových ligandů, které obsahují jednu (difenylfosfino)methylovou skupinu a druhou fosfinovou skupinu s různými alkylovými substituenty, byly popsány dvě reakční cesty. První pětikroková reakční cesta nejprve zavádí citlivější a snáze dostupnou alkylfosfinovou skupinu v boranem chráněné podobě a poté až skupinu (difenylfosfino)methylovou. Druhá cesta představuje pouze čtyřkrokovou syntézu, jež zavádí fosfinové skupiny v opačném pořadí a vyhýbá se tak kroku boranového chránění a následného odchraňování. Druhá cesta celkově poskytuje téměř trojnásobné výtěžky difosfinového ligandu **2** vztažený na výchozí 1,1'-dibromferrocen (**1**) než první reakční cesta.

Připravené difosfiny **2** byly převedeny reakcí s KSeCN na fosfinselenidy **12**, s jejichž pomocí byly studovány donorové vlastnosti jednotlivých fosfinových skupiny měřením $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spekter, resp. měřením interakčních konstant $^1J_{\text{SeP}}$. Dále bylo studováno koordinační chování připravených difosfinů v komplexech s chloridem palladnatým, v nichž vykazaly menší selektivitu k tvorbě jediného (chelátového) komplexu. Zpravidla se tvořila směs monopalladnatého komplexu s chelátově koordinovaným ligandem (**13**) a dimerního komplexu s můstkujícím ligandem (**14**).

Všechny nově připravené látky byly plně charakterizovány pomocí NMR spektroskopie, hmotnostní spektrometrie, elementární analýzou a v případě, že bylo možné připravit kvalitní monokrystal, tak byla také stanovena struktura těchto látek v pevné fázi difrakcí rentgenova záření na monokrystalu.

Výsledky této práce byly publikovány v odborném časopise:

Petr Vosáhlo, Ivana Císařová, Petr Štěpnička, *J. Organomet. Chem.*, **2018**, 860, 14-29.

4 Experimentální část

4.1 Obecná část

Použité chemikálie

Pro práci v inertním prostředí byla použita suchá rozpouštědla ze sušícího systému PureSolv MD5 (Innovative Technology), ve kterém jsou rozpouštědla v kvalitě pro HPLC dodatečně sušena aktivovanou aluminou (tetrahydrofuran, dichlormethan a methanol). Acetonitril byl sušen a poté destilován od CaH_2 v argonové atmosféře. Toluén a triethylamin byly sušeny nad sodíkem a poté od něj oddestilovány v argonové atmosféře. Morfolin byl predestilován pouze v argonové atmosféře. Suchý DMF je dodáván společností Sigma-Aldrich nad molekulovými sítí v lahvičce opatřené septem. Při krystalizacích a chromatografickém čištění byla používána rozpouštědla společnosti Lachner (diethylether, dichlormethan, ethylacetát, hexan, chloroform, methanol, pentan), která nebyla dále čištěna. Ostatní chemikálie byly produkty společností Sigma-Aldrich nebo Alfa-Aesar a nebyly dále upravovány.

Popis analytických metod

NMR spektra všech připravených látek byla měřena na přístroji Varian UNITY Inova 400 při rezonanční frekvenci pro jádra ^1H : 399.95 Hz, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$: 100.58 Hz a $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$: 161.90 Hz. Látky byly rozpuštěny v CDCl_3 nebo CD_2Cl_2 s přídatkem 0.2% tetramethylsilanu jako interního standardu pro ^1H a ^{13}C spektra při teplotě 25 °C. Při měření $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ spekter byla jako použit externí standard použita 85% kyselina fosforečná. Multiplicita je značena standardním způsobem: s (singlet), d (dublet), t (triplet), q (kvartet), sept (septet) a br (broad – rozšířený). Pro spinový systém cyklopentadienylových vodíků $\text{AA}'\text{BB}'$ a $\text{AA}'\text{BB}'\text{X}$ (A, B = ^1H , X = ^{31}P) je použito značení vt a vq jako virtuální triplet resp. kvartet.⁷²

Hmotnostní spektra s ionizací elektrosprejem byla naměřena na přístroji Bruker Esquire 3000. Látky byly rozpuštěny v methanolu v kvalitě pro HPLC. Hmotnostní spektra s vysokým rozlišením (HRMS ESI) byla měřena pomocí Q-tof Micro (Waters) spektrometru

Infračervená spektra byla pořízena na spektrometru FT Nicolet Magna 760 v rozsahu vlnočtů 400 až 4000 cm^{-1} . Vzorky byly měřeny na průchod jako nujolová suspenze nanesená v tenké vrstvě mezi destičkami z bromidu draselného.

Elementární analýza byla stanovena na automatickém analyzátoru Perkin-Elmer 2400 Series II. Vzorky byly před analýzou sušeny ve vakuu, pro odstranění zbytků rozpouštědel a vlhkosti.

Rentgenostrukturní měření byla provedena na difraktometru Nonius Kappa CCD s detektorem Bruker APEX-II (látky **4a**, **6b**, **12b**, **14a**) a na difraktometru Bruker D8 Venture Kappa Duo s detektorem PHOTON 100 a mikrofokurním zdrojem $\text{I}\mu\text{S}$ 3.0 (látky **12a**, **12c**, **13b**, **13c**) při teplotě 150(2) K. Bylo použito záření $\text{MoK}\alpha$ o vlnové délce $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$.

Struktury byly řešeny použitím přímých metod s využitím programů SHELXS-97⁷³ nebo SHELXT-2014⁷⁴ a následně upřesněny metodou nejmenších čtverců založenou na F^2 (SHELXL-97⁷³ nebo SHELXL-2014⁷⁵). Pozice všech nevodíkových atomů byly upřesněny včetně anizotropních teplotních parametrů. Vodík OH skupiny ve struktuře **6b** byl identifikován na mapě rozdílové elektronové hustoty a upřesňován s isotrofním teplotním parametrem, jenž je roven 1.5 násobku velikosti teplotního parametru atomu kyslíku ($U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.5U_{\text{eq}}(\text{O})$). Vodíkové atomy CH_n skupin byly umístěny do teoretických poloh a byly obdobně upřesněny s $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.5U_{\text{eq}}(\text{C})$ (u methylových skupin) a s $1.2U_{\text{eq}}(\text{C})$ (ostatní vodíkové atomy).

Pro výpočet geometrie jednotlivých molekul a pro náčrty struktur byla použita nejnovější verze programu PLATON.⁷⁶ Všechny geometrické parametry jednotlivých molekul jsou uvedeny včetně své určené směrodatné odchylky zaokrouhlené na jedno desetinné místo. Krystalografická data pro struktury všech látek jsou uvedena v tabulkách 4.1 a 4.2)

Tabulka 4.1: Krystalografická data pro struktury látek **4a**, **6b**, **12a** a **12b**.

Sloučenina	4a	6b	12a	12b
Vzorec	C ₂₃ H ₃₄ BFeOP	C ₁₇ H ₂₈ BFeOP	C ₃₅ H ₄₂ FeP ₂ Se ₂	C ₂₉ H ₃₄ FeP ₂ Se ₂
<i>M</i> [g/mol]	424.13	346.02	738.39	658.27
Krystalografická soustava	trojklonná	jednoklonná	kosočtverečná	jednoklonná
Prostorová grupa	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>Iba</i> 2	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>a</i> [Å]	7.4891(2)	13.3427(4)	12.1842(4)	15.3890(4)
<i>b</i> [Å]	12.0395(3)	36.452(1)	19.0257(6)	9.4351(3)
<i>c</i> [Å]	12.3417(3)	7.4840(3)	28.6557(9)	19.5522(7)
α [°]	83.888(1)			
β [°]	89.613(1)	104.1693(9)		101.973(1)
γ [°]	77.398(1)			
<i>V</i> [Å ³]	1079.65(5)	3529.2(2)	6642.8(4)	2777.2(2)
<i>Z</i>	2	8	8	4
μ(Mo Kα) [mm ⁻¹]	0.783	0.941	2.765	3.296
Celkový počet difrakcí	14947	22827	43319	20018
Počet nezávislých difrakcí	4954	6933	6530	6381
Počet pozorovaných difrakcí ^a	4107	5967	6317	5159
<i>R</i> _{int} ^b [%]	2.55	2.52	2.96	3.31
Počet upřesňovaných parametrů	244	387	361	311
<i>R</i> ^c (pozorovaných difrakcí) [%]	3.23	3.28	1.76	3.42
<i>R</i> ^c , <i>wR</i> ^d (všech difrakcí) [%]	4.31, 8.06	4.03, 7.52	1.92, 4.16	4.78, 8.82
Δρ [e Å ⁻³]	0.41, -0.26	0.40, -0.39	0.21, -0.34	0.59, -1.05

^a $I_o \geq 2\sigma(I_o)$

^b $R_{\text{int}} = \sum |F_o^2 - \langle F_o^2 \rangle| / \sum F_o^2$

^c $R = (|F_o| - |F_c|) / \sum |F_o|$

^d $wR = \{ \sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum w(F_o^2)^2 \}^{1/2}$, kde $w = [\sigma^2 F_o^2 + (w_1 P)^2 + w_2 P]^{-1}$, $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$

Tabulka 4.2: Krystalografická data pro struktury látek **12c**, **13a·CH₂Cl₂**, **14b** a **14c**.

Sloučenina	12c	13a·CH₂Cl₂	14b	14c
Vzorec	C ₃₁ H ₃₈ FeP ₂ Se ₂	C ₃₆ H ₄₄ Cl ₄ FeP ₂ Pd	C ₅₈ H ₆₈ Cl ₄ Fe ₂ P ₄ Pd ₂	C ₆₂ H ₇₆ Cl ₄ Fe ₂ P ₄ Pd ₂
<i>M</i> [g/mol]	686.32	842.70	1355.30	1411.40
Krystalografická soustava	jednoklonná	jednoklonná	jednoklonná	jednoklonná
Prostorová grupa	<i>P2</i> ₁	<i>P2</i> ₁ / <i>n</i>	<i>P2</i> ₁ / <i>n</i>	<i>P2</i> ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> [Å]	11.1505(4)	9.7207(4)	15.5138(6)	8.6719(3)
<i>b</i> [Å]	9.6453(4)	18.7385(7)	12.1878(4)	14.8228(6)
<i>c</i> [Å]	13.9502(5)	20.0708(8)	16.6227(6)	23.0940(8)
α [°]				
β [°]	102.592(1)	102.885(2)	116.067(1)	99.669(1)
γ [°]				
<i>V</i> [Å ³]	1464.3(1)	3563.9(2)	2823.3(2)	2926.4(2)
<i>Z</i>	2	4	2	2
μ(Mo Kα) [mm ⁻¹]	3.129	1.327	1.471	1.422
Celkový počet difrakcí	19756	24638	43793	31948
Počet nezávislých difrakcí	6516	8200	6488	5755
Počet všech difrakcí ^a	6262	7568	5959	4735
<i>R</i> _{int} ^b [%]	2.45	1.51	2.37	5.03
Počet upřesňovaných parametrů	331	397	320	340
<i>R</i> ^c (pozorovaných difrakcí) [%]	2.29	1.91	2.84	2.99
<i>R</i> ^c , <i>wR</i> ^d (všech difrakcí) [%]	2.49, 5.26	2.17, 4.40	3.18, 7.23	4.30, 7.01
Δρ [e Å ⁻³]	0.59, -0.52	0.52, -0.41	1.03, -0.62	1.78, -0.97

$$^a I_o \geq 2\sigma(I_o)$$

$$^b R_{\text{int}} = \sum |F_o^2 - \langle F_o^2 \rangle| / \sum F_o^2$$

$$^c R = (|F_o| - |F_c|) / \sum |F_o|$$

$$^d wR = \{ \sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum w(F_o^2)^2 \}^{1/2}, \text{ kde } w = [\sigma^2 F_o^2 + (w_1 P)^2 + w_2 P]^{-1}, P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$$

4.2 Syntetická část

Příprava aduktu 1'-(dicyklohexylfosfino)-1-bromferrocen–boran (1/1) (3a)

V suché dvohrdlé baňce opatřené míchadlem, přívodem argonu a septem byl v argonové atmosféře rozpuštěn 1,1'-dibromferrocen (**1**) (8.60 g, 25 mmol) ve 100 ml suchého THF. Poté byl roztok vychlazen lázní tvořenou suchým ledem a ethanolem na teplotu zhruba $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ a poté bylo přidáno *n*-butyllithium (10 ml 2.5 M roztok v hexanu, 25 mmol). Po 30 minutách chlazení se vyloučila oranžová sraženina a poté byl přidán chlórdicyklohexylfosfin (6.25 ml, 27.5 mmol). Po dalších 30 minutách chlazení byl vzniklý hnědý roztok ponechán míchat ještě 90 minut za laboratorní teploty. K reakční směsi byl přidán 2M roztok $\text{BH}_3\cdot\text{SMe}_2$ v diethyletheru (16.25 ml, 32.5 mmol) a po dalších 30 minutách byla reakce ukončena přidávkem 20 ml nasyceného roztok NaHCO_3 . Reakční směs byla naředěna solankou (80 ml) a chloroformem (100 ml) a po protřepání byla organická fáze separována a sušena nad bezvodým síranem hořečnatým. Po zfiltrování suspenze byl filtrát odpařen a odparek byl rozpuštěn v minimálním množství dichlormethanu (asi 100 ml) a znovu odpařen s chromatografickým silikagelem (asi 150 ml). Preadsorbovaný surový produkt byl nanesen a vrch chromatografické kolony tvořené suspenzí silikagelu v hexanu. Hexanem byl eluován nezreagovaný 1,1'-dibromferrocen a bromferrocen a poté bylo složení mobilní fáze změněno až na toluen/hexan (3/1). Touto mobilní fází byl eluován oranžový pás, který po odpaření poskytl čistý produkt **3a** ve formě žlutooranžové mikrokryalické látky s výtěžkem 10.60 g (89%). Látku je možné překrystalizovat z horkého heptanu.

^1H NMR (399.95 MHz, CDCl_3): δ 0.10–1.05 (br m, 3 H, BH_3), 1.10–1.40 (m, 10 H, Cy), 1.60–2.00 (m, 12 H, Cy), 4.27 (vt, $J' = 2.0$ Hz, 2 H, fc), 4.37 (vq, $J' = 1.8$ Hz, 2 H, fc), 4.45 (d vt, $J' = 0.9, 1.9$ Hz, 2 H, fc), 4.50 (vt, $J' = 1.9$ Hz, 2 H, fc). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100.58 MHz, CDCl_3): δ 25.93 (d, $J_{\text{PC}} = 1$ Hz, 2 C, CH_2 Cy), 26.83 (s, 2 C, CH_2 Cy), 26.93 (d, $J_{\text{PC}} = 2$ Hz, 2 C, CH_2 Cy), 26.99 (s, 2 C, CH_2 Cy), 27.25 (d, $J_{\text{PC}} = 2$ Hz, 2 C, CH_2 Cy), 32.42 (d, $^1J_{\text{PC}} = 34$ Hz, 2 C, CH Cy), 69.57 (s, 2 C, CH fc), 70.04 (d, $^1J_{\text{PC}} = 56$ Hz, C_{ipsoP} fc), 71.68 (s, 2 C, CH fc), 73.97 (d, $J_{\text{PC}} = 7$ Hz, 2 C, CH fc), 74.21 (d, $J_{\text{PC}} = 7$ Hz, 2 C, CH fc), 78.14 (s, $\text{C}_{\text{ipso-Br}}$ fc). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (161.90 MHz, CDCl_3): δ 24.2 (br d). IR (Nujol): ν_{max} 2378 s, 2359 s, 2332 s, 2252 w, 1671 w, 1456 s, 1410 w, 1341 w, 1310 w, 1275 w, 1204 m, 1170 m, 1154 w, 1113 w, 1062 m, 1034 m, 1004 w, 917 w, 872

s, 861 w, 855 w, 833 m, 818 m, 766 m, 755 m, 635 m, 606 m, 504 m, 497 m, 486 m, 463 m, 448 w, 439 w cm^{-1} . MS (ESI+): m/z 497 ($[\text{M} + \text{Na}]^+$). Elementární analýza vypočítaná pro $\text{C}_{22}\text{H}_{33}\text{BBrFeP}$ (475.03): C 55.62; H 7.00%. Nalezeno: C 55.65; H 6.99%.

Příprava aduktu 1'-(diisopropylfosfino)-1-bromferrocen–boran (1/1) (3b)

Obdobným způsobem jako je uvedeno výše byla připravena látka **3b** reakcí 1,1'-dibromferrocenu (**1**) (8.60 g, 25 mmol) s *n*-butyllithiem (10 ml 2.5 M roztoku v hexanu, 25 mmol), chlordiisopropylfosfinem (4.40 ml, 27.5 mmol) a 2 M roztokem $\text{BH}_3 \cdot \text{SMe}_2$ v diethyletheru (16.25 ml, 32.5 mmol). Následnou extrakcí a chromatografií byl získán produkt **3b** ve formě oranžové mikrokrytalické látky s výtěžkem 8.00 g (81%). Produkt je možné překrystalizovat z horkého heptanu.

^1H NMR (399.95 MHz, CDCl_3): δ 0.20–1.05 (br m, 3 H, BH_3), 1.12–1.21 (m, 12 H, CHMe_2), 2.15 (d sept, $^2J_{\text{PH}} = 10.2$, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, 2 H, CHMe_2), 4.30 (vt, $J' = 1.9$ Hz, 2 H, fc), 4.41 (vq, $J' = 1.8$ Hz, CH fc), 4.46 (d vt, $J = 0.9$, 1.8 Hz, 2 H, CH fc), 4.52 (vt, $J' = 1.9$ Hz, 2 H, CH fc). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100.58 MHz, CDCl_3): δ 17.20 (s, 2 C, CHMe_2), 17.50 (d, $^2J_{\text{PC}} = 2$ Hz, 2 C, CHMe_2), 22.60 (d, $^1J_{\text{PC}} = 35$ Hz, 2 C, CHMe_2), 69.16 (d, $^1J_{\text{PC}} = 55$ Hz, $\text{C}_{\text{ipso}}\text{-P}$ fc), 69.72 (s, 2 C, CH fc), 71.63 (s, 2 C, CH fc), 73.68 (d, $J_{\text{PC}} = 7$ Hz, 2 C, CH fc), 74.66 (d, $J_{\text{PC}} = 6$ Hz, 2 C, CH fc), 78.07 (s, $\text{C}_{\text{ipso}}\text{-Br}$ fc). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (161.90 MHz, CDCl_3): δ 31.8 (br m). IR (Nujol): ν_{max} 2373 s, 2362 s, 2326 s, 2248 w, 1665 w, 1410 m, 1349 m, 1305 w, 1262 w, 1250 m, 1204 w, 1168 m, 1151 m, 1105 w, 1069 s, 1037 s, 1026 m, 1009 w, 970 w, 937 w, 888 m, 869 s, 841 m, 825 s, 752 m, 692 s, 633 m, 588 m, 510 m, 496 s, 487 m, 465 m, 446 cm^{-1} . MS (ESI+): m/z 417 ($[\text{M} + \text{Na}]^+$), 433 ($[\text{M} + \text{K}]^+$). Elementární analýza vypočítaná pro $\text{C}_{16}\text{H}_{25}\text{BBrFeP}$ (394.90): C 48.66; H 6.38%. Nalezeno: C 48.85; H 6.16%.

Příprava aduktu 1'-(dicyklohexylfosfino)-1-formylferrocen–boran (1/1), látky 4a

V suché dvouhrdlé baňce opatřené míchadlem, septem a přívodem argonu byl rozpuštěn bromid **3a** (1.43 g, 3.0 mmol) ve 30 ml suchého THF. Roztok byl vychlazen lázní tvořenou směsí suchého ledu a ethanolu na teplotu asi -78 °C a poté bylo k vychlazenému roztoku přikapáno *n*-butyllithium (1.4 ml, 2.5 M v hexanu, 3.5 mmol). Po 20 minutách chlazení byl k oranžovému roztoku přikapán suchý DMF (1.16 ml, 15.0

mmol), přičemž došlo k zesvětlení roztoku na žlutooranžovou. Reakční směs byla míchána 30 minut za chlazení a dalších 90 minut při laboratorní teplotě. Reakce byla ukončena přidávkou vody, solanky a 3 M roztoku HCl (5 ml každého). Směs byla přesunuta do dělicí nálevky, naředěna ethylacetátem a solankou. Po protřepání byla vodná fáze oddělena a červená organická fáze byla promyta ještě jednou solankou a sušena nad bezvodým síranem hořečnatým. Po odfiltrování sušidla byl k filtrátu přidán silikagel a po odpaření byl preadsorbovaný surový produkt nanesen na chromatografickou kolonu tvořenou silikagelem v mobilní fázi hexan/ethylacetát (3/1). Nejprve byl eluován první žlutý pás obsahující adukt $\text{FcPCy}_2\cdot\text{BH}_3$ (**5a**), který po odpaření poskytl pevnou žlutou látku (169 mg, 14%). Dále byl eluován druhý červený pás, který po odpaření poskytl analyticky čistý produkt **4a** ve formě červené mikrokrytalické látky (913 mg, 72%). Monokrystal vhodný pro strukturní analýzu byl získán krystalizací z vroucího heptanu.

Charakterizační data pro **4a**: ^1H NMR (399.95 MHz, CDCl_3): δ 0.18–1.06 (br m, 3 H, BH_3), 1.12–1.38 (m, 10 H, Cy), 1.66–1.74 (m, 2 H, Cy), 1.78–1.98 (m, 10 H, Cy), 4.41 (vq, $J' = 1.8$ Hz, 2 H, fc), 4.54 (d vt, $J = 0.8, 1.8$ Hz, 2 H, fc), 4.74 (vt, $J' = 1.9$ Hz, 2 H, fc), 4.90 (vt, $J' = 2.0$ Hz, 2 H, fc), 10.02 (s, 1 H, CHO). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100.58 MHz, CDCl_3): δ 22.87 (d, $J_{\text{PC}} = 1$ Hz, 2 C, CH_2 Cy), 26.78 (d, $J_{\text{PC}} = 1$ Hz, 2 C, CH_2 Cy), 26.87 (s, 2 C, CH_2 Cy), 26.88 (d, $J_{\text{PC}} = 2$ Hz, 2 C, CH_2 Cy), 27.19 (d, $J_{\text{PC}} = 2$ Hz, 2 C, CH_2 Cy), 32.25 (d, $^1J_{\text{PC}} = 34$ Hz, 2 C, CH Cy), 70.81 (d, $^1J_{\text{PC}} = 54$ Hz, 1 C, $\text{C}_{\text{ipso}}\text{-P}$ fc), 71.14 (s, 2 C, CH fc), 72.00 (d, $J_{\text{PC}} = 6$ Hz, 2 C, CH fc), 73.12 (d, $J_{\text{PC}} = 7$ Hz, 2 C, CH fc), 75.21 (s, 2 C, CH fc), 79.97 (s, 1 C, $\text{C}_{\text{ipso}}\text{-CHO}$ fc), 193.87 (s, 1 C, CHO). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (161.90 MHz, CDCl_3): δ 24.2 (br d, PCy_2). IR (Nujol): ν_{max} 2378 m, 2361 m, 2334 m, 1683 s, 1667 s, 1408 w, 1342 w, 1335 w, 1309 w, 1291 w, 1267 w, 1248 m, 1199 w, 1168 m, 1132 w, 1118 w, 1067 m, 1059 m, 1042 m, 1034 m, 1006 w, 922 w, 915 w, 889 w, 878 w, 849 m, 822 m, 766 w, 757 w, 744 m, 635 w, 603 w, 523 m, 506 w, 496 w, 463 w, 443 w, 434 w cm^{-1} . ESI+ MS: m/z 447 ($[\text{M} + \text{Na}]^+$), 463 ($[\text{M} + \text{K}]^+$). Elementární analýza vypočítaná pro $\text{C}_{23}\text{H}_{34}\text{BFeOP}$ (424.13): C 65.13, H 8.08%. Nalezeno: C 65.14, H 7.88%.

Látka **5a**: ^1H NMR (399.95 MHz, CDCl_3): δ 0.16–1.04 (br m, 3 H, BH_3), 1.10–1.40 (m, 10 H, Cy), 1.64–1.72 (m, 2 H, Cy), 1.76–2.02 (m, 10 H, Cy), 4.27 (s, 5 H, C_5H_5), 4.33 (vq, $J' = 1.8$ Hz, 2 H, C_5H_4), 4.42 (d vt, $J = 0.9, 1.8$ Hz, 2 H, C_5H_4). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100.58 MHz, CDCl_3): δ 25.95 (d, $J_{\text{PC}} = 1$ Hz, 2 C, CH_2 Cy), 26.87 (s, 2 C, CH_2 Cy), 26.88 (d, $J_{\text{PC}} = 3$ Hz, 2 C, CH_2 Cy), 26.99 (d, $J_{\text{PC}} = 5$ Hz, 2 C, CH_2 Cy), 27.14 (d, $J_{\text{PC}} = 2$

Hz, 2 C, CH₂ Cy), 32.44 (d, ¹J_{PC} = 34 Hz, 2 C, CH Cy), 68.17 (d, ¹J_{PC} = 57 Hz, 1 C, C_{ipso}-P C₅H₄), 69.87 (s, 5 C, C₅H₅), 70.41 (d, J_{PC} = 6 Hz, 2 C, CH C₅H₄), 71.87 (d, J_{PC} = 8 Hz, 2 C, CH C₅H₄). ³¹P{¹H} NMR (161.90 MHz, CDCl₃): δ 24.2 (br d, PCy₂). ESI+ MS: *m/z* 419 ([M + Na]⁺), 435 ([M + K]⁺). Elementární analýza vypočítaná pro C₂₂H₃₄BFeP (396.14): C 66.70, H 8.65%. Nalezeno: C 66.64, H 8.68%.

Příprava aduktu 1'-(diisopropylfosfino)-1-formylferrocen-boran (1/1), látky 4b

Látka **4b** byla připravena obdobně jako předchozí sloučenina reakcí bromidu **3b** (1.04 g, 2.6 mmol v 25 ml THF) s *n*-butyllithiem (1.3 ml, 3.2 mmol, 2.5 M roztok v hexanu) a suchým DMF (1.0 ml, 13 mmol). Chromatografické čištění poskytlo nejprve první žlutý pás, který po odpaření poskytl FcP(*i*Pr)₂·BH₃ (**5b**; 117 mg, 14%) ve formě oranžové mikrokrytalické látky. Následně byl eluován červený pás, který po odpaření poskytl 698 mg (77%) žádaného produktu **4b** ve formě tmavě červené mikrokrytalické látky. Monokrystal látky **4b** byl získán krystalizací z vroucího heptanu.

Charakterizační data pro **4b**: ¹H NMR (399.95 MHz, CDCl₃): δ 0.18–1.04 (br m, 3 H, BH₃), 1.15 (dd, ³J_{HH} = 7.1 Hz, ³J_{PH} = 2.9 Hz, 6 H, CHMe₂), 1.18 (dd, ³J_{HH} = 7.1 Hz, ³J_{PH} = 3.9 Hz, 6 H, CHMe₂), 2.14 (d sept, ²J_{PH} = 10.1 Hz, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 2 H, CHMe₂), 4.43 (vq, *J'* = 1.8 Hz, 2 H, fc), 4.55 (d vt, *J* = 0.9, 1.9 Hz, 2 H, fc), 4.76 (vt, *J'* = 1.8 Hz, 2 H, fc), 4.92 (vt, *J'* = 1.9 Hz, 2 H, fc), 10.04 (s, 1 H, CHO). ¹³C{¹H} NMR (100.58 MHz, CDCl₃): δ 17.12 (s, 2 C, CHMe₂), 17.41 (d, ²J_{PC} = 2 Hz, 2 C, CHMe₂), 22.49 (d, ¹J_{PC} = 34 Hz, 2 C, CHMe₂), 70.13 (d, ¹J_{PC} = 53 Hz, 1 C, C_{ipso}-P fc), 71.16 (s, 2 C, CH fc), 72.12 (d, J_{PC} = 6 Hz, 2 C, CH fc), 73.02 (d, J_{PC} = 7 Hz, 2 C, CH fc), 72.21 (s, 2 C, CH fc), 79.97 (s, 1 C, C_{ipso}-CHO fc), 193.92 (s, 1 C, CHO). ³¹P{¹H} NMR (161.90 MHz, CDCl₃): δ 31.9 (br d, P*i*Pr₂). IR (Nujol): ν_{max} 2371 m, 2364 m, 2329 m, 1686 s, 1671 m, 1414 w, 1338 w, 1315 w, 1247 m, 1205 w, 1169 m, 1135 w, 1068 m, 1037 m, 932 w, 888 w, 844 m, 828 m, 741 m, 693 m, 633 m, 589 w, 523 m, 506 m, 489 w, 463 w, 436 w cm⁻¹. ESI+ MS: *m/z* 367 ([M + Na]⁺), 383 ([M + K]⁺). Elementární analýza vypočítaná pro C₁₇H₂₆BFeOP (344.01): C 59.35, H 7.62%. Nalezeno: C 59.29, H 7.48%.

Látka **5b**: ¹H NMR (399.95 MHz, CDCl₃): δ 0.17–1.02 (br m, 3 H, BH₃), 1.14 (dd, ³J_{HH} = 7.1 Hz, ³J_{PH} = 1.8 Hz, 6 H, CHMe₂), 1.18 (dd, ³J_{HH} = 7.1 Hz, ³J_{PH} = 2.8 Hz, 6 H, CHMe₂), 2.13 (d sept, ²J_{PH} = 10.1 Hz, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 2 H, CHMe₂), 4.29 (s, 5 H, C₅H₅),

4.35 (vq, $J' = 1.7$ Hz, 2 H, CH C₅H₄), 4.43 (d vt, $J = 0.9, 1.9$ Hz, 2 H, CH C₅H₄). ¹³C{¹H} NMR (100.58 MHz, CDCl₃): δ 17.16 (s, 2 C, CHMe₂), 17.41 (d, ²J_{PC} = 2 Hz, 2 C, CHMe₂), 22.57 (d, ¹J_{PC} = 35 Hz, 2 C, CHMe₂), 67.45 (d, ¹J_{PC} = 56 Hz, 1 C, C_{ipso}-P C₅H₄), 69.89 (s, 5 C, C₅H₅), 70.51 (d, J_{PC} = 6 Hz, 2 C, CH C₅H₄), 71.77 (d, J_{PC} = 7 Hz, 2 C, CH C₅H₄). ³¹P{¹H} NMR (161.90 MHz, CDCl₃): δ 31.8 (br m, PiPr₂). ESI+ MS: m/z 315 ([M - H]⁺), 339 ([M + Na]⁺), 355 ([M + K]⁺). Elementární analýza vypočítaná pro C₁₆H₂₆BFeP (316.01): C 60.81, H 8.29%. Nalezeno: C 60.79, H 8.19%.

Příprava aduktu 1-(dicyklohexylfosfino)-1'-(hydroxymethyl)ferrocen-boran (1/1) (6a)

V suché dvouhrdlé baňce byl v argonové atmosféře rozpuštěn aldehyd **4a** (0.85 g, 2.0 mmol) v 15 ml suchého THF a vzniklý roztok byl vychlazen ledovou lázní. K vychlazenému roztoku aldehydu byl přidán 2 M roztok BH₃·SMe₂ v diethyletheru (1.3 ml, 2.6 mmol). Reakční směs byla ponechána míchat 90 minut při laboratorní teplotě během kterých se změnila barva z červené do červenooranžové. Reakce byla ukončena opatrným přidáním 1 ml nasyceného roztoku NaHCO₃, což bylo doprovázeno výrazným pěněním reakční směsi. Směs byla převedena do dělicí nálevky a zředěna dichlormethanem a solankou. Po protřepání byla vodná fáze oddělena a organická fáze byla ještě jednou promyta solankou, sušena nad bezvodým síranem hořečnatým a následně odpařena. Odparek byl rozpuštěn v malém množství dichlormethanu a znovu odpařen se silikagelem. Preadsorbovaný surový produkt byl nanesen na chromatografickou kolonu tvořenou silikagelem v mobilní fázi hexan/ethylacetát (1/1). Byl eluován jediný oranžový pás, který po odpaření poskytl alkohol **6a** ve formě oranžové mikrokryalické látky (813 mg, 95%)

¹H NMR (399.95 MHz, CDCl₃): δ 0.15–1.16 (br m, 3 H, BH₃), 1.08–1.36 (m, 10 H, Cy), 1.64–1.72 (m, 2 H, Cy), 1.76–2.03 (m, 10 H, Cy), 4.25 (vt, $J' = 1.9$ Hz, 2 H, fc), 4.31 (vq, $J' = 1.8$ Hz, 2 H, fc), 4.35 (vt, $J' = 1.9$ Hz, 2 H, fc), 4.41 (br d, ³J_{HH} = 5.4 Hz, 2 H, CH₂OH), 4.43 (d vt, $J = 0.9, 1.8$ Hz, 2 H, fc). Signál protonu OH skupiny nebyl nalezen. ³¹P{¹H} NMR (161.90 MHz, CDCl₃): δ 24.0 (br d, PCy₂). Data jsou ve shodě s údaji uvedenými v literatuře.⁵⁴

Příprava aduktu 1-(diisopropylfosfino)-1'-(hydroxymethyl)ferrocen–boran (1/1) (6b)

Použitím stejného postupu jako v předchozím případě byl připraven alkohol **6b** reakcí aldehydu **4b** (0.69 g, 2.0 mmol) s 2 M roztokem $\text{BH}_3 \cdot \text{SMe}_2$ v diethyletheru (1.3 ml, 2.6 mmol). Alkohol **6b** byl izolován ve formě oranžové mikrokrytalické látky s výtěžkem 650 mg (92%). monokrystal vhodný pro strukturní analýzu byl získán krystalizací z vroucího heptanu.

^1H NMR (399.95 MHz, CDCl_3): δ 0.20–1.06 (br m, 3 H, BH_3), 1.14 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, $^3J_{\text{PH}} = 2.4$ Hz, 6 H, CHMe_2), 1.17 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, $^3J_{\text{PH}} = 3.5$ Hz, 6 H, CHMe_2), 1.97 (t, $^3J_{\text{HH}} = 5.8$ Hz, 1 H, CH_2OH), 2.13 (d sept, $^2J_{\text{PH}} = 10.1$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, 2 H, CHMe_2), 4.28 (vt, $J' = 1.9$ Hz, 2 H, fc), 4.34 (vq, $J' = 1.8$ Hz, 2 H, fc), 4.36 (vt, $J' = 1.9$ Hz, 2 H, fc), 4.42 (d, $^3J_{\text{HH}} = 5.6$ Hz, 2 H, CH_2OH), 4.45 (d vt, $J = 0.9, 1.9$ Hz, 2 H, fc). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100.58 MHz, CDCl_3): δ 17.12 (s, 2 C, CHMe_2), 17.36 (d, $^2J_{\text{PC}} = 2$ Hz, 2 C, CHMe_2), 22.46 (d, $^1J_{\text{PC}} = 35$ Hz, 2 C, CHMe_2), 60.43 (s, 1 C, CH_2OH), 67.87 (d, $^1J_{\text{PC}} = 56$ Hz, 1 C, $\text{C}_{\text{ipso}}\text{-P}$ fc), 69.28 (s, 2 C, CH fc), 70.04 (s, 2 C, CH fc), 70.91 (d, $J_{\text{PC}} = 6$ Hz, 2 C, CH fc), 72.22 (d, $J_{\text{PC}} = 7$ Hz, 2 C, CH fc), 89.79 (s, 1 C, $\text{C}_{\text{ipso}}\text{-CH}_2\text{OH}$ fc). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (161.90 MHz, CDCl_3): δ 31.6 (br m, PiPr_2). IR (Nujol): ν_{max} 3242 br m, 3098 m, 3078 m, 2378 s, 2352 s, 2327 s, 2251 m, 1713 w, 1652 w, 1313 w, 1250 m, 1239 m, 1230 w, 1202 w, 1167 s, 1134 w, 1105 w, 1068 s, 1037 s, 1022 m, 983 m, 954 w, 926 w, 916 w, 888 m, 867 w, 842 m, 835 w, 813 m, 750 m, 691 m, 638 m, 631 m, 586 m, 521 m, 515 m, 492 m, 483 w, 466 m, 450 w, 420 w cm^{-1} . ESI+ MS: m/z 369 ($[\text{M} + \text{Na}]^+$), 385 ($[\text{M} + \text{K}]^+$). Elementární analýza vypočítaná pro $\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{BFeOP}$ (346.03): C 59.00, H 8.16%. Nalezeno: C 59.03, H 8.01%.

Příprava aduktu 1'-(dicyklohexylfosfino)-1-[(difenylfosfino)methyl]ferrocen–boran (1/2), látka 7a

Alkohol **6a** (0.77 g, 1.8 mmol) byl společně s NaI (0.82 g, 5.5 mmol) v argonové atmosféře rozpuštěn v 60 ml suchého acetonitrilu. K roztoku byl přikapán čistý chlortrimethylsilan (0.56 ml, 4.4 mmol), což vedlo k okamžitému vyloučení bílé sraženiny (NaCl). Po 5 minutách míchání byl do reakční směsi přidán difenylfosfin (0.84 ml, 4.8 mmol) a reakční směs byla ponechána míchat 18 hodin při laboratorní teplotě. Poté byl přidán 2 M roztok $\text{BH}_3 \cdot \text{SMe}_2$ v diethyletheru (2.7 ml, 5.3 mmol) a po 30

minutách míchání byla reakce ukončena opatrným přidavkem 5 ml vodného roztoku NaHCO₃. Následně byla reakční směs převedena do dělicí nálevky a naředěna 60 ml diethyletheru a 20 ml solanky. Organická fáze byla oddělena, promyta solankou, sušena nad bezvodým MgSO₄ a nakonec odpařena. Odparek byl rozpuštěn v malém množství dichlormethanu a odpařen se silikagelem. Preadsorbovaný surový produkt byl nanesen na chromatografickou kolonu tvořenou silikagelem v hexanu. Nejprve byl eluován bezbarvý pás obsahující HPPPh₂·BH₃ a poté byla zvýšena polarita na hexan/toluen (1/3). Takto byl eluován první žlutý pás, který po odpaření poskytl vedlejší produkt **8a** (150 mg, 20%) ve formě žlutooranžové pevné látky. Dále byl jímán až třetí oranžový pás, který po odpaření poskytl chráněný difosfin **7a** (300 mg, 27%) ve formě oranžové mikrokrystalické látky.

Charakterizační data pro **7a**. ¹H NMR (399.95 MHz, CDCl₃): δ 0.20–1.05 (br m, 6 H, BH₃), 1.08–1.36 (m, 10 H, Cy), 1.52–1.95 (m, 12 H, Cy), 3.50 (d, ²J_{PH} = 10.4 Hz, 2 H, CH₂PPh₂), 4.05 (s, 4 H, fc), 4.18 (vq, *J'* = 1.7 Hz, 2 H, fc), 4.38 (d vt, *J* = 0.9, 1.8 Hz, 2 H, fc), 7.38–7.49 (m, 6 H, Ph), 7.61–7.67 (m, 4 H, Ph). ¹³C{¹H} NMR (100.58 MHz, CDCl₃): δ 25.91 (d, *J*_{PC} = 1 Hz, 2 C, CH₂ Cy), 26.79 (s, 2 C, CH₂ Cy), 26.82 (d, *J*_{PC} = 6 Hz, 2 C, CH₂ Cy), 26.93 (d, *J*_{PC} = 8 Hz, 2 C, CH₂ Cy), 27.06 (d, *J*_{PC} = 2 Hz, 2 C, CH₂ Cy), 28.49 (d, ¹J_{PC} = 34 Hz, 1 C, CH₂PPh₂), 32.29 (d, ¹J_{PC} = 34 Hz, 2 C, CH Cy), 68.38 (d, ¹J_{PC} = 56 Hz, 1 C, C_{ipso}-P fc), 69.56 (s, 2 C, CH fc), 71.25 (d, *J*_{PC} = 7 Hz, 2 C, CH fc), 71.94 (d, *J*_{PC} = 2 Hz, 2 C, CH fc), 73.00 (d, *J*_{PC} = 8 Hz, 2 C, CH fc), 80.34 (d, ²J_{PC} = 2 Hz, 1 C, C_{ipso}-CH₂ fc), 128.59 (d, *J*_{PC} = 10 Hz, 4 C, CH Ph), 128.79 (d, ¹J_{PC} = 53 Hz, 2 C, C_{ipso}-P Ph), 131.14 (d, ⁴J_{PC} = 2 Hz, 2 C, CH Ph), 132.66 (d, *J*_{PC} = 9 Hz, 4 C, CH Ph). ³¹P{¹H} NMR (161.90 MHz, CDCl₃): δ 17.3 (br d, PPh₂), 23.9 (br d, PCy₂). ESI+ MS: *m/z* 609 ([M + H]⁺), 631 ([M + Na]⁺), ESI- MS: *m/z* 607 ([M - H]⁻). Elementární analýza vypočítaná pro C₃₅H₄₈B₂FeP₂ (608.17): C 69.12, H 7.96%. Nalezeno: C 68.89, H 7.90%.

Látka **8a**. ¹H NMR (399.95 MHz, CDCl₃): δ 0.16–1.04 (br m, 3 H, BH₃), 1.10–1.40 (m, 10 H, Cy), 1.64–1.99 (m, 12 H, Cy), 1.99 (s, 3 H, Me), 4.14 (vt, *J'* = 1.8 Hz, 2 H, fc), 4.17 (vt, *J'* = 1.8 Hz, 2 H, CH fc), 4.23 (vt, *J'* = 1.7 Hz, 2 H, CH fc), 4.32 (d vt, *J* = 0.9, 1.8 Hz, 2 H, fc). ¹³C{¹H} NMR (100.58 MHz, CDCl₃): δ 14.50 (s, 1 C, Me), 25.97 (d, *J*_{PC} = 2 Hz, 2 C, CH₂ Cy), 26.89 (d, *J*_{PC} = 3 Hz, 2 C, CH₂ Cy), 26.92 (s, 2 C, CH₂ Cy), 27.00 (d, *J*_{PC} = 4 Hz, 2 C, CH₂ Cy), 27.17 (d, *J*_{PC} = 2 Hz, 2 C, CH₂ Cy), 32.49 (d, ¹J_{PC} = 35 Hz, 2 C, CH Cy), 67.99 (d, ¹J_{PC} = 57 Hz, 1 C, C_{ipso}-P fc), 69.39 (s, 2 C, CH fc), 70.79 (s, 2 C, CH fc), 71.57 (d, *J*_{PC} = 7 Hz, 2 C, CH fc), 72.48 (d, *J*_{PC} = 8 Hz, 2 C, CH fc), 85.45

(s, 1 C, $C_{\text{ipso}}\text{-CH}_3$ fc). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (161.90 MHz, CDCl_3): δ 24.1 (br d, PCy_2). ESI+ MS: m/z 433 ($[\text{M} + \text{Na}]^+$), 449 ($[\text{M} + \text{K}]^+$). Elementární analýza vypočítaná pro $\text{C}_{23}\text{H}_{36}\text{BFeP}$ (410.16): C 67.35, H 8.85%. Nalezeno: C 67.22, H 8.55%.

Příprava aduktu 1'-(diisopropylfosfino)-1-[(difenylfosfino)methyl]ferrocen-boran (1/2), látky 7b

Reakce byla provedena obdobně jako v předchozím případě. Reakcí alkoholu **6b** (0.65 g, 1.9 mmol) a NaI (0.82 g, 5.5 mmol) ve 40 ml suchého acetonitrilu s ClSiMe_3 (0.58 ml, 4.5 mmol), HPPH_2 (0.88 mL, 5.0 mmol) a nakonec s $\text{BH}_3\cdot\text{SMe}_2$ (2.7 ml 2 M roztok v diethyletheru, 5.3 mmol) a následným zpracováním reakční směsi byl izolován vedlejší produkt **8b** (první žlutý pás, 136 mg, 22%) a hlavní produkt **7b** (třetí oranžový pás, 325 mg, 33%).

Charakterizační data pro **7b**: žlutooranžová mikrokrystalická látka. ^1H NMR (399.95 MHz, CDCl_3): δ 0.26–0.98 (br m, 6 H, BH_3), 1.11 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, $^3J_{\text{PH}} = 15.4$ Hz, 6 H, CHMe_2), 1.15 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, $^3J_{\text{PH}} = 16.5$ Hz, 6 H, CHMe_2), 2.11 (d sept, $^2J_{\text{PH}} = 10.0$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, 2 H, CHMe_2), 3.53 (d, $^2J_{\text{PH}} = 10.4$ Hz, 2 H, CH_2PPh_2), 4.08 (s, 4 H, fc), 4.21 (vq, $J' = 1.7$ Hz, 2 H, fc), 4.40 (d vt, $J = 0.9$, 1.8 Hz, 2 H, fc), 7.39–7.50 (m, 6 H, Ph), 7.62–7.68 (m, 4 H, Ph). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100.58 MHz, CDCl_3): δ 17.10 (s, 2 C, CHMe_2), 17.33 (d, $^2J_{\text{PC}} = 2$ Hz, 2 C, CHMe_2), 22.42 (d, $^1J_{\text{PC}} = 35$ Hz, 2 C, CHMe_2), 28.47 (d, $^1J_{\text{PC}} = 34$ Hz, 1 C, CH_2PPh_2), 67.61 (d, $^1J_{\text{PC}} = 56$ Hz, 1 C, $C_{\text{ipso}}\text{-P}$ fc), 69.54 (s, 2 C, CH fc), 71.34 (d, $J_{\text{PC}} = 6$ Hz, 2 C, CH fc), 71.99 (d, $J_{\text{PC}} = 2$ Hz, 2 C, CH fc), 72.90 (d, $J_{\text{PC}} = 7$ Hz, 2 C, CH fc), 80.39 (d, $^2J_{\text{PC}} = 2$ Hz, 1 C, $C_{\text{ipso}}\text{-CH}_2$ fc), 128.59 (d, $J_{\text{PC}} = 10$ Hz, 4 C, CH Ph), 128.77 (d, $^1J_{\text{PC}} = 54$ Hz, 2 C, $C_{\text{ipso}}\text{-P}$ Ph), 131.14 (d, $^4J_{\text{PC}} = 2$ Hz, 2 C, CH Ph), 132.67 (d, $J_{\text{PC}} = 9$ Hz, 4 C, CH Ph). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (161.90 MHz, CDCl_3): δ 17.2 (br d, PPh_2), 31.6 (br d, PiPr_2). ESI+ MS: m/z 551 ($[\text{M} + \text{Na}]^+$), 567 ($[\text{M} + \text{K}]^+$); ESI– MS: m/z 527 ($[\text{M} - \text{H}]^-$). Elementární analýza vypočítaná pro $\text{C}_{29}\text{H}_{40}\text{B}_2\text{FeP}_2$ (528.04): C 65.96, H 7.64%. Nalezeno: C 65.82, H 7.63%.

Látka **8b**: žlutooranžová pevná látka. ^1H NMR (399.95 MHz, CDCl_3): δ 0.18–1.03 (br m, 3 H, BH_3), 1.14 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, $^3J_{\text{PH}} = 3.5$ Hz, 6 H, CHMe_2), 1.18 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, $^3J_{\text{PH}} = 4.5$ Hz, 6 H, CHMe_2), 1.99 (s, 3 H, Me), 2.13 (d sept, $^2J_{\text{PH}} = 10.1$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, 2 H, CHMe_2), 4.16 (vt, $J' = 1.8$ Hz, 2 H, fc), 4.19 (vt, $J' = 1.8$ Hz, 2 H, fc), 4.25 (vq, $J' = 1.7$ Hz, 2 H, fc), 4.33 (d vt, $J = 0.9$, 1.8 Hz, 2 H, fc). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR

(100.58 MHz, CDCl₃): δ 14.76 (s, 1 C, Me), 17.44 (s, 2 C, CHMe₂), 17.69 (d, ²J_{PC} = 2 Hz, 2 C, CHMe₂), 22.85 (d, ¹J_{PC} = 35 Hz, 2 C, CHMe₂), 67.47 (d, ¹J_{PC} = 57 Hz, 1 C, C_{ipso}-P fc), 69.69 (s, 2 C, CH fc), 71.07 (s, 2 C, CH fc), 71.98 (d, J_{PC} = 7 Hz, 2 C, CH fc), 72.63 (d, J_{PC} = 8 Hz, 2 C, CH fc), 85.76 (s, 1 C, C_{ipso}-CH₃ fc). ³¹P{¹H} NMR (161.90 MHz, CDCl₃): δ 31.7 (br m, PiPr₂). ESI+ MS: *m/z* 329 ([M - H]⁺), 353 ([M + Na]⁺), 369 ([M + K]⁺). Elementární analýza vypočítaná pro C₁₇H₂₈BFeP (330.03): C 61.87, H 8.55%. Nalezeno: C 62.10, H 8.47%.

Příprava 1'-(dicyklohexylfosfino)-1-[(difenylfosfino)methyl]ferrocenu (2a) z aduktu 7a

Do suché Schlenkovy zkumavky byl navážen adukt **7a** (122 mg, 0.20 mmol), zkumavka byla uzavřena septem a naplněna argonem (třemi cykly vakuum-argon). Následně byl přidán čerstvě předestilovaný morfolin (2.0 ml), který byl zmražen lázní tvořenou suchým ledem a ethanolem. Zkumavka byla evakuována a pevný morfolin byl ponechán roztát při laboratorní teplotě za uvolnění bulin rozpuštěných plynů. Tento cyklus zmrazování-tání byl opakován, dokud se nepřestaly uvolňovat bubliny (obvykle 3-4 krát). Reakční směs byla zahřívána v argonové atmosféře při 70 °C přes noc a poté odpařena na oranžový olej. Odparek byl rozpuštěn v mobilní fázi hexan/ethylacetát (3/1) (odplyněné ultrazvukem a probubláním argonem) a tento roztok byl nanesen na vrch chromatografické kolony tvořené silikagelem ve stejné mobilní fázi. Následnou elucí jediného oranžového pásu a jeho odpařením byl získán produkt **2a** s výtěžkem 66 mg (57%) ve formě červenooranžové medovité látky. Produkt obvykle obsahuje 5-10% částečně odchráněného derivátu Ph₂PCH₂fcPCy₂·BH₃ [5-10%; ³¹P{¹H} NMR (CDCl₃): -11.0 (s, PPh₂), 24.1 (br m, PCy₂·BH₃)]. Analyticky čistý produkt byl připraven postupem popsaným níže.

Příprava 1'-(diisopropylfosfino)-1-[(difenylfosfino)methyl]ferrocenu (2b) z aduktu 7b

Stejným postupem byl připraven i volný ligand **2b** z aduktu **7b** (106 mg, 0.20 mmol). Následnou izolací byl získán čistý produkt **2b** s výtěžkem 76 mg (76%) ve formě červenooranžového oleje. Analytická data jsou uvedena u postupu popsaného níže.

Příprava 1'-brom-1-formylferrocenu (9)

V suché dvouhrdlé baňce opatřené míchadlem, přívodem argonu a septem byl rozpuštěn 1,1'-dibromferrocen (**1**, 3.44g, 10.0 mmol) v 50 ml suchého THF. Roztok byl vychlazen lázní ze směsi suchého ledu a ethanolu na teplotu asi $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ a po kapkách bylo přidáno *n*-butyllithium (4.0 ml 2.5M roztoku v hexanu, 10 mmol). Po 30 minutách chlazení byl přidán suchý DMF (2.32 ml, 30 mmol) za postupného rozpuštění oranžové sraženiny na hnědý roztok. Reakční směs byla míchána 30 minut za chlazení a dalších 60 minut za laboratorní teploty. Reakce byla ukončena přidavkem destilované vody, solanky a 3 M vodného roztoku HCl (po 5 ml). Vzniklý červený roztok byl převeden do dělicí nálevky a dvakrát promyt solankou. Oddělená organická fáze byla sušena nad bezvodým síranem hořečnatým. Suspenze byla zfiltrována a filtrát byl odpařen spolu se silikagelem. Preadsorbovaný surový produkt byl nanesen na vrch chromatografické kolony tvořené silikagelem v mobilní fázi hexan/ethylacetát (3/1). Byla jímána druhá oranžová frakce, která po odpaření poskytla žádaný aldehyd **9** ve formě červené pevné látky s výtěžkem 2.74 g (94%).

^1H NMR (399.95 MHz, CDCl_3): δ 4.21 (vt, $J' = 1.9$ Hz, 2 H, fc), 4.51 (vt, $J' = 1.9$ Hz, 2 H, fc), 4.63 (vt, $J' = 1.9$ Hz, 2 H, fc), 4.83 (vt, $J' = 1.9$ Hz, 2 H, fc), 9.98 (s, 1 H, CHO). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): $\delta = 68.69$ (s, 2 C, CH fc), 71.71 (s, 2 C, CH fc), 71.76 (s, 2 C, CH fc), 75.74 (s, 2 C, CH fc), 77.76 (s, C-Br fc), 80.63 (s, C-CHO fc), 193.36 (s, CHO). Data se shodují s údaji v literatuře.⁷⁷

Příprava 1'-brom-1-(hydroxymethyl)ferrocenu (10)

V suché dvouhrdlé baňce opatřené míchadlem, přívodem argonu a septem byl rozpuštěn aldehyd **9** (2.64g, 9.0 mmol) v 45 ml suchého THF. Roztok byl vychlazen lázní s ledovou tříští na teplotu asi $0\text{ }^{\circ}\text{C}$. Poté byl k roztoku po kapkách přidán 2 M roztok $\text{BH}_3\cdot\text{SMe}_2$ v diethyletheru (6.0 ml, 12 mmol). Reakční směs byla ponechána míchat za chlazení dalších 90 minut a poté byla reakce ukončena přidavkem 5 ml nasyceného vodného roztoku NaHCO_3 . Po ukončení vývoje bublinek byla reakční směs naředěna solankou a diethyletherem (každý 30 ml) a v dělicí nálevce byla po protřepání organická fáze oddělena a sušena nad bezvodým síranem hořečnatým. Po zfiltrování suspenze byl filtrát odpařen, rozpuštěn v minimálním množství dichlormethanu a nanesen na

chromatografickou kolonu tvořenou silikagelem v mobilní fázi hexan/ethylacetát (3/1). Byl jímán majoritní oranžový pás, který po odpaření poskytl alkohol **10** ve formě žlutohnědé mikrokrystalické látky s výtěžkem 2.52 g (95%).

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): δ 1.68 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.1$ Hz, 1 H, OH), 4.12 (vt, $J' = 2.0$ Hz, 2 H, fc), 4.24 (vt, $J' = 1.9$ Hz, 2 H, fc), 4.27 (vt, $J' = 1.9$ Hz, 2 H, fc), 4.41 (vt, $J' = 2.0$ Hz, 2 H, fc), 4.41 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.4$ Hz, 2 H, CH_2OH). Data se shodují s údaji v literatuře.⁶⁰

*Příprava 1'-brom-1-[(difenylfosfino)methyl]ferrocenu (**11**)*

V suché dvouhrdlé baňce opatřené míchadlem, přívodem argonu a septem byl společně rozpuštěn alkohol **10** (1.77g, 6.0 mmol) a NaI (2.70 g, 18 mmol) ve 120 ml suchého acetonitrilu. K roztoku byl přidán chlortrimethylsilan (1.83 ml, 14.4 mmol) za okamžitého vzniku bílé sraženiny NaCl. Po 5 minutách byl přidán difenylfosfin (2.76 ml, 15.8 mmol) a reakční směs byla ponechána míchat 24 hodin. Poté byla reakční naředěna diethyletherem (80 ml) a solankou (50 ml). V dělicí nálevce byla vodná fáze oddělena a organická fáze byla promyta ještě jednou 50 ml solanky a sušena nad bezvodým MgSO_4 . Suspenze byla zfiltrována a filtrát byl odpařen se silikagelem. Preadsorbovaný surový produkt byl nanesen na chromatografickou kolonu tvořenou silikagelem v hexanu. Hexanem byl eluován první bezbarvý pás obsahující nezreagovaný difenylfosfin. Poté byla postupně zvýšena polarita mobilní fáze až ke směsi hexan/diethylether (10/1). Touto mobilní fází byl eluován hlavní oranžový pás, který po odpaření poskytl žádaný produkt **11** ve formě pomalu prokrytalovávajícího oranžového oleje s výtěžkem 2.31 g (83%).

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): δ 3.16 (s, 2 H, CH_2), 3.90 (br. vt, $J' = 1.7$ Hz, 2 H, fc), 4.03 (vt, $J' = 1.9$ Hz, 2 H, fc), 4.04 (vt, $J' = 1.9$ Hz, 2 H, fc), 4.30 (vt, $J' = 1.9$ Hz, 2 H, fc), 7.30–7.33 (m, 6 H, Ph), 7.37–7.42 (m, 4 H, Ph). Data se shodují s údaji v literatuře.⁶⁰

*Příprava difosfinu **2a** z látky **11***

V suché dvouhrdlé baňce opatřené míchadlem, přívodem argonu a septem byl v argonové atmosféře rozpuštěn bromid **11** (0.463 g, 1.0 mmol) v 10 ml suchého THF. Roztok byl vychlazen lázní ze směsi suchého ledu a ethanolu na teplotu asi -78 °C a po kapkách k němu bylo přidáno *n*-butyllithium (0.44 ml 2.5 M roztoku v hexanu, 1.1 mmol). Po 30 minutách chlazení a míchání byl ke vzniklému roztoku přidán

chlordicyklohexylfosfin (0.25 ml, 1.2 mmol) a po dalších 30 minutách chlazení byla reakční směs míchána 90 minut za laboratorní teploty. Reakce byla ukončena přidavkem 3 ml solanky a 15 ml diethyletheru (oba odplyněny probubláváním argonem). Po 10 minutách míchání pod argonovou atmosférou byla vodná fáze odstraněna a k organické fázi byl přidán bezvodý síran hořečnatý. Suspenze byla přefiltrována přes teflonový filtr napojený na injekční stříkačku a filtrát byl odpařen. Odparek byl rozpuštěn v malém množství odplyněného toluenu a nanesen na chromatografickou kolonu tvořenou silikagelem v odplyněném toluenu. Stejnou mobilní fází byl nejprve eluován první žlutý pás obsahující $\text{FcCH}_2\text{PPh}_2$, který nebyl jímán, a poté oranžový pás produktu. Druhý pás po odpaření poskytl čistý produkt **2a** ve formě červenooranžové medovité látky s výtěžkem 300 mg (52%).

^1H NMR (399.95 MHz, CDCl_3): δ 0.98–1.34 (m, 10 H, Cy), 1.60–1.92 (m, 12 H, Cy), 3.16 (s, 2 H, CH_2PPh_2), 3.87 (vt, $J' = 1.8$ Hz, 2 H, fc), 3.95 (vt, $J' = 1.8$ Hz, 2 H, fc), 4.07 (vq, $J' = 1.7$ Hz, 2 H, fc), 4.20 (vt, $J' = 1.7$ Hz, 2 H, fc), 7.29–7.33 (m, 6 H, Ph), 7.36–7.42 (m, 4 H, Ph). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100.58 MHz, CDCl_3): δ 26.45 (s, 2 C, CH_2 Cy), 27.34 (d, $J_{\text{PC}} = 9$ Hz, 2 C, CH_2 Cy), 27.41 (d, $J_{\text{PC}} = 11$ Hz, 2 C, CH_2 Cy), 30.00 (d, $^1J_{\text{PC}} = 15$ Hz, 1 C, CH_2PPh_2), 30.30 (d, $J_{\text{PC}} = 13$ Hz, 2 C, CH_2 Cy), 30.40 (d, $J_{\text{PC}} = 11$ Hz, 2 C, CH_2 Cy), 33.56 (d, $^1J_{\text{PC}} = 11$ Hz, 2 C, CH Cy), 69.00 (s, 2 C, CH fc), 70.13 (d, $J_{\text{PC}} = 4$ Hz, 2 C, CH fc), 70.60 (d, $J_{\text{PC}} = 3$ Hz, 2 C, CH fc), 72.25 (d, $J_{\text{PC}} = 11$ Hz, 2 C, CH fc), 76.38 (d, $^1J_{\text{PC}} = 16$ Hz, 1 C, $\text{C}_{\text{ipso}}\text{-P}$ fc), 84.62 (d, $^2J_{\text{PC}} = 16$ Hz, 1 C, $\text{C}_{\text{ipso}}\text{-CH}_2$ fc), 128.27 (d, $J_{\text{PC}} = 6$ Hz, 4 C, CH Ph), 128.56 (s, 2 C, CH Ph), 132.87 (d, $J_{\text{PC}} = 19$ Hz, 4 C, CH Ph), 138.62 (d, $^1J_{\text{PC}} = 15$ Hz, 2 C, $\text{C}_{\text{ipso}}\text{-P}$ Ph). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (161.90 MHz, CDCl_3): δ -11.5 (s, PPh_2), -7.1 (s, PCy_2). HR MS (ESI+) vypočítaná pro $\text{C}_{35}\text{H}_{43}^{56}\text{FeP}_2$ ($[\text{M} + \text{H}]^+$): 581.2184, Nalezeno 581.2183.

Příprava difosfinu 2b z látky 11

Analogickým postupem použitým pro syntézu látky **2a** byl získán také difosfin **2b** reakcí s chlordiisopropylfosfinem (0.20 ml, 1.2 mmol). Následným zpracováním byl izolován čistý produkt **2b** jako červenooranžový olej s výtěžkem 354 mg (71%).

^1H NMR (399.95 MHz, CDCl_3): δ 1.05 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, $^3J_{\text{PH}} = 12.1$ Hz, 6 H, CHMe_2), 1.08 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, $^3J_{\text{PH}} = 13.8$ Hz, 6 H, CHMe_2), 1.90 (d sept, $^2J_{\text{PH}} = 2.7$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, 2 H, CHMe_2), 3.17 (s, 2 H, CH_2PPh_2), 3.89 (vt, $J' = 1.8$ Hz, 2 H, fc),

3.96 (vt, $J' = 1.8$ Hz, 2 H, fc), 4.10 (vq, $J' = 1.8$ Hz, 2 H, fc), 4.21 (vt, $J' = 1.8$ Hz, 2 H, fc), 7.30–7.42 (m, 10 H, Ph). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100.58 MHz, CDCl_3): δ 19.98 (d, $^2J_{\text{PC}} = 11$ Hz, 2 C, CHMe_2), 20.14 (d, $^2J_{\text{PC}} = 15$ Hz, 2 C, CHMe_2), 23.44 (d, $^1J_{\text{PC}} = 11$ Hz, 2 C, CHMe_2), 29.99 (d, $^1J_{\text{PC}} = 15$ Hz, 1 C, CH_2PPh_2), 69.08 (s, 2 C, CH fc), 70.14 (d, $J_{\text{PC}} = 4$ Hz, 2 C, CH fc), 70.69 (d, $J_{\text{PC}} = 2$ Hz, 2 C, CH fc), 71.98 (d, $J_{\text{PC}} = 11$ Hz, 2 C, CH fc), 76.01 (d, $^1J_{\text{PC}} = 17$ Hz, 1 C, $\text{C}_{\text{ipso}}\text{-P}$ fc), 84.61 (d, $^2J_{\text{PC}} = 16$ Hz, 1 C, $\text{C}_{\text{ipso}}\text{-CH}_2$ fc), 128.28 (d, $J_{\text{PC}} = 6$ Hz, 4 C, CH Ph), 128.56 (s, 2 C, CH Ph), 132.88 (d, $J_{\text{PC}} = 19$ Hz, 4 C, CH Ph), 138.60 (d, $^1J_{\text{PC}} = 15$ Hz, 2 C, $\text{C}_{\text{ipso}}\text{-P}$ Ph). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (161.90 MHz, CDCl_3): δ -11.5 (s, PPh_2), 0.9 (s, PiPr_2). HR MS (ESI+) vypočítaná pro $\text{C}_{29}\text{H}_{35}^{56}\text{FeP}_2$ ($[\text{M} + \text{H}]^+$): 501.1558, Nalezeno 501.1555.

Příprava 1'-(di-terc-butylfosfino)-1-[(difenylfosfino)methyl]ferrocenu (2c)

Postupem použitým pro syntézu látky **2a** byl získán difosfin **2c** reakcí s chlordi-*terc*-butylfosfinem (0.24 ml, 1.2 mmol). Následným zpracováním byl izolován čistý produkt **2c** jako červenooranžový olej s výtěžkem 380 mg (72%).

^1H NMR (399.95 MHz, CDCl_3): δ 1.17 (d, $^3J_{\text{PH}} = 11.2$ Hz, 18 H, CMe_3), 3.16 (s, 2 H, CH_2PPh_2), 3.90 (vt, $J' = 1.7$ Hz, 2 H, fc), 3.98 (vt, $J' = 1.8$ Hz, 2 H, fc), 4.18 (vq, $J' = 1.7$ Hz, 2 H, fc), 4.26 (vt, $J' = 1.8$ Hz, 2 H, fc), 7.29–7.42 (m, 10 H, Ph). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100.58 MHz, CDCl_3): δ 30.02 (d, $^1J_{\text{PC}} = 15$ Hz, 1 C, CH_2PPh_2), 30.80 (d, $^2J_{\text{PC}} = 13$ Hz, 6 C, CMe_3), 32.62 (d, $^1J_{\text{PC}} = 20$ Hz, 2 C, CMe_3), 69.63 (s, 2 C, CH fc), 70.34 (d, $J_{\text{PC}} = 4$ Hz, 2 C, CH fc), 70.55 (d, $J_{\text{PC}} = 3$ Hz, 2 C, CH fc), 73.70 (d, $J_{\text{PC}} = 13$ Hz, 2 C, CH fc), 77.86 (d, $^1J_{\text{PC}} = 27$ Hz, 1 C, $\text{C}_{\text{ipso}}\text{-P}$ fc), 84.53 (d, $^2J_{\text{PC}} = 16$ Hz, 1 C, $\text{C}_{\text{ipso}}\text{-CH}_2$ fc), 128.29 (d, $J_{\text{PC}} = 6$ Hz, 4 C, CH Ph), 128.59 (s, 2 C, CH Ph), 132.87 (d, $J_{\text{PC}} = 19$ Hz, 4 C, CH Ph), 138.56 (d, $^1J_{\text{PC}} = 15$ Hz, 2 C, $\text{C}_{\text{ipso}}\text{-P}$ Ph). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (161.90 MHz, CDCl_3): δ -11.6 (s, PPh_2), 28.3 (s, PtBu_2). HR MS (ESI+) vypočítaná pro $\text{C}_{31}\text{H}_{39}^{56}\text{FeP}_2$ ($[\text{M} + \text{H}]^+$): 529.1871, Nalezeno 529.1862.

Příprava 1'-(dicyklohexylfosfinoselenoyl)-1-[(difenylofosfinoselenoyl)methyl] ferrocenu (12a)

V suché dvouhrdlé baňce bylo v argonové atmosféře společně rozpuštěno difosfin **2a** (29 mg, 50 μ mol) a KSeCN (16 mg, 0.11 mmol) ve směsi suchého dichlormethanu a methanolu (po 2 ml). Roztok byl míchán přes noc při laboratorní teplotě a vzniklá suspenze byla odpařena. Odparek byl rozpuštěn v malém množství dichlormethanu a nanesen na chromatografickou kolonu tvořenou silikagelem v mobilní fázi hexan/toluen/ethylacetát (1/1/1). Stejnou mobilní fází byl eluován jediný žlutý pás, který po odpaření poskytl produkt ve formě oranžové pevné látky (35 mg, 95%). Tento odparek byl za horka rozpuštěn v malém množství toluenu a následně naředěn čtyřnásobným množstvím horkého heptanu a ponechán pomalu chladnout a krystalizovat. Takto bylo získáno 31 mg (84%) oranžových krystalů diselenidu **12a**.

^1H NMR (399.95 MHz, CDCl_3): δ 1.10–1.42 (m, 10 H, Cy), 1.63–2.04 (m, 12 H, Cy), 4.07 (vt, $J' = 1.9$ Hz, 2 H, fc), 4.14 (d, $^2J_{\text{PH}} = 11.7$ Hz, 2 H, $\text{CH}_2\text{P}(\text{Se})\text{Ph}_2$), 4.19 (d vt, $J = 1.1, 1.8$ Hz, 2 H, fc), 4.25 (vq, $J' = 1.8$ Hz, 2 H, fc), 4.42 (vq, $J' = 1.7$ Hz, 2 H, fc), 7.40–7.49 (m, 6 H, Ph), 7.83–7.90 (m, 4 H, Ph). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100.58 MHz, CDCl_3): δ 25.76 (d, $J_{\text{PC}} = 2$ Hz, 2 C, CH_2 Cy), 26.32 (d, $J_{\text{PC}} = 2$ Hz, 2 C, CH_2 Cy), 26.40 (d, $J_{\text{PC}} = 2$ Hz, 2 C, CH_2 Cy), 26.53 (d, $J_{\text{PC}} = 1$ Hz, 2 C, CH_2 Cy), 27.21 (d, $J_{\text{PC}} = 3$ Hz, 2 C, CH_2 Cy), 36.18 (d, $^1J_{\text{PC}} = 44$ Hz, 1 C, $\text{CH}_2\text{P}(\text{Se})\text{Ph}_2$), 37.15 (d, $^1J_{\text{PC}} = 45$ Hz, 2 C, CH Cy), 69.74 (s, 2 C, CH fc), 70.96 (d, $J_{\text{PC}} = 9$ Hz, 2 C, CH fc), 72.75 (d, $^1J_{\text{PC}} = 71$ Hz, 1 C, $\text{C}_{\text{ipso}}\text{-P}$ fc), 72.93 (d, $J_{\text{PC}} = 2$ Hz, 2 C, CH fc), 73.26 (d, $J_{\text{PC}} = 10$ Hz, 2 C, CH fc), 79.97 (s, 1 C, $\text{C}_{\text{ipso}}\text{-CH}_2$ fc), 128.41 (d, $J_{\text{PC}} = 12$ Hz, 4 C, CH Ph), 130.99 (d, $^1J_{\text{PC}} = 71$ Hz, 2 C, $\text{C}_{\text{ipso}}\text{-P}$ Ph), 131.41 (d, $J_{\text{PC}} = 3$ Hz, 2 C, CH Ph), 132.23 (d, $J_{\text{PC}} = 10$ Hz, 4 C, CH Ph). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (161.90 MHz, CDCl_3): δ 34.0 (s, ^{77}Se satelity, $^1J_{\text{SeP}} = 729$ Hz, PPh_2), 50.4 (s, satelity ^{77}Se , $^1J_{\text{SeP}} = 696$ Hz, PCy_2). IR (Nujol): ν_{max} 1587 w, 1574 w, 1437 m, 1414 w, 1400 w, 1344 w, 1310 w, 1291 w, 1264 w, 1239 w, 1195 m, 1180 m, 1168 m, 1114 w, 1099 m, 1069 w, 1041 m, 1033 m, 1003 m, 924 m, 903 w, 886 w, 863 w, 849 m, 836 s, 830 m, 823 m, 756 m, 747 m, 738 s, 693 s, 628 m, 619 w, 606 m, 551 m, 531 m, 524 s, 509 w, 500 m, 490 m, 479 s, 456 m, 432 w, 418 w cm^{-1} . ESI+ MS: m/z 741 ($[\text{M} + \text{H}]^+$), 763 ($[\text{M} + \text{Na}]^+$). Elementární analýza vypočítaná pro $\text{C}_{35}\text{H}_{42}\text{FeP}_2\text{Se}_2$ (738.42): C 56.93, H 5.73%. Nalezeno: C 56.50, H 5.57%.

Příprava 1'-(diisopropylfosfinoselenoyl)-1-[(difenylfosfinoselenoyl)methyl] ferrocenu (12b)

Při přípravě byl použit stejný postup jako v přechozím případě, kdy reakcí difosfinu **2b** (25 mg, 50 μ mol) s KSeCN a následnou izolací byl získán produkt **12b** ve formě oranžových krystalů s výtěžkem 27 mg (82%).

^1H NMR (399.95 MHz, CDCl_3): δ 1.14 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, $^3J_{\text{PH}} = 17.5$ Hz, 6 H, CHMe_2), 1.19 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, $^3J_{\text{PH}} = 17.8$ Hz, 6 H, CHMe_2), 2.26 (d sept, $^2J_{\text{PH}} = 8.3$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, 2 H, CHMe_2), 4.09 (vt, $J' = 1.9$ Hz, 2 H, fc), 4.14 (d, $^2J_{\text{PH}} = 11.7$ Hz, 2 H, $\text{CH}_2\text{P}(\text{Se})\text{Ph}_2$), 4.19 (d vt, $J = 1.0, 1.8$ Hz, 2 H, fc), 4.27 (vq, $J' = 1.7$ Hz, 2 H, fc), 4.43 (vq, $J' = 1.7$ Hz, 2 H, fc), 7.40–7.47 (m, 6 H, Ph), 7.83–7.90 (m, 4 H, Ph). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100.58 MHz, CDCl_3): δ 16.80 (s, 2 C, CHMe_2), 17.45 (d, $^2J_{\text{PC}} = 2$ Hz, 2 C, CHMe_2), 27.63 (d, $^1J_{\text{PC}} = 45$ Hz, 2 C, CHMe_2), 36.17 (d, $^1J_{\text{PC}} = 44$ Hz, 1 C, $\text{CH}_2\text{P}(\text{Se})\text{Ph}_2$), 69.73 (s, 2 C, CH fc), 71.03 (d, $J_{\text{PC}} = 9$ Hz, 2 C, CH fc), 72.04 (d, $^1J_{\text{PC}} = 71$ Hz, 1 C, $\text{C}_{\text{ipso}}\text{-P}$ fc), 72.99 (d, $J_{\text{PC}} = 2$ Hz, 2 C, CH fc), 73.18 (d, $J_{\text{PC}} = 10$ Hz, 2 C, CH fc), 79.98 (s, 1 C, $\text{C}_{\text{ipso}}\text{-CH}_2$ fc), 128.40 (d, $J_{\text{PC}} = 12$ Hz, 4 C, CH Ph), 130.94 (d, $^1J_{\text{PC}} = 71$ Hz, 2 C, $\text{C}_{\text{ipso}}\text{-P}$ Ph), 131.43 (d, $J_{\text{PC}} = 3$ Hz, 2 C, CH Ph), 132.24 (d, $J_{\text{PC}} = 10$ Hz, 4 C, CH Ph). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (161.90 MHz, CDCl_3): δ 34.0 (s, ^{77}Se satelity, $^1J_{\text{SeP}} = 729$ Hz, PPh_2), 58.8 (s, ^{77}Se satelity, $^1J_{\text{SeP}} = 702$ Hz, PiPr_2). IR (Nujol): ν_{max} 1483 m, 1435 s, 1415 w, 1400 m, 1310 w, 1291 w, 1242 m, 1213 w, 1197 w, 1178 m, 1169 m, 1158 w, 1114 w, 1094 s, 1065 w, 1042 m, 1028 s, 997 w, 973 w, 929 m, 891 w, 885 w, 875 w, 842 m, 836 m, 827 m, 820 m, 806 m, 759 m, 749 m, 697 s, 675 m, 656 m, 627 w, 603 m, 563 m, 527 s, 513 m, 505 m, 494 m, 483 m, 476 m, 441 w, 429 w, 418 w cm^{-1} . ESI+ MS: m/z 683 ($[\text{M} + \text{Na}]^+$). Elementární analýza vypočítaná pro $\text{C}_{29}\text{H}_{34}\text{FeP}_2\text{Se}_2$ (658.29): C 52.91, H 5.21%. Nalezeno: C 52.67, H 5.05%.

Příprava 1'-(di-terc-butylfosfinoselenoyl)-1-[(difenylfosfinoselenoyl)methyl] ferrocenu (12c)

Difosfin **2c** (53 mg, 0.10 mmol) a KSeCN (32 mg, 0.22 mmol) v dichlormethanu (4 ml) a methanolu (5 ml) reagovaly za stejných podmínek jako při přípravě **12a**. Následnou izolací a krystalizací bylo získáno 40 mg (58%) diselenidu **12c** ve formě oranžových krystalů.

^1H NMR (399.95 MHz, CDCl_3): δ 1.36 (d, $^3J_{\text{PH}} = 15.5$ Hz, 18 H, CMe_3), 4.08 (vt, $J' = 1.9$ Hz, 2 H, fc), 4.13 (d, $^2J_{\text{PH}} = 11.6$ Hz, 2 H, $\text{CH}_2\text{P}(\text{Se})\text{Ph}_2$), 4.16 (d vt, $J = 1.1, 1.9$ Hz, 2 H, fc), 4.42 (vq, $J' = 1.7$ Hz, 2 H, fc), 4.45 (vq, $J' = 1.7$ Hz, 2 H, fc), 7.40–7.48 (m, 6 H, Ph), 7.83–7.89 (m, 4 H, Ph). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100.58 MHz, CDCl_3): δ 28.77 (d, $^2J_{\text{PC}} = 2$ Hz, 6 C, CMe_3), 36.31 (d, $^1J_{\text{PC}} = 44$ Hz, 1 C, $\text{CH}_2\text{P}(\text{Se})\text{Ph}_2$), 38.17 (d, $^1J_{\text{PC}} = 36$ Hz, 2 C, CMe_3), 70.03 (s, 2 C, CH fc), 70.71 (d, $J_{\text{PC}} = 8$ Hz, 2 C, CH fc), 73.33 (d, $J_{\text{PC}} = 2$ Hz, 2 C, CH fc), 74.77 (d, $J_{\text{PC}} = 9$ Hz, 2 C, CH fc), 75.00 (d, $^1J_{\text{PC}} = 63$ Hz, 1 C, $\text{C}_{\text{ipso}}\text{-P}$ fc), 79.90 (s, 1 C, $\text{C}_{\text{ipso}}\text{-CH}_2$ fc), 128.40 (d, $J_{\text{PC}} = 12$ Hz, 4 C, CH Ph), 130.95 (d, $^1J_{\text{PC}} = 71$ Hz, 2 C, $\text{C}_{\text{ipso}}\text{-P}$ Ph), 131.43 (d, $J_{\text{PC}} = 3$ Hz, 2 C, CH Ph), 132.24 (d, $J_{\text{PC}} = 10$ Hz, 4 C, CH Ph). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (161.90 MHz, CDCl_3): δ 33.8 (s, ^{77}Se satelity, $^1J_{\text{SeP}} = 728$ Hz, PPh_2), 75.3 (s, ^{77}Se satelity, $^1J_{\text{SeP}} = 699$ Hz, PtBu_2). IR (Nujol): ν_{max} 1435 s, 1398 m, 1311 w, 1242 w, 1181 m, 1160 m, 1112 w, 1095 s, 1066 w, 1043 w, 1029 m, 996 w, 972 w, 950 w, 931 m, 888 w, 869 w, 863 w, 849 w, 839 m, 828 m, 810 m, 758 m, 745 m, 697 s, 687 m, 631 w, 618 m, 603 m, 587 w, 567 m, 542 w, 527 s, 512 m, 494 m, 480 s, 474 m, 450 w, 436 w, 423 w cm^{-1} . ESI+ MS: m/z 711 ($[\text{M} + \text{Na}]^+$). Elementární analýza vypočítaná pro $\text{C}_{31}\text{H}_{38}\text{FeP}_2\text{Se}_2$ (686.35): C 54.25, H 5.58%. Nalezeno: C 54.21, H 5.53%.

Příprava palladnatého komplexu z difosfinu 2a

Roztok difosfinu **2a** (29 mg, 50 μmol) v 1.5 ml chloroformu byl přidán k pevnému $[\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2]$ (13 mg, 50 μmol) v malé baňce. Roztok byl míchán 10 minut do úplného rozpuštění pevného podílu. Homogenní směs byla převedena do zkumavky a pod argonovou atmosférou byla zahřívána po 12 hodin při teplotě 55 °C. Po ochlazení na laboratorní teplotu byl roztok převrstven 8 ml methyl *tert*-butyletheru a difúzí rozpouštědel byl získán během několika dní produkt jako směs izomerů monopalladnatého chelátového komplexu **13a** a dimerního komplexu **14a**. Kombinovaný výtěžek 19.5 mg. Monokrystal **13a** byl získán krystalizací ze směsi dichlormethan-diethylether.

Elementární analýza vypočítaná pro $\text{C}_{35}\text{H}_{42}\text{Cl}_2\text{FeP}_2\text{Pd}\cdot 0.15\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (770.56): C 54.79, H 5.53%. Nalezeno: C 54.68, H 5.40%. ESI+ MS: m/z 685 ($[\text{M} - \text{Cl} - \text{HCl}]^+$), 721 ($[\text{M} - \text{Cl}]^+$).

Látka **13a**. ^1H NMR (399.95 MHz, CDCl_3): δ 1.12–1.56 (m, 10 H, Cy), 1.70–1.92 (m, 6 H, Cy), 2.14–2.22 (m, 2 H, Cy), 2.38–2.45 (m, 2 H, Cy), 2.83–2.94 (m, 2 H, Cy),

3.23 (br s, 2 H, fc), 3.38 (d, $^2J_{\text{PH}} = 10.7$ Hz, 2 H, CH_2PPh_2), 4.05 (vt, $J' = 1.9$ Hz, 2 H, fc), 4.27 (vq, $J' = 1.7$ Hz, 2 H, fc), 4.40 (vq, $J' = 1.6$ Hz, 2 H, fc), 7.46–7.54 (m, 6 H, Ph), 7.94–8.02 (m, 4 H, Ph). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (161.90 MHz, CDCl_3): δ 27.7 (s, PPh_2), 29.5 (s, PCy_2).

Látka **14a**. ^1H NMR (399.95 MHz, CD_2Cl_2): δ 1.10–1.80 (m, 16 H, Cy), 2.04–2.18 (m, 4 H, Cy), 2.44–2.58 (m, 2 H, Cy), 4.07 (br s, 2 H, fc), 4.10 (vt, $J' = 1.8$ Hz, 2 H, fc), 4.12 (d, $^2J_{\text{PH}} = 7.0$ Hz, 2 H, CH_2PPh_2), 4.36 (vt, $J' = 1.6$ Hz, 2 H, fc), 4.61 (br s, 2 H, fc), 7.35–7.50 (m, 6 H, Ph), 7.65–7.72 (m, 4 H, Ph). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (161.90 MHz, CD_2Cl_2): δ 16.6 (d, $^2J_{\text{PP}} = 528$ Hz, PPh_2), 22.9 (d, $^2J_{\text{PP}} = 528$ Hz, PCy_2).

Příprava palladnatého komplexu z difosfinu 2b

Obdobným postupem za použití difosfinu **2b** (25 mg, 50 μmol) bylo po následné krystalizaci získáno 22 mg červeného krystalického produktu směsi izomerů chelatujícího komplexu **13b** a dimerního komplexu **14b**. Monokrystal látky **14b** vhodný pro strukturní analýzu byl získán ze směsi dichlormethan-diethylether.

ESI+ MS: m/z 605 ($[\text{M} - \text{Cl} - \text{HCl}]^+$), 641 ($[\text{M} - \text{Cl}]^+$). Elementární analýza vypočítaná pro $\text{C}_{29}\text{H}_{34}\text{Cl}_2\text{FeP}_2\text{Pd}\cdot 0.25\text{CHCl}_3$ (701.57): C 49.99, H 4.91%. Nalezeno: C 49.86, H 4.75%.

Látka **13b**. ^1H NMR (399.95 MHz, CDCl_3): δ 1.29 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, $^3J_{\text{PH}} = 16.3$ Hz, 6 H, CHMe_2), 1.46 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, $^3J_{\text{PH}} = 17.4$ Hz, 6 H, CHMe_2), 3.05–3.16 (m, 2 H, CHMe_2), 3.28 (br s, 2 H, fc), 3.40 (d, $^2J_{\text{PH}} = 10.7$ Hz, 2 H, CH_2PPh_2), 4.06 (vt, $J' = 1.9$ Hz, 2 H, fc), 4.30 (vq, $J' = 1.7$ Hz, 2 H, fc), 4.42 (vq, $J' = 1.8$ Hz, 2 H, fc), 7.46–7.56 (m, 6 H, Ph), 7.94–8.02 (m, 4 H, Ph). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (161.90 MHz, CDCl_3): δ 29.6 (s, PPh_2), 35.7 (s, PiPr_2).

Látka **14b**. ^1H NMR (399.95 MHz, CD_2Cl_2): δ 1.27 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, $^3J_{\text{PH}} = 14.0$ Hz, 6 H, CHMe_2), 1.42 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, $^3J_{\text{PH}} = 15.7$ Hz, 6 H, CHMe_2), 2.61–2.74 (m, 2 H, CHMe_2), 3.98 (dd, $^2J_{\text{PH}} = 8.9$ Hz, $^4J_{\text{PH}} = 2.1$ Hz, 2 H, CH_2PPh_2), 4.24 (br s, 2 H, fc), 4.27 (vt, $J' = 1.8$ Hz, 2 H, fc), 4.34 (d of vt, $J = 0.7, 1.7$ Hz, 2 H, fc), 4.73 (vq, $J' = 1.6$ Hz, 2 H, fc), 7.33–7.48 (m, 6 H, Ph), 7.59–7.65 (m, 4 H, Ph). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (161.90 MHz, CD_2Cl_2): δ 16.5 (d, $^2J_{\text{PP}} = 541$ Hz, PPh_2), 30.0 (d, $^2J_{\text{PP}} = 541$ Hz, PiPr_2).

Příprava palladnatého komplexu z difosfinu 2c

Výše zmíněným postupem bylo z difosfinu **2c** (26 mg, 50 μ mol) a následnou krystalizací získáno 15 mg červených krystalů směsi produktů chelatujícího komplexu **13c** a dimerního komplexu **14c**.

ESI- MS: m/z 529 ($[M - PdCl_2 + H]^+$). Elementární analýza vypočítaná pro $C_{31}H_{38}Cl_2FeP_2Pd \cdot 0.6CH_2Cl_2$ (756.71): C 50.16, H 5.22%. Nalezeno: C 50.14, H 5.07%.

Látka **13c**: $^{31}P\{^1H\}$ NMR (161.90 MHz, $CDCl_3$): δ 28.6 (d, $^2J_{PP} = 7$ Hz, PPh_2), 50.6 (d, $^2J_{PP} = 7$ Hz, $PtBu_2$).

Látka **14c**: $^{31}P\{^1H\}$ NMR (161.90 MHz, $CDCl_3$): δ 16.9 (d, $^2J_{PP} = 538$ Hz, PPh_2), 51.6 (d, $^2J_{PP} = 538$ Hz, $PtBu_2$). Vodíková NMR nemohla být interpretována kvůli špatné rozpustnosti krystalického materiálu a kvůli rozšíření signálů.

5 Seznam použitých zkratek

Bu	butyl
br	široký
Cg	geometrický střed Cp kruhu
COD	1,5-cyklooktadien
Cp	η^5 -cyklopentadienyl
Cy	cyklohexyl
dabco	1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktan
DMF	<i>N,N</i> -dimethylformamid
dppf	1,1'-bis(difenylfosfino)ferrocen
Et	ethyl
Fc	ferrocenyl
fc	ferrocen-1,1'-diyl
HRMS	hmotnostní spektrometrie s vysokým rozlišením
<i>i</i> Pr	isopropyl
IR	infračervená spektroskopie
Me	methyl
MS ESI	hmotnostní spektroskopie s ionizací elektrosprejem
NMR	nukleární magnetická rezonance
Ph	fenyl
THF	tetrahydrofuran
TMS	trimethylsilyl
<i>t</i> Bu	<i>tert</i> -butyl
vq	virtuální kvartet
vt	virtuální triplet

6 Seznam použité literatury

- (1) Astruc, D. In *Organometallic Chemistry and Catalysis*; Astruc, D., Ed.; Springer-Verlag Berlin: Heidelberg, 2007; pp 457–488.
- (2) Astruc, D. In *Organometallic chemistry and catalysis*; Astruc, D., Ed.; Springer-Verlag Berlin: Heidelberg, 2007; pp 351–364.
- (3) Oka, H.; Kitai, K.; Suzuki, T.; Obora, Y. *RSC Adv.* **2017**, 7 (37), 22869–22874.
- (4) Takahashi, R.; Sato, S.; Sodesawa, T.; Tomiyama, S. *Appl. Catal. A Gen.* **2005**, 286 (1), 142–147.
- (5) Stasiak, M.; Studer, A.; Greiner, A.; Wendorff, J. H. *Chem. - A Eur. J.* **2007**, 13, 6150–6156.
- (6) Shaughnessy, K. H. *Chem. Rev.* **2009**, 109 (2), 643–710.
- (7) Prâvulescu, V. I.; Hardacre, C. *Chem. Rev.* **2007**, 107 (6), 2615–2665.
- (8) Horvath, I. T.; Rabai, J. *Science* **1994**, 266 (5182), 72–75.
- (9) Betzemeier, B.; Knochel, P. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36 (23), 2623–2624.
- (10) Pearson, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85 (22), 3533–3539.
- (11) Tolman, C. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92 (10), 2953–2956.
- (12) Vastag, S.; Heil, B.; Markó, L. *J. Mol. Catal.* **1979**, 5, 189–195.
- (13) Muller, A.; Otto, S.; Roodt, A. *Dalt. Trans.* **2008**, No. 5, 650–657.
- (14) Beckmann, U.; Süslüyan, D.; Kunz, P. C. *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **2011**, 186 (10), 2061–2070.
- (15) Tolman, C. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92 (10), 2956–2965.
- (16) Tolman, C. A.; Seidel, W. C.; Gosser, L. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96 (1), 53–60.
- (17) Goertz, W.; Kamer, P. C. J.; van Leeuwen, P. W. N. M.; Vogt, D. *Chem. Commun.* **1997**, 1521–1522.
- (18) Mansell, S. M. *Dalt. Trans.* **2017**, 46 (44), 15157–15174.
- (19) Blaser, H. U.; Pugin, B.; Spindler, F.; Thommen, M. *Acc. Chem. Res.* **2007**, 40 (12), 1240–1250.
- (20) Elschenbroich, C.; Salzer, A. In *Organometallics*; VCH: Weinheim, 1992; pp 315–323.
- (21) Bernhard, Y.; Thomson, B.; Ferey, V.; Sauthier, M. *Angew. Chemie* **2017**, 129, 7568–7572.
- (22) Hayashi, T.; Konishi, M.; Kobori, Y.; Kumada, M.; Higuchi, T.; Hirotsu, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106 (1), 158–163.
- (23) Hayashi, T.; Keiji, K.; Kumada, M. *Tetrahedron Lett.* **1984**, 25, 1499–1500.
- (24) Kim, T.-J.; Kwon, S.-C.; Kim, Y.-H.; Ho Heo, N.; Teeter, M. M.; Yamano, A. *J. Organomet. Chem.* **1992**, 426 (1), 71–86.
- (25) Sato, M.; Shigeta, H.; Sekino, M.; Akabori, S. *J. Organomet. Chem.* **1993**, 458 (1–2), 199–204.
- (26) Gan, K.-S.; Hor, T. S. A. In *Ferrocenes: Homogenous Catalysis, Organic Synthesis, Material Science*; Togni, A., Hayashi, T., Eds.; VCH-Verlagsgesellschaft mbH: Weinheim, 1995; pp 3–104.
- (27) Chien, S. W.; Hor, T. S. A. In *Ferrocenes: Ligands, Material and Biomolecules*; Štěpnička, P., Ed.; John Wiley and Sons, Ltd: Chichester, 2008; pp 33–116.
- (28) Butler, I. R.; Cullen, W. R. *Organometallics* **1986**, 5 (12), 2537–2542.
- (29) Butler, I. R.; Hobson, L. J.; Macan, S. M. E.; Williams, D. J. *Polyhedron* **1993**, 12 (15), 1901–1905.
- (30) Platon, M.; Wijaya, N.; Rampazzi, V.; Cui, L.; Rousselin, Y.; Saeys, M.; Hierso, J. C. *Chem. - A Eur. J.* **2014**, 20 (39), 12584–12594.
- (31) Marquarding, D.; Klusacek, H.; Gokel, G.; Hoffmann, P.; Ugi, I. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92 (18), 5389–5393.
- (32) Hayashi, T.; Tajika, M.; Tamao, K.; Kumada, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98 (12), 3718–3719.
- (33) Hayashi, T.; Kumada, M. *Acc. Chem. Res.* **1982**, 15 (12), 395–401.

- (34) Schwink, L.; Knochel, P. *Chem. - A Eur. J.* **1998**, *4* (5), 950–968.
- (35) Spindler, F.; Malan, C.; Lotz, M.; Kesselgruber, M.; Pittelkow, U.; Rivas-Nass, A.; Briel, O.; Blaser, H. U. *Tetrahedron Asymmetry* **2004**, *15* (14), 2299–2306.
- (36) Wu, H.; An, Q.; Liu, D.; Zhang, W. *Tetrahedron* **2015**, *71* (32), 5112–5118.
- (37) Zhao, X.; Liu, D.; Xie, F.; Liu, Y.; Zhang, W. *Org. Biomol. Chem.* **2011**, *9* (6), 1871.
- (38) Wu, H.; Xie, F.; Wang, Y.; Zhao, X.; Liu, D.; Zhang, W. *Org. Biomol. Chem.* **2015**, *13* (14), 4248–4254.
- (39) Roger, J.; Royer, S.; Cattey, H.; Savateev, A.; Smaliy, R. V.; Kostyuk, A. N.; Hierso, J. C. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, 330–339.
- (40) Rampazzi, V.; Roger, J.; Amardeil, R.; Penouilh, M. J.; Richard, P.; Fleurat-Lessard, P.; Hierso, J. C. *Inorg. Chem.* **2016**, *55* (21), 10907–10921.
- (41) Smaliy, R. V.; Beaupérin, M.; Cattey, H.; Meunier, P.; Hierso, J. C.; Roger, J.; Doucet, H.; Coppel, Y. *Organometallics* **2009**, *28* (11), 3152–3160.
- (42) Grasa, G. A.; Colacot, T. J. *Org. Lett.* **2007**, *9* (26), 5489–5492.
- (43) Colacot, T. J.; Shea, H. A. *Org. Lett.* **2004**, *6* (21), 3731–3734.
- (44) Burk, M.; Gross, M. *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35* (50), 9363–9366.
- (45) Liu, D.; Li, W.; Zhang, X. *Org. Lett.* **2002**, *4* (25), 4471–4474.
- (46) Marinetti, A.; Labrue, F.; Genet, J. P. *Synlett* **1999**, No. 12, 1975–1977.
- (47) Osborne, A. G.; Whiteley, R. H.; Meads, R. E. *J. Organomet. Chem.* **1980**, *193* (3), 345–357.
- (48) Butler, I. R.; Cullen, W. R.; Kim, T.-J.; Rettig, S. J.; Trotter, J. *Organometallics* **1985**, *4* (15), 972–980.
- (49) Holzapfel, C.; Bredenkamp, T. *ChemCatChem* **2015**, *7* (17), 2598–2606.
- (50) Roy, D.; Mom, S.; Royer, S.; Lucas, D.; Hierso, J. C.; Doucet, H. *ACS Catal.* **2012**, *2* (6), 1033–1041.
- (51) Štěpnička, P.; Císařová, I.; Schulz, J. *Organometallics* **2011**, *30* (16), 4393–4403.
- (52) Štěpnička, P.; Císařová, I. *J. Organomet. Chem.* **2012**, *716*, 110–119.
- (53) Tagne Kuate, A. C.; Lalancette, R. A.; Jäkle, F. *Dalt. Trans.* **2017**, *46* (19), 6253–6264.
- (54) Štěpnička, P.; Císařová, I. *Dalt. Trans.* **2013**, *42* (10), 3373–3389.
- (55) Lamač, M.; Císařová, I.; Štěpnička, P. *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690* (19), 4285–4301.
- (56) Šebesta, R.; Bilčík, F.; Horváth, B. *European J. Org. Chem.* **2008**, No. 30, 5157–5161.
- (57) Sakai, T.; Miyata, K.; Utaka, M.; Takeda, A. *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28* (33), 3817–3818.
- (58) Imamoto, T.; Oshiki, T.; Onozawa, T.; Kusumoto, T.; Sato, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112* (13), 5244–5252.
- (59) Brisset, H.; Gourdel, Y.; Pellon, P.; Le Corre, M. *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34* (28), 4523–4526.
- (60) Zábanský, M.; Císařová, I.; Štěpnička, P. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, *2017* (19), 2557–2572.
- (61) Nicpon, P.; Meek, D. W. *Inorg. Chem.* **1966**, *5* (7), 1297–1298.
- (62) Bent, H. A. *Chem. Rev.* **1961**, *61* (3), 275–311.
- (63) Pinnell, R. P.; Megerle, C. A.; Manatt, S. L.; Kroon, P. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95* (3), 977–978.
- (64) Reichl, K. D.; Mandell, C. L.; Henn, O. D.; Dougherty, W. G.; Scott Kassel, W.; Nataro, C. *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696* (24), 3882–3894.
- (65) Chevykalova, M. N.; Manzhukova, L. F.; Artemova, N. V.; Luzikov, Y. N.; Nifant'ev, I. E.; Nifant'ev, E. E. *Russ. Chem. Bull.* **2003**, *52* (1), 78–84.
- (66) Necas, M.; Beran, M.; Derek, J.; Novosad, J. *Polyhedron* **2001**, *20*, 741–746.
- (67) Pilloni, G.; Longato, B.; Corain, B. *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* **1997**, *4*, 819–825.
- (68) Blanco, F. N.; Hagopian, L. E.; Mcnamara, W. R.; Golen, J. A.; Rheingold, A. L.; Nataro, C. *Organometallics* **2006**, *25*, 4292–4300.
- (69) Muller, A. *Acta Crystallogr. Sect. E* **2007**, *E63*, o317–o318.
- (70) Milde, B.; Lohan, M.; Schreiner, C.; Rüffer, T.; Lang, H. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011** (35), 5437–5449.

- (71) Štěpnička, P.; Schneiderová, B.; Schulz, J.; Císařová, I. *Organometallics* **2013**, 32 (20), 5754–5765.
- (72) Silverstein, R. M.; Webster, F. X.; Kiemle, D. J. In *Spectrometric Identification of Organic Compounds*; Wiley: Hoboken, 2005; pp 127–203.
- (73) Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr. Sect. A* **2008**, 64 (1), 112–122.
- (74) Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Adv.* **2015**, 71, 3.
- (75) Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr. Sect. C Struct. Chem.* **2015**, 71, 3.
- (76) Spek, A. L. *Acta Crystallogr. Sect. C* **2015**, 71 (1), 9–18.
- (77) Lai, L.-L.; Dong, T.-Y. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, No. 20, 2347.