

Univerzita Karlova v Praze
Přírodovědecká fakulta

Studijní program: Anorganická chemie



Bc. David Rezazgui

Příprava P,N-donorových ferrocenových ligandů pomocí spojovacích reakcí

Preparation of P,N-donor ferrocene ligands by coupling reactions

Diplomová práce

Vedoucí závěrečné práce: RNDr. Jiří Schulz, Ph.D.

Praha, 2022

Prohlášení:

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

V Praze dne 8. května 2022.

Poděkování

Chtěl bych velmi poděkovat svému školiteli RNDr. Jiřímu Schulzovi Ph.D., který je vynikajícím mentorem, přítelem a měl se mnou velkou trpělivost.

Také bych chtěl poděkovat prof. RNDr. Petru Štěpničkovi, Ph.D., DSc. za možnost pracovat v rámci jeho výzkumné skupiny a jeho mnohé rady a pomoci, kterých se mi od něj dostává. Dále bych chtěl poděkovat všem kolegům, jmenovitě RNDr. Petru Vosáhlovi, RNDr. Filipu Horkému Ph.D., Mgr. Filipu Kouckému, RNDr. Michalu Navrátilovi, RNDr. Ondřeji Bártovi Ph.D. za veškeré rady, pomoc a jejich velkou ochotu. Nesmím opomenout RNDr. Ivanu Císařovou, CSc., které vděčím za měření krystalových struktur.

Nakonec bych rád poděkoval své rodičce, lodnímu kapitánovi Marcelle Rezazgui a své nastávající manželce Mgr. Anně Welschové. Doufám, že naše manželství vydrží déle, než vydrželo mé matce.

Název práce: Příprava P,N-donorových ferrocenových ligandů pomocí spojovacích reakcí

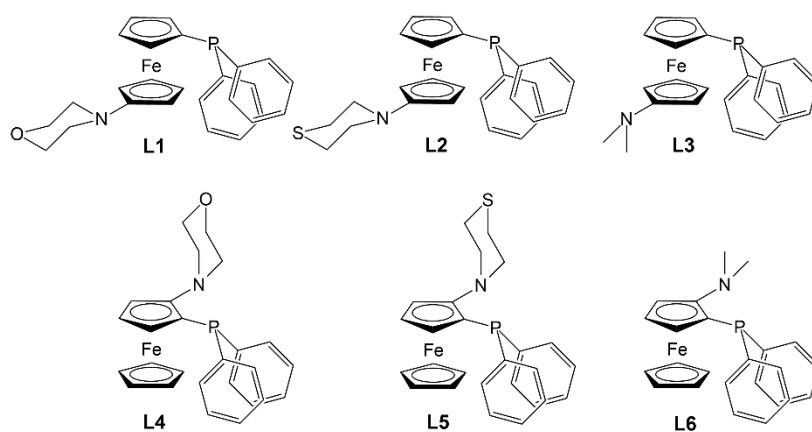
Autor: Bc. David Rezazgui

Katedra: Katedra anorganické chemie

Vedoucí diplomové práce: RNDr. Jiří Schulz, Ph.D.

Abstrakt:

P,N-donorové ligandy tvoří rozmanitou skupinu látek s bohatým využitím například v homogenních zlatem katalyzovaných reakcích. Tyto ligandy využívají donorů, které se liší svou tvrdostí, a tedy i koordinačním chováním, a geometrických specifik skeletu, na který jsou umístěny. Ferrocen jako skelet nabízí unikátní set geometrických vlastností a mimořádné flexibility; navíc je chemicky stabilní a při jeho modifikaci lze využít mnoho syntetických postupů obecně využívaných v rámci organické chemie, jakými jsou například spojovací reakce. V této práci je pojednáno o přípravě šesti P,N-donorových ferrocenových ligandů pomocí Negishiho spojovací reakce a jejich zlatných komplexů, které byly testovány jako homogenní katalyzátory při cyklizaci *N*-(prop-2-yn-1-yl)benzamidů a oxidativní cyklizaci fenylacetylenů. Od každého ligandu byl připraven příslušný selenid k určení hodnoty interakční konstanty $^1J_{\text{SeP}}$, která obsahuje informace o elektronové bohatosti fosforového donoru. V práci byl představen obecný způsob pro přípravu hetero- a homoannulárně substituovaných P,N-donorových ferrocenových ligandů, jejichž komplexy jsou katalyticky aktivní.



Klíčová slova: ferrocen, hybridní ligand, zlatná katalýza, Negishiho spojovací reakce.

Title: Preparation of P,N-donor ferrocene ligands by coupling reactions

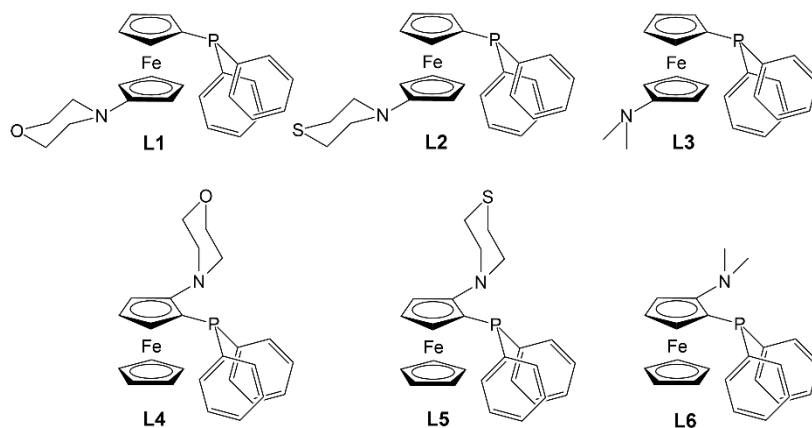
Author: Bc. David Rezazgui

Department: Department of Inorganic Chemistry

Supervisor: RNDr. Jiří Schulz, Ph.D.

Abstract:

P,N-donor ligands form a varied group of compounds with wide utilization in homogeneous gold catalysis. This group of ligands uses geometrical features of moieties to which the donors are attached and the difference in hardness of the donor groups resulting in their unique coordination behavior. Ferrocene moiety offers unique geometrical features and flexibility. The chemical stability of ferrocene makes it possible to use various synthetic methods like cross-coupling reactions which are commonly used in organic synthesis. This work describes the preparation of six P,N-donor ferrocene ligands via Negishi cross-coupling reaction and their gold complexes which were further tested in catalytic cyclization of *N*-(prop-2-yn-1-yl)benzamide and oxidative cyclization of phenylacetylene. The electron richness of the phosphine donor moieties was assessed by measuring of $^1J_{\text{SeP}}$ interaction constant of the corresponding selenides. In this work a general synthetic route to hetero- and homoannularly substituted P,N-donor ferrocene ligands of catalytically active complexes was introduced.



Keywords: ferrocene, hybrid ligand, gold catalysis, Negishi cross-coupling.

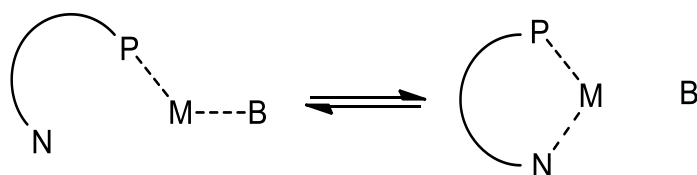
1. Úvod.....	8
1.1. P,N-donorové ligandy	8
1.2. P,N-donorové ferrocenové ligandy	12
1.3. Katalytické reakce komplexů zlata.....	15
1.4. Spojovací reakce.....	18
1.5. Cíle práce	20
2. Diskuse.....	21
2.1. Příprava ligandů pomocí Negishiho spojovací reakce.....	21
2.2. Příprava zlatných komplexů	23
2.3. Katalytické reakce.....	24
2.3.1...Cyklizace <i>N</i> -(prop-2-yn-1-yl)benzamidů	24
2.3.2. Oxidativní cyklizace fenylacetylenů.....	27
2.4. NMR spektra připravených ligandů	28
2.5. Rentgenostrukturní analýza.....	37
2.5.1. Heteroannulárně substituované ferroceny	37
2.5.2. Homoannulárně substituované ferroceny	42
3. Závěr.....	48
4. Experimentální část.....	49
4.1. Popis analytických metod.....	49
4.2. Použité chemikálie.....	49
4.3. Syntetická část	52
4.3.1. Obecný postup přípravy látek 1-3.....	52
4.3.1.1. Příprava 4-[1'-bromferrocen-1-yl]morfolinu (1)	52
4.3.1.2. Příprava 4-[1'-bromferrocen-1-yl]thiomorfolinu (2)	53
4.3.1.3. Příprava <i>N</i> -[1'-bromferrocen-1-yl]- <i>N,N</i> -dimethylaminu (3).....	53
4.3.2. Příprava tetramethylpiperididu lithného (LiTMP).....	53
4.3.3. Obecný postup pro přípravu látek 4-6	54
4.3.3.1. Příprava <i>rac</i> -4-[2-bromferrocen-1-yl]morfolinu (4)	54
4.3.3.2. Příprava <i>rac</i> -4-[2-bromferrocen-1-yl]thiomorfolinu (5).....	55
4.3.3.3. Příprava <i>rac-N</i> -[2-bromferrocen-1-yl]- <i>N,N</i> -dimethylaminu (6)	55
4.3.4. Obecný postup pro přípravu látek L1-L6.....	55
4.3.4.1. Příprava 4-[1'-(difenylfosfino)ferrocen-1-yl]morfolinu (L1).....	56
4.3.4.2. Příprava 4-[1'-(difenylfosfino)ferrocen-1-yl]thiomorfolinu (L2)....	56
4.3.4.3. Příprava <i>N</i> -[1'-(difenylfosfino)ferrocen-1-yl]- <i>N,N</i> -dimethylaminu (L3)	57
4.3.4.4. Příprava <i>rac</i> -4-[2-(difenylfosfino)ferrocen-1-yl]morfolinu (L4)....	57

4.3.4.5. Příprava <i>rac</i> -4-[2-(difenylfosfino)ferrocen-1-yl]thiomorfolinu (L5)	58
4.3.4.6. Příprava <i>rac</i> - <i>N</i> -[2-(difenylfosfino)ferrocen-1-yl]- <i>N,N</i> -dimethylaminu (L6).....	59
4.3.5. Obecný postup přípravy zlatných komplexů K1-K6	59
4.3.5.1. Příprava chlorido[1-morfolino-1'-(difenylfosfino- κP)ferrocen]zlatného komplexu (K1)	59
4.3.5.2. Příprava chlorido[1-thiomorfolino-1'-(difenylfosfino- κP)ferrocen]zlatného komplexu (K2)	60
4.3.5.3. Příprava chlorido[1- <i>N,N'</i> dimethylamino-1'-(difenylfosfino- κP)ferrocen]zlatného komplexu (K3)	60
4.3.5.4. Příprava <i>rac</i> -chlorido[1-morfolino-2-(difenylfosfino- κP)ferrocen]zlatného komplexu (K4)	61
4.3.5.5. Příprava <i>rac</i> -chlorido[1-thiomorfolino-2-(difenylfosfino- κP)ferrocen]zlatného komplexu (K5)	62
4.3.5.6. Příprava <i>rac</i> -chlorido[1- <i>N,N'</i> dimethylamino-2-(difenylfosfino- κP)ferrocen]zlatného komplexu (K6)	62
4.3.6. Obecný postup přípravy selenidů	63
4.3.7. Katalytické experimenty	63
4.3.7.1. Cyklizace <i>N</i> -(prop-2-yn-1-yl)benzamidů	63
4.3.7.2. Oxidativní cyklizace fenylacetylenů	64
5. Seznam použitých zkratk a symbolů	65
6. Seznam literatury	66

1. Úvod

1.1. P,N-donorové ligandy

Jak název napovídá, tato třída ligandů je charakteristická přítomností dvou donorových center schopných se koordinovat na iont kovu, konkrétně atomem fosforu a dusíku. Oba zmíněné atomy, ačkoliv patří do stejné skupiny, jsou odlišné svým koordinačním chováním. Fosfor se řadí mezi tzv. měkké Lewisovy báze, tedy atomy s lokalizovaným elektronovým párem v energeticky dostupném a symetricky vhodném orbitalu, snadno polarizovatelné, s malou nábojovou hustotou a dobře se koordinující na měkké Lewisovy kyseliny, taktéž dobře polarizovatelné atomy s volným orbitalem. Aby mohlo dojít ke koordinaci báze na kyselinu, musí být dané orbitály energeticky blízko a vzájemně symetricky kompatibilní. Naproti tomu dusíkový atom je typickou tvrdou Lewisovou bází. Tvrdé báze stejně jako tvrdé Lewisovy kyseliny, jsou hůře polarizovatelné s větší hustotou náboje;¹ podmínky týkající se symetrie a energetické blízkosti orbitalů pro ně platí stejné. Tyto ligandy se mohou v závislosti na zvolené Lewisově kyselině koordinovat pouze jedním z donorových center, zatímco druhé zůstává poblíž koordinační sféry. Druhý donor se může koordinovat, pokud dojde například ke změně elektronových poměrů na centrálním atomu, jako je například oxidativní adice, odtržení jiného koordinovaného ligandu nebo jen přesun elektronové hustoty v průběhu katalytického cyklu.² Donorový atom se pak opět může dekoordinovat, ideálně v situaci, kdy to bude pro daný systém výhodné; v případě katalýzy při reduktivní eliminaci nebo přesunu elektronové hustoty zpět na centrální atom (Obrázek 1). Druhý donor tedy může pro katalyticky aktivní částici hrát stabilizující roli, čímž prodlužuje její životnost a zlepšuje její katalytickou aktivitu. Pokud k takovému jevu dochází, hovoříme o tzv. hemilabilní vazbě.³



Obrázek 1 – Hemilabilní koordinace P,N-donorového ligandu na centrální atom v přítomnosti další Lewisovy báze B.

Předností fosforu a dusíku jako donorových atomů je laditelnost jejich vlastností. Jak fosfor, tak dusík lze modifikovat substituenty, díky kterým nabývají jedinečných elektronových a sterických vlastností. Substituenty pak mají velký vliv nejen na jejich koordinační chování, ale i na centrální atom, na který se donory koordinují. Elektronově bohaté donory budou při koordinaci na centrální atom usnadňovat jeho další oxidaci, zatímco elektronově chudší donory

budou centrální atom stabilizovat v jeho nižším oxidačním čísle. Stericky objemně substituovaný donor bude bránit přístupu dalších částic, které se na centrální atom mohou koordinovat, naopak stericky nenáročný donor dovolí ostatním koordinujícím se částicím přístup k centrálnímu atomu. V závislosti na zamýšlené aplikaci ligandu lze pro atomy fosforu a dusíku vybrat takové substituenty, které budou dané aplikaci napomáhat.

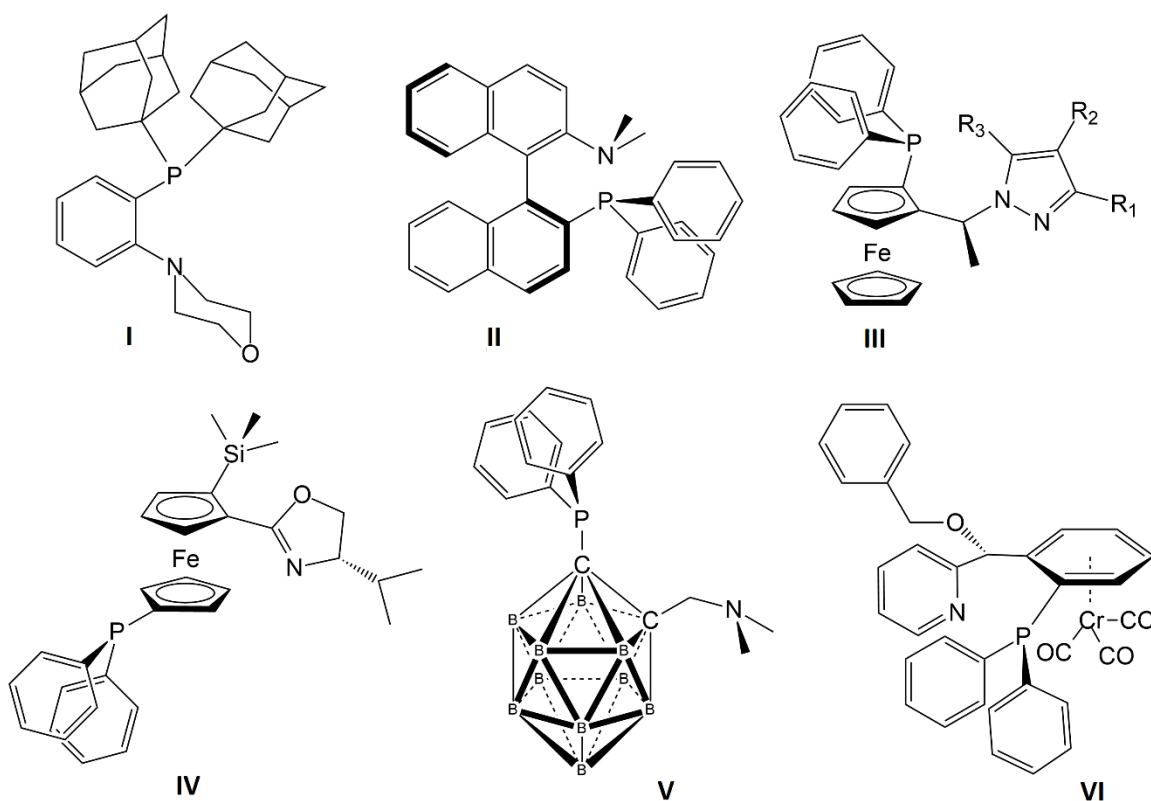
Pro fosfor existuje celá řada substituentů nabízející unikátní kombinace sterických a elektronových vlastností. Vlivy jednotlivých substituentů lze do jisté míry kvantifikovat pomocí změn ve vibračních frekvencích karbonylových komplexů přechodných kovů způsobených zpětnou donací na koordinovaný fosfin,⁴ kvantově chemickými výpočty elektrostatických potenciálů,⁵ velikostí tzv. úhlu vrcholného kužele (cone-angle)⁶, měřením interakčních konstant $^{77}\text{Se}-^{31}\text{P}$ ($^1J_{\text{SeP}}$) pomocí NMR spektroskopie⁷ a dalšími metodami. Mezi populární substituenty patří například objemný a elektronově bohatý adamantyl, který je součástí mnoha katalyticky úspěšných ligandů. V některých případech je ale stericky nekompatibilní s vybraným skeletem, mezi které do nedávna patřil i ferrocen,⁸ a pak je nutné zvolit substituent jiný. Zmíníme například cyklohexyl, sloužící jako stericky úspornější alternativa nebo ještě méně objemný a elektronegativnější fenyl.

Dusík nabízí možnost experimentovat s násobnými vazbami, kdy dusík může být amino, imino nebo nitrilový donor, což ovlivňuje jeho bazicitu. Tu lze dále řídit vhodnými substituenty. Nicméně u P,N-donorových ligandů je namísto ovlivňování bazicity dusíku spíše volen přístup soustředící se na sterické vlivy jeho substituentů, a cílené ladění elektronových vlastností se soustředí na fosforový donor. U dusíkového donoru se často setkáváme se stericky méně náročnými substituenty, jako je methyl, ethyl nebo heterocyklický dusík ve formě piperidinu nebo některého z jeho derivátů jako je například morfolin. Celkovou bazicitu pak lze stanovit například potenciometrickou titrací v konkrétním rozpouštědle, ve kterém má být ligand použit.⁹

Skupina P,N-donorových ligandů velmi rozličná jak již zmíněnými substituenty na donorových atomech, tak skelety, které slouží k ukotvení donorových atomů ve vzájemné poloze. Skelet ligandu má zásadní vliv pro tzv. bite angle, což je úhel svíraný mezi fosforem, centrálním kovem a dusíkem v P,N-chelátovém komplexu. Bite angle ovlivňuje celkové chování částice v reakčním prostředí. Ostrý úhel P-M-N může například vynutit koordinační číslo, které je pro centrální atom méně obvyklé tím, že ponechá větší část centrálního atomu obnaženou a v důsledku koordinačně nevysycenou.¹⁰ Může také usnadnit oxidaci, či redukci

centrálního atomu, čímž se atom ve vynuceném a méně vyhovujícím koordinačním čísle stabilizuje.¹¹ Bite angle může mít taktéž vliv na selektivitu katalytických reakcí.¹²

Několik příkladů z nepřeberného množství P,N-donorových ligandů, které jsou katalyticky úspěšné, jsou na Obrázku 2. Prvním z příkladů je MorDalPhos (**I**), jenž našel uplatnění při Buchwaldově-Hartwigově aminaci arenů.¹³ Využívá objemných adamantylových substituentů, morfolinu a ostrého úhlu P-Pd-N k chelataci palladia. Jeho hemilabilní vazba dusíkem se přeruší při koordinaci substrátu v průběhu katalytického cyklu. Vazba morfolinu na palladium se po dekoordinaci produktu katalytické reakce obnoví, čímž je katalytický cyklus dokončen.¹⁴



Obrázek 2 – Vybrané P,N-donorové ligandy.

Dalším příkladem je chirální binaftylový (*R*)-MAP (**II**). Chiralita ligandu je zapříčiněná rigiditou binaftyly, která znemožňuje plnou rotaci kolem jednoduché vazby a substituenty v pozicích 2 a 2' tak vůči sobě zaujímají stálou pozici. S bis(dibenzylidenaceton)palladiem enantioselektivně katalyzuje allylovou alkylaci cyklopentenylových pivalátů s dimethyl-malonátem sodným.¹⁴ Týž komplex zároveň katalyzuje již zmíněnou Buchwaldovu-Hartwigovu aminaci,¹⁵ kde oproti tehdy používaným fosfinovým a bidentátním bisfosfinovým ligandům nabízel jako jeden z prvních P,N-donorových ligandů rychlejší provedení reakce,

v některých případech řádově minuty, a za mírnějších podmínek, 50–60 °C oproti 100 °C.¹⁶ S chloridem palladnatým ligand dobře katalyzuje Suzukiho spojovací reakci, ačkoliv v tomto případě v roztoku tvoří tři izomery: P,N-koordinovaný, P,C-koordinovaný a P-koordinovaný. Za katalyticky aktivní je považován hlavně monodentátně koordinovaný izomer. Zbylé izomery ale nejspíše také hrají důležitou roli v průběhu katalytického cyklu.¹⁷

Ligandy (III) a (IV) jsou deriváty ferrocenu, sendvičového komplexu železa. Ligandy typu (III) lze připravit opticky čisté reakcí ferrocenového prekursoru s příslušným pyrazolem v kyselině octové. Díky tomu je možné pyrazol před připojením na ferrocen modifikovat a ve výsledku získat ligand s unikátními a laditelnými vlastnostmi.¹⁸ Pyrazolové ferrocenové ligandy tvoří rozsáhlé spektrum sloučenin, které lze využít při asymetrických katalytických reakcích. Ligand s vodíkem v pozici R₂ a methylovými substituenty na pozicích R₁ a R₃ je v komplexu s rhodiem regio- a enantioselektivním katalyzátorem pro hydroborace dvojných vazeb. Srovnatelně dobré jsou i analoga substituované bromem nebo methylovými skupinami. Naopak isopropylový analog již svou roli dobře neplní, s výtěžkem 55 % oproti 91 % v případě prvního ligandu.¹⁹ Při hydrosilylaci norbornenu je první ligand v komplexu s palladiem jen málo úspěšný a vyžaduje náročnější reakční podmínky, 70 °C s pouze 10% enantioselektivitou. Pokud ovšem nahradíme fenyl na fosforu za 3,5-(F₃C)₂C₆H₃, na pozicích R₂ a R₃ ponecháme vodíky, zatímco na R₁ umístíme mesityl, reakce proběhne už při 0 °C s 99.5% enantioselektivitou.²⁰ Zachováme-li difenylfosfin, můžeme substitucí na poloze R₁ cyklohexylem, fenylem, 1-naftylem, 2-naftylem nebo methylem při zachování methyly na R₃ získat ligand, který v komplexu s palladiem asymetricky katalyzuje allylovou aminaci.²¹ Palladnatý komplex ligandu (IV) s 99% výtěžkem a 98% enantioselektivitou²² katalyzuje allylovou alkylaci a selektivní asymetrickou Heckovu reakci.²³

Karboran (V) byl prvním karboranovým ligandem využitým v katalytické reakci.²⁴ Jeho cyklooktadienový komplex s rhodiem katalyzuje hydrogenaci cyklohexenu lépe než Wilkinsonův katalyzátor za stejných podmínek, tj. v methanolu nebo dichlorethanu při 80 °C a 300 psi (H₂).²⁵ Pokud je namísto dimethylaminu karboran substituovaný 4-isopropyl-oxazolinem, lze s vysokými výtěžky rhodnými a iridnými komplexy ligandu katalyzovat hydrogenace funkcionalizovaných a nefunkcionalizovaných olefinů.²⁶

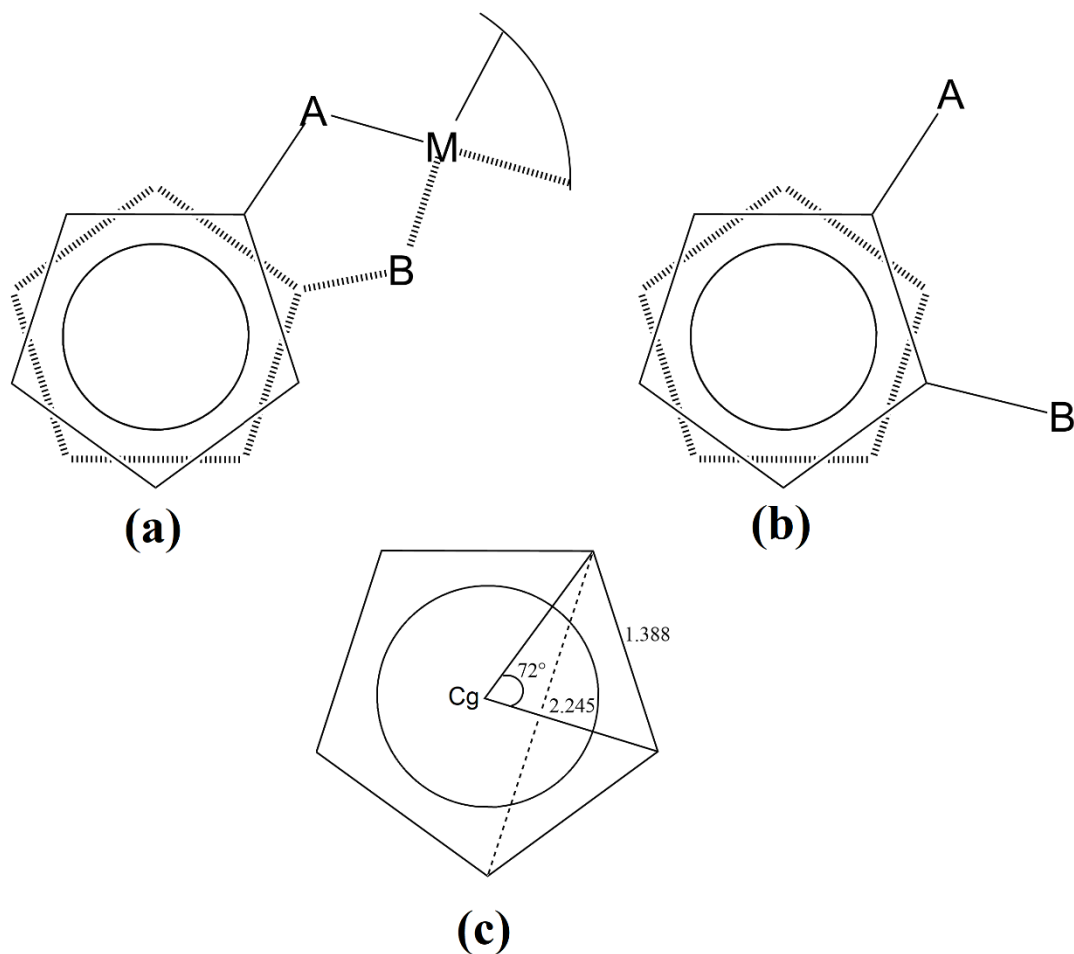
Rhodný komplex sloučeniny (VI) katalyzuje asymetrickou hydroboraci styrenů s velmi dobrou enantioselektivitou pro 4-vinylanisol, 4-bromostyren a 2,4-dimethylstyren.²⁷ Komplex s palladiem katalyzuje allylovou alkylaci s 63% enantioselektivitou.²⁸

Skromný výběr výše zmíněných P,N-donorových ligandů ilustruje jejich strukturální pestrost a vliv struktury ligandu na katalytickou aktivitu jeho komplexů. Z vybraných strukturních motivů se dále budeme zabývat pouze ferrocenovými P,N-donorovými ligandy, neboť jejich příprava a komplexy jsou předmětem této práce.

1.2. P,N-donorové ferrocenové ligandy

Ferrocen jako ligandový skelet nabízí oproti jiným hned několik předností. Asi nejvýznamnější z nich je jeho velká geometrická flexibilita. Cyklopentadienyly koordinované na atom železa se mohou volně otáčet kolem osy procházející skrze železo a jejich centroidy. Tuto vlastnost si v omezené míře ferrocen ponechává i v případě, že je heteroannulárně substituován. Rotace pak není nutně v celém rozsahu 360° , navzdory tomu ale umožňuje, aby substituenty, a tedy i donorová centra, vůči sobě mohly zaujmout široké rozmezí úhlů. Cyklopentadienyly navíc mohou vůči sobě zaujímat různé polohy, což umožňuje jimi daným rovinám svírat různě velké úhly a dále rozšiřují konformační uspořádání, které vůči sobě substituenty a donorová centra mohou zaujmout. Pokud se heteroannulárně substituovaný ferrocenový ligand bidentátně koordinuje na centrální atom, získáme v případě, kdy donorová centra nejsou v přímém zákrytu, axiálně chirální komplex (Obrázek 3a). Na rozdíl od ligandů s rigidním skeletem, jakými jsou například ligandy třídy Quinap, PyPhos, Pinap, StackPhos, které axiální chiralitu využívají ke katalyzování enantioselektivních hydroborací vinylarenů, allylových alkylací, allenových cykloadicí a řady spojovacích reakcí,²⁹ je u heteroannulárně substituovaných ferrocenových ligandů spíše využíváno chirálních donorových center, tedy planární chiralit substituentů nežli chiralit axiální (Obrázek 3b). V tomto ohledu jsou velmi populární analoga výše zmíněného oxazolinového ligandu (**IV**). Komplexy analoga (**VII**) (Obrázek 4) bez trimethylsilanu enantioselektivně katalyzují allylovou alkylaci 1,3-difenyl-2-propenyl-acetátu s methylmalonátem.³⁰ Analog s fosfinem nesoucím tři různé substituenty enantioselektivně katalyzuje allylovou alkylaci cinnamyl-*tert*-butoxykarbonylkarbonátu (**VIII**) (Obrázek 4).³¹

Lze také připravit homoannulárně substituované planárně chirální ferrocenové deriváty nabízející unikátní geometrické vlastnosti ferrocenového cyklopentadienylu, se

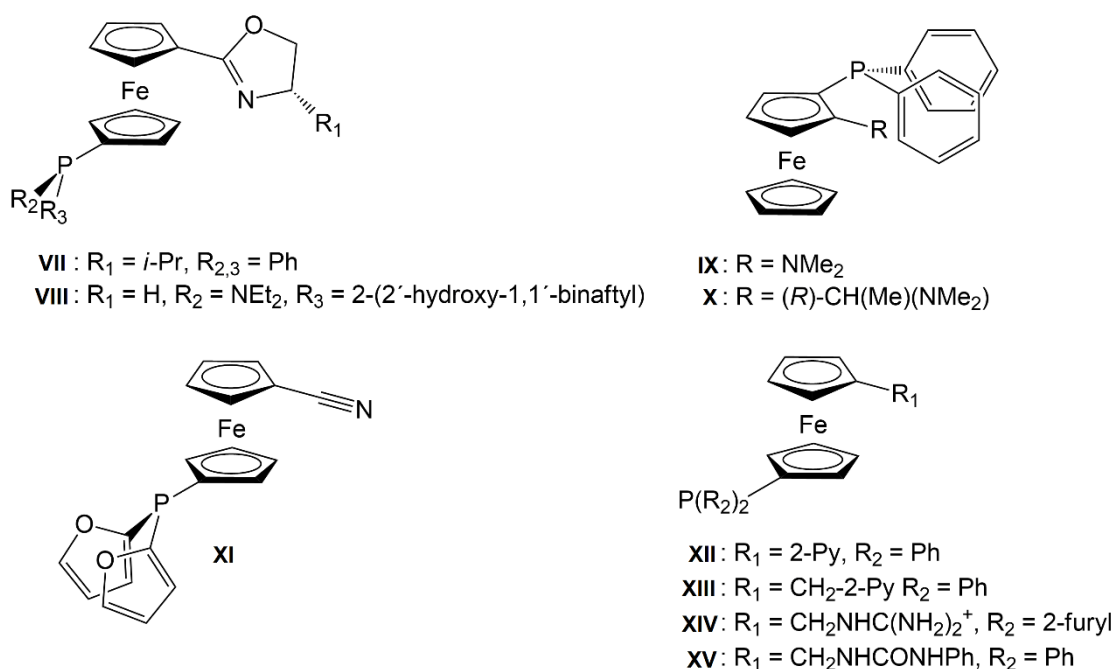


Obrázek 3 – (a) Axiální a (b) planární chiralita heteroannulárně substituovaných ferrocenových ligandů. (c) Vybrané geometrické parametry cyklopentadienylového ligandu.

vzdáleností mezi sousedními uhlíky 1.39 Å a úhlem C–Cg–C 72° (Obrázek 3c). Tyto 1,2-substituované P,N-donorové ferrocenové ligandy s donorovými atomy připojenými přímo na cyklopentadienyl mívají ostrý bite angle pod 90° (**IX**),³² nicméně jej lze přizpůsobit vkládáním například methylenových skupin mezi ferrocen a donorový atom. Komplexy těchto ligandů (Obrázek 4), krom již výše zmíněných reakcí, velmi dobře katalyzují také asymetrickou adici ethylu na iminové skupiny,³³ hydrogenaci a hydrosilylaci olefinů³⁴ (**X**) a mnoho dalších reakcí.

Pokud opomineme enantioselektivní reakce, můžeme komplexů P,N-donorových ferrocenových ligandů využít například k cyklizacím propargyl amidů (**XI**),³⁵ Suzukiho-Miyaurově spojovací reakci³⁶ (**XII**, **XIII**, **XIV**), kyanaci arylbromidů³⁷ (**XV**) a mnoha dalším. Ferroceny tedy tvoří velmi rozsáhlou třídu ligandů s dobrými koordinačními a katalytickými vlastnostmi.

Na rozdíl od jiných sendvičových komplexů, jako je třeba kobaltocen nebo manganocen, ferrocen vyhovuje 18-ti elektronovému pravidlu. Díky tomu má v pevné fázi monomerní strukturu, zatímco manganocen tvoří struktury polymerní můstkované cyklopentadienyly. Ferrocen je také termodynamicky stabilní, redukční potenciál kobaltocena je o -1.33 V nižší než ferrocena.³⁸ To umožňuje při designu nových ferrocenových ligandů vycházet z organických předloh a mnoha syntetických postupů, které jsou běžně používány v organické chemii. Jmenujme například Friedelovu-Craftsovu alkylation a acylaci, Mannichovu reakci, elektrofilní substituci, metalaci a následnou reakci s vhodnými elektrofilny, např. halogenderiváty.³⁹



Obrázek 4 – Vybrané P,N-donorové ferrocenové ligandy.

Základní výchozí látkou pro přípravu heteroannulárně substituovaných ferrocenových ligandů je 1,1'-dibromferrocen. Ten se připravuje nejprve lithiací ferrocenu pomocí *n*-butyllithia s *N,N,N',N'*-tetramethylethyldiaminem. 1,1'-dilithioferrocen pak reaguje s 1,1,2,2-tetrabromethanem (Schéma 1).⁴⁰ 1,1'-Dibromferrocen lze pak opět lithiovat. Stechiometricky můžeme kontrolovat, zdali bude mono- nebo dilithiován. Lithiováný ferrocen pak lze nechat reagovat s elektrofilem, který na ferrocen chceme zavést. Výhodou práce s 1,1'-dibromferrocenem je možnost jeho opětovné lithiace i po zavedení substituentu, což by bez přítomnosti bromu na druhém cyklopentadienyly mohlo být komplikované. Obdobně při přípravě homoannulárně substituovaných ferrocenů je výhodné pracovat s bromferrocenem, který lze získat reakcí ferrocenu v přítomnosti *tert*-butoxidu draselného s *t*-butyllithiem a následně 1,2-dibromtetrachlorethanem.⁴¹ Bromferrocen pak lze ortholithiovat pomocí

2,2,6,6-tetramethylpiperididu lithného. Díky tomu získáme substituovaný ferrocen s bromem v ortho poloze, který lze dále lithiovat (Schéma 1).⁴² I v tomto případě můžeme pracovat přímo s ferrocenem jako výchozí látkou, nastává však stejný, ne-li komplikovanější, problém jako v případě přípravy heteroannulárně substituovaných ferrocenů. Směřovat další substituent do ortho polohy vůči prvnímu bez přítomnosti bromu je možné jen za použití některých substituentů, například 1-(*N,N*-dimethylamino)ethylu nebo oxazolinu,⁴³ což velmi omezuje možné podoby výsledného ligandu. V praxi je tedy možné se inspirovat některým z osvědčených ligandů a připravit jeho ferrocenový analog s odlišnými vlastnostmi díky již zmíněným charakteristikám ferrocenu.

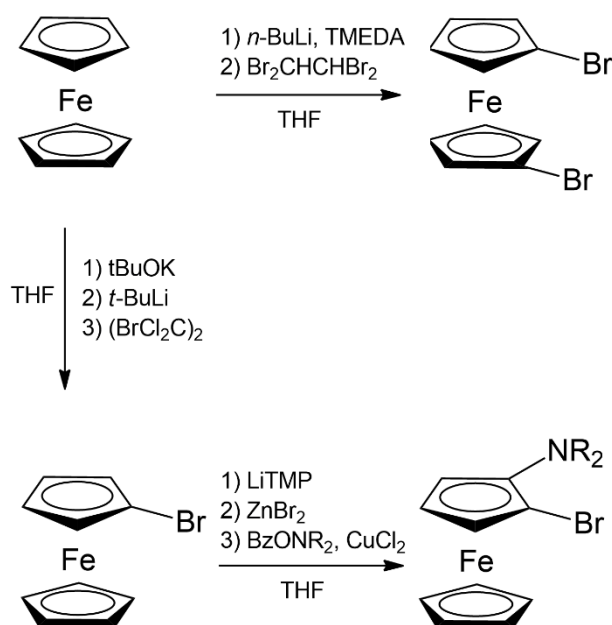
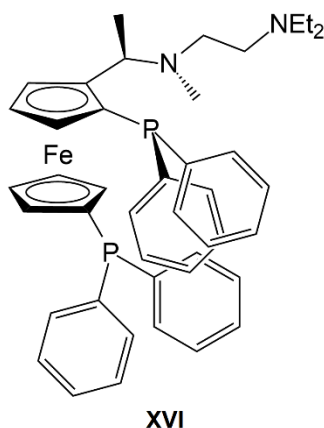


Schéma 1 – Schéma přípravy substituovaných ferrocenů.

1.3. Katalytické reakce komplexů zlata

Historicky bylo zlato dlouhodobě považováno za inertní kov; jeho využití jako katalyzátoru se zpočátku nejevilo příliš pravděpodobné. Ačkoliv se dařilo připravovat různé komplexy zlata, bylo to až v roce 1973, kdy se podařilo zlatem deponovaným na silice a alumině hydrogenovat buta-1,3-dien a but-2-yn.⁴⁴ Homogenní zlatnou katalýzu se podařilo zrealizovat více než deset let později v roce 1986 při asymetrické reakci aldehydů s methylisokynoacetátem za využití P,N-donorového ferrocenového ligandu (**XVI**) (Obrázek 5).⁴⁵ V roce 1990 byla provedena tetrachloridozlatitanem sodným transformace alkynů na ketony a acetaly.⁴⁶ Sedm let na to se

podařila adice methanolu na alkyny.⁴⁷ Dnes jsou homogenní katalytické reakce zlatných komplexů uplatňovány při přípravě polymerů, barviv, fosfoniumfluorenů, aromatických makrocyclů a dalších látek.⁴⁸



Obrázek 5 – Ligand aplikovaný při asymetrické reakci aldehydů.

Z reakcí katalyzovaných zlatnými komplexy se zaměříme na katalytickou oxidativní cyklizaci alkynů *N*-oxidu a acetonitrilem a cyklizaci propargylamidů, které jsou předmětem této práce. Reakční mechanismy obou reakcí sdílí několik kroků (Schéma 2 a 3), které bývají společné i pro cyklizace jiných nenasyčených uhlovodíků. Zlatný komplex je možno použít v neaktivované formě LAuCl . Jeho aktivace probíhá až *insitu* abstrakcí chloridu pomocí stříbrné soli. Stejně tak můžeme aplikovat komplex již aktivovaný, získaný stejným způsobem, ale předem izolovaný. V prvním případě je nutno si ověřit, zdali reakce není katalyzována i samotnou stříbrnou solí. Například intermolekulární hydroaminace alkenů je katalyzována jak zlatem, tak stříbrem s odlišnými majoritními produkty.⁴⁹

V prvním kroku výše zmíněných cyklizačních reakcí dochází k π -koordinaci trojnou vazbou na atom zlata aktivovaného komplexu. Poté dochází k přesmyku z π -koordinace na σ -koordinaci, během kterého se přesouvá elektronová hustota z nekoordinovaného uhlíku na uhlík koordinovaný a na zlato. Díky tomu je nekoordinovaný uhlík elektronově ochuzen a náchylný na nukleofilní atak. Při oxidativní cyklizaci alkynů za přítomnosti *N*-oxidů je zmíněným nukleofilem kyslík vázaný k dusíku daného *N*-oxidu (Schéma 2). Po adici kyslíku dochází k přesunu elektronové hustoty ze zlata na koordinovaný uhlík a dočasné tvorbě karbenového komplexu. Karbenový komplex je nestabilním intermediátem a v přítomnosti elektronového donoru, v tomto případě nitrilu, dochází za přesunu elektronové hustoty zpět na zlato k nukleofilní adici nitrilu ke koordinovanému uhlíku. S dekoordinací zlatného komplexu probíhá konečná cyklizace na oxazolový derivát vznikem vazby mezi kyslíkem a nitrilovým

uhlíkem.⁵⁰ Při cyklizaci propargylamidu je po přesmyku na zlato koordinovaného alkynu z π -vazby na vazbu σ nekoordinovaný uhlík atakován amidovým kyslíkem za vzniku pětičlenného heterocyklu (Schéma 3). Amidový dusík je posléze deprotonován přítomnou bází; roli báze může zastoupit protiont zlatného komplexu, rozpouštědlo, přidaná báze nebo samotný ligand. Proton je do vzniklé molekuly navrácen na dvojnou vazbu vně cyklu. Na konec dochází k dekoordinaci zlata a obnovení dvojné vazby za vzniku produktu, který může dále izomerizovat na oxazolin.⁵¹

Role fosforu ve zlatné katalýze spočívá zejména při tvorbě zlatného komplexu, neboť fosfor jako měkká báze se na zlatný iont váže přednostně. Oproti tomu dusík může plnit roli hned několik. Například po odtržení chloridu ze zlata může koordinací dočasně stabilizovat obnažený zlatný iont než se k němu nakoordinuje substrát. Stabilizační roli může taktéž plnit při přesunu elektronové hustoty ze zlata na koordinovaný substrát, kdy vzniká karbenový intermediát. Při vhodné geometrii ligandu může taktéž asistovat při přenosu protonu v průběhu katalytického cyklu pomocí vodíkových vazeb.⁵² Z těchto důvodů byly jako předmět diplomové práce zvoleny právě P,N-donorové ligandy s morfolinovými deriváty. Ty by mohly v případě oxidativní cyklizace za přítomnosti *N*-oxidů zastávat právě stabilizační roli a v případě cyklizace propargylamidů roli pomocného protonového přenašeče.

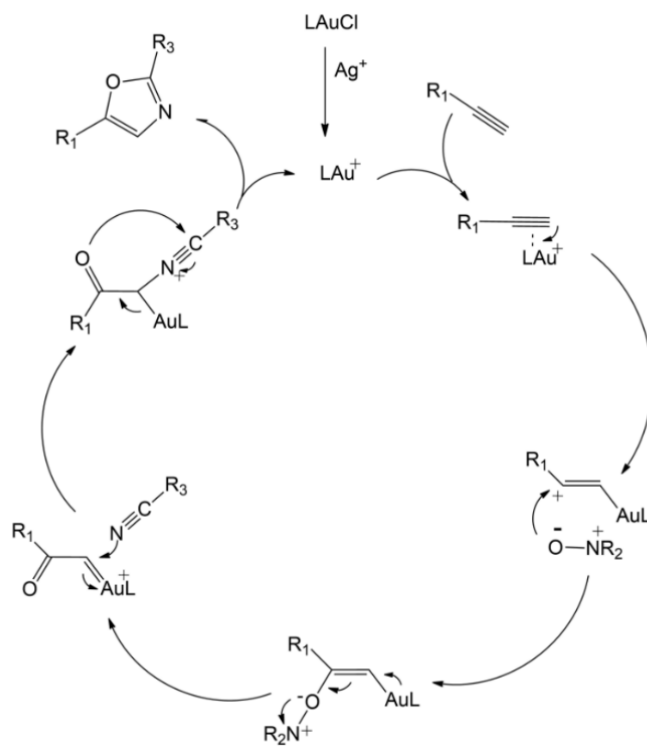


Schéma 2 – Mechanismus zlatem katalyzované oxidativní cyklizace fenylacetyleny s *N*-oxidem a nitrilem.

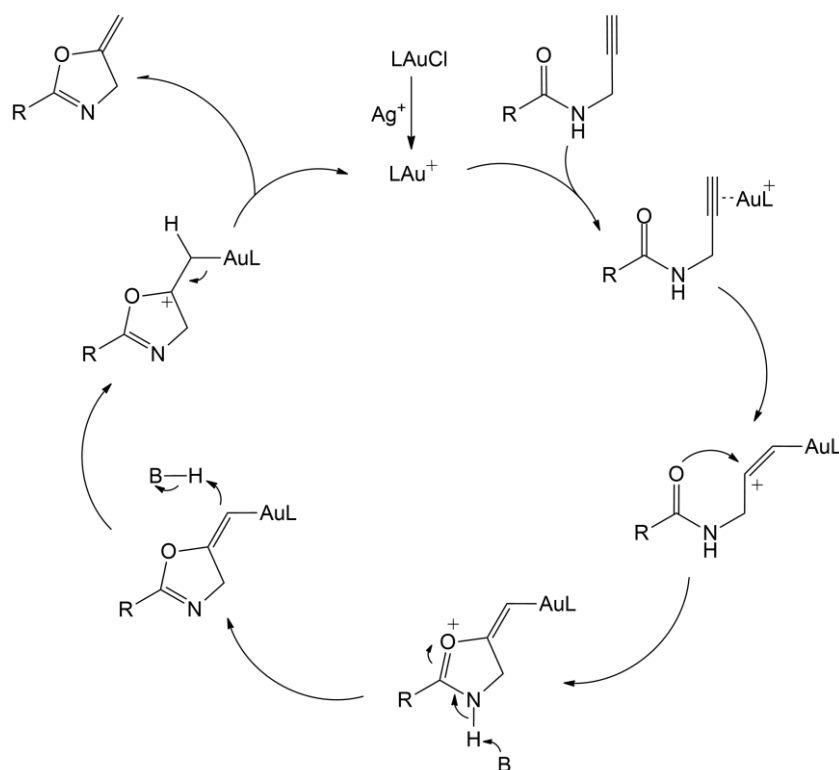


Schéma 3 – Mechanismus zlatem katalyzované cyklizace propargylamidů.

1.4. Spojovací reakce

Pod pojmem spojovací reakce (cross-coupling reaction) rozumíme chemický děj, při kterém dochází k přímému spojení dvou molekulových fragmentů v jeden. Spojení dvou fragmentů je podmíněno přítomností charakteristických skupin, kde jeden fragment vystupuje jako nukleofil a druhý jako elektrofil. Jakou roli fragment zaujme a jakou charakteristickou skupinu musí obsahovat závisí na typu spojovací reakce. Například Suzukiho reakce za přítomnosti komplexu palladia a báze spojuje organickou část boronové kyseliny s organickým zbytkem halogenderivátu.⁵³ Stilleho reakce zas organickou část organocínické sloučeniny s halogenovými deriváty aromatických látek, karboxylových kyselin a alkenů.⁵⁴ Heckova reakce taktéž využívá komplexu palladia a báze ke spojení alkenů s halogenderiváty arenů nebo nenasycenými heterocykly.⁵⁵ Jako poslední z mnoha zmiňme Negishiho reakci spojující pomocí komplexů palladia organozinečnaté molekuly s alkenylbromidy nebo jodidy.⁵⁶ Uvedené příklady byly prvotními aplikacemi daných reakcí, které jsou i dnes dále rozvíjeny a je možné je provádět s větší možností výběru odstupujících substituentů nebo kovových komplexů.⁵⁷

Spojovací reakce lze také využít k zavádění heteroatomových funkčních skupin, které by jinak byly obtížně synteticky dostupné, na ferrocen. Například pomocí mědi katalyzovaných spojovacích reakcí můžeme snadno připravit 1-aminoferrocen a 1,1'-diaminoferrocen, které jsou vhodným prekurzorem k přípravě složitějších aminoferrocenů nebo přímo ferrocen substituovat příslušnou aminoskupinou, jako je například difenylamin, oxazolin, benzamid, pyrrol a další.⁵⁸ Krom aminoferrocenů můžeme spojovací reakce využít při přípravě ferrocenyetherů a fosfinů.⁵⁹

1.5. Cíle práce

V rámci mé bakalářské práce byl připravován morfolinový ligand **L1** cyklizací aminorferrocenu (Schéma 4).⁶⁰ Ačkoliv by tento postup byl uplatnitelný i při syntéze ligandů **L1** až **L6**, které jsou předmětem této práce (Obrázek 6), jeho nedostatkem je příliš mnoho syntetických kroků a v případě ligandu **L2** a **L5** nutnost práce s velmi jedovatým bis(2-chlorethyl)thioetherem.

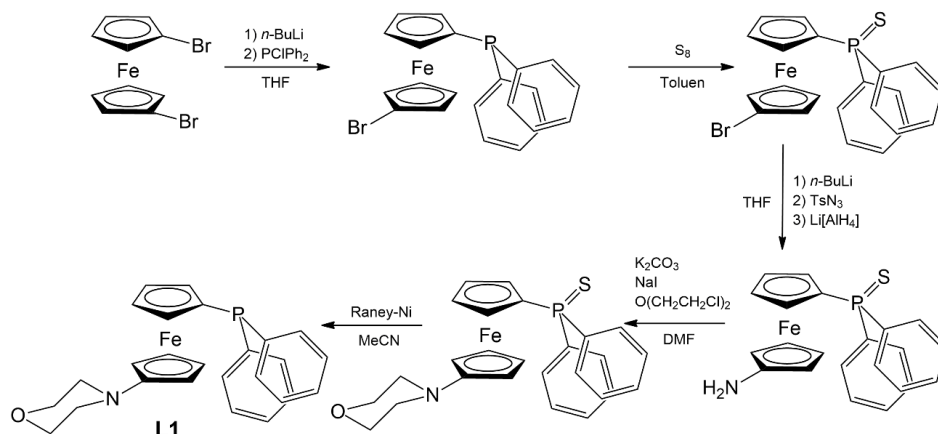
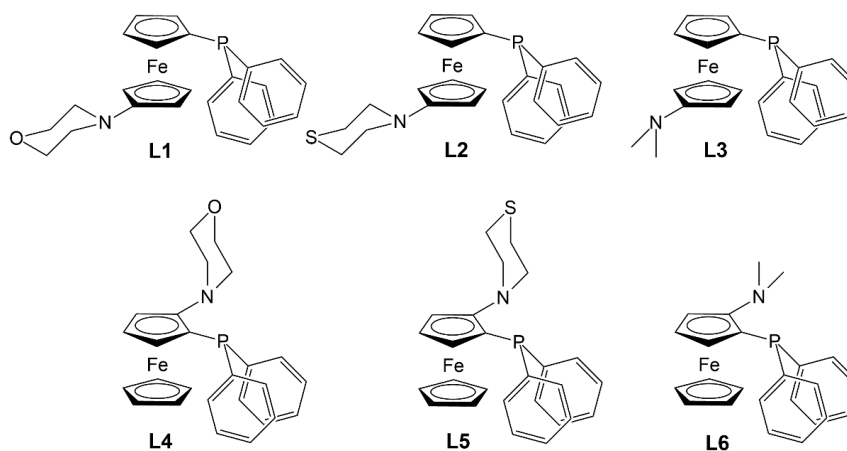


Schéma 4 – Příprava ligandu **L1** způsobem uvedeným v mé bakalářské práci pomocí cyklizace aminorferrocenu.

Jedním z cílů diplomové práce tedy bylo najít alternativní postup přípravy P,N-donorových ferrocenových ligandů **L1** až **L6** pomocí spojovací reakce, který by vyřešil nedostatky původního postupu. Dalším cílem práce byla příprava jejich zlatných komplexů a testování jejich katalytické aktivity při cyklizaci *N*-(prop-2-yn-1-yl)benzamidů a oxidativní cyklizaci fenylnacetylenů. A nakonec charakterizace připravených látek pomocí standardních experimentálních technik zahrnujících NMR spektroskopii, hmotnostní spektrometrii a rentgenovou difrakci.



Obrázek 6 – Ligandy připravené pomocí Negishiho spojovací reakce.

2. Diskuse

2.1. Příprava ligandů pomocí Negishiho spojovací reakce

Příprava ligandů pomocí Negishiho spojovací reakce s sebou nese řadu výhod: cílové látky lze připravit ve dvou krocích, aminovou skupinu můžeme přímo zavést na ferrocenový cyklopentadienyl a není potřeba zacházet s nebezpečnými látkami (Schéma 5). Jistou předností jsou i dobře izolovatelné a znova využitelné vedlejší produkty reakce, ať už při přípravě heteroannulárně nebo homoannulárně substituovaných ferrocenových derivátů. V obou případech je hlavním vedlejším produktem bromoferrocen, který vzniká hydrolýzou 1-brom-1'-lithioferrocenu a 1-brom-2-lithioferrocenu. Při přípravě homoannulárně substituovaných ferrocenů jsou minoritním produktem biferrocen a jeho deriváty. Samotná fosfinylace nese jen drobné komplikace v podobě vzniku fosfinoxidu nebo fosfinových derivátů vedlejších produktů, které mohou zbývat po předešlém syntetickém kroku. Všechny meziproducty a konečné produkty syntetického schématu je možné dobře přechistit chromatografií na sloupci silikagelu nebo pomocí krystalizace. Celkové výtěžky tohoto postupu přípravy ligandů **L1–L6** jsou v rozmezí 20-35 %.

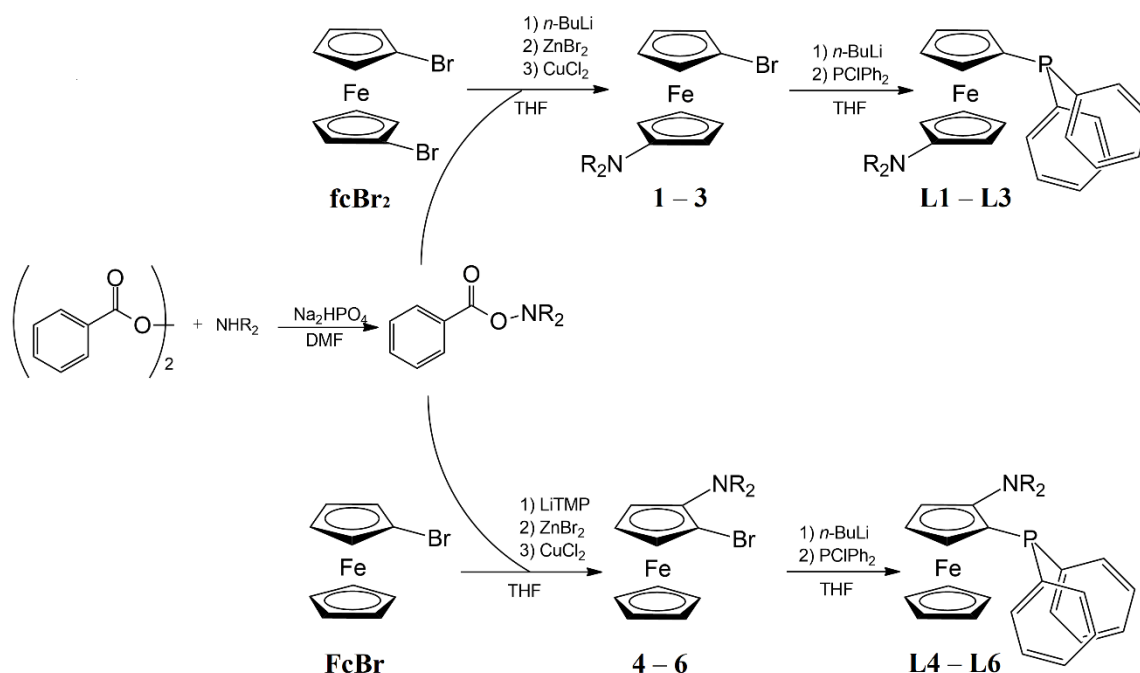


Schéma 5 – Schéma přípravy ligandů **L1–L6** pomocí Negishiho reakce.

Jedinou nevýhodou při přípravě heteroannulárně substituovaných ferrocenů je nutnost použít dva ekvivalenty 1,1'-dibromferrocenu ku jednomu ekvivalentu benzoyloxyaminu. Při použití stechiometrického množství reakce neprobíhá zdárně. Důvodem může být pomalá

kinetika reakce, nedostatečná míra konverze lithiovaného ferrocenu na organozinečnaté činidlo nebo tvorba ZnR_2 intermediátu v rámci Schlenkových rovnováh, který může být hlavní reagující částicí nezbytnou pro tvorbu požadovaného produktu (Schéma 6).

Bromid zinečnatý je přidáván také ve množství 2 ekvivalentů ku benzoyloxyaminu, tedy 1 ku 1 ve vztahu k lithiovanému ferrocenu. Pokusy využít poloviční množství bromidu zinečnatého ku lithovanému ferrocenu nevedly ke požadovanému produktu. Nutno zmínit, že při použití chloridu zinečnatého, který lze také použít,⁶¹ dochází u produktu k substituci bromu za chlor (Obrázek 7). To naznačuje, že část zreagovaných částic může znovu do jisté míry podléhat metalaci.

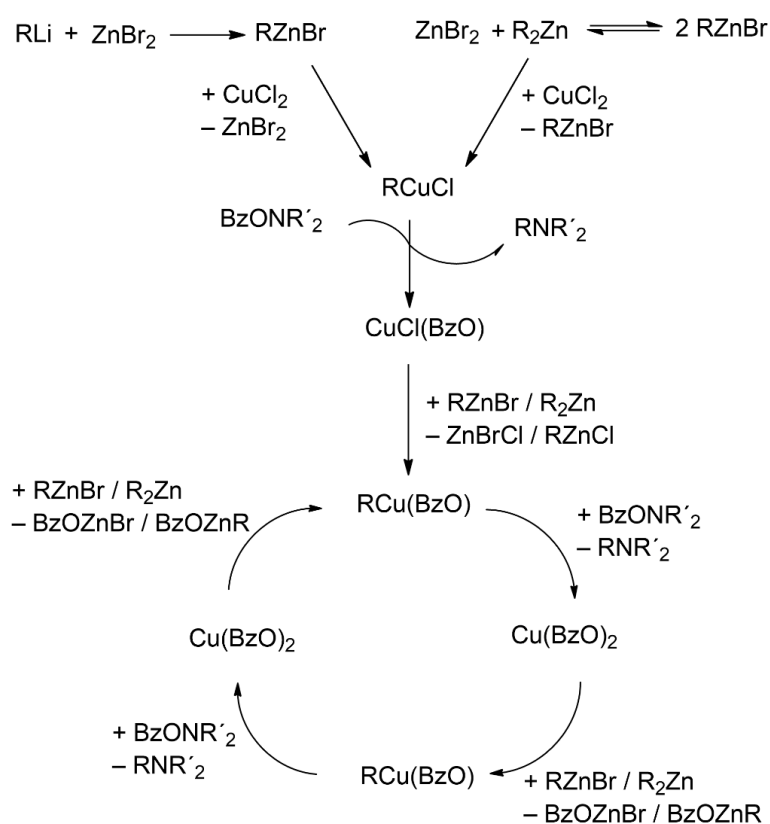


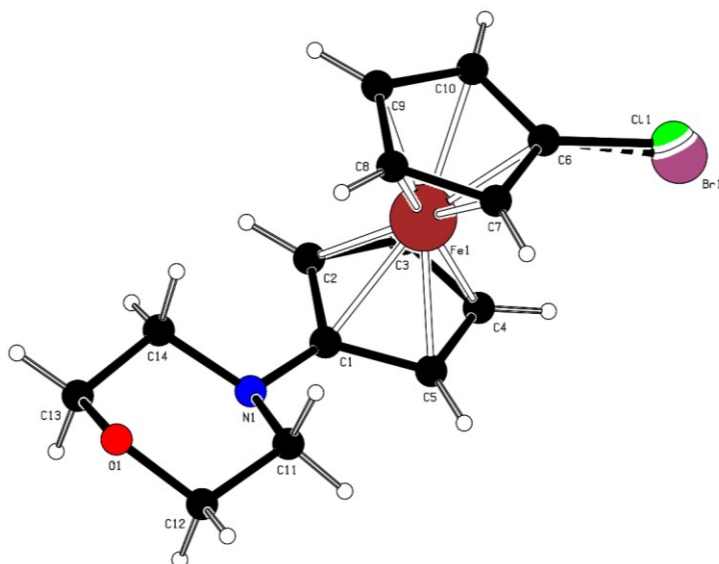
Schéma 6 – Možný reakční mechanismus mědi katalyzované Negishiho spojovací reakce.⁶²

Vzniku fosfinoxidu při fosfynylaci se nedařilo zabránit ani použitím pečlivě odplyněných rozpouštědel a je nejspíše zapříčiněn využitím vody k ukončení reakce a během následné extrakce. Příčinou taktéž mohou být charakteristické vlastnosti dané látky, neboť homoannulárně substituovaný thiomorfolinový derivát oxidaci prakticky nepodléhá. Ani predestilování chlorodifenylfosfinu v tomto ohledu nepřineslo výrazné zlepšení.

Co se týče transmetalace, po řadě experimentů se ukázalo jako nejvhodnější nechat reakční směs po přidání roztoku bromidu zinečnatého reagovat 2 hodiny při 0 °C, než byla

přenesena k benzoyloxyaminu. Při vyšších teplotách nejspíše dochází k degradaci meziprojektu.

Konečná směs je pak míchána do následujícího dne, cca 24 hodin, při 50 °C, kdy dojde k vyloučení nerozpustných solí, které jsou ze směsi odfiltrovány.

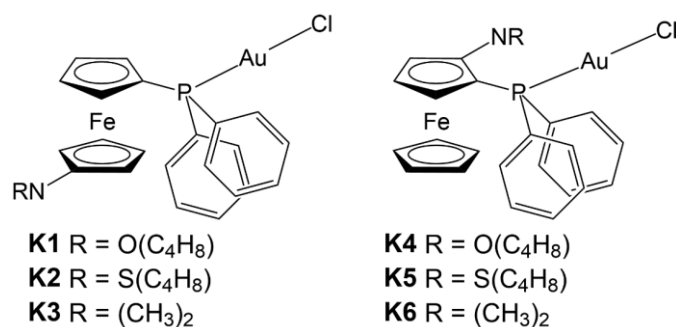


Obrázek 7 – Struktura meziprojektu morfolinového derivátu s bromem částečně nahrazeným za chlor.

Měď, která reakci katalyzuje, lze využít jak v mocenství +1, ve formě benzenového aduktu triflátu měďného, tak v mocenství +2 ve formě bezvodého chloridu měďnatého. Vzhledem k tomu, že obě soli poskytují srovnatelné výtěžky, byl upřednostněn dostupnější chlorid měďnatý.

2.2. Příprava zlatných komplexů

Zlatné komplexy **K1–K6** (Obrázek 8) ligandů **L1–L6** byly připraveny reakcí příslušného ligandu s chlorido(dimethylsulfid)zlatným komplexem v bezvodém dichlormethanu. Tato reakce obecně probíhá kvantitativně bez vzniku vedlejších produktů. Pouze v případě komplexu **K6** bylo občas pozorováno vylučování zlata z reakční směsi, což nasvědčuje, že v jistých případech, nejspíše v závislosti na čistotě výchozích látek, dochází k tvorbě dalších produktů. Konkrétně může například docházet k redukci zlata a oxidaci ferrocenu. V případě, že byla redukce zlata pozorována, byla do reakční směsi přidána trocha aktivního uhlí a směs přefiltrována přes PTFE filtr, čímž byl izolován čistý produkt **K6**.



Obrázek 8 – Připravené zlatné komplexy **K1–K6**.

2.3. Katalytické reakce

Jak již bylo zmíněno výše, zlatné komplexy mohou generovat nebo přímo být katalyticky aktivní částice, které jsou mimo jiné hojně využívány zejména při cyklizačních reakcích. Tyto reakce využívají měkký charakter zlatného iontu, na který se dobře koordinují násobné vazby nenasycených uhlovodíků. K aplikaci připravených komplexů byly vybrány dvě reakce, cyklizace *N*-(prop-2-yn-1-yl)benzamidů a oxidativní cyklizace fenylacetylenů. Obě reakce již byly úspěšně otestované na jiných systémech, jsou dobře analyzovatelné pomocí NMR spektroskopie a jejich produkty dobře izolovatelné. Substrát *N*-(prop-2-yn-1-yl)benzamid byl zvolen, protože reaguje za vzniku jediného produktu, kvantitativně a je snadno dostupný.³⁶ Ze stejných důvodů byl vybrán i fenylacetylen, který reaguje s acetonitrilem a pyridin-*N*-oxidem. Pyridin-*N*-oxid není pro vybranou reakci nejlépe reagující částicí, byl však přímo dostupný a pro srovnání katalytické aktivity v sérii komplexů více než postačující, jelikož obecně nedochází ke změnám v pořadí katalytické aktivity v sérii při využití jiných *N*-oxidů.⁵⁰

2.3.1. Cyklizace *N*-(prop-2-yn-1-yl)benzamidů

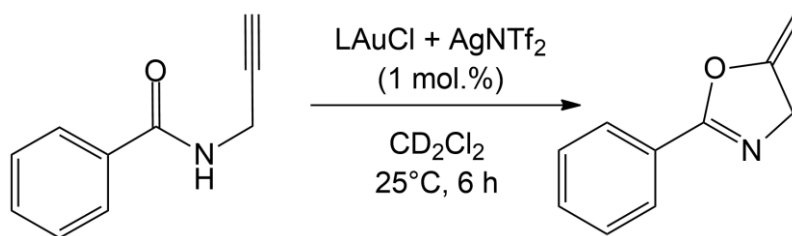
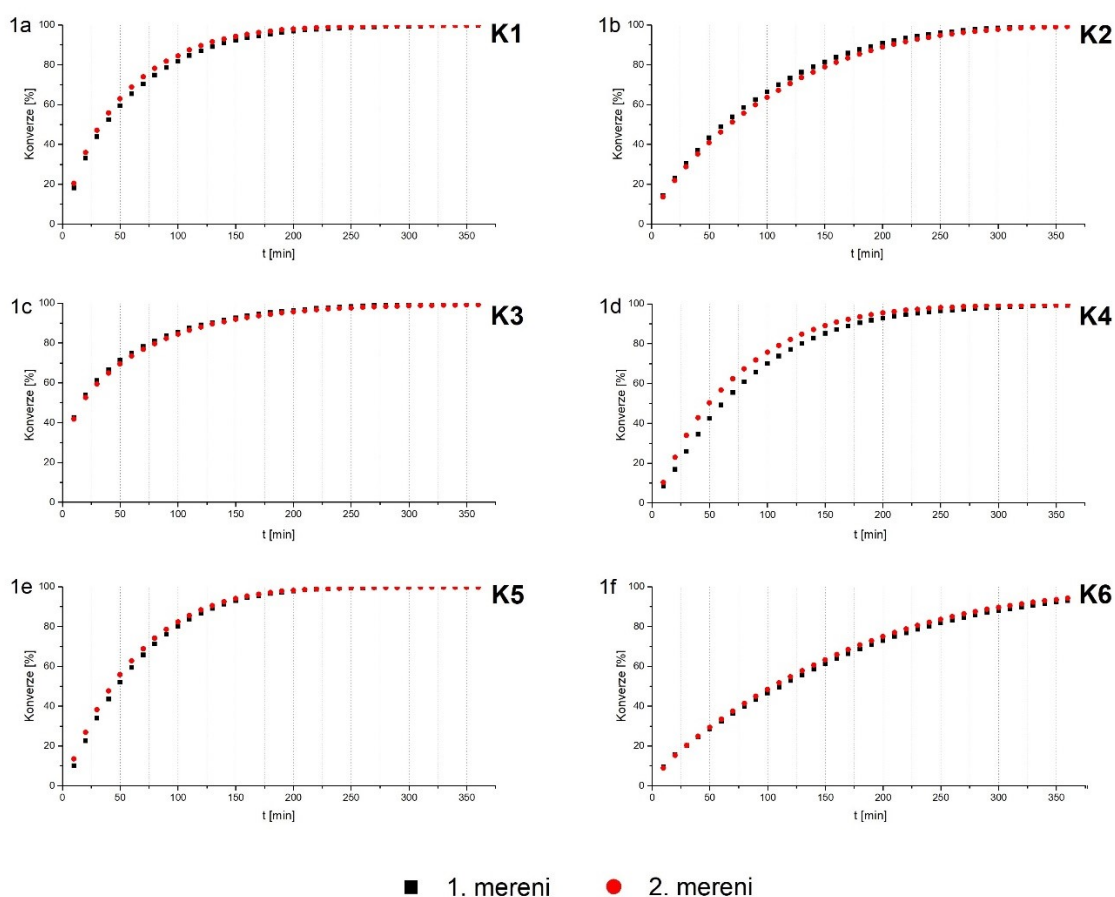


Schéma 7 - Cyklizace *N*-(prop-2-yn-1-yl)benzamidů.

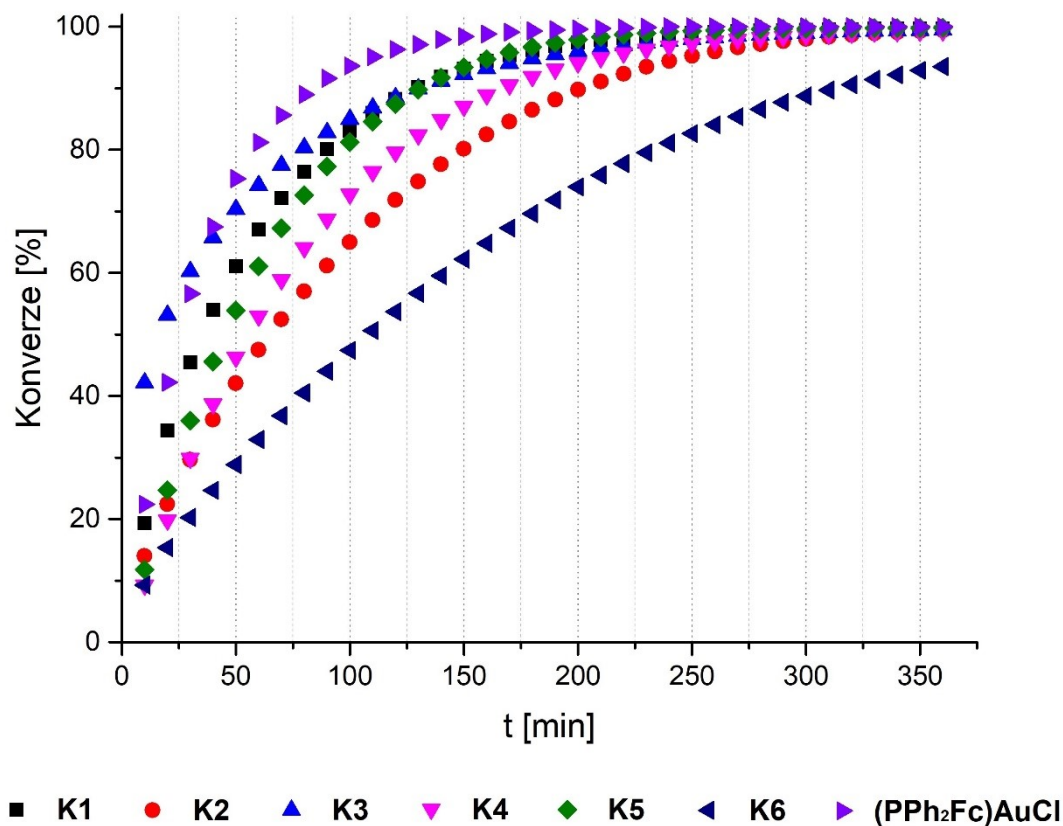
Cyklizace *N*-(prop-2-yn-1-yl)benzamidů byla nejprve provedena s 0.1 mmol substrátu a 5 mol.% katalyzátoru v deuterovaném dichlormethanu v NMR kyvetě za teploty 25°C.

Katalyzátor byl generován *insitu* z příslušného zlatného komplexu abstrakcí chloridu přidáním triflimidu stříbrného. Reakce byla monitorována ^1H NMR spektroskopií. Byl srovnán poměr signálu CH_2 skupin substrátu a produktu. U všech zlatných komplexů bylo po 3 hodinách dosaženo plné konverze. Z tohoto důvodu byly upraveny reakční podmínky zvýšením navážky substrátu na 0.2 mmol a snížením množství katalyzátoru na 1 mol.% (Schéma 7). Reakce byla taktéž průběžně sledována měřeními v desetiminutových intervalech pomocí ^1H NMR spektroskopie po dobu 6 hodin za účelem získání kinetického profilu reakce pro každý z komplexů. Zároveň pro vyloučení možnosti, že by reakce mohla být katalyzována samotnou stříbrnou solí, byly provedeny experimenty, kde byla k substrátu přidána pouze stříbrná sůl a kde byl namísto zlatného komplexu přidán volný ligand **1** a stříbrná sůl. Ani v jednom z experimentů nebyly na NMR spektru pozorovány žádné změny i po několika hodinách od připravení reakční směsi.



Grafy 1a–f v pořadí zleva doprava – Kinetické profily cyklizační reakce *N*-(prop-2-yn-1-yl)benzamidů při použití 1 mol.% množství komplexů **K1–K6** v průběhu 6 hodin při teplotě 25° C. Konverze byla stanovena z poměru signálů CH_2 skupiny substrátu a CH_2 skupiny produktu.

Každá reakce byla provedena dvakrát, aby se ověřila jejich reprodukovatelnost. Intenzita NMR signálu CH₂ skupiny produktu ku substrátu byla pro každý komplex vynesena do grafu (Grafy 1a–f); ke vzájemnému srovnání kinetických profilů použitých komplexů byl do Grafu 2 vynesen jejich průměr.



Graf 2 – Kinetické profily cyklizační reakce *N*-(prop-2-yn-1-yl)benzamidů katalyzované komplexy **K1–K6**. Vynesené body představují aritmetický průměr hodnot získaný dvěma nezávislými experimenty. Pro srovnání je do grafu také vynesena kinetický profil difenylfosferocenového komplexu.

Komplexy **K1–K5** v průběhu 6 hodin dosáhly prakticky úplné konverze výchozího substrátu za vzniku požadovaného produktu. Pouze komplex **K6** nedosáhl plné konverze, ačkoliv se k ní přiblížil (93 %). Nejaktivnějšími komplexy jsou homoannulárně substituovaný thiomorfolinový komplex **K5** a heteroannulárně substituovaný morfolinový komplex **K1**. Oba komplexy mají velmi podobný kinetický profil, kde, ačkoliv komplex **K1** v počáteční fázi reaguje rychleji, tak zhruba po hodině a půl reakce dochází k překřížení kinetických křivek obou komplexů a komplex **K5** se dostává do popředí. Katalyzátor získaný z komplexu **K1** nejspíše o něco rychleji v průběhu reakce degraduje. Zajímavá je také křivka heteroannulárně substituovaného dimethylaminového komplexu **K3**, který je ve srovnání s ostatními v počátku reakce nejrychleji katalyzující, konverze substrátu po prvních 10 minutách je dvojnásobná ve srovnání s druhým v počátku nejrychlejším komplexem **K1**. Pak ale dochází ke zpomalování

reakční rychlosti a křížení reakčních křivek s komplexy **K1** a **K5** kolem 140. minuty. Katalyticky aktivní částice získaná abstrakcí chloridu od komplexu **K3** zřejmě v reakční směsi rychle degraduje, čímž se rychlost reakce značně brzdí. Komplexy **K2**, heteroannulárně substituovaný thiomorfolinový derivát, a **K4**, homoannulárně substituovaný morfolinový derivát, reagují viditelně pomaleji než již zmíněné komplexy, ale taktéž v rámci 6 hodin konvergují k prakticky 100% konverzi. Ovšem při srovnání s difenylfosfinoferrocenovým komplexem nejsou získané výsledky optimální. Již od 40. minuty vykazují všechny připravené komplexy nižší konverzi než difenylfosfinoferrocenový komplex. Homoannulárně substituovaný dimethylaminový komplex **K6** vykazuje ze studovaných komplexů nejhorší výsledky. Důvodem může být malá stabilita vzniklé katalyticky aktivní částice a z toho důvodu její rychlá degradace nebo naopak přílišná stabilita takové částice a v důsledku její neochota reagovat v prostředí za daných reakčních podmínek.

2.3.2. Oxidativní cyklizace fenylacetylenů

Oxidativní cyklizace fenylacetylenů a acetonitrilu v přítomnosti pyridin-*N*-oxidu byla provedena s 5 mol.% množstvím katalyzátoru (Schéma 8). Každá reakce byla provedena dvakrát a v případě rozdílu výtěžků o více jak 5 % i třikrát, aby se dokázala její reprodukovatelnost. Výtěžek reakce byl určen pomocí ¹H NMR srovnáním intenzit signálu CH₃ skupiny produktu a CH₃ skupiny standardu anisolu, který byl do směsi přidán ve stechiometrickém množství po skončení reakce. U některých reakcí byl namátkově produkt izolován chromatografií na sloupci silikagelu. U reakce s komplexem **K4** byl produkt izolován v obou případech, protože se signál produktu překrýval se signály dalších látek přítomných v reakční směsi. Ačkoliv reakce vedly k získání požadovaného produktu, neprobíhala ve srovnání se zlatným komplexem difenylfosfinoferrocenu s optimálními výtěžky (Tabulka 1). Reakce se samotným ligandem a stříbrnou solí neprobíhá vůbec. Na výsledek reakce nemá vliv ani pokud je aktivovaný komplex připraven a izolován předem. Stejně tak nebyl pozorován žádný rozdíl v případě, že stříbrná sůl byla přidána do reakční směsi ve formě roztoku v acetonitrilu. Ze všech připravených komplexů měl nejlepší výsledky heteroannulárně substituovaný morfolinový derivát **K1**, nedosahuje však takového výtěžku jako difenylfosfinoferrocen.

Z výsledků je patrné, že pozice morfolinových derivátů, ať už jde o heteroannulárně nebo homoannulárně substituované ferroceny, nemá zas tak výrazný vliv na výsledek

katalytické reakce jako samotný charakter derivátu. V případě morfolinem substituovaných ferrocenů je rozdíl v průměru 7 %, u ostatních derivátů je rozdíl prakticky nepozorovatelný. V tomto případě by roli mohly skutečně hrát sterické vlivy a větší rigidita morfolinu ve srovnání s thiomorfolinem.

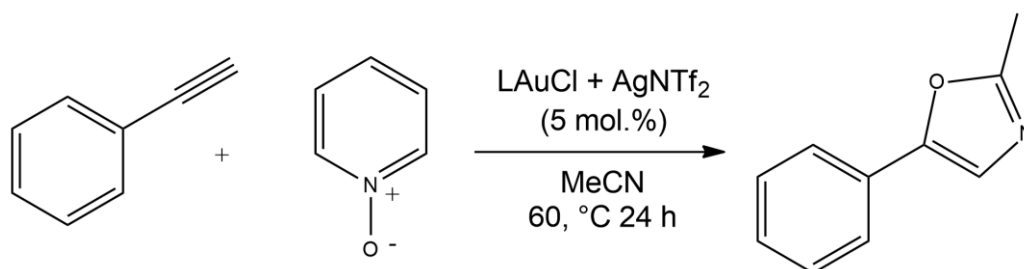


Schéma 8 – Oxidativní cyklizace fenylacetylenů.

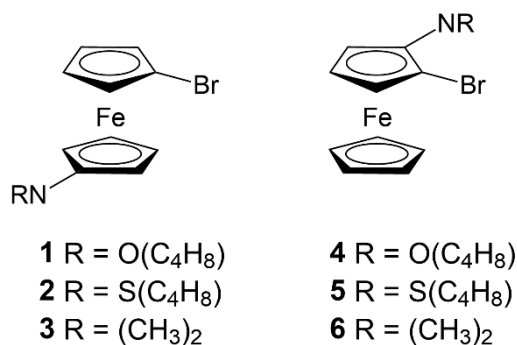
Tabulka 1 – Přehled hodnot konverze oxidativní cyklizace fenylacetylenů^a.

Komplex	NMR konverze ^b		
PPh ₂ FcAuCl	50 %	48 %	
K1	19 %	10 %	17 % (10 %)
K2	11 %	14 %	
K3	7 %	9 %	
K4	11 %* (11 %)	12 %* (3 %)	
K5	10 %	15 % (9 %)	
K6	7 %	11 %	

^aBylo použito 5% množství komplexů **K1–K6** po 24 hodinách při 60° C. ^bHodnoty NMR konverze byly stanoveny pomocí ¹H NMR srovnáním poměru signálu CH₃ skupiny standardu anisolu se signálem CH₃ skupiny produktu. Hodnoty v závorkách odpovídají izolovaným výtěžkům.

2.4. NMR spektra připravených ligandů

Všechny nově připravené látky byly charakterizovány pomocí NMR spektroskopie, pouze ligand **L6** byl již dříve popsán v literatuře.³³ Jeho krystalová struktura však ještě publikována nebyla. Heteroannulárně a homoannulárně substituované látky jsou vzhledem k významně odlišné struktuře rozebrány zvlášť. Stejně tak jsou dále rozděleny na prekursorů **1–6** (Obrázek 9) a ligandy **L1–L6** se zlatnými komplexy **K1–K6**. Nakonec byla měřena fosforová spektra selenidů ligandů ke stanovení hodnoty interakční konstanty ¹J_{SeP}, které do jisté míry souvisejí s bazicitou fosfinu. Signály uhlíkových atomů všech látek byly přiřazeny pomocí 2D spekter HSQC a HMBC.



Obrázek 9 – Bromidové prekurzory ligandů **1–6**.

Heteroannulárně substituované nefosfínylované prekurzory **1–6** mají v protonových NMR spektrech čtyři charakteristické sety tripletů o intenzitě odpovídající celkem osmi vodíkům, které náleží ferrocenovým cyklopentadienylům. Morfolinový a thiomorfolinový derivát mají navíc dva charakteristické multiplety o intenzitách odpovídajících celkem osmi vodíkům, které patří aminovým substituentům. Porovnáme-li tyto signály, má morfolinový derivát bromferrocenu až na multiplet s posunem 3.83 ppm, který je proti thiomorfolinovému derivátu posunut k vyššímu poli o 0.69 ppm, všechny signály posunuty k nižšímu poli. Dimethylaminový derivát **3** má charakteristický singlet o intenzitě odpovídající šesti vodíkům. Při srovnání vodíků sousedících s kyslíkem u bromidu **1** a sírou u bromidu **2**, pozorujeme u morfolinového derivátu větší posun k nižšímu poli, o 0.09 ppm. U skupin přímo vázaných na dusík je trend stejný, morfolinový derivát má posun 3.83 ppm, thiomorfolinový 3.81 ppm a dimethylaminový 2.62 ppm. Z absence dalšího štěpení vodíkových signálů dusíkových substituentů lze soudit, že příslušné vodíky si jsou chemicky rovnocenné, tudíž substituenty mohou s největší pravděpodobností volně rotovat kolem vazby N–Cp (Tabulka 2).

Tabulka 2 – Srovnání chemických posunů v ¹H NMR spektrech látek **1–3**.

Skupina	δ [ppm]		
	1	2	3
Cp ^{Br}	3.79	3.81	3.74
	4.04	4.03	3.99
Cp ^N	4.20	4.18	4.16
	4.55	4.53	4.51
CH ₂ O / CH ₂ S	2.86	2.77	—
CH ₂ N	3.83	3.14	—
CH ₃ N	—	—	2.62

Ferrocenové uhlíky poskytují celkem šest signálů s nejmenšími rozdíly v posunech ipso uhlíků s vázaným dusíkem, 115.10 ppm u morfolinového prekursoru **1**, 114.98 ppm u thiomorfolinového prekursoru **2** a 116.89 ppm u dimethylaminového prekursoru **3**. Signály dusíkem substituovaného cyklopentadienylu jsou posunuty k nižšímu poli. Totéž můžeme pozorovat i u cyklopentadienylu nesoucí brom a uhlíků přímo vázaných na dusíkový atom. Velký rozdíl chemických posunů je také vidět u CH₂O a CH₂S uhlíků, téměř 22 ppm (Tabulka 3).

Tabulka 3 – Srovnání chemických posunů v ¹³C{¹H} NMR spektrech látek **1–3**.

Skupina	δ [ppm]		
	1	2	3
CH (Cp ^N)	66.34	66.34	65.88
	69.03	69.21	68.73
C ^{ipso} -N	115.10	114.98	116.89
CH (Cp ^{Br})	57.13	52.00	42.25
	66.18	57.54	57.48
C ^{ipso} -Br	77.71	77.79	77.88
CH ₂ O / CH ₂ S	50.12	28.57	—
CH ₂ N	66.48	66.35	—
CH ₃ N	—	—	66.17

Homoannulárně substituované prekursorů **4–6** se v ¹H NMR spektrech vyznačují intenzivním singletem s intenzitou odpovídající pěti ekvivalentním vodíkům, které náleží nesubstituovanému cyklopentadienylu, a třemi multiplety s intenzitou dohromady odpovídající třem vodíkům na substituovaném cyklopentadienylovém kruhu. Signály odpovídající nesubstituovanému cyklopentadienylu mají velmi blízké posuny v rozmezí 4.22 až 4.26 ppm. U multipletů, které náleží vodíkům na substituovaném cyklopentadienylu dochází u prekursorů **4** a **5** k jejich vzájemnému překryvu, což znemožňuje bližší určení multiplicit jejich štěpení; u osamocení signálu pozorujeme štěpení na triplet. V případě prekursoru **6** je signál na 3.93 ppm triplet a další dva signály na 3.96 a 4.25 ppm jsou štěpeny na dublety dubletů. Oproti symetričtějším prekursorům **1**, **2** a **3** se zde projevuje chemická neekvivalence jednotlivých vodíkových atomů. Obdobně je tomu i u morfolinového a thiomorfolinového substituentu, kde

jsou vodíkové signály taktéž štěpené na multiplety, což může naznačovat jisté omezení v rotaci kolem vazby C-N (Tabulka 4).

Tabulka 4 – Srovnání chemických posunů v ^1H NMR spektrech látek 4–6.

Skupina	δ [ppm]		
	4	5	6
CpH	4.26	4.22	4.26
Cp ^{BrN}	3.95	3.94	3.93
			3.96
	4.31	4.27	4.25
CH ₂ O / CH ₂ S	3.83	2.79	—
CH ₂ N	2.83–2.90	3.12	—
CH ₃ N	—	—	2.70

Uhlíkové spektrum látek 4–6 se po vzoru vodíkového spektra vyznačuje intenzivním signálem patřícím nesubstituovanému cyklopentadienyly s jen malými rozdíly v chemických posunech, mezi 70.45 až 70.82 ppm. Z uhlíků substituovaného cyklopentadienyly se výrazněji chemickými posuny liší pouze ipso uhlíky a to nanejvýš o 1.6 ppm. Naopak u morfolinových substituentů jsou chemické posuny větší. Uhlíky (CH₂)₂N a (CH₃)₂N jsou posunuty k vyššímu poli o více než 10 ppm. Naopak signál uhlíků (CH₂)₂O je vůči heteroannulárnímu analogu o 16 ppm posunutý k nižšímu poli; jemu odpovídající signál thiomorfolinu není posunutý takřka vůbec (Tabulka 5).

Tabulka 5 – Srovnání chemických posunů v $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spektrech látek 4–6.

Skupina	δ [ppm]		
	4	5	6
CpH	70.51	70.82	70.45
CH (Cp ^{BrN})	56.59	56.61	56.18
	62.05	62.20	61.88
	67.59	67.19	67.52
C ^{ipso} –Br	72.77	74.37	72.95
C ^{ipso} –N	109.41	110.60	111.08
CH ₂ O / CH ₂ S	66.95	28.09	—
CH ₂ N	52.62	54.89	—
CH ₃ N	—	—	44.72

Co se týče heteroannulárně substituovaných ligandů **L1–L3** a jejich zlatných komplexů **K1–K3**, dochází při koordinaci fosforového atomu ke zlatu k posunu fosforového signálu o zhruba 45 ppm k nižšímu poli. Porovnáme-li však samostatně ligandy a komplexy, jsou chemickými posuny, až na zanedbatelný rozdíl posunu dimethylaminového derivátu o 0.2 ppm, shodné (Tabulka 6).

Vodíková spektra heteroannulárně substituovaných ligandů nesou podobné charakteristiky jako spektra jejich prekurzorů. Po substituci bromu difenylfosfinovou skupinou dochází k posunu blízkých vodíků cyklopentadienylu k vyššímu poli, zhruba o 0.2 ppm.

Tabulka 6 – Srovnání chemických posunů v $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spektrech látek **L1–L3** a **K1–K3**.

	δ [ppm]		δ [ppm]
L1	–15.8	K1	29.3
L2	–15.8	K2	29.3
L3	–15.6	K3	29.3

Porovnáme-li vzájemně NMR spektra ligandů **L1–L3**, jsou si až na rozdíl chemického posunu CH_2O a CH_2S skupin, velmi podobné. Po koordinaci ligandu na zlatný iont ale dochází u všech komplexů **K1–K3** k posunu mnoha signálů k nižšímu poli. Například ferrocenové vodíky, které se nachází blízko fosforové skupiny, jsou posunuty k nižšímu poli o 0.1–0.2 ppm. Efekt v menší míře pozorujeme i u vzdálenějších ferrocenových vodíků. Signály fenylových vodíků se vyznačují obdobným posunem. Pouze signály vodíků aminových skupin zůstávají téměř beze změny (Tabulka 7).

Uhlíková spektra ligandů jsou opět až na rozdílné posuny CH_2O a CH_2S uhlíků téměř shodná. Stejně jako ve vodíkovém NMR spektru komplexů, i v uhlíkovém pozorujeme posun signálů k nižšímu poli. Více ovlivněny jsou uhlíky cyklopentadienylu s difenylfosfinovou skupinou, až o 2 ppm, a uhlíky fenylových skupin. Uhlíky v poloze meta jsou ovlivněny jen velmi málo, o necelou 0.1 ppm, zatímco uhlíky v poloze ortho o téměř 1 ppm a zejména v poloze para, o 3 ppm, jsou posunuty k nižšímu poli více. Výjimku k tvoří uhlíky přímo připojené k fosforovému atomu, které se naopak posouvají k vyššímu poli, o více než 8 ppm (Tabulka 8).

Tabulka 7 – Srovnání chemických posunů v ^1H NMR spektrech látek **L1–L3** a **K1–K3**.

Skupina	δ [ppm]					
	L1	L2	L3	K1	K2	K3
Cp^{P}	3.70–3.77	3.74	3.68		3.88	3.80
	3.84	3.83	3.78	3.90	3.92	3.87
Cp^{N}	4.26	4.24	4.21	4.54	4.55	4.48
	4.52	4.51	4.50	4.70	4.68	4.69
$\text{CH}_2\text{O} / \text{CH}_2\text{S}$	3.70–3.77	2.92–2.94		3.76	2.97	
CH_2N	2.63–2.68	2.67–2.70	–	2.68	2.73	–
CH_3N	–	–	2.47	–	–	2.48
PPh_2				7.41–7.53	7.41–7.53	7.40–7.51
	7.29–7.41	7.28–7.41	7.27–7.41	7.54–7.62	7.54–7.62	7.54–7.62

Tabulka 8 – Srovnání chemických posunů v $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spektrech látek **L1–L3** a **K1–K3**.

Skupina	δ [ppm]					
	L1	L2	L3	K1	K2	K3
Cp^{N}	64.70	55.93	55.88	65.79	56.31	56.08
	66.25	64.92	64.83	66.21	65.78	65.86
$\text{C}^{\text{ipso}}\text{--N}$	114.26	114.15	115.99	115.69	115.48	117.41
Cp^{P}	69.59	69.98	69.46	71.59	71.77	71.26
	71.93	72.27	71.73	72.53	72.66	72.43
$\text{C}^{\text{ipso}}\text{--P}$	74.66	74.92	74.50	67.68	67.74	67.26
$\text{CH}_2\text{O} / \text{CH}_2\text{S}$	55.30	27.55		55.95	27.57	
CH_2N	49.81	51.88	–	49.99	51.89	–
CH_3N	–	–	42.18	–	–	42.03
$\text{C}^{\text{ortho}}\text{ PPh}_2$	128.09	128.08	128.03	128.84	128.84	128.78
$\text{C}^{\text{para}}\text{ PPh}_2$	128.37	128.37	128.30	131.51	131.44	131.43
	–	–	–	131.53	131.51	131.46
$\text{C}^{\text{meta}}\text{ PPh}_2$	133.50	133.50	133.46	133.56	133.56	133.54
$\text{C}^{\text{ipso}}\text{ PPh}_2$	139.42	139.41	139.54	131.14	131.12	131.33

Fosforová spektra homoannulárně substituovaných ligandů **L4–L6** a jejich zlatných komplexů **K4–K6** jsou vůči svým heteroannulárně substituovaným analogům posunuta k vyššímu poli o zhruba 5 ppm u ligandů a 6 ppm u komplexů (Tabulka 9).

Tabulka 9 – Srovnání chemických posunů v $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spektrech látek **L4–L6** a **K4–K6**.

δ [ppm]		δ [ppm]	
L4	–19.7	K4	22.9
L5	–21.0	K5	23.4
L6	–20.4	K6	24.6

Ve vodíkových spektrech homoannulárně substituovaných ligandů pozorujeme oproti heteroannulárně substituovaným ligandům větší štěpení multiplétů difenylfosfinu včetně jejich posunu k nižšímu poli, zhruba o 0.1 ppm. Štěpení je s velkou pravděpodobností způsobeno asymetričností ligandu. Stejně tak i signály náležící morfolinu a thiomorfolinu jsou štěpeny na více multiplétů. Signály CH_2O , o 0.1 ppm, a CH_2S , o 0.4 ppm, jsou posunuty k vyššímu poli, zatím co CH_2N k nižšímu poli o 0.2 ppm. Při srovnání ligandů se zlatnými komplexy je patrný posun ferrocenových vodíků k nižšímu poli, přičemž vodíky substituovaného cyklopentadienylu jsou posunuty výrazněji než vodíky volného cyklopentadienylu, téměř o 0.5 ppm. Vodíky difenylfosfinu jsou taktéž významně posunuty k nižšímu poli, v průměru přibližně o 0.4 ppm (Tabulka 10).

Tabulka 10 – Srovnání chemických posunů v ^1H NMR spektrech ligandů **L4–L6** a jejich komplexů **K4–K6**.

Skupina	δ [ppm]					
	L4	L5	L6	K4	K5	K6
Cp	4.13	4.10	4.10	4.19	4.19	4.19
Cp ^{PN}	3.50	3.51–3.53	3.47	3.94	3.97	3.84
	4.07	4.07	4.07	4.33	4.35	4.29
	4.21	4.22	4.18	4.41	–	4.38
$\text{CH}_2\text{O} / \text{CH}_2\text{S}$	3.65	2.49–2.63		3.76	2.66–2.83	
CH_2N	2.73	2.96		2.51		
	3.22	2.99	–	2.90	3.24	–
		3.42–3.50				
CH_3N	–	–	2.66	–	–	2.50
PPh ₂	7.20–7.29	7.24–7.28	7.21–7.27	7.34–7.62	7.36–7.57	7.34–7.64
	7.33–7.40	7.34–7.39	7.34–7.39	7.82–7.90	7.58–7.66	7.77–7.87
	7.47–7.54	7.48–7.55	7.49–7.55	–	7.84–7.93	–

V uhlíkovém spektru látek **L4–L6**, podobně jako ve vodíkovém, pozorujeme při srovnání s heteroannulárně substituovanými analogy větší multiplicitu signálů uhlíků patřících difenylfosfinové, morfolinové a thiomorfolinové skupině. Uhlíky CH₂N, o 4 ppm, a CH₃N, o 3 ppm, jsou posunuty k nižšímu poli. U skupiny CH₂O pozorujeme podobný posun o 11 ppm, zatímco signál skupiny CH₂S zůstává více méně beze změny. Část rozštěpených difenylfosfinových signálů si vesměs zachovává chemické posuny jako u heteroannulárně substituovaných analogů, zatímco druhá část je posunuta o 1–2.5 ppm k vyššímu poli. Ferrocenové signály komplexů **K4–K6** jsou oproti nekoordinovaným ligandům posunuty k nižšímu poli o 1 až 2.5 ppm. Taktéž signály skupin CH₂N a CH₃N jsou posunuty stejným směrem o přibližně 2 ppm, což je rozdíl oproti heteroannulárně substituovaným analogům, kde takový posun nepozorujeme. Signály difenylfosfinových uhlíků následují trend jako v případě komplexů **K1**, **K2** a **K3**, tedy posun ortho, meta a para uhlíků k nižšímu poli a ipso uhlíků k poli vyššímu (Tabulka 11).

Tabulka 11 – Srovnání chemických posunů v ¹³C{¹H} NMR spektrech ligandů **L4–L6** a jejich komplexů **K4–K6**. Chemické posuny signálů pro **L6** byly převzaty z literatury.³²

Skupina	δ [ppm]					
	L4	L5	L6	K4	K5	K6
Cp	68.79	69.07	68.7	70.84	70.89	70.59
Cp ^{PN}	60.89	62.06	60.1	61.67	61.96	60.63
	65.11	65.17	65.2	67.91	67.94	67.31
	68.55	68.28	68.5	69.17	68.95	69.30
C ^{ipso} –P	66.16	67.40	65.9	66.01	65.99	64.02
C ^{ipso} –N	117.20	118.11	119.0	117.20	118.32	118.80
CH ₂ O / CH ₂ S	66.84	27.91		66.64	27.92	
CH ₂ N	53.07	55.53	–	55.37	57.24	–
	53.16	55.59				
CH ₃ N	–	–	45.5	–	–	46.72
C ^{ortho} PPh ₂	127.93	127.99	127.8	128.81	128.80	128.70
	128.08	128.04	128.0	128.94	128.97	128.81
C ^{para} PPh ₂	128.03	128.10	128.1	131.33	131.43	131.21
	129.06	128.97	129.0	131.82	131.84	131.70
C ^{meta} PPh ₂	132.54	132.72	132.4	133.07	132.99	133.04
	135.10	134.93	135.3	134.87	134.75	134.81
C ^{ipso} PPh ₂	137.54	137.56	137.9		129.62	130.35
	139.06	138.90	139.8	–	132.29	132.31

Od každého ligandu byl připraven příslušný selenid, jehož izotop ^{77}Se má spin $\frac{1}{2}$ a štěpí signály sousedících jader, v tomto případě fosforu. Z hodnoty štěpící konstanty $^1J_{\text{SeP}}$, jak již bylo řečeno výše, lze do jisté míry stanovit elektronovou bohatost fosforu fosfinové skupiny.⁷ Právě za tímto účelem byly selenidy ligandů **L1–L6** studovány. Pro srovnání je uveden i selenid difenylfosfinoferrocenu. Z naměřených hodnot $^1J_{\text{SeP}}$ vyplývá, že aminové ligandy ovlivňují elektronovou hustotu na fosforu pouze minimálně (Tabulka 12).

Tabulka 12 – Chemické posuny v $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spektrech selenidů látek **L1–L6** a hodnoty interakčních konstant $^1J_{\text{SeP}}$. Hodnoty pro PPh_2Fc byl převzaty z literatury.⁶³

Ligand	δ [ppm]	$^1J_{\text{SeP}}$ [Hz]
L1	32.0	732
L2	32.0	732
L3	32.0	730
L4	32.9	732
L5	32.5	732
L6	34.0	730
PPh₂Fc	31.8	733

2.5. Rentgenostrukturní analýza

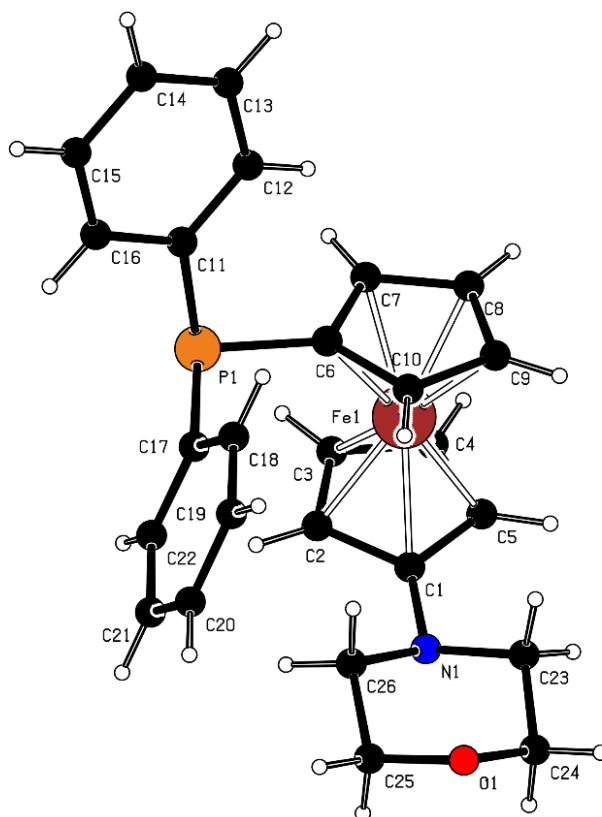
Ligandy **L1–L5** a zlatné komplexy **K1–K6** byly analyzovány pomocí rentgenové strukturní analýzy monokrystalů. Struktury jsou na základě geometrické příbuznosti rozděleny na heteroannulárně a homoannulárně substituované ferroceny a popsány zvlášť. Ligand **L6** se vykrytalizovat nepodařilo. Strukturní informace jednotlivých ligandů a komplexů jsou uvedeny v Tabulkách 12 a 13. Konformace morfolinového a thiomorfolinového substituentu je určena dle tzv. ring puckering parametrů.⁶⁴

Prekurzory **1–6** nebyly rentgenovou difrakcí charakterizované s výjimkou prekurzoru **1** jehož struktura je na Obrázku 7. Jeho struktura není v práci podrobně rozebrána z důvodů níže. Látky **1–6** dobře nekrytalizují a nebyly předmětem zájmu této práce, neboť byly dále pouze fosfinylovány a pro koordinační chemii důležité informace nalézáme až u samotných ligandů a jejich komplexů.

2.5.1. Heteroannulárně substituované ferroceny

Ligand **L1** (Obrázek 10) je délkou vazeb ferrocenu a difenylfosfinu mezi ligandy **L2** a **L3**. Výjimkou jsou samozřejmě vazby C24–O1 a O1–C25, které nemají u ligandu **L3** obdobu a u ligandu **L2** jsou výrazně delší. Nicméně ligand **L1** má z heteroannulárně substituovaných látek největší úhel svíraný rovinami danými cyklopentadienyly $5.42(1)^\circ$. Atom fosforu je orientován volným elektronovým párem směrem od morfolinu. Morfolinová skupina je elektronovým párem orientována ven mimo molekulu a konformací se od ideální židličkové odchyluje pouze o 3.1° . Torzní úhel τ_1 má hodnotu $-85.61(1)^\circ$, což odpovídá synklinální zákrytové konformaci ferrocenu.

Po koordinaci zlatného iontu na fosfinovou skupinu a tvorbě komplexu **K1**, dochází k nevýraznému zkrácení vazeb mezi fosforem a uhlíky, rozdíl v rozmezí 0.01 až 0.03 Å a k otevření jejich vazebných úhlů až o 6° . Naopak morfolinová skupina je prakticky beze změny. Vzájemná pozice fosfinové skupiny a morfolinu se mění zhruba o 180° ; fosfin přechází z jedné strany na druhou, nicméně orientace dusíku elektronovým párem mimo molekulu je zachována. Úhel svíraný rovinami cyklopentadienylů je zostřen o necelý 1° . Vazby P1–Au1 a Au1–Cl1 mají prakticky stejnou délku. Vazebný úhel P1–Au1–Cl1 je skoro ideálně lineární se $178.40(2)^\circ$. Torzní úhel τ_1 činí $87.64(1)^\circ$, což odpovídá synklinální zákrytové konformaci ferrocenu. Konformace morfolinu je o 4.5° odchýlena od ideální židličky (Obrázek 11).

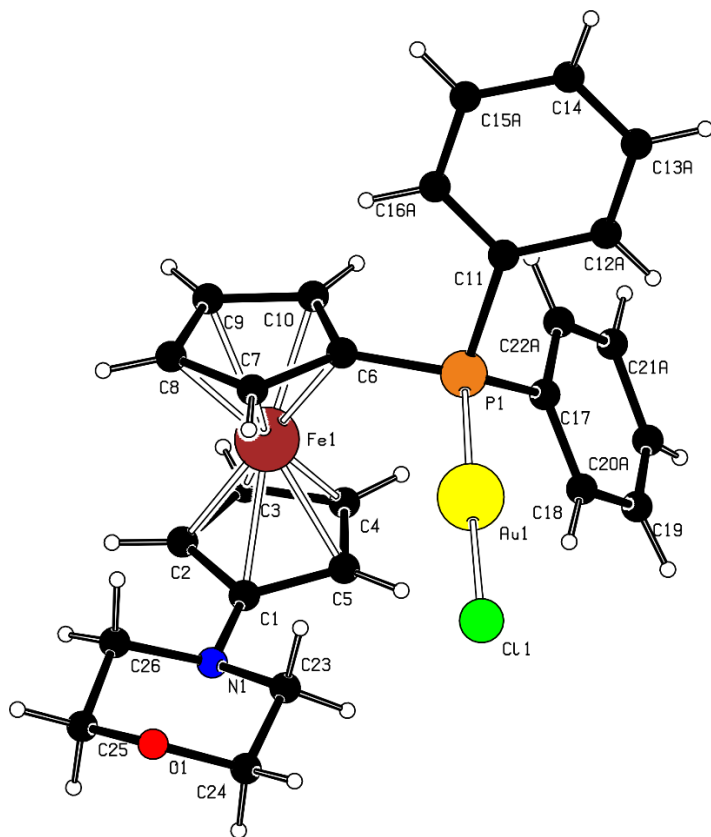


Obrázek 10 – Struktura ligandu **L1**.

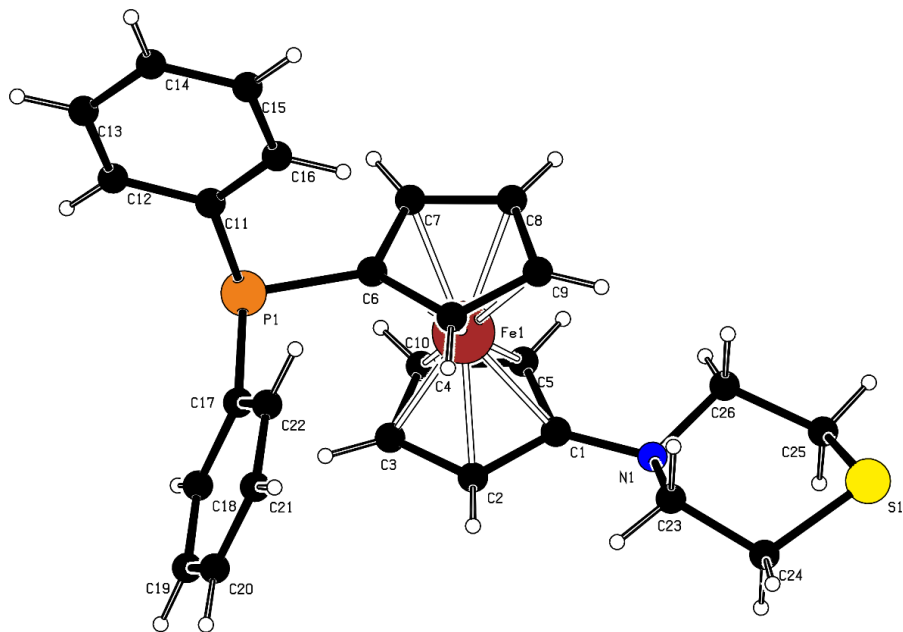
Ligand **L2** (Obrázek 12) má z připravených heteroannulárně substituovaných ligandů nejdelší vzdálenost mezi centroidy cyklopentadienylů, 3.3164(2) Å. S difenylfosfinem z heteroannulárně substituovaných ligandů svírá největší torzní úhel τ_1 –147.92(1)°, to odpovídá antiklinání zákrytové konformaci. Thiomorpholinový kruh má ve srovnání s morpholinovým otevřenější úhel C23–N1–C26 o 2° a úhel C24–S1–C25 oproti kyslíkovému analogu o 13° ostřejší. Jeho konformace je blízká ideální židličky s rozdílem pouhých 3.99° θ . Stejně tak vazebné vzdálenosti S–C jsou zhruba o 0.4 Å delší než u kyslíkového analogu.

Co se týče vazebných vzdáleností a úhlů, komplex **K2** sleduje ve srovnání s výchozím ligandem **L2** stejné trendy, které pozorujeme při srovnání **L1** s **K1**, tedy zkracují se vazby fosforu s uhlíky a otvírají se jejich vazebné úhly, a to prakticky ve stejné míře. Také úhel svíraný rovinami cyklopentadienylů je mírně ostřejší o necelý 1°. Thiomorpholin zůstává takřka beze změn, včetně téměř ideální židličkové konformace (6.2° θ od ideální hodnoty). Ve srovnání s **K1** má **K2** torzní úhel τ_1 téměř stejný jako jeho volný ligand, s rozdílem pouhých 3° a taktéž odpovídající antiklinální zákrytové konformaci. Vazby P1–Au1 a Au1–C11 nejsou výrazně

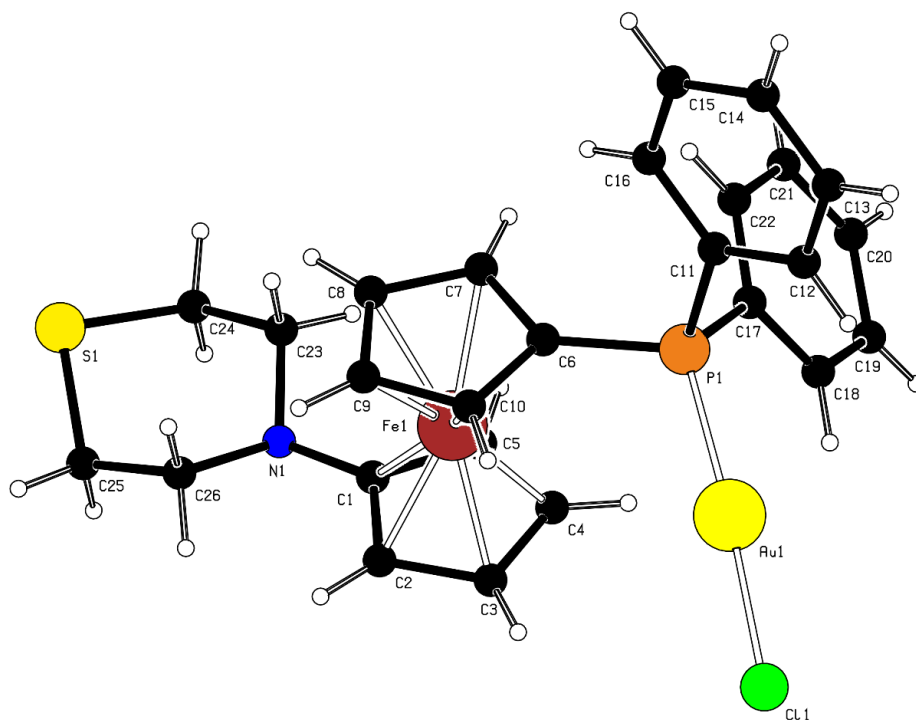
rozdílné proti komplexu **K1**. Vazebný úhel P1–Au1–Cl1 je $176.35(2)^\circ$, což je o 2° ostřejší než u **K1** (Obrázek 13).



Obrázek 11 – Struktura komplexu **K1**.



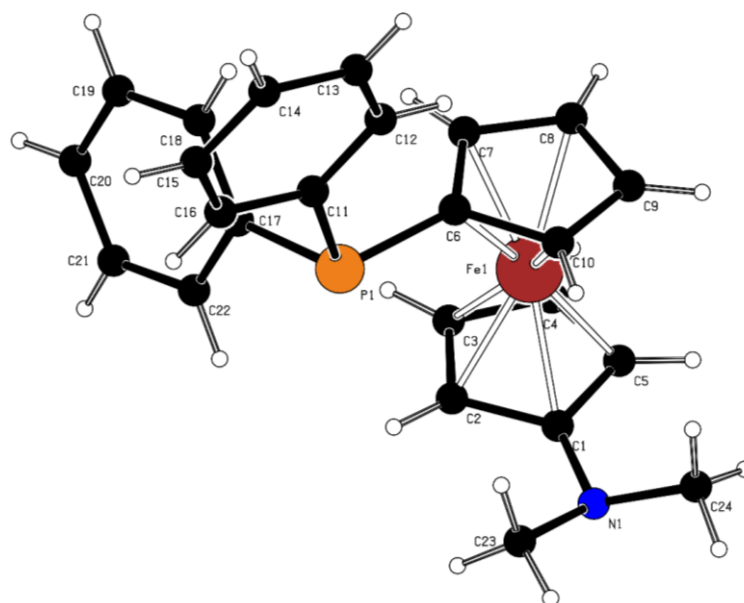
Obrázek 12 – Struktura ligandu **L2**.



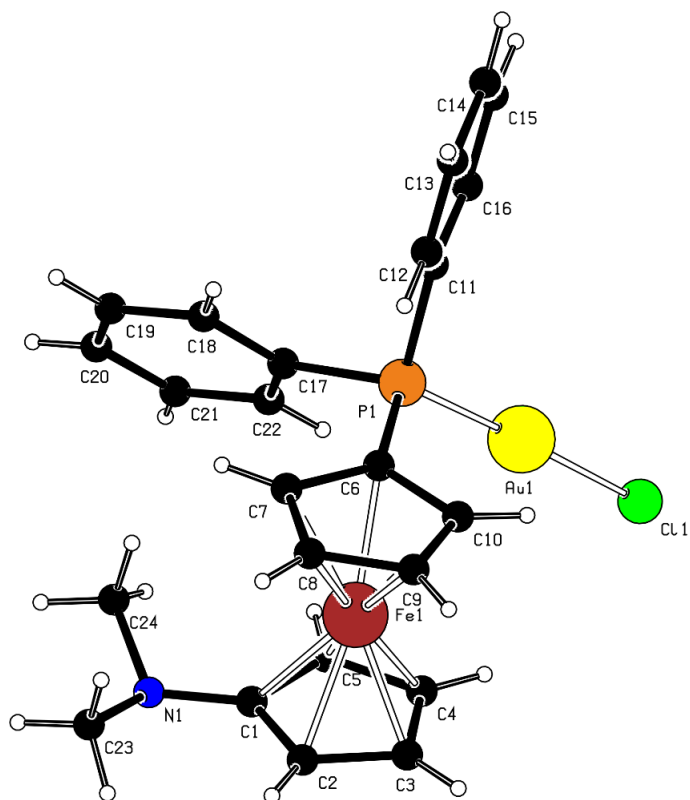
Obrázek 13 – Struktura komplexu **K2**.

Ligand **L3** je vazebnými vzdálenostmi a úhly velmi podobný ligandu **L1**. Výraznější rozdíl 9° je u torzního úhlu τ_1 , $-78.34(1)^\circ$ (synklinální zákrytová konformace), a u orientace difenylfosfinové skupiny volným elektronovým párem směrem k dusíku, u morfolinového derivátu je naopak směřována mimo. Orientace na dusík vázaných uhlíků vůči ferrocenovému skeletu je stejná jako v případě **L1**. Úhel C23–N1–C24 je o necelý 1° volnější než v případě morfolinového derivátu (Obrázek 14).

Komplex **K3** se při srovnání s výchozím ligandem taktéž vyznačuje kratšími vazbami fosforu s uhlíky a jejich otevřenějšími vazebnými úhly, zatímco dimethylamin je beze změny. Roviny cyklopentadienylů svírají o skoro 3° větší úhel, což je opakem dosavadního trendu, kdy docházelo k jeho zmenšování. Torzní úhel τ_1 je o 10° otevřenější s hodnotou $-88.23(1)^\circ$, avšak stále odpovídající synklinální zákrytové konformaci. Vazebné vzdálenosti mezi zlatem, fosforem a chlorem nejsou ničím odlišné od komplexů **K1** a **K2**. Úhel Cl1–Au1–P1 je stejně jako u komplexu **K1** téměř lineární se $178.12(3)^\circ$ (Obrázek 15).



Obrázek 14 – Struktura ligandu **L3**.



Obrázek 15 – Struktura komplexu **K3**.

Tabulka 12 – Vybrané vazebné vzdálenosti a úhly ligandů **L1–L3** a komplexů **K1–K3**.

Parametr délka / úhel [Å / °]	Látka					
	L1	L2	L3	K1	K2	K3
P1–C6	1.814(2)	1.8164(1)	1.8124(1)	1.782(2)	1.785(2)	1.782(2)
P1–C11	1.839(2)	1.8450(1)	1.8344(1)	1.822(2)	1.820(2)	1.823(2)
P1–C17	1.831(2)	1.8385(1)	1.8383(1)	1.812(2)	1.816(2)	1.813(2)
P1–Au1	–	–	–	2.2286(6)	2.2343(6)	2.2324(6)
Au1–Cl1	–	–	–	2.2762(7)	2.2844(5)	2.2877(7)
N1–C1	1.404(3)	1.4138(1)	1.3937(1)	1.395(3)	1.400(2)	1.387(3)
N1–C23	1.463(3)	1.4640(1)	1.4543(1)	1.463(3)	1.468(2)	1.453(4)
N1–C26 / C24	1.463(3)	1.4653(1)	1.4552(1)	1.459(3)	1.465(2)	1.457(3)
C24–O1 / S1	1.417(3)	1.8055(1)	–	1.417(3)	1.809(2)	–
C25–O1 / S1	1.423(3)	1.8003(1)	–	1.425(3)	1.808(2)	–
Cg1–Cg2	3.3042(2)	3.3164(2)	3.3039(1)	3.309(2)	3.311(1)	3.312(1)
∠Cp1, Cp2	5.42(1)	1.33(1)	0.96(1)	4.65(1)	0.86(1)	3.42(1)
τ_1	–85.61(1)	–147.92(1)	–78.34(1)	87.64(1)	–150.63(1)	–88.23(1)
C6–P1–C11	100.79(9)	102.73(1)	103.71(1)	105.22(9)	104.53(8)	103.98(9)
C6–P1–C17	101.81(9)	100.56(1)	102.13(1)	107.7(1)	107.83(9)	106.5(1)
C11–P1–C17	100.36(9)	99.59(1)	99.89(1)	104.6(1)	105.32(9)	106.00(9)
C23–N1–C26 / C24	111.37(2)	113.37(1)	112.60(1)	111.8(2)	114.4(2)	113.6(2)
C24–O1 / S1–C25	109.27(2)	96.60(1)	–	109.5(2)	96.2(1)	–
Cl1–Au1–P1	–	–	–	178.40(2)	176.35(2)	178.12(3)

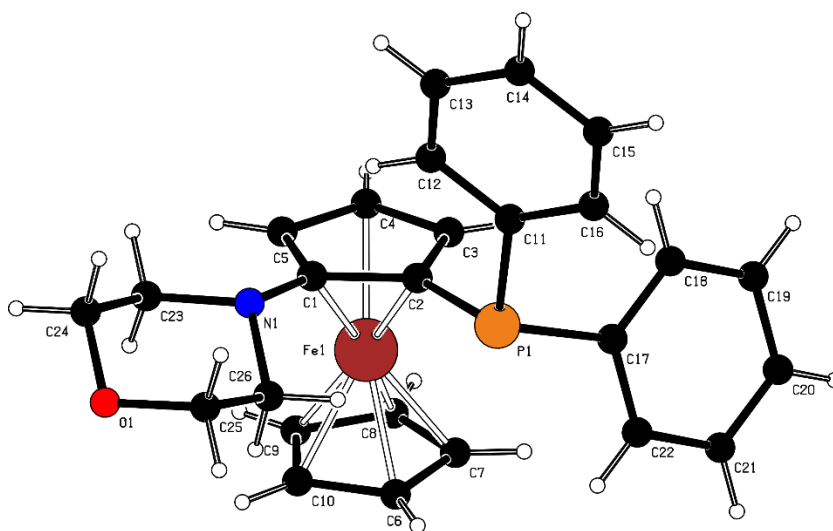
Pro ligand **L3** jsou vybrány uhlíky adekvátní uhlíkům morfolinových derivátů, u ligandu **L2** jsou vybrány stejné strukturní motivy jako u ligandu **L1** se sírou namísto kyslíku. Cp1 = C(1–5) a Cp2 = C(6–10). Cg1 je centroidem Cp1 a Cg2 centroidem Cp2. τ_1 = C1–Cg1–Cg2–C6.

2.5.2. Homoannulárně substituované ferroceny

Vzhledem k tomu, že homoannulárně substituované ferrocenové ligandy tvoří charakterem odlišnou skupinu, je o nich pojednáno zvláště od ligandů heteroannulárně substituovaných, ačkoliv jsou s nimi porovnány v ohledech, ve který to je relevantní. Vybrané vazebné vzdálenosti a úhly těchto ligandů jsou shrnuty v Tabulce 13.

Ligand **L4** (Obrázek 16) je homoannulárně substituovanou obdobou ligandu **L1**. Délkami vazeb je **L4** prakticky shodný s **L1**. Rozdíly oproti **L1** můžeme pozorovat v úhlu svíraném rovinami cyklopentadienylů, 2.29(1)° u **L4** a 5.42(1)° u **L1**. Atom fosforu je

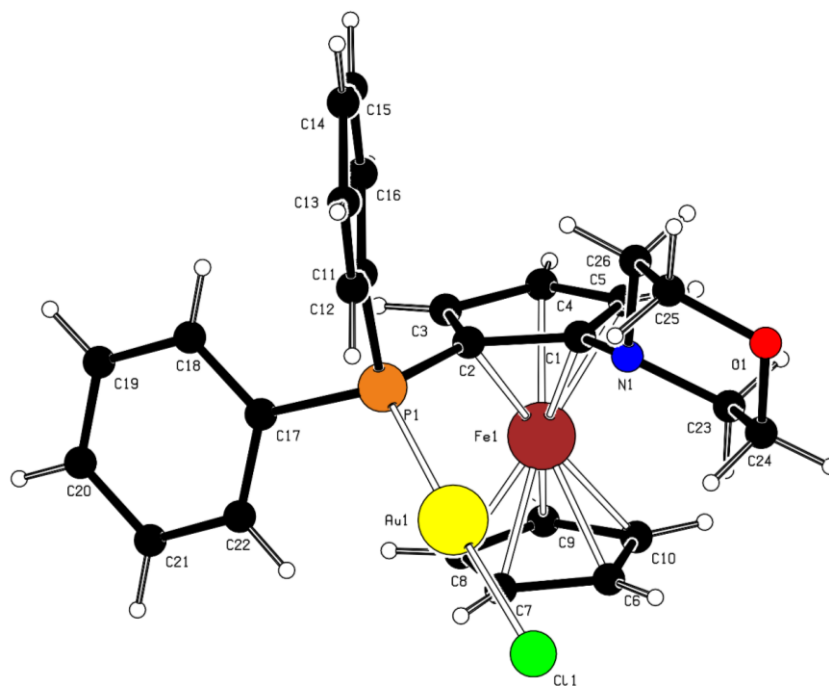
orientován volným elektronovým párem k morfolinu. Struktura naznačuje, že při určitých konformacích morfolinu bude rotace difenylfosfinu kolem osy dané spojnici atomů P1–C2 v plném rozsahu 360° nemožná. To samé platí i v opačném případě, pokud bychom chtěli rotovat morfolinovou skupinou kolem spojnice jader N1–C1. Konformace morfolinu je stejně jako v případě heteroannulárně substituovaného analogu židličková, 1.4° θ odchylka od ideálního uspořádání.



Obrázek 16 – Struktura ligandu **L4**.

Vazebné vzdálenosti a úhly mezi fosforem a uhlíkovými atomy komplexu **K4**, stejně jako v případě heteroannulárně substituovaného analogu **K1**, dosahují vyšších hodnot ve srovnání s volným ligandem. Taktéž nedochází k výrazným změnám v geometrii morfolinové skupiny; zachovává si židličkovou konformaci s větší odchylkou (4.7° θ) od ideálního uspořádání. Roviny cyklopentadienylů ve srovnání s ligandem spolu svírají o 1.7° větší úhel. Vazby P1–Au1 a Au1–C11 dosahují prakticky stejné délky jako v případě heteroannulárně substituovaného analogu, stejně tak i úhel C11–Au1–P1 je jen o 1.22° ostřejší. Dusík morfolinové skupiny je volným elektronovým párem nasměrován ke zlatnému iontu, což spolu se vzdáleností Au1–N1 3.2286(2) Å a úhlem τ_2 –39.33(1)° může naznačovat přítomnost interakce dusíku se zlatem (Obrázek 17).

Ligand **L5** (Obrázek 18) má jako jediný z připravených opticky aktivních ligandů ve své krystalové struktuře symetricky nezávislé enantiomery, které se vzájemně negenerují operacemi symetrie. V krystalové struktuře tak jsou přítomny dvě molekuly s rozdílnými vazebnými vzdálenostmi a úhly. Mezi molekulami jsou jen drobné rozdíly; nejvýraznějším rozdílem je vzdálenost centroidů Cg1 a Cg2, 0.3 Å. Krom toho jsou rozdíly tak nepatrné, že

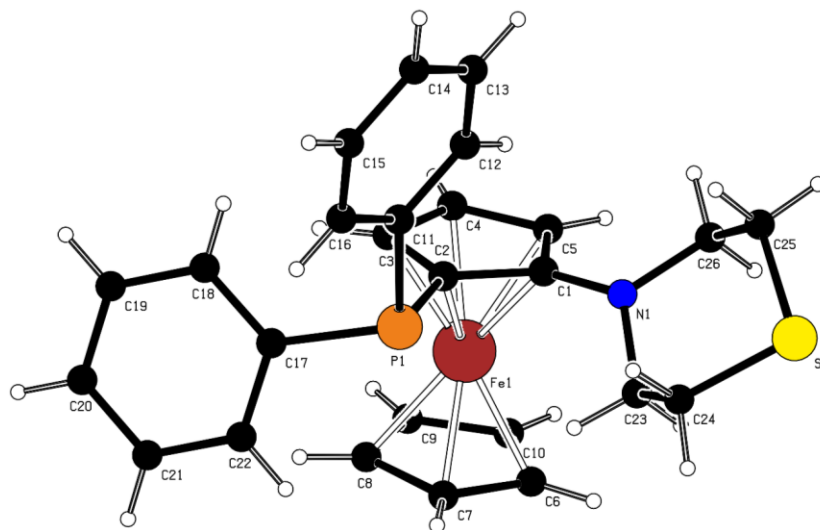


Obrázek 17 – Struktura komplexu **K4**.

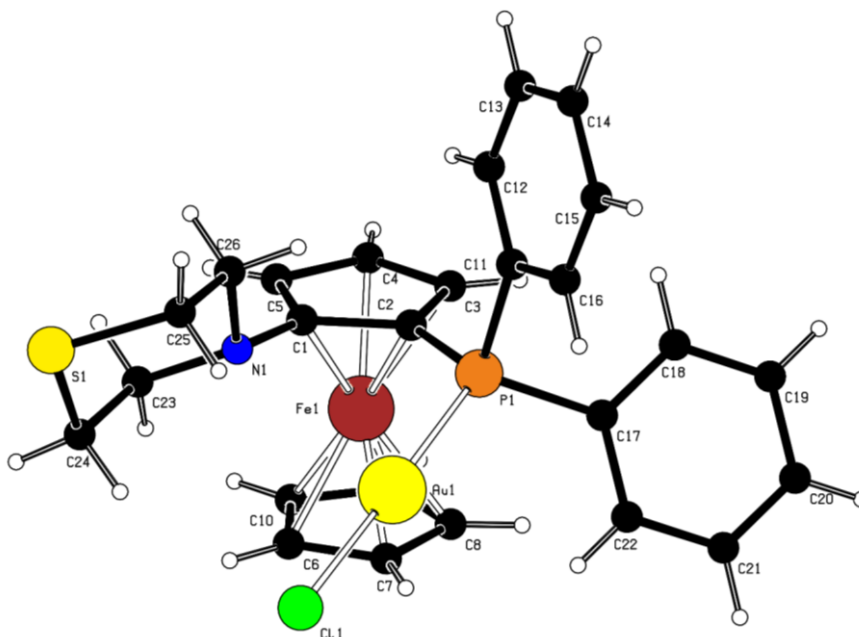
nemohou hrát výraznou roli v chování ligandu v achirálním prostředí. Ve srovnání s ligandem **L2** má ligand **L5** na thiomorfolinové skupině o skoro 0.02 Å kratší vazby N1–C23 a N1–C26; naopak vazby S1–C24 a S1–C25 jsou v průměru o 0.011 Å delší. Ve srovnání s ligandem **L4** i zde lze pozorovat stejné trendy jako v případě srovnání ligandu **L1** s ligandem **L2**, tedy ostřejší úhel C24–S1–C25, 97.91(1)° / 97.99(1), ku C24–O1–C25 s hodnotou 108.99(1)° a otevřenější úhly C23–N1–C26, 115.04(1)° / 113.58(1)° oproti 109.41(1)°. Konformace thiomorfolinu je blízko ideální židličkové (rozdíl 1.96° / 1.31° θ). Prostorová orientace difenylfosfinu vůči thiomorfolinu je podobná jako u **L4**.

Komplex **K5** krystalizuje jako solvát s dvěma molekulami dichlormethanu. Jako ve všech předešlých komplexech i zde dochází ke zkrácení vazebných vzdáleností a otvírání vazebných úhlů fosforu s uhlíky. V thiomorfolinové skupině dochází k drobným změnám vazebných úhlů, vyostření v rozmezí 2.5° až 3.4° a většímu odchýlení o 5.06° θ od ideální židličkové konformace. Vazby fosforu a chloru se zlatem nenabývají jiných hodnot než ostatní studované komplexy. Vazebný úhel Cl1–Au1–P1 je svou hodnotou 179.04(1)° ze všech studovaných komplexů nejbližší ideální lineární geometrii. Stejně jako u komplexu **K4**, je i u komplexu **K5** volný elektronový pár nasměrovaný směrem ke zlatu. Torzní úhel τ_2 je dokonce skoro o 10° ostřejší (29.15(1)°), a vzdálenost Au1–N1 o 0.050 Å kratší (3.1750(5) Å). I v tomto

případě můžeme uvažovat interakci mezi volným elektronovým párem dusíku a zlatným iontem (Obrázek 19).



Obrázek 18 – Struktura ligandu **L5**, pS izomer.

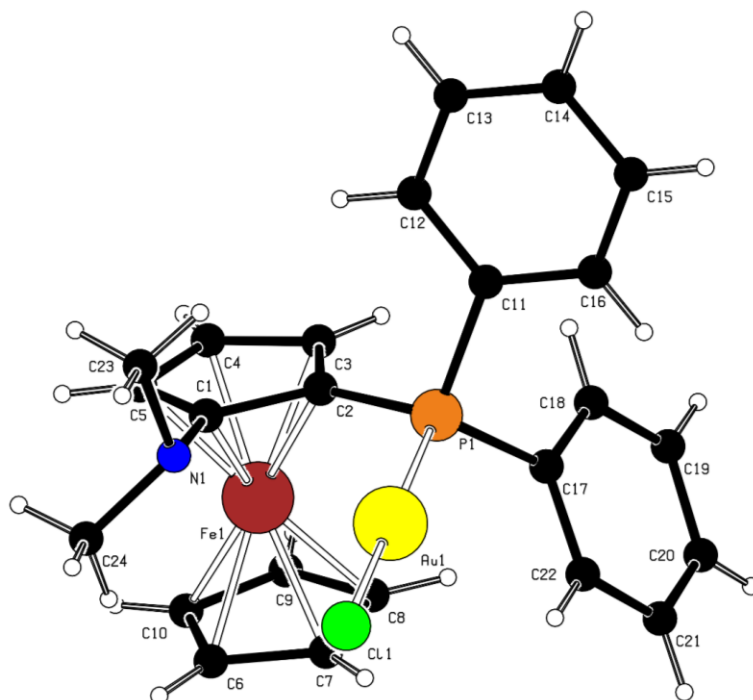


Obrázek 19 – Struktura komplexu **K5**.

Ligand **L6** byl již v literatuře popsán; jeho struktura ale určena nebyla a bohužel ani v rámci této práce se nepodařilo získat monokrystal vhodný pro rentgenovou difrakci.

Komplex **K6** má vazby fosfor-uhlík, co se týče jejich délky a úhlů v rámci ostatních komplexů. To stejné lze říci i o vazbách mezi zlatem, chlorem a fosforem, které svými parametry nijak nevyčnívají. Stejně jako komplexy **K4** a **K5** i dusíkový atom komplexu **K6** je

nasměrován volným elektronovým párem k atomu zlata a je ze všech studovaných komplexů s ním v největším zákrytu, τ_2 má hodnotu $-12.72(1)^\circ$ a má nejkratší vzdálenost Au1–N1 2.9869(2) Å (Obrázek 20).



Obrázek 20 – Struktura komplexu **K6**.

Ligandy **L1**, **L2** a **L3** si jsou strukturně velmi blízké a krom torzního úhlu τ_1 a aminových substituentů mezi nimi není velký rozdíl v geometrii a aminové skupiny krom vzájemné orientace cyklopentadienylů na ni nemají další vliv. Trochu překvapivý je velmi malý rozdíl mezi vazebnými úhly a vzdálenostmi při srovnání heteroannulárně a homoannulárně substituovaných ligandů. Dalo by se očekávat, že bude docházet k významnějším změnám způsobených sterickými vlivy mezi difenylfosfinem a aminovým substituentem, k tomu však nedochází i nejspíše díky velkému úhlu P1–Cg1–N1. Ligandy **L4** a **L5** si jsou taktéž velmi podobné a stejně jako v případě jejich heteroannulárně substituovaných analogů u nich nepozorujeme výrazný vliv aminové skupiny na zbytek struktury.

Zlatné komplexy **K1**, **K2** a **K3** spojuje stejný trend, co se týče zkracování vazebných vzdáleností P1–C6/C11/C17 a otvírání jim příslušejících vazebných úhlů. U těchto komplexů také nepozorujeme žádné výrazné změny geometrie nebo prostorové orientace aminových ligandů, což kontrastuje s komplexy **K4**, **K5** a **K6**, kde dochází k reorientaci aminové skupiny volným elektronovým párem ke koordinovanému atomu zlata. U heteroannulárně substituovaných komplexů je koordinovaný zlatný iont zřejmě příliš daleko od aminové

skupiny, aby na ní mohl mít vliv. U homoannulárně substituovaných komplexů je zjevně vzdálenost dostatečně krátká a orientace dusíkového atomu vůči zlatu taková, že by teoreticky mohlo docházet k interakci dusík–zlato, která by přispívala ke stabilitě systému.

Tabulka 13 – Vybrané vazebné vzdálenosti a úhly ligandů **L4** a **L5** a komplexů **K4–K6**.

Parametr délka / úhel [Å / °]	L4	L5 (pS / pR)	K4	K5·2CH₂Cl₂	K6
P1–C2	1.8202(2)	1.8146(2) / 1.8142(2)	1.7924(1)	1.7905(3)	1.7889(1)
P1–C11	1.8344(2)	1.8371(2) / 1.8363 (2)	1.8194(1)	1.8183(3)	1.8208(1)
P1–C17	1.8146(2)	1.8368(2) / 1.8298(2)	1.8144(1)	1.8243(3)	1.8166(1)
P1–Au1	–	–	2.2327(1)	2.2286(4)	2.2331(1)
Au1–Cl1	–	–	2.2922(1)	2.2961(4)	2.2999(1)
Au1–N1	–	–	3.2286(2)	3.1750(5)	2.9869(2)
N1–C1	1.4051(2)	1.4104(1) / 1.4149(1)	1.4147(1)	1.4163(2)	1.4082(1)
N1–C23	1.4639(2)	1.4447(1) / 1.4575(1)	1.4621(1)	1.4659(2)	1.4482(1)
N1–C26 / 24	1.4613(2)	1.4561(1) / 1.4582(1)	1.4709(1)	1.4807(2)	1.4684(1)
C24–O1 / S1	1.4242(2)	1.8169(2) / 1.8159 (2)	1.4238(1)	1.8065(3)	–
C25–O1 / S1	1.4246(2)	1.8122(2) / 1.8167(2)	1.4224(1)	1.8086(3)	–
P1–N1	3.4423(4)	3.3094(3) / 3.2639(3)	3.1828(2)	3.2541(5)	3.2780(2)
Cg1–Cg2	3.3019(4)	3.6067(3) / 3.3085(3)	3.3079(2)	3.3112(5)	3.3048(2)
∠Cp1, Cp2	2.29(1)	2.70(1) / 2.25(1)	3.99(1)	2.10(1)	4.99(1)
P1–Cg1–N1	74.19(1)	71.0(9) / 69.96(1)	68.30(1)	69.98(1)	70.46(1)
N1–Cg1–Au1	–	–	48.56(1)	48.49(1)	48.78(1)
τ_2	–	–	–39.33(1)	29.15(1)	–12.72(1)
C2–P1–C11	100.88(1)	101.28 (1) / 100.74 (1)	104.52(1)	105.74(1)	106.46(1)
C2–P1–C17	103.23(1)	100.31(1) / 100.28(1)	105.12(1)	107.72(1)	107.35(1)
C11–P1–C17	106.45(1)	103.11(1) / 102.09(1)	107.14(1)	105.15(2)	104.37(1)
C23–N1–C26 / C24	109.41(1)	115.04(1) / 113.58(1)	108.77(1)	111.61(1)	109.36(1)
C24–O1 / S1–C25	108.99(1)	97.91(1) / 97.99(1)	110.61(1)	95.41(1)	–
Cl1–Au1–P1	–	–	177.18(1)	179.04(1)	176.38(1)

Pro ligand **L6** jsou vybrány uhlíky adekvátní uhlíkům morfolinových derivátů, u ligandu **L5** jsou vybrány stejné strukturní motivy jako u ligandu **L4** se sírou namísto kyslíku. Cp1=C(1–5) a Cp2=C(6–10). Cg1 je centroidem Cp1 a Cg2 centroidem Cp2. τ_2 = C1–Cg1–P1–Au1.

3. Závěr

V rámci práce bylo syntetizováno celkem 17 nových látek, z toho šest prekurzorů **1-6**, pět ligandů **L1-L5** a šest zlatných komplexů **K1-K6**. V literatuře již charakterizovaný ligand **L6** byl připraven alternativním způsobem. K přípravě ligandů bylo využito Negishiho spojovací reakce, díky které bylo možné navázat morfolin a jeho analoga přímo na ferrocenový skelet v jediném syntetickém kroku, což je významná výhoda tohoto postupu a velké zlepšení oproti postupu aplikovaného v rámci předešlé bakalářské práce. Všechny prekurzory byly charakterizovány pomocí NMR spektroskopie a HRMS spektrometrie. Ligandy **L1-L5** a komplexy **K1-K6** byly navíc charakterizovány pomocí elementární analýzy a rentgenovou difrakcí na monokrystalech. Byly také připraveny selenidy ligandů **L1-L6** ke studiu závislosti elektronové hustoty donorového fosforu na vybraných aminových substituentech. Bylo ukázáno, že vybrané aminové substituenty ovlivňují elektronovou hustotu donorového fosforu jen minimálně.

Byla také testována katalytická aktivita komplexů **K1-K6** na dvou reakcích: cyklizaci *N*-(prop-2-yn-1-yl)benzamidů a oxidativní cyklizaci fenylacetylenů. Při cyklizaci *N*-(prop-2-yn-1-yl)benzamidů komplexy **K1-K5** dosáhly v průběhu 6 hodin úplné konverze. Pouze komplex **K6** dosáhl jen 90% konverze. Cyklizace fenylacetylenů neprobíhala s připravenými komplexy optimálně s nanejvýš 19% výtěžkem v případě komplexu **K1**. Zavedení morfolinové, thiomorfolinové a dimethylaminové skupiny se tedy neukázalo pro vybrané katalytické reakce jako významně přínosné.

4. Experimentální část

4.1. Popis analytických metod

NMR spektra byla měřena přístrojem Varian UNITY Inova 400 při teplotě 25 °C a frekvenci 399.95 MHz pro jádra ^1H , 100.58 MHz pro jádra ^{13}C a 161.90 MHz pro jádra ^{31}P . Jako interní standard pro vodíková a uhlíková spektra byl použit tetramethylsilan. Pro fosforová spektra byla jako externí standard použita 85% kyselina fosforečná. Chemické posuny δ jsou uvedeny v jednotkách ppm.

Difrakční data krystalických vzorků látek byla měřena při teplotě –123 °C přístrojem Bruker D8 VENTURE Kappa Duo. Za zdroj záření byla použita Mo K α rentgenová lamp ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) s monochromátorem Quazar Mo multilayer optic. Struktury byly řešeny přímými metodami a programem SHELXT 2019.⁶⁵ K upřesnění struktur byl použit program SHELXT 2017.⁶⁶ Grafické znázornění struktur a výpočty jejich geometrických parametrů bylo provedeno pomocí programu PLATON (Tabulka 14).⁶⁷

Elementární analýza byla provedena spalovací metodou přístrojem Perkin-Elmer 2400 Series II.

Hmotnostní spektra byla měřena na spektrometrech Esquire 3000 (ESI), Compact Q-TOF (HRMS ESI) a Ultraflex (MALDI) od firmy Bruker a ACQUITY QDa od firmy Waters (ESI). Vzorky byly rozpuštěny v methanolu kvality pro HPLC.

4.2. Použité chemikálie

Rozpouštědla byla použita komerčně dostupná od výrobců Lach-Ner (tetrahydrofuran, acetonitril, hexan, methanol, ethylacetát, dichlormethan, chloroform, dimethylformamid, triethylamin), ARMA Isotopes (deuterovaný chloroform a dichlormethan s 0.2 % tetramethylsilanu). Rozpouštědla tetrahydrofuran a dichlormethan byla před použitím odplyněna probubláváním dusíkem a sušena systémem PureSolv MD5. Acetonitril byl sušen destilací od hydridu vápenatého. Dihydrát chloridu měďnatého byl dehydratován zahříváním ve vakuu na 150 °C. Použité chemikálie byly komerčními produkty společností Sigma-Aldrich (dibenzoylperoxid, 2.5M roztok *n*-BuLi v hexanu, pyridin *N*-oxid, $[\text{CuOTf}]_2 \cdot \text{toluen}$, 2M roztok dimethylaminu v THF, chlorodifenylfosfin, AgNTf_2 , fenylacetylen, 2,2,6,6-tetramethylpiperidin), Alfa-Aesar (KSeCN, 1-1'-dibromferrocen, bromferrocen, morfolin), TCI (thiomorfolin, ZnBr_2 , $[\text{AuCl}(\text{SMe}_2)]$, propargylamin), Lach-Ner ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), Fluka (anisol, benzoylchlorid), Lachema ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$), Riedel-de Haën (CaH_2) a Avocado (4-

(dimethylamino)pyridin). Benzoyloxyaminové deriváty potřebné pro Negishiho spojovací reakci byly připraveny dle literatury,⁶⁷ taktéž *N*-(prop-2-yn-1-yl)benzamid.³⁶

Tabulka 14 – Krystalografická data pro ligandy **L1-L4** a komplexy **K1-K6**.

Sloučenina	L1	L2	L3	L4	L5	K1	K1	K2	K3	K4	K5-2CH ₂ Cl ₂	K6
Vzorec	C ₂₆ H ₂₆ FeNOP	C ₂₆ H ₂₆ FeNPS	C ₂₄ H ₂₄ FeNP	C ₂₆ H ₂₆ FeNOP	C ₂₆ H ₂₆ FeNPS	C ₂₆ H ₂₆ AuClFeNOP	C ₂₆ H ₂₆ AuClFeNOP	C ₂₆ H ₂₆ AuCF _e NPS	C ₂₄ H ₂₄ AuClFeNP	C ₂₆ H ₂₆ AuClFeNOP	C ₂₆ H ₂₆ AuClFeNPS (CH ₂ Cl ₂) ₂	C ₂₄ H ₂₄ AuClFeNP
M [g/mol]	455.30	471.36	413.26	455.30	471.36	687.71	687.71	703.77	645.68	687.71	873.62	645.68
Krystalová třída	Kosočtverečná	Jednoklonná	Jednoklonná	Kosočtverečná	Kosočtverečná	Jednoklonná	Jednoklonná	Jednoklonná	Trojklonná	Jednoklonná	Trojklonná	Trojklonná
Prostorová grupa	<i>Pbca</i>	<i>P2₁/n</i>	<i>P2₁/c</i>	<i>Pbca</i>	<i>Pca2₁</i>	<i>P2₁/c</i>	<i>P2₁/c</i>	<i>P2₁/n</i>	<i>P</i> –1	<i>P2₁/c</i>	<i>P</i> –1	<i>P</i> –1
<i>a</i> [Å]	17.2028(9)	9.9729(4)	15.0255(4)	15.201(2)	15.766(1)	15.1704(9)	15.1704(9)	9.6322(2)	10.2998(4)	9.7338(5)	9.511(1)	9.7832(5)
<i>b</i> [Å]	9.3853(5)	15.2520(7)	11.5476(3)	14.255(1)	19.195(2)	13.7789(8)	13.7789(8)	19.2608(4)	11.2164(4)	13.0064(7)	17.971(2)	10.5794(5)
<i>c</i> [Å]	26.593(1)	14.9371(3)	12.0575(4)	19.957(2)	14.390(1)	11.3953(6)	11.3953(6)	13.0816(2)	22.2753(7)	19.357(1)	19.045(3)	11.4784(6)
α [°]	90	90	90	90	90	90	90	90	78.599(1)	90	108.334(4)	72.733(2)
β [°]	90	107.388(3)	109.175(1)	90	90	91.084(2)	91.084(2)	99.414(1)	77.682(1)	100.267(2)	92.424(5)	80.170(2)
γ [°]	90	90	90	90	90	90	90	90	62.824(1)	90	92.944(5)	72.030(2)
<i>V</i> [Å ³]	4293.6(4)	2168.2(2)	1976.0(1)	4324.4(8)	4354.7(6)	2381.6(2)	2381.6(2)	2394.26(8)	2221.7(1)	2411.4(2)	3080.0(7)	1075.03(9)
<i>Z</i>	8	4	4	8	8	4	4	4	4	4	4	2
<i>D</i> _{calc} [g/cm ³]	1.409	1.444	1.389	1.399	1.438	1.918	1.918	1.952	1.930	1.894	1.884	1.995
Celkem měřených difrakcí	38420	23509	30743	243017	93850	23927	23927	34644	51605	103640	27727	55525
<i>R</i> _{int} [%] ^a	5.30	6.34	2.29	2.46	2.29	2.2	2.2	2.4	3.1	1.41	3.80	1.55
Nezávislé difrakce	4924	3344	4377	5895	9740	5473	5473	5468	10171	6822	25127	6198
Pozorované difrakce	3926	4279	4529	6300	9993	5109	5109	5400	9934	7038	27727	6248
<i>R</i> (pozorované difrakce) [%] ^{b,c}	4.14	4.17	2.21	2.69	2.41	1.58	1.58	1.45	1.51	1.49	4.30	1.57
<i>R</i> , <i>wR</i> (všechny difrakce) [%] ^c	5.89, 9.75	8.22, 9.01	5.97, 6.04	6.54, 6.76	5.88, 5.98	1.86, 3.41	1.86, 3.41	1.47, 3.39	1.57, 3.75	3.27, 3.30	9.99, 10.67	4.09, 4.08
$\Delta\rho$ [e/ Å ³]	–0.36, 0.74	–0.42, 0.34	–0.25, 0.31	–0.26, 0.44	–0.19, 0.63	–0.70, 0.56	–0.70, 0.56	–0.70, 0.77	–0.72, 0.73	–0.52, 0.91	–1.09, 2.33	–1.00, 0.99

^a $R_{\text{int}} = \sum |F_o^2 - F_o^2(\text{mean})| / \sum F_o^2$, kde $F_o^2(\text{mean})$ značí průměrnou intenzitu symetricky ekvivalentních difrakcí. ^b Difrakce s $I_o > 2\sum\sigma(I_o)$. ^c $R = \sum | |F_o| - |F_c| | / \sum |F_o|$, $wR = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum w(F_o^2)^2\}^{1/2}$.

4.3. Syntetická část

4.3.1. Obecný postup přípravy látek 1-3

Do vysekurované Schlenkovy baňky s magnetickým míchadlem byl navážen FcBr_2 (2 ekv.) a přidán bezvodý THF. Roztok byl důkladně ochlazen na $-78\text{ }^\circ\text{C}$ chladicí směsí ethanolu a suchého ledu. Do roztoku bylo přidáno $n\text{-BuLi}$ (2.5M roztok v hexanu, 2-2.2 ekv.) a reakční směs byla za stálého chlazení ponechána reagovat 1 hodinu. Do reakční směsi byl přenesen roztok ZnBr_2 (2 ekv.) v bezvodém THF. Reakční směs byla ponechána ohřát na $0\text{ }^\circ\text{C}$, případně na laboratorní teplotu, a reagovat 2 hodiny. Reakční směs pak byla přenesena do vysekurované baňky s navážkou BzONR_2 (1 ekv.) a CuCl_2 nebo CuOTf (5-11%). Reakční směs dále reagovala za teploty $50\text{ }^\circ\text{C}$ do následujícího dne. Směs pak byla naředěna 10 ml diethyletheru a 5 ml vody. Vyloučená sraženina byla přefiltrována přes filtrační papír a filtrát promyt 3x10 ml solanky. Organická fáze byla oddělena a vysušena pomocí bezvodého síranu hořečnatého a opět přefiltrována přes filtrační papír. Filtrát byl odpařen na vakuové odparce a dále čištěn chromatografií na sloupci silikagelu nebo extrakcí.

4.3.1.1. Příprava 4-[1'-bromferrocen-1-yl]morfolinu (1)

Látka byla připravena dle obecného postupu s navážkou: 9.97 g FcBr_2 (29 mmol), 12.8 ml 2.5M $n\text{-BuLi}$ (32 mmol), 6.66 g ZnBr_2 (29 mmol), 3.0 g 4-benzoyloxymorfolinu (14.5 mmol), 420 mg $[\text{CuOTf}]_2 \cdot \text{toluen}$ (0.81 mmol). Produkt byl čištěn extrakcí. Filtrát byl rozpuštěn v diethyletheru a extrahován 3M roztokem HCl . Vodný roztok byl oddělen a jeho pH zvýšeno na přibližně 10 pH pomocí 10% vodného roztoku NaOH . Roztok byl extrahován diethyletherem, organická fáze oddělena a vysušena pomocí síranu hořečnatého, přefiltrována přes filtrační papír a odpařena na vakuové odparce, čímž byl získán čistý produkt, hnědý olej. Bylo získáno 2.59 g produktu. Výtěžek 51 %.

^1H NMR (399.95 MHz, CDCl_3): δ 2.86 (m, $J' = 2.9\text{ Hz}$, 4 H, CH_2O), 3.79 (vt, $J' = 2.0\text{ Hz}$, 2 H, fc), 3.83 (m, $J' = 4.9\text{ Hz}$, 4 H, CH_2N), 4.04 (vt, $J' = 2.0\text{ Hz}$, 2 H, fc), 4.20 (vt, $J' = 1.8\text{ Hz}$, 2 H, fc), 4.55 (vt, $J' = 1.9\text{ Hz}$, 2 H, fc). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100.58 MHz, CDCl_3): δ 50.12 (CH_2O), 57.13 (CH Cp^{Br}), 66.18 (CH Cp^{Br}), 66.34 (CH Cp^{N}), 66.48 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 69.03 (CH Cp^{N}), 77.71 ($\text{C}^{\text{ipso}}\text{-Br Cp}^{\text{Br}}$), 115.10 ($\text{C}^{\text{ipso}}\text{-N Cp}^{\text{N}}$). HR ESI+ MS: m/z vypočteno 349.9759 pro $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{BrFeNO}$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$), nalezeno 349.9761.

4.3.1.2. Příprava 4-[1'-bromferrocen-1-yl]thiomorfolinu (2)

Látka byla připravena dle obecného postupu s navázkou: 677 mg FcBr_2 (1.97 mmol), 0.79 ml 2.5M $n\text{-BuLi}$ (1.97 mmol), 444 mg ZnBr_2 (1.97 mmol), 220 mg 4-benzoyloxythiomorfolin (0.99 mmol), 6.7 mg CuCl_2 (0.05 mmol). Produkt byl čištěn chromatografií na sloupci silikagelu s elucí dichlormethanem. Produkt, hnědý olej, byl najímán ve druhé frakci. Bylo získáno 210 mg produktu. Výtěžek 58 %.

^1H NMR (399.95 MHz, CDCl_3): δ 2.77 (m, $J' = 5.3$ Hz, 4 H, CH_2S), 3.14 (m, $J' = 5.2$ Hz, 4 H, CH_2N), 3.81 (vt, $J' = 2.0$ Hz, 2 H, fc), 4.03 (vt, $J' = 2.0$ Hz, 2 H, fc), 4.18 (vt, $J' = 1.9$ Hz, 2 H, fc), 4.53 (vt, $J' = 1.9$ Hz, 2 H, fc). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100.58 MHz, CDCl_3): δ 28.57 (CH_2S), 52.00 (CH Cp^{Br}), 57.54 (CH Cp^{Br}), 66.34 (CH Cp^{N}), 66.35 (CH_2N), 69.21 (CH Cp^{N}), 77.79 ($\text{C}^{\text{ipso}}\text{-Br Cp}^{\text{Br}}$), 114.98 ($\text{C}^{\text{ipso}}\text{-N Cp}^{\text{N}}$). HR ESI+ MS: m/z 365.9531 vypočteno pro $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{BrFeNS}$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$), nalezeno 365.9532.

4.3.1.3. Příprava *N*-[1'-bromferrocen-1-yl]-*N,N*-dimethylaminu (3)

Látka byla připravena dle obecného postupu s navázkou: 688 mg FcBr_2 (2 mmol), 0.8 ml 2.5M $n\text{-BuLi}$ (2 mmol), 450 mg ZnBr_2 (2 mmol), 165 mg 4-benzoyloxydimethylamin (0.99 mmol), 6.7 mg CuCl_2 (0.05 mmol). Produkt byl čištěn chromatografií na sloupci silikagelu s elucí směsí dichlormethan/methanol v poměru 50:1. Produkt, hnědý olej, byl najímán ve druhé frakci. Bylo získáno 107 mg produktu. Výtěžek 35 %.

^1H NMR (399.95 MHz, CDCl_3): δ 2.62 (s, 6 H, CH_3N), 3.74 (vt, $J' = 2.0$ Hz, 2 H, fc), 3.99 (vt, $J' = 1.9$ Hz, 2 H, fc), 4.16 (vt, $J' = 1.8$ Hz, 2 H, fc), 4.51 (vt, $J' = 1.8$ Hz, 2 H, fc). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100.58 MHz, CDCl_3): δ 42.25 (CH_3N), 57.48 (CH Cp^{Br}), 65.88 (CH Cp^{Br}), 66.17 (CH Cp^{N}), 68.73 (CH Cp^{N}), 77.88 ($\text{C}^{\text{ipso}}\text{-Br Cp}^{\text{Br}}$), 116.89 ($\text{C}^{\text{ipso}}\text{-N Cp}^{\text{N}}$). HR ESI+ MS: m/z vypočteno 307.9653 pro $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{BrFeN}$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$), nalezeno 307.9655.

4.3.2. Příprava tetramethylpiperididu lithného (LiTMP)

Do vysekurované Schlenkovy baňky s magnetickým míchadlem byl přidán tetramethylpiperidin (1.1 ekv) a 10 ml bezvodého THF. Roztok byl ochlazen na 0°C . Do roztoku bylo přidáno $n\text{-BuLi}$ (2.5M roztok v hexanu, 1 ekv.). Směs byla ponechána reagovat

za teploty 0 °C dalších 30 minut, během kterých nabyla světle oranžové barvy. Takto připravená směs byla okamžitě použita do následujících reakcí.

4.3.3. Obecný postup pro přípravu látek 4-6

Do vysekurované Schlenkovy baňky s magnetickým míchadlem byl navážen bromoferrocen (2 ekv.) a 20 ml bezvodého THF. Roztok pak byl důkladně ochlazen na -78 °C chladicí směsí ethanolu a suchého ledu. Ke směsi byl posléze injekční stříkačkou přidán roztok předem připraveného LiTMP (2.06 ekv.). Směs byla za stálého chlazení ponechána míchat 1 hodinu. Do reakční směsi byl přenesen roztok ZnBr₂ (2 ekv.) v 20 ml bezvodého THF. Reakční směs byla ponechána ohřát na 0 °C a reagovat další 2 hodiny. Směs pak byla přenesena do vysekurované baňky s navážkou BzONR₂ (1 ekv.) a CuCl₂ (5-10%). Reakční směs dále reagovala za teploty 50 °C do následujícího dne. Směs pak byla naředěna 10 ml diethyletheru a 5 ml vody. Vyloučená sraženina byla přefiltrována přes filtrační papír a filtrát promyt 3x10 ml solanky. Organická fáze byla oddělena a vysušena pomocí bezvodého síranu hořečnatého a opět přefiltrována přes filtrační papír. Filtrát byl odpařen na vakuové odparce a dále čištěn chromatografií na sloupci silikagelu.

4.3.3.1. Příprava *rac*-4-[2-bromferrocen-1-yl]morfolinu (4)

Látka byla připravena dle obecného postupu s navážkou: 2.65 g FcBr (10 mmol), LiTMP (10.3 mmol), 2.25 g ZnBr₂ (10 mmol), 1.04 g 4-benzoyloxymorfolinu (5 mmol), 44 mg CuCl₂ (0.32 mmol). Produkt byl čištěn chromatografií na sloupci silikagelu s elucí směsí dichlormethan/methanol v poměru 20:1. Produkt, hnědý olej, byl najímán ve druhé frakci. Bylo získáno 0.72 mg produktu. Výtěžek 41 %.

¹H NMR (399.95 MHz, CDCl₃): δ 2.83–2.90 (m, 4 H, CH₂N), 3.83 (t, ²J_{HH} = 4.7 Hz, 4 H, CH₂O), 3.95 (m, 2 H, Cp^{BrN}), 4.26 (s, 5 H, Cp), 4.31 (vt, *J* = 1.4 Hz, 1 H, Cp^{BrN}). ¹³C {¹H} NMR (100.58 MHz, CDCl₃): δ 52.62 (CH₂N), 56.59 (CH Cp^{BrN}), 62.05 (CH Cp^{BrN}), 66.95 (CH₂O), 67.59 (CH Cp^{BrN}), 70.51 (CH Cp), 72.77 (C^{ipso}-Br Cp^{BrN}), 109.41 (C^{ipso}-N Cp^{BrN}). HR ESI+ MS: *m/z* 349.9837 vypočteno pro C₁₄H₁₇BrFeNO ([M+H]⁺), nalezeno 349.9838.

4.3.3.2. Příprava *rac*-4-[2-bromferrocen-1-yl]thiomorfolinu (5)

Látka byla připravena dle obecného postupu s navázkou: 2.37 g FcBr (8.96 mmol), LiTMP (9.25 mmol), 2.02 g ZnBr₂ (8.96 mmol), 1.0 g 4-benzoyloxythiomorfolin (4.48 mmol), 44 mg CuCl₂ (0.32 mmol). Produkt byl čištěn chromatografií na sloupci silikagelu s elucí chloroformem. Bylo získáno 0.57 g produktu. Produkt, hnědý olej, byl najímán ve druhé frakci. Výtěžek 35 %.

¹H NMR (399.95 MHz, CDCl₃): δ 2.79 (m, 4 H, CH₂S), 3.08–3.14 (m, 2 H, CH₂N), 3.27–3.34 (m, 2 H, CH₂N), 3.94 (d, *J* = 2.1 Hz, 2 H, Cp^{BrN}), 4.22 (s, 5 H, Cp), 4.27 (t, *J* = 2.1 Hz, 1 H, Cp^{BrN}). ¹³C{¹H} NMR (100.58 MHz, CDCl₃): δ 28.09 (CH₂S), 54.89 (CH₂N), 56.61 (CH Cp^{BrN}), 62.20 (CH Cp^{BrN}), 67.19 (CH Cp^{BrN}), 70.82 (CH Cp), 74.37 (C^{ipso}–Br Cp^{BrN}), 110.60 (C^{ipso}–N Cp^{BrN}). HR ESI+ MS: *m/z* 367.9536 vypočteno pro C₁₄H₁₇BrFeNS ([M+H]⁺), nalezeno 367.9520.

4.3.3.3. Příprava *rac*-*N*-[2-bromferrocen-1-yl]-*N,N*-dimethylaminu (6)

Látka byla připravena dle obecného postupu s navázkou: 2.74 g FcBr (10.34 mmol), LiTMP (10.65 mmol), 2.33 g ZnBr₂ (10.34 mmol), 854 mg 4-benzoyloxydimethylamin (5.17 mmol), 44 mg CuCl₂ (0.32 mmol). Produkt byl čištěn chromatografií na sloupci silikagelu s elucí směsí dichlormethan/methanol v poměru 50:1. Produkt, hnědý olej, byl najímán ve druhé frakci. Bylo získáno 685 mg produktu. Výtěžek 43 %.

¹H NMR (399.95 MHz, CDCl₃): δ 2.70 (s, 6 H, CH₃N), 3.93 (t, *J* = 2.8 Hz, 1 H, fc), 3.95 (d, *J* = 2.8 Hz, 1 H, Cp^{BrN}), 3.96 (d, *J* = 1.6 Hz, 1 H, Cp^{BrN}), 4.25 (dd, *J'* = 2.6 Hz, 1.6 Hz, 1 H, Cp^{BrN}), 4.26 (s, *J* = 1.4 Hz, 5 H, Cp). ¹³C{¹H} NMR (100.58 MHz, CDCl₃): δ 44.72 (CH₃N), 56.18 (CH Cp^{BrN}), 61.88 (CH Cp^{BrN}), 67.52 (CH Cp^{BrN}), 70.45 (CH Cp), 71.39 (CH Cp^{BrN}), 72.95 (C^{ipso}–Br), 111.08 (C^{ipso}–N). HR ESI+ MS: *m/z* vypočteno 307.9659 pro C₁₂H₁₅BrFeN ([M+H]⁺), nalezeno 307.9658.

4.3.4. Obecný postup pro přípravu látek L1-L6

Do vysekurované Schlenkovy baňky s magnetickým míchadlem byl navážen bromaminoferrocen (1 ekv.) a přidáno 20 ml bezvodého THF. Roztok byl důkladně ochlazen na –78 °C chladicí směsí ethanolu a suchého ledu. Do roztoku pak bylo přidáno *n*-BuLi

(2.5M roztok v hexanu, 1.1 ekv.). Reakční směs byla za stálého chlazení ponechána reagovat 1 hodinu. Do směsi byl posléze přidán chlorodifenylfosfin (1.1-1.2 ekv.). Roztok byl ponechán ohřát na laboratorní teplotu a reagovat 1 hodinu. Reakce byla ukončena přidáním cca 10 ml destilované vody. Organická fáze byla oddělena a dále promyta 3x10 ml solanky. Organická fáze pak byla vysušena pomocí bezvodého síranu hořečnatého, přefiltrována a filtrát odpařen na vakuové odparce. Filtrát byl čištěn chromatografií na sloupci silikagelu.

4.3.4.1. Příprava 4-[1'-(difenylfosfino)ferrocen-1-yl]morfolinu (L1)

Látka byla připravena dle obecného postupu s navážkou: 1.75 g **1** (5 mmol), 2.2 ml 2.5M *n*-BuLi (5.5 mmol), 1.06 ml ClPPh₂ (6 mmol). Produkt byl čištěn chromatografií na sloupci silikagelu s elucí směsí hexan/diethylether v poměru 1:1. Produkt, hnědý olej, byl najímán v první frakci. Produkt byl dále dočištěn krystalizací z vroucího hexanu. Bylo získáno 1.55 g produktu. Výtěžek: 68 %.

¹H NMR (399.95 MHz, CDCl₃): δ 2.63–2.68 (m, 4 H, CH₂N), 3.70–3.77 (m, 2 H fc a 4 H CH₂O), 3.84 (vt, *J* = 1.9 Hz, 2 H, fc), 4.26 (vq, *J* = 2 Hz, 2 H, fc), 4.52 (vt, *J* = 1.7 Hz, 2 H, fc), 7.29–7.41 (m, 10 H, PPh₂). ¹³C{¹H} NMR (100.58 MHz, CDCl₃): δ 49.81 (CH₂N), 55.30 (CH₂O), 64.70 (CH Cp^N), 66.25 (CH Cp^N), 69.59 (d, ³*J*_{PC} = 4 Hz, CH Cp^P), 71.93 (d, ²*J*_{PC} = 15 Hz, CH Cp^P), 74.66 (d, ¹*J*_{PC} = 5 Hz, C^{ipso}-P Cp^P), 114.26 (C^{ipso}-N Cp^N), 128.09 (d, ²*J*_{PC} = 7 Hz, C^{ortho}-H PPh₂), 128.37 (d, ⁴*J*_{PC} = 1 Hz, C^{para}-H PPh₂), 133.50 (d, ³*J*_{PC} = 20 Hz, C^{meta}-H PPh₂), 139.42 (d, ¹*J*_{PC} = 10 Hz, C^{ipso}-P PPh₂). ³¹P{¹H} NMR (161.90 MHz, CDCl₃): δ -15.8 (s). ESI+ MS: *m/z* vypočteno 456.1 pro C₂₆H₂₇FeNOP ([M + H]⁺), nalezeno 456.0. Elementární analýza: vypočteno pro C₂₆H₂₆FeNOP (456.12) C 68.59 %, H 5.76 %, N 3.08 %, nalezeno C 68.60 %, H 5.60 %, N 2.97 %.

4.3.4.2. Příprava 4-[1'-(difenylfosfino)ferrocen-1-yl]thiomorfolinu (L2)

Látka byla připravena dle obecného postupu s navážkou: 210 mg **2** (0.57 mmol), 0.27 ml 2.5M *n*-BuLi (0.68 mmol), 121 μl ClPPh₂ (0.68 mmol). Produkt byl čištěn chromatografií na sloupci silikagelu s elucí směsí hexan/ethylacetát v poměru 10:1. Produkt, hnědý olej, který následně krystalizoval, byl v najímán první frakci. Bylo získáno 174 mg produktu. Výtěžek: 65 %.

¹H NMR (399.95 MHz, CDCl₃): δ 2.67–2.70 (m, 4 H, CH₂S), 2.92–2.94 (m, 4 H, CH₂N) 3.74 (vt, *J* = 2.0 Hz, 2 H, fc), 3.83 (vt, *J* = 2.0 Hz, 2 H, fc), 4.24 (vt, *J* = 1.9 Hz, 2 H, fc), 4.51 (vt, *J*

= 1.8 Hz, 2 H, fc), 7.28–7.41 (m, 10 H, PPh₂). ¹³C{¹H} NMR (100.58 MHz, CDCl₃): δ 27.55 (CH₂S), 51.88 (CH₂N), 55.93 (CH Cp^N), 64.92 (CH Cp^N), 69.98 (d, ³J_{PC} = 4 Hz, CH Cp^P), 72.27 (d, ²J_{PC} = 15 Hz, CH Cp^P), 74.92 (d, ¹J_{PC} = 5 Hz, C^{ipso}–P Cp^P), 114.15 (C^{ipso}–N Cp^N), 128.08 (d, ²J_{PC} = 7 Hz, 4 C^{ortho}–H PPh₂), 128.37 (C^{para}–H PPh₂), 133.50 (d, ³J_{PC} = 19 Hz, C^{meta}–H PPh₂), 139.41 (d, ¹J_{PC} = 9 Hz, C^{ipso}–P PPh₂). ³¹P{¹H} NMR (161.90 MHz, CDCl₃): δ –15.8 (s). ESI+ MS: *m/z* vypočteno 472.1 pro C₂₆H₂₇FeNPS ([M+H]⁺), nalezeno 472.1. Elementární analýza: vypočteno pro C₂₆H₂₆FeNPS (471.09) C 66.25 %, H 5.56 %, N 2.97 %, nalezeno C 66.00 %, H 5.50 %, N 2.82 %.

4.3.4.3. Příprava *N*-[1'-(difenylfosfino)ferrocen-1-yl]-*N,N*-dimethylaminu (L3)

Látka byla připravena dle obecného postupu s navážkou: 342 mg **3** (1.11 mmol), 0.49 ml 2.5M *n*-BuLi (1.22 mmol), 0.22 ml ClPPh₂ (1.22 mmol). Produkt byl čištěn chromatografií na sloupci silikagelu s elucí směsí dichlormethan/methanol v poměru 10:1. Produkt, hnědý olej, byl jímán v první frakci. Směs byla znovu čištěna chromatografií na sloupci silikagelu s elucí směsí hexan/ethylacetát v poměru 5:1 s 0.1% Et₃N. Produkt, hnědý olej, který posléze krystalizoval, byl najímán v první frakci. Bylo získáno 266 mg produktu. Výtěžek: 58 %.

¹H NMR (399.95 MHz, CDCl₃): δ 2.47 (s, 6 H, CH₃N), 3.68 (vt, *J* = 2.0 Hz, 2 H, fc), 3.78 (vt, *J* = 2.0 Hz, 2 H, fc), 4.21 (vq, *J* = 1.9 Hz, 2 H, fc), 4.50 (m, 2 H, fc), 7.27–7.41 (m, 10 H, PPh₂). ¹³C{¹H} NMR (100.58 MHz, CDCl₃): δ 42.18 (CH₃N), 55.88 (CH Cp^N), 64.83 (CH Cp^N), 69.46 (d, ³J_{PC} = 4 Hz, CH Cp^P), 71.73 (d, ²J_{PC} = 15 Hz, CH Cp^P), 74.50 (d, ¹J_{PC} = 6 Hz, C^{ipso}–P Cp^P), 115.99 (C^{ipso}–N Cp^N), 128.03 (d, ²J_{PC} = 7 Hz, C^{ortho}–H PPh₂), 128.30 (C^{para}–H PPh₂), 133.46 (d, ³J_{PC} = 19 Hz, C^{meta}–H PPh₂), 139.54 (d, ¹J_{PC} = 10 Hz, C^{ipso}–P PPh₂). ³¹P{¹H} NMR (161.90 MHz, CDCl₃): δ –15.6 (s). ESI+ MS: *m/z* vypočteno 414.1 pro C₂₄H₂₅FeNP ([M + H]⁺), nalezeno 414.1. Elementární analýza: vypočteno pro C₂₄H₂₄FeNP·0.25 AcOEt (435.30) C 69.75 %, H 5.85 %, N 3.39 %, nalezeno C 69.08 %, H 5.70 %, N 3.19 %.

4.3.4.4. Příprava *rac*-4-[2-(difenylfosfino)ferrocen-1-yl]morfolinu (L4)

Látka byla připravena dle obecného postupu s navážkou: 718 mg **4** (2.05 mmol), 0.98 ml 2.5M *n*-BuLi (2.46 mmol), 0.45 ml ClPPh₂ (2.5 mmol). Produkt byl čištěn chromatografií na sloupci silikagelu s elucí směsí dichlormethan/methanol v poměru 75:1. Produkt, hnědý olej, byl najímán v první frakci. Produkt byl dále dočištěn krystalizací z vroucího heptanu. Čistý produkt

krystaluje v hexagonálně tvarovaných hnědě zbarvených krystalcích, které byly manuálně separovány od nečistot. Bylo získáno 448 mg produktu. Výtěžek: 48 %.

^1H NMR (399.95 MHz, CDCl_3): δ 2.73 (ddd, $J' = 3.1$ Hz, 6.3 Hz, 11.6 Hz, 2 H, CH_2N), 3.22 (m, 2 H, CH_2N), 3.49–3.51 (m, 1 H, Cp^{PN}), 3.65 (m, 4 H, CH_2O), 4.07 (dt, $J' = 0.7$ Hz, 2.6 Hz, 1 H, Cp^{PN}), 4.13 (s, 5 H, Cp), 4.21 (dt, $J' = 2.6$ Hz, 1.5 Hz, 1 H, Cp^{PN}), 7.20–7.29 (m, 5 H, PPh_2), 7.33–7.40 (m, 3 H, PPh_2), 7.47–7.54 (m, 2 H, PPh_2). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100.58 MHz, CDCl_3): δ 53.07 (CH_2N), 53.16 (CH_2N), 60.89 (d, $^2J_{\text{PC}} = 3$ Hz, 1 CH Cp^{PN}), 65.11 (CH Cp^{PN}), 66.16 (d, $^1J_{\text{PC}} = 10$ Hz, $\text{C}^{\text{ipso}}\text{--P Cp}^{\text{PN}}$), 66.84 (CH_2O), 68.55 (d, $^3J_{\text{PC}} = 3$ Hz, CH Cp^{PN}), 68.79 (CH Cp), 117.20 (d, $^1J_{\text{PC}} = 17$ Hz, $\text{C}^{\text{ipso}}\text{--N, Cp}^{\text{PN}}$), 127.93 (d, $^2J_{\text{PC}} = 11$ Hz, $\text{C}^{\text{ortho}}\text{--H PPh}_2$), 128.03 ($\text{C}^{\text{para}}\text{--H PPh}_2$), 128.08 (d, $^2J_{\text{PC}} = 6$ Hz, $\text{C}^{\text{ortho}}\text{--H PPh}_2$), 129.06 ($\text{C}^{\text{para}}\text{--H PPh}_2$), 132.54 (d, $^3J_{\text{PC}} = 18$ Hz, $\text{C}^{\text{meta}}\text{--H PPh}_2$), 135.10 (d, $^3J_{\text{PC}} = 21$ Hz, $\text{C}^{\text{meta}}\text{--H PPh}_2$), 137.54 (d, $^1J_{\text{PC}} = 11$ Hz, $\text{C}^{\text{ipso}}\text{--P PPh}_2$), 139.06 (d, $^1J_{\text{PC}} = 10$ Hz, $\text{C}^{\text{ipso}}\text{--P PPh}_2$). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (161.90 MHz, CDCl_3): δ –19.7 (s). MALDI+ MS: m/z vypočteno 456.1 pro $\text{C}_{26}\text{H}_{27}\text{FeNOP}$ ($[\text{M} + \text{H}]^+$), nalezeno 456.3. Elementární analýza: vypočteno pro $\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{FeNOP}$ (456.12) C 68.59 %, H 5.76 %, N 3.08 %, nalezeno C 68.21 %, H 5.67 %, N 2.75 %.

4.3.4.5. Příprava *rac*-4-[2-(difenyfosfino)ferrocen-1-yl]thiomorfolinu (L5)

Látka byla připravena dle obecného postupu s navážkou: 567 mg **5** (1.55 mmol), 0.68 ml 2.5M *n*-BuLi (1.7 mmol), 0.33 ml ClPPh_2 (1.86 mmol). Produkt byl čištěn chromatografií na sloupci silikagelu s elucí dichlormethanem. Produkt, hnědý olej, který posléze krystalizoval, byl najímán v první frakci. Bylo získáno 365 mg produktu. Výtěžek: 50 %.

^1H NMR (399.95 MHz, CDCl_3): δ 2.49–2.63 (m, 4 H, CH_2S), 2.96 (dd, $J' = 7.5$ Hz, 2.7 Hz, 1 H, CH_2N), 2.99 (dd, $J' = 7.0$ Hz, 3.0 Hz, 1 H, CH_2N), 3.42–3.50 (m, 2 H, CH_2N), 3.51–3.53 (m, 1 H, Cp^{PN}), 4.07 (dt, $J' = 0.7$ Hz, 2.6 Hz, 1 H, Cp^{PN}), 4.10 (s, 5 H, Cp), 4.22 (dt, $J' = 1.6$ Hz, 2.6 Hz, 1 H, Cp^{PN}), 7.24–7.28 (m, 5 H, PPh_2), 7.34–7.39 (m, 3 H, PPh_2), 7.48–7.55 (m, 2 H, PPh_2). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100.58 MHz, CDCl_3): δ 27.91 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$), 55.53 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 55.59 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 62.06 (d, $^2J_{\text{PC}} = 3$ Hz, CH Cp^{PN}), 65.17 (CH Cp^{PN}), 67.40 (d, $^1J_{\text{PC}} = 9$ Hz, $\text{C}^{\text{ipso}}\text{--P Cp}^{\text{PN}}$), 68.28 (d, $^3J_{\text{PC}} = 3$ Hz, CH Cp^{PN}), 69.07 (CH Cp), 118.11 (d, $^1J_{\text{PC}} = 17$ Hz, $\text{C}^{\text{ipso}}\text{--N, Cp}^{\text{PN}}$), 127.99 (d, $^2J_{\text{PC}} = 2$ Hz, 2 $\text{C}^{\text{ortho}}\text{--H PPh}_2$), 128.04 (d, $^2J_{\text{PC}} = 2$ Hz, $\text{C}^{\text{ortho}}\text{--H PPh}_2$), 128.10 ($\text{C}^{\text{para}}\text{--H PPh}_2$), 128.97 ($\text{C}^{\text{para}}\text{--H PPh}_2$), 132.72 (d, $^3J_{\text{PC}} = 19$ Hz, $\text{C}^{\text{meta}}\text{--H PPh}_2$), 134.93 (d, $^3J_{\text{PC}} = 21$ Hz, $\text{C}^{\text{meta}}\text{--H PPh}_2$), 137.56 (d, $^1J_{\text{PC}} = 10$ Hz, $\text{C}^{\text{ipso}}\text{--H PPh}_2$), 138.90 (d, $^1J_{\text{PC}} = 11$ Hz, $\text{C}^{\text{ipso}}\text{--H PPh}_2$). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (161.90 MHz, CDCl_3): δ –21.0 (s). MALDI+ MS: m/z vypočteno 472.1

pro $\text{C}_{26}\text{H}_{27}\text{FeNPS}$ ($[\text{M} + \text{H}]^+$), nalezeno 472.1. Elementární analýza: vypočteno pro $\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{FeNPS} \cdot 0.1 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (479.58) C 65.42 %, H 5.36 %, N 2.92 %, nalezeno C 65.46 %, H 5.26 %, N 2.71 %.

4.3.4.6. Příprava *rac-N*-[2-(difenylfosfino)ferrocen-1-yl]-*N,N*-dimethylaminu (L6)

Látka byla připravena dle obecného postupu s navážkou: 684 mg **6** (2.22 mmol), 0.98 ml 2.5M *n*-BuLi (2.46 mmol), 0.48 ml ClPPh₂ (2.66 mmol). Produkt byl čištěn chromatografií na sloupci silikagelu s elucí směsí dichlormethan/methanol v poměru 20:1. Produkt, hnědý olej, byl izolován v první frakci. Produkt byl dále čištěn krystalizací z horkého hexanu. Z roztoku krystalizovaly nečistoty a čistý produkt zůstal rozpuštěný v matečném roztoku, který byl přefiltrován, následně odpařen a produkt, hnědý prášek, byl izolován. Bylo získáno 587 mg produktu. Výtěžek 64 %.

¹H NMR (399.95 MHz, CDCl₃): δ 2.66 (s, 6 H, CH₃N) 3.47 (m, 1 H, Cp^{PN}), 4.07 (m 1 H, Cp^{PN}), 4.10 (s, 5 H, Cp), 4.18 (m, 1 H, Cp^{PN}), 7.21–7.27 (m, 5 H, PPh₂), 7.34–7.39 (m, 3 H, PPh₂), 7.49–7.55 (m, 2 H, PPh₂). ³¹P{¹H} NMR (161.90 MHz, CDCl₃): δ –20.4 (s). Údaje se shodují s literaturou.³²

4.3.5. Obecný postup přípravy zlatných komplexů K1-K6

Do baňky s magnetickým míchadlem byl navážen ligand (1 ekv.), který byl rozpuštěn v 5 ml bezvodého CH₂Cl₂. Po rozpuštění ligandu byl do roztoku z váženky spláchnut [AuCl(SMe₂)] (1 ekv.) 5 ml bezvodého CH₂Cl₂. Směs byla ponechána míchat za laboratorní teploty po dobu 30 minut. Směs pak byla odpařena na vakuové odparce, odparek rozpuštěn v diethyletheru a znovu odpařen na vakuové odparce. Reakce probíhala kvantitativně a produkt byl získán čistý.

4.3.5.1. Příprava chlorido[1-morfolino-1'-(difenylfosfino-κP)ferrocen] zlatného komplexu (K1)

Látka byla připravena dle obecného postupu s navážkou: 45.5 mg **L1** (0.1 mmol), 29.5 mg [AuCl(SMe₂)]. Produkt byl žlutý prášek. Bylo získáno 69 mg produktu.

^1H NMR (399.95 MHz, CDCl_3): δ 2.68 (m, 4 H, CH_2N), 3.76 (m, 4 H, CH_2O), 3.90 (m, 4 H, fc), 4.54 (m, 2 H, fc), 4.70 (m, 2 H, fc), 7.41–7.53 (m, 6 H, PPh_2), 7.54–7.62 (m, 4 H, PPh_2). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100.58 MHz, CDCl_3): δ 49.99 (CH_2N), 55.95 (CH_2O), 65.79 (CH Cp^{N}), 66.21 (CH Cp^{N}), 67.68 (d, $^1J_{\text{PC}} = 75$ Hz, $\text{C}^{\text{ipso}}\text{-P Cp}^{\text{P}}$), 71.59 (d, $^3J_{\text{PC}} = 9$ Hz, CH Cp^{P}), 72.53 (d, $^2J_{\text{PC}} = 14$ Hz, CH Cp^{P}), 115.69 ($\text{C}^{\text{ipso}}\text{-N Cp}^{\text{N}}$), 128.84 (d, $^2J_{\text{PC}} = 12$ Hz, $\text{C}^{\text{ortho}}\text{-H PPh}_2$), 131.14 (d, $J = 64$ Hz, $\text{C}^{\text{ipso}}\text{-P PPh}_2$), 131.51 ($\text{C}^{\text{para}}\text{-H PPh}_2$), 131.53 ($\text{C}^{\text{para}}\text{-H PPh}_2$), 133.56 (d, $^3J_{\text{PC}} = 14$ Hz, $\text{C}^{\text{meta}}\text{-H PPh}_2$). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (161.90 MHz, CDCl_3): δ 29.3 (s). ESI–MS: m/z vypočteno 688.1 pro $\text{C}_{26}\text{H}_{27}\text{FeNOPAuCl}$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$), nalezeno 688.3. Elementární analýza: vypočteno pro $\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{FeNOPAuCl}$ (687.73) C 45.41 %, H 3.81 %, N 2.04 %, nalezeno C 45.13 %, H 3.58 %, N 1.85 %.

4.3.5.2. Příprava chlorido[1-thiomorfolino-1'-(difenyfosfino- κP)ferrocen]zlatného komplexu (K2)

Látka byla připravena dle obecného postupu s navážkou: 47.1 mg **L2** (0.1 mmol), 29.5 mg $[\text{AuCl}(\text{SMe}_2)]$. Produkt byl žlutý prášek. Bylo získáno 70 mg produktu.

^1H NMR (399.95 MHz, CDCl_3): δ 2.73 (m, 4 H, CH_2N), 2.97 (m, 4 H, CH_2S), 3.88 (vt, $J = 2.0$ Hz, 2 H, fc), 3.92 (vt, $J = 2.0$ Hz, 2 H, fc), 4.55 (m, 2 H, fc), 4.68 (m, 2 H, fc), 7.41–7.53 (m, 6 H, PPh_2), 7.54–7.62 (m, 4 H, PPh_2). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100.58 MHz, CDCl_3): δ 27.57 (CH_2S), 51.89 (CH_2N), 56.31 (CH Cp^{N}), 65.78 (CH Cp^{N}), 67.74 (d, $^1J_{\text{PC}} = 75$ Hz, $\text{C}^{\text{ipso}}\text{-P Cp}^{\text{P}}$), 71.77 (d, $^3J_{\text{PC}} = 9$ Hz, CH Cp^{P}), 72.66 (d, $^2J_{\text{PC}} = 14$ Hz, CH Cp^{P}), 115.48 ($\text{C}^{\text{ipso}}\text{-N Cp}^{\text{N}}$), 128.84 (d, $^2J_{\text{PC}} = 12$ Hz, $\text{C}^{\text{ortho}}\text{-H PPh}_2$), 131.12 (d, $^1J_{\text{PC}} = 64$ Hz, $\text{C}^{\text{ipso}}\text{-P PPh}_2$), 131.44 ($\text{C}^{\text{para}}\text{-H PPh}_2$), 131.51 ($\text{C}^{\text{para}}\text{-H PPh}_2$), 133.56 (d, $^3J_{\text{PC}} = 14$ Hz, $\text{C}^{\text{meta}}\text{-H PPh}_2$). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (161.90 MHz, CDCl_3): δ 29.3 (s). MALDI+ MS: m/z vypočteno 704.0 pro $\text{C}_{26}\text{H}_{27}\text{FeNSPAuCl}$ ($[\text{M} + \text{H}]^+$) nalezeno 704.2. Elementární analýza: vypočteno pro $\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{FeNSPAuCl}$ (703.79) C 44.37 %, H 3.72 %, N 1.99 %, nalezeno C 44.58 %, H 3.44 %, N 1.82 %.

4.3.5.3. Příprava chlorido[1- N,N' dimethylamino-1'-(difenyfosfino- κP)ferrocen]zlatného komplexu (K3)

Látka byla připravena dle obecného postupu s navážkou: 41.3 mg **L3** (0.1 mmol), 29.5 mg $[\text{AuCl}(\text{SMe}_2)]$. Produkt byl žlutý prášek. Bylo získáno 65 mg produktu.

^1H NMR (399.95 MHz, CDCl_3): δ 2.48 (s, 6 H, CH_3N), 3.80 (vt, $J = 2.0$ Hz, 2 H, fc), 3.87 (vt, $J = 2.0$ Hz, 2 H, fc), 4.48 (td, $J' = 1.9$ Hz, 3 Hz, 2 H, fc), 4.69 (td, $J' = 1.9$ Hz, 1.1 Hz, 2 H, fc), 7.40–7.51 (m, 6 H, PPh_2), 7.54–7.62 (m, 4 H, PPh_2). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100.58 MHz, CDCl_3): δ 42.03 (CH_3N), 56.08 (CH Cp^{N}), 65.86 (CH Cp^{N}), 67.26 (d, $^1J_{\text{PC}} = 75$ Hz, $\text{C}^{\text{ipso}}\text{-P Cp}^{\text{P}}$), 71.26 (d, $^3J_{\text{PC}} = 9$ Hz, CH Cp^{P}), 72.43 (d, $^2J_{\text{PC}} = 14$ Hz, CH Cp^{P}), 117.41 (s, $\text{C}^{\text{ipso}}\text{-N Cp}^{\text{N}}$), 128.78 (d, $^2J_{\text{PC}} = 12$ Hz, $\text{C}^{\text{ortho}}\text{-H PPh}_2$), 131.33 (d, $^1J_{\text{PC}} = 64$ Hz, $\text{C}^{\text{ipso}}\text{-H PPh}_2$), 131.43 ($\text{C}^{\text{para}}\text{-H PPh}_2$), 131.46 ($\text{C}^{\text{para}}\text{-H PPh}_2$), 133.54 (d, $^3J_{\text{PC}} = 14$ Hz, $\text{C}^{\text{meta}}\text{-H PPh}_2$). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (161.90 MHz, CDCl_3): δ 29.3 (s). MALDI+ MS: m/z vypočteno 646.0469 pro $\text{C}_{24}\text{H}_{25}\text{FeNPAuCl}$ ($[\text{M} + \text{H}]^+$), nalezeno 646.0. Elementární analýza: vypočteno pro $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{FeNPAuCl}$ (645.69) C 44.64 %, H 3.75 %, N 2.17 %, nalezeno C 45.03 %, H 3.72 %, N 1.97 %.

4.3.5.4. Příprava *rac*-chlorido[1-morfolino-2-(difenylfosfino- κ P)ferrocen]zlatného komplexu (K4)

Látka byla připravena dle obecného postupu s navázkou: 45.5 mg **L4** (0.1 mmol), 29.5 mg $[\text{AuCl}(\text{SMe}_2)]$. Produkt byl žlutý prášek. Bylo získáno 69 mg produktu.

^1H NMR (399.95 MHz, CDCl_3): δ 2.47–2.54 (m, 2 H, CH_2N), 2.87–2.94 (m, 2 H, CH_2N), 3.76 (m, 4 H, CH_2O), 3.94 (m, 1 H, Cp^{PN}), 4.19 (s, 5 H, Cp), 4.33 (dt, $^1J_{\text{HH}} = 1.0$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 2.7$ Hz, 1 H, Cp^{PN}), 4.41 (m, 1 H, Cp^{PN}), 7.34–7.62 (m, 8 H, PPh_2), 7.82–7.90 (m, 2 H, PPh_2). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100.58 MHz, CDCl_3): δ 55.37 (CH_2N), 61.67 (d, $^2J_{\text{PC}} = 6$ Hz, CH Cp^{PN}), 66.01 (d, $^1J_{\text{PC}} = 73$ Hz, $\text{C}^{\text{ipso}}\text{-P Cp}^{\text{PN}}$), 66.64 (CH_2O), 67.91 (d, $^3J_{\text{PC}} = 8$ Hz, CH Cp^{PN}), 69.17 (d, $^3J_{\text{PC}} = 5$ Hz, CH Cp^{PN}), 70.84 (CH Cp), 117.20 (d, $^2J_{\text{PC}} = 13$ Hz, $\text{C}^{\text{ipso}}\text{-N, Cp}^{\text{PN}}$), 128.81 (d, $^2J_{\text{PC}} = 12$ Hz, $\text{C}^{\text{ortho}}\text{-H PPh}_2$), 128.94 (d, $^2J_{\text{PC}} = 12$ Hz, $\text{C}^{\text{ortho}}\text{-H PPh}_2$), 131.33 (d, $^4J_{\text{PC}} = 3$ Hz, $\text{C}^{\text{para}}\text{-H PPh}_2$), 131.82 (d, $^4J_{\text{PC}} = 2$ Hz, $\text{C}^{\text{para}}\text{-H PPh}_2$), 133.07 (d, $^3J_{\text{PC}} = 14$ Hz, $\text{C}^{\text{meta}}\text{-H PPh}_2$), 134.87 (d, $^3J_{\text{PC}} = 15$ Hz, $\text{C}^{\text{meta}}\text{-H PPh}_2$). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (161.90 MHz, CDCl_3): δ 22.9 (s). ESI+ MS: m/z vypočteno 684.1 pro $\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{FeNO}_2\text{PAuCl}$ ($[\text{M} + (\text{MeOH})]^+$), nalezeno 684.1. Elementární analýza: vypočteno pro $\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{FeNOPAuCl}$ (687.73) C 45.41 %, H 3.81 %, N 2.04 %, nalezeno C 45.14 %, H 3.55 %, N 1.90 %.

4.3.5.5. Příprava *rac*-chlorido[1-thiomorfolino-2-(difenylfosfino- κP)ferrocen]zlatného komplexu (K5)

Látka byla připravena dle obecného postupu s navážkou: 47.1 mg **L5** (0.1 mmol), 29.5 mg [AuCl(SMe₂)]. Produkt byl žlutý prášek. Bylo získáno 70 mg produktu.

¹H NMR (399.95 MHz, CDCl₃): δ 2.66–2.83 (m, 6 H, N(CH₂CH₂)S), 3.24 (m, 2 H, N(CH₂CH₂)₂S), 3.97 (m, 1 H, Cp^{PN}), 4.19 (s, 5 H, Cp), 4.35 (m, 2 H, Cp^{PN}), 7.36–7.57 (m, 6 H, PPh₂), 7.58–7.66 (m, 2 H, PPh₂), 7.84–7.93 (m, 2 H, PPh₂). ¹³C{¹H} NMR (100.58 MHz, CDCl₃): δ 27.92 (CH₂S), 57.24 (CH₂N), 61.96 (d, ²J_{PC} = 6 Hz, CH Cp^{PN}), 65.99 (d, ¹J_{PC} = 75 Hz, C^{ipso}–P Cp^{PN}), 67.94 (d, ³J_{PC} = 8 Hz, CH Cp^{PN}), 68.95 (d, ³J_{PC} = 5 Hz, CH Cp^{PN}), 70.89 (CH Cp), 118.32 (d, ²J_{PC} = 13 Hz, C^{ipso}–N, Cp^{PN}), 128.80 (d, ²J_{PC} = 12 Hz, 2 C^{ortho}–H PPh₂), 128.97 (d, ²J_{PC} = 12 Hz, C^{ortho}–H PPh₂), 129.62 (d, ¹J_{PC} = 65 Hz, C^{ipso}–P PPh₂), 131.43 (d, ⁴J_{PC} = 3 Hz, 1 C^{para}–H PPh₂), 131.84 (d, ⁴J_{PC} = 3 Hz, 1 C^{para}–H PPh₂), 132.29 (d, ¹J_{PC} = 59 Hz, C^{ipso}–P PPh₂), 132.99 (d, ³J_{PC} = 14 Hz, C^{meta}–H PPh₂), 134.75 (d, ³J_{PC} = 15 Hz, C^{meta}–H PPh₂). ³¹P{¹H} NMR (161.90 MHz, CDCl₃): δ 23.4 (s). MALDI+ MS: *m/z* vypočteno 668.1 pro C₂₆H₂₆FeNSPAu ([M – Cl]⁺), nalezeno 668.3. Elementární analýza: vypočteno pro C₂₆H₂₆FeNSPAuCl (703.79) C 44.37 %, H 3.72 %, N 1.99 %, nalezeno C 44.53 %, H 3.58 %, N 1.74 %.

4.3.5.6. Příprava *rac*-chlorido[1-*N,N'*-dimethylamino-2-(difenylfosfino- κP)ferrocen]zlatného komplexu (K6)

Látka byla připravena dle obecného postupu s navážkou: 41.3 mg **L6** (0.1 mmol), 29.5 mg [AuCl(SMe₂)]. Produkt byl žlutý prášek. Bylo získáno 65 mg produktu.

¹H NMR (399.95 MHz, CDCl₃): δ 2.50 (s, 6 H, CH₃N), 3.84 (m, 1 H, Cp^{PN}), 4.19 (s, 5 H, Cp), 4.29 (dt, *J'* = 0.9 Hz, 2.7 Hz, 1 H, Cp^{PN}), 4.38 (m, 1 H, Cp^{PN}), 7.34–7.64 (m, 8 H, PPh₂), 7.77–7.87 (m, 2 H, PPh₂). ¹³C{¹H} NMR (100.58 MHz, CDCl₃): δ 46.72 (CH₃N), 60.63 (d, ²J_{PC} = 7 Hz, CH Cp^{PN}), 64.02 (d, ¹J_{PC} = 73 Hz, C^{ipso}–P Cp^{PN}), 67.31 (d, ³J_{PC} = 8 Hz, CH Cp^{PN}), 69.30 (d, ³J_{PC} = 5 Hz, CH Cp^{PN}), 70.59 (CH Cp), 118.80 (d, ²J_{PC} = 13 Hz, C^{ipso}–N Cp^{PN}), 128.70 (d, ²J_{PC} = 12 Hz, C^{ortho}–H PPh₂), 128.81 (d, ²J_{PC} = 11 Hz, C^{ortho}–H PPh₂), 130.35 (d, ¹J_{PC} = 65 Hz, 1 C^{ipso}–P PPh₂), 131.21 (d, ⁴J_{PC} = 3 Hz, C^{para}–H PPh₂), 131.70 (d, ⁴J_{PC} = 3 Hz, C^{para}–H PPh₂), 132.31 (d, ¹J_{PC} = 60 Hz, C^{ipso}–P PPh₂), 133.04 (d, ³J_{PC} = 14 Hz, C^{meta}–H PPh₂), 134.81 (d, ³J_{PC} = 15 Hz, C^{meta}–H PPh₂). ³¹P{¹H} NMR (161.90 MHz, CDCl₃): δ 24.6 (s). ESI+ MS: *m/z*

vypočteno 646.0 pro $\text{C}_{24}\text{H}_{25}\text{FeNPAuCl}$ ($[\text{M} + \text{H}]^+$), nalezeno 646.0. Elementární analýza: vypočteno pro $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{FeNPAuCl}$ (645.69) C 44.64 %, H 3.75 %, N 2.17 %, nalezeno C 44.47 %, H 3.60 %, N 2.05 %.

4.3.6. Obecný postup přípravy selenidů

Do Schlenkovy baňky s magnetickým míchadlem byl navážen příslušný fosfin (1 ekv.) a selenokyanatan draselný (1.2 ekv.). Obsah baňky byl rozpuštěn v 5 ml bezvodého dichlormethanu a reakční směs byla za stálého míchání ponechána reagovat do dalšího dne. Následující den byla reakční směs odpařena na vakuové odparce a odparek rozpuštěn v CDCl_3 a přefiltrován přes PTFE filtr do NMR kyvety. Od takto připraveného vzorku bylo změřeno $^3\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spektrum.

4.3.7. Katalytické experimenty

4.3.7.1. Cyklizace *N*-(prop-2-yn-1-yl)benzamidů

Do baňky bylo naváženo 31.84 mg *N*-(prop-2-yn-1-yl)benzamidů (0.2 mmol) a 1 mol% zlatného komplexu (2 μmol , 1 mol%). Obsah baňky byl rozpuštěn v množství CD_2Cl_2 se standardem TMS tak, aby celkový objem reakční směsi po přidání roztoku stříbrné soli byl 0.836 ml. Obsah baňky byl přenesen do NMR kyvety pomocí pipety s plastovou špičkou. Do NMR kyvety pak byl přidán roztok AgNTf_2 aby látkové množství stříbrné soli odpovídalo 1 ekvivalentu ku zlatnému komplexu. Obsah NMR kyvety byl promíchán a NMR kyveta umístěna do NMR spektrometru, kde byl roztok měřen průběžně každých 10 minut po dobu 6 hodin při 25 °C. Konverze byla stanovena z poměrů NMR signálu CH_2 skupiny produktu (4.65 ppm) ku signálu CH_2 skupiny výchozí látky.

Výchozí látka: *N*-propyn-1-yl-benzamid. ^1H NMR (CDCl_3 , 399.95 MHz): δ = 2.28 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 2.5 Hz, 1 H, CH), 4.25 (dd, $^2J_{\text{HH}}$ = 5.1 Hz, $^3J_{\text{HH}}$ 2.5 Hz, 2 H, CH_2), 6.35–6.50 (bs, 1H, NH), 7.40–7.46 (m, 2 H, Ph), 7.48–7.53 (m, 1 H, Ph), 7.79 (d, J = 7.0 Hz, 2 H, Ph) ppm.³⁶

Produkt: 5-methylen-2-phenyl-4,5-dihydrooxazol. ^1H NMR (CDCl_3 , 399.95 MHz): δ = 4.36 (q, J' = 2.7 Hz, 1 H, CH_2), 4.65 (t, J' = 2.9 Hz, 2 H, CH_2), 4.81 (q, J' = 3.0 Hz, 1 H, CH_2) 7.40–7.47 (m, 2 H, Ph) 7.47–7.54 (m, 1 H, Ph), 7.94–8.01 (m, 2 H, Ph) ppm.³⁶

4.3.7.2. Oxidativní cyklizace fenylacetylenů

Do Schlenkovy baňky s magnetických míchadlem bylo naváženo 30.91 mg pyridin-*N*-oxidu (0.325 mmol), 12.5 μ mol zlatného komplexu a 4.85 mg AgNTf₂ (12.5 μ mol). Obsah baňky byl rozpuštěn v 2.5 ml bezvodého MeCN. Do reakční směsi pak bylo přidáno 27.45 μ l fenylacetylenů (0.25 mmol) a směs byla ponechána reagovat 24 hodin při teplotě 60 °C. Po uplynutí reakční doby byla směs ponechána vychladnout na laboratorní teplotu, než k ní bylo přidáno 27.17 μ l anisolu (0.25 mmol). Po promíchání směsi z ní byl odebrán alikvot o objemu 0.1 ml. Ten byl přefiltrován přes injekční stříkačku s PTFE filtrem do NMR kyvety. K filtrátu bylo přidáno 0.5 ml CDCl₃ s TMS standardem a výsledná směs byla změřena pomocí NMR. Výtěžek byl stanoven poměrem intenzit signálů skupiny CH₃ anisolu (3.75 ppm) a CH₃ skupiny produktu (2.35 ppm). Reakční směs byla po uplynutí reakční doby odpařena na vakuové odparce a přečištěna chromatografií na sloupci silikagelu elucí směsí cyklohexan/ethylacetát 83:17.

Produkt: 5-methyl-2-phenyloxazol. ¹H NMR (CDCl₃, 399.95 MHz): δ = 2.39 (s, 3 H, CH₃), 6.87 (s, 1 H, CH), 7.41–7.46 (m, 3 H, Ph), 8.02–8.04 (m, 2H, Ph) ppm.⁵⁰

5. Seznam použitých zkratk a symbolů

BzONR ₂	Benzoyloxyamin
OAc	Acetát
OTf	Trifluormethansulfonát
Tf	Trifluormethalsulfonyl
Cp	Cyklopentadienyl
Et	Ethyl
Fc	Ferrocen
Hx	Hexan
TMP	2,2,6,6-tetramethylpiperidin
Me	Methyl
<i>n</i> -Bu	<i>n</i> -butyl
Ph	Fenyl
PTFE	Polytetrafluorethylen
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Tetramethylsilan

6. Seznam literatury

- 1 Laurence, C.; Gal, J. F. In *Lewis Acidity and Affinity Scales*; Wiley, 2010, pp 285–297.
- 2 (a) Zeineddine, A.; Estévez, L.; Mallet-Ladeira, S.; Amgoune, A.; Bourissou, D. *Nat Commun.* **2017**, *8*, 1–8. (b) Rodriguez, J.; Tabey A.; Mallet-Ladeira, S.; Burissou D. *Chem. Sci.* **2021**, *12*, 7706–7712. (c) Akram, M., O.; Das A.; Chakrabarty I.; Patil N., T. *Org. Lett.*, **2019**, *21*, 8101–8105.
- 3 Laurence, C.; Gal, J. F. In *Lewis Acidity and Affinity Scales*; Wiley, 2010, pp 235–240.
- 4 Tolman, C. A. *Chem. Rev.* **1970**, *92*, 2953–2956.
- 5 Suresh, C. H.; Koga N. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 1573–1578.
- 6 Tolman, C. A. *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313–348.
- 7 Beckman, U.; Süslüyan, D.; Kunz, P., C. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon* **2011**, *186*, 2061–2070.
- 8 Xu, G.; Gao, P.; Colacot, T. J. *ACS Catal* **2022**, *12*, 5123–5135.
- 9 Oliveri, I. P.; Maccarrone G.; Bella D. S. *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 8879–8884.
- 10 Ebner, F.; Wadepohl, H.; Greb, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 18009–18012.
- 11 Joost, M.; Zeineddine, A.; Estévez, L.; Mallet-Ladeira, S.; Miqueu, K.; Amgoune, A.; Bourissou, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 14654–14657.
- 12 (a) Haaren, R. J.; Strijdonck, D. P. F. G.; Oeverink H.; Reek, J. N. H.; Kamer, P., C., J.; Leeuwen, P. W. N. M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, *3*, 837–843. (b) Vilches-Herrera, M.; Concha-Puelles, M.; Carvajal, N.; Molina, J.; Santander, R.; Rezende, M. C.; Lühr, S. *Catal. Commun.* **2018**, *116*, 62–66. (c) Davies, I. W.; Gerena, L.; Castonguay, L.; Senanayake, H. C.; Larsen, R. D.; Verhoeven, R.; Reider, J. P. *Chem. Commun.* **1996**, *15*, 1753–1754.
- 13 Tardiff, B. J.; McDonald, R.; Ferguson, M. J.; Stradiotto, M. *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 1056–1071.
- 14 Sunesson, Y., Limé, E.; Lill, S. O. N.; Meadows, R. E.; Norrby, P. *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 11961–11969.
- 15 Vyskočil, Š.; Smrčina, M.; Hanuš, V.; Polásek, M.; Kočovský, P. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 7738.
- 16 Vyskočil, Š.; Smrčina, M.; Kočovský, P. *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 9289.
- 17 Driver, M. S.; Hartwig, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7217–7218.

- 18 Polásek, M.; Kočovský, P.; Vyskočil, Š.; Císařová, I.; Sejbal, J.; Tišlerová, I.; Smrčina, M.; Lloyd-Jones, G. C.; Stephen, S. C.; Butts, C. P.; Murray, M.; Langer, V. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 7714–7715.
- 19 Bruckhardt, U.; Hintermann, L.; Schnyder, A.; Togni, A. *Organometallics* **1995**, *14*, 5415–5425.
- 20 Schnyder, A.; Hintermann, L.; Togni, A. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 931–933.
- 21 Pioda, G.; Togni, A. *Tetrahedron: Asymmetry* **1998**, *9*, 3903–3910.
- 22 Togni, A.; Bruckhardt, U.; Gramlich, V.; Pregosin, P., S.; Salzmann, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 1031–1037.
- 23 Deng, W.; Hou, X.; Dai, L.; Yu, Y.; Xia, W. *Chem. Commun.* **2000**, *4*, 285–286.
- 24 Deng, W.; Hou, X.; Dai, L.; Dong, X. *Chem. Commun.* **2000**, *16*, 1483–1484.
- 25 Coburger, P.; Schulz, J.; Klose, J.; Schwarze, B.; Sárosi, M. B.; Hey-Hawkins, E. *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 292–304.
- 26 Lee, H.; Bae, J.; Ko, J.; Kang, Y., S.; Kim, H., S.; Kim, S.; Chung, J.; Kang, S. O. *J. Organomet. Chem.* **2000**, *614–615*, 83–91.
- 27 Lee, J.; Co, T. T.; Kim, T.; Kong, S. O. *Synlett* **2009**, *5*, 771–774.
- 28 Son, S. U.; Jang, H.; Hen, J. W.; Lee, I. S.; Chung, Y. K. *Tetrahedron: Asymmetry* **1999**, *10*, 347–354.
- 29 Han, J. W.; Jang, H.; Chung, Y., K. *Tetrahedron: Asymmetry* **1999**, *10*, 2853–2861.
- 30 Rokade, B. V.; Guiry, P. J. *ACS Catal.* **2018**, *8*, 624–643.
- 31 Zhang, W.; Yoneda, Y.; Kida, T.; Nakatsuji, Y.; Ikeda, I. *Tetrahedron: Asymmetry* **1998**, *9*, 3371–3380.
- 32 Chen, J. P.; Ding, C. H.; Liu, W.; Hou, X. L.; Dai, L. X. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 15493–15495.
- 33 Metallinos, C.; Zaifman, J.; Belle, L., V.; Dodge, L.; Pilkington, M. *Organometallics* **2009**, *28*, 4534–4543.
- 34 Wang, M.; Liu, L.; Hua, Y.; Zhang, J.; Shi, Y.; Wang, D. *Tetrahedron: Asymmetry* **2005**, *16*, 2531–2534.
- 35 Hayashi, T.; Kumada, M. *Acc. Chem. Res.* **1982**, *15*, 395–401.
- 36 Bárta, O.; Císařová, I.; Schulz, J.; Štěpnička, P. *New. J. Chem.* **2019**, *43*, 11258.
- 37 (a) Štěpnička, P.; Schulz, J.; Klemann, T.; Siemeling, U.; Císařová, I. *Organometallics* **2010**, *29*, 3187–3200. (b) Bárta, O.; Císařová, I.; Mieczyska, E.; Trzeciak, A. M.; Štěpnička, P. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2019**, *45*, 4846–4854.

- 38 Škoch, K.; Císařová, I.; Štěpnička, P. *Organometallics* **2015**, *34*, 1942–1956.
- 39 Conelly, N. G.; Geiger, W., G. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 877–910.
- 40 Elschenbroich, C. In *Organometallics*; Wiley, **2005**, pp 641–643.
- 41 Inkpen, M. S.; Du, S.; Driver, M.; Albrecht, T.; Long, N. J. *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 2813.
- 42 Zirakzadeh, A.; Herlein, A.; Gross, M., A.; Mereiter, K.; Wang, Y.; Weissensteiner, W. *Organometallics* **2015**, *34*, 3820–3832.
- 43 Noël, T.; Eycken, J. *Green Process. Synth.* **2013**, *2*, 297–309.
- 44 Bond, G. C.; Sermon, P., A. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1973**, *13*, 444–445.
- 45 Ito, Y.; Sawamura, M.; Hayashi, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 6406–6407.
- 46 Fukufa, Y.; Utimoto, K. *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 3729–3731.
- 47 Teles, J. H.; Brode, S.; Chabanas, M. *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1475–1478.
- 48 Hendrik, C. M.; Sekine, K.; Koshikawa, T.; Tanaka, K.; Hashmi, A. S. K. *Chem. Rev.* **2021**, *28*, 9113–9163.
- 49 Giner, X.; Nájera, C.; Kovács, G.; Llédos, A.; Ujaque, G. *Adv. Synth. Catal.* **2011**, *353*, 3451–3466.
- 50 (a) Wang, Ali.; Xie, X.; Zhang, C.; Liu, Y. *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 15581–15584.
(b) Kawade, R. K.; Liu, R. *Org. Lett.* **2013**, *15*, 4094–4097. (c) Zheng, Y.; Zhang, T.; Shen, W. *Org. Biomol. Chem.* **2021**, *19*, 9688–9691.
- 51 Hashmi, A. S. K.; Schuster, A. M.; Schmuck, M.; Rominger, F. *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, *24*, 4595–4602.
- 52 Wang, Y.; Wang, Z.; Li, Y.; Wu, G.; Cao, Z.; Zhang, L. *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 3470.
- 53 Miyaura, N.; Suzuki, A. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457–2483.
- 54 Stille, J. K. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 508–524.
- 55 Heck, R. F. In *Organic Reactions*; Wiley, **1982**, pp 345–390.
- 56 King, A. O.; Okukado, N.; Negishi, E. *J. Chem. Soc.* **1977**, *19*, 683–684.
- 57 Campeau, L.; Hazari, N. *Organometallics* **2019**, *38*, 3–35.
- 58 (a) Shafir, A.; Power, M. P.; Whitener, G. D.; Arnold, J. *Organometallics* **2000**, *19*, 3978–3982. (b) Heinze, K.; Schlenker, M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, *14*, 2974–2988. (c) Özçubukçu, S.; Schmitt, E.; Leifert, A.; Bolm, C. *Synthesis* **2007**, *3*, 389–392. (d) Purecha, V. H.; Nandurkar, N. S.; Bhanage, B. M.; Nagarkar, J. M. *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 1384–1387.

- 59 (a) Van der Heiden, M. R.; Frey, G. D.; Plenio, H. *Organometallics* **2004**, *23*, 3548–3551. (b) Blank, N. F.; Moncarz, J. R.; Brunker, T. J.; Scriban, C.; Anderson, B. J.; Amir, O.; Glueck, D. S.; Zakharov, L. N.; Golen, J. A.; Incarvito, C. D.; Rheingold, A. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 6847–6858.
- 60 Rezazgui, D. *Syntéza a charakterizace bidentátního P,N-donorového ferrocenového ligandu* **2020**, bakalářská práce, PřF UK.
- 61 Berman, A., M.; Johnson, J. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5680–5681.
- 62 (a) Gurung, S. K.; Thapa, S.; Shrestha, B.; Giri, R. *Org. Chem. Front.* **2015**, *2*, 649–653. (b) Thapa, S.; Vangala, A. S.; Giri, R. *Synthesis* **2016**, *48*, 504–511.
- 63 Bianca, M.; Manja, L.; Schreiner, C.; Tobias, R.; Heinrich, L. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, *35*, 5437–5449.
- 64 Cremer, D.; Pople, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 1354–1358.
- 65 Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr. Sect. A: Found. Crystallogr.* **2015**, *71*, 3–8.
- 66 Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr. Sect. C: Struct. Chem.* **2015**, *71*, 3–8.
- 67 Spek, A.L. *Acta Crystallogr. Sect. D: Biol. Crystallogr.* **2009**, *65*, 148–155.
- 68 Berman, A. M.; Johnson, J. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5680–5681.