

Univerzita Karlova
Přírodovědecká fakulta

Studijní program: Chemie



Michal Franc

**Inzerční reakce izokyanoferrocenu
v orthopalladovaných komplexech**

Insertion reactions of isocyanoferrrocene in orthopalladated complexes

Bakalářská práce

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

Praha 2021

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto závěrečnou práci zpracoval samostatně a že jsem uvedl všechny použité informační zdroje a literaturu. Tato práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu. Jsem si vědom toho, že případné využití výsledků, získaných v této práci, mimo Univerzitu Karlovu je možné pouze po písemném souhlasu této univerzity.

V Praze dne 24.05.2021

Podpis

Poděkování

Rád bych poděkoval v první řadě svému školiteli prof. RNDr. Petru Štěpničkovi, Ph.D., DSc. za trpělivost, cenné rady a zkušenosti, které mi předal, a za odborné vedení této práce. Dále děkuji RNDr. Petru Vosáhlovi za jeho rady a pomoc během experimentální části práce. Poděkování patří také RNDr. Ivaně Císařové, CSc. za rentgenostrukturní analýzy a laboratoři hmotnostní spektrometrie za měření hmotnostních spekter.

V poslední řadě bych chtěl poděkovat své rodině a kolektivu laboratoře za příjemné pracovní prostředí a podporu v práci.

Název práce: Inzerční reakce izokyanoferrocenu v orthopalladovaných komplexech

Autor: Michal Franc

Katedra: Katedra anorganické chemie

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

Abstrakt: Náplní této bakalářské práce je příprava iminových palladnatých komplexů $[\text{PdCl}(\text{PR}_3)(2\text{-Me}_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{=NFC})\text{-}\kappa^2\text{C},\text{N})]$ ($\text{R} = \text{Ph}$, **3**; $\text{R} = \text{Me}$, **4**; $\text{Fc} = \text{ferrocenyl}$) inzerční reakcí izokyanoferrocenu (FcNC) do vazby Pd-C v příslušných orthopalladnatých komplexech obsahujících chelatující [(dimethylamino)methyl]fenylový ligand a doplňující fosfinové ligandy, $[\text{PdCl}(\text{PR}_3)(2\text{-Me}_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-}\kappa^2\text{C},\text{N})]$ ($\text{R} = \text{Ph}$, Me). Dále jsou v práci popsány karbenové komplexy $[\text{PdCl}(\text{PR}_3)(2\text{-Me}_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{=N}(\text{CH}_3)\text{Fc}))][\text{BF}_4]$ ($\text{R} = \text{Ph}$, **5**; Me , **6**) vznikající methylací zmíněných imidoylových komplexů pomocí $(\text{Me}_3\text{O})[\text{BF}_4]$. Připravené komplexy byly charakterizovány pomocí NMR a infračervené spektroskopie, pomocí hmotnostní spektrometrie, elementární analýzy a jejich struktury v pevném stavu byly stanoveny difrakcí rentgenového záření na monokrystalech.

Klíčová slova: izokyanidy, ferrocen, orthopalladované komplexy, inzerce

Title: Insertion reactions of isocyanoferrocene in orthopalladated complexes

Author: Michal Franc

Department: Katedra anorganické chemie

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

Abstract: The objective of this bachelor thesis was the synthesis of imine palladium complexes $[\text{PdCl}(\text{PR}_3)(2\text{-Me}_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{=NFC})\text{-}\kappa^2\text{C},\text{N})]$ ($\text{R} = \text{Ph}$, **3**; $\text{R} = \text{Me}$, **4**; $\text{Fc} = \text{ferrocenyl}$) by insertion reactions of isocyanoferrocene into Pd–C bonds in the respective orthopalladated complexes containing chelating [(dimethylamino)methyl]phenyl ligand and auxiliary phosphine ligands, $[\text{PdCl}(\text{PR}_3)(2\text{-Me}_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-}\kappa^2\text{C},\text{N})]$ ($\text{R} = \text{Ph}$, Me). Furthermore, the work describes the carbene complexes $[\text{PdCl}(\text{PR}_3)(2\text{-Me}_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{=N}(\text{CH}_3)\text{Fc}))][\text{BF}_4]$ ($\text{R} = \text{Ph}$, **5**; Me , **6**) obtained from the mentioned imidoyl complexes by alkylation with $(\text{Me}_3\text{O})[\text{BF}_4]$. The prepared complexes were characterized by NMR and infrared spectroscopy, mass spectrometry, elemental analysis and their solid-state structures were determined by single-crystal X-ray diffraction analysis.

Key words: isocyanides, ferrocene, orthopalladated complexes, insert

Obsah

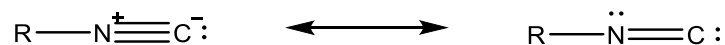
1. Úvod.....	7
1.1. Izokyanidy	7
1.2. Inzerční reakce.....	8
1.3. Ferrocen	14
1.4. Izokyanoferrocen	15
1.5. Karbenové komplexy.....	20
1.6. Cíle bakalářské práce.....	22
2. Výsledky a diskuze	22
2.1. Příprava izokyanoferrocenu z bromferrocenu	22
2.2. Příprava orthopalladovaných komplexů.....	24
2.3. Inzerční reakce.....	25
2.4. Syntéza karbenových komplexů 5 a 6	27
2.5. Spektra NMR.....	28
2.5.1. NMR spektra látky 2	29
2.5.2. NMR spektra látky 3	30
2.5.3. NMR spektra látky 4	31
2.5.4. NMR spektra látky 5	33
2.5.5. NMR spektra látky 6	34
2.6. Hmotnostní spektrometrie	35
2.7. Infračervená spektroskopie.....	36
2.8. Rentgenostrukturní analýza	37
3. Závěr	44
4. Experimentální část.....	45
4.1. Obecná část.....	45
4.2. Syntetická část	48
5. Seznam použitých zkratk	58
6. Literatura.....	59

1. Úvod

1.1. Izokyanidy

Chemie izokyanidů započala v roce 1859, kdy Lieke popsal první sloučeninu tohoto typu. Jednalo se allyl izokyanid připravený pomocí alkylace kyanidu stříbrného allyljodidem.¹ V roce 1958 se izokyanidy začaly připravovat pohodlněji dehydratací formamidů získaných z primárních aminů.² To výrazně zvýšilo jejich dostupnost. Tento postup je nyní standardní metodou přípravy izokyanidů. Syntéza je dvoustupňová. Začíná formylací aminů (RNH₂) a pokračuje dehydratací vzniklého formamidu (RNHC(O)H). Mnoho aminů se získává z přírodních zdrojů nebo reakcemi alkoholů či alkenů, redukcemi alkyazidů atp. Jejich formylace se také běžně provádí různými způsoby. V této práci byla použita metoda, při které amin reaguje se směsným anhydridem kyseliny mravenčí a kyseliny octové. Alternativní možnosti spočívají v refluxování aminu v ethylformiátu, reakcích aminů s kyselinou mravenčí a vhodným karbodiimidem (např. s DCC, tedy 1,3-dicyklohexylkarbodiimidem). Pro dehydrataci je rovněž možné využít několika způsobů. Nejběžnější metody používají POCl₃, difosgen nebo trifosgen při nízkých teplotách v přítomnosti aminu (např. triethylamin). Izokyanidy lze také připravit z alkoholů přeměnou na sulfonát nebo halogenid a následnou S_N2 substitucí s kyanidem stříbrným.³

Izokyanidy se používají jako σ -donorové nebo π -akceptorové ligandy v koordinační chemii.⁴ Jako ligandy jsou přitom analogické, ale zásaditější než oxid uhelnatý. Izokyanidové ligandy jsou také strukturně univerzálnější než oxid uhelnatý v tom smyslu, že se substituent na atomu dusíku může měnit. Změnou substituentu v izokyanidech lze ovlivnit míru σ -donorové a π -akceptorové interakce těchto ligandů s centrálním atomem, aniž by se přitom zásadně změnila struktura komplexů. Kromě toho jsou izokyanidy užitečnými syntetickými intermediáty.⁵ Mají bohatou a různorodou reaktivitu se zajímavou dichotomií elektronických vlastností. V závislosti na podmínkách, lze totiž uvažovat o izokyanidu, jako o vysoce stabilizovaném karbenu nebo heteroanalogu alkynu.⁶ Tyto rezonanční formy jsou znázorněny na **obrázku 1**.

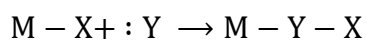


Obrázek 1: Rezonanční formy obecné molekuly izokyanidu

Souhra mezi těmito formami vysvětluje zajímavou povahu izokyanidů. Jak funkční skupina izokyanidový zbytek kombinuje volný elektronový pár na atomu uhlíku a nízkoenergetický π^* -CN orbital. Výsledkem je, že izokyanidy slouží buď jako dárce, nebo jako akceptor elektronů v supramolekulárních interakcích v závislosti na povaze interagujícího partnera a jeho trajektorii přiblížení k izokyanidu. Při vazbě na vhodné, elektronově bohaté kovové centrum se izokyanid chová jako silný π -akceptor. V koordinační sféře ale působí jako měkká Pearsonova báze a často podléhá nukleofilním reakcím. Izokyanidová skupina je tudíž celkově neobvyklá, neboť může za různých podmínek reagovat s elektrofilny, nukleofily i radikály, což vede k různým primárním iminovým aduktům.⁶ Dnes jsou pro svou širokou reaktivitu izokyanidy používané ve všech odvětvích chemie, jako je například organická chemie, anorganická, koordinační, polymerní, kombinatoriální a medicínální chemie.⁷ V této práci bylo využito schopnosti izokyanidu inzerovat se do jiných vazeb.

1.2. Inzerční reakce

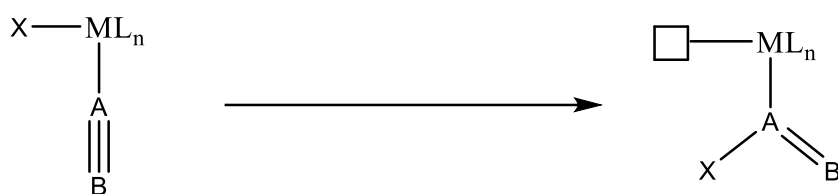
Inzerčních reakcí se hojně využívá v organokovové chemii. Mnoho typů nenasyčených molekul podléhá reakcím s různými sloučeninami kovů. Například sloučeniny obsahující vazby kov-vodík, kov-uhlík, kov-kyslík, kov-dusík, kov-halogen a vazby kov-kov reagují s jedním nebo více z následujících nenasyčených sloučenin: oxid uhelnatý, dieny, acetyleny, karbonylové sloučeniny, kyanidy a izokyanidy. Inzerční reakce je vlastně přidáním neutrální nenasyčené molekuly :Y do kovalentní vazby M-X v kovové sloučenině, při které se vytvoří nový komplex, ve kterém je nenasyčená molekula vložena mezi kov a atom, který byl původně na kov vázán.⁸



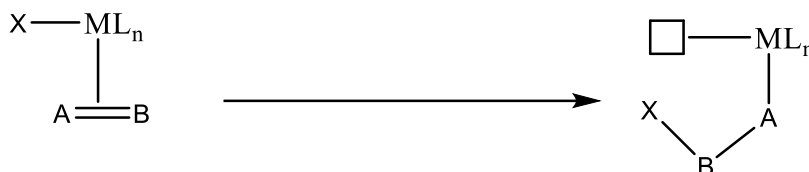
Obrázek 2: Inzerční reakce

Existují dva základní typy inzerčních reakcí; ty, ve kterých se kov a ligand naváží na stejný atom (**obrázek 3**), a ty, ve kterých se ligand naváže na sousední atomy inzerované částice (**obrázek 4**). Je důležité si uvědomit, že i když pojem inzerce přesně popisuje konečný produkt reakce, je zavádějící, protože existuje spousta důkazů, že molekula, která je inzerována, se ve skutečnosti koordinuje na kov před navazující reakcí. Kromě toho jsou k dispozici data

naznačující, že skupina X ve skutečnosti migruje na koordinovanou molekulu AB a v důsledku toho jsou tyto reakce vhodněji pojmenovány jako ligandové migrační inserce. Migrační inserce vyžadují *cis*-uspořádání ligandů AB a X, které po reakci vytvářejí na atomu kovu volné dvouelektronové místo, □. Zatímco se tedy formální oxidační stav kovu během inserční reakce nemění, po reakci se počet elektronů sníží o dva a koordinační číslo se sníží o jednotku. Za normálních podmínek je volné koordinační místo následně obsazeno dalším ligandem, který efektivně zachytí inserční produkt a zvýší počet elektronů na atomu kovu i jeho koordinační číslo.⁹



Obrázek 3: α -migrační inserce

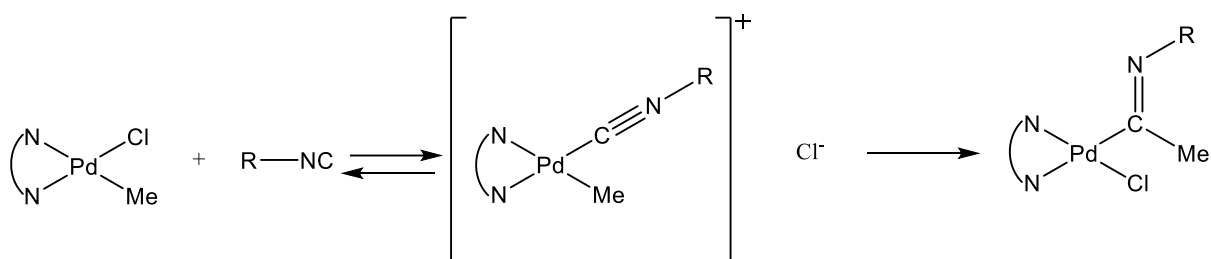


Obrázek 4: β -migrační inserce

V této bakalářské práci se zabývám inserční reakcí, při které izokyanid vstupuje do vazby paladium-uhlík. V literatuře je popsáno několik reakcí tohoto typu.

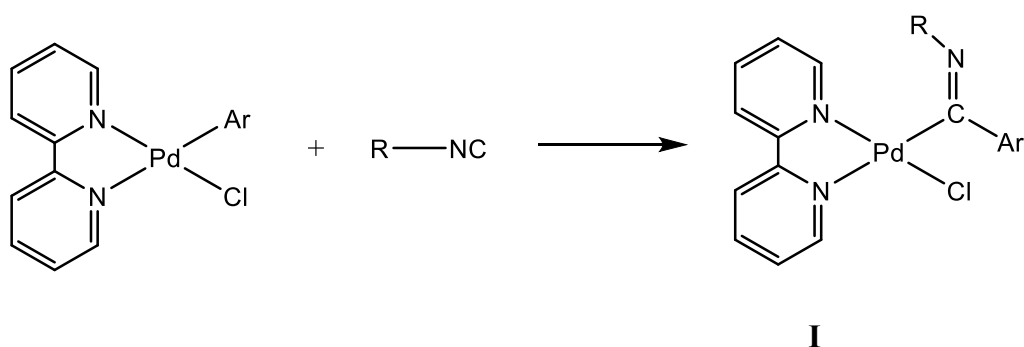
Jako jeden z příkladů poslouží inserce izokyanidu s třemi různými substituenty skupinami ($R = 2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$, $t\text{-Bu}$, CH_2Tosyl) do komplexu, který obsahuje bidentátní dusíkový ligand $[(N\text{-}N)\text{Pd}(\text{Me})\text{Cl}]$, kde $N\text{-}N$ značí bipy, phen, bpm. Ve článku se autoři dále zabývali mechanismem inserce izokyanidu zahrnujícího vytěsnění chloridu a následnou pomalou migrací methylové skupiny na koordinovaný izokyanid. Popisují například inserci 2,6-dimethylfenylizokyanidu a t -butylizokyanidu do Pd-C vazby v komplexu $[\text{PdMe}(\text{bipy})\text{Cl}]$ a v $[\text{PdMe}(\text{phen})\text{Cl}]$ za vzniku pevných žlutých produktů $[\text{Pd}\{\text{C}(=\text{NR})\text{Me}\}(\text{bipy})\text{Cl}]$ a $[\text{Pd}\{\text{C}(=\text{NR})\text{Me}\}(\text{phen})\text{Cl}]$. První z reakcí byla provedena kvantitativně s přidáním 1.0 ekvivalentu izokyanidu rozpuštěného v dichlormethanu, zato v druhé reakci muselo být použito

více než 1.0 ekvivalentu izokyanidu. Inzerce 2,6-dimethylfenylizokyanidu byla provedena při 21 °C, zatímco inzerce *t*-butylizokyanidu byla provedena při 0 °C s pomalým zahříváním, aby bylo zamezeno vzniku vedlejších produktů, které v článku nebyly charakterizovány. Autoři článku získali krystaly pomocí krystalizace difúzí. Kromě toho byl pomocí měření nukleární magnetické rezonance, infračervené spektroskopie a měřením vodivosti identifikován i meziproduct této reakce. Během reakce je chlorid substituován izokyanidem a následnou α -migrační inzercí je koordinován mezi paladium a methylovou skupinu (**obrázek 5**).¹⁰



Obrázek 5: Mechanismus pozorované α -migrační inzerce (N-N = bipy, phen, bpm)

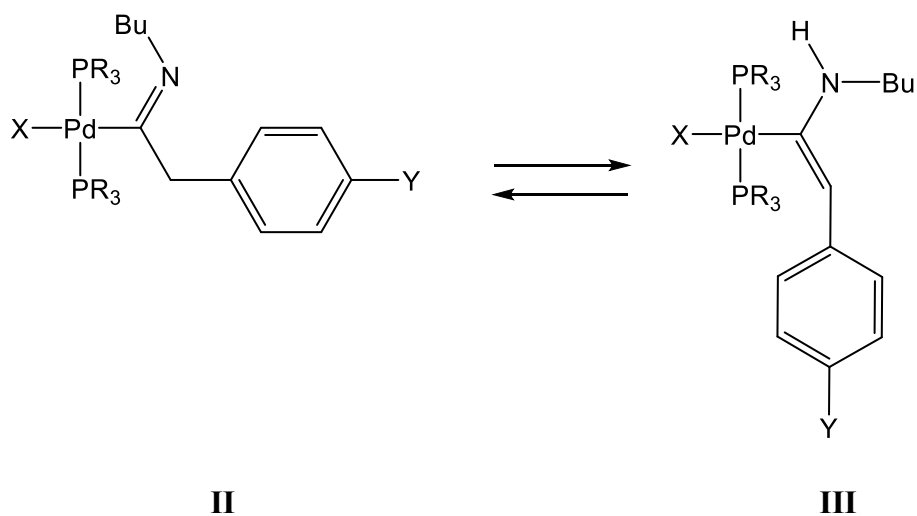
Další analogickou reakcí je inzerční reakce izokyanidu RNC (R = *t*-Bu a 2,6-Me₂C₆H₃) do Pd-Ar vazby v [PdI(Ar)(bipy)] (Ar = Ph, 3,5-Me₂C₆H₃) za vzniku iminoarylového komplexu [PdI{C(=NR)Ar}(bipy)] (**I**) (obrázek 6). Výtěžky těchto reakcí přesahovaly 80 %, až na reakci, kde Ar = Ph a R = *t*-Bu; zde výtěžek nepřekročil 30 %. Autoři článku se nezabývali otázkou nízkého výtěžku. U všech získaných komplexů zůstalo zachováno planární čtvercové uspořádání okolo palladia a délka vazby Pd-C dosahovala hodnoty okolo 2.0 Å.¹¹



Obrázek 6 Inzerční reakce isokyanidu do Pd-arylové vazby

Jiní autoři se zabývali tautomerní rovnováhou, která se podílí na stabilizaci ligandu s elektronegativními atomy.¹² Preference enamínového tautomeru imidoylových komplexů obsahujících přechodný kov nad běžnější iminovou formou je způsobena tvorbou vodíkové vazby, anebo přítomností kyselého vodíku na uhlíku C α . Tautomerní přesmyky se katalyzují kyselinami nebo bázemi. Kysele katalyzovaná enaminace je zahájena protonizací dusíkového atomu izokyanidové skupiny za vzniku kationtu, který odštěpí H⁺ z C α za vzniku neutrálního enamínu. K bazicky katalyzované enaminaci dochází v důsledku zvýšení kyselosti atomů vodíku na C α . Tautomerizace je samovolná přeměna mezi dvěma izomery, doprovázená změnou polohy vodíku a dvojně vazby. Autoři článku se zaměřili na zkoumání rozdílné reaktivity imino a enamino formy imidoylového komplexu.¹³

Další imidoylové komplexy byly připraveny reakcí benzylpalladnatých komplexů *trans*-[Pd(CH₂C₆H₄Y)(X)(PR₃)₂] [X = Br, I, Cl; R₃ = Me₃, Et₃, Me₂Ph, Me₂(C₆H₄-*p*-NMe₂), Me₂(C₆H₄-*p*-F); Y = H, CF₃, Br, NO₂, CN] s *t*-BuNC (**Obrázek 7**).

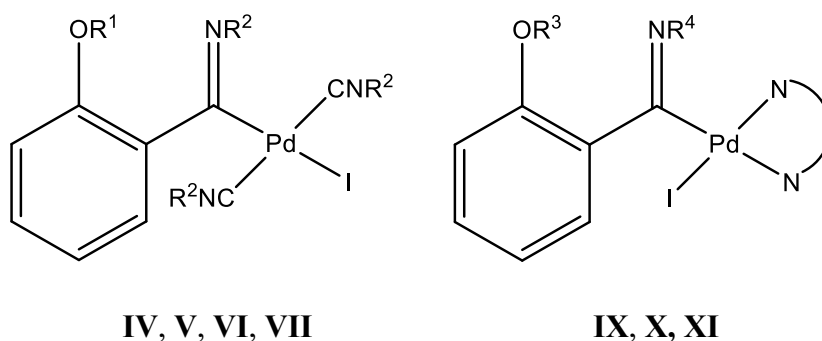


Obrázek 7: Iminová a enamínová forma komplexu studovaného ve článku¹²

Zkoumáním produktů bylo zjištěno, že se v roztoku vyskytují jako směs enamino (**III**) a imino (**II**) tautomerů, které lze odlišit na základě jejich spektroskopických vlastností. Imino tautomer je obecně stabilnější, ale za určitých okolností je enamínová forma výhodná. Protože je dvojná vazba enamínů elektronově bohatá, chovají se enaminy jako nukleofily a reagují s elektrofilními činidly. V důsledku konjugace volného elektronového páru sousedního atomu dusíku s dvojnou vazbou jsou enaminy elektronově velmi bohaté. Vliv kovového fragmentu na

rovnováhu je malý a většinou má spíše sterický původ. Je zřejmé, že podobné tautomerní rovnováhy se dají očekávat u různých organokovových komplexů obsahujících imidoylové nebo příbuzné ligandy. Tyto rovnováhy pak mohou mít za následek rozdílnou chemickou reaktivitu těchto komplexů. Přestože jsou enaminy přítomny v rovnováze jen v malém množství, svou velkou reaktivitou jsou zodpovědné za mnoho reakcí.¹²

Bylo popsáno i několik studií o inserci izokyanidů do orthopalladovaných komplexů. Reakce 2-ROC₆H₄I s [Pd(dba)₂] a izokyanidem v toluenu jako rozpouštědla vede ke vzniku komplexů *trans*-[PdI{C(=NR^{2,4})C₆H₄OR^{1,3}-2}(CNR^{2,4})₂] (R¹ = H, R² = Xyl (2,6-Me₂C₆H₃), *t*-Bu; R³ = C(O)Me, R⁴ = Xyl). Byly také připraveny komplexy s 2,2'-bipyridinem (bipy) jako pomocným ligandem.



Obrázek 8: Struktura komplexů **IV** (R¹ = H, R² = Xyl), **V** (R¹ = H, R² = *t*-Bu), **VI** (R¹ = C(O)Me, R² = Xyl), **VII** (R¹ = C(O)Me, R² = *t*-Bu), **IX** (R³ = H, R⁴ = Xyl), **X** (R³ = H, R⁴ = *t*-Bu), **XI** (R³ = C(O)Me, R⁴ = Xyl)

Komplex *trans*-[PdI{C(=NXyl)C₆H₄OH-2}(CNXyl)₂] (**IV**) byl připraven dvěma postupy. V prvním případě byly látky [Pd(dba)₂] a XylNC ve stechiometrickém množství rozpuštěny v suchém toluenu v inertní atmosféře a za teploty 0 °C a následně byl přidán 2-IC₆H₄OH. Vzniklý roztok byl míchán 4 hodiny při 0 °C a dalších 20 hodin při laboratorní teplotě. Poté byl roztok odpařen, extrahován dichlormethanem a vysušen stáním nad MgSO₄. Následně byl extrakt zkoncentrován a produkt vysrážen pomocí Et₂O. Výtěžek reakce byl 64 %. V druhém případě byl jako výchozí materiál použit komplex, který ve článku připravili reakcí [Pd(dba)₂], bipy a 2-jodofenolu, [PdI(C₆H₄OH-2)(bipy)] (**XII**). Tento komplex byl za teploty 0 °C rozpuštěn v dichlormetanu a byl k němu přidán XylNC, následně byl roztok nechán míchat 3 hodiny a poté byl zkoncentrován a vysrážen pomocí *n*-hexanu. Výtěžek reakce byl 50 %.

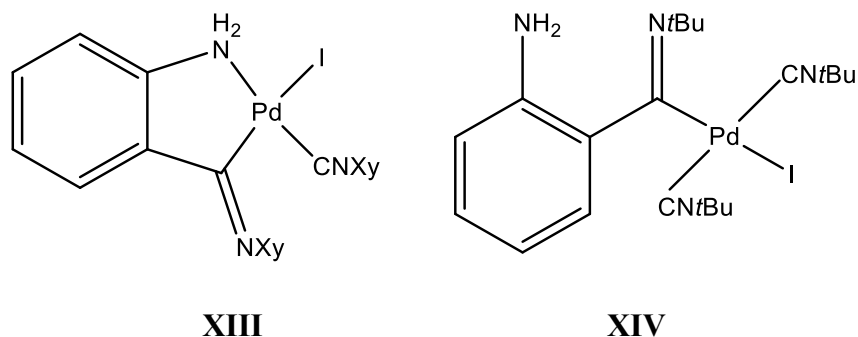
Komplex *trans*-[PdI{C(=N*t*-Bu)C₆H₄OH-2}(CN*t*-Bu)₂] (**V**) byl připraven obdobnou metodou jako komplex **IV**. Látky [Pd(dba)₂] a *t*-BuNC byly ve stechiometrickém množství rozpuštěny v suchém toluenu v inertní atmosféře a za teploty 0 °C, následně byl přidán 2-IC₆H₄OH a roztok byl míchán 1 hodinu při teplotě 0 °C a pak další 2 hodiny při laboratorní teplotě. Poté byl roztok odpařen, extrahován dichlormethanem, zkoncentrován a produkt vysrážen pomocí přidání hexanu. Výtěžek reakce dosáhl 81 %. Podobný komplex *trans*-[PdI{C(=NXyl)C₆H₄[OC(O)Me]-2}(CNXyl)₂] (**VI**) byl připraven analogicky z [Pd(dba)₂], XylNC a 2-MeCO₂C₆H₄I. Jen reakční časy byly delší. Výtěžek této reakce činil 57 %. Komplex *trans*-[PdI{C(=N*t*Bu)C₆H₄[OC(O)Me]-2}(CN*t*-Bu)₂] (**VII**) byl zase získán z komplexu [PdI{C₆H₄[OC(O)Me]-2}(bipy)] (**VIII**), který byl připraven reakcí [Pd(dba)₂], bipy a 2-jodofenylesteru kyseliny octové. Tento komplex byl při 0 °C rozpuštěn v dichlor-metanu a k roztoku byl přidán *t*-BuNC. Následně byl roztok míchán 3 hodiny a poté byl zkoncentrován a vysrážen pomocí *n*-hexanu. Výtěžek reakce byl 60 %.

Komplexy [PdI{C(=NCR)C₆H₄OH-2}(bipy)] (R = Xyl, *t*-Bu) (**IX**, **X**) byly připraveny z komplexu **VIII**, který byl rozpuštěn v dichlormethanu a byl k němu přidán příslušný izokyanid. Následně byl roztok míchán 8 hodin, zkoncentrován a vysrážen pomocí Et₂O. Výtěžek reakcí byl 54 % a 66 %. Komplex [PdI{C(=NCXyl)C₆H₄[OC(O)Me]-2}(bipy)] (**XI**) byl připraven z komplexu **XII**, který byl rozpuštěn v dichlormethanu při teplotě 0 °C a reagován s XylNC po dobu 14 hodin. Poté byla reakční směs zahuštěna a srážena pomocí hexanu. Výtěžek reakce činil 69 %.^{14,15}

V souvisejícím článku se autoři zabývali reakcemi 2-jodoanilinu s [Pd(dba)₂] a s izokyanidy (CNXyl, CN*t*-Bu) za vzniku komplexů [PdI{κ²C,N-C(=NXyl)C₆H₄NH₂-2}(CNXyl)] (**XIII**) a *trans*-[PdI{C(=N*t*-Bu)C₆H₄NH₂-2}(CN*t*-Bu)₂] (**XIV**). Komplex **XIII** byl připraven reakcí [Pd(dba)₂] a XylNC v toluenu za teploty -5 °C, po 5 minutách míchání v inertní atmosféře byl do roztoku přidán 2-IC₆H₄NH₂ a při stále stejné teplotě byla směs míchána 4 hodiny. Poté byla reakce nechána probíhat 3 dny za laboratorní teploty. Následně byl roztok odpařen, odparek byl extrahován pomocí dichlormethanu a přefiltrován přes MgSO₄. Komplex **XIII** byl vysrážen pomocí Et₂O. Výtěžek reakce dosáhl 65 %.

Komplex **XIV** byl připraven podobně jako komplex **XIII** s tím rozdílem, že po míchání v inertní atmosféře byl přidán 2-jodoanilin. Následně byl roztok dále míchán za laboratorní teploty po dobu 15 hodin. Poté byl roztok odpařen, odparek rozpuštěn v dichlormethanu

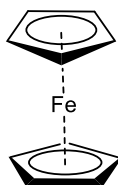
a přefiltrován a znovu odpařen. Odparek byl několikrát promyt Et₂O a hexanem. Výtěžek reakce byl 81 %.^{15,16}



Obrázek 9: Struktury komplexů XIII a XIV

1.3. Ferrocen

V bakalářské práci byly použity jako reaktanty orthopalladované komplexy a izokyanoferrocen. Izokyanoferrocen je derivát ferrocenu, který byl poprvé popsán závěrem 80. let dvacátého století.¹⁷ Ferrocen se řadí mezi metalloceny, má tzv. „sendvičovou strukturu“ a podobné reakční chování jako benzen, protože cyklopentadienylové kruhy vykazují aromatické vlastnosti.¹⁸ Ve ferrocenu dochází k interakcím mezi d-orbitaly kovového centra Fe²⁺ s π-orbitaly dvou rovinných cyklopentadienylových kruhů, které tvoří vazby kov-uhlík. Všechny atomy uhlíku v cyklopentadienylových kruzích jsou navázány rovnoměrně na centrální ion železnatý (**obrázek 10**). Reakce, kterým podléhá ferrocen, jsou elektrofilní a nukleofilní substituce a lithiace. Ferrocen je odolný vůči kyselým a zásaditým činidlům,^{19,20,21} reaguje ale s oxidujícími činidly za vzniku ferroceniových solí, se kterými neprobíhají elektrofilní substituce. Příkladem je nitrace pomocí HNO₃, při které se ferrocen oxiduje a dále již nereaguje.²²

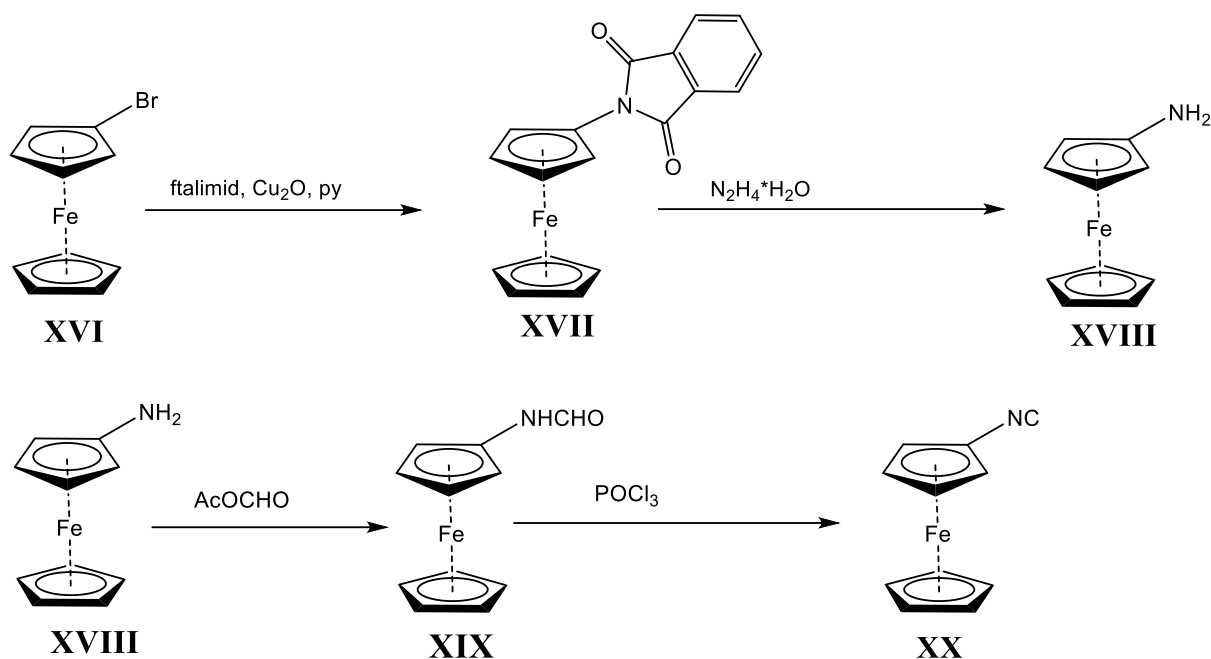


Obrázek 10: Struktura ferrocenu

Široké uplatnění mají především ligandy vytvořené z ferrocenu substitucí atomů vodíku různými donorovými heteroatomy, které mají schopnost koordinace k dalšímu kovu. Ferrocenové ligandy se klasifikují, podobně jako klasické “organické“ ligandy, do několika skupin, jako dusíkové donory, kyslíkové donory, fosforové donory a chalkogenové donory.¹⁸

1.4. Izokyanoferrocen

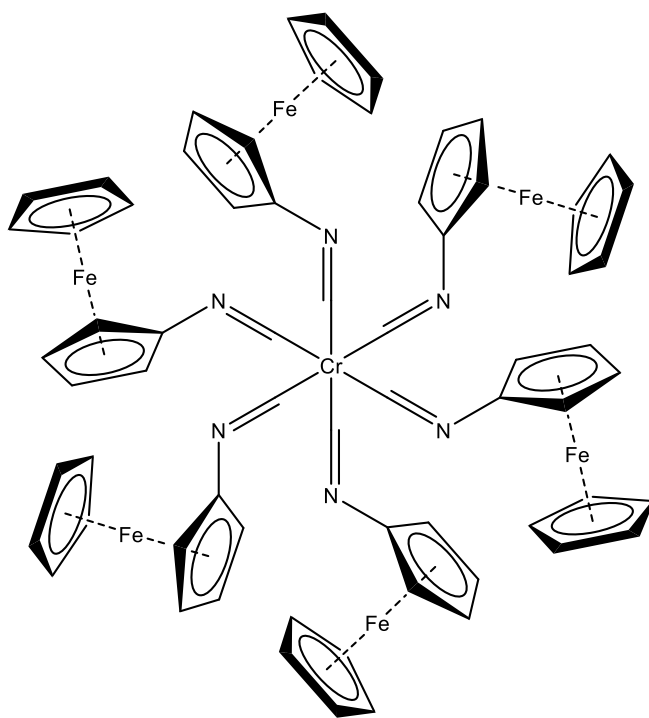
Izokyanoferrocen (**XX**) je oranžová krystalická látka, která je silnějším σ -donorem a slabším π -akceptorem než izokyanobenzen, to je způsobeno odtahováním elektronů z cyklopentadienového kruhu železem. V této práci byl připraven z bromferrocenu (**XVI**), který nejprve reaguje s ftalimidem za přítomnosti oxidu měďného a pyridinu.^{23,24} Vzniklý *N*-ferrocenylftalimid (**XVII**) je následně smíchán s hydrazin hydrátem za vzniku aminoferrocenu (**XVIII**).^{25,26} Aminoferrocen, který se sice snadno rozpouští ve zředěných kyselinách, ale bohužel se v nich často štěpí a ztrácí aminovou skupinu za vzniku ferrocenu, posléze reaguje se směsným anhydridem kyseliny octové a mravenčí za vzniku *N*-ferrocenylformamidu (**XIX**),²⁷ který je následně dehydratován přikapáním trichloridu fosforu za vzniku cílového izokyanoferrocenu (**XX**) (**obrázek 11**).²⁸



Obrázek 11: Jedna z možností přípravy izokyanoferrocenu

Díky těmto několikakrokovým zdlouhavým reakcím a zejména svému štiplavému zápachu není izokyanoferrocen tolik pozkoumán. V 80. letech 19. století bylo dosaženo pouze 0,6 až 5% výtěžků izokyanoferrocenu (**XX**) připravovaného z ferrocenu.¹⁹ Situace se zlepšila až na začátku 21. století, když byl vyvinut reprodukovatelný postup přípravy, který dosahoval výtěžku až 38 % z výchozího ferrocenu.²⁹

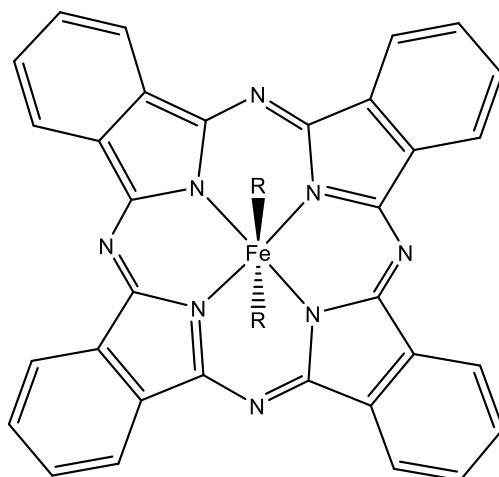
Jedna z prvních reakcí izokyanoferrocenu (**XX**), byla popsána v roce 2002, kdy byl reagován s $[\text{Cr}(\eta^6\text{-naftalen})_2]$ za vzniku homoleptického izokyanidového komplexu $[\text{Cr}(\text{CNFc})_6]$ (**XXI**) (**obrázek 12**).^{29,34}



XXI

Obrázek 12: Homoleptický isokyanidový komplex $[\text{Cr}(\text{CNFc})_6]$ (**XXI**)

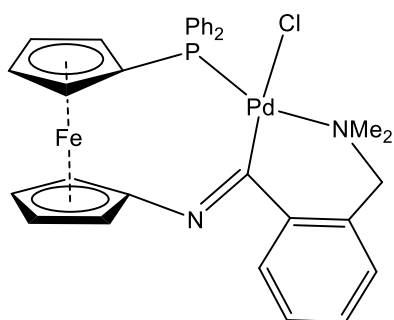
V roce 2011 byl připraven komplex obsahující tři atomy železa, který v sobě zahrnoval dva izokyanoferrocenové ligandy axiálně koordinované na ftalokyanid železitý, $[\text{FePc}]$. Reakce byla provedena smícháním nadbytku FcNC a $[\text{FePc}]$ a následným zahřátím v inertní atmosféře na $80\text{ }^\circ\text{C}$. Následně byl vzniklý komplex $[\text{Fe}(\text{Pc})(\text{FcNC})_2]$ (**XXII**) promyt horkým rozpouštědlem a pětkrát krystalizován (**obrázek 13**). Výtěžek reakce činil 22 %.³⁵



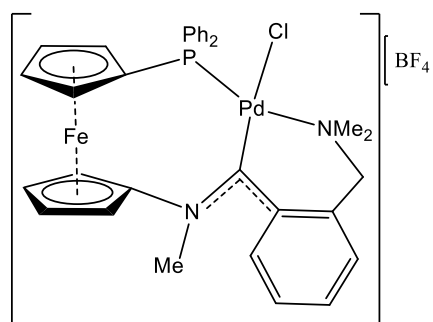
XXII

Obrázek 13: Komplex $[\text{Fe}(\text{Pc})(\text{R})_2]$ (**XXII**) ($\text{R} = \text{FcNC}$)

Posledním příkladem využití derivátu ferrocenu s izokyanidovým postranním řetězcem v reakcích je popsán v článku, na který se v mé práci nejvíce odkazují. V článku se autoři zabývají přípravou fosfinoferrocenového izokyanidu, jeho P-koordinaci a inzerce izokyanidové skupiny do vazby Pd-C, kterou přímo ve struktuře vzniká dvojnásobně chelatující P,C,N-fosfinoimidoylový ligand (**XXIII**). Ten byl následně převeden na karbenový komplex (**XXIV**) methylací pomocí Meerweinovy soli ($[\text{Me}_3\text{O}][\text{BF}_4]$). Vytvořený karben byl na základě spektroskopických dat charakterizován jako karben Fischerova typu.³⁶



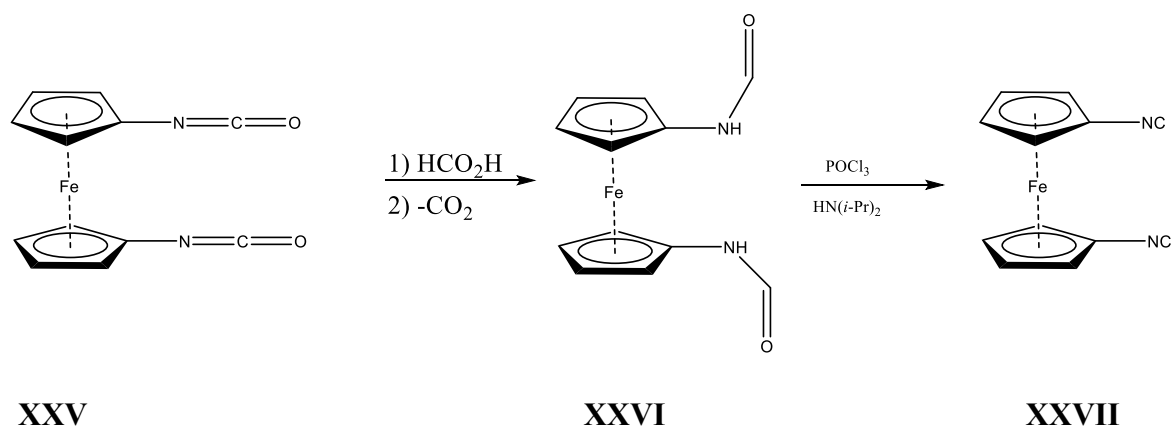
XXIII



XXIV

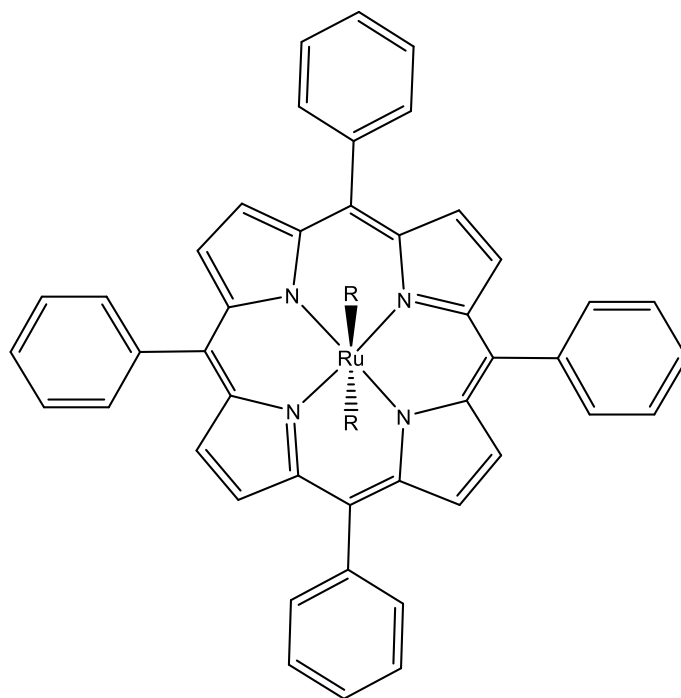
V literatuře byl popsán i 1,1'-diizokyanoferrocen (**XXVII**). Ten byl poprvé připraven ve výtěžku dosahujícího až 50 % v roce 2000 reakcí 1,1'-diisokyanatoferrocenu (**XXV**)

s kyselinou mravenčí, následovanou tepelnou dekarboxylací a reakcí s $\text{POCl}_3/\text{HN}(i\text{-Pr})_2$ (**obrázek 15**). Cesta je založena na reakci isokyanátů s karboxylovými kyselinami za vzniku směsných karbamových karboxyanhydridů. Ty mohou tepelně eliminovat CO_2 za vzniku formamidů (**XXVI**), které lze snadno převést na isokyanidy dehydratací.³⁰



Obrázek 15: Syntéza 1,1'-diizokyanoferrocenu (**XXVII**)

Jedno z využití diizokyanoferrocenu je na přípravu heterotrinukleárních komplexů Fe-Ru-Fe odvozených od tetrafenylporfyriu ruthenatého, ve kterých jsou dvě molekuly **XXVII** axiálně koordinovány na atom ruthenia (**obrázek 16**).³¹ Dále byl diizokyanoferrocen využit při koordinaci a 1,1'-inzerci zlatných sloučenin.^{32,33}



Obrázek 16: Komplex $[\text{Ru}(\text{TPP})(\text{R})_2]$, kde $\text{R} = \text{XXVII}$

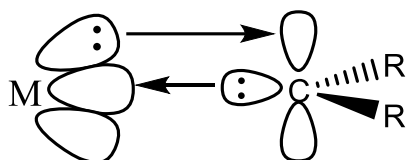
1.5. Karbenové komplexy

Karbeny $:\text{CR}_2$ (termín vytvořený Doeringem, Winsteinem a Woodwardem) a látky karbenového typu hrají významnou roli v chemii od jejich objevení. Ještě před oznámením syntézy prvního stabilního karbenu se o jeho přípravu pokoušela řada chemiků, počínaje Dumasem a Regnaultem, kteří připravili methylen dehydratací methanolu oxidem fosforečným. Stabilní karbeny byly získány až v druhé polovině devatenáctého a na začátku dvacátého století. Kvůli vysoké reaktivitě byly volné karbeny z velké části považovány za chemické kuriozity nebo meziproducty.³⁷ Tato představa se však změnila izolací prvního stabilního karbenu v roce 1988 Bertrendem, který připravil stabilní fosfinové karbeny z α -diazofosfinů.^{37,38} První krystalický karben, 1,3-di(1-adamantyl)imidazol-2-yliden, byl připraven o několik let později Arduengem, který tuto látku získal deprotonací chloridu 1,3-di(1-adamantyl)imidazolia v THF v přítomnosti katalytického množství DMSO ($-\text{CH}_2\text{S}(\text{O})\text{CH}_3$) a hydroxidu sodného.^{37,39} Tyto zprávy rozpoutaly explozi výzkumných aktivit a usnadnily použití karbenů v široké škále aplikací.³⁷

Karben je neutrální částice obsahující dvojnásobný atom uhlíku, který má ve své valenční sféře jen šest elektronů. Díky tomu má vysokou reaktivitu a dá se typicky připravit pouze jako

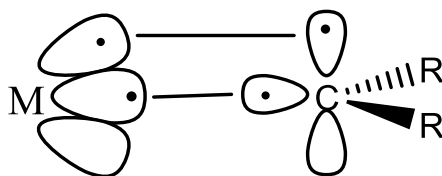
meziprodukt. Protože je elektronově deficitní, chová se jako elektrofil a reaguje s nukleofilní dvojnou vazbou v jediném reakčním kroku.¹³ Nás však nezajímají volné karbeny, nýbrž komplexy karbenů s kovy, $L_nM=CR_2$, které obsahují trigonální rovinný uhlík a alespoň formálně dvojnou vazbu $M=C$.

Existují dva typy koordinovaných karbenů, Fischerovy a Schrockovy. Jako Fischerovy karbeny se označují komplexy s nízkými oxidačními stavy centrálního atomu obsahující π -akceptorové ligandy (L) a π -donorové substituenty (R), jako je například OMe nebo NMe_2 , na karbenovém uhlíku. Takový karben je elektrofilní a chová se, jako by nesl kladný náboj. V nejběžnějším modelu vazby singletový karben dodává elektronový pár do prázdného d orbitalu kovu. Následně je zpětně odebrán elektron z kovu do prázdného orbitalu ligandu. To značí, že vazba kov-ligand je donor-akceptorového typu (**obrázek 16**).



Obrázek 16: Fischerův karben

Schrockovy karbeny vykazují vyšší oxidační stavy přechodných kovů a neobsahují π -akceptorové ligandy a π -donorové substituenty. V tomto případě se karben chová jako nukleofil. Vznik takového karbenu je popisován jako interakce karbenu v tripletovém stavu s dvěma orbitaly kovu (**obrázek 17**).⁴⁰



Obrázek 17: Schrockův karben

1.6. Cíle bakalářské práce

Cílem této bakalářské práce byla příprava nových komplexních sloučenin inzerce izokyanoferrocenu do Pd–C vazeb v palladnatých komplexech obsahujících chelatujiící [(dimethylamino)methyl]fenylový ligand a doplňujících fosfinové ligandy. Dále bylo cílem vzniklé inzerční produkty převést pomocí methylace na příslušné karbenové komplexy. Inzerční produkty a z nich vytvořené karbenové komplexy byly charakterizovány pomocí běžných fyzikálně-chemických měření, jmenovitě pomocí spekter nukleární magnetické rezonance (vodíková, uhlíková a fosforová NMR spektra), hmotnostní spektrometrie, infračervené spektroskopie a elementární analýzy. Struktura látek byla následně potvrzena difrakcí rentgenového záření na monokrystalech.

2. Výsledky a diskuze

2.1. Příprava izokyanoferrocenu (XX) z bromferrocenu (VI)

Izokyanoferrocen (XX) byl připraven dle postupů uvedených v literatuře (**obrázek 11**).^{24,26,29} Tato syntéza je čtyřkroková. Nejprve byl připraven *N*-ferrocenftalimid (VII) reakcí komerčně dostupného bromferrocenu (VI) s ftalimidem za přítomnosti oxidu měďného a pyridinu. Suspenze byla 46 hodin refluxována. Přitom se změnila v roztok, který posléze zčernal. To indikovalo, že ferrocenová skupina nahradila ftalimidový vodík na dusíku. Po odpaření rozpouštědel byl odparek extrahován diethyletherem po dobu 5 hodin v Soxhletově extraktoru. Červený extrakt obsahující *N*-ferrocenylftalimid (VII) byl odpařen a surový produkt krystalizován z vroucího ethanolu. Krystalizací byly získány červené jehličkové krystaly v celkovém výtěžku 75 %. Což je více, než činí výtěžek uvedený v literatuře (60 %). To může být způsobeno zvýšením reakční doby o 22 hodin oproti původním 24 hodinám.

Následně byl krystalický *N*-ferrocenylftalimid (VII) suspendován v absolutním ethanolu.²⁷ Poté byl přidán hydrazin hydrát a směs byla v argonové atmosféře refluxována po dobu 4 hodin. Během refluxování směs změnila barvu z červené na oranžovou, což indikovalo vytvoření aminoferrocenu (XVIII) a hydrazidu kyseliny ftalové. Po ukončení byla reakční směs naředěna 100 ml vody a přelita do 500ml dělicí nálevky. Oranžový roztok byl extrahován etherem. Poté byla organická fáze vysušena stáním nad bezvodým síranem hořečnatým

a přefiltrována přes skládaný filtr. Vzniklý krystalický odparek byl získán ve výtěžku 75 %, což je opět více než v literatuře,²⁶ kde získali 68 %.

Aminoferrocen (**XVIII**) byl v argonové atmosféře rozpuštěn přidáním THF. Ke směsi byl přidán 1.5 ekvivalentu směsného anhydridu kyseliny octové a mravenčí. Během reakce roztok změnil barvu z oranžové na hnědou, což indikovalo navázání formylové skupiny (CHO) na atom dusíku za vzniku *N*-ferrocenylformamidu (**XIX**). Po 3 hodinách byla reakce ukončena přidáním vodného roztoku hydrogenuhličitanu sodného, který reaguje s přebytečným anhydridem kyseliny za vzniku oxidu uhličitého, vody a sodné soli kyseliny. Následně byla organická fáze oddělena od vodné pomocí dělicí nálevky. Po promytí organické fáze hydroxidem sodným a solankou (nasycený roztok chloridu sodného) byla ponechána stát nad síranem sodným pro zachycení přebytečné vlhkosti a posléze odpařena za sníženého tlaku. Surový produkt byl následně přečištěn chromatografií, kde jako stacionární fáze byl použit silikagel a jako mobilní fáze hexan a ethylacetát v poměru 1:1. Výtěžek reakce byl 87 %, což je více než v literatuře²⁹, kde získali 80 %. Zvýšení výtěžku může mít za následek změna v postupu, kde byl místo fenyl-formiátu a fenolu k acylaci použit anhydrid kyseliny octové a mravenčí.

Posledním krokem přípravy izokyanoferrocenu (**XX**) byla dehydratace *N*-ferrocenylformamidu (**XIX**) pomocí POCl₃ v přítomnosti triethylaminu jako báze. Ferrocenový formamid byl v argonové atmosféře rozpuštěn v chloroformu. K roztoku byl přidán v 3.3 ekvivalentním nadbytku triethylamin. Poté byl po kapkách a za stálého chlazení ledovou lázní, kvůli exotermnosti reakce, přidáván 1.1 ekvivalent chloridu fosforu. Následně byla reakce nechána probíhat několik hodin za laboratorní teploty. Během tohoto času roztok ztmavl, což indikovalo dehydrataci formamidové skupiny za vzniku izokyanoferrocenu (**XX**). Opět byla nasazena ledová lázeň a reakce byla ukončena přidáním roztoku hydrogenuhličitanu sodného, který rozložil přebytečný chlorid fosforu. Poté byla organická fáze oddělena od vodné pomocí dělicí nálevky. Organická fáze byla promyta roztokem hydrogenuhličitanu sodného a solankou, u které se nedalo dobře rozeznat rozhraní mezi vodnou a organickou fází. Kvůli tomu byl do směsi přidán další chloroform, který přechod mezi fázemi zvýraznil. Následně byla organická fáze vysušena stáním nad síranem hořečnatým a odpařena. Surový produkt byl přečištěn chromatografií. Jako stacionární fáze byl použit silikagel a jako mobilní fáze směs hexanu a diethyletheru v poměru 1:1. Výsledný výtěžek isokyanoferrocenu⁴¹ (**XX**) činil 65 %, což je méně než v literatuře,²⁹ kde byl uveden výtěžek 93 %. Snížený výtěžek může být způsoben

stářím dehydratačního činidla nebo použitím jiné báze (v původním článku byl použit diisopropylamin).²⁹

2.2. Příprava komplexů s orthopalladovanými ligandy

Prekurzorem výchozích orthopalladovaných komplexů byl dvojjaderný komplex s můstkujícími chloridovými ligandy a dvěma stabilizujícími C,N-chelatujícími ligandy, komplex di- μ -chlorido-bis{2-[(dimethylamino- κ N)methyl]fenyl- κ C¹}dipalladnatý, [PdCl(L^{NC})]₂ (**P**), kde L^{NC} označuje bidentátní chelatující skupinu Me₂NCH₂C₆H₄.

Výchozí komplex chlorido-{2-[(dimethylamino- κ N)methyl]fenyl- κ C¹}(trifenylfosfin)-palladnatý (**1**) byl připraven dle literatury^{42,43} prostým smísením stechiometrických množství trifenylfosfinu a komplexního prekurzoru [PdCl(L^{NC})]₂ ve formě chloroformových roztoků v argonové atmosféře. NMR spektra reakční směsi měřená po jedné hodině míchání ukázala kvantitativní vznik jediného produktu. Ve vzniklém komplexu je trifenylfosfin vázaný jako monodentátní fosfinový ligand (**schéma 1**). Následně byl roztok zkoncentrován a přikapán do pentanu. Vzniklá sraženina byla získána ve výtěžku 95 %, což je více než v literatuře,⁴³ kde uvádějí výtěžek 82 %.

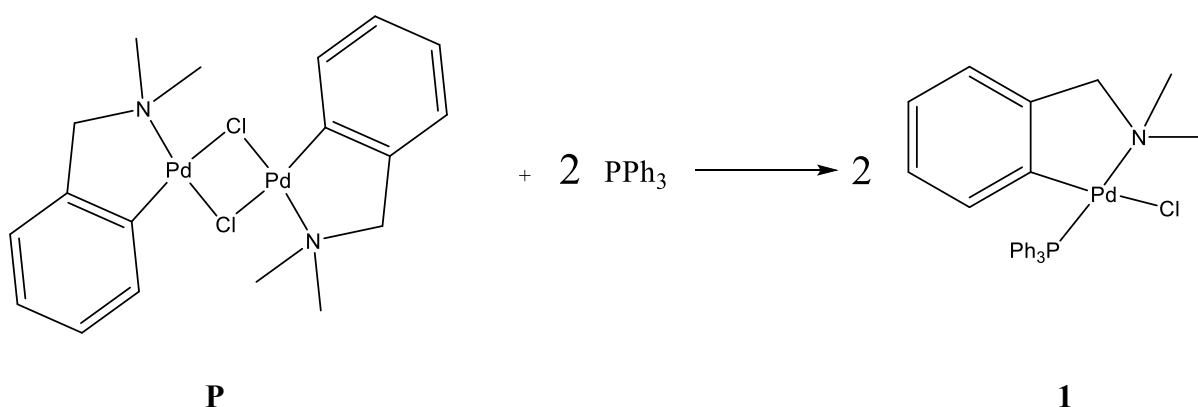


Schéma1: Příprava komplexu [PdCl(PPh₃)L^{NC}] (**1**)

Komplex chlorido-{2-[(dimethylamino- κ N)methyl]fenyl- κ C¹}(trimethylfosfin)-palladnatý (**2**) byl připraven obdobným postupem jako látka **1** přidáním 1.1 ekvivalentu trimethylfosfinu v podobě jeho 1 M roztoku v THF k suspenzi komplexního prekurzoru

$[\text{PdCl}(\text{L}^{\text{NC}})]_2$ v chloroformu v argonové atmosféře (**schéma 2**). Během reakce se ze suspenze stal čirý nažloutlý roztok, což indikovalo, že vznikl rozpustnější komplex, ve kterém je trimethylfosfin vázaný jako monodentátní fosfinový ligand. Po reakci byl roztok odpařen a následně byl surový produkt odpařen několikrát z chloroformu, aby se odstranil veškerý THF. Následně byla látka přečištěna chromatografií. Jako stacionární fáze byl použit silikagel a mobilní fází byla směs dichlormethanu a methanolu v poměru 75:1. Výtěžek izolovaného produktu byl 95 %.

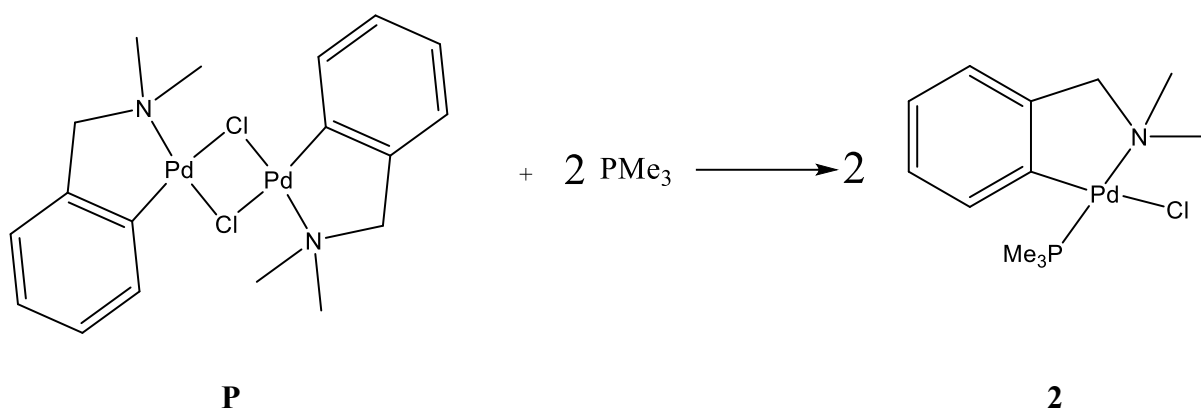


Schéma 2: Příprava komplexu $[\text{PdCl}(\text{PMe}_3)\text{L}^{\text{NC}}]$ (**2**)

2.3. Inzerční reakce

Látka **3** byla připravena inzercí izokyanoferrocenu (**XX**) do Pd–C vazby v orthopalladovaném komplexu **1**. Reakce byla provedena prostým smísením obou výchozích látek ve stechiometrickém množství v dichlormethanu jako rozpouštědle. Roztok během reakce změnil barvu ze světle oranžové na tmavě oranžovou (**schéma 3**). Vzniklá reakční směs byla analyzována pomocí NMR spekter, podle kterých vznikly i vedlejší produkty. Ty byly odstraněny chromatografií na silikagelu za použití směsi dichlormethanu a methanolu v poměru 10:1. Surový produkt se rozdělil na několik různě barevných pásů. První tmavě oranžový pás obsahoval produkt **3**, druhý světle oranžový pás obsahoval nezreagovaný izokyanoferrocen a třetí pás, který měl fialovou barvu a nejspíše obsahoval zoxidované vedlejší produkty, byl získán zvýšením polaroty mobilní fáze pomocí upravení poměru dichlormethanu k methanolu na 1:1. Z důvodu velmi malého množství tohoto polárního vedlejšího produktu nebylo možné blíže určit jeho povahu spektrálními metodami. Pás obsahující produkt byl odpařen na rotační

vakuové odparce a poskytl komplex **3** ve výtěžku 77 %. Krystaly vhodné pro rentgenostrukturní analýzu byly získány difúzí hexanu do roztoku komplexu **3** v ethyl-acetátu.

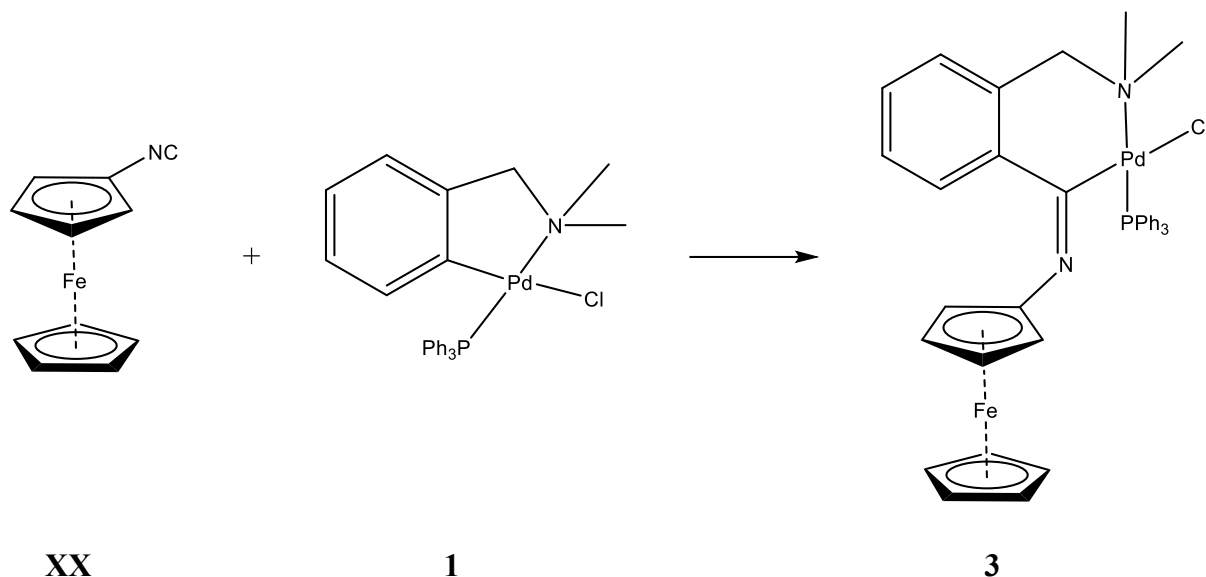


Schéma 3: příprava komplexu **3**

Látka **4** byla připravena podobně insercí izokyanoferrocenu (**XX**) do orthopalladovaného komplexu **2** (**schéma 4**). Reakce byla provedena stejným postupem jako v případě sloučeniny **3**. Roztok během reakce změnil barvu ze světle oranžové na tmavě oranžovou. Vzniklá reakční směs byla analyzována pomocí NMR a podle naměřených spekter opět neobsahovala jedinou látku, ale směs několika sloučenin. Proto bylo zvoleno čištění směsi pomocí chromatografie. Jako stacionární fáze byl použit silikagel a mobilní fází byl dichlormethan a methanol v poměru 20:1. Získaný produkt poskytl dva pásy a nečistoty, které zůstávaly na začátku kolony. První světle oranžový pás byl jímán a obsahoval produkt **4**. Druhý světle fialový pás nebyl charakterizován z důvodu velmi nízké koncentrace, ale nejspíše obsahoval zoxidované vedlejší produkty. Odpařením rozpouštědel na rotační vakuové odparce poskytlo čistý komplex **4** ve výtěžku 85 %. Krystalky použité pro rentgenostrukturní analýzu byly opět získány difúzí hexanu do roztoku komplexu **4** v ethyl-acetátu.

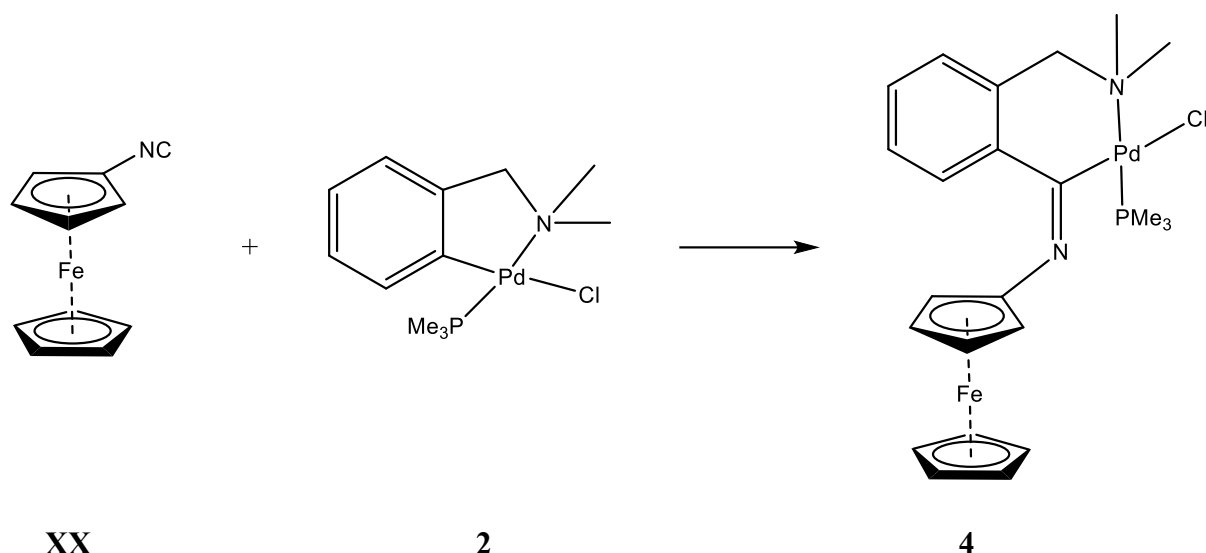


Schéma 4: Příprava komplexu **4**

2.4. Syntéza karbenových komplexů **5** a **6**

Komplex **5** byl připraven pomocí reakcí látky **3** s Meerweinovou solí (tedy $(\text{Me}_3\text{O})[\text{BF}_4]$) v suchém dichlormethanu v argonové atmosféře. Komplex **6** byl připraven stejným postupem z komplexu **4**. Přidáním alkylačního činidla k roztoku imidoylových komplexů začala reakční směs pomalu měnit barvu z oranžové na červenou, což indikovalo navázání methylové skupiny na atom dusíku pocházejícího z izokyanidové skupiny izokyanoferrocenu (**schéma 5**). Po uběhnutí 22 hodin byly reakční směsi zahuštěny odpařením na vakuové odparce a surové produkty poté přečištěny chromatografií na silikagelu. Mobilní fází byl dichlormethan a methanol v poměru 20:1. Surová směs se při chromatografii rozdělila na dva pásy a polární nečistoty, které zůstávaly na začátku kolony. První světle oranžový pás obsahoval nezreagovanou výchozí látku **3** nebo **4**, zatímco druhý červený pás obsahoval methylovaný produkt **5** nebo **6**. Eluát obsahující produkt byl odpařen na rotační vakuové odparce a tak byly získány karbenové komplexy **5** a **6** ve výtěžcích 80 %, resp. 84 %. V obou případech byly krystaly vhodné na rentgenostrukturní analýzu získány difúzí hexanu do roztoku komplexů v ethyl-acetátu.

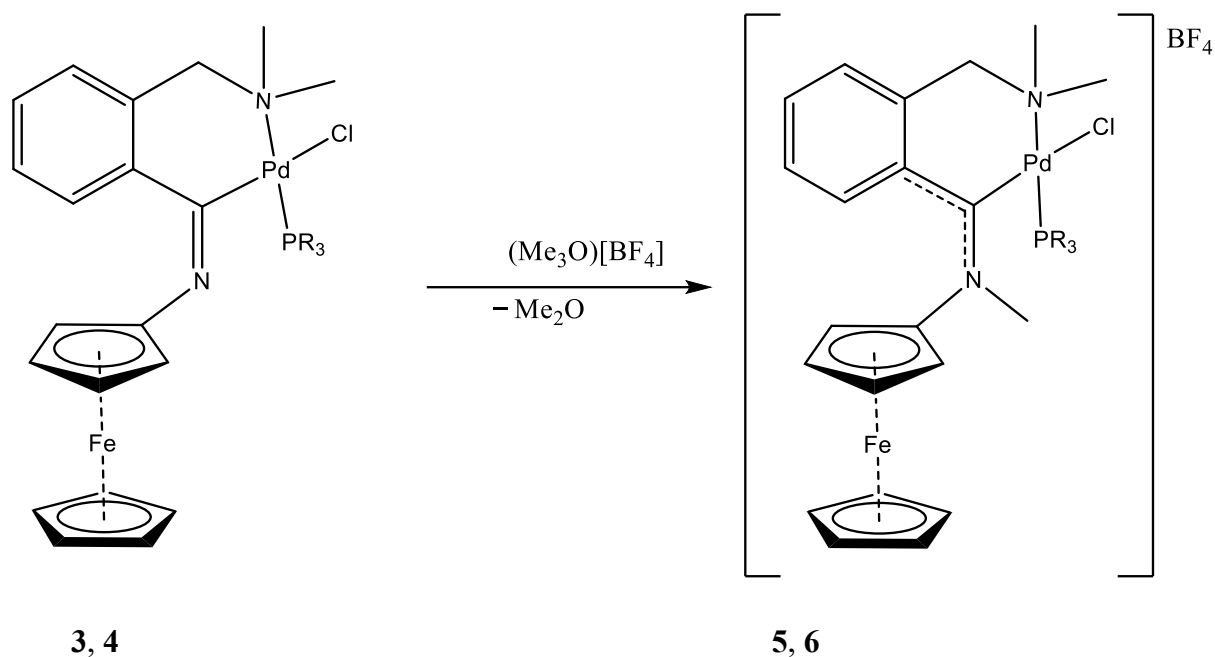


Schéma 5: Příprava karbenových komplexů **5** (R = Ph) a **6** (R = Me)

2.5. Spektra NMR

Jednou z nejdůležitějších metod pro potvrzení struktury a čistoty připravených látek byla spektroskopie nukleární magnetické rezonance,¹³ jež sleduje interakce magnetických momentů atomových jader s radiofrekvenčním zářením v magnetickém poli. V této práci byla využita NMR spektra jader ^1H , ^{13}C a ^{31}P . NMR spektra byla měřena v deuterovaném chloroformu nebo dichlormethanu s 0.2% příměsí referenční látky tetramethylsilanu. Standardem pro ^{31}P NMR spektra byla 85% kyselina fosforečná.

Spektra orthopalladovaného komplexu **1** takřka odpovídala literatuře.⁴⁰ Rozdíly jsou v multiplicitě signálů NMe_2 a NCH_2 , které jsou v literatuře popsány jako singlety, ale ve skutečnosti jde o dublety. V původním článku článku byla zřejmě použita nižší frekvence pro měření vodíkových spekter, a tak nedošlo k rozlišení signálů. Další, celkem velká odchylka je ve fosforovém spektru, kde literatura popisuje chemický posun 27.3 ppm, zatímco v mém experimentu byl stanoven 43.0 ppm.

2.5.1. NMR spektra látky **2**

^1H NMR spektrum látky **2** obsahuje intenzivní dublet v oblasti δ_{H} 1.6 ppm odpovídající devíti vodíkům, který náleží PMe_3 skupině. Štěpení na dublet je způsobeno spin-spinovou interakcí fosforu s vodíky přes dvě vazby ($^2J_{\text{PH}} = 10.7$ Hz). V oblasti δ_{H} 2.7 ppm se nachází další dublet s intenzitou šesti vodíků, které náleží skupině NMe_2 . Štěpení na dublet je opět způsobeno spin-spinovou interakcí fosforu s vodíkem, tentokrát ale přes čtyři vazby ($^4J_{\text{PH}} = 2.8$ Hz). Při δ_{H} 3.9 ppm se nachází dubletový signál s intenzitou odpovídající dvěma vodíkům patřící NCH_2 skupině. Znovu zde dochází k interakci fosfor-vodík přes čtyři vazby ($^4J_{\text{PH}} = 2.4$ Hz). Poslední signály se nacházejí v oblasti 6.9-7.1 ppm. Jedná se o multiplety s celkovou intenzitou čtyř vodíků patřící disubstituované fenylové skupině.

Uhlíková NMR spektra byla měřena metodou dekaplinku $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR, při kterém je ozařováním frekvencí odpovídající přechodům jader vodíku odstraněna heteronukleární interakce vodíků a uhlíku tím, že dochází k rychlým změnám spinového stavu atomů vodíku mezi $-1/2$ a $+1/2$. Ozařování vodíků vede k ustanovení nového rovnovážného stavu (= Nukleární Overhauserův efekt) a uhlíková magnetizace je navýšena o část vodíkové magnetizace, kvůli relaxačním procesům. To vede k tomu, že se zároveň zvýší poměr signál/šum v uhlíkovém spektru.

Ve ^{13}C NMR spektru látky **2** je štěpení signálů způsobeno spin-spinovou interakcí uhlíku s fosforem. V okolí δ_{C} 16.6 ppm se nachází dublet patřící PMe_3 skupině, který je štěpený fosforem přes jednu vazbu, a proto má nejvyšší J interakční konstantu ($^1J_{\text{PC}} = 33$ Hz). V okolí δ_{C} 50.1 ppm je pozorován signál dvou uhlíků skupiny NMe_2 štěpený fosforem na dublet přes tři vazby ($^3J_{\text{PC}} = 3$ Hz). Při δ_{C} 72.6 ppm se nachází signál uhlíku skupiny NCH_2 rovněž štěpený přes tři vazby fosforem na dublet ($^3J_{\text{PC}} = 4$ Hz). V rozmezí δ_{C} 123.1 až 124.2 ppm lze pozorovat singletové signály dvou uhlíků (CH) fenylové skupiny C_6H_4 . V oblasti δ_{C} 125.7 až 135.5 ppm se nacházejí dublety dvou uhlíků (CH) fenylové skupiny, které jsou štěpeny interakcí fosfor uhlík ($J_{\text{PC}} = 6$ Hz a $J_{\text{PC}} = 11$ Hz). Dále se ve spektru nacházejí signály kvarterních uhlíků, které mají malé štěpení na dublet. Při δ_{C} 148.8 ppm se nachází $\text{C}^{\text{ipso}}\text{-C}$ C_6H_4 ($J_{\text{PC}} = 2$ Hz) a signál s δ_{C} 151.2 ppm náleží poslednímu kvarternímu uhlíku $\text{C}^{\text{ipso}}\text{-Pd}$ ($J_{\text{PC}} = 4$ Hz).

V $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spektru látky **2** byl pozorován jediný singlet s chemickým posunem $\delta_{\text{P}} -2.9$ ppm.

2.5.2. NMR spektra látky **3**

^1H NMR spektrum látky **3** obsahuje dva dublety, které odpovídají dvěma diastereotopním methylovým skupinám NMe_2 skupiny. Je to důsledek inzerce izokyanoferrocenu a fixní geometrie vzniklé molekuly. Kvůli stínění inzerovaným izokyanoferrocenem se signál jedné methylové skupiny posunul z $\delta_{\text{H}} 2.8$ k $\delta_{\text{H}} 3.2$ ppm a druhý zůstal na stejné hodnotě jako v látce **1** ($\delta_{\text{H}} 2.8$). I v tomto případě jsou signály methylových skupin štěpeny fosforem přes 4 vazby ($^4J_{\text{PH}} = 1.7$ Hz). Dále přichází zajímavé štěpení signálu NCH_2 skupiny v okolí $\delta_{\text{H}} 3-4$ ppm. Zde dochází ke vzájemnému geminálnímu štěpení diastereotopních CH_2 vodíků, čemuž odpovídá charakteristicky vysoká interakční konstanta ($^2J_{\text{HH}} = 11.7$ Hz). Jeden z vodíků je dále štěpen na dublet dubletů díky interakci s atomem fosforu ($^4J_{\text{PH}} = 4.6$ Hz). Druhý z methylenových vodíků tuto interakci nevykazuje. V okolí $\delta_{\text{H}} 4.0-6.4$ se vyskytují signály ferrocenu. Pro monosubstituovaný cyklopentadienylový kruh se v této oblasti nacházejí tři charakteristické signály, protože i atomy vodíku na tomto kruhu jsou diastereotopní. Jeden signál s intenzitou dvou vodíků a dva signály s intenzitou jednoho vodíku odpovídají A a B vodíkům substituovaného kruhu C_5H_4 . Za tvar signálů ve formě virtuálního tripletu ($\delta_{\text{H}} = 3.9$ ppm, $J = 1.9$ Hz), jednoho virtuálního kvartetu ($\delta_{\text{H}} = 4.4$ ppm, $J = 1.8$ Hz) a jednoho multipletu ($\delta_{\text{H}} = 6.39-6.42$ ppm) je zodpovědné štěpení fosforem a zejména vzájemné štěpení atomů vodíku. Navíc je pozorován singlet odpovídající pěti vodíkům nesubstituovaného cyklopentadienyly.

Dále se ve spektru v rozmezí $\delta_{\text{H}} 5.7$ až 7.5 ppm vyskytuje široký dublet ($\delta_{\text{H}} = 5.7$ ppm, $J = 7.2$ Hz), triplet dubletů ($\delta_{\text{H}} = 7.1$ ppm, $J = 7.3, 1.9$ Hz) a multiplety náležející protonům fenylových skupin. Jsou zde pozorovány tři oddělené signály s intenzitami 1, 1 a 2 příslušející čtyřem vodíkům fenylové skupiny ligandu L^{NC} . Kromě toho jsou ve spektru pozorovány jednak dva široké nerozlišené multiplety odpovídající celkové intenzitě patnácti vodíků tří fenylových jader navázaných na fosfor.

Ve ^{13}C NMR spektru látky **3** je štěpení signálů znovu způsobeno spin spinovou interakcí uhlíku s fosforem. V okolí $\delta_{\text{C}} 48.6-51.0$ ppm se nacházejí dva signály methylových skupin NMe_2 štěpené fosforem ($^3J_{\text{PC}} = 2$ Hz). Při $\delta_{\text{C}} 65.7$ ppm se nachází signál uhlíku NCH_2 skupiny štěpený na dublet ($^3J_{\text{PC}} = 2$ Hz). Chemický posun tohoto signálu je vyšší než v látce **1**, to ukazuje na menší stínění. V okolí $\delta_{\text{C}} 61.9-69.7$ ppm se nachází jeden dubletový a čtyři singletové signály uhlíků cyklopentadienového kruhu. První je osamocený dubletový signál, který je pravděpodobně štěpený fosforem přes prostor ($J_{\text{PC}} = 2$ Hz) a náleží uhlíkům C_5H_5 . Dále

se v této oblasti nacházejí dvě dvojice singletových uhlíků při δ_C 66.2 ppm, 66.9 ppm, 69.1 ppm a 69.7 ppm CH skupin C_5H_4 . Při δ_C 104.7 ppm se nachází signál kvarterního uhlíku nesoucího dusík, $C^{ipso}\text{-N } C_5H_4$, který se kvůli rychlé relaxaci identifikuje velice špatně a ne vždy je ve spektru projeven. I tento signál je štěpen na dublet interakcí uhlíku s fosforem ($J_{PC} = 6$ Hz). Singlety fenylových uhlíků, CH C_6H_4 , se nacházejí při δ_C 121.90 ppm, 126.35 ppm, 128.94 ppm a 129.36 ppm. Při δ_C 130.3 až 134.7 ppm jsou pozorovány signály uhlíků fenylových skupin PPh_3 . Díky interakci atomu uhlíku s fosforem přes více vazeb je možné přiřadit jednotlivé uhlíky podle velikosti interakční konstanty J_{PC} . Se zvyšující se vzdáleností a počtu vazeb se obvykle snižuje interakční konstanta. Nejurčitěji lze přiřadit signál kvarterního uhlíku při δ_C 131.3 ppm, který je navázaný přímo na atom fosforu a jeho interakční konstanta je největší ($^1J_{PC} = 49$ Hz). Dále je také jednoznačně určitelný signál uhlíku v para poloze (δ_C 130.3 ppm), který je nejvíce vzdálený od fosforu a má interakční konstantu $^4J_{PC} = 2$ Hz. Uhlíky v meta (δ_C 127.8 ppm) a ortho (δ_C 134.7 ppm) polohách se příliš interakční konstantou neliší ($^3J_{PC} = 11$ Hz, $CH^{meta} PPh_3$, $^2J_{PC} = 12$ Hz, $CH^{ortho} PPh_3$). Kvarterní uhlíky fenylové skupiny ligandu L^{NC} mají chemický posun δ_C 131.0 a 144.0 ppm, druhý jmenovaný je rozštěpený na dublet ($J_{PC} = 8$ Hz) a tak se dá snadno určit jako $C^{ipso}\text{-C } C_6H_4$. Poslední kvarterní uhlík ($C^{ipso}\text{-Pd}$) se nachází při δ_C 190.3 ppm a je rozštěpený na dublet ($J_{PC} = 2$ Hz).

V ^{31}P NMR spektru se nachází znovu jediný signál, který je více stíněný než v látce **1**, kvůli inzerovanému izokyanoferrocenu. Hodnota posunu se změnila z δ_P 43.0 ppm na δ_P 26.5 ppm.

2.5.3. NMR spektra látky **4**

1H NMR spektrum látky **4** obsahuje v okolí δ_H 1 ppm dubletový signál PMe_3 , který je oproti spektru látky **2** posunutý k nižším hodnotám chemického posunu (δ_H 1.2 ppm). To zapříčiňuje nainzerovaný izokyanoferrocen, který zvyšuje stínění devíti vodíků v PMe_3 skupině. Methylové skupiny NMe_2 skupiny jsou opět diastereotopní a jeden signál má větší chemický posun oproti výchozí látce **2**. Je posunut kvůli stínění nainzerovaného izokyanoferrocenu z hodnoty 2.7 ppm na hodnotu 3.1 ppm. Oba signály jsou opět štěpeny fosforem přes 4 vazby ($^4J_{PH} = 1.9$ Hz a $^4J_{PH} = 2.0$ Hz). V okolí 3.0-3.7 ppm jsou píky odpovídající skupině NCH_2 , která podléhá stejnému štěpení jako v případě látky **3** ($^2J_{HH} = 11.7$ Hz). V okolí 4.2-6.2 ppm se vyskytují signály ferrocenu. Jde o čtyři signály s intenzitami

odpovídajícími 1H a se štěpením na multiplety (δ_{H} 4.18-4.22 ppm). Jeden z nich je ve spektru překryt signálem pěti vodíků nesubstituovaného cyklopentadienylového kruhu. Ostatní signály skupiny C_5H_4 jsou triplet dubletů (δ_{H} 4.3 ppm, $J = 2.6, 1.5$ Hz), dublet tripletů (δ_{H} 4.7 ppm, $J = 2.6, 1.4$ Hz) a dublet kvartetů (δ_{H} 6.2 ppm, $J = 2.6, 1.3$ Hz). Toto štěpení je opět způsobeno vzájemným štěpením diastereotopických vodíků substituovaného cyklopentadienyly a také štěpením v důsledku interakce fosfor-vodík. Singletový signál ferrocenu s intenzitou pěti vodíků náležející skupině C_5H_5 se vyskytuje při δ_{H} 4.2 ppm. Dále jsou v okolí 7.0-7.4 ppm pozorovány čtyři oddělené signály příslušející vodíkům navázaných na fenylu ligandu L^{NC} se štěpením na dublet dubletů (δ_{H} 7.0 ppm, $J = 7.4, 1.2$ Hz), široký dublet (δ_{H} 7.2 ppm, $J = 6.8$ Hz), triplet dubletů (δ_{H} 7.2 ppm, $J = 7.5, 1.3$ Hz) a další triplet dubletů (δ_{H} 7.4 ppm, $J = 7.4, 1.2$ Hz)

Ve ^{13}C NMR spektru látky **4** je štěpení signálů znovu způsobeno spin-spinovou interakcí uhlíku s fosforem. Signál ligandů PMe_3 se nachází na téměř stejném místě a se skoro stejnou interakční konstantou ($J_{\text{PC}} = 32$ Hz) jako u látky **2**, malé posunutí k nižším hodnotám ($\delta_{\text{C}} = 16.4$ ppm) je způsobeno vyšším stíněním díky inzerci izokyanoferrocenu. V okolí δ_{C} 48.1-51.2 ppm se nacházejí dva signály dvou uhlíků skupiny NMe_2 štěpené fosforem na dublet ($^3J_{\text{PC}} = 2$ Hz) a při δ_{C} 65.7 ppm je pozorován signál skupiny NCH_2 s podobným štěpením ($^3J_{\text{PC}} = 2$ Hz). V okolí δ_{C} 60.5-69.6 ppm se nachází jeden dubletový a čtyři singletové signály CH uhlíků ferrocenové skupiny. První je intenzivní dubletový signál (δ_{C} 60.4 ppm), který je štěpený fosforem přes prostor ($J_{\text{PC}} = 3$ Hz) a přísluší skupině C_5H_5 . Dále se nacházejí dvě dvojice singletových uhlíků substituovaného cyklopentadienyly při δ_{C} 66.2 ppm, 66.9 ppm, 69.1 ppm, 69.7 ppm. Nakonec u δ_{C} 106.8 ppm se nachází signál kvarterního uhlíku $\text{C}^{\text{ipso-N}} \text{C}_5\text{H}_4$ štěpený na dublet interakcí atomu uhlíku s fosforem ($J_{\text{PC}} = 6$ Hz). Singlety fenylových uhlíků, CH C_6H_4 , se nacházejí u δ_{C} 121.36 ppm, 126.44 ppm, 129.48 ppm a 129.68 ppm, zatímco kvarterní uhlíky fenylové skupiny mají chemický posun δ_{C} 132.1 a 145.1 ppm. Druhý jmenovaný je štěpený na dublet ($J_{\text{PC}} = 8$ Hz) a tak se dá snadno přiřadit jako $\text{C}^{\text{ipso-C}} \text{C}_6\text{H}_4$, který je blíže fosforovému atomu. Poslední kvarterní uhlík ($\text{C}^{\text{ipso-Pd}}$) se nachází při δ_{C} 191.7 ppm a je rozštěpený na dublet, interakcí atomu uhlíku s atomem fosforu přes dvě vazby ($^2J_{\text{PC}} = 3$ Hz).

V ^{31}P NMR spektru se pozoruje znovu jediný signál, který je více stíněný než v látce **2** i látce **3** kvůli inzerovanému izokyanoferrocenu a methylovým skupinám navázaných na atomu fosforu. Hodnota chemického posunu se změnila z $\delta_{\text{P}} -2.9$ ppm na $\delta_{\text{P}} -4.2$ ppm. Zde je viditelné, že izokyanoferrocen již tolik k stínění nepřidává, jako tomu bylo u látky **3**.

2.5.4. NMR spektra látky **5**

^1H NMR spektrum látky **5** obsahuje dva dublety NMe_2 skupiny, které se nacházejí na stejných místech (δ_{H} 2.8 ppm a 3.2 ppm) jako ve spektru látky **3**, ale s větší interakční konstantou ($^4J_{\text{PH}} = 2.4$ Hz a 2.8 Hz). U skupiny NCH_2 se zvýšily interakční konstanty a snížilo se stínění, chemický posun signálu štěpeného na dublet dubletů ($^2J_{\text{HH}} = 12.4$, $^4J_{\text{PH}} = 6.5$ Hz) se změnil z δ_{H} 3.06 ppm na δ_{H} 3.37 ppm a pro vodík štěpený pouze geminální interakcí ($^2J_{\text{HH}} = 12.4$ Hz) z δ_{H} 3.71 ppm na δ_{H} 3.44 ppm. Je to důsledek methylace atomu dusíku z izokyanidové skupiny ferrocenu. Signál této methylové skupiny, $\text{CH}_3\text{-N}$, se nachází u δ_{H} 3.41 ppm. V rozmezí δ_{H} 4.3-6.9 ppm se vyskytuje pět signálů ferrocenu. Pro substituovaný cyklopentadienylový kruh v této oblasti vystupují místo tří čtyři charakteristické signály, které jsou oproti látce **3** méně stíněny a štěpeny na dva triplety dubletů (δ_{H} 4.3 ppm, 4.4 ppm, $J = 2.7$, 1.3 Hz, $J = 2.7$, 1.1 Hz), jeden dublet tripletů (δ_{H} 4.5 ppm, $J = 2.7$, 1.3 Hz) a jeden dublet kvartetů (δ_{H} 6.9 ppm, $J = 2.5$, 1.2 Hz). Dále se v této oblasti nachází singletový signál s intenzitou pěti vodíků nesubstituovaného cyklopentadienylového kruhu. V rozmezí δ_{H} 5.8 ppm až 7.6 ppm se vyskytují multiplety a jeden dublet náležející protonům fenylových skupin, rozlišitelný je pouze dubletový signál ($J = 7.5$ Hz) vodíku z C_6H_4 skupiny ležící při δ_{H} 5.8 ppm. V okolí δ_{H} 7.3 ppm až 7.58 ppm se nachází veliký nerozlišitelný multiplet s intenzitou patnácti vodíků fenylových skupin navázaných na fosfor a tři vodíků navázaných na fenyly ligandu L^{NC} .

Ve ^{13}C NMR spektru látky **5** je štěpení signálů znovu způsobeno spin-spinovou interakcí uhlíku s fosforem. V okolí δ_{C} 47.7 ppm se nachází signál uhlíku skupiny $\text{CH}_3\text{-N}$. Signály NMe_2 a NCH_2 skupin se nalézají u vyšších chemických posunů a s nižšími interakčními konstantami než ve výchozí látce **3**: skupina NMe_2 – δ_{C} 49.2 a 51.7 ppm ($^3J_{\text{PC}} = 3$ Hz) a NCH_2 – δ_{C} 66.4 ppm ($^3J_{\text{PC}} = 3$ Hz). V oblasti δ_{C} 64.6-71.1 ppm je pozorován jeden dubletový a čtyři singletové signály uhlíků cyklopentadienylového kruhu. První je osamocený dublet CH uhlíku C_5H_4 při δ_{C} 64.6 ppm, který je štěpený fosforem ($J_{\text{PC}} = 4$ Hz). Signály dalších CH vodíků v C_5H_4 se nacházejí při δ_{C} 66.2 ppm, 68.9 ppm, 70.2 ppm, zatímco signál C_5H_5 lze nalézt při δ_{C} 71.1 ppm. Všechny signály jsou posunuty k vyšším hodnotám chemického posunu. To značí, že jsou méně stíněny, až na uhlík ve vzdálenosti δ_{C} 66.2 ppm, ten zůstává na stejné hodnotě jako v látce **3**. Jediné velké změny oproti látce **3** lze nalézt ve štěpení a chemických posunech kvarterních uhlíků. Signál $\text{C}^{\text{ipso}}\text{-N}$ C_5H_4 není štěpen na dublet jako v látce **3** a je o něco silněji stíněn (posunut z hodnoty δ_{C} 104.7 ppm, kterou měl v látce **3**, k δ_{C} 103.5 ppm). Singlety fenylových uhlíků L^{NC} , CH C_6H_4 , se nacházejí u δ_{C} 121.12 ppm, 130.31 ppm, 130.50 ppm a 131.52 ppm.

Kvarterní uhlíky fenylové skupiny mají chemický posun δ_C 129.8 a 139.4 ppm, druhý jmenovaný je rozštěpený na dublet ($J_{PC} = 2$ Hz), a tak se dá snadno přiřadit jako $C^{\text{ipso}}\text{-C C}_6\text{H}_4$, který je blíže fosforovému atomu. V oblasti δ_C 128.8 až 134.5 ppm se nacházejí signály uhlíků fenylových skupin PPh_3 , které je možné znovu přiřadit na základě velikostí interakčních konstant J_{PC} , stejně jako u látky **3**. Jistě je možné určit signál kvarterních uhlíků při δ_C 128.8 ppm, jehož interakční konstanta je největší ($^1J_{PC} = 54$ Hz). Dále je také jednoznačně identifikovatelný signál para uhlíků (δ_C 132.3 ppm), které jsou nejvzdálenější od fosforu a mají interakční konstantu $^4J_{PC}$ pouze 3 Hz. Meta (δ_C 129.0 ppm) a ortho (δ_C 134.5 ppm) uhlíky se interakční konstantou neliší ($^3J_{PC} = 11$ Hz, $\text{CH}^{\text{meta}} \text{PPh}_3$, $^2J_{PC} = 11$ Hz, $\text{CH}^{\text{ortho}} \text{PPh}_3$). S přiřazením proto pomohla 2D NMR spektra. Poslední kvarterní je $C^{\text{ipso}}\text{-Pd}$, který je v látce **5** štěpen na dublet ($J_{PC} = 2$ Hz) podobně jako v látce **3**, je výrazně méně stíněný a změnil posun z hodnoty δ_C 190 ppm na hodnotu δ_C 227 ppm, která je typická pro karbenové uhlíky.

Podle očekávání se v ^{31}P NMR spektru nachází jediný signál. Je více stíněný než v látce **3**. Hodnota chemického posunu se při methyloaci změnila z δ_P 26.5 ppm na δ_P 25.1 ppm.

2.5.5. NMR spektra látky **6**

^1H NMR spektrum látky **6** obsahuje dublet PMe_3 , který je posunutý k vyšším hodnotám chemického posunu (δ_H 1.3 ppm) a má vyšší interakční konstantu ($^2J_{PH} = 12.0$ Hz) než v látce **4**. Dva dublety (δ_H 2.7 ppm, 3.04 ppm) skupiny NMe_2 mají stejný chemický posun a vyšší interakční konstantu než látka **4**. U skupiny NCH_2 při přechodu od **4** k **6** se snížilo stínění: posun signálu štěpeného na dublet dubletů z δ_H 3.04 ppm na δ_H 3.29 ppm a také se zvýšila interakční konstanta z $^2J_{HH} = 11.7, 4.7$ Hz na $^2J_{HH} = 12.4, 6.4$ Hz. Pro vodík štěpený pouze geminální interakcí na dublet ($^2J_{HH} = 12.4$ Hz) se posun změnil z δ_H 3.67 ppm na δ_H 3.43 ppm. Opět jde o důsledek methyloace inzerované izokyanidové skupiny. Signál methylové skupiny $\text{CH}_3\text{-N}$ se nachází u δ_H 3.95 ppm a v oblasti δ_H 4.4-6.5 ppm se vyskytuje pět signálů ferrocenové skupiny. Konkrétně jde o čtyři signály s intenzitami jeden vodík a se štěpením na dva triplety dubletů (δ_H 4.6 ppm, $J = 2.7, 1.4$ Hz a δ_H 4.7 ppm, $J = 2.7, 1.3$ Hz), dublet tripletů (δ_H 5.0 ppm, $J = 2.8, 1.4$ Hz) a dublet kvartetů (δ_H 6.5 ppm, $J = 2.6, 1.3$ Hz). Singletový signál C_5H_5 se vyskytuje při δ_H 4.4 ppm. Dále se ve spektru v rozmezí δ_H 7.2 až 7.6 ppm nacházejí signály náležející protonům fenylové skupiny L^{NC} , které jsou posunuty k vyšším chemickým

posunům oproti látce **4**. Dalším rozdílem je změna multiplicity prvního signálu, který byl v látce **4** pozorován jako dublet dubletů a v látce **6** se z něho stal široký dublet.

Ve ^{13}C NMR spektru látky **6** je patrné štěpení signálů v důsledku spin-spinové interakce uhlíku s fosforem. Skupina PMe_3 je posunuta k nižším hodnotám chemického posunu (z δ_{C} 16.4 ppm na δ_{C} 15.8 ppm) a vykazuje výraznější štěpení (z $^1J_{\text{PC}} = 32$ Hz na $^1J_{\text{PC}} = 37$ Hz) než v případě látky **4**. Signál $\text{CH}_3\text{-N}$ se nachází při δ_{C} 48.3 ppm a u δ_{C} 48.6 ppm a δ_{C} 51.7 ppm lze najít dva signály skupiny NMe_2 štěpené fosforem na dublety přes tři vazby ($^3J_{\text{PC}} = 3$ Hz). Při δ_{C} 66.3 ppm se nachází signál NCH_2 skupin, která je stíněna méně než v látce **4**. V rozmezí δ_{C} 64.9-71.2 ppm se nachází jeden dubletový a čtyři singletové uhlíky cyklopentadienylového kruhu. První je dublet náležející uhlíkům C_5H_5 (δ_{C} 64.9 ppm) štěpený fosforem přes prostor ($J_{\text{PC}} = 5$ Hz). Dále se vyskytují dvě dvojice singletů CH skupin v C_5H_4 při δ_{C} 66.26 ppm, 68.41 ppm, 70.64 ppm a 71.17 ppm. Při δ_{C} 105.1 ppm se nachází signál kvarterního uhlíku $\text{C}^{\text{ipso}}\text{-N}$ C_5H_4 štěpený na dublet interakcí atomu fosforu s uhlíkem ($J_{\text{PC}} = 2$ Hz). Singlety fenylových uhlíků ligandu L^{NC} , CH C_6H_4 , jsou pozorovatelné při δ_{C} 121.4 ppm, 130.2 ppm, 130.9 ppm a 131.5 ppm. Kvarterní uhlíky fenylové skupiny mají chemický posun δ_{C} 130.1 ppm a 140.0 ppm, druhý jmenovaný je rozštěpený na dublet ($J_{\text{PC}} = 2$ Hz), a tak se dá přiřadit $\text{C}^{\text{ipso}}\text{-C}$ C_6H_4 , který je blíže fosforovému atomu. Poslední kvarterní uhlík ($\text{C}^{\text{ipso}}\text{-Pd}$) se nachází u δ_{C} 229.5 ppm a je rozštěpený na dublet interakcí atomu uhlíku s atomem fosforu přes dvě vazby ($^2J_{\text{PC}} = 2$ Hz).

V ^{31}P NMR spektru se nachází jediný singlet, který je méně stíněný než v látce **4**. Hodnota posunu se změnila z δ_{P} -4.2 ppm na δ_{P} -0.2 ppm.

2.6. Hmotnostní spektrometrie

Získané komplexy byly charakterizovány hmotnostní spektroskopií. Hmotnostní spektrometrie dnes patří k jedné z nejrychleji se rozvíjejících strukturně-analytických metod. Touto metodou lze v závislosti na použité ionizační metodě stanovit poměr hmotnosti a náboje (m/z) buď dané nabitě molekuly, nebo jejího aduktu či fragmentu. Ionizace molekul proběhla tzv. jemnou ionizační metodou – elektrosprejem (MS ESI+) za atmosférického tlaku. K ionizaci dochází v nebulizéru, což je rozprašovač, ve kterém v gradientu elektrického pole prochází jednou kapilárou kapalina se vzorkem a druhou inertní plyn, který kapalinu rozpraší, aby byla zvýšena hustota nábojů. Tak se kapičky ještě tzv. dosuší tím, že jdou proti proudu dusíku. Dojde k tomu, že se náboje v kapičkách natolik přiblíží, že dojde k roztržení kapičky a separaci iontů.

Ve spektrech komplexů **1-4** byly shodně pozorovány pouze signály $[M - Cl]^+$ a u karbenů **5** a **6** zase ionty $[M - BF_4]^+$, které potvrzují navržené struktury látek.

2.7. Infračervená spektroskopie

Infračervená spektroskopie je metoda, která se hojně využívala pro zjišťování struktur látek. I v dnešní době má své významné místo mezi strukturně-analytickými metodami. Oblíbenost si udržela hlavně díky nízké ceně a jednoduchosti. Principem metody je měření závislosti intenzity absorpce infračerveného záření na jeho vlnočetu (obvykle měřeno v rozsahu od 4000 do 400 cm^{-1}). Oblast od 4000 do 1400 cm^{-1} se nazývá oblastí charakteristických skupin a spadají do ní vibrace některých polárních vazeb O–H, C=O, N–H, C–H, C=C apod. V oblasti od 1400 do 400 cm^{-1} , označované jako oblast otisků prstů, dochází k vibracím skeletu molekul. Pro každou organickou molekulu jsou vibrační pásy v této oblasti jedinečné a obvykle jen obtížně přiřaditelné.

V této práci bylo k měření infračervených spekter využito metody difúzní reflexe DRIFTS (= Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy). Jedná se o metodu vhodnou pro pevné látky, především práškové vzorky. Vzorky je možné analyzovat buď přímo, nebo v matrici z neabsorbujícího materiálu. V této práci byl jako matrice použit bromid draselný. Rozmělněním vzorku v bromidu draselném se zvyšuje podíl difúzní složky odraženého záření tím, že se prodlužuje dráha paprsku. To je důležité, neboť část infračerveného záření je na povrchu vzorku zrcadlově odražena, aniž by došlo k absorpci, druhá část paprsku je vzorkem absorbována a poté z něj opět vystupuje.

Ve spektrech látek **1** a **2** byly identifikovány pásy přiřaditelné vibracím C=C, C-Cl a C-C vazeb. U látek **3** až **6** byly ještě navíc určeny vibrace izokyanidové skupiny (NC) a u látek **5** a **6** vibrace aniontu $[BF_4]^-$, který má velký rozšířený pás nacházející se v okolí 1000-1100 cm^{-1} . Polohy maxim pásů u jednotlivých látek jsou uvedeny v **Tabulce 1**.

Tabulka 1: Polohy maxim vibračních pásů C=C, NC, C-Cl, C-C a [BF₄]⁻ v látkách**1- 6**

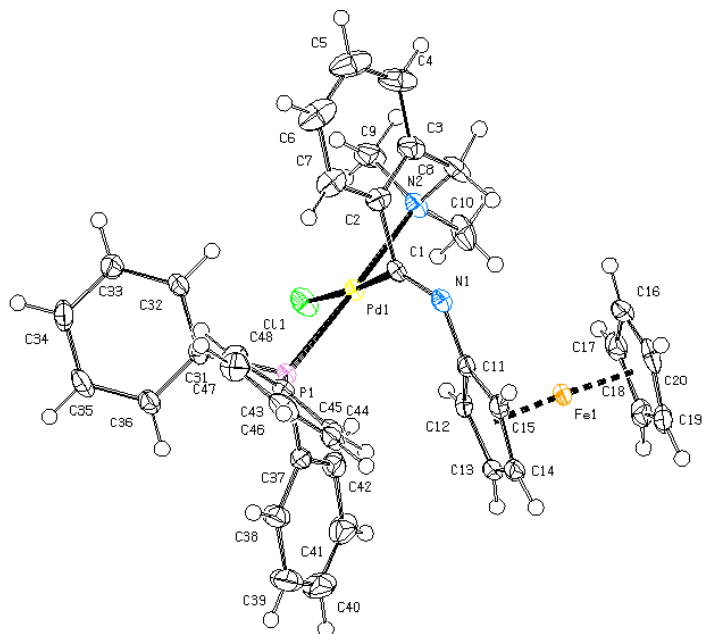
Látka	1	2	3	4	5	6
ν / cm^{-1} (C=C)	1579	1577	1571	nenalezen	1574	nenalezen
ν / cm^{-1} (NC)	–	–	1606	1586	1557	1552
ν / cm^{-1} (C-Cl)	695	752	694	763	694	770
ν / cm^{-1} (C-C)	1097	959	1094	968	nenalezen	nenalezen
ν / cm^{-1} ([BF ₄] ⁻)	–	–	–	–	1054	1062

Vyšší vlnočety znamená vyšší energii, a tedy i pevnější vazbu. Tento fakt je dobře viditelný u izokyanidové skupiny inzerovaného ferrocenu. V látce **3** a **4** má příslušná vibrace vyšší energii než v látce **5** a **6**, kde je na dusík navázaná methylová skupina, která oslabuje jeho vazbu s uhlíkem, což koresponduje se sníženým elektronovým stíněním kvarterního uhlíku izokyanidové skupiny pozorovaným v NMR spektrech.

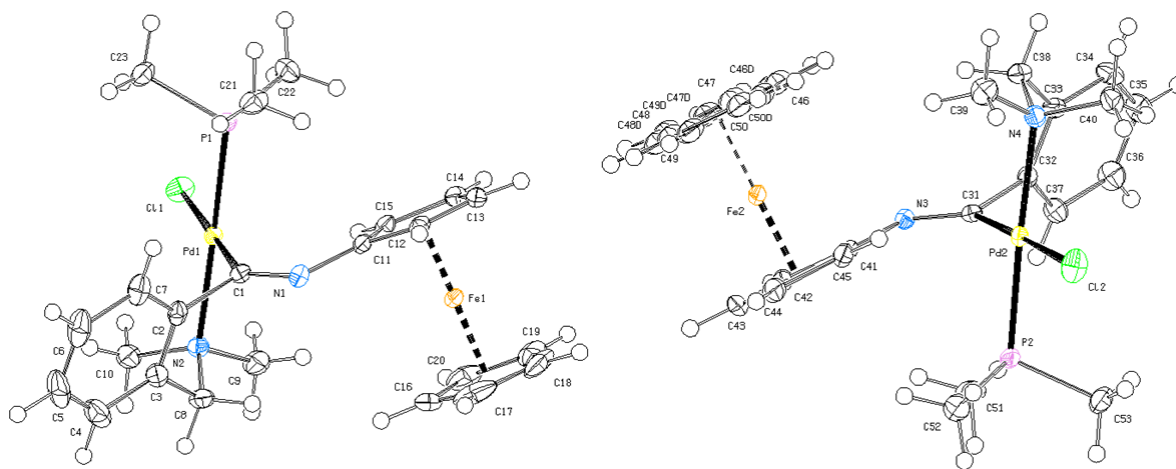
2.8. Rentgenostrukturní analýza

Jedná se o nejpřesnější metodou pro určení struktury látek v pevné fázi. Měří se pomocí difrakce rentgenového záření na monokrystalu. V této práci byla zjištěna struktura komplexů **3**, **4**, **5** a **6**. Výchozí komplexy **1** a **2** nebyly měřeny. Bližší informace o přípravě monokrystalů, průběhu měření, zpracování dat a upřesňování struktur jsou uvedeny v experimentální části této práce.

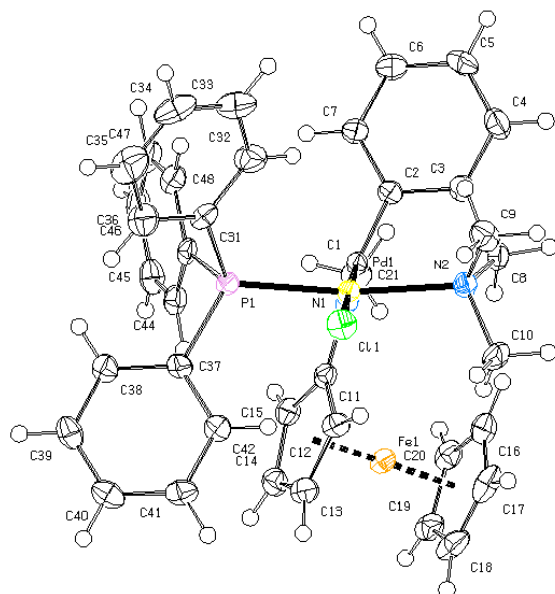
Komplexy **3**, **5** a **6** (**obrázek 18**, **20** a **21**) vykrytalizovaly v monoklinické krystalové soustavě (*P2₁/c*), zatímco komplex **4** (**obrázek 19**) vykrytalizoval v triklinické krystalové soustavě (*P-1*) a byly v jeho struktuře nalezeny dvě strukturně nezávislé jednotky. Jedna z nich přitom vykazuje neuspořádanost nesubstituovaného cyklopentadienového kruhu, který byl modelován do dvou poloh.



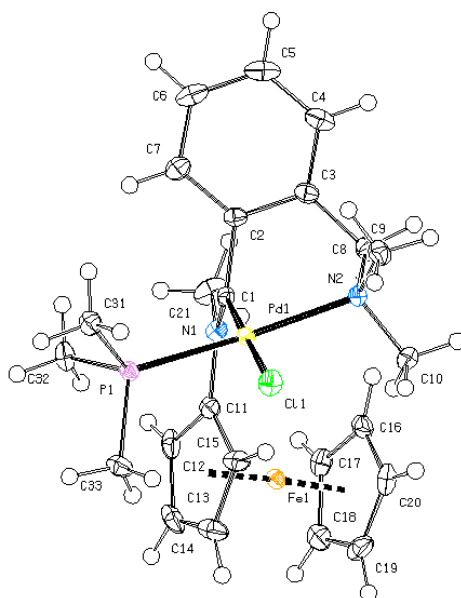
Obrázek 18: Struktura komplexu **3** s elipsoidy teplotního pohybu na 50% hladině pravděpodobnosti.



Obrázek 19: Dvě nezávislé strukturální jednotky ve struktuře látky **4**. A elipsoidy teplotního pohybu odpovídající 50% hladině pravděpodobnosti.



Obrázek 20: Komplex **5** s elipsoidy teplotního pohybu na 50% hladině pravděpodobnosti.
Pro přehlednost byl vynechán ion $[\text{BF}_4]^-$.



Obrázek 21: Komplex **6** s elipsoidy teplotního pohybu na 50% hladině pravděpodobnosti.
Pro přehlednost byl vynechán ion $[\text{BF}_4]^-$.

Vybrané vazebné úhly a vzdálenosti, které popisují geometrii iminových komplexů jsou uvedeny v **tabulce 2**. Rozdíly ve vazebných vzdálenostech nejsou velké, liší se pouze v setinách Ångströmu. Vazba Pd–C1 je dle očekávání v obou komplexech nejdelší, její délka činí 2.41 Å. Následuje vazba P–Pd. K délce této vazby 2.27 Å u komplexu **3** přispívají větší substituenty na fosforu v podobě třech fenylů oproti třem methylům u komplexu **4**, kde vazebná délka činí 2.25 Å. V případě vazby Pd–N2 rozhoduje o délce vazby natočení fenylové skupiny ligandu L^{NC}. U komplexu **3** je délka vazby 2.20 Å a u komplexu **4** je 2.21 a 2.20 Å. Vzdálenosti vazby Pd–C1 se výrazně neliší, nejdelší je u komplexu **3**, kde má hodnotu 1.99 Å a u komplexu **4** v molekule **1** a **2** má velikost 1.98 Å a 1.97 Å. U vazby C1–N1 jsou drobné odchylky způsobené velikostí substituentů na fosforu i u komplexu **3**, kde je velký substituent PPh₃, je vazba nejkratší (1.27 Å) a u komplexu **4** je tato vazba jen o málo delší a dosahuje délky 1.28 Å.

Dále jsou v **tabulce 2** uvedeny vazebné úhly v okolí palladia komplexu **3** a **4**. I zde je patrný vliv substituentů, který způsobuje velké odchylky od teoretických 90°. Úhly C11–Pd–P a P–Pd–C1 jsou u komplexu **3** větší (90.4°, 94.4°) než u komplexu **4** (87.9°, 92.2°, resp. 88.8°, 90.6°). Dále úhly C1–Pd–N2 a C1–Pd–N2 jsou u komplexu **3** ostřejší (89.5°, 85.6°) než u komplexu **4** (92.5°, 87.5°, resp. 93.5°, 87.3°). Součet všech úhlů mezi ligandy je roven 359.93° pro **3** a 360.00° a 360.13° pro **4**, což nicméně poukazuje na planární uspořádání v okolí palladia.

Úhel Pd–C1–N1 má největší velikost ze všech úhlů okolo uhlíku C1. V komplexu **3** má hodnotu 134.0° a v komplexu **4** dosahuje hodnoty 133.4°, resp. 132.2°. Další úhel v pořadí je Pd–C1–C2, který má hodnotu 107.3° v komplexu **3** a 107.8°, resp. 108.4° v komplexu **4**. Nejmenší úhel v okolí uhlíku C1 je úhel C2–C1–N1, který má hodnotu 117.6° v komplexu **3** a 118.4°, resp. 119.2° v komplexu **4**. Součet všech vnitřních úhlů je roven 358.9° pro látku **3** a 359.56° a 359.75° pro látku **4**, což opět poukazuje na planární uspořádání v okolí uhlíku C1.

Torzni úhel C2–C1–N1–C11, dále označovaný jako τ , je v komplexech **3** a **4** takřka stejný, má hodnotu okolo 177°, což odpovídá střídavé antiperiplanární konformaci na vazbě C1–N1.

Tabulka 2: Vybrané vazebné vzdálenosti a úhly pro iminové komplexy **3** a **4**

Délka vazby [Å]			
Vazba	Komplex 3	Komplex 4 ^a	
		molekula 1	molekula 2
Pd1–Cl1	2.4156(7)	2.4122(5)	2.4156(6)
Pd1–P1	2.2657(8)	2.2513(5)	2.2495(5)
Pd1–N2	2.201(2)	2.2098(14)	2.2021(14)
Pd1–C1	1.986(3)	1.9788(16)	1.9723(16)
C1–N1	1.265(3)	1.274(2)	1.2776(19)
Velikost úhlu [°]			
Úhel	Komplex 3	Komplex 4 ^a	
		molekula 1	molekula 2
Cl1–Pd1–P1	90.39(3)	87.88(2)	88.82(2)
Cl1–Pd1–N2	89.51(6)	92.50(4)	93.45(4)
P1–Pd1–C1	94.39(7)	92.16(5)	90.60(5)
C1–Pd1–N2	85.64(9)	87.46(6)	87.26(6)
Pd1–C1–N1	134.0(2)	133.37(12)	132.18(12)
Pd1–C1–C2	107.26(17)	107.77(10)	108.36(10)
C2–C1–N1	117.6(2)	118.42(14)	119.21(14)
C1–N1–C11	123.3(2)	122.65(13)	122.12(13)
τ^b	-176.2(2)	176.28(13)	-177.26(13)

^a komplex **4** obsahuje v základní buňce dvě nezávislé molekuly

^b τ značí torzní úhel C2–C1–N1–C11

Vybrané vazebné úhly a vzdálenosti, které popisují geometrii karbenových komplexů **5** a **6** jsou shrnuty v **tabulce 3**. Vazba Pd–Cl je opět dle očekávání v obou komplexech nejdelší, její délka činí 2.36 Å. Vazba P–Pd je opět o něco delší v komplexu **5** (2.27 Å) než u komplexu **6** (2.26 Å). U vazby Pd–N2 rozhoduje o délce vazby natočení fenylové skupiny ligandu L^{NC}. U komplexu **5** je tato délka rovna 2.19 Å a u komplexu **6** je 2.21 Å. Vzdálenosti vazby Pd–C1 mají délku 1.98, resp. 1.95 Å. U vazby C1–N1 jsou drobné odchylky způsobené velikostí substituentů na fosforu, u komplexu **5**, kde je velký substituent PPh₃, je vazba nejkratší (1.30 Å) a u komplexu **6** jen mírně prodloužena na 1.31 Å. Poslední z vybraných vzdáleností vazeb

je vazba dusíku s uhlíkem methylové skupiny, tato vazba dosahuje v obou případech hodnoty okolo 1.49 Å.

Dále jsou v **tabulce 3** uvedeny také vazebné úhly v okolí palladia. I v tomto případě je patrný vliv substituentů, který způsobuje velké odchylky od teoretických 90°. Úhel P–Pd–C1 je u komplexu **5** větší (93.9°) než u komplexu **6** (92.3°). Dále úhly C11–Pd–P, C1–Pd–N2 a C1–Pd–N2 jsou u komplexu **5** nižší (87.6°, 91.8°, 86.8°) než u komplexu **6** (88.3°, 92.4°, 86.9°). Součet všech vnitřních úhlů je roven 359.97° pro látku **5** a 359.98° pro látku **6**, což zase poukazuje na planární uspořádání v okolí atomu palladia.

Úhel Pd–C1–N1 má největší velikost ze všech úhlů okolo uhlíku C1. V komplexu **5** má hodnotu 128.3° a v komplexu **6** dosahuje hodnoty 129.4°. Další úhel v okolí uhlíku C1 je Pd–C1–C2, který má hodnotu v komplexu **5** 110.8° a v komplexu **6** 109.1°. Poslední úhel v okolí uhlíku C1 je C2–C1–N1, který má hodnotu v komplexu **5** 120.1° a v komplexu **6** 120.8°. Součet všech vnitřních úhlů je roven 359.2° pro látku **5** a 359.21° pro látku **6**, což potvrzuje planární uspořádání substituentů v okolí uhlíku C1. Úhel C1–N1–C21 má v komplexu **5** hodnotu 122.6° a v komplexu **6** 122.3°. To nejspíše způsobuje rozdílná velikost substituentů na atomu fosforu.

Torzní úhel τ se výrazně liší, u komplexu **5** má hodnotu 170.4° a u komplexu **6** hodnotu 177.5°. U obou komplexů se konformace na vazbě C1–N1 přibližuje střídavé antiperiplanární konformaci.

Tabulka 3: Vybrané vazebné vzdálenosti a úhly pro iminové komplexy **5** a **6**

Délka vazby [Å]		
Vazba	Komplex 5	Komplex 6
Pd1–Cl1	2.3635(7)	2.3590(5)
Pd1–P1	2.2725(8)	2.2606(5)
Pd1–N2	2.187(2)	2.2106(16)
Pd1–C1	1.978(2)	1.9537(18)
C1–N1	1.298(4)	1.305(2)
N1–C21	1.491(3)	1.487(3)
Velikost úhlu [°]		
Úhel	Komplex 5	Komplex 6
Cl1–Pd1–P1	87.60(3)	88.32(2)
Cl1–Pd1–N2	91.77(6)	92.40(4)
P1–Pd1–C1	93.85(8)	92.34(6)
C1–Pd1–N2	86.75(10)	86.92(7)
Pd1–C1–N1	128.3(2)	129.36(14)
Pd1–C1–C2	110.83(18)	109.08(13)
C2–C1–N1	120.1(2)	120.77(16)
C1–N1–C11	123.6(2)	122.80(16)
C1–N1–C21	122.6(2)	122.26(16)
τ^a	170.4(2)	177.47(16)

^a τ značí torzní úhel C2–C1–N1–C11

Velké změny po methylaci dosáhla vazba Pd–Cl, která se v karbenových komplexech zkrátila z 2.41 Å na 2.36 Å. Dále se v důsledku methylace výrazně snížila délka vazby Pd–C1 z hodnoty 1.99 Å, resp. 1.98 Å na 1.98 Å, resp. 1.95 Å. A také prodloužila vazba C1–N1 z 1.27 Å, resp. 1.30 Å na 1.28 Å, resp. 1.31 Å.

Kromě toho se výrazně změnily některé úhly. V okolí palladia se nejvíce změnilý úhly zahrnující chloridový ligand, to však podle předpokladu nemá vliv na planární čtvercové uspořádání kolem centrálního atomu. Velké změny po navázání methylu na dusík N1 dosáhly i všechny úhly v okolí uhlíku C1. Úhel Pd–C1–N1, který se zmenšil z hodnoty 134.0°, resp. 133.4° na hodnotu 128.3°, resp. 129.4°, zatímco úhly Pd–C1–C2 a C2–C1–N1 se zvětšily, úhel

Pd–C1–C2 z hodnoty 107.3°, resp. 107.8° na hodnotu 110.8°, resp. 109.1° a úhel C2–C1–N1 z hodnoty 117.6°, resp. 118.4° na hodnotu 120.1°, resp. 120.8°. Nejzajímavější změnou je změna torzního úhlu u karbenového komplexu **5**, který se změnil z hodnoty 176.2° na 170.4°.

3. Závěr

Nejprve byl sledem reakcí vycházejících z bromferrocenu postupem popsaným v literatuře připraven izokyanoferrocen, který byl dále využit jako výchozí látka pro inserční reakce. Reakcemi di- μ -chlorido-bis{2-[(dimethylamino- κ N)methyl]fenyl- κ C¹} dipalladnatého komplexu s trifenylfosfinem a trimethylfosfinem byly připraveny chlorido-{2-[(dimethylamino- κ N)methyl]fenyl- κ C¹}(trifenylfosfin)palladnatý komplex v 95% výtěžku a chlorido-{2-[(dimethylamino- κ N)methyl]fenyl- κ C¹}(trimethylfosfin)palladnatý komplex v 95% výtěžku, tyto komplexy byly v dalších reakcích použity jako výchozí látky. Jejich reakcemi s izokyanoferrocenem byly získány dosud nepublikované sloučeniny [PdCl(PPh₃)(2-Me₂NCH₂C₆H₄C(=NFc)- κ^2 C,N)] (**3**) v 77% výtěžku a [PdCl(PMe₃)(2-Me₂NCH₂C₆H₄C(=NFc)- κ^2 C,N)] (**4**) v 85% výtěžku. Získané iminové komplexy byly metylovány pomocí Meerweinovy soli za vzniku příslušných karbenových komplexů [PdCl(PPh₃)(2-Me₂NCH₂C₆H₄C(=N(CH₃)Fc))][BF₄] (**5**) v 80% výtěžku a [PdCl(PMe₃)(2-Me₂NCH₂C₆H₄C(=N(CH₃)Fc))][BF₄] (**6**) v 84% výtěžku.

Nově připravené látky **3**, **4**, **5** a **6** byly charakterizovány pomocí NMR spektroskopie, infračervené spektroskopie, hmotnostní spektroskopie a elementární analýzy. Připravené monokrystaly látek **3**, **4**, **5** a **6** byly využity k určení struktury látek v pevné fázi pomocí rentgenostrukturní analýzy.

4. Experimentální část

4.1. Obecná část

Použité chemikálie

Při syntéze byla používána rozpouštědla společnosti Lach-Ner (dichlormethan, methanol, ethylacetát, hexan, chloroform, pentan, diethylether, ethanol, ether, THF) a nebyla dále čištěna, kromě ethanolu, který byl 40 minut probubláván argonem. Pro práci v inertním prostředí byla použita suchá rozpouštědla ze sušícího systému PureSolv MD5 (Innovative Technology), kde jsou rozpouštědla sušena aktivovanou aluminou (dichlormethan, THF). Ostatní chemikálie byly zakoupeny od firmy Sigma-Aldrich nebo Alfa-Aesar.

Analytické metody

NMR spektroskopie

NMR spektra připravených látek byla měřena na přístroji Varian UNITY Inova 400 při 25 °C. Rezonanční frekvence pro jednotlivá jádra byla 399.95 Hz pro vodík ^1H , 100.58 Hz pro uhlík $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ a 161.90 Hz pro fosfor $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$. NMR spektra byla měřena v deuterovaném chloroformu a dichlormethanu s 0.2% příměsí referenční látky tetramethylsilanu. Standardem pro ^{31}P NMR spektra byla 85% kyselina fosforečná. Chemické posuny δ jsou uvedeny v jednotkách ppm.

Hmotnostní spektrometrie

Hmotnostní spektra byla měřena na přístroji Bruker Esquire 300. Technika použitá při měření spekter byla ionizace elektrosprejem s detekcí kladných iontů. Látky byly rozpuštěny v methanolu v kvalitě pro HPLC.

Infračervená spektroskopie

Pro měření infračervených spekter byl použit FTIR spektrometr Nicolet Magna 760 v rozsahu vlnočtů 400 až 4000 cm^{-1} . Pro přípravu vzorku byla použita technika DRFTS.

Elementární analýza

Elementární složení bylo stanoveno na automatickém analyzátoru Perkin-Elmer 2400 Series II. Byla použita spalovací metoda.

Rentgenostrukturní analýza

Difrakční data byla změřena na přístroji Bruker D8 VENTURE Kappa Duo. Měření probíhalo při teplotě 150(2) K za použití generátoru vysokého napětí o maximálním výkonu 3 kW. Jako zdroj rentgenového záření byla použita lampa s molybdenovou anodou a záření o vlnové délce $\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Naměřená data byla analyzována balíčkem programů, které jsou součástí software difraktometru (Bruker Apex a Bruker SAINT). Struktury připravených látek byly vyřešeny programem SHELXT-2014⁴⁴ a poté upřesněny metodou nejmenších čtverců, pomocí programu SHELXL-2017⁴⁵. Programem PLATON⁴⁶ byly stanoveny geometrické parametry a získány obrázky struktur.

Tabulka 4: Krystalografická data, parametry měření a upřesnění struktury látek **3**, **4**, **5** a **6**

Sloučenina	3	4	5	6
Vzorec	$C_{38}H_{36}ClFeN_2PPd$	$C_{23}H_{30}ClFeN_2PPd \cdot 0.35 H_2O$	$C_{39}H_{39}ClFeN_2PPdBF_4 \cdot CHCl_3$	$C_{24}H_{33}ClFeN_2PPdBF_4$
M [g/mol]	749.36	569.60	970.57	665.00
Krystalová soustava	monoklinická	triklinická	monoklinická	monoklinická
Prostorová grupa	$P2_1/c$ (č. 14)	$P-1$ (č. 2)	$P2_1/c$ (č. 14)	$P2_1/c$ (č. 14)
a [Å]	21.4864(7)	10.3488(5)	19.1161(7)	14.8935(4)
b [Å]	15.0931(5)	13.7820(7)	11.5322(4)	10.3396(3)
c [Å]	10.2377(3)	17.1619(9)	20.5774(8)	17.0483(5)
α [°]	90	101.004(2)	90	90
β [°]	103.3770(10)	95.440(2)	116.7820(10)	95.1930(10)
γ [°]	90	96.566(2)	90	90
V [Å ³]	3229.97(18)	2369.9(2)	4049.7(3)	2614.54(13)
Z	4	4	4	4
$F(000)$	1528	1158	1960	1344
ρ_{calc} [g/cm ³]	1.541	1.596	1.592	1.689
μ (MoK α) [mm ⁻¹]	1.169	1.565	1.157	1.451
clekový počet difrakcí	32457	46893	29932	28290
R_{int} [%] ^a	4.42	1.99	40.6	1.67
Počet nezávislých difrakcí	7429	10857	9295	5991
Počet pozorovaných difrakcí ^b	5915	10235	7464	5705
R (pozorované difrakce) [%] ^{b,c}	3.33	2.08	3.56	2.29
R (všechny difrakce) [%] ^c	5.02	2.25	4.96	2.43
wR (všechny difrakce) [%] ^d	7.12	5.10	9.03	6.10
$\Delta\rho$ [e Å ⁻³]	0.754, -0.556	0.618, -0.794	1.613, -1.145	1.554, -0.686

^a $R_{int} = \sum |F_o^2 - F_o^2(\text{mean})| / \sum F_o^2$, kde $F_o(\text{mean})$ značí průměrnou intenzitu symetricky ekvivalentních difrakcí

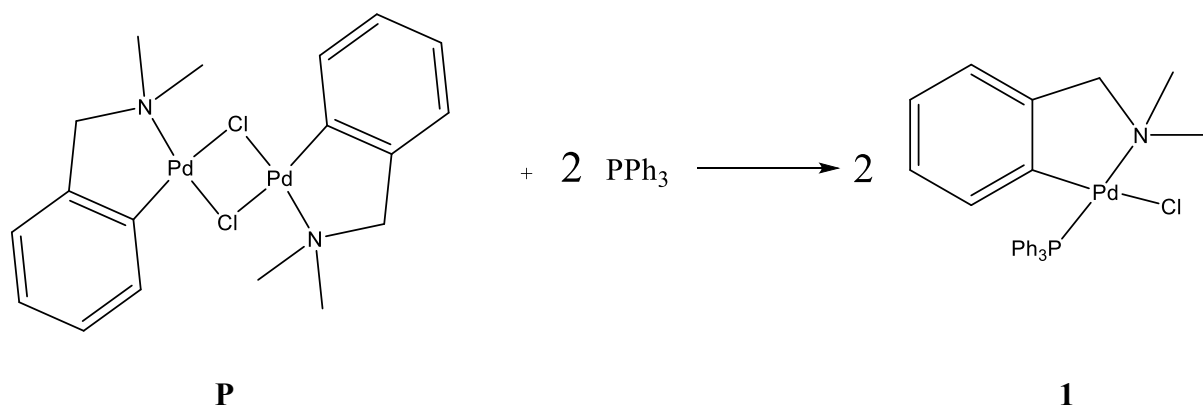
^b Difrakce s $I_o > 2\sigma(I_o)$

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

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

4.2. Syntetická část

Syntéza chlorido- $\{2-[(\text{dimethylamino-}\kappa\text{N})\text{methyl}] \text{fenyl-}\kappa\text{C}^1\}(\text{trifenylfosfin})\text{palladnatého komplexu (1)}$

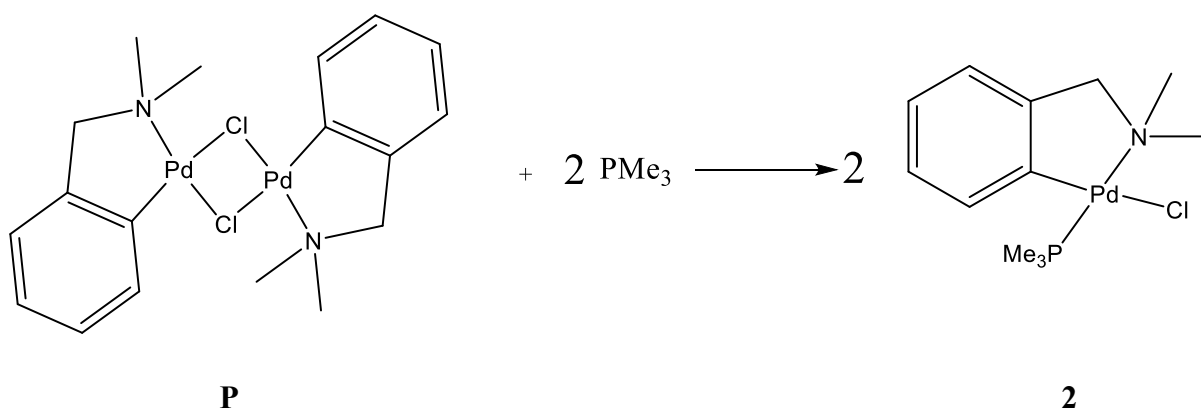


Do 25ml slzovité baňky byl navážen di- μ -chlorido-bis $\{2-[(\text{dimethylamino-}\kappa\text{N})\text{methyl}] \text{fenyl-}\kappa\text{C}^1\}$ dipalladnatý komplex (112.7 mg, 0.2 mmol), s 98% čistotou, a vloženo do ní míchadlo. Následně byl komplex rozpuštěn v 5.3 ml dichlormethanu, vznikla suspenze. K této suspenzi byl přikapán roztok trifenyl fosfinu (105 mg, 0.40 mmol) v 5.0 ml dichlormethanu. Hned po prvním mililitru se ze žluté suspenze stal nažloutlý čirý roztok, který byl následně ponechán 1 hodinu na míchačce. Po ukončení reakce byl roztok přikapán do studeného pentanu. Vznikla sraženina, která byla filtrována přes vzduch na fritě. Získaná sraženina byla dána do exikátoru s hydroxidem sodným a nechána vysušit. Následně byl krystalizován matečný louh pomocí methanolu. Do baňky byl přidán methanol a matečný louh, následně byla baňka zahřáta horkovzdušnou pistolí až do bodu varu. Poté byl roztok ponechán krystalizovat. Vzniklé krystalky byly získány filtrací přes fritu. Takto vzniklo 211 mg nažloutlého prášku, což odpovídá 95% výtěžku.

Charakterizace: ^1H NMR (399.95 MHz, CDCl_3): δ 2.85 (d, $^4J_{\text{PH}} = 2.6$ Hz, 6H, NMe_2), 4.07 (d, $^4J_{\text{PH}} = 2.2$ Hz, 2H, NCH_2), 6.29-6.40 (m, 2H, C_6H_4), 6.81 (td, $J_{\text{HH}} = 7.2, 1.3$ Hz, 1H, C_6H_4), 7.00 (dd, $J_{\text{HH}} = 7.4, 1.3$ Hz, 1H, C_6H_4), 7.31-7.44 (m, 9H, PPh_3), 7.68-7.76 (m, 6H, PPh_3). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100.58 MHz, CDCl_3): δ 50.53 (d, $^3J_{\text{PC}} = 3$ Hz, NMe_2), 73.23 (d, $^3J_{\text{PC}} = 3$ Hz, NCH_2), 122.31 (s, CH C_6H_4), 123.78 (s, CH C_6H_4), 124.87 (d, $J_{\text{PC}} = 6$ Hz, CH C_6H_4), 127.98 (d, $^3J_{\text{PC}} = 11$ Hz, $\text{CH}^{\text{meta}} \text{PPh}_3$), 130.47 (d, $^4J_{\text{PC}} = 3$ Hz, $\text{CH}^{\text{para}} \text{PPh}_3$), 131.38 (d, $^1J_{\text{PC}} =$

50.0 Hz, C^{ipso} PPh₃), 135.28 (d, $^2J_{\text{PC}} = 12$ Hz, CH^{ortho} PPh₃), 137.86 (d, $J_{\text{PC}} = 11$ Hz, CH C₆H₄), 148.45 (d, $J_{\text{PC}} = 2$ Hz, C^{ipso} -C C₆H₄), 150.74 (s, C^{ipso} -Pd). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (161.90 MHz, CDCl₃): δ 43.0 (s). ESI+ MS: m/z 502 ($[\text{M} - \text{Cl}]^+$). IR (DRIFTS, KBr): ν_{max} 3052 w, 3008 w, 2975 w, 2923 w, 2852 w, 1579 w, 1479 w, 1466 w, 1452 m, 1435 m, 1403 w, 1363 w, 1311 w, 1290 w, 1181 w, 1159 w, 1097 m, 1072 w, 1047 w, 1020 w, 997 w, 974 w, 933 w, 867 w, 846 m, 742 s, 702 s, 695 s, 652 w, 618 w, 535 s, 514 s, 495 m, 459 w, 436 w, 427 w cm^{-1} . Elementární analýza vypočítaná pro C₂₇H₂₇ClNPPd·1/3CH₂Cl₂ (566.67): C 59.34, H 5.11, N 2.47%. Nalezeno C 59.37, H 4.90, N 2.42%. Data se shodují s literaturou.⁴⁰

Syntéza chlorido-{2-[(dimethylamino- κ N)methyl]fenyl- κ C¹}(trimethylfosfin)palladnatého komplexu (**2**)

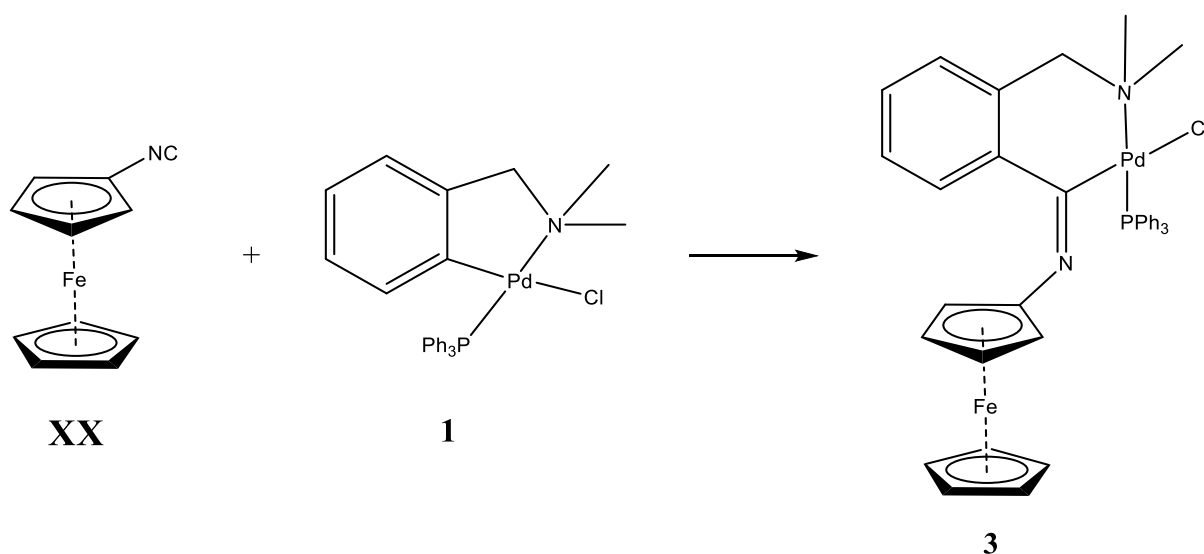


Dvouhrdlá 25ml baňka byla zahřáta horkovzdušnou pistolí a profoukána argonem. Byl odvážen di- μ -chlorido-bis{2-[(dimethylamino- κ N)methyl]fenyl- κ C¹}dipalladnatý komplex (110.4 mg, 0.2 mmol), s 98% čistotou. Za stálého profoukávání bylo vloženo míchadlo a navážený paladnatý komplex. Baňka byla uzavřena septem. Přes septum byl pomocí injekční stříkačky přidán trifenyl fosfin (0.44 ml, 0.4 mmol s 10% nadbytkem) 1 M roztok s THF. Látky byly rozpuštěny pomocí 5.0 ml suchého dichlormethanu, který byl přidán pomocí injekční stříkačky přes septum. Po 30 minutách byla reakce zastavena a roztok byl pomocí kapátka převeden do slzovité baňky. Bylo odpařeno rozpouštědlo na vakuové odparce a po odpaření byla pevná látka rozpuštěna v chloroformu a odpařena. Takto bylo opakováno 3x, aby se odpařil veškerý THF.

Následně byla látka přečištěna chromatografií, jako stacionární fáze byl použit silikagel (oxid křemičitý) a mobilní fází byl dichlormethan a methanol v poměru 75:1. Jímán byl první žlutý pás obsahující produkt, který byl nakonec odpařen na vakuové odparce. Takto bylo získáno 133.8 mg světle žlutého prášku, což odpovídá 95% výtěžku.

Charakterizace: ^1H NMR (399.95 MHz, CDCl_3): δ 1.64 (d, $^2J_{\text{PH}} = 10.7$ Hz, 9H, PMe_3), 2.70 (d, $^4J_{\text{PH}} = 2.8$ Hz, 6H, NMe_2), 3.92 (d, $^4J_{\text{PH}} = 2.4$ Hz, 2H, NCH_2), 6.94-7.10 (m, 4H, C_6H_4). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100.58 MHz, CDCl_3): δ 16.63 (d, $^1J_{\text{PC}} = 33$ Hz, PMe_3), 50.05 (d, $^3J_{\text{PC}} = 3$ Hz, NMe_2), 72.60 (d, $^3J_{\text{PC}} = 4$ Hz, NCH_2), 123.08 (s, CH C_6H_4), 124.24 (s, CH C_6H_4), 125.73 (d, $J_{\text{PC}} = 6$ Hz, CH C_6H_4), 135.47 (d, $J_{\text{PC}} = 11$ Hz, CH C_6H_4), 148.80 (d, $J_{\text{PC}} = 2$ Hz, $\text{C}^{\text{ipso}}\text{-C}$ C_6H_4), 151.23 (d, $J_{\text{PC}} = 4$ Hz, $\text{C}^{\text{ipso}}\text{-Pd}$). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (161.90 MHz, CDCl_3): δ -2.9 (s). ESI+ MS: m/z 316 ($[\text{M} - \text{Cl}]^+$). IR (DRIFTS, KBr): ν_{max} 3054 w, 3043 w, 3006 w, 2976 w, 2909 m, 2857 w, 2835 w, 2800 w, 2788 w, 1577 w, 1557 w, 1456 m, 1449 s, 1435 m, 1410 m, 1356 w, 1307 w, 1291 m, 1284 m, 1263 w, 1247 w, 1205 w, 1181 w, 1153 w, 1139 w, 1105 w, 1049 w, 1019 w, 993 m, 959 s, 935 s, 871 s, 849 s, 760 s, 752 s, 738 m, 715 w, 683 w, 656 w, 614 w, 516 w, 487 w, 437 cm^{-1} . Elementární analýza vypočítaná pro $\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{ClNPPd}$ (352.15): C 40.93, H 6.01, N 3.98%. Nalezeno: C 41.18, H 6.00, N 3.62%.

Syntéza [PdCl(PPh₃)(2-Me₂NCH₂C₆H₄C(=NFC)-κ²C,N)] (**3**)

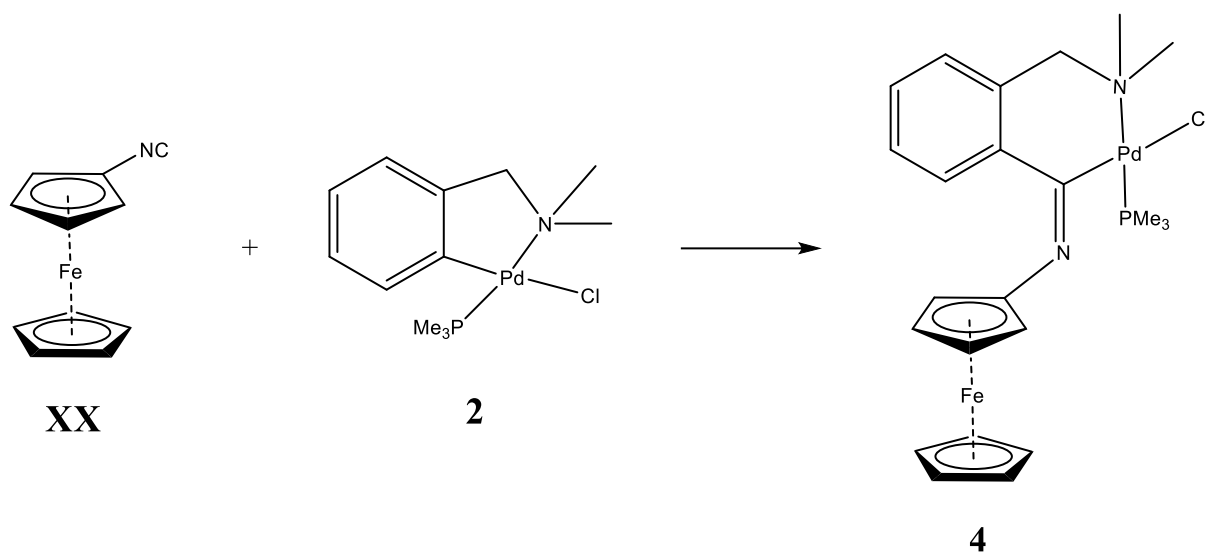


V 25ml baňce byl rozpuštěn izokyanoferrocen **XX** (21.1 mg, 0.1 mmol) v 2.8 ml suchého dichlormethanu a k tomuto roztoku byl přikapán roztok paladnatého prekurzoru (53.8 mg, 0.1 mmol) v 7.1 ml suchého dichlormethanu. Po 30 minutách míchání vznikl ze světle oranžového roztoku tmavě oranžový. Rozpouštědlo bylo následně odpařeno na vakuové odparce. Poté byla látka přečištěna chromatografií, jako stacionární fáze byl použit silikagel (oxid křemičitý) a mobilní fází byl dichlormethan a methanol v poměru 10:1. Poté byl jímán první oranžový pás obsahující produkt. Odpařením bylo získáno 57.7 mg oranžového prášku, což odpovídá 77% výtěžku. Krystalky vhodné na rentgenostrukturní analýzu byly získány difúzí hexanu do roztoku komplexu **3** v ethyl-acetátu.

Charakterizace: ¹H NMR (399.95 MHz, CDCl₃): δ 2.84 (d, ⁴J_{PH} = 1.7 Hz, 3H, NMe₂), 3.06 (dd, ²J_{HH} = 11.6 Hz, ⁴J_{PH} = 4.6 Hz, 1H, NCH₂), 3.21 (d, ⁴J_{PH} = 2.0 Hz, 3H, NMe₂), 3.71 (d, ²J_{HH} = 11.6 Hz, 1H, NCH₂), 3.95 (vt, *J'* = 1.9 Hz, 2H, C₅H₄), 4.13 (s, 5H, C₅H₅), 4.37 (vq, *J'* = 1.8 Hz, 1H, C₅H₄), 5.73 (br d, *J* = 7.2 Hz, 1H, C₆H₄), 6.39-6.42 (m, 1H, C₅H₄), 7.08 (td, *J* = 7.3, 1.9 1H, C₆H₄), 7.13-7.20 (m, 2H, C₆H₄), 7.23-7.29 (m, 6H, PPh₃), 7.34-7.47 (m, 9H, PPh₃). ¹³C {¹H} NMR (100.58 MHz, CDCl₃): δ 48.60 (d, ³J_{PC} = 2 Hz, NMe₂), 50.96 (d, ³J_{PC} = 2 Hz, NMe₂), 61.89 (d, *J*_{PC} = 2 Hz, CH C₅H₄), 65.72 (d, ³J_{PC} = 2 Hz, NCH₂), 66.21 (s, CH C₅H₄), 66.90 (s, CH C₅H₄), 69.11 (s, C₅H₅), 69.67 (s, CH C₅H₄), 104.70 (d, *J*_{PC} = 6 Hz, C^{ipso}-N C₅H₄), 121.90 (s, CH C₆H₄), 126.35 (s, CH C₆H₄), 127.83 (d, ³J_{PC} = 11 Hz, CH^{meta} PPh₃), 128.94

(s, CH C₆H₄), 129.36 (s, CH C₆H₄), 130.31 (d, ⁴J_{PC} = 2 Hz, CH^{para} PPh₃), 131.26 (d, ¹J_{PC} = 49 Hz, C^{ipso} PPh₃), 131.72 (s, C^{ipso}-C C₆H₄), 134.69 (d, ²J_{PC} = 12 Hz, CH^{ortho} PPh₃), 144.02 (d, J_{PC} = 8 Hz, C^{ipso}-C C₆H₄), 190.27 (d, J_{PC} = 2 Hz, C^{ipso}-Pd). ³¹P{¹H} NMR (161.90 MHz, CDCl₃): δ 26.5 (s). ESI+ MS: 748 ([M - H]⁺), 713 ([M - Cl]⁺). IR (DRIFTS, KBr): ν_{max} 3061 w, 3014 w, 2965 w, 2922 w, 2879 w, 1745 w, 1638 w, 1606 m, 1596 m, 1571 w, 1480 w, 1450 w, 1434 m, 1411 w, 1398 w, 1367 w, 1333 w, 1280 w, 1266 w, 1238 w, 1213 w, 1203 w, 1183 w, 1156 w, 1105 w, 1094 m, 1072 w, 1051 w, 1029 w, 1019 w, 999 w, 989 w, 962 w, 926 w, 889 m, 882 m, 839 m, 817 m, 809 w, 797 w, 760 s, 751 m, 739 s, 710 s, 694 s, 655 w, 636 w, 619 w, 610 w, 599 w, 571 w, 530 s, 507 s, 495 s, 454 w, 435 w, 421 w cm⁻¹. Elementární analýza vypočítaná pro C₃₈H₃₆ClFeN₂PPd (749.40): C 60.90, H 4.84, N 3.74%. Nalezeno: C 60.53, H 4.92, N 3.48%.

Syntéza [PdCl(PMe₃)(2-Me₂NCH₂C₆H₄C(=NFC)-κ²C,N)] (**4**)

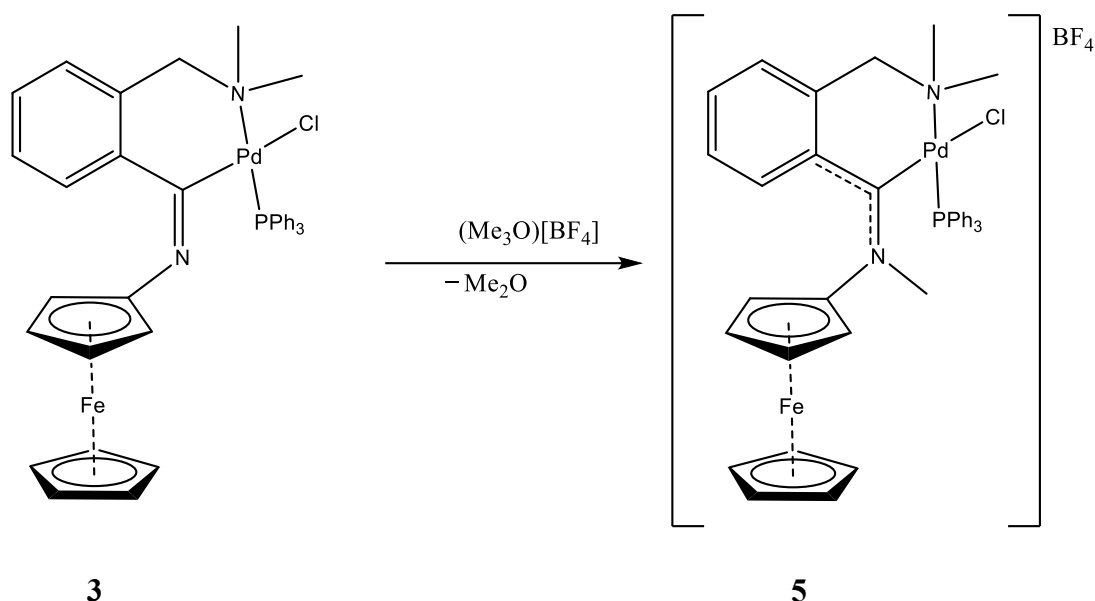


V 25ml baňce byl rozpuštěn isokyanoferrrocen **XX** (26.4 mg, 0.125 mmol) v 3.5 ml suchého dichlormethanu a k tomuto roztoku byl přikapán roztok paladnatého prekurzoru (**2**) (44.0 mg, 0.125 mmol) v 5.8 ml suchého dichlormethanu. Po 30 minutách míchání vznikl ze světle oranžového roztoku tmavě oranžový. Rozpouštědlo bylo následně odpařeno na vakuové odparce. Poté byla látka přečištěna chromatografií, jako stacionární fáze byl použit silikagel (oxid křemičitý) a mobilní fází byl dichlormethan a methanol v poměru 20:1. Jímán byl první

oranžový pás obsahující produkt. Odpařením bylo získáno 59.8 mg oranžového prášku, což odpovídá 85% výtěžku. Krystalky vhodné na rentgenostrukturní analýzu byly získány difúzí hexanu do roztoku komplexu **4** v ethyl-acetátu.

Charakterizace: ^1H NMR (399.95 MHz, CDCl_3): δ 1.19 (d, $^2J_{\text{PH}} = 11.0$ Hz, 9H, PMe_3), 2.71 (d, $^4J_{\text{PH}} = 1.9$ Hz, 3H, NMe_2), 3.04 (dd, $^2J_{\text{HH}} = 11.7$ Hz, $^4J_{\text{PH}} = 4.7$ Hz, 1H, NCH_2), 3.07 (d, $^4J_{\text{PH}} = 2.0$ Hz, 3H, NMe_2), 3.67 (d, $^2J_{\text{HH}} = 11.7$ Hz, 1H, NCH_2), 4.20 (s, 5H, C_5H_5), 4.18-4.22 (m, 1H, C_5H_4 ; ukrytý za signálem C_5H_5), 4.27 (td, $J' = 2.6, 1.5$ Hz, 1H, C_5H_4), 4.67 (dt, $J' = 2.6, 1.4$ Hz, 1H, C_5H_4), 6.15 (dq, $J' = 2.6, 1.3$ Hz, 1H, C_5H_4), 7.02 (dd, $J = 7.4, 1.2$ Hz, 1H, C_6H_4), 7.16 (br d, $J = 6.8$ Hz, 1H, C_6H_4), 7.23 (td, $J = 7.5, 1.3$ Hz, 1H, C_6H_4), 7.35 (td, $J = 7.4, 1.2$ Hz, 1H, C_6H_4). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100.58 MHz, CDCl_3): δ 16.43 (d, $^1J_{\text{PC}} = 32$ Hz, PMe_3), 48.14 (d, $^3J_{\text{PC}} = 2$ Hz, NMe_2), 51.19 (d, $^3J_{\text{PC}} = 2$ Hz, NMe_2), 60.42 (d, $J_{\text{PC}} = 3$ Hz, CH C_5H_4), 65.69 (d, $^3J_{\text{PC}} = 2$ Hz, NCH_2), 66.11 (s, CH C_5H_4), 67.36 (s, CH C_5H_4), 69.35 (s, C_5H_5), 69.57 (s, CH C_5H_4), 106.82 (d, $J_{\text{PC}} = 6$ Hz, $\text{C}^{\text{ipso-N}}$ C_5H_4), 121.36 (s, CH C_6H_4), 126.44 (s, CH C_6H_4), 129.48 (s, CH C_6H_4), 129.68 (s, CH C_6H_4), 132.10 (s, $\text{C}^{\text{ipso-C}}$ C_6H_4), 145.11 (d, $^3J_{\text{PC}} = 8$ Hz, $\text{C}^{\text{ipso-C}}$ C_6H_4), 191.70 (d, $^2J_{\text{PC}} = 3$ Hz, $\text{C}^{\text{ipso-Pd}}$). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (161.90 MHz, CDCl_3): δ -4.2 (s). ESI+ MS: m/z 527 ($[\text{M} - \text{Cl}]^+$). IR (DRIFTS, KBr): ν_{max} 3096 w, 3068 w, 3026 w, 3012 w, 2993 w, 2977 w, 2956 w, 2932 w, 2911 w, 2887 w, 2864 w, 2831 w, 2796 w, 1736 w, 1644 w, 1586 s, 1479 m, 1470 m, 1460 m, 1452 m, 1436 m, 1424 m, 1420 w, 1409 w, 1399 w, 1363 w, 1333 w, 1317 w, 1302 w, 1282 m, 1259 w, 1235 w, 1209 m, 1181 w, 1154 w, 1104 m, 1058 w, 1048 w, 1039 m, 1028 m, 1018 m, 1001 s, 987 s, 968 s, 950 s, 931 m, 895 m, 880 m, 862 m, 841 m, 818 m, 804 m, 763 m, 739 s, 712 w, 683 w, 660 w, 635 w, 610 w, 595 w, 571 m, 528 w, 501 s, 495 s, 461 w, 439 w cm^{-1} . Elementární analýza vypočítaná pro $\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{ClFeN}_2\text{PPd}$ (563.19): C 49.05, H 5.37, N 4.95%. Nalezeno: C 49.21, H 5.07, N 4.87%.

Syntéza $[\text{PdCl}(\text{PPh}_3)(2\text{-Me}_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{=N}(\text{CH}_3)\text{Fc}))][\text{BF}_4]$ (**5**)

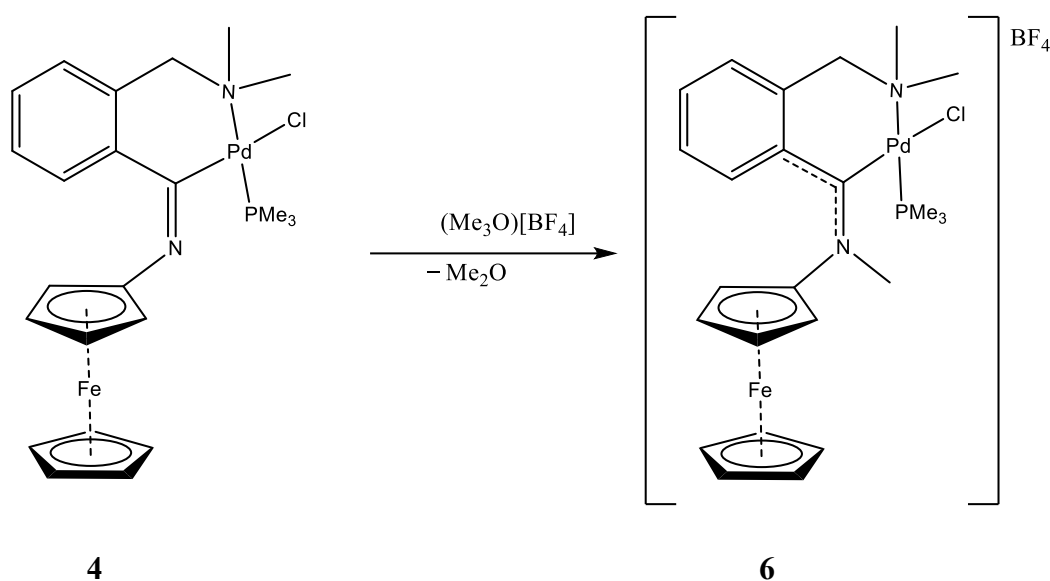


Dvouhřdlá 25ml baňka byla zahřáta horkovzdušnou pistolí a profoukána argonem. Byl odvážen palladnatý komplex **3** (37.5 mg, 0.05 mmol), který byl za stálého profoukávání argonem nasypán do dvouhřdlé baňky. Bylo přidáno míchadlo a baňka byla uzavřena septem. Následně bylo pomocí injekční stříkačky přes septum přidáno 5.0 ml suchého dichlormethanu. Bylo zapnuto míchání. Poté byla odvážena Meerweinova sůl (Trimethyloxoniumtetrafluoroborát) (8.1 mg, 0.055 mmol s 10% nadbytkem oproti stechiometrii). Meerweinova sůl byla nasypána do baňky a roztok začal pomalu měnit barvu z oranžové na červenou. Po uplynutí 22 hodin byla reakce zastavena a roztok byl pomocí kapátka převeden do slzovité baňky a odpařen na vakuové odparce. Následně byla látka přečištěna chromatografií, jako stacionární fáze byl použit silikagel (oxid křemičitý) a mobilní fází byl dichlormethan a methanol v poměru 20:1. Jímán byl druhý červený pás obsahující produkt. Odpařením bylo získáno 34.0 mg červeného prášku, což odpovídá 80% výtěžku. Krystalky vhodné na rentgenostrukturní analýzu byly získány difúzí hexanu do roztoku komplexu **5** v ethyl-acetátu.

Charakterizace: $^1\text{H NMR}$ (399.95 MHz, CD_2Cl_2): δ 2.80 (d, $^4J_{\text{PH}} = 2.4$ Hz, 3H, NMe_2), 3.20 (d, $^4J_{\text{PH}} = 2.8$ Hz, 3H, NMe_2), 3.37 (dd, $^2J_{\text{HH}} = 12.4$, $^4J_{\text{PH}} = 6.5$ Hz, 1H, NCH_2), 3.41 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-N}$), 3.44 (d, $^2J_{\text{HH}} = 12.4$ Hz, 1H, NCH_2), 4.31 (td, $J = 2.7, 1.3$ Hz, 1H, $\text{CH C}_5\text{H}_4$), 4.39 (s, 5H, C_5H_5), 4.43 (td, $J = 2.7, 1.1$ Hz, 1H, $\text{CH C}_5\text{H}_4$), 4.53 (dt, $J = 2.7, 1.3$ Hz, 1H, $\text{CH C}_5\text{H}_4$),

5.79 (d, $J = 7.5$ Hz, 1H, C₆H₄), 6.88 (dq, $J = 2.5, 1.2$ Hz, 1H, C₅H₄), 7.31-7.58 (m, 15H, PPh₃ + 3CH of C₆H₄). ¹³C{¹H} NMR (100.58 MHz, CD₂Cl₂): δ 47.65 (s, CH₃-N), 49.22 (d, ³J_{PC} = 3 Hz, NMe₂), 51.66 (d, ³J_{PC} = 3 Hz, NMe₂), 64.63 (d, J_{PC} = 4 Hz, CH C₅H₄), 66.15 (s, CH C₅H₄), 66.42 (d, ³J_{PC} = 3 Hz, NCH₂), 68.91 (s, CH C₅H₄), 70.21 (s, CH C₅H₄), 71.12 (s, C₅H₅), 103.46 (s, C^{ipso}-N C₅H₄), 121.12 (s, CH C₆H₄), 128.81 (d, ¹J_{PC} = 54 Hz, C^{ipso} PPh₃), 129.03 (d, ³J_{PC} = 11 Hz, CH^{meta} PPh₃), 129.82 (s, C^{ipso}-C C₆H₄), 130.31 (CH C₆H₄), 130.50 (CH C₆H₄), 131.52 (CH C₆H₄), 132.28 (d, ⁴J_{PC} = 3 Hz, CH^{para} PPh₃), 134.53 (d, ²J_{PC} = 11 Hz, CH^{ortho} PPh₃), 139.42 (d, J_{PC} = 2 Hz, C^{ipso}-C C₆H₄), 227.46 (d, $J = 2$ Hz, C^{ipso}-Pd). ³¹P{¹H} NMR (161.90 MHz, CD₂Cl₂): δ 25.1 (s). ESI+ MS: m/z 763 ([M - BF₄]⁺). IR (DRIFTS, KBr): ν_{\max} 3116 w, 3077 w, 3057 w, 3035 w, 2971 w, 2917 w, 2890 w, 2865 w, 2838 w, 1809 w, 1587 w, 1574 w, 1557 w, 1482 m, 1471 m, 1455 m, 1436 s, 1417 w, 1404 w, 1378 w, 1356 w, 1316 w, 1283 w, 1261 w, 1238 w, 1215 w, 1189 w, 1163 w, 1142 w, 1097 s, 1054 s, 1038 s, 1002 s, 984 m, 960 w, 928 w, 902 w, 877 w, 838 m, 821 w, 755 s, 716 m, 707 s, 700 s, 694 s, 665 m, 637 w, 618 w cm⁻¹. Elementární analýza vypočítaná pro C₃₉H₃₉BClF₄FeN₂PPd (851.24): C 55.03, H 4.62, N 3.29%. Nalezeno: C 54.61, H 4.75, N 3.04%.

Syntéza $[\text{PdCl}(\text{PMe}_3)(2\text{-Me}_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{=N}(\text{CH}_3)\text{Fc}))][\text{BF}_4]$ (**6**)



Dvouhrdlá 25ml baňka byla zahřáta horkovzdušnou pistolí a profoukána argonem. Byl odvážen palladnatý komplex **4** (56.3 mg, 0.10 mmol), který byl za stálého profoukávání argonem nasypán do dvouhrdlé baňky. Bylo přidáno míchadlo a baňka byla uzavřena septem. Následně bylo pomocí injekční stříkačky přes septum přidáno 7.5 ml suchého dichlormethanu. Bylo zapnuto míchání. Následně byla odvážena Meerweinova sůl (Trimethyloxoniumtetrafluoroborát) (22.2 mg, 0.15 mmol, 1.5násobek stechiometrie), která byla následně nasypána do baňky a roztok začal pomalu měnit barvu z hnědooranžové na černou až na červenou. Po uběhnutí 22 hodin byla reakce zastavena a roztok byl pomocí kapátka převeden do slzovité baňky. Bylo odpařeno rozpouštědlo na vakuové odparce. Následně byla látka přečištěna chromatografií, jako stacionární fáze byl použit silikagel (oxid křemičitý) a mobilní fází byl dichlormethan a methanol v poměru 20:1. Jímán byl druhý červený pás obsahující produkt. Odpařením bylo získáno 55.9 mg červeného prášku, což odpovídá 84% výtěžku. Krystalky vhodné na rentgenostrukturní analýzu byly získány difúzí ethylacetátu do roztoku komplexu **6** v chloroformu.

Charakterizace: $^1\text{H NMR}$ (399.95 MHz, CD_2Cl_2): δ 1.25 (d, $^2J_{\text{PH}} = 12.0$ Hz, 9H, PMe_3), 2.66 (d, $^4J_{\text{PH}} = 2.5$ Hz, 3H, NMe_2), 3.04 (d, $^4J_{\text{PH}} = 2.7$ Hz, 3H, NMe_2), 3.29 (dd, $^2J_{\text{HH}} = 12.4$ Hz, $^4J_{\text{PH}} = 6.4$ Hz, 1H, NCH_2), 3.43 (d, $^2J_{\text{HH}} = 12.4$ Hz, 1H, NCH_2), 3.95 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-N}$), 4.45 (s, 5H, C_5H_5), 4.60 (td, $J = 2.7, 1.4$ Hz, 1H, C_5H_4), 4.65 (td, $J = 2.7, 1.3$ Hz, 1H, C_5H_4), 5.01 (dt, J

= 2.8, 1.4 Hz, 1H, C₅H₄), 6.49 (dq, $J = 2.6, 1.3$ Hz, 1H, C₅H₄), 7.19 (br d, $J = 7.5$ Hz, 1H, C₆H₄), 7.44 (br d, $J = 7.4$ Hz, 1H, C₆H₄), 7.50 (td, $J = 7.5, 1.2$ Hz Hz, 1H, C₆H₄), 7.62 (td, $J = 7.5, 1.3$ Hz, 1H, C₆H₄). ¹³C{¹H} NMR (100.58 MHz, CD₂Cl₂): δ 15.85 (d, $^1J_{PC} = 37$ Hz, PMe₃), 48.31 (s, CH₃-N), 48.60 (d, $^3J_{PC} = 3$ Hz, NMe₂), 51.71 (d, $^3J_{PC} = 3$ Hz, NMe₂), 64.92 (d, $J_{PC} = 5$ Hz, CH C₅H₄), 66.26 (s, CH C₅H₄), 66.32 (d, $^3J_{PC} = 3$ Hz, NCH₂), 68.41 (s, CH C₅H₄), 70.64 (s, CH C₅H₄), 71.17 (s, C₅H₅), 105.07 (d, $J_{PC} = 2$ Hz, C^{ipso}-N C₅H₄), 121.42 (s, CH C₆H₄), 130.07 (s, C^{ipso}-C C₆H₄), 130.20 (s, CH C₆H₄), 130.91 (s, CH C₆H₄), 131.52 (s, CH C₆H₄), 139.98 (d, $J_{PC} = 2$ Hz, C^{ipso}-C C₆H₄), 229.53 (d, $J_{PC} = 2$ Hz, C^{ipso}-Pd). ³¹P{¹H} NMR (161.90 MHz, CD₂Cl₂): δ -0.2 (s). ESI+ MS: m/z 577 ([M - BF₄]⁺). IR (DRIFTS, KBr): ν_{max} 3090 w, 3009 w, 2976 w, 2911 w, 1644 w, 1553 w, 1472 w, 1455 w, 1414 w, 1376 w, 1359 w, 1307 w, 1287 m, 1261 w, 1240 w, 1216 w, 1195 w, 1142 m, 1107 s, 1062 s, 1036 s, 1004 m, 961 s, 901 w, 860 w, 842 m, 770 m, 738 m, 717 w, 678 w, 665 w, 639 w, 624 w, 612 w, 598 w, 521 m, 498 m, 484 m, 458 m, 447 m, 432 w. Elementární analýza vypočítaná pro C₂₄H₃₃BClF₄FeN₂PPd (665.04): C 43.35, H 5.00, N 4.21%. Nalezeno: C 43.60, H 4.81, N 3.89%.

5. Seznam použitých zkratek

br	široký
vt	virtuální triplet
vq	virtuální kvartet
Me	methyl
Bu	butan
bipy	2,2'-bipyridin
Phen	fenantrolyn
bpm	1,1'-Bis(2-chloroethyl)-4,4'-bipiperidine
Ph	fenyl
Et	ethyl
dba	dibenzylidenaceton
Xyl	D-xylitol
py	pyridin
Fc	ferrocenyl
Pc	ftalokyanid
<i>i</i> -Pr	isopropyl
TPP	tetrafenylporfyrin
THF	tetrahydrofuran
DMSO	dimethylsulfoxid
PPh ₃	trifenylfosfin
PMe ₃	trimethylfosfin
Me ₃ O	trimethyloxonium
MS ESI+	hmotnostní spektroskopie s ionizací elektrosprejem
NMR	nukleární magnetická rezonance
HPLC	vysokoúčinná kapalinová chromatografie
FTIR	infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací

6. Literatura

1. W. Lieke, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1859**, *112*, 316–321.
2. A. Gulevich, A. Zhdanko, R. Orru and V. Nenajdenko, *Chemical Reviews*, **2010**, *110*, 5235-5331.
3. V. Nenajdenko, *Isocyanide chemistry. Weinheim: Wiley-VCH*, **2012**, 1-33.
4. K. Škoch, I. Císařová, J. Schulz, U. Siemeling and P. Štěpnička, *Dalton Transactions*, **2017**, *46*, 10339-10354.
5. S. Santra, T. Andreana, J. Bourgault and P. Andreana, *Domino and Intramolecular Rearrangement Reactions as Advanced Synthetic Methods in Glycoscience*, **2016**, 121-194.
6. G. Gomes, Y. Loginova, S. Vatsadze and I. Alabugin, *Journal of the American Chemical Society*, **2018**, *140*, 14272-14288.
7. V. Nenajdenko, *Isocyanide chemistry. Weinheim: Wiley-VCH*, **2012**, 531-550.
8. F. R. Heck, *Mechanisms of Inorganic Reactions Advances in Chemistry*, **1965**, 181-219.
9. D. Rabinovich, *Comprehensive Organometallic Chemistry III*, **2007**, 93-117.
10. J. G. Delis, P. G. Aubel, K. Vrieze, W. N. M. Piet Van Leeuwen, N. Veldman, A. L. Spek and F. J. Neer, *Organometallics*, **1997**, *16*, 2948-2957.
11. Y. Suzaki, M. Shirokawa, T. Yagyu, and K. Osakada, *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2014**, *2015*, 421-429.
12. J. Cámpora, S. A. Hudson, P. Massiot, C. M. Maya, P. Palma, E. Carmona, L. A. Martínez-Cruz, and A. Vegas, *Organometallics*, **1999**, *18*, 5225–5237.
13. J. McMurry, *Organická chemie*, 6th ed.; VŠCHT, 2007.
14. E. Kantchev, C. O'Brien, and M. Organ, *Angewandte Chemie International Edition*, **2007**, *46*, 2768-2813.
15. J. Vicente, J. Abad, W. Förtsch, P. G. Jones, and A. K. Fischer, *Organometallics*, **2001**, *20*, 2704-2715.
16. J. Vicente, J. Abad, A. D. Frankland, J. López-Serrano, M. C. Arellano, and P. G. Jones, *Organometallics*, **2002**, *21*, 272-282.

17. T. El-Shihi, F. Siglmüller, R. Herrmann, M. Fernanda, N. Carvalho, and A. J. Pombeiro, *Journal of Organometallic Chemistry*, **1987**, 335, 239-247.
18. P. Štěpnička, *Ferrocenes: Ligands, materials and biomolecules*. Hoboken: John Wiley and Sons, 2008.
19. M. Rausch, M. Vogel, and H. Rosenberg, *Journal of Chemical Education*, **1957**, 34, 268.
20. H. Werner, *Angewandte Chemie International Edition*, **2012**, 51, 6052-6058.
21. K. C. Molloy, *Group theory for chemists: Fundamental theory and applications*. Philadelphia, PA: Woodhead Publishing, 2011.
22. O. Klement, *Nature*, **1951**, 168, 162.
23. M. Sato, S. Ebine, and S. Akabori, *Synthesis*, **1981**, 1981, 472-473.
24. S. Hwang, H. Kim, J. H. Ryu, and S. M. Oh, *Journal of Power Sources*, **2018**, 395, 60-65
25. A. Sagi, J. Rishpon, and D. Shabat, *Analytical Chemistry*, **2006**, 78, 1459-1461.
26. N. Montserrat, A. W. Parkins and A. R. Tomkins, *J. Chem. Res., Synop.*, **1995**, 8, 336.
27. L. Kadari, W. Erb, T. Roisnel, P. R. Krishna, and F. Mongin, *New Journal of Chemistry*, **2020**, 44, 15928-15941
28. A. Togni, *Ferrocenes homogeneous catalysis, organic synthesis, materials science*. Weinheim: VCH, 1995.
29. M. V. Barybin, T. C. Holovics, S. F. Deplazes, G. H. Lushington, D. R. Powell, and M. Toriyama, *Journal of the American Chemical Society*, **2002**, 124, 13668-13669.
30. D. V. Leusen, and B. Hessen, *Organometallics*, **2001**, 20, 224-226.
31. V. N. Nemykin, S. V. Dudkin, M. Fathi-Rasekh, A. D. Spaeth, H. M. Rhoda, R. V. Belosludov, and M. V. Barybin, *Inorganic Chemistry*, **2015** 54, 10711-10724.
32. U. Siemeling, D. Rother, and C. Bruhn, *Organometallics*, **2008**, 27, 6419-6426.
33. U. Siemeling, D. Rother, C. Bruhn, H. Fink, T. Weidner, F. Träger, A. Rothenberger, D. Fenske, A. Priebe, J. Maurer, R. Winter, *Journal of the American Chemical Society*, **2005**, 127, 1102-1103.
34. C. T. Holovics, F. S. Deplazes, M. Toriyama, D. R. Powell, G. H. Lushington, and M. V. Barybin, *Organometallics*, **2004**, 23, 2927-2938.

35. V. N. Nemykin, A. A. Purchel, A. D. Spaeth, and M. V. Barybin, *Inorganic Chemistry*, **2013**, *52*, 11004-11012.
36. K. Škoch, I. Císařová, F. Uhlík, and P. Štěpnička, *Dalton Transactions*, **2018**, *47*, 16082-16101.
37. J. P. Moerdyk, and C. W. Bielawski, *Contemporary Carbene Chemistry*, **2013**, 40-74.
38. A. Igau, H. Grutzmacher, A. Baceiredo, and G. Bertrand, *Journal of the American Chemical Society*, **1988**, *110*, 6463-6466.
39. A. J. Arduengo, R. L. Harlow, and M. Kline, *Journal of the American Chemical Society*, **1991**, *113*, 361-363.
40. R. H. Crabtree, *The organometallic chemistry of the transition metals*. Hoboken: John Wiley and Sons, 2014.
41. G. R. Knox, P. L. Pauson, D. Willison, E. Solcaniova, and S. Toma, *Organometallics*, **1990**, *9*, 301-306.
41. A. Mentés, R. D. Kemmitt, J. Fawcett, and D. R. Russell, *Journal of Molecular Structure*, **2004**, *693*, 241-246.
42. V. A. Stepanova, V. V. Dunina and I. P. Smoliakova, *Organometallics*, **2009**, *28*, 6546-6558.
43. G. M. Sheldrick, *Acta Crystallographica Section A Foundations and Advances A*, **2015**, *71*, 3-8.
44. G. M. Sheldrick, *Acta Crystallographica Section A Foundations and Advances C*, **2015**, *71*, 3-8.
45. A. L. Spek, *Acta Crystallographica Section A Foundations and Advances C*, **2015**, *71*, 9-18