

Univerzita Karlova v Praze
Přírodovědecká fakulta
Katedra anorganické chemie

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE



Příprava ferrocenových amidofosfinových ligandů z izokyanátů

Hana Solařová

Vedoucí bakalářské práce: doc. RNDr. Petr Štěpnička, Ph.D.

Praha 2009

Poděkování

Děkuji především svému školiteli doc. RNDr. Petru Štěpničkovi, Ph.D. za trpělivost, podnětný přístup a poskytnutí důležitých rad při vytváření této bakalářské práce. Dále patří mé díky RNDr. Martinu Lamačovi, Ph.D., Mgr. Jiřímu Schulzovi a Mgr. Jiřímu Tauchmanovi za měření NMR spekter a za cennou odbornou pomoc. Navíc bych chtěla poděkovat RNDr. Ivaně Císařové, CSc. za měření rentgenostrukturních dat a prof. RNDr. Martinu Kotorovi, CSc. za zprostředkování měření hmotnostních spekter.

Děkuji také své rodině za veškerou podporu, trpělivost a pomoc.

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem pracovala samostatně a že jsem uvedla veškeré literární prameny, ze kterých jsem při své práci čerpala.

Praha, duben 2009

Hana Solařová

Obsah

1. Úvod	5
1.1 Cíle bakalářské práce	15
2. Výsledky a diskuze.....	16
2.1 Příprava a charakterizace amidů	16
2.2 Příprava a charakterizace komplexních sloučenin platiny a palladia s amidovými ligandy.....	18
2.3 Spektra NMR.....	20
2.4 Infračervená spektra	23
2.5 Hmotnostní spektra	24
2.6 Rentgenostrukturní analýza.....	27
3. Shrnutí	34
4. Experimentální část.....	35
4.1 Obecná část	35
4.1.1 Použité chemikálie	35
4.1.2 Popis analytických metod.....	35
4.2 Syntetická část.....	37
4.2.1 Syntéza 1,1'-dibromferrocenu (2).....	37
4.2.2 Syntéza 1-(difenylfosfino)-1'-bromferrocenu (3).....	38
4.2.3 Syntéza 1'-(difenylfosfino)-1-(<i>N</i> -fenyلكarbamoyl)ferrocenu (4).....	39
4.2.4 Syntéza 1'-(difenylfosfino)-1-(<i>N</i> -cyklohexylkarbamoyl)ferrocenu (5).....	40
4.2.5 Syntéza <i>trans</i> -bis[1'-(difenylfosfino-κ <i>P</i>)-1-(<i>N</i> -fenyلكarbamoyl)ferrocen]-dichloropalladnatého komplexu (7).....	42
4.2.6 Syntéza <i>cis</i> -bis[1'-(difenylfosfino-κ <i>P</i>)-1-(<i>N</i> -fenyلكarbamoyl)ferrocen]-dichloroplatnatého komplexu (8).....	43
4.2.7 Syntéza <i>trans</i> -bis[1'-(difenylfosfino-κ <i>P</i>)-1-(<i>N</i> -fenyلكarbamoyl)ferrocen]-dichloroplatnatého komplexu (9).....	44
4.2.8 Syntéza chloro- {[(2-dimethylamino-κ <i>N</i>)methyl]fenyl-κ <i>C</i> ¹ } - [1'-(<i>N</i> -fenyلكarbamoyl)-1-(difenylfosfino)-κ <i>P</i>]ferrocen]palladnatého komplexu (10).....	45
5. Seznam literatury	46

Název práce: Příprava ferrocenových amidofosfinových ligandů z izokyanátů

Autor: Hana Solařová

Katedra: Katedra anorganické chemie

Vedoucí bakalářské práce: doc. RNDr. Petr Štěpnička, Ph.D.

Abstrakt: V předložené práci je popsána syntéza *N*-fenzyl- a *N*-cyklohexyl amidu kyseliny 1'-(difenzylfosfino)-1-ferrocenkarboxylové reakcemi příslušného izokyanátu s 1-(difenzylfosfino)-1'-lithioferrocenem generovaným *in situ*. Všechny amidy byly charakterizovány pomocí NMR, infračervených a hmotnostních spekter a elementární analýzy. Prvně jmenovaný amid byl použit jako ligand při syntéze série palladnatých a platnatých komplexů. I tyto látky byly charakterizovány pomocí NMR, infračervených a hmotnostních spekter a stanovením elementárního složení. Struktury fosfinoxidu *N*-cyklohexylamidu a solvatovaného komplexu *trans*-bis{1'-(difenzylfosfino- κP)-1-(*N*-fenzylkarbamoyl)ferrocen}-dichloropalladnatého byly potvrzeny pomocí rentgenové difrakce na monokrystalech.

Klíčová slova: ferrocen, amidofosfíny, izokyanát, koordinační sloučeniny, platina, palladium.

Title: Synthesis of ferrocene amidophosphine ligands from isocyanates.

Author: Hana Solařová

Department: Department of Inorganic Chemistry

Supervisor: doc. RNDr. Petr Štěpnička, Ph.D.

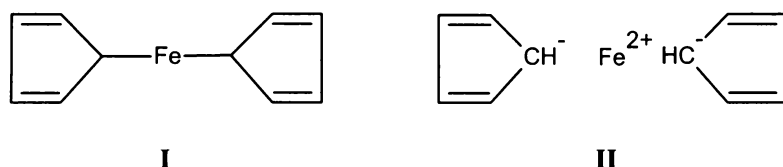
Abstract: The thesis reports the synthesis of *N*-phenyl- and *N*-cyclohexyl amides of 1'-(diphenylphosphino)-1-ferrocenecarboxylic acid via the reaction between the corresponding isocyanates with *in situ* generated 1-(diphenylphosphino)-1'-lithioferrocene. The amides were characterised by spectroscopic methods (NMR, IR, and MS) and by elemental analysis. Furthermore, the former compound was utilised in the preparation of several palladium and platinum complexes, which were characterised in a similar manner. Besides, the crystal structure of 1'-(diphenylphosphino)-1-(*N*-cyclohexylcarbamoyl)ferrocene and solvated *trans*-bis[1'-(diphenylphosphino- κP)-1-(*N*-phenylcarbamoyl)ferrocene]dichloropalladium(II) were established by single-crystal X-ray crystallography.

Keywords: ferrocene, amidophosphine donors, isocyanate, coordination compounds, platinum, palladium.

1. Úvod

Ferrocen je jedním z nejvýznamnějších zástupců dnes již rozsáhlé skupiny organokovových sloučenin. Řadí se mezi tzv. metalloceny, které se vyznačují sendvičovým uspořádáním molekuly. To znamená, že přechodný kov se nachází mezi dvěma aromatickými cyklopentadienylovými kruhy, které jsou k tomuto centrálnímu atomu poutány η^5 vazbou. Název napovídá, že ferrocen ve své molekule obsahuje atom železa.

První zmínka o ferrocenu pochází z konce roku 1951, kdy Kealy a Pauson¹ přispěli do časopisu *Nature* článkem s názvem „A new type of organo-iron compound“. Autoři původně zamýšleli syntézu fulvalenu reakcí cyklopentadienylmagnesiumbromidu s ekvivalentním množstvím chloridu železitého. Produktem ale nakonec nebyl fulvalen, nýbrž oranžové jehličky sloučeniny, kterou později nazvali „dicyclopentadienyl iron“. Látka se sumárním vzorcem $C_{10}H_{10}Fe$ měla nepolární charakter, byla velmi stabilní na vzduchu i při působení koncentrované kyseliny chlorovodíkové a roztoků alkalických hydroxidů. Její strukturu si autoři představovali jako dva cyklopentadienylové kruhy vázané sigma vazbami (tj. η^1) k železnatému kationtu. Protože však látka, jež syntetizovali, nejevila známky polárního charakteru, vysvětlovali její vysokou stálost aromatickým charakterem a resonancí struktur **I** a **II** (obrázek 1).



Obrázek 1: Předpokládané struktury dicyklopentadienyl železa podle Kealyho a Pausona, kde **I** představuje kovalentní a **II** iontovou delokalizovanou podobu

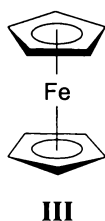
O několik týdnů později (1952) publikovali Miller, Tebboth a Tremaine² nezávisle na výše zmiňovaném týmu vědců článek popisující syntézu a vlastnosti stejné molekuly (zpoždění bylo dáno pouze rychlostí redakční práce). I v tomto případě byl ferrocen připraven náhodou, neboť cílem badatelů byla syntéza aminů z uhlovodíků a dusíku v přítomnosti katalyzátoru pro výrobu amoniaku. Stejně jako Kealy a Pauson však i tito autoři navrhli chybnou strukturu ukázanou na obrázku 1 (struktura **I**).

Podobně jako v případě prvních syntéz byla i správná struktura ferrocenu popsána nezávisle dvěma skupinami vědců. Wilkinson, Rosenblum, Whiting a Woodward³

z Harvardovy univerzity k tomuto poznatku dospěli podrobným studiem vlastností zkoumané molekuly a rozhodujícím důkazem potvrzujícím jejich teorii bylo zjištění diamagnetické povahy látky a vyhodnocení infračerveného spektra, které obsahovalo pás pouze pro jeden typ C–H vazeb. Tyto výsledky je vedly k návrhu sendvičové struktury ferrocenu, ve které jsou cyklopentadienylové kruhy k atomu železa vázané symetricky všemi atomy uhlíku za vzniku cylindrické komplexní molekuly $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$, ve které mají pětičlenné kruhy aromatický charakter (**III** na obrázku 2). Tím se podařilo vysvětlit, proč má ferrocen tak unikátní vlastnosti a proč se tak obrovským způsobem liší od ostatních, v té době známých organokovových sloučenin.

Ve stejné době se o neobvyklou stabilitu ferrocenu začali zajímat i Fischer a Pfab⁴. Správně usoudili, že vlastnosti, kterými tato sloučenina disponuje, plynou pravděpodobně z aromaticity cyklopentadienylových kruhů a také z faktu, že železo musí být vázáno velmi pevně a musí být koordinačně nasycené. Navrhli obdobnou sendvičovou strukturu a své závěry podpořili rentgenografickou studií. Výsledky publikovali v časopise *Zeitschrift für Naturforschung*.⁴

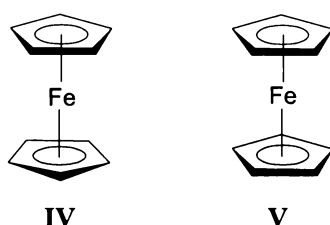
Wilkinson a Fischer se svými spolupracovníky se vlastnostmi ferrocenu, syntézou dalších metalocenů a příbuzných sloučenin zabývali i později a vybudovali tak základ pro vznik nového odvětví chemie. V roce 1973 byli Wilkinson a Fischer oceněni Nobelovou cenou za „objevné práce v oblasti organokovových sloučenin sendvičového typu“.⁵



Obrázek 2: Sendvičová struktura ferrocenu nezávisle navržená Wilkinsonem, Rosenblumem, Whitingem a Woodwardem, stejně jako i Fischerem a Pfabem.

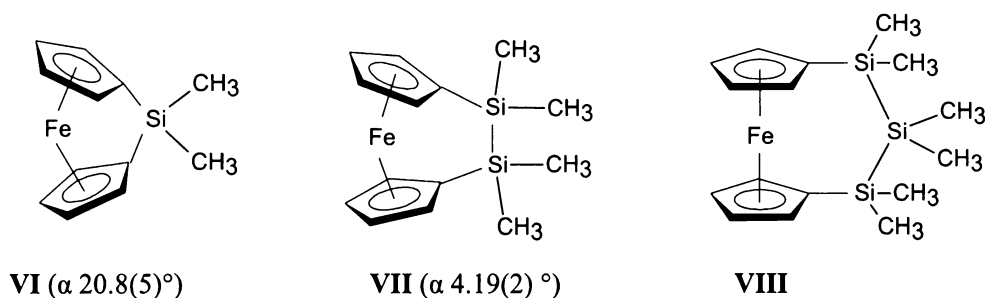
Ferrocen je pevná krystalická látka oranžové barvy, která má výrazně nepolární charakter a je tudíž ve vodě nerozpustná a s ní nereagující. Bod tání ferrocenu se pohybuje v rozmezí 172.5–173 °C. Ferrocen navíc snadno sublimuje. Elektrochemicky nebo působením oxidačních činidel dochází k oxidaci ferrocenu na stabilní ferroceniový kation, jenž má ve zředěném roztoku modrou až zelenou barvu, koncentrovaný se potom jeví krvavě červený. Jeho soli s běžnými anionty jsou rozpustné ve vodě. Při laboratorní teplotě ferrocen

krystalizuje v jednoklonné, při teplotě pod 110 °C v kosočtverečné a do 164 °C v trojklonné soustavě. V každé z nich jsou cyklopentadienylové kruhy vůči sobě jinak natočeny, tedy v jednoklonné formě zaujímají střídavé uspořádání, v kosočtverečné soustavě krystalizující ferrocen má zákrytovou podobu a v trojklonné soustavě jsou kruhy vychýleny ze zákrytové konformace o 9°. Teplota 164 °C je hranicí, nad níž už může docházet k volné rotaci cyklopentadienylových kruhů díky dostatečnému množství termální energie.^{6,7}



Obrázek 3: Krajní konformace ferrocenu: střídavá IV a zákrytová V.

V roztoku mohou aromatické kruhy ferrocenu vůči sobě měnit orientaci také téměř volně, pokud nejsou nuceny zaujmout určitou konformaci vlivem například objemných substituentů vázaných na obou kruzích, popřípadě spojením obou kruhů můstkem. S tím se také pojí vychýlování cyklopentadienylových kruhů ze vzájemného rovnoběžného uspořádání (tilting), které je poměrně energeticky náročné. Lze jej dosáhnout přemostěním cyklopentadienylových kruhů. Pnutí (a s ním spojené naklonění kruhů) je tím větší, čím je můstek kratší. Toto lze demonstrovat například na tzv. ferrocenofanech obsahujících spojku tvořenou jedním, dvěma a třemi dimethylkřemičitými jednotkami (obrázek 4). Výsledné molekuly mají potom odlišné chování při polymerizaci a ve výsledku více pnuté ferrocenové deriváty reagují ochotněji a za nižších teplot než jejich méně pnutá analoga.⁸



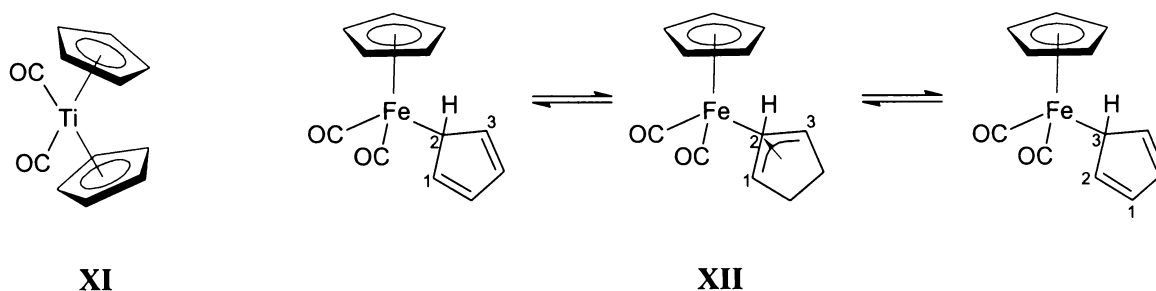
Obrázek 4: Ferrocenofan s jednou (VI), dvěma (VII) a třemi (VIII) můstkujícími dimethylkřemičitými jednotkami. Dihedrální úhel rovin cyklopentadienylových kruhů je uveden v závorce.

Prozatím nejkratší spojkou, s jejíž pomocí bylo možno dva ferrocenové cyklopentadienyly propojit, je atom síry. Úhel rovin cyklopentadienylových kruhů v tomto případě činí $31.05(10)^\circ$. O něco méně pnutý je ferrocenofan obsahující ve své molekule skupinu PPh s úhlem rovným 26.9° (obrázek 5). Pro svou výše zmiňovanou reaktivitu je posledně jmenovaná sloučenina využívána k syntéze nesymetricky disubstituovaných ferrocenů (viz dále).^{9a,10}



Obrázek 5: Ferrocenofany obsahující jako spojku atom síry (IX) a skupinu PPh (X)

Jinou možností, jak lze docílit vychýlení cyklopentadienylových kruhů v metallocenech je koordinace dalších ligandů na centrální kov. Zatímco například v molekule tzv. titanocen dikarboxylu jsou oba cyklopentadienylové kruhy k centrálnímu atomu poutané η^5 vazbou (struktura XI na obrázku 6), v případě obdobného komplexu železa je jeden z cyklopentadienylových kruhů poután k železu pouze σ vazbou. Molekula je však stereochemicky nerigidní (fluxionální) a obě aromatická jádra se díky zprůměrování jeví ekvivalentními. Oba kruhy se tak podílejí stejným dílem na σ a π vazbách. Skutečná struktura molekuly (XII) se pak nachází mezi jednotlivými krajními stavy ukázanými na obrázku 6.^{11,12,13}



Obrázek 6: Struktura „titanocen dikarboxylu“ (XI) a tři krajní struktury dicyklopentadienyl-dikarboxylželeza (XII).

Ferrocen ochotně podléhá elektrofilní substituci, která u něj může probíhat řádově milionkrát rychleji než v případě benzenu, a je tedy možné provést takto celou řadu reakcí.

Jediným omezením je fakt, že případná zaváděná skupina nesmí mít oxidační vlastnosti, neboť pak dojde přednostně k oxidaci na ferrocinium, které už nejeví tendenci reagovat s elektrofilými. Substituce může proběhnout buď pouze na jednom aromatickém kruhu, čímž vzniká monosubstituovaný produkt, a nebo na obou kruzích současně, pak se vytváří heteroanulárně disubstituovaný produkt. Vznik 1,1'-disubstituované molekuly lze většinou podpořit prostým molárním přebytkem činidla. Další významnou reakcí ferrocenu je například metalace, přičemž nejvíce se využívá příprava organortuťnatých sloučenin a lithiace. Je-li použito *n*-butyllithium, vzniká směs mono- a 1,1'-dilithiovaného produktu. Pro podpoření syntézy pouze druhé zmiňované látky je nutno přidat do reakční směsi *N,N,N',N'*-tetramethyl-1,2-diaminoethan (TMEDA).¹⁴ Naopak při použití *tert*-butyllithia v etherickém prostředí vede reakce přednostně ke vzniku monolithiovaného ferrocenu (schéma 1.1).⁷ Dalšími často prováděnými reakcemi jsou například Friedelovy-Craftsovy alkylace a acylace (schéma 1.2) nebo Mannichova aminometylační reakce (schéma 1.3).⁶

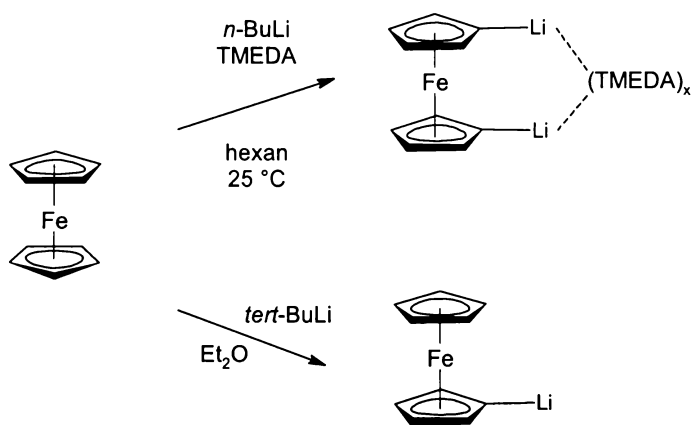


Schéma 1.1: Lithiace ferrocenu.

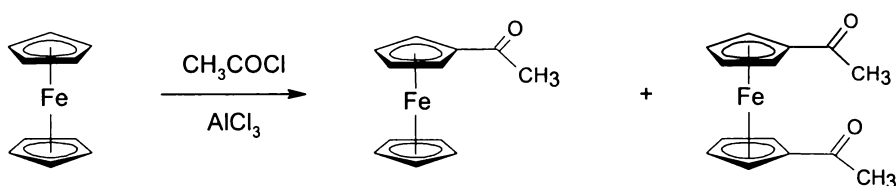


Schéma 1.2: Friedelova-Craftsova acetylace ferrocenu.

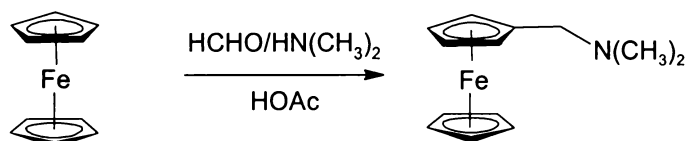


Schéma 1.3: Mannichova reakce vedoucí k (*N,N*-dimethylaminomethyl)ferrocenu.

Protože oba cyklopentadienylové kruhy ferrocenu jsou identické, mohou tedy reagovat prakticky nezávisle na sobě a výsledkem je potom směs mono- a disubstituovaného ferrocenu. Pro přípravu nesymetricky 1,1'-disubstituovaných derivátů se proto nejčastěji využívají dvě alternativní cesty znázorněné ve schématu 1.4.^{9b}

První z nich využívá převedení ferrocenu na 1,1'-dibromferrocen (**XIV**) vedoucí přes meziproduct vzniklý lithiací ferrocenu v prostředí TMEDA (**XIII**). 1,1'-Dibromferrocen může následně reagovat (opět s použitím lithiace) s jedním molárním ekvivalentem elektrofilního činidla za vzniku látky **XV**. Další substitucí bromu vznikne nesymetricky disubstituovaný produkt **XVI**.^{9b}

Další možností je cesta využívající reaktivitu ferrocenofanu s fenyfosfinovým můstkem (**XVII**) připraveného z aduktu 1,1'-dilithioferrocenu s *N,N,N',N'*-tetramethyl-1,2-diaminoethanem (**XIII**) a fenyldichlorfosfinu. Otevření ferrocenofanového skeletu pomocí organolitné sloučeniny a následná substituční reakce opět vede ke vzniku nesymetricky disubstituovaného fosfinu (**XVIII**).^{9b}

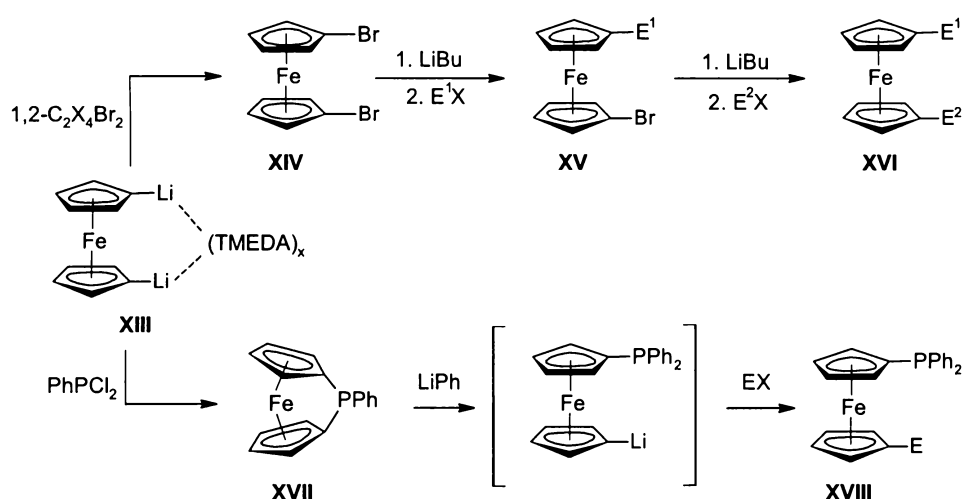


Schéma 1.4: Dvě možnosti přípravy nesymetricky 1,1'-disubstituovaných ferrocenů.

Jak už bylo zmíněno dříve, ferrocen může být působením oxidačních činidel převeden na ferroceniový kation, ve kterém má železo formální oxidační číslo +3. Ferrocenium má výraznou tmavě modrou barvu a narozdíl od oranžového ferrocenu disponuje oxidačními vlastnostmi. Ty se mohou mírně měnit v závislosti na substituentech, neboť vlivem elektrondonorových funkčních skupin dochází k přesunu elektronové hustoty na železo, tím se částečně kompenzuje náboj a takováto sloučenina se projevuje jako slabší oxidant. Naopak přítomnost akceptorních substituentů způsobí zesílení oxidačních vlastností iontu. Jako

protiionty se hojně používají například $[\text{BF}_4]^-$, $[\text{PF}_6]^-$, $[\text{SbF}_6]^-$ nebo $[\text{BPh}_4]^-$. Syntéza těchto látek je levná a poměrně snadná. Ferroceniové ionty se často využívají jednak při stechiometrických reakcích, jednak i jako redoxní katalyzátory, které se mohou uplatnit například při fotodekompozici chloroformu.^{15,16}

Jednou z nejprostudovanějších skupin derivátů ve ferrocenové chemii jsou molekuly obsahující fosfinovou funkci, neboť ferrocenové fosfiny jsou často a úspěšně využívány v katalýze.^{9c} Formálně lze mluvit o derivátech fosfanu, tedy látkách s obecným uspořádáním PX_3 . Velký vliv na vlastnosti dané sloučeniny má elektronegativita skupiny X. Čím je elektronegativita skupiny X vyšší, tím více dochází k odtahování elektronové hustoty z atomu fosforu a ten následně jeví menší tendenci k σ donaci. Simultánně však probíhá též kontrakce 3d orbitalů a tím je způsobeno i snížení jejich energie. Tyto orbitály se následně mohou výrazně lépe podílet na $d_\pi-d_\pi$ interakci a PX_3 se tak stává zároveň i π -akceptorem. Pokud budou na fosforu vázané silně elektronegativní skupiny, například fluor v PF_3 , bude výsledný ligand vykazovat π -akceptorní chování. Naopak v případě substituentů, jako jsou alkyly a aryly, které se vyznačují donorovými vlastnostmi, bude se vzniklý fosfin chovat jako silný σ -donor. Jelikož je fosfin podle Pearsonovy teorie silných a slabých kyselin a zásad poměrně měkkou lewisovskou bází, lze u něj předpokládat dobrou afinitu ke kovům z pravé části d-bloku, jako jsou například platina, palladium, rtuť, rhodium, ruthenium, atp., neboť tyto kovy jsou měkkými lewisovými kyselinami.^{17,18}

Velké možnosti využití existují také pro deriváty ferrocenu, které mají ve své struktuře zabudovanou kromě měkké fosfinové skupiny také skupinu obsahující tvrdý donorový atom, většinou kyslík nebo dusík. Tyto sloučeniny patří mezi tzv. hybridní ligandy a díky svému charakteru se mohou vázat na velké množství kovů buď monodentátně nebo jako chelát. V případě amidofosfinů se mezi kovem a amidovou funkční skupinou může navíc vytvořit buď vazba $\text{M}-\text{O}$ nebo $\text{M}-\text{N}$, a to zejména v závislosti na velikosti vznikajícího chelátového kruhu. Tvorba slabé vazby může být výhodná například pro homogenní katalýzu. Ligand se váže fosfinovou skupinou na kov silně a jeho funkční skupina obsahující tvrdý atom interaguje s kovem pouze slabě, tedy vytváří tzv. hemilabilní vazbu.^{19,20} Při přiblížení reaktantu tedy snadno uvolní místo a po odchodu produktu se může opět vrátit do původní pozice. Tento mechanismus může navíc snížit ztráty inhibicí, neboť aktivní centrum je lépe chráněno než v případě katalyzátoru, jehož ligandy jsou k centrálnímu atomu poutány pouze jedním donorovým atomem. Díky přítomnosti těchto charakteristických skupin se sloučenina také stává polárnější a tím se zvyšuje rozpustnost látky v polárnějších rozpouštědlech,

případně i ve vodě. Typickým příkladem hybridní sloučeniny je například 1'-(difenylfosfino)ferrocenkarboxylová kyselina (Hdpf).^{21,22}

Ferrocenové amidy mohou být syntetizovány mnoha různými postupy (schéma 1.5). Typická je příprava amidací organické kyseliny. V tomto případě je možné použít například aminokyselinu odvozenou od 1,1'-disubstituovaného ferrocenu a kondenzací vytvořit polymer obsahující amidové vazby.^{23,24} Jednou z mnoha účinných cest je také aktivace kyseliny převedením na její derivát. Tím může být například chlorid nebo fluorid ferrocenové kyseliny, který ochotně reaguje s aminem²⁵. Pro syntézu primárního amidu je pak výhodné použít koncentrovaný hydroxid amonný.²⁶

Amid je produktem i v případě, že je nejprve ferrocenová kyselina převedena na reaktivní ester (např. 1-hydroxybenzotriazolu nebo pentafluorofenolu) v přítomnosti karbodiimidů, typicky EDC (1-ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)karbodiimid) nebo DCC (N,N'-dicyklohexylkarbodiimid), a následně je provedena reakce s aminem.^{27,28} Amidaci aktivního 1-hydroxybenzotriazolového esteru lze uskutečnit i za aktivace mikrovlnným zářením.²⁹

Ferroceny s amidovými skupinami vznikají také v případě, že je nejprve izolovaný cyklopentadienid zreagován se zvoleným izokyanátem a neizolovaný meziprodukt (sůl amidocyklopentadienidu) je poté ponechán reagovat s chloridem železnatým za vzniku substituovaného ferrocenu.³⁰

Další možností je 2-amidace ferrocenového derivátu obsahujícího donorový atom propojený s ferrocenem methylenovým popř. ethylenovým můstkem. Vznik 2-lithiovaného produktu při reakci butyllithia s ferrocenovým derivátem je podpořen vznikem pěti- nebo šestičlenného chelátového kruhu tvořeného na jedné straně ferrocenovým skeletem, na straně druhé donorovým atomem (např. dusíkem). Následnou amidací pomocí izokyanátu potom vzniká příslušný amid (schéma 1.5).^{31,32} Obdobný postup, reakce ferrocenyllithných sloučenin s izokyanáty, byl aplikován i v této práci.

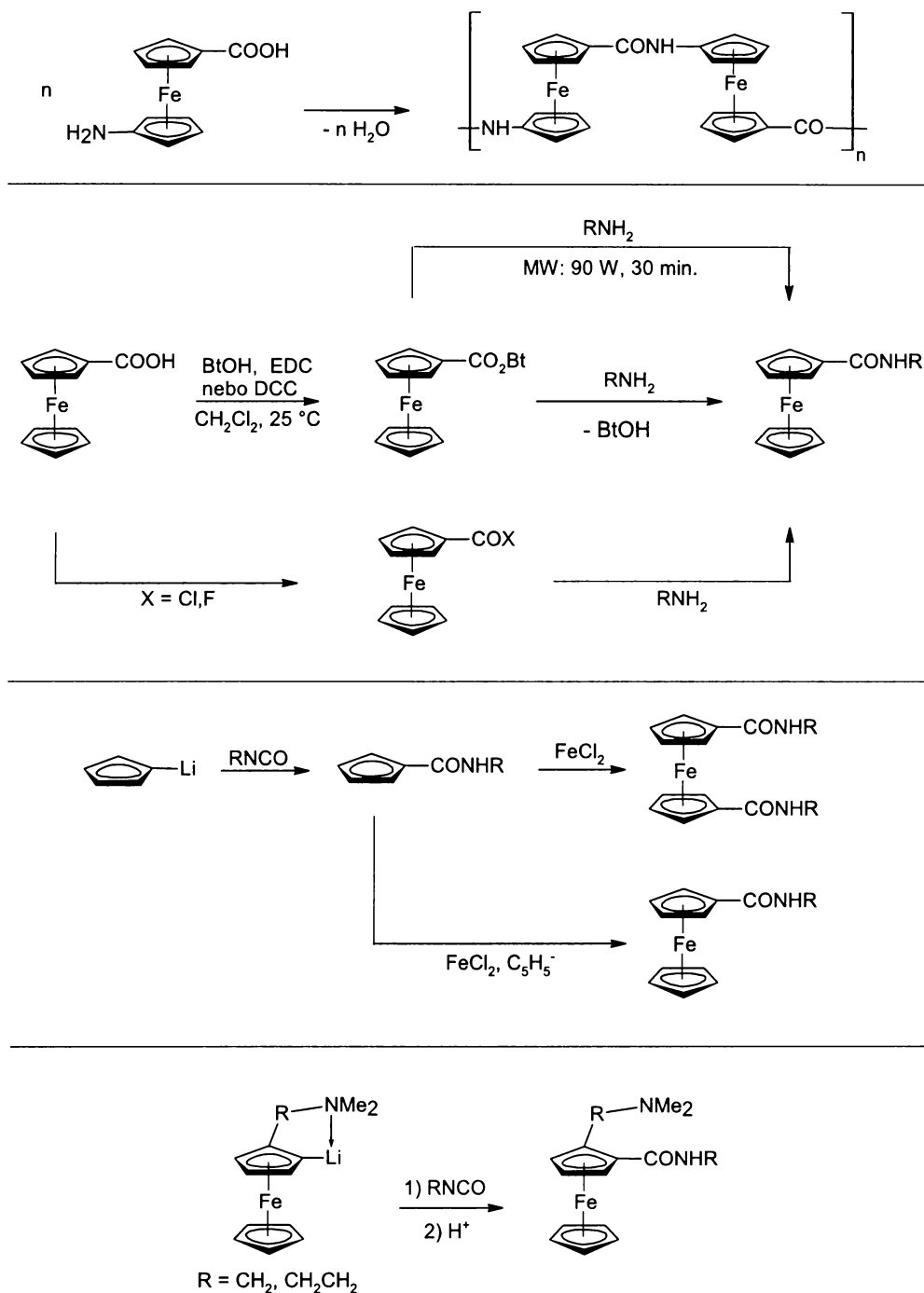


Schéma 1.5: Různé způsoby syntézy ferrocenových derivátů obsahujících amidovou skupinu (Bt = 1-benzotriazolyl, MW = mikrovlnný ohřev).

Komplexní sloučeniny platiny a palladia v oxidačním stavu +2 mají čtvercové uspořádání, neboť daný centrální atom je v konfiguraci d^8 . Tyto dva kovy mají měkký charakter a projevuje se u nich tudíž poměrně vysoká afinita mimo jiné i k fosfinovým ligandům. Navíc jsou oba poměrně kineticky inertní, přičemž u platiny je tato vlastnost ještě

výrazněji pozorovatelná a pro tento kov je tedy možné syntetizovat různými postupy *cis* i *trans* izomery téže látky. Zatímco *trans* uspořádání může být docíleno reakcí příslušného ligandu s platnatým komplexem obsahujícím čtyři stejné ligandy (např. $[\text{PtX}_4]^{2-}$) a *cis* pomocí substituce *cis*-chelátového ligandu (např. v $[\text{PtCl}_2(\text{COD})]$, COD = $\eta^2:\eta^2$ -1,5-cyklooktadien); při reakci palladia s ligandem vzniká vždy *trans* komplex.³³

1.1 Cíle bakalářské práce

Cílem bakalářské práce byla syntéza ferrocenových amidů alternativní cestou využívající jako amidační činidla izokyanáty a použití získaných derivátů ferrocenu jako ligandů pro přípravu komplexních sloučenin platiny a palladia. Popsány jsou modelové syntézy 1'-(difenylfosfino)ferrocenového amidu s fenylovým a cyklohexylovým zbytkem v amidové části, příprava komplexních sloučenin s prvně jmenovaným ligandem a charakterizace všech sloučenin standardními fyzikálně-chemickými metodami.

2. Výsledky a diskuze

2.1 Příprava a charakterizace amidů

Výchozí látkou pro přípravu amidů byl 1-difenylfosfino-1'-bromferrocen, který byl připraven postupem popsáním v literatuře.³⁴ Nejprve byl ferrocen (**1**) v inertní atmosféře argonu převeden na 1,1'-dilithiovaný derivát přidávkem dvou ekvivalentů *n*-butyllithia za přítomnosti *N,N,N',N'*-tetramethyl-1,2-diaminoethanu a z této velmi reaktivní látky byl bez její izolace připraven 1,1'-dibromferrocen (**2**) za použití dvojnásobného molárního přebytku 1,1,2,2-tetrabrommethanu. Vzniklý dibromid byl krystalizován z horkého methanolu pomalým ochlazením směsi až na teplotu $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ za vzniku světle hnědých krystalů o celkovém výtěžku 23%. Struktura a čistota látky byla ověřena změřením jejich ^1H a $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spekter.

Poté byla provedena reakce látky **2** s jedním molárním ekvivalentem *n*-butyllithia za nízké teploty a následně převedení vzniklého lithiovaného meziproductu pomocí ekvimolárního množství chlordifenylfosfinu na 1-difenylfosfino-1'-bromferrocen (**3**) (schéma 2.1). Surový bromid-fosfin byl rozpuštěn ve směsi hexan/diethylether (6/1, v/v) a z ní krystalizován pomalým ochlazením na $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$. Výtěžek hnědé krystalické látky činil 51%. Bromid **3** byl analyzován ^1H a $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spektry, která potvrdila čistotu a identitu syntetizované látky.

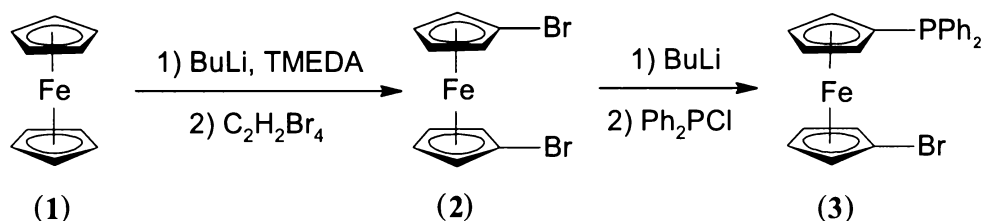


Schéma 2.1: Příprava výchozího 1-difenylfosfino-1'-bromferrocenu (**3**).

Při následné přípravě amidu **4** (schéma 2.2) byl nejprve bromid **3** převeden na lithiovaný meziproduct použitím mírného molárního přebytku *n*-butyllithia. Reakce probíhala v tetrahydrofuranu za chlazení ve směsi suchý led/ethanol na teplotu ca. $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$. Následně byl přidán mírný molární nadbytek fenylyzokyanátu (1.2 ekv.) a směs byla zvolna ohřáta na laboratorní teplotu za vzniku 1'-(difenylfosfino)-1-(*N*-fenylylkarbamoyl)ferrocenu (**4**). Surový amid byl čištěn chromatograficky na sloupci silikagelu v soustavě CH₂Cl₂/MeOH (50/1, v/v). První pás obsahoval velmi čistý (difenylfosfino)ferrocen, který vzniknul protonizací lithiovaného intermediátu. Druhý pás pak obsahoval produkt, amid **4**, který byl po odpaření za

sníženého tlaku získán ve formě oranžové pěny a jeho výtěžek byl 32%. Produkt byl charakterizován pomocí ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ a $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spekter, stanovením elementárního složení, ESI a EI hmotnostních spekter a také pomocí infračervené spektroskopie.

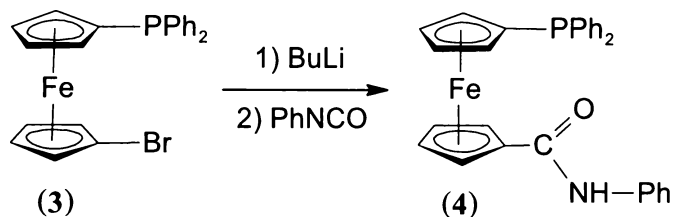


Schéma 2.2: Syntéza 1'-(difenylofosfino)-1-(*N*-fenylokarbamoyl)ferrocenu (4).

Obdobně probíhala i příprava druhého amidu, 1'-(difenylofosfino)-1-(*N*-cyklohexylkarbamoyl)ferrocenu (5), avšak s použitím cyklohexylizokyanátu jako amidačního činidla. Průběh reakce je znázorněn ve schématu 2.3. Výtěžek oranžové látky činil 69%. Čistota a struktura produktu byla potvrzena obdobně jako u amidu 4 měřením ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ a $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spekter, ESI a EI hmotnostních spekter a pomocí infračervené spektroskopie.

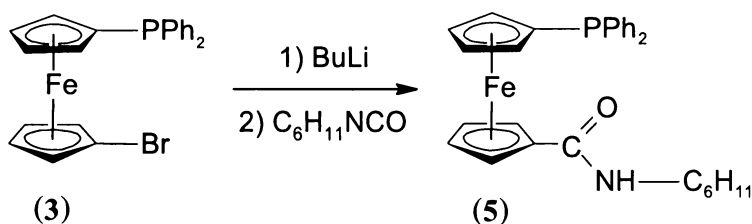


Schéma 2.3: Syntéza 1'-(difenylofosfino)-1-(*N*-cyklohexylokarbamoyl)ferrocenu (5).

Vedlejším produktem při syntéze amidu 5 byla látka 6, jež je fosfinoxidem amidu 5 (schéma 2.4). Pomalou krystalizací látky 6 ze soustavy ethylacetát/hexan za postupného snižování teploty na 4 °C došlo k vyloučení dobře vyvinutých oranžových krystalů, jejichž výtěžek činil pouhá 2% na reaktant 3. Produkt byl charakterizován ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ a $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spektry, elementární analýzou a infračervenou spektroskopií. Navíc byla struktura této látky potvrzena difrakcí rentgenového záření na monokrystalu.

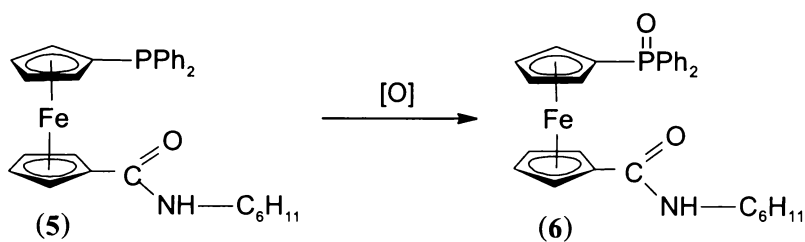


Schéma 2.4: Vznik 1'-(difenylfosfinoyl)-1-(*N*-cyklohexylkarbamoyl)ferrocenu (6).

2.2 Příprava a charakterizace komplexních sloučenin platiny a palladia s amidovými ligandy

Při syntéze komplexu **7** byl k amidu **4** rozpuštěnému v CHCl₃ přidán pevný komplex [PdCl₂(COD)] (COD = η²:η²-cyklookta-1,5-dien) v množství odpovídajícím polovině molárního množství amidu (schéma 2.5). Vzniklá směs byla převrstvena diethyletherem a krystalizována pomalým ochlazením na teplotu 4 °C. Vytvořily se tak hnědé krystalky *trans*-bis[1-(*N*-fenyلكarbamoyl)-1'-(difenylfosfino-κ*P*)ferrocen]-dichloropalladnatého komplexu jako nestechiometrického solvátu 7·0.35CHCl₃ v 69% výtěžku. Pro látku byla změřena ¹H a ³¹P{¹H} NMR spektra a stanoveno elementární složení. Dále byla změřena ESI hmotnostní a infračervená spektra. Struktura látky v pevném stavu byla stanovena rentgenostrukturní analýzou.

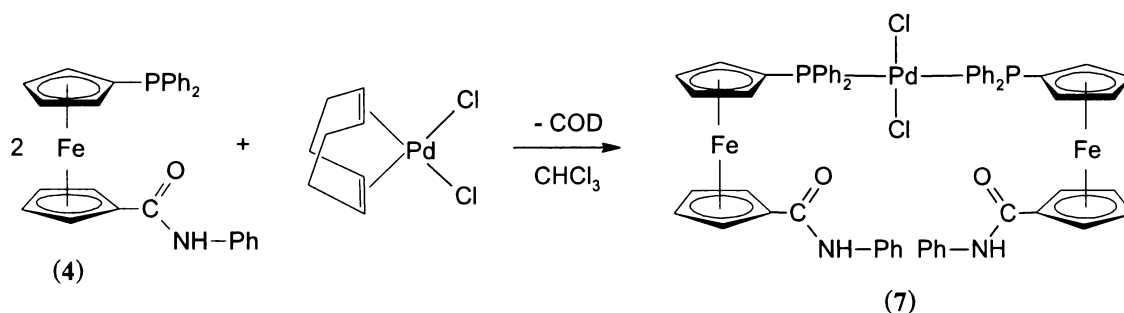
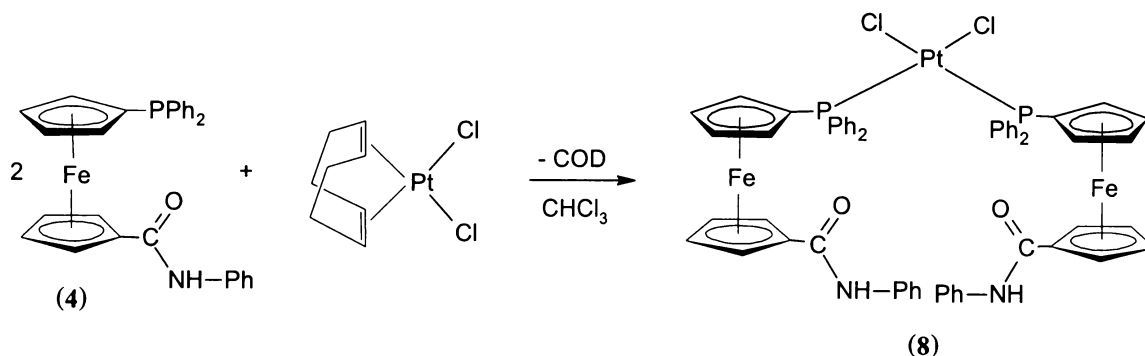


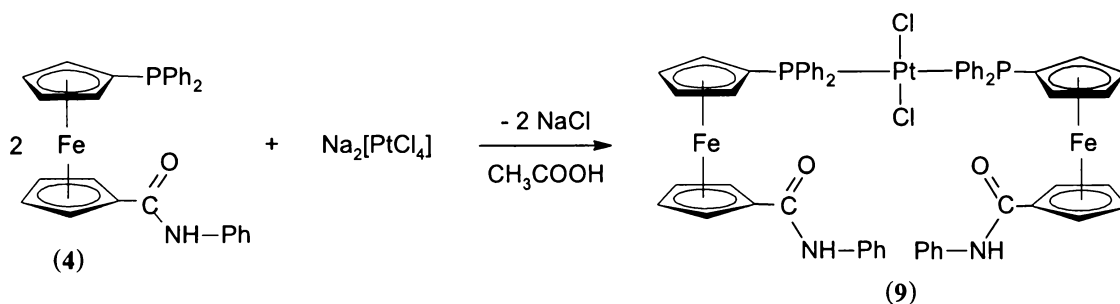
Schéma 2.5: Syntéza komplexu 7.

Analogická reakce s platnatým komplexem vedla ke vzniku obdobného komplexu s *cis* uspořádáním (schéma 2.6). Je to způsobeno tím, že platnaté komplexy jsou ve srovnání s obdobnými palladnatými kineticky inertnější. V případě syntézy komplexu **8** se tedy zachovává konfigurace, která byla přítomna v reaktantu, a vzniká *cis*-bis[1-(*N*-fenyلكarbamoyl)-1'-(difenylfosfino-κ*P*)ferrocen]-dichloroplatnatý komplex (**8**). Reakce opět

probíhala v CHCl_3 . Produkt byl krystalizován převrstvením směsi diethyletherem a pozvolným ochlazením na teplotu $4\text{ }^\circ\text{C}$, přičemž došlo k vyloučení krystalů v podobě solvátu $8 \cdot 0.5\text{CHCl}_3$. Výtěžek velkých oranžových krystalů byl 33%. Čistota a struktura látky byla opět ověřena pomocí ^1H a $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spekter, stanovením elementárního složení a také pomocí hmotnostní a infračervené spektroskopie.



Pro přípravu *trans*-bis[1-(*N*-fenyلكarbamoyl)-1'-(difenylfosfino- κ P)ferrocen]-dichloroplatinatého komplexu (9) byl využit reaktant, který měl všechna koordinační místa obsazena stejným ligandem, tedy $\text{Na}_2[\text{PtCl}_4]$ (schéma 2.7). *Trans* difosfinový komplex je v tomto případě preferován hlavně kvůli *trans* efektu. Vzhledem k faktu, že fosfor má silnější *trans* vliv, labilizuje chlor v *trans* poloze při substituci dalším ekvivalentem fosfinu.³⁵ Z důvodu rozpustnosti výchozích látek byla reakce provedena ve vodné kyselině octové. Produkt byl krystalizován tak, že reakční směs byla nejprve zahřáta k varu a následným postupným snížením teploty až na $4\text{ }^\circ\text{C}$ došlo k vyloučení oranžových krystalů solvátu $9 \cdot 3\text{AcOH}$, jejichž množství odpovídalo 40% výtěžku. Pro látku $9 \cdot 3\text{AcOH}$ byla naměřena ^1H a $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spektra, zjištěno elementární složení a dále změřena ESI hmotnostní a infračervená spektra.



Reakcí dvou molárních ekvivalentů amidu **4** s di- μ -chloro-bis{[(2-dimethylamino- κN)metyl]fenyl- κC^1 }dipalladnatým komplexem v $CHCl_3$ byl získán produkt štěpení chloridových můstků: chloro-{[(2-dimethylamino- κN)metyl]fenyl- κC^1 }-[1'-(*N*-fenylkarbamoyl)-1-(difenylfosfino- κP)ferrocen]palladnatý komplex jako solvát $10 \cdot 0.7CHCl_3$ (schéma 2.8). Komplex byl po proběhnutí reakce vysrážen pentanem a další vylučování produktu bylo podpořeno ochlazením na $-18\text{ }^\circ C$, čímž také došlo ke sbalení vzniklé sraženiny. Komplex $10 \cdot 0.7CHCl_3$ byl charakterizován pomocí 1H a $^{31}P\{^1H\}$ NMR spekter, elementární analýzy, ESI hmotnostních a infračervených spekter.

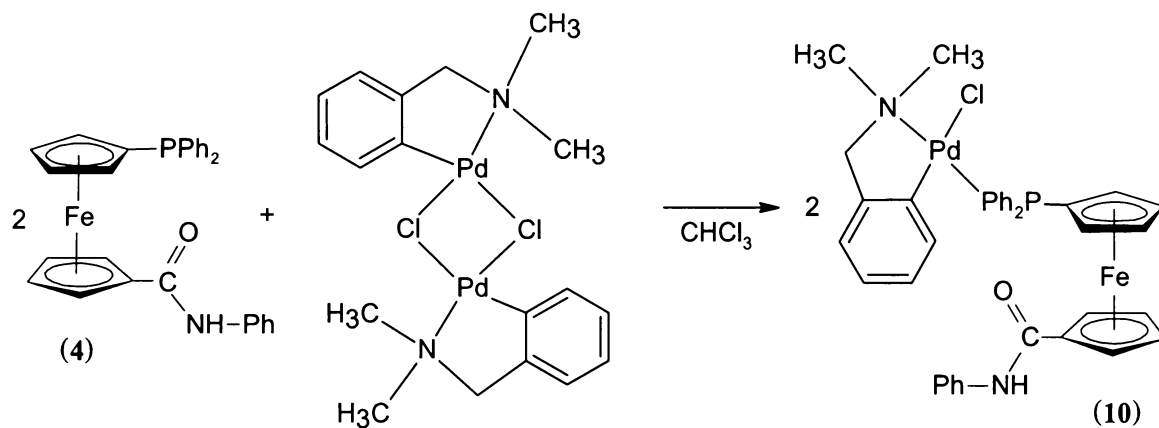


Schéma 2.8: Syntéza komplexu **10**.

2.3 Spektra NMR

V organoprvkové chemii se stala NMR spektroskopie jednou z nejdůležitějších metod vedoucích ke zjištění struktury a čistoty charakterizovaných látek. V této práci byly pomocí metody nukleární magnetické rezonance charakterizovány látky **2** a **3**, amidy **4**, **5** a **6** a všechny komplexní sloučeniny, přičemž bylo využito měření vodíkových, uhlíkových a fosforových spekter daných látek.

Ve vodíkovém spektru látky **2** se vyskytují dva signály odpovídající dvěma neekvivalentním vodíkům symetricky 1,1'-disubstituovaného ferrocenu. Cyklopentadienylové kruhy zde konstituují dva totožné spinové systémy AA'BB'. V případě nesymetrických derivátů jsou cyklopentadienylové kruhy chemicky odlišné a ve spektru se projevují nezávisle jako dva AA'BB' spinové systémy. V souladu s tím jsou v případě látky **3**, amidů a komplexů patrné čtyři signály ferrocenových protonů. Pokud však obsahuje jeden ze substituentů NMR aktivní jádro (zde atom fosforu) vázané přímo na ferrocen, potom se jedná o kombinaci systému AA'BB' a AA'BB'X. Přítomnost takového jádra se projeví dalším štěpením.

Chemické posuny ferrocenových vodíků jsou v rozsahu δ_H 4–5 ppm. Aromatické kruhy difenylfosfinové skupiny se ve spektru projevují složitým multipletem při chemickém posunu δ_H 7–8 ppm. Spektra amidů a komplexů obsahují navíc signál odpovídající vodíku NH skupiny, u kterého se chemické posuny pro různé látky poměrně výrazně liší. V případě amidů stoupá chemický posun NH protonu v pořadí amid $5 < 4 < 6$. U látek **5** a **6**, které se liší pouze přítomností kyslíku na fosforu v amidu **6**, lze pozorovat rozdíl chemického posunu amidového protonu až δ_H 2.8 ppm. Přestože v případě amidové skupiny má na chemický posun vliv i teplota a koncentrace látky, je pravděpodobné, že posun signálu je v případě fosfinoxidu ovlivněn také velkým stíněním jádra způsobeným vlivem vodíkové vazby, která vzniká mezi atomem kyslíku patřícím fosfinoxidu a vodíku amidové funkce. U komplexů byl zaznamenán velmi podobný posun v případě látek **7** a **9** (jedná se o obdobné uspořádání — *trans*). Ve spektru sloučeniny **8**, která je izomerní formou látky **9**, je signál amidového protonu lokalizován při vyšších hodnotách chemického posunu. Komplex **10** má tento chemický posun roven δ_H 8.8 ppm.

V protonovém spektru amidu **4**, který obsahuje navíc jeden fenyl, se vyskytují ještě další multiplety v oblasti δ_H 7–8 ppm. Dva z nich jsou jasně oddělené, třetí je překryt signálem skupiny PPh₂. Na tuto skutečnost lze usuzovat z výšky integrální křivky multipletu, která odpovídá dvanácti protonům, z nichž deset patří difenylfosfinové funkci a zbylé dva výše zmiňovanému fenylu. Amidy **5** a **6** poskytují komplikované multiplety v oblasti δ_H 1–2 ppm, které přísluší cyklohexylovým vodíkům CH₂ skupiny a multiplet při δ_H 3.8–4.0 ppm, který patří vodíku vázaném na uhlíku C1 v cyklohexylu (CH). Ve spektru komplexu **10** je u vyšších posunů patrný signál vodíků CH₃ skupin vázaných na atomu dusíku a také čtyři multiplety patřící benzenovému jádru připojenému k palladiu (C₆H₄). Signál CH₂ skupiny vázané k aromatickému kruhu se ve spektru překrývá se signálem ferrocenových vodíků.

Látky **2**, **4**, **5** a **6** byly charakterizovány také pomocí uhlíkových NMR spekter. Pro sloučeninu **2** byly ve spektru nalezeny celkem tři signály odpovídající třem druhům neekvivalentních uhlíků. Dva signály náležejí uhlíkům CH skupin, třetí patří C-*ipso* a je pozorován při slabším poli kvůli silnému odstínění jádra vázaným atomem bromu. Amidy **4**, **5** a **6** obsahují ve svých spektrech celkem čtyři pozorovatelné ferrocenové signály (pouze CH; signály C-*ipso* uhlíků ferrocenového jádra jsou pravděpodobně překryty signálem rozpouštědla). V případě signálů náležejících cyklopentadienylovému kruhu nesoucímu skupinu PPh₂ je dobře pozorovatelné štěpení signálů atomem fosforu, a to tím větší, čím je atom uhlíku blíže této funkci. Všechny čtyři signály látek **4** a **5** mají velmi podobné chemické

posuny mírně se lišící pouze pro uhlíky v blízkosti amidové funkce, která je pro obě sloučeniny různá. Naopak ze srovnání spekter pro látky **5** a **6**, jež se liší fosforovým substituentem, je patrné, že v případě látky **6** dochází ke zmenšení rozdílu posunů pro uhlíky cyklopentadienyly s navázaným amidem a naopak k silnému odstínění uhlíků v těsné blízkosti „PPh₂“ skupiny. Obdobná je situace pro signály uhlíků patřících fenylům, které jsou součástí skupiny PPh₂. Zatímco spektra amidů **4** a **5** obsahují signály s velmi podobnými chemickými posuny, o spektru látky **6** se to říci nedá, neboť jediný signál, který zachovává své místo ve všech případech, patří uhlíku CH-*meta*. Signál CH-*para* je ve spektru amidu **6** výrazně posunut k vyšším hodnotám chemických posunů a naopak signály CH-*ortho* a C-*ipso* jsou méně odstíněné. Také fosforové rozštěpení pásů na dublety je odlišné; u všech amidů sice dochází ke vzniku dubletu pro CH-*meta*, CH-*ortho* a C-*ipso*, amid **6** však vykazuje štěpení i pro uhlík v poloze *para*. Interakční konstanty pro amidy **4** a **5** jsou totožné pro všechny štěpené uhlíky fenylů, v případě amidu **6** však dochází k obrovskému rozštěpení *ipso* signálu (¹J_{PC} je téměř 12× větší ve srovnání s amidem **5**) a změny nastávají i v případě ostatních konstant. Fenylová skupina amidu **4** poskytuje navíc celkem čtyři singlety v pořadí CH-*meta*, CH-*para*, CH-*ortho*, C-*ipso*, zatímco pro cyklohexyl látek **5** a **6** jsou ve spektru pozorovatelné čtyři signály v oblasti δ_C 25–49, které mají v obou případech podobné chemické posuny. Přítomnost amidové skupiny se projevuje odděleným signálem uhlíku skupiny C=O, který se nalézá v oblasti δ_C 168–169 ppm.

Ve fosforovém spektru látek **3**, **4** a **5** se vyskytují singlety při přibližně stejném chemickém posunu okolo –17 ppm, což je ve velmi dobré shodě také s hodnotou chemického posunu pro analogickou sloučeninu, 1'-(difenylfosfino)karboxylovou kyselinu (Hdpf) (δ_P = –17.6 ppm).²² Při přechodu k sloučenině **6** dochází k výraznému posunu do kladných hodnot vlivem vázaného kyslíku a to o téměř 48 ppm (δ_P = 30.6 ppm). I v tomto případě se data poměrně dobře shodují s literaturou, neboť tabelovaná hodnota chemického posunu pro 1'-(difenylfosfino)karboxylovou kyselinu (HdpfO) je δ_P = +32.9 ppm.²² Všechny signály připravených komplexů jsou také lokalizovány v kladných hodnotách posunu a resonance sloučenin **7** a **10** jsou prosté singlety. U látek **8** a **9**, které obsahují koordinovanou platínu, se pozoruje intenzivní signál, který odpovídá jádrům izotopů platiny, jež nejsou NMR aktivní (I = 0), a také satelitní dublet, který vzniká interakcí jádra fosforu s izotopem ¹⁹⁵Pt (I = ½). Těžištěm tohoto dubletu, který odpovídá 34% celkové integrální intenzity, je v obou případech signál NMR neaktivních jader. Interakční konstanta dubletu ¹J_{PtP} je v případě uspořádání *cis* téměř o polovinu větší než pro *trans* (3786 Hz vs. 2604 Hz).³³ Srovnáním

připravených komplexů ligandu **4** s analogickými komplexy obsahujícími 1'-(difenylofosfino)karboxylovou kyselinu, lze zjistit, že odchylky jsou poměrně malé. Signál ve fosforovém spektru pro komplex **7** má chemický posun lišící se polohou od tabelované hodnoty až na prvním desetinném místě, v případě komplexů **8** a **9** je rozdíl 1.8 resp. 1.4 ppm. Také interakční konstanty dubletu $^1J_{\text{PtP}}$ pro komplexy **8** a **9** jsou v dobré shodě s komplexy *cis*- a *trans*-[PtCl₂(Hdpf-κP)₂] a odchylují se pouze o 16 Hz shodně pro oba komplexy.³⁵

2.4 Infračervená spektra

Infračervená spektra amidů **4** a **5** a **6** obsahují několik charakteristických pásů, které odpovídají funkčním skupinám vázaným v molekule. Ve všech zmiňovaných spektrech je velmi dobře patrný široký pás patřící valenční vibraci amidové N–H skupiny³⁶. Pro amidy **4** a **5** jej lze nalézt při vlnočtu 3303 cm⁻¹ resp. 3316 cm⁻¹, amid **6** má tento pás posunutý k nižší hodnotě, tedy k 3244 cm⁻¹, pravděpodobně vlivem zeslabení vazby N–H způsobenému intramolekulární vodíkovou vazbou (viz krystalovou strukturu). Amidy **5** a **6** vykazují absorpci při vlnočtech 3052–3069 cm⁻¹ resp. 3057–3077 cm⁻¹, které odpovídají valenční vibraci C–H skupin aromatických kruhů. Dále jsou dobře viditelné pásy valenční vibrace C–H vazeb v cyklohexylu při 2853 a 2931 cm⁻¹ pro amid **5** a 2853 a 2931 cm⁻¹ pro amid **6**. Jelikož pro měření spektra amidu **4** byl použit jako médium parafinový olej (nujol), oblast aromatických C–H vazeb je v tomto spektru částečně překryta signálem nujolu. Pásy valenční vibrace vazby C=O (amid I) se vyskytují pro všechny amidy v oblasti 1629–1650, přičemž nejvyšší vlnočty má tato vazba patřící amidu **4** a naopak nejnižší hodnota vlnočtu náleží amidu **5**. Výrazný posun tohoto pásu amidu **6** k vyšším vlnočtům (ve srovnání s amidem **5**) je pravděpodobně způsoben vlivem vodíkové vazby.²² Tabulka 2.1 shrnuje vlnočty vibrací zmiňovaných charakteristických skupin.

Tabulka 2.1: Vlnočty vibrací charakteristických skupin amidů **4**, **5** a **6**.

ν [cm ⁻¹]	4	5	6
ν (N–H)	3303	3316	3244
ν (aromat.)	překryt signálem nujolu	3052–3069	3057–3077
ν (C–H)	—	2853 a 2931	2853 a 2931
ν (amid I)	1650–1637	1629	1639
ν (amid II)	1528	1541	1544

V případě komplexů **7**, **8**, **9** a **10** je ve spektru patrný pás valenční vibrace N–H vazeb ležící v rozmezí 3295–3424 cm^{-1} (tabulka 2.2). Pásky odpovídající vibracím amidu I, se pro komplexy **7** až **10** pohybují v poměrně širokém rozmezí 1632–1678 cm^{-1} , pásky amidu II (deformační vibrace skupiny N–H) se nalézají v rozsahu vlnočtů 1529–1544 cm^{-1} . Jelikož všechny připravené komplexy vycházejí z amidu **4**, je na místě srovnání komplexů s tímto ligandem. Zatímco pro amidy **8**, **9** a **10** se pozice pásu valenční vibrace N–H příliš nemění, v případě amidu **7** je pás viditelný při vyšším vlnočtu. Pás valenční vibrace amidu I pro látky **8** a **9** se nachází ve stejné oblasti jako odpovídající pás ligandu, kdežto komplexy **7** a **10** vykazují odpovídající pásky při vyšších energiích. Opačná situace však nastává pro vibraci amidu II, kde se tyto údaje ze spektra ligandu dobře shodují s daty pro komplexy **7** a **10**, zatímco vibrace zbylých dvou komplexů jsou patrné při vyšších vlnočtech. V tabulce 2.2 jsou zaznamenány vlnočty vibrační jednotlivých skupin.

Tabulka 2.2: Vlnočty vibrační charakteristických skupin amidů **7**, **8**, **9** a **10**.

ν [cm^{-1}]	7	8	9	10
ν (N–H)	3424	3300	3333	3295
ν (amid I)	1678	1641	1632	1666
ν (amid II)	1529	1534	1544	1529

2.5 Hmotnostní spektra

Hmotnostní spektroskopie je analytická metoda hojně používaná pro charakterizaci organických látek, jejíž princip je založen na fragmentaci ionizovaných molekul. Vzniklé ionty jsou následně rozděleny vlivem magnetického pole podle poměru m/z , který určuje jejich hybnost. Spektrum obsahuje jednotlivé signály pro různé m/z , přičemž lze rovněž pozorovat izotopové zastoupení ve fragmentech a podle něj usuzovat na obsah určitých prvků v daném fragmentu. V této práci byla využita jednak metoda ESI (electrospray ionization), jednak EI (electron impact) ionizace.

Pomocí ESI hmotnostních spekter byly charakterizovány amidy **4** a **5** a komplexy **7**, **8**, **9** a **10**, přičemž byla měřena spektra pro kladné i záporné ionty. Amidy **4** i **5** shodně obsahují ve spektrech pozitivních iontů kation $(M + \text{Na})^+$, kde m/z prvně jmenovaného je 512, a pro druhý amid je tato hodnota m/z 518. Tento iont je pro oba amidy dominantní a ukazuje na všudypřítomnost sodíku. Ve spektru amidu **5** lze také nalézt iont odpovídající kationtu $(M +$

$K)^+$ nalézající se při m/z 534, tento fragment je však o více než třetinu méně intenzivní. V obou případech jsou ve spektrech patrné také poměrně slabé signály pro kation M^+ při m/z 489 resp. 495, spektrum amidu **5** navíc obsahuje i pás iontu $(M + H)^+$. Spektrům negativních iontů amidů **4** a **5** vévodí ion vzniklý ztrátou protonu, tedy $(M - H)^-$, při m/z 488 pro látku **4** a při m/z 494 pro amid **5**.

V pozitivních spektrech iontů komplexů **7** a **9** je stejně jako pro amidy patrný vznik výrazných signálů pro kationty $(M + Na)^+$, které se objevují při m/z 1177/1179 resp. 1267. Komplexy **7**, **8** a **10** shodně vykazují fragmentaci molekuly za vzniku kationtů $(M - Cl)^+$ při m/z 1119/1120 pro prvně zmiňovaný, 1209 pro druhý a 729 pro třetí komplex. Látka **8** při ionizaci snadno odštěpuje oba dva chloridy za vzniku iontu $(M - 2Cl)^+$, který se projevuje nejintenzivnějším signálem hmotnostního spektra pro tuto látku (m/z je 1173). Ztráta jednoho nebo obou chloridových aniontů je pro komplex **8** pravděpodobně zvýhodněna díky *trans* efektu, kvůli němuž obě dativní vazby chloru k centrálnímu atomu v *cis* komplexu labilizovány atomy fosforu, a jejich rozpad probíhá snáze než v případě *trans* uspořádání. Zatímco ve spektru *trans* izomeru je signál náležející iontu komplexu bez chloru málo intenzivní a signál, který by připadal molekule, od které se odštěpily oba chloridové ionty, se zde vůbec nevyskytuje, je pro *cis* uspořádání ion $(M - 2Cl)^+$ naopak nejintenzivnější iontovou species ESI+ MS spektra. Ve spektru komplexu **7** se navíc objevují pásy kationtu $[(L)(L - H)PdCl + Na]^+$ ($L =$ amid **4**) při m/z 1041/1043.

Jednou z hlavních složek spektra negativních iontů komplexů **8**, **9** a **10** je pás aniontu $(M - H)^-$, který se objevuje při m/z 1243 shodně pro látky **8** a **9**, jelikož se jedná o izomery, a při m/z 763 pro komplex **10**. Látka **10** se navíc fragmentuje za vzniku aniontu $(L - H)^-$, jehož pás se nalézá při m/z 488 a také u ní dochází ke vzniku asociátu $(M + Cl)^-$ s m/z 801.

Metodou EI MS byla pořízena spektra amidů **4** a **5** a nejdůležitější fragmenty jsou uvedeny ve schématech 2.9 a 2.10. Pro amid **4** je nejintenzivnější fragment odpovídající molekulárnímu kation-radikálu M^+ při m/z 489. Dále zde lze nalézt ionty vznikající eliminací fenyly $(M - Ph)^+$ při m/z 412 a skupiny $NHPh$, tedy $(Ph_2PfcCO)^+$ při m/z 397 ($fc =$ ferrocen-1,1'-diy). Také vzniká kation-radikál formulovatelný jako $(Ph_2PfcOH)^+$ při m/z 386. Při m/z 321 je patrný intenzivní signál iontu vzniklého rozpadem vazby mezi atomem železa a cyklopentadienylem nesoucím amidovou funkci a následnou koordinací kyslíku k atomu železa, tedy $(C_5H_4PPh_2FeO)^+$.³⁷ Produktem formálního odštěpení kyslíku z posledně jmenované sloučeniny je kation $(C_5H_4PPh_2Fe)^+$ (tj. $[M - C_5H_4CONHPh]^+$) nalézající se při m/z 305. Ve spektru je také viditelný kation-radikál $(C_{11}H_7PFe)^+$ při m/z 226. Při m/z 201 se dále nachází charakteristický ion $(P(O)Ph_2)^+$ a při m/z 183 ion $(Ph_2P - 2H)^+$. Dále je ve

spektru patrný ion $(C_{11}H_8P)^+$ při m/z 171 a kation-radikál $(C_{11}H_7P)^+$ při m/z 170 vzniklý odštěpením radikálu vodíku od poslední jmenované sloučeniny.³⁷

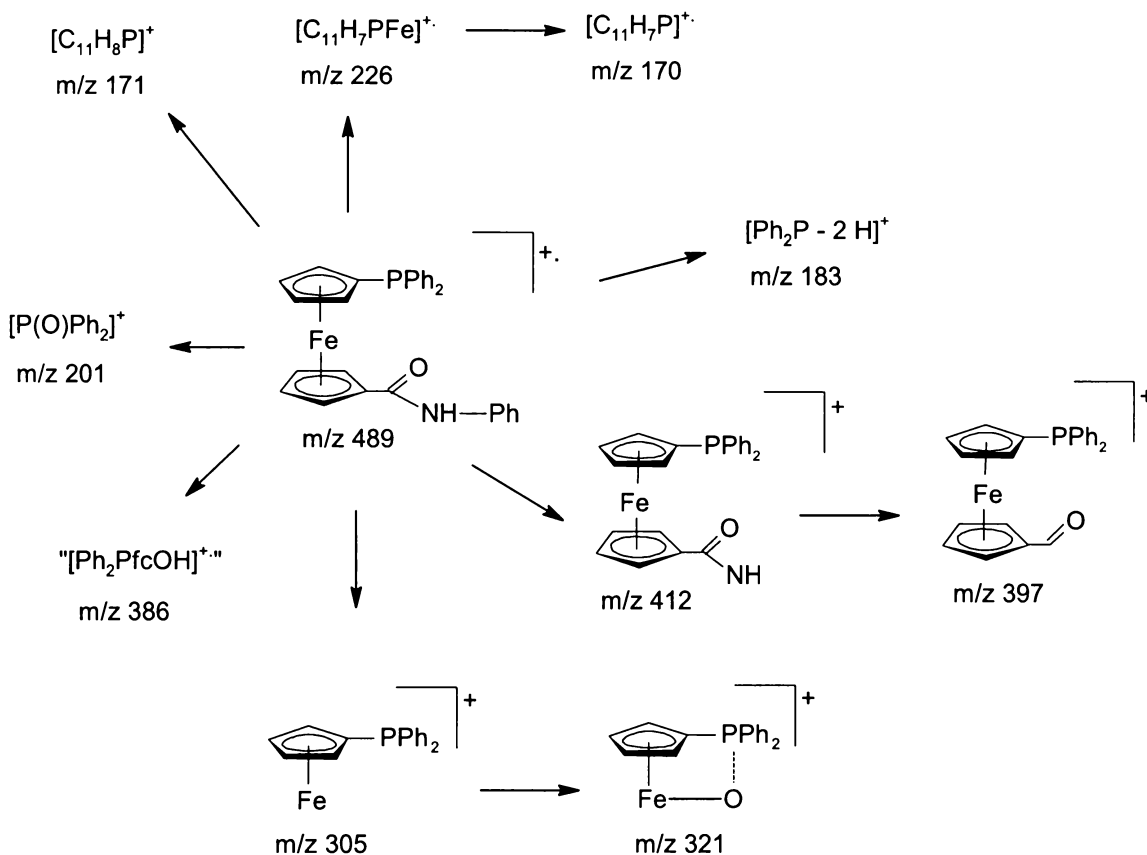


Schéma 2.9: Fragmentace amidu 4.

Molekulární kation-radikál amidu 5 se vyskytuje při m/z 495, signál při m/z 412 odpovídá kationtu $(M - Cy)^+$, kde Cy je cyklohexyl. Dále je patrný kation-radikál $(Ph_2PfcOH)^+$ při m/z 386, stejně jako v případě amidu 4. Nejintenzivnější signál poskytuje kation $(PPh_2C_5H_4FeO)^+$ při m/z 321 a od něj formálně odvozený ion $(PPh_2C_5H_4Fe)^+$ při m/z 305. Při m/z 226 se nachází kation-radikál $(C_{11}H_7PFe)^+$, ion odpovídající $(P(O)Ph_2)^+$ má m/z 201. Při m/z 197 je viditelný ion $(C_{11}H_9Fe)^+$. Stejně jako u amidu 4 dochází k fragmentaci za vzniku iontu $(C_{11}H_8P)^+$ při m/z 171, a také kation-radikálu $(C_{11}H_7P)^+$ při m/z 170. Navíc se ve spektru objevuje i ion $(C_{11}H_9)^+$ při m/z 141.³⁷

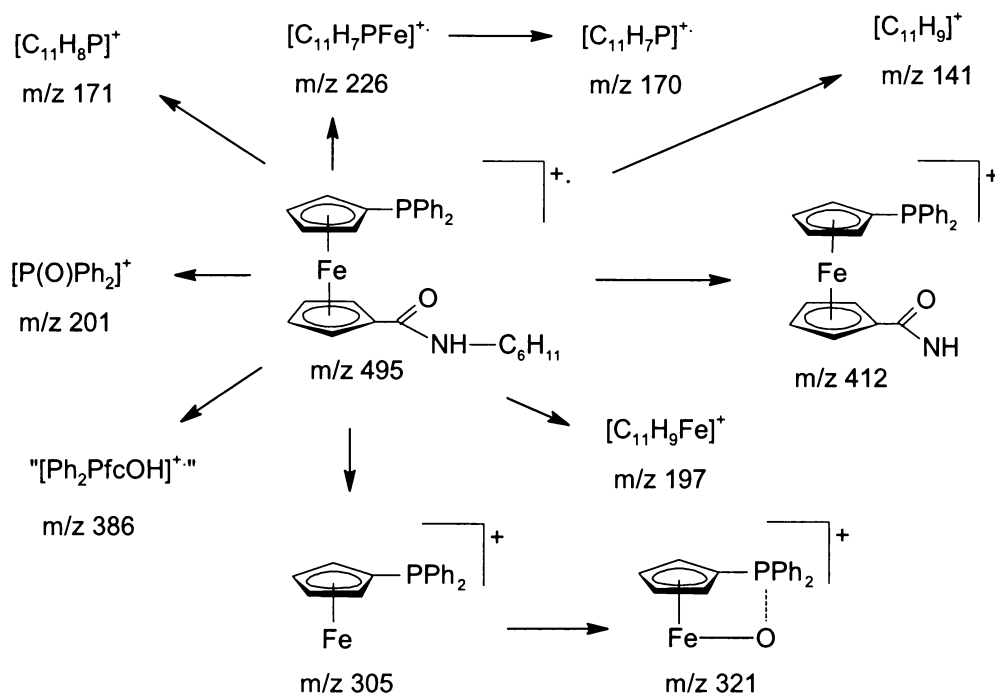


Schéma 2.10: Fragmentace amidu 5.

2.6 Rentgenostrukturní analýza

Pomocí rentgenostrukturní analýzy byly charakterizovány dvě látky, amid **6** a komplex **7** v podobě solvátu $7 \cdot 2Et_2O$. V obou případech byla využita difrakce rentgenových paprsků na monokrystalu.

Oranžové krystaly amidu **6** byly získány pomalým ochlazením roztoku amidu ve směsi ethylacetát/hexan a k analýze byl vybrán krystal o rozměrech $0.28 \times 0.30 \times 0.80 \text{ mm}^3$. Amid **6** krystalizuje v jednoklonné soustavě v prostorové grupě $P2_1/n$, mřížkové parametry jsou následující: $a = 12.4534(2) \text{ \AA}$, $b = 12.9372(2) \text{ \AA}$, $c = 10.62744(3) \text{ \AA}$, $\beta = 110.463(1)^\circ$. Další podstatná krystalografická data jsou shrnuta v tabulce 2.3.

Tabulka 2.3. Krystalografická data, parametry měření a upřesnění struktur látek **6** a **7**.

Sloučenina	6	7
Vzorec	C ₂₉ H ₃₀ FeNO ₂ P	C ₅₈ H ₄₈ Cl ₂ Fe ₂ N ₂ O ₂ P ₂ Pd · 2 C ₄ H ₁₀ O
M [g mol ⁻¹]	511.36	1304.16
Krystalová třída	jednoklonná	jednoklonná
Prostorová grupa	<i>P2₁/n</i>	<i>P2₁/c</i>
<i>T</i> [K]	150(2)	150(2)
<i>a</i> [Å]	12.4534(2)	11.6197(2)
<i>b</i> [Å]	12.9372(2)	24.6950(8)
<i>c</i> [Å]	16.2744(3)	10.5699(3)
β [°]	110.463(1)	101.027(2)
<i>V</i> [Å ³]	2456.55(7)	2977.02(14)
<i>Z</i>	4	2
<i>D</i> _{calc} [g mL ⁻¹]	1.383	1.455
μ(MoKα) [mm ⁻¹]	0.706	0.973
<i>T</i> ^a	0.424–0.836	0.740–0.878
Celkem měřených difrakcí	37579	24129
<i>R</i> _{int} [%] ^b	0.0606	0.0419
Nezávislé difrakce	5634	6782
Pozorované difrakce ^c	4830	5288
<i>R</i> (pozorované difrakce) [%] ^{c,d}	4.01	5.12
<i>R</i> , <i>wR</i> (všechny difrakce) [%] ^d	4.89, 10.97	6.65, 15.13
Δρ [e Å ⁻³]	1.90, -0.46	3.23, -1.40

^a Rozsah transmisních faktorů.

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

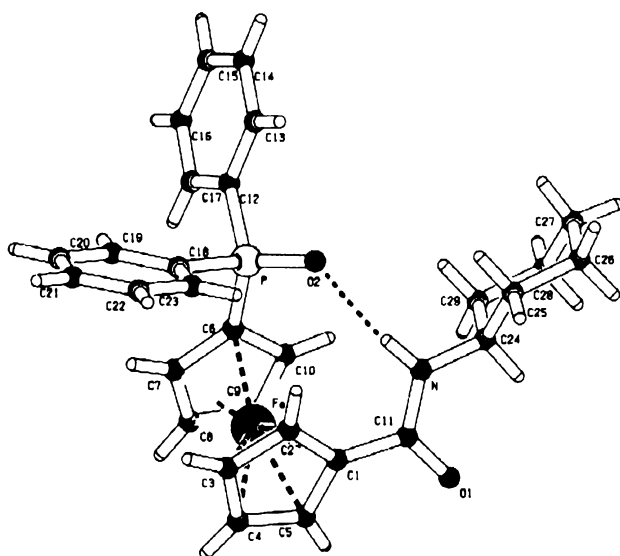
^c Difrakce s $I_o > 2\sigma(I_o)$.

^d $R = \Sigma ||F_o| - |F_c|| / \Sigma |F_o|$, $wR = [\Sigma \{w(F_o^2 - F_c^2)\}_2 / \Sigma w(F_o^2)^2]^{1/2}$.

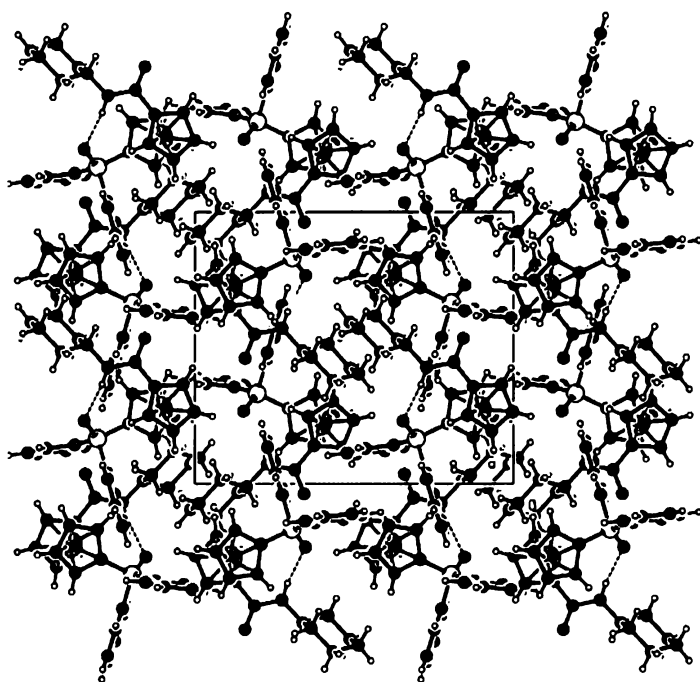
Z podobné velikosti elipsoidů teplotních kmitů představujících možné vibrace jednotlivých atomů v amidu **6** je patrné, že žádná část molekuly není ve struktuře vázána volněji než zbytek. Roviny cyklopentadienylových kruhů ferrocenu jsou téměř rovnoběžné s dihedrálním úhlem rovným 1.02(14)°, kruhy vůči sobě zaujímají zákrytové uspořádání a substituenty jsou v krystalu natočené do synklinální polohy. Cyklohexylový zbytek zaujímá židličkovou konformaci.

V krystalu látky **6** dochází k tvorbě vodíkových vazeb a to jak intra- tak i intermolekulárních. Intramolekulární vodíková vazba se vytváří mezi vodíkovým atomem amidové funkční skupiny a kyslíkem fosfinoxydu (obrázek 2.1), úhel N—H···O činí 171° a vzdálenost N···O je 3.012(2) Å (vzdálenost H···O je 2.12 Å). Díky tomuto vlivu dochází také k částečnému vychýlení vodíku amidové skupiny z roviny dané atomy CON směrem k fosfinoxydové funkci. Skupina CO je vůči rovině vázaného cyklopentadienylového kruhu vychýlena o 26.2(3)°. Propojením molekul pomocí intermolekulárních C—H···O vodíkových vazeb vzniká síť, na jejíž výstavbě participuje kyslík (O1) amidové skupiny, meta vodík (C16) jednoho z fenylů a také uhlík C8 ferrocenu (Obrázek 2.2).

Strukturní data pro amid **6** (tabulka 2.4) lze velmi dobře srovnat s údaji pro Hdpf a HdpfO²², které také krystalizují v jednodlonné soustavě a dihedralní úhel rovin cyklopentadienylových je v obou případech rovněž poměrně malý, menší než 3° (pro amid **6** je tato hodnota 1.02(14)°). Cyklopentadienylové kruhy jsou v HdpfO natočeny do antiklinální zátvortové konformace, zatímco v Hdpf zaujímají přechodovou konformaci mezi antiklinální zátvortovým a antiperiplanárním střídavým uspořádáním. Narozdíl od zmíněných sloučenin je konformace amidu **6** je zátvortová synklinální. Tento rozdíl je způsoben tvorbou intramolekulárních vodíkových vazeb N—H···O, které stabilizují synklinální uspořádání.



Obrázek 2.1: Struktura amidu **6** se znázorněním intramolekulárního vodíkového můstku N—H···O.



Obrázek 2.2: Síťová struktura amidu **6** vytvořená pomocí vodíkových můstků se znázorněním primitivní buňky (pohled podél osy a).

Tabulka 2.4: Vybrané vazebné délky a úhly pro amid **6**

vazba	délka vazby (Å)
Fe–Cg1	1.6489(12)
Fe–Cg2	1.6422(10)
C–C v Cp1 ^{a,b}	1.4244(16)
C–C v Cp2 ^{a,b}	1.4274(13)
C–C v Ph1 ^a	1.3906(13)
C–C v Ph2 ^a	1.3882(13)
C–C v Cy ^a	1.807(2)
C1–C11	1.488(3)
O–C11	1.234(3)
N–C11	1.347(3)
P=O2	1.4899(17)
P–C12	1.806(2)
P–C18	1.807(2)

vazba	vazebný úhel (°)
N–C11–C1	116.46(19)
O1–C11–N	123.1(2)
O1–C11–C1	120.39(19)
C6–P–C12	105.70(9)
C6–P–C18	105.89(9)
C12–P–C18	104.85(9)
O2–P–C6	113.59(9)
O2–P–C12	112.48(9)
O2–P–C18	113.58(10)
dihedrální úhel Cp1, Cp2 ^b	1.02(14)

^a Průměrná hodnota

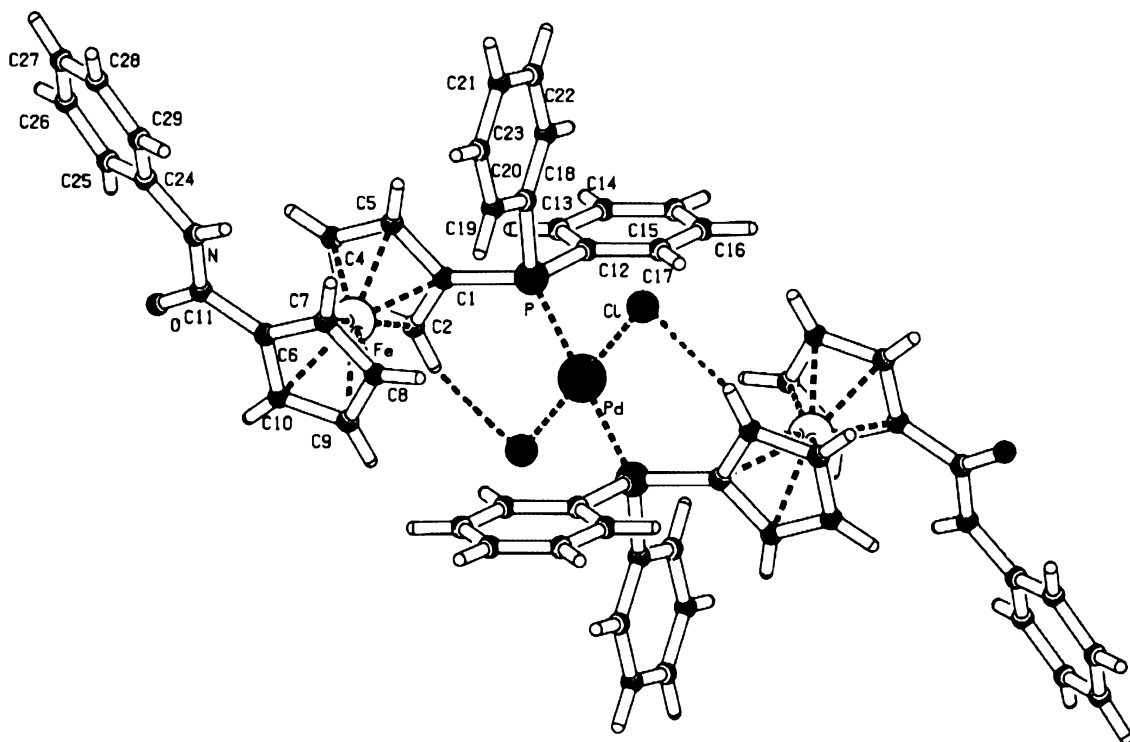
^b Definice rovin: Cp1 = C1–C5, Cp2 = C6–C10.

V případě komplexu **7** byl rekrystalizací ze směsi chloroform/diethylether získán solvát $7 \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$. Použitý krystal měl velikost $0.25 \times 0.55 \times 0.60 \text{ mm}^3$ a byla pro něj zjištěna monoklinická krystalová struktura ($P2_1/c$) s parametry $a = 11.6197(2) \text{ \AA}$, $b = 24.6950(8) \text{ \AA}$, $c = 10.5699(3) \text{ \AA}$, $\beta = 101.027(2)^\circ$. Jelikož byl solvatující diethylether hrubě neuspořádan v dutinách definovaných objemnými molekulami komplexu, byl jeho příspěvek k celkovému difrakčnímu obrazu numericky odečten od celkové difrakční intenzity (viz experimentální část).

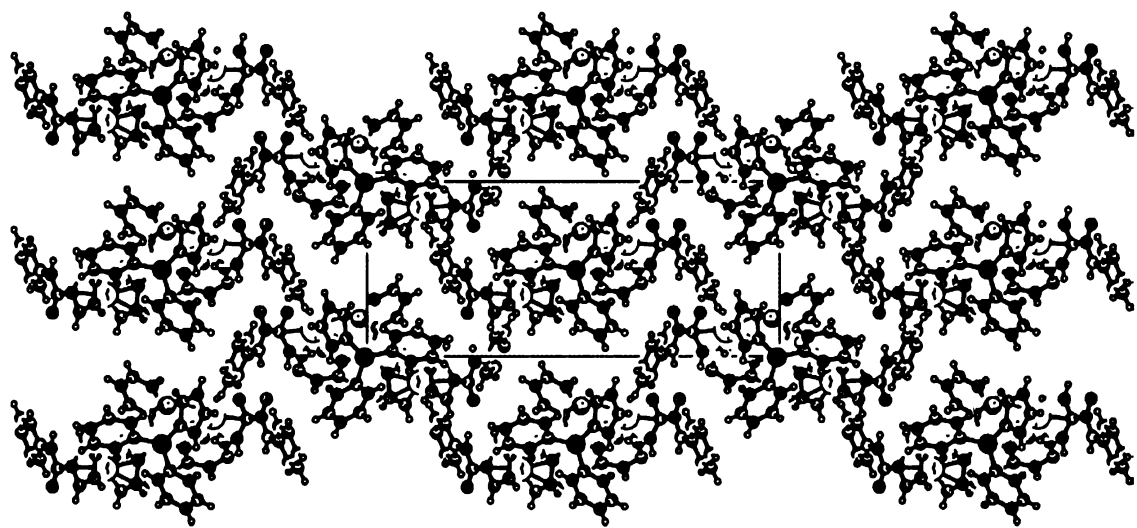
Symetricky nezávislá je pouze jedna polovina molekuly, neboť komplex má střed symetrie v atomu palladia, který koinciduje s krystalografickým středem symetrie. Cyklopentadienylové kruhy ve struktuře komplexu zauímají v krystalu antiklinální zakrytovou konformaci a jejich roviny jsou téměř rovnoběžné, což dokládá poměrně malá hodnota dihedrálního úhlu mezi rovinami kruhů rovná $1.9(2)^\circ$. Roviny benzenových jader difenylfosfinové skupiny svírají úhel $105.47(16)^\circ$ (obrázek 2.3). Centrální atom má téměř ideální čtvercově planární uspořádání s úhlem Cl–Pd–P rovným $87.97(4)^\circ$ resp. $92.03(4)^\circ$ pro Cl–Pd–P(a). Úhly Cl–Pd–Cl(a) a P–Pd–P(a) jsou shodně rovny 180° díky symetrii (symbolem (a) jsou označeny atomy v symetricky závislé části molekuly).

Fenyl vázaný na amidové funkci se podílí na intermolekulární vodíkové vazbě, proto je natočený jedním ze svých vodíkových atomů směrem ke kyslíku další molekuly, což vede k vychýlení roviny fenylu z roviny určené atomy C11, O a N o $25.4(5)^\circ$. Intermolekulární vodíkové vazby N–H \cdots O a C–H \cdots O propojují jednotlivé molekuly v krystalu komplexu ve vrstvách (obrázek 2.4).

Zajímavé je srovnání struktury komplexu $7 \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$ s analogickým komplexem *trans*-[PdCl₂(Hd κ Pf- κ P)₂] $\cdot 2\text{AcOH}$.³⁵ Obě látky krystalizují v jednodlonné soustavě a u obou sloučenin je koordinační okolí téměř přesně čtvercové. Úhel Cl–Pd–P nalezený pro komplex $7 \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$ je $87.97(4)^\circ$ a pro *trans*-[PdCl₂(Hd κ Pf- κ P)₂] $\cdot 2\text{AcOH}$ potom $86.24(5)^\circ$. Také fenylové kruhy jsou vůči sobě téměř shodně orientovány v obou případech, tedy úhel C(12)–P–C(18) pro komplex $7 \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$ je $105.47(16)^\circ$ a pro srovnávací sloučeninu $103.2(2)^\circ$. Tvorba vodíkových můstků je však odlišná díky interakci volného karboxylu v *trans*-[PdCl₂(Hd κ Pf- κ P)₂] se solvatující kyselinou octovou.³⁵



Obrázek 2.3: Tvar molekuly komplexu 7·2Et₂O s naznačením intramolekulárních vodíkových můstků C–H...Cl.



Obrázek 2.4: Vrstevnatá struktura komplexu 7·2Et₂O tvořená vodíkovými můstky (pohled podél osy a).

Tabulka 2.4: Vybrané vazebné délky a úhly pro komplex 7·2Et₂O.

vazba	délka vazby (Å)
Pd–Cl	2.2843(11)
Pd–P	2.3310(8)
Fe–Cg1	1.6516(18)
Fe–Cg2	1.6467(19)
C–C v Cp1 ^a	1.4294(22)
C–C v Cp2 ^a	1.4202(24)
C–C v Ph1 ^a	1.3867(23)
C–C v Ph2 ^a	1.3840(22)
C–C v Ph3 ^a	1.3786(28)
C6–C11	1.483(6)
O–C11	1.227(4)
N–C11	1.357(5)
P–C1	1.797(3)
P–C12	1.819(4)
P–C18	1.829(3)

vazba	vazebný úhel (°)
Cl–Pd–P	87.97(4)
Cl–Pd–P(a)	92.03(4)
C11–N–C24	128.1(3)
O–C11–N	123.4(4)
N–C11–C6	114.8(3)
N–C24–C25	123.5(3)
N–C24–C29	116.2(3)
O–C11–C6	121.8(3)
C1–P–C12	103.90(16)
C1–P–C18	100.01(16)
C12–P–C18	105.47(16)
dihedrální úhel Cp1 a Cp2	1.9(2)

^a Průměrná hodnota,

^b Definice rovin: Cp1 = C1–C5, Cp2 = C6–C10.

3. Shrnutí

Po převedení výchozího ferrocenu na 1,1'-dibromferrocen (**2**) a jeho následné lithiaci a monofosfinaci za vzniku 1-(difenyfosfino)-1'-bromferrocenu (**3**) byl tento bromid-fosfin podroben následné lithiaci a reakci s fenylo- a cyklohexyl-izokyanátem. Byly tak syntetizovány amidy **4** a **5**, jež byly charakterizovány pomocí spektrálních metod, konkrétně měřením spekter nukleární magnetické resonance a infračervených spekter, dále provedením elementární analýzy a měřením hmotnostních spekter. Izolován byl rovněž oxidační produkt amidu **5**, fosfinoxid **6**. Amid **4** byl využit jako ligand při syntéze komplexů **7**, **8**, **9** a **10**. Pro zmíněné komplexy byla naměřena spektra nukleární magnetické resonance, infračervená a hmotnostní spektra a bylo stanoveno elementární složení. Struktury amidu **6** a komplexu **7** byly navíc stanoveny rentgenovou difrakcí na monokrystalech.

4. Experimentální část

4.1 Obecná část

4.1.1 Použité chemikálie

Při syntézách látek **2** až **10** byla používána rozpouštědla od firmy Penta (tetrahydrofuran, CHCl_3 , CH_2Cl_2 , hexan, diethylether, methanol, ethylacetát, kyselina octová). Tetrahydrofuran a diethylether byly před použitím sušeny nad sodíkem a následně destilovány v atmosféře argonu od kovového draslíku a benzofenonu. TMEDA byl destilován od kovového sodíku. Chloroform byl sušen stáním nad K_2CO_3 . Komplexy $[\text{PdCl}_2(\text{COD})]$, $[\text{PtCl}_2(\text{COD})]$ a di- μ -chloro-bis{[(2-dimethyl-amino- κN)metyl]fenyl- κC^1 }dipalladnatý komplex byly připraveny v naší laboratoři podle literatury.³⁸ Ostatní chemikálie byly produkty firem Aldrich ($\text{Na}_2[\text{PtCl}_4]$, *n*-butyllithium, ferrocen, 1,1,2,2-tetrabromethan, fenylosokyanát, cyklohexylisokyanát) a nebyly dále upravovány.

4.1.2 Popis analytických metod

NMR spektra

Vodíková, uhlíková a fosforová NMR spektra byla měřena na přístroji Varian UNITY Inova 400. Resonanční frekvence byly pro ^1H : 399.951 MHz, ^{13}C : 100.583 MHz, ^{31}P : 162.916 MHz. Jako standard byl ve vodíkovém a uhlíkovém spektru použit tetramethylsilan, pro fosforová spektra byla externí referentní látkou 85% kyselina fosforečná. Chemické posuny δ jsou udávány v jednotkách ppm.

Infračervená spektra

Pro měření infračervených spekter byl využit přístroj FT IR Nicolet Magna 760 v rozsahu 4000 až 400 cm^{-1} . Látky **4**, **7**, **8**, **9**, **10** byly rozetřeny v parafínovém oleji a měřeny na průchod (mezi KBr destičkami). V případě amidů **5**, **6** probíhalo měření pomocí odrazu na tenké vrstvě vzorku.

Hmotnostní spektra

Hmotnostní spektra ESI nízkého rozlišení byla měřena na spektrometru Bruker Esquire 3000. Spektra ESI (vysokého i nízkého rozlišení) byla měřena na spektrometru

Thermo Fischer Scientific LTQ Orbitrap XL. Spektra EI MS vysokého rozlišení byla měřena na spektrometru Waters GCT Premier.

Rentgenová difrakce

Oranžové krystaly amidu **6** použité pro rentgenovou difrakci byly získány pomalým ochlazením roztoku amidu v soustavě ethylacetát/hexan a k analýze byl vybrán krystal o rozměrech $0.28 \times 0.30 \times 0.80 \text{ mm}^3$, komplex **7**·0.35CHCl₃ byl krystalizován rozpuštěním v CHCl₃ a převrstven diethyletherem a rentgenová difrakce byla aplikována na monokrystal o rozměrech $0.25 \times 0.55 \times 0.60 \text{ mm}^3$

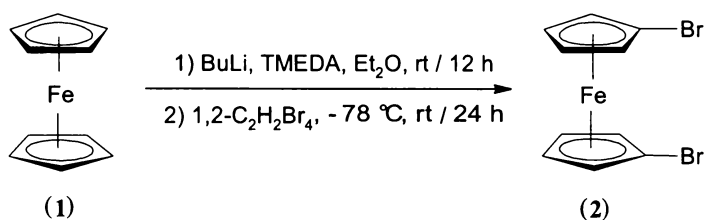
Difrakční data ($\pm h \pm k \pm l$, $2\theta \leq 55^\circ$) byla měřena na difraktometru Nonius KappaCCD s připojeným chladicím zařízením (Oxford Cryosystems), které udržovalo stálou teplotu 150(2) K. Bylo použito záření MoK α ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) monochromatizované grafitovým monochromátorem. Data byla analyzována pomocí programu HKL³⁹ a korigována na absorpci metodami, které jsou součástí softwaru difraktometu (HKL).

Struktury byly řešeny přímými metodami (SIR97)⁴⁰ a upřesnění struktury (polohy atomů, teplotní faktory) bylo provedeno metodou nejmenších čtverců na F^2 (SHELXL97).⁴¹ Komplex **7** krystalizuje jako solvát s neuspořádaným rozpouštědlem (diethylether) ve struktuře. Příspěvek molekul rozpouštědla byl numericky odečten procedurou SQUEEZE, která je součástí programu Platon⁴² (145 elektronů na 714 \AA^3). Všechny nevodíkové atomy byly upřesněny s anizotropními teplotními faktory. Amidový vodík v **6** byl identifikován na mapách rozdílových elektronových hustot a upřesněn izotropicky v idealizované poloze. Amidový vodík komplexu byl identifikován na mapách rozdílových elektronových hustot a volně izotropicky upřesněn.

Všechny ostatní vodíkové atomy byly umístěny do vypočtených poloh a upřesněny v idealizovaných polohách s $U_{\text{iso}}(\text{H})$ rovným násobku $U_{\text{eq}}(\text{C})$ uhlíkového atomu na který jsou vázány. Geometrické parametry a zobrazení struktur byly získány použitím recentní verze programu PLATON.⁴²

4.2 Syntetická část

4.2.1 Syntéza 1,1'-dibromferrocenu (2)



Do trojhrdlé baňky (1000 ml) bylo naváženo 18.6 g (100 mmol) ferrocenu (1) a přidáno magnetické míchadlo. Baňka byla vypláchnuta argonem a uzavřena septem. Navážka byla rozpuštěna ve 250 ml diethyletheru (sušen destilací od K/Ph₂CO v atmosféře Ar) a přidáno 33 ml (220 mmol) TMEDA (destilovaného čerstvě od K/Ar). Za míchání bylo do směsi injekční stříkačkou po kapkách vpraveno 90 ml 2.5 M (225 mmol) roztoku BuLi v hexanu. Směs se tímto mírně zahřála a vyčeřila, přičemž byla pozorována změna barvy z oranžové na červenou. Roztok byl ponechán míchat přes noc při laboratorní teplotě.

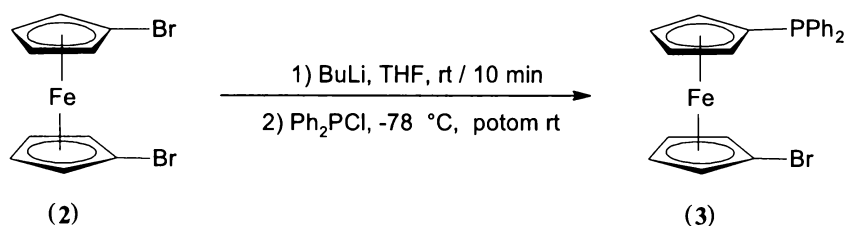
Poté byla baňka vychlazena ve směsi suchý led/ethanol na teplotu $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ a do směsi byl zvolna po částech přidán roztok 25.4 ml (220 mmol) 1,1,2,2-tetrabromethanu ve 100 ml suchého diethyletheru, což bylo provázeno mírným pěněním a změnou barvy na tmavě hnědou. Směs byla chlazena ještě další tři hodiny a poté byla při laboratorní teplotě míchána přes noc.

Reakce byla zakončena přidáním 100 ml vody a směs byla míchána ještě dalších 15 minut. Emulze byla extrahována 2×100 ml CH₂Cl₂ a pro odstranění aminu byla protřepána 100 ml 3 M HCl. Spojené dichlormethanové extrakty byly promyty nasyceným vodným roztokem NaCl a sušeny nad MgSO₄.

Po odfiltrování sušidla byla směs zahuštěna na rotační vakuové odparce na temně hnědý olej, jenž byl ve vakuu zahřát na $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ za účelem odstranění těkavých nečistot. Produkt byl rozpuštěn ve 120 ml horkého methanolu a krystalizován následným pomalým ochlazením až na $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$. Vzniklá světle hnědá krystalická látka byla odsáta na fritě, promyta ledovým methanolem a sušena ve vakuu. Bylo získáno 8.0 g 1,1'-dibromferrocenu (2), což odpovídá 23% výtěžku na ferrocen.

Charakterizace: ¹H NMR (CDCl₃): δ 4.16 (zdánlivý t, $J' = 2.0$ Hz, 1 H, C₅H₄), 4.42 (zdánlivý t, $J' = 1.9$ Hz, 1 H, C₅H₄). ¹³C{¹H} NMR (CDCl₃): δ 69.93 (s, 2 C, CH fc), 72.67 (s, 2 C, CH fc), 78.26 (s, 1 C, C_{ipso} fc).

4.2.2 Syntéza 1-(difenyfosfino)-1'-bromferrocenu (3)



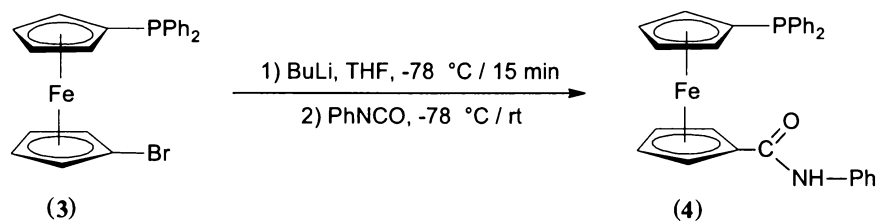
Do dvojhrdlé baňky (250 ml) bylo vsypáno 4.3 g (12.5 mmol) 1,1'-dibromferrocenu (2) a přidáno magnetické míchadlo. Baňka byla vypláchnuta inertním plynem (Ar) a opatřena septem. Navážený dibromferrocen byl poté rozpuštěn v 35 ml THF (čištěn a sušen destilací od K/Ph₂CO v atmosféře Ar) a roztok byl vychlazen ve směsi suchý led/ethanol na teplotu – 78 °C. Injekční stříkačkou bylo postupně přidáno 5 ml 2.5 M (12.5 mmol) roztoku BuLi v hexanu za vzniku oranžové sraženiny monolithiovaného intermediátu. Po 10 minutách míchání za chlazení bylo do směsi vpraveno 3.1 ml (16.5 mmol) Ph₂PCl, čímž se sraženina rozpustila a vznikl hnědý roztok. Ten byl míchán po dobu 15 minut za chlazení a 2 hodiny při laboratorní teplotě.

Potom byla reakce ukončena přidavkem 50 ml nasyceného vodného roztoku NaHCO₃ a mícháním po dobu 15 minut. Vzniklá emulze byla extrahována v dělicí nálevce dvakrát protřepáním s diethyletherem, spojené organické fáze byly promyty nasyceným roztokem NaHCO₃ a sušeny nad MgSO₄.

Sušidlo bylo odděleno filtrací a na vakuové odparce byla odpařena rozpouštědla. Surový produkt byl čištěn chromatografií na krátkém sloupci silikagelu nejprve v soustavě hexan/diethylether (9/1, v/v), postupně pouze diethylether. Po najímání barevného (oranžového) produktu byla odpařena rozpouštědla a produkt byl rozpuštěn ve směsi hexan/diethylether (6/1, v/v) a z ní krystalizován. Pro vznik definovaných krystalů byla krystalizace provedena velmi pomalým ochlazením směsi: v termosce nejprve na laboratorní teplotu a následně zvolna až na –18 °C. Vznikly velké dobře vyvinuté hnědé krystaly analyticky čistého 1-(difenyfosfino)-1'-bromferrocenu (3) o celkové hmotnosti 2.9 g (51% na 1,1'-dibromferrocen).

Charakterizace: ¹H NMR (CDCl₃): δ 3.98 (zdánlivý t, *J* = 1.9 Hz, 2 H, fc), 4.15 (zdánlivý q, *J* = 1.9 Hz, 2 H, fc), 4.31 (zdánlivý t, *J* = 1.9 Hz, 2 H, fc), 4.41 (zdánlivý t, *J* = 1.8 Hz, 2 H, fc), 7.31–7.38 (m, 10 H, PPh₂). ³¹P{¹H} NMR (CDCl₃): δ –17.1 (s).

4.2.3 Syntéza 1'-(difenyfosfino)-1-(*N*-fenyلكarbamoyl)ferrocenu (4)



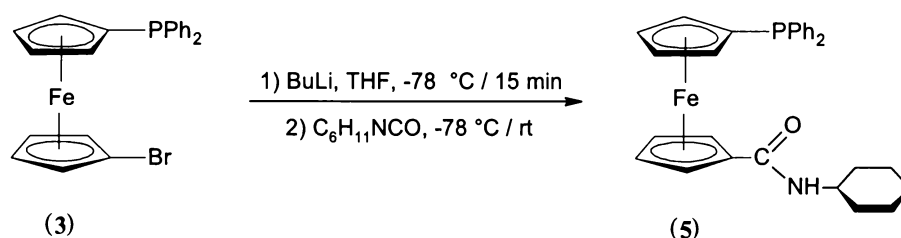
Do 100 ml dvojhrdlé baňky bylo naváženo 450 mg (1.0 mmol) 1-(difenyfosfino)-1'-bromferrocenu (3) a vloženo magnetické míchadlo. Baňka byla propláchnuta argonem a septem bylo přidáno 20 ml tetrahydrofuranu (čištěn destilací od K/Ph₂CO v atmosféře Ar). Roztok byl ponořen do lázně se směsí suchý led/ethanol a vychlazen na teplotu -78 °C. Pozvolna bylo do baňky přikapáno 0.5 ml 2.5 M (1.3 mmol) roztoku BuLi v hexanu a směs, jež změnila barvu ze žluté na oranžovou, byla ponechána míchat za chlazení 50 minut. Následně bylo injekční stříkačkou do roztoku vpraveno 142 mg (1.2 mmol) PhNCO a vzniklá směs byla ponechána míchat přes noc za laboratorní teploty. Během této doby přešla barva směsi do tmavě hnědé.

Reakce byla ukončena přilitím cca 10 ml vody a 10 ml nasyceného vodného roztoku NaCl, následně byla směs dvakrát protřepána v dělicí nálevce s diethyletherem a spojené organické extrakty byly spojeny a vysušeny nad MgSO₄. Po odfiltrování sušidla a odpaření rozpouštědel na vakuové odparce byl produkt čištěn chromatografií na sloupci silikagelu v soustavě CH₂Cl₂/methanol (50/1, v/v). Na koloně se oddělily tři pásy, přičemž první pás byl identifikován jako difenyfosfínoferrocen, druhý odpovídal kýženému produktu (4) a třetí, nejpolárnější pás obsahoval fosfinoxid připraveného amidu. Eluovaný roztok produktu byl odsát na vakuové odparce za vzniku oranžové pěny. Bylo syntetizováno 155 mg (32% na 1-(difenyfosfino)-1'-bromferrocen) oranžového produktu ve formě pěny.

Charakterizace: ¹H NMR (CDCl₃): δ 4.12 (zdánlivý q, *J*' = 1.9 Hz, 2 H, fc), 4.27 (zdánlivý t, *J*' = 1.9 Hz, 2 H, fc), 4.48 (zdánlivý t, *J*' = 1.9 Hz, 2 H, fc), 4.68 (zdánlivý t, *J*' = 1.9 Hz, 2 H, fc), 7.09–7.13 (m, 1 H, Ph), 7.32–7.42 (m, 10 H, PPh₂), 7.61–7.64 (m, 2 H, Ph), 7.75 (s, 1 H, NH). ³¹P{¹H} NMR (CDCl₃): δ -16.7 (s). ¹³C{¹H} NMR (CDCl₃): δ 69.90 (s, 2 C, CH fc), 71.80 (s, 2 C, CH fc), 72.80 (d, *J*_{PC} = 4 Hz, 2 C, CH fc), 74.55 (d, *J*_{PC} = 13 Hz, 2 C, CH fc), 119.84 (s, 2 C, CH_m NPh), 123.97 (s, 1 C, CH_p NPh), 128.38 (d, ³*J*_{PC} = 6 Hz, 4 C, CH_m PPh₂), 128.92 (s, 2 C, CH_p PPh₂), 129.01 (s, 2 C, CH_o NPh), 133.47 (d, ²*J*_{PC} = 20 Hz, 4 C, CH_o PPh₂), 138.06 (d, ¹*J*_{PC} = 9 Hz, 2 C, C_{ipso} PPh₂), 138.28 (s, 1 C, C_{ipso} NPh), 168.31 (s, 1 C,

C=O). Signály C_{ipso} fc nebyly nalezeny pravděpodobně z důvodu jejich překrytí signálem rozpouštědla. Elementární analýza vypočtená pro $C_{29}H_{24}PFeON$: C 71.18%, H 4.94%, N 2.86%, nalezená: C 70.86%, H 4.91%, N 2.76%. IR (nujol, cm^{-1}): 3303 s, 1650 s, 1637 s, 1597 s, 1528 s, 1499 s, 1434 s, 1320 s, 1272 m, 1161 w, 1141 w, 1028 m, 743 s, 695 s, 496 s, 450 m. ESI+ MS: m/z 489 M^+ , 512 ($[M + Na]^+$); ESI- MS: m/z 488 ($[M - H]^-$). EI MS: m/z (relativní zastoupení) 490 (32), 489 (100, M^+), 412 (5, $[M - Ph]^+$), 397 (5, $[Ph_2PfcCO]^+$), 386 (12), 344 (6), 321 (32, $[C_5H_4PPh_2FeO]^+$), 305 (10, $[C_5H_4PPh_2Fe]^+$), 288 (11), 227 (4), 226 (8), 201 (11, $[Ph_2PO]^+$), 183 (11, $[PPh_2 - 2H]^+$), 171 (12), 170 (8). HR MS (EI): vypočteno pro $C_{29}H_{24}^{56}FeNOP$ (M^+) 489.0945, nalezeno 489.0952.

4.2.4 Syntéza 1'-(difenylfosfino)-1-(*N*-cyklohexylkarbamoyl)ferrocenu (5)



V 100 ml dvojhrdlé baňce opatřené magnetickým míchadlem bylo v atmosféře argonu rozpuštěno 450 mg (1.0 mmol) látky **3** ve 20 ml suchého tetrahydrofuranu (čištěn destilací od K/Ph_2CO v atmosféře Ar). Směs byla vychlazena na teplotu $-78^\circ C$ ponořením do lázně se směsí suchý led/ethanol a poté bylo pomalu přidáno 0.5 ml 2.5 M (1.3 mmol) roztoku butyllithia v hexanu. Po 50 minutách míchání bylo pomocí injekční stříkačky přikapáno 150 mg (1.2 mmol) cyklohexylizokyanátu a oranžový roztok byl ponechán míchat za laboratorní teploty přes noc.

Reakce byla ukončena přidávkem 10 ml vody a 10 ml nasyceného vodného roztoku NaCl. Poté byla směs extrahována diethyletherem (2×30 ml) a spojené organické extrakty byly sušeny nad bezvodým síranem hořečnatým. Roztok vzniklý odfiltrováním sušidla byl na vakuové odparce zahuštěn a produkt byl přenesen na chromatografickou kolonu se silikagelem, byla použita soustava CH_2Cl_2 /methanol (50/1, v/v). Nejprve byl eluován pás difenylfosfinoferrocenu, v pořadí druhý pás (obsahující produkt) byl jímán do baňky a odpařen. Bylo získáno 334 mg (69% na 1-(difenylfosfino)-1'-bromferrocen) oranžové látky.

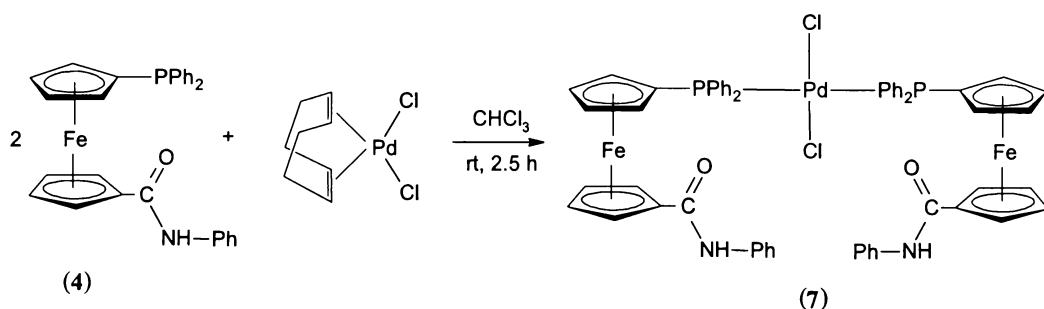
Charakterizace: ^1H NMR (CDCl_3): δ 1.04–2.00 (m, 10 H, CH_2 C_6H_{11}), 3.84–3.93 (m, 1 H, CH C_6H_{11}), 4.04 (zdánlivý t, $J' = 1.8$ Hz, 2 H, fc), 4.18 (zdánlivý t, $J' = 1.9$ Hz, 2 H, fc), 4.40 (zdánlivý t, $J' = 1.8$ Hz, 2 H, fc), 4.54 (zdánlivý t, $J' = 1.9$ Hz, 2 H, fc), 5.77 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$ Hz, 1 H, NH), 7.31–7.40 (m, 10 H, PPh_2). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): δ –16.9 (s). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): δ 24.93 (s, 2 C, CH_2 C_6H_{11}), 25.61 (s, 1 C, CH_2 C_6H_{11}), 33.47 (s, 2 C, CH_2 C_6H_{11}), 48.4 (s, 1 C, CH C_6H_{11}) 69.56 (s, 2 C, CH fc), 71.35 (s, 2 C, CH fc), 72.86 (d, $J_{\text{PC}} = 4$ Hz, 2 C, CH fc), 74.42 (d, $J_{\text{PC}} = 15$ Hz, 2 C, CH fc), 128.27 (d, $^3J_{\text{PC}} = 6$ Hz, 4 C, CH_m PPh_2), 128.75 (s, 2 C, CH_p PPh_2), 133.43 (d, $^2J_{\text{PC}} = 20$ Hz, 4 C, CH_o PPh_2), 138.34 (d, $^1J_{\text{PC}} = 9$ Hz, 2 C, C_{ipso} PPh_2), 168.71 (s, 1 C, C=O). Signály C_{ipso} fc jsou pravděpodobně překryty signálem rozpouštědla. IR (odraz, cm^{-1}): 3316 s, 3069 m, 3052 m, 2931 s, 2853 s, 1699 m, 1629 s, 1541 s, 1478 w, 1451 w, 1434 m, 1380 m, 1319 m, 1181 m, 1161 m, 1027 s, 891 m, 832 s, 820 m, 747 s, 697 s, 495 s, 453 w. ESI+ MS: m/z 518 ($[\text{M} + \text{Na}]^+$), 534 ($[\text{M} + \text{K}]^+$), 495/496 ($\text{M}^+/\text{M} + \text{H}^+$); ESI– MS: m/z 494 ($[\text{M} - \text{H}]^-$). MS EI: m/z (relativní zastoupení) 496 (44), 495 (76, M^+), 413 (44), 412 (84, $[\text{M} - \text{Cy}]^+$), 400 (83), 399 (25), 386 (11), 321 (100, $[\text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{FeO}]^+$), 305 (13, $[\text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{Fe}]^+$), 294 (74), 226 (16), 202 (13), 201 (89, $[\text{Ph}_2\text{PO}]^+$), 171 (21), 170 (17). HR MS (EI): vypočteno pro $\text{C}_{29}\text{H}_{30}^{56}\text{FeNOP}$ (M^+) 495.1414, nalezeno 495.1409.

Zároveň byl z chromatografické kolony eluován i další (následující) pás, jež se později ukázal jako velmi čistý fosfinoxid připravovaného amidu **5**. Tento produkt (amid **6**) byl krystalizován ze soustavy ethylacetát/hexan pomalým ochlazením na teplotu 4 °C, promyt směsí ethylacetát/pentan (1/1, v/v) a nakonec pentanem. Po vysušení bylo izolováno 9 mg krystalků, což odpovídá 2% výtěžku.

Charakterizace: ^1H NMR (CDCl_3): δ 1.21–2.03 (m, 10 H, C_6H_{11}), 3.87–3.95 (m, 1 H, CH C_6H_{11}), 4.11 (zdánlivý q, $J' = 1.9$ Hz, 2 H, fc), 4.20 (zdánlivý t, $J' = 2.0$ Hz, 2 H, fc), 4.60 (zdánlivý q, $J' = 1.8$ Hz, 2 H, fc), 5.12 (zdánlivý t, $J' = 1.9$ Hz, 2 H, fc), 7.51–7.80 (m, 10 H, PPh_2), 8.62 (d, $^3J_{\text{HH}} = 2$ Hz, 1 H, NH). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): δ +30.6 (s). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): δ 25.36 (s, 2 C, CH_2 C_6H_{11}), 25.67 (s, 1 C, CH_2 C_6H_{11}), 33.10 (s, 2 C, CH_2 C_6H_{11}), 48.65 (s, 1 C, CH C_6H_{11}), 70.37 (s, 2 C, CH fc), 70.77 (s, 2 C, CH fc), 72.40 (d, $J_{\text{PC}} = 10$ Hz, 2 C, CH fc), 75.41 (d, $J_{\text{PC}} = 13$ Hz, 2 C, CH fc), 128.40 (d, $^3J_{\text{PC}} = 12$ Hz, 4 C, CH_m PPh_2), 131.54 (d, $^2J_{\text{PC}} = 10$ Hz, 2 C, CH_o PPh_2), 131.88 (d, $^4J_{\text{PC}} = 2$ Hz, 4 C, CH_p PPh_2), 133.07 (široký d, $^1J_{\text{PC}} = 107$ Hz, 2 C, C_{ipso} PPh_2), 168.55 (s, 1 C, C=O). Signály C_{ipso} fc jsou pravděpodobně překryty signálem rozpouštědla. Elementární analýza vypočtená pro

C₂₉H₃₀PFeO₂N: C 68.11%, H 5.91%, N 2.74%. Nalezeno: C 67.32%, H 6.02%, N 2.53%. IR (odraz, cm⁻¹): 3244 s, 3077 m, 3057 m, 2931 s, 2853 s, 1639 s, 1544 s, 1437 m, 1318 m, 1188 s, 1163 s, 1119 s, 1029 m, 837 m, 821 m, 750 s, 723 s, 701 s, 568 s, 526 s, 505 s.

4.2.5 Syntéza *trans*-bis[1'-(difenylfosfino-κP)-1-(*N*-fenylkarbamoyl)ferrocen]-dichloropalladnatého komplexu (7)

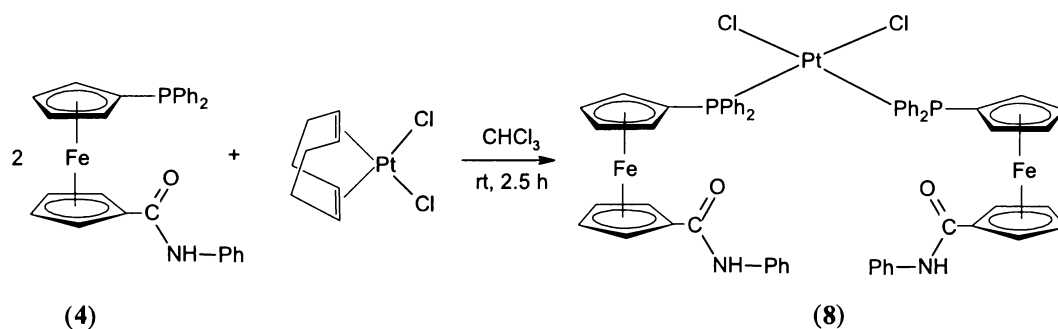


Navážka 19.6 mg (0.04 mmol) amidu **4** byla rozpuštěna v 10 ml CHCl₃ (sušen nad K₂CO₃) v baňce opárené magnetickým míchadlem. Z lodičky bylo přidáno 5.7 mg (0.02 mmol) [PdCl₂(COD)], který se rychle rozpustil, přičemž došlo ke změně barvy roztoku ze žlutooranžové na červenohnědou. Směs byla míchána v inertní atmosféře argonu po dobu 2.5 hodiny.

Poté byl roztok převrstven diethyletherem a směs byla ponechána krystalizovat při 4 °C po dobu 5 dní. Vyloučené krystalky byly odsáty na fritě, promyty diethyletherem a sušeny ve vakuovém exsikátoru. Izolováno bylo 16 mg hnědých krystalů komplexu 7·0.35 CHCl₃, což odpovídá 69% výtěžku.

Charakterizace: ¹H NMR (CDCl₃): δ 4.53 (s, 2 H, fc), 4.60 (s, 2 H, fc), 4.64 (s, 2 H, fc), 5.04 (s, 2 H, fc), 7.04–7.08 (m, 1 H, Ph), 7.22–7.69 (m, 10 H, PPh₂), 7.64–7.69 (m, 4 H, Ph), 7.85 (s, 1 H, NH). ³¹P{¹H} NMR (CDCl₃): δ +16.3 (s). IR (nujol, cm⁻¹): 3424 m, 1678 s, 1595 m, 1529 s, 1496 w, 1314 s, 1264 w 1162 m, 1140 w, 1098 m, 839 w, 745 s, 689 s, 516 m, 497 m, 473 m. ESI+ MS: *m/z* 1177/1179 ([M + Na]⁺), 1119/1120 ([M – Cl]⁺), 1041/1043 ([L)(L–H)PdCl + Na]⁺. Elementární analýza vypočtená pro C₅₈H₄₈P₂Fe₂O₂N₂PdCl₂ (solvát 7·0.35 CHCl₃): C 58.51%, H 4.07%, N 2.34%. Nalezeno: C 58.44%, H 4.29%, N 2.18%.

4.2.6 Syntéza *cis*-bis[1'-(difenylofosfino- κP)-1-(*N*-fenyلكarbamoyl)ferrocen]dichloro-platnatého komplexu (8)

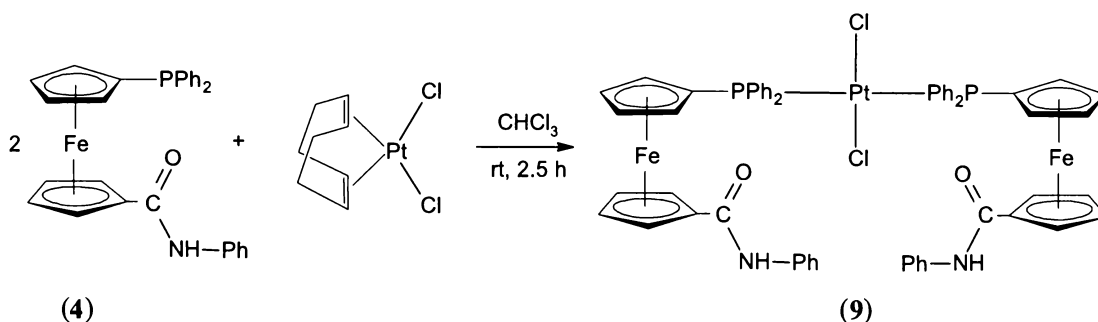


Do 25 ml dvojhrdlé baňky bylo naváženo 20 mg (0.04 mmol) amidu 4 a po vložení magnetického míchadla byl amid rozpuštěn v 10 ml CHCl₃ (sušen nad K₂CO₃). Z lodičky bylo přisypáno 7.5 mg (0.02 mmol) [PtCl₂(COD)], baňka byla vypláchnuta argonem a směs byla míchána za laboratorní teploty 2 hodiny.

Poté byl obsah baňky převeden do zkumavky, směs byla převrstvena diethyletherem a produkt byl krystalizován při teplotě 4 °C po dobu 1 dne. Následně byly krystaly odsáty na fritě, promyty diethyletherem a sušeny ve vakuovém exsíkátoru. Bylo získáno celkem 16.5 mg oranžových krystalů solvátu **8**·0.5CHCl₃ a výtěžek činí 33%.

Charakterizace: ¹H NMR (CDCl₃): δ 3.75 (zdánlivý t, *J* = 1.9 Hz, 2 H, fc), 4.07 (s, 2 H, fc), 4.26 (s, 2 H, fc), 4.66 (zdánlivý t, *J* = 1.9 Hz, 2 H, fc), 7.06–7.10 (m, 1 H, Ph), 7.31–7.66 (m, 10 H, PPh₂), 7.71–7.76 (m, 4 H, Ph), 9.39 (s, 1 H, NH). ³¹P{¹H} NMR (CDCl₃): δ 11.1 (s se ¹⁹⁵Pt satelity, ¹*J*_{PTP} = 3786 Hz). IR (nujol, cm⁻¹): 3300 m, 1670 s, 1641 s, 1597 s, 1534 s, 1316 s, 1208 m, 1164 m, 834 w, 755 m, 690 s, 489 s. ESI+ MS: *m/z* 1209 ([M – Cl]⁺), 1173 ([M – 2 Cl]⁺); ESI– MS: *m/z* 1243 ([M – H]⁻). Elementární analýza vypočtená pro C₅₈H₄₈P₂Fe₂O₂N₂PtCl₂ (solvát **8**·0.5CHCl₃): C 53.87%, H 3.75%, N 2.15%. Nalezeno: C 53.60%, H 3.87%, N 2.10%.

4.2.7 Syntéza *trans*-bis[1'-(difenylfosfino- κP)-1-(*N*-fenylkarbamoyl)ferrocen]dichloroplatnatého komplexu (9)

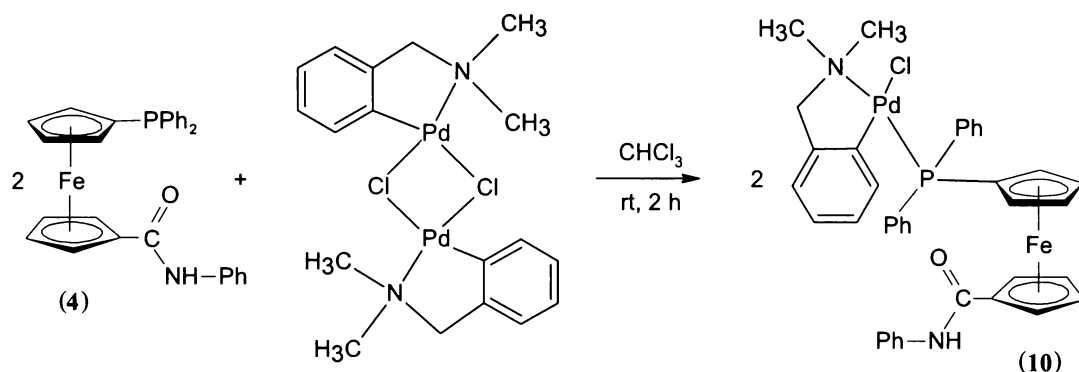


Do 25 ml baňky bylo naváženo 20 mg (0.04 mmol) amidu 4, vloženo magnetické míchadlo a navážka byla rozpuštěna v 10 ml kyseliny octové. Poté bylo do směsi přidáno 7.7 mg (0.02 mmol) $Na_2[PtCl_4]$ rozpuštěného v 0.5 ml destilované vody přičemž byl pozorován vznik sytě oranžové sraženiny. Do baňky byl zaveden argon a směs byla míchána 1 hodinu.

Následně byla sraženina za horka rozpuštěna, vzniklý oranžový roztok byl přefiltrován přes teflonový filtr (0.45 μm) do 25 ml baňky a produkt byl krystalizován pomalým snížením teploty až na 5 $^{\circ}C$. Vyloučené oranžové krystaly byly na fritě promyty 50% kyselinou octovou a posléze vodou a sušeny ve vakuovém exsikátoru. Bylo izolováno 20 mg oranžových krystalů, což odpovídá 40% výtěžku solvátu $9 \cdot 3AcOH$.

Charakterizace: 1H NMR ($CDCl_3$): δ 4.52 (zdánlivý t, $J' = 1.9$ Hz, 2 H, fc), 4.61 (zdánlivý t, $J' = 1.9$ Hz, 2 H, fc), 4.66 (zdánlivý t, $J' = 1.9$ Hz, 2 H, fc), 5.04 (zdánlivý t, $J' = 1.9$ Hz, 2 H, fc), 7.05–7.08 (m, 1 H, Ph), 7.35–7.48 (m, 10 H, PPh_2), 7.65–7.70 (m, 4 H, Ph), 7.73 (s, 1 H, NH). $^{31}P\{^1H\}$ NMR ($CDCl_3$): δ +11.1 (s se ^{195}Pt satelity, $^1J_{PtP} = 2604$ Hz). IR (nujol, cm^{-1}): 3332 s, 1713 s, 1632 s, 1501 s, 1544 s, 1500 s, 1377 s, 1325 m, 1275 m, 1167 w, 1036 w, 752 m, 694 w, 527 w. ESI+ MS: m/z 1267 ($[M + Na]^+$), ESI– MS: m/z 1243 ($[M - H]^-$). Elementární analýza vypočtená pro $C_{58}H_{48}P_2Fe_2O_2N_2PtCl_2$ (solvát $9 \cdot 3AcOH$): C 53.95%, H 4.24%, N 1.97%. Nalezeno: C 53.71%, H 4.14%, N 1.96%.

4.2.8 Syntéza chloro- $\{[(2\text{-dimethylamino-}\kappa\mathcal{N})\text{methyl}] \text{fenyl-}\kappa\mathcal{C}^1\}$ - $[1'-(N\text{-fenylkarbamoyl})\text{-}1\text{-(difenylfosfino)-}\kappa\mathcal{P}]\text{ferrocen}\}$ palladnatého komplexu (**10**)



Navážka 20 mg (0.04 mmol) amidu **4** byla v 25 ml baňce rozpuštěna v 10 ml CHCl_3 (sušen nad K_2CO_3), vloženo míchadlo a z lodičky bylo do roztoku převedeno 11 mg (0.02 mmol) di- μ -chloro-bis $\{[(2\text{-dimethylamino-}\kappa\mathcal{N})\text{methyl}] \text{fenyl-}\kappa\mathcal{C}^1\}$ dipalladnatého komplexu. Baňka byla vypláchnuta argonem a roztok byl míchán po dobu 2 hodin. Poté byla část rozpouštědla odpařena na vakuové odparce a produkt byl vysrážen přidáním 15 ml pentanu za vzniku nejprve jemné sraženiny, která se následně sbalila. Vylučování bylo podpořeno snížením teploty na $-18\text{ }^\circ\text{C}$. Sraženina byla izolována, odsáta na fritě, promyta pentanem a sušena ve vakuovém exsikatoru. Takto bylo získáno 19.3 mg oranžové sraženiny, což odpovídá 63% možného výtěžku látky **10**.

Charakterizace: $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): δ 2.86 (d, $^4J_{\text{PH}} = 3\text{ Hz}$, 6 H, CH_3), 4.14 (d, $^4J_{\text{PH}} = 2\text{ Hz}$, 2 H, fc), 4.48 (m, $J_{\text{HH}} = 9\text{ Hz}$, 4 H, fc), 4.48 (m, $J_{\text{HH}} = 9\text{ Hz}$, 2 H, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4$) 4.67 (zdánlivý t, $J' = 1.9\text{ Hz}$, 2 H, fc), 5.21 (zdánlivý t, $J' = 1.9\text{ Hz}$, 2 H, fc), 6.24 (m, 1 H, C_6H_4), 6.35 (dt, 1 H, C_6H_4), 6.81 (dt, 1 H, C_6H_4), 6.99 (dd, 1 H, C_6H_4) 7.06 (dt, $J_{\text{HH}} = 7\text{ Hz}$, 1 H, Ph), 7.27–7.31 (m, 4 H, Ph), 7.31–7.33 (m, 2 H, Ph), 7.37–7.42 (m, 2 H, Ph), 7.57–7.62 (m, 4 H, Ph), 7.76–7.79 (m, 2 H, Ph), 8.59 (s, 1 H, NH). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): δ +32.9 (s). IR (nujol, cm^{-1}) 3295 s, 1666 s, 1596 s, 1529 s, 1315 s, 1164 m, 1099 m, 1028 m, 844 m, 693 s. Elementární analýza vypočtená pro $\text{C}_{38}\text{H}_{36}\text{PFeON}_2\text{PdCl}$ (solvát **10**·0.7 CHCl_3): C 54.75%, H 4.36%, N 3.30%. Nalezeno: C 54.74%, H 4.45%, N 3.24%. ESI+ MS: m/z 729 ($[\text{M} - \text{Cl}]^+$); ESI- MS: m/z 488 ($[\text{L} - \text{H}]^-$), 763 ($[\text{M} - \text{H}]^-$).

5. Seznam literatury

1. T. J. Kealy, P. L. Pauson, *Nature*, **1951**, *15*, 1039–1040.
2. S. A. Miller, J. A. Tebboth, J. F. Tremaine, *J. Chem. Soc.*, **1952**, *114*, 632–635.
3. G. Wilkinson, M. Rosenblum, M. C. Whiting, R. B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.*, **1952**, *74*, 2125–2126.
4. E. O. Fischer, W. Pfab, *Z. Naturforsch.*, **1952**, *7b*, 377–379.
5. P. Štěpnička, *Chem. listy*, **2008**, *102*, 791–79.
6. Ch. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallics*, VCH, Weinheim, 1989.
7. *Comprehensive organometallic chemistry II*, díl 7, kapitola 31.3.4, eds. E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson, Pergamon, Oxford, 1995.
8. M. Herberhold, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1995**, *34*, 1837.
9. *Ferrocenes: Ligands, Materials and Biomolecules*, ed. P. Štěpnička; Willey, Chichester, 2008.
 - a) Kapitola 5.2: *Synthetic Methods for the Preparation of 1,1'-Unsymmetrically Disubstituted Ferrocenes*, 178–180.
 - b) Kapitola 1.5: *Phosphorus – Substituted Ferrocenes*, 13–17.
10. D. Seyferth, H. P. Withers Jr., *Organometallics*, **1982**, *1*, 1275–1282.
11. C. B. Hunt, *Educ. Chem.*, **1977**, *14*, 110–113.
12. M. D. Rausch, B. H. Edwards, R. D. Rogers, J. L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, *105*, 3882–3886.
13. M. J. Bennett Jr., F. A. Cotton, A. Davison, J. W. Faller, S. J. Lippard, S. M. Morehouse, *J. Am. Chem. Soc.*, **1966**, *88*, 4371–4376.
14. D. W. Slocum, T. R. Engelmann, C. Ernst, C. A. Jennings, W. Jones, B. Koonsvitsky, J. Lewis, P. Shenkin, *J. Chem. Educ.*, **1969**, *46*, 144–150.
15. N. G. Connelly, W. E. Geiger, *Chem. Rev.*, **1996**, *96*, 877.
16. L. A. Peña, A. J. Seidl, L. R. Cohen, P. E. Hoggard, *Transition Met. Chem.*, **2009**, *34*, 135–141.
17. V. Haber, *Koordinační chemie II*, Státní pedagogické nakladatelství, Praha, 1981.
18. R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, *85*, 3533–3543.
19. A. Bader, E. Lindner, *Coord. Chem. Rev.*, **1991**, *108*, 27–110.
20. C. S. Slone, D. A. Weinberger, C. A. Mirkin, *Progr. Inorg. Chem.*, **1999**, *48*, 233–350.
21. P. Štěpnička, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2005**, 3787–3803.
22. J. Podlaha, P. Štěpnička, J. Ludvík, I. Císařová, *Organometallics*, **1996**, *15*, 543–550.

23. I. R. Butler, S. C. Quayle, *J. Organomet. Chem.*, **1998**, *552*, 63–68.
24. T. Okamura, K. Sakauye, N. Ueyama, A. Nakamura, *Inorg. Chem.*, **1998**, *37*, 6731–6736.
25. J. C. Medina, I. Gay, Z. Chen, L. Echegoyen, G. W. Gokel, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 365–366.
26. F. S. Arimoto, A. C. Haven Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **1955**, *77*, 6295–6297.
27. H. B. Kraatz, J. Lusztyk, G. D. Enright, *Inorg. Chem.*, **1997**, *36*, 2400 – 2405.
28. W. Zhang, Y. Yoneda, T. Kida, Y. Nakatsuji, I. Ikeda, *Tetrahedron, Asymmetry*, **1998**, *9*, 3371–3380.
29. S. F. Ekti, D Hür, *Inorg. Chem. Comm.*, **2008**, *11*, 1027–1029.
30. F. Effenberger, R. Gleiter, L Heider, R. Niess, *Chem. Ber.*, **1968**, *101*, 502–511.
31. D. W. Slocum, B. W. Rockett, C. R. Hauser, *J. Am. Chem. Soc.*, **1965**, *87*, 1241–1246.
32. D. W. Slocum, C. A. Jennings, T. R. Engelmann, B. W. Rockett, C. R. Hauser, *J. Org. Chem.*, **1971**, *36*, 377–381.
33. F. R. Hartley, *The chemistry of platinum and palladium*, Applied Science Publishers, London, 1973.
34. I. R. Butler, R. L. Davies, *Synthesis*, **1996**, 1350–1354.
35. P. Štěpnička, J. Podlaha, R. Gyepes, M. Polášek, *J. Organomet. Chem.*, **1998**, *552*, 293–301.
36. R. M. Silverstein, F. X. Webster, D. J. Kiemle, *Spectrometric identification of organic compounds*, Wiley, Hoboken, 2005.
37. M. Polášek, P. Štěpnička, *J. Mass Spectrom.*, **1998**, *33*, 739–749.
38. D. Drew, J. R. Doyle, A. G. Shaver, *Inorg. Synth.*, **1972**, *13*, 47–55.
39. (a) Z. Otwinowski, W. Minor, *HKL Denzo and Scalepack* program package by Nonius BV, Delft, 1997.
(b) Z. Otwinowski, W. Minor, *Methods Enzymol.*, **1997**, *276*, 307–326.
40. A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, G. L. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, G. Polidori, R. Spagna, *J. Appl. Crystallogr.*, **1999**, *32*, 115–119.
41. G. M. Sheldrick, *SHELXL97. Program for Crystal Structure Refinement from Diffraction Data*, Universtiy of Göttingen, Germany, 1997.
42. A. L. Spek, *PLATON, A Multipurpose Crystallographic Tool*, Utrecht University, Utrecht, The Netherlands, 2008. For a reference, see: A. L. Spek, *J. Appl. Crystallogr.*, **2003**, *36*, 7–13.