

Univerzita Karlova v Praze
Přírodovědecká fakulta

Studijní program: Chemie
Studijní obor: Anorganické chemie



Bc. Hana Solařová

Fosfinoferrocenové amidy a hydrazidy
Phosphinoferrocene amides and hydrazides

Diplomová práce

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

Praha, 2011

Poděkování

Děkuji především svému školiteli doc. RNDr. Petru Štěpničkoví, Ph.D. za trpělivost a četné podnětné rady při vytváření této diplomové práce. Dále patří mé díky Mgr. Jiřímu Schulzovi a Mgr. Jiřímu Tauchmanovi 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. Můj dík také patří MŠMT ČR (záměr MSM0021620857) za financování tohoto výzkumu.

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

Prohlášení:

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

V Praze, 4. 5. 2011

Hana Solařová

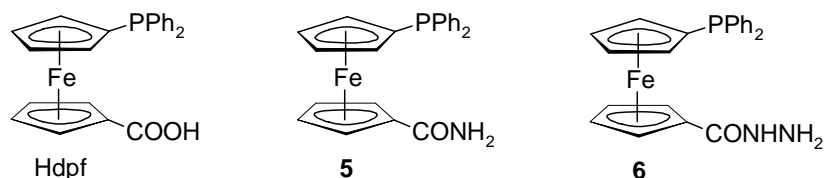
Název práce: Fosfinoferrocenové amidy a hydrazidy

Autor: Hana Solařová

Katedra: Katedra anorganické chemie

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

Abstrakt: Předkládaná diplomová práce se zabývá studiem fosfinoferrocenových karboxamidů. Tato skupina donorů již v minulosti ukázala, že může být velmi dobře využitelná jako ligandy v koordinační chemii a katalýze. To nás vedlo k syntéze a studiu základních zástupců, jmenovitě 1'-(difenylfosfino)-1-karbamoylferrocenu (**5**), a odpovídajícího hydrazidu **6** (schéma).



V diplomové práci je popsána příprava primárního amidu **5** a hydrazidu **6** z 1'-(difenylfosfino)-1-ferrocenkarboxylové kyseliny (Hdpf) přes odpovídající acylbenzotriazolový derivát. Hydrazid byl navíc získán také reakcí methylesteru Hdpf s hydrazin hydrátem. Obě nově syntetizované látky byly charakterizovány spektrálními metodami (NMR, IR a MS) a elementární analýzou, a jejich krystalové struktury byly zkoumány rentgenostrukturní analýzou monokrystalů. Amid **5** byl dále využit pro přípravu několika palladnatých komplexů, které byly charakterizovány podobně jako výchozí ligand, včetně rentgenostrukturní analýzy. Byl rovněž připraven jeden palladnatý komplex s hydrazidovým ligandem, nicméně hydrazid byl hlavně využit jako výchozí materiál při přípravě fosfinoferrocenových heterocyklů. Byl tak syntetizován 1,3,4-oxadiazol **7** (reakcí hydrazidu **6** s triethylorthoformiátem) a 3,5-dimethyl-1,2-pyrazol **8** (reakcí **6** s acetylacetonem). Oba heterocykly byly strukturně charakterizovány a dále použity jako ligandy při přípravě palladnatých komplexů.

Klíčová slova: ferrocen, fosfíny, amidy, hydrazidy, 1,3,4-oxadiazoly, 3,5-dimethyl-1,2-pyrazoly, koordinační sloučeniny, palladium.

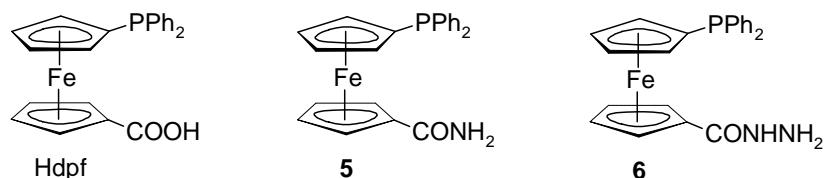
Title: Phosphinoferrocene amides and hydrazides

Author: Hana Solařová

Department: Department of Inorganic Chemistry

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

Abstract: While studying functionalized phosphinoferrocene ligands, we recently turned to phosphinoferrocene carboxamides. These donors already proved to be versatile ligands for coordination chemistry and catalysis. This led us to synthesize and study the archetypal representative, 1'-(diphenylphosphino)-1-carbamoylferrocene (**5**), and the corresponding hydrazide **6**.



This work describes the preparation of primary amide **5** and hydrazide **6** from 1'-(diphenylphosphino)-1-ferrocenecarboxylic acid (Hdpf) via the corresponding acylbenzotriazole derivative. The hydrazide was alternatively obtained from Hdpf methylester and hydrazine hydrate. Both newly synthesized compounds were characterized by spectroscopic methods (NMR, IR, and MS) and elemental analysis, and their crystal structures were determined by single-crystal X-ray crystallography. The amide was further utilized in the preparation of several palladium complexes, which were characterized in a similar manner including X-ray crystallography. One palladium complex was obtained also from the hydrazide. However, the hydrazide was used mainly as a starting material for the preparation of phosphinoferrocene heterocycles. The 1,3,4-oxadiazole derivative **7** resulting from **6** and triethyl orthoformate and 3,5-dimethyl-1,2-pyrazole **8** were prepared, structurally characterized and further used as ligands in palladium complexes.

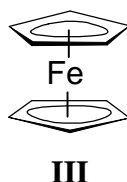
Keywords: ferrocene, phosphines, amides, hydrazides, 1,3,4-oxadiazoles, 3,5-dimethyl-1,2-pyrazoles, coordination compounds, palladium.

Obsah

1. Úvod	7
1.1 Cíle	15
2. Výsledky a diskuze.....	16
2.1 Příprava a charakterizace ligandů	16
2.2 Syntéza a charakterizace komplexních sloučenin palladia s připravenými ligandy ...	21
2.3 Spektra NMR.....	24
2.4 Hmotnostní spektra	33
2.5 Infračervená spektra	36
2.6 Rentgenostrukturní analýza.....	38
3. Shrnutí	75
4. Experimentální část.....	76
4.1 Obecná část	76
4.2 Syntetická část.....	78
5. Seznam literatury	97

prvně zmiňovaný (toto zpoždění bylo dáno pouze rychlostí redakční práce) a stejně jako v předešlém případě měla mít zamýšlená syntéza zcela jiný výsledek. Vědecký tým měl totiž původně v plánu připravit aminy z uhlovodíků a dusíku za pomoci katalyzátoru obsahujícího železo. Ani v tomto případě však badatelé neurčili správnou strukturu.

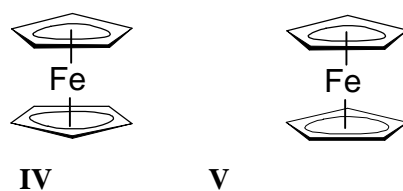
I skutečná struktura ferrocenu byla navržena nezávisle dvěma týmy vědců. Wilkinson, Woodward a spolupracovníci³ formulovali svoji teorii o cylindrickém uspořádání ferrocenu na základě diamagnetického chování látky a pomocí infračervené spektroskopie (struktura **III** na obrázku 1.2). Ke stejnému závěru nezávisle došli také Fischer a Pfab⁴, kteří jako klíčovou použili metodu rentgenové difrakce. V dalších letech se Wilkinson a Fischer intenzivně věnovali chemii ferrocenu a syntetizovali mnoho nových derivátů, stejně jako i dalších metalocenů. V roce 1973 oba získali za své dlouhodobé úsilí Nobelovu cenu.⁵



Obrázek 1.2: Sendvičová struktura ferrocenu.

Jak již bylo zmíněno dříve, cyklopentadienylové kruhy jsou ve ferrocenu koordinovány rovnocenně celým svým aromatickým kruhem, a tudíž jsou všechny uhlíkové atomy ekvivalentní. Energetická bariéra rotace kolem osy molekuly činí v plynné fázi pouhé 4 kJ/mol, a proto dochází k volné rotaci kruhů. V plynné fázi a v roztoku tedy není možné izolovat čistě zákrytový nebo nezákrytový konformer ferrocenu (**IV** a **V** na obrázku 1.3).⁵⁻⁷ Tato vlastnost se stává výhodnou obzvláště pro 1,1'-disubstituované ferrocenové deriváty, neboť molekuly těchto látek mohou zaujímat uspořádání, které je pro ně stéricky a energeticky nejvýhodnější.

Při krystalizaci ferrocenu dochází k zastavení volné rotace, přičemž výsledná vzájemná orientace kruhů závisí na teplotě krystalizace. Za laboratorní teploty lze připravit jednoklonné krystaly, ve kterých jsou kruhy střídavé (struktura **IV** na obrázku 1.3), do teploty 110 K krystalizuje látka v kosočtverečné soustavě a zákrytovým uspořádáním (struktura **V** na obrázku 1.3) a v případě, že teplota nepřevyšuje 164 K, získáme trojklonné krystaly obsahující ferrocenové jednotky, ve kterých jsou cyklopentadienylové kruhy vychýlené ze zákrytové konformace o 9°. Nad zmíněnou teplotou 164 K už je překonána bariéra pro volnou rotaci kruhů.^{6,7}



Obrázek 1.3: Krajní konformace ferrocenu: střídavá **IV** a zákrytová **V**.

Snadná rotace kruhů kolem osy molekuly se zachovává, pokud není molekula donucena nabýt určité konformace například kvůli objemnému substituentu či přemostěním obou cyklopentadienylů za vzniku ferrocenofanu. Naopak velmi neochotně podléhá ferrocen vychylování kruhů ze vzájemně rovnoběžného uspořádání (tilting). Náklonu kruhů lze však dosáhnout například propojením kruhů relativně krátkou spojkou. Tou může být jeden atom či řetězec, přičemž platí, že čím kratší propojení, tím napnutější struktura a tím reaktivnější produkt vzniká. Tyto látky lze například využít jako výchozí látky při tzv. „ring opening polymerization“ (ROP) reakcích, které mohou probíhat termicky, pomocí aniontové iniciace nebo díky katalýze přechodnými kovy.^{8a,9} Tyto reakce umožňují vznik dobře definovaných polymerů obsahujících ferrocenový skelet, přičemž lze připravit polymery s poměrně vysokou molekulovou hmotností. V první reakci tohoto typu, uskutečněné v roce 1992, byl využit [1]silaferrocenofan (struktura **VI** ve schématu 1.1) s úhlem vychýlení 16–21°, který poskytl polyferrocenylsilan (struktura **VII** ve schématu 1.1). Od té doby již byla v této reakci úspěšně použita celá řada dalších ferrocenofanů a mnohé takto vzniklé polymerní produkty mají zajímavé materiálové vlastnosti.¹⁰

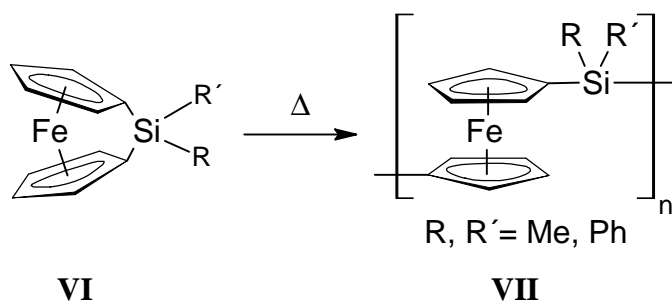
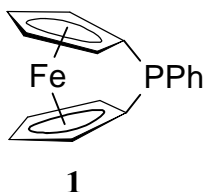


Schéma 1.1: Termická „ring opening“ polymerizace [1]silaferrocenofanu

Zvýšenou reaktivitu těchto látek je možné s výhodou využít i synteticky. Například 1-fenyl-1-fosfa[1]ferrocenofan,¹¹ ve kterém roviny cyklopentadienylových kruhů svírají úhel

26.9°¹² (struktura **1** na obrázku 1.4), je běžným prekurzorem při syntéze fosfinoferrocenů^{8b} včetně 1'-(difenylfosfino)ferrocen-1-karboxylové kyseliny (Hdpf).^{13,14}



Obrázek 1.4: Ferrocenofan obsahující jako spojku skupinu —PPh— (**1**).

Díky aromatickému charakteru cyklopentadienylových kruhů je možné derivatizovat ferrocen pomocí elektrofilní substituce, která ve srovnání s benzenem probíhá až mnohořádově rychleji. Při syntézách je však nutné brát v úvahu snadnou oxidaci ferrocenu na tzv. ferrocenium, které již elektrofilním reakcím nepodléhá. Proto je potřebné pečlivě vybírat reaktanty a vyvarovat se použití sloučenin s oxidačními vlastnostmi. Nepoužitelnými reakcemi se tak stávají například přímá nitrace či halogenace. Naopak hojně užívané reakce zahrnují Friedelovy-Craftsovy alkylace a acylace či Mannichovu reakci.⁶ Dalšími stěžejními reakcemi jsou metalace, především lithiace. Té se nečastěji využívá pro syntézu reaktivních meziproductů při složitějších syntézách. Vzniklý produkt potom závisí na podmínkách reakce a na použitém lithiačním činidle, protože z dříve diskutované ekvivalence všech uhlíkových atomů ferrocenu mimo jiné vyplývá i fakt, že substituce může nastat na jednom nebo na obou cyklopentadienylových kruzích zároveň. Při použití *n*-butyllithia dochází ke vzniku směsi mono- a 1,1'-dilithiovaného produktu. Je-li cílem syntetizovat druhou zmiňovanou látku, potom výrazné posunutí rovnováhy směrem k dilithiované formě lze zajistit přidáním *N,N,N',N'*-tetramethyl-1,2-diaminoethanu (TMEDA) a dostatku lithiačního činidla.^{8c} Reakci vedoucí přednostně k monolithiovanému ferrocenu je naopak výhodné provádět pomocí *tert*-butyllithia v etherickém roztoku.^{8c}

Podobný problém je nutné řešit i tehdy, má-li docházet k nesymetrické 1,1'-disubstituci. Nejčastěji jsou proto využívány dvě syntetické cesty znázorněné ve schématu 1.2.^{8c} V prvním případě je reakce vedena přes 1,1'-dibromferrocen (**IX**), ve kterém lze atomy bromu nahradit selektivně a nezávisle v krocích. Druhá cesta slouží k syntéze fosfinových derivátů a meziproductem je dříve zmíněný ferrocenofan (**1**).

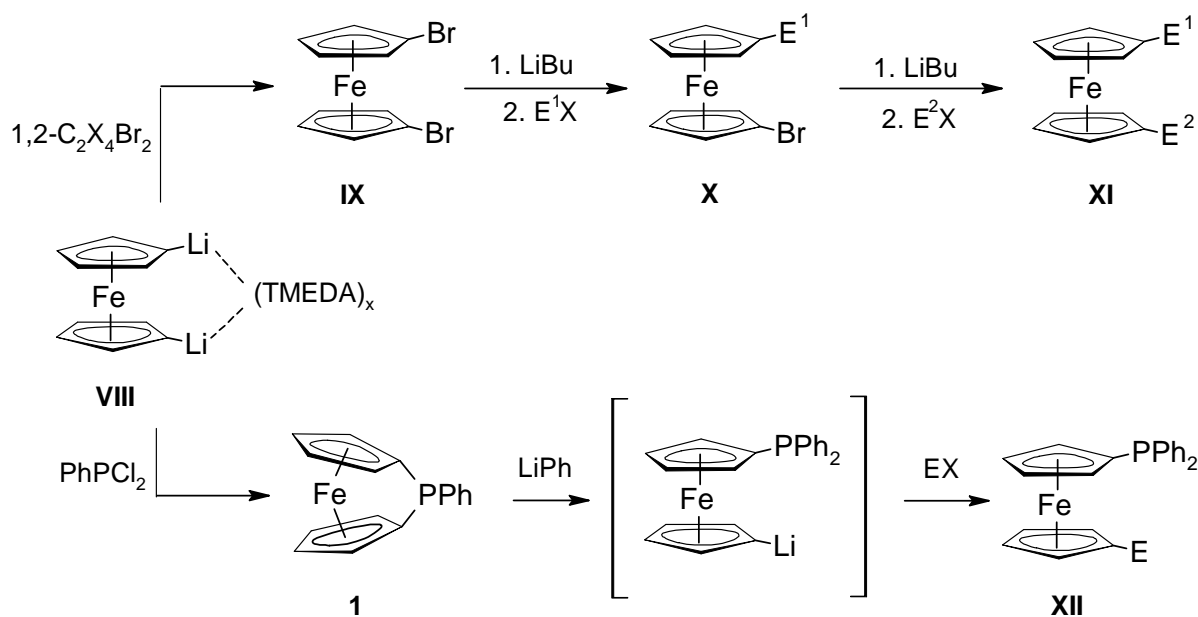
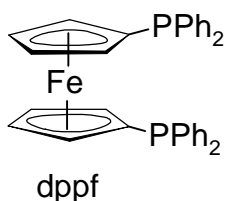


Schéma 1.2: Postupy vedoucí k nesymetricky 1,1'-disubstituovaným ferrocenům.

Velmi významnými ferrocenovými deriváty jsou sloučeniny obsahující fosfinovou funkční skupinu, a to hlavně kvůli jejich bohatému využití při syntéze koordinačních sloučenin a v katalýze. Významným představitelem této skupiny látek je například 1,1'-bis(difenylofosfino)ferrocen běžně známý pod zkratkou dppf (obrázek 1.5). Tato látka může vystupovat jako ligand (mono- nebo bidentátní), chelát nebo můstek v celé řadě komplexů s různými přechodnými kovy.^{15,8d} Fosfíny, obecně formulované jako PX_3 , jsou formálně odvozeny od anorganického fosfanu. V závislosti na zvolených substituentech X je poměrně dobře možné ladit jejich chemické vlastnosti. Klíčovými parametry je elektronegativita a sterické vlastnosti skupiny X. Méně elektronegativní skupiny X (např. alkyly či arylly) zvyšují donorovou schopnost atomu fosforu. Se zvyšující se elektronegativitou skupiny naopak dochází k výraznému přesunu elektronové hustoty z atomu fosforu. Ten pak díky tomu jeví menší ochotu k σ -donaci a zvýšenou tendenci k π -akceptorní interakci s přechodným kovem.¹⁶ Na základě Pearsonovy teorie¹⁷ tvrdých a měkkých kyselin a zásad (HSAB) lze fosfíny zařadit k měkkým Lewisovým bazím. To z nich dělá velmi vhodné kandidáty pro reakce s měkkými Lewisovými kyselinami, kterými jsou například katalyticky významné kationty palladia, platiny, rtuti, rhodia, ruthenia atp.^{8e}



Obrázek 1.5: 1,1'-Bis(difenylofosfino)ferrocen (dppf)

1,1'-Disubstituované ferroceny, jejichž substituenty nesou kromě tvrdého i měkký donorový atom (podle teorie HSAB), je možné využít jako tzv. hemilabilní ligandy.^{18,19} Jejich výhoda se může projevit například v katalytických procesech. Síla vazby donorových atomů ke kovu je různá, a proto například v případě měkkého kovu dochází ke vzniku pevné vazby s měkkým donorovým atomem, zatímco tvrdší atom je vázán slaběji. Pokud je do roztoku tohoto komplexu přidán substrát, který má větší afinitu ke kovu než slaběji vázaný donorový atom chelatujícího hemilabilního ligandu, dochází k náhradě tohoto donorového atomu substrátem. Po odchodu produktu katalytické reakce z koordinační sféry kovu se opět obnovuje vazba slaběji vázaného donorového atomu a hemilabilní ligand se opět stává chelatujícím. Mezi výhody použití těchto látek patří například větší odolnost katalyzátoru vůči inhibitorům.^{14,20} V případě amidofosfinů je navíc možné volbou podmínek připravit komplexy, které disponují buď vazbou M—O nebo M—N, přičemž velkou roli při vzniku těchto sloučenin hraje také velikost vznikajícího chelátového kruhu. Některé amidofosfiny a další podobné substituované ferroceny mají navíc výhodu ve zvýšené rozpustnosti v polárních rozpouštědlech, v některých případech dokonce i ve vodě.

V naší laboratoři již byla v minulosti syntetizována a studována již celá řada hybridních fosfinoferrocenových ligandů, kupříkladu v různých katalytických reakcích. Jedním z nejstudovanějších katalytických procesů je Suzukiho-Miyaurova reakce.^{21a,b} Jedná se o palladiem katalyzovanou reakci organoborité sloučeniny (nejčastěji organoboronové kyseliny) s aryl- nebo vinylhalogenidem či triflátem v bazickém prostředí, při které dochází ke vzniku vazby C—C. Příklady mnoha výhod této reakce jsou například velká tolerance vůči přítomnosti vody, široké spektrum funkčních skupin, které mohou být přítomny v reaktantech bez ovlivnění průběhu reakce, vysoké výtěžky produktů a regio- a stereospecifita. Navíc při syntéze vzniká netoxický anorganický vedlejší produkt, který je možné velmi dobře oddělit. To je důvodem, proč je možné tuto reakci aplikovat nejen v laboratorním, ale také v průmyslovém měřítku. Produkty této spojovací reakce jsou velmi důležitými základními kameny nejrůznějších funkčních materiálů, jako například tekutých krystalů a biologicky aktivních látek.²² V Suzukiho-Miyaurově reakci byl testován například 1-(difenylofosfino)-1'-

karbamoylferrocen s pyridylovým substituentem vázaným v amidové části²³ nebo ferrocenový diamidodifosfin,²⁴ které vykázaly velmi dobré výsledky.

Potenciální aplikaci lze vidět také v dendritických fosfinoferrocenových amidoaminech. Hlavní důvod zájmu lze hledat v možnosti recyklace homogenních katalyzátorů s tímto typem ligandů například pomocí nanofiltrace. V literatuře²⁵ je popsána příprava těchto ligandů s jednou až čtyřmi ferrocenovými jednotkami vázanými v molekule a také katalytické testy jejich palladnatých komplexů v Suzukiho-Miyaurově reakci, ve které se ukázaly jako velmi aktivní. Vyšší počet ferrocenových skeletů v molekule vedl k vyšší počáteční rychlosti vzniku produktů, přičemž všechny testované systémy vedly k úplné či téměř úplné konverzi. Tyto látky byly navíc testovány také v Heckově reakci, ve které se výrazně projevily výhody dendritických ligandů. Konverze sice nebyly úplné, nicméně pro objemný ligand se čtyřmi ferroceny dosahovala více než dvojnásobku oproti ligandu s pouze jedním ferrocenovým skeletem.²⁵

Další možné katalytické využití ferrocenových amidofosfinových derivátů bylo studováno na mědi katalyzované konjugované adici diethylzinku na chalkon. Jedná se o aromatický keton, který vykazuje antibakteriální, protiplísňové, protinádorové a samozhášecí vlastnosti.²⁶ Reakce katalyzovaná zmíněnými ligandy poskytla výsledný substituovaný keton ve výborných výtěžcích. Bylo zjištěno, že enantiomerní přebytek je velmi silně závislý na rozpouštědle a použitém zdroji kovu, nicméně prakticky nezávislý na oxidačním stavu mědi.²⁷

Další velmi zajímavou oblastí je spojení výhod skýtaných přítomností ferrocenových jednotek a pozitivních vlastností heterogenních katalyzátorů, především lepší recyklovatelnosti a regenerovatelnosti. Tyto faktory výrazně zvyšují perspektivu katalyzátorů pro průmyslové aplikace, neboť se tak reakce stávají levnějšími a ekologičtějšími. Ruthenaté komplexy s ferrocenovými ligandy ukotvené na molekulovém sítu katalyzovaly reakci benzoové kyseliny a propargyl alkoholu za vzniku 2-oxopropylbenzoátu sice s menším výtěžkem a selektivitou než v případě homogenního katalyzátoru, nicméně literatura²⁸ uvádí možnost minimálně jedné recyklace bez ztráty aktivity.

Fosfinoferrocenové amidy mají výhodné složení také z hlediska aplikace ve farmaceutickém průmyslu. Jak již bylo zmíněno dříve, fosfinová funkční skupina může být využita ke koordinaci tohoto ligandu k měkkému přechodnému kovu, zatímco amidová funkce zvyšuje rozpustnost sloučeniny v polárních solventech. Bylo zjištěno, že volné amidofosfinové ferroceny nejsou výrazně cytotoxické.²⁹ Jejich komplexy s palladiem, a obzvlášť pak s platinou, však vykazují poměrně silnou cytotoxicitu. Zde platí, že platnaté komplexy jsou účinnější především díky své kinetické inertnosti, která zajistí nižší náchylnost

k deaktivaci bočnými reakcemi. Zajímavý je také vliv *cis/trans* konfigurace na atomu kovu, neboť literatura uvádí až desetinásobně vyšší aktivitu pro *trans*-komplexy tohoto typu. Toto zjištění neodpovídá cytotoxicitě páru „*cis*-platina“ vs. „*trans*-platina“. Vzhledem k tomu, že *trans*-komplexy platiny se na rakovinnou DNA vážou odlišným způsobem, než je tomu u *cis*-komplexů, jsou tyto komplexy velmi perspektivní obzvláště v případech některých typů rakovinného bujení, které získaly vůči *cis*-platině resistenci.²⁹

Oxidací ferrocenu vzniká ferroceniový kation, ve kterém má železo formální oxidační číslo +3. Tato reakce je provázena změnou barvy z oranžové na tmavě modrou. Dobře definovaný redoxní potenciál reverzibilního přechodu $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ se například používá jako standard v elektrochemii.³⁰ Sloučeniny obsahující navíc fosfinovou skupinu jsou poměrně náchylné k oxidaci, jejímž produktem je fosfinoxid. Tato diplomová práce si dala za cíl syntézu jednoduchých derivátů Hd₂PF, neboť tyto základní sloučeniny dosud nebyly připraveny a popsány. Změnou funkční skupiny Hd₂PF přitom lze docílit například změny rozpustnosti a připravit zajímavé ligandy využitelné v koordinační chemii.

1.1 Cíle

Cílem předkládané diplomové práce je příprava nových ligandů, jmenovitě primárního amidu a hydrazidu odvozených od 1'-(difenylfosfino)ferrocen-1-karboxylové kyseliny (Hdpf), a jejich další syntetické využití při přípravě heterocyklických derivátů a komplexních sloučenin palladia.

Syntézu primárního amidu je kvůli přítomnosti citlivé fosfinové skupiny, u které dochází ke snadné oxidaci, nutné provést způsobem odlišným od standardního postupu (tj. nikoli přes chlorid kyseliny). Protože případné chránění fosfinové funkce by vedlo ke zvýšení počtu reakčních kroků, byla zvolena cesta vedoucí přes acylbenzotriazolový derivát. Příprava hydrazidu může vycházet z methylesteru Hdpf nebo ze zmíněného acylbenzotriazolu. Výzvou je také syntéza nových heterocyklických sloučenin ze zmiňovaného fosfinoferrocenového hydrazidu (1,3,4-oxadiazolu a 3,5-dimethyl-1,2-pyrazolu), a to především kvůli následnému studiu koordinačního chování těchto molekul.

Proto je v této práci popsána série komplexních sloučenin výše zmíněných ligandů s palladiem jako centrálním atomem. Bylo zkoumáno běžné uspořádání *trans*-[PdCl₂L₂] (L = amid, hydrazid), dále uspořádání s chelatujícím (L^{NC}) pomocným neutrálním ligandem [L^{NC}PdCl(L)] (L = amid, oxadiazol, pyrazol; L^{NC} = 2-[(dimethylamino)methyl]fenyl) a také kationtové komplexy [L^{NC}Pd(L)]SbF₆, ve kterých ferrocenový derivát (amid, oxadiazol, pyrazol) tvoří chelátový kruh.

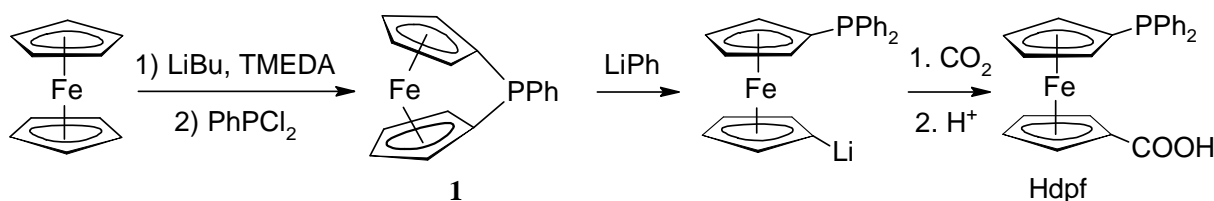
Všechny nově připravené látky byly charakterizovány standardními fyzikálně-chemickými metodami a v případě krystalizujících látek také rentgenostrukturní analýzou. Při studiu výsledků rentgenstrukturní analýzy byla kladena zvýšená pozornost na koordinační geometrii a uspořádání molekul pomocí vodíkových vazeb.

2. Výsledky a diskuze

2.1 Příprava a charakterizace ligandů

Výchozí látkou pro všechny syntézy byla 1'-(difenylofosfino)ferrocen-1-karboxylová kyselina (Hdpf), která byla připravena postupem popsáním v literatuře¹³ (schéma 2.1). V prvním kroku byl z ferrocenu *in situ* připraven jeho heteroanulárně substituovaný reaktivní derivát 1,1'-dilithioferrocen jako adukt s TMEDA (TMEDA = *N,N,N',N'*-tetramethyl-1,2-diaminoethan). Následnou reakcí s dichlor-fenylfosfinem bylo docíleno uzavření ferrocenofanového kruhu, čímž vznikl 1-fenyl-1-fosfa[1]ferrocenofan (**1**). Výtěžek produktu na výchozí ferrocen činil 32%. Látka byla charakterizována měřením ¹H a ³¹P NMR spekter a údaje zjištěné tímto měřením byly v dobré shodě s literaturou.¹¹ Látka byla následně dále zpracována.

Druhý krok syntézy Hdpf spočíval v reakci látky **1** s nadbytkem fenyllithia za chlazení, což vedlo ke vzniku 1-(difenylofosfino)-1'-lithioferrocenu, který byl bez izolace ihned karboxylován přebytkem pevného oxidu uhličitého za vzniku lithné soli Hdpf. Konečný produkt získán okyselením směsi koncentrovanou kyselinou fosforečnou jako hnědá pevná látka. Surová Hdpf byla čištěna krystalizací z horké zředěné kyseliny octové. Výsledkem byly oranžovočervené jehlicovité krystaly, které byly izolovány ve výtěžku 66% na výchozí fenyl-1-fosfa[1]ferrocenofan. Produkt byl charakterizován ¹H a ³¹P NMR spektry. Zjištěné údaje se opět shodovaly s publikovanými hodnotami.¹³



Ester **2** byl rovněž syntetizován postupem uvedeným v literatuře.¹³ Pro esterifikaci Hdpf bylo nejprve nutné připravit etherický roztok diazomethanu (schéma 2.2). Ten byl připraven bazickou hydrolyzou *N*-(4-tolylsulfonyl)-*N*-methylnitrosamidu (Diazald) roztokem KOH.³¹ Předestilovaný etherický roztok diazomethanu byl následně v nadbytku přidán k roztoku Hdpf v tetrahydrofuranu za vzniku methylesteru **2** (schéma 2.2). Výhodou tohoto způsobu esterifikace je fakt, že reakce probíhá za současného vývoje plynného dusíku a v reakční směsi tudíž nezůstávají žádné vedlejší produkty, které by znečišťovaly

syntetizovanou látku, a jenž by bylo nutné oddělovat. Produkt byl krystalizován rozpuštěním v horké směsi methanol/voda (1/1, v/v) a následným pomalým ochlazením na laboratorní teplotu bylo docíleno vzniku šupinovitých krystalů. Výtěžek činil 79%. Látka **2** byla opět charakterizována pomocí ^1H a ^{31}P NMR spektroskopie a srovnáním dat s literaturou.¹³

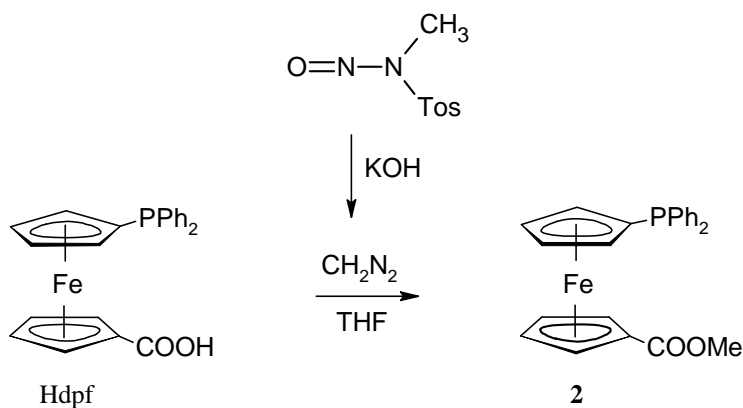


Schéma 2.2: Příprava esteru **2** (Tos = 4-toluensulfonyl).

Protože amid **5** nelze připravit obvyklou cestou (reakcí přes chlorid kyseliny), bylo nutné zvolit alternativní způsob vedoucí přes *N*-[(1'-(difenylfosfino)ferrocen-1-karbonyl)]-1,2,3-benzotriazol (**4**). Klíčovou látkou této syntézy je 1-(methansulfonyl)-1,2,3-benzotriazol (**3**), který byl připraven postupem popsáním v literatuře.³² K roztoku 1,2,3-benzotriazolu a nadbytku pyridinu (1.6 ekviv.) v toluenu byl za chlazení postupně přidán mírný molární nadbytek roztoku methansulfonylchloridu (1.2 ekviv.) ve stejném rozpouštědle (schéma 2.3). Pyridin (py) zde působí jako báze, která váže vznikající HCl. Surový produkt byl krystalizován z horkého benzenu za vzniku bezbarvých krystalů izolovaných ve výtěžku 91%. Látka **3** byla charakterizována měřením ^1H a ^{13}C NMR spekter, IR spekter a provedením rentgenostrukturní analýzy.

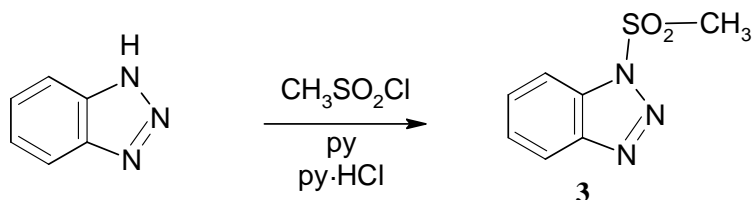


Schéma 2.3: Syntéza 1-(methansulfonyl)-1,2,3-benzotriazolu (**3**).

Acylbenzotriazol **4**, který byl využit pro přípravu amidu **5** a hydrazidu **6** vzniká reakcí Hdpf se stechiometrickým množstvím látky **3** v přítomnosti triethylaminu (schéma 2.4).

Reakce probíhá v bezvodém THF zahříváním pod zpětným chladičem přes noc. Analogicky podle literatury³² lze reakční mechanismus vzniku sloučeniny **4** formulovat následovně. Nejprve dojde vlivem bazického triethylaminu k deprotonaci Hdpf a vzniklý karboxylátový ion následně atakuje atom síry v látce **3**. Takto vzniká meziproduct $\text{RCOOSO}_2\text{CH}_3$, kde R je 1'-(difenyfosfino)ferrocen-1-yl. Následná adice benzotriazolylového aniontu na karbonylový uhlík a odštěpení methansulfonátu vede ke vzniku cílového produktu **4**. Surový produkt byl čištěn filtrací přes krátký sloupec silikagelu v dichlormethanu. Červený produkt byl izolován odpařením ve výtěžku 81%. Čistota a identita látky byla ověřena měřeními ^1H , ^{13}C a ^{31}P NMR spekter, hmotnostních spekter nízkého i vysokého rozlišení a měřeními infračervených spekter.

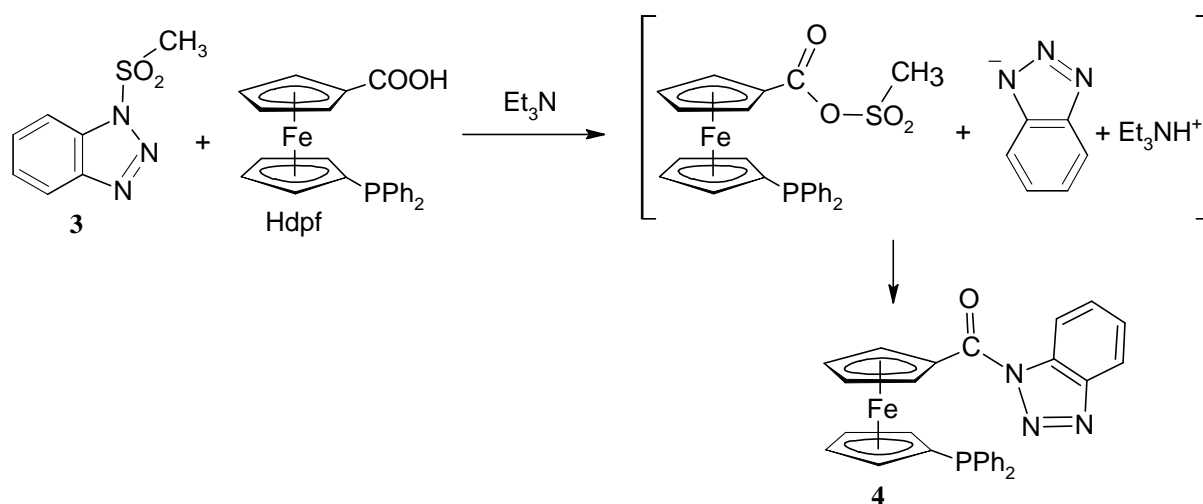


Schéma 2.4: Syntéza *N*-[1'-(difenyfosfino)ferrocen-1-karbonyl]-1,2,3-benzotriazolu (**4**).

Při přípravě amidu **5** byla benzotriazolylová skupina látky **4** nahrazena NH_2 skupinou amidu působením nadbytku vodného amoniaku (schéma 2.5).³² Při syntéze bylo využito faktu, že benzotriazolylová funkce je velmi dobrá odstupující skupina, což je dáno účinnou stabilizací benzotriazolylového aniontu delokalizací náboje. Surový amid **4** byl čištěn chromatografií na krátkém sloupci silikagelu v soustavě $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ (10/1, v/v) a po odpaření rozpouštědel krystalizován rozpuštěním v AcOEt a převrstvením hexanem. Látka **5** vykristalizovala jako solvát **5**·0.5 AcOEt. Výtěžek oranžových krystalů solvátu činil 72%. I tato sloučenina byla analyzována pomocí ^1H , ^{13}C a ^{31}P NMR spekter, elementární analýzy, hmotnostních spekter nízkého i vysokého rozlišení a infračervených spekter. Její struktura v pevném stavu byla stanovena rentgenostrukturní analýzou.

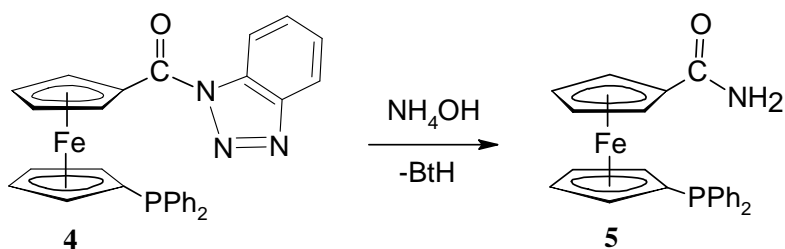


Schéma 2.5: Syntéza 1'-(difenyfosfino)ferrocen-1-karboxamidu (**5**) (BtH = benzotriazol).

Hydrazid **6** byl připraven celkem dvěma různými postupy. Prvním z nich byla přímá substituce esterové skupiny v methylesteru 1'-(difenyfosfino)ferrocen-1-karboxylové kyseliny (**2**) funkcí hydrazidovou zahříváním látky **2** s nadbytkem hydrazinhydrátu v methanolu za refluxu po dobu 7 hodin (schéma 2.6). Reakce sice neprobíhá úplně, ale nezreagovaný ester lze velmi snadno oddělit pomocí chromatografie a regenerovat v čisté podobě. Celkový výtěžek reakce byl 46%, výtěžek produktu **6** přepočítaný na nezregenerovaný výchozí ester však činil 86%. Hydrazid **6** byl charakterizován pomocí ¹H, ¹³C a ³¹P NMR spektroskopie, hmotnostní spektroskopie nízkého i vysokého rozlišení, elementární analýzou, měřením infračervených spekter a v neposlední řadě také monokrystalovou rentgenostrukturní analýzou.

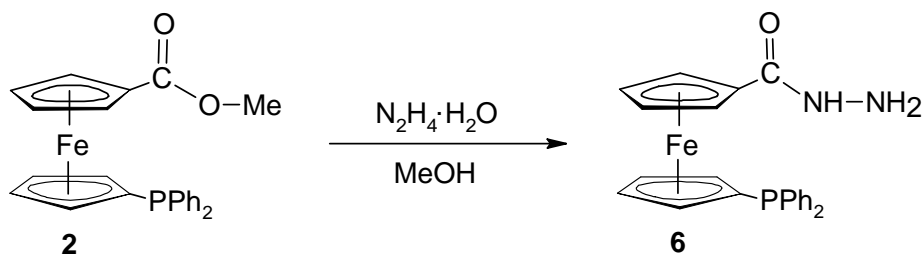


Schéma 2.6: První způsob syntézy hydrazidu **6**.

Alternativní způsob syntézy hydrazidu (schéma 2.7) vycházel ze sloučeniny **4**, která však byla v tomto případě analogicky zreagována s nadbytkem hydrazinhydrátu po dobu 3.5 hodiny při laboratorní teplotě ve směsi ethanolu a THF. Získaný hydrazid byl čištěn chromatografií na silikagelu v soustavě CH₂Cl₂/MeOH (10/1, v/v). Výsledný hydrazid byl rovněž krystalizován pomalou difúzí hexanu do roztoku látky v ethylacetátu. Vzniklá krystalická látka byla izolována s výtěžkem 96%. Produkt byl identický s hydrazidem připraveným z esteru **2**.

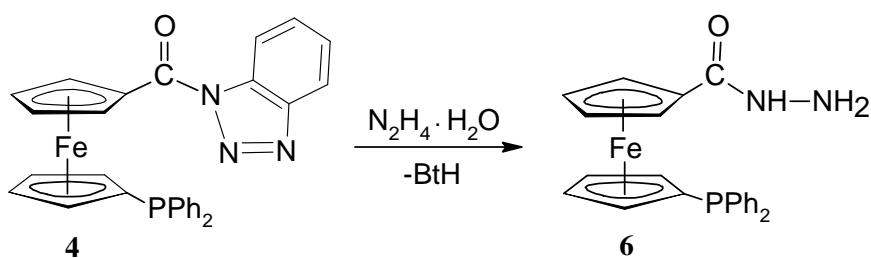


Schéma 2.7: Syntéza 1'-(difenylfosfino)ferrocen-1-karbohydrazidu (**6**).

Hydrazid **6** byl využit také pro přípravu dvou heterocyklů – oxadiazolu **7** a pyrazolu **8**. Pro syntézu oxadiazolu **7** byla použita standardní kondenzace hydrazidu **6** s nadbytkem triethyl orthoformiátu (schéma 2.8), který sloužil i jako rozpouštědlo.³³ Reakční směs byla zahřívána pod zpětným chladičem po dobu 5 hodin na teplotu 140 °C. Po ochlazení a odpaření byl surový produkt čištěn chromatografií na sloupci silikagelu v soustavě dichlormethan/methanol (20/1, v/v). Oxadiazol byl krystalizován z horkého heptanu za vzniku oranžových krystalů s výtěžkem 78%.

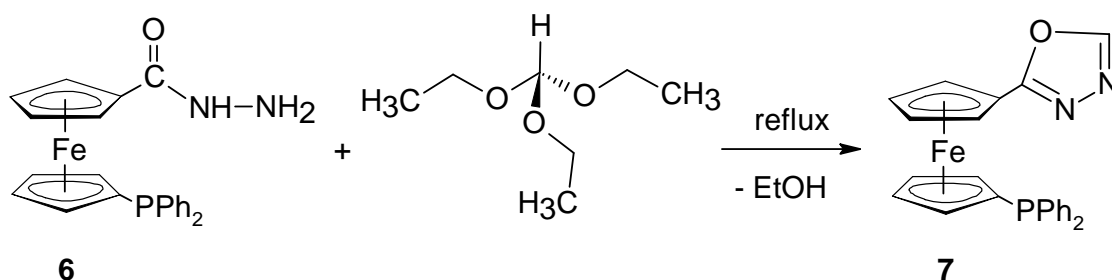


Schéma 2.8: Syntéza 2-[1'-(difenylfosfino)ferrocen-1-yl]-1,3,4-oxadiazolu (**7**).

Syntéza pyrazolu **8** byla provedena rovněž postupem analogickým literatuře.³⁴ Výchozí hydrazid **6** reagoval s pentan-2,4-dionem v ethanolu za katalytického působení kyseliny octové (schéma 2.9). Reakce probíhala za refluxu po dobu 5 hodin. Po odpaření rozpouštědla a extrakci dichlormethanem byl surový produkt čištěn chromatografií na sloupci silikagelu v soustavě CH₂Cl₂/MeOH (10/1, v/v) a následně ještě v soustavě CH₂Cl₂/MeOH (20/1, v/v). Odpařením rozpouštědel byl získán solvatovaný pyrazol **8**·0.2CH₂Cl₂ ve výtěžku 91%.

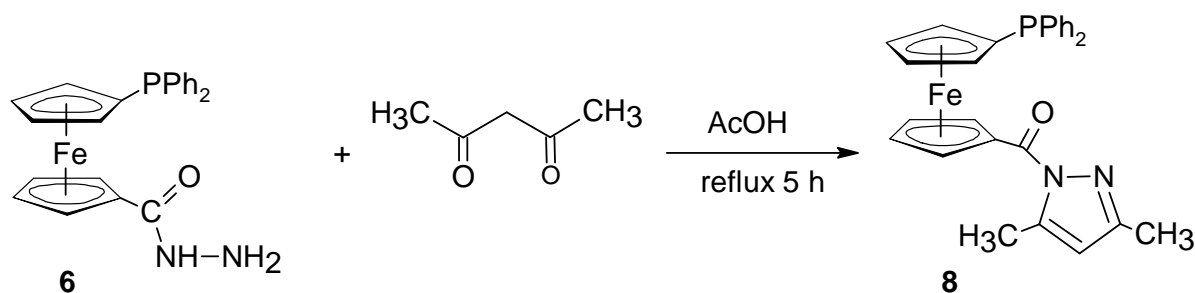


Schéma 2.9: Syntéza 1-[1'-(difenylfosfino)-1-ferrocenyl]-3,5-dimethyl-1,2-pyrazolu (**8**)
(AcOH = kyselina octová).

2.2 Syntéza a charakterizace komplexních sloučenin palladia s připravenými ligandy

Palladium je přechodný kov, který v oxidačním stavu +2, ve kterém se vyskytuje nejčastěji, upřednostňuje čtvercové koordinační okolí. Děje se tak díky elektronové konfiguraci d^8 , pro kterou má toto uspořádání nejnižší energii. Narozdíl od příbuzných platnatých komplexů nejsou jejich palladnatá analoga kineticky inertní a relativně snadno u nich dochází k *cis/trans* izomeraci. To má za následek fakt, že reakce monodentátního ligandu L s běžným zdrojem palladia $[PdCl_2(COD)]$ (COD = $\eta^2:\eta^2$ -cyklookta-1,5-dien), ve kterém se COD koordinuje jako chelát s *cis* konfigurací, běžně vede ke vzniku *trans*- $[PdCl_2L_2]$. Navíc je palladium velmi vhodným kandidátem pro hlubší studium kvůli své ochotě snadno se koordinovat k ligandům s různými donorovými atomy (P, N i O).³⁵

V této diplomové práci je popsána syntéza různých typů komplexních sloučenin palladia. Jako první jsou zde zmíněny dichloropalladnaté difosfinové komplexy s ligandy **5** nebo **6** v *trans* polohách. Při syntéze komplexu **9** (schéma 2.10) byly oba výchozí reaktanty (komplex $[PdCl_2(COD)]$) a dva molární ekvivalenty solvatovaného amidu **5**·0.5AcOEt zvlášť rozpuštěny ve směsi rozpouštědel MeCN/CH₂Cl₂ (1/1, v/v). Roztok palladnatého komplexu byl následně převrstven roztokem obsahujícím ligand. Reakce byla uskutečněna difúzí obou reaktantů při laboratorní teplotě. Výsledkem byly červenohnědé krystaly solvátu **9**·MeCN·1.5CH₂Cl₂, které byly izolovány ve výtěžku 48%. Látka byla charakterizována pomocí ¹H a ³¹P NMR spekter, elementární analýzou, ESI hmotnostními spektry, infračervenými spektry a rentgenostrukturní analýzou.

Analogický komplex s hydrazidovým ligandem, sloučenina **10** (schéma 2.10), byl rovněž získán pozvolnou difúzí reaktantů, v tomto případě však byla volena odlišná rozpouštědla. Komplex $[PdCl_2(COD)]$ byl rozpuštěn v CHCl₃ a hydrazid **6** v ethanolu.

Krystalizace, která opět probíhala po dobu několika dnů při laboratorní teplotě poskytla červené krystaly látky **10**·CHCl₃ s izolovaným výtěžkem 63%. Čistota a identita látky byla ověřena provedením elementární analýzy, měřením hmotnostních a infračervených spekter a také zjištěním struktury v pevném stavu pomocí rentgenostrukturní analýzy. Vzhledem k velmi malé rozpustnosti komplexu v běžných rozpouštědlech používaných při NMR měřeních (včetně DMSO-D₆) nemohla být látka **10** studována touto analytickou metodou.

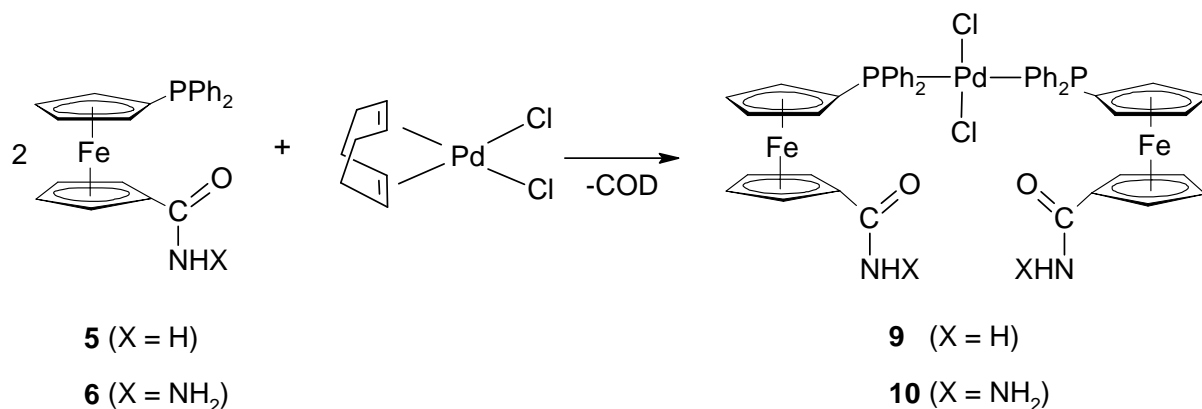


Schéma 2.10: Syntéza komplexů **9** a **10** (COD = 1,5-cyklooktadien).

Dále byly připraveny palladnaté komplexy, ve kterých se v koordinačním okolí kovu vyskytuje kromě fosfinoferrocenového ligandu též podpurný chelatující ligand L^{NC} (L^{NC} = 2-[(dimethylamino)methyl]fenyl) s dusíkovým a uhlíkovým donorovým atomem v *cis* polohách (schéma 2.11). Sloučeniny **11**, **13** a **15** byly připraveny štěpením chloridových můstek v di- μ -chloro-bis{[(2-dimethylamino- κ N)methyl]fenyl- κ C¹}dipalladnatém komplexu působením dvou molárních ekvivalentů ligandů **5**, **7** a **8** v dichlormethanu. Následným sražením pentanem byl připraven solvát látky **11**·0.5CH₂Cl₂ (výtěžek 94%) a čistá látka **13** (výtěžek 27%). Kvůli vysoké rozpustnosti komplexu **15**, byla látka izolována pouhým odpařením na vakuové odparce do sucha. Látky byly shodně charakterizovány ¹H a ³¹P NMR spektry, provedením elementární analýzy, změřením ESI hmotnostních a infračervených spekter a komplex **11** navíc také rentgenostrukturní analýzou.

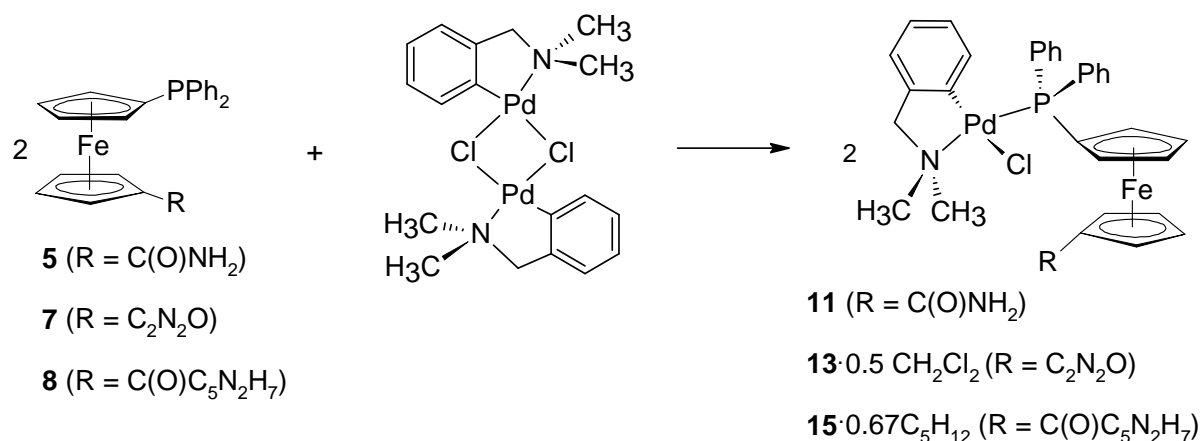


Schéma 2.11: Syntéza komplexů **11**, **13** a **15**.

Komplexy **11**, **13** a **15** byly dále použity jako výchozí látky při syntéze komplexů, ve kterých se ferrocenový ligand koordinuje bidentátně. Toho lze docílit odtržením chloridového aniontu stříbrnou solí. V případě komplexu **11** je tak možné připravit sloučeninu, ve které se k atomu palladia koordinuje kromě fosfinové skupiny také amidový kyslík (schéma 2.12). Tento typ koordinace byl ověřen rentgenostrukturní analýzou. U komplexu **13** dochází ke koordinaci pomocí oxadiazolového dusíku lokalizovaného blíže ferrocenového skeletu, což bylo opět potvrzeno rentgenovou difrakcí (schéma 2.13). V případě komplexu **15** není koordinace určitým donorovým atomem podložena výsledky strukturní analýzy, nicméně na základě spektrálních dat lze předpokládat koordinaci atomem kyslíku, stejně jakou u amidového ligandu (schéma 2.12).

Všechny tři zmíněné reakce byly provedeny v acetonitrilu tak, že byl nejprve *in situ* generován prekurzorový komplex (**11**, **13** či **15**), který byl reagován s $Ag[SbF_6]$ za vzniku soli produktu s aniontem $[SbF_6]^-$. Následně byla odfiltrována sraženina stříbrné soli. V případě komplexu **12** byl surový produkt rozpuštěn v dichlormethanu a roztok převrstven diethyletherem. Krystalizací probíhající při laboratorní teplotě po dobu několika dnů vznikly oranžovočervené krystaly, které byly izolovány s vynikajícím výtěžkem 72%. Komplexy **14** a **16** byly izolovány odpařením dosucha na vakuové odparce za vzniku oranžového solvátu **14** $\cdot 0.2 CH_2Cl_2$ (99%) a červené pěny komplexu **16** (99%). Komplexy byly shodně charakterizovány měřením 1H a ^{31}P NMR spekter, provedením elementární analýzy a změřením ESI hmotnostních a infračervených spekter.

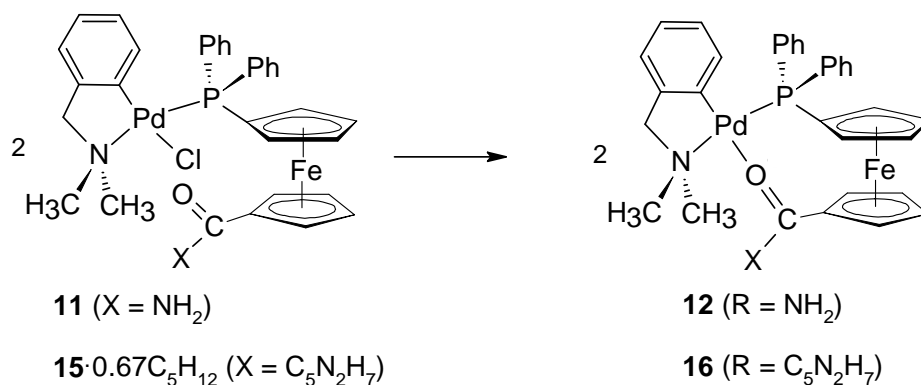


Schéma 2.12: Syntéza komplexů **12** a **16**.

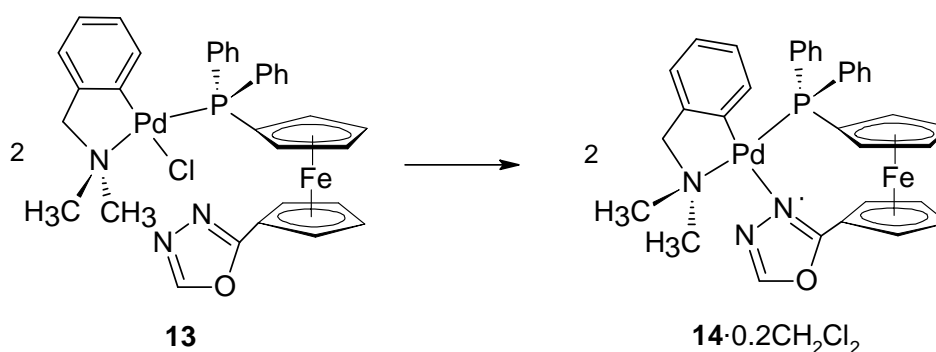


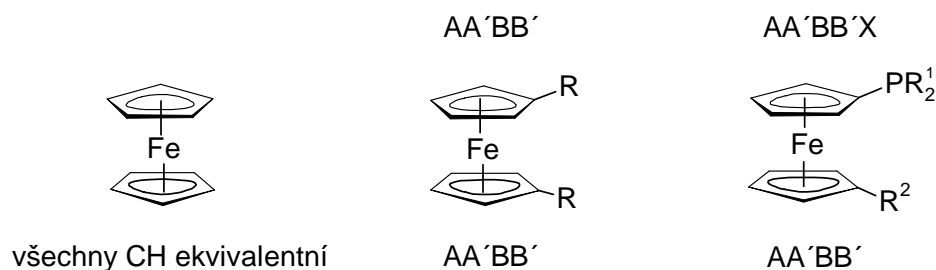
Schéma 2.13: Syntéza komplexu **14**.

2.3 Spektra NMR

NMR spektroskopie³⁶ se v organoprvkové chemii stala jednou z nejvýznamnějších analytických metod pro zjištění struktury připravených látek a posouzení jejich čistoty. V této diplomové práci bylo využito měření různých NMR aktivních jader, typicky ^1H , ^{13}C a ^{31}P (všechna $I = \frac{1}{2}$). Pomocí nukleární magnetické resonance byly v této práci charakterizovány všechny sloučeniny kromě komplexu **10**, který je prakticky nerozpustný v dostupných deuterovaných rozpouštědlech.

Vodíkové a uhlíkové spektrum nesubstituovaného ferrocenu sestává pouze z jediného singletového signálu (obrázek 2.1), neboť všechny vodíkové a uhlíkové atomy jsou ekvivalentní. Složitější situace nastává ve chvíli, kdy dochází k substituci cyklopentadienylových kruhů. Je-li ferrocen symetricky 1,1'-disubstituován, vznikají dva shodné spinové systémy AA'BB', neboť jednotlivé spiny již nejsou magneticky ekvivalentní a vzájemně mezi sebou interagují. Ve spektru tak lze pozorovat dva štěpené signály. Pokud jeden ze substituentů navíc obsahuje další NMR aktivní jádro (např. atom fosforu), dochází k další interakci cyklopentadienylových spinů s tímto jádrem a konstituuje se tak spinový

system $AA'BB'X$ ($X = P$). Druhý kruh si však zachovává původní spinový systém $AA'BB'$. Jinými slovy nesymetricky disubstituovaný ferrocenový derivát s dalším NMR aktivním jádrem vázaným na jeden z cyklopentadienyků se ve spektru projevuje čtyřmi multiplenními signály.



Obrázek 2.1: Spinové systémy nesubstituovaného, symetricky 1,1'-disubstituovaného a nesymetricky 1,1'-disubstituovaného ferrocenu, navíc s NMR aktivním jádrem.

Vodíkové spektrum látky **3** obsahuje celkem pět signálů odpovídajících pěti neekvivalentním skupinám atomů vodíku. Nejméně je odstíněn neštěpený signál tří ekvivalentních vodíků methylové skupiny, naopak výrazný posun směrem k vyšším hodnotám ppm je pozorovatelný pro vodíky aromatického systému benzenového jádra. Chemicky neekvivalentní atomy skupiny C_6H_4 se projevují jako čtyři štěpené signály v oblasti δ_H 7.5–8.5 ppm. V uhlíkovém spektru látky **3** je patrný signál methylového uhlíku při $\delta_C = 42.88$ ppm a signály uhlíků benzenového jádra $\delta_C = 111.98$ – 145.26 ppm. V chemických posunech je jasně patrná tendence k většímu odstínění obzvláště pro aromatické uhlíky vázané přímo na triazolylový skelet.

Chemické posuny ferrocenových vodíků látek **4**, **5**, **6**, **7** a **8** spadají do rozmezí δ_H ca. 4.0–5.5 ppm. Zatímco u látek **5** a **6** jsou si jednotlivé signály blízké, u látky **4** je patrný jednak celkový posun signálů k nižšímu poli, jednak výrazné odstínění signálu dvou vodíků vlivem přítomnosti benzotriazolylové skupiny. Oxadiazol **7** a pyrazol **8** vykazují ještě odlišnější chování. V jejich případě je pro nejméně odstíněný ferrocenový signál pozorován chemický posun srovnatelný s látkami **5** a **6**, zatímco nejvíce odstíněný ferrocenový signál má v obou případech výrazně vyšší posun než je tomu u látek **5** a **6**. Všechny pět látek navíc vykazují složitý multiplenní signál při δ_H 7.3–7.4 ppm náležející aromatickým kruhům difenylfosfinové funkční skupiny. Spektrum látky **4** stejně jako látky **3** navíc obsahuje čtyři multiplety s chemickým posunem δ_H 7.5–8.5 ppm patřící vodíkům benzotriazolu. Narozdíl od látky **3** jsou ve spektru látky **4** signály dvou vodíků, nacházejících se blíže k triazolylové skupině,

posunuty k vyšším hodnotám ppm. Látky **7** a **8** zase poskytují další charakteristický signál náležející CH skupině vázané v heterocyklu. Tento singlet se v případě oxadiazolu **7** objevuje při nejvyšším chemickém posunu ve spektru (δ_{H} 8.31 ppm), což odpovídá výraznému odstínění díky přítomnosti elektronegativních atomů. V případě pyrazolu **8** rezonuje vodík CH skupiny při nižší frekvenci (δ_{H} 5.98 ppm). Spektrum pyrazolu **8** dále obsahuje také dva signály methylových vodíků při δ_{H} 2.26 a 2.57 ppm.

Vodíky amidové a hydrazidové funkce (látky **5** a **6**) se ve spektrech projevují jako široké signály, které mohou mít v některých případech mírně nižší integrální intenzitu. Jelikož jsou amidové protony zapojeny do vodíkových vazeb, jejich posuny jsou závislé na druhu a koncentraci rozpouštědla a na teplotě.³⁶ Přesto je zde možno vyzorovat jisté zákonitosti. Pro látku **5** se signál protonů NH_2 nachází v oblasti δ_{H} ca. 5.5 ppm. Spektrum látky **6** obsahuje celkem dva signály. Vodíky koncové NH_2 funkce rezonují při vyšší frekvenci (δ_{H} 4.0 ppm) zatímco, proton skupiny NH se nachází u δ_{H} 7.0 ppm, což znamená, že vodík v uspořádání CONH v hydrazidu je odstíněný dokonce ještě více než obdobný signál látky **5**. Tato skutečnost je dána výrazným působením obou okolních funkčních skupin (CO a NH_2) na elektronový obal NH vodíku, což vede k ještě výraznějšímu odstínění jádra.

Vodíková NMR spektra palladnatých komplexů lze srovnat jednak se spektrem příslušného volného ligandu, jednak s publikovanými údaji obdobných komplexů se sekundárními amidy.³⁷ V případě komplexu **9** bylo spektrum měřeno pro látku rozpuštěnou v deuterovaném DMSO a tudíž není možné přímo porovnávat chemické posuny. Ve spektru komplexu **9** je patrná výrazná změna v odstínění ferrocenových vodíků. Vyšší hodnota chemického posunu amidového vodíku komplexu (δ_{H} 7.1 ppm) oproti volnému ligandu je pravděpodobně dána spíše odlišností rozpouštědla než vlivem koordinace. Multipletní signál fenylových vodíků se nachází v oblasti δ_{H} 7.40–7.60 ppm.

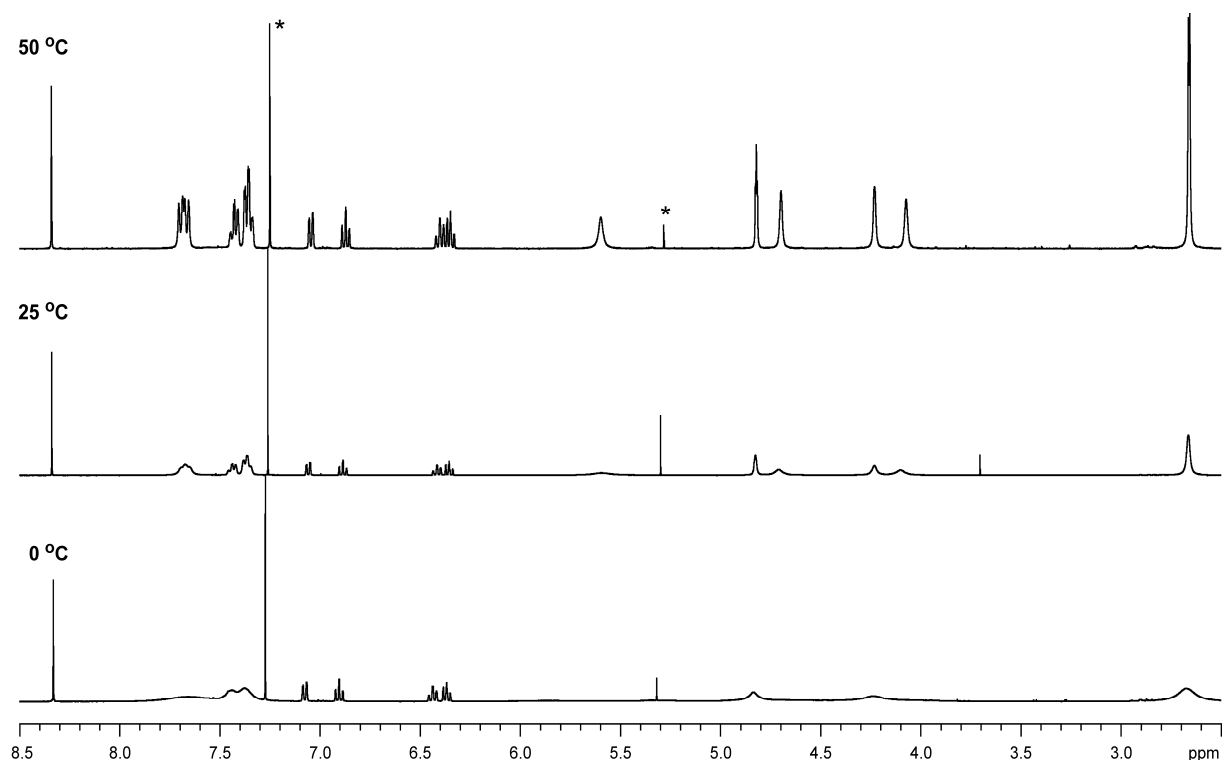
Jelikož byla protonová NMR spektra neutrálních komplexů **11**, **13** a **15** měřena ve stejném rozpouštědle (CDCl_3), je na místě srovnání chemických posunů jednotlivých signálů těchto látek mezi sebou. Stejně tak je zajímavé porovnání zjištěných hodnot s údaji publikovanými v literatuře pro analogický komplex $[\text{L}^{\text{NC}}\text{PdCl}(\text{Ph}_2\text{PfcCONHPh})]$ (fc = ferrocen-1,1'-diyl).³⁷ Vodíky methylových skupin (NCH_3 v L^{NC}) všech zmiňovaných komplexů vykazují velmi dobrou shodu v chemickém posunu s obdobným dubletním signálem pozorovaném ve srovnávaném komplexu. Interakční konstanty $^4J_{\text{PH}}$ se pro jednotlivé komplexy mírně liší, přičemž rostou v pořadí **11** (1.7 Hz) < **15** (2.2 Hz) < **13** (2.4 Hz). Literatura uvádí interakční konstantu $^4J_{\text{PH}} = 2.4$ Hz. Ferrocenové vodíky vykazují poměrně výrazné odlišnosti v případě různých komplexů. Chemický posun multipletního signálu

odpovídajícímu čtyřem ferrocenovým protonům stoupá u komplexů v řadě **13** < **15** < **11**, publikovaný údaj je srovnatelný s posunem signálu komplexu **11**. Zatímco komplexy **13** a **15** vykazují u druhého ferrocenového signálu téměř stejnou hodnotu posunu, jsou tyto protony v komplexu **11** výrazně odstíněnější. Hodnota posunu pro publikovaný komplex leží mezi těmito krajními body. Třetí ferrocenový signál v pořadí má pro zmiňované komplexy stejnou hodnotu posunu, publikovaný údaj je mírně menší. Výrazná rozdílnost však vzniká u nejvíce odstíněného signálu ferrocenových protonů, kde chemické posuny rostou v pořadí **13** (δ_{H} 5.12 ppm) < **11** (δ_{H} 5.37 ppm) < **15** (δ_{H} 5.50 ppm). Citovaný komplex vykazuje ještě výrazně nižší posun (δ_{H} 4.98 ppm). Ve srovnání s volnými ligandy lze v případě všech zmiňovaných komplexů pozorovat posun všech ferrocenových signálů směrem k slabšímu poli. Fenylové vodíky resonují ve velmi podobném rozsahu frekvencí pro všechny zkoumané komplexy, stejně tak jako pro srovnávaný komplex. Oproti volným ligandům však dochází k většímu odstínění. Ve spektrech těchto komplexů se navíc nacházejí i signály specifické pro odlišné funkční skupiny vázané na ferrocenu. V případě komplexu **11** se zde objevují dva neekvivalentní signály náležející vodíkům skupiny NH_2 . Neekvivalence je pravděpodobně způsobená tím, že jeden amidový proton je zapojen do vodíkové vazby. Signál pevněji vázaného vodíku se nachází v oblasti δ_{H} 5.4 ppm, naopak vodíkovou vazbou odstíněný proton má signál posunut až k δ_{H} 6.6 ppm. Komplex **13** navíc poskytuje signál CH oxadiazolu s chemickým posunem δ_{H} 8.32 ppm. Ve spektru komplexu **15** se objevuje jeden singletní a jeden dubletní signál methylových vodíků s chemickými posuny v pořadí δ_{H} 2.18 a δ_{H} 2.54 ppm, a dále jeden kvartet náležející pyrazolovému protonu (δ_{H} 5.98 ppm, $J = 1.1$ Hz).

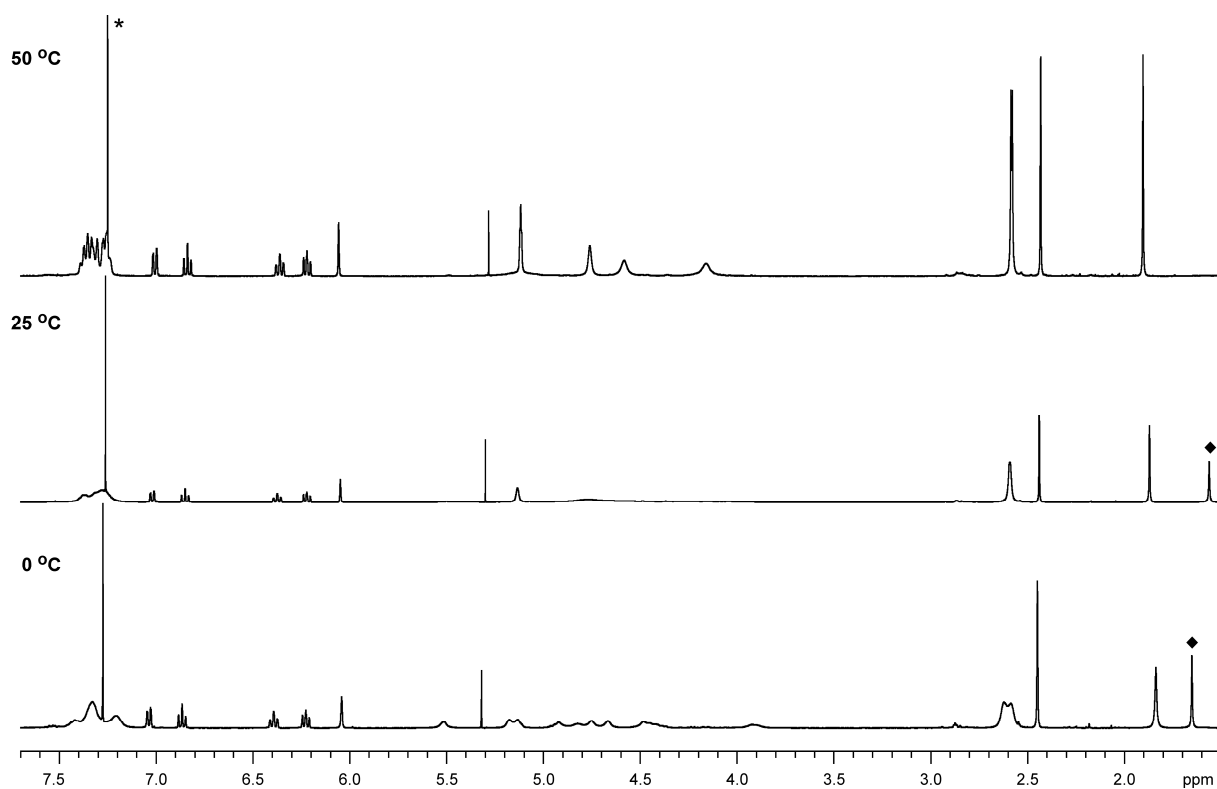
Vodíkové NMR spektrum komplexu **12** bylo měřeno v deuterovaném dichlormethanu, takže opět nelze přímo srovnávat spektrum komplexu **11** ani dalších syntetizovaných látek tohoto typu. Je zde však patrná velká změna v rozložení ferrocenových signálů oproti sloučenině **11**, neboť dva prostřední signály splývají v jeden multiplet, zatímco protony methylenové skupiny se stávají méně odstíněné než v případě komplexu **11** a projevují se jako dublet. Kromě této odchylky jsou si spektra látek **11** a **12** velmi podobná.

Spektra komplexů **14** a **16** se mění v závislosti na teplotě (obrázky 2.2 a 2.3).³⁸ Princip tohoto jevu vychází z různé pohyblivosti jednotlivých částí molekuly. Pokud dochází k přechodu mezi krajními stavy dostatečně rychle, získáme relativně ostrý signál, protože energetickou bariéru lze snadno překonat. Naopak, je-li rychlost molekulárního pohybu srovnatelná s dobou měření spekter, projeví se tato skutečnost výrazným rozšířením signálů nebo dokonce jejich splynutím. Rychlost molekulového pohybu roste s teplotou, proto lze při vyšší teplotě získat ostřejší signály.

V případě komplexů **14** a **16** jsou teplotně nezávislé pouze signály fenylenových vodíků a vodíku oxadiazolu, ostatní protony poskytují při 0 °C i při 25 °C široké signály. Teprve při 50 °C dochází k dostatečnému zúžení, nicméně stále není možné identifikovat multiplicitu jednotlivých signálů. Tato spektra však již lze porovnávat se spektry neutrálních komplexů a zjišťovat tak rozsah změn souvisejících s koordinací oxadiazolového resp. pyrazolového kruhu k atomu palladia. U obou iontových komplexů dochází oproti neutrálním analogům k posunu methylových protonů směrem k silnějšímu poli a stejný trend je možné vypočítat i pro protony CH skupiny nacházející se v oxadiazolu. V případě CH pyrazolového vodíku v komplexu **16** je chemický posun přibližně stejný jako u komplexu **15**. V posunech ferrocenových vodíků různých komplexů je také možné najít jisté rozdíly. Ve spektru látky **14** dochází k částečnému přesunu dvou signálů směrem k silnějšímu poli, hlavně však k poměrně výraznému odstínění dvou zbývajících ferrocenových protonů.

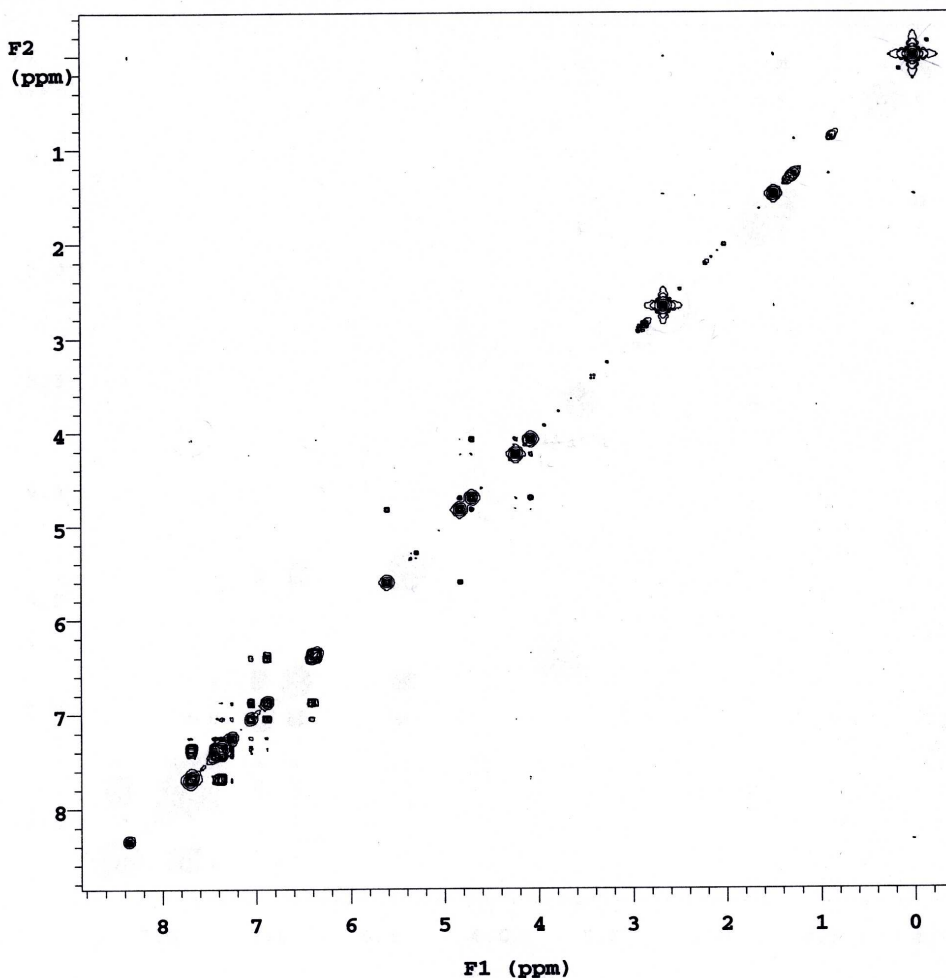


Obrázek 2.2: Teplotně závislá ¹H NMR spektra komplexu **14** (* = signály rozpouštědel).



Obrázek 2.3: Teplotně závislá ¹H NMR spektra komplexu **16** (* = rozpouštědlo, ♦ = voda).

Na základě COSY-90 spektra (obrázek 2.4) naměřeného pro komplex **14** je možné dokázat, že více odstíněné ferrocenové signály náležejí vodíkům vázaným na cyklopentadienylovém kruhu nesoucím oxadiazolovou funkci. Nejvíce odstíněný vodík interaguje pouze s druhým nejméně stíněným ferrocenovým vodíkem (odpovídajícím druhé dvojici protonů vázaných na stejném cyklopentadienyly). Ostatní, méně odstíněné ferrocenové vodíky poskytují krosníky mezi sebou. Signál nejméně odstíněného vodíku náležejícího fenylenové skupině v komplexu **14** je posunut k nižšímu poli, ostatní tři protony rezonují při stejných frekvencích jako v případě komplexu **13**. Singlet patřící vodíku CH skupiny oxadiazolu, který poskytuje nejodstíněnější signál spektra komplexu **14**, má chemický posun stejný u obou komplexů.



Obrázek 2.4: COSY-90 spektrum komplexu **14**.

V protonovém NMR spektru komplexu **16** je rozložení ferrocenových signálů poněkud odlišné od údajů zjištěných pro komplex **15**. Zatímco dva signály více stíněných vodíků se objevují u nižšího pole než ve spektru komplexu **15**, dříve nejodstíněnější ferrocenový signál se vlivem koordinace přesouvá k nižším hodnotám ppm a splývá v jeden singlet se signálem dalších dvou protonů. V případě fenylenové funkce se objevuje odlišnost chemických posunů oproti signálům látky **15** pouze pro druhý nejméně odstíněný proton. Protony fenylové funkce resonují v nižším rozsahu frekvencí než je tomu u komplexu **16**. Methylové signály ve spektru komplexu **16** mají nižší hodnoty ppm ve srovnání s komplexem **15**, naopak proton CH skupiny v pyrazolové funkci je posunut k nižšímu poli.

V ^{31}P NMR spektru látky **5** se objevuje singlet s chemickým posunem $\delta_{\text{P}} -16.9$ ppm. Tato hodnota je ve výborné shodě s publikovanými hodnotami pro příbuzné látky, jakými jsou například 1'-(difenylfosfino)-1-(*N*-fenyلكarbamoyl)ferrocen ($\delta_{\text{P}} = -16.7$ ppm) a 1'-

(difenylofosfino)-1-(*N*-cyklohexylkarbamoyl)ferrocen ($\delta_P = -16.9$ ppm).³⁷ U singletních signálů látek **6** ($\delta_P = -17.2$ ppm), **7** ($\delta_P = -17.4$ ppm), **8** ($\delta_P = -17.4$ ppm) a **4** ($\delta_P = -17.9$ ppm) je patrný mírný posun k zápornějším hodnotám ppm a chemický posun je tak bližší spíše hodnotě publikované pro HdPf ($\delta_P = -17.6$ ppm).¹³ Tento trend je v souladu se vzrůstem elektronakceptorních vlastností skupiny vázané v poloze 1' ferrocenového skeletu.

Fosforové spektrum komplexu **9** potvrzuje koordinaci fosforu k atomu palladia, neboť dochází k posunu signálu do oblasti kladných hodnot chemických posunů ($\delta_P = +16.8$ ppm). Tato hodnota je opět ve velmi dobré shodě s publikovaným údajem pro analogický komplex popsáný v literatuře.³⁷ Při přechodu ke komplexům s L^{NC} vázaným ligandem dochází k ještě výraznějšímu odstínění fosforového signálu, přičemž hodnota chemického posunu mírně roste v pořadí **11** ($\delta_P = +32.4$ ppm) < **13** ($\delta_P = +32.5$ ppm) < **15** ($\delta_P = +32.6$ ppm). Tento údaj se liší jen minimálně od údaje pro příbuzný derivát [$L^{NC}PdCl(Ph_2PfcCONHCH_2CO_2CH_3)$].³⁹ Kationtové komplexy vykazují mírně nižší hodnoty posunů a pořadí jejich signálů (ve srovnání s neutrálními analogy) je přesně opačné, tedy **12** ($\delta_P = +29.9$ ppm) > **14** ($\delta_P = +28.2$ ppm) > **16** ($\delta_P = +25.7$ ppm). Publikovaný údaj pro podobný kationtový komplex je poněkud vyšší (30.9 ppm).³⁹

Uhlíková spektra látek **5** a **6** jsou si velmi podobná, posuny ferrocenových uhlíků a C=O skupiny jsou pouze mírně vyšší pro látku **5**. Nachází se zde celkem šest signálů (pro látku **5** pouze pět signálů; signál ferrocenového C_{ipso} je pravděpodobně překryt signálem rozpouštědla) odpovídajících šesti chemicky neekvivalentním uhlíkům tvořícím skelet ferrocenu. Tři z nich, které patří cyklopentadienylovému kruhu substituovanému fosfinovou funkcí, jsou štěpené spin-spinovou interakcí uhlíkového jádra s fosforem. Data jsou opět ve velmi dobré shodě s údaji publikovanými pro výše zmíněné sekundární amidy.

Fenyly fosfinové funkce se v uhlíkovém spektru všech čtyř látek projevují celkem čtyřmi signály v pořadí δ_C : $C_{meta} < C_{para} < C_{ortho} < C_{ipso}$. Signály jsou opět štěpeny v důsledku spin-spinové interakce $^{13}C-^{31}P$, přičemž největší štěpení se projevuje u C_{ortho} . Nejvíce odstíněn v ^{13}C NMR spektrech **5** a **6** je uhlík amidové/hydrazidové funkční skupiny, jehož chemický posun je navíc v obou případech mírně vyšší než u publikovaných analogických sekundárních amidů³⁷ (δ_C 172/171 ppm oproti publikovaným 169 ppm). Při srovnání látky **4** se sloučeninami **5** a **6** je navíc patrný jednak celkový posun všech signálů ferrocenových uhlíků směrem k nižšímu poli, hlavně však výrazné odstínění dvou ekvivalentních uhlíků cyklopentadienylového kruhu působením karboxybenzotriazolylové skupiny. Chemické

posuny benzenových jader fosfinové skupiny jsou pro látky **4**, **5** a **6** prakticky stejné. Ve spektru látky **4** se navíc objevují signály benzotriazolových uhlíků.

Uhlíkové spektrum oxadiazolu **7** lze srovnávat se spektrem hydrazidu **6**, který je jeho prekurzorem. Velký rozdíl je vidět v poměrně výrazném posunu neštěpeného ferrocenového uhlíku C_{ipso} směrem k vyššímu poli ($\delta_{\text{C}} = 66.76$ ppm oproti $\delta_{\text{C}} = 74.72$ ppm v hydrazidu). Naopak dubletní signál C_{ipso} vázaný na cyklopentadienylu nesoucím fosfinovou funkci vykazuje vyšší chemický posun ($\delta_{\text{C}} = 78.64$ ppm) než je tomu u hydrazidu ($\delta_{\text{C}} = 77.66$ ppm). Ferrocenové uhlíky CH skupin mají přibližně stejné hodnoty rezonančních frekvencí pro obě látky. Podobné jsou i jednotlivé chemické posuny a interakční konstanty signálů patřících fenylovým uhlíkům. Ve spektru oxadiazolu **7** se navíc objevují charakteristické signály heterocyklické skupiny. Při $\delta_{\text{C}} = 151.93$ ppm rezonuje uhlík CH skupiny oxadiazolu, což je ve výborné shodě s údajem publikovaným pro 2-ferrocenyl-1,3,4-oxadiazol³² ($\delta_{\text{C}} = 151.85$ ppm). Nejedstíněnější je potom uhlík C_{ipso} téže funkce se signálem při $\delta_{\text{C}} = 166.53$ ppm, přičemž opět je tato hodnota téměř shodná s údajem citovaným v literatuře³² pro analogický heterocyklus ($\delta_{\text{C}} = 167.19$ ppm). Tato hodnota je však poměrně výrazně nižší než v případě výchozího hydrazidu **6** ($\delta_{\text{C}} = 171.18$ ppm), což je pravděpodobně způsobeno změnou elektronových poměrů v této části molekuly způsobenou vznikem oxadiazolového kruhu.

V uhlíkovém NMR spektru pyrazolu **8** se objevují signály methylových skupin při $\delta_{\text{C}} = 13.93$ a 14.66 ppm. Zatímco nejodstíněnější ferrocenový dublet si zachovává své místo, u ostatních signálů CH uhlíků dochází k výrazným změnám oproti obdobným signálům hydrazidu. Štěpený signál náležející uhlíkům cyklopentadienylového kruhu nesoucího fosfinovou funkci se nachází při mírně vyšších hodnotách posunu ($\delta_{\text{C}} = 73.41$ ppm oproti $\delta_{\text{C}} = 72.78$ ppm v hydrazidu **6**) přičemž interakční konstanta zůstává zachována. Uhlíky cyklopentadienylu nesoucího pyrazolovou funkci se objevují při výrazně nižších hodnotách pole ($\delta_{\text{C}} = 73.57$ ppm oproti $\delta_{\text{C}} = 69.15$ ppm; $\delta_{\text{C}} = 74.29$ ppm oproti $\delta_{\text{C}} = 71.70$ ppm) a navíc v případě méně odstíněného signálu dochází k slabému štěpení na dublet ($J_{\text{PC}} = 1$ Hz). Podobný, i když ne tak výrazný, trend, jaký byl pozorován u ferrocenových uhlíků C_{ipso} v oxadiazolu **7**, je zřetelný i v případě pyrazolu **8**. Neštěpený signál rezonuje při nižších frekvencích ($\delta_{\text{C}} = 73.78$ ppm oproti 74.72 ppm v hydrazidu **6**), zatímco dubletní signál se objevuje s vyšším chemickým posunem ($\delta_{\text{C}} = 78.18$ ppm oproti 77.66 ppm v hydrazidu **6**). Při $\delta_{\text{C}} = 110.37$ ppm se nachází signál náležející pyrazolovému uhlíku CH skupiny. Fenylové uhlíky mají stejně jako v případě oxadiazolu **7** stejné chemické posuny i interakční konstanty jako u hydrazidu **6**. Při $\delta_{\text{C}} = 144.35$ ppm a $\delta_{\text{C}} = 151.12$ ppm rezonují neekvivalentní C_{ipso}

uhlíky pyrazolu. Nejedstíněnějším uhlíkem spektra je C_{ipso} karbonylové skupiny, který má podobný chemický posun jako v případě hydrazidu **6**.

2.4 Hmotnostní spektra

Hmotnostní spektroskopie³⁶ je jednou z důležitých analytických metod používaných pro ověření správnosti struktury organoprvkových sloučenin. Jedná se o metodu, jejíž princip je založen na fragmentaci ionizovaných molekul vzorku, které jsou následně vlivem magnetického pole rozděleny podle charakteristického poměru m/z (relativní molekulová hmotnost/náboj), který určuje hybnost daných iontů. Sloučeniny syntetizované v této práci byly charakterizovány pomocí měření ESI (electrospray ionization) a EI (electron impact) ionizace.

Metoda ESI³⁶ využívá rozprášení roztoku látky pomocí spreje v elektrickém poli za vzniku jemného nabitého aerosolu. Odpařováním rozpouštědla dochází postupně ke zmenšování kapek a tím zvyšování hustoty náboje uvnitř jedné kapky. Při určité koncentraci náboje se kapky stanou nestabilními a emitují nabitě (ionizované) částice, které jsou následně detekovány.

Pomocí ionizace ESI byla získána spektra nízkého rozlišení pro látky **5–16**. Ligandy **5–8** shodně poskytují ionty $[M + Na]^+$ jako nejvýraznější ionty ve spektru (pro amid **5** je m/z tohoto iontu 436, pro hydrazid **6** je m/z 451, pro oxadiazol **7** je m/z 461 a pro pyrazol **8** je m/z 515). Podstatně méně intenzivní jsou signály částic $[M + K]^+$ nebo $[M + Na + O]^+$, které od sebe při nízkém rozlišení není možné odlišit. Tyto fragmenty jsou opět patrné ve spektrech všech látek. Pro amid **5** se tento ion objevuje při m/z 452, pro hydrazid **6** při m/z 467, pro oxadiazol **7** je poměr m/z roven 477, pro pyrazol **8** je m/z 531. Ve spektru hydrazidu **6** je navíc přítomen i ion $[M + H]^+$ při m/z 429.

V kladném módu byla měřena také ESI hmotnostní spektra komplexů. Nejintenzivnějším fragmentem komplexu **9** je ion $[L + K]^+$ nebo $[L + Na + O]^+$ ($L = \mathbf{5}$) při m/z 452. Komplexy **9**, **11**, **13** a **15** dále shodně vykazují ionizaci odštěpením chloridového aniontu ($m/z = 967/969$ pro komplex **9**; $m/z = 653/655$ pro komplex **11**; $m/z = 678/680$ pro komplex **13**; $m/z = 732/734$ pro komplex **15**). Komplexy **12**, **14** a **16** které jsou již iontové látky, poskytují intenzivní signály při stejných hodnotách m/z jako pro odpovídající nechelující prekurzory. Komplex **10** vykazuje fragmentaci za vzniku částice $[L - Cl - HCl]^+$ ($L = \mathbf{6}$) při m/z 961. Dále je pozorovatelný také ion $[LPd]^+$ při m/z 533.

Metoda EI³⁶ je založena na ionizaci zředěných par zkoumaných molekul proudem elektronů, čímž je iniciována fragmentace. Takto byly charakterizovány relativně těkavé látky **4**, **5** a **6**, jejichž nejdůležitější fragmenty jsou znázorněny ve schématech 2.14–2.16. Ve spektru acylbenzotriazolu **4** má molekulární ion poměr hmotnosti k náboji roven 515. Pravděpodobně nejčastější fragmentací této látky je odštěpení molekuly N₂, což se ve spektru projevuje nejsilnějším signálem (base peak) kation-radikálu při *m/z* 487. Ztrátou celé benzotriazolové skupiny vznikne částice [Ph₂PfcCO]⁺ (fc = ferrocen-1,1'-diyl) při *m/z* 397. Odštěpením cyklopentadienyly substituovaného amidové funkce vzniká ion [C₅H₄PPh₂Fe]⁺ s *m/z* 305, a ion [C₅H₄PPh₂FeO]⁺ s *m/z* 321 pravděpodobně vznikající přenosem atomu kyslíku z amidové skupiny.⁴⁰ Látka **6** poskytuje také fragment s *m/z* 226 odpovídající [C₁₁H₇PFe]⁺.⁴⁰ Při *m/z* 183 je potom možné detekovat ion [Ph₂P – 2H]⁺ se strukturou znázorněnou ve schématu 2.14.⁴⁰ Poměr *m/z* rovný 171 odpovídá iontu [C₁₁H₈P]⁺ a formálním odštěpením radikálu vodíku od této částice pak vzniká kation-radikál [C₁₁H₇P]⁺ při *m/z* 170.⁴⁰

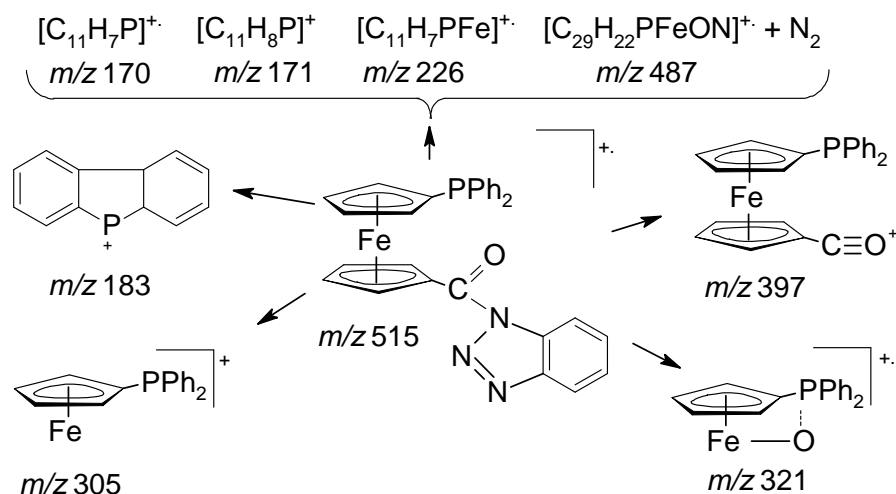


Schéma 2.14: Pravděpodobná fragmentace látky **4**.

Spektru amidu **5** dominuje nejintenzivnější signál příslušející molekulového iontu při *m/z* 413 (schéma 2.15), formální ztrátou vody potom vzniká kation-radikál s *m/z* 395.⁴¹ Ve spektru se také vyskytuje signál náležející iontu při *m/z* 386, který je izobarický s částicí [FcP(O)Ph₂]⁺.⁴⁰ Stejně jako u látky **4** dochází i zde ke vzniku fragmentu [C₅H₄PPh₂Fe]⁺ s *m/z* 305 a jeho „oxidované“ formy [C₅H₄PPh₂FeO]⁺ s *m/z* 321.⁴⁰ Látka **5** také poskytuje fragment s *m/z* 226 odpovídající [C₁₁H₇PFe]⁺.⁴⁰ Dalším společným iontem pro látky **4** a **5** je kation [P(O)Ph₂]⁺ při *m/z* 201.⁴⁰ Ve spektrech lze dále pozorovat ion [Ph₂P – 2H]⁺ při *m/z* 183, a charakteristické částice [C₁₁H₈P]⁺ (*m/z* 171) a [C₁₁H₇P]⁺ (*m/z* 170).⁴⁰

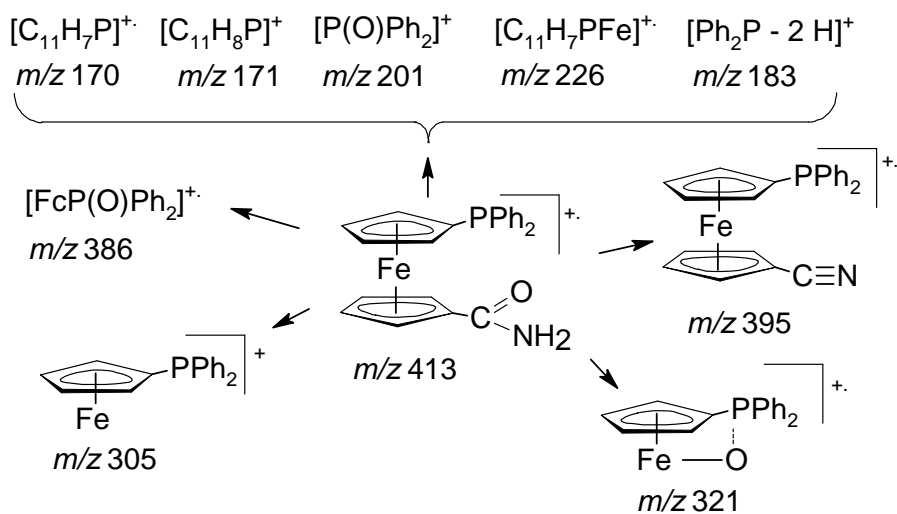


Schéma 2.15: Pravděpodobná fragmentace amidu **5**.

Hmotnostní spektrum látky **6** vykazuje molekulový ion při m/z 428 (schéma 2.16). Nejintenzivnější signál však přísluší kationtu vzniklému formálním odštěpením NH_2 skupiny, tj. $[M - NH_2]^+$, který se nachází při m/z 412. Po ztrátě NH_2OH ve spektru objeví signál kation-radikálu při m/z 395. Stejně jako v případě látky **5** dochází i zde ke vzniku fragmentů s m/z 321 $[C_5H_4PPh_2FeO]^+$, 305 $[C_5H_4PPh_2Fe]^+$, 226 $[C_{11}H_7PFe]^+$, 201 $[P(O)Ph_2]^+$, 183 $[Ph_2P - 2H]^+$, 171 $[C_{11}H_8P]^+$ a 170 $[C_{11}H_7P]^+$.

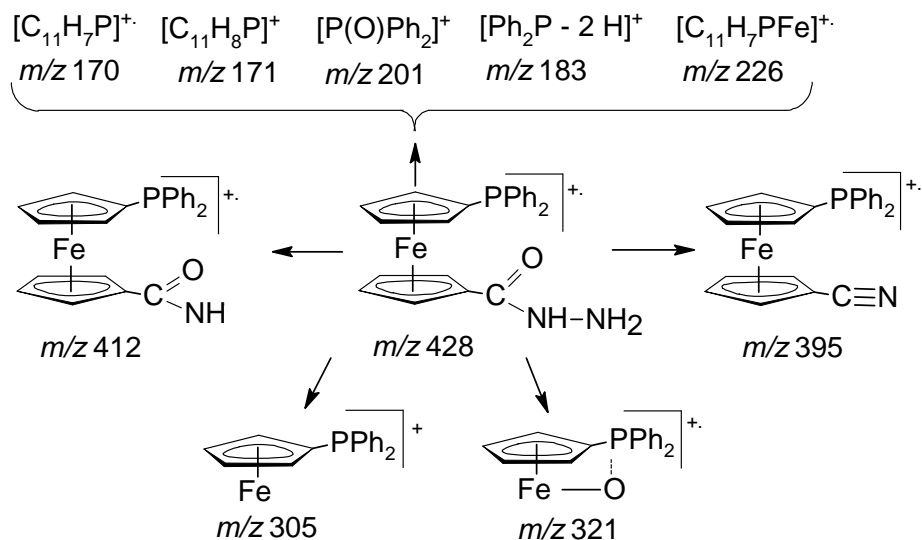


Schéma 2.16: Pravděpodobná fragmentace hydrazidu **6**.

2.5 Infračervená spektra

Infračervená spektroskopie⁴² je metoda, díky níž lze zkoumat vibrační přechody v molekulách. V případě složitějších molekul sice většinou nelze přiřadit všechny pozorované pásy určitým vibracím, přesto jsou infračervená spektra důležitým zdrojem informací o přítomnosti určitých charakteristických vibrací. Infračervená spektra byla pořízena pro všechny nové látky a měření bylo prováděno v suspenzi parafinového oleje (nujol).

Spektrum amidu **5** obsahuje jeden ostrý pás u 3483 cm^{-1} a dva široké pásy v oblasti 3320 cm^{-1} a 3180 cm^{-1} (tabulka 2.1), které náležejí valenční antisymetrické resp. symetrické valenční vibraci skupiny NH_2 . Rozšíření pásů je dáno přítomností vodíkové vazby. Zřetelné jsou také charakteristické pásy amidu I (valenční vibrace vazby $\text{C}=\text{O}$) u 1644 cm^{-1} a amidu II (deformační vibrace vazby $\text{N}-\text{H}$) u 1607 cm^{-1} .

Tabulka 2.1: Vybrané pásy v infračervených spektrech pro látky **5**, **9**, **11** a **12**.

ν [cm^{-1}]	5	9	11	12
ν (N–H)	3483, 3430–3250, 3250–3100	3453, 3405, 3276, 3160	3510–3250, 3240–3130	3414, 3338, 3280–3160, 3120, 3093, 3043
ν (amid I)	1644	1647	1655	1655
ν (amid II)	1607	1609	1604	1567

Spektrum komplexu **9**, ve kterém vystupuje amid **5** jako ligand, také obsahuje pásy valenční vibrace skupiny NH_2 . Jsou však mírně posunuté k nižším vlnočtům (tabulka 2.1). To je pravděpodobně dáno vznikem vodíkové vazby jiného typu než ve volném ligandu. Naopak pásy náležející vibracím amidu I a II vykazují takřka shodné hodnoty vlnočtů.

Komplex **11**, jenž také obsahuje ligand **5**, vykazuje v případě vibrace NH_2 skupiny velmi široké pásy v oblasti $3510\text{--}3250$ a $3240\text{--}3130\text{ cm}^{-1}$ (tabulka 2.1). Frekvence vibrace amidu I jsou mírně vyšší, naopak přibližně stejné hodnoty dosahuje pro amid II.

Kationtový komplex **12**, ve kterém je amidová skupina koordinovaná prostřednictvím atomu kyslíku, vykazuje velké množství pásů u 3414 , 3338 , $3280\text{--}3160$, 3120 , 3093 a 3043 cm^{-1} náležejících kromě amidových vibrací také vibracím $\text{C}-\text{H}$ vazeb (tabulka 2.1). Vibrace amidu I absorbuje infračervené záření o stejném vlnočtu jako u komplexu **11**, kdežto amid II má absorpční pás posunut k nižším energiím.

V případě spektra hydrazidu **6** je pozorovatelný velmi intenzivní pás antisymetrické valenční vibrace skupiny NH₂, který narozdíl od stejného pásu amidu leží u nižších hodnot vlnočtu (tabulka 2.2). Podobně je tomu i v případě pásu symetrické vibrace skupiny NH₂ a valenční vibrace NH, které pravděpodobně zasahují do oblasti absorpce nujolu a jsou jí překryty. Velmi výrazný je také pokles vlnočtů pro oba charakteristické „amidové“ pásy. Zatímco pro valenční vibraci skupiny C=O (amid I) je vlnočtet roven 1622 cm⁻¹, pás deformační vibrace N–H skupiny je posunut až k hodnotě 1520 cm⁻¹. Důvodem je náhrada vodíku amidu za NH₂ skupinu, která je elektronegativnější.⁴²

Tabulka 2.2: Vybrané pásy v infračervených spektrech pro látky **6** a **10**.

ν [cm ⁻¹]	6	10
ν (N–H)	3296	3330, 3310, 3240, 3204, 3080, 3050
ν (amid I)	1622	1650
ν (amid II)	1520	1520

V infračerveném spektru centrosymetrického komplexu **10**, ve kterém je koordinován hydrazid **6**, se pásy vibrace skupiny NH₂ vyskytují u nižších vlnočtů než je tomu u předchozího komplexu (tabulka 2.2). Pás amidu I se objevuje při takřka stejném vlnočtu, zatímco vibrace amidu II absorbuje při výrazně nižších energiích. Ve srovnání s volným ligandem má komplex **10** výrazně vyšší vlnočtet vibrace amidu I (tato hodnota je podobná jako v případě předchozího komplexu), zatímco vlnočtet amidu II je totožný ve srovnání s údajem pro hydrazid.

Spektrum oxadiazolu **7** obsahuje několik slabých pásů u 3110, 3090 a 3070 cm⁻¹, které při nižších vlnočtech zasahují také do silného absorpčního pásu nujolu. Tyto vibrace lze přiřadit C–H valenčním vibracím. (tabulka 2.3). Silný pás valenční vibrace vazby C–O v oxadiazolu je narozdíl od předchozích dvou sloučenin výrazně posunut směrem k nižším vlnočtům (1593 cm⁻¹), což souvisí s uzavřením kruhu a tudíž se snížením řádu této vazby a jejím prodloužením.

Tabulka 2.3: Vybrané pásy v infračervených spektrech pro látky **7**, **13** a **14**.

ν [cm ⁻¹]	7	13	14
ν (C–H) _{arom.}	3110, 3090, 3070	3180–3030	3150, 3110, 3050
ν (C–O)	1593	1591	1584

Oxadiazolové komplexy **13** a **14** vykazují slabé široké vibrační pásy C–H vazeb v oblasti 3180–3030 cm⁻¹ s přesahem do oblasti absorpce nujolu (tabulka 2.3). Pozice vibračního pásu vazby C–O zůstává koordinací téměř nezměněná.

Ve spektru pyrazolu **8** se objevuje série pásů v oblasti 3120–3050 cm⁻¹, která stejně jako v předchozím případě zasahuje i do absorpčního pásu nujolu (tabulka 2.4). Tyto pásy náležejí vibračním vazeb C–H. U 1665 cm⁻¹ se vyskytuje pás patřící valenční vibraci skupiny C=O (amid I); hodnota vlnočtu pro tuto vibraci je nejvyšší ze zjištěných údajů pro ligandy.

Tabulka 2.4: Vybrané pásy v infračervených spektrech pro látky **8**, **15** a **16**.

ν [cm ⁻¹]	8	15	16
ν (C–H) _{arom.}	3120, 3090, 3080, 3070, 3050	3100, 3049	3120, 3050
ν (C=O)	1665	1681	1688

Ve spektru pyrazolových komplexů **15** a **16** se stejně jako ve volném ligandu objevují slabé pásy C–H vibrací, které jsou z velké části překryty pásem nujolu (tabulka 2.4). Oproti nekoordinovanému ligandu neočekávaně dochází k posunu absorpčního pásu vibrace vazby C=O k vyšším vlnočtům.

2.6 Rentgenostrukturní analýza

Rentgenostrukturní analýza byla použita při charakterizaci látky **3**, ligandů **5**·0.5AcOEt a **6**, a komplexů **9**·MeCN·1.5CH₂Cl₂, **10**·2CHCl₃, **11**·0.5CH₂Cl₂, **12** a **14**. Ve všech případech bylo využito difrakce rentgenových paprsků na monokrystalech při teplotě 150 K.

Bezbarvé krystaly 1-(methansulfonyl)-1*H*-1,2,3-benzotriazolu (**3**) byly připraveny pomalým ochlazením horkého benzenového roztoku na teplotu 4 °C. Pro analýzu byl vybrán krystal o rozměrech 0.25 × 0.30 × 0.50 mm³. Sloučenina **3** krystalizuje v jednoklonné soustavě s prostorovou grupou *P2*₁/*c*. Mřížkové parametry a další důležitá krystalografická data jsou uvedena v tabulce 2.5.

Tabulka 2.5: Krystalografická data, parametry měření a upřesnění struktur látek **3**, **5**·0.5AcOEt a **6**.

Sloučenina	3	5 ·0.5AcOEt	6
Vzorec	C ₇ H ₇ N ₃ O ₂ S	C ₂₃ H ₂₀ FeNOP	C ₂₃ H ₂₁ FeN ₂ OP
M [g mol ⁻¹]	197.22	413.22	428.24
Krystalová třída	jednoklonná	jednoklonná	jednoklonná
Prostorová grupa	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ ^a	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> [Å]	9.3685(3)	9.9553(4)	7.96680(10)
<i>b</i> [Å]	7.0627(2)	23.4874(13)	26.2985(4)
<i>c</i> [Å]	12.4994(3)	17.6041(9)	9.63050(10)
β [°]	92.984(2)	90.254(3)	100.9761(9)
<i>V</i> [Å ³]	825.93(4)	4116.2(4)	1980.82(4)
<i>Z</i>	4	8	4
<i>D</i> _{calc} [g mL ⁻¹]	1.586	1.334	1.436
μ (MoK α) [mm ⁻¹]	0.359	0.822	0.858
Celkem měřených difrakcí	14989	24433	41247
<i>R</i> _{int} [%] ^b	0.010	0.073	0.040
Nezávislé difrakce	1886	12326	4545
Pozorované difrakce ^c	1674	8120	3869
<i>R</i> (pozorované difrakce) [%] ^{c,d}	3.00	6.94	2.93
<i>R</i> , <i>wR</i> (všechny difrakce) [%] ^d	3.50, 8.22	11.16, 18.15	3.73, 7.95
$\Delta\rho$ [e Å ⁻³]	0.29, -0.42	2.30, -0.66	0.43, -0.40

^a Flackův parametr je 0.00(4).

^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.

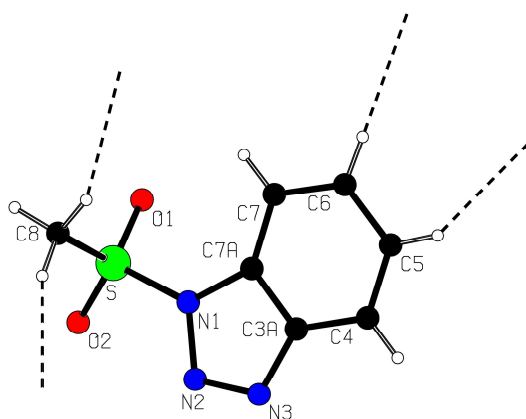
^c Difrakce s $I_o > 2\sigma(I_o)$.

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

Strukturu a vazebné poměry v molekule sloučeniny **3** (obrázek 2.4) lze porovnávat s obdobnými charakteristikami příbuzné látky, 1-(*p*-toluensulfonyl)-1*H*-1,2,3-benzotriazolu⁴³. Srovnání ukazuje, že vazebné délky benzotriazolylového fragmentu obou struktur jsou si velmi blízké. Z rozdílných meziatomových vzdáleností dusíkových atomů pro látku **3** (N1—N2 vs. N2—N3) lze usuzovat na lokalizovaný charakter vazeb. Naopak délky vazeb N3—C3A a N1—C7A jsou velmi podobné a liší se až na třetím desetinném místě. Hodnoty vazebných úhlů v pětičlenném kruhu spadají do rozmezí 103.50(12)–109.87(11)°. Parametry popisující benzenové jádro nabývají hodnot v poměrně širokém rozmezí: meziatomové

vzdálenosti atomů uhlíku jsou 1.371(2)–1.408(2) Å a rozsah vazebných úhlů 115.48(13)–122.74(13)° (tabulka 2.6).

Atom síry methansulfonylu se k benzotriazolylové skupině váže nesymetricky, což se projevuje rozdílnými hodnotami vazebných úhlů S—N1—N2 (120.12(9)°) a S—N1—C7A (129.75(10)°). Silné odpuzování atomů kyslíku mezi sebou vede k deformaci vazebného okolí síry. Jmenovitě dochází ke zvětšení úhlu O1—S—O2 na hodnotu 120.31(7)° za současného zmenšení úhlu N1—S—C8 na pouhých 103.43(6)°. Naopak úhly N1—S—O(1/2) s hodnotami okolo 105° se mezi sebou liší pouze nepatrně (rozdíl je zhruba 0.4°). Obdobně i úhly C8—S1—O(1/2) dosahují v obou případech podobných hodnot (110° s odchylkou přibližně 1.2°). V souladu s tímto zjištěním jsou pozorovány i různé délky vazeb: nejkratší meziatomová vzdálenost odpovídá vazbě S—O2 (1.4185(10) Å), následuje vazba S—O1 (1.4254(11) Å) a dále výrazně delší vazby S—N1 (1.6919(12) Å) a S—C8 (1.7444(15) Å).



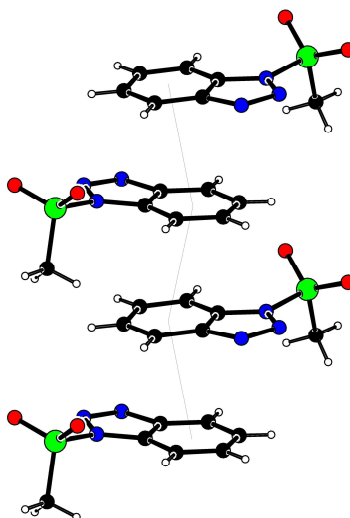
Obrázek 2.5: Molekula látky **3** s naznačením míst, kde dochází ke vzniku intermolekulárních vodíkových vazeb.

Tabulka 2.6: Vybrané vazebné délky (Å) a úhly (°) pro látku **3**.

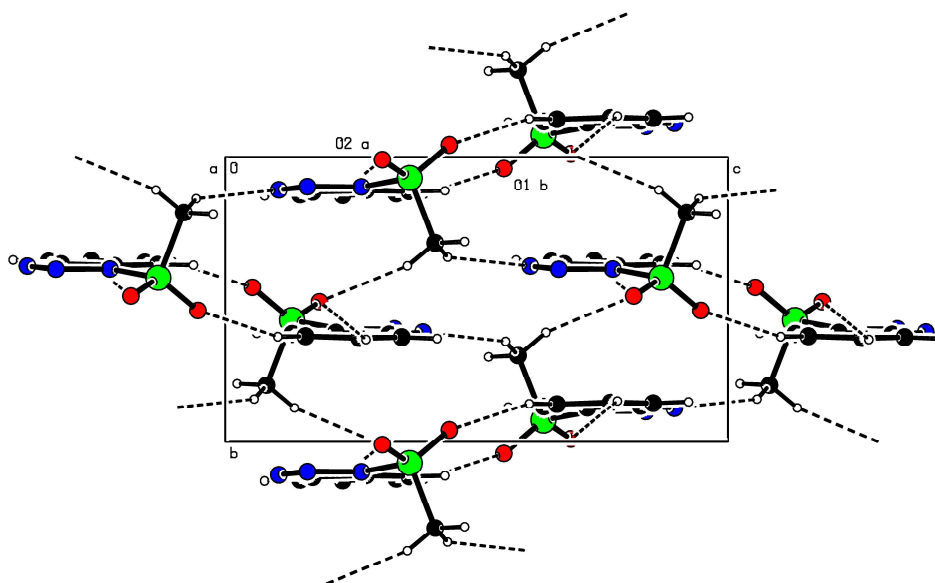
vazba	délka (Å)	vazba	délka (Å)
S—O2	1.419(1)	N3—C3A	1.386(2)
S—O1	1.425(1)	C3A—C7A	1.391(2)
S—N1	1.692(1)	C3A—C4	1.404(2)
S—C8	1.744(2)	C4—C5	1.371(2)
N1—C7A	1.385(2)	C5—C6	1.408(2)
N1—N2	1.389(2)	C6—C7	1.382(2)
N2—N3	1.288(2)	C7—C7A	1.394(2)

vazba	úhel (°)	vazba	úhel(°)
O2—S—O1	120.31(7)	N3—C3A—C7A	109.1(1)
O2—S—N1	105.55(6)	N3—C3A—C4	129.9(1)
O1—S—N1	105.13(6)	C7A—C3A—C4	121.0(1)
O2—S—C8	111.01(7)	C5—C4—C3A	116.7(1)
O1—S—C8	109.79(7)	C4—C5—C6	121.6(1)
N1—S—C8	103.43(6)	C7—C6—C5	122.4(1)
C7A—N1—N2	109.9(1)	C6—C7—C7A	115.5(1)
C7A—N1—S	129.75(9)	N1—C7A—C3A	103.5(1)
N2—N1—S	120.12(9)	N1—C7A—C7	133.8(1)
N3—N2—N1	108.1(1)	C3A—C7A—C7	122.7(1)
N2—N3—C3A	109.4(1)		

V krystalové mřížce látky **3** jsou patrné významné $\pi\cdots\pi$ interakce ($\pi\cdots\pi$ stacking) benzenových jader, přičemž jednotlivé molekuly jsou vůči sobě otočeny o 180° a posunuty díky krystalografické symetrii (šroubová osa 2_1) (obrázek 2.6). Vzdálenost centroidů benzenových kruhů $Cg\cdots Cg(-x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z)$ je rovna $3.5865(8)$ Å, což je o málo méně než hodnota pozorovaná pro α -grafit (přibližně 3.65 Å)⁴⁴. Molekuly látky **3** se navíc sdružují díky vodíkovým vazbám typu C—H \cdots O a C—H \cdots N za vzniku síťovitého uspořádání, které dále podporuje $\pi\cdots\pi$ stacking benzenových jader (obrázek 2.7). Parametry těchto interakcí jsou uvedeny v tabulce 2.7.



Obrázek 2.6: Skládání benzenových jader látky **3** pomocí $\pi\cdots\pi$ interakcí.



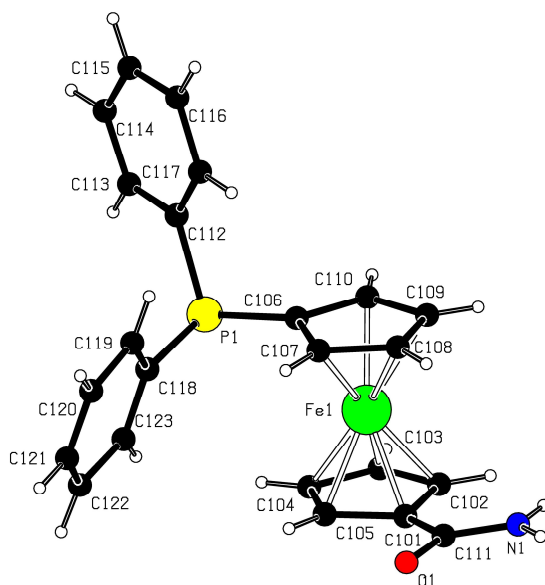
Obrázek 2.7: Znáornění vodíkových vazeb v látce **3**.

Tabulka 2.7: Délky vodíkových vazeb ve struktuře látky **3**.

vodíková vazba	délka (Å)
C5 —H5 ···O2	3.270(2)
C6 —H6 ···O1	3.451(2)
C8 —H8B ···N3	3.446(2)
C8 —H8C ···O2	3.325(2)

Oranžové krystaly solvatovaného amidu **5**-0.5AcOEt byly získány pomalou difúzí hexanu do ethyl-acetátového roztoku látky při laboratorní teplotě. Měření probíhalo na krystalu o rozměrech $0.25 \times 0.15 \times 0.10 \text{ mm}^3$. Symetrii krystalu popisuje jednoklonná mřížka s prostorovou grupou $P2_1$ a mřížovými parametry $a = 9.9553(4) \text{ Å}$, $b = 23.4874(13) \text{ Å}$, $c = 17.6041(9) \text{ Å}$, $\beta = 90.254(3)^\circ$. Další důležitá data jsou uvedena v tabulce 2.5.

Krystaly látky měly bohužel menší kvalitu, proto byla získána relativně méně přesná strukturní data. Rozpouštědlo bylo navíc hrubě neuspořádáno v dutinách mezi molekulami, proto byl jeho příspěvek k celkovému difrakčnímu obrazu numericky odstraněn (viz experimentální část). V krystalu látky **5** se objevují celkem čtyři nezávislé molekuly, základní buňku tvoří osm vzorcových jednotek. Struktura molekuly **1** v krystalu látky **5** je znázorněna na obrázku 2.8, vybrané geometrické parametry jednotlivých nezávislých molekul amidu **5** jsou shrnuty v tabulce 2.8.



Obrázek 2.8: Struktura molekuly amidu **5**.

Tabulka 2.8: Vybrané vazebné délky a úhly pro jednotlivé nezávislé molekuly amidu **5** (Å, °).

	molekula 1	molekula 2	molekula 3	molekula 4
Fe—Cg(C) ^a	1.639(3)	1.649(4)	1.652(4)	1.642(4)
Fe—Cg(P) ^a	1.647(4)	1.652(4)	1.654(4)	1.644(4)
C=O	1.255(9)	1.245(9)	1.270(9)	1.25(1)
C—N	1.33(1)	1.33(1)	1.34(1)	1.36(1)
O=C—N	119.9(8)	121.0(9)	119.6(8)	120.2(8)
∠ Cp(P), Cp(C)	1.2(2)	3.6(2)	1.1(2)	4.3(2)
τ ^b	−141.5(6)	139.7(5)	−98.8(6)	98.8(6)

^a Cg(C) je centroid cyklopentadienylového kruhu (Cp) nesoucího amidovou funkci, Cg(P) je centroid cyklopentadienylového kruhu s fosfinovou funkcí.

^b τ je torzní úhel (např. C101—Cg1—Cg2—C106).

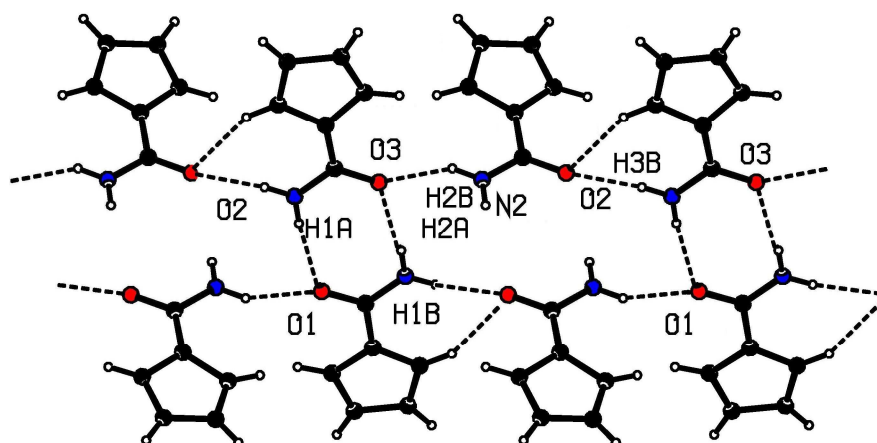
Data získaná z provedení rentgenostrukturní analýzy je možné porovnat s informacemi, které uvádí literatura. Jako dobré srovnávací objekty se ukazují být podobné molekuly, např. Medpf¹³, Hdpf¹³ či primární amid ferrocenkarboxylové kyseliny (FcCONH₂).⁴⁵ Cyklopentadienylové kruhy ferrocenu v molekulách amidu **5** zaujímají prakticky zákrytové uspořádání a jejich substituenty jsou vůči sobě natočeny do polohy, která je přechodem mezi antiklinálním a antiperiplanárním uspořádáním. Důvodem takovéto orientace jsou pravděpodobně sterické vlivy. Srovnávaná molekula Medpf vykazuje mírně větší posun směrem ke zkřížené konformaci cyklopentadienylových kruhů, od čehož se odvíjí

také větší oddálení jednotlivých substituentů. Cyklopentadienylové kruhy v amidu **5** jsou téměř rovnoběžné s dihedrálními úhly pro jednotlivé vzorcové jednotky v rozsahu 4.3(2)–1.1(2)°. Literatura uvádí shodně pro Medpf, Hdpf i primární amid ferrocenkarboxylové kyseliny tuto hodnotu menší než 3°.

Vzdálenosti cyklopentadienylových centroidů od atomu železa v amidu **5** se pohybují v rozmezí 1.638(4)–1.654(4) Å. Průměrná vzdálenost železa a jednotlivých uhlíkových atomů ferrocenu je 2.043(1) Å, což je v dobré shodě s údaji publikovanými pro Medpf (Fe—C 2.037(7) Å) i Hdpf (Fe—C 2.048(5) Å).

Průměrný úhel O=C—N v amidové funkci je 120°, což je pouze mírně menší hodnota ve srovnání s údajem publikovaným v literatuře pro primární amid ferrocenkarboxylové kyseliny (123°) a pro 1-(difenylfosfino)-1'-[N-(2-hydroxyethyl)karbamoyl]ferrocen (122°).⁴⁶ Délky vazeb vyskytující se v amidové části se pro jednotlivé nezávislé molekuly pohybují v poměrně širokém rozmezí 1.245(9)–1.270(9) Å pro vazby O—C. Podobný rozptyl je pozorován i v případě délek vazby N—C (1.33(1)–1.36(1) Å). Úhel mezi rovinou amidové skupiny a rovinou cyklopentadienylového kruhu nesoucího tuto skupinu se pro jednotlivé nezávislé molekuly pohybuje v blízkosti ideálního koplánárního uspořádání v rozmezí 5(1)–9(1)° (tabulka 2.8).

Polární amidové skupiny ve struktuře amidu **5** interagují prostřednictvím intermolekulárních vodíkových vazeb (obrázek 2.9). Je zde patrné uspořádání, které vzniká interakcemi dvou typů molekul lišících se počtem vodíkových vazeb vycházejících z jednotlivých atomů. Nezávislé molekuly 2 a 4 v amidu **5** interagují s celkem třemi atomy dvou sousedních molekul. Jedna vazba směřuje z amidového vodíku směrem ke kyslíku další molekuly, zbylé dvě vazby vycházejí z kyslíkového atomu. Jedna z nich propojuje kyslík s amidovým vodíkem druhé molekuly, pomocí slabé vodíkové vazby pak také interaguje kyslík s vodíkem ferrocenového skeletu. Molekuly 1 a 3 participují na tvorbě celkem pěti slabých interakcí. Tři z nich jsou shodné jako předcházející a dohromady vytvářejí řetězovitou strukturu. Další dvě vazby propojují kyslíkové a vodíkové atomy dvou shodných amidových jednotek napříč a stabilizují tak řetězovité uspořádání molekul v krystalu. Takto dochází ke vzniku pásovité supramolekulární struktury, ve které je každá amidová funkce bezprostředně obklopena třemi dalšími, vhodným směrem orientovanými amidovými skupinami, čímž se vytváří polární řetězovité útvary s méně polárním okolím. Délky jednotlivých vodíkových vazeb jsou uvedeny v tabulce 2.9.



Obrázek 2.9: Znázornění intermolekulárních vodíkových vazeb v amidu **5**. Pro přehlednost jsou zobrazeny pouze cyklopentadienylové kruhy nesoucí amidovou funkci.

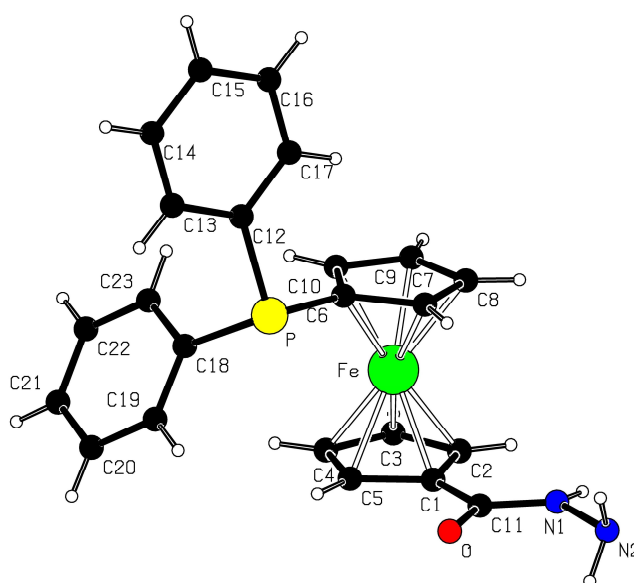
Tabulka 2.9: Délky vodíkových vazeb ve struktuře amidu **5**.

vodíková vazba	délka (Å)	vodíková vazba	délka (Å)
N1—H1A···O3	2.91(1)	C102—H102···O4	3.30(1)
N1—H1B···O4	2.893(8)	C207—H207···O4	3.30(1)
N2—H2B···O3	2.809(8)	C305—H305···O2	3.19(1)
N3—H3B···O2	2.897(8)	C410—H410···O2	3.23(1)
N4—H4B···O1	2.842(7)		
N2—H2A···P4	3.703(8)		
N4—H4A···P2	3.662(7)		

Hydrazid **6** byl krystalizován podobně jako amid **5**. Byly získány oranžové krystaly, z nichž byl pro analýzu vybrán hranol o rozměrech $0.45 \times 0.35 \times 0.25 \text{ mm}^3$. Látka krystalizuje v jednoklonné soustavě s prostorovou grupou $P2_1/c$ a mřížovými parametry $a = 7.96680(10) \text{ Å}$, $b = 26.2985(4) \text{ Å}$, $c = 9.63050(10) \text{ Å}$, $\beta = 100.9761(9)^\circ$. Ostatní krystalografická data jsou opět shrnuta v tabulce 2.5.

Struktura molekuly hydrazidu **6** je znázorněna na obrázku 2.10, hodnoty vybraných vazebných délek a úhlů jsou uvedeny v tabulce 2.10. Vzdálenosti centroidů obou cyklopentadienylových kruhů od atomu železa (Cg1—Fe a Cg2—Fe) jsou prakticky shodné. Cyklopentadienylové kruhy jsou v zákrytové poloze a jejich roviny jsou vůči sobě téměř rovnoběžně orientované s dihedralním úhlem $1.7(2)^\circ$. Uspořádání substituentů na jednotlivých ferrocenových kruzích odpovídá přechodu mezi synklinální zákrytovou a antiklinální střídavou konformací, přičemž torzní úhel pro C11—Cg1—Cg2—P nabývá

hodnoty $\tau = -80^\circ$. Vazebné délky P—C v látce **6** lze srovnat s údaji publikovanými pro Hd pf^{13} a 1-(difenylfosfino)-1-[N-(2-hydroxyethyl)karbamoyl]ferrocen.⁴⁶ Zjištěné hodnoty jsou v dobré shodě s literaturou lišící se na třetím desetinném místě. Největší vazebný úhel pro uspořádání C—P—C byl zaznamenán pro C6—P—C18 ($104.12(7)^\circ$), zbylé dva úhly mají hodnoty o ca. 3 a 4° menší. Literatura dále nabízí srovnání parametrů hydrazidové funkční skupiny s údaji pro ferrocenkarbohydrazid.⁴⁵ Délky vazeb C1—C11, O—C11, N1—C11 a N1—N2 jsou v dobré shodě s literaturou. Hydrazidová funkční skupina látky **6** je prakticky planární s torzním úhlem O—C11—N1—N2 pouhé 3° . Rovina O—C11—N1 je z roviny Cp1 natočena o pouhých $1.9(2)^\circ$.



Obrázek 2.10: Molekula hydrazidu **6**.

Tabulka 2.10: Vazebné délky a úhly pro hydrazid **6**.

vazba	délka (Å)	vazba	délka (Å)
Fe—Cg1 ^a	1.6466(8)	O—C11	1.237(2)
Fe—Cg2 ^a	1.6431(8)	N1—C11	1.337(2)
C—C v Cp1 ^b	1.422(3)	N1—N2	1.413(2)
C—C v Cp2 ^b	1.425(3)	P—C6	1.817(2)
C—C v Ph1 ^b	1.390(3)	P—C12	1.838(2)
C—C v Ph2 ^b	1.388(3)	P—C18	1.836(2)
C1—C11	1.474(2)		

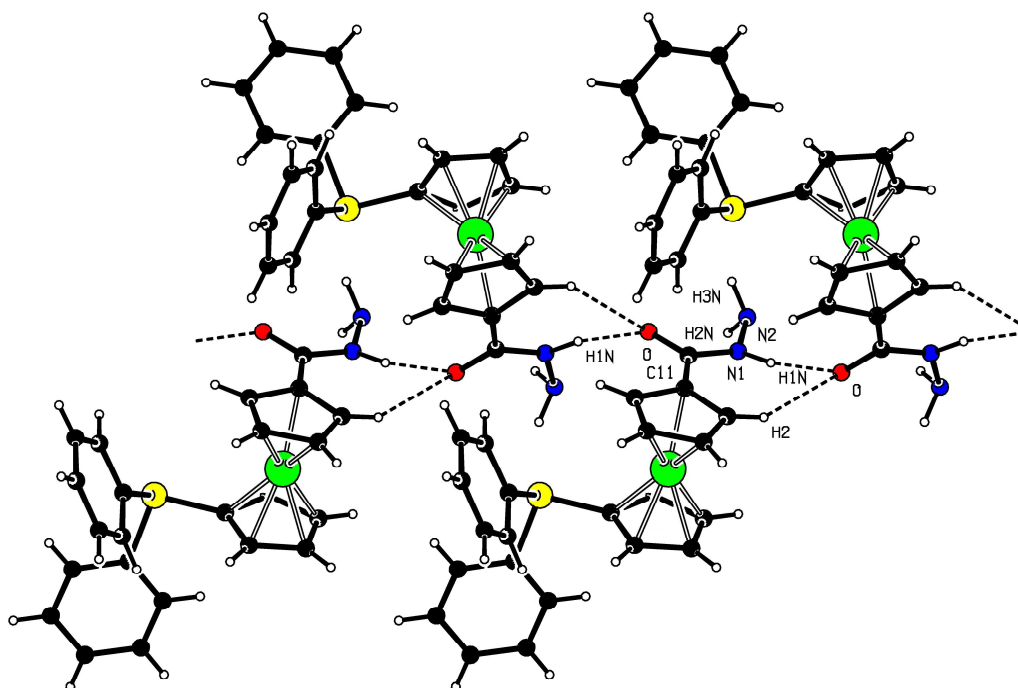
vazba	úhel (°)	vazba	úhel (°)
O—C11—N1	121.4(2)	C10—C6—P	130.3(1)
O—C11—C1	122.1(2)	C7—C6—P	122.6(1)
N1—C11—C1	116.5(1)	C17—C12—P	123.0(1)
C11—N1—N2	121.1(1)	C13—C12—P	118.6(1)
C11—N1—N2	121.1(1)	C19—C18—P	117.2(1)
C6—P—C18	104.12(7)	C23—C18—P	124.4(1)
C6—P—C12	100.44(7)	dihedrální úhel Cp1, Cp2 ^c	1.7(2)
C18—P—C12	100.81(7)	dihedrální úhel Cp1 a {O1 C11 N1} ^c	1.9(2)

^a Cg1 je centroid cyklopentadienylového kruhu nesoucího amidovou funkci, Cg2 je centroid cyklopentadienylového kruhu s fosfinovou funkcí.

^b Průměrná hodnota.

^c Definice kruhů: Cp1 = C1–C5, Cp2 = C6–C10.

Jednotlivé molekuly hydrazidu **6** jsou v krystalové struktuře navzájem propojeny pomocí vodíkových vazeb. Objevují se zde stejně jako v předcházejícím případě dva typy interakcí. Jednak dochází k tvorbě poměrně krátké vazby mezi atomy O··H—N1 se vzdáleností O··N rovnou 2.772(2) Å, jednak je přítomna také výrazně slabší měkká vodíková vazba mezi O··H—C2 o délce 3.349(2) Å. Společné působení těchto interakcí dává vzniknout jednořetězové struktuře znázorněné na obrázku 2.11. Ze struktury je také patrné, že NH₂ skupina hydrazidu je vychýlena směrem k fosfinové skupině a pravděpodobně interaguje s volným elektronovým párem lokalizovaným na fosforovém atomu. Objemné difenylfosfinové skupiny jsou orientovány směrem od vodíkových vazeb, čímž vzniká hydrofobní mezivrstva.



Obrázek 2.11: Znázornění intermolekulárních vodíkových vazeb ve struktuře hydrazidu **6**.

Komplex **9**·3MeCN byl syntetizován a zároveň krystalizován převrstvením roztoku palladnatého prekurzoru rozpuštěného ve směsi MeCN/CH₂Cl₂ (1/1, v/v) roztokem ligandu ve stejné směsi rozpouštědel. Pomalou difúzí obou roztoků probíhající při laboratorní teplotě po dobu několika dnů došlo k vyloučení oranžových krystalů komplexu. Pro analýzu byl vybrán krystal o rozměrech 0.20 × 0.18 × 0.03 mm³. Komplex krystalizuje v trojklonné soustavě s prostorovou grupou *P*-1. Vybraná krystalografická data jsou uvedena v tabulce 2.11.

Tabulka 2.11. Krystalografická data, parametry měření a upřesnění struktur

 látek $9 \cdot 3C_2H_3N$ a $10 \cdot 2CHCl_3$.

Sloučenina	$9 \cdot 3C_2H_3N$	$10 \cdot 2CHCl_3$
Vzorec	$C_{46}H_{40}Cl_2Fe_2N_2O_2P_2Pd \cdot 3C_2H_3N$	$C_{46}H_{42}Cl_2Fe_2N_4O_2P_2Pd \cdot 2CHCl_3$
M [g mol ⁻¹]	1126.90	1272.51
Krystalová třída	trojklonná	jednoklonná
Prostorová grupa	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>T</i> [K]	150(2)	150(2)
<i>a</i> [Å]	9.3183(2)	12.5183(6)
<i>b</i> [Å]	12.1979(2)	20.3264(12)
<i>c</i> [Å]	21.9283(5)	9.6925(6)
α [°]	95.4560(10)	90.00
β [°]	99.9570(11)	94.851(3)
γ [°]	94.8340(13)	90.00
<i>V</i> [Å ³]	2430.86(9)	2457.4(2)
<i>Z</i>	2	2
<i>D</i> _{calc} [g mL ⁻¹]	1.540	1.720
μ (MoK α) [mm ⁻¹]	1.177	1.490
<i>T</i> ^a	0.819–0.958	-
Celkem měřených difrakcí	47081	16432
<i>R</i> _{int} [%] ^b	0.0479	0.061
Nezávislé difrakce	9588	3911
Pozorované difrakce ^c	7400	2954
<i>R</i> (pozorované difrakce) [%] ^{c,d}	3.37	5.29
<i>R</i> , <i>wR</i> (všechny difrakce) [%] ^d	5.24, 8,50	7.61, 15.18
$\Delta\rho$ [e Å ⁻³]	1.06, -0.99	1.13, -0.91

^a Rozsah transmisních faktorů.

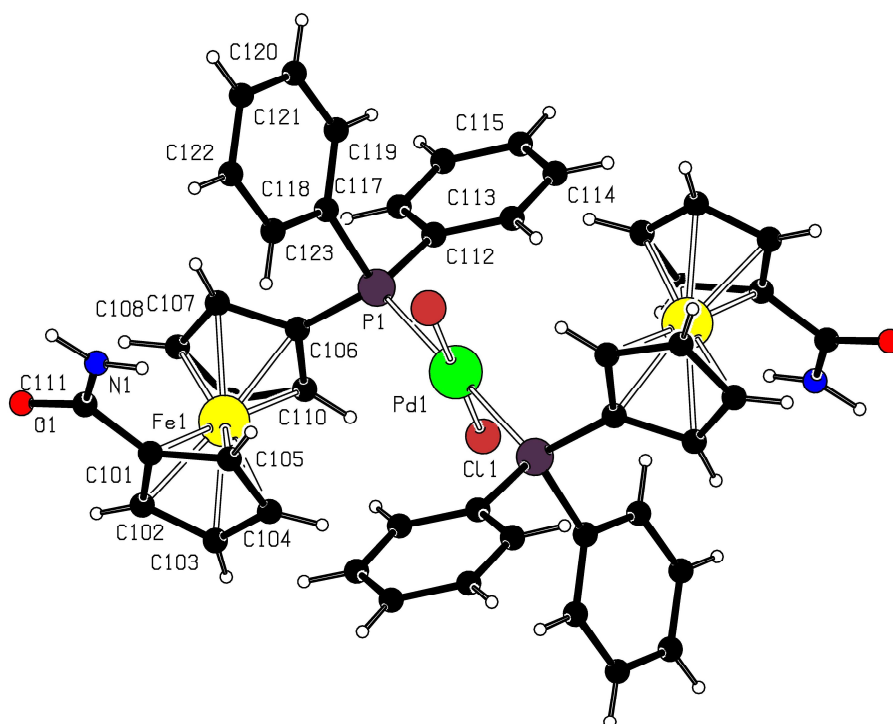
^b $R_{\text{int}} = \Sigma |F_o^2 - F_o^2(\text{mean})| / \Sigma F_o^2$, kde $F_o^2(\text{mean})$ značí průměrnou intenzitu symetricky ekvivalentních difrakcí.

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

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

Ve struktuře se objevují dvě strukturně nezávislé poloviny molekuly komplexu a také tři nezávislé molekuly rozpouštědla (acetonitril). I strukturu tohoto komplexu je možné srovnat s podobnými molekulami, jejichž difrakční data byla již dříve publikována, tj. analogický palladnatý komplex Hdpf a zmíněného sekundárního amidu.^{37,47} Molekula látky

9·3MeCN je centrosymetrická se středem symetrie v atomu palladia, tudíž symetricky nezávislá je pouze polovina molekuly (obrázek 2.12). Data z rentgenostrukturní analýzy potvrzují předpoklad o *trans* koordinaci fosfinoferrocenových ligandů k atomu palladia. Díky symetrii má centrální atom přesně čtvercové ligandové okolí, úhel mezi stejnými ligandy (*trans*) je v obou případech 180° (tabulka 2.12). Je zde však patrná mírná distorze v úhlech mezi sousedními ligandy (P—Pd—Cl) s odchylkou 3.30(3)° resp. 2.92(3)° od ideálních 90° pro jednotlivé nezávislé molekuly. Tyto hodnoty se blíží hodnotě publikované pro molekulu komplexu obsahujícího jako ligand HdPf (3.76(5)°), naopak o málo nižší hodnoty dosahují v případě sekundárního amidu Ph₂PfcCONHPh, pro nějž je odchylka od čtvercového uspořádání pro sousední ligandy rovná 2.03(4)°. Vzdálenosti mezi palladiem a ligandy pro jednotlivé nezávislé molekuly komplexu **9**·3MeCN jsou 2.2830(7) Å a 2.2859(7) Å pro vazbu Pd—Cl a 2.3461(7) Å a 2.3292(7) Å pro vazbu Pd—P. Tyto hodnoty prakticky kopírují údaje z literatury s odchylkou až na třetím desetinném místě.



Obrázek 2.12: Molekula 1 ve struktuře komplexu **9**·3MeCN. Druhá molekula je číslována analogicky (1→2).

Průměrná vzdálenost mezi centroidem ferrocenových kruhů a atomem železa je pro jednotlivé nezávislé molekuly komplexu **9** rovna 1.646(2) Å resp. 1.652(1) Å, analogický publikovaný komplex obsahující sekundární amid vykazuje prakticky shodné hodnoty.

Jednotlivé vazby Fe—C ve ferrocenu mají průměrnou délku 2.043(3) Å. Roviny cyklopentadienylových kruhů ferrocenového skeletu jsou mírně nakloněné, obě strukturně nezávislé molekuly se však poměrně výrazně liší úhlem náklonu. Pro jednu vzorcovou jednotku je tento úhel roven 5.21(7)°, zatímco druhá molekula se více blíží ideálnímu cylindrickému tvaru s úhlem 2.88(7)°.

Podstatnou odlišnost mezi jednotlivými nezávislými molekulami ve struktuře komplexu **9** lze nalézt ve vzájemné orientaci substituentů na cyklopentadienylových kruzích. Zatímco jedna molekula se ve struktuře objevuje v zákrytovém uspořádání s úhlem C201—Cg5—Cg6—C206 rovným 146°, konformace druhé molekuly se pohybuje na pomezí zákrytové a zkřížené s úhlem C101—Cg1—Cg2—C106 95°. Velikost úhlu publikovaná pro srovnávací komplex obsahující jako ligand sekundární amid (145°) je velmi blízká prvně zmiňované hodnotě.

Atomy amidové funkce obou nezávislých molekul (O1—C111—N1 resp. O2—C211—N2) svírají prakticky totožný úhel cca. 122°. Tento údaj je srovnatelný s údajem nalezeným pro nekoordinovaný amid. Vazebné délky popisující amidovou skupinu se pro obě nezávislé jednotky prakticky neliší. Průměrná vzdálenost pro vazbu O—C činí 1.236(4) Å, střední délka vazby N—C je 1.337 Å, což opět odpovídá struktuře volného ligandu. Úhel mezi rovinou cyklopentadienylového kruhu a rovinou tvořenou atomy O—C11—N se pro jednotlivé nezávislé molekuly poměrně výrazně liší [6.3(4)° a 14.6(3)°].

Tabulka 2.12: Vazebné délky a úhly pro komplex **9**·3MeCN.

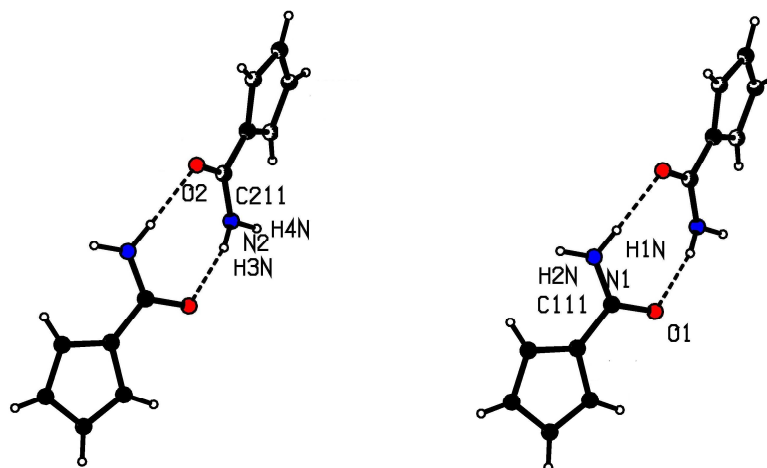
vazba	délka (Å)	vazba	délka (Å)
Pd1—Cl1	2.2830(7)	O1—C111	1.234(4)
Pd1—P1	2.3461(7)	O2—C211	1.238(4)
Pd2—Cl2	2.2859(7)	N1—C111	1.342(4)
Pd2—P2	2.3292(7)	N2—C211	1.331(4)
Fe1—Cg1 ^a	1.648(1)	P1—C106	1.807(3)
Fe1—Cg2 ^a	1.645(1)	P1—C112	1.825(3)
Fe2—Cg3 ^a	1.653(1)	P1—C118	1.823(3)
Fe2—Cg4 ^a	1.650(1)	P2—C206	1.805(3)
C1—C11	1.474(2)	P2—C212	1.817(3)
		P2—C218	1.822(3)

vazba	úhel (°)	vazba	úhel (°)
C11—Pd1—P1	86.70(3)	C106—P1—C118	101.46(13)
C11—Pd1—P1	93.30(3)	C206—P2—C218	100.80(13)
C12—Pd2—P2	87.08(3)	C106—P1—C112	102.75(13)
C12—Pd2—P2	92.92(3)	C206—P2—C212	104.39(13)
O1—C111—N1	122.2(3)	C118—P1—C112	103.83(13)
O2—C111—N1	122.2(3)	C218—P2—C212	105.18(13)
O1—C111—C101	120.0(3)	dihedrální úhel Cp1, Cp2 ^b	5.21(7)
O2—C211—C201	120.7(3)	dihedrální úhel Cp3, Cp4 ^b	2.88(7)
N1—C111—C101	117.7(3)	dihedrální úhel Cp1 a {O1 C111 N1} ^b	6.3(4)
N2—C211—C201	117.1(3)	dihedrální úhel Cp3 a {O2 C211 N2} ^b	14.6(3)

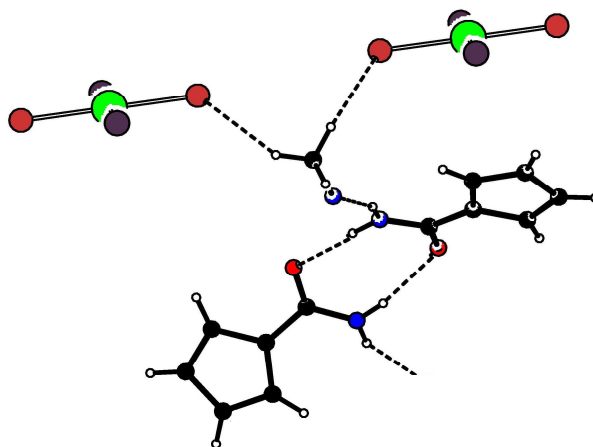
^a Cg1 a Cg3 jsou centroidy cyklopentadienylových kruhů nesoucích amidovou funkci (pro různé nezávislé molekuly), Cg2 a Cg4 jsou centroidy cyklopentadienylových kruhů s fosfinovou funkcí.

^b Definice rovin: Cp1 = C101–C105, Cp2 = C106–C110, Cp3 = C201–C205, Cp4 = C206–C210.

Ve struktuře komplexu **9**·3MeCN se vyskytuje série různých vodíkových vazeb, na nichž se kromě dvou nezávislých molekul komplexu podílí i rozpouštědlo (acetonitril). Délky všech vodíkových vazeb jsou uvedeny v tabulce 2.13. Pravděpodobně nejpevnější interakce vznikají párově mezi amidovými skupinami jednotlivých nezávislých molekul, jak je možné vidět na obrázku 2.13. Na této vazbě se podílí pouze jeden vodík NH₂ skupiny každé molekuly, druhý vodíkový atom interaguje s nitrilovým dusíkem rozpouštědla. Rozpouštědlo tvoří celkem tři vodíkové vazby, kromě již zmíněné interakce dochází také k přiblížení dvou methylových vodíků ke dvěma chloridovým ligandům různých molekul komplexu (obrázek 2.14).



Obrázek 2.13: Uspořádání komplexu **9**·3MeCN pomocí intermolekulárních vodíkových vazeb mezi amidovými skupinami obou nezávislých molekul. Pro přehlednost jsou zobrazeny pouze cyklopentadienylové kruhy nesoucí amidovou funkci.

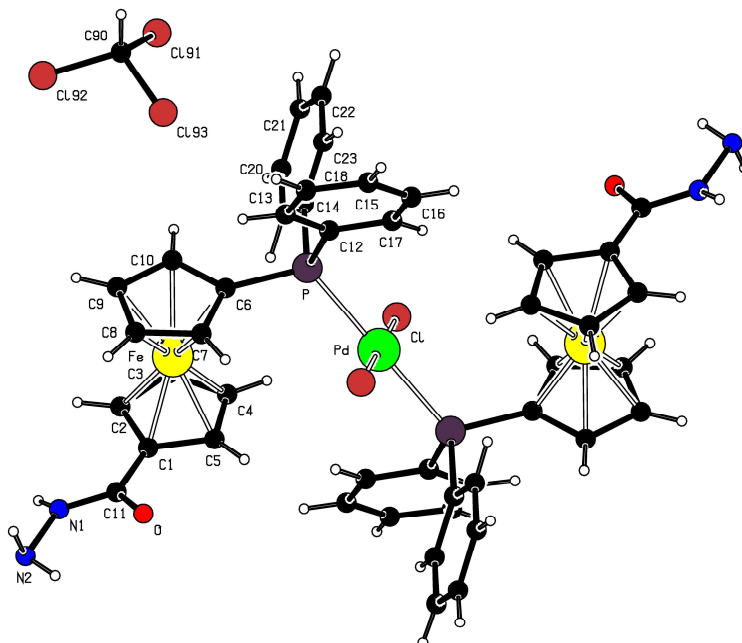


Obrázek 2.14: Vodíkové vazby mezi molekulou rozpouštědla (acetonitrilu) a komplexem **9**·3MeCN. Pro názornost jsou opět zobrazeny pouze interagující části molekul.

Tabulka 2.13: Délky vodíkových vazeb v komplexu **9**·3MeCN.

vodíková vazba	délka (Å)	vodíková vazba	délka (Å)
N1—H1N···O2	2.981(3)	C116—H116···O1	3.304(4)
N2—H3N···O1	2.876(3)	C72—H72B···C11	3.520(4)
N1—H2N···N70	3.066(5)	C72—H72C···C11	3.520(4)
N2—H4N···N90	3.100(5)	C110—H110···C11	3.401(3)
		C92—H92A···C12	3.645(4)
		C207—H207···C12	3.340(3)

Komplex $10 \cdot 2\text{CHCl}_3$ byl připraven a zároveň krystalizován rozpuštěním palladnatého prekursoru $[\text{PdCl}_2(\text{COD})]$ v CHCl_3 a následným převrstvením roztokem ligandu **6** rozpuštěném v ethanolu. Pomalou krystalizací trvající několik dnů byly při laboratorní teplotě připraveny červené krystaly produktu. Pro strukturální analýzu byl zvolen krystal o rozměrech $0.25 \times 0.12 \times 0.05 \text{ mm}^3$. Krystalografická data jsou shrnuta v tabulce 2.11. Struktura komplexu je znázorněna na obrázku 2.15.



Obrázek 2.15: Struktura solvatovaného komplexu $10 \cdot 2\text{CHCl}_3$.

Krystalovou strukturu komplexu **10** lze srovnat se stejnými sloučeninami, s jakými byl porovnán komplex **9**,^{37,47} a také s volným ligandem. Molekula komplexu **10** je centrosymetrická s centrem symetrie v atomu palladia a symetricky nezávislá je tedy stejně jako v případě komplexu **9** pouze polovina molekuly. Podobně jako u citovaného komplexu se i v případě látky **10** uspořádání kolem centrálního atomu velmi blíží čtvercově planárnímu a má *trans* konfiguraci. Úhly mezi stejnými ligandy jsou přesně rovny 180.0° (tabulka 2.14). Úhly mezi různými ligandy (P—Pd—Cl) se od pravého úhlu liší o $5.07(6)^\circ$. Tato odchylka je ve srovnání s hodnotou pro komplex **9** i obě referentní struktury vyšší. Vzdálenost Pd—Cl je rovna $2.301(2) \text{ \AA}$ a pro vazbu Pd—P činí $2.358(2) \text{ \AA}$. Oproti komplexu **9** a látkám publikovaným v literatuře je zde tedy patrné prodloužení koordinačních vazeb v případě obou různých ligandů vázaných na palladium. Úhel mezi rovinou PdL_4 a rovinou cyklopentadienylového kruhu má hodnotu $52.4(3)^\circ$, což je vyšší hodnota než v případě komplexu popsaného v literatuře, pro který je úhel roven $35.2(2)^\circ$, a komplexu **9**.

Komplex **10** disponuje prakticky pravidelně cylindrickými ferrocenovými jednotkami, neboť roviny cyklopentadienylových kruhů jsou od ideálního rovnoběžného uspořádání odkloněny pouze o $0.5(1)^\circ$. Navíc je ferrocenový skelet téměř symetrický co do vzdáleností železa od obou cyklopentadienylových centroidů ($1.648(3)$ Å a $1.647(3)$ Å), a tyto hodnoty jsou prakticky stejné jako u komplexu **9** a publikovaného komplexu se sekundárním amidem. Vzdálenosti jednotlivých uhlíků od atomu železa se nacházejí v intervalu $2.022(6)$ – $2.058(6)$ Å s průměrnou hodnotou $2.044(6)$ Å, která je ve velmi dobré shodě s údajem získaným pro komplex **9**. Cyklopentadienylové kruhy se nacházejí v uspořádání blízkém zákrytovému a jejich substituenty jsou natočeny do polohy na hranici mezi antiklinální a antiperiplanární, přičemž torzní úhel C111—Cg1—Cg2—P je roven $133.3(2)^\circ$. Ve srovnání s volným ligandem zde tedy dochází k významnému vzájemnému odklonu funkčních skupin. Atomy O—C11—N1 svírají úhel $121.8(6)^\circ$, což je prakticky stejný údaj jako pro nekomplexovaný ligand ($121.4(2)^\circ$) a jen mírně vyšší je pro hydrazid ferrocenkarboxylové kyseliny (122.6°).⁴⁵ Torzní úhel O—C11—N1—N2 je roven $2.9(9)^\circ$, což je blízké hodnotě pozorované pro volný ligand ($3.3(3)^\circ$). Úhel roviny O—C11—N1 a roviny cyklopentadienylového kruhu nesoucího hydrazidovou funkci se od koplanárního uspořádání odchyluje o $19.9(7)^\circ$, dochází zde tedy k výraznému vychýlení ve srovnání s volným hydrazidem (pro hydrazid **6** je tato hodnota 4.5°).

Tabulka 2.14: Vazebné délky a úhly pro komplex **10**·2CHCl₃.

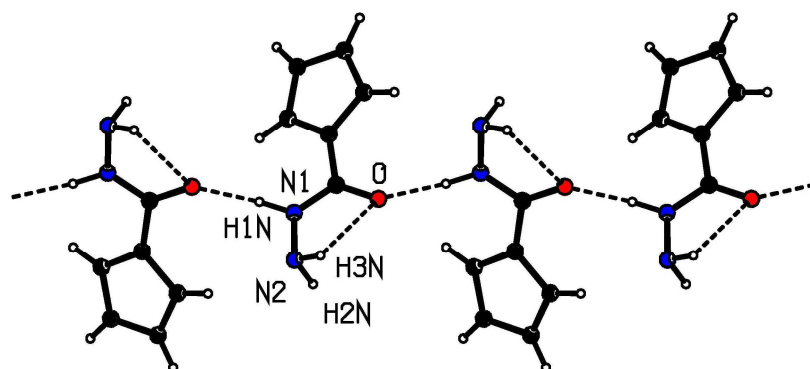
vazba	délka (Å)	vazba	úhel ($^\circ$)
Fe—Cg1	1.648(3)	Cl—Pd—P	84.93(6)
Fe—Cg2	1.647(3)	Cl—Pd—P	95.07(6)
C—C v Cp1 ^a	1.421(9)	O—C11—N1	121.8(6)
C—C v Cp2 ^a	1.424(9)	O—C11—C1	122.5(5)
C—C v Ph1 ^a	1.38(1)	N1—C11—C1	115.6(5)
C—C v Ph2 ^a	1.386(9)	C11—N1—N2	121.3(5)
C1—C11	1.489(9)	C6—P—C18	103.4(3)
O—C11	1.240(7)	C6—P—C12	103.1(3)
N1—C11	1.316(8)	C18—P—C12	104.8(3)
N1—N2	1.439(7)	dihedrál ní úhel Cp1, Cp2 ^b	0.5(1)
		dihedrál ní úhel Cp1 a {O1 C111 N1} ^b	19.9(7)

^a Průměrná hodnota.

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

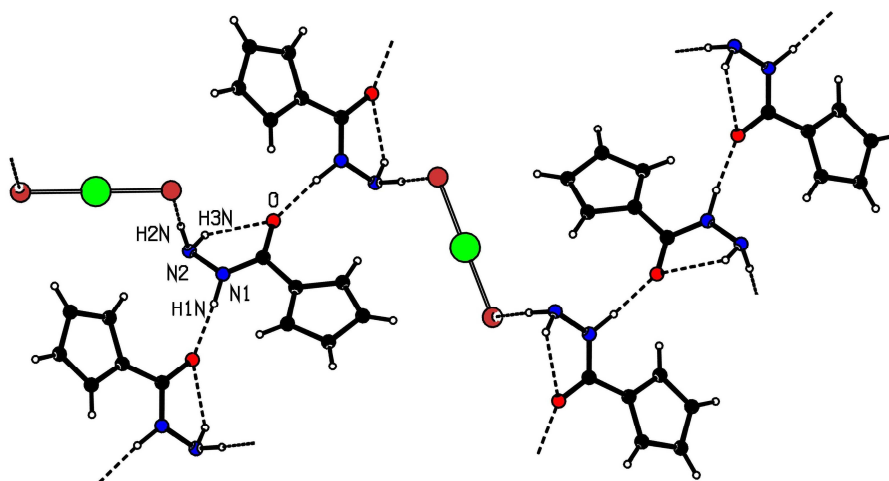
Ve struktuře komplexu $10 \cdot 2\text{CHCl}_3$ opět hrají významnou roli vodíkové vazby. Stejně jako v předchozím případě se zde vyskytují intermolekulární interakce mezi polárními skupinami, není zde však tendence k vytváření dimerních struktur, nýbrž dochází ke vzniku nekonečných řetězců podobně jako v případě volného ligandu (obrázek 2.16). Tyto vodíkové vazby vznikají mezi kyslíkem jedné molekuly a vodíkovým atomem NH skupiny druhé molekuly. Délka této a dalších vodíkových vazeb objevujících se ve struktuře komplexu **10** je uvedena v tabulce 2.15.

Kromě intermolekulárních interakcí jsou zde patrné také intramolekulární vodíkové vazby, na nichž participuje kyslíkový atom a jeden z vodíků koncové NH_2 skupiny. Tento druh vodíkových vazeb nebyl u volného hydrazidu pozorován a může souviset s výraznou změnou prostorové orientace hydrazidových funkčních skupin.



Obrázek 2.16: Uspořádání komplexu $10 \cdot 2\text{CHCl}_3$ pomocí inter- a intramolekulárních vodíkových vazeb tvořené hydrazidovými skupinami. Pro přehlednost jsou zobrazeny pouze cyklopentadienylové kruhy nesoucí hydrazidovou funkci.

Kromě těchto relativně pevných vazeb se ve struktuře objevují ještě výrazně slabší vazby, jejichž vznik však může mít hlavní původ v prostorové blízkosti interagujících atomů (obrázek 2.17). Jedna vazba vzniká mezi chloridovými ionty vázanými na palladium a druhým vodíkem NH_2 skupiny, na druhé vazbě se podílí vodíkový atom rozpouštědla (CHCl_3) a dusík NH_2 skupiny (tabulka 2.13).



Obrázek 2.17: Uspořádání komplexu **10**·2CHCl₃ pomocí intermolekulárních vodíkových vazeb tvořené vodíkem NH₂ skupinami a chloridy koordinovanými k palladiu. Pro přehlednost jsou zobrazeny pouze cyklopentadienylové kruhy nesoucí hydrazidovou funkci.

Tabulka 2.15: Délky vodíkových vazeb v komplexu **10**.

vodíková vazba	délka (Å)
N1—H1N···O	2.732(7)
N2—H3N···O	2.725(7)
N2—H2N···Cl	3.309(6)
C90—H90···N2	3.31(1)

Komplex **11** byl krystalizován ze směsi dichlormethanu a hexanu. Získány byly oranžové krystaly nestechiometrického solvátu **11**·0.5CH₂Cl₂·0.375C₆H₁₄. Použitý krystal měl velikost 0.43 × 0.40 × 0.05 mm³. Podstatná krystalografická data jsou shrnuta v tabulce 2.16. Molekula dichlormethanu byla pravidelně zabudovaná do struktury krystalu, zatímco solvatující hexan byl hrubě neuspořádan v dutinách definovaných objemnými molekulami komplexu. Proto byl jeho příspěvek k celkovému difrakčnímu obrazu numericky odstraněn (viz experimentální část). Na obrázku 2.18 je znázorněna struktura první ze dvou nezávislých molekul.

Tabulka 2.16: Krystalografická data, parametry měření a upřesnění struktury
látky **11**·0.5CH₂Cl₂·0.375C₆H₁₄.

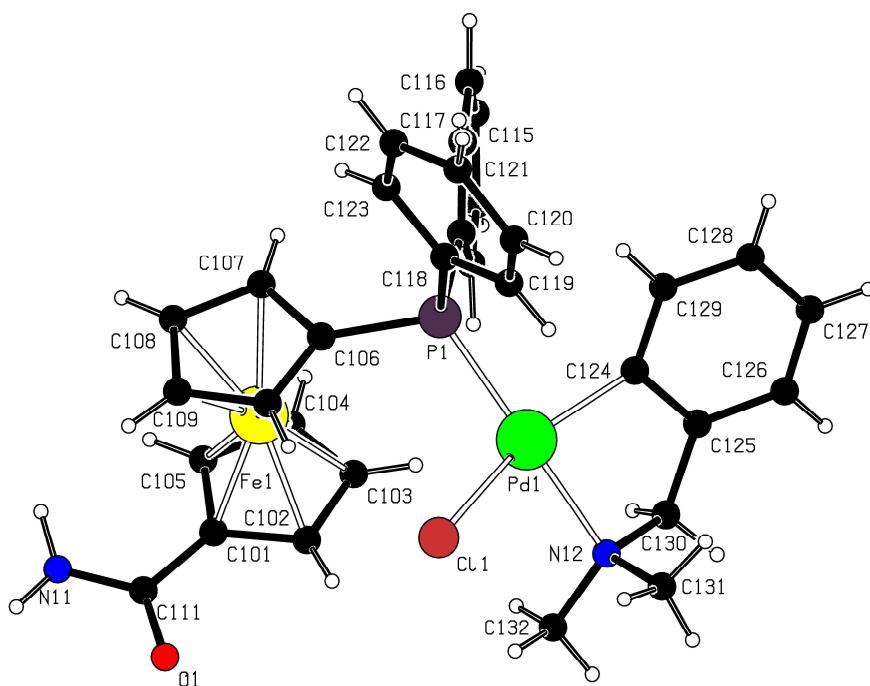
Sloučenina	11
Vzorec	C ₃₂ H ₃₂ ClFeN ₂ OPPd·0.5CH ₂ Cl ₂ ·0.375C ₆ H ₁₄
M [g mol ⁻¹]	764.04
Krystalová třída	jednoklonná
Prostorová grupa	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>T</i> [K]	150(2)
<i>a</i> [Å]	19.96700(10)
<i>b</i> [Å]	32.1880(5)
<i>c</i> [Å]	10.0820(3)
<i>α</i> [°]	90.00
<i>β</i> [°]	90.8920(6)
<i>γ</i> [°]	90.00
<i>V</i> [Å ³]	6478.9(2)
<i>Z</i>	8
<i>D</i> _{calc} [g mL ⁻¹]	1.567
μ(MoKα) [mm ⁻¹]	1.249
<i>T</i> ^a	0.581–0.916
Celkem měřených difrakcí	77751
<i>R</i> _{int} [%] ^b	0.068
Nezávislé difrakce	14806
Pozorované difrakce ^c	11438
<i>R</i> (pozorované difrakce) [%] ^{c,d}	4.30
<i>R</i> , <i>wR</i> (všechny difrakce) [%] ^d	6.12, 11.83
Δρ [e Å ⁻³]	1.38, -1.57

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



Obrázek 2.18: Struktura molekuly **11** v krystalu nestechiometrického solvátu $\mathbf{11} \cdot 0.5\text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot 0.375\text{C}_6\text{H}_{14}$.

Data získaná z rentgenostrukturní analýzy komplexu **11** je opět možné srovnat s údaji publikovanými v literatuře pro analogický komplex, který se liší pouze substituentem v amidové části: $[\text{L}^{\text{NC}}\text{PdCl}(\text{Ph}_2\text{PfcCONHCH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3)]$.⁴⁸ Zatímco molekuly srovnávacího komplexu, který stejně jako komplex **11** krystalizuje se dvěma strukturálně nezávislými molekulami, jsou si velmi podobné, molekuly komplexu **11** se od sebe poměrně významně liší. Koordinační okolí palladia není přesně čtvercové ani planární kvůli faktu, že každý donorový atom má odlišné prostorové nároky, dalším důvodem může být také úhlové pnutí vynucené přítomností poměrně malého palladacyklu. Úhly mezi protilehlými donorovými atomy se odlišují od lineárního uspořádání poměrně výrazně ($172.25(10)^\circ$ – $156.94(10)^\circ$), úhly mezi sousedními atomy v koordinačním okolí palladia se pohybují v rozmezí $81.41(15)^\circ$ – $99.01(3)^\circ$. Délky koordinačních vazeb jsou pro obě strukturálně nezávislé molekuly rovněž mírně odlišné, přičemž platí, že jedna molekula je vázána o něco delšími vazbami ($2.004(4)$ – $2.4198(9)$ Å) než molekula druhá ($1.993(4)$ – $2.4014(11)$ Å). Zatímco dvojice donorových atomů tvořících palladacyklus interaguje s centrálním atomem za vzniku pevnějších a tedy kratších vazeb, meziatomová vzdálenost mezi palladiem a chlorem resp. fosforem je výrazně větší. Tyto a další vybrané vazebné úhly a délky v komplexu **11** je možno nalézt v tabulce 2.17.

Tabulka 2.17: Vazebné délky a úhly pro komplex **11**·0.5CH₂Cl₂·0.375C₆H₁₄.

vazba	délka (Å)	vazba	úhel (°)
Pd1—C124	2.004(4)	C124—Pd1—N12	82.6(1)
Pd1—N12	2.160(3)	C124—Pd1—P1	93.0(1)
Pd1—P1	2.2454(8)	N12—Pd1—C11	90.16(9)
Pd1—C11	2.4198(9)	P1—Pd1—C11	99.01(3)
Pd2—C224	1.993(4)	N12—Pd1—P1	165.18(8)
Pd2—N22	2.150(3)	C124—Pd1—C11	156.9(1)
Pd2—P2	2.2351(9)	C224—Pd2—N22	81.4(2)
Pd2—Cl2	2.401(1)	C224—Pd2—P2	94.5(1)
Fe1—Cg2 ^a	1.653(2)	N22—Pd2—Cl2	91.6(1)
Fe1—Cg3 ^a	1.651(2)	P2—Pd2—Cl2	94.07(4)
Fe2—Cg8 ^a	1.643(2)	N22—Pd2—P2	172.3(1)
Fe2—Cg9 ^a	1.646(2)	C224—Pd2—Cl2	162.7(1)
C101—C111	1.484(5)	O1—C111—N11	122.4(3)
C201—C211	1.484(5)	O2—C211—N21	122.3(3)
O1—C111	1.242(4)	O1—C111—C101	120.4(3)
O2—C211	1.230(4)	O2—C211—C201	121.5(3)
N1—C111	1.337(4)	N1—C111—C101	117.2(3)
N2—C211	1.344(4)	N2—C211—C201	116.2(3)
P1—C106	1.808(3)	C106—P1—C112	101.0(2)
P1—C112	1.831(3)	C206—P2—C212	99.8(2)
P1—C118	1.814(3)	C106—P1—C118	103.2(2)
P2—C206	1.809(3)	C206—P2—C218	103.6(2)
P2—C212	1.829(3)	C118—P1—C112	106.0(2)
P2—C218	1.832(3)	C218—P2—C212	107.2(2)
		dihedrální úhel Cp1, Cp2 ^c	2.54(8)
		dihedrální úhel Cp3, Cp4 ^c	2.01(9)
		dihedrální úhel Cp1 a {O1 C111 N11} ^c	8.5(4)
		dihedrální úhel Cp3 a {O2 C211 N21} ^c	2.9(4)

^a Cg1 a Cg8 jsou centroidy cyklopentadienylových kruhů nesoucích amidovou funkci (pro různé nezávislé molekuly), Cg3 a Cg9 jsou centroidy cyklopentadienylových kruhů s fosfinovou funkcí.

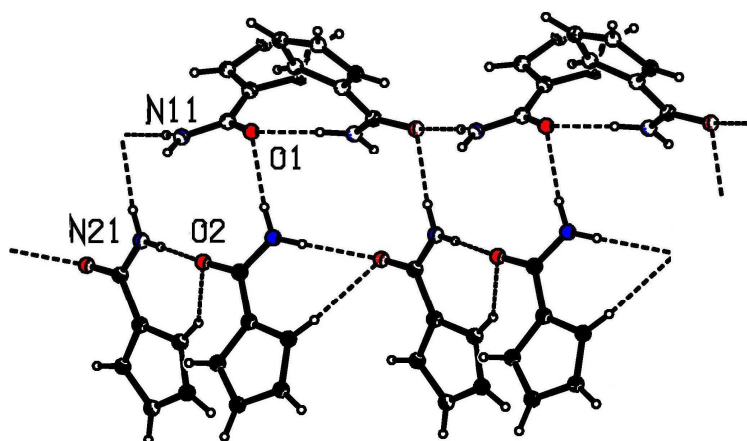
^b Průměrná hodnota.

^c Definice rovin: Cp1 = C101–C105, Cp2 = C106–C110, Cp3 = 201–205, Cp4 = 206–220.

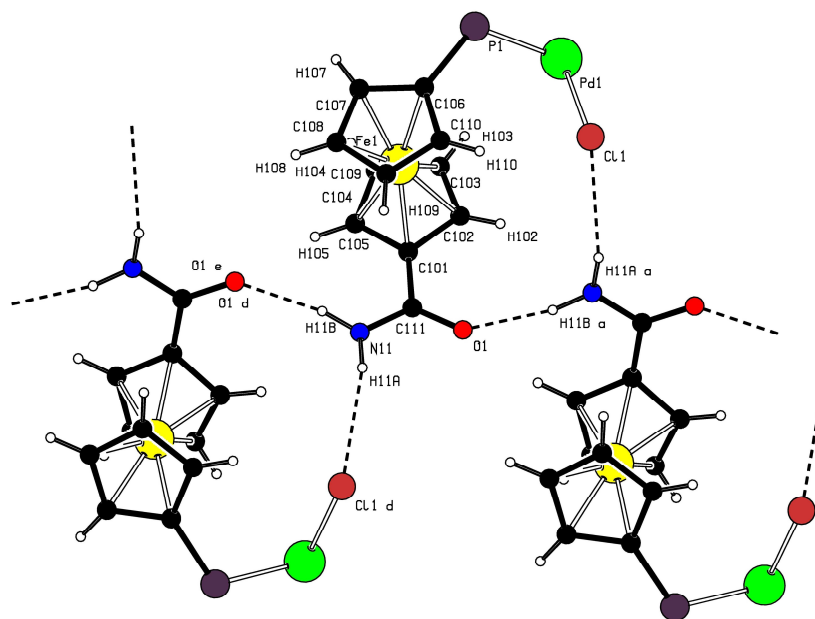
Vzdálenosti centroidů cyklopentadienylových kruhů od atomu železa se pro jednotlivé nezávislé molekuly komplexu **11** liší až na druhém desetinném místě a jsou v poměrně dobré shodě i s údaji pro citovanou sloučeninu. Vzájemné naklonění cyklopentadienylových kruhů je poměrně malé pro obě strukturně nezávislé molekuly ($2.54(8)^\circ$ a $2.01(9)^\circ$). Průměrná vzdálenost železa od jednotlivých uhlíkových atomů ferrocenu byla zjištěna $2.047(3)$ Å pro první a $2.033(3)$ Å pro druhou nezávislou molekulu. Cyklopentadienylové kruhy mají zákrytové uspořádání. Substituenty jsou natočeny do antiklinální polohy, přičemž torzní úhly se pro jednotlivé nezávislé molekuly značně liší. Torzní úhel mezi C111—Cg2—Cg3—P1 je $138.75(8)^\circ$, pro C211—Cg8—Cg9—P2 je tato hodnota $145.49(8)^\circ$.

Amidová skupina je jen mírně vytočena z roviny cyklopentadienylového kruhu, na kterém je vázána. Úhel mezi rovinou C—O—N a cyklopentadienylovým kruhem nesoucím tuto funkci je pro první nezávislou jednotku $8.5(4)^\circ$ a pro druhou $2.9(4)^\circ$. Úhel O—C—N v amidové funkci je pro obě molekuly téměř stejný ($122.4(3)$ Å a $122.3(3)$ Å) a je v dobré shodě s údaji pro analogický komplex publikovaný v literatuře ($122.5(4)$ Å a $121.9(4)$ Å). Délky vazeb v amidové funkci se pro jednotlivé nezávislé molekuly liší na druhém desetinném místě. Vazba O—C je charakterizována hodnotami $1.242(4)$ Å, resp. $1.230(4)$ Å, pro vazbu N—C byly zjištěny délky $1.337(4)$ Å resp. $1.344(4)$ Å. Všechny tyto údaje jsou opět srovnatelné s informacemi poskytovanými literaturou.

Ve struktuře komplexu **11** se opět uplatňuje hned několik typů vodíkových vazeb. Nejdůležitějšími a nejsilnějšími interakcemi jsou vazby mezi amidovými částmi jednotlivých molekul komplexu. V krystalu jsou jednotlivé nezávislé molekuly vázány za sebou do nekonečných řetězců, které jsou spojeny příčnými vodíkovými vazbami. V případě řetězce tvořeného prvními nezávislými jednotkami vzniká pouze jedna vodíková vazba mezi kyslíkem jedné molekuly a vodíkem náležejícím NH_2 skupině druhé molekuly (obě molekuly mají parametry první strukturně nezávislé molekuly) (obrázek 2.19). Druhý amidový vodík první nezávislé molekuly se podílí na slabé interakci s atomem chloru, jak je vidět na obrázku 2.20. U druhé nezávislé molekuly se také vyskytují vazby tvořené vodíkem a kyslíkem amidových skupin sousedních molekul, oproti předchozímu jsou však ještě navíc podpořeny přítomností slabé vodíkové vazby ferrocenového vodíku a kyslíkového atomu. Délky všech vodíkových vazeb v komplexu **11** jsou shrnuty v tabulce 2.18.



Obrázek 2.19: Řetězovité uspořádání molekul komplexu $11 \cdot 0.5\text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot 0.375\text{C}_6\text{H}_{14}$ realizované pomocí intermolekulárních vodíkových vazeb tvořených mezi vodíkem NH_2 skupiny a kyslíkovým atomem. U druhé nezávislé molekuly se objevuje také slabá interakce cyklopentadienylového vodíku s kyslíkem. Pro přehlednost jsou zobrazeny pouze cyklopentadienylové kruhy nesoucí amidovou funkci.

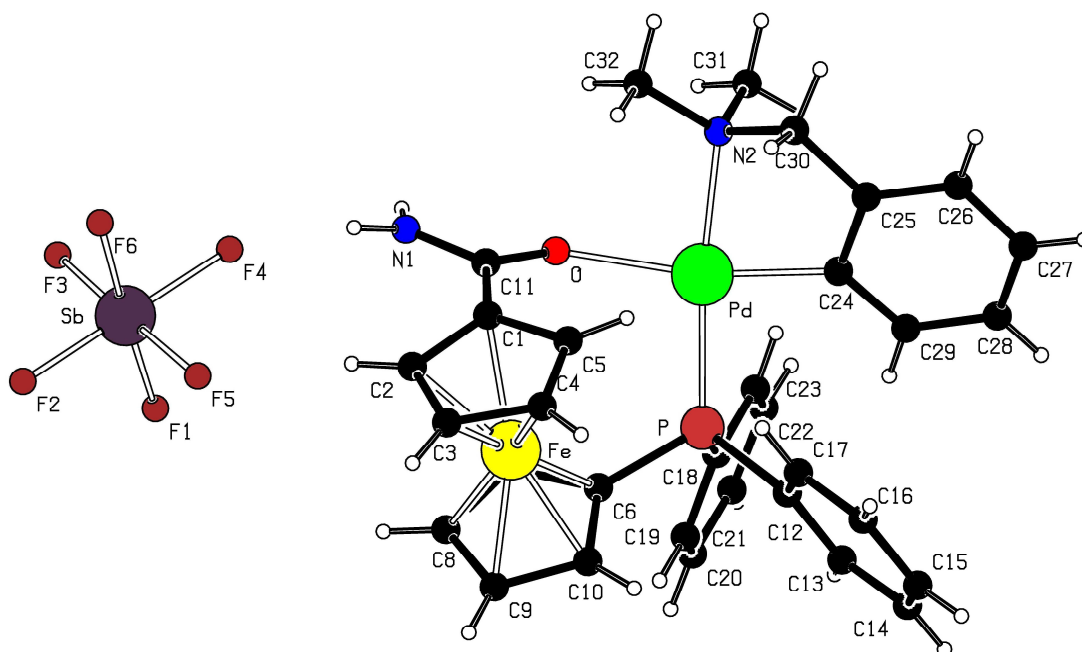


Obrázek 2.20: Řetězovité uspořádání komplexu $11 \cdot 0.5\text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot 0.375\text{C}_6\text{H}_{14}$ pomocí intermolekulárních vodíkových vazeb tvořených mezi vodíkem NH_2 skupiny a chlorem. Pro přehlednost jsou zobrazeny pouze ferrocenové skelety s amidovou funkcí a část koordinačního okolí palladia.

Tabulka 2.18: Délky vodíkových vazeb v komplexu **11**·0.5CH₂Cl₂·0.375C₆H₁₄.

vodíková vazba	délka (Å)	vodíková vazba	délka (Å)
N11—H11A···Cl1	3.437(3)	C132—H13H···Cl1	3.382(4)
N11—H11B···O1	2.952(4)	C232—H23G···Cl2	3.260(6)
N21—H21A···O1	2.984(4)	C90—H90B···Cl2	3.624(4)
N21—H21B···O2	3.149(4)	C110—H110···Cl1	3.363(4)
		C205—H205···O2	3.348(4)
		C210—H210···Cl2	3.308(4)
		C227—H227···Cl2	3.513(5)

Komplex **12** byl krystalizován rozpuštěním v CH₂Cl₂ a převrstvením roztoku diethyletherem. Krystalizací za laboratorní teploty po dobu několika dní byly získány krystaly, z nichž byl pro analýzu vybrán hranol o rozměrech 0.35 × 0.25 × 0.15 mm³. Vybraná krystalografická data pro komplex **12** jsou shrnuta v tabulce 2.19, na obrázku 2.21 je znázorněna struktura této sloučeniny.



Obrázek 2.21: Struktura molekuly iontového komplexu **12**.

Tabulka 2.19: Krystalografická data, parametry měření a upřesnění struktury pro komplexy **12** a **14**.

Sloučenina	12	14
Vzorec	C ₃₂ H ₃₂ FeN ₂ OPPdSbF ₆	C ₃₃ H ₃₁ FeN ₃ OPPdF ₆ Sb
M [g mol ⁻¹]	889.57	914.58
Krystalová třída	trojklonná	jednoklonná
Prostorová grupa	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>T</i> [K]	150(2)	150(2)
<i>a</i> [Å]	10.4844(2)	11.0877(5)
<i>b</i> [Å]	11.4409(2)	28.692(1)
<i>c</i> [Å]	15.3705(2)	10.5452(4)
<i>α</i> [°]	74.2120(10)	90.00
<i>β</i> [°]	78.3700(10)	93.828(1)
<i>γ</i> [°]	66.9530(9)	90.00
<i>V</i> [Å ³]	1623.11(5)	3347.2(2)
<i>Z</i>	2	4
<i>D</i> _{calc} [g mL ⁻¹]	1.820	1.815
μ(MoKα) [mm ⁻¹]	1.928	1.874
<i>T</i> ^a	0.588–0.788	0.593–0.816
Celkem měřených difrakcí	35094	56201
<i>R</i> _{int} [%] ^b	0.031	0.0178
Nezávislé difrakce	7451	7696
Pozorované difrakce ^c	6450	7203
<i>R</i> (pozorované difrakce) [%] ^{c,d}	2.47	1.90
<i>R</i> , <i>wR</i> (všechny difrakce) [%] ^d	3.18, 5.94	2.14, 4.46
Δρ [e Å ⁻³]	1.08, -0.81	0.88, -0.39

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

Strukturní parametry stanovené pro komplex **12** je možné srovnat s údaji pro volný ligand, nechelující prekurzor (komplex **11**) a také s publikovanými údaji typem podobné látky ([L^{NC}Pd(Ph₂PfcCONHCH₂CO₂CH₃)ClO₄]⁴⁸). Koordinační okolí palladia v komplexu **12** se odchyľuje od čtvercového uspořádaní vlivem odlišnosti jednotlivých ligandů a jejich prostorové náročnosti. Oproti komplexu **11** se zde objevují dva palladacykly (obrázek 2.21).

Úhly svírané vazbami k protilehlým donorovým atomům se však na rozdíl od komplexu **11** více přibližují ideálnímu čtvercovému uspořádání. Hodnoty těchto úhlů jsou $169.72(7)^\circ$ (pro C24—Pd—O) a $173.34(5)^\circ$ (pro N2—Pd—P) (tabulka 2.20). Naopak o něco více než v komplexu **11** jsou distortované úhly mezi sousedními atomy, které svírají úhly v rozmezí $81.23(8)^\circ$ – $97.79(4)^\circ$, přičemž největší úhel byl zjištěn pro donorové atomy ferrocenového chelátu. Naopak nejmenší hodnota úhlu byla zaznamenána pro úhel svíraný donorovými atomy druhého chelatujícího ligandu (L^{NC}). Délky koordinačních vazeb se pohybují v oblasti $2.000(2)$ Å– $2.2656(5)$ Å, přičemž tyto hodnoty se nijak výrazně nezměnily při přechodu z neutrálního na iontový komplex.

Ferrocenový skelet se jen mírně odchyluje od ideálně cylindrického tvaru. Úhel mezi rovinami cyklopentadienylových kruhů činí $3.16(6)^\circ$, což je jen mírně větší hodnota než pro komplex **11**, avšak více než dvakrát menší naklonění ve srovnání s publikovaným iontovým komplexem, ve kterém tento úhel dosahuje $6.5(1)^\circ$. Vzdálenosti železa od cyklopentadienylových centroidů jsou $1.649(1)$ Å resp. $1.651(1)$ Å, což jsou srovnatelné hodnoty pro analogická data v komplexu **11** či v citované iontové látce. Vzdálenosti železa od jednotlivých uhlíkových atomů cyklopentadienylových kruhů se pohybují v rozmezí $2.008(2)$ – $2.078(2)$ Å s průměrnou hodnotou $2.047(2)$ Å. Oproti komplexu **11** tak dochází k mírnému rozšíření distribuce těchto meziatomových vzdáleností, přestože průměrná hodnota zůstává zachována. Cyklopentadienylové kruhy se nacházejí v téměř zákrytovém uspořádání, substituenty jsou však na rozdíl od komplexu **11** natočeny do synklinální polohy, především kvůli koordinaci donorových atomů vázaných na obou kruzích. Torzní úhel pro C11—Cg1—Cg2—P je roven $62.87(5)^\circ$, což je méně než poloviční hodnota úhlu pozorovaného pro komplex **11**, který nemá polohu substituentů vynucenou vznikem chelátového kruhu.

Atomy O—C11—N1 svírají úhel $119.7(2)^\circ$, což je prakticky stejná hodnota jako pro volný ligand či publikovaný komplex a jen mírně menší údaj ve srovnání s komplexem **11**. Úhel mezi rovinou O—C11—N1 a cyklopentadienylovým kruhem nesoucím tuto skupinu je $24.9(2)^\circ$, což je o hodně vyšší hodnota než v případě komplexu **11**. Hlavním důvodem odklonění je pravděpodobně koordinace kyslíkového atomu k palladiu.

Tabulka 2.20: Vazebné délky a úhly pro komplex **12**.

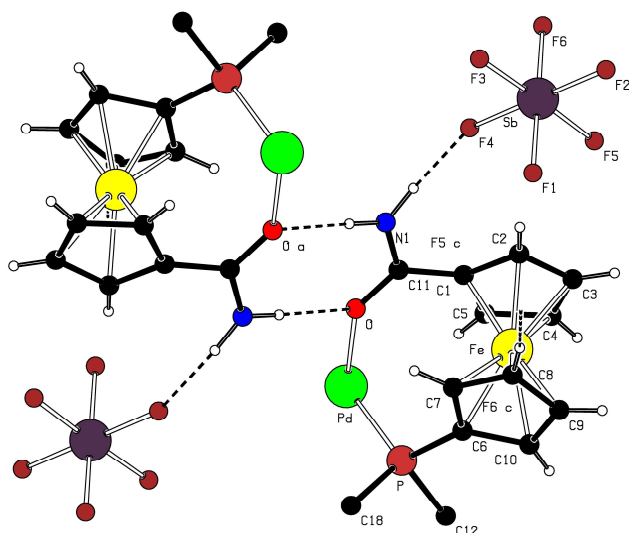
vazba	délka (Å)	vazba	úhel (°)
Pd—O	2.183(1)	C24—Pd—O	169.72(7)
Pd—P	2.2656(5)	N2—Pd—P	173.34(5)
Pd—N2	2.141(2)	C24—Pd—P	92.25(6)
Pd—C24	2.000(2)	N2—Pd—O	88.78(6)
Fe1—Cg1 ^a	1.649(1)	C24—Pd—N2	81.23(8)
Fe1—Cg2 ^a	1.651(1)	O—Pd—P	97.79(4)
C1—C11	1.465(3)	O—C11—N1	119.7(2)
O—C11	1.263(3)	O—C11—C01	123.0(2)
N1—C11	1.329(3)	N1—C111—C101	117.3(2)
		C6—P—C18	102.8(1)
		C6—P—C12	101.7(1)
		C18—P—C12	108.00(1)
		dihedrál ní úhel Cp1, Cp2 ^c	3.16(6)
		dihedrál ní úhel Cp1 a {O C11 N1} ^c	24.9(2)

^a Cg1 je centroid cyklopentadienylového kruhu nesoucího amidovou funkci, Cg2 je centroid cyklopentadienylového kruhu s fosfinovou funkcí.

^b Průměrná hodnota.

^c Definice rovin: Cp1 = C101–C105, Cp2 = C106–C110.

Molekuly komplexu **12** vytváří v krystalu dimerní jednotky prostřednictvím intermolekulárních interakcí amidových funkčních skupin. Jeden vodíkový atom NH₂ skupiny se podílí na vodíkové vazbě ke kyslíku, druhý interaguje s fluorem aniontu (obrázek 2.22). Kromě těchto vodíkových vazeb se zde objevují také slabé interakce fluorových atomů s vodíky vázanými na ferrocen, fenyl a methylen (tabulka 2.21). Ty však mohou mít původ pouze v prostorové blízkosti interagujících atomů.

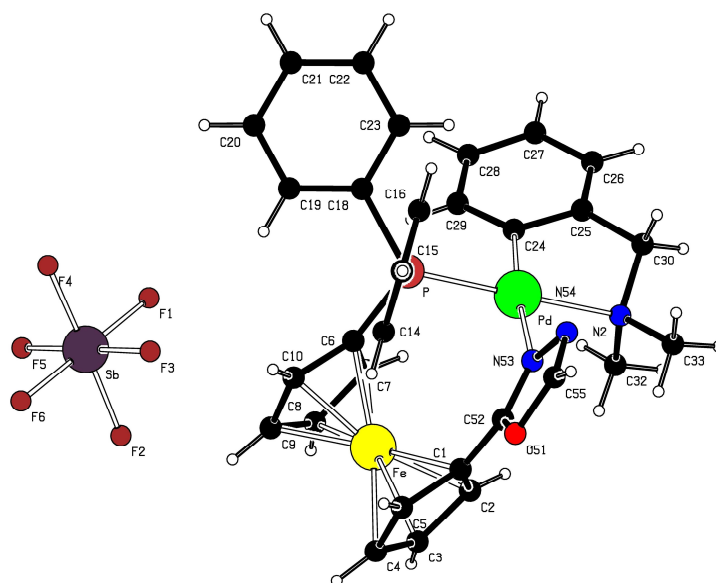


Obrázek 2.22: Uspořádání komplexu **12** pomocí intermolekulárních vodíkových vazeb tvořených mezi vodíkem NH₂ skupiny a kyslíkem a mezi druhým amidovým vodíkem a fluorem protiontu. Pro přehlednost jsou zobrazeny pouze ferrocenové skelety s amidovou funkcí, část koordinačního okolí palladia a [SbF₆]⁻.

Tabulka 2.21: Délky vodíkových vazeb v komplexu **12**.

vodíková vazba	délka (Å)	vodíková vazba	délka (Å)
N1—H1N···O	2.935(3)	C8—H8···F1	3.348(3)
N1—H2N···F4	2.872(3)	C17—H17···F6	3.194(3)
C2—H2···F4	3.308(3)	C30—H30A···F5	3.359(3)
C2—H2···F5	3.266(3)	C32—H32C···O	2.982(3)

Komplex **14** byl krystalizován rozpuštěním v chloroformu a následným převrstvením diethyletherem. Pomalou difúzí za laboratorní teploty po dobu několika dnů byly získány oranžové krystaly. Vybraný krystal měl rozměry 0.46 × 0.37 × 0.18 mm³. Vybraná krystalografická data jsou shrnuta v tabulce 2.19, na obrázku 2.23 je znázorněna struktura molekuly komplexu **14**.



Obrázek 2.23: Struktura molekuly iontového komplexu **14**.

Výsledky rentgenostrukturní analýzy komplexu **14** lze srovnat s příbuzným iontovým komplexem **12**. V komplexu **14** však byla na rozdíl od komplexu **12** prokázána koordinace pomocí atomu dusíku náležejícímu oxadiazolovému kruhu, což má vliv i na geometrické charakteristiky koordinačního okolí palladia. Úhly mezi protilehlými ligandy jsou $174.55(7)^\circ$ pro C24—Pd—N53 a $176.93(4)^\circ$ pro N2—Pd—P, v obou případech zde tedy došlo ke změně úhlu směrem k lineární hodnotě. Úhly svírané sousedními donorovými atomy jsou $95.99(6)^\circ$ pro úhel C24—Pd—P, $88.41(4)^\circ$ pro N53—Pd—P, $94.32(6)^\circ$ pro N53—Pd—N2 a $81.37(7)^\circ$ pro C24—Pd—N2. Vzdálenosti mezi jednotlivými donorovými atomy a palladiem mají hodnoty $2.003(2)$ Å (Pd—C24), $2.125(2)$ Å (Pd—N53), $2.146(2)$ Å (Pd—N2) a $2.2713(5)$ Å (Pd—P).

Odchylka ferrocenového skeletu od cylindrického uspořádání cyklopentadienylových kruhů činí $5.85(5)^\circ$, což je vyšší hodnota než v případě komplexu **12**, ve kterém byl koordinován atom kyslíku. Naopak se tento úhel blíží publikované hodnotě pro komplex, se kterým byl porovnáván též komplex **12** ($6.5(1)^\circ$). Vzdálenosti cyklopentadienylových centroidů od železa jsou $1.653(1)$ Å a $1.655(1)$ Å a svědčí o pravidelnosti uspořádání ferrocenového jádra. Průměrná hodnota mezijaderných vzdáleností železa a jednotlivých uhlíkových atomů kruhů činí $2.0502(2)$ Å, přičemž jednotlivé délky vazeb se pohybují v rozmezí $2.030(2)$ – $2.075(2)$ Å. Tyto údaje jsou velmi podobné hodnotám zjištěným pro komplex **12**, navíc se zde mírně zmenšuje rozpětí meziatomových vzdáleností. Průměrná vazebná délka C—C ve ferrocenu je pro Cp1 $1.422(3)$ Å a pro Cp2 dosahuje hodnoty $1.425(3)$ Å. Cyklopentadienylové kruhy mají téměř přesně zákrytové uspořádání s úhlem

C52—Cg1—Cg2—P pouhých 5.12(5)°, což je v kontrastu s výsledky pro komplex **12**, ve kterém je uspořádání sice také zákrytové, ale úhel dosahuje 62.87(5)°. Substituenty jsou tedy v komplexu **14** drženy v synperiplanárním uspořádání hlavně díky koordinaci oxadiazolu.

Charakteristiky oxadiazolového kruhu je možné srovnat s informacemi publikovanými pro 2-ferrocenyl-1,3,4-oxadiazol.³³ Ve struktuře komplexu **14** dochází k natočení oxadiazolového kruhu tak, že dusíkové atomy směřují nad rovinu cyklopentadienylového kruhu, směrem k železnatému kationtu, zatímco kyslíkový atom je vykloněn pod rovinu (obrázek 2.23). Úhel mezi rovinou tvořenou atomy O51—C52—N53 a rovinou cyklopentadienylového kruhu nesoucího oxadiazol je 36.8(1)°. Takové uspořádání je přesně opačné než v případě citované literatury a je dáno právě chelátovou koordinací. Vazebné délky a úhly v oxadiazolu pro komplex **14** se poměrně dobře shodují s literaturou a jsou uvedeny v tabulce 2.22.

Tabulka 2.22: Vazebné délky a úhly pro komplex **14**.

vazba	délka vazby (Å)	vazba	vazebný úhel (°)
Pd—N53	2.125(2)	C24—Pd—P	95.99(6)
Pd—P	2.2713(5)	N2—Pd—N53	94.32(6)
Pd—N2	2.146(2)	C24—Pd—N2	81.37(7)
Pd—C24	2.002(2)	N53—Pd—P	88.41(4)
Fe1—Cg1 ^a	1.653(1)	C52—O51—C55	102.9(2)
Fe1—Cg2 ^a	1.655(1)	N53—C52—O51	111.1(2)
C1—C52	1.448(3)	N53—C52—C1	130.8(2)
O51—C52	1.351(2)	O51—C52—C1	118.2(2)
O51—C55	1.355(3)	C52—N52—N54	107.6(2)
C52—N53	1.296(2)	C6—P—C18	105.63(8)
N53—N54	1.406(2)	C6—P—C12	108.54(8)
N54—C55	1.281(3)	C18—P—C12	101.05(8)
P1—C6	1.799(2)	dihedrální úhel Cp1, Cp2 ^c	5.85(5)
P1—C12	1.832(2)	dihedrální úhel Cp1 a {Ox} ^c	36.8(1)
P1—C18	1.824(2)		

^a Cg1 je centroid cyklopentadienylového kruhu nesoucího oxadiazolovou funkci, Cg2 je centroid cyklopentadienylového kruhu s fosfinovou funkcí.

^b Průměrná hodnota.

^c Definice rovin: Cp1 = C101—C105, Cp2 = C106—C110, Ox = {O51 C52 N53 N54 C55}.

Ve struktuře komplexu **14** se nevyskytují klasické vodíkové vazby, pouze se zde objevuje slabá interakce některých atomů kationtu s fluorovými atomy aniontu. Tato interakce je však pravděpodobně způsobená opět spíše prostorovou blízkostí vazebných partnerů. V tabulce 2.23 jsou shrnuty meziatomové vzdálenosti pro tyto vazby.

Tabulka 2.23: Délky vodíkových vazeb v komplexu **14**.

vodíková vazba	délka (Å)	vodíková vazba	délka (Å)
C2—H2···F4	3.176(3)	C19—H19···F1	3.377(2)
C3—H3···F6	3.199(2)	C26—H26···F4	3.174(3)
C9—H9···F2	3.052(3)	C33—H33C···F5	3.059(2)
C15—H15···F2	3.283(3)	C55—H55···F6	3.051(2)

V tabulkách 2.24–2.29 jsou srovnány relevantní délky vazeb a úhly pro vybrané sloučeniny.

Tabulka 2.24: Srovnání vazebných délek pro amid **5** a hydrazid **6**.

amid 5		hydrazid 6	
vazba	délka (Å)	vazba	délka (Å)
O1—C111	1.255(9)	O—C11	1.237(2)
O2—C211	1.245(9)		
O3—C311	1.27(9)		
O4—C411	1.25(1)		
N1—C111	1.33(1)	N1—C11	1.337(2)
N2—C211	1.33(1)		
N3—C311	1.34(1)		
N4—C411	1.36(1)		
		N1—N2	1.413(2)

Tabulka 2.25: Srovnání vazebných délek pro komplex **9** a **10**.

komplex 9		komplex 10	
vazba	délka (Å)	vazba	délka (Å)
Pd1—Cl1	2.2830(7)	Pd—Cl	2.301(2)
Pd2—Cl2	2.2859(7)		
Pd1—P1	2.3461(7)	Pd—P	2.358(2)
Pd2—P2	2.3292(7)		
O1—C111	1.234(4)	O—C11	1.240(7)
O2—C211	1.238(4)		
N1—C111	1.342(4)	N1—C11	1.316(8)
N2—C211	1.331(4)		
		N1—N2	1.439(7)

Tabulka 2.26: Srovnání vazebných délek pro komplex **12** a **14**.

komplex 12		komplex 14	
vazba	délka (Å)	vazba	délka (Å)
Pd—C24	2.000(2)	Pd—C24	2.0024(18)
Pd—N2	2.1407(17)	Pd—N2	2.1455(16)
Pd—O	2.1825(14)	Pd—N53	2.1248(15)
Pd—P	2.2656(5)	Pd—P	2.2713(5)
O—C11	1.263(3)	O51—C52	1.351(2)
		O51—C55	1.355(3)
N1—C11	1.329(3)	C52—N53	1.296(2)
		N53—N54	1.406(2)
		N54—C55	1.281(3)

Tabulka 2.27: Srovnání vazebných úhlů pro amid **5** a hydrazid **6**.

amid 5		hydrazid 6	
vazba	úhel (°)	vazba	úhel (°)
C106—P1—C112	101.6(4)	C6—P—C12	100.44(7)
C206—P2—C212	99.7(4)		
C306—P3—C312	101.4(4)		
C406—P4—C412	101.3(4)		
C106—P1—C118	101(4)	C6—P—C18	104.12(7)
C206—P2—C218	106.2(4)		
C306—P3—C318	98.9(4)		
C406—P4—C418	105.1(4)		
C112—P1—C118	104.1(4)	C12—P—C18	100.81(7)
C212—P2—C218	101.8(4)		
C312—P3—C318	102.9(4)		
C412—P4—C418	99.2(4)		
O1—C111—N1	119.9(8)	O—C11—N1	121.39(16)
O2—C211—N2	121(9)		
O3—C311—N3	119.6(8)		
O4—C411—N4	120.2(8)		
O1—C111—C101	120.1(7)	O—C11—C1	122.07(15)
O2—C211—C201	121.4(8)		
O3—C311—C301	122.4(8)		
O4—C411—C401	121.8(8)		
N1—C111—C101	120(7)	N1—C11—C1	116.53(14)
N2—C211—C201	117.4(7)		
N3—C311—C301	118(7)		
N4—C411—C401	118(7)		
		C11—N1—N2	121.14(14)

Tabulka 2.28: Srovnání vazebných úhlů pro komplex **9** a **10**.

komplex 9		komplex 10	
vazba	úhel (°)	vazba	úhel (°)
Cl1—Pd1—Cl1	180.00(7)	Cl—Pd—Cl	180
Cl2—Pd2—Cl2	180.00(4)		
P1—Pd1—P1	180.00(3)	P—Pd—P	180
P2—Pd2—P2	180.000(1)		
Cl1—Pd1—P1	86.70(3)	Cl—Pd—P	95.07(6)
Cl2—Pd2—P2	87.08(3)		
Cl1—Pd1—P1	93.30(3)	Cl—Pd—P	84.93(6)
Cl2—Pd2—P2	92.92(3)		
C106—P1—C112	102.75(13)	C6—P—C12	103.1(3)
C206—P2—C212	104.39(13)		
C106—P1—C118	101.46(13)	C6—P—C18	103.4(3)
C206—P2—C218	100.80(13)		
C112—P1—C118	103.83(13)	C12—P—C18	104.8(3)
C212—P2—C218	105.18(13)		
C106—P1—Pd1	119.05(9)	C6—P—Pd	118.5(2)
C206—P2—Pd2	120.57(10)		
C112—P1—Pd1	111.61(9)	C12—P—Pd	109.9(2)
C212—P2—Pd2	106.69(9)		
C118—P1—Pd1	116.21(9)	C18—P—Pd	115.7(2)
C218—P2—Pd2	117.62(9)		
O1—C111—N1	122.2(3)	O—C11—N1	121.8(6)
O2—C211—N2	122.2(3)		
O1—C111—C101	120.0(3)	O—C11—C1	122.5(5)
O2—C211—C201	120.7(3)		
N1—C111—C101	117.7(3)	N1—C11—C1	115.6(5)
N2—C211—C201	117.1(3)		
		C11—N1—N2	121.3(5)

Tabulka 2.29: Srovnání vazebných úhlů pro komplex **12** a **14**.

komplex 12		komplex 14	
vazba	úhel (°)	vazba	úhel (°)
C24—Pd—O	169.72(7)	C24—Pd—N53	174.55(7)
N2—Pd—P	173.34(5)	N2—Pd—P	176.93(4)
C24—Pd—N2	81.23(8)	C24—Pd—N2	81.37(7)
N2—Pd—O	88.78(6)	N2—Pd—N53	94.32(6)
C24—Pd—P	92.25(6)	C24—Pd—P	95.99(6)
O—Pd—P	97.79(4)	N53—Pd—P	88.41(4)
C6—P—Pd	116.00(7)	C6—P—Pd	105.71(6)
C12—P—Pd	115.41(7)	C12—P—Pd	112.94(6)
C18—P—Pd	111.69(8)	C18—P—Pd	122.27(6)
C11—O—Pd	135.33(14)	C52—N53—Pd	132.12(13)
		N54—N53—Pd	118.53(11)
C29—C24—Pd	130.80(17)	C29—C24—Pd	131.56(14)
C25—C24—Pd	111.32(15)	C25—C24—Pd	110.60(14)
C6—P—C12	101.74(10)	C6—P—C12	108.54(8)
C6—P—C18	102.83(10)	C6—P—C18	105.63(8)
C12—P—C18	107.96(10)	C12—P—C18	101.05(8)
O—C11—N1	119.7(2)	O51—C55—N54	113.98(19)
O—C11—C1	123.02(19)	O51—C52—C1	118.15(16)
N1—C11—C1	117.3(2)	N53—C52—C1	130.75(17)
		C52—O51—C55	102.93(15)
		N53—C52—O51	111.10(17)
		C52—N53—N54	107.64(15)
		C55—N54—N53	104.35(17)

3. Shrnutí

Cílem předkládané diplomové práce byla syntéza nových ligandů – primárního amidu **5** a hydrazidu **6** – odvozených od 1'-(difenylfosfino)ferrocen-1-karboxylové kyseliny (Hdpf) a jejich další syntetické využití při přípravě heterocyklických derivátů a komplexních sloučenin.

Syntéza zamýšleného primárního amidu **5** nemohla být provedena běžně užívanou cestou vedoucí přes acylhalogenid, neboť při tomto postupu by došlo k nežádoucí oxidaci přítomné fosfinové skupiny. Tomu by sice bylo možné zabránit chráněním této funkce, významně by se tím však zvýšil počet syntetických kroků a snížil celkový výtěžek reakce. Proto byla zvolena alternativní cesta vedoucí přes acylbenzotriazolový derivát, která poskytla žádaný produkt ve velmi dobrém výtěžku.

V případě hydrazidu **6** je reakce popsána v literatuře (tj. reakce methylesteru s hydrazinem) sice synteticky možná a vede k definovanému produktu, nicméně konverze methylesteru na hydrazid je poměrně nízká. Proto byl i pro syntézu hydrazidu použit již zmíněný acylbenzotriazol a z něj připravený hydrazid byl izolován ve vynikajícím výtěžku a dobré čistotě.

Hydrazid sloužil pro další přípravu nových heterocyklických sloučenin, jmenovitě oxadiazolu **7** a pyrazolu **8**. Ligandy **5** a **6** byly dále použity pro syntézu série komplexů s palladiem jako centrálním atomem. Byly připraveny komplexy **9** a **10** s uspořádáním *trans*-[PdCl₂L₂] (L = **5**, **6**), navíc byl syntetizován komplex **11** obsahující kromě amidu **5** také chelátový ligand s dusíkovým a uhlíkovým (náležejícím fenylu) donorovým atomem. Odtržením chloridového aniontu z komplexu **11** bylo docíleno koordinace amidového kyslíku k centrálnímu atomu za vzniku dalšího chelátového kruhu (komplex **12**).

Koordinační vlastnosti oxadiazolu **7** byly studovány při syntéze komplexu **13** a od něj odvozeného komplexu **14** s chelátově vázaným ferrocenovým derivátem. V tomto případě byla potvrzena koordinace pomocí atomu dusíku nacházejícího se blíže ferrocenovému skeletu.

Všechny nově syntetizované látky byly charakterizovány dostupnými fyzikálně-chemickými metodami. Pro ligandy **5**, **6** a **7**, veškeré komplexy s prvními dvěma zmíněnými ligandy a také pro komplex **14** byla zjištěna struktura v pevném stavu pomocí difrakce rentgenového záření na monokrystalu. Zvýšená pozornost byla přitom kladena na výskyt a charakter vodíkových můstků vyskytujících se ve strukturách díky přítomnosti polárních funkčních skupin.

4. Experimentální část

4.1 Obecná část

4.1.1 Použité chemikálie

Při syntézách byla používána rozpouštědla od firmy Penta (tetrahydrofuran, CHCl_3 , CH_2Cl_2 , pentan, hexan, diethylether, benzen, toluen, acetonitril, methanol, ethanol, ethylacetát, kyselina octová). Tetrahydrofuran, diethylether a hexan byly před použitím sušeny sodíkem a následně destilovány v atmosféře argonu od kovového draslíku a benzofenonu. Methanol byl destilován z roztoku MeONa připraveného rozpuštěním kovového Na v methanolu. TMEDA byl destilován od kovového sodíku. Toluen byl sušen stáním nad sodíkem. Chloroform byl sušen stáním nad K_2CO_3 . Pentan-2,4-dion byl před použitím čerstvě destilován. Komplexy $[\text{PdCl}_2(\text{COD})]^{49}$ a di- μ -chloro-bis{2-[(dimethylamino- κ N)methyl]fenyl- κ C¹}dipalladnatý komplex⁵⁰ byly připraveny v naší laboratoři podle literatury. Ostatní chemikálie byly produkty firem Sigma-Aldrich a Lach-Ner (*n*-butyllithium, fenyllithium, ferrocen, dichlorfenylfosfin, *N*-(4-tolylsulfonyl)-*N*-methylnitrosamid, pyridin, methansulfonylchlorid, triethylamin, NH_4OH , $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, triethyl-orthoformiát) 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. Rezonanční 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 **3–16** byly rozetřeny v parafinovém oleji a měřeny na průchod (mezi KBr destičkami).

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. Hmotnostní spektra EI nízkého rozlišení byla měřena na spektrometru Q-Tof Micro firmy Waters. Spektra EI MS vysokého rozlišení byla měřena na spektrometru Waters GCT Premier.

Rentgenová difrakce

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), při teplotě 150(2) K. Bylo použito záření $\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) monochromatizované grafitovým monochromátorem. Data byla analyzována pomocí softwaru difraktometu.

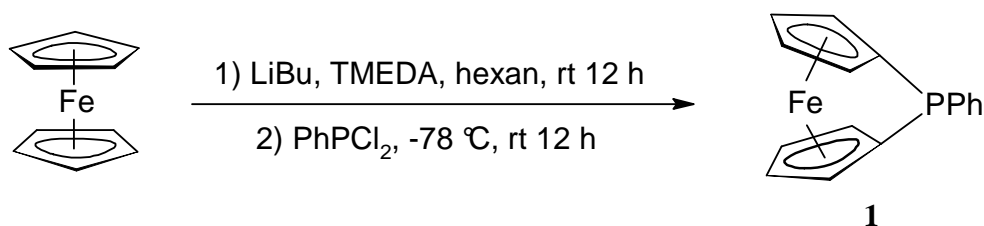
Struktury byly řešeny přímými metodami (SIR97)⁵¹ a upřesnění struktury (polohy atomů, teplotní faktory) bylo provedeno metodou nejmenších čtverců na F^2 (SHELXL97).⁵² Amid **5** a komplex **11** krystalizují jako solváty s neuspořádaným ve struktuře. Příspěvek molekul rozpouštědla byl numericky odečten procedurou SQUEEZE, která je součástí programu PLATON⁵³. Všechny nevodíkové atomy byly upřesněny s anizotropními teplotními faktory. Amidové vodíky látky **5** byly afixovány do geometrických poloh. Hydrazidové vodíky v **6**, **10** a **11** byly identifikovány na mapách rozdílových elektronových hustot a teplotní parametr byl upřesněn v idealizované poloze s $U_{\text{iso}}(\text{H})$ rovným 1.2-násobku $U_{\text{eq}}(\text{N})$ dusíkových atomů na které jsou vázány. Amidové vodíky komplexů **9** a **12** byly identifikovány na mapách rozdílových elektronových hustot a volně izotropicky upřesněny.

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.⁵³

4.2 Syntetická část

4.2.1 Syntéza Hdpf

Syntéza 1-fenyl-1-fosfa[1]ferrocenofanu (**1**)



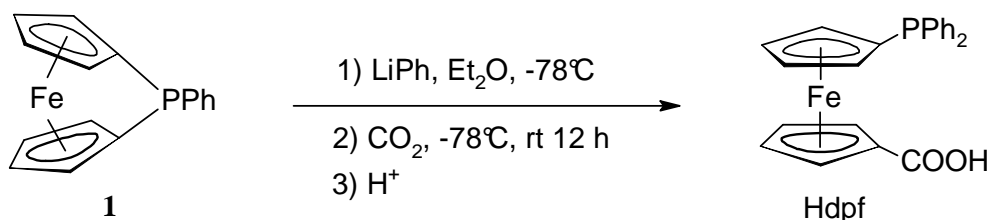
Do trojhrdlé baňky o objemu 500 ml bylo naváženo 9.3 g (50.0 mmol) ferrocenu a po vložení magnetického míchadla byla baňka propláchnuta argonem a uzavřena septem. Do baňky bylo přidáno 250 ml hexanu (čištěn destilací od K/Ph₂CO v atmosféře Ar) a následně 18 ml (120 mmol) *N,N,N',N'*-tetramethyl-1,2-diaminoethanu čerstvě destilovaného od draslíku. Nakonec bylo po částech přidáno 48 ml 2.5 M roztoku *n*-butyllithia v hexanu (120 mmol), což vedlo k úplnému rozpuštění ferrocenu a ke vzniku červené směsi. Směs byla míchána po dobu jedné hodiny při laboratorní teplotě a poté ponechána v klidu stát přes noc.

Druhý den byla dlouhou oboustrannou injekční jehlou odsáta z reakční směsi kapalná fáze a k pevné fázi bylo přidáno 250 ml suchého hexanu (čištěn destilací od K/Ph₂CO v atmosféře argonu). Reakční baňka byla vychlazena v lázni suchý led/ethanol na teplotu -78 °C a za míchání bylo postupně přikapáno 5.5 ml (40.5 mmol) dichlorfenylfosfinu. Směs byla míchána po dobu 30 minut za chlazení a poté přes noc za laboratorní teploty.

Další den byla reakce ukončena přidávkem 50 ml destilované vody a směs byla míchána dvě hodiny. Po této době byla vínově červená organická fáze přelita do dělicí nálevky a spodní vodná fáze byla promyta hexanem. Organická fáze byla vytřepána destilovanou vodou, dvakrát nasyceným vodným roztokem NaCl a sušena v Erlenmeyerově baňce po dobu 2 hodin nad bezvodým MgSO₄. Po odfiltrování sušidla byla na rotační vakuové odparce odpařena rozpouštědla za vzniku 4.6 g pevného ferrocenofanu, což odpovídá 32% výtěžku na výchozí ferrocen. Produkt byl charakterizován pomocí ¹H a ³¹P NMR spektroskopie a ihned použit pro přípravu Hdpf.

Charakterizace: ^1H NMR (CDCl_3): δ 4.41 (m, 4 H, fc), 4.48 (m, 2 H, fc), 4.66 (m, 2 H, fc), 7.29–7.70 (m, 5 H, Ph). ^{31}P NMR (CDCl_3): δ +11.1 (s). Data odpovídají literatuře.¹¹

Syntéza 1'-(difenylofosfino)ferrocen-1-karboxylové kyseliny (Hdpf)

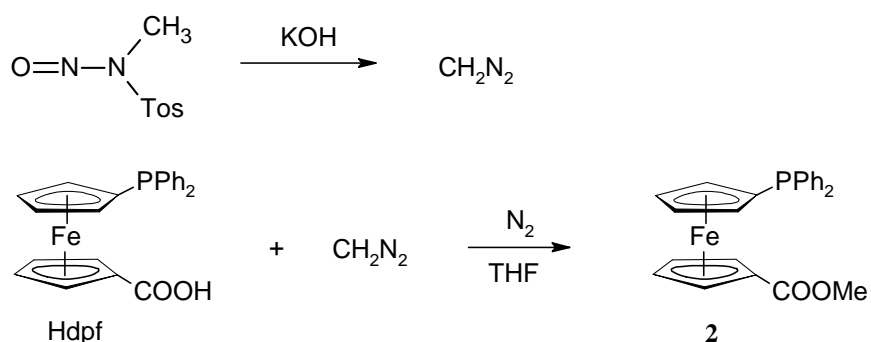


Do dvojhrdlé baňky o objemu 500 ml obsahující 4.6 g (15.8 mmol) 1-fenyl-1-fosfa[1]ferrocenofanu (**1**) bylo vloženo magnetické míchadlo, baňka byla propláchnuta argonem a uzavřena septem. K pevnému reaktantu bylo injekční stříkačkou přidáno 150 ml bezvodého diethyletheru (čištěn destilací od $\text{K/Ph}_2\text{CO}$ v atmosféře argonu), reakční směs byla vychlazena v lázni suchý led/ethanol na teplotu -78°C a postupně bylo přidáno 22 ml 1.8 M fenyllithia v dibutyletheru (40 mmol). Roztok byl míchán ještě 30 minut za chlazení a poté 30 minut při laboratorní teplotě, přičemž došlo ke změně barvy roztoku na hnědou. Po uplynutí této doby byla směs opět vychlazena na -78°C a nalita na nadbytek čerstvě drceného suchého ledu, což vedlo ke vzniku žluté sraženiny soli Li dpf . Baňka byla opatřena bublačkou a ponechána stát při laboratorní do druhého dne.

Žlutá směs byla převedena do dělicí nálevky a třikrát vytřepána 30 ml pětiprocentního vodného roztoku NaOH . Spodní červená vodná fáze byla oddělena od fáze organické pomocí extrakce diethyletherem a spojené vodné extrakty byly okyseleny koncentrovanou kyselinou fosforečnou na pH ca. 1 (podle univerzálního pH papírku). Tím došlo k vyloučení hnědé sraženiny surového produktu. Směs byla vychlazena přidáním ledu, ztuhlá sraženina byla odsáta na Büchnerově nálevce a třikrát promyta jednaprocentním roztokem H_3PO_4 . Poté byl surový produkt krystalizován z horké zředěné kyseliny octové (ca. 80%) za vzniku krátkých oranžovočervených jehlic. Ty byly odsáty na Büchnerově nálevce, promyty desetiprocentním roztokem kyseliny octové a destilovanou vodou a sušeny ve vakuovém exsikátoru nad NaOH . Bylo izolováno 4.33 g oranžovočervené krystalické látky, což odpovídá 66% výtěžku na výchozí fenyl-1-fosfa[1]ferrocenofan.

Charakterizace: ^1H NMR (CDCl_3): δ 4.17 (zdánlivý q, $J' = 1.8$ Hz, 2 H, fc), 4.33 (zdánlivý t, $J' = 2.1$ Hz, 2 H, fc), 4.45 (zdánlivý t, $J' = 2.1$ Hz, 2 H, fc), 4.74 (zdánlivý t, $J' = 2.1$ Hz, 2 H, fc), 7.29–7.39 (m, 10 H, Ph). ^{31}P NMR (CDCl_3): δ -18.1 (s). Data odpovídají literatuře.¹³

4.2.2 Syntéza methylesteru kyseliny 1'-(difenylfosfino)ferrocen-1-karboxylové (**2**)

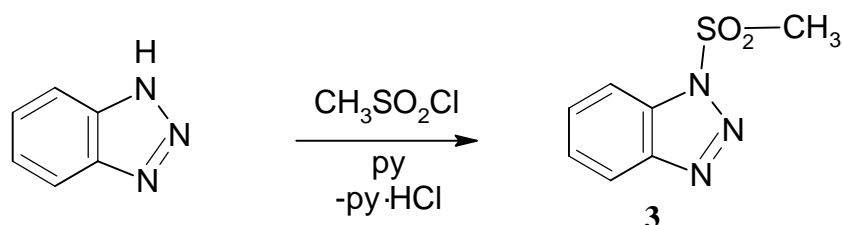


Nejprve byl připraven etherický roztok diazomethanu.³¹ Do 100 ml jednohrdlé baňky bylo naváženo 2.36 g (11 mmol) *N*-(4-tolylsulfonyl)-*N*-methylnitrosamidu, navážka byla rozpuštěna ve 40 ml diethyletheru a vloženo magnetické míchadlo. Baňka byla umístěna do ledové lázně a za míchání byl postupně přidán roztok 0.42 g (7.8 mmol) hydroxidu draselného ve 14 ml ethanolu. Ledová lázeň byla nahrazena horkou vodou a vzniklý diazomethan s etherem byl vydestilován do ledem chlazené baňky.

Mezitím bylo v jednohrdlé 250 ml baňce rozpuštěno 2.28 g (5.5 mmol) 1'-(difenylfosfino)ferrocen-1-karboxylové kyseliny ve 40 ml tetrahydrofuranu. Do vzniklého roztoku byl postupně přidán nadestilovaný diazomethan a směs byla za míchání ponechána stát po dobu jedné hodiny, dokud neskončil vývoj dusíku. Ze směsi byla na rotační vakuové odparce odpařena všechna rozpouštědla, surový produkt byl rozpuštěn ve směsi dichlormethan/methanol (10/1, v/v) a čištěn filtrací přes krátký sloupec silikagelu. Tím došlo k odstranění nezreagované kyseliny. Po odpaření rozpouštědel byl produkt rozpuštěn ve 150 ml horkého methanolu, bylo přidáno 150 ml horké vody a produkt byl krystalizován pomalým ochlazením směsi na laboratorní teplotu. Vyloučené oranžové šupinovité krystaly byly na fritě promyty hexanem a sušeny ve vakuovém exsikátoru. Bylo tak připraveno 1.85 g (79 %) methylesteru kyseliny 1'-(difenylfosfino)ferrocen-1-karboxylové ve formě oranžových šupinek.

Charakterizace: ^1H NMR (CDCl_3): δ 3.76 (s, 3 H, CH_3), 4.13 (zdánlivý q, 2 H, fc), 4.27 (zdánlivý t, 2 H, fc), 4.39 (zdánlivý t, 2 H, fc), 4.71 (zdánlivý t, 2 H, fc), 7.30–7.38 (m, 10 H, PPh_2). ^{31}P NMR (CDCl_3): δ -17.31 (s). Data odpovídají literatuře.¹¹

4.2.3 Syntéza 1-(methansulfonyl)-1,2,3-benzotriazolu (**3**)



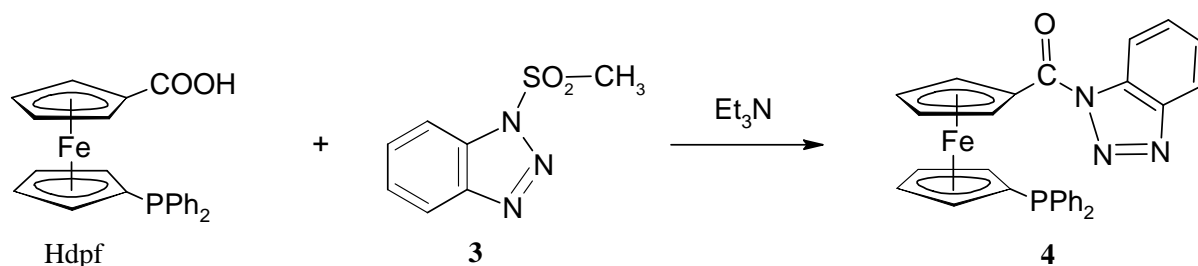
Do 250ml baňky s magnetickým míchadlem bylo naváženo 11.9 g (0.10 mol) 1,2,3-benzotriazolu, baňka byla opatřena přikapávací nálevkou a propláchnuta argonem. Následně bylo injekční stříkačkou přidáno 12.0 g (0.16 mol) pyridinu a směs byla rozpuštěna ve 120 ml suchého toluenu (sušen stáním nad Na). Z přikapávací nálevky byl za chlazení v ledové lázni po kapkách přidán roztok methansulfonylchloridu (0.12 mol, 9.3 ml) ve 30 ml toluenu. Poté byla směs ponechána míchat přes noc (18 h) za laboratorní teploty.

Vzniklý pevný podíl byl rozpuštěn přidáním 100 ml vody a 150 ml AcOEt. Směs byla protřepána, organická fáze byla oddělena a promyta nasyceným vodným roztokem NaCl a potom vysušena stáním nad bezvodným MgSO_4 . Po odfiltrování sušidla byla odpařena veškerá rozpouštědla. Surový produkt byl rozpuštěn v horkém benzenu a vzniklý roztok krystalizován pomalým ochlazením na teplotu 4 °C. Vyloučený pevný podíl byl odsát, promyt benzenem a vysušen ve vakuu. Matečný loup po první krystalizaci byl odpařen a pevný podíl znovu krystalizován z benzenu stejným postupem. Celkový výtěžek: 17.8 g (91%) bílé krystalické látky **3**.

Charakterizace: ^1H NMR (CDCl_3): δ 3.52 (s, 3 H, CH_3), 7.52–7.56 (m, 1 H, C_6H_4), 7.67–7.71 (m, 1 H, C_6H_4), 8.02 (td, $J_{\text{HH}} = 8.4, 1.0$ Hz, 1 H, C_6H_4), 8.16 (td, $J_{\text{HH}} = 8.4, 1.0$ Hz, 1 H, C_6H_4). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): δ 42.88 (s, 1 C, CH_3), 111.98 (s, 1 C, CH v C_6H_4), 120.68 (s, 1 C, CH v C_6H_4), 126.09 (s, 1 C, CH v C_6H_4), 130.54 (s, 1 C, CH v C_6H_4), 131.71 (s, 1 C, C_{ipso} v C_6H_4), 145.26 (s, 1 C, C_{ipso} v C_6H_4). Poznámka: V původní publikaci⁵⁴ bylo NMR spektrum měřeno v odlišném rozpouštědle (DMSO), proto přímé srovnání není možné. IR (nujol, cm^{-1}): 3025 w, 2723 w, 2312 w, 1796 w, 1607 m, 1589 m, 1334 w, 1310 m, 1274 m,

1236 m, 1182 s, 1153 m, 1128 w, 1075 m, 1039 w, 1012 w, 998 m, 945 s, 912 s, 782 w, 767 s, 750 s, 652 s, 622 w, 558 s, 531 s, 510 s, 478 m, 421 m.

4.2.4 Syntéza 1-(1'-(difenyfosfino)ferrocen-1-karbonyl)-1,2,3-benzotriazolu (**4**)



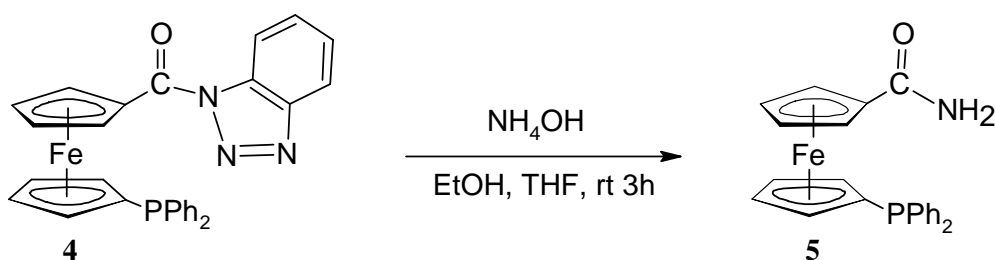
Do dvojhrdlé baňky bylo naváženo 0.789 g (4.0 mmol) 1-(methylsulfonyl)-1,2,3-benzotriazolu (**3**) a 1.66 g (4.0 mmol) 1'-(difenyfosfino)ferrocen-1-karboxylové kyseliny a dále přidáno 0.61 g (6.0 mmol) triethylaminu. Po vložení magnetického míchadla byla baňka propláchnuta argonem a uzavřena septem. Směs byla rozpuštěna v 25 ml bezvodého THF (sušen destilací od K/Ph₂CO v atmosféře argonu) a vzniklý červenohnědý roztok byl zahříván pod zpětným chladičem přes noc.

Směs byla ochlazená na laboratorní teplotu a na vakuové odparce bylo odpařeno rozpouštědlo. Odparek byl rozpuštěn v 25 ml chloroformu a v dělicí nálevce extrahován vodou. Organická fáze byla sušena nad bezvodým MgSO₄ a po filtraci z ní bylo na vakuové odparce odpařeno rozpouštědlo. Surový produkt byl čištěn filtrací přes krátký sloupec silikagelu v dichlormethanu. Odpařením rozpouštědla vzniklo 1.66 g červeného produktu **4** což odpovídá 81% výtěžku.

Charakterizace: ¹H NMR (CDCl₃): δ 4.16 (zdánlivý q, *J*' = 1.8 Hz, 2 H, fc), 4.42 (zdánlivý t, *J*' = 1.8 Hz, 2 H, fc), 4.58 (zdánlivý t, *J*' = 2.0 Hz, 2 H, fc), 5.44 (zdánlivý t, *J*' = 2.1 Hz, 2 H, fc), 7.27–7.35 (m, 10 H, PPh₂), 7.49–7.54 (m, 1 H, CH Bt (Bt = benzotriazolyl)), 7.63–7.68 (m, 1 H, CH Bt), 8.14 (td, *J*_{HH} = 8.3, 1.0 Hz, 1 H, Bt), 8.35 (td, *J*_{HH} = 8.3, 1.0 Hz, 1 H, Bt). ³¹P{¹H} NMR (CDCl₃): δ -17.9 (s). ¹³C{¹H} NMR (CDCl₃): δ 71.76 (s, 1C, C_{ipso} fc), 73.50 (d, *J*_{PC} = 4 Hz, 2 C, CH fc), 73.92 (s, 2 C, CH fc), 74.70 (s, 2 C, CH fc), 74.84 (s, 2 C, CH fc), 79.16 (d, ¹*J*_{PC} = 10 Hz, 1 C, C_{ipso} fc), 114.99 (s, 1 C, CH Bt), 119.97 (s, 1 C, CH Bt), 125.95 (s, 1 C, CH Bt), 128.24 (d, ³*J*_{PC} = 7 Hz, 4 C, CH_m PPh₂), 128.71 (s, 2 C, CH_p PPh₂), 130.02 (s, 1 C, CH Bt), 132.12 (s, 1 C, C_{ipso} Bt), 133.42 (d, ²*J*_{PC} = 20 Hz, 4 C, CH_o PPh₂), 138.17 (d, ¹*J*_{PC}

= 10 Hz, 2 C, C_{ipso} PPh₂), 145.47 (s, 1 C, C_{ipso} Bt), 169.92 (s, 1 C, C=O). IR (nujol, cm⁻¹): 1683 s, 1320 w, 1304 w, 1286 m, 1258 m, 1233 w, 1152 m, 1132 w, 1060 m, 1041 w, 1026 m, 1002 m, 950 s, 912 w, 824 s, 739 s, 694 s, 567 m, 543 m, 486 s, 447 m, 429 m. EI MS: *m/z* (relativní zastoupení) 515 (4, M⁺), 489 (8), 488 (27), 487 (100, [M - N₂]⁺), 486 (22), 485 (14), 411 (5), 410 (17), 398 (12), 397 (47, [Ph₂PfcCO]⁺), 395 (5), 369 (7), 364 (10), 363 (40), 362 (8), 361 (6), 350 (6), 321 (13, [C₅H₄PPh₂FeO]⁺), 319 (7), 306 (12), 305 (68, [C₅H₄PPh₂Fe]⁺), 304 (13), 303 (15), 302 (5), 285 (5), 227 (12), 226 (12, [C₁₁H₇PFe]⁺), 215 (5), 183 (15, [PPh₂ - 2H]⁺), 171 (37), 170 (22), 154 (6), 133 (6), 128 (5), 121 (5), 115 (6), 56 (12). HR MS (ESI): vypočteno pro C₂₉H₂₃⁵⁶FeN₃OP ([M + H]⁺) 516.0923, nalezeno 516.0923.

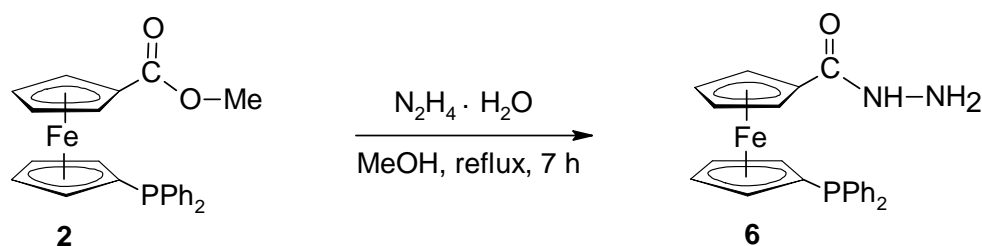
4.2.5 Syntéza 1'-(difenylfosfino)ferrocen-1-karboxamidu (5)



Do jednohrdlé baňky bylo naváženo 1.61 g (3.12 mmol) *N*-(1'-(difenylfosfino)ferrocen-1-karbonyl)-1,2,3-benzotriazolu (4) a vloženo magnetické míchadlo. Baňka byla propláchnuta argonem a uzavřena septem. Látka byla rozpuštěna ve směsi 6 ml absolutního EtOH a 12 ml THF (sušen destilací od K/Ph₂CO v atmosféře argonu). Následně bylo přidáno 6 ml 25% vodného roztoku amoniaku (ca. 54 mmol) a směs byla ponechána míchat po dobu 3 hodin při laboratorní teplotě. Její barva se přitom změnila z červené na oranžovou. Po odpaření rozpouštědel byl odparek rozpuštěn v AcOEt a vzniklý roztok dvakrát extrahován 25 ml 2M roztoku NaOH. Spojené organické fáze byly sušeny nad bezvodým MgSO₄ a po odfiltrování sušidla bylo na vakuové odparce odpařeno rozpouštědlo. Surový amid byl čištěn filtrací přes krátký sloupec silikagelu v soustavě CH₂Cl₂/MeOH (10/1, v/v) a po najímání pásu produktu byla odpařena rozpouštědla. Látka byla rozpuštěna v 10 ml AcOEt a vzniklý roztok byl převrstven hexanem. Krystalizace pomalou difúzí probíhala při laboratorní teplotě po dobu několika dnů. Bylo izolováno 1.03 g (72%) oranžové krystalické látky ve formě solvátu 5·0.5AcOEt.

Charakterizace: ^1H NMR (CDCl_3): δ 4.11 (zdánlivý q, $J' = 1.8$ Hz, 2 H, fc), 4.27 (zdánlivý t, $J' = 2.0$ Hz, 2 H, fc), 4.46 (zdánlivý t, $J' = 1.8$ Hz, 2 H, fc), 4.58 (zdánlivý t, $J' = 2.0$ Hz, 2 H, fc), 5.47 (s, 2 H, NH_2), 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 69.95 (s, 2 C, CH fc), 71.99 (s, 2 C, CH fc), 73.05 (d, $^3J_{\text{PC}} = 2$ Hz, 2 C, CH fc), 74.60 (d, $^2J_{\text{PC}} = 14$ Hz, 2 C, CH fc), 75.23 (s, 1 C, C_{ipso} fc), 128.35 (d, $^3J_{\text{PC}} = 7$ Hz, 4 C, CH_m PPh_2), 128.87 (s, 2 C, CH_p PPh_2), 133.50 (d, $^2J_{\text{PC}} = 19$ Hz, 4 C, CH_o PPh_2), 138.21 (d, $^1J_{\text{PC}} = 7$ Hz, 2 C, C_{ipso} PPh_2), 172.35 (s, 1 C, C=O). Signál C_{ipso} fc je pravděpodobně překryt signálem rozpouštědla. Elementární analýza vypočtená pro $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{PFeON}\cdot 0.5\text{AcOEt}$: C 65.66%, H 5.29%, N 3.06%, nalezená: C 65.81%, H 5.09%, N 2.95%. EI MS: m/z (relativní zastoupení) 414 (28), 413 (100, M^+), 412 (10, $[\text{M} - \text{H}]^+$), 395 (17, $[\text{M} - \text{H}_2\text{O}]^+$), 386 (9, $[\text{Ph}_2\text{PfcOH}]^+$), 322 (12), 321 (30, $[\text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{FeO}]^+$), 305 (8, $[\text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{Fe}]^+$), 227 (5), 226 (14, $[\text{C}_{11}\text{H}_7\text{PFe}]^+$), 201 (4, $[\text{Ph}_2\text{PO}]^+$), 183 (9, $[\text{PPh}_2 - 2\text{H}]^+$), 171 (23), 170 (24), 164 (18), 146 (7), 115 (7), 80 (10), 72 (11), 56 (14). HR MS (ED): vypočteno pro $\text{C}_{23}\text{H}_{20}^{56}\text{FeNOP}$ (M^+) 413.0632, nalezeno 413.0639. ESI+ MS: m/z 436 ($[\text{L} + \text{Na}]^+$), 452 ($[\text{LK}]^+ / [\text{LNaO}]^+$). IR (nujol, cm^{-1}): 3483 m, 3430–3250 w, 3250–3100 m, 1737 m, 1644 s, 1607 s, 1436 w, 1351 m, 1339 m, 1308 w, 1236 w, 1181 w, 1159 m, 1114 w, 1090 m, 1068 w, 1027 m, 999 w, 910 w, 890 w, 849 w, 823 m, 781 m, 741 s, 695 s, 635 m, 584 w, 541 m, 515 w, 498 s, 467 w, 452 m, 417 w.

4.2.6 Syntéza 1'-(difenylfosfino)ferrocen-1-karbohydrazidu (**6**) z esteru **2**

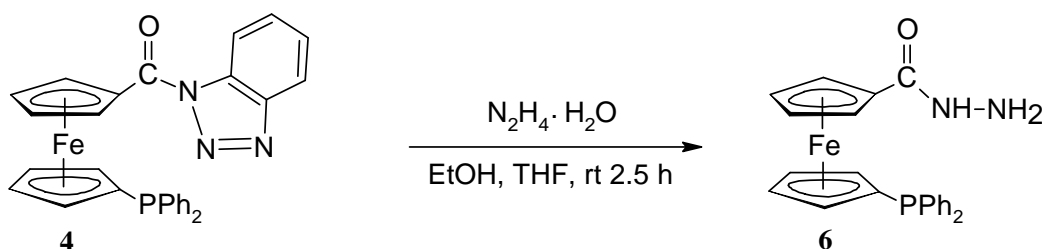


Do dvojhrdlé baňky bylo naváženo 412 mg (1.0 mmol) methylesteru Hdpf (**2**) a vloženo magnetické míchadlo. Baňka byla propláchnuta argonem a uzavřena septem. Navážka byla za horka rozpuštěna ve 12 ml methanolu (sušen destilací od Na v atmosféře argonu) a injekční stříkačkou bylo přidáno 2.5 ml $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ (52 mmol). Směs byla na olejové lázni zahřívána na reflux pod zpětným chladičem po dobu 7 hodin. Do směsi byla přidána voda (cca. 10 ml), což vedlo ke vzniku oranžové sraženiny. Po odpaření organického rozpouštědla na rotační vakuové odparce a ochlazení směsi na 4 °C byla sraženina odfiltrována na fritě, promyta

vodou a sušena vakuově. Surový produkt byl čištěn chromatografií na sloupci silikagelu v soustavě CH₂Cl₂/MeOH (10/1, v/v). Oddělily se celkem dva pásy, jako první byl eluován pás náležející výchozí nezreagované látce, kterou je takto možno regenerovat v čistém stavu, druhý pás patřil produktu. Bylo izolováno 197 mg (46%) oranžové látky (**6**) ve formě sraženiny. Výtěžnost reakce s uvažováním nezreagovaného reaktantu je 86%.

Charakterizace: ¹H NMR (CDCl₃): δ 3.94 (s, 2 H, NH₂), 4.10 (zdánlivý q, *J* = 1.8 Hz, 2 H, fc), 4.25 (zdánlivý t, *J* = 1.8 Hz, 2 H, fc), 4.43 (zdánlivý t, *J* = 2.0 Hz, 2 H, fc), 4.57 (zdánlivý t, *J* = 2.0 Hz, 2 H, fc), 6.97 (s, 1 H, NH), 7.31–7.39 (m, 10 H, PPh₂). ³¹P{¹H} NMR (CDCl₃): δ –17.2 (s). ¹³C{¹H} NMR (CDCl₃): δ 69.15 (s, 2 C, CH fc), 71.70 (s, 2 C, CH fc), 72.78 (d, ³*J*_{PC} = 4 Hz, 2 C, CH fc), 74.31 (d, ²*J*_{PC} = 14 Hz, 2 C, CH fc), 74.72 (s, 1 C, C_{ipso} fc), 77.66 (d, ¹*J*_{PC} = 7 Hz, 1 C, C_{ipso} fc), 128.29 (d, ³*J*_{PC} = 7 Hz, 4 C, CH_m PPh₂), 128.80 (s, 2 C, CH_p PPh₂), 133.46 (d, ²*J*_{PC} = 20 Hz, 4 C, CH_o PPh₂), 138.32 (d, ¹*J*_{PC} = 9 Hz, 2 C, C_{ipso} PPh₂), 171.18 (s, 1 C, C=O). Elementární analýza vypočtená pro C₂₃H₂₁PFeON₂: C 64.50%, H 4.94%, N 6.54%, nalezená: C 64.43%, H 4.97%, N 6.49%. EI MS: *m/z* (relativní zastoupení) 429 (8), 428 (27, M⁺), 413 (43), 412 (100, [M – NH₂]⁺), 411 (27), 396 (7), 395 (25, [M – NH₂OH]⁺), 322 (14), 321 (61, [C₅H₄PPh₂FeO]⁺), 319 (7), 306 (7), 305 (35, [C₅H₄PPh₂Fe]⁺), 304 (8), 227 (9), 226 (13, [C₁₁H₇PFe]⁺), 202 (8), 201 (51, [Ph₂PO]⁺), 183 (13, [PPh₂ – 2H]⁺), 171 (27), 170 (20), 56 (9). HR MS (EI): vypočteno pro C₂₃H₂₁⁵⁶FeN₂OP (M⁺) 428.0741, nalezeno 428.0735. ESI+ MS: *m/z* 429 ([L + H]⁺), 451 ([L + Na]⁺), 467 ([L + K]⁺/[L + NaO]⁺). ESI– MS: *m/z* 427 ([L – H][–]). IR (nujol, cm^{–1}): 3296 s, 1622 s, 1520 m, 1316 m, 1227 w, 1263 m, 1119 w, 1031 m, 968 m, 926 w, 835 m, 826 m, 744 s, 697 m, 671 w, 590 w, 569 w, 535 w, 521 w, 499 m, 446 s, 409 w.

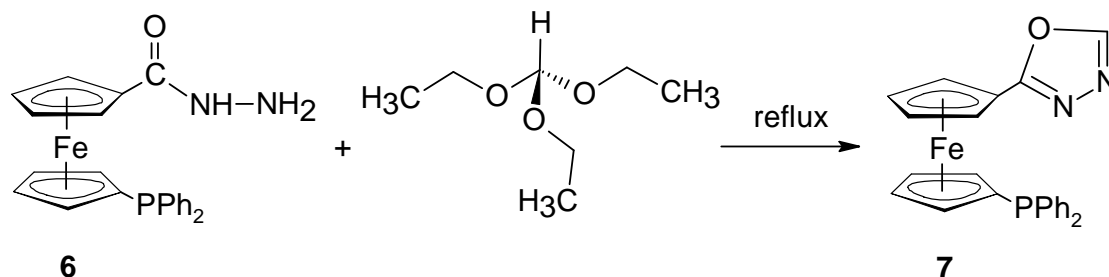
4.2.7 Syntéza 1'-(difenylofosfino)ferrocen-1-karbohydrazidu (**6**) z triazolylového derivátu **4**



Do jednohrdlé baňky bylo naváženo 1.22 g (2.37 mmol) *N*-(1'-(difenylofosfino)ferrocen-1-karbonyl)-1,2,3-benzotriazolu (**4**). Po vložení magnetického míchadla byla baňka propláchnuta argonem a uzavřena septem. Reaktant byl rozpuštěn ve směsi 4.5 ml EtOH a 11 ml THF (sušen destilací od K/Ph₂CO v atmosféře argonu). Injekční stříkačkou bylo do roztoku vpraveno 2.3 ml N₂H₄·H₂O (47 mmol) a směs byla ponechána míchat po dobu 3.5 hodiny při laboratorní teplotě. Byla pozorována změna zbarvení roztoku z tmavě červené na oranžovou. Na vakuové odparce byla odpařena rozpouštědla, odparek byl rozpuštěn v AcOEt a vzniklý roztok byl dvakrát extrahován 25 ml 2M roztoku NaOH. Organický podíl byl sušen nad bezvodým MgSO₄. Po odfiltrování sušidla bylo na vakuové odparce odpařeno veškeré rozpouštědlo a surový hydrazid byl čištěn chromatografií na sloupci silikagelu v soustavě CH₂Cl₂/MeOH (10/1, v/v). Po odpaření byla látka krystalizována rozpuštěním v AcOEt a následným převrstvením vzniklého roztoku hexanem. Krystalizace probíhala pomalou difúzí při laboratorní teplotě po několik dnů. Bylo získáno 975 mg (96%) oranžové krystalické látky (**6**).

Charakterizace: Data byla identická s daty pro produkt získaný z Medpf.

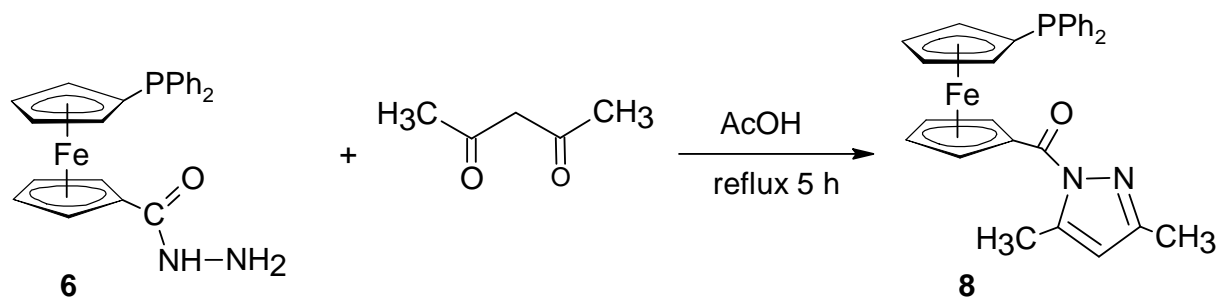
4.2.8 Syntéza 2-[1'-(difenylfosfino)ferrocen-1-yl]-1,3,4-oxadiazolu (7)



Do jednohrdlé baňky opatřené magnetickým míchadlem bylo naváženo 107 mg (0.25 mmol) hydrazidu **6** a navážka byla suspendována v 3.5 ml (21 mmol) triethyl-orthoformiátu. Směs byla ponořena do ultrazvukové lázně a sonikována po dobu 5 minut. Baňka byla opatřena zpětným chladičem, aparatura byla propláchnuta argonem a zahřívána na teplotu 140 °C (teplota lázně) po dobu 5 hodin. Během této doby došlo nejprve ke vzniku oranžového roztoku a postupně také k vyloučení černého rozkladného produktu. Na rotační vakuové odparce bylo odpařeno rozpouštědlo a látka byla rozpuštěna v dichlormethanu, který byl následně také odpařen. Surový produkt byl čištěn pomocí chromatografie na sloupci silikagelu v soustavě dichlormethan/methanol (20/1, v/v). Pás obsahující produkt byl najímán, odpařen do sucha. Bylo izolováno 85.3 mg (78%) oranžové pevné látky.

Charakterizace: ^1H NMR (CDCl_3): δ 4.11 (zdánlivý q, $J' = 1.8$ Hz, 2 H, fc), 4.34 (zdánlivý t, $J' = 1.8$ Hz, 2 H, fc), 4.37 (zdánlivý t, $J' = 1.9$ Hz, 2 H, fc), 4.87 (zdánlivý t, $J' = 1.9$ Hz, 2 H, fc), 7.31–7.37 (m, 10 H, PPh_2), 8.31 (s, 1 H, OCHN). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): δ -17.4 (s). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): δ 66.76 (s, 1 C, C_{ipso} fc), 69.09 (s, 2 C, CH fc), 72.28 (d, $^3J_{\text{PC}} = 1$ Hz, 2 C, CH fc), 72.81 (d, $^3J_{\text{PC}} = 4$ Hz, 2 C, CH fc), 74.28 (d, $^2J_{\text{PC}} = 14$ Hz 2 C, CH fc), 78.64 (d, $^1J_{\text{PC}} = 9$ Hz, 1 C, C_{ipso} fc), 128.27 (d, $^3J_{\text{PC}} = 7$ Hz, 4 C, CH_m PPh_2), 128.71 (s, 2 C, CH_p PPh_2), 133.46 (d, $^2J_{\text{PC}} = 20$ Hz, 4 C, CH_o PPh_2), 138.33 (d, $^1J_{\text{PC}} = 10$ Hz, 2 C, C_{ipso} PPh_2), 151.93 (s, 1 C, CH C_2HON_2), 166.53 (s, 1 C, C_{ipso} C_2HON_2). Elementární analýza vypočtená pro $\text{C}_{24}\text{H}_{19}\text{PFeON}_2$: C 65.77%, H 4.37%, N 6.39%, nalezená: C 65.84%, H 4.42%, N 6.13%. HR MS (ESI): vypočteno pro $\text{C}_{24}\text{H}_{20}^{56}\text{FeN}_2\text{OP}$ ($[\text{M} + \text{H}]^+$) 439.0657, nalezeno 439.0657. ESI+ MS: m/z 461 ($[\text{L} + \text{Na}]^+$), 477 ($[\text{L} + \text{K}]^+$). IR (nujol, cm^{-1}): 3110 w, 3090 w, 3070 w, 1593 s, 1570 w, 1507 s, 1435 m, 1310 m, 1234 w, 1197 m, 1182 w, 1163 m, 1120 s, 1089 w, 1071 w, 1033 w, 1025 s, 999 w, 955 m, 918 w, 882 m, 854 w, 824 s, 750 s, 738 w, 700 s, 648 s, 636 w, 618 w, 569 m, 535 w, 522 w, 497 s, 453 m, 441 w, 416 m.

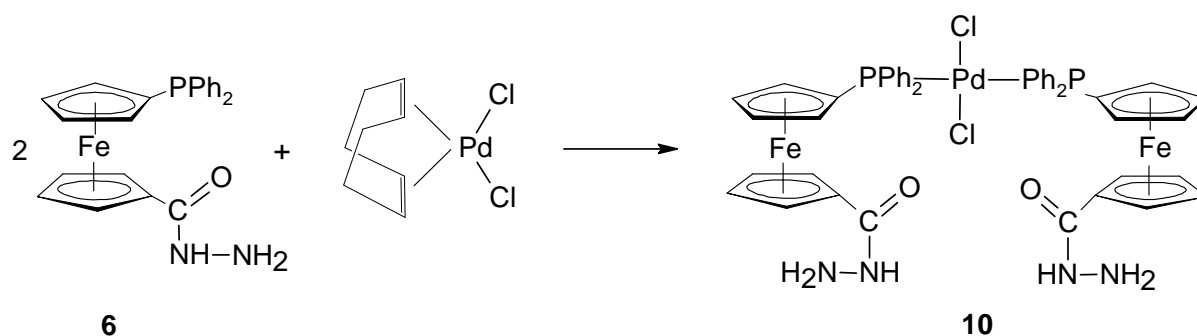
4.2.9 Syntéza 1-[1'-(difenylfosfino)-1-ferrocenyl]-3,5-dimethyl-1,2-pyrazolu (**8**)



Do baňky bylo naváženo 428 mg (1 mmol) hydrazidu **6**, a vloženo magnetické míchadlo. Baňka byla opatřena zpětným chladičem a propláchnuta argonem. Navážka byla rozpuštěna v 10 ml ethanolu, byl přidán 1 ml (10 mmol) čerstvě destilovaného pentan-2,4-dionu a 0.5 ml koncentrované octové kyseliny. Směs byla zahřívána pod zpětným chladičem na reflux po dobu 5 hodin, přičemž došlo ke vzniku červeného zbarvení roztoku. Po ochlazení na laboratorní teplotu bylo na rotační vakuové odparce odpařeno rozpouštědlo, směs byla zředěna vodou a extrahována dichlormethanem. Organická fáze byla promyta nasyceným vodným roztokem NaHCO₃ a sušena stáním nad MgSO₄. Po odpaření rozpouštědla byl surový produkt čištěn chromatografií na sloupci silikagelu v soustavě CH₂Cl₂/MeOH (10/1, v/v) a následně ještě v soustavě CH₂Cl₂/MeOH (20/1, v/v). Čistý produkt v podobě červené tuhnutí hmoty byl získán odpařením rozpouštědel. Bylo izolováno 464 mg pyrazolu **8**·0.2CH₂Cl₂, což odpovídá 91% výtěžku.

Charakterizace: ¹H NMR (CDCl₃): δ 2.26 (s, 3 H, CH₃), 2.57 (d, *J* = 1.0 Hz, 3 H, CH₃), 4.11 (zdánlivý q, *J*' = 1.8 Hz, 2 H, fc), 4.38 (zdánlivý t, *J*' = 1.8 Hz, 2 H, fc), 4.40 (zdánlivý t, *J*' = 2.0 Hz, 2 H, fc), 5.26 (zdánlivý t, *J*' = 2.0 Hz, 2 H, fc), 5.98 (q, *J* = 1.2 Hz, 1 H, CH) 7.28–7.35 (m, 10 H, PPh₂). ³¹P{¹H} NMR (CDCl₃): δ -17.4 (s). ¹³C{¹H} NMR (CDCl₃): δ 13.93 (s, 1 C, CH₃), 14.66 (s, 1 C, CH₃), 73.41 (d, ³*J*_{PC} = 4 Hz, 2 C, CH fc), 73.57 (d, ³*J*_{PC} = 2 Hz, 2 C, CH fc), 73.78 (s, 1 C, C_{ipso} fc), 74.29 (s, 2 C, CH fc), 74.43 (d, ²*J*_{PC} = 14 Hz, 2 C, CH fc), 78.18 (d, ¹*J*_{PC} = 9 Hz, 1 C, C_{ipso} fc), 110.37 (s, 1 C, CH N₂C₃H), 128.17 (d, ³*J*_{PC} = 7 Hz, 4 C, CH_m PPh₂), 128.58 (s, 2 C, CH_p PPh₂), 133.44 (d, ²*J*_{PC} = 20 Hz, 4 C, CH_o PPh₂), 138.54 (d, ¹*J*_{PC} = 10 Hz, 2 C, C_{ipso} PPh₂), 144.35 (s, 1 C, C_{ipso} N₂C₃H), 151.12 (s, 1 C, C_{ipso} N₂C₃H), 170.92 (s, 1 C, C=O). Elementární analýza vypočtená pro C₂₈H₂₅PFeON₂·0.2CH₂Cl₂: C 66.50%, H 5.03%, N 5.50%, nalezená: C 66.54%, H 5.01%, N 5.14%. HR MS (EI): vypočteno pro C₂₈H₂₅⁵⁶FeN₂OPNa (M⁺) 515.0946, nalezeno 515.0945. ESI+ MS: *m/z* 515 ([L

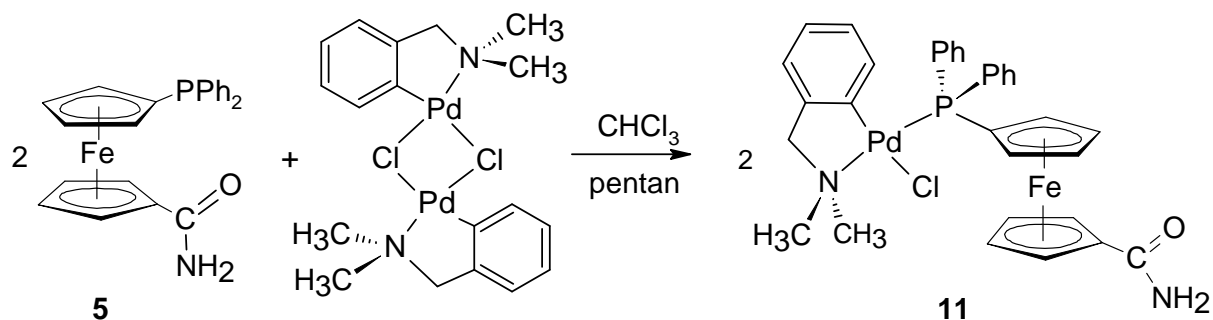
4.2.11 Syntéza *trans*-bis[1'-(difenylfosfino-κP)-1-karbamohydrazylferrocen]-dichloro-palladnatého komplexu (**10**)



Ve zkumavce bylo rozpuštěno 14.3 mg (0.05 mmol) $\text{PdCl}_2(\text{COD})$ v CHCl_3 (2 ml). Vzniklý roztok byl převrstven roztokem 42.8 mg (0.1 mmol) **6** v ethanolu (2 ml). Produkt byl ponechán krystalizovat difúzí za laboratorní teploty několik dnů. Byly získány červené krystaly, které byly odsáty na fritě, promyty ethanolem a hexanem a následně sušeny vakuově. Bylo izolováno 33.5 mg (57%) krystalického produktu jako solvátu **10**·1.2 CHCl_3 .

Charakterizace: Vzhledem k nerozpustnosti komplexu v běžných rozpouštědlech nebyla měřena NMR spektra. Elementární analýza vypočtená pro $\text{C}_{46}\text{H}_{42}\text{P}_2\text{Fe}_2\text{O}_2\text{N}_4\text{PdCl}_2 \cdot 1.2\text{CHCl}_3$: C 48.16%, H 3.76%, N 4.76%, nalezená: C 47.99%, H 3.77%, N 4.60%. ESI+ MS: m/z 533 ($[\text{LPd}]^+$), 961 ($[\text{M} - \text{Cl} - \text{HCl}]^+$). IR (nujol, cm^{-1}): 3330 w, 3310 w, 3240 w, 3204 w, 3080 w, 3050 w, 1650 s, 1626 w, 1520 s, 1436 m, 1313 s, 1228 w, 1195 w, 1164 m, 1134 w, 1098 s, 1061 w, 1039 s, 1027 s, 999 w, 965 m, 918 w, 876 w, 847 m, 828 m, 742 s, 710 w, 693 s, 624 m, 593 w, 567 w, 547 m, 518 s, 503 m, 483 m, 467 m, 455 m, 438 m.

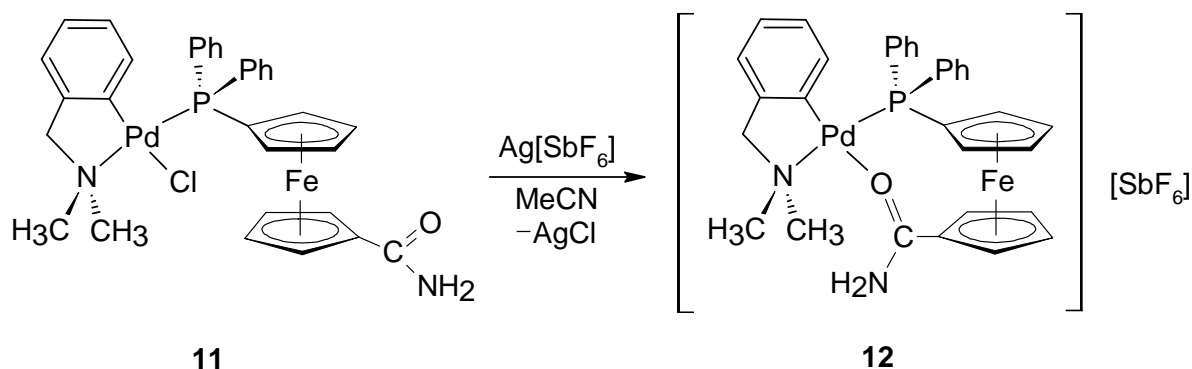
4.2.12 Syntéza chloro-{[(2-dimethylamino- κN)methyl]fenyl- κC^1 }-[1'-(difenylfosfino)- κP]-1-karbamoylferrocen]palladnatého komplexu (**11**)



Do zkumavky bylo naváženo 45.7 mg (0.10 mmol) **5**·0.5AcOEt a 27.6 mg (0.050 mmol) di- μ -chloro-bis{2-[(dimethylamino- κN)methyl]fenyl- κC^1 }dipalladnatého komplexu. Pevné reaktanty byly rozpuštěny v 10 ml dichlormethanu. Vzniklý roztok byl míchán po dobu 30 minut a následně byl komplex **11** sražen pentanem za vzniku nejprve jemné sraženiny, která se následně sbalila. Vylučování produktu bylo podpořeno ochlazením směsi na teplotu 4 °C a stáním přes noc. Sraženina byla odsáta na fritě, promyta pentanem a sušena ve vakuovém exsikatoru. Takto bylo získáno 68.5 mg oranžové sraženiny, což odpovídá 94% výtěžku látky **11**·0.5CH₂Cl₂.

Charakterizace: ¹H NMR (CDCl₃): δ 2.86 (d, ⁴J_{PH} = 2.4 Hz, 6 H, CH₃), 4.13 (d, ⁴J_{PH} = 1.7 Hz, 2 H, NCH₂), 4.45–4.49 (m, 4 H, fc), 4.70 (zdánlivý t, J' = 2.0 Hz, 2 H, fc), 5.04 (zdánlivý t, J' = 2.0 Hz, 2 H, fc), 5.37 (s, 1 H, NH₂), 6.23–6.28 (m, 1 H, C₆H₄), 6.37 (dt, J_{HH} = 7.7, 1.6 Hz, 1 H, C₆H₄), 6.60 (s, 1 H, NH₂), 6.81 (dt, J_{HH} = 7.3, 1.1 Hz, 1 H, C₆H₄), 7.00 (dd, J_{HH} = 7.5, 1.6 Hz, 1 H, C₆H₄), 7.29–7.35 (m, 4 H, Ph), 7.37–7.43 (m, 2 H, Ph), 7.54–7.61 (m, 4 H, Ph). ³¹P{¹H} NMR (CDCl₃): δ +32.4 (s). Elementární analýza vypočtená pro C₃₂H₃₂N₂PdClPFeO·0.5CH₂Cl₂: C 53.34%, H 4.55%, N 3.83%, nalezená C 53.42%, 4.57%, 3.64%. ESI+ MS: m/z 653 [M – Cl]⁺. IR (nujol, cm⁻¹): 3510–3250 w, 3240–3130 w, 1655 s, 1604 s, 1164 m, 1099 m, 1028 m, 844 m, 743 s, 695 m, 505 w.

4.2.13 Syntéza hexafluoroantimoničnanu $\{[(2\text{-dimethylamino-}\kappa\text{N})\text{methyl}] \text{fenyl-}\kappa\text{C}^1\}\text{-}[1'\text{-}(\text{difenyfosfino-}\kappa\text{P})\text{-1-(karbamoyl-}\kappa\text{O})\text{ferrocen}] \text{palladnatého (12)}$

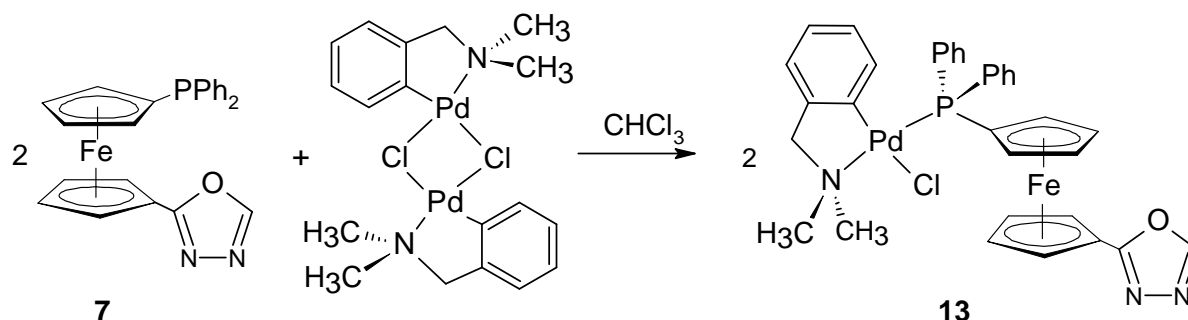


Látka **11** byla připravena *in situ*. V baňce bylo rozpuštěno 45.7 mg (0.10 mmol) **5**·0.5AcOEt a 27.6 mg (0.050 mmol) di- μ -chloro-bis{2-[(dimethylamino- κ N)metyl]fenyl- κ C¹}dipalladnatého komplexu v 8 ml MeCN (sušen destilací od K v atmosféře Ar). Baňka byla vypláchnuta argonem, uzavřena septem a směs byla ponechána míchat při laboratorní teplotě po dobu 30 minut. Poté byl injekční stříkačkou přidán roztok 34.4 mg (0.10 mmol) Ag[SbF₆] ve 2 ml MeCN, přičemž byl pozorován vznik bílé sraženiny AgCl. Směs byla míchána dalších 30 minut ve tmě a následně filtrována přes teflonový filtr. Vzniklý roztok byl odpařen na vakuové odparce dosucha. Surový produkt byl rozpuštěn v CH₂Cl₂ (3 ml) a převrstven diethyletherem. Krystalizací za laboratorní teploty po dobu několika dní byly získány krystaly, které byly odsáty na fritě, promyty diethyletherem a pentanem a sušeny ve vakuovém exsikátoru. Bylo získáno 64 mg (72%) oranžovočervených krystalů.

Charakterizace: ¹H NMR (CD₂Cl₂): δ 2.77 (d, ⁴J_{PH} = 3 Hz, 6 H, CH₃), 4.11 (zdánlivý q, *J*' = 1.6 Hz, 2 H, fc), 4.13 (d, ⁴J_{PH} = 2.2 Hz, 2 H, NCH₂), 4.65–4.68 (m, 4 H, fc), 5.38 (zdánlivý t, *J*' = 2.0 Hz, 2 H, fc), 6.12 (s, 1 H, NH₂), 6.27 (dt, *J*_{HH} = 6.6, 1.2 Hz, 1 H, C₆H₄), 6.35–6.41 (m, 1 H, C₆H₄), 6.63 (s, 1 H, NH₂), 6.86 (dt, *J*_{HH} = 7.3, 1.1 Hz, 1 H, C₆H₄), 7.00–7.03 (m, 1 H, C₆H₄), 7.38–7.44 (m, 4 H, Ph), 7.47–7.52 (m, 2 H, Ph), 7.70–7.76 (m, 4 H, Ph). ³¹P{¹H} NMR (CDCl₃): δ +29.9 (s). Elementární analýza vypočtená pro C₃₂H₃₂FePON₂PdSbF₆: C 43.20%, H 3.63%, N 3.15%, nalezená C 43.08%, H 3.62%, N 3.05%. ESI+ MS: *m/z* 653 ([L^{NC}Pd(Ph₂PfcCONH₂)⁺]. IR (nujol, cm⁻¹): 3414 m, 3338 m, 3280–3160 m, 3120 w, 3093 w, 3043 w, 1655 s, 1568 s, 1437 w, 1393 w, 1337 w, 1306 m, 1220 w, 1186 m, 1169 s, 1099 s,

1073 w, 1047 m, 1025 s, 997 m, 977 w, 916 w, 892 w, 856 s, 843 m, 818 s, 770 m, 750 s, 738 s, 695 s, 664 s, 643 s, 616 w, 564 m, 539 s, 522 s, 507 s, 484 m, 472 w, 457 w, 442 s.

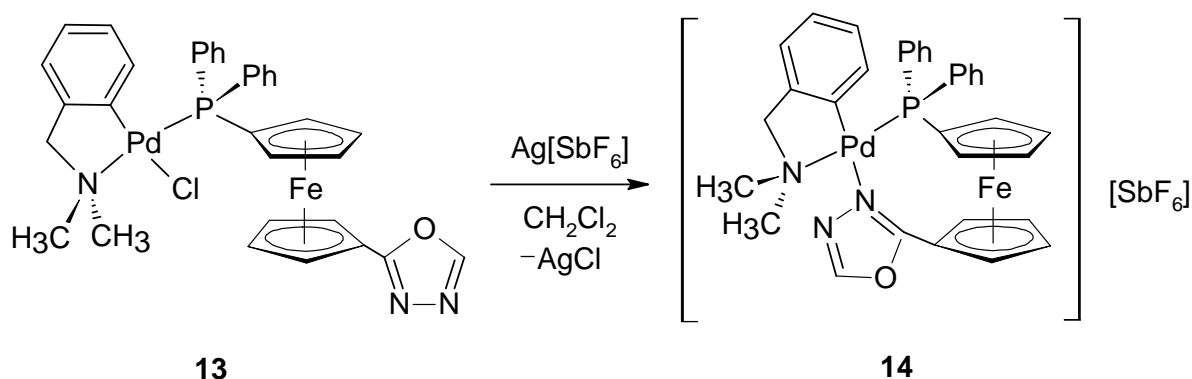
4.2.14 Syntéza chloro-{[(2-dimethylamino- κN)methyl]fenyl- κC^1 }-[1'-(difenylfosfino)- κP]-1-(1,3,4-oxadiazol-2-yl)ferrocen]palladnatého komplexu (**13**)



Do baňky bylo naváženo 43.8 mg (0.1 mmol) oxadiazolu **7** a 27.6 mg (0.050 mmol) di- μ -chloro-bis{2-[(dimethylamino- κN)methyl]fenyl- κC^1 }dipalladnatého komplexu. Pevné reaktanty byly rozpuštěny v 5 ml dichlormethanu. Vzniklý oranžový roztok byl míchán po dobu 30 minut a poté byl komplex **13** sražen pentanem za vzniku nejprve jemné sraženiny, která se následně sbalila. Vylučování produktu bylo podpořeno ochlazením směsi na teplotu – 17 °C přes noc. Sraženina byla odsáta na fritě, promyta pentanem a sušena ve vakuovém exsikátoru. Takto bylo izolováno 19.6 mg oranžové sraženiny, což odpovídá 27% výtěžku látky **13**.

Charakterizace: 1H NMR ($CDCl_3$): δ 2.89 (d, $^4J_{PH} = 2.8$ Hz, 6 H, CH_3), 4.16 (d, $^4J_{PH} = 2.4$ Hz, 2 H, NCH_2), 4.29–4.30 (m, 2 H, fc), 4.48 (zdánlivý q, $J' = 2.0$ Hz, 2 H, fc), 5.04 (zdánlivý t, $J' = 2.0$ Hz, 2 H, fc), 5.12 (zdánlivý t, $J' = 1.9$ Hz, 2 H, fc), 6.22–6.26 (m, 1 H, C_6H_4), 6.39 (dt, $J_{HH} = 7.5, 1.2$ Hz, 1 H, C_6H_4), 6.84 (dt, $J_{HH} = 7.3, 1.1$ Hz, 1 H, C_6H_4), 7.03 (dd, $J_{HH} = 7.0, 1.5$ Hz, 1 H, C_6H_4), 7.30–7.36 (m, 4 H, Ph), 7.38–7.45 (m, 2 H, Ph), 7.51–7.58 (m, 4 H, Ph), 8.32 (s, 1 H, $OCHN$). $^{31}P\{^1H\}$ NMR ($CDCl_3$): δ +32.5 (s). Elementární analýza vypočtená pro $C_{33}H_{31}FePON_2PdCl$: C 55.49%, H 4.37%, N 5.88%, nalezená C 55.67%, H 4.56%, N 5.60%. ESI+ MS: m/z 678 $[M - Cl]^+$. IR (nujol, cm^{-1}): 3180–3030 w, 1591 s, 1516 m, 11436 m, 1306 m, 1266 w, 1245 w, 1182 w, 1164 s, 1122 w, 1097 s, 1029 s, 993 m, 971 w, 954 m, 864 w, 844 s, 739 s, 695 s, 641 m, 629 m, 568 w, 544 s, 509 s, 478 m, 434 m.

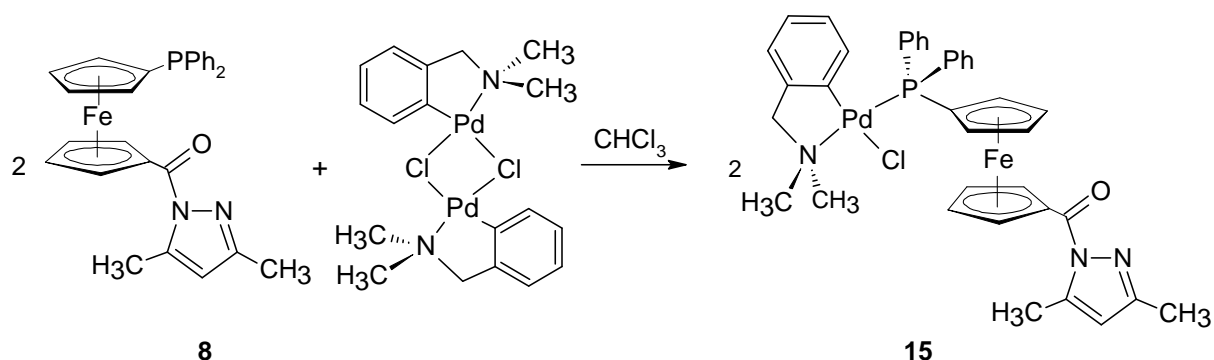
4.2.15 Syntéza hexafluoroantimoničnanu $\{[(2\text{-dimethylamino-}\kappa\text{N})\text{methyl}]\text{fenyl-}\kappa\text{C}^1\}\text{-}[1'\text{-}(\text{difenylfosfino})\text{-}\kappa\text{P}]\text{-}1\text{-}(1,3,4\text{-oxadiazol-}2\text{-yl-}\kappa\text{N}^3)\text{ferrocen}]\text{palladnatého (14)}$



Výchozí komplex **13** byl generován *in situ*. Do baňky bylo vpraveno 21.9 mg (0.05 mmol) oxadiazolu **7** a 13.8 mg (0.025 mmol) di- μ -chloro-bis{2-[(dimethylamino- κ N)methyl]fenyl- κ C¹}dipalladnatého komplexu. Směs byla rozpuštěna ve 2 ml CH₂Cl₂, a vzniklý roztok byl ponechán míchat po dobu 30 minut při laboratorní teplotě. Následně byl injekční stříkačkou přidána suspenze 17.2 mg (0.05 mmol) Ag[SbF₆] v 1 ml CH₂Cl₂, přičemž byl pozorován vznik bílé sraženiny AgCl. Směs byla míchána dalších 30 minut ve tmě a po přidání celitu byla směs filtrována přes teflonový filtr. Na rotační vakuové odparce bylo odpařeno rozpouštědlo. Bylo získáno 46.2 mg oranžové pevné látky v podobě solvátu **14**·0.2CH₂Cl₂ (99%).

Charakterizace: ¹H NMR (50 °C, CDCl₃): δ 2.66 (d, ⁴J_{PH} = 2.7 Hz, 6 H, CH₃), 4.07 (s, 2 H, NCH₂), 4.23 (s, 2 H, fc), 4.70 (s, 2 H, fc), 4.82 (zdánlivý t, J' = 1.9 Hz, 2 H, fc), 5.60 (s, 2 H, fc), 6.32–6.37 (m, 1 H, C₆H₄), 6.37–6.43 (m, 1 H, C₆H₄), 6.87 (dt, J_{HH} = 7.4, 1.1 Hz, 1 H, C₆H₄), 7.04 (dd, J_{HH} = 7.5, 1.4 Hz, 1 H, C₆H₄), 7.32–7.38 (m, 4 H, Ph), 7.40–7.46 (m, 2 H, Ph), 7.64–7.72 (m, 4 H, Ph), 8.34 (s, 1 H, OCHN). ³¹P{¹H} NMR (CDCl₃): δ +28.2 (s). Elementární analýza vypočtená pro C₃₃H₃₁FePON₃PdSbF₆·0.2CH₂Cl₂: C 42.80%, H 3.40%, N 4.51%, nalezená C 43.35%, H 3.53%, N 4.38%. ESI+ MS: m/z 678 [M]⁺. IR (nujol, cm⁻¹): 3150 w, 3110 w, 3050 w, 1584 s, 1530 m, 1438 w, 1313 w, 1243 w, 1166 m, 1131 w, 1098 s, 1028 m, 991 w, 970 m, 844 s, 742 s, 698 s, 659 s, 569 w, 530 w, 508 s, 482 s, 438 w.

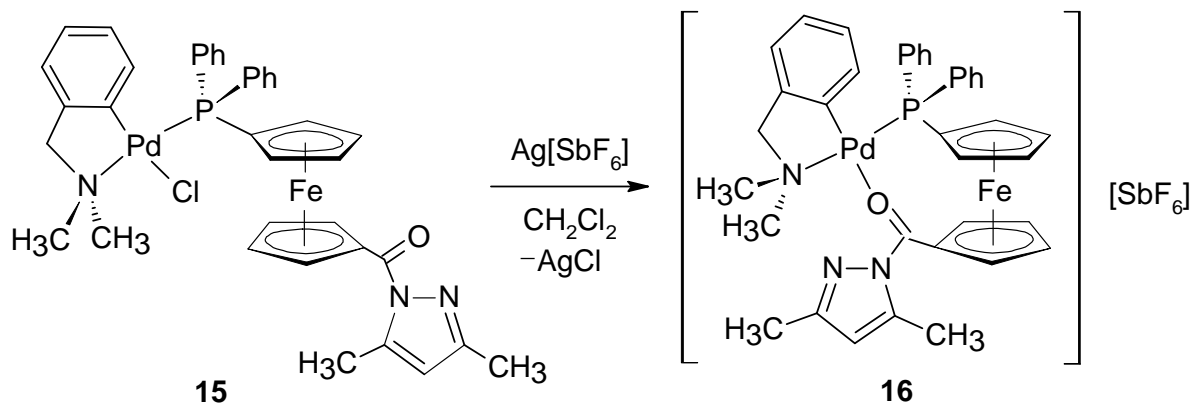
4.2.16 Syntéza chloro-{{(2-dimethylamino-κN)methyl]fenyl-κC¹}-{1-[1'-(difenylfosfino)-1-ferrocenkarbamoyl]-3,5-dimethyl-1,2-pyrazol}palladnatého komplexu (**15**)



Navážka 24.6 mg (0.05 mmol) pyrazolu **8** a 13.8 mg (0.025 mmol) di-μ-chloro-bis{2-[(dimethylamino-κN)methyl]fenyl-κC¹}dipalladnatého komplexu byla rozpuštěna v 3 ml dichlormethanu. Vzniklý oranžový roztok byl míchán po dobu 30 minut a produkt byl izolován odpařením rozpouštědla na rotační vakuové odparce dosucha. Takto bylo získáno 39.8 mg oranžové sraženiny, což odpovídá 97% výtěžku komplexu **15**·0.67C₅H₁₂.

Charakterizace: ¹H NMR (CDCl₃): δ 2.18 (s, 3 H, CH₃ v C₅H₇N₂), 2.54 (d, *J* = 1.0 Hz, 3 H, CH₃ v C₅H₇N₂), 2.87 (d, ⁴*J*_{PH} = 2.7 Hz, 6 H, CH₃), 4.16 (d, ⁴*J*_{PH} = 2.2 Hz, 2 H, NCH₂), 4.36–4.38 (m, 2 H, fc), 4.46 (zdánlivý q, *J*' = 1.9 Hz, 2 H, fc), 5.07 (zdánlivý t, *J*' = 2.0 Hz, 2 H, fc), 5.50 (zdánlivý t, *J*' = 2.0 Hz, 2 H, fc), 5.96 (d, *J* = 1.1 Hz, 1 H, CH v C₅H₇N₂), 6.22–6.26 (m, 1 H, C₆H₄), 6.39 (dt, *J*_{HH} = 7.4, 1.2 Hz, 1 H, C₆H₄), 6.83 (dt, *J*_{HH} = 7.4, 1.2 Hz, 1 H, C₆H₄), 7.02 (dd, *J*_{HH} = 7.4, 1.6 Hz, 1 H, C₆H₄), 7.27–7.33 (m, 4 H, Ph), 7.37–7.43 (m, 2 H, Ph), 7.50–7.59 (m, 4 H, Ph). ³¹P{¹H} NMR (CDCl₃): δ +32.6 (s). Elementární analýza vypočtená pro C₃₇H₃₇FePON₃PdCl·0.67C₅H₁₂: C 59.33%, H 5.56%, N 5.15%, nalezená C 59.23%, H 4.52%, N 4.83%. ESI+ MS: *m/z* 732 [M – Cl]⁺. IR (nujol, cm⁻¹): 3100 w, 3049 w, 1681 s, 1580 m, 1437 w, 1409 w, 1338 s, 1283 m, 1223 w, 1165 m, 1134 w, 1099 m, 1045 m, 993 w, 967 m, 950 w, 845 s, 769 w, 745 s, 695 s, 629 m, 543 m, 523 w, 505 s, 476 m, 440 w, 417 w.

4.2.17 Syntéza hexafluoroantimoničnanu $\{[(2\text{-dimethylamino-}\kappa\text{N})\text{methyl}]\text{fenyl-}\kappa\text{C}^1\}\text{-}\{1\text{-}[1'\text{-}(\text{difenylfosfino})\text{-}1\text{-ferrocenkarbamoyl-}\kappa\text{O}]\text{-}3,5\text{-dimethyl-}1,2\text{-pyrazol}\}$ palladnatého **(16)**



Výchozí komplex **15** byl generován *in situ*. Do baňky bylo naváženo naváženo 24.6 mg (0.05 mmol) pyrazolu **8** a přidáno 13.8 mg (0.025 mmol) di- μ -chloro-bis{2-[(dimethylamino- κ N)methyl]fenyl- κ C¹}dipalladnatého komplexu. Směs byla rozpuštěna ve 2 ml CH₂Cl₂, a vzniklý červený roztok byl míchán po dobu 30 minut při laboratorní teplotě. Následně byl injekční stříkačkou přidán roztok 17.2 mg (0.05 mmol) Ag[SbF₆] v 1 ml CH₂Cl₂, přičemž byl pozorován vznik bílé sraženiny AgCl. Směs byla míchána dalších 30 minut ve tmě a po přidání celitu byla filtrována přes teflonový filtr. Na rotační vakuové odparce bylo odpařeno rozpouštědlo. Takto bylo získáno 47.9 mg červené sraženiny, což odpovídá 99% výtěžku komplexu **16**.

Charakterizace: ¹H NMR (50 °C, CDCl₃): δ 1.90 (s, 3 H, CH₃ v C₅H₇N₂), 2.43 (d, *J* = 2.4 Hz, 3 H, CH₃ v C₅H₇N₂), 2.58 (d, ⁴*J*_{PH} = 2.8 Hz, 6 H, CH₃), 4.16 (s, 2 H, NCH₂), 4.58 (s, 2 H, fc), 4.76 (s, 2 H, fc), 5.12 (s, 4 H, fc), 6.06 (s, 1 H, CH v C₅H₇N₂), 6.20–6.24 (m, 1 H, C₆H₄), 6.34–6.38 (m, 1 H, C₆H₄), 6.84 (dt, *J*_{HH} = 7.4, 1.1 Hz, 1 H, C₆H₄), 7.01 (dd, *J*_{HH} = 7.4, 1.6 Hz, 1 H, C₆H₄), 7.22–7.40 (m, 10 H, Ph). ³¹P{¹H} NMR (CDCl₃): δ +25.7 (s). Elementární analýza vypočtená pro C₃₇H₃₇FePON₃PdSbF₆: C 45.87%, H 3.85%, N 4.34%, nalezená C 46.13%, H 4.09%, N 4.06%. ESI+ MS: *m/z* 732 [M]⁺. IR (nujol, cm⁻¹): 3120 w, 3050 w, 1688 s, 1561 m, 1342 m, 1292 s, 1209 w, 1164 m, 1096 m, 1045 w, 997 w, 843 m, 752 s, 696 m, 659 s, 543 w, 525 m, 489 m.

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. *Ferrocenes: Ligands, Materials and Biomolecules*, ed. P. Štěpnička; Wiley, Chichester, 2008.
 - a) Kapitola 10.4.4: *Ring Opening Polymerization (ROP)*, str. 403–408.
 - b) Kapitola 5.2: *Synthetic Methods for the Preparation of 1,1'-Unsymmetrically Disubstituted Ferrocenes*, str. 178–180.
 - c) Kapitola 1.2: *General Synthetic Routes to Monosubstituted Ferrocenes*, str. 4–6.
 - d) Kapitola 3: *Synthesis, Coordination Chemistry and Catalytic Use of dppf Analogs*, str. 117–140.
 - e) Kapitola 2: *The Coordination and homogeneous Catalytic Chemistry of 1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocene and its Chalcogenide Derivatives*, str. 32–140.
9. L. Cao, M. A. Winnik, I. Manners, *J. Inorg. Organomet. Polym.* **1998**, *8*, 215–224.
10. Manners I., *Pure Appl. Chem.* **1999**, *71*, 1471–1476.
11. A. G. Osborne, R. H. Whiteley, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *193*, 345–357.
12. M. Herberhold, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1837.
13. J. Podlaha, P. Štěpnička, J. Ludvík, I. Císařová, *Organometallics* **1996**, *15*, 543–550.
14. P. Štěpnička, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 3787–3803.
15. *Ferrocenes – Homogenous Catalysis, Organic Synthesis, Materials Science*, eds. A. Togni, T. Hayashi, WCH, Weinheim, 1995.
16. V. Haber, *Koordinační chemie II*, Státní pedagogické nakladatelství, Praha, 1981.
17. R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 3533–3543.
18. A. Bader, E. Lindner, *Coord. Chem. Rev.* **1991**, *108*, 27–110.
19. C. S. Slone, D. A. Weinberger, C. A. Mirkin, *Progr. Inorg. Chem.* **1999**, *48*, 233–350.
20. Z. Weng, S. Teo, T. S. Andy Hor, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 676–684.

21. a) A. Suzuki, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 576, 147–168.
 b) A. R. Martin, Y. Yang, *Acta Chem. Scand.* **1993**, 47, 221–230.
22. N. Miyaura, T. Yanagi, A. Suzuki, *Synth. Commun.* **1981**, 11, 513.
23. J. Kühnert, M. Dušek, J. Demel, H. Lang, P. Štěpnička, *Dalton Trans.* **2007**, 2802–2811.
24. P. Štěpnička, J. Schulz, I. Císařová, K. Fejfarová, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **2007**, 72, 453–467.
25. J. Kühnert, M. Lamač, J. Demel, A. Nicolai, H. Lang, P. Štěpnička, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2008**, 285, 41–47.
26. O. V. Yarishkin, H. W. Ryu, J.–Y. Park, M. S. Yang, S.–G. Hong, K. H. Park, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2008**, 18, 137–140.
27. J. Tauchman, I. Císařová, P. Štěpnička, *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, 4276–4287.
28. P. Štěpnička, J. Demel, J. Čejka, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, 224, 161–169.
29. J. Schulz, A. K. Renfrew, I. Císařová, P. J. Dyson, P. Štěpnička, *Appl. Organomet. Chem.* **2010**, 24, 392–397.
30. R. R Gagne, C. A. Koval, G. C. Lisensky, *Inorg. Chem.* **1980**, 19, 2854–2855.
31. T. Trnka, *Praktikum z organické chemie*, Karolinum, Praha, 1994.
32. A. R. Katritzky H.–Y. He, K. Suzuki, *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 8210–8213.
33. J. Tauchman, J. Trnka, I. Císařová, P. Štěpnička, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **2010**, 75, 1023–1040.
34. S. D. Joshi, H. M. Vagdevi, V. P. Vaidya, G. S. Gadaginamath, *Eur. J. Med. chem.* **2008**, 43, 1989–1996.
35. F. R. Hartley, *The chemistry of platinum and palladium*, Applied Science Publishers, London, 1973.
36. R. M Silverstein, F. X. Webster, D. J. Kiemle, *Spectrometric identification of organic compounds, Seventh ed.*, Wiley, 2005.
37. P. Štěpnička, H. Solařová, M. Lamač, I. Císařová, *J. Organomet. Chem.* **2010**, 695, 2423–2431.
38. H. Friebolin, *Basic One- and Two-Dimensional NMR Spectroscopy, Second, enlarged edition*, VCH, Weinheim, 1993, kapitola 11: *Dynamic NMR Spectroscopy (DNMR)*, str. 287–315.
39. J. Tauchman, I. Císařová, P. Štěpnička, *Organometallics* **2009**, 28, 3288–3302.
40. M. Polášek, P. Štěpnička, *J. Mass Spectrom.* **1998**, 33, 739–749.

41. J. M. Concellón, H. Rodríguez-Solla, C. Concellón, C. Simal, N. Alvaredo, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 3451–3453.
42. M. Horák, D. Papoušek, J. Řeřicha, B. Strauch, J. Štokr, *Infračervená spektra a struktura molekul*, Academia, Praha, 1974.
43. R. Rodríguez, M. Nogueras, J. Cobo, J. N. Low, C. Glidewell, *Acta Cryst.* **2005**, *E61*, o2795–2797.
44. F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry, A Comprehensive Text, Third ed.*, Wiley, 1972.
45. P. Štěpnička, I. Císařová, D. Nižňanský, S. Bakardjieva, *Polyhedron* **2010**, *29*, 134–141.
46. J. Schulz, I. Císařová, P. Štěpnička, *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 2519–2530.
47. P. Štěpnička, J. Podlaha, R. Gyepes, M. Polášek, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *552*, 293–301.
48. J. Tauchman, P. Štěpnička, I. Císařová, *Organometallics* **2009**, *28*, 3288–3302.
49. D. Drew, J. R. Doyle, A. G. Shaver, *Inorg. Synth.* **1972**, *13*, 47–55.
50. A. C. Cope, E. C. Friedrich, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 909.
51. A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, G. L. Casciarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, G. Polidori, R. Spagna, *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 115–119.
52. G. M. Sheldrick, *SHELXL97. Program for Crystal Structure Refinement from Diffraction Data*, Universtiy of Göttingen, Germany, 1997.
53. a) A. L. Spek, *PLATON, A Multipurpose Crystallographic Tool*, Utrecht University, Utrecht, The Netherlands, 2008.
b) A. L. Spek, *J. Appl. Crystallogr.* **2003**, *36*, 7–13.
54. A. R. Katritzky, N. Shobana, J. Pernak, A. S. Afridi, W. Q. Fan, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 7817–7822.