

UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE

Přírodovědecká fakulta

Katedra anorganické chemie

---



Jiří Tauchman

FOSFINOFERROCENOVÉ AMIDY S GLYCINOVOU  
PENDANTNÍ SKUPINOU

Diplomová práce

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

Praha 2008

# Obsah

<b>1</b>	<b>Úvod</b>	6
<b>2</b>	<b>Cíle diplomové práce</b>	15
<b>3</b>	<b>Výsledky a diskuze</b>	17
3.1	Syntéza ligandů a příbuzných derivátů	17
3.2	Koordinační sloučeniny s novými ligandy	19
3.3	Spektroskopie nukleární magnetické rezonance	22
3.4	Hmotnostní spektrometrie	27
3.5	Infračervená spektroskopie	31
3.6	Krystalové struktury	33
3.7	Katalytické testy	45
<b>4</b>	<b>Experimentální část</b>	49
4.1	Použité chemikálie	49
4.2	Popis instrumentálních metod	49
4.2.1	Spektroskopie nukleární magnetické rezonance	49
4.2.2	Hmotnostní spektrometrie	50
4.2.3	Infračervená spektroskopie	50
4.2.4	Zjišťování teploty tání	50
4.2.5	Rentgenostrukturní analýza	50
4.3	Syntetická část	55
4.3.1	Příprava 1-fenyl-1-fosfa[1]ferrocenofanu ( <b>1</b> )	55
4.3.2	1'-(difenylfosfino)ferrocenkarboxylové kyseliny ( <b>Hdpf</b> )	55
4.3.3	Příprava methylesteru hydrochloridu glycinu ( <b>4</b> )	56

4.3.4	Příprava 1'-(difenylfosfino)-1-{N- [(methoxykarbonyl)methyl]karbamoyl}ferrocenu ( <b>2</b> )	56
4.3.5	Příprava 1'-(difenylfosfino)-1-{N-[(2-methylprop-2- yl)oxykarbonyl)methyl]karbamoyl}ferrocenu ( <b>3</b> )	57
4.3.6	Příprava 1'-(difenylfosforyl)-1-{N- [(methoxykarbonyl)methyl]karbamoyl}ferrocenu ( <b>5</b> )	58
4.3.7	Příprava 1'-(difenylthiofosforyl)-1-{N- [(methoxykarbonyl)methyl]karbamoyl}ferrocenu ( <b>6</b> )	59
4.3.8	Příprava 1'-(difenylfosfino)-1-[N-(karboxymethyl)karbamoyl]ferrocenu ( <b>7</b> )	60
4.3.9	Příprava 1'-(difenylfosfino)-1-[N-(karbamoylmethyl)karbamoyl]ferrocenu ( <b>8</b> )	61
4.3.10	Příprava <i>trans</i> -dichlorido-bis{1'-(difenylfosfino-κP)-1-[N- ((methoxykarbonyl)methyl)karbamoyl]ferrocen}palladnatého komplexu ( <b>9</b> )	62
4.3.11	Příprava <i>trans</i> -dichlorido-bis{1'-(difenylfosfino-κP)-1-[N- (karboxymethyl)karbamoyl]ferrocen}palladnatého komplexu ( <b>10</b> )	63
4.3.12	Příprava <i>trans</i> -dichlorido-bis{1'-(difenylfosfino-κP)-1-[N- (karbamoylmethyl)karbamoyl]ferrocen}palladnatého komplexu ( <b>11</b> )	63
4.3.13	Příprava chlorido-{2-[(dimethylamino)methyl-κN]fenyl-κC <sup>1</sup> }-{1'-(difenyl- fosfino-κP)-1-[N-((methoxykarbonyl)methyl)karbamoyl]ferrocen}palladnatého komplexu ( <b>13</b> )	64
4.3.14	Příprava chloristanu {2-[(dimethylamino)methyl-κN]fenyl-κC <sup>1</sup> }-{1'-(difenyl- fosfino-κP)-1-[N-((methoxykarbonyl)methyl)karbamoyl- κO]ferrocen}palladnatého ( <b>14</b> )	65
4.3.15	Příprava komplexu <b>15</b>	66
4.3.16	Reakce komplexu <b>15</b> s jedním ekvivalentem HCl	67
4.3.17	Katalytické testy	67
<b>5</b>	<b>Shrnutí</b>	69
<b>6</b>	<b>Literatura</b>	70
<b>7</b>	<b>Příloha</b>	74

## Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto magisterskou diplomovou práci vypracoval samostatně, pod vedením Doc. RNDr. Petra Štěpničky, Ph.D. s využitím uvedených pramenů a literatury.

V Praze dne 1. května 2008.

Jiří Tauchman

## Poděkování

Na tomto místě bych rád vyjádřil poděkování všem, kteří mi byli nápomocni svými radami a připomínkami při tvorbě diplomové práce. Především děkuji svému školiteli Doc. RNDr. Petru Štěpničkoví, Ph.D. za jeho vstřícné, ochotné a trpělivé jednání, kterým mě při práci inspiroval a motivoval. Rovněž bych rád vyslovil dík Mgr. Martinu Lamačovi za proměření některých vzorků a za předané rady a zkušenosti, jež mi věnoval. Poděkování patří i RNDr. Ivaně Císařové, CSc. za naměření rentgenostrukturních dat a Mgr. Ivanu Němcovi, Ph.D. za změření některých infračervených spekter.

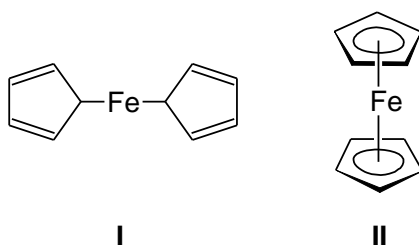
Na závěr děkuji svým rodičům a přátelům za podporu během celého studia.

# 1 Úvod

První zmínky o ferrocenu se datují ke konci roku 1951, kdy Kealy a Pauson publikovali v časopise *Nature* přípravu doposud neznámé organoželeznaté sloučeniny. Cílem jejich práce byla původně příprava fulvalenu reakcí cyklopentadienylmagnesium-bromidu s bezvodým chloridem železitým. Místo očekávaného fulvalenu ovšem získali oranžovou krystalickou látku stálou na vzduchu, ve vodě i v přítomnosti vodného roztoku hydroxidu sodného a dokonce kyseliny chlorovodíkové.<sup>1</sup>

Na počátku roku 1952, nezávisle na předchozí skupině, vyšel v časopise *J. Chem. Soc.* článek popisující tutéž novou sloučeninu, jež obsahovala pouze uhlík, vodík a železo.<sup>2</sup> I v tomto případě šlo o náhodný objev. Autoři totiž zamýšleli připravit aminy přímou reakcí dusíku, vodíku a alkenů pomocí katalyzátoru obsahující redukované železo. Pokud byl jako alken použit cyklopentadien, vznikala místo předpokládaného aminu sloučenina o složení  $C_{10}H_{10}Fe$ .

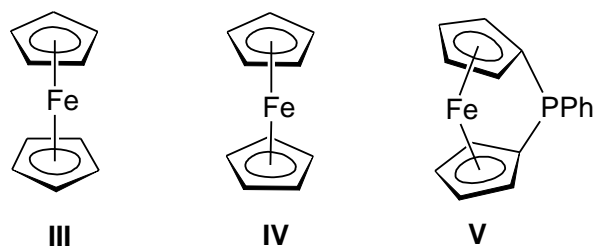
Obě skupiny ve svých původních pracích však navrhly nesprávnou strukturu nové organokovové sloučeniny, ve které byl atom železa vázán  $\sigma$ -vazbami ke dvěma cyklopentadienylovým kruhům (**I**, obrázek 1). Správnou sendvičovou strukturu, v níž jsou dva cyklopentadienylové kruhy  $\eta^5$ -koordinovány na atom železa (**II**, obrázek 1), určily opět nezávisle na sobě jiné dvě skupiny vědců pod vedením Wilkinsona<sup>3</sup> a Fischera.<sup>4</sup> Dovedla je k tomu výjimečná stálost, diamagnetismus, infračervené spektrum nové látky a také jednoduchá strukturní studie. Za objasnění struktury ferrocenu byla oběma zmíněným pánům v roce 1973 udělena Nobelova cena za chemii. Nový strukturní motiv ferrocenu záhy způsobil revoluci v koordinační chemii.



Obrázek 1

Název ferrocen vyplývá z jeho reaktivity, jež je podobná arenům. Ferrocen je za normálních podmínek oranžová krystalická látka o bodu tání 172-174 °C stálá jak na

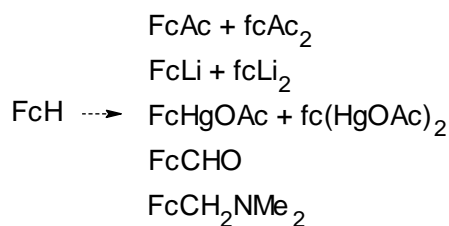
vzduchu, tak vůči působení neoxidujících kyselin. Sendvičová struktura ferrocenu s dvěma rovnoběžnými cyklopentadienylovými kruhy nabízí dvě základní konformace: střídavou a zákrytovou (**III** a **IV**, obrázek 2). Rotační bariéra je však velmi nízká, srovnatelná s energií teplotního pohybu.<sup>5</sup> Proto tyto konformery přecházejí velmi rychle jeden v druhý a nelze je izolovat. Flexibilita způsobená rotací cyklopentadienylových kruhů hraje významnou roli při uspořádání molekul v pevném stavu. Na druhé straně je molekula ferrocenu poměrně rigidní vůči naklonění cyklopentadienylových kruhů, které jsou obvykle navzájem rovnoběžné. Výjimku tvoří tzv. ferrocenofany (např. 1-fenyl-1-fosfa[1]ferrocenofan **V**, obrázek 2), kde dochází k deformaci náklonem cyklopentadienylových kruhů v důsledku jejich propojení prostřednictvím můstkových atomů.<sup>6,7</sup>



**Obrázek 2**

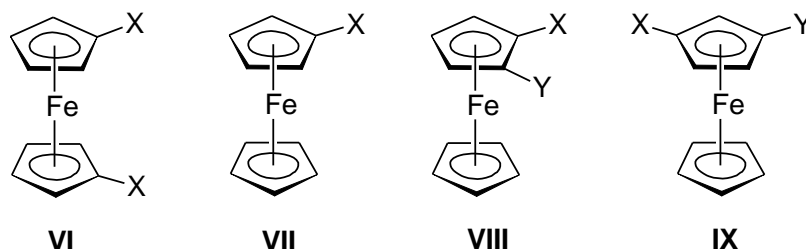
Ferrocenový fragment je silný donor elektronů a lze jej snadno oxidovat na paramagnetické ferricinium  $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$ , jež má mírné oxidační účinky. Potenciál tohoto jednoelektronového reverzibilního děje  $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$  lze v širokém rozsahu ovlivňovat připojenými substituenty.<sup>8</sup>

Poznání základní reaktivity ferrocenu bylo klíčové pro přípravu derivátů obsahující ferrocenovou jednotku. Jak již bylo řečeno, ferrocen se svou reaktivitou podobá arenům, avšak přítomnost atomu železa a jeho koordinace k cyklopentadienylům činí reaktivitu ferrocenu v mnohém ohledu odlišnou. Ferrocen ochotně vstupuje do Friedelovy-Craftsovy alkylace a acylace, dále pak merkurace a lithiace. V syntézách je zvláště rozhodující právě příprava organolithných derivátů. Ferrocen podléhá také Vilsmeierově-Haackově formylaci a Mannichově aminomethylaci (viz schéma 1). Vzhledem ke snadné oxidaci ferrocenu na ferricinium však nelze uskutečňovat přímé nitrace a halogenace. Zapojí-li se do syntézy oba cyklopentadienylové kruhy vznikají 1,1'-disubstituované deriváty ferrocenu (**VI**, obrázek 3). Obtížnější je selektivní příprava monosubstituovaných derivátů (**VII**, obrázek 3). Zavedením

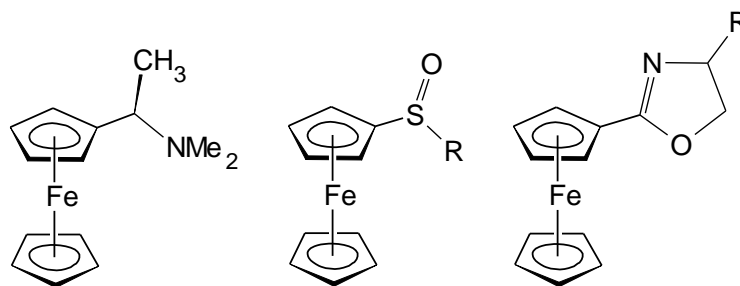


**Schéma 1** (Fc = ferrocen-1-yl, fc = ferrocen-1,1'-diyl, Ac = acetyl)

dvou různých substituentů na jeden kruh, typicky pomocí regioselektivní *ortho*-lithiace monofunkčního derivátu, vzniká planárně chirální 1,2-disubstituovaný ferrocen (**VIII**, obrázek 3). Takový způsob přípravy využívá *ortho*-dirigující vliv některých skupin (aminoskupina, chirální sulfoxidy a oxazoly – viz obrázek 4).<sup>9,10</sup> Nejméně prozkoumaná a schůdná je syntéza 1,3 regioizomerů (**IX**, obrázek 3).<sup>10d</sup>



**Obrázek 3**



**Obrázek 4**

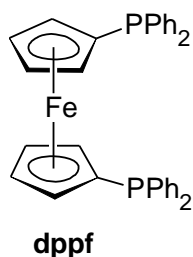
Přestože od objevení ferrocenu uběhlo již více než 55 let, zájem o látky s ferrocenovou jednotkou neklesá, spíše naopak. Odborných publikací zabývajících se přípravou nových derivátů s ferrocenovým skeletem a jejich dalšími využitími rok od roku stoupá. Aplikace ferrocenových sloučenin jsou založeny především na využití některé vlastnosti ferrocenu. Mezi oblasti, kde se sloučeniny s ferrocenovou jednotkou uplatňují nejrozsáhleji, patří



příprava nových organometalických sloučenin, funkčních materiálů, redoxně aktivních biomolekul a zejména katalýza.<sup>10</sup>

Přesně definovaný redoxní potenciál ferrocenium/ferrocen slouží ke kalibračním potenciálům při elektrochemických měření. Vzhledem ke stabilitě ferrocenové jednotky na vzduchu i ve vodném roztoku, nízké toxicitě, dostupnosti rozmanitých derivátů a vhodným elektrochemickým vlastnostem jsou ferrocen a jeho deriváty předurčeny k bioorganokovovým aplikacím, ať už jde o značení modifikovaných biomolekul (aminokyseliny, peptidy, proteiny, nukleové kyseliny) ferrocenem nebo přípravu tzv. enzymových elektrod.<sup>10,11</sup>

Pevné místo zaujaly ferrocenové sloučeniny rovněž v homogenní a heterogenní katalýze, zejména pak jako ligandy pro reakce organických sloučenin katalyzované komplexy přechodných kovů.<sup>10</sup> V této oblasti se jako jeden z prvních a velice úspěšných ligandů začal používat 1,1'-bis(difenylofosfino)ferrocen (připravený v roce 1965).<sup>10,12</sup> Tento difosfin, běžně označovaný jako **dppf** (obrázek 5), se může ke kovovému iontu vázat monodentátně (obyčejný fosfinový donor) nebo bidentátně jako chelatující či můstkový ligand. Jeho komplexy s rhodiem a rutheniem katalyzují hydrogenace a hydroformylace. Palladnaté komplexy dppf katalyzují karbonylace, hydroformylace a nukleofilní allylové substituce. Katalyticky aktivní palladnaté a nikelnaté komplexy dppf umožňují cross-couplingové reakce (Stilleho, Suzukiho-Miyaurovu, Negishiho, Kumadovu-Tamaovu, atp.), arylace a vinylace alkenů (Heckova reakce). Později připravené fosfinoferrocenové ligandy jsou rovněž více či méně katalyticky úspěšné ve výše popsáném výčtu reakcí.



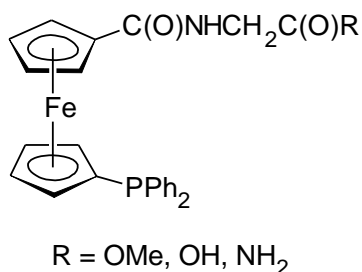
**Obrázek 5**

Zanesením chiralitě do molekuly ferrocenové sloučeniny se ohromným způsobem rozšiřuje pole použitelnosti ferrocenových ligandů v asymetrické syntéze katalyzované komplexy přechodných kovů.<sup>9,10,13,14</sup> Přihlédneme-li k tomu, že většina vyráběných biologicky aktivních látek je chirální, přičemž účinný bývá pouze jeden enantiomer, má asymetrické provedení reakcí neocenitelný význam především pro farmaceutický průmysl.

V katalytických aplikacích hrají významnou roli především terciární fosfiny. Fosfor v oxidačním stavu +3 patří z hlediska Pearsonovy teorie tvrdých a měkkých kyselin a bází mezi tzv. měkké báze.<sup>15</sup> Koordinace ke kovovému iontu je zprostředkována volným elektronovým párem atomu fosforu, jenž má k dispozici také volné 3d orbitaly a odčerpává elektronovou hustotu z d-orbitalů přechodných kovů (zpětná donace). Změnou substituentů na atomu fosforu můžeme změnit nejen elektronové (donorové), ale i sterické vlastnosti fosfinu a následně celého komplexu. Právě pro svoji variabilitu a schopnost změnit vlastnosti aktivního centra jsou ligandy fosfinového typu v katalýze hojně využívány.<sup>16</sup>

Vyskytují-li se v molekule dva nebo více různých donorových atomů podle Pearsonovy teorie (většinou kombinace měkkého fosforu a tvrdého kyslíku nebo dusíku) označují se ligandy jako hybridní.<sup>17</sup> Tyto ligandy se vyznačují různými způsoby koordinace na centrální atom v závislosti na povaze centrálního kovu, reakčních podmínkách a prostředí. Možnost vytvoření hemilabilní koordinace hybridních ligandů pak hraje zvláštní roli během katalytického cyklu, a tím zásadně ovlivňuje katalytické účinky ligandů, potažmo jejich komplexů.<sup>18,19</sup>

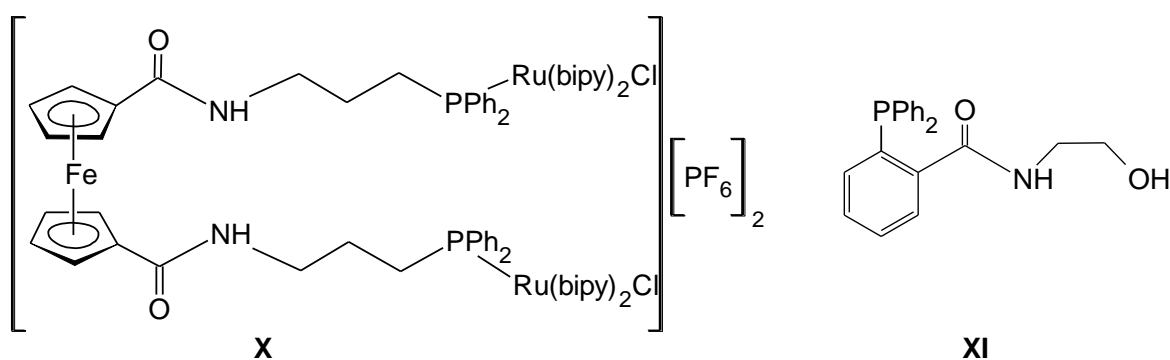
Mezi reprezentativní zástupce hybridních ligandů patří fosfinoferrocenové amidy prezentované v předkládané diplomové práci (obrázek 6). V jejich molekulách jsou kovalentně spojeny karboxy-fosfinoferrocenové jednotky s aminokyselinou (glycin). Přítomnost amidové a karboxylové skupiny zvyšuje rozpustnost fosfinu v polárních rozpouštědlech a umožňuje tak v nich provádět katalytické reakce. Tento přístup je v současnosti velmi atraktivní, neboť náhrada ekologicky problematických organických rozpouštědel a substrátů představuje jednu z možností, jak snížit ekologickou zátěž plynoucí z chemických výrob.<sup>20</sup>



**Obrázek 6**

Většina doposud publikovaných fosfino-karboxamidů byla odvozena od 2-(difenylofosfino)benzoové kyseliny nebo ω-(difenylofosfino)alkanových kyselin.<sup>21</sup> Ze začátku

se jednalo především o zkoumání koordinačních módů těchto nových ligandů s vybranými kovy se zaměřením na intramolekulární přenos protonu po koordinaci (rhodné a iridné komplexy)<sup>22</sup> a popisem struktur v pevné fázi (platnaté a palladnaté komplexy).<sup>23</sup> Další okruh možného využití ligandů fosfino-karboxyamidového typu se týká elektrochemického rozpoznávání aniontů pomocí neutrálních a nabitých komplexů přechodných kovů.<sup>24</sup> Receptor založený na ruthenatém komplexu (**X**, obrázek 7) vykazoval nejslibnější elektrochemické vlastnosti. Chemie komplexů technecia a rhenia s fosfinovými ligandy se zase uplatňuje ve studiu modelových sloučenin pro radiofarmaceutická léčiva. Mezi nejvíce studované ligandy patří monodentátní a bidentátní fosfíny stejně jako bidentátní a tetradentátní funkcionalizované fosfíny s PN-, PO-, PNO<sub>2</sub>-donorovými atomy<sup>25</sup> (např. **XI**, obrázek 7). Poslední oblastí, kde se fosfinoamidové ligandy používají, je pochopitelně katalýza.<sup>26</sup> Publikována byla enantioselektivní silylace a allylová alkylace katalyzovaná komplexy palladia a karbonylace methanolu vedená komplexy rhodia.<sup>27</sup>

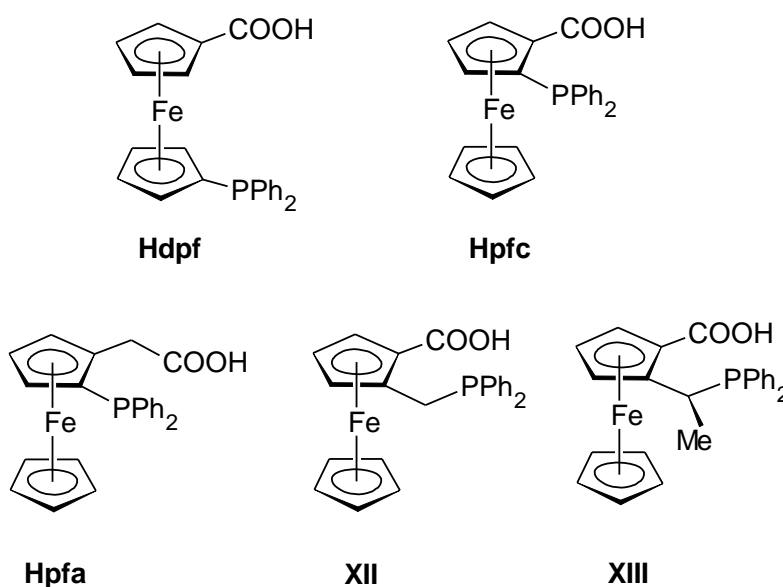


**Obrázek 7** (bipy = 2,2'-bipyridyl)

Odlíšné, avšak typově podobné amidofosfíny vycházejí z fosfinoferrocenkarboxylových kyselin.<sup>28</sup> První popsanou ferrocenovou fosfino-karboxylovou kyselinou byla 1'-(difenylofosfino)ferrocenkarboxylová kyselina (**Hdpf**, obrázek 8).<sup>29</sup> Všechny prezentované sloučeniny v této diplomové práci jsou odvozeny právě od kyseliny Hpdpf. Planárně chirální izomery Hdpf, (*S<sub>p</sub>*)- a (*R<sub>p</sub>*)-2-(difenylofosfino)ferrocenkarboxylová kyselina (**Hpfc**, obrázek 8), byly připraveny o něco později.<sup>30</sup> Následovala syntéza racemické *rac*-[2-(difenylofosfino)ferrocenyl]octové kyseliny (**Hpfa**, obrázek 8)<sup>31</sup> a jejího izomeru *rac*-2-[(difenylofosfino)methyl]ferrocenkarboxylové kyseliny (**XII**, obrázek 8).<sup>32</sup> Prozatím posledním přírůstkem do rodiny ferrocenových fosfino-karboxylových kyselin je (*R,R<sub>p</sub>*)-2-[1-

(difenylofosfino)ethyl]ferrocenkarboxylová kyselina (**XIII**, obrázek 8) kombinující planární a centrální chiralitu.<sup>33</sup>

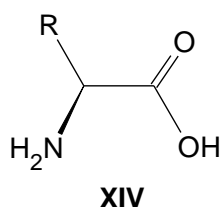
Ve všech případech byla popsána příprava ferrocenových karboxyfosfinů včetně souvisejících derivátů (fosfinoxid, fosfinsulfid, methylester) a jejich další syntetické využití jako ligandů. S ohledem na přítomnost různých donorových atomů v molekule ligandu bylo zkoumáno jejich koordinační chování vůči vybraným přechodným kovům. Autoři se dále zaměřili na katalýzu organických reakcí moderovaných komplexy přechodných kovů, přičemž mimo jiné zkoumali vliv planární a centrální chiralitu, případně jejich kombinaci, na výsledky katalytických testů. **Chyba! Záložka není definována.**



Obrázek 8

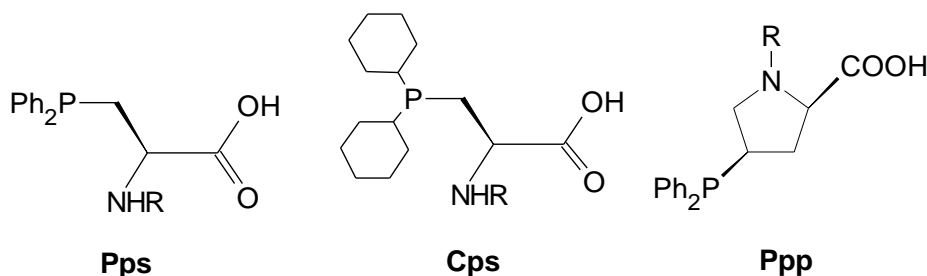
Nedávno byly studovány rovněž amidové deriváty příslušných ferrocenových fosfino-karboxylových kyselin. **Chyba! Záložka není definována.**<sup>34</sup> Předkládaná diplomová práce prohlubuje a rozšiřuje výzkum oblasti fosfinoferrocenových karboxamidů ve smyslu přípravy prvního „spojení“ karboxy-fosfinoferrocenové jednotky s aminokyselinou. V doposud syntetizovaných fosfino-ferrocenových karboxamidů nebyla nikdy jako reagující amin použita aminokyselina. Připojení aminokyseliny má za následek zvýšení počtu donorových atomů. Mimo fosfinu a amidové funkční jednotky se v molekule ligandu nachází ještě karboxylová skupina z připojené aminokyseliny, což umožňuje vzniklým amidům vytvářet velice rozmanité koordinační sloučeniny.

Fosforová analoga  $\alpha$ -aminokyselin jsou dlouhodobě atraktivní chemickou oblastí. Dokonce první izolovanou sloučeninou z živého organismu s vazbou C–P byl právě tento typ aminokyseliny.<sup>35</sup> Podobné látky mají slibný biologický potenciál.<sup>36</sup> Mohou vystupovat jako falešný substrát a v pozitivním ohledu tak rušit biologický mechanismus. Například derivát glycinu (**XIV**) působí jako herbicid používaný při pěstování ovoce a vína.<sup>36</sup>



**Obrázek 9** (R = CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>P(Me)O(OH))

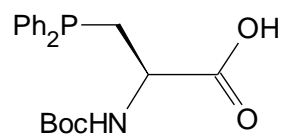
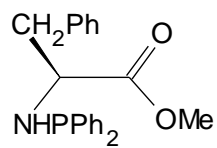
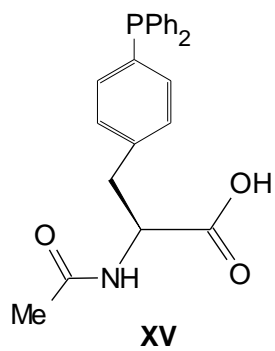
V biologických strukturách se mohou zakomponované fosfinové aminokyseliny koordinovat ke kovovému centru, a tím docílit kontroly a stabilizace struktury (například proteinu). Za tímto účelem byl připraven difenylfosfinoserin (**Pps**, obrázek 10), dicyklohexylfosfinoserin (**Cps**, obrázek 10) nebo difenylfosfinoprolin (**Ppp**, obrázek 10).<sup>37</sup>



**Obrázek 10**

Vzhledem k citlivosti fosfinové skupiny došlo při jejich syntéze nejprve k přípravě příslušného thiofosforylové derivátu. Desulfurace a regenerace probíhala reakcí s Raneyovým niklem. Následovalo využití peptidů s těmito látkami jako ligandů v rhodiem katalyzované enantioselektivní hydrogenaci<sup>38</sup> a palladiem katalyzované allylové substituci.<sup>39</sup>

Syntetizovány byly i další chirální fosfinová analoga aminokyselin (např. **XV** a **XVI**, obrázek 11),<sup>40</sup> z důvodu potencionálního využití jejich komplexů v katalýze. V souvislosti s tím, že  $\alpha$ -aminokyseliny dokáží katalyzovat některé organické reakce bez přítomnosti přechodného kovu, bylo popsáno katalytické využití fosfinu (**XVII**, obrázek 11) nesoucího chráněný zbytek  $\alpha$ -aminokyseliny v enantioselektivní [3+2] cykloadici.<sup>41</sup>



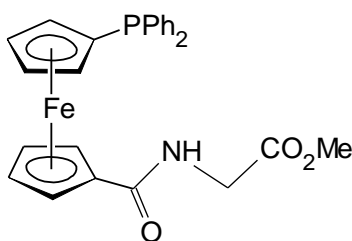
**Obrázek 11**

## 2 Cíle diplomové práce

Cílem mé diplomové práce bylo rozšíření poznatků a příprava nových ferrocenových ligandů fosfinového typu. V předkládané práci prezentuji funkčně substituované amidy, které jsou derivátem dříve syntetizované 1'-(difenylfosfino)ferrocenkarboxylové kyseliny (Hdpf).<sup>29</sup> Tyto hybridní ligandy, jež ve své molekule kombinují tři typy donorových atomů (fosfor, dusík, kyslík), jsou složením svých strukturních jednotek ojedinělé. Jedná se totiž o **fosfinové deriváty ferrocenu** obsahující **aminokyselinovou** jednotku (glycin).

V literatuře bylo popsáno mnoho ferrocenových derivátů aminokyselin, avšak zřídka v takovém (tj. amidovém) „spojení“ s fosfinovou funkční skupinou.<sup>10d</sup> Rovněž byly publikovány různé aminokyseliny nesoucí fosfinové skupiny, ovšem jejich molekuly neobsahovaly ferrocenový skelet.<sup>36-41</sup> Propojením výše zmíněných strukturních jednotek a kombinací jejich vlastností tak získáme unikátní molekuly vhodné ke zkoumání.

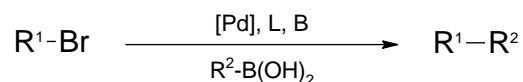
Po úspěšné přípravě výchozího glycinamid methylesteru s difenylfosfinoferrocenovým skeletem (obrázek 12) bylo dále zamýšleno připravit a charakterizovat také jeho deriváty – především kyselinu a (dvojnásobný) amid (viz obrázek 6). Vzhledem k velkému počtu donorových atomů v molekulách ligandů bylo samozřejmě dalším cílem prozkoumání koordinačních vlastností vybraných ligandů. Jako centrální atom bylo zvoleno palladium, které ochotně vytváří komplexy se všemi přítomnými donorovými atomy.<sup>42</sup>



Obrázek 12

Jelikož nejrozsáhlejší oblastí použití typově podobných sloučenin je katalýza organických reakcí pomocí komplexů přechodných kovů, bylo plánovaným výstupem diplomové práce také ověření katalytických účinků fosfinoamidových ligandů v palladiem katalyzované Suzukiho-Miyauraově reakci (obrázek 13).<sup>43</sup> Tato modelová reakce, při které dochází k vytvoření nové vazby uhlík – uhlík, je jedna z nejvíce používaných cross-couplingových reakcí sloužících k prvotnímu posouzení katalytických vlastností nově

připravených ligandů, respektive jejich komplexů. Snadno tak můžeme porovnávat efektivitu ligandů námi připravených s ostatními. Kromě toho Suzukiho reakce disponuje syntetickým potenciálem v syntéze uhlíkatého skeletu organických molekul.



**Obrázek 13** Obecné schéma Suzukiho-Miyauraovy reakce, L = ligand, B = báze.

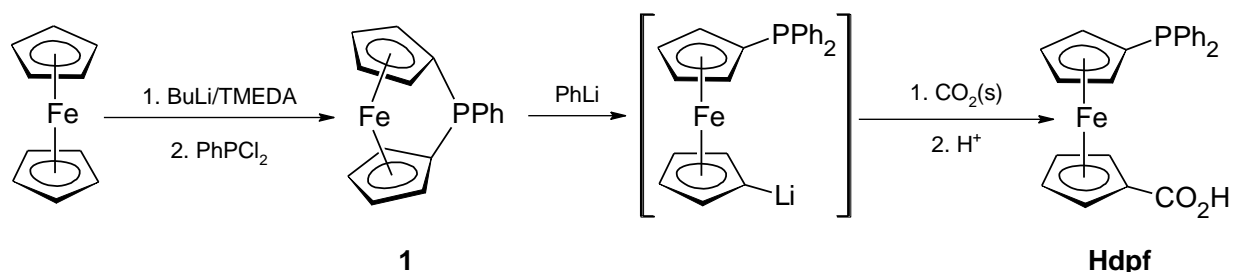
Charakterizace všech připravených látek probíhala běžnými fyzikálně-chemickými metodami. Především NMR spektroskopii, která přináší rychlé a snadno dostupné informace o struktuře a čistotě nových látek. Strukturní informace látek poté doplňovaly údaje získané z hmotnostních spekter. Metoda HR MS (hmotnostní spektrometrie s vysokým rozlišením) spolu s klasickou elementární analýzou sloužila k potvrzení elementárního složení. Komplikovaná infračervená spektra syntetizovaných látek dále poskytla informace pouze o některých charakteristických skupinových vibracích (např. N–H, C=O, amid I, amid II). Neocenitelné informace o struktuře látek v pevném stavu přinesla monokrystalová rentgenostrukturní analýza.



## 3 Výsledky a diskuze

### 3.1 Syntéza ligandu a příbuzných derivátů

V první řadě byla připravena 1'-(difenylfosfino)ferrocenkarboxylová kyselina (**Hdpf**) postupem popsaným v literatuře<sup>29</sup> (viz obrázek 14). Tento postup umožňuje připravit výchozí kyselinu v několikagramovém množství. Ferrocen nejprve reagoval s nadbytkem butyllithia v přítomnosti *N,N,N',N'*-tetramethylethyldiaminu v hexanu za vzniku 1,1'-dilithioferrocenu stabilizovaného koordinací diaminu. Jeho následnou reakcí s dichlor-fenylfosfinem došlo k uzavření ferrocenofanového kruhu a vzniku 1-fenyl-1-fosfa[1]ferrocenofanu (**1**).<sup>44</sup> V dalším kroku byl tento pnutý kruh otevřen<sup>45</sup> adicí nadbytku fenyllithia, což poskytlo intermediát 1'-(difenylfosfino)lithioferrocen, který byl ihned nalit na nadbytek drčeného suchého ledu za vzniku soli Lidpf. Po karboxylaci byla Hdpf vysrážena z roztoku okyselením koncentrovanou kyselinou fosforečnou a vyčištěna rekrystalizací z 50% horkého roztoku kyseliny octové. Připravená kyselina Hdpf byla charakterizována <sup>1</sup>H, <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR a IR spektroskopií a také stanovením teploty tání. Údaje se shodovaly s literaturou.<sup>29</sup>

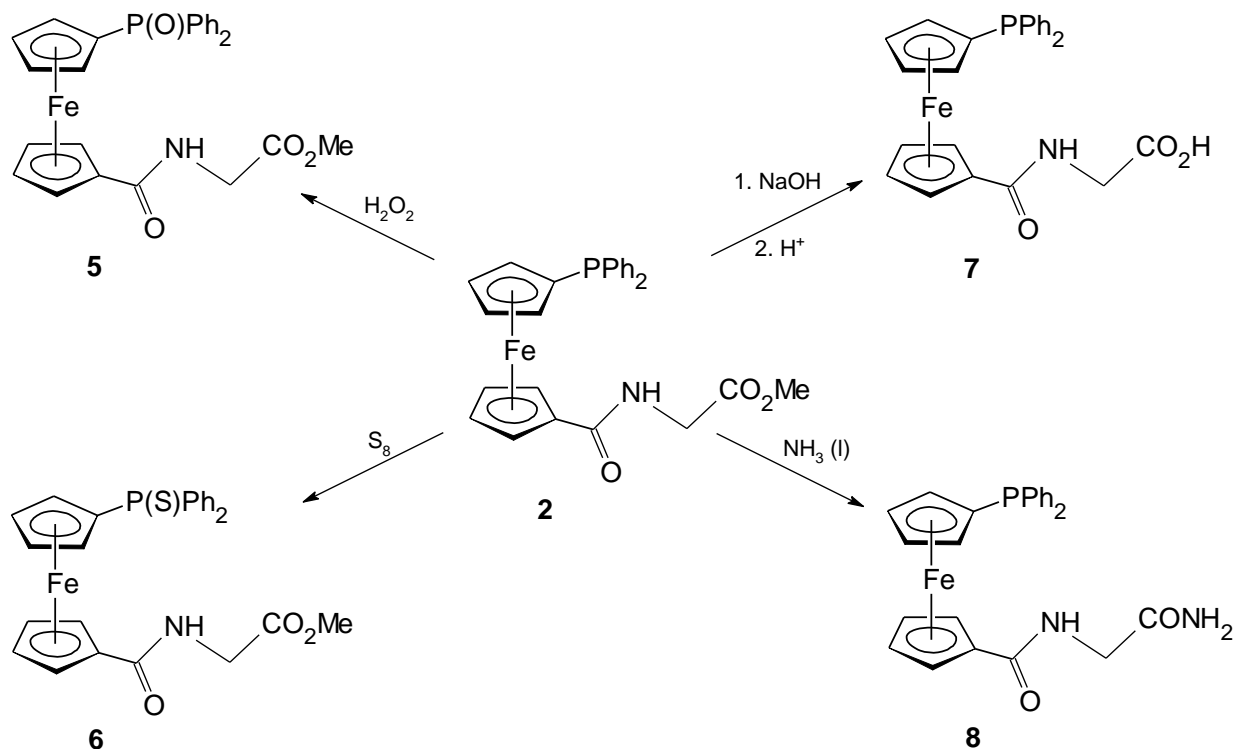


**Obrázek 14** Reakční schéma přípravy 1'-(difenylfosfino)ferrocenkarboxylové kyseliny.

Glycinové amidoestery **2** a **3** byly následně získány způsobem běžným v peptidové syntéze (obrázek 15). Ke kyselině Hdpf byla v přítomnosti nadbytku 1-hydroxybenzotriazolu (HOBt) a *N*-(3-dimethylaminopropyl)-*N'*-ethylkarbodiimidu (EDC) přidána směs hydrochloridu methylesteru glycinu a triethylaminu (NEt<sub>3</sub>). Metoda spočívá v aktivaci karboxylové skupiny vytvořením reaktivního benzotriazolového esteru Hdpf. EDC na sebe váže vzniklou vodu za vzniku substituované močoviny, která je z reakční směsi snadno oddělitelná.<sup>46</sup> Triethylamin zase slouží jako báze, jež *in situ* uvolňuje aminovou funkci glycinu z vloženého hydrochloridu. Syntetizované ligandy byly připraveny ve vysokých



látek **5-8** provedena pomocí NMR, MS a IR spektroskopie, stanovením elementárních analýz a určením teplot tání. Pomocí rentgenové difrakce na byla navíc určena krystalová struktura látek **5, 6 a 8**.



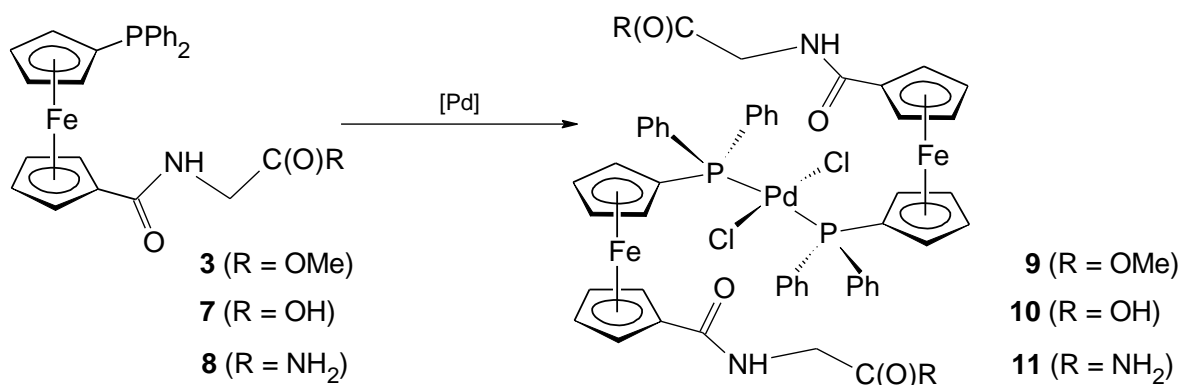
**Obrázek 17** Reakční schéma přípravy derivátů ligandu **2**.

### 3.2 Koordinační sloučeniny s novými ligandy

Vzhledem k přítomnosti různých donorových atomů v molekulách ligandů bylo plánem připravit komplexy přechodných kovů a prokázat koordinační variabilitu těchto ligandů. Ideálním kov pro takové koordinační studium představuje palladium, které ochotně vytváří komplexy s P, N, i O donory.<sup>42</sup>

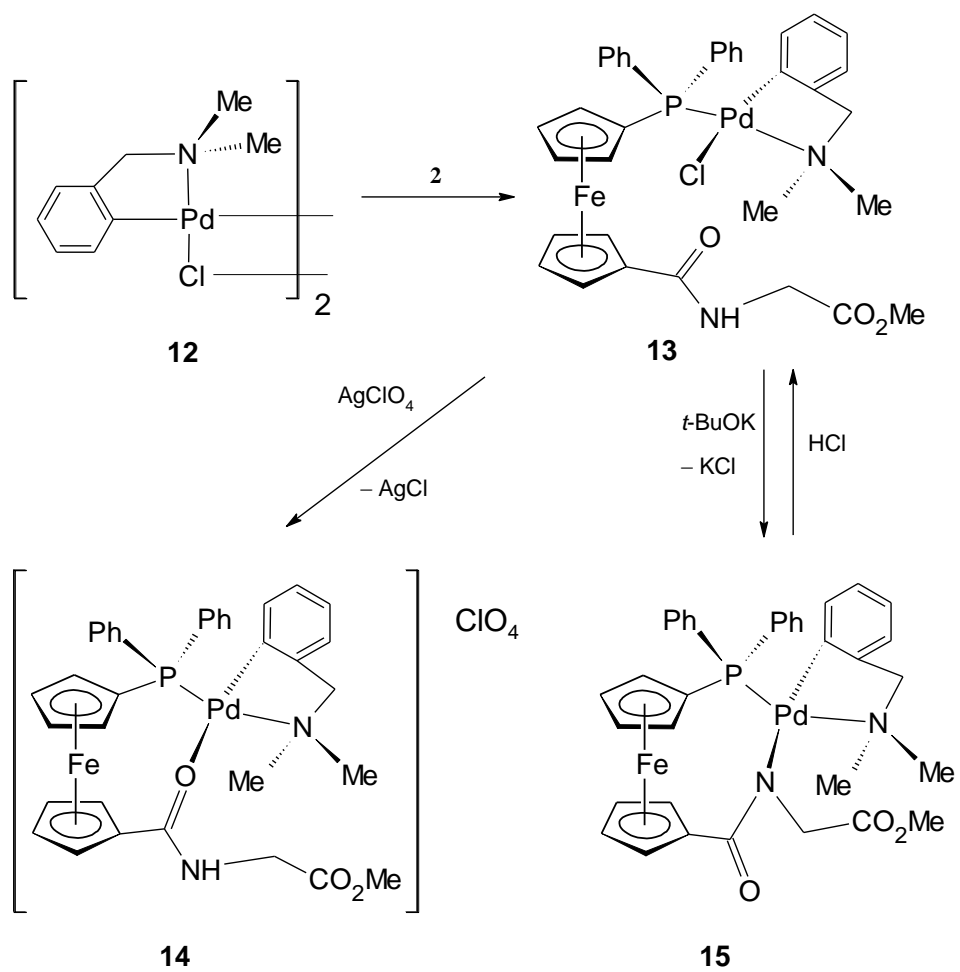
Prvním typem připravených koordinačních sloučenin, jsou dichloridopalladnaté komplexy se dvěma molekulami ferrocenového ligandu ve struktuře (obrázek 18). Příprava takových látek je v podstatě jednoduchá. Jedná se o smíchání roztoků ligandů (**2, 7 a 8**) s roztokem prekursoru kovu ve stechiometrickém množství (palladium/ligand = 1/2) za vzniku komplexů s *trans* uspořádáním (**9, 10 a 11**). Jako prekurzor kovu byl v případě ligandů **2 a 8** zvolen komplex [PdCl<sub>2</sub>(cod)] (cod = η<sup>2</sup>:η<sup>2</sup>-cyklookta-1,5-dien) a chloroform (dichlormethan) jako rozpouštědlo, zatímco v případě ligandu **7** byl prekurzorem palladia

komplex  $\text{Na}_2[\text{PdCl}_4]$  a rozpouštědlem vodná kyselina octová. Za odlišným způsobem přípravy stála špatná rozpustnost komplexu **10** nejen v chlorovaných rozpouštědlech, ale, jak se později ukázalo, i v dalších rozpouštědlech jako je kupř. aceton, ethanol nebo dimethylsulfoxid. Komplexy **9**, **10** a **11** byly charakterizovány NMR (vyjma komplexu **10** – špatná rozpustnost), MS a IR spektroskopií a také stanovením elementární analýzy.



**Obrázek 18** Reakční schéma přípravy komplexů **9**, **10** a **11**.

Reakcí methylesteru **2** s dimerním palladnatým komplexem  $[\text{L}^{\text{NC}}\text{PdCl}]_2$  (**12**,  $\text{L}^{\text{NC}} = \{2\text{-}[(\text{dimethylamino})\text{methyl-}\kappa\text{N}]\text{fenyl-}\kappa\text{C}^1\}$ ) poskytlo očekávaný produkt štěpení chloridových můstků – komplex **13** (obrázek 19), kde je methylester koordinován jako monodentátní fosfinový ligand. Kationtový komplex **14**, ve kterém se methylester koordinuje k centrálnímu palladnatému atomu prostřednictvím dvou donorových atomů (*P,O*-chelát), byl získán následnou reakcí komplexu **13** s chloristanem stříbrným za vyloučení chloridu stříbrného (obrázek 19). Komplex **15**, kde se ferrocenový ligand koordinuje jako *P,N*-chelát, byl připraven reakcí komplexu **13** s *tert*-butoxidem draselným (obrázek 19). Tato silná báze v prvním kroku pravděpodobně odštěpuje amidový proton a následně vzniklá aniontová částice atakuje atom palladia, přičemž se uvolní chlorid draselný. Deprotonace je vratná. Komplex **15** lze pomocí methanolického roztoku chlorovodíku zpětně převést na výchozí komplex **13** (obrázek 19). K charakterizaci koordinačních sloučenin **13**, **14** a **15** sloužila spektroskopie nukleární magnetické rezonance, infračervená spektroskopie a hmotnostní spektrometrie. Dále byla stanovena elementární analýza. Především se podařilo připravit vhodné monokrystaly na rentgenostrukturní analýzu, a tím stanovit struktury komplexů v pevné fázi.

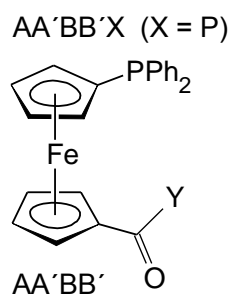


Obrázek 19 Reakční schéma přípravy komplexů 13, 14 a 15.

### 3.3 Spektroskopie nukleární magnetické rezonance

Z poměrně snadno dostupných spekter nukleární magnetické rezonance můžeme získat informaci nejen o struktuře připravené organokovové látky, ale také o její čistotě. Za tímto účelem byla multinukleární NMR spektroskopie ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$ ) použita při studiu všech sloučenin uváděných v předkládané diplomové práci. Podrobnosti o podmínkách měření a úplná spektrální data jsou uvedena v kapitole 4.2.1.

$^1\text{H}$  a  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR spektra nesubstituovaného ferrocenu obsahují vzhledem k ekvivalentnosti všech vodíkových a uhlíkatých atomů pouze jeden neštěpený signál. Symetricky 1,1'-disubstituované deriváty ferrocenu, kde spiny magneticky neekvivalentních vodíkových atomů na cyklopentadienylu mezi sebou vzájemně interagují, tvoří spinový systém AA'BB'. V protonových spektrech se taková interakce projeví dvěma charakteristickými multiplety odpovídající dvěma dvojicím magneticky neekvivalentních vodíkových atomů. Příkladem může být spektrum látky **1**, ve kterém navíc nesmíme opomenout vliv atomu fosforu a signály fenylových atomů vodíku. Cyklopentadienylové protony 1,1'-disubstituovaných derivátů ferrocenu s různými substituenty na těchto kruzích vytvářejí dva takové spinové systémy. V případě Hdpf a podobných látek tak vede přítomnost fosforu ke vzniku spinového systému AA'BB'X (X = P), zatímco karboxylem substituovaný kruh se projevuje jako spinový systém AA'BB' (obrázek 20). Tyto spinové systémy byly pozorovány u všech sloučenin ferrocenu v předkládané diplomové práci mimo výše popsané látky **1**, přičemž v závislosti na substituentech se mění chemické posuny výše diskutovaných protonových signálů. V sérii připravených ligandů, jejich derivátů a příbuzných sloučenin se ve spektrech nukleární magnetické rezonance nacházejí signály skupin, které jsou velice charakteristické a snadno porovnatelné.



**Obrázek 20** Spinové systémy 1,1'-disubstituovaných derivátů ferrocenu.

Tabulka 1 srovnává vybraná data z protonových NMR spekter. Jedná se o signály methylesteru – neštěpený singlet; methylenové skupiny – interakcí s amidovým protonem se projevuje jako dublet o interakční konstantě okolo 5.7 Hz a amidový proton – triplet z výše zmíněného důvodu. U připravených látek jsou chemické posuny těchto signálů velice podobné, výjimku představuje chemický posun amidového protonu. Lze vypořadovat, že po zoxidování ligandu nebo jeho koordinaci se signál amidového protonu posouvá k vyšším hodnotám chemického posunu. Je třeba si však uvědomit, že v použitém nedonorovém rozpouštědle (CDCl<sub>3</sub>) dochází k tvorbě vodíkových vazeb mezi molekulami analytu, které polohu vodíkově vázaných skupin ovlivňují. Pozice těchto signálů se tak mění s koncentrací i teplotou.

**Tabulka 1** Chemické posuny <sup>1</sup>H NMR signálů vybraných skupin.

látka	chemický posun (ppm) (multiplicita) <sup>a</sup>		
	OMe	CH <sub>2</sub>	NH
<b>2</b>	3.75 (s)	4.07 (d)	6.08 (t)
<b>3</b>	---	3.97 (d)	6.05 (t)
<b>5</b>	3.62 (s)	4.12 (d)	9.49 (t)
<b>6</b>	3.76 (s)	4.10 (d)	7.85 (t)
<b>7</b>	---	3.68 (d)	7.80 (t)
<b>8</b>	---	4.00 (d)	6.54 (t)
<b>9</b>	3.73 (s)	3.93 (d)	6.52 (t)
<b>11</b>	---	3.97 (d)	7.34 (t)
<b>13</b>	3.72 (s)	4.08 (d)	7.02 (t)
<b>14</b>	3.60 (s)	3.91 (d)	8.74 (široký s)
<b>15</b>	3.38 (s)	3.81 (d), 4.39 (d)	---

<sup>a</sup> s = singlet, d = dublet, t = triplet

Jedna zajímavost se skrývá za dvěma hodnotami signálu methylenové skupiny komplexu **15** (tabulka 1) signalizující neekvivalentnost protonů. Dublety nevznikají interakcí s protonem amidové skupiny, který se ve struktuře nenachází, nýbrž interakcí protonů navzájem mezi sebou s typickou geminální konstantou <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> okolo 16 Hz. Neekvivalentnost

nejen těchto protonů, ale i dalších (např. ferrocenových), je způsobena pevnou vazbou mezi atomem palladia a amidovým dusíkem. Omezená konformace molekuly se projeví chiralitou na ferrocenovém jádře, a tím i štěpením původně degenerovaných signálů. Spektra komplexu **14** podobný jev nevykazují.

V rozmezí 7-8 ppm se ve všech spektrech nalézají protony difenylfosfinové skupiny. *tert*-Butylovou skupinu esteru **3** lze rozpoznat singletovým signálem při  $\delta_H = 1.49$  a integrální intenzitou představující tři methyly, tedy 9 protonů. Karboxylový proton kyseliny **7** není ve spektru pozorován z důvodu rychlé chemické výměny tohoto protonu a následného markantního rozšíření signálu. Dva různé protonové signály singletů skupiny  $-NH_2$  látky **8** jsou rozšířené, opět zřejmě následkem výměnných reakcí. Spektra komplexů **13-15** navíc obsahují očekávané a typické signály ligandu  $L^{NC}$ , tj.  $\{2-[(\text{dimethylamino})\text{methyl-}\kappa N]\text{fenyl-}\kappa C^1\}$ . Jedná se o dublet methylů ( ${}^4J_{PH} \sim 2.7$  Hz), dublet methylenů ( ${}^4J_{PH} = 1.6-3.9$  Hz) a čtyři multiplety fenylových protonů.

### ${}^{13}C\{^1H\}$ NMR spektra

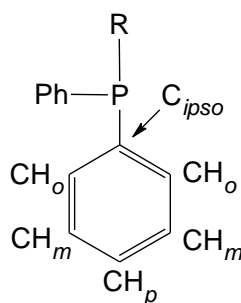
Tabulka 2 ukazuje, že chemické posuny methylesterové, methylenové a karboxylové skupiny se v různých sloučeninách výrazně neliší. Výjimkou je signál methylenové skupiny komplexu **15**, který se díky nepřítomnosti amidového protonu a koordinací prostřednictvím atomu dusíku posunul k nižšímu poli. Ze stejného důvodu se u téže látky zvýšila hodnota chemického posunu signálu atomu uhlíku skupiny CON. Zároveň si lze povšimnout, že transformací karboxylové funkce na amidovou nebo esterovou se sníží hodnota chemického posunu karbonylového uhlíkového atomu o několik ppm.

Ve  ${}^{13}C\{^1H\}$  NMR spektrech jsou také patrné signály *ipso*-, *ortho*-, *meta*- i *para*-uhlíků difenylfosfinové skupiny (obrázek 21). Přítomnost atomu fosforu se projevuje, mimo jiné, štěpením fenylových uhlíků. Lze vypořádat jisté změny v interakčních konstantách mezi volným terciárním fosfinem a koordinovaným (případně zoxidovaným) fosfinem. Terciární fosfíny **2**, **3**, **7**, **8** mají několikanásobně nižší přímou interakční konstantu  ${}^1J_{PC}$  v rozmezí 7-10 Hz, vyšší geminální konstantu uhlíku v *ortho*-poloze a nižší viciální konstantu *meta*-uhlíku oproti koordinovaným či zoxidovaným fosfinům, u kterých navíc dochází k interakci fosforového atomu přes čtyři vazby s uhlíkem v *para*-poloze ( ${}^4J_{PC} = 2-3$  Hz). Například přímá interakční konstanta  $P-C_{ipso}$  má u fosfinoxidu **5** hodnotu 108 Hz.



**Tabulka 2** Chemické posuny  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR signálů vybraných skupin.

látka	chemický posun (ppm)		
	OMe	CH <sub>2</sub>	2× CO
Hdpf	---	---	177.2, ---
<b>2</b>	52.30	41.19	170.25, 170.51
<b>3</b>	---	41.99	169.22, 169.93
<b>5</b>	51.84	41.36	170.72, 170.80
<b>6</b>	52.18	41.11	170.13, 170.39
<b>7</b>	---	41.99	168.21, 172.19
<b>8</b>	---	43.25	170.90, 171.68
<b>9</b>	52.23	41.10	169.94, 170.38
<b>13</b>	52.17	41.12	170.20, 170.47
<b>14</b>	51.69	40.95	170.03, 170.07
<b>15</b>	51.04	51.17	172.78, 174.52

**Obrázek 21** Značení fenylových atomů.

Standardní  $^1\text{H}$ -dekaplované uhlíkové spektrum látky **3** mimo výše zmíněného obsahuje dva signály *t*-butylu; jeden odpovídá třem ekvivalentním methylům a druhý kvarternímu uhlíku s charakteristicky nízkou intenzitou.

Projevem přítomnosti dvou atomů fosforu v molekule komplexu **9** v  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  spektrech je očekávaný vznik signálů mající dublet-dubletový tvar (např. fenylové uhlíky) jevící se jako zdánlivé triplety.<sup>51</sup> Ve spektrech koordinačních sloučenin **13-15** se nacházejí signály ligandu  $\text{L}^{\text{NC}}$ , tj.  $\{2\text{-}[(\text{dimethylamino})\text{methyl-}\kappa\text{N}]\text{fenyl-}\kappa\text{C}^1\}$ . Všechny uhlíkové atomy (mimo některých na fenylovém jádře) interagují s atomem fosforu, což vede ke vzniku dubletů. Zajímavé je porovnání chemického posunu methylové skupiny  $\text{NMe}_2$  ligandu  $\text{L}^{\text{NC}}$  a methylenové skupiny  $\text{CH}_2\text{NH}$  ferrocenového ligandu. Signál methylové skupiny se ve

spektrech nachází při vyšších hodnotách  $\delta_C$  (~ 50 ppm) než signál methylenové skupiny (~ 41 ppm – viz tabulka 2) i přesto, že se methylen váže k elektrondonové amidové a esterové funkční skupině. Vysvětlení tohoto jevu je pravděpodobně výše zmíněná interakce fosforu s uhlíkovými atomy ligandu  $L^{NC}$  včetně diskutovaných atomů methylenové skupiny. Ze stejné skutečnosti se signál methylenové skupiny  $CH_2NMe_2$  *ortho*-metalovaného ligandu posunul k vyšší hodnotě  $\delta_C$  (~ 73 ppm), kde se obvykle už vyskytují CH signály ferrocenu. Neekvivalentnost některých atomů uhlíků komplexu **15** je vysvětlena v části věnované diskuzi  $^1H$  NMR spekter.

### $^{31}P\{^1H\}$ spektra

Vzhledem k faktu, že všechny připravované látky obsahují v molekule jeden atom fosforu (případně dva magneticky i chemicky ekvivalentní atomy – komplexy **9-11**), vyskytuje se ve fosforovém spektru pouze jediný signál – viz tabulka 3. Na základě posunu tohoto signálu můžeme jednoznačně rozpoznat, zda-li se fosfin vůbec koordinuje, a jakým způsobem případně ke koordinaci dochází. Lze například pozorovat, že chemický posun fosforového signálu ve spektrech dichloridopalladnatých komplexů **9-11** ( $\delta_C$  ~ 16 ppm) je poloviční oproti hodnotě stejného signálu v komplexech **13-15** s *ortho*-metalovaným ligandem ( $\delta_C$  ~ 33 ppm). Chemický posun fosforového atomu je rovněž vhodným nástrojem ke zjištění, jestli se připravovaný fosfin během syntézy neoxidoval.

**Tabulka 3** Chemické posuny  $^{31}P\{^1H\}$  NMR signálů.<sup>a</sup>

látko	chemický posun (ppm)	látko	chemický posun (ppm)
Hdpf	-17.7	<b>8</b>	-17.2
<b>2</b>	-16.9	<b>9</b>	+15.9
<b>3</b>	-16.9	<b>11</b>	+16.5
<b>5</b>	+32.1	<b>13</b>	+32.8
<b>6</b>	+42.9	<b>14</b>	+31.1
<b>7</b>	-18.0	<b>15</b>	+33.7

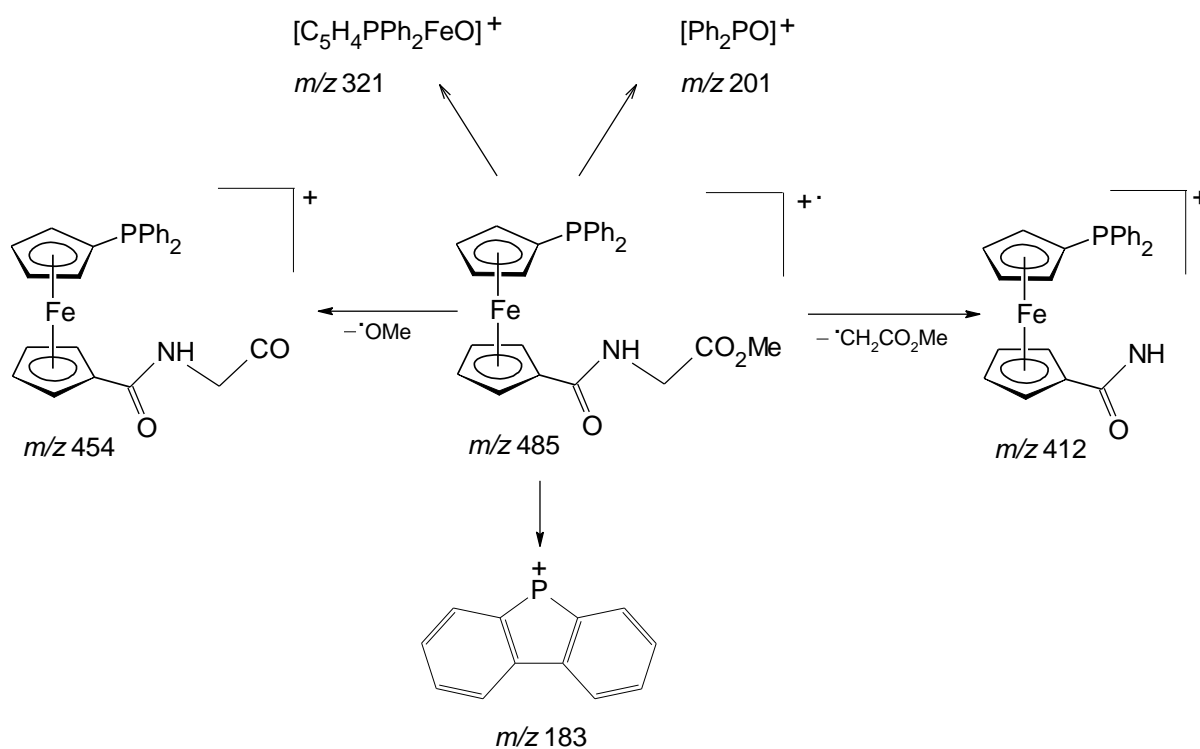
<sup>a</sup> Všechny signály jsou singlety.

### 3.4 Hmotnostní spektrometrie

Jako doplňující informace o struktuře připravených látek **2**, **3**, **5** a **6** sloužila metoda EI MS. V pořízených hmotnostních spektrech byl sledován proud vzniklých kationtů. Ve všech spektrech došlo k identifikaci molekulárního kation-radikálu  $M^+$  s odpovídajícím  $m/z$  (relativní molekulová hmotnost/náboj). Experimentální údaje včetně výčtu pozorovaných iontů s relativním zastoupením nad 10% a další pozorované fragmenty jsou uvedeny v kapitole 4.2.2.

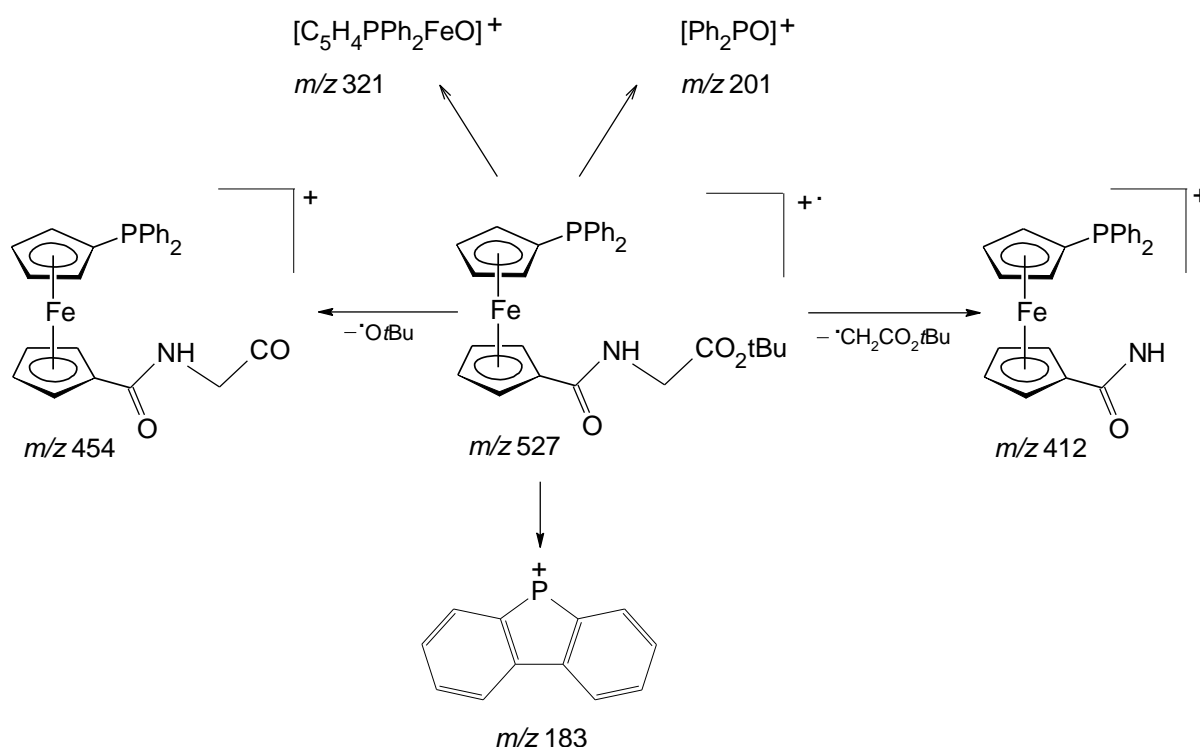
Při porovnání fragmentačních schémat zkoumaných látek můžeme vyzorovat stejné závislosti charakteristické pro fosfinové deriváty ferrocenu,<sup>52</sup> kdy lze ve spektrech nalézt např. ionty  $[C_5H_5Fe]^+$  o  $m/z$  121 a  $Fe^+$  ( $m/z$  56). Další fragmentace pak probíhá na substituentech a vzhledem k příbuznosti jednotlivých látek jsou pozorovány pouze minimální rozdíly ve fragmentačních procesech.

Obrázek 22 naznačuje hlavní fragmentace pozorované v hmotnostním spektru esteru **2**. Molekulární kation-radikálu  $M^+$  nacházející se při  $m/z$  485 je ve spektru hlavním iontovým druhem. Odštěpením částice  $[OMe]^\cdot$  s  $m/z$  31 vzniká kation  $[M - OMe]^+$  o  $m/z$  454. Jiný proces nastává za odštěpení radikálu  $[CH_2CO_2Me]^\cdot$  o  $m/z$  73 vedoucí k výrazné částici  $[M -$



**Obrázek 22** Fragmentační schéma methylesteru **2**.

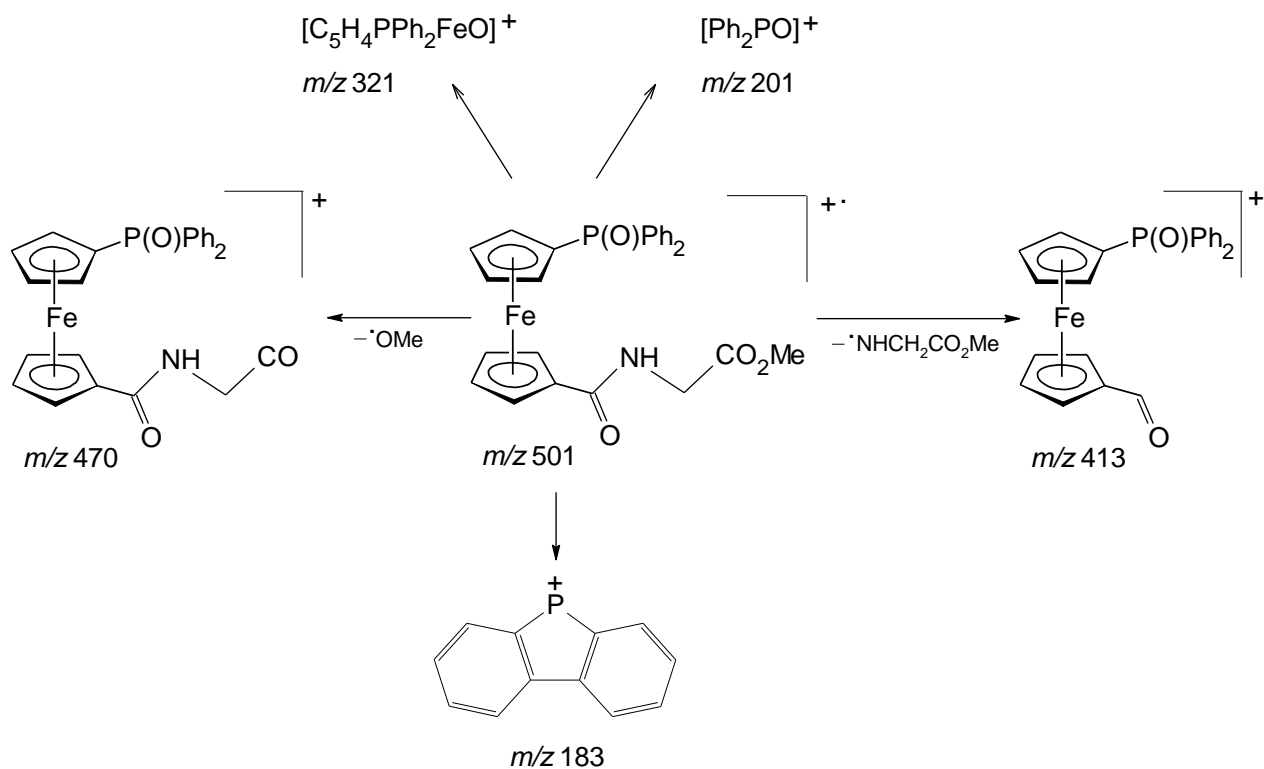
$\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Me}]^+$  s  $m/z$  412. Důležitými částicemi ve spektrech je rovněž zoxidovaný ion  $[\text{Ph}_2\text{PO}]^+$  s  $m/z$  201 a ion „ $[\text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{FeO}]^{+\bullet}$ “ s  $m/z$  321, který vzniká přenosem atomu kyslíku. **Chyba! Záložka není definována.** Charakteristickým rysem přítomnosti difenylfosfinové skupiny v molekule je 9-fosfafluorenyliový kation  $[\text{Ph}_2\text{P} - 2\text{H}]^+$  s  $m/z$  183. Podobné fragmentační schéma nabízí ester **3** s tím rozdílem, že se nejedná o methylester, nýbrž o *t*-butylester (obrázek 23) a hlavní iontový druh představuje neidentifikovaná částice s  $m/z$  68.



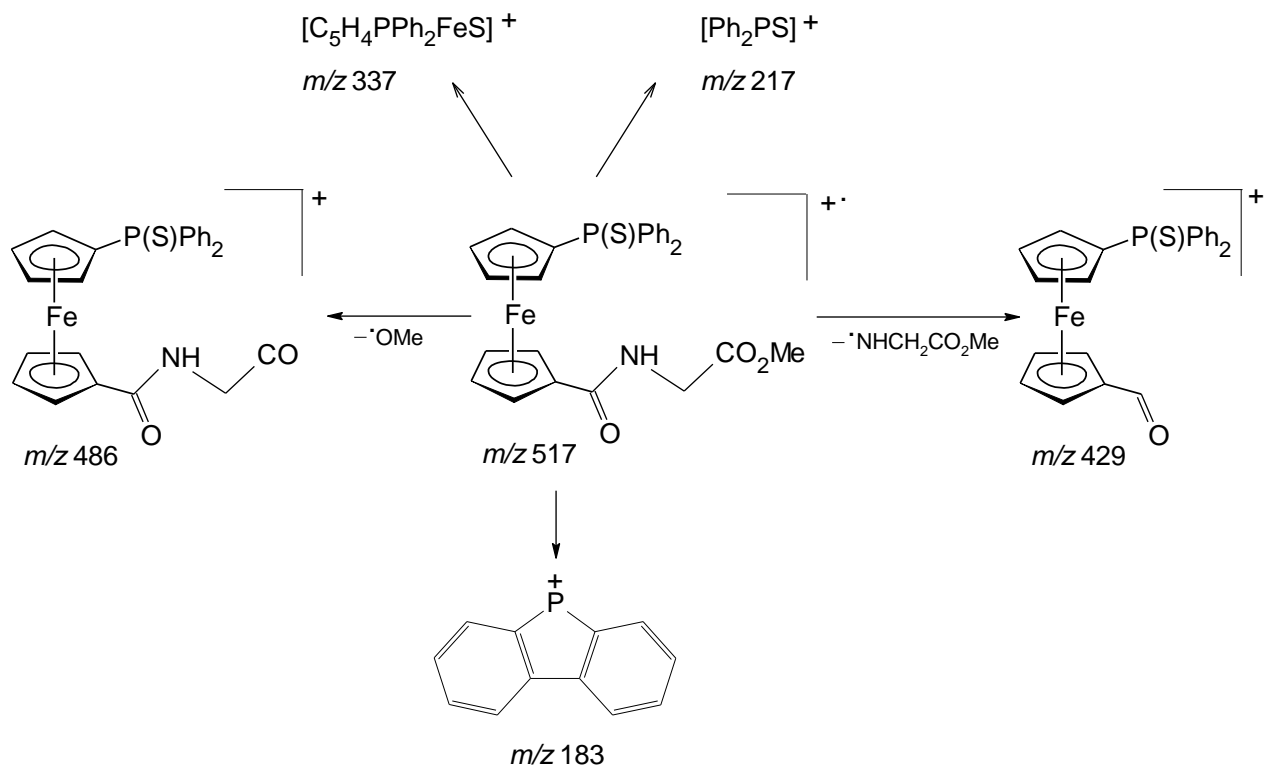
**Obrázek 23** Fragmentační schéma *tert*-butylesteru **3**.

Obrázek 24 znázorňuje hlavní fragmentace fosfinoxydu **5**. Molekulární kation-radikál se ve spektru objevuje s  $m/z$  501. Fragmentace je velmi podobná esteru **2**. Dochází k odštěpení částice  $[\text{OMe}]^\bullet$  s  $m/z$  31 za vzniku iontu  $[\text{M} - \text{OMe}]^+$  o  $m/z$  470. Ve spektrech se dále nalézají ionty  $[\text{Ph}_2\text{PO}]^+$  s  $m/z$  201, „ $[\text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{FeO}]^{+\bullet}$ “ s  $m/z$  321 a překvapivě, i když s nižším relativním zastoupením, 9-fosfafluorenyliový kation  $[\text{Ph}_2\text{P} - 2\text{H}]^+$  s  $m/z$  183. Výraznějším rozdílem zůstává odštěpení radikálu  $[\text{NHCH}_2\text{CO}_2\text{Me}]^\bullet$  o  $m/z$  88, jež vede k iontu  $[\text{M} - \text{NHCH}_2\text{CO}_2\text{Me}]^+$  s  $m/z$  413. Hlavním iontovým druhem je pak neidentifikovaná částice s  $m/z$  69. Fragmentační schéma fosfinsulfidu **6** (obrázek 25) je v podstatě shodné, liší se jen

vznikem „sulfidových“ částic místo „oxidové“ formy (např. iont  $[\text{Ph}_2\text{PS}]^+$  s  $m/z$  217 a „ $[\text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2\text{FeS}]^{+}$ “ s  $m/z$  337).



**Obrázek 24** Fragmentační schéma fosfinoxydu 5.



**Obrázek 25** Fragmentační schéma fosfinsulfidu **6**.

V případě komplexních sloučenin **9**, **10**, **11**, **13**, **14** a **15** byla využita metoda ESI MS. Touto měkkou ionizační technikou byly identifikovány např. ionty  $[M - 2Cl - H]^+$ ,  $[M - Cl]^+$  nebo  $[M + H]^+$ . Ion  $M^+$  nebyl ve spektrech pozorován, viz kapitola 4.

### 3.5 Infračervená spektroskopie

Infračervená spektroskopie sloužila pouze jako doplňková metoda a byla použita výhradně k identifikaci specifických skupin atomů, jejichž pásy lze ve spektrech na základě vlnočtu a intenzity odlišit od pásů ostatních (charakteristické vibrace). Přiřazování jednotlivých pásů ve spektrech připravených látek nebylo z důvodu složitosti molekul prováděno. Podrobnosti o měření a výčet důležitých pozorovaných pásů je uveden v kapitole 4.2.3.

Nejdůležitější a snadno rozeznatelné vibrační pásy náleží polárním skupinám. S ohledem na strukturu připravených látek se jedná o vibrace karboxylové funkce a vibrace primárního a sekundárního amidu. Přehledné shrnutí podává tabulka 4, kde se nacházejí údaje pro valenční vibraci vazby N–H amidové skupiny ( $\nu_{\text{NH}}$ ), valenční vibrace vazby C=O karboxylové funkční skupiny ( $\nu_{\text{CO}}$ ), valenční vibrace amidové vazby C=O (amid I) a deformační vibrace vazby N–H (amid II).<sup>53</sup>

**Tabulka 4** Vibrace význačných skupin (vlnočty v  $\text{cm}^{-1}$ ).

látka	$\nu_{\text{NH}}$	$\nu_{\text{CO}}$	amid I	amid II
<b>2</b>	3332	1758	1650	1544
<b>3</b>	3296	1743	1640	1539
<b>5</b>	3223	1754	1664	1551
<b>6</b>	3295	1750	1648	1535
<b>7</b>	3335	1732	1637	1538
<b>8</b>	3262, 3138	---	1694, 1644	1551
<b>9</b>	3238	1750	1632	1557
<b>10</b>	3336	1715	1606	1541
<b>11</b>	3401,3337	1713	1625	1547
<b>13</b>	3216	1742	1626	1543
<b>14</b>	3358	1754	1598	1578
<b>15</b>	---	1724	1565	---

Všechny zkoumané látky jsou chemicky příbuzné, a proto se od sebe výrazně neliší ani hodnoty vlnočtů vibrací jednotlivých vazeb atomů. Můžeme si však povšimnout, že vytvořením vodíkové vazby mezi amidovým protonem a fosfínem u látky **5** se prodlouží

vazby N–H, a tím se sníží její vlnočet. Dále pak díky koordinační vazbě Pd–O v látce **14** dochází ke snížení vlnočtu amidu I a mírnému zvýšení vlnočtu amidu II. V komplexu **15**, ve kterém schází amidový proton, se významně snížila hodnota vibračního pásu amidu I. Zajímavostí také je, že hydrolýza esterové skupiny ligandu **2** a vznik volné karboxylové funkční skupiny látky **7**, se projeví snížením vlnočtu asi o  $30\text{ cm}^{-1}$ . Snížení vlnočtu při transformaci esteru na kyselinu je vysvětlováno vytvořením vodíkových vazeb mezi dvěma karboxylovými skupinami za vzniku obvyklého karboxylového dimeru.<sup>53</sup>



### 3.6 Krystalové struktury

Pomocí difrakce rentgenového záření na monokrystalech byla určena struktura sloučenin **3**, **5**, **6**, **8**, **13**, **14** a **15** v pevné fázi. Podrobnosti o přípravě monokrystalů, měření, zpracování dat, řešení a upřesňování struktur a tabulky se zjištěnými základními krystalografickými údaji jsou uvedeny v kapitole 4.2.5. Tabulky frakčních souřadnic a izotropních teplotních faktorů všech atomů se nacházejí v příloze (kapitola 7).

Všechny diskutované látky krystalizují v jednoklonné krystalové soustavě a náleží prostorové grupě  $P2_1/c$ . Výjimku tvoří komplexy **13** – kosočtverečná krystalová soustava ( $Pca2_1$ ) a **15** – trojklonná krystalová soustava ( $P\bar{1}$ ). Vybrané vazebné vzdálenosti a úhly vypočítané programem Platon<sup>54</sup> přehledně shrnují tabulky 5-6.

Pokud porovnáme vzdálenost atomů železa s geometrickými středy cyklopentadienylových kruhů – Cg(1), Cg(2) v jednotlivých strukturách, zjistíme, že se výrazně nemění a její hodnota se pohybuje v rozmezí 1.64-1.65 Å. Deformace ferrocenového skeletu vyjádřená náklonem cyklopentadienylových kruhů, resp. dihedralním úhlem mezi rovinami Cp(1) a Cp(2), je nejmenší v případě amidu **3** (0.3°). Úhel rovin Cp(1) a Cp(2) ve strukturách fosfinoxidu **5** a fosfinsulfidu **6** se díky intramolekulární vodíkové vazbě, jež spojuje substituenty obou cyklopentadienylových kruhů, mírně zvýší (2.1 resp. 2.0°). V řadě komplexů **13-15** je podle očekávání hodnota dihedralního úhlu Cp-rovin nejmenší u konformačně nejvolnějšího chlorido-komplexu **13** (3.0°). K největší deformaci naopak dochází v případě komplexu **15** (8.4°). Důvodem je vznik pevné a krátké koordinační vazby Pd–N, která vyžaduje příklon donorových skupin a fixuje konformaci ferrocenového skeletu.

Při porovnání dihedralního úhlu mezi rovinou Cp(2) a amidovou rovinou ve strukturách připravených sloučenin, hrají významnou roli vodíkové vazby, případně koordinace vedoucí k propojení obou Cp-substituentů. Jednoznačně nejmenší je tento úhel ve struktuře komplexu **13** (2.4°), kde nedochází k žádným interakcím mezi substituenty na ferrocenu. Naopak největší dihedralní úhel pozorujeme u fosfinoxidu **5** (26.6°), v jehož struktuře se vytváří intramolekulární vodíková vazba, která spojuje fosfinou a amidovou skupinou (viz dále). Koordinace ferrocenové jednotky, jež vede ke vzniku chelátů (komplexy **14** a **15**), má za následek změny v úhlech O(11)–C(11)–N(11), C(11)–N(11)–C(24) a N(11)–C(24)–C(25) glycinového pendantu. Komplex **13** takové strukturální změny nevykazuje. Zajímavé je, že se u všech syntetizovaných látek výrazně nemění sledované vazebné vzdálenosti ani ostatní úhly mimo výše popsaných (viz tabulky 5 a 6).

**Tabulka 5** Vybrané vazebné vzdálenosti a úhly látek **3**, **5**, **6**, a **8** [Å, °].

parametr <sup>a</sup>	<b>3</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>8<sup>d</sup></b>
E	---	O(4)	S	---
Fe–Cg(1)	1.6521(7)	1.6385(8)	1.6480(7)	1.6448(13)
Fe–Cg(2)	1.6489(7)	1.6454(7)	1.6536(7)	1.6478(11)
∠ Cp(1)–Cp(2)	0.33(9)	2.14(9)	1.96(9)	2.07(15)
P–C(1)	1.8141(14)	1.7761(15)	1.7894(14)	1.826(2)
P–C(12)	1.8414(14)	1.8024(15)	1.8143(14)	1.845(3)
P–C(18)	1.8393(16)	1.8027(15)	1.8149(14)	1.838(3)
P–E	---	1.4944(10)	1.9601(4)	---
C(6)–C(11)	1.4809(17)	1.482(2)	1.481(2)	1.481(3)
C(11)–O(1)	1.2347(16)	1.2245(18)	1.2295(18)	1.229(3)
C(11)–N	1.3489(17)	1.3479(19)	1.351(2)	1.353(3)
N–C(24)	1.4449(17)	1.438(2)	1.443(2)	1.450(3)
C(24)–C(25)	1.527(2)	1.512(2)	1.508(2)	1.522(3)
C(25)–O(2)	1.202(2)	1.1934(19)	1.196(2)	1.243(3)
C(25)–O(3)	1.3387(17)	1.342(2)	1.340(2)	1.321(3)
C–P–C <sup>b</sup>	99.77(6)- 102.14(7)	105.50(7)- 106.59(7)	104.58(6)- 105.52(6)	98.63(12)- 104.45(11)
C–P–E <sup>c</sup>	---	111.43(6)- 114.26(6)	112.18(5)- 115.00(5)	---
C(7)–C(6)–C(11)	128.30(11)	127.33(13)	122.77(12)	122.2(2)
C(10)–C(6)–C(11)	123.80(11)	124.85(13)	129.51(13)	129.8(2)
C(6)–C(11)–O(1)	120.43(11)	121.50(13)	120.69(13)	120.5(2)
C(6)–C(11)–N	117.81(11)	115.94(12)	116.84(12)	117.40(19)
O(1)–C(11)–N	121.76(12)	122.51(14)	122.45(14)	122.1(2)
C(11)–N–C(24)	121.51(12)	118.72(13)	120.17(13)	119.65(18)
N–C(24)–C(25)	113.40(13)	112.73(13)	113.10(13)	113.83(18)
C(24)–C(25)–O(2)	124.80(13)	125.80(15)	126.05(16)	122.1(2)
C(24)–C(25)–O(3)	109.10(13)	109.68(13)	109.91(14)	115.18(19)
O(2)–C(25)–O(3)	126.09(14)	124.51(14)	124.03(17)	122.6(2)
∠ CONH–Cp(2)	26.05(9)	26.58(9)	14.84(9)	13.53(14)

<sup>a</sup> Definice kruhů: Cp1 = C(1-5), Cp2 = C(6-10), Cg1 (Cg2) jsou geometrické středy Cp1 (Cp2). CONH představuje rovinu C(6)-C(11)-O(1)-N.

<sup>b</sup> C(1)-P-C(12, 18) a C(12)-P-C(18)

<sup>c</sup> C(1, 12, 18)-P-E

<sup>d</sup> V případě diamidu **8** N(1) nahrazuje N, N(2) nahrazuje O(3).

**Tabulka 6** Vybrané vazebné vzdálenosti a úhly komplexů **13**, **14** a **15** [Å, °].

parametr <sup>a</sup>	<b>13</b>	<b>13</b>	<b>14</b>	<b>15</b>	<b>15</b>
	molekula I	molekula II <sup>c,d</sup>		molekula I	molekula II <sup>c,e</sup>
Fe(1)–Cg(1)	1.6479(17)	1.6483(17)	1.6442(12)	1.6395(10)	1.6416(11)
Fe(1)–Cg(2)	1.6518(17)	1.6470(17)	1.6465(11)	1.6468(11)	1.6424(11)
∠ Cp(1),Cp(2)	3.0(2)	2.9(2)	6.46(14)	6.88(13)	8.37(14)
P(1)–C(1)	1.824(4)	1.807(4)	1.811(2)	1.807(2)	1.818(2)
P(1)–C(12)	1.819(3)	1.826(3)	1.819(2)	1.833(2)	1.817(2)
P(1)–C(18)	1.816(3)	1.825(3)	1.824(2)	1.829(2)	1.821(2)
C(6)–C(11)	1.490(5)	1.472(6)	1.469(3)	1.496(3)	1.494(3)
C(11)–O(11)	1.228(5)	1.237(5)	1.252(2)	1.253(3)	1.252(3)
C(11)–N(11)	1.34(5)	1.353(5)	1.334(3)	1.341(3)	1.332(3)
N(11)–C(24)	1.450(6)	1.434(6)	1.448(3)	1.454(3)	1.459(3)
C(24)–C(25)	1.496(7)	1.500(7)	1.513(3)	1.498(3)	1.505(3)
C(25)–O(12)	1.201(6)	1.195(6)	1.193(3)	1.197(3)	1.202(3)
C(25)–O(13)	1.309(6)	1.345(6)	1.330(3)	1.346(3)	1.341(3)
C–P(1)–C <sup>b</sup>	99.42(18)- 106.93(17)	99.63(16)- 105.43(16)	100.04(10)- 109.67(10)	99.54(10)- 116.65(7)	97.93(10)- 106.69(10)
C(7)–C(6)–C(11)	127.7(3)	124.1(3)	124.70(19)	129.8(2)	120.6(2)
C(10)–C(6)–C(11)	124.1(3)	128.8(3)	126.54(19)	123.1(2)	131.4(2)
C(6)–C(11)–O(11)	122.1(4)	122.4(4)	122.80(18)	117.2(2)	117.5(2)
C(6)–C(11)–N(11)	115.4(3)	115.8(3)	117.88(19)	117.4(2)	118.6(2)
O(11)–C(11)–N(11)	122.5(4)	121.9(4)	119.30(19)	125.4(2)	123.6(2)
C(11)–N(11)–C(24)	120.3(3)	119.6(3)	120.99(19)	113.63(19)	112.81(18)
N(11)–C(24)–C(25)	115.0(4)	117.1(4)	112.44(19)	112.77(19)	116.12(19)
C(24)–C(25)–O(12)	121.0(5)	123.7(5)	125.9(2)	126.6(2)	127.3(2)
C(24)–C(25)–O(13)	115.9(4)	112.6(4)	109.8(2)	110.3(2)	108.80(19)
O(12)–C(25)–O(13)	123.0(5)	123.7(4)	124.4(2)	123.1(2)	123.7(2)
∠ CONH–Cp(2)	2.4(2)	2.4(2)	19.23(13)	24.32(14)	19.72(14)

<sup>a</sup> Definice kruhů: Cp1 = C(1-5), Cp2 = C(6-10), Cg1 (Cg2) jsou geometrické středy Cp1 (Cp2). CONH představuje rovinu C(6)-C(11)-O(11)-N(11).

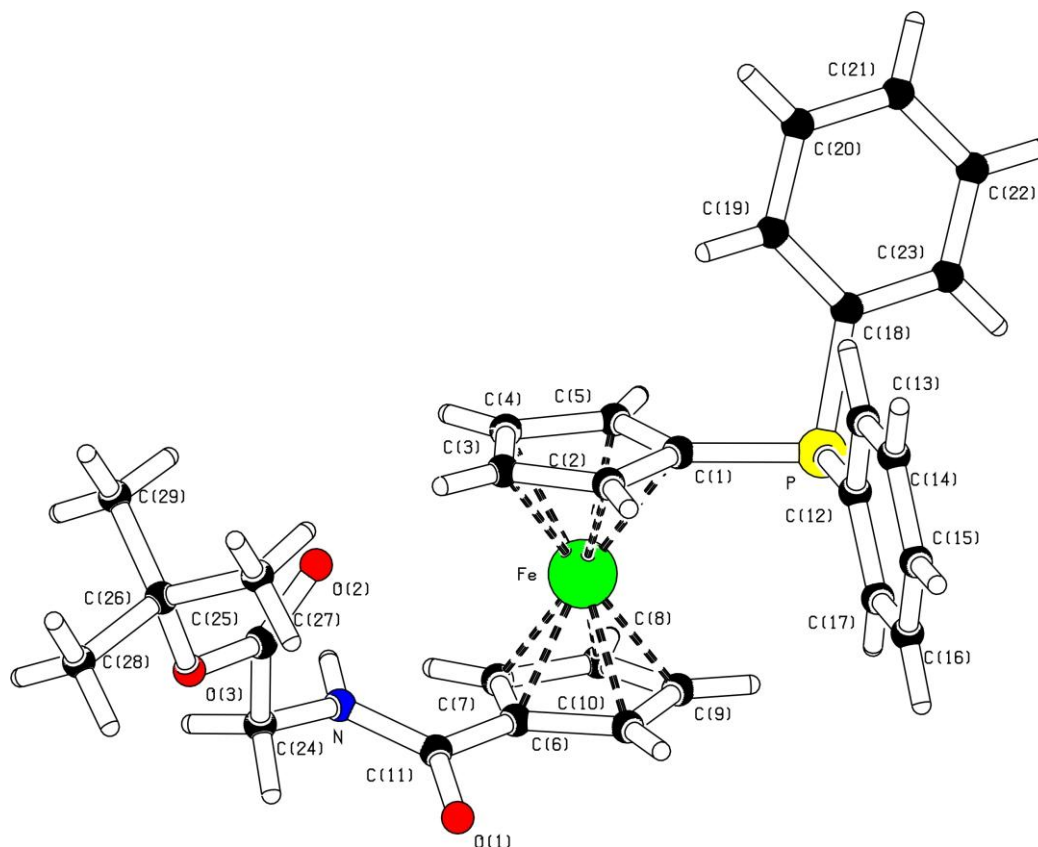
<sup>b</sup> C(1)-P(11)-C(12, 18) a C(12)-P(11)-C(18).

<sup>c</sup> Pro molekuly II komplexů **13** a **15**: Fe(2) namísto Fe(1), Cg(3) namísto Cg(1), Cg(4) namísto Cg(2), P(2) namísto P(1), O(2x) namísto O(1x) (x = 1, 2, 3), N(21) namísto N(11).

<sup>d</sup> C(y + 40) namísto C(y) (y = 1 - 35).

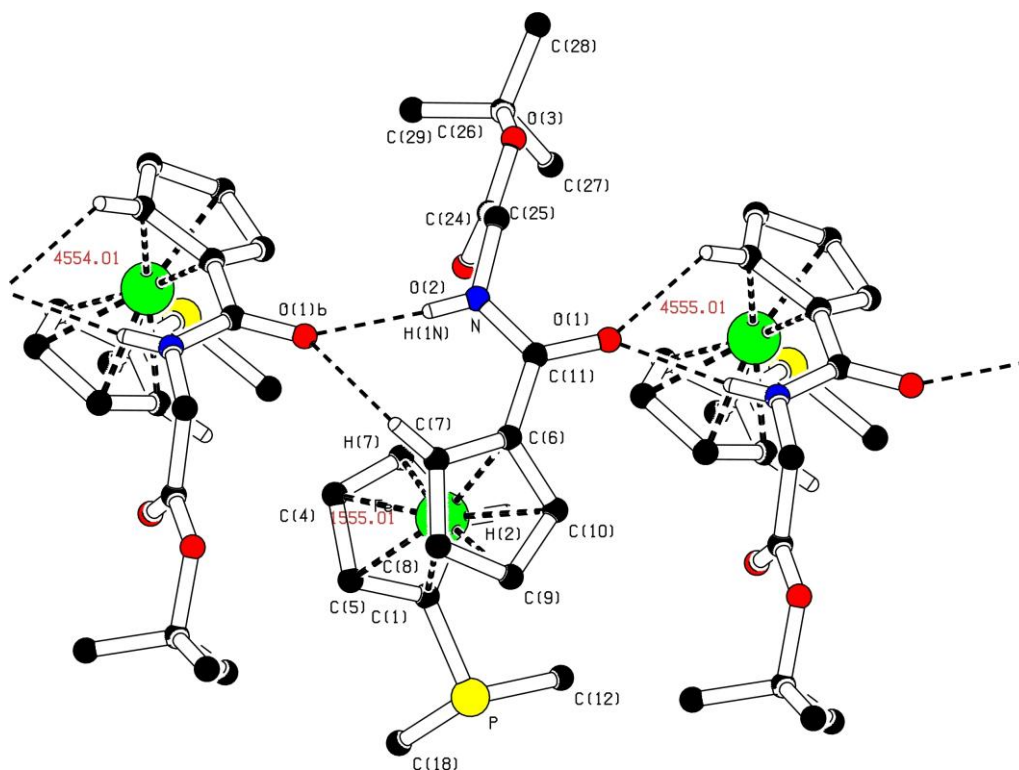
<sup>e</sup> C(y + 50) namísto C(y).

Ve struktuře amidu **3** (obrázek 26) jsou objemné cyklopentadienylové substituenty od sebe navzájem odkloněny na opačnou stranu. Zároveň dochází k tvorbě intermolekulárních vodíkových vazeb (obrázek 27), které spojují sousední molekuly v řetězce sedmičlenných kruhů. Tabulka 5 obsahuje vybrané geometrické parametry. Tabulka 7 pak shrnuje charakteristiky vodíkových vazeb.



**Obrázek 26** Molekula amidu **3**.

Velice podobné struktury molekul fosfinoxidu **5** (obrázek 28) a fosfinsulfidu **6** (obrázek 29) se vyznačují intramolekulární vodíkovou vazbou (parametry viz tabulka 8). Jelikož se v molekule fosfinsulfidu **6** nacházejí mnohem silnější elektron-akceptorové atomy vhodnější pro tvorbu intermolekulárních vodíkových vazeb (např. kyslíkové), představuje vznik této interakce jistou zajímavost. Sledované geometrické parametry (viz tabulka 5) se liší pouze ve vazebné vzdálenosti P–E (E = O(4), S). Odlišnost spočívá také ve větším úhlu mezi rovinami Cp(2) a amidovou skupinou, což odpovídá větší elektronegativitě kyslíku ve fosfinoxidu **5**, kratší vodíkové vazbě, a tedy větší potřebě vyklonění amidové funkční jednotky.



**Obrázek 27** Intermolekulární vodíkové vazby ve struktuře amidu **3**.

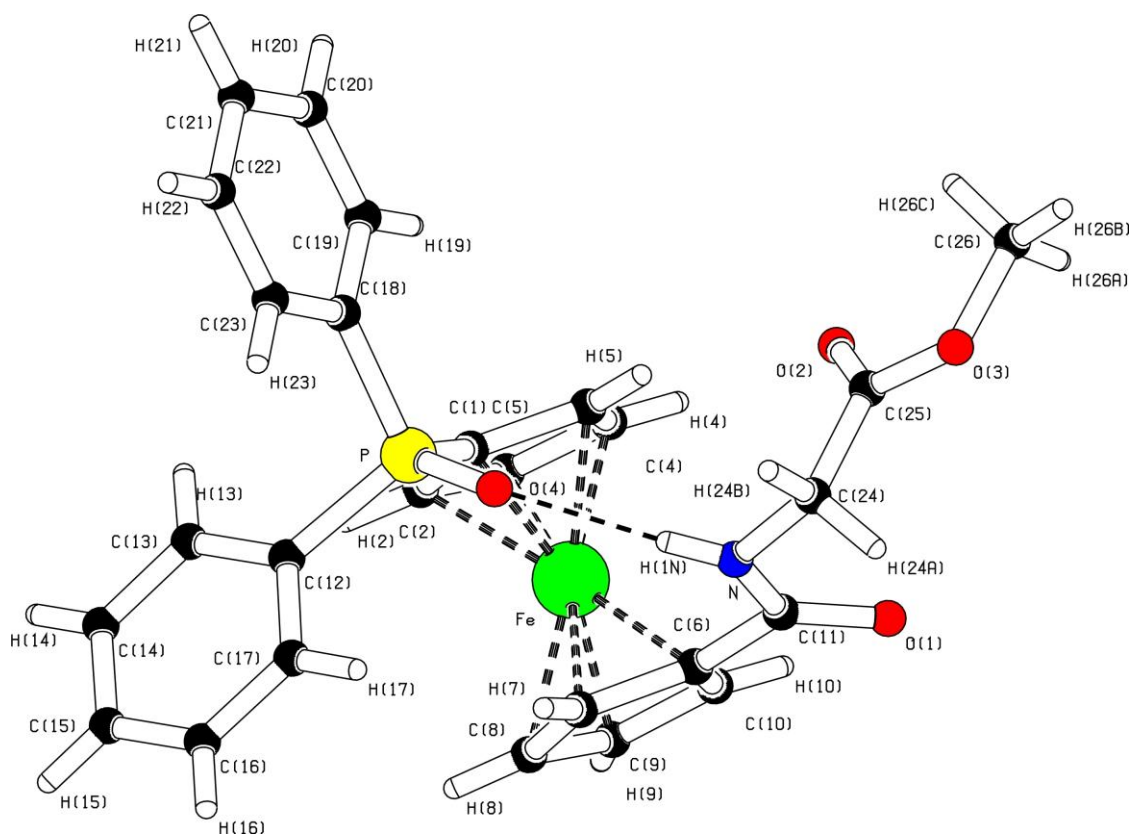
(Pro jednoduchost jsou vynechány uhlíky fenylových skupin s výjimkou pivotních  $C_{ipso}$  a vodíkové atomy neúčastníci se intermolekulárních interakcí. Operace symetrie: 4554.01:  $x, 1/2 - y, -1/2 + z$ )

**Tabulka 7** Parametry vodíkových vazeb v látce **3** [ $\text{\AA}$ ,  $^\circ$ ].

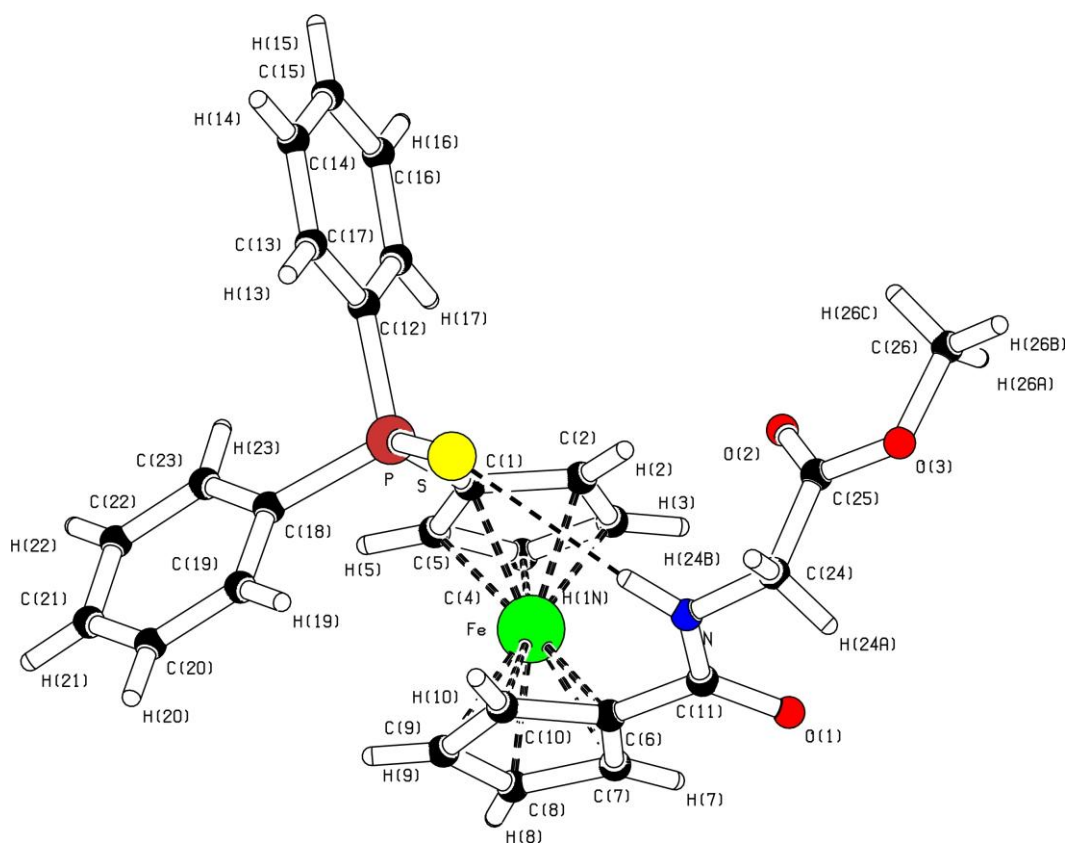
D–H⋯A	D⋯A	D–H⋯A
N–H(1N)⋯O(1) <sup>a</sup>	2.9526(16)	171
C(7)–H(7)⋯O(1) <sup>a</sup>	3.0583(16)	135

<sup>a</sup> Operace symetrie:  $x, 1/2 - y, -1/2 + z$

Obrázek 30 ukazuje strukturu molekuly dvojnásobného amidu **8**. Ve struktuře dochází k vytvoření složitého systému vodíkových vazeb, do kterého se zapojují O, N a H atomy primární i sekundární amidové skupiny (viz obrázek 31, tabulka 9). Každá molekula ligandu je spojena intermolekulárními vodíkovými vazbami se třemi sousedními molekulami tak, že sekundární a primární amidové vazby N–H vystupují jako donory vodíkových vazeb, zatímco karbonylová skupina sekundárního a primárního jako jednonásobné resp. dvojnásobné akceptory vodíkových vazeb. Vznikají tak mnohačlenné kruhy, které přecházejí v nekonečnou síť vodíkových vazeb tvořenou glycinovou pendantní skupinou. Tyto glycinové vrstvy jsou odděleny vrstvami vytvořenými z nepolárních difenylfosfino-ferrocenových skupin (obrázek 32).



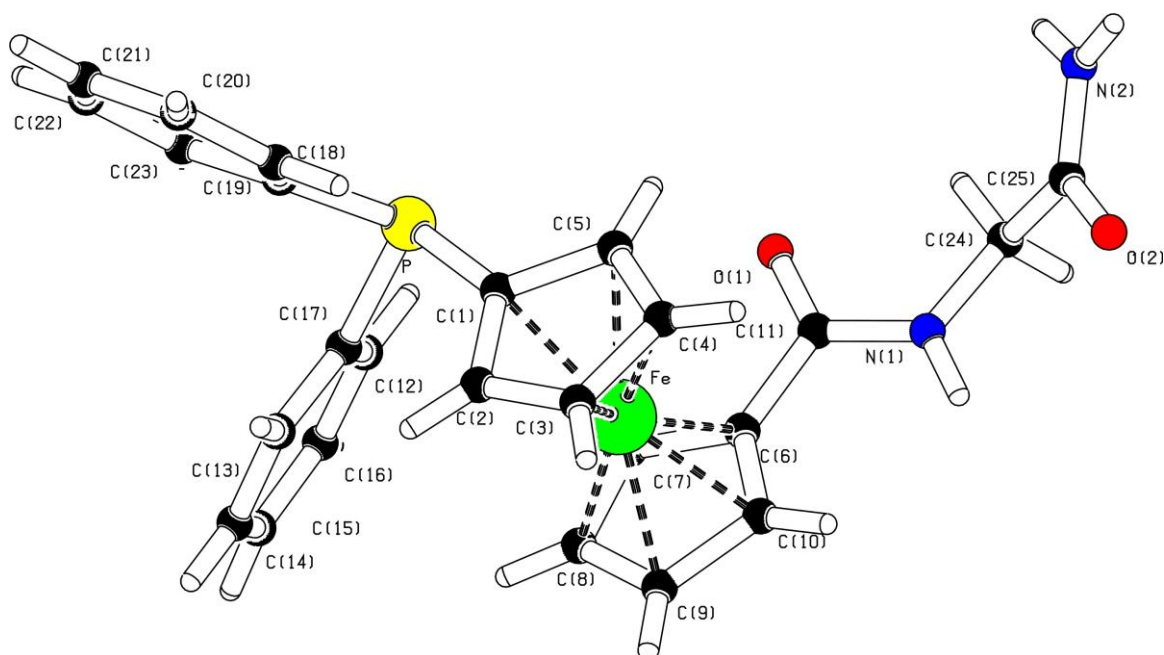
Obrázek 28 Molekula fosfinoxidu 5.



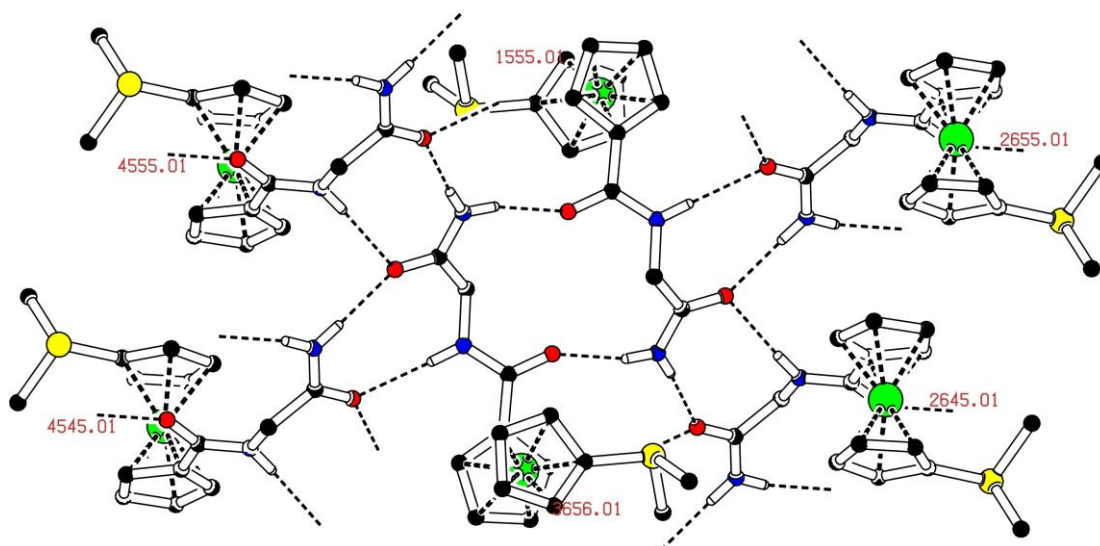
Obrázek 29 Struktura molekuly fosfinsulfidu 6.

**Tabulka 8** Parametry vodíkových vazeb ve sloučeninách **5** a **6** [Å, °].

sloučenina	D–H···A	D···A	D–H···A
<b>5</b>	N–H(1N)···O(4)	2.8577(17)	172
<b>6</b>	C(7)–H(7)···S	3.6589(14)	176



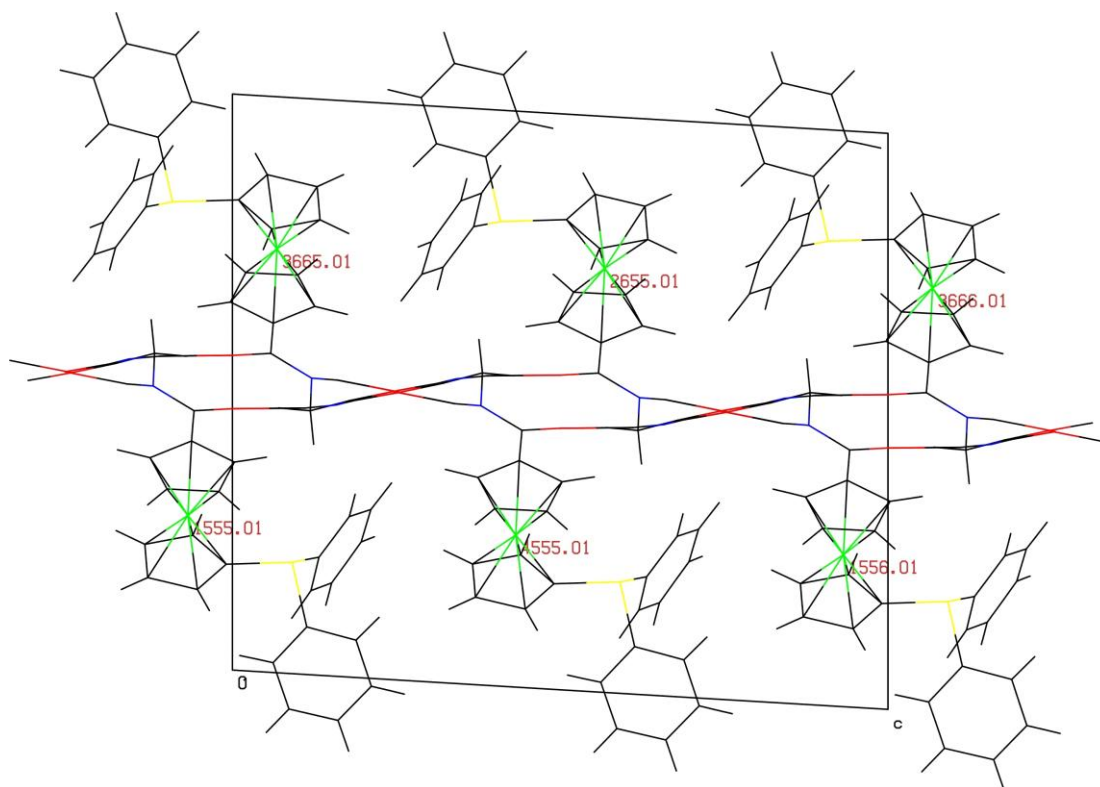
**Obrázek 30** Struktura molekuly ligandu **8**.



**Obrázek 31** Vodíkové vazby ve struktuře ligandu **8**.

(Pro jednoduchost jsou vynechány uhlíky fenylových skupin s výjimkou pivotních  $C_{ipso}$  a vodíkové atomy neúčastní se intermolekulárních interakcí. Operace symetrie: 3656.01:

$1 - x, -y, -1 - z$ ; 2645.01:  $1 - x, -1/2 + y, 1/2 - z$ ; 2655.01:  $1 - x, 1/2 + y, 1/2 - z$ ;  
 4555.01:  $x, 1/2 - y, 1/2 + z$ ; 4545.01:  $x, -1/2 - y, 1/2 + z$



**Obrázek 32** Polární a nepolární vrstvy ve struktuře ligandu **8**.  
 (Pohled na elementární buňku podél krystalografické osy b.)

**Tabulka 9** Parametry vodíkových vazeb ve sloučenině **8** [Å, °].

D–H···A	D···A	D–H···A
N(1)–H(1N)···O(2) <sup>a</sup>	3.149(2)	175
N(2)–H(2N)···O(2) <sup>b</sup>	2.877(3)	175
N(2)–H(3N)···O(1) <sup>c</sup>	2.846(3)	166

<sup>a</sup> Operace symetrie:  $1 - x, 1/2 + y, 1/2 - z$

<sup>b</sup> Operace symetrie:  $1 - x, -1/2 + y, 1/2 - z$

<sup>c</sup> Operace symetrie:  $1 - x, -y, -1 - z$

Podářilo se strukturně charakterizovat celou řadu připravených palladnatých komplexů (**13-15**) s koordinovaným  $\{2-[(\text{dimethylamino})\text{methyl-}\kappa N]\text{fenylem-}\kappa C^1\}$  a ferrocenovým ligandem **2**. To umožňuje strukturní srovnání, ze kterého je například vidět, že geometrie ferrocenového ligandu je přibližně stejná v komplexech i ve volných ligandech (viz dříve a tabulky 5 a 6).



Tabulka 10 shrnuje geometrické parametry koordinačního okolí atomů palladia ve strukturách komplexů **13-15**. Jednotlivé vazebné vzdálenosti atomu palladia s donorovými atomy se v řadě komplexů výrazně neliší a odpovídají dříve popsaným fosfinoferrocenovým sloučeninám  $\{\text{PdCl}(\text{L}^{\text{NC}})[\text{Ph}_2\text{Pfc}(\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{-}\kappa\text{P}]\}$ ,<sup>55</sup>  $\{[\text{Pd}(\text{L}^{\text{NC}})(\text{MeCN-}\kappa\text{N})(\text{Ph}_2\text{PfcCO}_2\text{Me-}\kappa\text{P})]\text{ClO}_4\}$ <sup>56</sup> a *rac*- $\{\text{Pd}(\text{L}^{\text{NC}})[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3)(\text{PPh}_2\text{-}\kappa\text{P})(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Me-}\kappa\text{O})\text{-}1,2)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]\}\text{ClO}_4$ <sup>57</sup> (fc = ferrocen-1,1'-diyl). Ve všech koordinační sloučeninách popisovaných v předkládané diplomové práci se centrální palladiový atom vyznačuje elektronovou konfigurací  $d^8$  se čtvercově planární koordinační sférou a úhly teoreticky okolo 90°. Při pohledu na tabulku 10 vidíme, že nejmenší koordinační úhel C(27)–Pd(1)–N(12) si vynucuje ligand  $\text{L}^{\text{NC}}$ , jenž se koordinuje jako *C,N*-chelát. Dále je možné najít shodu v podobě stejných koordinačních úhlů mezi komplexem **13** (molekuly I a II téměř totožné) a molekulou II komplexu **15** a mezi komplexem **14** a molekulou I komplexu **15**.

V elementární buňce komplexu **13** se nacházejí dvě strukturně nezávislé molekuly (obrázek 33). Vzájemným překrytím těchto molekul získáme obrázek 34, ve kterém lze pozorovat pouze zanedbatelné rozdíly.

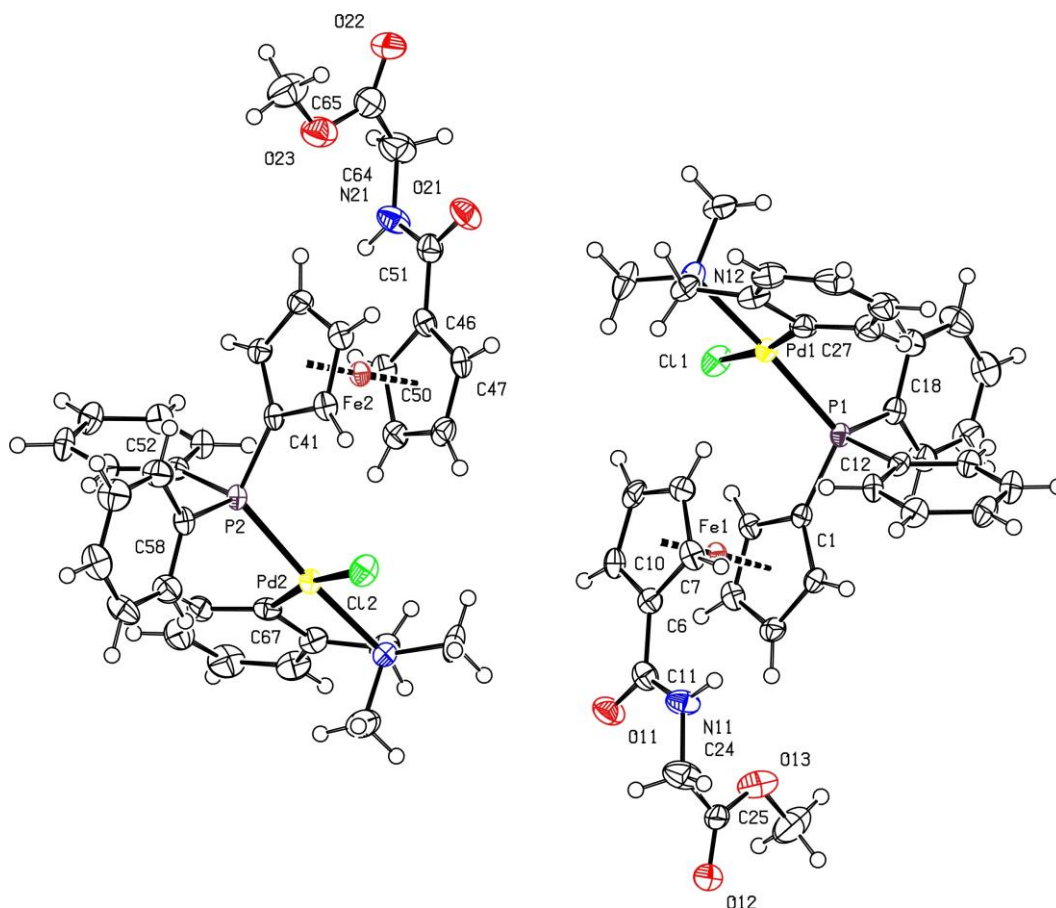
**Tabulka 10** Vybrané vazebné vzdálenosti a úhly komplexů **13**, **14** a **15** [Å, °].

parametr	<b>13</b>	<b>13</b>	<b>14</b>	<b>15</b>	<b>15</b>
	molekula I	molekula II <sup>a,b</sup>		molekula I	molekula II <sup>a,c</sup>
X	Cl(1)	Cl(2)	O(1)	N(11)	N(21)
Pd(1)–P(1)	2.2661(10)	2.2617(11)	2.2569(6)	2.2597(5)	2.2644(5)
Pd(1)–C(27)	2.018(4)	2.015(4)	1.998(2)	2.025(2)	2.028(2)
Pd(1)–N(12)	2.144(3)	2.161(3)	2.1448(19)	2.1876(17)	2.1657(17)
Pd(1)–X	2.4123(9)	2.4120(9)	2.1454(14)	2.1265(19)	2.1086(18)
P(1)–Pd(1)–C(27)	97.03(10)	97.08(10)	92.92(6)	93.19(6)	98.57(6)
C(27)–Pd(1)–N(12)	80.80(13)	81.15(13)	82.50(8)	80.96(8)	81.49(8)
N(12)–Pd(1)–X	91.70(8)	91.57(8)	87.50(6)	90.06(7)	92.01(7)
X–Pd(1)–P(1)	90.86(3)	90.94(3)	98.43(4)	96.30(5)	88.34(5)

<sup>a</sup> Pd(2) nahrazuje Pd(1), P(2) nahrazuje P(1), N(22) nahrazuje N(12).

<sup>b</sup> C(67) nahrazuje C(27).

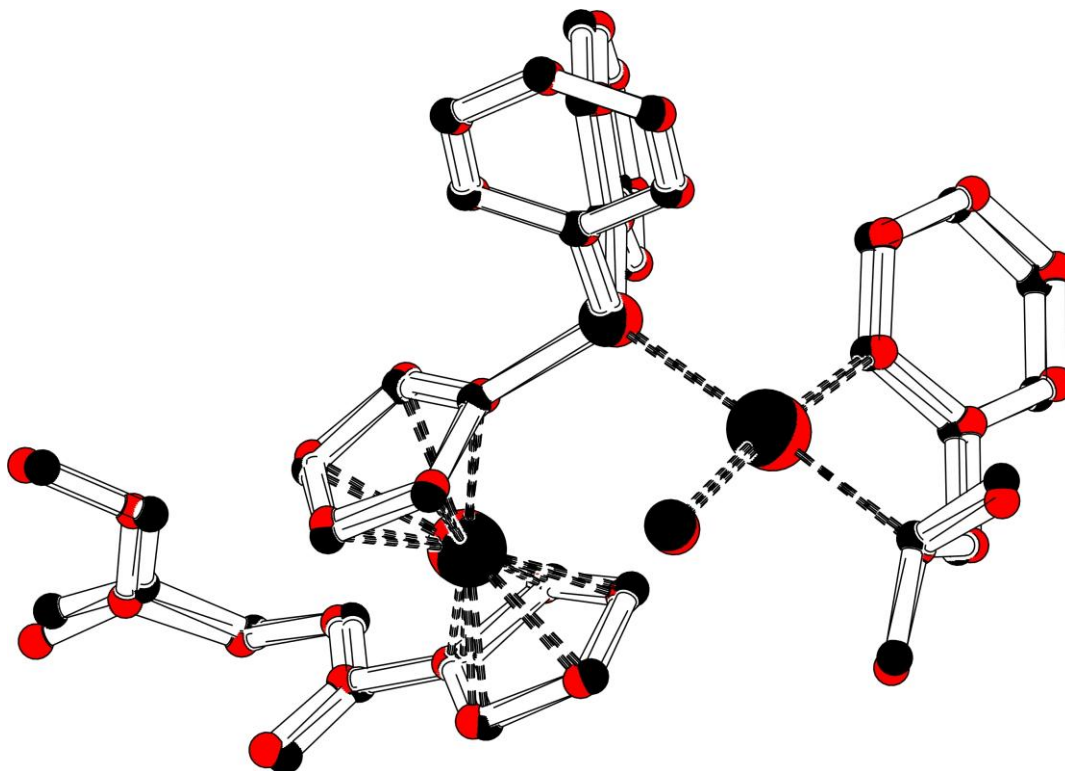
<sup>c</sup> C(77) nahrazuje C(27).



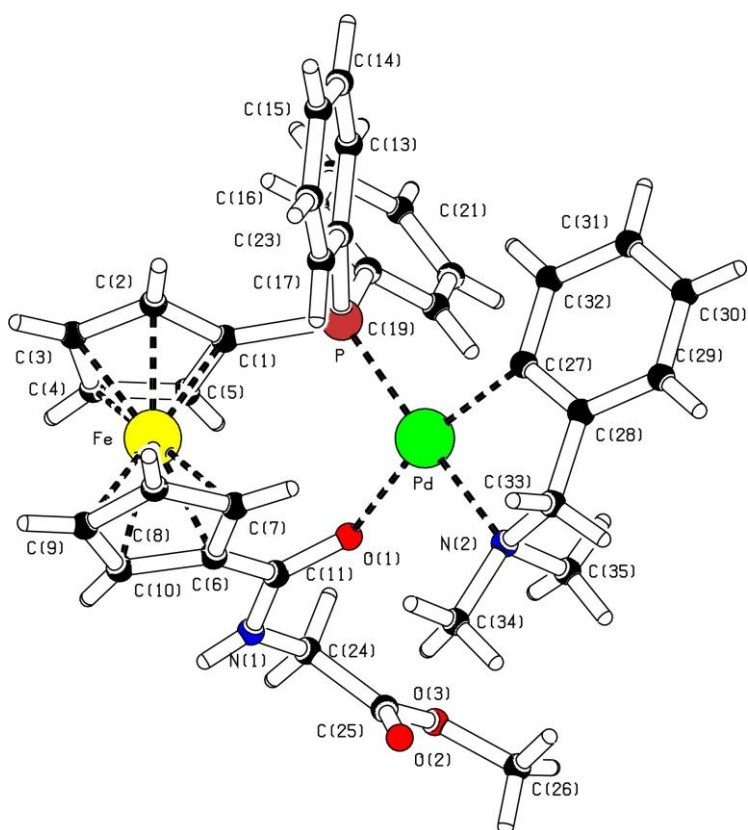
**Obrázek 33** Molekulová struktura komplexu **13**.

Struktura kationtového komplexu **14** (obrázek 35), ve kterém se ferrocenový ligand koordinuje prostřednictvím dvou donorových atomů jako *P,O*-chelát, nevykazuje žádné inter- nebo intramolekulární interakce. Jedinou zajímavostí zůstává fakt, že se koordinuje karbonylový kyslík amidové a nikoli esterové funkční skupiny. Pokud srovnáme délku vazby amidových atomů C=O ve struktuře *t*-butylesteru (1.23 Å) a tutéž délku v komplexu **14** (1.25 Å), zjistíme, že se délka vazby podle očekávání při koordinaci mírně prodlouží.

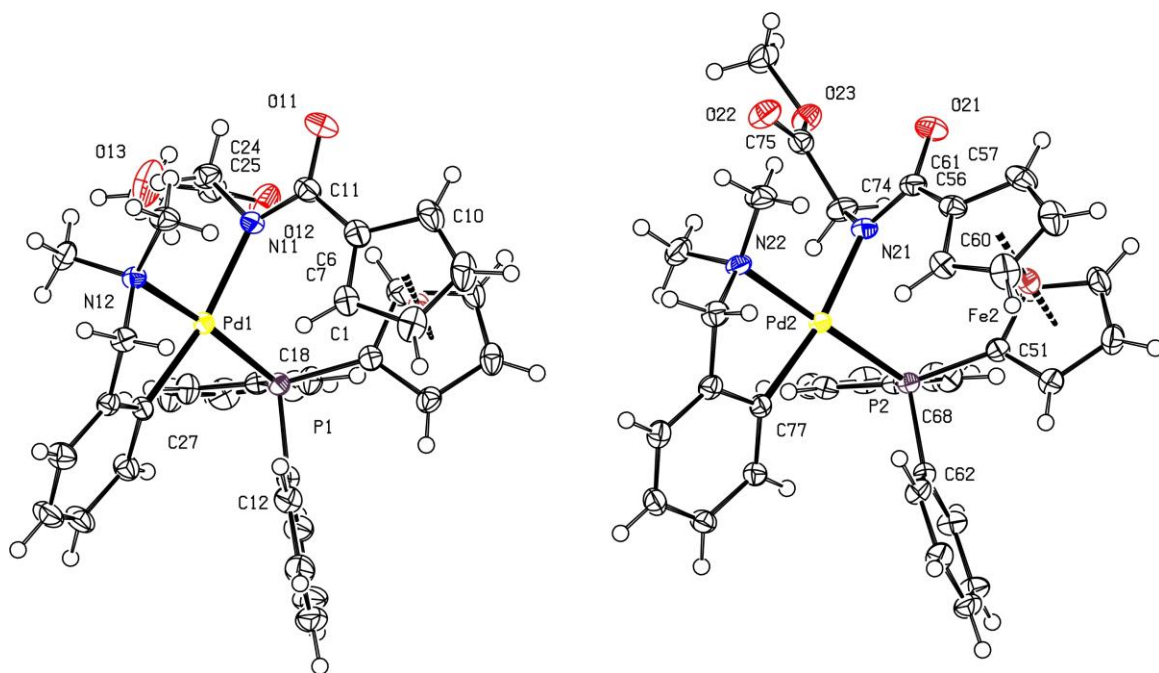
Ve struktuře komplexu **15** se v elementární buňce nacházejí opět dvě nezávislé molekuly (obrázek 36). Tentokrát ovšem pozorujeme podstatné rozdíly mezi jednotlivými molekulami (obrázek 37) především v celkové molekulové konformaci a v orientaci glycin esterových pendantů. Úhly C–P–C, N(11)–C(24)–C(25) a úhly charakterizující esterovou skupinu se liší o několika stupňů – tabulka 6. Vazebné vzdálenosti v molekulách I a II se však liší pouze minimálně.



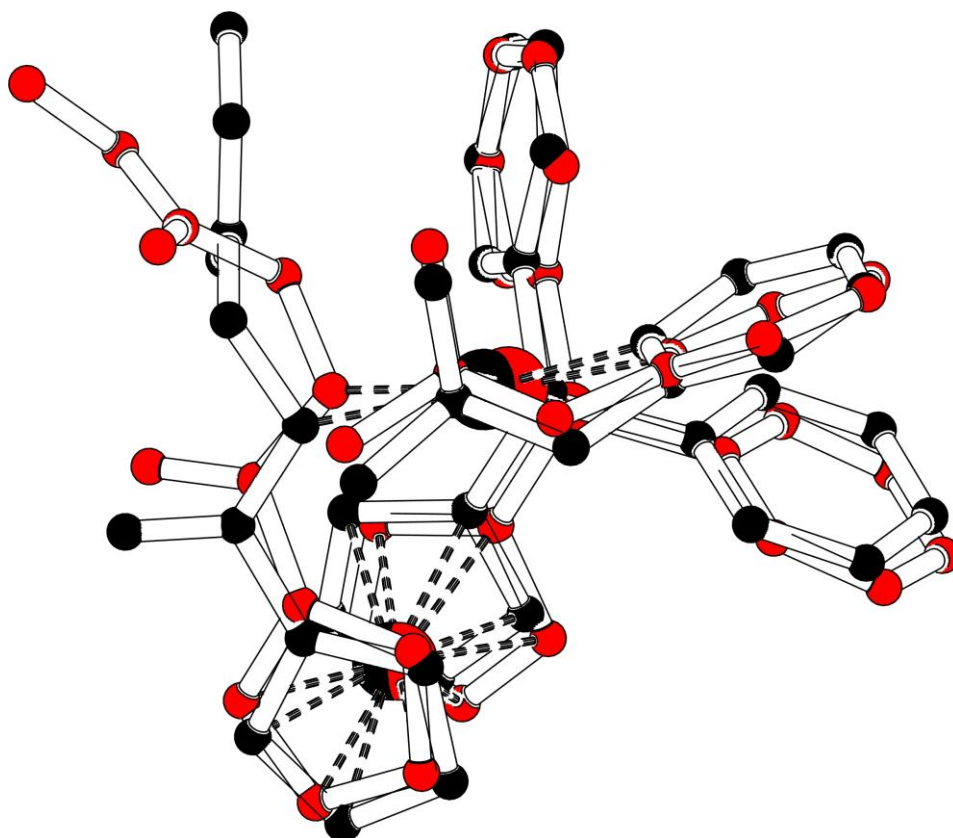
Obrázek 34 Dvě nezávislé molekuly ve struktuře komplexu 13  
(černá = molekula I, červená = molekula II).



Obrázek 35 Struktura kationtu v komplexu 14.



**Obrázek 36** Molekulová struktura komplexu 15.

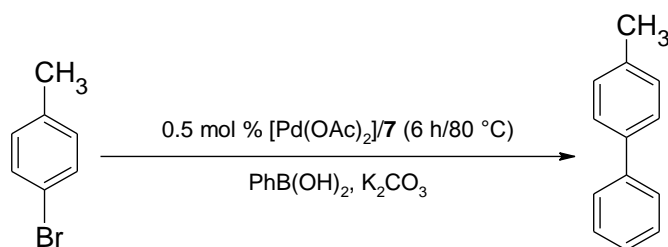


**Obrázek 37** Dvě nezávislé molekuly ve struktuře komplexu 15  
(černá = molekula I, červená = molekula II).

### 3.7 Katalytické testy

V moderní syntetické chemii se staly C–C cross-couplingové reakce, jež jsou katalyzovány komplexy přechodných kovů s ligandy fosfinového typu, nepostradatelnými prostředky pro výstavbu organických molekul.<sup>58</sup> K prvotnímu posouzení katalytických schopností ligandů nebo spíše jejich komplexů byla vybrána palladiem katalyzovaná Suzukiho-Miyauraova reakce.<sup>43</sup> Obecně se jedná o reakci mezi alkyl-, alkenyl- nebo arylboritými kyselinami a alkenyl- nebo arylhalogenidy. Objemné a elektronově bohaté fosfiny urychlují proces oxidativní adice výše popsaných halogenidů na komplex palladia a usnadňují reduktivní eliminaci produktu z palladnatého centra,<sup>59</sup> proto nepřekvapí, že ferrocenové ligandy byly v katalýze úspěšně použity.<sup>10d</sup>

Pro katalytické testy byly jako substráty zvoleny fenylboritá kyselina a 4-bromtoluen, dále octan palladnatý jako prokatalyzátor a uhličitan draselný jako báze. Katalyzátor byl připravován *in situ* reakcí prokatalyzátoru s fosfinovým ligandem **7**. Reakce probíhala s 0.5 molárního procenta katalyzátoru po dobu 6 hodin při 80 °C (obrázek 38). Důvodem testování právě tohoto ligandu je přítomnost karboxylové funkční jednotky, která zvyšuje rozpustnost látky (tzn. i vzniklého katalyzátoru) v polárních prostředích a eventuelně i ve vodě.



**Obrázek 38**

Tabulka 11 ukazuje velmi vysoké konverze ve všech testovaných rozpouštědlech nebo jejich směsích s jedinou výjimkou bifázového prostředí toluen/voda, u níž zjištěná konverze dosáhla pouze 50%. Určování uvedených konverzí probíhalo porovnáváním intenzit methylových NMR signálů<sup>60</sup> výchozího bromidu a bifenylového produktu. V případě vysoké konverze byl stanoven také izolovaný výtěžek.

Objektem dalšího zkoumání se stala kinetika katalyzované Suzukiho reakce při stejných experimentálních podmínkách. Pro porovnání byla testována směs octanu palladnatého s ligandem **7**, ale také samotný octan palladnatý jako katalyzátor. Výsledky

shrnuje tabulka 12. Pro heterogenní systém octanu palladnatého bez ligandu ve vodě je uvedena konverze pouze za 6 hodin.

**Tabulka 11**

soustava	konverze (%) <sup>a</sup>
dioxan	95 (89)
EtOH	100 (92)
dioxan/H <sub>2</sub> O <sup>b</sup>	100 (96)
EtOH/H <sub>2</sub> O <sup>b</sup>	100 (94)
H <sub>2</sub> O	96 (92)
PhCH <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sup>b</sup>	50 (--)

<sup>a</sup> Konverze určená <sup>1</sup>H NMR (izolovaný výtěžek), průměr ze dvou reakcí.

<sup>b</sup> Směsi rozpouštědel 1/1 objemově

Výsledky jsou dále přehledně zpracovány v grafech 1-3. V grafu 1 je zobrazena časová závislost konverze v systému octanu palladnatého s ligandem [Pd/7] ve vodě a také jedna hodnota systému octanu palladnatého bez ligandu [Pd] ve vodě. Je nepochybné, že přítomnost ligandu v katalytickém systému napomáhá lepší rozpustnosti reagujících složek, přičemž úplná konverze ve vodě nastává již zhruba za čtyři hodiny. Systém bez ligandu vykazuje ve vodě po 6 hodinách konverzi pouhých 30%.

**Tabulka 12**

t (h)	konverze (%) <sup>a</sup>					
	[Pd/7] <sup>b</sup>		[Pd] <sup>b</sup>		[Pd/7] <sup>b</sup>	
	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	dioxan	dioxan	dioxan/H <sub>2</sub> O <sup>c</sup>	dioxan/H <sub>2</sub> O <sup>c</sup>
0.5	49	---	50	15	85	74
1	67	---	58	20	91	79
2	88	---	66	22	96	86
4	96	---	78	27	98	92
6	97	30	88	31	99	94
8	100	---	92	34	100	95

<sup>a</sup> Konverze určená <sup>1</sup>H NMR.

<sup>b</sup> [Pd] = octan palladnatý.

<sup>c</sup> Směsi rozpouštědel 1/1 objemově.

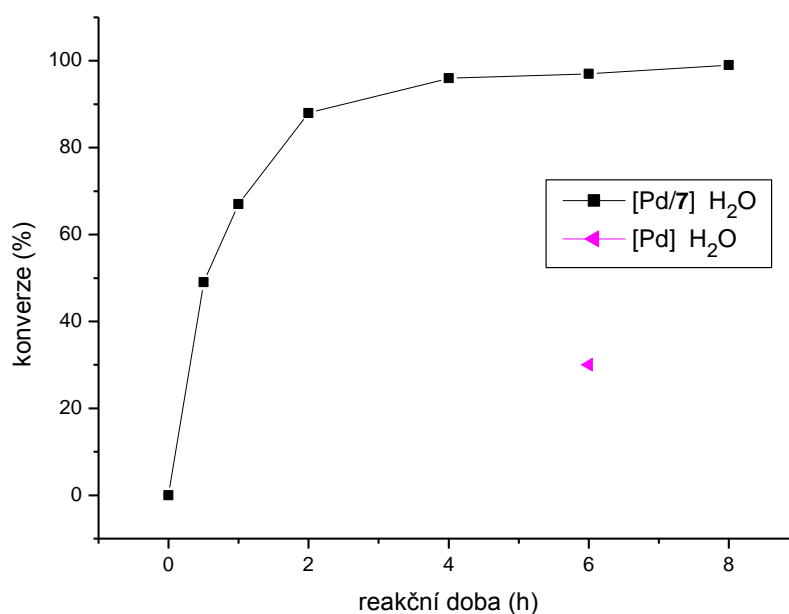
**Tabulka 12** (pokračování)

t (h)	konverze (%) <sup>a</sup>			
	[Pd/7] <sup>b</sup>		[Pd] <sup>b</sup>	
	EtOH	EtOH/H <sub>2</sub> O <sup>c</sup>	EtOH/H <sub>2</sub> O <sup>c</sup>	EtOH/H <sub>2</sub> O <sup>c</sup>
0.5	95	90	95	100
1	98	92	96	100
2	98	93	97	100
4	98	93	98	100
6	99	93	98	100
8	99	94	99	100

<sup>a</sup> Konverze určená <sup>1</sup>H NMR.

<sup>b</sup> [Pd] = octan palladnatý.

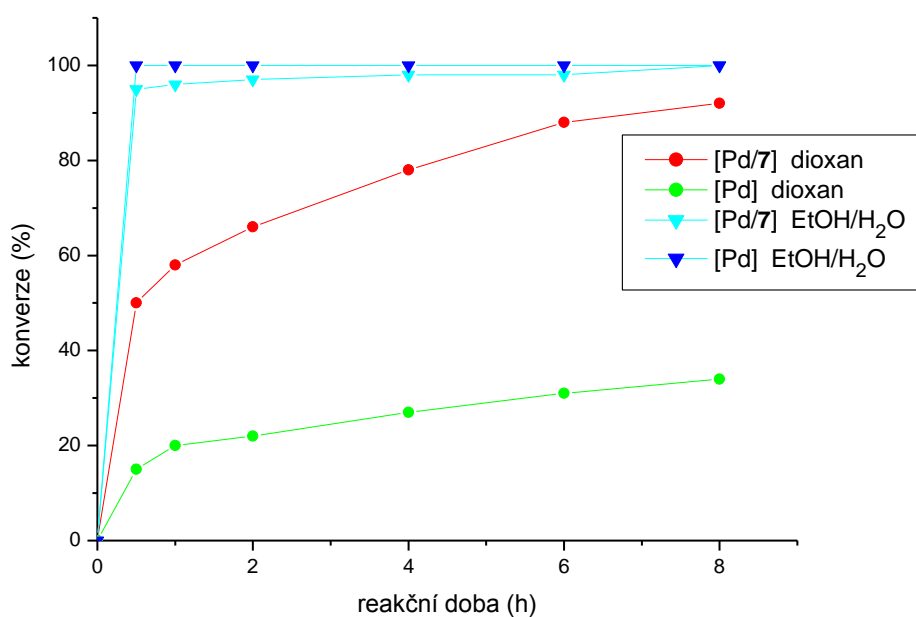
<sup>c</sup> Směsi rozpouštědel 1/1 objemově.

**Graf 1**

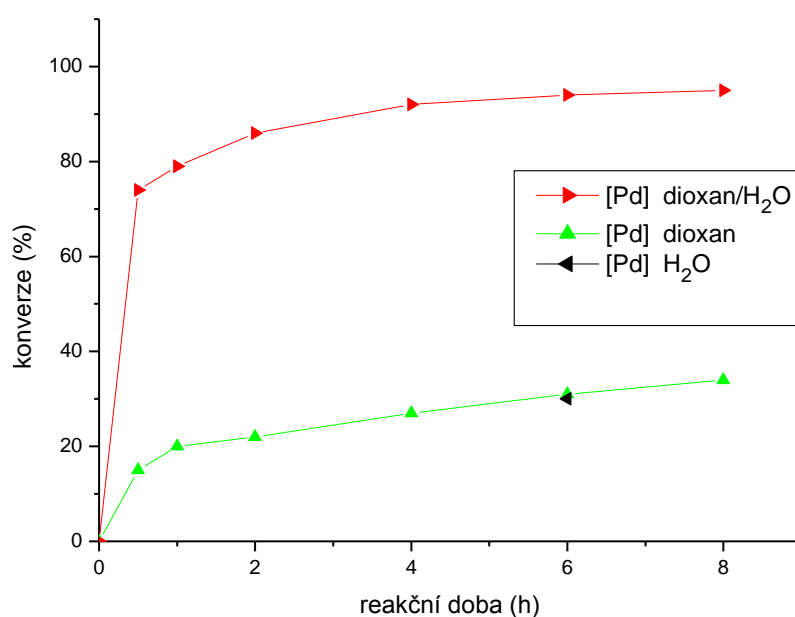
Kinetika reakce v soustavě octanu palladnatého s ligandem i bez něj v dioxanu je znázorněna v grafu 2. Opět je zřejmý pozitivní účinek ligandu na katalytickou reakci. Pokud se použije ligand, dosahuje konverze po osmi hodinách více než 90%, zatímco bez ligandu činí konverze jen 34%. Dále jsou v grafu 2 zobrazeny konverze v systémech [Pd/7] a [Pd] ve směsi ethanol/voda. Reakce probíhají zhruba stejně bez ohledu na přítomnost fosfinového ligandu. Katalytický systém vykazuje v obou případech téměř úplnou konverzi již za půl hodiny. Možné vysvětlení je, že ethanol jako mírné redukční činidlo podporuje za těchto

podmínek vznik katalyticky aktivních palladiových částic. Stejné chování se projevuje v čistém ethanolu (tabulka 12).

Zajímavé je srovnání průběhu reakce prováděné v přítomnosti octanu palladnatého bez ligandu ve vodě, v dioxanu a ve směsi dioxan/voda (graf 3). Například po 6 hodinách činila konverze v čistých rozpouštědlech asi 30%, zatímco v jejich směsi byla více než třikrát vyšší – 94%. Podobný jev, avšak méně markantní, vykazuje systém [Pd/7] ve stejných rozpouštědlech.



Graf 2



Graf 3



## 4 Experimentální část

### 4.1 Použité chemikálie

Výchozí chemikálie uvedené v této diplomové práci jsou komerčními produkty syntetické čistoty firem Fluka, Sigma-Aldrich a Lachema a pro syntézy byly použity bez dalšího čištění. Silikagel o velikosti částic 0.063-0.2 mm používaný ve sloupcové chromatografii byl produktem firmy Fluka.

Rozpouštědla firem Lachema a Merck mají deklarovanou čistotu p.a. a pro reakce byla dále sušena a čištěna tímto způsobem: hexan a diethylether byly předsušeny stáním nad elementárním sodíkem a před užitím sušeny refluxováním s kovovým draslíkem a benzofenonem v argonové atmosféře do vzniku modrého zbarvení směsi a následnou destilací; dichlormethan a chloroform sušeny stáním nad bezvodým uhličitánem draselným a následně destilovány v argonové atmosféře; dioxan předsušen stáním nad kovovým sodíkem a potom destilován od sodíku v argonové atmosféře; methanol destilován v argonové atmosféře ze směsi s kovovým sodíkem (tj. od  $\text{CH}_3\text{ONa}$ ). Acetonitril byl sušen stáním nad oxidem fosforečným, následně destilován a uchováván nad molekulovými sítý o velikosti pórů 4 Å. Pro syntézu byl takto připravený acetonitril destilován v argonové atmosféře. Při chromatografii a krystalizaci nebyla použita rozpouštědla sušena a čištěna.

Komplexy  $[\text{PdCl}_2(\text{cod})]^{61}$  (cod =  $\eta^2$ :  $\eta^2$ -cyklookta-1,5-dien) a  $[\text{L}^{\text{NC}}\text{PdCl}]_2$  ( $\text{L}^{\text{NC}} = \{2-[(\text{dimethylamino})\text{methyl-}\kappa\text{N}]\text{fenyl-}\kappa\text{C}^1\}$ )<sup>62</sup> byly v naší laboratoři připraveny dříve podle procedur popsanych v literatuře.

**Bezpečnostní poznámka!** Přestože jsem nepozoroval žádné problémy, musím připomenout, že chloristanové soli komplexů s organickými ligandy jsou potencionálně výbušné a mělo by se s nimi zacházet s potřebnou opatrností.

### 4.2 Popis instrumentálních metod

#### 4.2.1 Spektroskopie nukleární magnetické rezonance

Měření spekter nukleární magnetické rezonance probíhalo na FT NMR spektrometru Varian UNITY Inova 400. Rezonanční frekvence  $^1\text{H}$  399.95;  $^{13}\text{C}$  100.58;  $^{31}\text{P}$  161.90 MHz v deuterovaném chloroformu nebo dimethyl sulfoxidu při 25 °C. Chemické posuny ( $\delta/\text{ppm}$ )  $^1\text{H}$  a  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  spekter jsou uváděny relativně vůči signálu tetramethylsilanu jako internímu

standardu. Pro spektra  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  byla použita 85% kyselina fosforečná jako externí standard. Značení multiplicity: s – singlet, d – dublet, t – triplet, q – kvartet, qi – kvintet, m – multiplet. fc = ferrocen-1,1'-diyl.

#### 4.2.2 Hmotnostní spektroskopie

Hmotnostní spektra byla změřena na spektrometru VG Analytical ZAB-SEQ v pozitivním módu metodou ionizace nárazem elektronu o energii 70 eV (EI) nebo nárazem urychlenými atomy xenonu (FAB) včetně měření s vysokým rozlišením (HR). Vzorky byly dávkovány přímým vstupem. Elektrosprejová hmotnostní spektra (ESI) byla získána na spektrometru Bruker Esquire 3000 v roztoku methanolu nebo dioxanu.

#### 4.2.3 Infračervená spektroskopie

Infračervená spektra měřena na FT IR spektrometru Nicolet MAGNA 760 byla v rozsahu  $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ . Vzorky byly rozetřeny v parafínovém oleji (Nujol) a vzniklá suspenze nanesa na destičky z bromidu draselného, případně byla použita reflektanční technika.

#### 4.2.4 Zjišťování teploty tání

Teploty tání byly stanoveny na mikrovýhřevném stolku značky Boetius. Hodnoty nejsou korigovány.

#### 4.2.5 Rentgenostrukturní analýza

Měření experimentálních dat probíhalo na čtyřkruhovém difraktometru s CCD plošným detektorem Nonius KappaCCD při teplotě 150 K. K měření byl dále používán generátor vysokého napětí o maximálním možném výkonu 3 kW, rentgenová lampa s molybdenovou anodou a grafitový monochromátor selektující vlnovou délku  $\text{Mo K}_\alpha$  ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ). Naměřená data byla analyzována sadou programů HKL.<sup>63</sup> Data pro komplex **13** byla korigována na absorpci pomocí Gaussovy metody; pro komplex **14** pomocí numerické metody. Rozsahy transmisních koeficientů uvádí tabulka 13.

Fázový problém byl řešen přímými metodami (SIR97<sup>64</sup>). Upřesnění struktury (polohy atomů, teplotní faktory) bylo prováděno metodou nejmenších čtverců do konvergence výpočtu programem SHELXL97.<sup>65</sup> Nevodíkové atomy byly upřesněny s anizotropními teplotními parametry. Amidový atom vodíku ve strukturách látek **3**, **5**, **6**, **8**, **13** a **14**, stejně

jako dva primární amidové protony ligandu **8**, byly nalezeny na mapách elektronových hustot a jejich poloha byla upřesněna izotropním teplotním parametrem. Všechny ostatní vodíkové atomy byly fixovány v teoreticky vypočítaných polohách a upřesňovány izotropními teplotními faktory příslušející násobkům izotropního teplotního faktoru jejich vazebného partnera. Chloristanový anion je ve struktuře látky **14** disordrován. Atom chloru a dva atomy kyslíku byly upřesněny anizotropními teplotními parametry. Zbylé dva kyslíkové atomy chloristanu byly namodelovány každý ve dvou pozicích s izotropními teplotními parametry. Geometrické parametry a obrázky jednotlivých struktur byly pořízeny v programu Platon.<sup>54</sup>

Vhodné monokrystaly pro stanovení struktury pomocí rentgenové difrakce byly získány následujícími způsoby: látka **3** – difúzí hexanu do roztoku látky v ethylacetátu za laboratorní teploty (oranžový hranol o rozměrech  $0.60 \times 0.58 \times 0.35 \text{ mm}^3$ ), fosfinoxid **5** – difúzí hexanu do roztoku látky v ethylacetátu za laboratorní teploty (oranžový hranol,  $0.36 \times 0.24 \times 0.08 \text{ mm}^3$ ), fosfinsulfid **6** – difúzí hexanu do roztoku látky v toluenu za laboratorní teploty (oranžový hranol,  $0.62 \times 0.45 \times 0.37 \text{ mm}^3$ ), ligand **8** – difúzí diethyletheru do roztoku látky v ethylacetátu za laboratorní teploty (oranžová jehlička,  $0.55 \times 0.18 \times 0.15 \text{ mm}^3$ ), komplex **13** – difúzí diethyletheru do roztoku látky v acetonu za laboratorní teploty (oranžová jehlička,  $0.40 \times 0.10 \times 0.08 \text{ mm}^3$ ), látka **14** – difúzí diethyletheru do roztoku látky v acetonitrilu při  $0 \text{ }^\circ\text{C}$  (oranžový hranol,  $0.33 \times 0.30 \times 0.13 \text{ mm}^3$ ), komplex **15** – difúzí hexanu do roztoku látky v ethylacetátu za laboratorní teploty (oranžový hranol,  $0.48 \times 0.27 \times 0.22 \text{ mm}^3$ ). Vybraná krystalografická data shrnuje tabulka 13.

**Tabulka 13** Krystalografická data látek **3**, **5** a **6**.

	<b>3</b>	<b>5</b>	<b>6</b>
Sumární vzorec	C <sub>29</sub> H <sub>30</sub> NO <sub>3</sub> PFe	C <sub>26</sub> H <sub>24</sub> NO <sub>4</sub> PFe	C <sub>26</sub> H <sub>24</sub> NO <sub>3</sub> PSFe
$M_r$	527.36	501.28	517.34
Krystalová soustava	jednoklonná	jednoklonná	jednoklonná
Prostorová grupa	$P2_1/c$ (no. 14)	$P2_1/c$ (no. 14)	$P2_1/c$ (no. 14)
$a$ (Å)	11.7617(2)	15.633(3)	8.7237(1)
$b$ (Å)	23.4217(5)	11.060(2)	14.2128(2)
$c$ (Å)	9.9834(2)	13.060(2)	19.2276(3)
$\beta$ (°)	111.0971(9)	94.67(2)	91.3849(9)
$V$ (Å <sup>3</sup> )	2565.87(9)	2250.6(7)	2384.14(6)
$Z$	4	4	4
$\rho_c$ (g cm <sup>-3</sup> )	1.365	1.479	1.441
$\mu$ (Mo K $\alpha$ ) (mm <sup>-1</sup> )	0.681	0.776	0.816
$T^a$	nekorigováno	nekorigováno	nekorigováno
Celkový počet difrakcí	37020	29226	40378
Počet nezávislých dif.	5869	4719	5472
Počet pozorovaných dif. <sup>b</sup>	5270	3986	4894
$R_{\text{int}}^c$ (%)	4.2	5.04	5.1
$R$ (pozorované dif.) <sup>d</sup> (%)	2.76	2.81	2.60
$R$ (všechny dif.) <sup>d</sup> (%)	3.28	3.39	3.12
$wR$ (všechny dif.) <sup>e</sup> (%)	6.77	8.28	6.26
$\Delta\rho$ (e Å <sup>-3</sup> )	0.323, -0.459	0.392, -0.401	0.294, -0.029

<sup>a</sup> Rozsah transmisních koeficientů.

<sup>b</sup> Difrakce dle kritéria  $I_o \geq 2\sigma(I_o)$

<sup>c</sup>  $R_{\text{int}} = \sum |F_o^2 - F_o^2(\text{prům})| / \sum F_o^2$ , kde  $F_o^2(\text{prům})$  je průměrná intenzita pro symetricky závislé difrakce

<sup>d</sup>  $R(F) = \sum (|F_o| - |F_c|) / \sum |F_o|$

<sup>e</sup>  $wR(F^2) = \{ \sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum w(F_o^2)^2 \}^{1/2}$ ;  $w = [\sigma^2(F_o^2) + w_1P^2 + w_2P]^{-1}$ ,  
 $P = [F_o^2 + 2F_c^2]/3$

**Tabulka 13** (pokračování) Krystalografická data látek **8** a **13**.

	<b>8</b>	<b>13</b>
Sumární vzorec	C <sub>25</sub> H <sub>23</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> PFe	C <sub>35</sub> H <sub>36</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> PClFePd
$M_r$	470.27	761.33
Krystalová soustava	jednoklonná	kosočtverečná
Prostorová grupa	$P2_1/c$ (no. 14)	$Pca2_1$ (no. 29)
$a$ (Å)	15.6965(2)	17.1588(1)
$b$ (Å)	7.6869(1)	14.1784(2)
$c$ (Å)	17.9425(3)	26.8028(3)
$\beta$ (°)	93.4216(9)	
$V$ (Å <sup>3</sup> )	2161.04(5)	6520.70(12)
$Z$	4	8
$\rho_c$ (g cm <sup>-3</sup> )	1.445	1.551
$\mu$ (Mo K $\alpha$ ) (mm <sup>-1</sup> )	0.797	1.165
$T^a$	nekorigováno	0.740 – 0.907
Celkový počet difrakcí	43599	92014
Počet nezávislých dif.	4955	12863
Počet pozorovaných dif. <sup>b</sup>	4147	11209
$R_{\text{int}}^c$ (%)	3.8	5.09
$R$ (pozorované dif.) <sup>d</sup> (%)	4.37	3.06
$R$ (všechny dif.) <sup>d</sup> (%)	5.49	4.12
$wR$ (všechny dif.) <sup>e</sup> (%)	12.30	6.88
$\Delta\rho$ (e Å <sup>-3</sup> )	2.143, -0.588	0.513, -0.654

<sup>a</sup> Rozsah transmisních koeficientů.

<sup>b</sup> Difrakce dle kritéria  $I_o \geq 2\sigma(I_o)$

<sup>c</sup>  $R_{\text{int}} = \sum |F_o^2 - F_o^2(\text{prům})| / \sum F_o^2$ , kde  $F_o^2(\text{prům})$  je průměrná intenzita pro symetricky závislé difrakce

<sup>d</sup>  $R(F) = \sum (|F_o| - |F_c|) / \sum |F_o|$

<sup>e</sup>  $wR(F^2) = \{ \sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum w(F_o^2)^2 \}^{1/2}$ ;  $w = [\sigma^2(F_o^2) + w_1P^2 + w_2P]^{-1}$ ,  
 $P = [F_o^2 + 2F_c^2]/3$

**Tabulka 13** (pokračování) Krystalografická data látek **14** a **15**.

	<b>14</b>	<b>15</b>
Sumární vzorec	C <sub>35</sub> H <sub>36</sub> N <sub>2</sub> O <sub>7</sub> PClFePd <sup>f</sup>	C <sub>35</sub> H <sub>35</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> PFePd
<i>M<sub>r</sub></i>	825.33	724.87
Krystalová soustava	jednoklonná	trojklonná
Prostorová grupa	<i>P2<sub>1</sub>/c</i> (no. 14)	<i>P<math>\bar{1}</math></i> (no. 2)
<i>a</i> (Å)	10.6325(1)	12.0143(2)
<i>b</i> (Å)	19.8750(2)	15.4376(2)
<i>c</i> (Å)	16.2634(2)	16.8762(2)
$\alpha$ (°)		91.9417(9)
$\beta$ (°)	103.7658(7)	97.083(1)
$\gamma$ (°)		100.1766(9)
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	3338.08(5)	3052.34(7)
<i>Z</i>	4	4
$\rho_c$ (g cm <sup>-3</sup> )	1.642	1.577
$\mu$ (Mo K $\alpha$ ) (mm <sup>-1</sup> )	1.154	1.156
<i>T</i> <sup>a</sup>	0.666 – 0.919	nekorigováno
Celkový počet difrakcí	56512	55435
Počet nezávislých dif.	7629	14007
Počet pozorovaných dif. <sup>b</sup>	6823	11727
<i>R</i> <sub>int</sub> <sup>c</sup> (%)	3.84	3.4
<i>R</i> (pozorované dif.) <sup>d</sup> (%)	2.85	2.87
<i>R</i> (všechny dif.) <sup>d</sup> (%)	3.38	3.98
<i>wR</i> (všechny dif.) <sup>e</sup> (%)	7.03	6.99
$\Delta\rho$ (e Å <sup>-3</sup> )	0.803, -0.813	0.725, -0.763

<sup>a</sup> Rozsah transmisních koeficientů.

<sup>b</sup> Difrakce dle kritéria  $I_o \geq 2\sigma(I_o)$

<sup>c</sup>  $R_{\text{int}} = \sum |F_o^2 - F_o^2(\text{prům})| / \sum F_o^2$ , kde  $F_o^2(\text{prům})$  je průměrná intenzita pro symetricky závislé difrakce

<sup>d</sup>  $R(F) = \sum (|F_o| - |F_c|) / \sum |F_o|$

<sup>e</sup>  $wR(F^2) = \{ \sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum w(F_o^2)^2 \}^{1/2}$ ;  $w = [\sigma^2(F_o^2) + w_1P^2 + w_2P]^{-1}$ ,

$P = [F_o^2 + 2F_c^2] / 3$

<sup>f</sup> [C<sub>35</sub>H<sub>36</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>PFePd]ClO<sub>4</sub>

## 4.3 Syntetická část

### 4.3.1 Příprava 1-fenyl-1-fosfa[1]ferrocenofanu (**1**)

K 9.45 g (50.8 mmol) ferrocenu v trojhrdlé baňce opatřené magnetickým míchadlem a septem bylo v argonové atmosféře přidáno 250 ml hexanu (čerstvě destilovaný od K), 18 ml (0.12 mol) čerstvě destilovaného *N,N,N',N'*-tetramethylethylendiaminu a nakonec 48 ml 2.5 M roztoku *n*-butyllithia v hexanu (120 mmol). Po přidání *n*-BuLi se ferrocen na dně baňky rozpustil a směs se zbarvila do červena. Po hodině míchání za laboratorní teploty byla směs ponechána 24 hodin v klidu. Následně byla ze směsi do evakuované baňky pomocí kanyly odsáta kapalná fáze a injekční stříkačkou bylo přidáno dalších 250 ml hexanu. Za míchání v argonové atmosféře a chlazení pomocí lázně ethanol/pevný CO<sub>2</sub> na -78 °C bylo k suspenzi pomalu přikapáno 5.5 ml (40.5 mmol) dichlor-fenylfosfinu. Směs se zbarvila z hnědočervené do jasně červené barvy. Po 30 min míchání a chlazení byla lázeň odstavena a směs ponechána míchat za laboratorní teploty přes noc. K ukončení reakce bylo přidáno 50 ml destilované vody a směs míchána další hodinu. Po ustálení se vytvořily dvě fáze. Horní červená (organická) byla přelita do dělicí nálevky. Spodní hnědá fáze byla promyta 5 × 10 ml hexanu, přičemž organické extrakty byly spojeny s horní fází v dělicí nálevce. Organické podíly byly následně promyty 3 × 50 ml destilované vody a vysušeny stáním nad bezvodým MgSO<sub>4</sub> přes noc. Po odfiltrování sušidla bylo rozpouštědlo odstraněno na rotační vakuové odparce. Celkem bylo získáno 5.0 g tmavě fialové pevné látky, což představuje výtěžek 34% na výchozí ferrocen.

Charakterizace: <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 4.36-4.68 (m, 8 H, 2 × C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 7.25-7.70 (m, 5H, Ph).  
<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 11.6 (s).

### 4.3.2 Příprava 1'-(difenylfosfino)ferrocenkarboxylové kyseliny (**Hdpf**)

Ve dvouhrdlé baňce opatřené magnetickým míchadlem a septem bylo v argonové atmosféře rozpuštěno 10.0 g (34.2 mmol) 1-fenyl-1-fosfa[1]ferrocenofanu (**1**) v 250 ml diethyletheru (čerstvě destilovaný od K) a roztok byl vychlazen v lázni ethanol/pevný CO<sub>2</sub> na -78 °C. Do reakční směsi bylo pomalu přidáno 37 ml 1.8 M roztoku fenyllithia (66.6 mmol) v 70:30 cyklohexanu/diethyletheru. Následně byla směs míchána po dobu 30 min při -78°C a dále 30 min bez chlazení. Poté byla směs opět ochlazená na -78 °C a rychle nalita do litrové

Erlenmayerovy baňky na drcený suchý led (asi 100 g). Baňka byla uzavřena bublačkou a ponechána stát za laboratorní teploty do druhého dne. Reakční směs byla extrahována 3× 80 ml 5% NaOH. Spojené extrakty byly přefiltrovány a potom za chlazení ledem silně okyseleny koncentrovanou H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> na pH = 2 (kontrola univerzálním indikátorovým papírkem). Vyloučený surový produkt byl odfiltrován a promyt 3× 100 ml 1% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> a překrytalizován z horké vodné kyseliny octové. Výsledkem bylo 8.34 g oranžových jehliček, což představuje výtěžek 59% na výchozí ferrocenofan.

Charakterizace (srov. lit.<sup>29</sup>): Mp: 164-166°C. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 4.17 (zdánlivý q, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5.6 Hz, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 1.8 Hz, 2 H, fc), 4.34 (zdánlivý t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 2 Hz, 2 H, fc), 4.45 (zdánlivý t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 1.8 Hz, 2 H, fc), 4.76 (zdánlivý t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 2 Hz, 2 H, fc), 7.34-7.38 (m, 10 H, PPh<sub>2</sub>). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ -17.7 (s). IR (nujol, cm<sup>-1</sup>): 2900 m, 1665 s, 1293 s, 1163 s, 1026 m, 934 w, 827 s, 742 s, 693 s, 564 w, 496 s, 470 m, 447 m.

#### 4.3.3 Příprava methylesteru hydrochloridu glycinu (4)

Reakce byla provedena podle postupu uvedeného v literatuře.<sup>47</sup> Ve dvouhrdlé baňce opatřené magnetickým míchadlem a septem bylo v argonové atmosféře rozpuštěno 7.51 g (0.10 mol) glycinu v 90 ml (2.22 mol) methanolu (čerstvě destilovaný od Na). Roztok byl za míchání ochlazen v ledové lázni na 0 °C a potom k němu bylo po kapkách přidáno 18.50 ml (0.25 mol) destilovaného thionylchloridu. Následně byla ledová lázeň odstraněna a směs ponechána míchat za laboratorní teploty přes noc. Směs byla zahuštěna na rotační vakuové odparce a nažloutlý koncentrát byl smíšen se 40 ml Et<sub>2</sub>O. Výsledný produkt byl odsán na fritě a sušen ve vakuovém exsikátoru. Získáno bylo 12.0 g bílého prášku, což představovalo 96% výtěžek na výchozí glycin.

Charakterizace (srov. lit.<sup>48</sup>): <sup>1</sup>H NMR (DMSO): δ 3.73 (s, 3 H, OMe), 3.77 (s, 2 H, CH<sub>2</sub>CO), 8.69 (s, 3 H, NH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (DMSO): δ 39.45 (CH<sub>2</sub>CO), 52.54 (OMe), 168.05 (CO).

#### 4.3.4 Příprava 1'-(difenylfosfino)-1-{N-[(methoxykarbonyl)methyl]karbamoyl}ferrocenu (2)

Ve dvouhrdlé baňce opatřené magnetickým míchadlem a septem bylo v argonové atmosféře rozpuštěno 4.15 g (10.0 mmol) Hdpf a 1.62 g (12.0 mmol) 1-hydroxybenzotriazolu v 90 ml dichlormethanu (čerstvě destilovaný od K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>). Směs byla 5 min míchána v ledové



lázni a dále k ní bylo přidáno 2.10 ml (12.0 mmol) *N*-(3-dimethylaminopropyl)-*N'*-ethylkarbodiimidu. Po 30 min míchání a chlazení byl ke směsi přidán roztok 1.80 g (14.0 mmol) (H<sub>3</sub>NCH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>Me)Cl (**4**) v 90 ml dichlormethanu a 2.25 ml (16.0 mmol) Et<sub>3</sub>N. Reakční směs byla míchána za laboratorní teploty pod argonem ve tmě přes noc a následně extrahována 50 ml 10% roztokem kyseliny citronové, 2× 50 ml nasyceného vodného roztoku NaHCO<sub>3</sub> a nakonec nasyceným vodným roztokem NaCl. Po vysušení extraktu bezvodým MgSO<sub>4</sub> přes noc a odpaření rozpouštědla na rotační vakuové odparce byla provedena chromatografie na krátkém sloupci silikagelu, eluce směsí dichlormethan/methanol 20:1 objemově. Jímán byl jediný pás produktu, který po odpaření rozpouštědla poskytl 4.95 g oranžového prášku, což představuje 98% výtěžek na výchozí Hdpf.

Charakterizace: M.p. 131-133 °C (CHCl<sub>3</sub>). <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 3.75 (s, 3 H, OMe), 4.07 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5.6 Hz, 2 H, NHCH<sub>2</sub>), 4.20 (zdánlivý q, 2 H, fc), 4.25 (zdánlivý t, 2 H, fc), 4.50 (zdánlivý t, 2 H, fc), 4.60 (zdánlivý t, 2 H, fc), 6.08 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5.5 Hz, 1 H, NH), 7.29-7.41 (m, 10 H, PPh<sub>2</sub>). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 41.19 (NHCH<sub>2</sub>), 52.30 (OMe), 69.46 (CH fc), 71.77 (CH fc), 72.96 (d, J<sub>PC</sub> = 4 Hz, CH fc), 74.43 (d, J<sub>PC</sub> = 15 Hz, CH fc), 75.75 (C-CONH fc), 128.26 (d, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 7 Hz, CH PPh<sub>2</sub>), 128.70 (CH PPh<sub>2</sub>), 133.50 (d, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 19 Hz, CH PPh<sub>2</sub>), 138.49 (d, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 9 Hz, C<sub>ipso</sub> PPh<sub>2</sub>), 170.25 (CONH), 170.51 (CO<sub>2</sub>Me), signál C-P z cyklopentadienyly je překryt signálem rozpouštědla. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ -16.9 (s). IR (nujol): ν/cm<sup>-1</sup> ν<sub>NH</sub> 3332 s, ν<sub>CO</sub> 1758 vs, amid I 1650 vs, amid II 1544 vs; 1439 s, 1403 m, 1360 m, 1313 m, 1208 s, 1182 s, 1085 w, 1064 w, 1029 m, 1000 w, 977 w, 849 w, 836 w, 825 w, 747 m, 697 s, 505 w, 489 m, 440 w. EI MS: *m/z* (relativní zastoupení) 485 (100, M<sup>+</sup>), 454 (5, [M - OMe]<sup>+</sup>), 412 (80, [M - CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>Me]<sup>+</sup>), 397 (8), 370 (6), 321 (55, „[Fe(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>PPh<sub>2</sub>)O]<sup>+</sup>“), 305 (15), 284 (5, [M - Ph<sub>2</sub>PO]<sup>+</sup>), 266 (20), 226 (16), 201 (56, [Ph<sub>2</sub>PO]<sup>+</sup>), 183 (18, [Ph<sub>2</sub>P - 2H]<sup>+</sup>), 171 (24), 149 (45), 121 (15, [Fe(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)]<sup>+</sup>), 115 (23), 98 (17), 83 (31), 73 (30, [CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>Me]<sup>-</sup>), 55 (59). HR MS: vypočteno pro C<sub>26</sub>H<sub>24</sub>NO<sub>3</sub>PFe 485.0843, nalezeno 485.0821. Elementární analýza: pro C<sub>26</sub>H<sub>24</sub>NO<sub>3</sub>PFe vypočteno 64.35% C, 4.99% H, 2.89% N; nalezeno 64.29% C, 4.89% H, 2.85% N.

4.3.5 Příprava 1'-(difenylfosfino)-1-{*N*-[[(2-methylprop-2-yl)oxykarbonyl)methyl]karbamoyl}ferrocenu (**3**)

Amid **3** byl připraven stejným způsobem jako methylester **2**. Navážky reaktantů činily 414 mg (1.0 mmol) Hdpf, 162 mg (1.20 mmol) 1-hydroxybenzotriazolu, 186 mg (1.20 mmol) *N*-(3-dimethylaminopropyl)-*N'*-ethylkarbodiimidu, 205 mg (1.40 mmol) (H<sub>3</sub>NCH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>-*t*-Bu)Cl a 0.22 ml (1.60 mmol) Et<sub>3</sub>N. Produktem bylo 501 mg oranžové pevné látky, což představuje 95% výtěžek na výchozí kyselinu Hdpf. Krystalky vhodné pro stanovení struktury pomocí rentgenové difrakce na monokrystalu byly získány krystalizací ze směsi rozpouštědel ethylacetát/hexan.

Charakterizace: M.p. 130-132 °C (CHCl<sub>3</sub>). <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 1.49 (s, 9 H, CH<sub>3</sub> *t*-Bu), 3.97 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5.2 Hz, 2 H, NHCH<sub>2</sub>), 4.19 (zdánlivý q, 2 H, fc), 4.24 (zdánlivý t, 2 H, fc), 4.48 (zdánlivý t, 2 H, fc), 4.59 (zdánlivý t, 2 H, fc), 6.05 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5.0 Hz, 1 H, NH), 7.29-7.40 (m, 10 H, PPh<sub>2</sub>). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 28.10 (CH<sub>3</sub> *t*-Bu), 41.99 (NHCH<sub>2</sub>), 69.38 (CH fc), 71.78 (CH fc), 73.10 (d, J<sub>PC</sub> = 4 Hz, CH fc), 74.40 (d, J<sub>PC</sub> = 14 Hz, CH fc), 76.21 (C-CONH fc), 82.05 (C *t*-Bu), 128.28 (d, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 7 Hz, CH PPh<sub>2</sub>), 128.78 (CH PPh<sub>2</sub>), 133.50 (d, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 19 Hz, CH PPh<sub>2</sub>), 138.17 (d, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 7 Hz, C<sub>ipso</sub> PPh<sub>2</sub>), 169.22, 169.93 (2× CO), signál C-P z cyklopentadienyly je překryt signálem rozpouštědla. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ -16.9 (s). IR (nujol): ν/cm<sup>-1</sup> ν<sub>NH</sub> 3296 w, ν<sub>CO</sub> 1743 vs, amid I 1640 vs, amid II 1539 vs; 1435 s, 1404 w, 1305 m, 1224 s, 1194 w, 1154 vs, 1093 w, 1069 w, 1028 m, 999 w, 905 w, 889 w, 844 m, 771 w, 744 s, 697 s, 634 w, 570 w, 496 m, 454 w. EI MS: *m/z* (relativní zastoupení) 527 (35, M<sup>+</sup>), 454 (5, [M - O-*t*-Bu]<sup>+</sup>), 427 (10), 412 (45, [M - CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>-*t*-Bu]<sup>+</sup>), 397 (7), 370 (6), 320 (25, „[Fe(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>PPh<sub>2</sub>)O]<sup>+</sup>“), 304 (10), 225 (9), 200 (20, [Ph<sub>2</sub>PO]<sup>+</sup>), 183 (11, [Ph<sub>2</sub>P - 2H]<sup>+</sup>), 170 (15), 149 (9), 136 (10), 120 (9, [Fe(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)]<sup>+</sup>), 114 (7), 94 (15), 81 (38), 68 (100), 56 (71). HR MS: vypočteno pro C<sub>29</sub>H<sub>30</sub>NO<sub>3</sub>PFe 527.1312, nalezeno 527.1329. Elementární analýza: pro C<sub>29</sub>H<sub>30</sub>NO<sub>3</sub>PFe vypočteno 66.04% C, 5.73% H, 2.66% N; nalezeno 65.88% C, 5.53% H, 2.77% N.

#### 4.3.6 Příprava 1'-(difenylfosforyl)-1-{*N*-[(methoxykarbonyl)methyl]karbamoyl}ferrocenu (**5**)

V baňce opatřené magnetickým míchadlem bylo na vzduchu rozpuštěno 123 mg (0.25 mmol) methylesteru **2** v 10 ml acetonu. Za chlazení v lázni voda/led při 0 °C a míchání bylo k roztoku po kapkách přidáno 0.10 ml (0.80 mmol) 30% vodného roztoku peroxidu vodíku a směs míchána při 0 °C po dobu 30 min. Poté proběhlo přidání 5 ml destilované vody a 1.0 ml 10% Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Pomocí rotační vakuové odparky došlo k odstranění acetonu. Zbytek

byl extrahován 2x 10 ml chloroformu. Spojené extrakty byly promyty 20 ml nasyceného vodného roztoku NaCl a vysušeny stáním nad bezvodým MgSO<sub>4</sub> přes noc. Tuhý odparek byl rozpuštěn ve 3 ml ethylacetátu, vzniklý roztok filtrován přes filtr z PTFE (velikost pórů 0.45 μm) do zkumavky, kde byl převrstven 0.5 ml ethylacetátu a 8 ml hexanu a ponechán několik dní krystalizovat difúzí rozpouštědel při laboratorní teplotě. Vyloučily se oranžové hranolovité krystalky, které byly odsáty na fritě a usušeny na vzduchu. Výtěžek činil 122 mg, tedy 96% na výchozí fosfin.

Charakterizace: M.p. 201-203 °C (AcOEt). <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 3.62 (s, 3 H, OMe), 4.12 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.1 Hz, 2 H, NHCH<sub>2</sub>), 4.12 (zdánlivý t, 2 H, fc), 4.51 (zdánlivý q, 2 H, fc), 4.61 (zdánlivý q, 2 H, fc), 5.06 (zdánlivý t, 2 H, fc), 7.44-7.73 (m, 10 H, PPh<sub>2</sub>), 9.49 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.2 Hz, 1 H, NH). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 41.36 (NHCH<sub>2</sub>), 51.84 (OMe), 70.54 (CH fc), 70.87 (CH fc), 72.76 (d, J<sub>PC</sub> = 10 Hz, CH fc), 73.28 (d, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 115 Hz, C-P fc), 75.21 (d, J<sub>PC</sub> = 13 Hz, CH fc), 78.26 (C-CONH fc), 128.43 (d, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 12 Hz, CH PPh<sub>2</sub>), 131.48 (d, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 10 Hz, CH PPh<sub>2</sub>), 131.93 (d, <sup>4</sup>J<sub>PC</sub> = 3 Hz, CH PPh<sub>2</sub>), 132.87 (d, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 108 Hz, C<sub>ipso</sub> PPh<sub>2</sub>), 170.72, 170.80 (2× CO). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 32.1 (s). IR (nujol): ν/cm<sup>-1</sup> ν<sub>NH</sub> 3223 w, ν<sub>CO</sub> 1754 vs, amid I 1664 vs, amid II 1551 s; 1438 s, 1406 m, 1365 vs, 1306 s, 1209 m, 1197 s, 1155 vs, 1119 s, 1095 w, 1068 w, 1047 w, 1036 w, 1001 w, 978 w, 854 w, 844 w, 823 w, 753 m, 703 s, 571 s, 537 s, 531 m, 515 m, 498 m, 483 w, 468 w, 442 w. EI MS: m/z (relativní zastoupení) 501 (36, M<sup>+</sup>), 470 (2, [M - OMe]<sup>+</sup>), 413 (2, [M - NHCH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>Me]<sup>+</sup>), 386 (2), 338 (2), 321 (15, „[Fe(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>PPh<sub>2</sub>)O]<sup>+</sup>“), 256 (5), 201 (4, [Ph<sub>2</sub>PO]<sup>+</sup>), 197 (4), 183 (4, [Ph<sub>2</sub>P - 2H]<sup>+</sup>), 149 (10), 137 (10), 121 (8, [Fe(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)]<sup>+</sup>), 109 (11), 97 (20), 85 (49), 83 (77), 69 (100), 55 (63). HR MS: vypočteno pro C<sub>26</sub>H<sub>24</sub>NO<sub>4</sub>PFe 501.0792, nalezeno 501.0782. Elementární analýza: pro C<sub>26</sub>H<sub>24</sub>NO<sub>4</sub>PFe vypočteno 62.29% C, 4.83% H, 2.79% N; nalezeno 62.28% C, 4.83% H, 2.66% N.

#### 4.3.7 Příprava 1'-(difenylthiofosforyl)-1-{N-[(methoxykarbonyl)methyl]karbamoyl}ferrocenu (**6**)

Ve dvouhrdlé baňce opatřené magnetickým míchadlem, septem a zpětným chladičem bylo v argonové atmosféře rozpuštěno 128 mg (0.26 mmol) methylesteru **2** a 12 mg (0.37 mmol) práškové síry v 30 ml ethylacetátu. Směs byla zahřívána na reflux po dobu 90 min. Po ochlazení na laboratorní teplotu byl roztok přefiltrován a zbaven rozpouštědla na rotační

vakuové odparce. Odparek byl přečištěn chromatografií na krátkém sloupci silikagelu, eluce směsí dichlormethan/methanol 20:1 objemově. Jímán byl jediný pás produktu, který po odpaření rozpouštědla poskytl 134 mg oranžové pevné látky, což představuje 98% výtěžek na výchozí fosfin. Krystalky vhodné pro stanovení struktury monokrystalu pomocí rentgenové difrakce byly získány krystalizací ze směsi toluen/hexan při laboratorní teplotě.

Charakterizace: M.p. 153-155 °C (toluen).  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  3.76 (s, 3 H, OMe), 4.02 (zdánlivý t, 2 H, fc), 4.10 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.1$  Hz, 2 H,  $\text{NHCH}_2$ ), 4.49 (zdánlivý q, 2 H, fc), 4.66 (zdánlivý q, 2 H, fc), 4.95 (zdánlivý t, 2 H, fc), 7.42-7.76 (m, 10 H,  $\text{PPh}_2$ ), 7.85 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 6.1$  Hz, 1 H, NH).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  41.11 ( $\text{NHCH}_2$ ), 52.18 (OMe), 71.11 (CH fc), 71.26 (CH fc), 73.28 (d,  $J_{\text{PC}} = 10$  Hz, CH fc), 75.08 (d,  $J_{\text{PC}} = 13$  Hz, CH fc), 76.10 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 97$  Hz, C-P fc), 77.68 (C-CONH fc), 128.38 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 13$  Hz, CH  $\text{PPh}_2$ ), 131.60 (d,  $^4J_{\text{PC}} = 3$  Hz, CH  $\text{PPh}_2$ ), 131.62 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 10$  Hz, CH  $\text{PPh}_2$ ), 133.45 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 87$  Hz,  $\text{C}_{\text{ipso}}$   $\text{PPh}_2$ ), 170.13, 170.39 ( $2 \times \text{CO}$ ).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  42.9 (s). IR (odraz):  $\nu/\text{cm}^{-1}$   $\nu_{\text{NH}}$  3295 m; 3054 w, 3003 w, 2951 w, 2851 w,  $\nu_{\text{CO}}$  1750 vs, amid I 1648 vs, amid II 1535 vs; 1481 w, 1436 s, 1406 w, 1365 w, 1305 m, 1174 s, 1102 s, 1028 s, 1001 m, 978 m, 905 w, 836 m, 749 s, 713 vs, 693 s, 652 s, 628 w, 614 w, 538 m, 484 s. EI MS:  $m/z$  (relativní zastoupení) 517 (100,  $\text{M}^+$ ), 508 (1), 501 (4), 486 (3,  $[\text{M} - \text{OMe}]^+$ ), 473 (3), 429 (3,  $[\text{M} - \text{NHCH}_2\text{CO}_2\text{Me}]^+$ ), 412 (3), 386 (6), 368 (5), 354 (2), 337 (64, „ $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2)\text{S}]^{+}$ “), 321 (7), 273 (6), 256 (8), 217 (7,  $[\text{Ph}_2\text{PS}]^+$ ), 183 (14,  $[\text{Ph}_2\text{P} - 2\text{H}]^+$ ), 171 (10), 129 (12), 121 (6,  $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)]^+$ ), 111 (14), 97 (28), 69 (54), 55 (83), 43 (95). HR MS: vypočteno pro  $\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{NO}_3\text{PSFe}$  517.0564, nalezeno 517.0553. Elementární analýza: pro  $\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{NO}_3\text{PSFe}$  vypočteno 60.36% C, 4.68% H, 2.71% N; nalezeno 60.18% C, 4.63% H, 2.63% N.

#### 4.3.8 Příprava 1'-(difenylofosfino)-1-[N-(karboxymethyl)karbamoyl]ferrocenu (7)

Ve dvouhrdlé baňce opatřené magnetickým míchadlem a septem bylo v argonové atmosféře rozpuštěno 485 mg (1.0 mmol) methylesteru **2** v 17 ml dioxanu (destilovaného od Na). Ke směsi byl přidán roztok 200 mg (5.0 mmol) NaOH v 17 ml deoxygenované destilované vody (za varu probublána Ar). Reakční směs byla míchána a zahřívána pomocí olejové lázně na 50 °C pod argonem ve tmě přes noc. Následně byla směs ochlazena ledovou lázní na 0 °C, okyselena koncentrovanou  $\text{H}_3\text{PO}_4$  na pH = 2 (kontrola univerzálním pH papírkem) a extrahována dichlormethanem. Po vysušení organického extraktu bezvodým

MgSO<sub>4</sub> přes noc a odpařením rozpouštědla na rotační vakuové odparce byla provedena chromatografie na krátkém sloupci silikagelu, eluce směsí dichlormethan/methanol 1:1. Jímán byl jediný pás produktu, který po odpaření rozpouštědla a sušení ve vakuovém exsikátoru nad NaOH poskytl 446 mg oranžového prášku, což představuje 95% výtěžek na výchozí methylester.

Charakterizace: <sup>1</sup>H NMR (DMSO): δ 3.68 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5.6 Hz, 2 H, NHCH<sub>2</sub>), 4.11 (zdánlivý q, 2 H, fc), 4.13 (zdánlivý t, 2 H, fc), 4.53 (zdánlivý t, 2 H, fc), 4.68 (zdánlivý t, 2 H, fc), 7.80 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5.6 Hz, 1 H, NH), 7.26-7.41 (m, 10 H, PPh<sub>2</sub>). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (DMSO): δ 41.99 (NHCH<sub>2</sub>), 68.76 (CH fc), 71.20 (CH fc), 73.05 (d, J<sub>PC</sub> = 4 Hz, CH fc), 74.47 (d, J<sub>PC</sub> = 15 Hz, CH fc), 76.45 (d, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 9 Hz, C-P fc), 77.07 (C-CONH fc), 128.20 (d, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 7 Hz, CH PPh<sub>2</sub>), 128.52 (CH PPh<sub>2</sub>), 132.90 (d, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 20 Hz, CH PPh<sub>2</sub>), 138.36 (d, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 10 Hz, C<sub>ipso</sub> PPh<sub>2</sub>), 168.21 (CONH), 172.19 (CO<sub>2</sub>H). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (DMSO): δ -18.0 (s). IR (nujol): ν/cm<sup>-1</sup> ν<sub>NH</sub> 3335 w, ν<sub>CO</sub> 1732 s, amid I 1637 vs, amid II 1538 vs; 1438 s, 1303 m, 1254 w, 1193 m, 1160 m, 1119 m, 1093 w, 1027 m, 999 w, 888 w, 872 m, 833 m, 743 vs, 698 vs, 634 w, 613 w, 570 w, 493 s, 452 m. HR MS (FAB): vypočteno pro C<sub>25</sub>H<sub>22</sub>NO<sub>3</sub>PFeK ([M + K]<sup>+</sup>) 510.0324, nalezeno 510.0300.

#### 4.3.9 Příprava 1'-(difenylfosfino)-1-[N-(karbamoylmethyl)karbamoyl]ferrocenu (**8**)

Ve dvouhrdlé baňce opatřené magnetickým míchadlem, septem a probublávačkou s nujolem bylo k 5 ml kapalného amoniaku (0.2 mol) za míchání a chlazení pomocí lázně ethanol/pevný CO<sub>2</sub> na -78 °C přidán roztok 49 mg (0.1 mmol) methylesteru **2** v 5 ml methanolu (čerstvě destilovaný od CH<sub>3</sub>ONa). Následně byla lázeň odstraněna a směs ponechána míchat za laboratorní teploty přes noc. Po odpaření rozpouštědla na rotační vakuové odparce byla provedena chromatografie na krátkém sloupci silikagelu, eluce směsí dichlormethan/methanol 5:1, přičemž byl jímán jediný pás. Po odpaření rozpouštědla byl surový produkt překrytalizován ze směsi rozpouštědel ethylacetát/hexan při 5 °C. Produktem bylo 35 mg oranžové krystalické látky představující 74% výtěžek na výchozí methylester. Krystalky vhodné ke stanovení struktury v pevné fázi pomocí rentgenové difrakce byly získány krystalizací ze směsi rozpouštědel ethylacetát/diethylether za laboratorní teploty.

Charakterizace:  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  4.00 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 5.5$  Hz, 2 H,  $\text{NHCH}_2$ ), 4.14 (zdánlivý q, 2 H, fc), 4.25 (zdánlivý t, 2 H, fc), 4.45 (zdánlivý t, 2 H, fc), 4.63 (zdánlivý t, 2 H, fc), 5.64 (široký s, 1 H,  $\text{CONH}_2$ ), 6.53 (široký s, 1 H,  $\text{CONH}_2$ ), 6.54 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 5.4$  Hz, 1 H, NH), 7.29-7.40 (m, 10 H,  $\text{PPh}_2$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  43.25 ( $\text{NHCH}_2$ ), 69.47 (CH fc), 71.98 (CH fc), 72.86 (d,  $J_{\text{PC}} = 3$  Hz, CH fc), 74.35 (d,  $J_{\text{PC}} = 15$  Hz, CH fc), 75.59 (C-CONH fc), 77.67 (d,  $J = 7$  Hz, C-P fc), 128.29 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 7$  Hz, CH  $\text{PPh}_2$ ), 128.77 (CH  $\text{PPh}_2$ ), 133.47 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 20$  Hz, CH  $\text{PPh}_2$ ), 138.35 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 9$  Hz,  $\text{C}_{\text{ipso}}$   $\text{PPh}_2$ ), 170.90, 171.68 ( $2 \times \text{CO}$ ).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  -17.2 (s). IR (nujol):  $\nu/\text{cm}^{-1}$   $\nu_{\text{NH}}$  3262 m,  $\nu_{\text{NH}}$  3138 m, amid I 1694 s, amid I 1644 vs, amid II 1551 s; 1414 w, 1307 s, 1251 m, 1191 w, 1160 w, 1120 w, 1023 w, 996 w, 840 w, 810 w, 743 s, 699 s, 573 w, 501 m, 455 w. Elementární analýza: pro  $\text{C}_{25}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{O}_2\text{PFe}$  vypočteno 63.85% C, 4.93% H, 5.96% N; nalezeno 63.44% C, 4.93% H, 5.81% N.

#### 4.3.10 Příprava *trans*-dichlorido-bis{1'-(difenyfosfino- $\kappa$ P)-1-[N-((methoxykarbonyl)-methyl)karbamoyl]ferrocen}palladnatého komplexu (**9**)

Ve dvouhrdlé baňce opatřené magnetickým míchadlem a septem byl v argonové atmosféře ke komplexu palladia  $[\text{PdCl}_2(\text{cod})]$  (52 mg, 0.20 mmol) přidán roztok 195 mg (0.40 mmol) methylesteru **2** v 6 ml chloroformu. Tmavě červená směs byla míchána při laboratorní teplotě ve tmě 1 hodinu a následně byla nakapána do 60 ml pentanu, přičemž se vysrážel oranžový prášek, který byl odsán na fritě a sušen ve vakuovém exsikátoru. Výtěžek činil 220 mg, tedy 96% na výchozí palladnatý komplex.

Charakterizace:  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  3.73 (s, 3 H, OMe), 3.93 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 5.7$  Hz, 2 H,  $\text{NHCH}_2$ ), 4.58 (zdánlivý t, 2 H, fc), 4.63 (m, 2 H, fc), 4.65 (zdánlivý t, 2 H, fc), 4.90 (zdánlivý t, 2 H, fc), 6.52 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 5.7$  Hz, 1 H, NH), 7.30-7.67 (m, 10 H,  $\text{PPh}_2$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  41.10 ( $\text{NHCH}_2$ ), 52.23 (OMe), 70.14 (CH fc), 72.98 (zdánlivý t,  $J' = 27$  Hz, C-P fc), 73.43 (CH fc), 74.05 (zdánlivý t,  $J' = 4$  Hz, CH fc), 76.91 (C-CONH fc), 77.03 (zdánlivý t,  $J' = 5$  Hz, CH fc), 127.92 (zdánlivý t,  $J' = 5$  Hz, CH  $\text{PPh}_2$ ), 130.55 (CH  $\text{PPh}_2$ ), 130.80 (zdánlivý t,  $J' = 25$  Hz,  $\text{C}_{\text{ipso}}$   $\text{PPh}_2$ ), 134.12 (zdánlivý t,  $J' = 6$  Hz, CH  $\text{PPh}_2$ ), 169.94, 170.38 ( $2 \times \text{CO}$ ).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  15.9 (s). IR (nujol):  $\nu/\text{cm}^{-1}$   $\nu_{\text{NH}}$  3238 s; 3182 w, 3106 s, 3084 m,  $\nu_{\text{CO}}$  1750 vs, amid I 1632 vs, amid II 1557 vs; 1437 vs, 1407 m, 1319 m, 1307 m, 1258 w, 1211 s, 1199 s, 1174 s, 1096 m, 1067 w, 1036 m, 1006 w, 967 w, 919 w, 877 w, 842 w, 820 w, 773 w, 743 m, 710 m, 690 m, 628 w, 543 w, 517 s, 501 s, 477 m, 455 w, 432 w.

ESI MS:  $m/z$  1171.0 ( $[M + Na]^+$ ). Elementární analýza: pro  $C_{52}H_{48}N_2O_6P_2Fe_2PdCl_2$  vypočteno 54.41% C, 4.22% H, 2.44% N; nalezeno 54.55% C, 4.22% H, 2.25% N.

4.3.11 Příprava *trans*-dichlorido-bis{1'-(difenylfosfino- $\kappa P$ )-1-[*N*-(karboxymethyl)karbamoyl]ferrocen}palladnatého komplexu (**10**)

V baňce opatřené magnetickým míchadlem byl k roztoku komplexu palladia  $Na_2[PdCl_4]$  (6 mg, 0.02 mmol) ve 2 ml destilované vody přidán roztok 20 mg (0.04 mmol) kyseliny **7** ve 3 ml horké kyseliny octové. Z tmavě červené směsi se po několika minutách vyloučily mikrokrystalky, které byly odsáty na fritě, promyty zředěnou kyselinou octovou a vodou a sušeny ve vakuovém exsikátoru. Získáno bylo 19 mg červených mikrokrystalků, což představovalo výtěžek 82% na výchozí komplex palladia.

Charakterizace: Vzhledem k velmi špatné rozpustnosti připraveného komplexu nebylo možné naměřit spektra nukleární magnetické rezonance. V horkém DMSO byl komplex částečně rozpustný, avšak po pár minutách docházelo k jeho degradaci. K charakterizaci připravené látky však postačují význačné pásy v infračerveném spektru, fragmentační píky v ESI hmotnostních spektrech a především pak elementární analýza. IR (nujol):  $\nu_{NH}$  3336 w,  $\nu_{CO}$  1715 vs, amid I 1606 vs, amid II 1541 vs; 1303 w, 1233 vs, 1196 w, 1166 m, 1097 m, 1061 w, 1041 m, 1030 w, 1000 w, 938 w, 834 w, 771 w, 745 s, 696 s, 627 w, 610 m, 514 vs, 498 w, 471 s, 455 w, 436 w. ESI MS:  $m/z$  pozitivní mód 1047.2 ( $[M - 2Cl - H]^+$ ), 526.1 ( $[LO + K]^+$ ), 510.1 ( $[L + K]^+$ ); negativní mód 611.8 ( $[PdLCl - 2H]^-$ ), 486.0 ( $[LO - H]^-$ ), pozn. L =  $Ph_2PfcC(O)NHCH_2CO_2H$ . Elementární analýza: pro  $C_{50}H_{44}N_2O_6P_2Fe_2PdCl_2 \cdot 3H_2O$  vypočteno 51.16% C, 4.29% H, 2.39% N; nalezeno 50.99% C, 4.10% H, 2.09% N.

4.3.12 Příprava *trans*-dichlorido-bis{1'-(difenylfosfino- $\kappa P$ )-1-[*N*-(karbamoylmethyl)karbamoyl]ferrocen}palladnatého komplexu (**11**)

Ve dvouhrdlé baňce opatřené magnetickým míchadlem a septem byl v argonové atmosféře ke komplexu palladia  $[PdCl_2(cod)]$  (6 mg, 0.02 mmol) přidán roztok 19 mg (0.04 mmol) ligandu **8** v 5 ml dichlormethanu. Tmavě červená směs byla míchána při laboratorní teplotě ve tmě 1 hodinu. Následně bylo rozpouštědlo odpařeno na rotační vakuové odparce. Odparek byl rozpuštěn v 5 ml horké kyseliny octové a směs ponechána krystalizovat

pozvolným ochlazováním na laboratorní teplotu několik dní. Oranžový krystalický prášek byl odsán na fritě, promyt zředěnou kyselinou octovou a vodou a sušen ve vakuovém exsikátoru. Získáno bylo 17 mg produktu, což odpovídá 76% výtěžku na výchozí komplex palladia.

Charakterizace:  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  2.10 (s, 3 H,  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ ), 3.97 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 5.7$  Hz, 2 H,  $\text{NHCH}_2$ ), 4.55 (m, 4 H, fc), 4.63 (široký s, 2 H, fc), 5.04 (zdánlivý t, 2 H, fc), 6.23 (široký s, 1 H,  $\text{CONH}_2$ ), 6.64 (široký s, 1 H,  $\text{CONH}_2$ ), 7.34 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 5.6$  Hz, 1 H, NH), 7.35-7.65 (m, 10 H,  $\text{PPh}_2$ ).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  16.5 (s). IR (nujol):  $\nu/\text{cm}^{-1}$   $\nu_{\text{NH}}$  3401 m,  $\nu_{\text{NH}}$  3337 w, amid I 1713 vs, amid I 1625 s, amid II 1547 s; 1437 s, 1304 s, 1255 s, 1167 m, 1101 m, 1059 w, 1028 w, 860 w, 836 w, 750 m, 693 m, 612 w, 542 m, 512 s, 468 m, 454 w, 436 w. ESI MS:  $m/z$  1141.0 ( $[\text{M} + \text{Na}]^+$ ). Elementární analýza: pro  $\text{C}_{50}\text{H}_{46}\text{N}_4\text{O}_4\text{P}_2\text{Fe}_2\text{PdCl}_2 \cdot 4\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$  vypočteno 51.29% C, 4.60% H, 4.13% N; nalezeno 51.28% C, 4.47% H, 4.03% N.

#### 4.3.13 Příprava chlorido-{2-[(dimethylamino)methyl- $\kappa\text{N}$ ]fenyl- $\kappa\text{C}^1$ }-{1'-(difenylfosfino- $\kappa\text{P}$ )-1-[N-((methoxykarbonyl)methyl)karbamoyl]ferrocen}palladnatého komplexu (**13**)

Ve dvouhrdlé baňce opatřené magnetickým míchadlem a septem byl v argonové atmosféře k dimernímu komplexu  $[\text{L}^{\text{NC}}\text{PdCl}]_2$  (**12**) (55 mg, 0.10 mmol) přidán roztok 97 mg (0.20 mmol) methylesteru **2** ve 3 ml chloroformu a směs byla míchána při laboratorní teplotě 1 hodinu. Vzniklý roztok byl filtrován přes PTFE filtr (velikost pórů 0.45  $\mu\text{m}$ ) do zkumavky, kde byl převrstven 8 ml pentanu a ponechán několik dní krystalizovat difúzí rozpouštědel při laboratorní teplotě. Vyloučily se tmavě oranžové jehlice, které byly odsáty na fritě a sušeny ve vakuovém exsikátoru. Výtěžek činil 145 mg, tedy 95% na výchozí methylester. Krystalky vhodné pro stanovení struktury monokrystalu pomocí rentgenové difrakce byly získány rekrystalizací ze směsi aceton/diethylether při laboratorní teplotě.

Charakterizace:  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  2.86 (d,  $^4J_{\text{PH}} = 2.7$  Hz, 6 H,  $\text{NMe}_2$ ), 3.72 (s, 3 H, OMe), 4.08 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 5.9$  Hz, 2 H,  $\text{NHCH}_2$ ), 4.14 (d,  $^4J_{\text{PH}} = 2.4$  Hz, 2 H,  $\text{CH}_2\text{NMe}_2$ ), 4.48 (zdánlivý q, 2 H, fc), 4.53 (d zdánlivý t, 2 H, fc), 4.70 (zdánlivý t, 2 H, fc), 5.01 (zdánlivý t, 2 H, fc), 6.25 (ddd,  $J_{\text{HH}} = 1.1, 6.5, 7.8$  Hz, 1 H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 6.37 (td,  $J_{\text{HH}} = 1.1, 7.3$  Hz, 1 H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 6.81 (td,  $J_{\text{HH}} = 1.1, 7.3$  Hz, 1 H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 7.00 (dd,  $J_{\text{HH}} = 1.6, 7.3$  Hz, 1 H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 7.02 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 5.7$  Hz, 1 H, NH), 7.28-7.61 (m, 10 H,  $\text{PPh}_2$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  41.12 ( $\text{NHCH}_2$ ), 50.07 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 3$  Hz,  $\text{NMe}_2$ ), 52.17 (OMe), 70.28 (CH fc), 73.43 (CH fc), 73.63 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 3$  Hz,



CH<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub>), 73.82 (d,  $J_{PC} = 7$  Hz, CH fc), 75.41 (d,  $^1J_{PC} = 59$  Hz, C-P fc), 76.97 (d,  $J_{PC} = 11$  Hz, CH fc), 77.08 (C-CONH fc), 122.44 (CH C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 123.76 (CH C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 124.96 (d,  $^4J_{PC} = 6$  Hz, CH C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 127.99 (d,  $^3J_{PC} = 11$  Hz, CH PPh<sub>2</sub>), 130.61 (d,  $^4J_{PC} = 2$  Hz, CH PPh<sub>2</sub>), 131.50 (d,  $^1J_{PC} = 50$  Hz,  $C_{ipso}$  PPh<sub>2</sub>), 134.39 (d,  $^2J_{PC} = 12$  Hz, CH PPh<sub>2</sub>), 138.44 (d,  $J_{PC} = 10$  Hz, CH C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 147.87 (d,  $J_{PC} = 2$  Hz, C-Pd C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 152.32 (C-CH<sub>2</sub> C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 170.20, 170.47 (2× CO). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 32.8 (s). IR (nujol):  $\nu/cm^{-1}$   $\nu_{NH}$  3216 s,  $\nu_{CO}$  1742 vs; 1660 w, amid I 1626 vs; 1577 w, amid II 1543 s; 1435 vs, 1405 m, 1364 vs, 1316 m, 1306 m, 1263 m, 1246 w, 1220 vs, 1195 m, 1169 s, 1112 w, 1097 m, 1070 w, 1040 m, 999 m, 975 m, 938 w, 908 w, 866 w, 844 m, 821 m, 762 m, 745 vs, 695 s, 630 m, 545 m, 521 s, 500 m, 475 m, 460 m, 441 w. ESI MS:  $m/z$  725.0 ([M - Cl]<sup>+</sup>). Elementární analýza: pro C<sub>35</sub>H<sub>36</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>PFePdCl·0.4CHCl<sub>3</sub> vypočteno 52.55% C, 4.53% H, 3.46% N; nalezeno 52.73% C, 4.40% H, 3.25% N.

#### 4.3.14 Příprava chloristanu {2-[(dimethylamino)methyl-κN]fenyl-κC<sup>1</sup>}-{1'-(difenylfosfino-κP)-1-[N-((methoxykarbonyl)methyl)karbamoyl-κO]ferrocen}palladnatého (**14**)

Ve dvouhrdlé baňce opatřené magnetickým míchadlem a septem byl v argonové atmosféře ke komplexu palladia **13** (76 mg, 0.10 mmol) ve 4 ml acetonitrilu přidán roztok 21 mg (0.10 mmol) AgClO<sub>4</sub> ve 2 ml acetonitrilu. Okamžitě se vysrážel bílý chlorid stříbrný. Směs byla míchána za laboratorní teploty ve tmě po dobu 30 min, vyloučený AgCl byl odfiltrován a roztok zahuštěn na objem asi 2 ml na rotační vakuové odparce. Směs byla ve zkumavce převrstvena diethyletherem a ponechána krystalizovat kapalnou difúzí při 0 °C několik dní. Oranžové krystalky byly odsáty na fritě, promyty diethyletherem a sušeny ve vakuovém exsikátoru. Výtěžek činil 75 mg, což představuje 91% na výchozí komplex palladia.

Charakterizace: <sup>1</sup>H NMR (DMSO): δ 2.66 (d,  $^4J_{PH} = 2.7$  Hz, 6 H, NMe<sub>2</sub>), 3.60 (s, 3 H, OMe), 3.91 (d,  $^3J_{HH} = 5.9$  Hz, 2 H, NHCH<sub>2</sub>), 3.99 (zdánlivý q, 2 H, fc), 4.18 (d,  $^4J_{PH} = 1.6$  Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub>), 4.51 (zdánlivý t, 2 H, fc), 4.62 (m, 2 H, fc), 5.10 (s, 2 H, fc), 6.27 (ddd,  $J_{HH} = 1.0, 6.2, 7.8$  Hz, 1 H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 6.45 (td,  $J_{HH} = 1.6, 7.6$  Hz, 1 H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 6.89 (td,  $J_{HH} = 1.1, 7.4$  Hz, 1 H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 7.08 (dd,  $J_{HH} = 1.6, 7.4$  Hz, 1 H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 7.55-7.76 (m, 10 H, PPh<sub>2</sub>), 8.74 (široký s, 1 H, NH). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (DMSO): δ 40.95 (NHCH<sub>2</sub>), 48.92 (d,  $^3J_{PC} = 2$  Hz, NMe<sub>2</sub>), 51.69 (OMe), 70.61 (CH fc), 70.75 (d,  $^3J_{PC} = 3$  Hz, CH<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub>), 72.78 (CH fc), 72.84 (d,  $^1J_{PC} = 57$  Hz, C-P fc), 73.67 (d,  $J_{PC} = 7$  Hz, CH fc), 75.05 (d,  $J_{PC} = 10$  Hz, CH fc), 75.63 (C-CONH fc),

123.33 (CH C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 124.67 (CH C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 124.85 (d,  $J_{PC} = 6$  Hz, CH C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 128.78 (d,  $^3J_{PC} = 11$  Hz, CH PPh<sub>2</sub>), 129.18 (d,  $^1J_{PC} = 49$  Hz,  $C_{ipso}$  PPh<sub>2</sub>), 131.55 (d,  $^4J_{PC} = 2$  Hz, CH PPh<sub>2</sub>), 133.90 (d,  $^2J_{PC} = 13$  Hz, CH PPh<sub>2</sub>), 136.91 (d,  $J_{PC} = 12$  Hz, CH C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 142.56 (d,  $J_{PC} = 5$  Hz, C-Pd C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 148.59 (d,  $J_{PC} = 2$  Hz, C-CH<sub>2</sub> C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 170.03, 170.07 (2× CO).  $^{31}P\{^1H\}$  NMR (DMSO):  $\delta$  31.1 (s). IR (nujol):  $\nu/cm^{-1}$   $\nu_{NH}$  3358 m,  $\nu_{CO}$  1754 vs, amid I 1598 vs, amid II 1578 s; 1481 m, 1438 vs, 1408 m, 1367 s, 1321 m, 1264 w, 1216 vs, 1180 s, 1167 m, 1149 w, 1126 vs, 1098 vs, 1067 vs, 1046 s, 1031 s, 1010 m, 996 m, 978 m, 931 m, 908 w, 866 w, 844 m, 831 w, 814 m, 766 m, 750 vs, 699 s, 691 m, 622 s, 538 m, 520 s, 501 s, 494 m, 484 s, 468 m, 436 w. ESI MS:  $m/z$  725.0 ( $[M - ClO_4]^+$ ). Elementární analýza: pro C<sub>35</sub>H<sub>36</sub>N<sub>2</sub>O<sub>7</sub>PF<sub>e</sub>PdCl vypočteno 50.93% C, 4.40% H, 3.40% N; nalezeno 50.84% C, 4.49% H, 3.60% N.

#### 4.3.15 Příprava komplexu **15**

Ve dvouhrdlé baňce opatřené magnetickým míchadlem a septem bylo v argonové atmosféře rozpuštěno 76 mg (0.10 mmol) komplexu palladia **13** a 22 mg (0.20 mmol) *tert*-butoxidu draselného v 5 ml dichlormethanu (čerstvě destilovaný od K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>). Směs byla míchána za laboratorní teploty ve tmě přes noc. Potom byla směs zředěna 5 ml hexanu a následně přisypána křemelina (asi 100 mg). Roztok byl po 10 min míchání přefiltrován přes PTFE filtr (velikost pórů 0.45  $\mu$ m) a odpařen do sucha na rotační vakuové odparce. Zbytek byl rozpuštěn ve 2 ml ethylacetátu, převrstven hexanem a ponechán krystalizovat několik dní za laboratorní teploty. Vyloučené tmavě oranžové krystaly byly odsáty na fritě, promyty hexanem a sušeny ve vakuovém exsikátoru. Výtěžek činil 43 mg, tedy 59% na výchozí palladnatý komplex.

Charakterizace:  $^1H$  NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  2.64 (d,  $^4J_{PH} = 2.1$  Hz, 3 H, NMe<sub>2</sub>), 2.78 (d,  $^4J_{PH} = 3.2$  Hz, 3 H, NMe<sub>2</sub>), 3.38 (s, 3 H, OMe), 3.44 (dd,  $^4J_{PH} = 3.9$  Hz,  $^2J_{HH} = 13.1$  Hz, 1 H, CH<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub>), 3.46 (m, 1 H, fc), 3.81 (d,  $^2J_{HH} = 15.6$  Hz, 1 H, CONCH<sub>2</sub>), 4.07 (zdánlivý dq, 1 H, fc), 4.16 (zdánlivý td, 1 H, fc), 4.39 (d,  $^2J_{HH} = 15.6$  Hz, 1 H, CONCH<sub>2</sub>), 4.48 (zdánlivý td, 1 H, fc), 4.52 (zdánlivý dq, 1 H, fc), 4.68 (zdánlivý dq, 1 H, fc), 4.86 (d,  $^3J_{HH} = 13.1$  Hz, 1 H, CH<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub>), 5.08 (zdánlivý td, 1 H, fc), 6.32 (m, 2 H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 6.48 (zdánlivý td, 1 H, fc), 6.77 (m, 1 H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 6.99 (m, 1 H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 7.00-8.09 (m, 10 H, PPh<sub>2</sub>).  $^{13}C\{^1H\}$  NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  49.22 (d,  $^3J_{PC} = 2$  Hz, NMe<sub>2</sub>), 49.82 (d,  $^3J_{PC} = 2$  Hz, NMe<sub>2</sub>), 51.04 (OMe), 51.17 (CONCH<sub>2</sub>), 69.41 (CH fc), 69.44 (d,  $J_{PC} = 7$  Hz, CH fc), 71.61 (CH fc), 72.08 (d,  $^1J_{PC} = 62$  Hz, C-P fc),

73.13 (CH fc), 74.01 (d,  $^3J_{PC} = 3$  Hz, CH<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub>), 75.25 (d,  $J_{PC} = 8$  Hz, CH fc), 75.28 (d,  $J_{PC} = 8$  Hz, CH fc), 76.62 (CH fc), 80.14 (d,  $J_{PC} = 12$  Hz, CH fc), 80.94 (C-CON fc), 122.29 (CH C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 123.47 (CH C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 124.83 (d,  $J_{PC} = 5$  Hz, CH C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 127.65 (široký s, CH PPh<sub>2</sub>), 128.83 (d,  $^3J_{PC} = 11$  Hz, CH PPh<sub>2</sub>), 129.93 (d,  $^1J_{PC} = 45$  Hz, C<sub>ipso</sub> PPh<sub>2</sub>), 129.97 (d,  $^4J_{PC} = 2$  Hz, CH PPh<sub>2</sub>), 130.89 (široký s, CH PPh<sub>2</sub>), 131.52 (d,  $^4J_{PC} = 2$  Hz, CH PPh<sub>2</sub>), 132.36 (d,  $^1J_{PC} = 52$  Hz, C<sub>ipso</sub> PPh<sub>2</sub>), 134.89 (široký s, CH PPh<sub>2</sub>), 135.98 (d,  $^2J_{PC} = 15$  Hz, CH PPh<sub>2</sub>), 140.02 (d,  $J_{PC} = 10$  Hz, CH C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 147.76 (d,  $J_{PC} = 2$  Hz, C-Pd C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 153.01 (d,  $J_{PC} = 4$  Hz, C-CH<sub>2</sub> C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 172.78 (CO<sub>2</sub>Me), 174.52 (NCO).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  33.7 (s). IR (nujol):  $\nu/\text{cm}^{-1}$  3058 w, 2360 w,  $\nu_{\text{CO}}$  1724 vs; 1652 w, amid I 1565 vs; 1478 m, 1437 s, 1390 m, 1360 m, 1331 w, 1318 m, 1278 w, 1243 m, 1203 w, 1193 w, 1179 w, 1160 m, 1100 m, 1070 w, 1028 m, 997 w, 988 w, 967 w, 934 w, 923 w, 906 w, 869 w, 843 m, 838 m, 831 w, 813 m, 778 w, 740 s, 697 s, 630 w, 531 m, 518 s, 509 s, 481 m. ESI MS:  $m/z$  724.7 ([M + H]<sup>+</sup>). HR MS (FAB): vypočteno pro C<sub>35</sub>H<sub>36</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>PFePd ([M + H]<sup>+</sup>) 725.0848, nalezeno 725.0858. Elementární analýza: pro C<sub>35</sub>H<sub>35</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>PFePd vypočteno 57.99% C, 4.87% H, 3.87% N; nalezeno 57.70% C, 4.94% H, 3.57% N.

#### 4.3.16 Reakce komplexu **15** s jedním ekvivalentem HCl

Ve dvouhrdlé baňce opatřené magnetickým míchadlem a septem bylo v argonové atmosféře rozpuštěno 11 mg (15  $\mu\text{mol}$ ) komplexu palladia **15** ve 2 ml dichlormethanu. Do reakční baňky bylo přes septum pomocí Hamiltonovy injekční stříkačky přidáno 21  $\mu\text{l}$  0.7 M (15  $\mu\text{mol}$ ) roztoku HCl v MeOH. Směs byla míchána za laboratorní teploty ve tmě 2 hodiny. Po odpaření rozpouštědel na rotační vakuové odparce byla změřena  $^1\text{H}$  a  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR spektra v CDCl<sub>3</sub>. NMR data odpovídají komplexu **13**.

#### 4.3.17 Katalytické testy

Reakční baňka obsahující octan palladnatý (5  $\mu\text{mol}$ ), ligand **7** (6  $\mu\text{mol}$ ), uhličitán draselný (2 mmol), fenylboritou kyselinu (1.2 mmol) a 4-bromtoluen (1.0 mmol) byla vypláchnuta argonem a uzavřena septem. Po přidání 5 ml rozpouštědla byla reakční směs ponořena do olejové lázně vytemperované na 80 °C a míchána po dobu 8 hodin. Po ochlazení na laboratorní teplotu byla část kapalně fáze přefiltrována přes PTFE filtr (velikost pórů 0.45  $\mu\text{m}$ ) a analyzována  $^1\text{H}$  NMR spektroskopii.<sup>60</sup> V případě úplné konverze byl reakční produkt

izolován extrakcí směsí diethyletherem. Extrakt byl sušen  $\text{MgSO}_4$  a po odpaření rozpouštědla byla provedena chromatografie na krátkém sloupci silikagelu, eluce směsí hexan/ethylacetát (1/1 objemově). Tabulka 11 shrnuje výsledky, jež jsou průměrem dvou stanovení.

## 5 Shrnutí

Předkládaná experimentální diplomová práce pojednává o syntéze nových ferrocenových sloučenin. Připravené amidofosfinové hybridní multidonorové ligandy nesou ve svých molekulách achirální glycinovou pendantní jednotku, což ve spojení s fosfinovou funkční skupinou vytváří unikátní typ dosud nepopsaných sloučenin.

Víceřadová syntéza ligandů vycházela z ferrocenu, přičemž nejprve bylo nutné připravit podle dříve popsaného postupu 1'-(difenylfosfino)ferrocenkarboxylovou kyselinu (Hdpf). Následná reakce Hdpf s příslušným derivátem aminokyseliny poskytla kýžené amidy **2** a **3**. Fosfinová skupina amidu **2** byla poté převedena na fosfinoxid **5** a fosfinsulfid **6**. Důležitý krok představovala transformace methylesterové skupiny amidu **2** vedoucí k volné karboxylové kyselině **7** a ke dvojnásobnému amidu **8**.

Dalším cíl představovala příprava palladnatých komplexů s vybranými ligandy, jež potvrdila koordinační variabilitu nových ligandů. Koordinační studie se zabývala dvěma typy komplexů: *trans*-dichloridopalladnaté koordinační sloučeniny **9-11** s monodentátně vázanými fosfinovými ligandy **2**, **7** a **8** a komplexy **13-15** s doplňujícím  $L^{NC}$ , tj. {2-[(dimethylamino)methyl- $\kappa N$ ]fenylovým- $\kappa C^1$ } ligandem. Ferrocenový ligand se v posledně jmenovaných komplexech váže třemi různými způsoby: **13** – monodentátní fosfin, **14** – *P,O*-chelát a **15** – *P,N*-chelát po deprotonaci amidové NH skupiny.

Kyselina **7** byla vybrána pro zjištění katalytických schopností v Suzukiho-Miyaurově reakci, kterou katalyzují především fosfinové komplexy palladia. Katalytické testy za mírných reakčních podmínek ukázaly, že ligand **7** pozitivně ovlivňuje jak rychlost reakce, tak konverzi substrátu.

Samozřejmostí byla kompletní charakterizace všech připravených sloučenin dostupnými fyzikálně-chemickými metodami (NMR, MS a IR spektroskopie, elementární analýza a případně stanovení bodu tání). Spektra jednotlivých metod jsou rozebrány v příslušných kapitolách. Velice užitečné výsledky přinesla rentgenová difrakce na monokrystalech, pomocí které byly zjištěny struktury sloučenin **3**, **5**, **6**, **8**, **13**, **14** a **15** v pevném stavu.

## 6 Literatura

1. T. J. Kealy, P. L. Pauson, *Nature* **1951**, 168, 1039.
2. S. A. Miller, J. A. Tebboth, J. F. Treamaine, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1952**, 632.
3. G. Wilkinson, M. Rosenblum, M. C. Whiting, R. B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74, 2125.
4. E. O. Fischer, W. Pfab, *Z. Naturforsch.* **1952**, 7b, 377.
5. A. Haaland, J. E. Nilsson, *Acta Chem. Scand.* **1968**, 22, 2653.
6. D. Seyferth, H. P. Withers, *J. Organomet. Chem.* **1982**, 1, 1275.
7. M. Herberhold, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1837.
8. N. G. Connelly, W. E. Geiger, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 877.
9. C. J. Richards, A. J. Locke, *Tetrahedron : Asymmetry* **1998**, 9, 2377.
10. Přehledy ferrocenové chemie: (a) *Ferrocenes – Homogenous Catalysis, Organic Synthesis, Materials Science*, ed. A. Togni, T. Hayashi, VCH, Weinheim 1995. (b) *Metallocenes*, ed. A. Togni, R. L. Haltermann, VCH, Weinheim 1998. (c) N. J. Long, *Metallocenes: An Introduction to Sandwich Complexes*, Blackwell Science, Oxford 1998. (d) *Ferrocenes: Ligands, Materials and Biomolecules*, ed. P. Štěpnička, VCH, Weinheim 2008.
11. D. R. Staveren, N. Metzler-Nolte, *Chem. Rev.* **2004**, 104, 5931.
12. G. P. Sollot, J. L. Snead, S. Portnoy, W. R. Peterson, Jr., H. E. Mertwoy, *Chem. Abstr.* **1965**, 63, 18147b.
13. T. J. Colacot, *Chem. Rev.* **2003**, 103, 3101.
14. R. C. J. Atkinson, V. C. Gibson, N. J. Long, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, 33, 313.
15. R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 3533.
16. *Transition Metal Complexes of Phosphorus, Arsenic and Antimony Ligands*, ed. C. A. McAuliffe, MacMillan Press, London, 1973.
17. J. C. Jeffrey, T. B. Rauchfuss, *Inorg. Chem.* **1979**, 18, 2658.
18. A. Bader, E. Lindner, *Coord. Chem. Rev.* **1991**, 108, 27.
19. P. Braunstein, F. Naud, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 680.
20. *Aqueous-Phase Organometallic Catalysis*, ed. B. Cornils, W. A. Herrmann, VCH, Weinheim 2004.
21. R. G. Nuzzo, S. L. Haynie, M. E. Wilson, G. M. Whitesides, *J. Org. Chem.* **1981**, 46, 2861.

22. (a) O. Abril, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1552. (b) D. Hedden, D. M. Roundhill, W. C. Fultz, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 5014. (c) D. Hedden, D. M. Roundhill, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 9.
23. (a) D. Hedden, D. M. Roundhill, W. C. Fultz, A. L. Rheingold, *Organometallics* **1986**, *5*, 336. (b) S. Park, D. Hedden, A. L. Rheingold, D. M. Roundhill, *Organometallics* **1986**, *5*, 1305.
24. J. E. Kingston, L. Ashford, P. D. Beer, M. G. B. Drew, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 251.
25. J. D. G. Correia, A. Domingos, A. Paulo, I. Santos, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 2477.
26. (a) B. M. Trost, D. L. Vranken, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 395. (b) B. M. Trost, M. L. Crawley, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 2921.
27. (a) J. Clayden, P. Johnson, J. H. Pink, M. Helliwell, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 7033. (b) T. Mino, K. Kashihara, M. Yamashita, *Tetrahedron: Asymmetry* **2001**, *12*, 287. (c) C. M. Thomas, R. Mafua, B. Therrien, E. Rusanov, H. Stöckli-Evans, G. Süß-Fink, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 3343. (d) S. Burger, B. Therrien, G. Süß-Fink. *Helv. Chim. Acta.* **2005**, *88*, 478.
28. P. Štěpnička, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 3787.
29. J. Podlaha, P. Štěpnička, I. Císařová, J. Ludvík, *Organometallics* **1996**, *15*, 543.
30. (a) S.-L. You, X.-L. Hou, L.-X. Dai, B.-X. Cao, J. Sun, *Chem. Commun.* **2000**, 1933. (b) J. M. Longmire, B. Wang, X. Zhang, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 5435. (c) S.-L. You, X.-L. Hou, L.-X. Dai, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 637-639, 762. (d) P. Štěpnička, *New. J. Chem.* **2002**, *26*, 567. (e) B. Breit, D. Breuninger, *Synthesis* **2005**, 2782.
31. P. Štěpnička, I. Císařová, *Organometallics* **2003**, *22*, 1728.
32. M. Lamač, I. Císařová, P. Štěpnička, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 4285.
33. M. Lamač, I. Císařová, P. Štěpnička, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 2274.
34. (a) P. Štěpnička, J. Schulz, I. Císařová, K. Fejfarová, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **2007**, *72*, 453. (b) M. Lamač, J. Tauchman, I. Císařová, P. Štěpnička, *Organometallics* **2007**, *26*, 5042. (c) J. Kühnert, M. Lamač, J. Demel, A. Nicolai, H. Lang, P. Štěpnička, *Dalton Trans.* **2007**, 2802.
35. M. Horiguchi, M. Kandatsu, *Nature* **1959**, *184*, 901.

36. V. A. Soloshonok, Y. N. Belokon, N. A. Kuzmina, V. I. Maleev, N. Y. Svistunova, V. A. Solodenko, V. P. Kukhar, *J. Chem. Soc. Perkin trans I* **1992**, 1525 a ref. v článku uvedené.
37. (a) S. R. Gilbertson, G. Chen, M. McLoughlin, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4481. (b) S. R. Gilbertson, X. Wang, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 434. (c) S. R. Gilbertson, R. V. Pawlick, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 902.
38. Gilbertson, X. Wang, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 6475.
39. S. R. Gilbertson, S. E. Collibee, A. Agarkov, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6522.
40. (a) F. Joó, E. Trócsányi, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *231*, 63. (b) S. R. Gilbertson, G. W. Starkey, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 2922. (c) A. A. Karasik, I. O. Georgiev, O. G. Sinyashin, E. Hey-Hawkins, *Polyhedron* **2000**, *19*, 1455. (d) H.-B. Kraatz, A. Pletsch, *Tetrahedron: Asymmetry* **2000**, *11*, 1617. (e) A. M. Z. Slawin, J. D. Woollins, Q. Zhang, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 621. (f) V. Lyengar, P. V. Galka, A. Pletsch, H.-B. Kraatz, *Can. J. Chem.* **2002**, *80*, 1562.
41. B. J. Cowen, S. J. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 10988.
42. F. R. Hartley: *The Chemistry of Platinum and Palladium*, Applied Science Publishers LTD, Barking 1973.
43. (a) N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457. (b) A. Suzuki, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *576*, 147.
44. A. G. Osborne, R. H. Whiteley, R. E. Meads, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *193*, 345.
45. D. Seyferth, H. P. Withers, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *185*, C1.
46. K. A. Mahmoud, Y. T. Long, G. Schatte, H.-B. Kraatz, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 173.
47. M. Brenner, W. Huber, *Helv. Chim. Acta* **1953**, *36*, 1109.
48. <<http://www.sigmaaldrich.com/spectra/fnmr/FNMR010561.PDF>>.
49. F. E. Appoh, T. C. Sutherland, H.-B. Kraatz, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 4669.
50. R. Arnold-Stanton, D. M. Lemal, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 151.
51. W. H. Hersh, *J. Chem. Educ.* **1997**, *74*, 1485.
52. M. Polášek, P. Štěpnička, *J. Mass. Spectrom.* **1998**, *33*, 739.
53. R. M. Silverstein, F. X. Webster, D. J. Kiemle: *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, VCH, Weinheim 2005.
54. A. L. Spek, *Platon*, A Multipurpose Crystallographic Tool; Utrecht University: Utrecht, Nizozemsko, 2003; <<http://www.cryst.chem.uu.nl/platon/>>.



55. P. Štěpnička, I. Císařová, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **2006**, *71*, 215.
56. P. Štěpnička, M. Lamač, I. Císařová, *Polyhedron* **2004**, *23*, 921.
57. P. Štěpnička, I. Císařová, *Organometallics* **2003**, *22*, 1728.
58. (a) *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions*, ed. A. Meijere, F. Diederich, VCH, Weinheim 2004. (b) J.-P. Corbet, G. Mignani, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 2651. (c) D. Alberico, M. E. Scott, M. Lautens, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 174.
59. S. R. Chemler, D. Trauner, S. J. Danishefsky, *J. Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 4544.
60. *SDBS – Integrated Spectral Data Base for Organic Compounds*, NIMC, Tsukuba, Japonsko, <<http://www.aist.go.jp/RIODB/SDBS/>>.
61. D. Drew, J. R. Doyle, A. G. Shaver v: F.A. Cotton (ed.), *Inorganic Syntheses*, Vol. 13, McGraw-Hill, New York, 1972, p. 47.
62. A. C. Cope, E. C. Friedrich, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 909.
63. Z. Otwinowski, W. Minor HKL Denzo and Scalepack Program Package; Nonius BV: Delft, The Netherlands. Reference viz : Z. Otwinowski, W. Minor, *Methods Enzymol.* **1997**, *276*, 307.
64. A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, G. L. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. Moliterni, G. Poligori, R. Spagna, *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 115.
65. G. M. Sheldrick, *SHELXL97*, Program for Crystal Structure Refinement from Diffraction Data; University of Goettingen: Německo, 1997.

## 7 Příloha

**Tabulka XIV** Frakční souřadnice a izotropní teplotní faktory nevodíkových atomů<sup>a</sup> pro strukturu látky **3**.

atom	x	y	z	$U_{izo}$
Fe	0.80560(2)	0.16377(1)	0.40865(2)	0.0166(1)
P	1.07843(3)	0.10021(1)	0.60438(4)	0.0218(1)
O1	0.59567(10)	0.25887(4)	0.56429(10)	0.0263(3)
O2	0.76772(9)	0.36466(4)	0.40980(12)	0.0285(3)
O3	0.63161(9)	0.43261(4)	0.41274(11)	0.0259(3)
N	0.58438(11)	0.28103(5)	0.33977(13)	0.0201(3)
C1	0.99170(11)	0.15516(6)	0.48207(15)	0.0200(4)
C2	0.95924(12)	0.21130(6)	0.51115(16)	0.0217(4)
C3	0.88808(12)	0.23726(6)	0.37844(17)	0.0256(4)
C4	0.87662(13)	0.19791(7)	0.26627(16)	0.0271(4)
C5	0.93947(12)	0.14711(6)	0.32962(16)	0.0243(4)
C6	0.64633(11)	0.18584(5)	0.43273(13)	0.0160(3)
C7	0.62165(11)	0.15433(5)	0.30237(14)	0.0173(3)
C8	0.67811(12)	0.10000(5)	0.33970(15)	0.0209(4)
C9	0.73800(12)	0.09757(6)	0.49106(15)	0.0219(4)
C10	0.71776(12)	0.15025(6)	0.54955(15)	0.0198(3)
C11	0.60747(11)	0.24455(5)	0.45098(13)	0.0168(3)
C12	1.12853(12)	0.13845(6)	0.77709(15)	0.0236(4)
C13	1.23266(13)	0.17257(6)	0.82796(17)	0.0290(4)
C14	1.26772(15)	0.19763(7)	0.96280(18)	0.0364(5)
C15	1.19869(17)	0.18934(7)	1.04792(19)	0.0399(5)
C16	1.09446(16)	0.15623(7)	0.99856(19)	0.0369(5)
C17	1.06015(14)	0.13071(7)	0.86446(17)	0.0296(4)
C18	1.21739(12)	0.10044(6)	0.56028(15)	0.0214(4)
C19	1.24849(13)	0.14299(6)	0.48201(18)	0.0293(4)
C20	1.35304(14)	0.13783(7)	0.44856(18)	0.0312(5)
C21	1.42764(13)	0.09041(6)	0.49287(16)	0.0278(4)
C22	1.39782(13)	0.04828(6)	0.57111(17)	0.0277(4)
C23	1.29328(13)	0.05319(6)	0.60415(16)	0.0244(4)
C24	0.55519(13)	0.34027(5)	0.35194(15)	0.0217(4)
C25	0.66631(13)	0.37949(6)	0.39592(14)	0.0212(4)
C26	0.71658(13)	0.48198(6)	0.43530(16)	0.0244(4)
C27	0.82666(14)	0.47449(6)	0.57297(16)	0.0304(4)
C28	0.63833(15)	0.53188(6)	0.4478(2)	0.0366(5)
C29	0.75394(15)	0.48835(7)	0.30592(17)	0.0327(5)

<sup>a</sup>  $U_{izo}$  je definován jako jedna třetina stopy orthogonalizovaného tenzoru teplotního faktoru.

**Tabulka XV** Frakční souřadnice a izotropní teplotní faktory nevodíkových atomů<sup>a</sup>  
pro strukturu látky **5**.

atom	x	y	z	$U_{izo}$
Fe	0.29970(1)	-0.47063(2)	0.36216(1)	0.0160(1)
P	0.17622(2)	-0.26889(3)	0.47005(3)	0.0151(1)
O1	0.38440(7)	-0.67678(9)	0.60501(8)	0.0244(3)
O2	0.43429(7)	-0.41252(10)	0.68661(9)	0.0293(3)
O3	0.43165(7)	-0.47679(10)	0.84935(9)	0.0278(4)
O4	0.17123(6)	-0.34350(9)	0.56478(7)	0.0196(3)
N	0.28220(8)	-0.53859(12)	0.63088(10)	0.0190(4)
C1	0.26639(9)	-0.30119(12)	0.40026(11)	0.0171(4)
C2	0.27034(10)	-0.31038(13)	0.29073(12)	0.0209(4)
C3	0.35525(10)	-0.34471(14)	0.27276(13)	0.0258(5)
C4	0.40386(10)	-0.35747(14)	0.36794(13)	0.0243(5)
C5	0.35029(9)	-0.33057(13)	0.44725(12)	0.0191(4)
C6	0.29554(9)	-0.61237(12)	0.46009(12)	0.0179(4)
C7	0.21160(9)	-0.58459(12)	0.41535(11)	0.0189(4)
C8	0.21206(10)	-0.59744(14)	0.30733(12)	0.0239(5)
C9	0.29571(10)	-0.63254(14)	0.28520(13)	0.0253(5)
C10	0.34754(10)	-0.64244(13)	0.37877(12)	0.0214(4)
C11	0.32561(9)	-0.61154(12)	0.57066(11)	0.0172(4)
C12	0.08262(9)	-0.28957(13)	0.38174(11)	0.0173(4)
C13	0.06777(10)	-0.22305(14)	0.29105(12)	0.0227(5)
C14	-0.00383(10)	-0.24622(16)	0.22489(13)	0.0292(5)
C15	-0.06190(10)	-0.33474(16)	0.24832(13)	0.0308(5)
C16	-0.04862(10)	0.39943(15)	0.33836(14)	0.0299(5)
C17	0.02348(10)	0.37735(14)	0.40459(13)	0.0231(5)
C18	0.18021(9)	-0.10929(13)	0.49814(11)	0.0169(4)
C19	0.25222(10)	-0.03998(13)	0.48282(11)	0.0201(5)
C20	0.25271(10)	0.08345(14)	0.50443(12)	0.0249(5)
C21	0.18147(10)	0.13623(14)	0.54202(12)	0.0245(5)
C22	0.11035(10)	0.06740(14)	0.55905(12)	0.0238(5)
C23	0.10967(10)	-0.05537(14)	0.53744(12)	0.0220(5)
C24	0.31267(10)	-0.52555(14)	0.73722(12)	0.0216(5)
C25	0.39954(10)	-0.46508(13)	0.75141(12)	0.0204(5)
C26	0.51341(10)	-0.41843(18)	0.87459(14)	0.0342(6)

<sup>a</sup>  $U_{izo}$  je definován jako jedna třetina stopy orthogonalizovaného tenzoru teplotního faktoru.

**Tabulka XVI** Frakční souřadnice a izotropní teplotní faktory nevodíkových atomů<sup>a</sup>  
pro strukturu látky **6**.

atom	x	y	z	$U_{izo}$
Fe	0.14944(2)	0.58398(1)	0.39162(1)	0.0200(1)
S	0.54309(4)	0.65679(2)	0.28889(2)	0.0277(1)
P	0.46350(4)	0.52858(2)	0.29806(2)	0.0188(1)
O1	0.16375(13)	0.82886(8)	0.48735(6)	0.0341(3)
O2	0.55787(19)	0.74243(10)	0.50873(8)	0.0569(5)
O3	0.64053(16)	0.88726(10)	0.53606(7)	0.0495(4)
N	0.35145(15)	0.81555(9)	0.40875(7)	0.0299(4)
C1	0.34209(15)	0.51031(9)	0.37052(7)	0.0198(3)
C2	0.35844(16)	0.55429(10)	0.43749(7)	0.0230(4)
C3	0.23906(17)	0.51952(11)	0.47963(7)	0.0274(4)
C4	0.14939(17)	0.45512(10)	0.43974(8)	0.0271(4)
C5	0.21209(16)	0.44858(10)	0.37266(7)	0.0224(4)
C6	0.11797(16)	0.72616(10)	0.39275(7)	0.0222(4)
C7	-0.01338(16)	0.68057(10)	0.41985(8)	0.0265(4)
C8	-0.07480(17)	0.61980(11)	0.36798(9)	0.0299(4)
C9	0.01684(17)	0.62774(11)	0.30821(8)	0.0290(4)
C10	0.13683(17)	0.69316(10)	0.32317(7)	0.0245(4)
C11	0.21267(17)	0.79352(10)	0.43391(7)	0.0239(4)
C12	0.61572(15)	0.44264(10)	0.30964(7)	0.0210(3)
C13	0.73890(17)	0.44515(11)	0.26434(8)	0.0284(4)
C14	0.86056(18)	0.38354(12)	0.27363(9)	0.0341(5)
C15	0.86050(18)	0.31917(12)	0.32764(9)	0.0345(5)
C16	0.73884(19)	0.31489(11)	0.37209(8)	0.0322(5)
C17	0.61507(17)	0.37663(11)	0.36280(8)	0.0268(4)
C18	0.35065(15)	0.48857(10)	0.22324(7)	0.0205(3)
C19	0.29062(17)	0.55296(11)	0.17530(7)	0.0266(4)
C20	0.19446(18)	0.52215(12)	0.12105(8)	0.0319(5)
C21	0.15809(17)	0.42746(12)	0.11470(8)	0.0311(4)
C22	0.22055(17)	0.36291(11)	0.16135(8)	0.0289(4)
C23	0.31785(16)	0.39291(10)	0.21520(7)	0.0235(4)
C24	0.45351(19)	0.87708(11)	0.44752(9)	0.0330(5)
C25	0.5537(2)	0.82567(12)	0.50003(9)	0.0359(5)
C26	0.7463(3)	0.8471(2)	0.58741(13)	0.0738(10)

<sup>a</sup>  $U_{izo}$  je definován jako jedna třetina stopy orthogonalizovaného tenzoru teplotního faktoru.

**Tabulka XVII** Frakční souřadnice a izotropní teplotní faktory nevodíkových atomů<sup>a</sup>  
pro strukturu látky **8**.

atom	x	y	z	$U_{izo}$
Fe	0.26406(2)	0.45335(4)	0.43213(2)	0.0236(1)
P	0.19346(4)	0.26865(9)	0.59120(4)	0.0310(2)
O1	0.45371(12)	0.2172(2)	0.49943(9)	0.0301(5)
O2	0.49959(13)	0.0145(2)	0.25534(9)	0.0314(5)
N1	0.48487(12)	0.2555(2)	0.37916(10)	0.0223(5)
N2	0.52907(14)	-0.1915(3)	0.34214(11)	0.0287(6)
C1	0.18323(16)	0.3059(3)	0.49058(13)	0.0314(7)
C2	0.13636(16)	0.4294(4)	0.44669(15)	0.0353(8)
C3	0.15187(18)	0.4029(4)	0.37075(16)	0.0405(9)
C4	0.20920(18)	0.2624(4)	0.36642(15)	0.0373(8)
C5	0.23004(17)	0.1998(3)	0.43985(15)	0.0336(8)
C6	0.39358(14)	0.4625(3)	0.43766(12)	0.0211(6)
C7	0.36134(15)	0.5407(3)	0.50296(13)	0.0251(6)
C8	0.30853(16)	0.6818(3)	0.47953(14)	0.0307(7)
C9	0.30767(16)	0.6928(3)	0.40037(15)	0.0317(7)
C10	0.36005(15)	0.5571(3)	0.37436(13)	0.0263(7)
C11	0.44628(14)	0.3026(3)	0.44150(12)	0.0213(6)
C12	0.20506(17)	0.4883(4)	0.63199(13)	0.0324(7)
C13	0.14619(19)	0.6191(4)	0.61986(15)	0.0384(8)
C14	0.1616(2)	0.7822(4)	0.65140(17)	0.0477(10)
C15	0.2358(2)	0.8113(4)	0.69639(17)	0.0514(10)
C16	0.2931(2)	0.6808(4)	0.71109(16)	0.0478(10)
C17	0.27859(18)	0.5185(4)	0.67833(15)	0.0385(8)
C18	0.08260(16)	0.2258(3)	0.61349(15)	0.0317(7)
C19	0.01716(18)	0.1751(4)	0.56197(16)	0.0388(8)
C20	-0.06165(18)	0.1238(4)	0.58628(18)	0.0443(9)
C21	-0.07629(18)	0.1253(4)	0.66114(18)	0.0445(9)
C22	-0.01351(19)	0.1799(4)	0.71193(17)	0.0452(10)
C23	0.06489(19)	0.2305(4)	0.68862(16)	0.0426(9)
C24	0.54177(15)	0.1067(3)	0.38130(12)	0.0239(6)
C25	0.51988(14)	-0.0277(3)	0.32089(12)	0.0214(6)

<sup>a</sup>  $U_{izo}$  je definován jako jedna třetina stopy orthogonalizovaného tenzoru teplotního faktoru.

**Tabulka XVIII** Frakční souřadnice a izotropní teplotní faktory nevodíkových atomů<sup>a</sup>  
pro strukturu komplexu **13**.

atom	x	y	z	U <sub>izo</sub>
Pd1	0.14694(1)	0.26123(2)	0.36557(1)	0.0204(1)
Fe1	0.14951(3)	0.26222(3)	0.21116(2)	0.0188(2)
Cl1	0.18029(6)	0.09941(6)	0.34777(4)	0.0318(3)
P1	0.03897(5)	0.25015(6)	0.31723(4)	0.0192(3)
O11	0.23456(18)	0.3027(2)	0.08130(11)	0.0388(10)
O12	0.08883(19)	0.3940(4)	-0.02008(13)	0.0877(19)
O13	0.0513(2)	0.3451(2)	0.05426(11)	0.0459(10)
N11	0.1695(2)	0.4355(2)	0.10120(12)	0.0336(11)
N12	0.25288(18)	0.2818(2)	0.40658(12)	0.0267(10)
C1	0.0571(2)	0.2174(3)	0.25245(14)	0.0214(11)
C2	0.1025(2)	0.1386(3)	0.23550(15)	0.0223(11)
C3	0.1036(2)	0.1397(3)	0.18282(15)	0.0255(11)
C4	0.0593(2)	0.2185(3)	0.16625(15)	0.0253(11)
C5	0.0305(2)	0.2662(2)	0.20906(14)	0.0222(11)
C6	0.2220(2)	0.3415(2)	0.16739(14)	0.0235(11)
C7	0.1936(2)	0.3967(2)	0.20773(15)	0.0263(11)
C8	0.2168(2)	0.3521(3)	0.25294(15)	0.0250(11)
C9	0.2594(2)	0.2703(3)	0.24047(16)	0.0280(12)
C10	0.2622(2)	0.2625(3)	0.18756(15)	0.0261(11)
C11	0.2094(2)	0.3573(3)	0.11303(15)	0.0283(11)
C12	-0.0224(2)	0.3531(2)	0.30730(14)	0.0216(11)
C13	-0.1014(2)	0.3553(2)	0.31939(14)	0.0248(11)
C14	-0.1453(2)	0.4359(3)	0.31037(15)	0.0310(12)
C15	-0.1123(3)	0.5143(3)	0.2894(2)	0.0302(13)
C16	-0.0329(3)	0.5131(3)	0.27683(17)	0.0282(13)
C17	0.0111(2)	0.4340(2)	0.28662(14)	0.0242(11)
C18	-0.0273(2)	0.1627(2)	0.34272(14)	0.0235(11)
C19	-0.0289(3)	0.1508(3)	0.39410(15)	0.0310(12)
C20	-0.0827(3)	0.0906(3)	0.41617(17)	0.0400(14)
C21	-0.1352(3)	0.0417(3)	0.38666(17)	0.0373(16)
C22	-0.1321(3)	0.0507(3)	0.33543(18)	0.0403(14)
C23	-0.0783(2)	0.1109(3)	0.31343(16)	0.0303(12)
C24	0.1536(3)	0.4581(3)	0.04943(17)	0.0450(19)
C25	0.0951(3)	0.3956(4)	0.02452(18)	0.0457(17)
C26	-0.0059(3)	0.2849(4)	0.0302(2)	0.0600(19)
C27	0.1281(2)	0.3936(3)	0.39042(14)	0.0283(12)
C28	0.1982(2)	0.4394(3)	0.40336(15)	0.0294(11)
C29	0.1982(3)	0.5308(3)	0.42219(16)	0.0353(14)
C30	0.1293(3)	0.5785(3)	0.42889(16)	0.0410(14)
C31	0.0599(3)	0.5329(3)	0.41920(17)	0.0373(14)
C32	0.0592(3)	0.4408(3)	0.40048(16)	0.0347(12)
C33	0.2715(2)	0.3838(3)	0.39756(15)	0.0297(12)
C34	0.2378(3)	0.2649(3)	0.46016(16)	0.0373(16)
C35	0.3212(2)	0.2249(3)	0.39104(19)	0.0423(14)

Pd2	0.59897(1)	0.23220(2)	0.12305(1)	0.0210(1)
Fe2	0.59891(3)	0.23709(3)	0.27994(2)	0.0198(2)
Cl2	0.56146(6)	0.39240(6)	0.14149(4)	0.0331(3)
P2	0.70668(6)	0.24660(6)	0.17109(4)	0.0197(3)
O21	0.51774(18)	0.2058(2)	0.41196(11)	0.0397(10)
O22	0.64031(19)	0.1279(3)	0.51842(12)	0.0623(14)
O23	0.6996(2)	0.1554(2)	0.44538(11)	0.0457(11)
N21	0.5807(2)	0.0695(2)	0.39417(13)	0.0350(11)
N22	0.49159(19)	0.2074(2)	0.08301(12)	0.0262(10)
C41	0.6900(2)	0.2793(2)	0.23536(14)	0.0205(11)
C42	0.7179(2)	0.2328(2)	0.27944(14)	0.0229(11)
C43	0.6914(2)	0.2823(3)	0.32168(15)	0.0283(12)
C44	0.6465(2)	0.3607(3)	0.30551(15)	0.0256(11)
C45	0.6447(2)	0.3592(3)	0.25245(15)	0.0241(11)
C46	0.5290(2)	0.1610(2)	0.32682(15)	0.0245(11)
C47	0.4872(2)	0.2382(3)	0.30541(16)	0.0269(11)
C48	0.4875(2)	0.2284(3)	0.25268(16)	0.0293(12)
C49	0.5302(2)	0.1442(3)	0.24136(15)	0.0273(12)
C50	0.5556(2)	0.1031(2)	0.28624(15)	0.0259(11)
C51	0.5418(2)	0.1485(3)	0.38073(15)	0.0291(11)
C52	0.7699(2)	0.1445(2)	0.18040(13)	0.0211(11)
C53	0.8487(2)	0.1444(2)	0.16865(14)	0.0265(11)
C54	0.8938(2)	0.0651(3)	0.17810(15)	0.0307(12)
C55	0.8606(2)	-0.0138(3)	0.2003(2)	0.0297(13)
C56	0.7820(3)	-0.0151(3)	0.21139(18)	0.0289(15)
C57	0.7369(2)	0.0631(2)	0.20127(15)	0.0242(11)
C58	0.7718(2)	0.3368(2)	0.14618(14)	0.0216(11)
C59	0.7740(3)	0.3483(3)	0.09471(16)	0.0330(14)
C60	0.8263(3)	0.4115(3)	0.07326(17)	0.0383(14)
C61	0.8756(2)	0.4630(3)	0.10344(16)	0.0373(16)
C62	0.8724(3)	0.4531(3)	0.15421(17)	0.0387(16)
C63	0.8209(2)	0.3904(3)	0.17629(16)	0.0330(12)
C64	0.5929(3)	0.0494(3)	0.44603(18)	0.0470(17)
C65	0.6450(3)	0.1152(3)	0.47446(19)	0.0440(17)
C66	0.7540(3)	0.2151(4)	0.4703(2)	0.0570(19)
C67	0.6237(2)	0.1039(3)	0.09482(14)	0.0257(11)
C68	0.5569(2)	0.0551(3)	0.07967(16)	0.0290(12)
C69	0.5616(3)	-0.0334(3)	0.05719(17)	0.0370(16)
C70	0.6338(3)	-0.0744(3)	0.04868(17)	0.0440(16)
C71	0.7010(3)	-0.0246(3)	0.06057(17)	0.0397(16)
C72	0.6956(2)	0.0646(3)	0.08322(15)	0.0287(12)
C73	0.4804(2)	0.1033(3)	0.08662(16)	0.0327(12)
C74	0.4223(2)	0.2553(3)	0.10301(19)	0.0417(16)
C75	0.5013(3)	0.2352(3)	0.03023(18)	0.0437(17)

<sup>a</sup>  $U_{izo}$  je definován jako jedna třetina stopy orthogonalizovaného tenzoru teplotního faktoru.

**Tabulka XIX** Frakční souřadnice a izotropní teplotní faktory nevodíkových atomů<sup>a</sup>  
pro strukturu komplexu **14**.

atom	x	y	z	$U_{\text{izo}}$
Pd	0.62035(1)	0.37025(1)	0.27338(1)	0.0170(1)
Fe	0.79310(3)	0.43158(2)	0.08401(2)	0.0230(1)
P	0.82965(5)	0.35002(3)	0.27459(3)	0.0182(1)
O1	0.53691(14)	0.34814(7)	0.14265(9)	0.0217(4)
O2	0.23756(18)	0.33541(9)	0.05089(14)	0.0445(6)
O3	0.23286(17)	0.22331(8)	0.04317(12)	0.0362(5)
N1	0.47189(19)	0.33933(10)	0.00211(12)	0.0262(6)
N2	0.43133(17)	0.40180(9)	0.28268(11)	0.0207(5)
C1	0.8782(2)	0.36691(11)	0.17717(14)	0.0224(6)
C2	0.9713(2)	0.41522(13)	0.16289(16)	0.0311(7)
C3	0.9795(2)	0.40932(15)	0.07726(17)	0.0401(9)
C4	0.8938(3)	0.35816(15)	0.03841(16)	0.0391(8)
C5	0.8306(2)	0.33165(12)	0.09893(14)	0.0292(7)
C6	0.5992(2)	0.43567(11)	0.05955(13)	0.0216(6)
C7	0.6533(2)	0.48203(10)	0.12608(14)	0.0236(6)
C8	0.7290(2)	0.52905(12)	0.09347(17)	0.0323(7)
C9	0.7222(2)	0.51277(13)	0.00796(17)	0.0356(8)
C10	0.6419(2)	0.45548(12)	-0.01430(15)	0.0294(7)
C11	0.5339(2)	0.37248(10)	0.07121(13)	0.0197(6)
C12	0.9465(2)	0.40174(11)	0.34767(13)	0.0227(6)
C13	1.0586(2)	0.37649(11)	0.40125(14)	0.0253(6)
C14	1.1482(2)	0.41998(13)	0.45073(16)	0.0314(7)
C15	1.1282(2)	0.48872(13)	0.44501(16)	0.0335(7)
C16	1.0167(3)	0.51421(12)	0.39211(16)	0.0347(8)
C17	0.9251(2)	0.47115(11)	0.34474(15)	0.0301(7)
C18	0.8751(2)	0.26162(10)	0.29010(12)	0.0206(5)
C19	0.7837(2)	0.21501(11)	0.30212(14)	0.0256(6)
C20	0.8124(3)	0.14659(12)	0.30567(16)	0.0334(7)
C21	0.9317(3)	0.12478(12)	0.29823(17)	0.0383(8)
C22	1.0236(3)	0.17034(13)	0.28563(17)	0.0379(8)
C23	0.9954(2)	0.23864(12)	0.28103(15)	0.0288(7)
C24	0.4094(2)	0.27549(12)	0.00860(16)	0.0305(7)
C25	0.2840(2)	0.28348(12)	0.03621(15)	0.0289(7)
C26	0.1213(3)	0.22295(15)	0.0796(2)	0.0440(9)
C27	0.6563(2)	0.37418(10)	0.39961(13)	0.0204(5)
C28	0.5574(2)	0.40771(11)	0.42773(13)	0.0230(6)
C29	0.5541(2)	0.40696(12)	0.51280(14)	0.0286(7)
C30	0.6508(2)	0.37467(12)	0.57208(14)	0.0293(7)
C31	0.7498(2)	0.34260(11)	0.54572(14)	0.0267(6)
C32	0.7520(2)	0.34154(11)	0.46012(13)	0.0235(6)
C33	0.4561(2)	0.44241(12)	0.36158(14)	0.0263(6)
C34	0.3597(2)	0.44305(13)	0.21129(15)	0.0293(7)
C35	0.3537(2)	0.34131(13)	0.29013(16)	0.0315(7)



Cl	0.40684(6)	0.14060(3)	0.25026(4)	0.0325(2)
O4	0.4503(2)	0.19089(12)	0.20092(14)	0.0567(8)
O5	0.3119(4)	0.09834(16)	0.20341(18)	0.0984(13)
*O6A	0.5058(5)	0.1148(2)	0.3204(3)	0.0553(11)
*O6B	0.5123(5)	0.0918(2)	0.2712(3)	0.0580(11)
*O7A	0.3781(5)	0.1675(2)	0.3226(3)	0.0523(11)
*O7B	0.3208(6)	0.1789(3)	0.2956(4)	0.0652(14)

---

<sup>a</sup>  $U_{\text{izo}}$  je definován jako jedna třetina stopy orthogonalizovaného tenzoru teplotního faktoru.

**Tabulka XX** Frakční souřadnice a izotropní teplotní faktory nevodíkových atomů<sup>a</sup>  
pro strukturu komplexu **15**.

atom	x	y	z	U <sub>izo</sub>
Pd1	0.25637(1)	0.42168(1)	0.79157(1)	0.0160(1)
Fe1	0.24508(3)	0.56028(2)	0.58921(2)	0.0225(1)
P1	0.21245(5)	0.55800(3)	0.78695(3)	0.0177(2)
O11	0.51873(16)	0.45622(13)	0.63277(11)	0.0414(7)
O12	0.54459(16)	0.60737(11)	0.81800(11)	0.0385(6)
O13	0.58366(19)	0.51783(12)	0.91490(11)	0.0480(7)
N11	0.40503(15)	0.45053(12)	0.73367(11)	0.0210(5)
N12	0.26934(15)	0.28207(11)	0.78859(10)	0.0184(5)
C1	0.23719(19)	0.61596(13)	0.69773(12)	0.0208(6)
C2	0.1513(2)	0.63987(14)	0.63885(13)	0.0246(7)
C3	0.2087(2)	0.68501(14)	0.57932(13)	0.0276(7)
C4	0.3274(2)	0.68996(15)	0.60013(14)	0.0290(7)
C5	0.3463(2)	0.64735(14)	0.67251(13)	0.0241(7)
C6	0.3235(2)	0.45507(14)	0.59539(13)	0.0259(7)
C7	0.2045(2)	0.42812(14)	0.59961(13)	0.0253(7)
C8	0.1420(2)	0.45065(15)	0.52845(14)	0.0327(8)
C9	0.2221(3)	0.49128(17)	0.47958(14)	0.0380(9)
C10	0.3334(3)	0.49371(16)	0.51975(14)	0.0345(8)
C11	0.4238(2)	0.45344(14)	0.65702(14)	0.0257(7)
C12	0.06128(19)	0.56284(14)	0.78791(13)	0.0219(7)
C13	-0.0217(2)	0.49669(16)	0.74642(14)	0.0273(7)
C14	-0.1364(2)	0.50166(17)	0.74158(15)	0.0336(8)
C15	-0.1695(2)	0.57306(18)	0.77864(17)	0.0394(9)
C16	-0.0880(2)	0.63833(17)	0.82114(18)	0.0382(9)
C17	0.0268(2)	0.63354(15)	0.82570(15)	0.0287(7)
C18	0.28613(18)	0.63717(14)	0.86782(12)	0.0197(6)
C19	0.3018(2)	0.61011(15)	0.94557(13)	0.0269(7)
C20	0.3476(2)	0.67112(17)	1.00869(14)	0.0327(8)
C21	0.3804(2)	0.75888(16)	0.99495(14)	0.0314(7)
C22	0.3683(2)	0.78618(15)	0.91746(14)	0.0293(7)
C23	0.3213(2)	0.72582(14)	0.85449(13)	0.0248(7)
C24	0.5073(2)	0.45009(15)	0.78940(14)	0.0265(7)
C25	0.5451(2)	0.53443(16)	0.83968(14)	0.0276(7)
C26	0.6251(3)	0.5947(2)	0.96895(19)	0.0621(13)
C27	0.12685(19)	0.37605(14)	0.85409(12)	0.0194(6)
C28	0.08906(18)	0.28470(14)	0.83960(12)	0.0197(6)
C29	0.0029(2)	0.23954(15)	0.87832(14)	0.0275(7)
C30	-0.0483(2)	0.28343(17)	0.93242(15)	0.0330(8)
C31	-0.0108(2)	0.37270(16)	0.94878(14)	0.0309(8)
C32	0.0756(2)	0.41829(15)	0.91052(13)	0.0249(7)
C33	0.14649(18)	0.23886(14)	0.78119(13)	0.0214(6)
C34	0.3294(2)	0.25524(15)	0.86286(14)	0.0273(7)
C35	0.3195(2)	0.25027(15)	0.71964(14)	0.0268(7)

Pd2	0.25161(1)	0.95090(1)	0.30538(1)	0.0166(1)
Fe2	0.26183(3)	1.05663(2)	0.08850(2)	0.0221(1)
P2	0.19467(5)	1.08003(3)	0.27763(3)	0.0167(2)
O21	0.54848(14)	1.03478(12)	0.18822(11)	0.0342(6)
O22	0.61107(14)	0.94312(11)	0.35212(11)	0.0334(6)
O23	0.68234(13)	1.08489(11)	0.38949(9)	0.0281(5)
N21	0.41070(15)	1.00373(12)	0.26974(11)	0.0206(5)
N22	0.30193(15)	0.82476(11)	0.32615(11)	0.0211(5)
C51	0.22315(19)	1.12545(14)	0.18265(13)	0.0212(6)
C52	0.3306(2)	1.16542(14)	0.16052(13)	0.0244(7)
C53	0.3129(2)	1.18922(16)	0.08017(14)	0.0308(8)
C54	0.1949(2)	1.16491(17)	0.05169(14)	0.0321(8)
C55	0.1386(2)	1.12519(16)	0.11392(13)	0.0275(7)
C56	0.3645(2)	0.97176(14)	0.12615(13)	0.0236(7)
C57	0.3864(2)	1.00040(16)	0.04904(14)	0.0307(8)
C58	0.2855(2)	0.97619(17)	-0.00536(14)	0.0355(8)
C59	0.1992(2)	0.93172(16)	0.03645(14)	0.0335(8)
C60	0.2474(2)	0.92870(14)	0.11764(13)	0.0242(7)
C61	0.44821(19)	1.00358(14)	0.19869(14)	0.0227(6)
C62	0.04333(18)	1.08378(14)	0.26838(12)	0.0191(6)
C63	-0.03335(19)	1.01145(14)	0.23132(13)	0.0233(7)
C64	-0.1478(2)	1.01603(15)	0.21275(14)	0.0276(7)
C65	-0.1866(2)	1.09253(16)	0.23039(14)	0.0284(7)
C66	-0.1108(2)	1.16432(16)	0.26777(15)	0.0304(8)
C67	0.00422(19)	1.16048(14)	0.28707(14)	0.0247(7)
C68	0.26569(18)	1.16595(14)	0.35278(13)	0.0196(6)
C69	0.28581(19)	1.14130(15)	0.43117(13)	0.0225(6)
C70	0.3432(2)	1.20246(16)	0.49136(14)	0.0272(7)
C71	0.3810(2)	1.28854(16)	0.47383(14)	0.0295(7)
C72	0.3604(2)	1.31422(15)	0.39595(15)	0.0301(8)
C73	0.3033(2)	1.25336(14)	0.33561(14)	0.0248(7)
C74	0.49339(19)	1.05534(15)	0.33186(14)	0.0260(7)
C75	0.60003(19)	1.01893(15)	0.35618(13)	0.0231(7)
C76	0.7866(2)	1.05962(18)	0.42478(16)	0.0354(8)
C77	0.11583(18)	0.89363(14)	0.35752(12)	0.0189(6)
C78	0.10996(18)	0.80199(14)	0.36290(12)	0.0209(6)
C79	0.03224(19)	0.75238(15)	0.40539(13)	0.0243(7)
C80	-0.0433(2)	0.79133(16)	0.44392(13)	0.0263(7)
C81	-0.0391(2)	0.88113(16)	0.43973(13)	0.0251(7)
C82	0.03962(19)	0.93140(15)	0.39748(12)	0.0218(6)
C83	0.1926(2)	0.76122(14)	0.32109(14)	0.0257(7)
C84	0.3728(2)	0.79523(16)	0.26881(16)	0.0323(8)
C85	0.3643(2)	0.82783(16)	0.40843(15)	0.0312(8)

<sup>a</sup>  $U_{izo}$  je definován jako jedna třetina stopy orthogonalizovaného tenzoru teplotního faktoru.