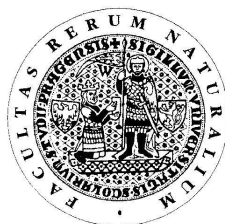


UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE

Přírodovědecká fakulta

Studijní program: Chemie

Studijní obor: Chemie v přírodních vědách



Martin Záborský

Alternativní příprava

1-(difenylofosfino)-1'-(*N,N*-dimethylaminomethyl)ferrocenu

Alternative synthesis of

1-(diphenylphosphino)-1'-(*N,N*-dimethylaminomethyl)ferrocene

Bakalářská práce

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

Praha 2012

Tato bakalářská práce vznikla v souvislosti s řešením grantu GA ČR P207/10/0176 a výzkumného záměru MSM0021620857.

Prohlášení

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

Jsem si vědom toho, že případné využití výsledků, získaných v této práci, mimo Univerzitu Karlovu v Praze je možné pouze po písemném souhlasu této univerzity.

V Praze dne 2. května 2012.

Poděkování

Můj vděk a uznání náleží všem, kteří mi pomohli a zasadili se tak o vznik této práce. Chci poděkovat hlavně svému školiteli, prof. RNDr. Petru Štěpničkovi, Ph.D., za jeho cenné rady, konzultace, vstřícnost, trpělivost, za měření NMR spekter a hmotnostních spekter. Děkuji též RNDr. Ivaně Císařové, CSc. za měření rentgenostrukturních dat. Dále bych chtěl poděkovat RNDr. Martinu Lamačovi, Ph.D., RNDr. Jiřímu Schulzovi a RNDr. Jiřímu Tauchmanovi za jejich trpělivý a obětavý přístup v dobách, kdy jsem s prací v chemické laboratoři začínal, za jejich rady a za měření NMR spekter. Ostatním členům kolektivu děkuji za konstruktivní připomínky a komentáře, měření NMR spekter a tvorbu příjemného pracovního prostředí.

Poděkování náleží rovněž Mgr. Janě Ročkové za zprostředkování prvního kontaktu s chemií a za čas, který mi věnovala na střední škole. Za veškerou podporu, důvěru a pochopení bych chtěl poděkovat také své rodině.

Obsah

| | |
|--|----|
| Shrnutí..... | 5 |
| Abstract..... | 6 |
| 1 Úvod | 7 |
| 1.1 Cíle bakalářské práce | 16 |
| 2 Výsledky a diskuze | 17 |
| 2.1 Příprava ligandu | 17 |
| 2.2 Příprava zlatných komplexů | 18 |
| 2.3 Spektra NMR | 20 |
| 2.4 Hmotnostní spektra | 22 |
| 2.5 Rentgenová strukturní analýza..... | 22 |
| 3 Závěr | 29 |
| 4 Experimentální část | 30 |
| 4.1 Použité chemikálie | 30 |
| 4.2 Použité analytické metody..... | 30 |
| 4.3 Příprava 1-(difenylfosfino)-1'-(<i>N,N</i> -dimethylaminomethyl)ferrocenu..... | 32 |
| 4.4 Příprava chlorido-(tetrahydrothiofen)zlatného komplexu | 36 |
| 4.5 Příprava zlatných komplexů 1-(difenylfosfino)-1'-(<i>N,N</i> -dimethylaminomethyl)-ferrocenu..... | 37 |
| 5 Seznam použitých zkratk | 41 |
| 6 Literatura..... | 42 |

Shrnutí

Byl navržen a optimalizován nový, přímočařejší a efektivnější postup přípravy 1-(difenylofosfino)-1'-(*N,N*-dimethylaminomethyl)ferrocenu, využívající 1-brom-1'-(difenylofosfino)ferrocenu jako výchozí látku a Eschenmoserovu sůl jako aminomethylační činidlo. Čistota tímto způsobem připraveného fosfinoaminu byla ověřena měřením ^1H a ^{31}P NMR spekter a jejich porovnáním s literaturou (M. E. Wright, *Organometallics*, **1990**, 9, 853). Koordinační vlastnosti této sloučeniny byly studovány na jejích zlatných komplexech. Konkrétně byl připraven komplex chlorido-[1-(difenylofosfino)-1'-(*N,N*-dimethylaminomethyl)ferrocen]zlatný, ze kterého byl odstraněním chloridového ligandu získán špatně definovaný chloristan [1-(difenylofosfino)-1'-(*N,N*-dimethylaminomethyl)ferrocen]zlatný. Protonizace na atomu dusíku aminoskupiny ligandu pomocí chlorovodíku poskytla z obou látek hydrochloridy. Ukázalo se, že v takto připravených komplexech je 1-(difenylofosfino)-1'-(*N,N*-dimethylaminomethyl)ferrocen koordinován jako jednoduchý fosfin. Zlatné komplexy byly charakterizovány ^1H , ^{31}P a ^{13}C NMR spektry, hmotnostní spektrometrií s ionizací elektrosprejem, elementární analýzou a rentgenovou strukturní analýzou.

Klíčová slova: ferrocen, hemilabilní ligandy, P,N-ligandy, zlatné komplexy, jaderná magnetická rezonance, hmotnostní spektroskopie, rentgenová strukturní analýza.

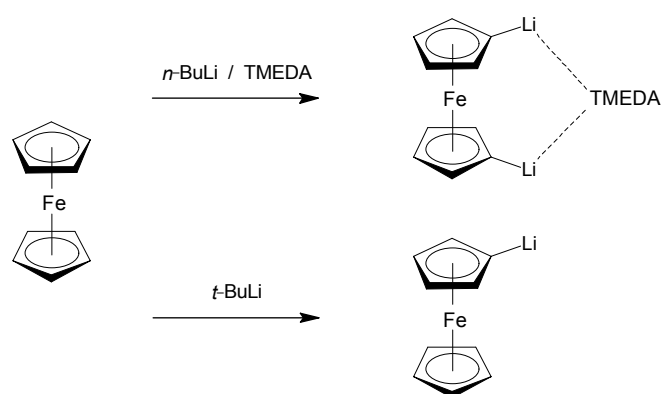
Abstract

An alternative, more straightforward and effective method for the preparation of 1-(diphenylphosphino)-1'-(*N,N*-dimethylaminomethyl)ferrocene was developed using 1-bromo-1'-(diphenylphosphino)ferrocene as the starting material and Eschenmoser's salt as an aminomethylation agent. Purity of thus prepared phosphinoamine was verified by ^1H and ^{31}P NMR spectroscopy and by comparison of the data with those reported in the literature (M. E. Wright, *Organometallics*, **1990**, *9*, 853). The coordination chemistry of this compound was investigated in gold(I) complexes. Thus, chlorido[1-(diphenylphosphino)-1'-(*N,N*-dimethylaminomethyl)ferrocene]gold(I) complex was synthesized and converted to ill-defined [1-(diphenylphosphino)-1'-(*N,N*-dimethylaminomethyl)ferrocene]gold(I) perchlorate by halogen abstraction with AgClO_4 . Protonization of the nitrogen atom in both compounds with hydrogen chloride yielded the corresponding hydrochlorides. It was shown that 1-(diphenylphosphino)-1'-(*N,N*-dimethylaminomethyl)ferrocene is coordinated as a simple phosphine in the resulting complexes while its amine nitrogen is protonated. All these complexes were characterized by means of ^1H , ^{31}P and ^{13}C NMR spectroscopy, mass spectroscopy with electrospray ionisation, elemental analysis and by single-crystal X-ray diffraction analysis.

Keywords: ferrocene, hemilabile ligands, P,N-ligands, gold(I) complexes, nuclear magnetic resonance, mass spectroscopy, single-crystal X-ray diffraction analysis.

1 Úvod

Ferrocen je organokovová sloučenina patřící mezi metalloceny, sendvičové komplexy, v nichž jsou k centrálnímu atomu (železo) π -koordinovány dva cyklopentadienylové anionty. Za laboratorní teploty je ferrocen oranžová pevná látka, která krystalizuje v jednodlonné soustavě, kde cyklopentadienylové kruhy zaujímají nezákrytovou konformaci. Energetická bariéra rotace cyklopentadienylových kruhů v molekule ferrocenu činí pouze $4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ a v roztoku a plynné fázi je proto za laboratorní teploty možná jejich volná rotace.¹ Molekula ferrocenu je velice kompaktní a její prostorové uspořádání jakoby vybízelo k využití jakožto konstituentu ligandů pro koordinační chemii² a objemného stavebního prvku strukturních jednotek krystalických materiálů.³ Takovému záměru nahrává možnost provádět jednoduché elektrofilní substituce na ferrocenu v neoxidujícím prostředí, čímž můžeme získat širokou škálu monosubstituovaných i vícenásobně substituovaných derivátů. Jedná se například o produkty Friedelovy-Craftsovy acylace, Mannichovy reakce, borylace, lithiace a merkurace. Nejčastěji používanou metodou derivatizace ferrocenu je patrně lithiace. Pro přípravu 1,1'-dilithioferrocenu je využíváno směsi $n\text{-BuLi}$ s N,N,N',N' -tetramethylethyldiaminem (TMEDA); pro přípravu monolithiovaného ferrocenu pak reakce s $t\text{-BuLi}$ (schema 1.1).⁴



Schema 1.1: Obecné schema přípravy 1,1'-dilithioferrocenu a lithioferrocenu.

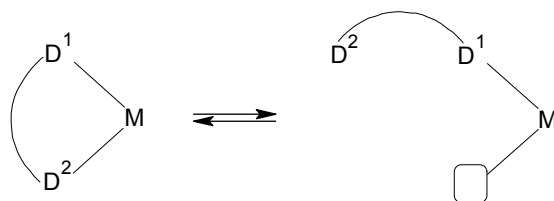
Ferrocen lze snadno oxidovat na ferrocenium (Fe^{III}). Potenciál tohoto redoxního děje je pak možné měnit právě zaváděním různých substituentů do molekuly místo atomů vodíku.⁵ Substituční deriváty ferrocenu jsou proto také používány jako součásti redoxních chemických senzorů.⁶ Studovány byly i vícejaderné komunikující redoxní systémy vzniklé koordinací ferrocenových ligandů na ionty kovů.⁷

Ferrocenové ligandy dnes zastávají významnou roli na poli organokovové katalýzy. Kromě obvyklé koordinace poskytují ferrocenové ligandy možnost ovlivňovat reaktivitu atomu přechodného kovu, ke kterému je daný ligand koordinován, díky svým redoxním vlastnostem, neboť oxidace elektronově bohatého ferrocenu na ferrocenium se odrazí ve snížené schopnosti ligandu poskytovat elektrony.¹

Významnou oblastí, kde se díky nepřebornému množství dosažitelných konfigurací s různými strukturálními motivy ferrocenové ligandy uplatňují, je stereoselektivní katalýza. Příprava chirálních látek se zaměřením na jeden z enantiomerů (obecně optických izomerů) má velký význam díky ústřední roli rozpoznávání optických izomerů v metabolismu organismů.⁸ Odtud plyne význam opticky čistých 1,2- a 1,3-disubstituovaných derivátů ferrocenu, které vykazují planární chiralitu a jejich komplexy použité v organokovové katalýze proto preferují určitý enantiomer chirálního produktu katalyzované reakce. Mezi těmito deriváty ferrocenu zastávají nejvýznamnější místo fosfinové ligandy.⁹

Je zřejmé, že pro koordinaci a ovlivnění reakčních center v reakcích katalyzovaných měkkými platinovými kovy bude podle Pearsonovy teorie HSAB spíše zapotřebí měkkého donorového atomu ligandu.¹⁰ Pro tyto účely se výborně hodí právě fosfinový atom fosforu vázaný na tři uhlovodíkové zbytky, jejichž záměnou je dále možné plynule měnit jeho donorové a sterické vlastnosti. Ferrocenyl je elektronově bohatý substituent¹ a ve ferrocenových fosfinech proto zvyšuje elektronovou hustotu na atomu fosforu, čímž posiluje jeho σ -donorové schopnosti.

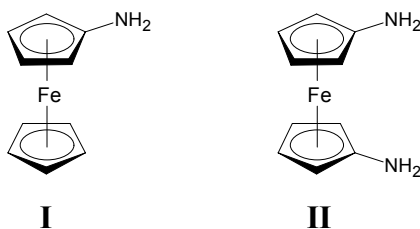
Významnou skupinou vícedentátních ligandů jsou ligandy hemilabilní.¹¹ Jedná se o sloučeniny, které disponují jak tvrdým donorovým atomem, tak měkkým. Hemilabilní ligandy jsou obecně schopny koordinace několika způsoby, které závisí na vlastnostech použitého centrálního atomu. Výhodou takových ligandů je to, že pokud se koordinují k měkkému, katalyticky činnému centrálnímu atomu oba donorové atomy, jeden z nich se koordinuje relativně slaběji. V případě platinových kovů, které jsou měkkými kyselinami, je slaběji vázán tvrdý elektronový donor. To znamená, že skupina tvrdého donoru zde vystupuje jako dobře odstupující skupina a je tedy náchylná k substituci jiným elektronovým donorem, například reaktantem při reakci katalyzované daným komplexem. Po odstoupení produktu takovéto reakce se opět obnoví slabá koordinační vazba měkké kyseliny a tvrdé báze a proces je možné stejným způsobem opakovat. Tím způsobem je katalyticky aktivní centrum stabilizováno. Tato situace je schematicky znázorněna na obrázku 1.1.



Obrázek 1.1: Schematické znázornění disociace a asociace slaběji vázané donorové skupiny D^2 (oproti skupině D^1) a centrálního atomu M v komplexech s hemilabilními ligandy.

V kombinaci s fosfinovým atomem fosforu se v hybridních ligandech může vyskytovat například donorový atom kyslíku nebo dusíku, který je podle teorie HSAB spíše tvrdou bází. Právě na ferrocenové P,N-donory se zaměřuje tato práce. Na koordinační preference takových ligandů lze tedy nahlížet jako na výsledek spojení koordinačních preferencí P-donorového a N-donorového ligandu, ze kterých je výsledný hybrid formálně odvozen.

Nejjednodušším monosubstituovaným dusíkatým derivátem ferrocenu je aminoferrocen ($FcNH_2$, **I**, obrázek 1.2).⁴ Jedná se mimo jiné o výchozí látku pro syntézu izokyanoferrocenu.¹² Arylizokyanidy jsou obecně lepší π -akceptory než alkylizokyanidy, nicméně ferrocenylizokyanid je silnější σ -donor a slabší π -akceptor než izokyanobenzen a tím vyplňuje mezeru mezi zmíněnými dvěma skupinami izokyanidů. To ilustruje elektronovou bohatost ferrocenu a jeho užitečnost jako substituentu na donorových skupinách ligandů. Byla také popsána příprava 1,1'-diaminiferrocenu ($fc(NH_2)_2$, **II**, obrázek 1.2).¹³ Tato látka je zejména v roztocích náchylná k oxidaci vzdušným kyslíkem, což lze vysvětlit kladným mezomerním efektem aminoskupin, které poskytují elektronovou hustotu redoxnímu centru (centrálnímu atomu železa) a tudíž snižují redoxní potenciál oxidace 1,1'-diaminiferrocenu na 1,1'-diaminiferrocenium.¹³



Obrázek 1.2: Struktury $FcNH_2$ (**I**) a $fc(NH_2)_2$ (**II**).

Pestrá škála strukturních motivů dusíkatých funkčních skupin byla ukázána na symetrických heteroanulárně disubstituovaných dusíkatých derivátech ferrocenu.¹⁴ Ukázalo

se, že sloučeniny na bázi diamidových chelátových komplexů titaničitých a zirkoničitých odvozených od substitučních derivátů látky **II** typu $\text{fc}(\text{NHR})_2$, kde R je například CH_2Ph nebo SiMe_3 , katalyzují polymeraci alkenů. V takovýchto katalyzátorech vystupuje kromě amidových atomů dusíku jako další donor slabě se koordinující atom železa ferrocenového jádra a interakce ligand-kov tak získává hemilabilní charakter.¹⁵ Byly popsány i aminové ligandy typu $\text{fc}(\text{NR}_2)_2$ a iminové ligandy typu $\text{fc}(\text{N}=\text{CR}^1\text{R}^2)_2$.¹⁴ Chelátové halogenidové palladnaté komplexy posledně jmenovaných iminových ligandů jsou pak dobrými katalyzátory Suzukiho-Miyaurovy reakce.¹⁶

Asi nejvíce studovanou skupinou ferrocenových ligandů jsou ligandy fosfinové, a to především ty obsahující symetricky či asymetricky disubstituovaný ferrocen. Zkoumáno bylo i užití monosubstituovaných ferrocenylfosfinů v homogenní katalýze. Pro možnost měnit substituenty na atomu fosforu jsou fosfinové ligandy v organokovové chemii velice populární, zejména pak sloučeniny chirální pro užití svých komplexů v asymetrické katalýze.¹⁷ Do studia možných syntetických cest pro přípravu chirálních ferrocenylfosfinů bylo vloženo veliké úsilí.^{18,19}

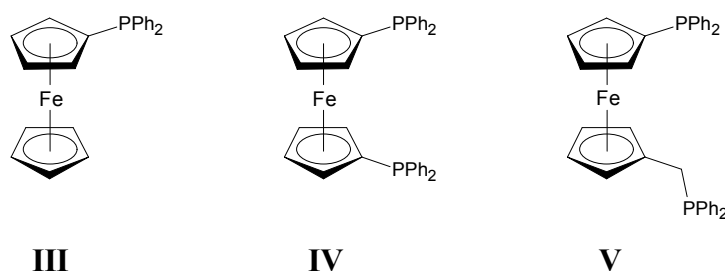
Bohatá je kupříkladu koordinační chemie (difenylfosfino)ferrocenu (mppf, **III**, obrázek **1.3**), mimo jiné také jakožto redoxně aktivního ligandu.²⁰ Mppf byl také využit jako koncová skupina (ligand) v palladium-alkynylových polymerech studovaných především kvůli svým donor-akceptorovým a redoxním vlastnostem.²¹ Palladnaté komplexy ligandů odvozených od mppf obecně jsou používány pro katalýzu Suzukiho-Miyaurovy reakce arylchloridů a dalších reakcí. Jedná se například o elektronově bohaté (2-arylferrocenyl)-difenylfosfíny.²²

Z heteroanulárně disubstituovaných derivátů ferrocenu je nepochybně nejvýznamnější 1,1'-bis(difenylfosfino)ferrocen (dppf, **IV**, obrázek **1.3**). Jedná se o symetrický bidentátní ligand se značným potenciálem pro použití v katalýze.²³ Geometrie tohoto ligandu je velice flexibilní. Díky volné rotaci cyklopentadienylových kruhů se může dppf přizpůsobit široké škále iontových poloměrů centrálního atomu a také různým konfiguracím koordinační sféry a tím stabilizuje vznikající komplex. Díky této flexibilitě existuje nepřeborné množství komplexů dppf s ionty kovů, ve kterých tato látka vystupuje jako chelatuující, můstkový nebo i monodentátně koordinovaný ligand. Jeho redoxní vlastnosti umožňují dppf přizpůsobovat se elektronovým požadavkům centrálního atomu a sousedních ligandů během reakcí katalyzovaných jeho komplexy, z nichž obzvláště oblíbený je stálý komplex $[\text{PdCl}_2(\text{dppf})]$.

Proto je tento ligand využíván v celé řadě procesů katalyzovaných těžkými kovy. Jedná se například o již zmiňovanou Suzukiho-Miyaurovu reakci, Heckovu reakci a mnohé další.²⁴

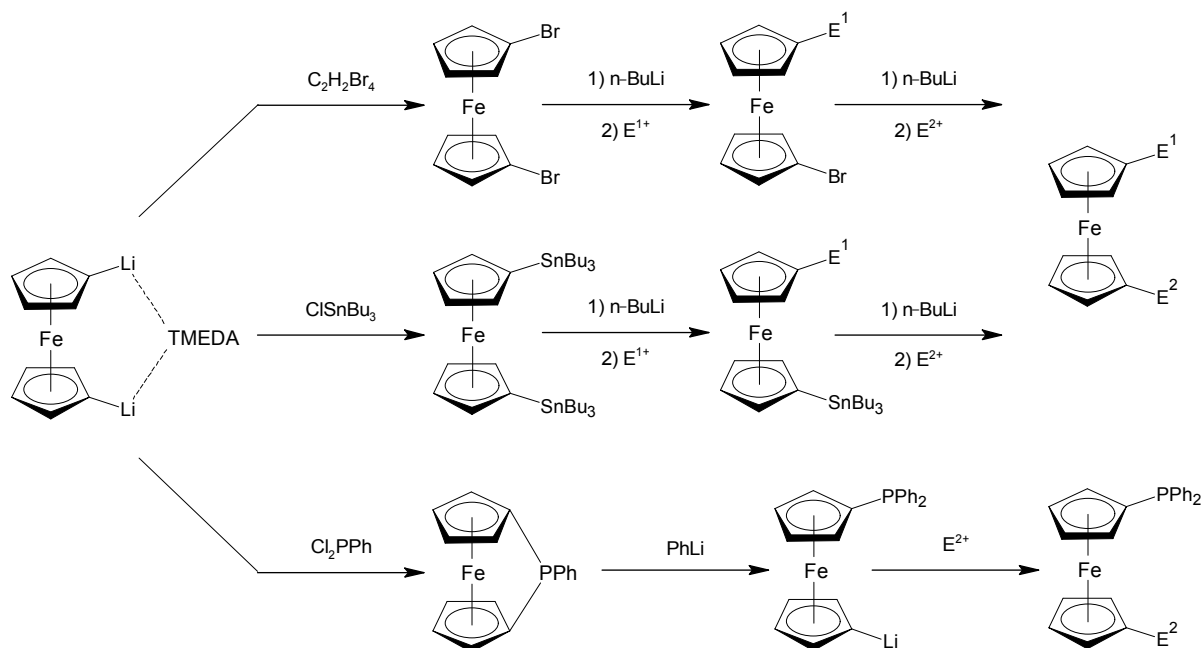
Za zmínku také stojí asymetrický homolog dppf, 1-(difenylfosfino)-1'-[(difenylfosfino)methyl]ferrocen ($\text{Ph}_2\text{PfcCH}_2\text{PPh}_2$, **V**, obrázek 1.3). Methylenová skupina (spacer) v látce **V** je flexibilní prvek, který do ligandu vnáší další konformační variabilitu. Takovéto látky se vyznačují odlišnými koordinačními preferencemi než příslušné ligandy bez uhlíkaté spojky. Byly studovány například tetraedrické nikelnaté komplexy látky **V**, v nichž se větší konformační variabilita **V** oproti **IV** projevila zvětšením úhlu P-Ni-P' (bite angle).²⁵ Byla také testována katalytická aktivita palladnatých komplexů ligandu **V** při Suzukiho-Miyaurově reakci s pozitivními výsledky.²⁵

Existuje několik dalších příkladů ligandů, ve kterých je donorový atom vázán na ferrocenový skelet přes methylenovou skupinu. Nejhojnějšími ligandy s takovýmto strukturním motivem jsou ty, ve kterých je heteroatomem vázaným k ferrocenovému skeletu přes uhlíkatou spojku atom dusíku.⁴



Obrázek 1.3: Struktury mppf (**III**) a dppf (**IV**) a $\text{Ph}_2\text{PfcCH}_2\text{PPh}_2$ (**V**).

Pro přípravu asymetrických heteroanulárně disubstituovaných derivátů ferrocenu je možné použít několika cest (schema 1.2), z nichž patrně nepoužívanější vychází z 1,1'-dilithioferrocenu, ze kterého je možné připravit klíčový prekurzor 1,1'-dibromferrocen. Jako bromací činidlo je nejčastěji používán 1,1,2,2-tetrabromethan (TBE). Takto vzniklý bromderivát při nízkých teplotách s jedním molárním ekvivalentem butyllithia podstupuje substituci jednoho atomu bromu za atom lithia. Vzniklý lithioderivát následně reaguje s jiným elektrofilním činidlem za vzniku monobromderivátu. Tuto reakční sekvenci je pak možné zopakovat za vzniku asymetrického produktu. Místo 1,1'-dibromferrocenu lze obdobně využít 1,1'-bis(tributylstannyl)ferrocen. K nesymetricky 1,1'-disubstituovanému derivátu ferrocenu se lze také dopracovat méně obvyklou metodou založenou na otevírání pnutého ferrocenofanového kruhu.²



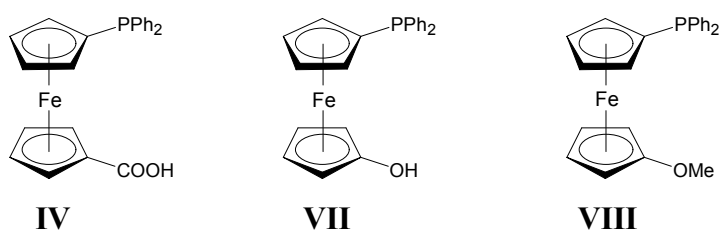
Schema 1.2: Obecné schéma přípravy nesymetricky 1,1'-disubstituovaných derivátů ferrocenu.

Kromě P,N-donorových ligandů jsou také významné některé ferrocenové P,O-donorové hybridní ligandy. Takovým ligandem je například 1'-(difenylfosfino)ferrocen-1-karboxylová kyselina (Hdpf, **VI**, obrázek 1.4). Na měkké kovy, se tento ligand v neutrální formě koordinuje jako jednoduchý terciární fosfin. Byly připraveny čtvercové planární platnaté a palladnaté komplexy, ve kterých se nekoordinovaná karboxylová funkční skupina může podílet na stabilizaci krystalové struktury těchto látek tvorbou vodíkových vazeb například s karboxylovými skupinami jiných molekul.²⁶ Byl připraven také rhodný komplex tohoto ligandu, ve kterém se anion dpf koordinuje k atomu rhodia jako P,O-chelatující ligand.²⁷ Tento komplex se ukázal být účinným katalyzátorem hydroformylace alkenů.²⁶

Dalším příkladem z rodiny P,O-donorových hybridních ligandů je 1-(difenylfosfino)-1'-hydroxyferrocen (Ph_2PfcOH , **VII**, obrázek 1.4), což je také první připravená heteroanulárně asymetricky disubstituovaná ferrocenová sloučenina formálně odvozená od hydroxyferrocenu.²⁸ Ferrocenové ligandy formálně odvozené od nestálého hydroxyferrocenu jsou vzácné, neboť se na vzduchu rozkládají.²⁸ V literatuře je popsána syntéza titaničitých a zirkoničitých komplexů ligandu **VII**, v nichž je fosfinová funkce vázána na zde již tvrdší ionty kovů slaběji než hydroxyl.²⁹

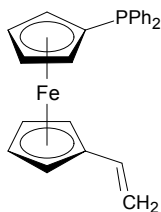
Ferrocenylethery jsou ligandy obdobné ferrocenovým alkoholům. Na rozdíl od nich však nejsou citlivé na vzdušný kyslík.³⁰ Zástupcem této skupiny ligandů je například 1-

(difenylfosfino)-1'-(methoxy)ferrocen (Ph_2PfcOMe , **VIII**, obrázek 1.4). Byly studovány halogenidové komplexy tohoto ligandu s kovy desáté skupiny periodické tabulky prvků. Ukázalo se, že v případě tetraedrických nikelnatých a čtvercových palladnatých komplexů sloučenina **VIII** vystupuje jako chelatující ligand a v případě platnatých komplexů přednostně jako monodentátní fosfinový ligand. Palladnaté komplexy tohoto ligandu byly úspěšně použity jako katalyzátory pro Suzukiho-Miyauraovu reakci.³⁰ Byla studována i koordinační chemie sirných analog sloučenin **VII** a **VIII** (jmenovitě Ph_2PfcSH a Ph_2PfcSMe)^{31,32} a katalytická aktivita jejich komplexů.³³



Obrázek 1.4: Struktury Hdpf (**VI**), Ph_2PfcOH (**VII**) a Ph_2PfcOMe (**VIII**).

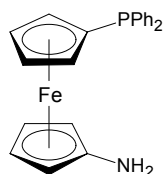
Prozatím nebylo dokumentováno mnoho příkladů potenciálně hemilabilních P,C-donorových ferrocenových ligandů.³⁴ Do této skupiny ligandů by potenciálně mohla patřit sloučenina 1-(difenylfosfino)-1'-(vinyl)ferrocen ($\text{Ph}_2\text{PfcCH=CH}_2$, **IX**, obrázek 1.5).^{35,36,37} V připravených komplexech s železem, wolframem,³⁵ palladiem, rhodiem a mědí³⁶ se však tento ligand koordinuje k centrálnímu atomu kovu jen jako jednoduchý fosfin. Absence komplexu, kde by byl ligand **IX** koordinován také π -systémem je patrně způsobena sterickými požadavky ferrocenového jádra a centrálního atomu.³⁶ Byly však popsány karbenové P-chelátové komplexy ferrocenových P,C-donorových ligandů.³⁴



Obrázek 1.5: Struktura $\text{Ph}_2\text{PfcCH=CH}_2$ (**IX**).

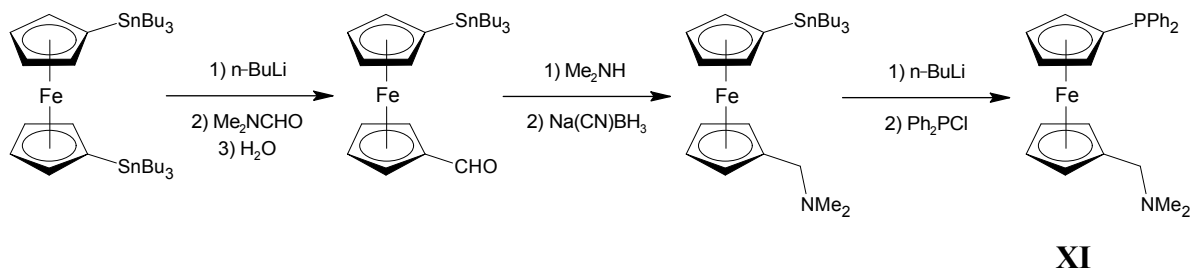
Reprezentativním zástupcem skupiny P,N-donorových ferrocenových ligandů je 1-(difenylfosfino)-1'-aminoferrocen ($\text{Ph}_2\text{PfcNH}_2$, **X**, obrázek 1.6).³⁸ Byl připraven blíže

nespecifikovaný palladnatý komplex tohoto ligandu. Další zevrubnější studie koordinační chemie tohoto ligandu však zatím nebyly provedeny.



Obrázek 1.6: Struktura $\text{Ph}_2\text{PfcNH}_2$ (**X**).

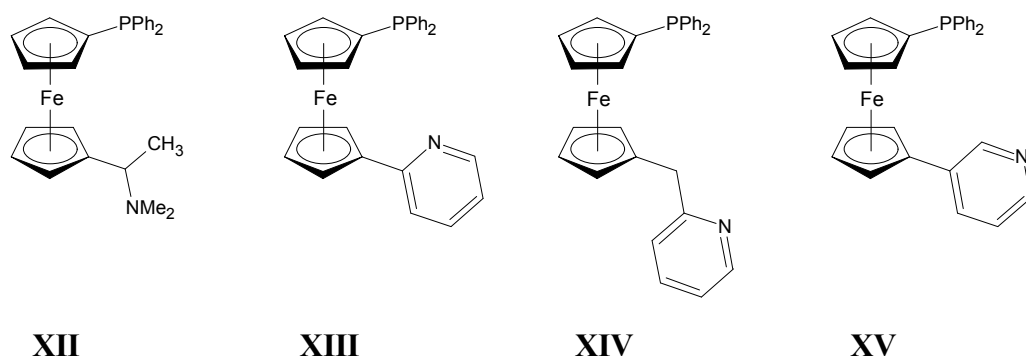
Aminomethylový derivát, homolog sloučeniny **X**, nebyl prozatím připraven. Nicméně obdobná látka, 1-(difenyfosfino)-1'-(*N,N*-dimethylaminomethyl)ferrocen ($\text{Ph}_2\text{PfcCH}_2\text{NMe}_2$, **XI**, schema 1.3), byla připravena reduktivní aminací aldehydu získaného monolithiací 1,1'-bis(tributylstannyl)ferrocenu a následnou reakcí lithiovaného intermediátu s *N,N*-dimethylformamidem, po níž byla tributylstannylová skupina vyměněna za difenyfosfinovou funkční skupinu (schema 1.3).³⁹ Studie koordinačních vlastností látky **XI** nebyly dosud provedeny. Byla však popsána příprava strukturně příbuzného ligandu 1-(difenyfosfino)-1'-(*N,N*-dimethyl-1-aminoethyl)ferrocenu ($\text{Ph}_2\text{PfcCH}(\text{CH}_3)\text{N}(\text{CH}_3)_2$, **XII**, obrázek 1.7).³⁷



Schema 1.3: Schema přípravy $\text{Ph}_2\text{PfcCH}_2\text{NMe}_2$ (**XI**) podle Wrighta.³⁹

Dalšími ferrocenovými P,N-donorovými ligandy s atomem dusíku vázaným na ferrocenový skelet přes uhlíkatou spojku jsou 1-(difenyfosfino)-1'-(pyrid-2-yl)ferrocen ($\text{Ph}_2\text{Pfc}(2\text{-Py})$, **XIII**, obrázek 1.7) a jeho homolog 1-(difenyfosfino)-1'-(pyrid-2-yl)methyl]ferrocen ($\text{Ph}_2\text{PfcCH}_2(2\text{-Py})$, **XIV**, obrázek 1.7). Koordinační chemie ligandu **XIII** byla nejprve studována na jeho rhodných a iridných⁴⁰ komplexech a dále na palladnatých komplexech.⁴¹ Byly připraveny chelátové palladnaté komplexy i komplexy, kde se ligandy **XIII** a **XIV** k palladiu koordinují jako monodentátní fosfinové ligandy. Způsob koordinace je zde ovlivněn stechiometrií reakce přípravy daného komplexu. Při nadbytku ligandu měkký

centrální atom preferuje dvojnásobnou koordinaci měkkého fosfinového donoru za vzniku komplexu typu $[MCl_2L_2]$ oproti chelataci fosforovým donorem v kombinaci s tvrdším dusíkatým donorem za vzniku komplexu typu $[MCl_2L]$. Studována byla také koordinační chemie těchto ligandů na komplexech s ionty kovů s valenční elektronovou konfigurací d^{10} . Byly připraveny halogenidové komplexy výše zmíněných ligandů s kovy dvanácté skupiny periodické tabulky.⁴² V takových komplexech ligand **XIII** preferuje chelátové uspořádání, zatímco ligand **XIV** se díky včlenění methylenové spojky do jeho struktury vyskytuje i v dalších koordinačních modech, například jako bidentátně koordinovaný můstkový ligand. V případě komplexů s kovy dvanácté skupiny bylo zkoumáno navíc chování konstitučního izomeru látky **XIII**, 1-(difenylfosfino)-1'-(pyrid-3-yl)ferrocenu ($Ph_2Pfc(3-Py)$, **XV**, obrázek 1.7).⁴² Z prostorových důvodů tento ligand není v připravených komplexech schopen chelatovat centrální atom. Byly však připraveny polymerní materiály typu $[MBr_2(\mu-XV)]_n$, kde M je Zn nebo Hg. Byly také připraveny stříbrné a zlatné komplexy zmíněných ligandů.⁴³ V připravených kationtových stříbrných komplexech vystupují sloučeniny **XIII-XV** jako můstkové ligandy. Jedná se buď o dvojjaderné komplexy nebo o koordinační polymery. V případě ligandu **XIV** byla získána jak struktura dvojjaderného stříbrného komplexu, tak struktura příslušného koordinačního polymeru, což je projevem jeho konformační variability.⁴³ V připravených zlatných komplexech se sloučeniny **XIII-XV** koordinují jako jednoduché fosfiny. Z takového komplexu ligandu **XIII** byl připraven kationtový dvojjaderný zlatný komplex, ve kterém vystupuje tento ligand jako můstek.⁴³ Palladnaté komplexy ligandů **XIII** a **XIV** byly testovány jako katalyzátory Suzukiho-Miyaurovy reakce s dobrými výsledky.⁴¹



Obrázek 1.7: Struktura $Ph_2PfcCH_2(CH_3)N(CH_3)_2$ (**XII**), $Ph_2Pfc(2-Py)$ (**XIII**), $Ph_2PfcCH_2(2-Py)$ (**XIV**) a $Ph_2Pfc(3-Py)$ (**XV**).

1.1 Cíle bakalářské práce

Cílem této práce bylo připravit 1-(difenyfosfino)-1'-(*N,N*-dimethylaminomethyl)ferrocen alternativním a efektivnějším způsobem, studovat koordinační preference této sloučeniny na jejích zlatných komplexech a připravené sloučeniny charakterizovat pomocí metod NMR, hmotnostní spektrometrie, elementární analýzy a rentgenové strukturní analýzy.

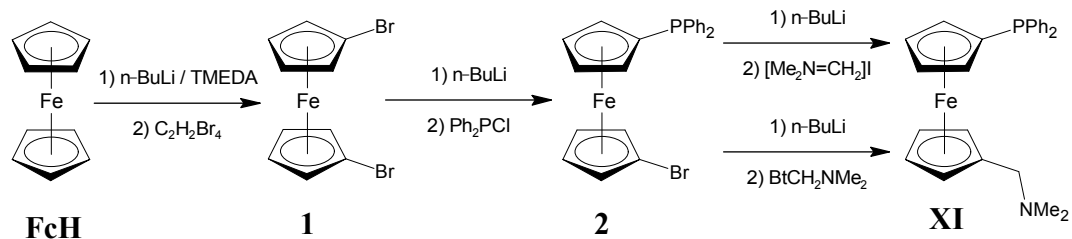
2 Výsledky a diskuze

2.1 Příprava ligandu

Výchozí látka pro přípravu látky **XI**, 1-brom-1'-(difenylfosfino)ferrocen (Ph_2PfcBr , **2**), byla připravena podle postupu popsaného v literatuře.⁴⁴ Ferrocen byl nejprve v inertní atmosféře za přítomnosti TMEDA lithiován dvojnásobným molárním nadbytkem butyllithia za vzniku aduktu 1,1'-dilithioferrocenu s TMEDA jako červené sraženiny v reakční směsi. Tento intermediát byl následně bromován 1,1,2,2-tetrabrommethanem ($\text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_4$, TBE) na 1,1'-dibromferrocen (FcBr_2 , **1**).¹³ Produkt byl po izolaci z reakční směsi podroben chromatografii na sloupci chromatografického silikagelu. Izolovaný 1,1'-dibromferrocen obsahoval nezanedbatelné množství bromferrocenu (FcBr) a nezreagovaného ferrocenu (FcH), a proto byl čištěn krystalizací z vroucího methanolu. Krystalizací přečištěná látka **1** stále obsahující FcBr a FcH byla v inertní atmosféře monolithiována stechiometrickým množstvím butyllithia tak, aby došlo také k lithiaci veškerého FcBr přítomného v reakční směsi. Vzniklý intermediát 1-brom-1'-lithioferrocen se z reakční směsi vyloučil jako oranžová sraženina a posléze byl zreagován nadbytkem chlordinfenylfosfinu (Ph_2PCI), což vedlo také k fosfynylaci lithioferrocenu, vzniklého lithiací bromferrocenu, na (difenylfosfino)ferrocen (Ph_2PFC). Surový produkt byl čištěn nejprve chromatograficky, čímž od něho byly odděleny nezreagované složky původní směsi (FcBr_2 , FcBr a FcH). Vzhledem k malé rozpustnosti látky **2** v hexanu, kterým byly tyto nečistoty eluovány, bylo nutno surový produkt nanášet na chromatografickou kolonu již preadsorbovaný na malé množství silikagelu. Látka **2** s obsahem Ph_2PFC byla po najímání první frakce vymyta z kolony diethyletherem. Poté byl produkt čištěn krystalizací z horké směsi hexanu a diethyletheru v poměru 1:1, která měla zvýšit zastoupení Ph_2PfcBr oproti Ph_2PFC ve směsi. Toto čištění však mělo pouze minimální vliv na poměr zastoupení obou složek.

Takto připravená látka **2** byla následně v inertní atmosféře lithiována za použití nadbytku butyllithia a vzniklý 1-(difenylfosfino)-1'-lithioferrocen byl reagován s Eschenmoserovou solí, dimethyl(methylen)amonium jodidem $[(\text{CH}_3)_2\text{N}=\text{CH}_2]\text{I}$. Eschenmoserova sůl byla použita v dostatečném nadbytku, aby zreagovala i s nadbytečným butyllithiem. Lithiovaný meziprodukt byl s činidlem smísen prostým nalitím jeho roztoku na pevný $[(\text{CH}_3)_2\text{N}=\text{CH}_2]\text{I}$, který se po delší době míchání rozpustil. Po izolaci z reakční směsi byl surový produkt čištěn chromatograficky. Nejprve byl od produktu oddělen

(difenylfosfino)ferrocen na sloupci aluminy. Kromě toho, že tato látka byla přítomna už v látce **2** použité pro syntézu, vzniká také při reakci protonizací intermediátu 1-(difenylfosfino)-1'-lithioferrocenu. Čistý produkt byl získán až po chromatografickém přečištění druhé frakce vymyté ze sloupce aluminy na silikagelovém sloupci za použití mobilní fáze s obsahem triethylaminu pro neutralizaci použitého sorbentu. Čistota připravené látky **XI** byla ověřena měřením ^1H NMR a ^{31}P NMR spekter. Tento postup přípravy poskytuje analyticky čistý produkt s relativně vysokým výtěžkem (69 %). V porovnání s postupem popsáným v literatuře³⁹ je navíc tato procedura kratší. Příprava látky **XI** byla zopakována za použití jiného aminomethylačního činidla, (*N,N*-dimethylaminomethyl)benzotriazolu (BtCH₂NMe₂). Byla použita směs obou polohových izomerů, jejichž reaktivita je stejná a v roztoku mezi nimi existuje rovnováha.⁴⁵ Přes snahy o dodatečné chromatografické čištění bylo tímto způsobem získáno pouze zanedbatelné množství znečištěného produktu (výtěžek 8 %). Tento způsob přípravy proto dále nebyl optimalizován. Oba postupy jsou znázorněny ve schématu **2.1**.



Schema 2.1: Schema přípravy látky **XI** přes Ph₂PfBr (**2**).

2.2 Příprava zlatných komplexů

Zlatné sloučeniny jsou fotochemicky labilní a při vystavení přímému světlu a v roztocích se pomalu rozkládají. Při práci s těmito sloučeninami bylo proto nutno omezit osvětlení na minimum. Komplex chlorido-(tetrahydrothiofen)zlatný ([AuCl(tht)], **3**) byl připraven podle postupu popsáného v literatuře.⁴⁶ Ve směsi koncentrované kyseliny dusičné a chlorovodíkové smísených v poměru 1:2 byl rozpuštěn zlatý plech. Kyseliny byly za vodního vakua odpařeny. Pevný odparek byl několikrát po sobě rozpuštěn v koncentrované kyselině chlorovodíkové a opět odpařen. Vzniklá kyselina tetrachloridozlatitá byla rozpuštěna ve zředěném ethanolu a po kapkách k ní byl přidán dvojnásobek stechiometrického množství tetrahydrothiofenu (tht). Došlo k redukci zlatitého kationtu na zlatný a ke koordinaci atomu síry molekuly

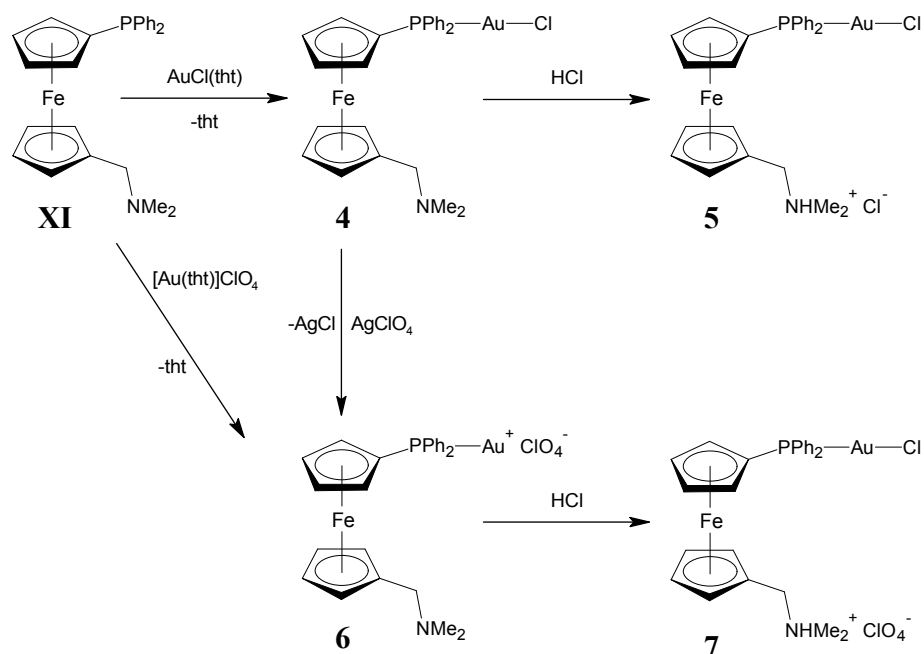
tetrahydrothiofenu. Jako redukční činidlo se v této reakci pravděpodobně uplatňuje jak EtOH, tak tHt. Komplex **3** se z reakční směsi vyloučil v čisté formě jako bílá sraženina.

Komplex chlorido-[1-(difenylfosfino-κP)-1'-(*N,N*-dimethylaminomethyl)ferrocen]-zlatný ([AuCl(PPh₂fcCH₂NMe₂)], **4**) byl připraven z látek **XI** a **3** jednoduchým smísením dichlormethanových roztoků těchto reagentů. Produkt byl vysrážen pentanem. Hydrochlorid tohoto komplexu, látka [AuCl(PPh₂fcCH₂NHMe₂)]Cl (**5**), z něj byl připraven protonizací roztokem HCl v MeOH. Produkt byl v tomto případě vysrážen diethyletherem. Krystalizační experimenty s cílem připravit krystalky látky **4** vycházely z předem připraveného komplexu, který byl pouze rozpuštěn v jednom rozpouštědle a roztok byl převrstven jiným rozpouštědlem o menší polaritě. Po několika neúspěšných pokusech ze soustavy dichlormethanu, THF a hexanu vykrytalizovala původní látka **4**, zatímco ze soustavy ethylacetátu a hexanu vykrytalizovala látka **5**. To je patrně způsobeno protonizací komplexu **4** chlorovodíkem vzniklým rozkladem zbytkového dichlormethanu po přípravě této látky nebo rozkladem samotného komplexu.

Současně byly prováděny pokusy získat kationtové komplexy odstraněním chloridového aniontu z koordinační sféry zlata v komplexu **4**. Toho bylo docíleno přidáním roztoku stříbrné sole k roztoku této látky, což vedlo k vysrážení nerozpustného AgCl. Byly použity sole AgClO₄, Ag[SbF₆] a Ag[BF₄]. Krystaly vhodné pro rentgenovou strukturní analýzu se podařilo získat pouze v případě chloristanu. Bylo však zjištěno, že se nejedná o očekávanou látku, chloristan [1-(difenylfosfino)-1'-(*N,N*-dimethylaminomethyl)ferrocen]-zlatný ([Au(PPh₂fcCH₂NMe₂)]ClO₄, **6**), ale opět o příslušný hydrochlorid, ve kterém se chloridový anion koordinuje k atomu zlata, tedy chloristan chlorido-[1-(difenylfosfino-κP)-1'-(*N,N*-dimethylamoniummethyl)ferrocen]zlatný ([AuCl(PPh₂fcCH₂NHMe₂)]ClO₄, **7**).

Při přípravě látky **6** ve větším množství bylo nutno použít jiného postupu, než jaký byl použit pro krystalizační experimenty. Při smísení komplexu **4** se stříbrnou solí docházelo k vyloučení černozelené sraženiny, což může být vysvětleno oxidací atomu železa ligandu a současnou redukcí stříbrné sole na kovové stříbro. Předpokládaný produkt byl vysrážen diethyletherem. Tímto způsobem bylo získáno pouze malé množství předpokládané látky **6** (výtěžek 10 %) o špatné čistotě. Syntéza byla tedy provedena jiným postupem popsáným v literatuře.⁴⁷ Nejprve byl připraven chloristan (tetrahydrothiofen)zlatný a následně byla provedena substituce ligandu. Bylo tak dosaženo lepšího výtěžku (83 %) i čistoty produktu. Ani z takto připravené látky **6** se však nepodařilo získat krystalky vhodné pro monokrystalovou rentgenostrukturní analýzu. To, že z krystalizačních roztoků kationtového

komplexu **6** snadno krystalizuje hydrochlorid **7**, může vypovídat o slabé vazbě mezi zlatným kationtem a atomem dusíku ligandu nebo dokonce o jednoduché fosfinové koordinaci ligandu **XI** ke zlatnému kationtu v látce **6**. Postupy přípravy jednotlivých komplexů ligandu **XI** jsou znázorněny ve schématu **2.2**.



Schema 2.2: Schema přípravy látek **4-7**. V případě látky **6** je vyobrazena pouze hypotetická struktura.

2.3 Spektra NMR

Struktura a čistota látek **XI** a **4-6** byla potvrzena pomocí spekter NMR. Pomocí ^1H NMR spekter bylo určeno také zastoupení jednotlivých složek směsí po přípravě látek **1** a **2**. Chemické posuny protonového a uhlíkového spektra látky **XI** se shodují s údaji uvedenými v literatuře.³⁹ V literatuře však není uveden signál jádra uhlíku cyklopentadienylového kruhu, na který je vázána difenylfosfinová skupina. Tento signál má díky dlouhému relaxačnímu času příslušného jádra malou intenzitu a navíc se nachází relativně blízko intenzivního signálu CDCl_3 , ve kterém byla spektra měřena, a nebyl zřejmě ve spektru naměřeném na NMR spektrometru s nižší pracovní frekvencí patrný. Chemický posun jádra fosforu ligandu byl určen jako -16.2 ppm. V aromatické oblasti vodíkového spektra se vyskytuje složitý multiplet náležící vodíkům fenylových kruhů difenylfosfinové skupiny. V oblasti δ_{H} 4.00-4.50 ppm se

vyskytují ve spektru signály vodíků cyklopentadienylových kruhů. V případě kruhu nesoucího (dimethylamino)methylovou skupinu tvoří jeho vodíky spinový systém AA'BB' a ve spektru proto můžeme pozorovat dva zdánlivé triplety. Do spinového systému na kruhu nesoucím fosfinovou skupinu je nutno navíc zahrnout atom fosforu jako další NMR aktivní jádro. Získáme tak systém AA'BB'X a ve spektru proto pozorujeme štěpení signálu vodíků na uhlících sousedících s kvarterním uhlíkem tohoto kruhu na zdánlivý kvartet. Dále jsou v alifatické oblasti spektra dva singletové signály příslušející dvěma methylenovým vodíkům a šesti methylovým vodíkům (dimethylamino)methylové skupiny.

V ^1H a ^{31}P NMR spektrech připravených komplexů **4-6** jsou pozorovány obdobné signály se zvýšenými hodnotami chemických posunů ve vodíkovém spektru oproti volnému ligandu. Hodnoty chemických posunů signálů jader uhlíku látek **4** a **5** vykazují podobnou tendenci kromě hodnot pro veškeré C_{ipso} , CH_2N a $\text{N}(\text{CH}_3)_2$. Přesun elektronové hustoty směrem k difenylfosfinové skupině a dále k centrálnímu atomu komplexu **5** je patrný na posunech signálů uhlíku C-P cyklopentadienylového kruhu ($\Delta\delta_{\text{C}} \doteq -6.5$ ppm) a C_{ipso} fenylových skupin ($\Delta\delta_{\text{C}} \doteq -8.6$ ppm) v porovnání s volným ligandem. V uhlíkovém spektru látky **5** se také projevuje přesun elektronové hustoty směrem k protonizované aminoskupině snížením chemických posunů signálů uhlíku C- CH_2 cyklopentadienylového kruhu ($\Delta\delta \doteq -6.8$ ppm), CH_2N ($\Delta\delta_{\text{C}} \doteq -1.4$ ppm) a $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ($\Delta\delta_{\text{C}} \doteq -2.2$ ppm), ačkoli signály příslušející vodíkovým atomům vázaným na tyto atomy vykazují posun k nižšímu poli (pro CH_2N : $\Delta\delta_{\text{H}} = 0.93$ ppm, pro $\text{N}(\text{CH}_3)_2$: $\Delta\delta_{\text{H}} = 0.47$ ppm) oproti komplexu **4**. Samostatný signál protonu $\text{CH}_2\text{NH}(\text{CH}_3)_2$ nebyl v ^1H NMR spektru látky **5** nalezen, protože patrně došlo k jeho překrytí širokým signálem protonů H_2O , se kterými se pravděpodobně vyměňuje. Nejradikálnější změny chemických posunů oproti nekoordinovanému ligandu se objevují podle očekávání ve fosforových spektrech komplexů. Dochází ke zvětšení chemického posunu fosforového signálu na $\delta_{\text{P}} +29.0$ ppm pro látku **4** oproti $\delta_{\text{P}} -16.2$ ppm nekoordinovaného ligandu. Tato hodnota zůstává po protonizaci téměř nezměněna ($\delta_{\text{P}} +28.7$ ppm pro látku **5**). V protonovém NMR spektru připravené látky **6** byly pozorovány velmi rozšířené signály obdobné těm ve spektru látky **5**. U tohoto komplexu vykazuje chemický posun fosforového signálu hodnotu $\delta_{\text{P}} +41.9$. Nárůst této hodnoty oproti látce **4** může být vysvětlen odstraněním chloridového aniontu z koordinační sféry zlatného kationtu, což vede k zesílení donace elektronové hustoty od atomu fosforu ferrocenového ligandu, jelikož patrně nedochází k pevné koordinaci jiné

donorové skupiny. To má za následek snížení elektronové hustoty kolem jádra fosforu a posun jeho signálu ve ^{31}P NMR spektru k nižšímu poli.

2.4 Hmotnostní spektra

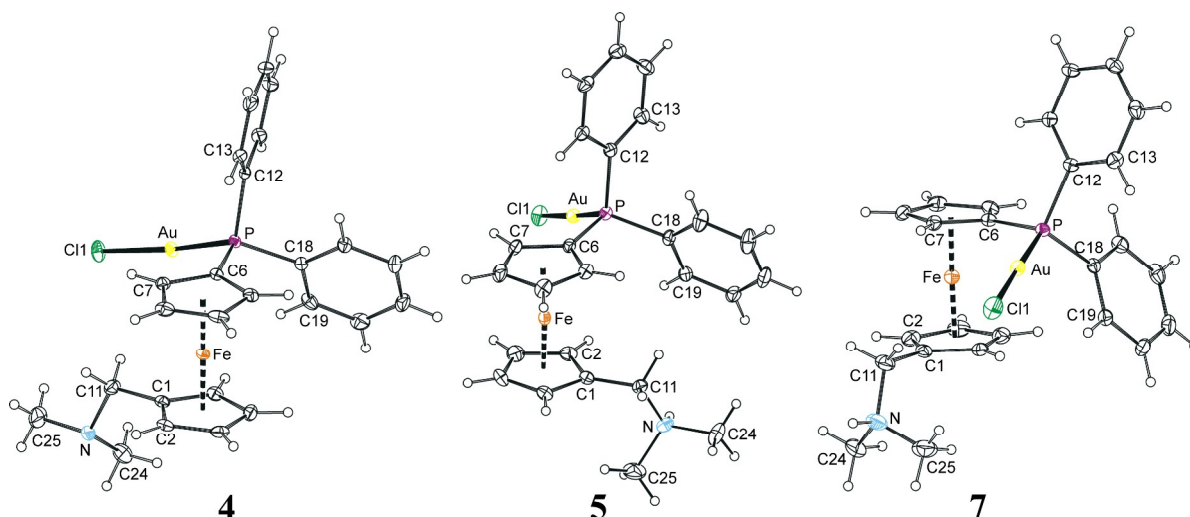
Složení látek **4-6** bylo dále ověřováno hmotnostní spektrometrií (MS) s ionizací elektrosprejem (ESI). V hmotnostních spektrech látek **4** a **5** byl pozorován jeden intenzivní signál protonizovaného kationtu $[\text{AuCl}(\mathbf{XI}) + \text{H}]^+$ o $m/z = 660.0$. V hmotnostním spektru látky **6** bylo pozorováno více signálů. Mezi nimi byl identifikován mimo jiné signál iontu $[\text{Au}(\mathbf{XI})]^+$ ($m/z = 624.2$) a $[\text{Au}(\mathbf{XI})_2]^+$ ($m/z = 1051.2$) jako signál nejtěžšího pozorovaného fragmentu. Nejintenzivnější signál o $m/z = 383.2$ pravděpodobně náleží částici $\text{Ph}_2\text{PfcCH}_2^+$.

2.5 Rentgenová strukturní analýza

Krystalová struktura látek **4**, **5** a **7** byla určena pomocí difrakce Rentgenova záření na monokrystalech. Použitý monokrystal látky **4**, žlutá destička o rozměrech $0.14 \times 0.21 \times 0.24 \text{ mm}^3$, byl vypěstován krystalizací ze směsi rozpouštědel vzniklé pozvolnou difuzí hexanu do dichlormethanového roztoku této látky při cca $4 \text{ }^\circ\text{C}$. Vzhledem k relativně velkému rozdílu polarit obou rozpouštědel byla mezi vrstvy jednotlivých rozpouštědel zařazena tenká vrstva THF, aby nedošlo k překotnému vyloučení látky **4** jako jemné sraženiny nebo olejovité kapaliny. Monokrystal látky **5**, rovněž žlutá destička o rozměrech $0.10 \times 0.39 \times 0.41 \text{ mm}^3$, byl získán krystalizací látky **4** ze směsi rozpouštědel vzniklé pozvolnou difuzí hexanu do ethylacetátového roztoku této látky. Pro difrakci použitý monokrystal látky **7** pak vykrytalizoval jako žlutá destička o rozměrech $0.04 \times 0.17 \times 0.30 \text{ mm}^3$ ze směsi rozpouštědel vzniklé pozvolnou difuzí toluenu do roztoku látky **6** v dichlormethanu. Tento roztok byl získán odpařením reakční směsi a následným rozpuštěním odparku v menším množství rozpouštědla. I opakování tohoto experimentu se záměnou dichlormethanu a toluenu za aceton a hexan poskytlo krystaly látky **7**. Látky **4** a **7** krystalizují v trojklonné krystalové soustavě v krystalografické prostorové grupě $P-1$ tak, že elementární buňka obsahuje vždy dvě vzorcové jednotky, zatímco látka **5** krystalizuje v soustavě jednoklonné v prostorové grupě $C2/c$ tak, že elementární buňka obsahuje osm vzorcových jednotek.

Molekulová struktura látky **4** a struktury kationtů látek **5** a **7** jsou vyobrazeny na obrázku **2.5.1**. Konformace cyklopentadienylových kruhů ferrocenové jednotky v látkách **4** a

5 je blízká zákrytové synklinální konformaci s torzními úhly C1–Cg1–Cg2–C6 (τ) 73.5(2)° a 70.8(2)° (Cg1 a Cg2 značí geometrické středy cyklopentadienylových kruhů Cp1 = C1–C5 a Cp2 = C6–C10). V látce **7** mají cyklopentadienylové kruhy střídavou konformaci s $\tau = 92.6(3)^\circ$. Ferrocenové jádro není v žádném z připravených komplexů výrazněji deformováno. Úhel, který svírají roviny cyklopentadienylových kruhů, \angle Cp1, Cp2, je největší v případě sloučeniny **7**, ačkoli činí pouze 4.0(3)°. Uspořádání P–Au–Cl se ve všech určených strukturách blíží lineárnímu. Úhel P–Au–Cl, vazebné vzdálenosti Au–P a Au–Cl a uspořádání difenylfosfinové skupiny v komplexech **4**, **5** a **7** jsou podobné těm, které byly pozorovány pro sloučeniny [(AuCl)₂(μ -dppf)],⁴⁸ [AuCl(mppf)],⁴⁹ [AuCl(Ph₂Pfc(2-Py))], [AuCl(Ph₂PfcCH₂(2-Py))] a [AuCl(Ph₂Pfc(3-Py))].⁴³ Ve strukturních jednotkách látek **4**, **5** a **7** je úhel, který svírá rovina fenylového kruhu Ph1 (C12–C17) s rovinou Cp2, blízký 90°. Skupina Ph1 směřuje nad rovinu kruhu Cp2, druhá fenylová skupina, Ph2 (C18–C23), je pak téměř kolmá k Ph1 a směřuje pod rovinu Cp2. Řetězec s dusíkatou funkční skupinou pak směřuje směrem od centrálního atomu železa. Dihedrální úhel C2–C1–C11–N je největší (a zároveň nejbližší 90°) ve sloučenině **7** (96.1(6)°). Protonizace dimethylaminové skupiny se ve sloučeninách **5** a **7** projevuje prodloužením vazeb N–C oproti látce **4** až o 0.04 Å. Tento jev není patrný pouze v případě méně populovaného uspořádání dimethylamonia v látce **5**. Parametry vybraných vazebných vzdáleností a úhlů jsou uvedeny v tabulce **2.5.1**.



Obrázek 2.5.1: Struktury molekuly v krystalu látky **4** a kationtů v krystalech látek **5** a **7**.

Vykreslené elipsoidy znázorňují 30% pravděpodobnost výskytu elektronové hustoty.

V případě kationtu látky **7** je znázorněno pouze více populované uspořádání skupiny NMe₂.

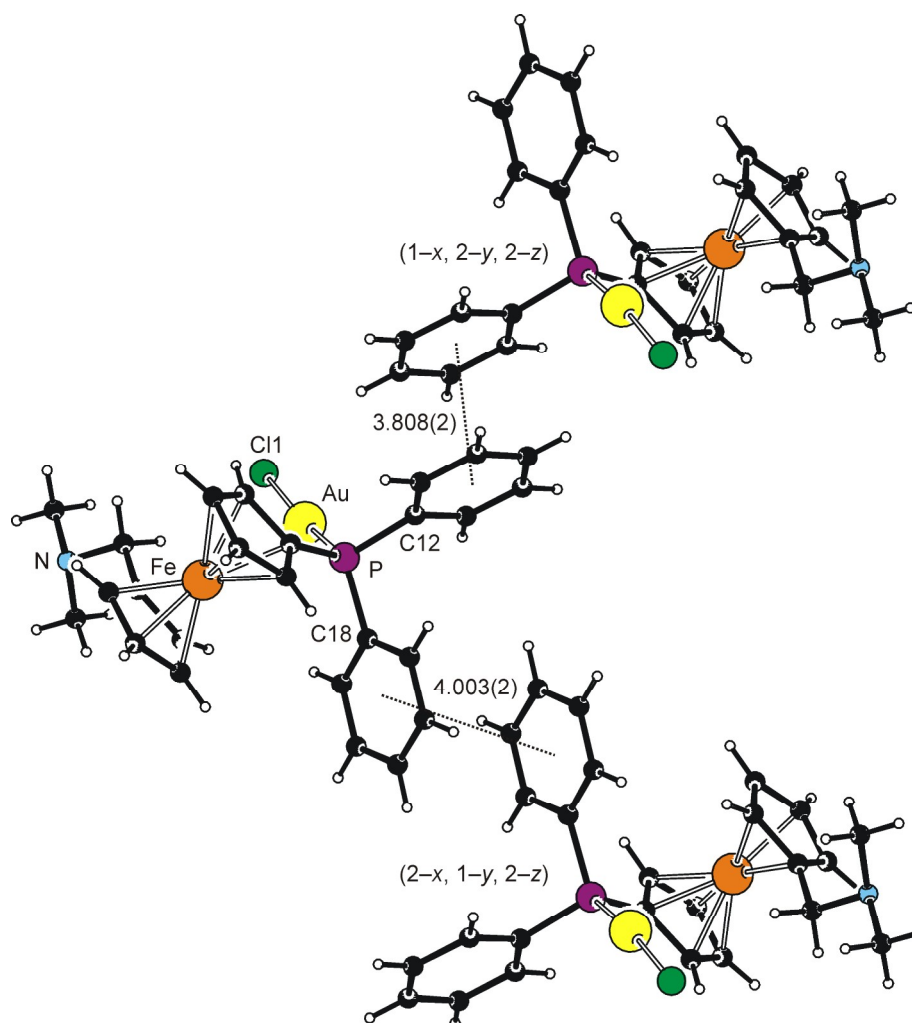
Tabulka 2.5.1: Tabulka vybraných vazebných vzdáleností a úhlů
pro komplexy **4**, **5** a **7** [Å, °].^{a,b}

| parametr | 4 | 5^b | 7 |
|-------------------------|-----------|----------------------------------|-----------|
| Au–P | 2.2223(8) | 2.2281(8) | 2.232(1) |
| Au–Cl | 2.2925(9) | 2.2957(8) | 2.286(1) |
| P–Au–Cl | 171.45(3) | 177.94(3) | 179.44(5) |
| Fe–Cg1 ^a | 1.652(2) | 1.647(2) | 1.647(2) |
| Fe–Cg2 ^a | 1.645(2) | 1.643(2) | 1.647(2) |
| ∠ Cp1, Cp2 ^a | 2.2(2) | 3.3(2) | 4.0(3) |
| ∠ Cp2, Ph1 ^a | 81.9(2) | 85.5(2) | 75.0(2) |
| ∠ Cp2, Ph2 ^a | 70.7(2) | 74.1(2) | 62.0(2) |
| ∠ Ph1, Ph2 ^a | 82.7(2) | 73.3(2) | 86.0(2) |
| τ | 73.5(2) | 70.8(2) | 92.6(3) |
| C6–P | 1.778(3) | 1.784(3) | 1.789(5) |
| P–C12 | 1.817(3) | 1.814(3) | 1.814(4) |
| P–C18 | 1.808(3) | 1.813(3) | 1.809(4) |
| C1–C11 | 1.508(5) | 1.483(4) | 1.489(7) |
| C11–N | 1.482(4) | 1.488(5) [1.499(9)] ^b | 1.517(6) |
| N–C24 | 1.434(5) | 1.47(1) [1.43(3)] ^b | 1.477(8) |
| N–C25 | 1.451(5) | 1.493(7) [1.333(9)] ^b | 1.481(8) |
| C1–C11–N | 112.9(3) | 113.7(3) [112.0(4)] ^b | 112.3(4) |
| C2–C1–C11–N | 81.4(4) | 71.4(5) [109.9(5)] ^b | 96.1(6) |

^a Definice kruhů: Cp1 = C1–C5, Cp2 = C6–C10, Cg1 a Cg2 jsou geometrické středy kruhů Cp1 a Cp2, Ph1 = C12–C17, Ph2 = C18–C23.

^b Údaje v hranatých závorkách se vztahují k méně populované orientaci dimethylamonia ve struktuře látky **5**.

Krystalová struktura látky **4** je vybudována pomocí π - π interakcí fenylových skupin. Vzdálenosti středů fenylových kruhů přitom jsou 4.003(2) Å a 3.808(2) Å. Tyto nekovalentní interakce jsou podporovány slabými vodíkovými vazbami C–H \cdots Cl, obdobnými těm, které existují v krystalové struktuře [AuCl(Ph₂PfcCH₂(2-Py))].⁴³ Jednotlivé molekuly látky **4** jsou tímto způsobem uspořádány do lomených řetězců, které propagují podél obou zmíněných typů nekovalentních interakcí, jak ukazují obrázky **2.5.2** a **2.5.3**. Z obrázků je zřejmé, že mezi sousedními interagujícími molekulami v řetězci existuje střed symetrie. Slabé intermolekulární vodíkové vazby C–H \cdots Cl existují vždy mezi jedním chloridovým aniontem a jedním uhlíkem cyklopentadienylového kruhu a jedním *ortho*-uhlíkem fenylového kruhu. Parametry těchto vazeb jsou pro srovnání uvedeny s těmi pozorovanými ve struktuře [AuCl(Ph₂PfcCH₂(2-Py))] v tabulce **2.5.2**.

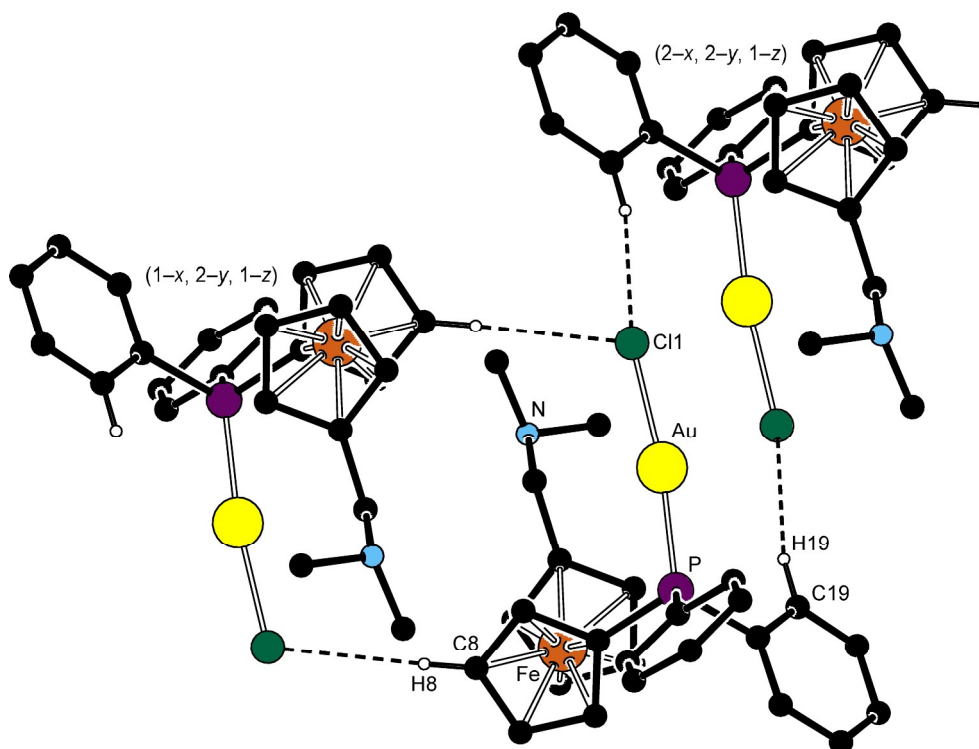


Obrázek 2.5.2: Znázornění π - π interakcí v krystalu látky **4**. Středů interagujících fenylů jsou spojeny přerušovanou čarou s uvedenými vzdálenostmi v Å. Pro interagující molekuly jsou vypsány kódy symetrie.

Tabulka 2.5.2: Srovnání parametrů slabých vodíkových vazeb C–H \cdots Cl v krystalu látky **4** a analogického komplexu s ligandem Ph₂PfcCH₂(2-Py).^{43,a}

| parametr | délka/úhel [Å,°] | |
|----------------------------------|--|---|
| | [AuCl(Ph ₂ PfcCH ₂ NMe ₂)] C(Cp) = C8, C(Ph) = C19 ^a | [AuCl{Ph ₂ PfcCH ₂ (2-Py)}] C(Cp) = C4, C(Ph) = C28 ^a |
| C(Cp) \cdots Cl ^a | 3.764(4) | 3.650(8) |
| C(Ph) \cdots Cl ^a | 3.606(4) | 3.592(8) |
| C(Cp)–H \cdots Cl ^a | 174 | 176 |
| C(Ph)–H \cdots Cl ^a | 167 | 159 |

^a C(Cp) je uhlík náležící cyklopentadienylovému kruhu, který se podílí na interakci, C(Ph) je uhlík náležící fenylovému kruhu, který se podílí na interakci.

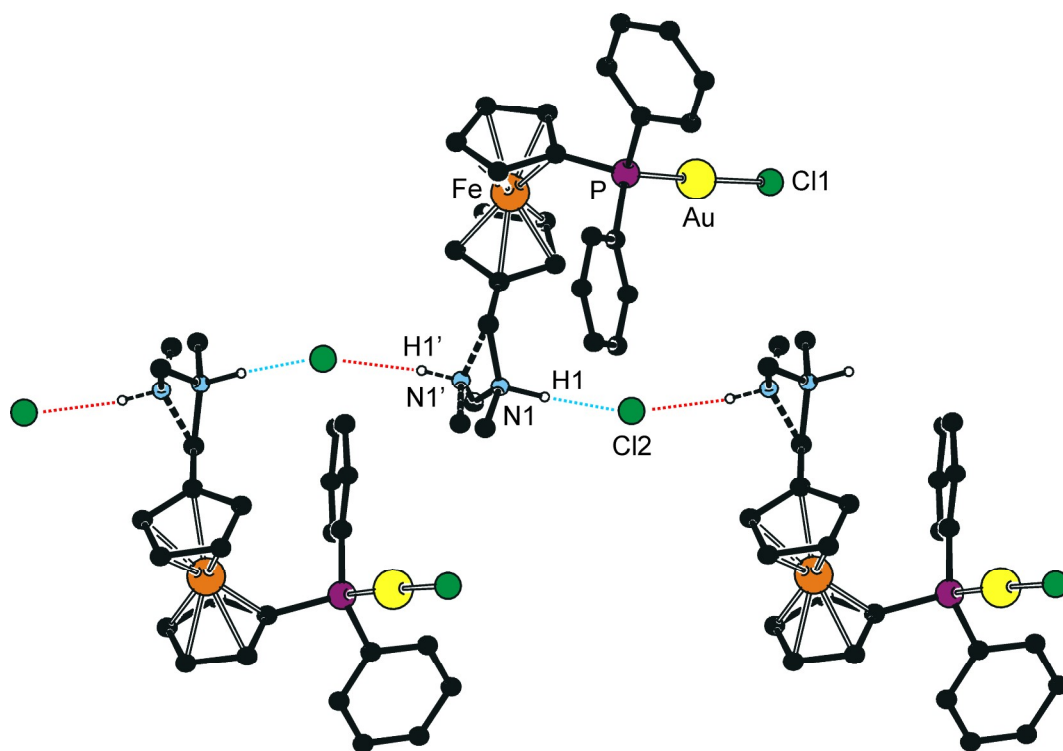


Obrázek 2.5.3: Znázornění vodíkových vazeb v krystalu látky **4**. Vodíkové vazby jsou znázorněny přerušovanou čarou. Vodíkové atomy jsou pro přehlednost vynechány kromě těch účastnících se vodíkových vazeb. Pro interagující molekuly jsou vypsány kódy symetrie.

Parametry znázorněných nekovalentních interakcí jsou uvedeny v tabulce **2.5.2**.

V krystalové struktuře látky **5** (obrázek **2.5.4**) jsou v řetězcích za sebou uspořádány iontové páry amonia a chloridového aniontu tak, že (dimethylamonium)methylová skupina interaguje s jedním sousedním chloridovým aniontem vodíkovou vazbou $N1-H1 \cdots Cl2$ ($N1 \cdots Cl2 = 3.075(4)$ Å, $N1' \cdots Cl2 = 3.20(1)$ Å pro méně zastoupené uspořádání $N1'-H1' \cdots Cl2$). Volba mezi dvěma možnými vazebnými partnery dává vzniknout neuspořádanosti (dimethylamonium)methylové skupiny ve výsledné struktuře. Preferováno je takové uspořádání, ve kterém jsou si interagující centra opačného náboje blíže.

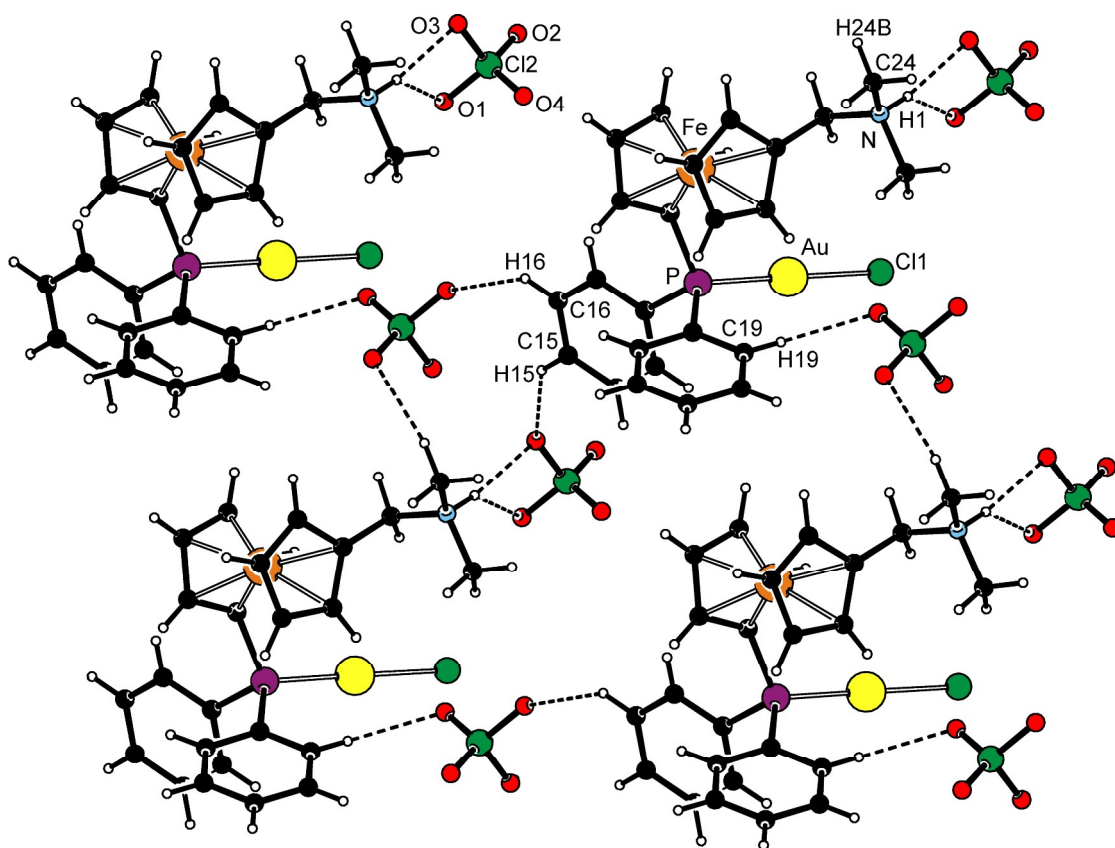
Krystalová struktura látky **7** (obrázek **2.5.5**) je opět vybudována pomocí vodíkových vazeb podporovaných coulombickým přitahováním. Jedná se o vodíkové interakce NH skupiny dimethylamonia s kyslíky chloristanového aniontu $N1-H1 \cdots O1$ ($N1 \cdots O1 = 3.115(7)$ Å) a $N1-H1 \cdots O3$ ($N1 \cdots O3 = 2.944(9)$ Å). Tyto interakce jsou podporovány relativně slabšími vodíkovými vazbami $C-H \cdots O$. Na těchto vazbách participují uhlíky fenylových skupin a jeden z methylů. V tabulce **2.5.3** jsou uvedeny parametry vodíkových vazeb v krystalových strukturách látek **5** a **7**.



Obrázek 2.5.4: Znáznění vodíkových vazeb v krystalu látky **5**. Vodíkové vazby jsou znázorněny barevnou přerušovanou čarou (modrou pro více zastoupené uspořádání a červenou pro méně zastoupené uspořádání). Vodíkové atomy jsou pro přehlednost vynechány kromě těch účastnících se vodíkových vazeb. Parametry znázorněných nekovalentních interakcí jsou uvedeny v tabulce **2.5.3**.

Tabulka 2.5.3: Tabulka parametrů vodíkových vazeb v krystalech látek **5** a **7**.

| délka [Å] | | úhel [°] | |
|---------------------|----------|---------------|-----|
| sloučenina 5 | | | |
| N1...Cl2 | 3.075(4) | N1–H1...Cl2 | 172 |
| N1'...Cl2 | 3.20(1) | N1'–H1'...Cl2 | 172 |
| sloučenina 7 | | | |
| N...O1 | 3.115(7) | N–H1...O1 | 140 |
| N...O3 | 2.944(9) | N–H1...O3 | 158 |
| C15...O3 | 3.37(1) | C15–H15...O3 | 142 |
| C16...O1 | 3.268(6) | C16–H16...O1 | 134 |
| C19...O4 | 3.23(1) | C19–H19...O4 | 137 |
| C24...O2 | 3.35(1) | C24–H24B...O2 | 167 |



Obrázek 2.5.5: Pohled na vybranou část krystalové struktury látky 7. Vodíkové vazby jsou znázorněny přerušovanou čarou. Parametry znázorněných vodíkových vazeb jsou uvedeny v tabulce 2.5.3.

3 Závěr

Lithiací 1-brom-1'-(difenylfosfino)ferrocenu (**2**) a následnou reakcí lithiovaného intermediátu s Eschenmoserovou solí se podařilo připravit 1-(difenylfosfino)-1'-(*N,N*-dimethylaminomethyl)ferrocen (**XI**) efektivnějším způsobem, než jaký byl dříve popsán v literatuře.³⁹ Při pokusu o aminomethylaci lithiovaného intermediátu (*N,N*-dimethylaminomethyl)benzotriazolem byl fosfinamin **XI** získán s výrazně nižším výtěžkem a znečištěný. V rámci studia koordinačních preferencí připraveného ligandu byl syntetizován komplex chlorido-[1-(difenylfosfino- κP)-1'-(*N,N*-dimethylaminomethyl)ferrocen]zlatný (**4**) a jeho hydrochlorid (**5**). Dále byl připraven špatně definovaný chloristan [1-(difenylfosfino)-1'-(*N,N*-dimethylaminomethyl)ferrocen]-zlatný (**6**). Metodami rentgenové strukturní analýzy byly stanoveny krystalové struktury sloučenin **4**, **5** a hydrochloridu sloučeniny **6** (komplex **7**). Během koordinační studie nebyla u ligandu **XI** pozorována jiná než monodentátní koordinace fosfinovým atomem fosforu, stejně jako u zlatných komplexů fosfinopyridinových obdob tohoto ligandu, které jsou popsány v literatuře.⁴³ Zlatný kation je možno v rámci teorie HSAB klasifikovat vzhledem k malé povrchové hustotě náboje jako velmi měkkou kyselinu, kdežto dimethylaminomethylová skupina ligandu **XI**, patří spíše mezi tvrdší báze. Atom dusíku aminoskupiny proto zůstává v připravených komplexech nekoordinován (v případě připraveného kationtového komplexu není vyloučena slabá koordinace), a tak může přispívat k tvorbě nekovalentních interakcí mezi jednotlivými molekulami při výstavbě krystalové struktury. To se projeví zejména po protonizaci aminoskupiny, kdy ke stabilizaci krystalové struktury přispívá také elektrostatická interakce amonia s akceptory vodíkových vazeb, jak je v této práci demonstrováno na strukturách sloučenin **5** a **7**. Připravené látky byly dále charakterizovány pomocí metod jaderné magnetické rezonance (¹H, ¹³C a ³¹P NMR), hmotnostní spektrometrie s ionizací elektrosprejem a elementární analýzy. Výsledky této bakalářské práce jsou součástí článku, který byl před nedávnem publikován v časopisu *ChemistryOpen*: P. Štěpnička, M. Zábranský, I. Císařová, *ChemistryOpen*, **2012**, *1*, 71.

4 Experimentální část

4.1 Použité chemikálie

Při přípravách jednotlivých látek byla použita rozpouštědla firem Lach-Ner (THF, diethylether, methanol, CH_2Cl_2) a Sigma-Aldrich (suchý CH_2Cl_2 uchovaný nad molekulovým sítím pro komplexační reakce). Komerční THF a diethylether byly pod argonovou atmosférou oddestilovány od sodíku a benzofenonového ketylového radikálu. MeOH byl pod argonovou atmosférou oddestilován od methoxidu sodného. Pro chromatografii a krystalizace nebyla použita rozpouštědla dodatečně čištěna.

Při reakcích byly použity chemikálie firem Sigma-Aldrich (TMEDA, TBE, Ph_2PCl , 2.5 M roztok butyllithia v hexanu, Eschenmoserova sůl, AgClO_4) a Fluka (ferrocen, tht). TMEDA byl predestilován od sodíku pod argonovou atmosférou. TBE byl nejprve několikrát promyt koncentrovanou kyselinou sírovou a poté H_2O . Organická fáze byla sušena bezvodým uhličitanem draselným a predestilována od hydridu vápenatého vakuově. Vakuově byl destilován také Ph_2PCl .

4.2 Použité analytické metody

Spektra ^1H NMR a $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR pro látky **1-3** byla měřena na spektrometru Varian UNITY Inova 300 při rezonančních frekvencích ^1H : 299.940 MHz a ^{31}P : 121.422 MHz. Spektra ^1H NMR, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR a $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR pro látky **XI** a **4-6** byla měřena na spektrometru Varian UNITY Inova 400 při rezonančních frekvencích ^1H : 399.951 MHz, ^{13}C : 100.583 MHz a ^{31}P : 161.902 MHz. Při měření ^1H NMR a $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spekter byl použit tetramethylsilan jako interní standard a při měření $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR byla použita 85% kyselina fosforečná jako externí standard. Všechna spektra byla měřena v CDCl_3 při teplotě 25.0 °C.

Hmotnostní spektra byla měřena na spektrometru Bruker Esquire 3000 za použití metody ionizace elektrosprejem (ESI) v methanolických roztocích. Pozorované ionty byly identifikovány na základě porovnání teoretických a experimentálních izotopových zastoupení.

Rentgenostrukturní měření byla provedena na difraktometru Bruker APEX-II CCD při teplotě 150(2) K. Bylo použito záření $\text{MoK}\alpha$ monochromatizované grafitovým monochromátorem o vlnové délce $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$. Naměřená data byla korigována na absorpci záření pomocí metod, které jsou součástí softwaru difraktometru. Struktury byly

vyřešeny přímými metodami pomocí programu SHELXS-97⁵⁰ a upřesněny metodou nejmenších čtverců založených na F^2 pomocí programu SHELXL-97.⁵⁰ Vodíkové atomy na atomech dusíku ve sloučeninách **5** a **7** byly identifikovány na mapách rozdílové elektronové hustoty. Ostatní vodíkové atomy (ve skupinách CH_n) byly umístěny do teoretických poloh. Polohy vodíkových atomů byly upřesněny s izotropními teplotními faktory rovnými 1.2 nebo 1.5 násobku izotropních teplotních faktorů jejich vazebných partnerů. Skupina NHMe_2 ve struktuře látky **5** je neuspořádaná a byla umístěna do dvou pozic s pravděpodobnostmi výskytu zhruba 1/3 a 2/3. Veškeré geometrické výpočty byly provedeny pomocí programu Platon.⁵¹ Směrodatné odchylky vypočtených hodnot byly zaokrouhleny na jedno místo.

Tabulka 4.2.1: Tabulka krystalografických dat pro struktury **4**, **5** a **7**.^{a,b,c,d}

| | 4 | 5 | 7 |
|--|---|--|--|
| Vzorec | $\text{C}_{25}\text{H}_{26}\text{AuClFeNP}$ | $\text{C}_{25}\text{H}_{27}\text{AuCl}_2\text{FeNP}$ | $\text{C}_{25}\text{H}_{27}\text{AuCl}_2\text{FeNO}_4\text{P}$ |
| M [g/mol] | 659.70 | 696.16 | 760.16 |
| Krystalová soustava | triklinická | monoklinická | triklinická |
| Prostorová grupa | $P-1$ (č. 1) | $C2/c$ (č. 15) | $P-1$ (č. 1) |
| a [Å] | 10.0273(5) | 13.5631(3) | 9.7117(3) |
| b [Å] | 10.6863(5) | 13.9491(3) | 9.8221(3) |
| c [Å] | 12.1621(6) | 26.8361(5) | 14.3476(4) |
| α [°] | 69.880(2) | 90.00 | 77.483(1) |
| β [°] | 70.558(2) | 95.301(1) | 76.974(1) |
| γ [°] | 79.875(2) | 90.00 | 83.712(1) |
| V [Å ³] | 1151.2(1) | 5055.5(2) | 1299.05(7) |
| Z | 2 | 8 | 2 |
| $F(000)$ | 640 | 2704 | 740 |
| μ (MoK α) [mm ⁻¹] | 7.193 | 6.659 | 6.498 |
| Celkový počet difrakcí | 14444 | 36170 | 22091 |
| R_{int} [%] ^a | 3.29 | 2.47 | 3.70 |
| Počet nezávislých difrakcí | 5276 | 5831 | 5995 |
| Počet pozorovaných difrakcí ^b | 4859 | 5471 | 5276 |
| Počet parametrů | 273 | 288 | 318 |
| R (pozorované difrakce) [%] ^c | 2.27 | 2.26 | 3.06 |
| R (všechny difrakce) [%] ^c | 2.70 | 2.47 | 3.91 |
| wR (všechny difrakce) [%] ^d | 5.34 | 5.06 | 6.99 |
| w_1^d | 0.0224 | 0.0132 | 0.0296 |
| w_2^d | 0.5290 | 19.7684 | 3.0540 |
| $\Delta\rho$ [e·Å ⁻³] | -1.13, 1.10 | -0.71, 0.84 | -1.36, 1.64 |

$$^a R_{\text{int}} = \sum |F_o^2 - \langle F_o^2 \rangle| / \sum F_o^2.$$

$$^b I_o \geq 2\sigma(I_o).$$

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

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

Krystalografická data pro látky **4**, **5** a **7** jsou uložena v databázi CCDC pod kódy 865934, 865935 a 865936. Vybrané krystalografické údaje pro tyto látky jsou uvedeny v tabulce **4.2.1**.

4.3 Příprava 1-(difenylfosfino)-1'-(*N,N*-dimethylaminomethyl)ferrocenu

4.3.1 Příprava 1,1'-dibromferrocenu (**1**)

Do 500ml dvojhrdlé baňky byl navážen ferrocen (18.63 g, 100 mmol), byla v ní ustavena argonová atmosféra a dále bylo přidáno 250 ml suchého diethyletheru. Do reakční baňky byl přidán TMEDA (34 ml, 225 mmol). Do vzniklého hnědého roztoku byl za stálého míchání přidán 2.5 M roztok butyllithia v hexanu (90 ml, 225 mmol). Reakční směs byla míchána po samovolném zahřátí do druhého dne za laboratorní teploty. Přitom se z roztoku v baňce vyloučila cihlově červená sraženina. Baňka byla ochlazená směsí CO₂ (s)/EtOH a během 55 minut byl přidán předestilovaný TBE (30 ml, 250 mmol) rozpuštěný v 50 ml suchého diethyletheru, přičemž se barva reakční směsi změnila na hnědou. Bromace probíhala do druhého dne za laboratorní teploty a stálého míchání. Reakce byla ukončena přidáním 50 ml H₂O. Poté byla reakční směs míchána dalších 10 minut. Byla zrušena argonová atmosféra. V baňce se ustavily dvě vrstvy. Dolní olejovitá vrstva byla oddělena od horní červené, ke které bylo přidáno cca 100 ml CH₂Cl₂ a vzniklý roztok byl třikrát promyt 3M HCl a jedenkrát nasyceným vodným roztokem NaCl. Organický podíl byl vysušen bezvodým MgSO₄ a odpařen. Surový produkt byl podroben chromatografii na sloupci silikagelu v hexanu. Odpařením eluátu byla získána olejovitá kapalina, ze které byl získán pevný produkt krystalizací z cca 100 ml vroucího MeOH. Z první krystalizace bylo tak získáno 14.32 g krystalické směsi fcBr₂ (73 molárních %), FcBr (13 molárních %) a FcH (14 molárních %). Další krystalizací ze zahuštěného matečného louhu bylo získáno 4.65 g (58 molárních % fcBr₂, 19 molárních % FcBr, 23 molárních % FcH) obdobné směsi. To odpovídá hmotnosti látky **1** v obou izolovaných podílech 14.71 g, což odpovídá 43 % teoretického výtěžku.

1,1'-Dibromferrocen: ¹H NMR (CDCl₃): δ = 4.16 (zdánlivý t, *J*' = 1.9 Hz, 4 H, C₅H₄), 4.42 (zdánlivý t, *J*' = 1.9 Hz, 4 H, C₅H₄).

Bromferrocen: $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 4.09$ (zdánlivý t, $J' = 1.9$ Hz, 2 H, C_5H_4), 4.22 (s, 5 H, C_5H_5), 4.41 (zdánlivý t, $J' = 1.9$ Hz, 2 H, C_5H_4).

Ferrocen: $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 4.16$ (s).

4.3.2 Příprava 1-brom-1'-(difenylfosfino)ferrocenu (2)

Do dvojhrdlé 250ml kulaté baňky byl navážen surový FcBr_2 (14.19 g, čistota 81 hmotnostních %, to odpovídá 33 mmol FcBr_2 a 6 mmol FcBr) a rozpuštěn ve 100 ml THF pod argonovou atmosférou. Poté byla reakční baňka vychlazena lázní CO_2 (s)/EtOH a plynule a za stálého míchání byl přidán 2.5 M roztok butyllithia v hexanu (15.8 ml, 39.5 mmol). Reakční směs se zakalila oranžovou sraženinou a byla míchána za nepřetržitého chlazení po dobu 20 minut. Pak byl přidán předestilovaný Ph_2PCl (10.0 ml, 55 mmol), načež reakční směs zhnědla. Chlazení reakční směsi pokračovalo po dobu 15 minut a poté byla reakční směs míchána po dobu 90 minut za laboratorní teploty. Reakce byla ukončena přidáním 60 ml nasyceného vodného roztoku NaHCO_3 a míchána dalších 30 minut. Byla zrušena argonová atmosféra. K reakční směsi bylo přidáno 60 ml diethyletheru a následně byla oddělena vodná fáze. Organická fáze byla promyta dvakrát nasyceným vodným roztokem NaHCO_3 , vodná fáze byla extrahována diethyletherem. Organické fáze byly spojeny a vysušeny bezvodým MgSO_4 . Surový produkt byl preadsorbován odpařením s asi 30 ml chromatografického silikagelu a následně chromatografován na sloupci silikagelu v hexanu. Po najímání první frakce (FcH , FcBr a FcBr_2) byla postupně zvyšována polarita mobilní fáze přidávkou diethyletheru až k čistému diethyletheru, dokud nebyla vymyta z kolony celá druhá frakce. Po odpaření rozpouštědla bylo tak získáno 15.10 g hnědooranžové pevné krystalické směsi Ph_2PfcBr (83 molárních %) a Ph_2Pfc (17 molárních %), obsahující 12.97 g Ph_2PfcBr , což odpovídá 87 % teoretického výtěžku. Produkt byl dále čištěn krystalizací z cca 150 ml směsi rozpouštědel hexan/diethylether (1:1). Bylo tak získáno 11.06 g hnědooranžových krystalů o analogickém složení (86 molárních % Ph_2PfcBr , 14 molárních % Ph_2Pfc) a zahuštěním matečného louhu dalších 1.36 g (72 molárních % Ph_2PfcBr , 28 molárních % Ph_2Pfc) obdobné směsi. První podíl po krystalizaci byl rekrystalizován z cca 100 ml směsi rozpouštědel hexan/diethylether (1:1). Bylo tak získáno 9.00 g hnědooranžových krystalů Ph_2PfcBr (88 molárních %) a Ph_2Pfc (12 molárních %).

1-Brom-1'-(difenylfosfino)ferrocen: ^1H NMR (CDCl_3): $\delta = 3.98$ (zdánlivý t, $J' = 1.9$ Hz, 2 H, C_5H_4), 4.15 (zdánlivý q, $J' = 2.0$ Hz, 2 H, C_5H_4), 4.31 (zdánlivý t, $J' = 1.9$ Hz, 2 H, C_5H_4), 4.41 (zdánlivý t, $J' = 1.8$ Hz, 2 H, C_5H_4), 7.29-7.39 (m, 10 H, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$). ^{31}P NMR (CDCl_3): $\delta = -17.7$ (s).

(Difenylfosfino)ferrocen: ^1H NMR (CDCl_3): $\delta = 4.07$ (s, 5 H, C_5H_5), 4.10 (zdánlivý q, $J' = 1.9$ Hz, 2 H, C_5H_4), 3.98 (zdánlivý t, $J' = 1.6$ Hz, 2 H, C_5H_4), 7.29-7.39 (m, 10 H, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$). ^{31}P NMR (CDCl_3): $\delta = -16.5$ (s).

4.3.3 Příprava 1-(difenylfosfino)-1'-(*N,N*-dimethylaminomethyl)ferrocenu (**XI**) z Eschenmoserovy sole

Do 100ml dvojhrdlé slzovité baňky byl navážen Ph_2PfcBr (2.245 g, čistota 90 hmotnostních %, 4.5 mmol). Do druhé 100ml trojhrdlé hruškovité baňky byla navážena Eschenmoserova sůl (1.388 g, 7.5 mmol). První a druhá baňka byly spojeny skleněným kolenem o úhlu cca 120° a propláchnuty argonem. Obsah první baňky byl rozpuštěn v 60 ml THF. Vzniklý roztok byl ochlazen lázní CO_2 (s)/EtOH a za stálého míchání byl pak přidán 2.5 M roztok butyllithia v hexanu (2.4 ml, 6 mmol). Reakční směs byla míchána po dobu 15 min za stálého chlazení a poté byla kolenem přelita do předchlazené druhé baňky. První baňka byla následně dvakrát vypláchnuta 5 ml THF a takto vzniklý roztok byl vždy přelit kolenem do druhé baňky. Směs v druhé baňce byla míchána za chlazení lázní CO_2 (s)/EtOH po dobu 15 minut a pak za laboratorní teploty přes noc. Reakce byla ukončena přidáním 10 ml nasyceného vodného roztoku NaHCO_3 a byla zrušena argonová atmosféra. Po 5 minutách míchání došlo k vysolení směsi. Směs byla zředěna asi 60 ml diethyletheru. Po protřepání byla oddělena vodná fáze, která byla dále extrahována diethyletherem. Organické fáze byly spojeny, promyty nasyceným vodným roztokem NaCl , vysušeny bezvodým MgSO_4 a odpařeny. Surový produkt byl čištěn chromatografií na sloupci Al_2O_3 v CH_2Cl_2 do najímání první frakce (difenylfosfino)ferrocenu, ve které bylo obsaženo 281 mg této látky, a poté byla druhá frakce vymývána směsí rozpouštědel $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ (10:1). Druhá frakce byla odpařena a surový produkt byl poté podroben chromatografií na sloupci silikagelu ve směsi rozpouštědel $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}/\text{NEt}_3$ (20:1:1). Byly najímány dvě frakce, které byly odpařeny a dosušeny ve vakuu nad koncentrovanou H_2SO_4 . První frakci tvořil čistý produkt, druhou nečistoty. Bylo

tak získáno 1.32 g produktu jako žluté práškové pevné látky, což odpovídá 69 % teoretického výtěžku.

1-(Difenylfosfino)-1'-(*N,N*-dimethylaminomethyl)ferrocen: ^1H NMR (CDCl_3): $\delta = 2.10$ (s, 6 H, $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 3.00 (široký s, 2 H, $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 4.02 (zdánlivý t, $J' = 1.9$ Hz, 2 H, C_5H_4), 4.04 (zdánlivý q, $J' = 1.9$ Hz, 2 H, C_5H_4), 4.10 (zdánlivý t, $J' = 1.8$ Hz, 2 H, C_5H_4), 4.32 (zdánlivý t, $J' = 1.8$ Hz, 2 H, C_5H_4), 7.29-7.40 (m, 10 H, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$). ^{31}P NMR (CDCl_3): $\delta = -16.2$ (s). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): $\delta = 44.63$ (s, $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 58.50 (s, $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 69.29 (s), 71.23 (s), 71.32 (d, $^3J_{\text{PC}} = 4$ Hz) a 73.40 (d, $^2J_{\text{PC}} = 15$ Hz) (CH ve fc); 76.00 (d, $^1J_{\text{PC}} = 6$ Hz, C-P ve fc), 83.83 (s, C- CH_2 ve fc), 128.12 (d, $^3J_{\text{PC}} = 7$ Hz, CH_{meta} v Ph_2P), 128.46 (s, CH_{para} v Ph_2P), 133.51 (d, $^2J_{\text{PC}} = 20$ Hz, CH_{ortho} v Ph_2P), 139.15 (d, $^1J_{\text{PC}} = 10$ Hz, CH_{ipso} v Ph_2P).

4.3.4 Pokus o přípravu 1-(difenylfosfino)-1'-(*N,N*-dimethylaminomethyl)ferrocenu (**XI**) z (*N,N*-dimethylaminomethyl)benzotriazolu

Do 50ml dvojhrdlé slzovité baňky byl navážen Ph_2PfcBr (0.500 g, čistota 90 hmotnostních %, 1.0 mmol). Do druhé 100ml trojhrdlé hruškovité baňky byl navážen (*N,N*-dimethylaminomethyl)benzotriazol (0.230 g, 1.3 mmol) jako komerční směs izomerů 1-(*N,N*-dimethylaminomethyl)benzotriazolu a 2-(*N,N*-dimethylaminomethyl)benzotriazolu. První a druhá baňka byly spojeny skleněným kolenem o úhlu cca 120° a propláchnuty argonem. Obsah první baňky byl rozpuštěn v 15 ml THF. Vzniklý roztok byl ochlazen lázní CO_2 (s)/EtOH a za stálého míchání byl pak přidán 2.5 M roztok butyllithia v hexanu (0.5 ml, 1.3 mmol). Reakční směs byla míchána po dobu 30 min za stálého chlazení. Obsah druhé baňky byl mezitím suspendován v 10 ml THF. Reakční směs byla poté kolenem přelita do předchlazené druhé baňky. První baňka byla následně dvakrát vypláchnuta 5 ml THF a takto vzniklý roztok byl vždy přelit do druhé baňky. Směs v druhé baňce byla míchána za chlazení lázní CO_2 (s)/EtOH po dobu 10 minut a pak za laboratorní teploty přes noc. Reakce byla ukončena přidáním 0.5 ml H_2O a byla zrušena argonová atmosféra. Směs byla zředěna asi 20 ml diethyletheru. Vzniklá směs byla protřepána dvakrát 25 ml 1 M vodného roztoku NaOH. Vodné fáze byly spojeny a extrahovány diethyletherem. Organické fáze byly spojeny, promyty nasyceným vodným roztokem NaCl, vysušeny bezvodým MgSO_4 a odpařeny. Surový produkt byl čištěn chromatografií na sloupci Al_2O_3 v CH_2Cl_2 do najímání první frakce

(difenylyfosfino)ferrocenu, ve které bylo obsaženo 235 mg této látky, a poté byla druhá frakce vymývána směsí rozpouštědel $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ (10:1). Druhá frakce byla odpařena a surový produkt byl poté podroben chromatografii na sloupci silikagelu ve směsi rozpouštědel $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}/\text{NEt}_3$ (20:1:1). Byly najímány dvě frakce. Obě frakce tvořil podle jejich NMR spekter znečištěný produkt. Druhá frakce, v níž byl předpokládaný produkt obsažen ve větším množství, byla chromatografována znovu na sloupci silikagelu ve směsi rozpouštědel $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}/\text{NEt}_3$ (20:1:1) s obdobným výsledkem. Byly opět získány dvě frakce, z nichž druhá obsahovala znečištěný produkt. Veškeré podíly eluátu byly po odpaření dosušeny ve vakuu nad koncentrovanou H_2SO_4 . Bylo tak získáno 34 mg surového produktu jako tmavě žluté práškové pevné látky, což odpovídá 8 % teoretického výtěžku.

4.4 Příprava chlorido-(tetrahydrothiofen)zlatného komplexu (3)

Ve 250ml jednohrdlé kulaté baňce byl zlatý plech (443 mg, 2.25 mmol) za občasného míchání a zahřívání na vodní lázni rozpuštěn ve směsi kyseliny chlorovodíkové a dusičné připravené z 10 ml 65% HNO_3 a 20 ml 35% HCl . Ke vzniklému žlutooranžovému roztoku bylo přidáno magnetické míchadlo a stěny baňky byly opláchnuty 10 ml destilované vody. Baňka byla přes zábrusové jádro s olivkou připojena hadicí k vodní vývěvě a obsah baňky byl za stálého míchání odpařen. K oranžovému odparu bylo přidáno 15 ml 35% HCl , odparek byl rozpuštěn a kyselina chlorovodíková byla opět odpařena. Tento postup byl opakován ještě dvakrát. Potom byl pevný odparek rozpuštěn ve 2 ml destilované vody a 5 ml EtOH a vzniklý jasně žlutý roztok byl přes teflonový filtr vnesen do 25ml jednohrdlé hruškovité baňky opatřené magnetickým míchadlem. Kulatá baňka byla dvakrát vypláchnuta 2.5 ml EtOH . V temnu a za stálého míchání byl ke žlutému roztoku přidán tetrahydrothiofen (0.5 ml, 5.5 mmol). Reakční směs byla poté míchána dalších 15 minut v temnu. Z roztoku se vyloučila bílá sraženina produktu, která byla odsáta a promyta dvakrát 5 ml EtOH . Produkt byl sušen 2 dny v evakuovaném exsikátoru nad P_2O_5 . Bylo tak získáno 678 mg produktu jako bílé práškové pevné látky, což odpovídá 94 % teoretického výtěžku.

Chlorido-(tetrahydrothiofen)zlatný komplex: ^1H NMR (CDCl_3): $\delta = 2.18$ (široký multiplet, 4 H, C_4H_8), 2.43 (široký multiplet, 4 H, C_4H_8).

4.5 Příprava zlatných komplexů 1-(difenylfosfino)-1'-(*N,N*-dimethylaminomethyl)ferrocenu

4.5.1 Příprava chlorido-[1-(difenylfosfino- κ P)-1'-(*N,N*-dimethylaminomethyl)ferrocen]-zlatného komplexu (4)

V 10ml jednohrdlé hruškovité baňce byl v temnu pod argonovou atmosférou rozpuštěn [AuCl(tht)] (160 mg, 0.5 mmol) ve 2 ml CH₂Cl₂. V 10ml jednohrdlé srdcovité baňce byl pod argonovou atmosférou rozpuštěn Ph₂PfcCH₂NMe₂ (215 mg, 0.5 mmol) v 1.6 ml CH₂Cl₂. Takto vzniklý roztok byl ze srdcovité baňky za stálého míchání přidán skrze septum k roztoku zlatného komplexu. Následně byla srdcovitá baňka dvakrát vypláchnuta po 0.2 ml CH₂Cl₂ a vzniklý roztok byl následně vždy přidán k reakční směsi v hruškovité baňce. Reakční směs byla dále míchána po dobu 30 minut v temnu. Následně byla reakční směs přes teflonový filtr nakapána do cca 200 ml pentanu a takto vzniklá suspenze byla vložena přes noc do mrazáku. Druhý den byla vyloučená světle žlutá sraženina odsáta na fritě a promyta třikrát vychlazeným pentanem. Produkt byl vložen na několik dní do evakuovaného exsikátoru nad NaOH. Bylo tak získáno 276 mg produktu jako světle žluté práškové pevné látky, což odpovídá 84 % teoretického výtěžku.

Elementární analýza pro C₂₅H₂₆ClPNFeAu (M_r = 659.7 g mol⁻¹): spočteno - C: 45.51 %, H: 3.97 %, N: 2.12 %, nalezeno - C: 45.53 %, H: 4.10 %, N: 2.04 %.

ESI MS: $m/z = 660.0$ ([AuCl(PPh₂fcCH₂NMe₂) + H]⁺).

¹H NMR (CDCl₃): $\delta = 2.27$ (s, 6 H, CH₂N(CH₃)₂), 3.36 (s, 2 H, CH₂N(CH₃)₂), 4.14 (zdánlivý t, $J' = 1.9$ Hz, 2 H, C₅H₄), 4.28 (d zdánlivých t, $J = 3.0$ Hz, $J' = 1.9$ Hz, 2 H, C₅H₄), 4.39 (zdánlivý t, $J' = 1.9$ Hz, 2 H, C₅H₄), 4.57 (d zdánlivých t, $J = 1.1$ Hz, $J' = 1.9$ Hz, 2 H, C₅H₄), 7.43-7.61 (m, 10 H, P(C₆H₅)₂). ³¹P NMR (CDCl₃): $\delta = 29.0$ (s). ¹³C {¹H} NMR (CDCl₃): $\delta = 43.87$ (s, CH₂N(CH₃)₂), 57.64 (s, CH₂N(CH₃)₂), 69.49 (d, ¹J_{PC} = 73 Hz, C-P ve fc), 70.48 (s), 73.00 (s), 73.11 (d, ³J_{PC} = 9 Hz) a 74.13 (d, ²J_{PC} = 14 Hz) (CH ve fc); 82.85 (s, C-CH₂ ve fc), 128.97 (d, ³J_{PC} = 12 Hz, CH_{meta} v Ph₂P), 130.57 (d, ¹J_{PC} = 63 Hz, CH_{ipso} v Ph₂P), 131.76 (d, ⁴J_{PC} = 2 Hz, CH_{para} v Ph₂P), 133.52 (d, ²J_{PC} = 13 Hz, CH_{ortho} v Ph₂P).

4.5.2 Krystalizace látky 4

V minimálním objemu dichlormethanu (cca 0.5 ml) byl za temna rozpuštěn komplex **4** (10 mg, 15 μ mol). Takto vzniklý roztok byl vnesen do NMR kyvety a převrstven nejprve malým množstvím THF (cca 0.1 ml) a poté hexanem. Ze směsi se nejprve vyloučila olejovitá kapalina, ale po delší době a vložení kyvety s roztokem do lednice se z něj vyloučily žluté krystaly výchozího komplexu **4** vhodné pro rentgenostrukturní analýzu.

V jiném experimentu byl k pevnému komplexu **4** (10 mg, 15 μ mol) přidán za temna 1 ml ethylacetátu. Vzniklá suspenze byla zahřáta horkovzdušnou pistolí a následně přefiltrována přes teflonový filtr. Takto vzniklý roztok byl vnesen do NMR kyvety a převrstven hexanem. Ze směsi po několika dnech vykristalizovaly žluté krystaly určené difrakcí Rentgenova záření na monokrystalu jako hydrochlorid výchozího komplexu, sloučenina **5**.

4.5.3 Příprava hydrochloridu chlorido-[1-(difenyfosfino- κ P)-1'-(*N,N*-dimethylaminomethyl)-ferrocen]zlatného komplexu (**5**)

V 10ml jednohrdlé hruškovité baňce byl v temnu pod argonovou atmosférou suspendován $[\text{AuCl}(\text{PPh}_2\text{fcCH}_2\text{NMe}_2)]$ (66.5 mg, 0.1 mmol) ve 3 ml MeOH. Poté byl k suspenzi za stálého míchání přidán 0.695 M roztok HCl v methanolu (0.18 ml, 0.125 mmol). Reakční směs byla ponechána 1 hodinu míchat v temnu. Takto vzniklý čirý oranžový roztok byl dále nakapán do cca 50 ml diethyletheru. Etherická suspenze byla ponechána přes noc v mrazáku. Druhý den byla světle žlutá sraženina odsáta na fritě, promyta třikrát vychlazeným diethyletherem, jednou pentanem a ponechána několik dní v evakuovaném exsikátoru nad NaOH. Bylo tak získáno 36.5 mg produktu jakožto světle žluté práškové pevné látky, což odpovídá 52 % teoretického výtěžku.

Elementární analýza pro $\text{C}_{25}\text{H}_{27}\text{Cl}_2\text{PNFeAu}$ ($M_r = 739.4 \text{ g mol}^{-1}$): spočteno - C: 43.13 %, H: 3.91 %, N: 2.01 %, nalezeno - C: 43.32 %, H: 4.31 %, N: 1.68 %.

ESI MS: $m/z = 660.0$ ($[\text{AuCl}(\text{PPh}_2\text{fcCH}_2\text{NMe}_2) + \text{H}]^+$).

^1H NMR (CDCl_3): $\delta = 2.74$ (s, 6 H, $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 4.17 (široký zdánlivý t, $J' = 1.8 \text{ Hz}$, 2 H, C_5H_4), 4.25 (široký m, 2 H, C_5H_4), 4.29 (široký s, 2 H, $\text{CH}_2\text{NH}(\text{CH}_3)_2$), 4.68 (široký m, 2 H,

C_5H_4), 4.81 (široký zdánlivý t, $J' = 1.8$ Hz, 2 H, C_5H_4), 7.45-7.60 (m, 10 H, $P(C_6H_5)_2$). ^{31}P NMR ($CDCl_3$): $\delta = 28.7$ (s). $^{13}C\{^1H\}$ NMR ($CDCl_3$): $\delta = 41.70$ ($CH_2N(CH_3)_2$), 56.20 ($CH_2N(CH_3)_2$), 70.58 (d, $^1J_{PC} = 73$ Hz, C-P ve fc), 71.23 (s), 73.32 (d, $^3J_{PC} = 9$ Hz), 74.39 (d, $^2J_{PC} = 13$ Hz) a 74.80 (s) (CH ve fc), 76.07 (s, C- CH_2 ve fc), 129.17 (d, $^3J_{PC} = 12$ Hz, CH_{meta} v Ph_2P), 129.69 (d, $^1J_{PC} = 64$ Hz, CH_{ipso} v Ph_2P), 132.12 (d, $^4J_{PC} = 3$ Hz, CH_{para} v Ph_2P), 133.43 (d, $^2J_{PC} = 13$ Hz, CH_{ortho} v Ph_2P).

4.5.4 Pokus o přípravu chloristanu [1-(difenyfosfino)-1'-(*N,N*-dimethylaminomethyl)-ferrocen]zlatného (**6**)

V 10ml jednohrdlé hruškovité baňce byl v temnu pod argonovou atmosférou rozpuštěn $[AuCl(tht)]$ (64 mg, 0.2 mmol) v 1.0 ml CH_2Cl_2 . Ke vzniklému roztoku byl přidán roztok $AgClO_4$ (43 mg, 0.2 mmol) v 1 ml THF. Reakční směs byla míchána v temnu po dobu 15 minut. Za tuto dobu se z reakční směsi vyloučila černě zbarvená sraženina. Poté byla přefiltrována přes teflonový filtr do další 10ml hruškovité baňky s roztokem $PPh_2fcCH_2NMe_2$ (87 mg, 0.2 mmol) v 1.0 ml CH_2Cl_2 . První reakční baňka byla vypláchnuta dvakrát 0.2 ml CH_2Cl_2 . Vzniklá reakční směs byla dále míchána v temnu po dobu jedné hodiny. Takto vzniklý čirý oranžový roztok nakapán do cca 50 ml diethyletheru. Etherická suspenze byla ponechána přes noc v mrazáku. Druhý den byla světle žlutá sraženina odsáta na fritě, promyta třikrát vychlazeným diethyletherem, jednou pentanem a vysušena v evakuovaném exsikátoru nad NaOH. Bylo tak získáno 120 mg produktu jako světle žluté práškové pevné látky, což odpovídá 83 % teoretického výtěžku.

ESI MS: $m/z = 383.2$ ($PPh_2fcCH_2^+$), 503.7 ($[Au(PPh_2fcCH_2NMe_2)(PPh_2fcCH_2)]^{2+}$), 624.2 ($[Au(PPh_2fcCH_2NMe_2)]^+$), 1051.2 ($[Au(PPh_2fcCH_2NMe_2)_2]^+$).

^{31}P NMR ($CDCl_3$): $\delta = 41.9$ (s).

4.5.5 Krystalizace látky **6**

Ve 25ml jednohrdlé hruškovité baňce byl za temna rozpuštěn komplex **4** (33 mg, 0.05 mmol) v 1 ml CH_2Cl_2 . Ke vzniklému roztoku byl přidán roztok $AgClO_4$ (10.5 mg, 0.05 mmol) v 1 ml THF. Reakční směs byla míchána v temnu po dobu 15 minut. Za tuto dobu se z reakční směsi

vyloučila černo zeleně zbarvená sraženina. Poté bylo k reakční směsi přidáno na špičku kopistky Celitu a byla míchána dalších 5 minut. Dále byla reakční směs přefiltrována přes teflonový filtr do 10ml jednohrdlé srdcovité baňky a odpařena na vakuové odparce. Žlutý odparek byl v temnu rozpuštěn v 0.6 ml CH₂Cl₂. Do dvou NMR kyvet bylo vneseno po 0.3 ml takto vzniklého roztoku. Roztok v první kyvetě byl převrstven toluenem a roztok ve druhé kyvetě byl převrstven diethyletherem. Kyvety byly uzavřeny a ponechány v klidu a temnu. Po delší době a vložení kyvet s krystalizačními roztoky do lednice došlo k vyloučení žlutých krystalů z roztoku původně převrstveného toluenem. Rentgenová strukturní analýza ukázala, že se jedná o chloristan chlorido-[1-(difenylfosfino-κP)-1'-(N,N-dimethylamoniummethyl)-ferrocen]zlatný (7).

Syntéza byla provedena znovu stejným způsobem. Tentokrát byl však odparek rozpuštěn v 0.5 ml acetonu. Do NMR kyvety bylo vneseno 0.3 ml takto vzniklého roztoku. Roztok v kyvetě byl převrstven diethyletherem. Roztok zbylý v srdcovité baňce byl zředěn 0.1 ml acetonu a poté byl přenesen do další NMR kyvety, ve které byl převrstven hexanem. Kyvety byly uzavřeny a ponechány v klidu a temnu. Po delší době a vložení kyvet s krystalizačními roztoky do lednice došlo k vyloučení žlutých krystalů z roztoku původně převrstveného hexanem. Izolované krystalky opět náležely hydrochloridu 7.

Elementární analýza pro C₂₅H₂₇O₄Cl₂PNFeAu (M_r = 760.2 g mol⁻¹): spočteno - C: 39.50 %, H: 3.58 %, N: 1.84 %, nalezeno - C: 39.78 %, H: 3.60 %, N: 1.69 %.

5 Seznam použitých zkratek

| | |
|----------------|--|
| Bt | benzotriazolyl |
| <i>n</i> -BuLi | butyllithium |
| <i>t</i> -BuLi | <i>t</i> -butyllithium |
| Cg | geometrický střed pentahapticky koordinovaného cyklopentadienylového kruhu |
| Cp | pentahapticky koordinovaný cyklopentadienyl |
| dppf | 1,1'-bis(difenylfosfino)ferrocen |
| ESI | ionizace elektrosprejem |
| Et | ethyl |
| Fc | ferrocenyl |
| fc | ferrocen-1,1'-diyl |
| Hdppf | kyselina 1'-(difenylfosfino)ferrocen-1-karboxylová |
| HSAB | teorie měkkých a tvrdých kyselin a bází |
| Me | methyl |
| mppf | (difenylfosfino)ferrocen |
| MS | hmotnostní spektrometrie |
| NMR | jaderná magnetická rezonance |
| Ph | fenyl |
| Py | pyridyl |
| TBE | 1,1,2,2-tetrabromethan |
| THF | tetrahydrofuran |
| tht | tetrahydrothiofen |
| TMEDA | <i>N,N,N',N'</i> -tetramethylethylendiamin |

6 Literatura

- 1 *Organometallics*, Ch. Elschenbroich, A. Salzer, VCH, Weinheim, 1992.
- 2 R. C. J. Atkinson, V. C. Gibson, N. J. Long, *Chem. Soc. Rev.*, **2004**, 33, 313.
- 3 D. Braga, M. Curzi, S. L. Giaffreda, F. Grepioni, L. Maini, A. Pettersen, M. Polito *in Ferrocenes: Ligands, Materials and Biomolecules*, ed. P. Štěpnička, Wiley, Chichester, 2008, kapitola 12, pp. 465 – 498.
- 4 R. C. J. Atkinson, N. J. Long *in Ferrocenes: Ligands, Materials and Biomolecules*, ed. P. Štěpnička, Wiley, Chichester, 2008, kapitola 1, pp. 3 – 32.
- 5 P. Zanello *in Ferrocenes: Homogeneous Catalysis, Organic Synthesis, Materials Science*, ed. A. Togni, T. Hayashi, VCH, Weinheim, 1995, kapitola 7, pp. 317 - 430.
- 6 A. Chesney, M. R. Bryce, A. S. Batsanov, J. A. K. Howard, L. M. Goldenberg, *Chem. Commun.*, **1998**, 677.
- 7 M. Sato, Y. Hayashi, S. Kumakura, N. Shimizu, M. Katada, S. Kawata, *Organometallics*, **1996**, 15, 721.
- 8 M. Breuer, K. Ditrich, T. Habicher, B. Hauer, M. Keßeler, R. Stürmer, T. Zelinski, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2004**, 43, 788.
- 9 R. G. Arrayás, J. Adrio, J. C. Carretero, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2006**, 45, 7674.
- 10 R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, 85, 3533.
- 11 J. C. Jeffrey, T. B. Rauchfuss, *Inorg. Chem.*, **1979**, 18, 2658.
- 12 G. R. Knox, P. L. Pauson, D. Willison, E. Solčániová, Š. Toma, *Organometallics*, **1990**, 9, 301.
- 13 A. Shafir, M. P. Power, G. D. Whitener, J. Arnold, *Organometallics*, **2000**, 19, 3978.
- 14 U. Siemeling *in Ferrocenes: Ligands, Materials and Biomolecules*, ed. P. Štěpnička, Wiley, Chichester, 2008, kapitola 4, pp. 141 – 176.
- 15 U. Siemeling, T.-C. Auch, *Chem. Soc. Rev.*, **2005**, 34, 584.
- 16 Z. Weng, L. L. Koh, T. S. A. Hor, *J. Organomet. Chem.*, **2004**, 689, 18.
- 17 K. M. Miller, T. F. Jamison, *Org. Lett.*, **2005**, 7, 3077.
- 18 E. A. Colby, T. F. Jamison, *J. Org. Chem.*, **2003**, 68, 156.
- 19 W. Chen, W. Mbafor, S. M. Roberts, J. Whittall, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 3922.
- 20 T. M. Miller, K. J. Ahmed, M. S. Wrighton, *Inorg. Chem.*, **1989**, 28, 2347.
- 21 N. J. Long, A. J. P. White, D. J. Williams, M. Younus, *J. Organomet. Chem.*, **2002**, 649, 94.
- 22 C. Baillie, L. Zhang, J. Xiao, *J. Org. Chem.*, **2004**, 69, 7779.

- 23 G. Bandoli, A. Dolmella, *Coord. Chem. Rev.*, **2000**, *209*, 161.
- 24 S. W. Chien, T. S. A. Hor in *Ferrocenes: Ligands, Materials and Biomolecules*, ed. P. Štěpnička, WILEY, Chichester, 2008, kapitola 2, pp. 33 – 116.
- 25 P. Štěpnička, I. Císařová, J. Schulz, *Organometallics*, **2011**, *30*, 4393.
- 26 P. Štěpnička, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2005**, 3787.
- 27 P. Štěpnička, I. Císařová, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1998**, 2807.
- 28 R. C. J. Atkinson, V. C. Gibson, N. J. Long, A. J. P. White, D. J. Williams, *Dalton Trans.*, **2004**, 1823.
- 29 R. C. J. Atkinson, V. C. Gibson, N. J. Long, A. J. P. White, *Dalton Trans.*, **2010**, *39*, 7540.
- 30 R. C. J. Atkinson, V. C. Gibson, N. J. Long, A. J. P. White, D. J. Williams, *Organometallics*, **2004**, *23*, 2744.
- 31 V. C. Gibson, N. J. Long, A. J. P. White, C. K. Williams, D. J. Williams, *Organometallics*, **2002**, *21*, 770.
- 32 N. J. Long, J. Martin, G. Opromolla, A. J. P. White, D. J. Williams, P. Zanello, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**, 1981.
- 33 V. C. Gibson, N. J. Long, A. J. P. White, C. K. Williams, D. J. Williams, M. Fontani, P. Zanello, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, 3280.
- 34 P. Štěpnička in *Ferrocenes: Ligands, Materials and Biomolecules*, ed. P. Štěpnička, WILEY, Chichester, 2008, kapitola 5, 177 – 204.
- 35 P. Štěpnička, *J. Organomet. Chem.*, **2008**, *693*, 297.
- 36 P. Štěpnička, I. Císařová, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **2006**, *71*, 215.
- 37 I. R. Butler, W. R. Cullen, *Can. J. Chem.*, **1983**, *61*, 147.
- 38 I. R. Butler, S. C. Quayle, *J. Organomet. Chem.*, **1998**, *552*, 63.
- 39 M. E. Wright, *Organometallics*, **1990**, *9*, 853.
- 40 T. Yoshida, K. Tani, T. Yamagata, Y. Tatsuno, T. Saito, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1990**, 292.
- 41 P. Štěpnička, J. Schulz, T. Klemann, U. Siemeling, I. Císařová, *Organometallics*, **2010**, *29*, 3187.
- 42 U. Siemeling, T. Klemann, C. Bruhn, J. Schulz, P. Štěpnička, *Dalton Trans.*, **2011**, *40*, 4722.
- 43 U. Siemeling, T. Klemann, C. Bruhn, J. Schulz, P. Štěpnička, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2011**, *637*, 1824.
- 44 I. R. Butler, R. L. Davies, *Synthesis*, **1996**, 1350.

- 45 A. R. Katritzky, K. Yannokopoulou, W. Kuzmierkiewicz, J. M. Aurrecoechea, G. J. Palenik, A. E. Koziol, M. Szczesniak, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1987**, 2673.
- 46 R. Uson, A. Laguna, M. Laguna, *Inorg. Synth.*, **1989**, 26, 85.
- 47 D. Y. Melgarejo, G. M. Chiarella, J. P. Fackler Jr., *Inorg. Chim. Acta*, **2011**, 378, 297.
- 48 T. V. Segapelo, I. A. Guzei, J. Darkwa, *J. Organomet. Chem.*, **2008**, 693, 701.
- 49 K. Rößler, T. Ruffer, B. Walfort, R. Packheiser, R. Holze, M. Zharnikov, H. Lang, *J. Organomet. Chem.*, **2007**, 692, 1530.
- 50 G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **2008**, 64, 112.
- 51 A. L. Spek, *Acta Crystallogr., Sect. D*, **2009**, 65, 148.