

Přírodovědecká fakulta Univerzity Karlovy

Katedra anorganické chemie

Diplomová práce



Příprava, charakterizace a studium koordinačních vlastností
nového hybridního ligandu: *rac*-2-[(difenylfosfino)methyl]-
ferrocenkarboxylové kyseliny a jejích derivátů

Martin Lamač

Vedoucí diplomové práce: doc. RNDr. Petr Štěpnička, PhD.

Praha, 2005

Obsah

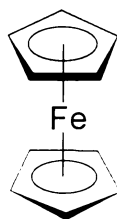
1	Úvod	1
2	Výsledky a diskuze	9
2.1	Cíle diplomové práce	9
2.2	Syntéza ligandu a jeho derivátů	11
2.3	Koordinační sloučeniny s novými ligandy	17
2.4	Spektra NMR	22
2.5	Hmotnostní spektra	28
2.6	Infračervená spektra	35
2.7	Krystalové struktury	37
3	Experimentální část	53
3.1	Použité chemikálie	53
3.2	Popis instrumentálních metod	53
3.2.1	Rentgenostrukturní analýza	54
3.3	Syntetická část	59
3.3.1	Příprava (<i>N,N</i> -dimethylaminomethyl)ferrocenu, (1)	59
3.3.2	Příprava <i>rac</i> -1-brom-2-(<i>N,N</i> -dimethylaminomethyl)ferrocenu, (2)	59
3.3.3	Příprava <i>rac</i> -(2-bromferrocenyl)methyl-acetátu, (3)	60
3.3.4	Příprava <i>rac</i> -(2-bromferrocenyl)methanolu, (4)	61
3.3.5	Příprava <i>rac</i> -1-brom-2-[(difenylfosfino)methyl]ferrocenu, (5)	62
3.3.6	Příprava <i>rac</i> -2-[(difenylfosfino)methyl]ferrocenkarboxylové kyseliny, (6)	63
3.3.7	Příprava <i>rac</i> -2-[(difenylfosforyl)methyl]ferrocenkarboxylové kyseliny, (7)	65
3.3.8	Příprava <i>rac</i> -2-[(difenylthiofosforyl)methyl]ferrocenkarboxylové kyseliny, (8)	65

3.3.9 Příprava methyl- <i>rac</i> -2-[(difenylfosfino)methyl]ferrocenkarboxylátu, (9)	66
3.3.10 Příprava dichloro- $\{rac\text{-}2\text{-}[(\text{difenylfosfino-}\kappa P)\text{methyl}]\text{ferrocen-}$ karboxylová kyselina $\}-(\eta^5\text{-pentamethylcyklopentadienyl})$ rhoditého komplexu, $[\text{RhCl}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\mathbf{6}\text{-}\kappa P)]$, (10)	67
3.3.11 Příprava dichloro- $\{\text{methyl-}rac\text{-}2\text{-}[(\text{difenylfosfino-}\kappa P)\text{methyl}]\text{ferrocen-}$ karboxylát- $\kappa O\}$ - $(\eta^5\text{-pentamethylcyklopentadienyl})$ rhoditého komplexu, $[\text{RhCl}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\mathbf{9}\text{-}\kappa P)]$, (11)	68
3.3.12 Pokus o přípravu chloro- $\{rac\text{-}2\text{-}[(\text{difenylfosfino-}\kappa P)\text{methyl}]\text{ferrocen-}$ karboxyláto- $\kappa O\}-(\eta^5\text{-pentamethylcyklopentadienyl})$ rhoditého komplexu, (12)	69
3.3.13 Pokus o přípravu chloristanu chloro- $\{\text{methyl-}rac\text{-}2\text{-}[(\text{difenylfosfino-}$ $\kappa P)\text{methyl}]\text{ferrocenkarboxylát-}\kappa O\}-(\eta^5\text{-pentamethylcyklopentadienyl})$ rhoditého, (13)	70
3.3.14 Příprava $[SP\text{-}4\text{-}2]\text{-}\{rac\text{-}2\text{-}[(\text{difenylfosfino-}\kappa P)\text{methyl}]\text{ferrocenkarboxyláto-}$ $\kappa O\}$ -karbonyl-(tricyklohexylfosfino)rhodného komplexu, (14)	70
4 Závěr	72
4.1 Seznam zkratk	73
4.2 Poděkování	74
4.3 Prohlášení	75
5 Literatura	76
6 Příloha	80

1 Úvod

Významné místo v současném chemickém výzkumu zaujímají otázky týkající se katalýzy, na níž je založena převážná většina chemických výrobních procesů. Snaha neustále zefektivňovat stávající výroby a samozřejmě také zavádět nové je vedena především ekonomickými cíli. Na druhé straně ovšem v současnosti nemohou být opomíjeny ani negativní dopady průmyslové činnosti na životní prostředí ve všech jejich podobách a souvislostech. O to větší se proto jeví potřeba intenzivního výzkumu nových technologií a postupů, které by odpovídaly těmto vzrůstajícím požadavkům. V oblasti reakcí katalyzovaných komplexními sloučeninami přechodných kovů neustále pokračuje vývoj nových katalytických systémů, design ligandů s požadovanými vlastnostmi nebo optimalizace katalytických procesů pro složité a málo reaktivní substráty. Ideální katalytický systém vykazuje vysokou aktivitu i selektivitu vzhledem k požadovaným produktům, ale v případě, že má být skutečně prakticky využíván, je nutno zahrnout do úvahy i mnoho dalších vlastností jako například jeho dostupnost, stabilitu za podmínek reakce, toxicitu a tak dále.

Existuje mnoho reakcí, při nichž vznikají chirální produkty, a tyto reakce je třeba provádět, pokud možno, asymetricky – tak, aby poskytovaly látky opticky čisté. Vzhledem k tomu, že se vyráběné chirální sloučeniny obvykle vyznačují biologickou aktivitou, která je vázána na daný enantiomer, je význam takových enantioselektivních reakcí, například pro farmaceutický průmysl, zřejmý. Klíčovou součástí, která umožňuje asymetrické vedení reakcí, jsou chirální katalyzátory – komplexy, v nichž je prvek chiralitě nesen ligandy koordinovanými na centrální atom kovu.



Obrázek 1

Mezi ligandy úspěšně využívanými v homogenní katalýze mají již dlouhou dobu pevné místo sloučeniny odvozené od ferrocenu, prvního známého metallocenu, tedy komplexu se dvěma cyklopentadienylovými kruhy η^5 -koordinovanými na centrální atom, jež tak vytvářejí známou sendvičovou strukturu (obr. 1). Jak se zdá, v průběhu uplynulého půlstoletí od jeho objevení¹ dosud nepolevila intenzita výzkumu zabývajícího se touto

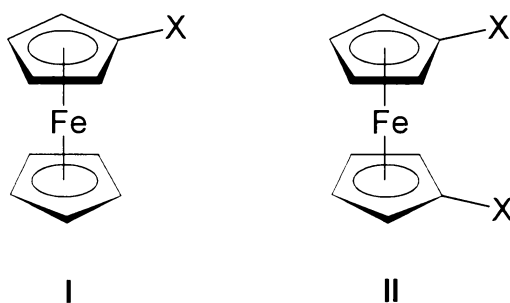
neobvyklou organoprvkovou sloučeninou a nejrůznějšími jejími deriváty. Stálý zájem je ovšem opodstatněný, protože dodnes přináší velké množství užitečných výsledků, z nichž právě ty, které se týkají aplikací ferrocenových ligandů v katalýze, patří k nejvýznamnějším.

Ferrocenová molekula se vyznačuje hned několika specifickými vlastnostmi, které ji činí vhodným fragmentem pro výstavbu ligandů. Jednak vyniká chemickou stabilitou, nezvyklou pro valnou většinu ostatních organokovových sloučenin – ferrocen sám je na vzduchu stálá krystalická látka, která taje bez rozkladu a odolává např. působení neoxidujících kyselin (koncentrované HCl). Dále disponuje dobře definovanou cylindrickou geometrií, která jen obtížně podléhá deformaci náklonem cyklopentadienylových kruhů, ale zato umožňuje snadnou rotaci těchto kruhů kolem osy procházející jejich středy a atomem železa. Nutno připomenout, že popis správné struktury ferrocenu² přinesl nový pohled na chemickou vazbu v organoprvkových sloučeninách a znamenal sám o sobě ohromný impuls v rozvoji organoprvkové chemie. Později, v roce 1973, také vynesl dvěma představitelům nezávisle pracujících skupin, Wilkinsonovi a Fischerovi, Nobelovu cenu za chemii.

Další typickou vlastností ferrocenu je jeho elektronová bohatost, do molekuly potenciálního ligandu je tak zavedením ferrocenového skeletu vnesena poměrně silná elektrondonorová skupina. V úvahu je rovněž nutno vzít, že ferrocenový fragment představuje reverzibilní jednoelektronový redoxní systém – v případě nesubstituované molekuly v podobě ferricinium/ferrocen ($[\text{FeCp}_2]^+ / [\text{FeCp}_2]$; Cp = $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$). Redoxní potenciál tohoto děje lze v určitém rozmezí ovlivňovat substitucí cyklopentadienylových kruhů. Tohoto dobře definovaného a stabilního redoxního chování se prakticky využívá – ferrocen slouží ke kalibracím potenciálu při elektrochemických měřeních. Další intenzivně studovanou možností je využití ferrocenového substituentu jako sondy na molekulární úrovni – sledováním redoxního potenciálu tohoto systému lze zkoumat změny v ostatních částech molekuly (které také mohou obsahovat další koordinační centra schopná redoxních dějů), nejlépe tehdy, pokud je sledovaná část a redoxní sonda spojena přímo nebo konjugovanými vazbami. Výzkum tohoto druhu například napomáhá objasnit interakce v heterojaderných komplexních sloučeninách nebo vede k vývoji elektrochemických senzorů. Redoxní a elektrondonorové vlastnosti ferrocenu se pokouší využít materiálový výzkum (například pro přípravu nelineárně optických materiálů).

Pro přípravu ferrocenových ligandů je samozřejmě důležitá i znalost syntetických postupů, které lze aplikovat. Naštěstí byla již krátce po uveřejnění prvních zpráv o existenci ferrocenu zevrubně zkoumána reaktivita nové sloučeniny a až do dnešních dnů pak bylo

publikováno nespočet prací zabývajících se syntézou ferrocenových derivátů.³ Ferrocen se reaktivitou v některých aspektech podobá aromatickým uhlovodíkům, odtud ostatně historicky vychází i jeho název (aren). Koordinace aromatických cyklopentadienylových zbytků na atom železa však propůjčuje molekule specifické vlastnosti. Ferrocen velmi ochotně podléhá například Friedelovým-Craftsovým acylacím a alkylacím, přičemž rychlost těchto reakcí je u ferrocenu o několik řádů vyšší než u běžných aromatů. Mezi další důležité reakce patří Vilsmeierova-Haackova formylace, Mannichova reakce (aminomethylace) a v neposlední řadě metalace za vzniku organolithných či organortuťnatých derivátů, z nichž zvláště prvně jmenované jsou důležitými intermediáty pro další syntézy. Vzhledem k poměrně snadné oxidaci ferrocenu nelze provádět přímé nitrace a halogenace; příprava jednoduchých nitro-, amino- a halogenderivátů vyžaduje složitější vícekrokové syntézy. Další skutečností, která v některých případech komplikuje přípravu požadovaných derivátů, je, že do reakcí mohou vstupovat oba cyklopentadienylové kruhy. Závisejí tak na konkrétní reakci a jejích podmínkách, zda vznikají deriváty ferrocenu substituované pouze na jednom kruhu, tedy monosubstituované (**I** na obr. 2), nebo 1,1'-disubstituované (tzv. heteroanulárně substituované, **II** na obr. 2). Příprava 1,1'-disubstituovaných derivátů je obvykle poměrně snadná za použití nadbytku činidla, zatímco některé monosubstituované deriváty (např. monolithioferrocen) vznikají pouze ve směsích s disubstituovanými, nebo je k jejich přípravě třeba použít složitějšího postupu.

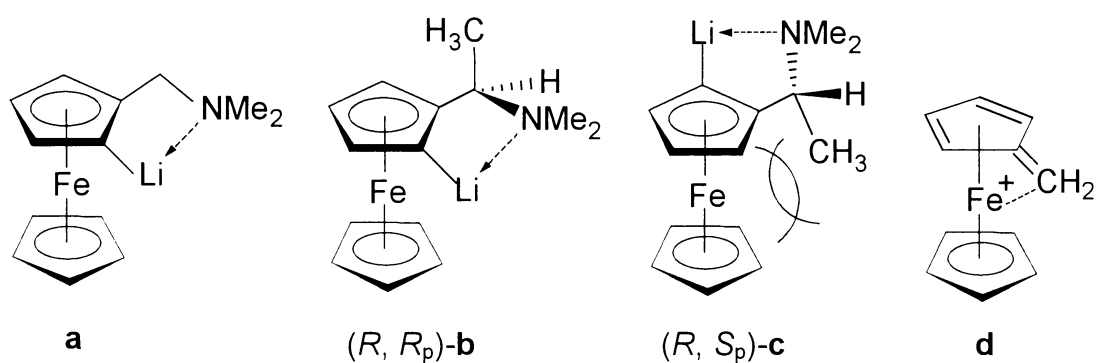


Obrázek 2

Dříve zmíněné sterické vlastnosti ferrocenové molekuly ve spojení s dalšími možnostmi derivatizace cyklopentadienylových kruhů nabízejí možnost připravovat sloučeniny s různými druhy chiralit. Zavedením různých substituentů do poloh 1,2 jednoho z kruhů, což se obvykle provádí s využitím regioselektivní *ortho*-lithiace vhodného monosubstituovaného derivátu alkyllithiem, získáváme planárně chirální molekulu (obr. 3a). Tyto reakce jsou založeny na *ortho*-dirigujícím vlivu některých skupin, zejména

aminoskupiny. Lithiovaný meziprodukt poté poskytuje reakci s různými elektrofilními příslušné chirální deriváty.⁴ Tímto způsobem ovšem vznikají racemické směsi; pokud chceme připravit opticky čisté látky, je nutno provést *ortho*-metalaci chirální bázi (nejčastěji adukty organolithných sloučenin a chirálních aminů).⁵ Mimo to je samozřejmě možné připravit centrálně chirální derivát připojením substituentu s chiralitou centrální. *Ortho*-lithiace chirálních derivátů, např. 1-(*N,N*-dimethylamino)ethylferrocenu, pro nějž byla tato reakce prvně popsána, probíhá díky sterickému vlivu asymetrického substituentu s velkou diastereoselektivitou (u uvedeného aminu takto působí methyl v α -poloze vůči aminoskupině, viz. obr. 3b, 3c, poměr diastereomerů **b**:**c** = 96:4). Po následné reakci s elektrofilními činidly lze vzniklé diastereomery poměrně snadno oddělit (např. krystalizací) a získat tak opticky čisté 1,2-disubstituované ferroceny s kombinovanou chiralitou.⁶

Možné jsou samozřejmě i další transformace zavedených skupin. Především se nabízejí nukleofilní substituce aminoskupiny ve výše zmíněných aminech, ať už přímé, nebo po převedení na amoniiovou sůl nebo esterovou funkci (OAc, OTf), které lze posléze dále transformovat. Tyto reakce probíhají poměrně ochotně, což lze vysvětlit výraznou stabilizací karbokationtu (obr. 3d) vznikajícího po odstoupení nahrazované skupiny. V případě chirálních sloučenin je navíc zachována konfigurace na α -uhlíkovém atomu.⁷

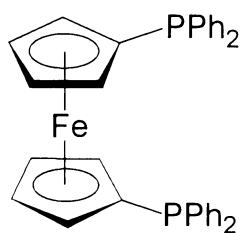


Obrázek 3

Konkrétních aplikací ferrocenových derivátů jako ligandů v homogenní katalýze existuje velké množství.⁸ Nejčastějšími typy sloučenin jsou ty, které jako donorový atom obsahují trojmocný fosfor – obvykle terciární fosfiny, které ostatně obecně představují neobyčejně rozsáhlou skupinu úspěšných ligandů pro katalýzu již od padesátých let minulého století. Svou povahou z hlediska Pearsonovy teorie HSAB⁹ patří fosfiny mezi měkké báze. Koordinují se prostřednictvím volného elektronového páru atomu fosforu, který současně do

svých volných 3d-orbitalů odčerpává elektronovou hustotu ze zaplněných d-orbitalů centrálního atomu, jinak řečeno vystupují coby σ -donorové a π -akceptorové ligandy. Změnou substituentů na fosforu lze ovlivňovat donorové schopnosti fosfinu a potenciálně tedy měnit elektronové poměry celého komplexu, v němž tento fosfin figuruje. Vedle toho se na vlastnostech fosfinových ligandů významně podílejí sterické faktory, opět závislé na přítomných substituentech. Byly vypracovány rozsáhlé studie korelující sterické vlastnosti fosfinů s jejich koordinačními vlastnostmi.¹⁰ Lze vyvodit, že úspěch fosfinů jako ligandů v katalýze spočívá právě v jejich variabilitě vzhledem k možnosti ovlivňování elektronických i sterických poměrů aktivního katalytického centra změnou substituentů.

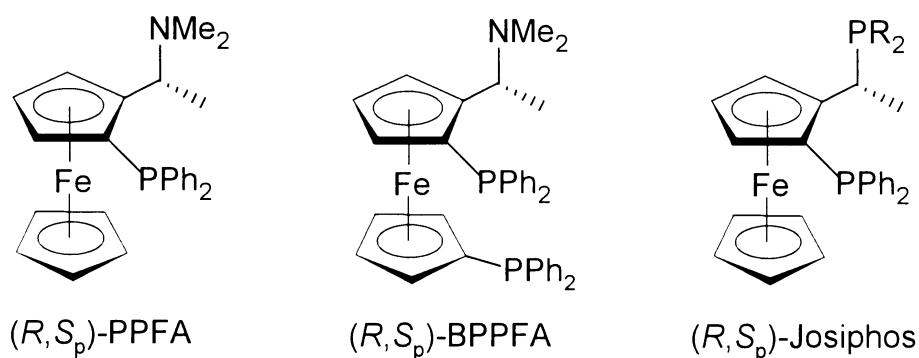
Jedním z prvních ferrocenových ligandů úspěšně použitých v katalýze byl symetrický difosfin: 1,1'-bis(difenylfosfino)ferrocen, zkráceně dppf (obr. 4), schopný koordinace jako monodentátní a také jako chelatující či můstkující ligand.¹¹ Jeho komplexy jsou aktivní v mnoha homogenně katalyzovaných reakcích,¹¹ např. se jedná o reakce „cross-couplingového“ typu Grignardových (Kumada-Tamao, komplexy Ni a Pd), organozinečnatých (Negishi, komplexy Pd a Ni), organocínčitých (Stille, komplexy Pd), organoboritých sloučenin (Suzuki-Miyaura, komplexy Pd) s aryl- či alkenylhalogenidy, Heckovu reakci (coupling alkenyl- či arylhalogenidů s alkeny katalyzovaný komplexy Pd a Ni), ale také komplexy palladia katalyzované hydroborace, karbonylace nebo nukleofilní allylové substituce a komplexy rhodia a ruthenia katalyzované hydrogenace a hydroformylace.



Obrázek 4

Výše uvedený výčet reakcí lze vztáhnout i na později připravené ferrocenové fosfiny. Především se zavedením chiralit do molekul ligandů se výrazně rozšířily možnosti využití do oblasti asymetrických reakcí a současně se také výrazně rozrostl počet publikací zpracovávajících tuto tematiku. Mezi typické modelové asymetrické reakce, které slouží k prvnímu posouzení katalytické aktivity připravených ligandů, patří z výše zmíněných rhodiem katalyzované hydrogenace, couplingy organoprvkových sloučenin nebo palladiem

katalyzovaná allylová substituce prováděné na jednoduchých substrátech. Některé z ferrocenových ligandů našly uplatnění v katalýze asymetrických reakcí i v podmínkách průmyslových provozů.¹² Alespoň zmínku zasluhují první známé příklady úspěšně využitých chirálních ferrocenů (obr. 5), PPhA, BPPFA, připravené Hayashim a Kumadou¹³ a také velmi úspěšné Togniho difosfiny typu „Josiphos“ (R = Cy, Ph,...).¹⁴

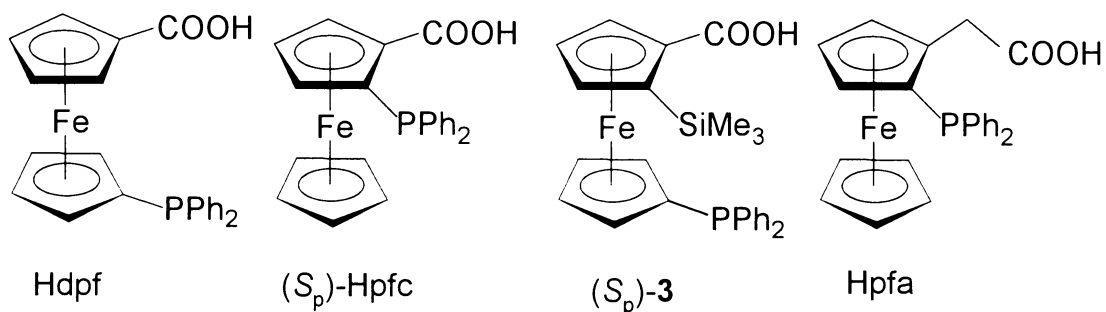


Obrázek 5

Mnoho fosfinových ligandů, včetně diskutovaných ferrocenových, je modifikováno přítomností další funkční skupiny v molekule a lze je zařadit mezi tzv. hybridní ligandy. Obecně takto označené látky disponují nejméně dvěma donorovými atomy, různými z pohledu HSAB⁹ teorie. V případě modifikovaných fosfinů se nabízí například kombinace měkkého fosforového atomu s některým tvrdým donorovým atomem (dusík nebo kyslík). Mezi hybridní ligandy patří také fosfinkarboxylové kyseliny, vyznačující se přítomností fosfinové a karboxylové funkční skupiny v molekule. Obě tyto skupiny vykazují různou afinitu k různým skupinám kovů, karboxylová funkce navíc může vystupovat v závislosti na pH v protonizované i deprotonované formě a lze ji také převést na ester a další deriváty. To vše umožňuje fosfinkarboxylovým kyselinám koordinaci většiny kovů a to jak monodentátně za využití jedné z přítomných skupin, tak i za tvorby chelátů či můstků. Pro využití v katalýze je významná představa tzv. hemilabilní¹⁵ koordinace této skupiny ligandů. Zatímco fosfinová skupina je k centrálnímu atomu kovu (v katalýze obvykle figuruje měkký přechodný kov) vázána pevně, slabě vázaný kyslíkový atom karboxylátu (příp. jeho derivátu) může být snadno nahrazen například molekulou substrátu katalyzované reakce. Po uvolnění produktů kyslíkatá skupina opět zaplňuje vakanci v koordinační sféře komplexu a chrání tak aktivní katalytické centrum před inhibicí. Nastíněné úvahy potvrzují pozdější úspěšné aplikace fosfinkarboxylových kyselin v katalýze.¹⁶ Již nejjednodušší zástupce (difenylofosfino)octová

kyselina, $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{COOH}$, jako chelatující karboxylát vystupuje jako ligand v průmyslové niklem katalyzované oligomerizaci ethenu na 1-alkeny (součást tzv. Shell Higher Olefin Process¹⁷) a také v rhodiem katalyzované hydrogenaci arenů.¹⁸ Komplexy palladia s touto kyselinou, jejími estery a homologickými sloučeninami, $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{COOR}$ ($n = 1-3$, $R = \text{H}$, Me , Et), katalyzují kodimerizace ethenu se styrenem a kopolymerizace ethenu s oxidem uhelnatým.¹⁹ Později byly připraveny i další ligandy na bázi fosfinkarboxylových kyselin včetně chirálních, které vykázaly dobrou aktivitu v enantioselektivní palladiem katalyzované allylové substituci.²⁰ Potenciální výhodou fosfinkarboxylových kyselin, které lze z tohoto pohledu považovat za fosfiny modifikované polární skupinou, je také zvýšená rozpustnost ve vodě, která by mohla umožnit provádění některých katalyzovaných reakcí ve vodném prostředí, což by jistě přispělo k rozvoji ekologicky šetrnějších technologií.

Poptávka po rozšíření oblasti zkoumaných typů látek s potenciálním využitím v homogenní katalýze, ale i v jiných oblastech aplikovaného výzkumu, je motivací pro základní výzkum i na Přírodovědecké fakultě UK. V roce 1995 byla našim pracovištěm publikována příprava 1'-(difenylfosfino)ferrocenkarboxylové kyseliny (zkráceně Hdpf, na obr. 6)²¹ otevřením cyklu v 1-fenyl-1-fosfa[1]ferrocenofanu fenyllithiem a následnou karboxylací vzniklého 1'-(difenylfosfino)lithioferrocenu oxidem uhličitým. Jednalo se o prvního zástupce skupiny ferrocenových fosfinkarboxylových ligandů.



Obrázek 6

Následné studium koordinačních vlastností prokázalo u Hdpf možnost koordinace jako fosfin,²² karboxylát²³ i *O,P*-chelatuující ligand.²⁴ Dále bylo provedeno testování Hdpf a jejího methylesteru jako ligandů v palladiem katalyzované Suzukiho reakci fenyloboronové kyseliny s *p*-bromtoluenem²⁵, které vykázalo příznivé výsledky. Také byla zkoumána možnost využití karboxylové skupiny v Hdpf k zakotvení ligandu, resp. komplexů s ním, na pevné nosiče,²⁶

což je další perspektivní oblast směřování výzkumu vedoucí k heterogenizaci aktivních homogenních katalyzátorů.

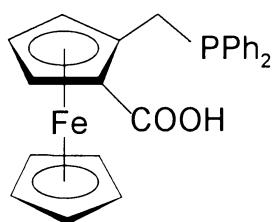
Později byly připraveny i další ferrocenové karboxyfosfiny: planárně chirální izomer Hdpf (S_p)-2-(difenylfosfino)ferrocenkarboxylová kyselina (Hpfc, na obr. 6), jejíž přípravu, stejně jako přípravu chirálního ruthenátého komplexu s touto kyselinou ve formě chelatujícího karboxylátu, publikovalo naše pracoviště,²⁷ ale prvně ji popsali jako intermediát při přípravě amidů nezávisle Zhang et al.^{28a} a také Hou a Dai,^{28b} kteří později připravili i silylovaný derivát Hdpf (**3**, na obr. 6) a testovali obě zmíněné kyseliny jako ligandy v palladiem katalyzované asymetrické allylové alkylaci.²⁹ Naše skupina dále připravila racemickou [2-(difenylfosfino)ferrocenyl]octovou kyselinu³⁰ (Hpfa, na obr. 6) a rovněž studovala její koordinační vlastnosti v komplexních sloučeninách přechodných kovů, konkrétně palladia.^{30, 31}

Výzkum, jehož výsledky jsou náplní této diplomové práce, rozšiřuje spektrum známých ferrocenových fosfinkarboxylových kyselin o nového zástupce. Cílem práce je připravit uvedenou látku a některé související deriváty a následně ověřit její koordinační vlastnosti přípravou komplexů s vybraným přechodným kovem. Výstupem práce je rovněž plná charakterizace připravených látek dostupnými fyzikálně-chemickými metodami.

2 Výsledky a diskuze

2.1 Cíle diplomové práce

Hlavním cílem předkládané diplomové práce byla příprava a charakterizace nového hybridního ferrocenového ligandu *rac*-2-[(difenylfosfino)methyl]ferrocenkarboxylové kyseliny (obr. 7). V principu se jedná o planárně chirální, 1,2-disubstituovaný ferrocen. Z pohledu funkčních skupin pak derivát ferrocenkarboxylové kyseliny nebo naopak karboxylem modifikovaný terciární fosfin, konkrétně alkyl(diaryl)fosfin. Tato látka je izomerem dříve připravené [2-(difenylfosfino)ferrocenyl]octové kyseliny (Hpfa na obr. 6) a lze ji zároveň považovat za vyšší homolog 2-(difenylfosfino)ferrocenkarboxylové kyseliny (Hpfc na obr. 6). Od Hpfa i Hpfc se ovšem v principu odlišuje charakterem funkčních skupin.



Obrázek 7

Po úspěšné přípravě uvedeného ligandu bylo cílem připravit a charakterizovat také některé jeho deriváty – ester, fosfinoxid a fosfinsulfid. Následně pak byla práce rozšířena o přípravu komplexů vybraného přechodného kovu s nově připraveným ligandem (resp. i jeho esterem), v nichž by se pokud možno prokázaly různé způsoby jeho koordinace.

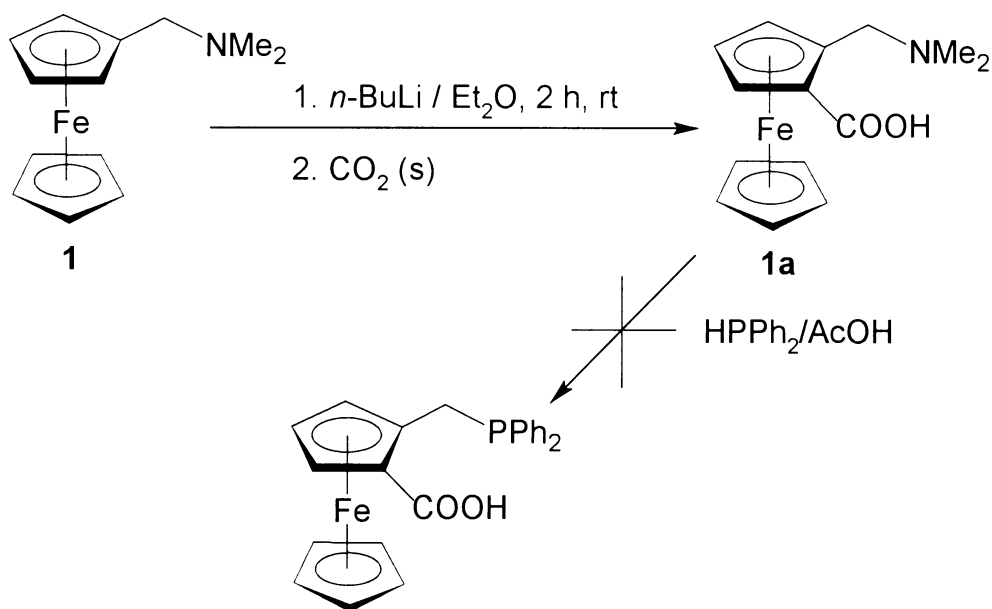
Charakterizace připravených látek byla prováděna s využitím obvyklých fyzikálně-chemických metod. Především se jednalo o NMR spektroskopii, která poskytuje základní informaci o struktuře molekul v roztoku. Snadno dostupná standardní 1D NMR spektra jader ^1H , ^{13}C a ^{31}P lze obvykle dobře interpretovat a představují také praktický ukazatel čistoty preparátu. Další vhodnou metodou, která doplňuje, respektive potvrzuje strukturní informace získané z NMR spekter, je hmotnostní spektrometrie. V provedení HR MS (MS s vysokým rozlišením) sloužila tato metoda k potvrzení elementárního složení. Neocenitelné informace o struktuře připravených látek v pevné fázi přinesla

rentgenostrukturní analýza, jejíž úspěch samozřejmě závisel na dostupnosti vhodného monokrystalu dané látky. K doplnění charakterizačních dat byla pořízena také infračervená spektra vybraných sloučenin. Jelikož se jedná o poměrně složité molekuly, jejichž IR spektra jsou dosti komplikovaná, omezuje se jejich předkládaná interpretace pouze na zjištění vlnočtů charakteristických skupinových vibrací (konkrétně vazeb C=O). Výsledky, jež poskytly výše zmíněné metody, budou podrobně diskutovány v následujících kapitolách. Mimo to byly u všech látek stanoveny body tání a u vybraných byla provedena klasická elementární analýza.

2.2 Syntéza ligandu a jeho derivátů

Ačkoli je diskutovaná sloučenina strukturně podobná uvedeným dříve popsaným, její příprava vyžaduje jiné syntetické postupy. Výchozí látkou pro zamýšlené syntézy byl (*N,N*-dimethylaminomethyl)ferrocen (**1**), který je možno připravit v množství řádově desítek gramů aminomethylací ferrocenu (Mannichova reakce) působením poloviny molárního ekvivalentu *N,N,N',N'*-tetramethyldiaminomethanu a paraformaldehydu za refluxu v bezvodé kyselině octové.³² V literatuře byl nalezen alternativní postup,³³ kde je paraformaldehyd nahrazen nadbytkem (asi 1.7 molárního ekvivalentu na ferrocen) *N,N,N',N'*-tetramethyldiaminomethanu a v reakční směsi je navíc přítomna 85% kyselina fosforečná (zhruba stejné látkové množství jako diamin). Tato procedura poskytla výtěžky kolem 70% na ferrocen (publikovaný výtěžek 68-81%) oproti výtěžkům okolo 30% v případě prvně uvedené (publikováno 51%).

Klíčovým krokem přípravy 1,2-disubstituovaných derivátů ferrocenu je *ortho*-lithiace (*N,N*-dimethylaminomethyl)ferrocenu, (**1**) *n*-butyllithiem v suchém diethyletheru pod inertní atmosférou.⁴ Vzniklý lithiovaný intermediát lze zreagovat s širokou škálou elektrofilních činidel, proto první zamýšlenou syntetickou cestou k cílové

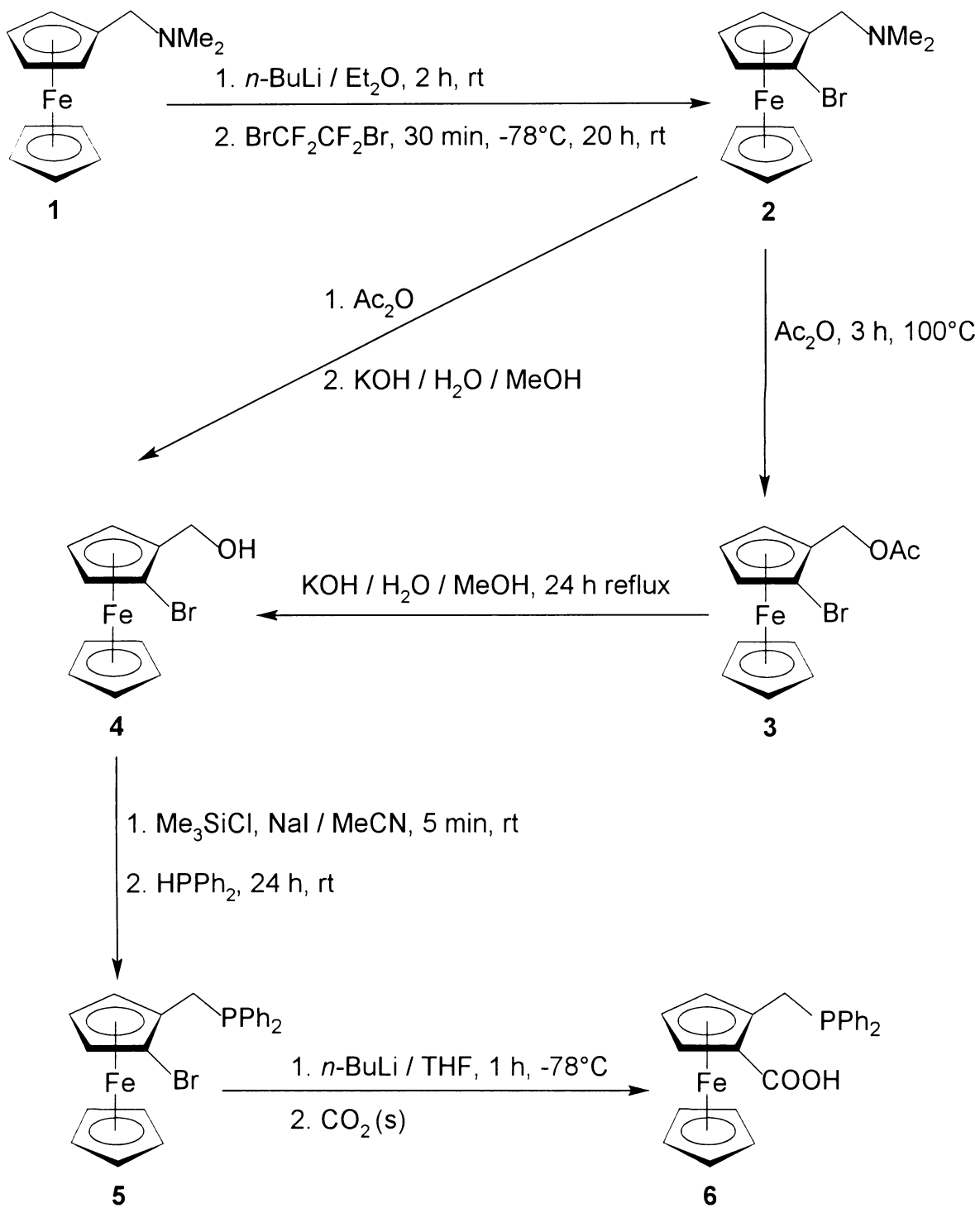


Obrázek 8 Reakční schéma zamýšlené přípravy *rac*-2-[(difenylfosfino)methyl]-ferrocenkarboxylové kyseliny

fosfinkarboxylové kyselině byla přímá karboxylace 2-(*N,N*-dimethylaminomethyl)lithioferrocenu oxidem uhličitým a následná nukleofilní substituce aminoskupiny ve vzniklé aminokyselině. V literatuře je popsána příprava *rac*-2-[1-(*N,N*-dimethylamino)ethyl]-ferrocenkarboxylové kyseliny³⁴ a publikovaný postup byl aplikován i v našem případě (viz. obr. 8), ovšem reakce probíhala s výtěžkem pouze 30% (pro analogickou látku publikováno 88%) a při izolaci se vyskytovaly potíže vyplývající z amfoterní povahy vzniklé aminokyseliny. Obě funkční skupiny totiž podléhají acidobazickým rovnováhám a mohou být protonizovány (aminoskupina), respektive deprotonovány (karboxyl), a látka zůstává rozpuštěna ve vodné fázi při případných pokusech o extrakci reakční směsi organickým rozpouštědlem. Později byly provedeny pokusy o substituci dimethylaminové skupiny skupinou difenylfosfinovou zahříváním připravené *rac*-2-(*N,N*-dimethylaminomethyl)ferrocenkarboxylové kyseliny (**1a**) s difenylfosfinem v kyselině octové (110°C, 20 h) dle analogie s publikovaným postupem v případě Togniho ligandů,¹⁴ ovšem bez úspěchu.

Následně byla zvolena jiná strategie (viz. obr. 9) a nejprve byl připraven bromderivát **2**, jehož příprava byla rovněž dříve publikována.³⁵ Jako elektrofilní činidlo reagující s lithiovaným meziproductem, shodným ve všech uvedených případech, zde vystupuje 1,2-dibrom(tetrafluor)ethan (ten lze nahradit dostupnějším 1,2-dibrom(tetrachlor)ethanem, ale za cenu nižších výtěžků). Vzniklý *rac*-1-brom-2-(*N,N*-dimethylaminomethyl)ferrocen (**2**) byl podroben stejným reakčním podmínkám fosfnylace jako je uvedeno výše pro aminokyselinu, ovšem opět neúspěšně. Připravený bromderivát byl tedy převeden nejprve na acetát **3** zahříváním v acetanhydridu. Takto vzniklý ester byl později bazickou hydrolyzou transformován na alkohol **4**. Jak acetát **3**³⁶ tak alkohol **4**³⁷ byly sice již dříve popsány, ovšem byly v obou případech získány z jiných výchozích látek, než jak je uvedeno v této práci. Navíc byla provedena rentgenostrukturní analýza difrakcí na monokrystalu látky **4**. V pozdějších syntézách byly oba reakční kroky přípravy alkoholu **4** z aminu **2** provedeny bez izolace acetátu **3** tak, jak je popsáno v experimentální části, s celkovým výtěžkem 85%.

Pokusy o fosfnylaci byly opět prováděny s deriváty **2**, **3** a **4**, ale znovu nevedly k očekávaným výsledkům. Při těchto reakcích došlo za výše uvedených podmínek buď k rozkladu látek (v případě **2** a **3**), nebo byly izolovány jen stopy produktu (případ **4**). Navíc NMR spektra prokázala přítomnost monosubstituovaných derivátů v reakční směsi,



Obrázek 9 Reakční schéma přípravy *rac*-2-[(difenylfosfino)methyl]-ferrocenkarboxylové kyseliny

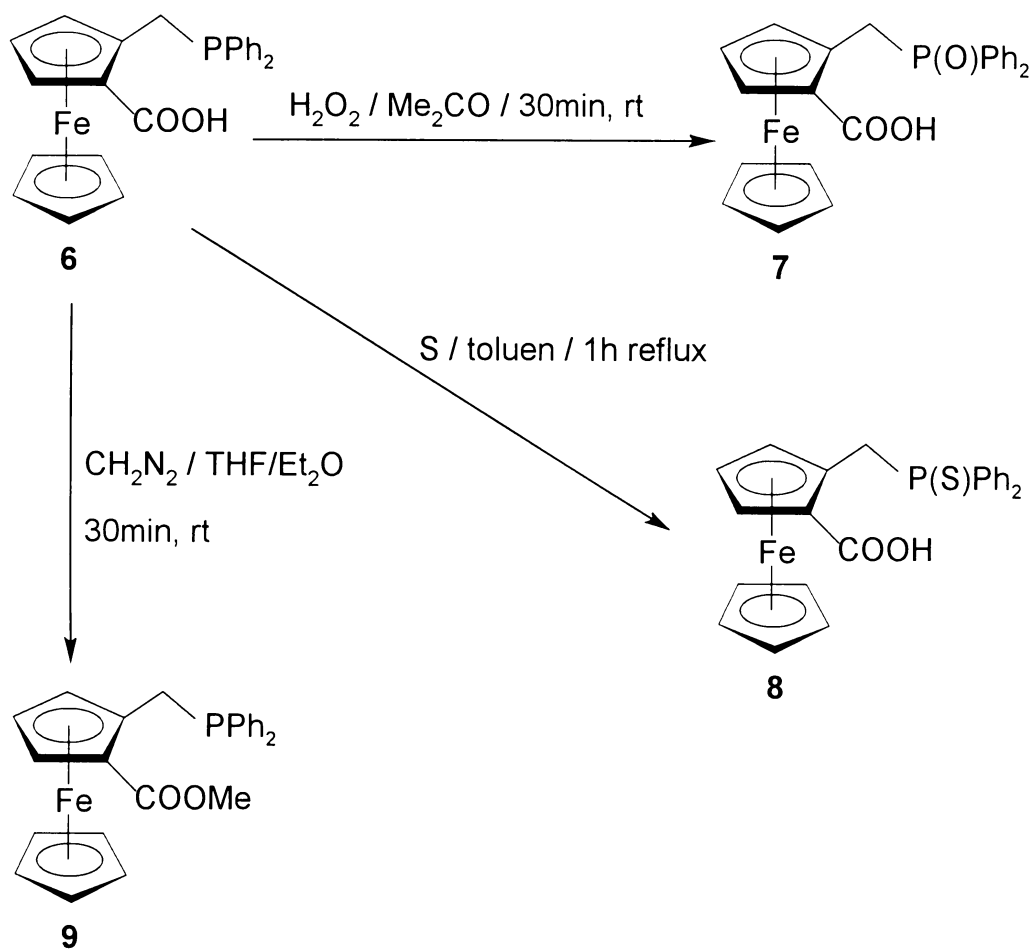
což naznačuje eliminaci atomu bromu za daných reakčních podmínek. Neúspěch postupu aplikovaného Tognim *et al.* na chirální 1-ferrocenylethylaminy¹⁴ lze zdůvodnit rozdílnou stabilitou karbokationtů, které jsou intermediáty v průběhu nukleofilní substituce. V našem případě jde o primární alkylový karbokation, narozdíl od sekundárního v případě publikovaných sloučenin. Bylo tedy třeba najít alternativní způsob zavedení fosfinové funkce.

Naštěstí byl takový způsob nalezen. Ve své disertační práci³⁸ jej popsal Šebesta pro příbuzné sloučeniny a jak se ukázalo, hodí se dobře i v diskutovaném případě. Postup (znázorněný ve schématu na obr. 9) spočívá v zavedení trimethylsilylové skupiny na hydroxyl v alkoholu **4** pomocí chlor(trimethyl)silanu. Za přítomnosti jodidu sodného v reakční směsi zřejmě dochází k nukleofilnímu nahrazení skupiny Me₃SiO- atomem jodu. Po rychle proběhnutí první části reakce se přidá difenylfosfin, který opět nukleofilně substituuje přítomnou skupinu (obě uvažované, Me₃SiO- i I-, patří mezi dobře odstupující skupiny). Reakce se provádí v acetonitrilu a druhá fáze po přidání difenylfosfinu probíhá při laboratorní teplotě, což je také důležitý faktor, vzhledem k dříve pozorovanému rozkladu látek při dlouhodobějším zahřívání.

Fosfin **5** byl tedy úspěšně připraven, problémy se ale objevily při jeho izolaci z reakční směsi. Použitý nadbytek difenylfosfinu se totiž při zpracovávání reakční směsi na vzduchu pomalu oxiduje na příslušný fosfinoxid, který se z roztoků postupně vylučuje jako bílá jemná sraženina, která komplikuje provedení chromatografie. Řešení spočívá v preadsorpci reakční směsi na silikagel (odpaření roztoku spolu s malým množstvím silikagelu do sucha a nanesení této sypké směsi na chromatografickou kolonu). Eluce málo polární soustavou rozpouštědel (hexan/diethylether v objemovém poměru 20:1) umožní oddělení nezreagovaného difenylfosfinu od produktu. Tímto způsobem byly dosaženy výtěžky fosfinu **5** až kolem 90% na výchozí bromid.

Konečným krokem syntetické cesty byla lithiace látky **5** *n*-butyllithiem v tetrahydrofuranu při nízké teplotě (-78°C), při níž dojde k náhradě atomu bromu atomem lithia. Lithiovaný meziprodukt byl bez izolace karboxylován oxidem uhličitým obvyklým způsobem (nalitím reakční směsi na drcený suchý led) a po chromatografii poskytl konečný produkt, tj. *rac*-2-[(difenylfosfino)methyl]ferrocenkarboxylovou kyselinu (**6**) ve výtěžcích přes 70%. Přestože lze předvídat nižší stabilitu připravovaných sloučenin, které v podstatě představují alkyl(diaryl)fosfiny, vůči oxidaci na fosforovém atomu než v případě diaryl(ferrocenyl)fosfinů, ukázalo se naštěstí, že jak předchozí bromderivát **5**, tak

kyselinu **6** je možno v pevném stavu dlouhodobě manipulovat a skladovat na vzduchu za běžných podmínek, aniž by docházelo k výraznější oxidaci fosfinové skupiny za vzniku příslušných fosfinoxidů. Menší množství těchto látek přesto byla izolována z reakčních směsí. Například v případě poslední uvedené reakce je třeba počítat s přítomností nejméně čtyř různých sloučenin ve zpracovávané reakční směsi – vedle produktu je to jeho příslušný fosfinoxid a dále [(difenyfosfino)methyl]ferrocen a odpovídající fosfinoxid (dvě poslední jmenované látky jsou produkty hydrolyzy lithiovaného reakčního intermediátu stopami vlhkosti během reakce).



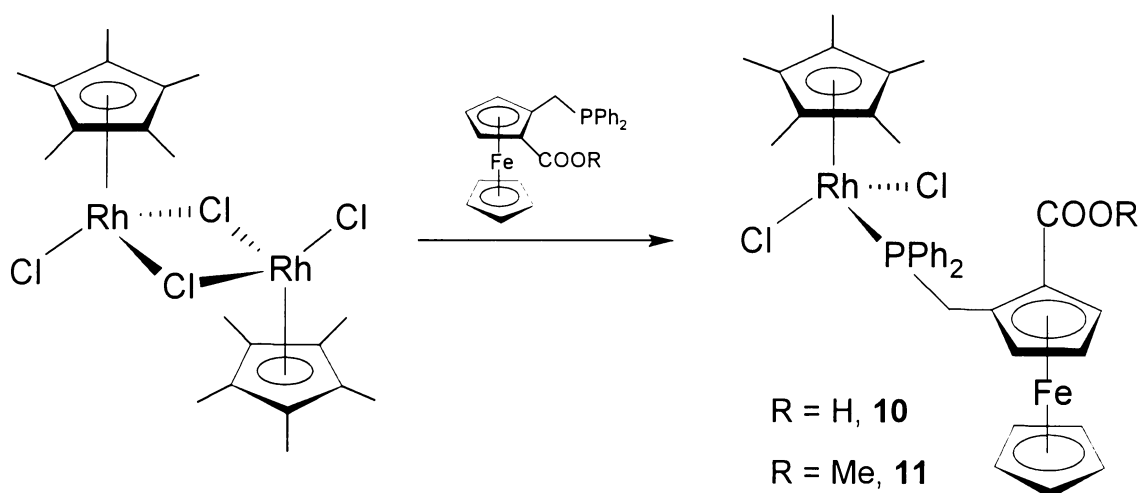
Obrázek 10 Reakční schéma přípravy derivátů ligandu **6**

Následně byly připraveny některé deriváty kyseliny **6** (obr. 10). Její oxidací vodným roztokem peroxidu vodíku vznikl fosfinoxid **7**. Reakce ovšem proběhla s poněkud nižším výtěžkem (51%), neboť část substrátu se během reakce rozložila. Získaný vzorek

fosfinoxidu byl dle NMR spekter identický se vzorkem izolovaným při přípravě výchozí kyseliny **6**. Refluxováním kyseliny **6** se sírou v toluenu poskytlo ve výtěžku 85% fosfinsulfid **8**, který z reakční směsi krystaloval po zahuštění a ochlazení roztoku. Reakcí kyseliny **6** s etherickým roztokem diazometanu vznikl methylester **9** ve výtěžcích přes 90% po chromatografii.

2.3 Koordinační sloučeniny s novými ligandy

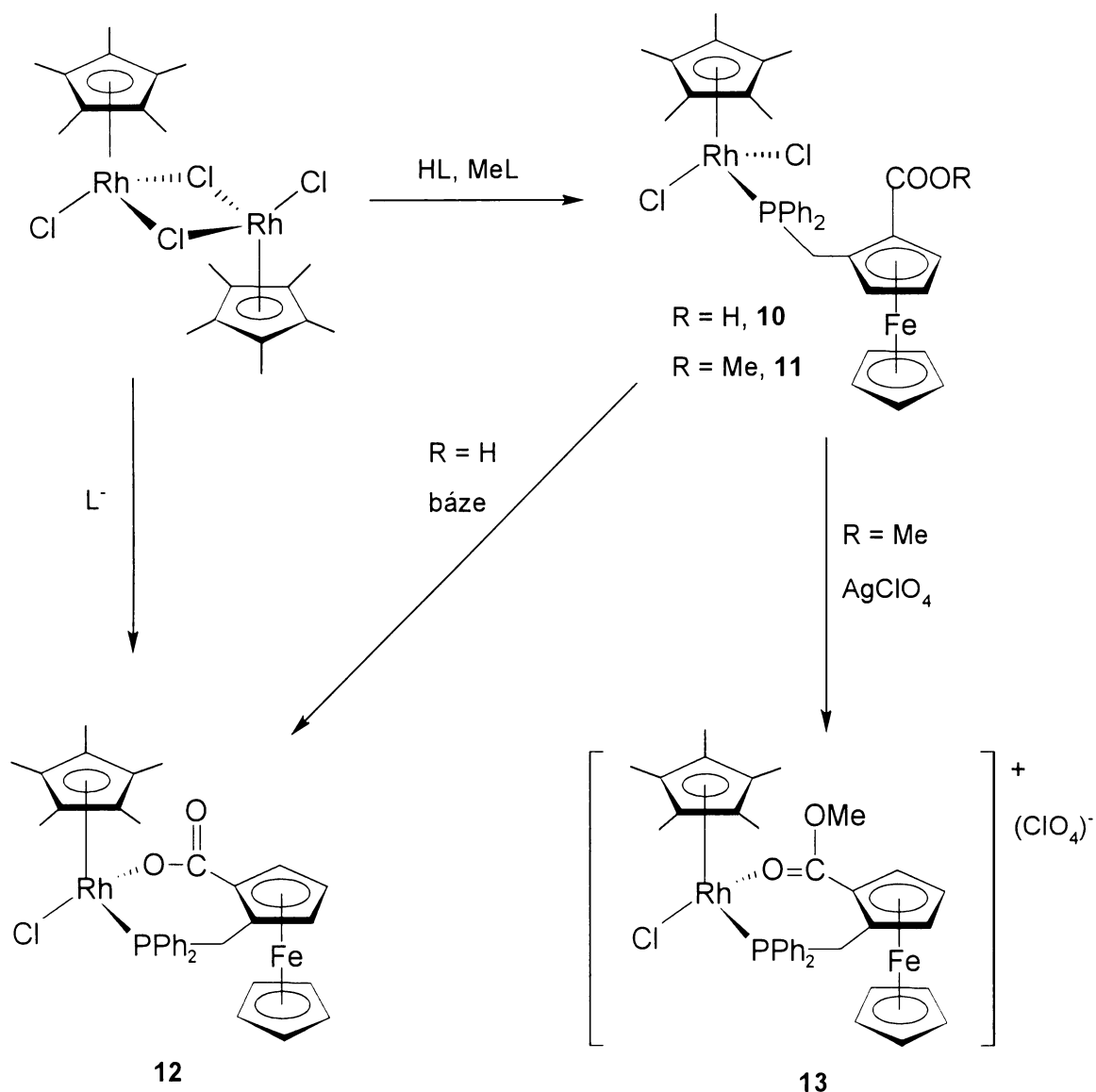
S cílem prozkoumat koordinační vlastnosti nově připravených ligandů, kyseliny **6** a jejího methylesteru **9**, bylo zamýšleno připravit komplexy s některým přechodným kovem, kde by nové ligandy vystupovaly v různých koordinačních modech. Jako centrální atom bylo nejprve zvoleno rhodium v oxidačním čísle III, konkrétním výchozím prekurzorem kovu byl dimerní komplex $[(\mu\text{-Cl})\text{RhCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)]_2$ (kde C_5Me_5 představuje pentamethylcyklopentadienyl). Prostým smísením roztoků ligandu (**6**, **9**) a dimerního prekurzoru ve stechiometrických množstvích (rhodium/ligand = 1:1) byly získány komplexy **10** a **11**, kde kyselina i ester vystupují jako monodentátní fosfinové ligandy (obr. 11). Struktury obou látek v pevné fázi potvrdila také rentgenostrukturní analýza.



Obrázek 11 Reakční schéma přípravy komplexů Rh^{III} s novými ligandy

Cílem rovněž bylo připravit komplexy, v nichž by se ligandy koordinovaly na centrální atom oběma donorovými atomy (obr. 12). V případě kyseliny **6** se mělo jednat o karboxylátový komplex **12**. První pokusy o jeho přípravu vycházely opět z dimerního komplexu $[(\mu\text{-Cl})\text{RhCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)]_2$, který by měl reagovat se solí kyseliny **6** připravenou *in situ* působením terciárního butoxidu draselného jako báze. Poté, co byl jako produkt takto provedené reakce izolován komplex **10** s monodentátně vázaným ligandem,

byla později použita k deprotonizaci kyseliny silnější báze (*n*-butyllithium). V reakční směsi byla prostřednictvím ^1H a $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spektroskopie zjištěna přítomnost dvou



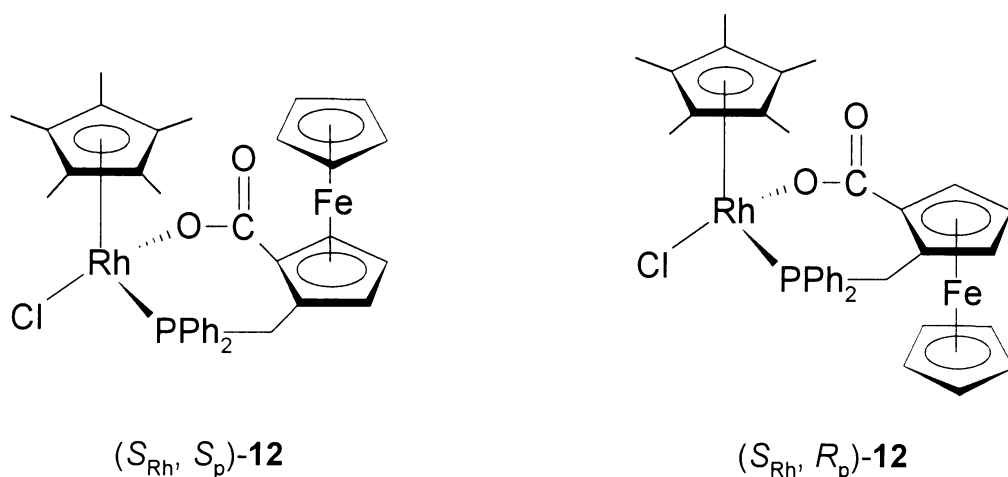
Obrázek 12 Reakční schéma pokusů o přípravu chelátových komplexů (HL = 6, MeL = 9)

hlavních produktů – komplexu **10** a látky, která svým spektrem odpovídala komplexu **12** s chelátově vázaným ligandem (v molárním poměru asi 1:1). Zajímavé je, že v principu vznikají různé stereoisomery látky **12**, v níž jsou přítomny dva prvky chiralitativy – rovina cyklopentadienylového kruhu na ligandu a chirální centrum na atomu rhodia. Vzhledem k tomu, že k reakci byla použita racemická směs ligandu a vzniklý komplex může vykazovat (*R*) nebo (*S*) konfiguraci na atomu rhodia, vznikají dva páry enantiomerů,

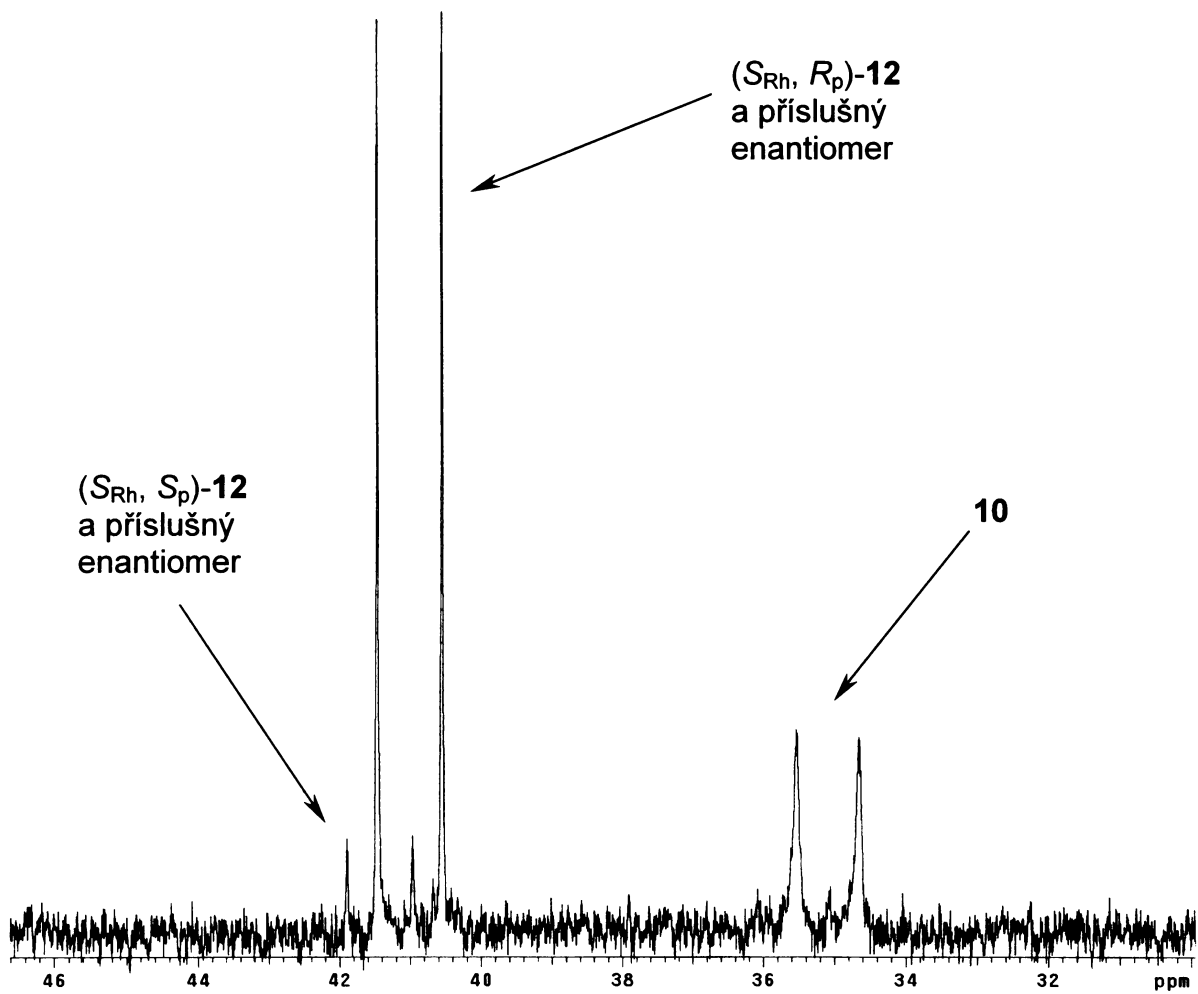
navzájem diastereoizomerů. Diastereoizomery poskytují různá NMR spektra a lze tak jejich přítomnost, narozdíl od enantiomerů, touto metodou pozorovat. Ve skutečnosti opravdu byly pozorovány signály, které mohou odpovídat těmto diastereoizomerům, přičemž poměr jejich zastoupení ve směsi byl asi 9:1. Tuto skutečnost lze vysvětlit jejich odlišným sterickým uspořádáním, které preferuje vznik jedné z dvojic enantiomerů (viz obr. 13).

Následně byla reakce modifikována a působení báze byl podroben předem připravený komplex **10**. Dle NMR spekter (viz. obr. 14) ale vznikla opět směs výše uvedených produktů, poměr **12/10** byl při takto provedené reakci zhruba stejný. Bohužel se však nepodařilo oddělit oba komplexy ani chromatograficky ani krystalizací. Zdá se, že komplex **12** velmi snadno opět přechází na **10** disociací a opětovnou protonizací karboxylové skupiny a to možná např. i v průběhu chromatografie (stopy HCl v chlorovaných rozpouštědlech atd.).

V případě komplexu **13**, kde měl methylester **9** figurovat jako neutrální *O,P*-chelát, skončily pokusy o jeho přípravu také neúspěchem. Na připravený komplex **11** se působilo stříbrnou solí, která měla eliminovat chloridový ion z koordinační sféry rhodia, ovšem z reakční směsi byl vždy izolován pouze výchozí komplex a směs dle NMR neobsahovala žádné identifikovatelné stopy požadované látky.

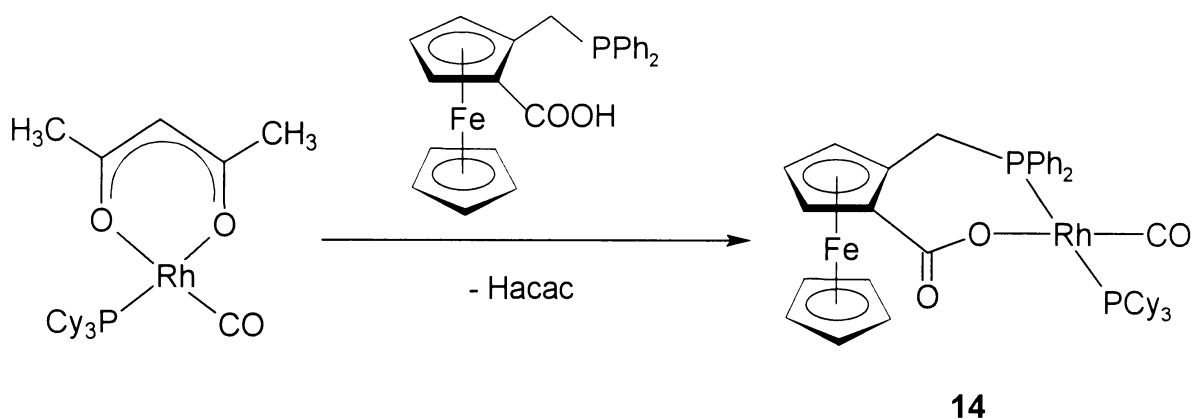


Obrázek 13 Dvě diastereoizomerní konfigurace komplexu **12**



Obrázek 14 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spektrum směsi produktů deprotonizace komplexu 10.

Chelátové koordinace ligandu bylo dosaženo v komplexu **14**. Jedná se o čtvercově planární komplex jednomocného rhodia, který byl připraven jednoduchou acidobazickou reakcí výchozího komplexu $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})(\text{PCy}_3)]$ s fosfinkarboxylovou kyselinou **6** (viz. obr. 15). Analogické komplexy, připravené stejným způsobem, byly již dříve popsány pro (difenylofosfino)octovou kyselinu³⁹ a Hdpf.²⁴

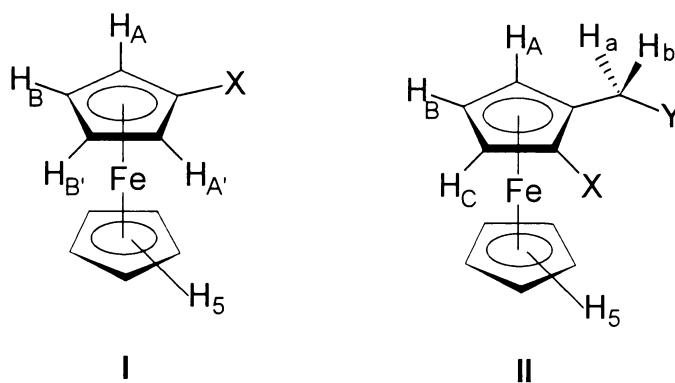


Obrázek 15 Reakční schéma přípravy komplexu **14**.

2.4 Spektra NMR

Spektra nukleární magnetické rezonance jsou vhodným nástrojem ke zjišťování identity a čistoty připravovaných látek a ke stejnému účelu byla využívána i v této práci. Výhodou je, že zde diskutované jednoduché deriváty ferrocenu poskytují přehledná NMR spektra, z nichž lze dedukovat strukturu molekul v roztoku. Podrobnosti o měření a kompletní získaná experimentální data pro připravené sloučeniny jsou uvedena v kapitole 3.

Nesubstituovaný ferrocen se v ^1H i v $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ spektrech projevuje jediným neštěpeným signálem, neboť všechny vodíkové i uhlíkové atomy v jeho molekule jsou chemicky i magneticky ekvivalentní. Monosubstituované deriváty ferrocenu se v protonových spektrech vyznačují přítomností singletu příslušejícího pěti vodíkům nesubstituovaného cyklopentadienylového kruhu a dále dvou multipletů odpovídajících dvěma dvojicím magneticky neekvivalentních vodíkových atomů na substituovaném Cp kruhu (v polohách 2 a 5 resp. 3 a 4, viz. obr. 16, případ I), jejichž spiny vzájemně interagují (tvoří spinový systém AA'BB'). Příkladem může být spektrum aminu **1**. Mimo to je samozřejmě třeba počítat s přítomností signálů substituentů. V případě látky **1** lze pozorovat singlet šesti vodíků ekvivalentních methylových skupin na dusíku a dále singlet dvou vodíků methylenové skupiny.



Obrázek 16

Deriváty 1,2-disubstituované s různými substituenty se vedle výše zmíněného singletu nesubstituovaného cyklopentadienyly projeví přítomností tří multipletů systému ABC neekvivalentních vodíků na substituovaném kruhu (viz. obr. 16, případ II). Tento

motiv byl pozorován ve spektrech všech připravených disubstituovaných derivátů, přičemž v závislosti na připojených substituentech se mění chemické posuny uvedených signálů.

Dále je možné pozorovat vliv přítomnosti planární chiralit v molekule zkoumaných látek. Způsob jejich přípravy vedl k racemické směsi enantiomerů, které nemohou být v NMR spektrech rozlišeny – jejich spektra jsou identická. Ovšem sama přítomnost chiralit odstraňuje ekvivalenci některých atomů, protože je příčinou jejich rozdílného chemického okolí. Tyto atomy se nazývají diastereotopické a lze je ve spektru rozlišit. V případě diskutovaných molekul se jedná především o dva vodíky methylenové skupiny (obr. 16, případ II, vodíky H_a a H_b), které v disubstituovaných derivátech poskytují dva dublety (vzájemně interagují s geminální interakční konstantou o typické hodnotě $^2J_{HH} \approx 12-15$ Hz).

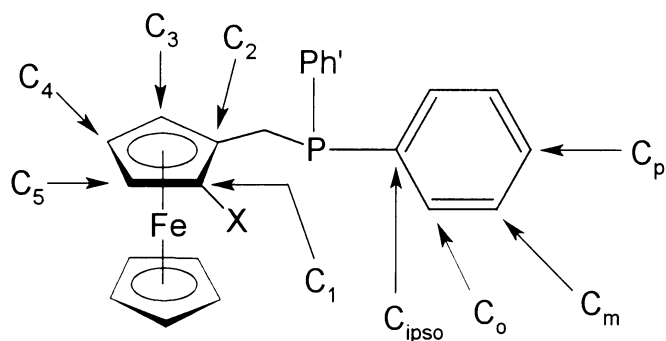
Projevy funkčních skupin v sérii připravovaných derivátů umožňují jejich snadnou identifikaci v protonových spektrech. U aminu **2** se jedná, stejně jako v případě výchozí látky **1**, o singlet methylů dimethylaminové skupiny. V případě acetátu **3** jde o singlet methylové skupiny v acetylů. Pro tuto látku je také charakteristická vysoká hodnota posunu signálů methylenové skupiny ($\delta_H \sim 5.0$ ppm), způsobená přítomností sousední elektronakceptorové skupiny. Proton hydroxylové skupiny v alkoholu **4** podléhá výměnným reakcím, což se projevuje jeho rozšířeným signálem.

Po zavedení difenylfosfinové skupiny do molekuly se v protonových spektrech objeví signály fenylových vodíků přibližně v oblasti δ_H 7.2-8.0 ppm. Přítomnost fosforového atomu se navíc projeví štěpením některých signálů v protonových i standardních ^1H -dekaplovaných uhlíkových spektrech. Typicky se to týká vodíků sousední methylenové skupiny. Očekávané dublety dubletů ovšem nebyly pozorovány ve všech případech. Například u fosfinu **5** se žádná interakce s fosforovým atomem neprojevuje a signály methylenových vodíků mají podobu dubletů. V kyselině **6** a jejím methylesteru **9** lze pozorovat štěpení vždy jen jednoho z těchto dubletů s velmi malou interakční konstantou $^2J_{PH} = 1.3$ resp. 1.5 Hz. Vysvětlení tohoto jevu spočívá v existenci závislosti geminální interakční konstanty fosfor-vodík na dihedralním úhlu $:-\text{P}-\text{C}-\text{H}$.⁴⁰ Tato závislost je obdobou korelace vicinální interakční konstanty $^3J_{HH}$ a dihedralního úhlu H-C-C-H, kterou popisuje Karplusova rovnice. Pro určitá geometrická uspořádání interakční konstanta dosahuje nulových hodnot, což je zřejmě i případ zkoumaných látek. Naproti tomu u fosfinoxidu, fosfinsulfidu a komplexů s koordinovaným fosforem byla pozorována velikost $^2J_{PH}$ v rozmezí 7-15 Hz. Zde je třeba také počítat s elektronickými vlivy

substituentů na fosforu, konkrétně vlivy konjugace, které rovněž ovlivňují hodnoty této konstanty.

Podobně lze se změnou oxidačního stavu fosforu, resp. jeho koordinace, pozorovat změny interakčních konstant fosfor-uhlík v uhlíkových spektrech. Například přímá interakční konstanta $^1J_{PC}$ má ve sloučeninách **5**, **6** a **9** hodnotu přibližně 15 Hz, zatímco ve sloučeninách s pětimocným fosforem tato hodnota výrazně stoupá, pro fosfinsulfid **8** činí 49 Hz a pro fosfinoxid **7** dokonce 67 Hz. Naproti tomu hodnoty geminálních a vicinálních interakčních konstant fosforu s uhlíky C_1 , C_2 a C_3 substituovaného cyklopentadienylového kruhu (viz. obr. 17) se při uvedené změně oxidačního stavu fosforu sniží.

V oblasti signálů aromatických uhlíků lze dobře pozorovat diastereotopický charakter fenylových substituentů: ve spektru jsou přítomny dvojice signálů *ipso*-, *ortho*-, *meta*- i *para*- uhlíků (viz. obr. 17). Interakce jednotlivých typů uhlíkových atomů s fosforem se rovněž, jako ve výše zmíněných případech, mění v závislosti na jeho oxidačním stavu či koordinaci. U sloučenin **7**, **8**, **10**, **11** a **14** tak dochází k výraznému zvýšení přímé interakční konstanty P- C_{ipso} (nejmarkantněji u fosfinsulfidu **8**), snížení geminální konstanty pro uhlík v *ortho*-poloze a zvýšení vicinální konstanty uhlíku v *meta*-poloze. Navíc se objevuje interakce fosforu s *para*-uhlíkem přes čtyři vazby s interakční konstantou $^4J_{PC} \approx 2-3$ Hz.



Obrázek 17

Přítomnost karboxylové skupiny v molekule byla potvrzena existencí charakteristického signálu karboxylového uhlíku v $^{13}C\{^1H\}$ spektrech. V sérii derivátů a komplexních sloučenin lze pozorovat vliv změn na fosforovém atomu, resp. na vlastní karboxylové skupině, na chemický posun karboxylového uhlíku (tab. 1). Jak je patrné, největší změnu vyvolá transformace karboxylu na ester, kdy se posun sníží zhruba o 6 ppm. Méně výrazný efekt vyvolává koordinace karboxylové skupiny (komplex **14**).

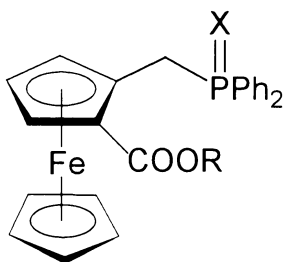
Stejnou tendenci, tedy snížení posunu oproti výchozímu fosfinu, v menší míře vykazují i deriváty s pětimocným, resp. koordinovaným fosforem. Lze říci, že čím silnější elektronakceptor je vázán na fosforu, tím nižší je hodnota posunu karboxylového uhlíku. Srovnání s příbuznými sloučeninami (uvedenými rovněž v tabulce 1) ukazuje, že vliv transformací fosfinové skupiny je větší v případě, kdy je přímo vázána na ferrocenové jádro. Ve spektrech ^1H nebyl příslušný signál karboxylového protonu nalezen, což lze vysvětlit jeho rychlou chemickou výměnou za deuterium z rozpouštědla, mající za následek enormní rozšíření signálu.

Tabulka 1 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR, -COOR

R, X	kód	δ/ppm
H, -	6	178.7
H, O	7	175.2
H, S	8	177.5
Me, -	9	172.6
H, [Rh] [*]	10	176.1
Me, [Rh] [*]	11	171.7
Rh, Rh	14	175.3

látka	δ/ppm
Hpfc ²⁷	177.1
HpfcO ²⁷	170.3
Hdpf ²¹	177.2
Hpfa ³⁰	176.2
HpfaO ³⁰	170.8
HpfaS ³⁰	174.1
Mepfa ³⁰	171.3

* [Rh] = $\text{RhCl}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)$, Rh = $\text{Rh}(\text{CO})(\text{PCy}_3)$



Deriváty obsahující difenylfosfinovou skupinu byly zkoumány také s využitím $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spektroskopie. Chemický posun signálu jediného fosforového atomu je dobrým indikátorem jeho oxidačního stavu a vazebných poměrů. Zatímco pro trojmocný fosfor fosfinové skupiny byly pozorovány posuny v záporných hodnotách, pětímocný fosfor ve fosfinoxidu, fosfinsulfidu, resp. koordinovaný fosfor v komplexních sloučeninách vykazuje posuny v hodnotách kladných (viz tab. 2). Kyselina a její methylester se ve fosforovém spektru prakticky neliší; derivatizace karboxylové skupiny nemá na vzdálený atom fosforu vliv. Pro srovnání jsou v tabulce uvedeny i některé příbuzné sloučeniny. Je patrné, že pouze na základě charakteristických hodnot posunů lze snadno odlišit deriváty v řadě fosfin, fosfinoxid, fosfinsulfid. Srovnání posunů v řadě fosfinů ukazuje, že ferrocenyl je silnější elektrondonor než alkylový zbytek, protože posuny v látkách s fosfinovou skupinou přímo vázanou na ferrocenové jádro nabývají nižších hodnot než ve sloučeninách popsanych v této práci. Viditelný vliv na fosforový posun má také přítomnost karboxylové funkční skupiny s elektronakceptorovými vlastnostmi na ferrocenovém jádře. Lze to pozorovat na zvýšení hodnoty posunu při srovnání látek **5** a **6** a také např. Hpfa a Hpfc.

Tabulka 2 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR, $-P(\text{X})\text{Ph}_2$

látka	δ ppm	látka	δ ppm
5	-13.7	HpfaS ³⁰	42.3
6	-10.1	Mepfa ³⁰	-22.9
7	32.2	Hpfc ²⁷	-17.4
8	42.4	HpfcO ²⁷	38.3
9	-10.1	Hdpf ²¹	-17.6
10	35.1	HdpfO ²¹	32.9
11	35.0	Medpf ²¹	-17.4
14	32.8	FcCH ₂ PPh ₂ ⁴¹	-11.8
Hpfa ³⁰	-22.5	FcCH ₂ P(O)Ph ₂ ⁴¹	29.0
HpfaO ³⁰	37.1		

Interpretace NMR spekter komplexů, v nichž vystupují připravené deriváty jako ligandy, musí zahrnovat ještě jeden aspekt, kterým je přítomnost rhodia. Atomové jádro izotopu 103 tohoto přechodného kovu má spin $\frac{1}{2}$ a přírodní zastoupení 100%, což je pro NMR spektroskopii velmi výhodné.⁴² Interakci rhodia s měřenými jádry lze pozorovat v protonových spektrech, kde je signál methylů η^5 -pentamethylcyklopentadienyly

rozštěpen na dublet s interakční konstantou ${}^3J_{\text{RhH}} \approx 3.5$ Hz. V uhlíkových spektrech se projevuje přímá interakce Rh-C na uhlíky koordinovaného cyklu C_5Me_5 a také interakce přes dvě vazby na uhlíky methylových skupin. U komplexu **14** bylo pozorováno štěpení signálu koordinovaného oxidu uhelnatého (${}^1J_{\text{RhC}} = 72$ Hz). Nejvýznamnější je ale přímá interakce Rh-P, pozorovaná ve fosforovém spektru s interakční konstantou kolem 140 Hz v případě komplexů Rh^{III} a 128 Hz pro komplex Rh^{I} . V případě komplexu **14** navíc, díky přítomnosti dvou atomů fosforu, přistupuje interakce P-P s interakční konstantou ${}^2J_{\text{PP}} = 322$ Hz.

2.5 Hmotnostní spektra

Hmotnostní spektra byla pořízena metodou EI MS. Ionizace molekul zkoumané látky proběhla nárazem elektronu a detekován byl vznikající proud kladně nabitých částic. Ve všech případech byl pozorován vznik molekulárního kationtu-radikálu $M^{+\bullet}$ s odpovídajícím m/z (relativní molekulová hmotnost/náboj), který potvrzuje identitu dané látky. Kompletní experimentální údaje, včetně výčtu všech pozorovaných iontů s relativním zastoupením nad 10% a dalších důležitých interpretovaných fragmentů, jsou uvedeny v kapitole 3.

Fragmentační procesy zkoumaných látek vykazují některé společné znaky, které jsou charakteristické pro deriváty ferrocenu.⁴³ Jedná se především o štěpení vazeb železo-cyklopentadienylový kruh, kdy dochází k odštěpení substituovaného a posléze i nesubstituovaného kruhu. Ve všech hmotnostních spektrech se tak objevují ionty $[C_5H_5Fe]^+$ (m/z 121) a Fe^+ (m/z 56), přestože v některých případech je jejich relativní zastoupení poměrně nízké. Další fragmentace se odehrávají na substituentech, přičemž i zde lze vysledovat některé společné rysy.

Přítomnost atomu bromu ve sloučeninách **3**, **4** a **5** se projevuje charakteristickou distribucí izotopomerních fragmentů, které brom obsahují. Vzhledem k přírodnímu zastoupení obou izotopů (50.69% ⁷⁹Br, 49.31% ⁸¹Br) se objevují dvě linie s rozdílem dvou jednotek m/z s příslušným poměrem relativního zastoupení.

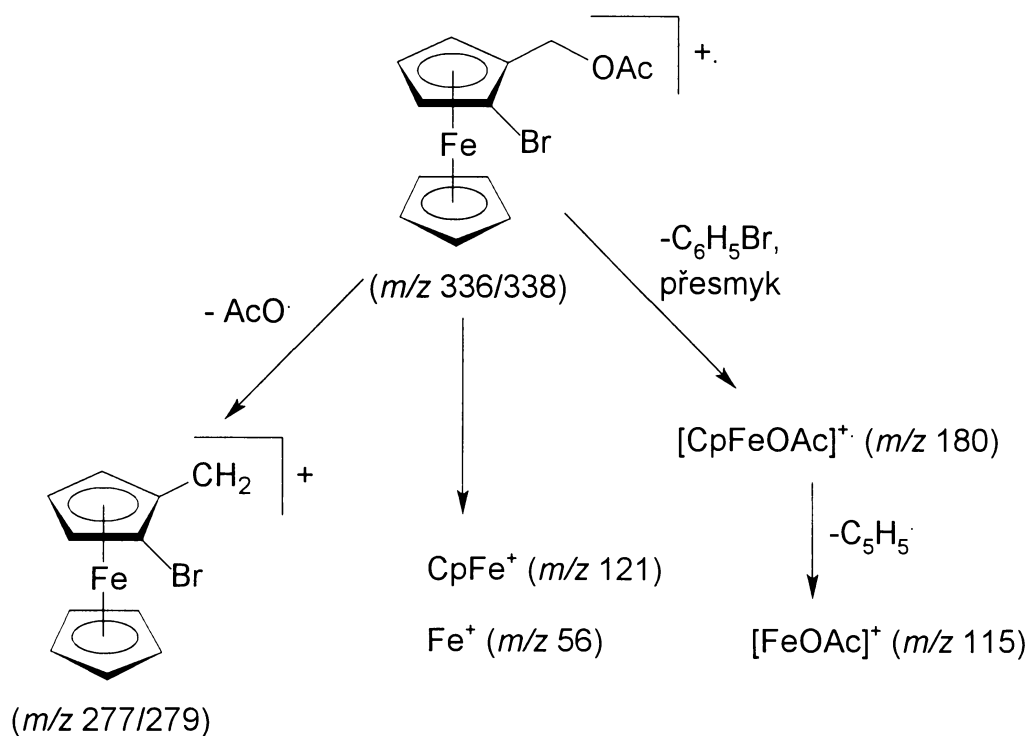
Hlavní fragmentace pozorované v hmotnostním spektru acetátu **3** jsou naznačeny na obrázku 18. Vedle molekulárního kationtu-radikálu $M^{+\bullet}$ a výše zmíněných produktů štěpení ferrocenového jádra je významný ion s m/z 277/279, který vzniká odštěpením acetátového radikálu. Dalším významným procesem je přenos esterové skupiny na železo za současného odštěpení substituovaného cyklopentadienylového kruhu. Vzniká takto ion s m/z 180, který představuje ve spektru hlavní iontový druh. Tato částice následnou eliminací cyklopentadienylového radikálu poskytuje ion $[FeOAc]^+$ s m/z 115. Podobné přenosy kyslíkatých zbytků na železo byly pro deriváty ferrocenu popsány.^{43, 44} Charakteristickým pozůstatkem acetylu je fragment $[CH_3CO]^+$ o m/z 43.

U alkoholu **4** (viz. obr. 19) dochází k odštěpení bromového radikálu z $M^{+\bullet}$ za vzniku iontu s m/z 215, který dále odštěpuje substituovaný Cp kruh za současného přenosu hydroxylové skupiny na železo. Jedná se o analogický případ jako u acetátu, výsledný ion

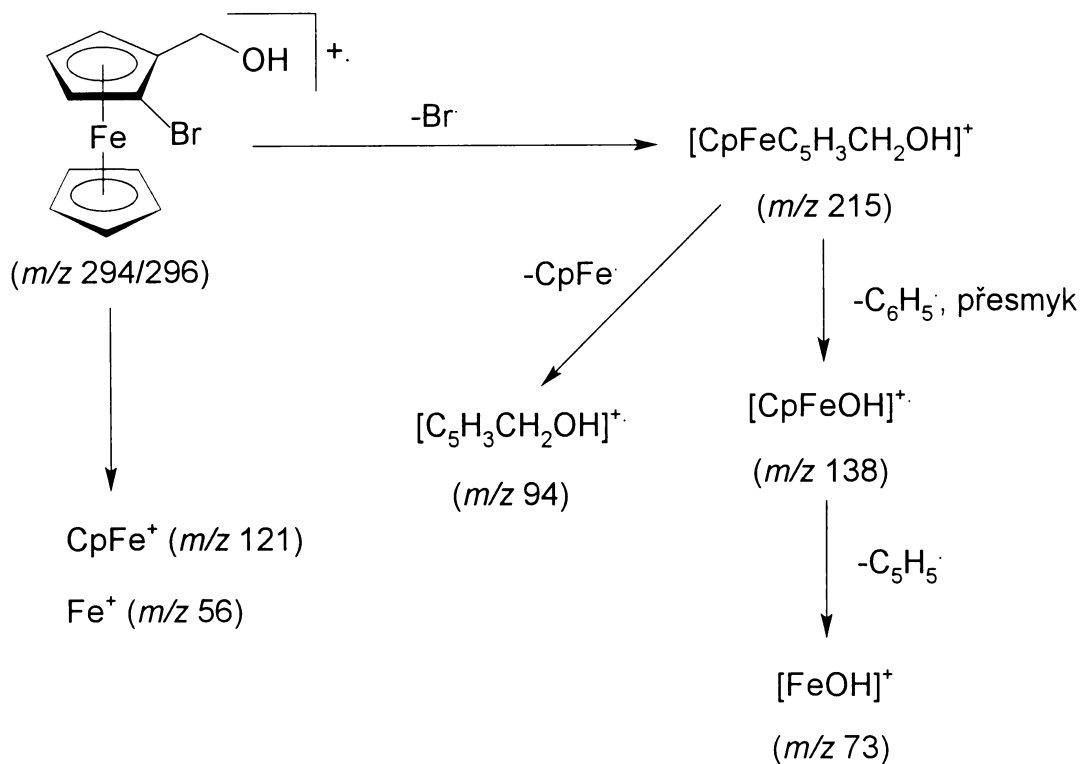
$[\text{CpFeOH}]^{2+}$ s m/z 138 je hlavním iontovým druhem. Fragment $[\text{FeOH}]^+$ (m/z 73) z něj vzniká odštěpením cyklopentadienylového radikálu. Další možností fragmentace iontu m/z 215 je odštěpení fragmentu CpFe^\bullet za vzniku pozorované částice s m/z 94.

Fragmentační procesy fosfinu **5** (viz. obr. 20) ovlivňuje přítomnost difenylfosfinové skupiny. Jejím charakteristickým projevem je ion s m/z 183, který odpovídá kationtu 9-fosfafluorenu $[\text{C}_{12}\text{H}_8\text{P}]^+$, který vzniká odštěpením nestabilního kationtu PPh_2^+ a z něj následnou eliminací molekuly vodíku.⁴⁵ Pozůstatkem eliminace radikálu $\bullet\text{PPh}_2$ je ion s m/z 277/279, představující ve spektru nejhojněji zastoupený fragment. Z molekulárního radikálu M^\bullet se však mohou odštěpovat i jiné částice, jako je tomu v případě vzniku iontu s m/z 306, který vzniká současnou eliminací atomu bromu a fenylového kruhu z difenylfosfinové skupiny. Obtížnější je interpretace přítomných iontů při m/z 197 a 141, první odpovídá složení $[\text{FeC}_{11}\text{H}_9]$ a druhý $[\text{C}_{11}\text{H}_9]$. Mohlo by se jednat o produkty přenosu fenylového zbytku na cyklopentadienyl, ve druhém případě po ztrátě železa.

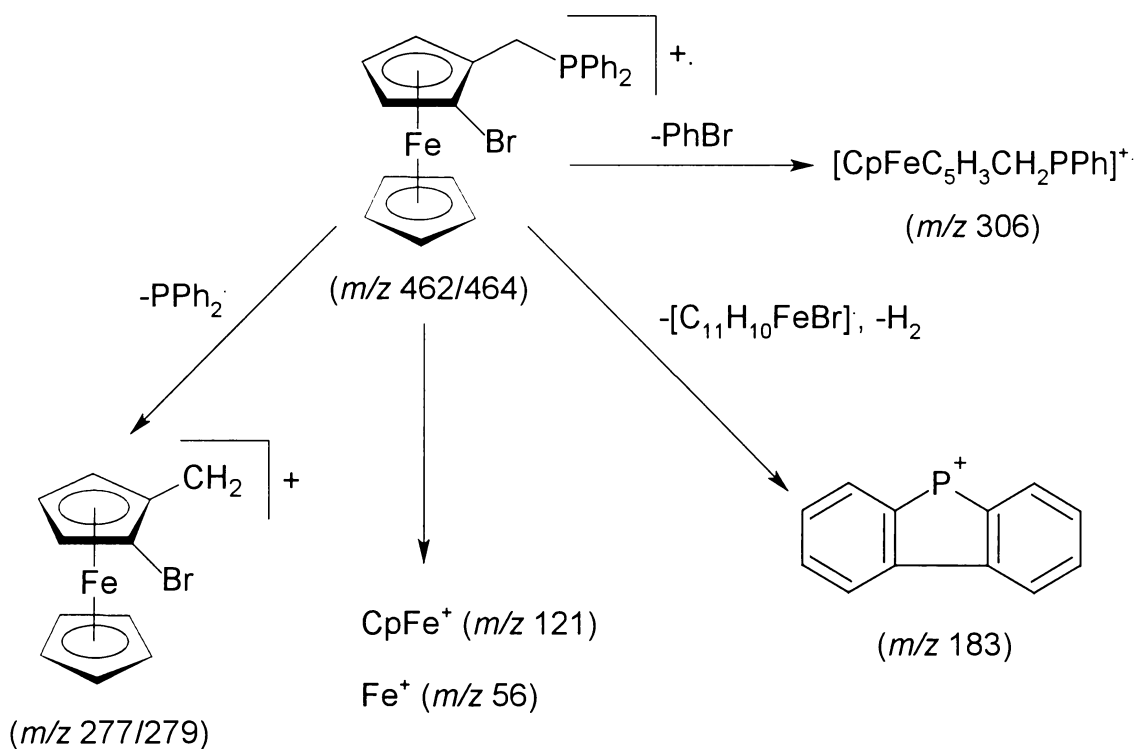
Pro kyselinu **6** (viz. obr. 21) je typická dekarboxylace, případné produkty přenosu kyslíkatých skupin na železo v tomto případě pozorovány nebyly. Eliminace CO_2 a C_6H_6 z M^\bullet vede k ion-radikálu o m/z 306. Vznik pozorovaného iontu s m/z 257, který ve



Obrázek 18 Fragmentační schéma *rac*-(2-bromferrocenyl)methyl-acetátu (**3**).

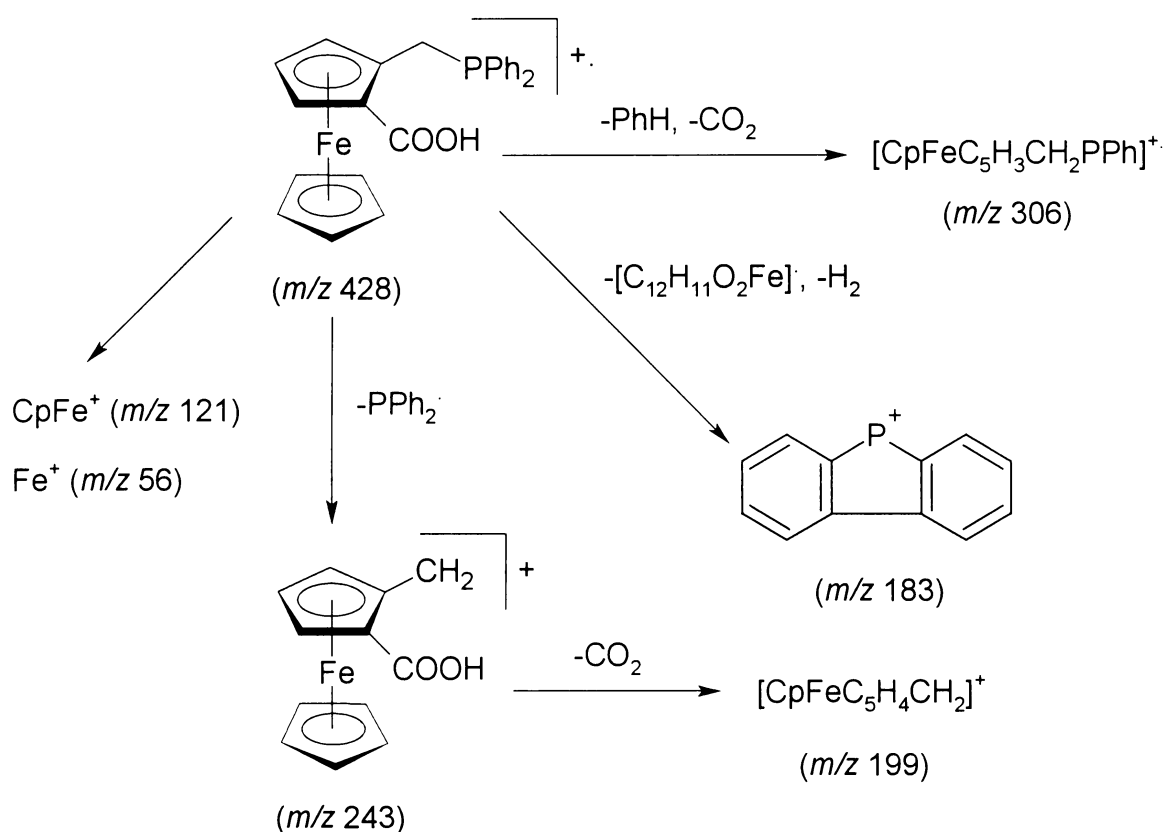


Obrázek 19 Fragmentační schéma *rac*-(2-bromferrocenyl)methanolu (4).



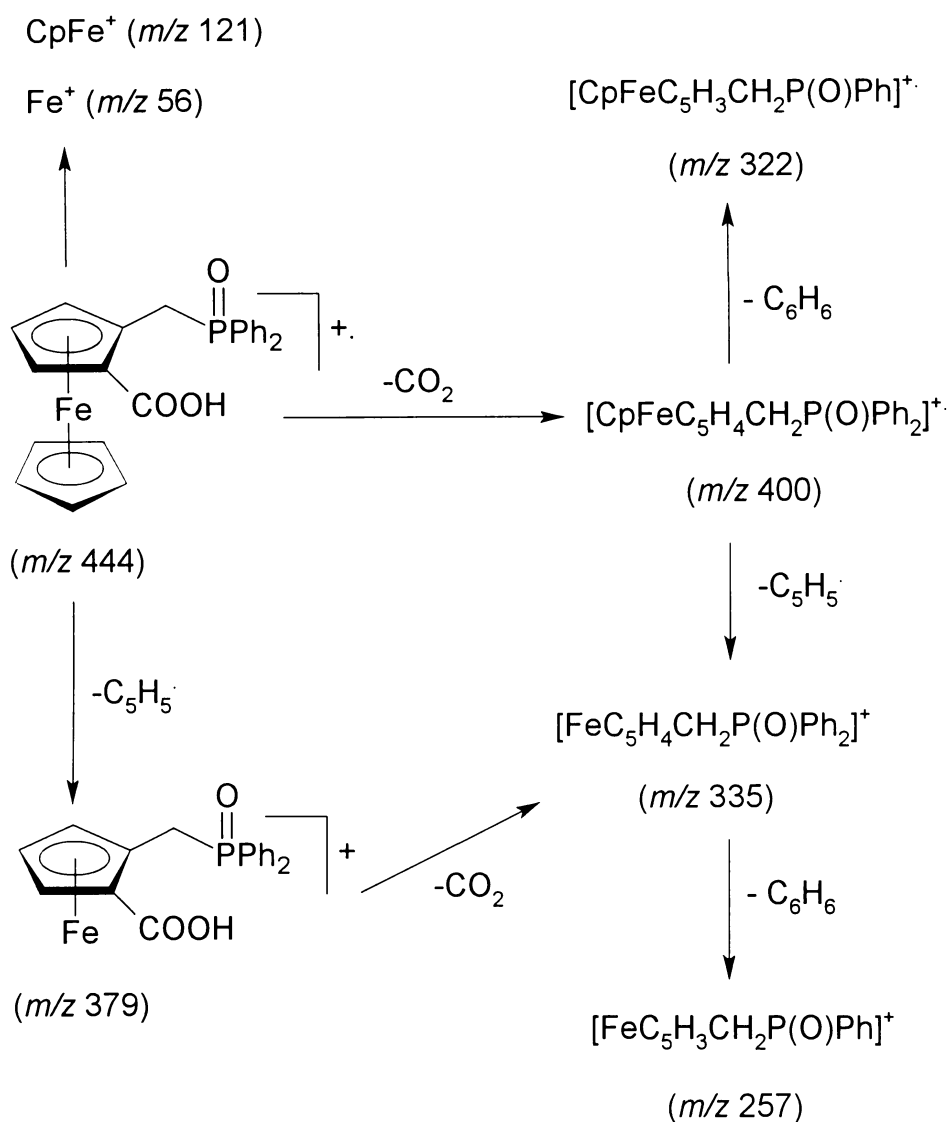
Obrázek 20 Fragmentační schéma *rac*-1-brom-2-[(difenylfosfino)methyl]ferrocenu (5).

schematu není zobrazen, by mohlo vysvětlit současné odštěpení C_6H_6 a radikálu $CpCO^\bullet$, přičemž lze uvažovat přenos atomu kyslíku na fosfor, což je vzhledem ke vzájemné afinitě těchto prvků pravděpodobné.^{43b} Ve spektru je podle očekávání přítomen i kation 9-fosfafluorenu a související ion, vzniklý odštěpením radikálu *PPh_2 z M^+ , podobně jako u předchozí sloučeniny, tentokrát s m/z 243. Eliminací CO_2 z něho vzniká ion $[CpFeC_5H_4CH_2]^+$ s m/z 199. Významně zastoupeným iontem je m/z 105, který představuje nejpravděpodobněji částici $[C_6H_5CO]^+$.



Obrázek 21 Fragmentační schéma *rac*-2-[(difenylfosfino)methyl]ferrocenkarboxylové kyseliny (6).

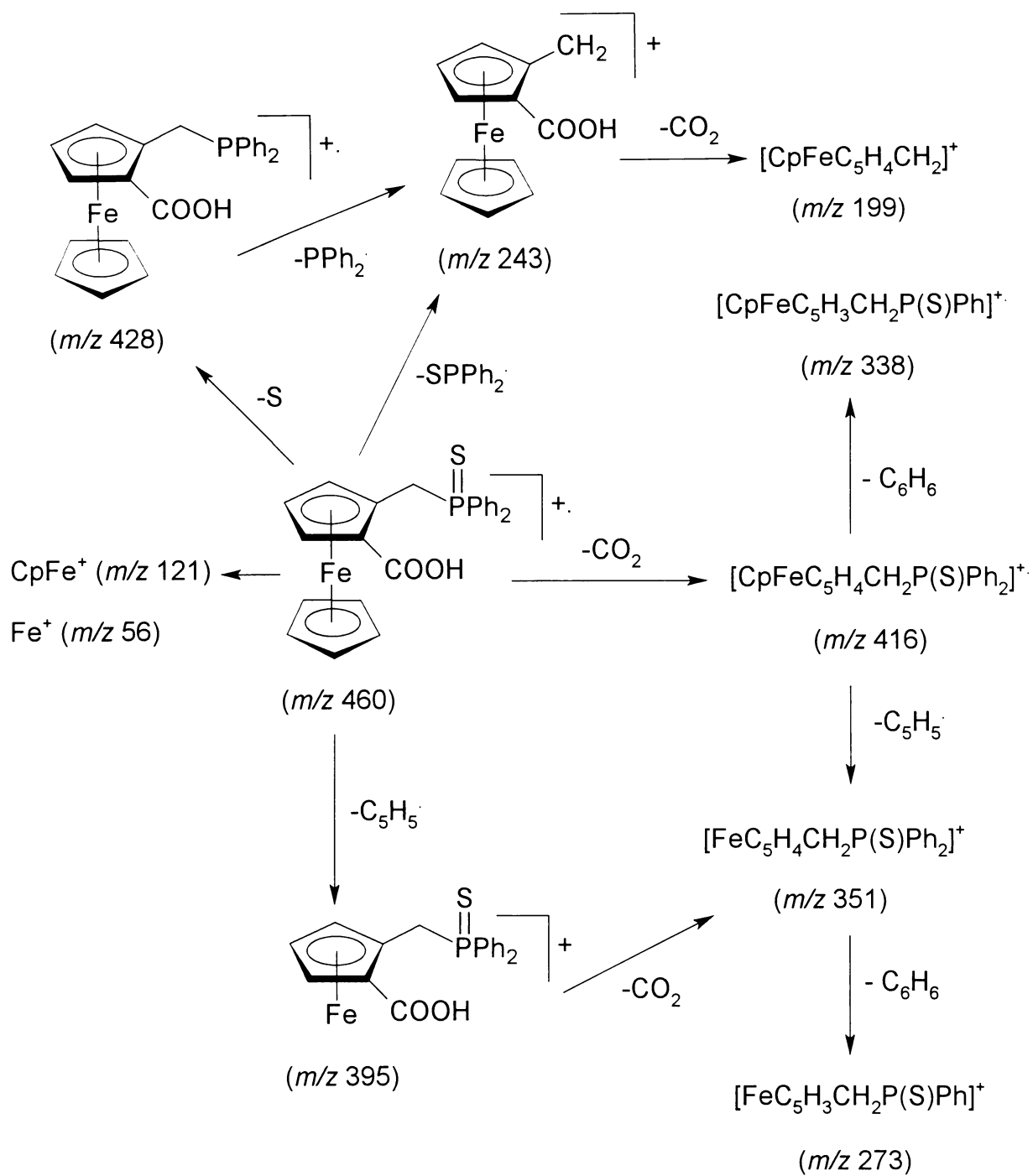
Fragmentace fosfinoxidu 7 (viz. obr. 22) se odlišuje od výše uvedených fosfinů zvláště s ohledem na přítomnost kyslíkového atomu, vázaného pevně na fosfor. Přesto i v tomto případě byl pozorován kation 9-fosfafluorenu, jeho zastoupení je ovšem nižší. Difenylfosforylová skupina se odštěpuje jako kation $[Ph_2PO]^+$ s pozorovaným m/z 201. Další procesy jsou již obdobné jako u sloučeniny 6. Dochází k eliminaci CO_2 , C_6H_6 , Cp^\bullet ; různé kombinace těchto dějů a výsledné částice jsou znázorněny ve schématu. Obecně lze



Obrázek 22 Fragmentační schéma *rac*-2-[(difenylfosforyl)methyl]ferrocenkarboxylové kyseliny (7).

na základě relativních zastoupení jednotlivých pozorovaných iontů vyvodit, že odštěpení difenylfosforylové skupiny je mnohem méně pravděpodobné než skupiny difenylfosfinové u odpovídajících fosfinů. Významné zastoupení dále mají ionty $m/z 105$, $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}]^+$ a 77 , $[\text{C}_6\text{H}_5]^+$.

Fosfinsulfid **8** (viz. obr. 23) se vyznačuje na rozdíl od předchozího fosfinoxidu nižší stabilitou thiofosforylové skupiny vůči fragmentacím. Jednak byl pozorován produkt desulfurace s $m/z 428$, jednak také významně zastoupený ion $m/z 243$, známý ze spektra

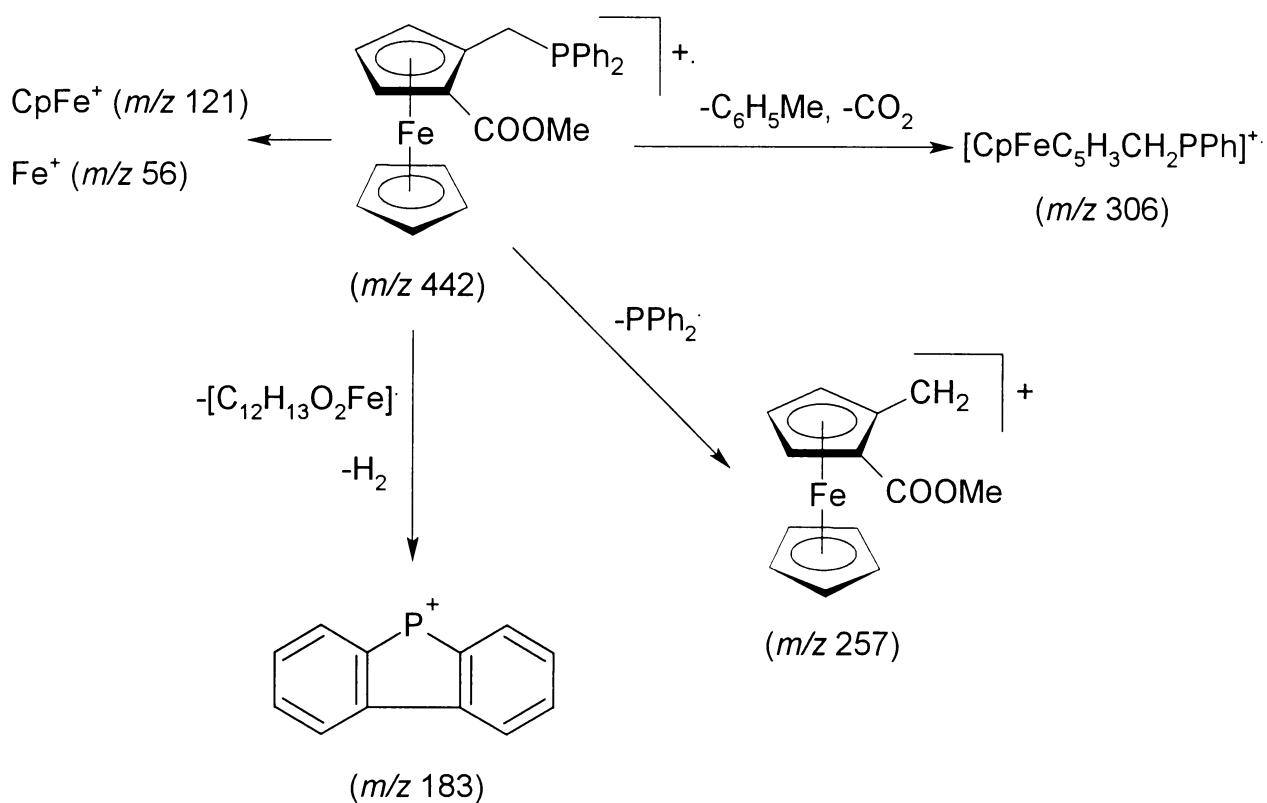


Obrázek 23 Fragmentační schéma *rac*-2-[(difenylthiofosforyl)methyl]ferrocenkarboxylové kyseliny (**8**).

kyseliny, který může vznikat jak ze vzniklého fosfinu, tak přímo z M^{++} odštěpením radikálu SPPH_2 . Kation $[\text{Ph}_2\text{PS}]^+$ s m/z 217 je rovněž ve spektru přítomen. Eliminací CO_2 ze zmíněného iontu s m/z 243 vzniká ion $[\text{CpFeC}_5\text{H}_4\text{CH}_2]^+$ s m/z 199. Vyšší zastoupení než u fosfinoxidu má kation 9-fosfafluorenu, m/z 183. Pokud nedojde k desulfuraci thiofosforylové skupiny, probíhají fragmentace analogicky výše popsaným pro fosfinoxid,

tedy postupná eliminace CO_2 , C_6H_6 a Cp^\bullet . Nejhojnějším iontovým druhem ve spektru fosfinsulfidu je m/z 91, jehož interpretace je spíše spekulativní. Mohlo by se jednat o částici $[\text{C}_5\text{H}_3\text{CO}]^+$ a následující m/z 92 může představovat $[\text{C}_5\text{H}_4\text{CO}]^+$. Další možností pro m/z 91 je vznik $[\text{C}_7\text{H}_7]^+$.

Fragmentační schéma methylesteru **9** (viz. obr. 24) je poněkud chudší ve srovnání s předchozími deriváty. Dominantním procesem je odštěpení PPh_2 z M^+ , které vede k iontu s m/z 257. Vůči rozpadu karboxymethylové skupiny je ester zřejmě poměrně stabilní. Přesto se v malé míře objevuje zajímavý proces současného odštěpení $\text{C}_6\text{H}_5\text{Me}$ a CO_2 , který vede k iontu s m/z 306. Pozorován byl také kation 9-fosfafluorenu a $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}]^+$ s m/z 105. Nic naopak nenasvědčuje přenosu methoxylové skupiny na železo.



Obrázek 24 Fragmentační schéma methyl-*rac*-2-[(difenylfosfino)methyl]-ferrocenkarboxylátu (**9**).

Hmotnostní spektra komplexů **10** a **11** byla pořízena metodou FAB^+ . Pozorovány byly mimo jiné fragmenty $[\text{M} - \text{Cl}]^+$, $[\text{M} - 2\text{Cl}]^+$, $[\text{M} - 2\text{Cl} - \text{CpFe}]^+$ a fragment odpovídající odštěpenému ligandu: $[\mathbf{6}]^+$ resp. $[\mathbf{9}]^+$. Ion M^+ nebyl ve spektrech pozorován.

2.6 Infračervená spektra

Jak již bylo zmíněno, infračervená spektroskopie představovala pouze doplňkovou metodu pro zkoumání připravených látek. Vzhledem ke složitosti molekul a jejich vibračních modů je informační hodnota pořízených spekter omezená. K důkladné analýze a přiřazení jednotlivých pásů by bylo třeba použít náročnějších technik, především Ramanovy spektroskopie. Experimentální údaje (podrobnosti o měření a výčet důležitých pozorovaných pásů ve spektrech) jsou uvedeny v kapitole 3.

Přesto se v naměřených spektrech vyskytují pásy charakteristických skupinových vibrací, které bylo možno identifikovat. V případě alkoholu **4** se jedná o široký pás s vlnočtem 3220 cm^{-1} , který přísluší valenční vibraci hydroxylové skupiny. U dalších zkoumaných látek se jednalo především o valenční vibraci karboxylové skupiny $\nu(\text{C}=\text{O})$. Karboxylové kyseliny tvoří v pevné fázi centrosymetrický dimer, v němž jsou dvě molekuly vázány dvojicí vodíkových vazeb prostřednictvím karboxylových skupin, což bylo potvrzeno i rentgenovou difrakcí. Vlnočty valenční vibrace karboxylové skupiny mimo fázi je díky tomuto strukturnímu uspořádání poměrně nízký. Zvýšení bylo podle očekávání pozorováno pro příslušný methylester, kde se již vodíkové vazby neuplatňují a proto se zkrácenou vazbou $\text{C}=\text{O}$ roste i vlnočty její vibrace. Stejný vliv má také derivatizace fosfinové skupiny. Zřejmě platí podobná korelace jako v případě posunů karboxylového uhlíku v $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spektrech: čím silnější elektronakceptor je na fosfor vázán, tím je hodnota vlnočtu vyšší.

Naopak výrazným snížením vlnočtu zmíněné antisymetrické valenční vibrace karboxylové skupiny (zhruba o 60 cm^{-1}) se projevila koordinace karboxylového kyslíku na rhodium v případě komplexu **14**. Diskutovaná data jsou přehledně shrnuta v tabulce 3. Pro srovnání jsou uvedeny také hodnoty pro příbuzné látky.

Tabulka 3 IR (nujol), $\nu(\text{C}=\text{O})$ [cm^{-1}]

látka	$\nu(\text{C}=\text{O})$	látka	$\nu(\text{C}=\text{O})$
6	1661	HpfcO ²⁷	1692
7	1689	Hdpf ²¹	1666
8	1678	Medpf ²¹	1710
9	1704	HdpfO ²¹	1696-1703
10	1677, 1635	Hpfa ³⁰	1695-1712
11	1712, 1687	Mepfa ³⁰	1734
14	1603	FcCOOH ⁴⁶	1657
Hpfc ²⁷	1712, 1664	Rh(CO)(dpf)(PCy ₃) ²⁴	1602

2.7 Krystalové struktury

Struktury sloučenin **4**, **6**, **7**, **8**, **10**, **11** a **14** v pevné fázi byly určeny pomocí difrakce rentgenového záření na monokrystalech těchto látek. Podrobnosti o přípravě monokrystalů, měření, zpracování dat, řešení a upřesňování struktur a tabulky se zjištěnými základními krystalografickými údaji jsou uvedeny v kapitole 3.2.1. Tabulky frakčních souřadnic, izotropních teplotních faktorů všech atomů a anizotropních teplotních faktorů nevodíkových atomů jsou uvedeny v příloze.

Všechny zkoumané látky vyjma komplexu **14** krystalovaly v centrosymetrických prostorových grupách, což je v souladu s tím, že se jednalo o racemické směsi enantiomerů. Krystal komplexu **14** představoval racemické dvojče s prakticky ideálním zastoupením obou enantiomerních forem (0.488:0.512; výsledek neomezeného upřesnění). Ferrocenové skelety ve všech látkách nevykazují dle jejich zjištěných geometrických parametrů rozsáhlejší deformaci. Maximální dihedrální úhel Cp1-Cp2 vyjadřující náklon rovin cyklopentadienylových kruhů činí zhruba 4.4° u fosfinoxidu **7**. Vzdálenost železo-geometrický střed cyklopentadienylového kruhu se pohybuje u všech látek v intervalu 1.64-1.66 Å, přičemž kratší je vždy vzdálenost k substituovanému kruhu, z něž je částečně odčerpávána elektronová hustota přítomnými elektronakceptorovými substituenty.

Elementární buňka struktury alkoholu **4** obsahuje šestnáct vzorcových jednotek, přičemž symetricky nezávislou část buňky tvoří dvě molekuly látky **4** (viz. obr. 25), které jsou spojeny vodíkovou vazbou prostřednictvím hydroxylových skupin tak, že každá tato skupina je zároveň donorem i akceptorem vodíkové vazby. Obě molekuly jsou vodíkovými vazbami napojené na další a vznikají tak nekonečné šroubovitě stočené řetězce. Elementární buňce přísluší čtyři úseky těchto řetězců po čtyřech molekulách (viz. obr. 26). Vybrané geometrické parametry obou symetricky nezávislých molekul látky **4** jsou uvedeny v tabulce 4. Rozdíly mezi těmito molekulami jsou vcelku zanedbatelné, pouze lze pozorovat jistý rozdíl v případě torzního úhlu C(2)-C(1)-C(11)-O(1) respektive C(22)-C(21)-C(31)-O(2), který vyjadřuje polohu flexibilního hydroxymethylového substituentu vůči rovině cyklopentadienyly, k němuž je vázán. V tabulce 5 jsou shrnuty parametry vodíkových vazeb. Hodnota 2.75 Å je shodná s hodnotou pozorovanou ve struktuře *rac*-2-(difenyfosfino)ferrocenylmethanolu.⁴⁸

Tabulka 4 Vybrané vazebné vzdálenosti a úhly pro látku 4 [Å, °]

parametr ^a	molekula 1	molekula 2
Fe-Cg1	1.6363(13)	1.6389(13)
Fe-Cg2	1.6522(16)	1.6510(17)
∠ Cp1-Cp2	2.02(19)	0.9(2)
C(1)-C(11)/C(21)-C(31)	1.483(4)	1.489(4)
C(11)-O(1)/C(31)-O(2)	1.436(3)	1.439(3)
Br(1)-C(2)/Br(2)-C(22)	1.889(3)	1.888(3)
C(1)-C(11)-O(1)/C(21)-C(31)-O(2)	108.8(2)	108.1(2)
C(2)-C(1)-C(11)/C(22)-C(21)-C(31)	127.6(2)	127.8(2)
Br(1)-C(2)-C(1)/Br(2)-C(22)-C(21)	125.3(2)	125.4(2)
C(2)-C(1)-C(11)-O(1)/C(22)-C(21)-C(31)-O(2)	-98.2(3)	-94.7(3)
C(11)-C(1)-C(2)-Br(1)/C(31)-C(21)-C(22)-Br(2)	1.6(4)	0.4(4)

^a definice kruhů: Cp1 = C(1-5 resp. 21-25), Cp2 = C(6-10 resp. 26-30), Cg1, Cg2 jsou geometrické středy Cp1, Cp2.

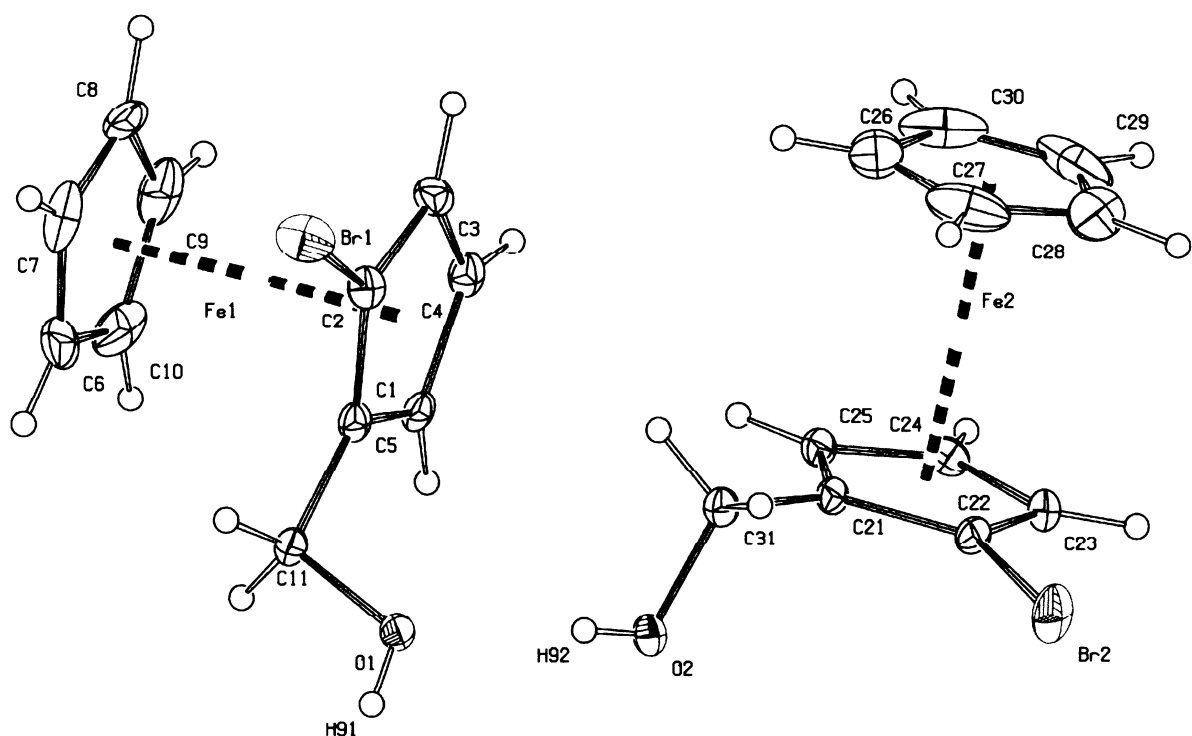
Tabulka 5 Parametry vodíkových vazeb v látce 4 [Å, °]

	$d(\text{O}\cdots\text{O})$	$d(\text{O}-\text{H})$	$d(\text{H}\cdots\text{O})$	$\angle (\text{O}-\text{H}\cdots\text{O})$
molekula 1 ^a	2.746(3)	0.75(3)	1.99(3)	178(6)
molekula 2 ^b	2.751(3)	0.71(3)	2.04(3)	176(3)

^a O(1)-H(91)...O(2)ⁱ, operace symetrie: $i(1/2-x, -1/2+y, 1/2-z)$.

^b O(2)-H(92)...O(1).

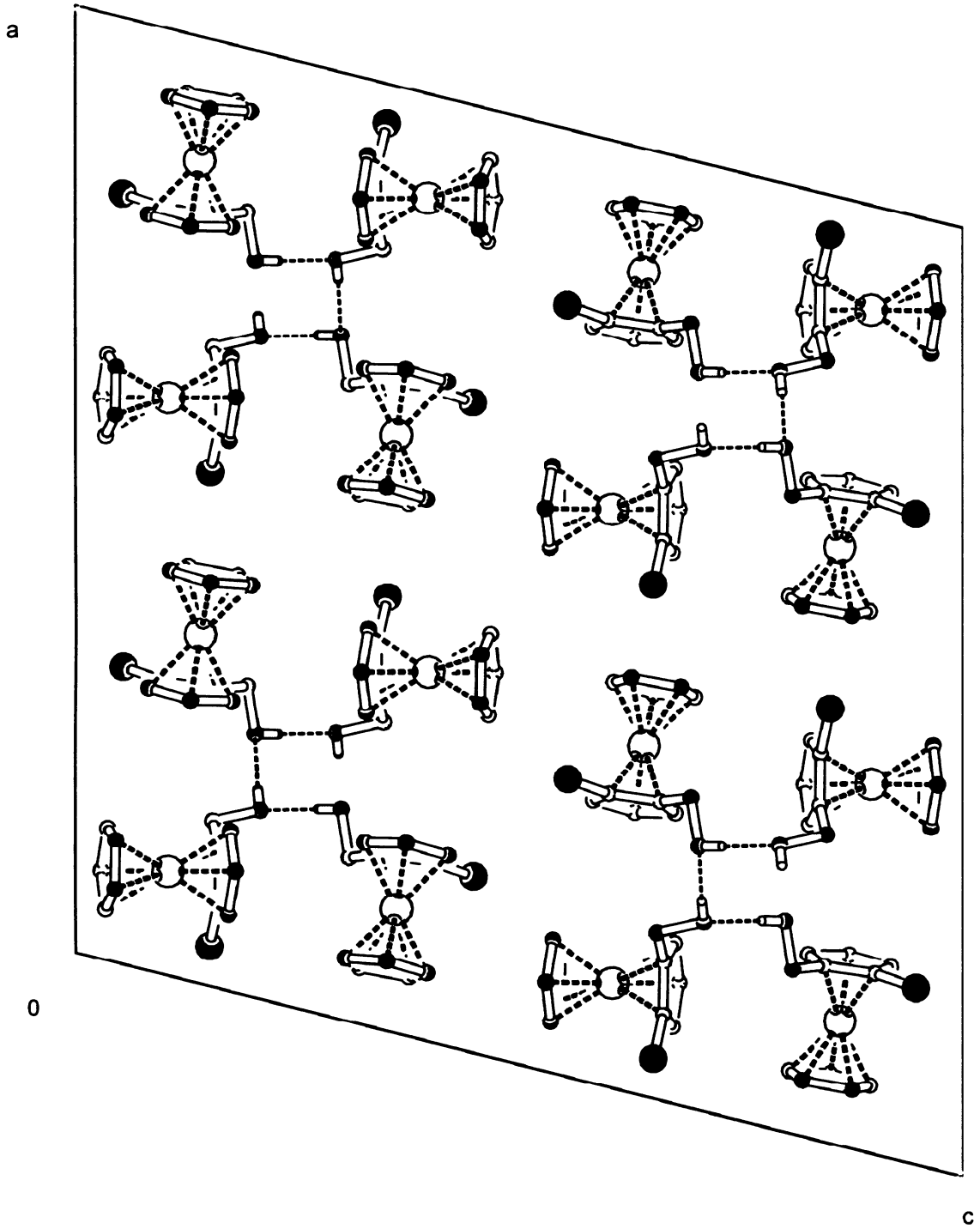
Základním motivem struktury kyselin **6** (obr. 27 a 29), **7** (obr. 28 a 30) i **8** (obr. 31) je centrosymetrická dimerní jednotka dvou molekul vázaných dvojitými vodíkovými vazbami prostřednictvím karboxylových skupin. Parametry těchto vodíkových vazeb jsou uvedeny v tabulce 7. Naznačené uspořádání je pro karboxylové kyseliny běžné a z příbuzných látek bylo pozorováno např. u Hdpf,²¹ *rac*-Hpfa³⁰ a jejího fosfinsulfidu (vzdálenost O...O je ve všech případech zhruba 2.65 Å). Příslušné fosfinoxydy uvedených sloučenin však vykazují odlišné uspořádání, kdy se do tvorby vodíkových vazeb zapojuje také kyslíkový atom fosforylové skupiny, který je silnějším akceptorem vodíkových vazeb. V případě HdpfO²¹ (stejně je tomu i u opticky čistého fosfinoxydu (S_p)-HpfcO²⁷) vznikají nekonečné řetězce molekul vázaných vždy karboxylovým vodíkem na kyslík fosforylové skupiny. V případě *rac*-HpfaO³⁰ vznikají centrosymetrické dimery, v nichž se molekuly



Obrázek 25 Molekulová struktura *rac*-(2-bromferrocenyl)-methanolu, (4), hladina pravděpodobnosti 30%. Symetricky nezávislá část elementární buňky.

navzájem vážou karboxylovými vodíky na kyslíky fosforylové skupiny. Podobná je i situace v příbuzném *rac*-2-(difenylfosfino)ferrocenylmethanolu,⁴⁸ kde figuruje místo karboxylu skupina hydroxylová. Odlišná je ovšem struktura fosfinoxidu 7, který vykristaloval za níže uvedených podmínek jako solvát s chloroformem v molárním poměru 1:1. Na každou fosforylovou skupinu je v jeho struktuře vodíkovou vazbou vázána molekula chloroformu (viz. obr. 30). Při obsazení tohoto akceptorového místa vodíkové vazby dochází k tvorbě obvyklých dimerních jednotek, jako je tomu u látek 6 a 8.

Fosfinsulfid vykristaloval jako solvát s dichlormethanem ($8 \cdot 0.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$). Molekuly dichlormethanu se nacházejí v pomyslném kanálu, který vytvářejí nepolární fenylvé kruhy difenylfosfinových skupin, jež jsou orientovány směrem dovnitř elementární buňky. Tento kanál prochází středem buňky a molekuly dichlormethanu jsou v něm rozmístěny dosti volně (viz. obr. 31 dole). Vodíkové vazby za účasti sírového atomu pozorovány nebyly, což potvrzuje nižší afinitu síry k tvorbě vodíkových vazeb.



Obrázek 26 Uspořádání látky 4 v elementární buňce (projekce podél osy *b*).

Tabulka 6 Vybrané vazebné vzdálenosti a úhly pro látky **6**, **7**, **8** [Å, °]

parametr ^a	6	7 , E=O	8 , E=S
Fe-Cg1	1.6440(16)	1.6475(9)	1.6442(11)
Fe-Cg2	1.6506(16)	1.6562(10)	1.6491(14)
∠ Cp1-Cp2	0.1(2)	4.44(13)	2.65(16)
C(1)-C(11)	1.462(4)	1.460(3)	1.459(3)
O(1)-C(11)	1.233(4)	1.232(2)	1.228(3)
O(2)-C(11)	1.313(4)	1.315(2)	1.322(3)
C(2)-C(12)	1.502(5)	1.498(3)	1.497(3)
P-C(12)	1.861(4)	1.8165(19)	1.828(2)
P-C(13)	1.828(4)	1.8069(18)	1.817(2)
P-C(19)	1.828(4)	1.8014(19)	1.816(3)
P=E	-	1.4929(14)	1.9588(9)
P-C(12)-C(2)	107.7(2)	110.55(13)	112.41(15)
C(1)-C(2)-C(12)	129.7(3)	128.87(16)	128.2(2)
C(2)-C(1)-C(11)	127.7(3)	126.63(16)	126.6(2)
O(1)-C(11)-O(2)	123.1(3)	122.92(17)	122.7(2)
C-P-C ^b	98.58(16)-104.98(16)	105.55(8)-107.05(9)	104.70(11)-105.96(11)
C-P-E ^c	-	112.16(8)-112.63(8)	112.49(8)-114.33(8)
C(1)-C(2)-C(12)-P	87.6(4)	93.6(2)	92.5(2)
C(11)-C(1)-C(2)-C(12)	12.9(6)	1.5(3)	3.8(4)
∠ COOH-Cp1	5.9(2)	12.69(12)	9.32(15)
C(2)-C(12)-P-E	-	60.66(14)	59.14(18)
∠ Ph1-Ph2	87.9(2)	75.06(10)	77.01(15)
∠ Cp1-Ph1	83.93(19)	89.55(11)	33.63(15)
∠ Cp1-Ph2	45.9(2)	27.41(11)	86.73(14)

^a definice kruhů: Cp1 = C(1-5), Cp2 = C(6-10), Cg1, Cg2 jsou geometrické středy Cp1, Cp2. Ph1 = C(13-18), Ph2 = C(19-24), COOH představuje rovinu O(1)-O(2)-C(11)-C(1).

^b C(12)-P-C(13, 19) a C(13)-P-C(19).

^c **7**: C(12, 13, 19)-P-O(3), **8**: C(12, 13, 19)-P-S.

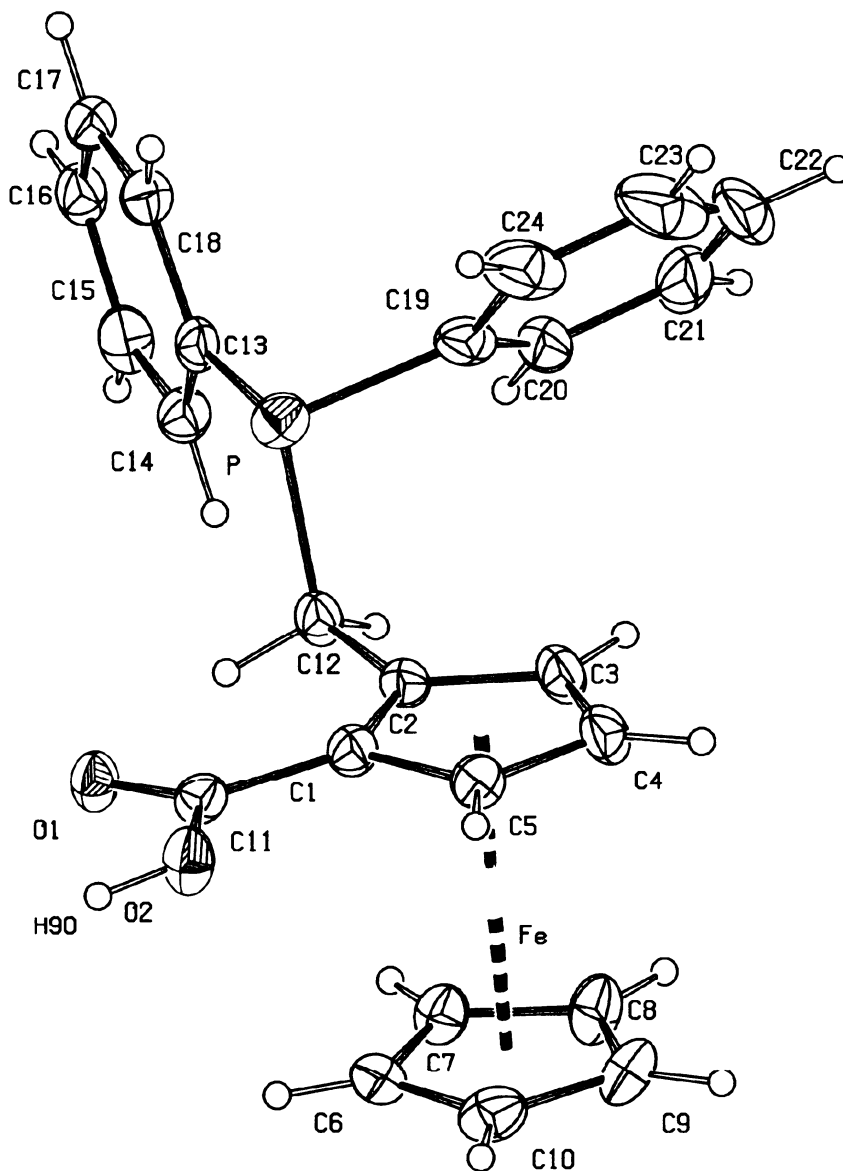
Tabulka 7 Parametry vodíkových vazeb O(2)-H(90)⋯O(1)ⁱ v látkách **6**, **7**, **8** [Å, °]

látka	$d(\text{O}\cdots\text{O})$	$d(\text{O}-\text{H})$	$d(\text{H}\cdots\text{O})$	∠ (O-H⋯O)
6 ^a	2.629(3)	0.88(6)	1.76(6)	171(5)
7 ^b	2.646(2)	0.69(3)	1.96(3)	176(3)
8 ^c	2.663(2)	0.85(4)	1.82(4)	179(6)

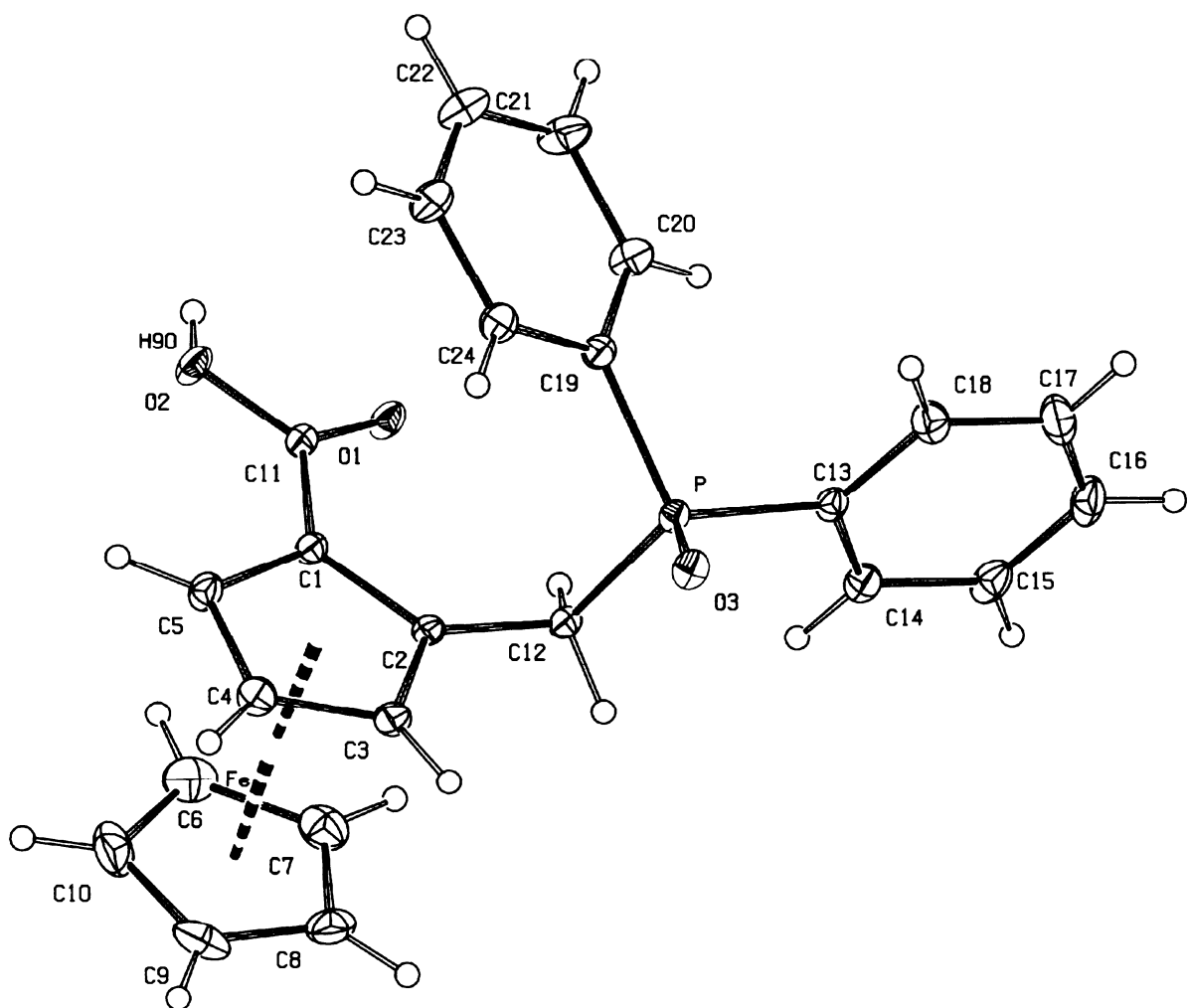
^a operace symetrie: $i(1-x, 1-y, 1-z)$.

^b operace symetrie: $i(1-x, -y, -z)$.

^c operace symetrie: $i(-x, -y, 1-z)$.

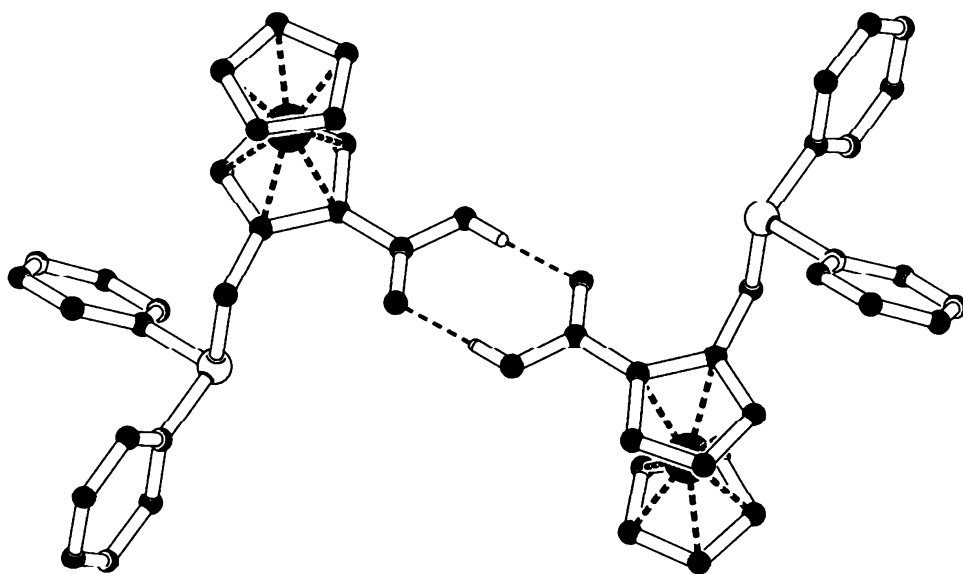


Obrázek 27 Molekulová struktura *rac*-2-[(difenylfosfino)methyl]-ferrocenkarboxylové kyseliny, (**6**), hladina pravděpodobnosti 30%.

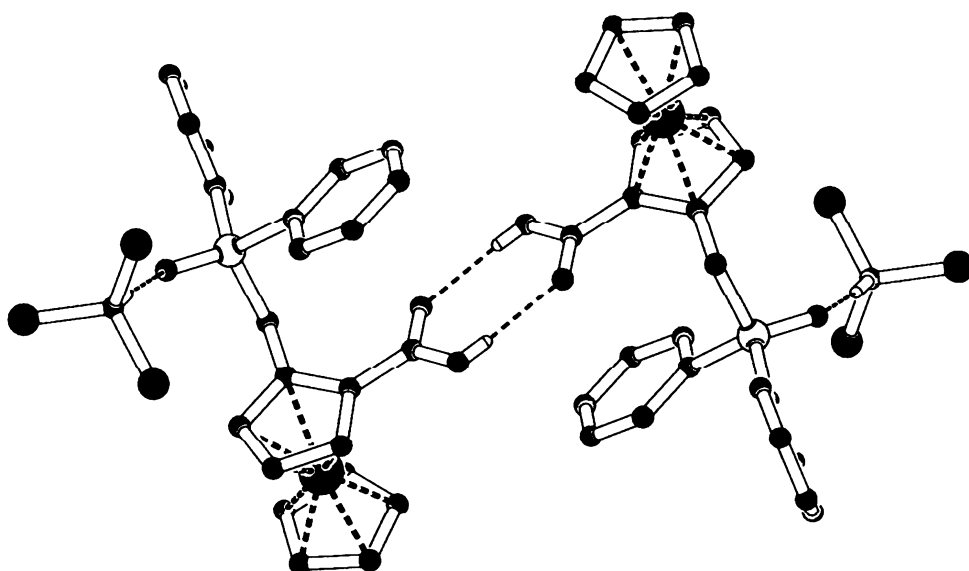


Obrázek 28 Molekulová struktura *rac*-2-[(difenylfosforyl)methyl]-ferrocenkarboxylové kyseliny, (7), hladina pravděpodobnosti 30%.

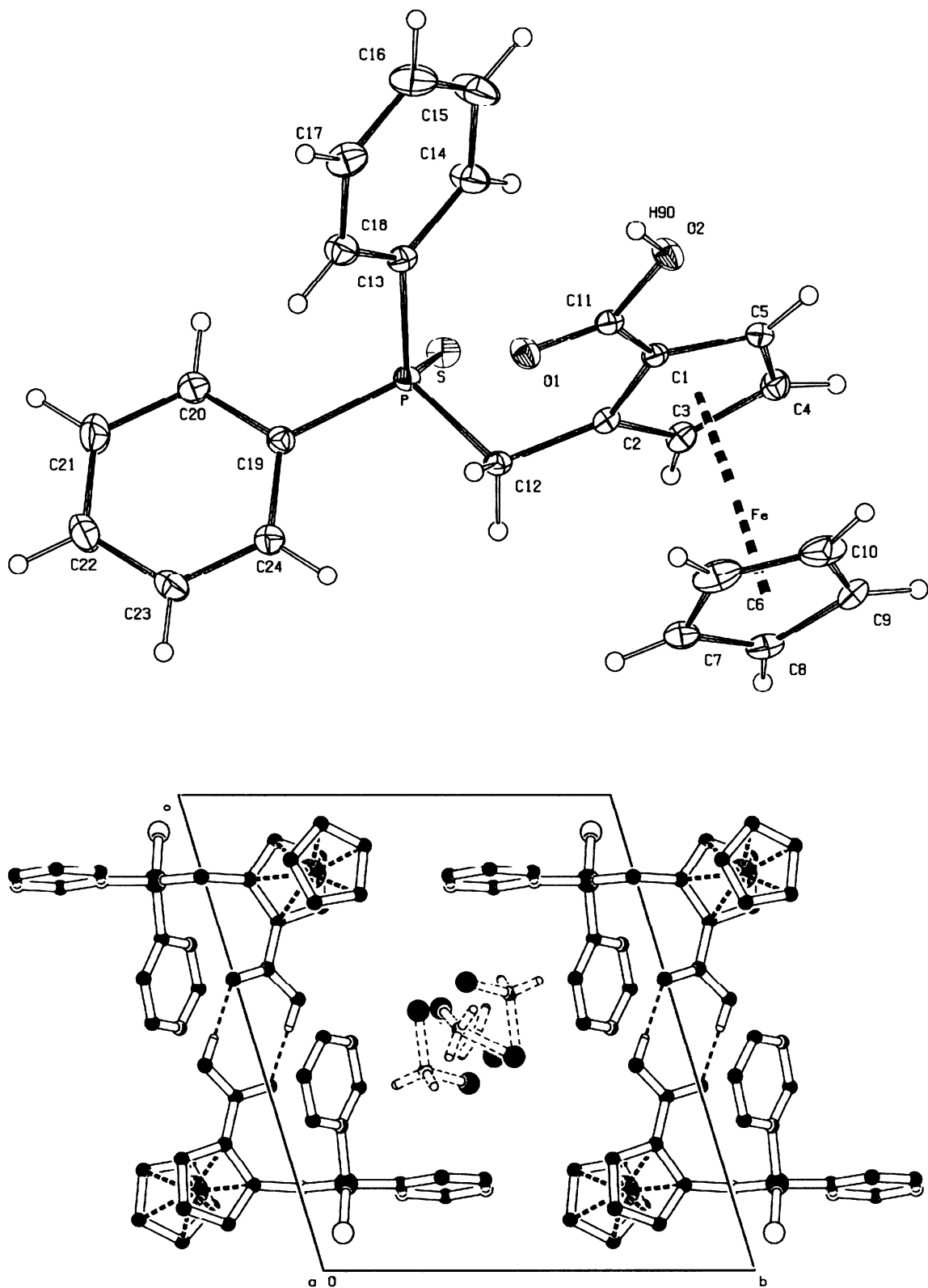
Pokud jde o trendy v molekulárních geometrických parametrech (uvedených v tab. 6) v řadě látek fosfin **6**, fosfinsulfid **8**, fosfinoxid **7**, lze pozorovat vedle již zmíněného mírného naklonění rovin cyklopentadienylových kruhů také další změny. Jedná se například o mírné vytočení roviny karboxylové skupiny z roviny cyklopentadienyly proti směru hodinových ručiček. Hodnota úhlu COOH-Cp1 dosahuje u látky **6** zhruba 6°, zatímco u fosfinoxidu je více než dvojnásobná. Naopak se zmenšuje torzní úhel vzájemného vychýlení obou substituentů C(11)-C(1)-C(2)-C(12). Thiofosforylová a fosforylová skupina se ve srovnání s fosfinovou více odklání směrem od karboxylu rotací



Obrázek 29 Uspořádání látky 6 v prostoru.



Obrázek 30 Uspořádání $7 \cdot \text{CHCl}_3$ v prostoru.



Obrázek 31 Nahoře molekulová struktura *rac*-2-[(difenylthiofosforyl)methyl]-ferrocenkarboxylové kyseliny, (8), hladina pravděpodobnosti 30%. Dole uspořádání v elementární buňce (projekce podél osy *a*).

kolem vazby C(2)-C(12). Se substitucí na atomu fosforu dochází také ke změnám v jeho tetraedrickém okolí. Vazby P-C se zkracují, úhly C-P-C zvětšují, od fosfinsulfidu k fosfinoxidu dochází ke zmenšení úhlu C-P-E, což je vše v souladu se vzrůstající elektronegativitou substituujícího atomu. Výrazné rozdíly lze pozorovat v hodnotách dihedrálních úhlů, které svírají roviny fenylových kruhů mezi sebou a také s rovinami cyklopentadienylů. I zde jsou však zachovány jednotné tendence změn v řadě látek **6**, **8**, **7**.

Hodnoty parametrů popisujících (difenylfosfino)methylový substituent lze srovnat s hodnotami publikovanými pro $\text{FcCH}_2\text{PPh}_2$.⁴¹ Například vazba C(2)-C(12) má pro uvedenou sloučeninu hodnotu 1.500(4) Å, vazby P-C 1.837(3)-1.860(3) Å. Výrazně odlišný je dihedrální úhel fenylových kruhů: 56.9(1)°.

Struktury komplexů **10** a **11** jsou uvedeny na obrázcích 32 resp. 33. Komplex **10** krystaluje z vodné kyseliny octové jako solvát s vodou, která je ve struktuře umístěna velmi volně. Jen některé molekuly vody jsou vázány vodíkovou vazbou na volný karboxyl ligandu a zbylé se nacházejí v prostoru. Volné karboxylové skupiny a chloridové ionty mají tendenci se orientovat právě směrem do oblastí, kde se vyskytují molekuly vody, čímž se vytvářejí místa se spíše polárním charakterem. Nepřítomnost motivu dimerních jednotek, který se vyskytuje ve strukturách karboxylových kyselin **6-8**, může být způsobena sterickými nároky zbytku molekuly komplexu. Vynucené vzájemné uspořádání molekul v prostoru pak neumožňuje vazebnou interakci karboxylových skupin. Ve struktuře komplexu **11** s methylesterovým ligandem nebyly pozorovány žádné intermolekulární interakce vazebného charakteru, což je dáno nepřítomností volné karboxylové skupiny, která by se mohla podílet na vodíkových vazbách.

Vybrané geometrické parametry (viz. tab. 8) lze srovnat s předchozími sloučeninami s pětimocným fosforem. Koordinace na rhodium také způsobí změny v tetraedrickém okolí atomu fosforu. Důležitou rolí ovšem hrají sterické vlivy zbytku molekuly komplexu, které způsobují odlišné trendy ve srovnání s látkami **7** a **8** (např. prodloužení vazeb P-C, výrazně odlišná orientace fenylových kruhů v prostoru).

Tabulka 8 Vybrané vazebné vzdálenosti a úhly pro komplexy **10** a **11** [Å, °]

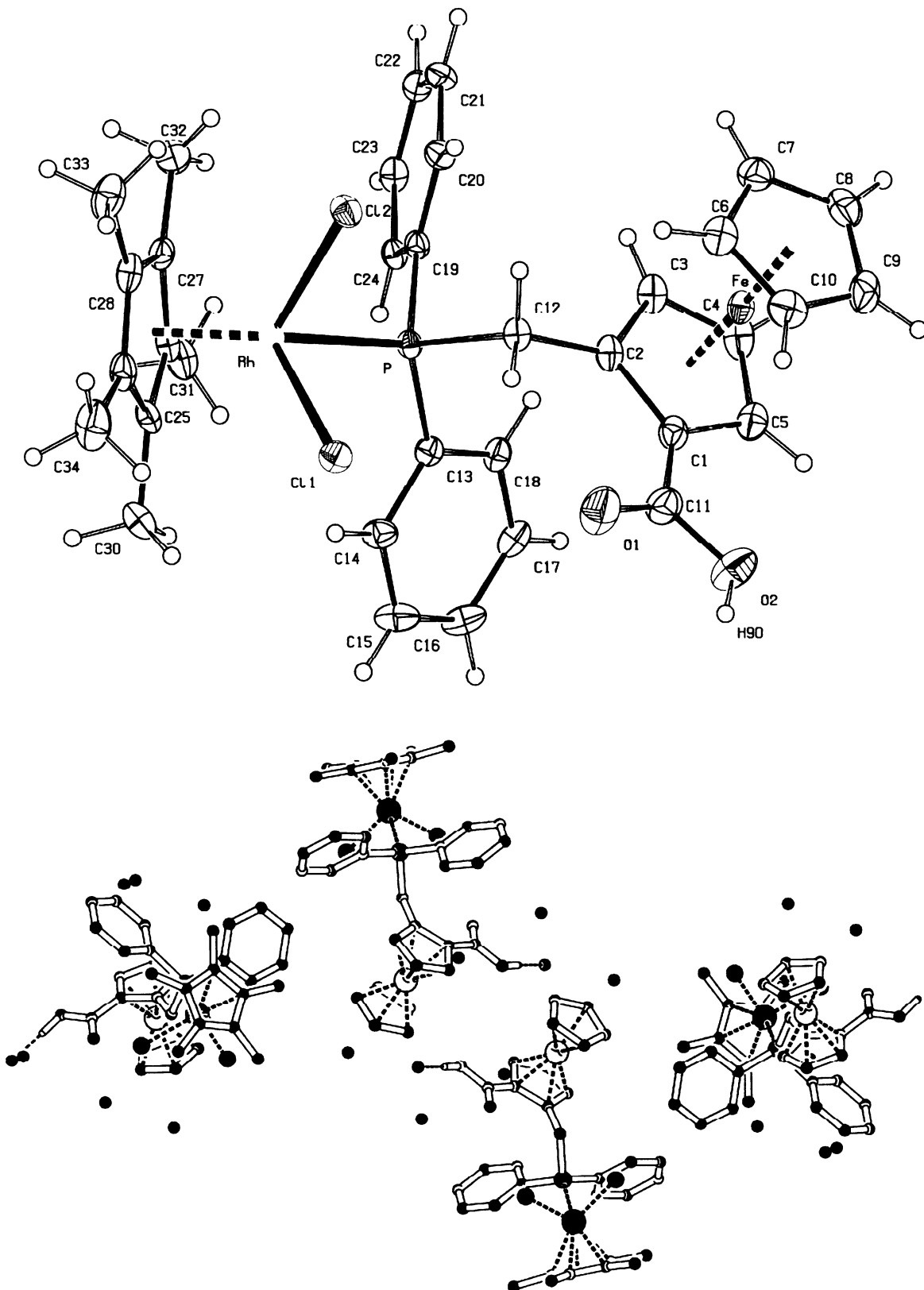
parametr ^a	10	11
Fe-Cg1	1.6395(15)	1.6438(11)
Fe-Cg2	1.6450(18)	1.6504(15)
∠ Cp1-Cp2	2.7(2)	1.56(17)
C(1)-C(11)	1.461(5)	1.466(4)
O(1)-C(11)	1.221(5)	1.210(3)
O(2)-C(11)	1.327(5)	1.338(4)
O(2)-C(35)	-	1.446(4)
C(2)-C(12)	1.498(5)	1.496(4)
P-C ^b	1.823(3)-1.849(3)	1.824(3)-1.853(2)
Rh-P	2.3326(8)	2.3159(7)
Rh-Cl(1), Rh-Cl(2)	2.4038(9), 2.4125(9)	2.4070(7), 2.4060(8)
Rh-Cg3	1.8141(15)	1.8148(14)
Cg3-Rh-Cl(1), Cg3-Rh-Cl(2)	122.51(5), 121.34(5)	121.34(5), 123.29(5)
Cg3-Rh-P	132.62(5)	132.22(4)
P-Rh-Cl(1), P-Rh-Cl(2)	89.44(3), 87.66(3)	90.89(2), 84.96(3)
Cl(1)-Rh-Cl(2)	91.76(3)	92.69(3)
P-C(12)-C(2)	115.8(2)	115.80(18)
C(1)-C(2)-C(12)	127.8(3)	128.4(2)
C(2)-C(1)-C(11)	125.6(3)	130.4(2)
O(1)-C(11)-O(2)	121.7(4)	123.9(3)
C-P-C ^c	104.19(15)-105.61(14)	103.10(12)-107.36(12)
C-P-Rh ^d	111.58(11)-117.75(11)	111.73(9)-116.41(9)
C(1)-C(2)-C(12)-P	-111.4(3)	-90.6(3)
C(11)-C(1)-C(2)-C(12)	-6.9(5)	-1.3(4)
∠ COOH-Cp1	6.2(2)	16.33(15)
Rh-P-C(12)-C(2)	171.1(2)	164.07(17)
∠ Ph1-Ph2	55.13(16)	45.88(14)
∠ Cp1-Ph1	46.41(18)	37.17(14)
∠ Cp1-Ph2	76.70(17)	81.44(14)
∠ Cp1-Cp3	50.25(19)	42.63(16)
∠ Cp3-Ph1, Cp3-Ph2	29.52(18), 29.39(18)	14.06(16), 39.10(16)

^a definice kruhů: Cp1 = C(1-5), Cp2 = C(6-10), Cp3 = C(25-29), Cg1, Cg2, Cg3 jsou geometrické středy Cp1, Cp2, Cp3. Ph1 = C(13-18), Ph2 = C(19-24), COOH představuje rovinu O(1)-O(2)-C(11)-C(1).

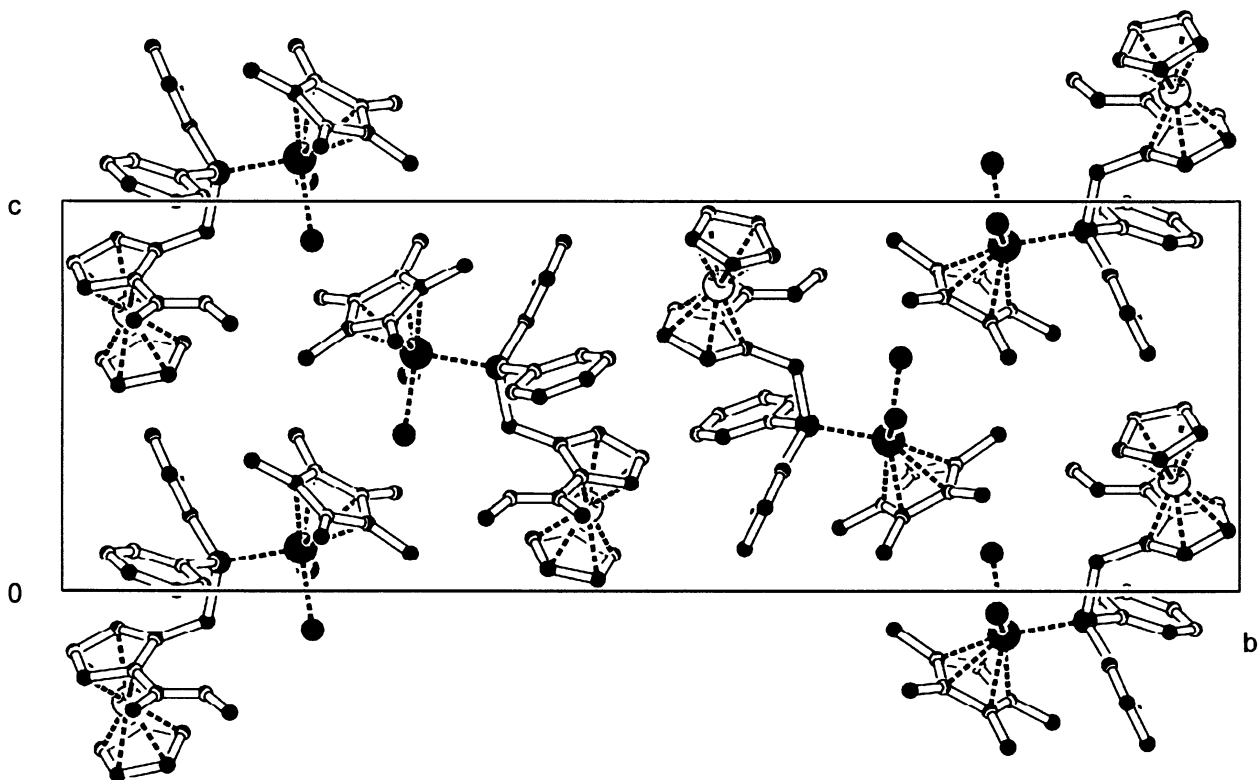
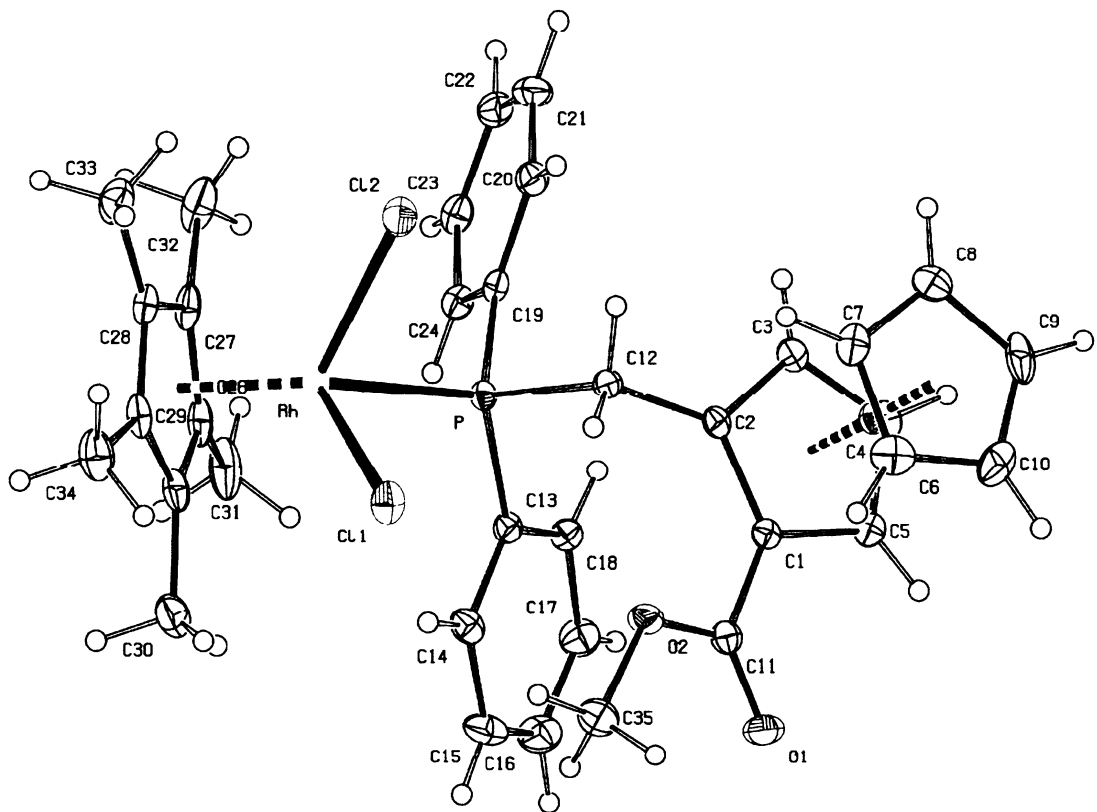
^b P-C(12, 13, 19).

^c C(12)-P-C(13, 19) a C(13)-P-C(19).

^d C(12, 13, 19)-P-Rh.



Obrázek 32 Nahore molekulová struktura komplexu 10, hladina pravděpodobnosti 30%. Dole uspořádání v prostoru, včetně kyslíkových atomů molekul vody.



Obrázek 33 Nahoře molekulová struktura komplexu 11, hladina pravděpodobnosti 30%. Dole uspořádání v elementární buňce (projekce podél osy *a*).

Komplex **14** (obrázek 34) vykristaloval z methanolu jako solvát s vodou (vlhkost v rozpouštědle), jejíž molekuly nejsou ve struktuře pevně vázány a nacházejí se v jejich volných prostorech. Ani mezi jednotlivými molekulami komplexu nedochází k vazebným interakcím. Molekulární geometrické parametry (viz. tabulka 9) je možné srovnávat s parametry komplexů **10** a **11**, především pokud jde o okolí koordinovaného atomu fosforu. Hlavní odlišnosti v dalších sledovaných hodnotách jsou samozřejmě dány koordinací karboxylové skupiny a tvorbou chelátového cyklu. Toto uspořádání si vynucuje specifickou deformaci molekuly ligandu tak, aby bylo dosaženo čtvercově planárního koordinačního okolí jednomocného rhodia. Jedná se hlavně o výrazné vytočení karboxylu z roviny cyklopetadienylového kruhu (hodnota úhlu činí 41°). Dále lze sledovat výrazné změny dihedrálních úhlů C(1)-C(2)-C(12)-P(1) a Rh-P(1)-C(12)-C(2), které popisují orientaci flexibilního fosfinomethylového substituentu, a také úhlů svíraných rovinami fenylových kruhů a rovinami cyklopentadienylových, resp. úhlů mezi rovinami fenylů. Další možnost srovnání nabízejí v literatuře popsány komplexy: *trans*-[Rh(dpf-κO,P)(PCy₃)(CO)]²⁴ a [Rh(Ph₂PCH₂CO₂-κO,P)(Ph₂PCH₂CO₂H-κP)(CO)].³⁹ Parametry koordinačního okolí atomu rhodia, které je společné pro všechny uvažované látky, vykazují podobné hodnoty: například vzdálenosti Rh-P(1) jsou: 2.3012(16) Å v **14** a 2.335(1) Å, resp. 2.302(2) Å v prvním, resp. druhém uvedeném komplexu; vzdálenosti Rh-O(2): 2.078(4) Å v **14** a 2.071(2) Å, resp. 2.064(6) Å ve srovnávaných látkách. Geometrické parametry oxidu uhelnatého a tricyklohexylfosfinu ve struktuře komplexu *trans*-[Rh(dpf-κO,P)(PCy₃)(CO)] jsou prakticky shodné jako ve zkoumaném komplexu **14**.

Tabulka 9 Vybrané vazebné vzdálenosti a úhly pro komplex **14** [Å, °]

parametr ^a	14
Fe-Cg1	1.639(3)
Fe-Cg2	1.653(4)
∠ Cp1-Cp2	2.9(5)
C(1)-C(11)	1.494(8)
O(1)-C(11)	1.238(8)
O(2)-C(11)	1.282(7)
C(2)-C(12)	1.494(7)
P(1)-C ^b	1.800(5)-1.832(7)
P(2)-C ^c	1.841(6)-1.848(6)
Rh-P(1)	2.3012(16)

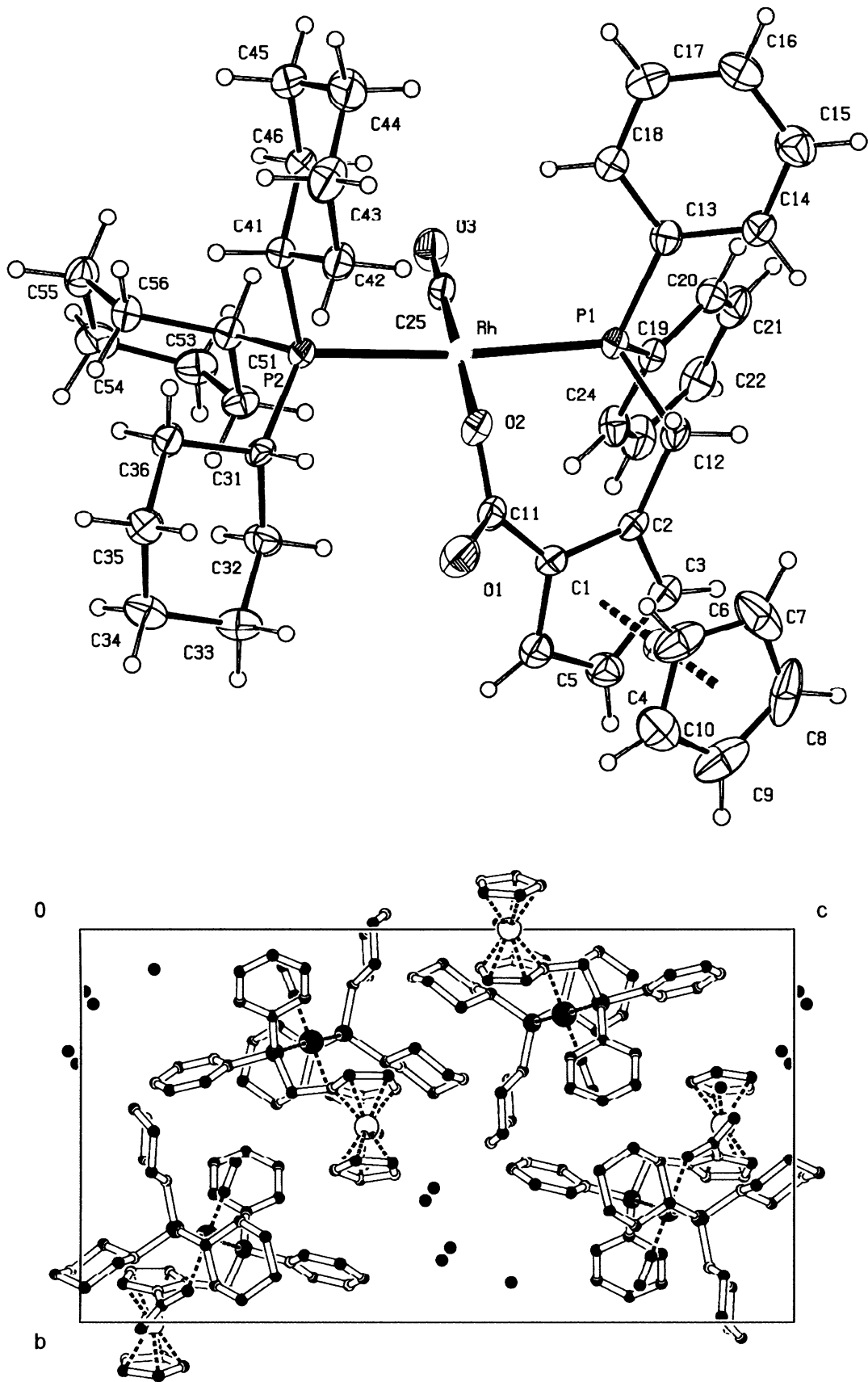
Tabulka 9 pokračování

Rh-P(2)	2.3460(16)
Rh-O(2)	2.078(4)
Rh-C(25)	1.793(7)
O(3)-C(25)	1.148(8)
C(25)-Rh-O(2)	178.5(3)
C(25)-Rh-P(1)	89.5(2)
C(25)-Rh-P(2)	91.4(2)
O(2)-Rh-P(1)	91.62(13)
O(2)-Rh-P(2)	87.40(13)
P(1)-Rh-P(2)	173.55(6)
O(3)-C(25)-Rh	179.6(6)
P(1)-C(12)-C(2)	110.7(4)
C(1)-C(2)-C(12)	126.0(5)
C(2)-C(1)-C(11)	127.0(5)
O(1)-C(11)-O(2)	122.2(5)
C-P(1)-C ^d	103.9(3)-106.1(3)
C-P(2)-C ^e	104.4(3)-110.9(2)
C-P(1)-Rh ^f	111.09(18)-115.52(19)
C-P(2)-Rh ^g	106.61(18)-114.74(16)
C(1)-C(2)-C(12)-P(1)	-79.3(7)
C(11)-C(1)-C(2)-C(12)	1.0(10)
Rh-P(1)-C(12)-C(2)	48.4(4)
∠ CO ₂ -Cp1	41.0(4)
∠ Ph1-Ph2	68.9(3)
∠ Cp1-Ph1	40.1(3)
∠ Cp1-Ph2	31.5(3)
∠ Cp1-[Rh]	86.5(3)
∠ CO ₂ -[Rh]	58.7(3)

^a definice kruhů: Cp1 = C(1-5), Cp2 = C(6-10), Cg1, Cg2 jsou geometrické středy Cp1, Cp2. Ph1 = C(13-18), Ph2 = C(19-24), CO₂ = O(1)-O(2)-C(11)-C(1), [Rh] = P(1)-P(2)-O(2)-C(25).

^b P(1)-C(12, 13, 19). ^c P(2)-C(31, 41, 51). ^d C(12)-P(1)-C(13, 19) a C(13)-P(1)-C(19). ^e C(31)-P(2)-C(41, 51) a C(41)-P(2)-C(51).

^f C(12, 13, 19)-P(1)-Rh. ^g C(31, 41, 51)-P(2)-Rh.



Obrázek 34 Nahore molekulová struktura komplexu 14, hladina pravděpodobnosti 30%. Dole uspořádání v elementární buňce (projekce podél osy *a*).

3 Experimentální část

3.1 Použité chemikálie

Uváděné výchozí chemikálie jsou (pokud není dále specifikováno jinak) komerčními produkty firem Lachema, Sigma-Aldrich, Fluka syntetické čistoty a byly použity pro reakce bez dalšího čištění. Silikagel pro sloupcové chromatografie s velikostí částic 0.063-0.2 mm dodala firma Fluka.

Acetanhydrid a chlor(trimethyl)silan byly před použitím destilovány v argonové atmosféře. Rozpouštědla firem Lachema příp. Merck (dichlormethan) mají deklarovanou čistotu p.a. a pro reakce byla sušena následujícím způsobem: Diethylether a tetrahydrofuran byly předsušeny stáním nad kovovým sodíkem a před použitím sušeny refluxováním s kovovým draslíkem a benzofenonem v argonové atmosféře do vzniku intenzivního modrého zbarvení směsi (ketylový radikál) a následnou destilací. Acetonitril byl sušen stáním nad oxidem fosforečným a následnou destilací od oxidu fosforečného, takto vysušený byl skladován nad 4 Å molekulovým sítem a před použitím předestilován v argonové atmosféře. Toluén byl sušen stáním nad kovovým sodíkem a před použitím destilován od sodíku v argonové atmosféře. Dichlormethan a chloroform byly sušeny stáním nad bezvodým uhlíčitanem draselným a následnou destilací od stejného sušidla v argonové atmosféře. Butan-2-on byl vysušen stáním nad oxidem fosforečným a před použitím předestilován v argonové atmosféře. Pro chromatografii a krystalizace byla rozpouštědla použita bez dalšího čištění.

Komplex $[(\mu\text{-Cl})\text{RhCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2]$ byl připraven v laboratoři již dříve postupem popsaným v literatuře;⁴⁹ komplex $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})(\text{PCy}_3)]$ byl rovněž připraven dle literárních pramenů.⁵⁰

3.2 Popis instrumentálních metod

Spektra nukleární magnetické rezonance byla pořízena na FT NMR spektrometru Varian UNITY Inova 400 (rezonanční frekvence: ^1H 399.95 MHz; ^{13}C 100.58 MHz; ^{31}P 161.90 MHz) v CDCl_3 při 25°C. Chemické posuny (δ/ppm) ^1H a $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ spekter jsou

vztaženy na signál tetramethylsilanu jako interního standardu. Pro spektra $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ byla použita 85% vodná H_3PO_4 jako externí standard.

Hmotnostní spektra byla změřena na spektrometru Finnigan MAT INCOS 50, ionizace nárazem elektronu o energii 70 eV, hmotnostní spektra vysokého rozlišení (přímý vstup) a FAB v modu EI⁺ (ionizace atomy Xe, matrice thioglycerol-glycerol) na spektrometru ZAB-SEQ (VG Analytical).

Infračervená spektra byla měřena na FTIR spektrometru Nicolet MAGNA 760 v rozsahu 400-4000 cm^{-1} s rozlišením 2 cm^{-1} . Vzorky byly suspendovány v parafinovém oleji (nujol) a nanесeny mezi okénka z KBr.

Teploty tání byly stanoveny na mikrovýhřevném stolku značky Boetius se vzrůstem teploty 4°C/min, zjištěné hodnoty nebyly korigovány.

3.2.1 Rentgenostrukturní analýza

Měření bylo provedeno na čtyřkruhovém difraktometru Nonius Kappa CCD, vybaveném chladičím zařízením Cryostream Cooler (Oxford Cryosystems), při teplotě 150 K. Použité záření $\text{MoK}\alpha$ monochromatizované grafitovým monochromátorem mělo vlnovou délku $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$. Naměřená data byla zpracována pomocí souboru programů HKL.⁵¹ Korekce dat na absorpci vzorku byla provedena pro látky **4**, **10** a **11** empirickou metodou (SORTAV), která je součástí softwaru difraktometru.

Fázový problém byl řešen přímými metodami (SIR97).⁵² Upřesnění struktury (polohy atomů, teplotní faktory) bylo prováděno metodou nejmenších čtverců do konvergence výpočtu programem SHELXL97.⁵³ Nevodíkové atomy byly upřesněny s anizotropními teplotními faktory; vodíkové atomy byly fixovány v teoretických polohách s izotropními teplotními faktory rovnými 1.2 (aromatický nebo methylenový vodík) resp. 1.5 (methylový vodík) násobku izotropního teplotního faktoru jejich vazebného partnera. Výjimku tvoří hydroxylový vodík u struktury **4** a karboxylové vodíky struktur **6**, **7**, **8** a **10**, které byly nalezeny na diferenčních mapách elektronových hustot a jejich poloha byla upřesněna s izotropním teplotním faktorem. Závěrečné výpočty geometrických parametrů byly provedeny pomocí programu Platon.⁵⁴

Monokrystaly vhodné pro rentgenostrukturní analýzu byly získány následujícími způsoby: pro látku **4** pozvolným ochlazováním horkého roztoku preparátu v hexanu (vybrána byla žlutá destička o rozměrech 0.06 × 0.13 × 0.25 mm), pro **6** pozvolným

ochlazováním horkého roztoku preparátu v 50% kyselině octové (vybrána byla oranžová destička o rozměrech $0.05 \times 0.13 \times 0.25$ mm), pro **7** difúzí hexanu do chloroformového roztoku látky (vybráno bylo oranžové prisma o rozměrech $0.23 \times 0.25 \times 0.30$ mm), pro **8** difúzí hexanu do roztoku látky v dichlormethanu (vybrána byla oranžová destička o rozměrech $0.13 \times 0.28 \times 0.50$ mm), pro **10** pozvolným ochlazováním horkého roztoku preparátu v 50% kyselině octové (vybráno bylo červené prisma o rozměrech $0.10 \times 0.15 \times 0.28$ mm), pro **11** difúzí hexanu do roztoku látky v ethyl-acetátu (vybráno bylo červené prisma o rozměrech $0.13 \times 0.18 \times 0.23$ mm), pro **14** ochlazením roztoku látky v methanolu (vybrána byla žlutá jehlička o rozměrech $0.03 \times 0.05 \times 0.30$ mm).

Látka **7** krystaluje jako solvát s jednou molekulou chloroformu $7 \cdot \text{CHCl}_3$, látka **8** jako dichlormethanový solvát se sumárním vzorcem $8 \cdot 0.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$, komplexy **10** a **14** pak jako hydráty: $10 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$, respektive $14 \cdot 0.7\text{H}_2\text{O}$. Základní krystalografické údaje jsou shrnuty v tabulce 10.

Tabulka 10 Krystalografická data pro látky **4**, **6** a **7** · CHCl₃.

	4	6	7 · CHCl ₃
Sumární vzorec	C ₁₁ H ₁₁ BrFeO	C ₂₄ H ₂₁ FeO ₂ P	C ₂₅ H ₂₂ Cl ₃ FeO ₃ P
M_r	294.96	428.23	563.60
Krystalová soustava	jednoklonná	jednoklonná	trojklonná
Prostorová grupa	<i>C2/c</i> (č. 15)	<i>P2₁/c</i> (č. 14)	<i>P$\bar{1}$</i> (č. 2)
a (Å)	26.0392(5)	8.7357(3)	10.0374(3)
b (Å)	6.7871(1)	19.3632(6)	10.8070(3)
c (Å)	25.1973(5)	11.9639(3)	11.6368(3)
α (°)	90	90	77.978(2)
β (°)	104.184(1)	102.133(2)	80.357(2)
γ (°)	90	90	83.161(2)
V (Å ³)	4317.4(1)	1978.50(10)	1212.52(6)
Z	16	4	2
ρ_c (g cm ⁻³)	1.815	1.438	1.544
μ (mm ⁻¹)	5.061	0.860	1.045
T_{\min} , T_{\max}	0.591, 0.731	nekorigováno	nekorigováno
rozsah θ (°)	3.17-27.46	2.03-27.50	1.81-27.55
h	-33 ≤ h ≤ 33	-11 ≤ h ≤ 11	-12 ≤ h ≤ 13
k	-8 ≤ k ≤ 8	-25 ≤ k ≤ 25	-14 ≤ k ≤ 14
l	-32 ≤ l ≤ 30	-15 ≤ l ≤ 15	-15 ≤ l ≤ 15
Celkový počet difrakcí	30594	36709	18715
Počet nezávislých	4937	4545	5549
Pozorovaných ^a dif.	3981	2758	4877
Počet parametrů	261	257	302
R (pozorované dif.) ^b (%)	3.29	4.90	3.36
R (všechny dif.) ^b (%)	4.80	10.24	4.04
wR (všechny dif.) ^c (%)	7.95	12.14	8.41
S (všechny dif.) ^d	1.031	1.020	1.043
R_{int} ^e (%)	4.5	7.3	2.6
$\Delta\rho$ (e Å ⁻³)	0.521, -0.680	0.423, -0.423	0.548, -0.565

a, b, c, d, e viz. dále

Tabulka 10 (pokračování) Krystalografická data pro látky $8 \cdot 0.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$, $10 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$.

	$8 \cdot 0.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$	$10 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$
Sumární vzorec	$\text{C}_{24.5}\text{H}_{22}\text{ClFeO}_2\text{PS}$	$\text{C}_{34}\text{H}_{36}\text{Cl}_2\text{FeO}_{3.5}\text{PRh}$
M_r	502.75	761.26
Krystalová soustava	trojklonná	jednoklonná
Prostorová grupa	$P\bar{1}$ (č. 2)	$P2_1/n$ (č. 14)
a (Å)	7.0924(2)	10.6862(1)
b (Å)	12.6061(3)	10.2992(1)
c (Å)	14.2396(4)	30.7045(4)
α (°)	106.050(1)	90
β (°)	93.817(1)	95.4566(8)
γ (°)	99.914(2)	90
V (Å ³)	1196.43(6)	3364.00(6)
Z	2	4
ρ_c (g cm ⁻³)	1.396	1.503
μ (mm ⁻¹)	0.914	1.162
T_{\min} , T_{\max}	nekorigováno	0.798, 0.894
rozsah θ (°)	2.94-27.53	2.38-27.47
h	$-9 \leq h \leq 9$	$-13 \leq h \leq 13$
k	$-16 \leq k \leq 16$	$-13 \leq k \leq 13$
l	$-18 \leq l \leq 18$	$-39 \leq l \leq 39$
Celkový počet difrakcí	21465	47798
Počet nezávislých	5493	7691
Pozorovaných ^a dif.	4716	6442
Počet parametrů	284	397
R (pozorované dif.) ^b (%)	4.21	3.96
R (všechny dif.) ^b (%)	5.12	5.10
wR (všechny dif.) ^c (%)	12.06	10.38
S (všechny dif.) ^d	1.075	1.032
R_{int} ^e (%)	3.0	4.6
$\Delta\rho$ (e Å ⁻³)	0.827, -0.827	1.338, -0.740

a, b, c, d, e viz. dále

Tabulka 10 (pokračování) Krystalografická data pro látky **11** a **14** · 0.7H₂O.

	11	14 · 0.7H ₂ O
Sumární vzorec	C ₃₅ H ₃₈ Cl ₂ FeO ₂ PRh	C ₄₃ H ₅₃ FeO _{3.7} P ₂ Rh
M_r	751.28	849.75
Krystalová soustava	jednoklonná	kosočtverečná
Prostorová grupa	$P2_1/n$ (č. 14)	$P2_12_12_1$ (č. 19)
a (Å)	9.1402(1)	11.3304(2)
b (Å)	32.6789(5)	14.2815(3)
c (Å)	11.6107(2)	26.1049(5)
α (°)	90	90
β (°)	111.8426(8)	90
γ (°)	90	90
V (Å ³)	3219.05(8)	4224.2(1)
Z	4	4
ρ_c (g cm ⁻³)	1.550	1.336
μ (mm ⁻¹)	1.210	0.847
T_{\min}, T_{\max}	0.644, 0.935	nekorigováno
rozsah θ (°)	1.25-27.48	1.00-25.03
h	-11 ≤ h ≤ 11	-13 ≤ h ≤ 13
k	-42 ≤ k ≤ 42	-16 ≤ k ≤ 16
l	-15 ≤ l ≤ 15	-30 ≤ l ≤ 31
Celkový počet difrakcí	40462	58572
Počet nezávislých	7359	7442
Pozorovaných ^a dif.	5637	5597
Počet parametrů	385	464
R (pozorované dif.) ^b (%)	3.49	4.83
R (všechny dif.) ^b (%)	5.79	8.52
wR (všechny dif.) ^c (%)	7.28	11.07
S (všechny dif.) ^d	1.054	1.067
R_{int} ^e (%)	5.3	11.9
$\Delta\rho$ (e Å ⁻³)	0.629, -0.517	0.572, -0.409

^a podle kritéria $I_o \geq 2\sigma(I_o)$

^b $R(F) = \sum(|F_o| - |F_c|) / \sum|F_o|$

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

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

^d $S = [\sum(wF_o^2 - F_c^2)^2 / (N_{\text{difrakcí}} - N_{\text{parametrů}})]^{1/2}$

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

3.3 Syntetická část

3.3.1 Příprava (*N,N*-dimethylaminomethyl)ferrocenu, (1)

(*N,N*-dimethylaminomethyl)ferrocen byl připraven podle publikovaného postupu.³³ Do dvouhrdlé baňky opatřené magnetickým míchadlem, kapilárou k zavádění argonu a zpětným chladičem byla předložena směs 58 ml (0.43 mol) *N,N,N',N'*-tetramethyldiaminomethanu a 30 ml (0.44 mol) 85% H₃PO₄ ve 400 ml čerstvě destilované kyseliny octové. Do míchané a argonem probublávané směsi bylo přidáno 46.4 g (0.25 mol) ferrocenu a směs byla za míchání zahřívána na olejové lázni k refluxu, přičemž došlo k rozpuštění ferrocenu. Reflux byl udržován 5 hodin a po ochlazení na laboratorní teplotu bylo ke směsi přidáno 300 ml vody. Nezareagovaný ferrocen byl ze směsi extrahován 3x 200 ml diethyletheru. Vodná fáze byla vychlazena v lázni voda-led a postupně do ní byl přidáván za míchání a chlazení pevný hydroxid draselný. Po úpravě pH na silně alkalické (kontrola univerzálním indikátorovým papírkem), což si vyžádalo přidávek asi 350 g KOH, byla směs extrahována 6x 200 ml diethyletheru. Spojené extrakty byly promyty vodou a nasyceným vodným roztokem chloridu sodného a vysušeny stáním nad bezvodým síranem hořečnatým přes noc. Po odpaření rozpouštědla na rotační vakuové odparce byl produkt vakuově předestilován (1 Torr, bp 105°C). Bylo získáno 42.9 g tmavě červenohnědého viskózního oleje, což představuje výtěžek 71% na výchozí ferrocen.

Charakterizace: ¹H NMR (CDCl₃): δ 2.17 (s, 6 H, NMe₂), 3.28 (s, 2 H, CH₂), 4.11 (s, 5 H, C₅H₅), 4.11 (m, 2 H, C₅H₄), 4.16 (m, 2 H, C₅H₄).

3.3.2 Příprava *rac*-1-brom-2-(*N,N*-dimethylaminomethyl)ferrocenu, (2)

Ve dvouhrdlé baňce opatřené magnetickým míchadlem a septem bylo v atmosféře argonu rozpuštěno 25.43 g (0.105 mol) (*N,N*-dimethylaminomethyl)ferrocenu (1) v 300 ml suchého diethyletheru. K roztoku bylo za míchání přidáno 46.2 ml (0.116 mol) 2.5 M roztoku butyllithia v hexanu a směs byla míchána pod argonovou atmosférou při laboratorní teplotě 2 hodiny. Poté byla reakční směs důkladně vychlazena v lázni ethanol/pevný CO₂ na cca -78°C a za intenzivního míchání bylo po kapkách přidáno 19.1 ml (0.158 mol) 1,2-dibrom(tetrafluor)ethanu. Směs, která změnila barvu

z červenooranžové na žlutohnědou, byla při -78°C míchána ještě 30 minut a poté ponechána ohřát na laboratorní teplotu a míchána přes noc (asi 20 hodin). Reakce byla ukončena přidáním 100 ml nasyceného vodného roztoku NaCl. Etherická fáze byla oddělena v dělicí nálevce a vodná fáze byla extrahována 3x 50 ml diethyletheru. Spojené extrakty byly promyty 2x 50 ml nasyceného vodného roztoku NaCl a byly vysušeny stáním nad bezvodým MgSO_4 přes noc. Po zfiltrování sušidla bylo rozpouštědlo odstraněno na rotační vakuové odparce. Získaný hnědooranžový olej byl dále chromatografován na sloupci silikagelu za použití směsi diethyletheru s 10% obj. triethylaminu jako elučního činidla. Byly jímány dvě frakce, z nichž první obsahovala čistý produkt a druhá nezreagovanou výchozí látku. Obě frakce byly odpařeny na rotační vakuové odparce a zbytků NEt_3 zbaveny na olejové vývěvě při 1 Torr a 60°C . Bylo získáno 16.23 g oranžové pevné látky (po odpaření olej, který rychle tuhne), což představuje výtěžek 48% na výchozí (*N,N*-dimethylaminomethyl)ferrocen (publikovaný výtěžek: 61%).

Charakterizace (srov. lit.³⁵): Mp: $48.5\text{--}49^{\circ}\text{C}$. ^1H NMR (CDCl_3): δ 2.23 (s, 6 H, NMe_2), 3.37 (d, $^2J_{\text{HH}} = 13.0$ Hz, 1 H, CH_2), 3.47 (d, $^2J_{\text{HH}} = 13.0$ Hz, 1 H, CH_2), 4.12 (zdánlivý t, $J \approx 2.5$ Hz, 1 H, C_5H_3), 4.14 (s, 5 H, C_5H_5), 4.23 (m, 1 H, C_5H_3), 4.43 (m, 1 H, C_5H_3). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): δ 44.98 (NMe_2), 57.03 (CH_2), 66.47 (C_5H_3 CH), 68.31 (C_5H_3 CH), 70.24 (C_5H_3 CH), 71.11 (C_5H_5), 80.81 (C_5H_3 C_{ipso}), 82.39 (C_5H_3 C_{ipso}).

3.3.3 Příprava *rac*-(2-bromferrocenyl)methyl-acetátu, (**3**)

Ve dvouhrdlé baňce opatřené magnetickým míchadlem a septem bylo v argonové atmosféře rozpuštěno 0.65 g (2.02 mmol) **2** v 15 ml (0.14 mol) acetanhydridu a směs byla zahřívána za míchání na olejové lázni 3 hodiny na 100°C . Po ochlazení na laboratorní teplotu byla reakce ukončena přidáním 15 ml nasyceného vodného roztoku uhličitanu sodného, docházelo k vývoji CO_2 a tepla, směs byla proto chlazená v lázni voda-led a míchána další 2.5 hodiny. Během této doby došlo k hydrolyze nadbytku acetanhydridu a od vodné fáze se oddělil produkt ve formě oranžového oleje. Reakční směs byla extrahována 3x 15 ml diethyletheru a spojené extrakty dvakrát promyty 15 ml nasyceného vodného roztoku hydrogenuhličitanu sodného. Po vysušení extraktu stáním nad bezvodým síranem hořečnatým přes noc a odpaření rozpouštědla na rotační vakuové odparce byla

provedena chromatografie na krátkém sloupci silikagelu, eluce směsí diethylether/hexan 1:1 obj. Byl jímán jediný pás produktu, který po odpaření rozpouštědla poskytl 0.566 g oranžového oleje (který později při teplotě 4°C ztuhnul), což představuje výtěžek 83% na výchozí amin.

Charakterizace (srov. lit.³⁶): Mp: 51-52 °C. ¹H NMR (CDCl₃): δ 2.05 (s, 3 H, OC(O)Me), 4.16 (zdánlivý t, $J \approx 2.6$ Hz, 1 H, C₅H₃), 4.20 (s, 5 H, C₅H₅), 4.30 (m, 1 H, C₅H₃), 4.49 (m, 1 H, C₅H₃), 4.96 (d, $^2J_{\text{HH}} = 12.2$ Hz, 1 H, CH₂), 5.06 (d, $^2J_{\text{HH}} = 12.2$ Hz, 1 H, CH₂). ¹³C{¹H} NMR (CDCl₃): δ 20.91 (OC(O)CH₃), 61.34 (CH₂), 67.15 (C₅H₃ CH), 68.41 (C₅H₃ CH), 70.98 (C₅H₃ CH), 71.16 (C₅H₅), 80.07 (C₅H₃ C_{ipso}), 80.09 (C₅H₃ C_{ipso}), 170.87 (OCOCH₃). IR (nujol, cm⁻¹): 1745 sh, 1730 vs, 1259 sh, 1240 vs, 1226 sh, 1172 w, 1106 w, 1071 w, 1026 m, 1001 m, 945 m, 916 w, 841 w, 814 m, 730 w, 643 vw, 607 w, 520 w, 492 m, 456 w. GC-MS, *m/z* (relativní zastoupení): 338 (29.5), 336 (31.8), 279 (2.2), 277 (3.0), 181 (10.3), 180 (100.0), 141 (7.0), 134 (20.4), 121 (28.3), 115 (10.6), 77 (6.5), 56 (13.7), 43 (10.2). HR-MS: pro C₁₃H₁₃⁵⁶Fe⁷⁹BrO₂ vypočteno 335.9448, nalezeno 335.9439.

3.3.4 Příprava *rac*-(2-bromferrocenyl)methanolu, (4)

V baňce se zpětným chladičem a magnetickým míchadlem bylo rozpuštěno 300 mg (0.89 mmol) acetátu **3** v 25 ml methanolu. Dále byl přidán roztok 2 g (35.7 mmol) KOH v 25 ml vody, aparatura byla vyfoukána argonem a směs zahřívána za míchání na reflux přes noc (asi 20 hodin). Po ochlazení na laboratorní teplotu byl methanol ze směsi odstraněn na rotační vakuové odparce a zbývající vodná fáze byla extrahována 3x 15 ml diethyletheru. Spojené extrakty byly promyty dvakrát vodou a na závěr nasyceným vodným roztokem chloridu sodného a poté byly vysušeny stáním nad bezvodým siranem hořečnatým přes noc. Po odpaření rozpouštědla na odparce byla provedena chromatografie na krátkém sloupci silikagelu za použití diethyletheru jako elučního činidla. Byl jímán pouze pás produktu, který poskytl po odpaření rozpouštědla 242 mg žlutooranžové pevné látky. Výtěžek na výchozí acetát činí 92%.

Syntéza přímo z aminu **2** bez izolace acetátu **3**:

Ve dvouhrdlé baňce opatřené magnetickým míchadlem a septem bylo v argonové atmosféře rozpuštěno 16.18 g (0.05 mol) **2** v 60 ml (0.55 mol) acetanhydridu a směs byla

zahřívána za míchání na olejové lázni 3 hodiny na 100°C. Poté byl acetanhydrid oddestilován vakuově (olejová vývěva, 0.5 Torr). Odparek – oranžový olej, který postupně zkrystaloval – byl rozpuštěn v 50 ml methanolu a k tomuto roztoku byl přidán roztok 17 g (0.3 mol) hydroxidu draselného v 50 ml vody. Na baňku byl nasazen zpětný chladič a směs byla zahřívána na reflux 20 hodin. Po ochlazení na laboratorní teplotu byl methanol ze směsi odpařen na rotační vakuové odparce a vodná fáze byla extrahována 3x 50 ml diethyletheru. Extrakty byly promyty vodou a nasyceným vodným roztokem chloridu sodného a vysušeny stáním nad bezvodým síranem hořečnatým přes noc. Po odpaření rozpouštědla na rotační vakuové odparce byl odparek rozpuštěn v 30 ml horkého ethylacetátu a k roztoku byl přidáván horký hexan (asi 50 ml) až do vzniku zákalu, který byl rozpuštěn několika kapkami ethylacetátu. Roztok byl ponechán pomalu chladnout na laboratorní teplotu a krystalizace byla dokončena v mrazáku při -18°C. Oranžové krystaly byly odsáty na fritě, promyty hexanem a usušeny na vzduchu. Matečný louh byl rekrystalizován stejným způsobem a poskytl druhý podíl produktu. Celkem bylo získáno 12.56 g oranžové krystalické látky, výtěžek na výchozí amin je 85%.

Charakterizace (srov. lit.³⁶): Mp: 72.5-73.5 °C. ¹H NMR (CDCl₃): δ 1.64 (bs, 1 H, OH), 4.14 (zdánlivý t, $J \approx 2.6$ Hz, 1 H, C₅H₃), 4.21 (s, 5 H, C₅H₅), 4.26 (m, 1 H, C₅H₃), 4.41 (d, ²J_{HH} = 12.3 Hz, 1 H, CH₂), 4.47 (m, 1 H, C₅H₃), 4.58 (d, ²J_{HH} = 12.3 Hz, 1 H, CH₂). ¹³C{¹H} NMR (CDCl₃): δ 59.76 (CH₂), 66.55 (C₅H₃ CH), 66.98 (C₅H₃ CH), 70.62 (C₅H₃ CH), 70.91 (C₅H₅), 79.39 (C₅H₃ C_{ipso}), 85.67 (C₅H₃ C_{ipso}). IR (nujol, cm⁻¹): 3220 br s, 1313 m, 1252 m, 1169 w, 1104 w, 1071 w, 1031 w, 1003 s, 981 m, 947 w, 824 m, 760 br w, 695 br w, 618 w, 529 m, 488 s, 443 m. GC-MS, *m/z* (relativní zastoupení): 296 (59.9), 294 (63.2), 215 (5.1), 141 (12.6), 138 (100.0), 121 (11.5), 94 (5.4), 77 (8.8), 73 (12.8), 56 (16.1). Elementární analýza: pro C₁₁H₁₁BrFeO vypočteno 44.79% C, 3.76% H; nalezeno 44.71% C, 3.61% H.

3.3.5 Příprava *rac*-1-brom-2-[(difenylfosfino)methyl]ferrocenu, (5)

Ve dvouhrdlé baňce opatřené magnetickým míchadlem a septem bylo v argonové atmosféře rozpuštěno 2.95 g (10 mmol) **4** a 3.00 g (20 mmol) jodidu sodného v 80 ml suchého acetonitrilu. Za míchání bylo po kapkách přidáno 3.15 ml (25 mmol) chlor(trimethyl)silanu. Původně oranžový roztok změnil barvu na temně rudou a vyloučila

se jemná sraženina. Po 5 minutách míchání při laboratorní teplotě bylo přidáno 3.45 ml (20 mmol) difenylfosfinu, přičemž barva přešla na žlutou. Směs byla při laboratorní teplotě míchána dalších 24 hodin a poté byla ukončena přidáním 40 ml nasyceného vodného roztoku chloridu sodného. Organická fáze byla zředěna 50 ml diethyletheru, oddělena v dělicí nálevce a promyta dvakrát nasyceným vodným roztokem chloridu sodného. Po vysušení stáním nad bezvodým síranem hořečnatým přes noc a zfiltrování sušidla byl roztok odpařen na rotační vakuové odparce spolu s asi 50 ml silikagelu do sucha. Surový produkt, preadsorbovaný na silikagel, byl nanesen na připravenou kolonu silikagelu a byl eluován směsí hexan/diethylether 20:1 obj. Z kolony se nejprve eluoval nezreagovaný difenylfosfin, který se na vzduchu ochotně oxiduje a vzniklý fosfinoxid se z roztoků postupně vylučuje jako bílý zákal. Ihned následoval pás produktu, který byl jímán, až od okamžiku, kdy se z eluátu nevyučovala sraženina (znečištěná část produktu byla později znovu chromatografována). Po odpaření rozpouštědla na rotační vakuové odparce bylo získáno 4.17 g oranžového oleje, který později v lednici (4°C) ztuhnul na pevnou látku. Výtěžek na výchozí alkohol činí 90%.

Charakterizace: Mp: 55-56 °C. ^1H NMR (CDCl_3): δ 3.20 (d, 1 H, $^2J_{\text{HH}} = 14.2$ Hz CH_2), 3.30 (d, 1 H, $^2J_{\text{HH}} = 14.2$ Hz CH_2), 3.77 (m, 1 H, C_5H_3), 3.94 (zdánlivý t, $J \approx 2.6$ Hz, 1 H, C_5H_3), 4.13 (s, 5 H, C_5H_5), 4.36 (m, 1 H, C_5H_3), 7.31-7.48 (m, 10 H, PPh_2). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): δ 28.54 (d, $^1J_{\text{PC}} = 16$ Hz, CH_2), 65.61 (C_5H_3 CH), 67.16 (d, $^3J_{\text{PC}} = 6$ Hz, C_5H_3 CH), 69.38 (C_5H_3 CH), 71.33 (C_5H_5), 80.51 (d, $^3J_{\text{PC}} = 3$ Hz, C_5H_3 C-Br), 83.36 (d, $^2J_{\text{PC}} = 16$ Hz, C_5H_3 C- CH_2), 128.32 (d, $^3J_{\text{PC}} = 3$ Hz, PPh_2 CH_m), 128.39 (d, $^3J_{\text{PC}} = 4$ Hz, PPh_2 CH_m), 128.41 (PPh_2 CH_p), 128.96 (PPh_2 CH_p), 132.35 (d, $^2J_{\text{PC}} = 18$ Hz, PPh_2 CH_o), 133.46 (d, $^2J_{\text{PC}} = 20$ Hz, PPh_2 CH_o), 138.12, 138.47 (2x d, $^1J_{\text{PC}} = 15$ Hz, PPh_2 C_{ipso}). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): δ -13.7 (s). MS (přímý vstup), m/z (relativní zastoupení): 465 (10.4), 464 (37.9), 463 (11.2), 462 (40.9), 306 (5.0), 280 (13.8), 279 (94.0), 278 (17.9), 277 (100.0), 197 (23.5), 183 (39.5), 141 (37.0), 121 (15.9), 115 (15.6), 56 (17.3). HR-MS: pro $\text{C}_{23}\text{H}_{20}^{56}\text{Fe}^{79}\text{BrOP}$ (fosfinoxid) vypočteno 477.9785, nalezeno 477.9791.

3.3.6 Příprava *rac*-2-[(difenylfosfino)methyl]ferrocenkarboxylové kyseliny, (6)

Ve dvouhrdlé baňce opatřené magnetickým míchadlem a septem bylo v argonové atmosféře rozpuštěno 3.61 g (7.8 mmol) fosfinu **5** v 60 ml tetrahydrofuranu a roztok byl

vychlazen v lázni ethanol/pevný CO₂ na -78°C. Do reakční směsi bylo za míchání pomalu přidáno 3.9 ml (9.8 mmol) 2.5 M roztoku butyllithia v hexanu a směs byla míchána při -78°C 1 hodinu. Poté byla reakční směs rychle nalita do Erlenmeyerovy baňky na asi 50 g drceného suchého ledu, baňka byla uzavřena bublačkou a ponechána stát do druhého dne a ohřát na laboratorní teplotu. Směs byla zředěna 20 ml dichlormethanu, promyta dvakrát 30 ml nasyceného vodného roztoku chloridu sodného. Po vysušení organické fáze stáním nad bezvodým síranem hořečnatým přes noc bylo rozpouštědlo odpařeno na rotační vakuové odparce. Odparek byl dále chromatografován na koloně silikagelu, eluce směsí dichlormethan/methanol 10:1 obj. Nejprve se eluoval pás obsahující po odpaření rozpouštědla 0.49 g oranžového oleje, který byl identifikován NMR spektroskopií jako [(difenylfosfino)methyl]ferrocen. Následně se eluoval pás produktu, který po odpaření rozpouštědla poskytl 2.44 g oranžové pevné látky, což představuje výtěžek 73% na výchozí bromid 5.

Charakterizace: Mp: 172-173 °C. ¹H NMR (CDCl₃): δ 3.34 (dd, ²J_{HH} = 13.7 Hz, ²J_{PH} ≈ 1.3 Hz, 1 H, CH₂), 3.90 (d, ²J_{HH} = 13.7 Hz, 1 H, CH₂), 4.06 (m, 1 H, C₅H₃), 4.18 (s, 5 H, C₅H₅), 4.25 (zdánlivý t, J ≈ 2.6 Hz, 1 H, C₅H₃), 4.77 (m, 1 H, C₅H₃), 7.29-7.48 (m, 10 H, PPh₂). ¹³C{¹H} NMR (CDCl₃): δ 28.57 (d, ¹J_{PC} = 15 Hz, CH₂), 67.56 (d, ³J_{PC} = 3 Hz, C₅H₃ C-COOH), 70.00 (C₅H₃ CH), 70.77 (C₅H₃ CH), 70.85 (C₅H₅), 73.71 (d, ³J_{PC} = 5 Hz, C₅H₃ CH), 87.92 (d, ²J_{PC} = 16 Hz, C₅H₃ C-CH₂), 128.23, 128.27 (2x PPh₂ CH_m), 128.34, 128.91 (2x PPh₂ CH_p), 132.29 (d, ²J_{PC} = 18 Hz, PPh₂ CH_o), 133.66 (d, ²J_{PC} = 20 Hz, PPh₂ CH_o), 138.22, 138.73 (2x d, ¹J_{PC} = 15 Hz, PPh₂ C_{ipso}), 178.67 (COOH). ³¹P{¹H} NMR (CDCl₃): δ -10.1 (s). IR (nujol, cm⁻¹): 1661 s, 1409 w, 1347 w, 1306 sh, 1289 s, 1229 m, 1173 w, 1155 w, 1113 w, 1104 m, 1072 w, 1038 w, 997 w, 934 br w, 863 w, 843 w, 827 w, 815 w, 783 w, 763 w, 752 m, 741 s, 701 m, 691 m, 626 w, 559 w, 516 m, 506 m, 494 w, 483 m, 471 m. MS (přímý vstup), m/z (relativní zastoupení): 429 (15.5), 428 (51.0), 306 (14.2), 257 (5.7), 244 (30.4), 243 (100.0), 199 (16.2), 186 (14.2), 183 (18.9), 121 (8.8), 108 (24.5), 105 (53.0), 57 (19.6). HR-MS: pro C₂₄H₂₁⁵⁶FeO₂P vypočteno 428.0629, nalezeno 428.0652. Elementární analýza: pro C₂₄H₂₁FeO₂P vypočteno 67.31% C, 4.94% H; nalezeno 66.79% C, 4.86% H.

Data pro [(difenylfosfino)methyl]ferrocen (srov. lit.⁴¹): ¹H NMR (CDCl₃): δ 3.15 (s, 2 H, CH₂), 3.91 (m, 2 H, C₅H₄), 3.98 (m, 2 H, C₅H₄), 4.09 (s, 5 H, C₅H₅), 7.30-7.43 (m, 10 H, PPh₂). ³¹P{¹H} NMR (CDCl₃): δ -12.0 (s).

3.3.7 Příprava *rac*-2-[(difenylfosforyl)methyl]ferrocenkarboxylové kyseliny, (7)

V baňce s magnetickým míchadlem bylo na vzduchu rozpuštěno 160 mg (0.37 mmol) **6** v 15 ml acetonu a roztok byl vychlazen v lázni voda/led. Za míchání bylo přidáno po kapkách 0.5 ml (4 mmol) 30% vodného roztoku peroxidu vodíku a směs byla míchána při laboratorní teplotě 15 minut (dle TLC reakce proběhla). Poté bylo přidáno 15 ml vody a aceton byl odstraněn na vakuové rotační odparce, zbytek byl extrahován 3x 15 ml dichlormethanu. Spojené extrakty byly promyty 20 ml nasyceného vodného roztoku chloridu sodného a vysušeny stáním nad bezvodým síranem hořečnatým 2 hodiny. Po odpaření rozpouštědla byla provedena chromatografie na sloupci silikagelu, eluce směsí dichlormethan/methanol 10:1 obj. Poměrně značné množství materiálu zůstává na začátku kolony jako tmavá vrstva. Byl jímán pás produktu, který po odpaření poskytl 84 mg hnědooranžové pevné látky. Výtěžek na výchozí fosfin **6** činí 51%.

Charakterizace: Mp: 120-122 °C rozklad. ^1H NMR (CDCl_3): δ 3.57 (zdánlivý t, $^2J_{\text{HH}} \approx ^2J_{\text{PH}} \approx 14.8$ Hz, 1 H, CH_2), 4.17 (s, 5 H, C_5H_5), 4.30 (zdánlivý t, $J \approx 2.6$ Hz, 1 H, C_5H_3), 4.42 (dd, $^2J_{\text{HH}} = 15.1$ Hz, $^2J_{\text{PH}} = 10.6$ Hz, 1 H, CH_2), 4.46 (m, 1 H, C_5H_3), 4.75 (m, 1 H, C_5H_3), 7.34-7.80 (m, 10 H, PPh_2). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): δ 31.13 (d, $^1J_{\text{PC}} = 67$ Hz, CH_2), 70.32 (C_5H_3 CH), 71.03 (C_5H_5), 71.72 (C_5H_3 CH), 73.66 (d, $^3J_{\text{PC}} = 2$ Hz, C_5H_3 CH), 79.92 (d, $^2J_{\text{PC}} = 4$ Hz, C_5H_3 C- CH_2), 128.34, 128.55 (2x d, $^3J_{\text{PC}} = 12$ Hz, PPh_2 CH_m), 130.86 (d, $^1J_{\text{PC}} = 34$ Hz, PPh_2 C_{ipso}), 131.17, 131.27 (2x d, $^2J_{\text{PC}} = 7$ Hz, PPh_2 CH_o), 131.85 (d, $^1J_{\text{PC}} = 34$ Hz, PPh_2 C_{ipso}), 131.89, 132.00 (2x d, $^4J_{\text{PC}} = 3$ Hz, PPh_2 CH_p), 175.22 (COOH), signál (C_5H_3 C-COOH) nenalezen. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): δ 32.2 (s). IR (nujol, cm^{-1}): 1689 s, 1591 w, 1281 m, 1213 m, 1171 s, 1120 s, 1099 s, 1074 m, 1036 w, 1001 m, 818 m, 785 w, 741 s, 694 s, 525 m, 507 s, 434 w. MS (přímý vstup), m/z (relativní zastoupení): 445 (29.8), 444 (100.0), 400 (4.9), 380 (18.9), 379 (81.8), 336 (10.5), 335 (46.2), 333 (11.9), 322 (14.4), 257 (7.3), 201 (11.9), 183 (7.4), 121 (14.0), 105 (51.1), 77 (24.8), 56 (15.5). HR-MS: pro $\text{C}_{24}\text{H}_{21}^{56}\text{FeO}_3\text{P}$ vypočteno 444.0578, nalezeno 444.0595.

3.3.8 Příprava *rac*-2-[(difenylthiofosforyl)methyl]ferrocenkarboxylové kyseliny, (8)

Ve dvouhrdlé baňce opatřené magnetickým míchadlem, septem a zpětným chladičem bylo v argonové atmosféře rozpuštěno 170 mg (0.4 mmol) **6** a 14 mg (0.44

mmol) práškové síry ve 20 ml toluenu. Směs byla zahřívána na reflux 1 hodinu. Po ochlazení na laboratorní teplotu byl roztok, který změnil barvu ze světle oranžové na tmavší oranžovou, zahuštěn na rotační vakuové odparce asi na čtvrtinu původního objemu a ponechán volně krystalizovat v mrazáku při -18°C . Vyloučené drobné červené krystaly byly odsáty na fritě a usušeny na vzduchu. Bylo získáno 156 mg produktu, což představuje výtěžek 85% na výchozí fosfin.

Charakterizace: Mp: nad 135°C se rozkládá. ^1H NMR (CDCl_3): δ 3.59 (zdánlivý t, $^2J_{\text{HH}} \approx ^2J_{\text{PH}} \approx 14.3$ Hz, 1 H, CH_2), 4.19 (s, 5 H, C_5H_5), 4.41 (zdánlivý t, $J = 2.7$ Hz, 1 H, C_5H_3), 4.69 (m, 1 H, C_5H_3), 4.77 (dd, $^2J_{\text{HH}} \approx ^2J_{\text{PH}} \approx 12$ Hz, 1 H, CH_2), 4.77 (m, 1 H, C_5H_3), 7.16-7.98 (m, 10 H, PPh_2). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): δ 34.78 (d, $^1J_{\text{PC}} = 49$ Hz, CH_2), 67.63 (d, $^3J_{\text{PC}} \approx 1$ Hz, C_5H_3 C-COOH), 70.74 (C_5H_3 CH), 70.94 (C_5H_3 CH), 71.09 (C_5H_5), 74.66 (d, $^3J_{\text{PC}} \approx 2$ Hz, C_5H_3 CH), 81.73 (d, $^2J_{\text{PC}} \approx 2$ Hz, C_5H_3 C- CH_2), 127.96, 128.55 (2x d, $^3J_{\text{PC}} = 12$ Hz, PPh_2 CH_m), 128.61 (d, $^1J_{\text{PC}} = 81$ Hz, PPh_2 C_{ipso}), 131.27, 131.61 (2x d, $^4J_{\text{PC}} = 3$ Hz, PPh_2 CH_p), 131.70, 131.80 (2x d, $^2J_{\text{PC}} = 6$ Hz, PPh_2 CH_o), 131.81 (d, $^1J_{\text{PC}} = 153$ Hz, PPh_2 C_{ipso}), 177.47 (COOH). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): δ 42.4 (s). IR (nujol, cm^{-1}): 1678 s, 1295 s, 1241 w, 1222 w, 1105 m, 1078 w, 998 m, 866 m, 840 m, 814 w, 742 m, 732 m, 707 m, 690 m, 643 w, 601 w, 499 w, 488 w. MS (přímý vstup), m/z (relativní zastoupení): 461 (24.7), 460 (83.2), 428 (8.2), 416 (16.7), 396 (11.7), 395 (48.2), 351 (17.2), 338 (13.7), 273 (10.3), 244 (11.5), 243 (55.9), 217 (9.6), 199 (15.3), 185 (10.7), 183 (16.2), 149 (12.8), 121 (8.8), 105 (53.0), 92 (80.1), 91 (100.0), 69 (25.0), 56 (11.5). HR-MS: pro $\text{C}_{24}\text{H}_{21}^{56}\text{FeO}_2\text{PS}$ vypočteno 460.0349, nalezeno 460.0334.

3.3.9 Příprava methyl-*rac*-2-[(difenyfosfino)methyl]ferrocenkarboxylátu, (9)

Ve 100 ml baňce bylo na vzduchu rozpuštěno 1.07 g (5 mmol) Diazaldu (*N*-methyl-*N*-nitroso-*p*-toluensulfonamid) ve 40 ml diethyletheru (nesušený) a byl přidán roztok 0.2 g (3.6 mmol) hydroxidu draselného v 5 ml ethanolu. Na baňku byl nasazen sestupný chladič a ze směsi se oddestiloval roztok diazomethanu v diethyletheru. Destilace se prováděla, dokud byl destilát zbarven hnědožlutě. Takto připravený diazomethan byl přidán do roztoku 400 mg (0.93 mmol) **6** v 10 ml tetrahydrofuranu (nesušený) v 25 ml baňce opatřené magnetickým míchadlem. Ze směsi se po přidání diazomethanu uvolňovaly bublinky dusíku. Směs byla dále míchána při laboratorní teplotě 30 minut a poté byla

rozpouštědla odstraněna na rotační vakuové odparce. Produkt byl přečištěn chromatograficky na krátkém sloupci silikagelu, eluce diethyletherem. Jediný jímaný pás produktu poskytl po odpaření rozpouštědla 404 mg červeného oleje, který později v lednici ztuhl na pevnou hmotu. Dle NMR spekter obsahoval preparát malé množství příslušného fosfinoxidu, který vzniká pomalou oxidací produktu. Výtěžek na výchozí kyselinu činí 98%.

Charakterizace: Mp: 58-60°C. ^1H NMR (CDCl_3): δ 3.31 (dd, $^2J_{\text{HH}} = 13.7$, $^2J_{\text{PH}} = 1.5$ Hz, 1 H, CH_2), 3.74 (s, 3 H, COOMe), 3.89 (d, $^2J_{\text{HH}} = 13.7$, 1 H, CH_2), 4.00 (m, 1 H, C_5H_3), 4.11 (s, 5 H, C_5H_5), 4.17 (zdánlivý t, $J \approx 2.7$ Hz, 1 H, C_5H_3), 4.68 (m, 1 H, C_5H_3), 7.25-7.46 (m, 10 H, PPh_2). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): δ 28.98 (d, $^1J_{\text{PC}} = 15$ Hz, CH_2), 51.31 (COOMe), 68.88 (d, $^3J_{\text{PC}} = 2$ Hz, C_5H_3 C- COOMe), 69.30 (C_5H_3 CH), 70.12 (C_5H_3 CH), 70.47 (C_5H_5), 72.99 (d, $^3J_{\text{PC}} = 5$ Hz, C_5H_3 CH), 87.46 (d, $^2J_{\text{PC}} = 16$ Hz, C_5H_3 C- CH_2), 128.16, 128.25 (2x d, $^3J_{\text{PC}} = 3$ Hz, PPh_2 CH_m), 128.38, 128.91 (2x PPh_2 CH_p), 132.24 (d, $^2J_{\text{PC}} = 18$ Hz, PPh_2 CH_o), 133.68 (d, $^2J_{\text{PC}} = 20$ Hz, PPh_2 CH_o), 138.17, 138.93 (2x d, $^1J_{\text{PC}} = 15$ Hz, PPh_2 C_{ipso}), 172.58 (COOMe). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): δ -10.1 (s). IR (nujol, cm^{-1}): 1704 s, 1403 w, 1366 sh, 1287 s, 1216 m, 1101 m, 1075-1069 w, 1015 w, 997 w, 933 w, 862 w, 827 w, 775 w, 757 w, 742 m, 695 m, 519 w, 507 w, 494 w, 472 w, 464 w, 432 w. MS (přímý vstup), m/z (relativní zastoupení): 443 (12.6), 442 (40.9), 306 (9.4), 258 (17.9), 257 (100.0), 183 (7.8), 121 (4.7), 105 (43.9), 56 (3.4). HR-MS: pro $\text{C}_{25}\text{H}_{23}^{56}\text{FeO}_2\text{P}$ vypočteno 442.0785, nalezeno 442.0764.

3.3.10 Příprava dichloro- $\{rac\text{-}2\text{-}[(\text{difenylfosfino-}\kappa\text{P})\text{methyl}]\text{ferrocenkarboxylová kyselina}\}$ - $(\eta^5\text{-pentamethylcyklopentadienyl})\text{rhoditého}$ komplexu, $[\text{RhCl}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(6\text{-}\kappa\text{P})]$, (10)

Ve dvouhrdlé baňce opatřené magnetickým míchadlem a septem byl v argonové atmosféře k roztoku 86 mg (0.2 mmol) **6** v 10 ml dichlormethanu přidán roztok 62 mg (0.1 mmol) $[\{(\mu\text{-Cl})\text{RhCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\}]$ v 10 ml dichlormethanu a směs byla míchána při laboratorní teplotě 1 hodinu, načež bylo rozpouštědlo odpařeno na rotační vakuové odparce. Tuhý odparek byl extrahován 3 ml dichlormethanu a vzniklý roztok byl filtrován přes filtr z PTFE (velikost pórů 0.45 μm) do zkumavky, kde byl převrstven 8 ml hexanu a ponechán krystalovat difúzí rozpouštědel při laboratorní teplotě. Vyloučily se rezavě

červené jemné jehlice, které byly odsáty na fritě a usušeny na vzduchu. Při další syntéze se stejnými navážkami reaktantů byl dichlormethan ve všech fázích reakce nahrazen chloroformem a produkt z chloroformového roztoku vysrážen nadbytkem hexanu a izolován jak je uvedeno výše. Produkt byl v obou případech dle NMR spekter čistý, výtěžek druhé syntézy činil 141 mg, tedy 96% na výchozí ligand.

Charakterizace: Mp: nad 240°C se rozkládá. ^1H NMR (CDCl_3): δ 1.36 (d, $^3J_{\text{RhH}} = 3.4$ Hz, 15 H, C_5Me_5), 3.87 (m, 1 H, C_5H_3), 4.05 (zdánlivý t, $J \approx 2.7$ Hz, 1 H, C_5H_3), 4.13 (s, 5 H, C_5H_5), 4.25 (dd, $^2J_{\text{HH}} = 15.3$, $^2J_{\text{PH}} = 9$ Hz, 1 H, CH_2), 4.54 (m, 1 H, C_5H_3), 4.56 (dd, $^2J_{\text{HH}} = 15.3$, $^2J_{\text{PH}} = 7$ Hz, 1 H, CH_2), 7.33-7.88 (m, 10 H, PPh_2). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): δ 8.64 (d, $^2J_{\text{RhC}} \approx 1$ Hz, C_5Me_5), 28.95 (d, $^1J_{\text{PC}} = 21$ Hz, CH_2), 68.70 (C_5H_3 C-COOH), 70.09 (C_5H_3 CH), 70.28 (C_5H_3 CH), 70.99 (C_5H_5), 74.78 (C_5H_3 CH), 85.05 (d, $^2J_{\text{PC}} = 10$ Hz, C_5H_3 C- CH_2), 98.51 (dd, $^1J_{\text{RhC}} = 7$ Hz, $^2J_{\text{PC}} = 3$ Hz, C_5Me_5), 127.20 (d, $^1J_{\text{PC}} = 43$ Hz, PPh_2 C_{ipso}), 127.64, 127.68 (2x d, $^3J_{\text{PC}} = 10$ Hz, PPh_2 CH_m), 129.35 (d, $^1J_{\text{PC}} = 41$ Hz, PPh_2 C_{ipso}), 130.42, 130.90 (2x d, $^4J_{\text{PC}} = 2$ Hz, PPh_2 CH_p), 134.17, 135.26 (2x d, $^2J_{\text{PC}} = 9$ Hz, PPh_2 CH_o), 176.05 (COOH). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): δ 35.1 (d, $^1J_{\text{RhP}} = 141$ Hz). IR (nujol, cm^{-1}): 1677 s, 1635 sh, 1399 w, 1298-1289 m, 1250 w, 1236 w, 1215 w, 1183 w, 1157 w, 1107 w, 1098 m, 1071 w, 1026 w, 1000 w, 861 w, 825 m, 813 w, 744 s, 725 m, 696 m, 661 w, 615 w, 562 w, 521 w, 505 m, 487 m, 447 m. FAB⁺ (thioglycerol-glycerol): m/z 701 [$\text{M} - \text{Cl}$]⁺, 666 [$\text{M} - 2\text{Cl}$]⁺, 545 [$\text{M} - 2\text{Cl} - \text{CpFe}$]⁺, 428 [6]⁺, M⁺ nenalezen. HR-MS (FAB): pro $\text{C}_{34}\text{H}_{36}^{35}\text{Cl}^{56}\text{FeO}_2\text{PRh}$ vypočteno 701.0546, nalezeno 701.0539; pro $\text{C}_{34}\text{H}_{36}^{56}\text{FeO}_2\text{PRh}$ vypočteno 666.0857, nalezeno 666.0880.

3.3.11 Příprava dichloro-{methyl-*rac*-2-[(difenyfosfino- κ P)methyl]ferrocenkarboxylát}-(η^5 -pentamethylcyklopentadienyl)rhoditého komplexu, $[\text{RhCl}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\mathbf{9}\text{-}\kappa\text{P})]$, (11)

Ve dvouhrdlé baňce opatřené magnetickým míchadlem a septem byl v argonové atmosféře k roztoku 89 mg (0.2 mmol) **9** v 10 ml chloroformu přidán roztok 62 mg (0.1 mmol) $[\{(\mu\text{-Cl})\text{RhCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\}_2]$ v 10 ml chloroformu a směs byla míchána při laboratorní teplotě 1 hodinu, načež bylo rozpouštědlo odpařeno na rotační vakuové odparce. Tuhý odparek byl extrahován 3 ml chloroformu a vzniklý roztok byl filtrován přes filtr z PTFE (0.45 μm) a následně k němu byl přidán nadbytek hexanu, přičemž produkt začal z roztoku krystalovat, krystalizace byla dokončena stáním v mrazáku přes

noc. Vyloučily se tmavě červené krystaly, které byly odsáty na fritě a usušeny na vzduchu. Výtěžek činil 106 mg, tedy 71% na výchozí ligand.

Charakterizace: Mp: nad 120°C se rozkládá. ^1H NMR (CDCl_3): δ 1.33 (d, $^3J_{\text{RhH}} = 3.5$ Hz, 15 H, C_5Me_5), 3.39 (s, 3H, COOMe), 3.78 (m, 1 H, C_5H_3), 4.05 (zdánlivý t, $J \approx 2.6$ Hz, 1 H, C_5H_3), 4.07 (s, 5 H, C_5H_5), 4.21 (dd, $^2J_{\text{HH}} = 15.5$, $^2J_{\text{PH}} = 8.3$ Hz, 1 H, CH_2), 4.46 (dd, $^2J_{\text{HH}} = 15.5$, $^2J_{\text{PH}} = 7.0$ Hz, 1 H, CH_2), 4.52 (m, 1 H, C_5H_3), 7.22-7.94 (m, 10 H, PPh_2). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): δ 8.59 (d, $^2J_{\text{RhC}} \approx 1$ Hz, C_5Me_5), 29.07 (d, $^1J_{\text{PC}} = 21$ Hz, CH_2), 50.98 (COOMe), 69.70 (C_5H_3 CH), 69.83 (C_5H_3 CH), 70.53 (C_5H_5), 71.61 (C_5H_3 C-COOH), 73.01 (C_5H_3 CH), 83.82 (d, $^2J_{\text{PC}} = 10$ Hz, C_5H_3 C- CH_2), 98.50 (dd, $^1J_{\text{RhC}} = 7$ Hz, $^2J_{\text{PC}} = 3$ Hz, C_5Me_5), 125.40 (d, $^1J_{\text{PC}} = 42$ Hz, PPh_2 C_{ipso}), 127.14, 127.93 (2x d, $^3J_{\text{PC}} = 10$ Hz, PPh_2 CH_m), 130.32 (d, $^4J_{\text{PC}} = 2$ Hz, PPh_2 CH_p), 131.00 (d, $^1J_{\text{PC}} = 40$ Hz, PPh_2 C_{ipso}), 131.24 (d, $^4J_{\text{PC}} = 2$ Hz, PPh_2 CH_p), 132.76 (d, $^2J_{\text{PC}} = 7$ Hz, PPh_2 CH_o), 136.33 (d, $^2J_{\text{PC}} = 10$ Hz, PPh_2 CH_o), 171.69 (COOMe). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): δ 35.0 (d, $^1J_{\text{RhP}} = 142$ Hz). IR (nujol, cm^{-1}): 1712 m, 1687 s, 1506 w, 1408 w, 1296 s, 1248 w, 1233 m, 1213 w, 1194 w, 1174 m, 1159 w, 1122 w, 1107 w, 1099 m, 1080 w, 1015 m, 861 w, 846 w, 836 w, 824 w, 777 w, 752 sh, 744 s, 704 sh, 697 m, 660 w, 612 w, 522 w, 504 m, 489 m, 445 m. FAB⁺ (thioglycerol-glycerol): m/z 715 [$\text{M} - \text{Cl}$]⁺, 680 [$\text{M} - 2\text{Cl}$]⁺, 559 [$\text{M} - 2\text{Cl} - \text{CpFe}$]⁺, 442 [$\mathbf{9}$]⁺, M^+ nenalezen. HR-MS (FAB): pro $\text{C}_{35}\text{H}_{38}^{35}\text{Cl}^{56}\text{FeO}_2\text{PRh}$ vypočteno 715.0702, nalezeno 715.0689; pro $\text{C}_{35}\text{H}_{38}^{56}\text{FeO}_2\text{PRh}$ vypočteno 680.1014, nalezeno 680.0997.

3.3.12 Pokus o přípravu chloro- $\{rac\text{-}2\text{-}[(\text{difenylfosfino-}\kappa\text{P})\text{methyl}]\text{ferrocenkarboxylátokO}\}$ - $(\eta^5\text{-pentamethylcyklopentadienyl})\text{rhoditého}$ komplexu, (**12**)

Ve dvouhrdlé baňce opatřené magnetickým míchadlem a septem byl v argonové atmosféře k roztoku 148 mg (0.2 mmol) **10** v 10 ml suchého tetrahydrofuranu přidáno 0.1 ml (0.25 mmol) 2.5 M roztoku butyllithia v hexanu a směs byla míchána při laboratorní teplotě 24 hodin. Po odpaření rozpouštědla na rotační vakuové odparce byl odparek chromatografován na sloupci silikagelu, eluce směsí dichlormethan/methanol 10:1 obj. Byly jímány tři frakce, z nichž ve druhé a třetí byla později NMR spektroskopií zjištěna přítomnost výchozího materiálu a pravděpodobného produktu v molárním poměru zhruba 1:1 ve druhé a 1:2 ve třetí frakci. Poměr diastereomerů domnělého komplexu **12** byl asi 9:1. Pokusy o krystalizaci žádaného produktu za různých podmínek nebyly úspěšné (bud'

nevykristalovalo nic, nebo byly vyloučené krystaly identifikovány jako výchozí komplex). Znovu provedená chromatografie výše zmíněné třetí frakce poskytla opět pouze směs, kde ovšem již převládá komplex **10**. Pro úplnost jsou níže uvedena charakterizační data majoritního diastereomeru domnělého komplexu **12** z pořízených NMR spekter.

Charakterizace (majoritní diastereomer): ^1H NMR (CDCl_3): δ 1.56 (d, $^3J_{\text{RH}} = 3.4$ Hz, 15 H, C_5Me_5), 3.02 (dd, $^2J_{\text{PH}} = 16.7$, $^2J_{\text{HH}} = 12.6$ Hz, 1 H, CH_2), 3.37 (m, 1 H, C_5H_3), 3.83 (zdánlivý t, $J \approx 2.6$ Hz, 1 H, C_5H_3), 4.12 (s, 5 H, C_5H_5), 4.42 (dd, $^2J_{\text{HH}} = 12.5$, $^2J_{\text{PH}} = 9.3$ Hz, 1 H, CH_2), 4.78 (m, 1 H, C_5H_3), 6.98-7.65 (m, 10 H, PPH_2). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): δ 41.0 (d, $^1J_{\text{RHP}} = 149$ Hz). Minoritní diastereomer: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): δ 41.4 (d, $^1J_{\text{RHP}} = 151$ Hz).

3.3.13 Pokus o přípravu chloristanu chloro-{methyl-*rac*-2-[(difenylfosfino- κP)methyl]ferrocenkarboxylát- κO }-(η^5 -pentamethylcyklopentadienyl)rhoditého, (**13**)

Ve dvouhrdlé baňce opatřené magnetickým míchadlem a septem byl v argonové atmosféře k roztoku 89 mg (0.2 mmol) **9** v 10 ml chloroformu přidán roztok 62 mg (0.1 mmol) [$\{(\mu\text{-Cl})\text{RhCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\}_2$] v 10 ml chloroformu a směs byla míchána při laboratorní teplotě 1 hodinu, načež byl přidán roztok 42 mg (0.2 mmol) chloristanu stříbrného v 3 ml acetonitrilu (v předchozím provedení reakce použit benzen), ihned se vyloučila šedá sraženina. Směs byla při laboratorní teplotě míchána ještě 1 hodinu a poté byla přefiltrována přes PTFE filtr (0.45 μm) a odpařena na rotační vakuové odparce. Odparek byl rozpuštěn v 2 ml chloroformu a po přidání 5 ml hexanu s cílem vysrážet produkt se vyloučil olej. Směs byla proto znovu odpařena a přímo analyzována NMR spektroskopii, která nepotvrdila přítomnost produktu. Dle fosforového spektra je přítomen komplex **11**.

3.3.14 Příprava [*SP*-4-2]-{*rac*-2-[(difenylfosfino- κP)methyl]ferrocenkarboxyláto- κO }-karbonyl-(tricyklohexylfosfino)rhodného komplexu, (**14**)

V baňce opatřené magnetickým míchadlem a zpětným chladičem bylo v atmosféře argonu za mírného zahřívání rozpuštěno 51 mg (0.1 mmol) [$\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})(\text{PCy}_3)$] v 3 ml suchého butan-2-onu. K tomuto roztoku byl přidán roztok 47 mg (0.11 mmol) *rac*-2-

[(difenylfosfino)methyl]-ferrocenkarboxylové kyseliny **6** ve 3 ml stejného rozpouštědla a směs byla zahřívána na reflux 5 minut. Po ochlazení na laboratorní teplotu bylo rozpouštědlo odstraněno na rotační vakuové odparce a tuhý zbytek byl rozpuštěn ve 3 ml methanolu. Produkt byl ponechán krystalovat z tohoto roztoku při -18°C přes noc. Vyloučené oranžové mikrokrytaly byly odsáty na fritě, promyty methanolem a diethyletherem a usušeny na vzduchu. Bylo získáno 71 mg produktu, což představuje výtěžek 85% na výchozí rhodný komplex.

Charakterizace: ^1H NMR (CDCl_3): δ 1.16-2.34 (m, 33 H, PCy_3), 3.22 (ddd, $J = 13.6, 13.5, 5.1$ Hz, 1 H, CH_2), 3.44 (m, 1H, C_5H_3), 3.49 (br s, 1.4 H, H_2O), 3.91 (zdánlivý t, $J \approx 2.5$ Hz, 1 H, C_5H_3), 3.96 (dd, $J = 12.8, 5.2$ Hz, 1 H, CH_2), 4.13 (s, 5 H, C_5H_5), 4.69 (m, 1 H, C_5H_3), 7.29-7.82 (m, 10 H, PPh_2). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): δ 26.60 (s, PCy_3 γ - CH_2), 27.57 (d, $^3J_{\text{PC}} = 10$ Hz, PCy_3 β - CH_2), 29.72 (dd, $^1J_{\text{PC}} = 18$ Hz, $^2J_{\text{RhC}} \approx 2$ Hz, CH_2), 30.23 (d, $^2J_{\text{PC}} = 38$ Hz, PCy_3 α - CH_2), 33.45 (d, $^1J_{\text{PC}} = 18$ Hz, PCy_3 CH), 66.37 (C_5H_3 CH), 69.80 (d, $^3J_{\text{PC}} = 2$ Hz, C_5H_3 CH), 70.59 (C_5H_5), 72.01 (C_5H_3 CH), 77.44 (d, $^3J_{\text{PC}} = 7$ Hz, C_5H_3 C-COOH), 85.55 (d, $^2J_{\text{PC}} = 2$ Hz, C_5H_3 C- CH_2), 127.97, 128.78 (2x d, $^1J_{\text{PC}} = 9$ Hz, PPh_2 CH_m), 130.30, 130.34 (2x d, $^4J_{\text{PC}} = 2$ Hz, PPh_2 CH_p), 132.58 (d, $^3J_{\text{PC}} = 11$ Hz, PPh_2 CH_m), 133.72 (d, $^3J_{\text{PC}} = 11$ Hz, PPh_2 CH_m), 133.41, 133.71, 134.12 (C_{ipso} PPh_2 , ostatní signály překryty), 175.28 (C=O), 190.11 (dt, $^1J_{\text{RhC}} = 72$ Hz, $^2J_{\text{PC}} = 16$ Hz, $\text{C}\equiv\text{O}$). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): δ 32.8 (dd, $^1J_{\text{RhP}} = 128$ Hz, $^2J_{\text{PP}} = 322$ Hz, PPh_2), 40.9 (dd, $^1J_{\text{RhP}} = 126$ Hz, $^2J_{\text{PP}} = 322$ Hz, PCy_3). IR (nujol, cm^{-1}): 1956 vs, 1624 w, 1603 s, 1582 m, 1564 w, 1398 vw, 1351 sh, 1331 m, 1314 w, 1301 w, 1246 w, 1176 w, 1101 w, 1043 vw, 1028 vw, 1000 w, 830 w, 822 w, 783 w, 745-733 m str, 693 w, 591 w, 557 vw, 514 vw, 488 w, 466 vw. Elementární analýza: pro $\text{C}_{43}\text{H}_{53}\text{FeO}_3\text{P}_2\text{Rh} \cdot \text{H}_2\text{O}$ vypočteno 60.29% C, 6.47% H; nalezeno 60.25% C, 6.43% H.

4 Závěr

V předkládané diplomové práci je popsána příprava *rac*-2-[(difenyfosfino)methyl]ferrocenkarboxylové kyseliny, nového hybridního ligandu s planární chiralitou na ferrocenovém skeletu. Vícetupňový syntetický postup, jenž vychází z ferrocenu, poskytuje racemickou směs enantiomerů látky **6**. Během přípravy bylo izolováno a charakterizováno pět meziproductů (**1-5**). Acetát **3** a alkohol **4** byly získány odlišnými způsoby, než jaké byly pro tyto látky dříve publikovány. Fosfin **5** je látka nová, dosud nepopsaná. Kromě cílového ligandu byly připraveny i jeho následující deriváty: fosfinoxid **7**, fosfinsulfid **8** a methylester **9**.

S cílem prozkoumat koordinační vlastnosti získaného ligandu, respektive jeho methylesteru, byly připraveny komplexy s trojmocným a jednomocným rhodiem. Podařilo se připravit rhodité komplexy **10** a **11** s monodentátně κP -koordinovaným ligandem **6**, resp. **9**. Pokusy o přípravu komplexů **12** a **13** s *O,P*-chelatujícími ligandy nebyly úspěšné. Pouze v prvně uvedeném případě se s pomocí NMR spektroskopie podařilo detekovat vznik komplexu **12**, který zřejmě snadno podléhá opětovné protonizaci, a proto jej lze jen obtížně izolovat. Dále se podařilo připravit rhodný komplex **14**, v němž je ligand **6** koordinován v aniontové formě jako *O,P*-chelát.

Charakterizace připravených sloučenin proběhla s využitím NMR a IR spektroskopie, hmotnostní spektrometrie (včetně MS s vysokým rozlišením a FAB). V neposlední řadě pak byla u látek **4**, **6**, **7**, **8**, **10**, **11** a **14** stanovena struktura v pevné fázi difrakcí rentgenového záření.

4.1 Seznam zkratek

Ac	acetyl
bppfa	<i>N,N</i> -dimethyl-1-[1',2-bis(difenylfosfino)ferrocenyl]ethylamin
Bu	butyl
Cp	η^5 -cyklopentadienyl
Cy	cyklohexyl
dppf	1,1'-bis(difenylfosfino)ferrocen
Et	ethyl
Fc	ferrocenyl
Hacac	pentan-2,4-dion
HdppfO	1'-(difenylfosforyl)ferrocenkarboxylová kyselina
Hpfa	[2-(difenylfosfino)ferrocenyl]octová kyselina
HpfaO	[2-(difenylfosoryl)ferrocenyl]octová kyselina
HpfaS	[2-(difenylthiofosforyl)ferrocenyl]octová kyselina
Hpfc	2-(difenylfosfino)ferrocenkarboxylová kyselina
HpfcO	2-(difenylfosoryl)ferrocenkarboxylová kyselina
HSAB	“Hard and Soft Acids and Bases,“ měkké a tvrdé kyseliny a báze
Me	methyl
Medppf	methyl-1'-(difenylfosfino)ferrocenkarboxylát
Ph	fenyl
ppfa	<i>N,N</i> -dimethyl-1-[(2-difenylfosfino)ferrocenyl]ethylamin

4.2 Poděkování

Na prvním místě děkuji svému školiteli, doc. RNDr. Petru Štěpničkovi, PhD., za předané poznatky a zkušenosti a především za naprosto zodpovědný přístup k vedení mé diplomové práce. Poděkování mu patří mimo jiné také za měření části NMR spekter.

Dále děkuji všem, kteří se jakkoli na této práci podíleli, zejména pak RNDr. Ivaně Čiřákové, CSc. za měření rentgenostrukturních dat, Mgr. Ivanu Němcovi, PhD. za cenné rady a zpřístupnění IR spektrometru, RNDr. Martinu Štíchovi za změření některých hmotnostních spekter a prof. RNDr. Štefanu Tomovi, DrSc. za laskavé poskytnutí know-how.

Upřímně děkuji svým rodičům, kteří mi během studia vytvářeli zázemí nejen materiální a umožnili mi tak zabývat se činností, kterou jsem si dobrovolně a na základě svého zájmu zvolil.

Tato práce vznikla za podpory Grantové agentury Univerzity Karlovy, číslo grantu 318/2005 (B-CH).

4.3 Prohlášení

Prohlašuji, že jsem pracoval samostatně a že jsem uvedl veškeré literární prameny, ze kterých jsem při své práci čerpal.

Praha, duben 2005

Martin Lamač

5 Literatura

1. (a) T. J. Kealy, P. L. Pauson, *Nature* **1951**, *168*, 1039. (b) S. A. Miller, J. A. Tebboth, J. F. Treamaine, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1952**, 632.
2. (a) G. Wilkinson, M. Rosenblum, M. C. Whiting, R. B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 2125. (b) E. O. Fischer, W. Pfab, *Z. Naturforsch.* **1952**, *7b*, 377.
3. Přehled ferrocenové chemie lze najít v publikacích: (a) *Metallocenes*, ed. A. Togni, R. L. Haltermann, VCH, Weinheim, 1998. (b) *Ferrocenes – Homogenous Catalysis, Organic Synthesis, Materials Science*, ed. A. Togni, T. Hayashi, VCH, Weinheim, 1995. (c) N. J. Long, *Metallocenes: An Introduction to Sandwich Complexes*, Blackwell Science, Oxford, 1998. (d) A. J. Deeming v *Comprehensive Organometallic Chemistry*, ed. G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel, Pergamon, Oxford, 1982. (e) R. C. Keeber v *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, ed. G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel, Pergamon, Oxford, 1995. (f) V letech 1971-1989 také publikovali G. Marr a B. W. Rockett každoročně přehled vývoje ferrocenové chemie v *J. Organomet. Chem.*
4. D. W. Slocum, B. W. Rockett, C. R. Hauser, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 1241.
5. Přehledně viz. C. J. Richards, A. J. Locke, *Tetrahedron : Asymmetry* **1998**, *9*, 2377.
6. D. Marquarding, H. Klusacek, G. Gokel, P. Hoffmann, I. Ugi, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 5389 a také přehledně viz. ref. 5.
7. G. Gokel, D. Marquarding, I. Ugi, *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 3052.
8. Přehledy viz. (a) T. Hayashi v ref. 3b., (b) ref. 5., (c) T. J. Colacot, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 3101. (d) L.-X. Dai, T. Tu, S.-L. You, W.-P. Deng, X.-L. Hou, *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*, 659. (e) R. C. J. Atkinson, V. C. Gibson, N. J. Long, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 313.
9. R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3533.
10. C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313-348.
11. K. S. Gan, T. S. A. Hor v ref. 3b.
12. Např. komplexem iridia katalyzovaná enantioselektivní hydrogenace iminu při výrobě chirálního herbicidu (*S*)-Metolachloru: H. Blaser, H. Buser, K. Coers, R. Hanreich, H. Jalett, E. Jelsch, B. Pugin, H. Schneider, F. Spindler, A. Wegmann, *Chimia* **1999**, *53*, 275.

13. T. Hayashi, T. Mise, M. Fukushima, M. Kagotani, N. Nagashima, Y. Hamada, A. Matsumoto, S. Kawakami, M. Konishi, K. Yamamoto, M. Kumada, *Bull. Chem. soc. Jpn.* **1980**, *53*, 1138.
14. A. Togni, C. Breutel, A. Schnyder, F. Spindler, H. Landert, A. Tijani, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4062.
15. J. C. Jeffrey, T. B. Rauchfuss, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 2658.
16. Přehled viz. A. Bader, E. Lindner, *Coord. Chem. Rev.* **1991**, *108*, 27.
17. (a) M. Peuckert, W. Keim, *Organometallics* **1983**, *2*, 594. (b) S. Mecking, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 534.
18. M. Onishi, K. Hiraki, M. Yamaguchi, J.-I. Morishita, *Inorg. Chim. Acta* **1992**, *195*, 151.
19. (a) G. J. P. Britovsek, W. Keim, S. Mecking, D. Sainz, T. Wagner, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 1632. (b) G. J. P. Britovsek, K. J. Cavell, M. J. Green, F. Gerhards, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *533*, 201.
20. (a) G. Knühl, P. Sennhenn, G. Helmchen, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1845. (b) G. Helmchen, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *576*, 203. (c) Y. Okada, T. Minami, Y. Umezu, S. Nishikawa, R. Mori, Y. Nakayama, *Tetrahedron: Asymmetry* **1991**, *2*, 667. (d) T. Minami, Y. Okada, T. Otaguro, S. Tawaraya, T. Furuichi, T. Okauchi, *Tetrahedron: Asymmetry* **1995**, *6*, 2469.
21. J. Podlaha, P. Štěpnička, I. Císařová, J. Ludvík, *Organometallics* **1996**, *15*, 543.
22. (a) P. Štěpnička, R. Gyepes, O. Lavastre, P. H. Dixneuf, *Organometallics* **1997**, *16*, 5089. (b) P. Štěpnička, J. Podlaha, R. Gyepes, M. Polášek, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *552*, 293. (c) P. Štěpnička, R. Gyepes, J. Podlaha, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1998**, *63*, 64. (d) P. Štěpnička, I. Císařová, J. Podlaha, J. Ludvík, M. Nejezchleba, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *582*, 319. (e) J. Pinkas, Z. Bastl, M. Šlouf, J. Podlaha, P. Štěpnička, *New J. Chem.* **2001**, *25*, 1215. (f) L. Lukešová, J. Ludvík, I. Císařová, P. Štěpnička, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **2000**, *65*, 1897.
23. K. Mach, J. Kubišta, I. Císařová, P. Štěpnička, *Acta Crystallogr.* **2002**, *C58*, m116.
24. P. Štěpnička, I. Císařová, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 2807.
25. P. Štěpnička, M. Lamač, I. Císařová, *Polyhedron* **2004**, *23*, 921.
26. P. Štěpnička, J. Demel, J. Čejka, *J. Mol. Catal. A: Chemical* **2004**, *224*, 161.
27. P. Štěpnička, *New J. Chem.* **2002**, *26*, 567.

28. (a) J. M. Longmire, B. Wang, X. Zhang, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 5435. (b) S.-L. You, X.-L. Hou, L.-X. Dai, B.-X. Cao, J. Sun, *Chem. Commun.* **2000**, 1933.
29. S.-L. You, Y.-M. Luo, W.-P. Deng, X.-L. Hou, L.-X. Dai, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *637-639*, 845.
30. P. Štěpnička, I. Císařová, *Organometallics* **2003**, *22*, 1728.
31. (a) P. Štěpnička, *Inorg. Chem. Commun.* **2004**, *7*, 426. (b) P. Štěpnička, I. Císařová, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 1321.
32. J. K. Lindsay, C. R. Hauser, *J. Org. Chem.* **1957**, *22*, 355.
33. D. Lednicer, C. R. Hauser, *Organic Syntheses* **1973**, *Coll. Vol. 5*, 434.
34. W. R. Cullen, E. B. Wickenheiser, *Can. J. Chem.* **1990**, *68*, 705.
35. L. Xiao, K. Mereiter, W. Weissensteiner, M. Widhalm, *Synthesis* **1999**, 1354.
36. M. Widhalm, U. Nettekoven, K. Mereiter, *Tetrahedron : Asymmetry* **1999**, *10*, 4369.
37. (a) G. Marr, R. E. Moore, B. W. Rockett, *J. Chem. Soc. (C)* **1968**, *24*. (b) ref. 36.
38. R. Šebesta, *Dizertačná práca*, Univerzita Komenského Bratislava, 2003.
39. A. Jegorov, B. Kratochvíl, V. Langer, J. Podlahová, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 4288.
40. G. Mavel v *Annual reports on NMR spectroscopy, Vol. 5B*, ed. E. F. Mooney, Academic Press, 1973.
41. N. J. Goodwin, W. Henderson, B. K. Nicholson, *Inorg. Chim. Acta* **1999**, *295*, 18.
42. (a) P. S. Pregosin v *Annual reports on NMR spectroscopy, Vol. 11A*, ed. G. A. Webb, Academic Press, 1981. (b) P. S. Pregosin, *Transition Metal NMR*, Elsevier, 1991.
43. (a) M. Cais, M. S. Lupin v *Advances in Organometallic Chemistry*, ed. F. G. A. Stone, R. West, Academic Press, New York, 1970 (b) M. Polášek, P. Štěpnička, *J. Mass.Spectrom.* **1998**, *33*, 739.
44. D. T. Roberts, W. F. Little, M. M. Bursey, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 6156.
45. K. A. Asker, A. M. Greenway, K. R. Seddon, A. A. Shimran, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *354*, 257.
46. *SDBS - Integrated Spectral Data Base for Organic Compounds*, NIMC, Tsukuba, Japonsko, na <http://www.aist.go.jp/RIODB/SDBS/>
47. M. Horák, D. Papoušek, *Infračervená spektra a struktura molekul*, Academia, 1976.
48. P. Štěpnička, I. Císařová, *New J. Chem.* **2002**, *26*, 1389.

49. C. White, D. Yates, P.M. Maitlis in: R. N. Grimes (Ed.), *Inorg. Synth.* 13, McGraw-Hill, New York, 1972, str. 47-55.
50. A. Jegorov, J. Podlaha, J. Podlahová, F. Tureček, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1990, 3259.
51. Z. Otwinowski, W. Minor, *HKL Denzo and Scalepack Program Package*, Nonius BV, Delft, Holandsko, 1997. Z. Otwinowski, W. Minor, *Methods Enzymol.* 1997, 276, 307.
52. A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, G. L. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, G. Polidori, R. Spagna, *J. Appl. Cryst.* 1999, 32, 115.
53. G. M. Sheldrick, *SHELXL97, Program for Crystal Structure Refinement from Diffraction Data*, University of Göttingen, Německo, 1997.
54. A. L. Spek, *PLATON, A Multipurpose Crystallographic Tool*, Utrecht University, Holandsko, 2003; <http://www.cryst.chem.uu.nl/platon/>.

6 Příloha

Tabulka I Frakční souřadnice a izotropní teplotní faktory nevodíkových atomů pro strukturu látky **4** (U_{izo} je definován jako jedna třetina stopy orthogonalizovaného tenzoru teplotního faktoru).

	x	y	z	U_{izo}
Br1	0.31388(1)	0.09858(5)	0.05328(1)	0.0402(1)
Fe1	0.36902(1)	0.48737(6)	0.13949(2)	0.0227(1)
O1	0.27823(7)	0.0461(3)	0.20159(9)	0.0233(6)
C1	0.31511(10)	0.2999(4)	0.15768(11)	0.0216(8)
C2	0.30930(11)	0.3128(4)	0.09976(11)	0.0235(8)
C3	0.29846(11)	0.5102(4)	0.08186(12)	0.0269(8)
C4	0.29663(11)	0.6228(4)	0.12886(12)	0.0272(9)
C5	0.30687(10)	0.4969(4)	0.17508(12)	0.0241(8)
C6	0.44119(12)	0.3877(7)	0.18141(17)	0.0539(15)
C7	0.43765(13)	0.3841(6)	0.12565(18)	0.0505(13)
C8	0.42843(12)	0.5780(6)	0.10555(14)	0.0472(13)
C9	0.42629(13)	0.6977(5)	0.15052(18)	0.0502(13)
C10	0.43423(13)	0.5782(7)	0.19684(15)	0.0550(16)
C11	0.32695(10)	0.1219(4)	0.19271(11)	0.0219(8)
Br2	0.04200(1)	0.38663(5)	0.15006(2)	0.0409(1)
Fe2	0.11037(1)	0.76856(6)	0.10379(1)	0.0237(1)
O2	0.19941(8)	0.3094(3)	0.20726(8)	0.0242(6)
C21	0.14676(10)	0.5733(4)	0.16205(11)	0.0200(7)
C22	0.09192(10)	0.5936(4)	0.16125(11)	0.0226(8)
C23	0.08064(11)	0.7921(4)	0.17158(11)	0.0254(8)
C24	0.12863(11)	0.8974(4)	0.17958(11)	0.0254(8)
C25	0.16922(11)	0.7663(4)	0.17402(11)	0.0234(8)
C26	0.14001(17)	0.7524(7)	0.03634(14)	0.0553(13)
C27	0.0935(2)	0.6451(6)	0.02856(14)	0.0630(16)
C28	0.05350(16)	0.7785(12)	0.03363(16)	0.088(3)
C29	0.0782(3)	0.9633(8)	0.04437(16)	0.084(2)
C30	0.1293(2)	0.9417(7)	0.04544(15)	0.0674(16)
C31	0.17558(10)	0.3904(4)	0.15417(11)	0.0223(8)

Tabulka II Složky tenzoru anizotropního teplotního pohybu nevodíkových atomů pro strukturu látky **4** (anizotropní teplotní faktor je definován jako $\exp[-2\pi^2(h^2 a^2 U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12})]$).

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Br1	0.0592(2)	0.0316(2)	0.0287(2)	-0.0085(1)	0.0090(2)	-0.0012(2)
Fe1	0.0163(2)	0.0270(2)	0.0252(2)	0.0006(2)	0.0057(2)	-0.0039(2)
O1	0.0193(10)	0.0215(9)	0.0287(11)	0.0051(9)	0.0054(8)	-0.0013(8)
C1	0.0151(12)	0.0225(13)	0.0267(14)	-0.0006(11)	0.0042(10)	-0.0030(11)
C2	0.0212(13)	0.0214(13)	0.0263(14)	-0.0038(11)	0.0029(11)	-0.0037(11)
C3	0.0230(14)	0.0299(15)	0.0250(14)	0.0040(12)	0.0007(11)	-0.0034(12)
C4	0.0209(14)	0.0214(13)	0.0397(17)	0.0023(12)	0.0084(12)	-0.0012(11)
C5	0.0148(12)	0.0287(14)	0.0302(15)	0.0002(12)	0.0084(11)	-0.0034(11)
C6	0.0168(15)	0.079(3)	0.061(3)	0.031(2)	0.0000(16)	0.0008(17)
C7	0.0228(16)	0.054(2)	0.077(3)	-0.016(2)	0.0169(17)	0.0022(16)
C8	0.0203(16)	0.088(3)	0.0353(18)	0.0167(19)	0.0108(14)	-0.0091(17)
C9	0.0247(17)	0.042(2)	0.086(3)	-0.009(2)	0.0175(18)	-0.0149(15)
C10	0.0240(17)	0.104(4)	0.036(2)	-0.013(2)	0.0057(15)	-0.029(2)
C11	0.0174(12)	0.0230(13)	0.0260(14)	-0.0002(11)	0.0067(11)	0.0001(11)
Br2	0.0218(2)	0.0304(2)	0.0700(3)	0.0013(2)	0.0102(2)	-0.0093(1)
Fe2	0.0241(2)	0.0231(2)	0.0226(2)	0.0018(2)	0.0032(2)	0.0013(2)
O2	0.0218(10)	0.0212(10)	0.0290(11)	-0.0004(8)	0.0053(8)	0.0047(9)
C21	0.0138(12)	0.0218(13)	0.0233(13)	0.0018(11)	0.0022(10)	-0.0034(10)
C22	0.0179(13)	0.0221(13)	0.0282(14)	0.0021(11)	0.0065(11)	-0.0045(11)
C23	0.0200(13)	0.0283(14)	0.0284(15)	0.0019(12)	0.0069(11)	0.0056(11)
C24	0.0313(15)	0.0170(13)	0.0260(14)	0.0009(11)	0.0032(12)	-0.0012(11)
C25	0.0172(13)	0.0259(14)	0.0259(14)	0.0030(11)	0.0031(11)	-0.0027(11)
C26	0.053(2)	0.088(3)	0.0267(18)	0.0042(19)	0.0134(16)	0.015(2)
C27	0.116(4)	0.042(2)	0.0241(18)	-0.0023(16)	0.004(2)	-0.012(2)
C28	0.032(2)	0.198(7)	0.025(2)	0.024(3)	-0.0099(16)	-0.009(3)
C29	0.140(5)	0.081(3)	0.029(2)	0.018(2)	0.018(3)	0.071(4)
C30	0.119(4)	0.054(2)	0.030(2)	0.0031(18)	0.020(2)	-0.032(3)
C31	0.0199(13)	0.0225(13)	0.0241(14)	0.0005(11)	0.0047(11)	-0.0004(11)

Tabulka III Frakční souřadnice a izotropní teplotní faktory nevodíkových atomů pro strukturu látky **6** (U_{izo} je definován jako jedna třetina stopy orthogonalizovaného tenzoru teplotního faktoru).

	x	y	z	U_{izo}
Fe	0.07304(5)	0.34717(2)	0.39208(4)	0.0367(1)
P	0.54994(11)	0.21984(5)	0.44620(8)	0.0446(3)
O1	0.4770(2)	0.42180(11)	0.43399(18)	0.0433(7)
O2	0.3564(3)	0.46511(13)	0.5661(2)	0.0498(8)
C1	0.2853(4)	0.35471(15)	0.4987(3)	0.0364(10)
C2	0.2797(4)	0.29295(15)	0.4299(3)	0.0379(10)
C3	0.1552(4)	0.25252(17)	0.4552(3)	0.0486(11)
C4	0.0851(4)	0.28739(17)	0.5352(3)	0.0488(11)
C5	0.1638(4)	0.35035(17)	0.5625(3)	0.0421(11)
C6	0.0450(4)	0.42963(17)	0.2834(3)	0.0482(11)
C7	0.0294(4)	0.36766(17)	0.2208(3)	0.0468(11)
C8	-0.0957(4)	0.33035(19)	0.2493(3)	0.0534(12)
C9	-0.1579(4)	0.3695(2)	0.3295(3)	0.0558(13)
C10	-0.0695(4)	0.43100(19)	0.3508(3)	0.0542(12)
C11	0.3810(3)	0.41633(16)	0.4957(3)	0.0377(10)
C12	0.3880(4)	0.26947(15)	0.3552(3)	0.0403(11)
C13	0.6612(4)	0.18379(16)	0.3465(3)	0.0399(10)
C14	0.6217(4)	0.18582(17)	0.2293(3)	0.0452(11)
C15	0.7140(4)	0.15240(17)	0.1642(3)	0.0537(12)
C16	0.8453(4)	0.11669(18)	0.2164(4)	0.0552(14)
C17	0.8883(4)	0.11503(18)	0.3325(4)	0.0591(14)
C18	0.7989(4)	0.14875(17)	0.3980(3)	0.0506(11)
C19	0.4457(4)	0.14169(18)	0.4726(3)	0.0496(12)
C20	0.3722(4)	0.09810(18)	0.3872(4)	0.0583(14)
C21	0.2975(5)	0.0391(2)	0.4152(6)	0.092(2)
C22	0.2969(7)	0.0240(3)	0.5277(8)	0.117(3)
C23	0.3732(8)	0.0670(4)	0.6105(6)	0.125(3)
C24	0.4479(5)	0.1254(2)	0.5857(4)	0.0787(17)

Tabulka IV Složky tenzoru anizotropního teplotního pohybu nevodíkových atomů pro strukturu látky **6** (anizotropní teplotní faktor je definován jako $\exp[-2\pi^2(h^2 a^2 U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12})]$).

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Fe	0.0320(2)	0.0300(2)	0.0512(3)	-0.0043(2)	0.0160(2)	-0.0032(2)
P	0.0433(5)	0.0437(5)	0.0469(5)	-0.0079(4)	0.0095(4)	0.0034(4)
O1	0.0402(12)	0.0388(12)	0.0562(14)	-0.0082(10)	0.0220(11)	-0.0054(10)
O2	0.0488(14)	0.0411(14)	0.0657(15)	-0.0183(12)	0.0261(12)	-0.0097(12)
C1	0.0349(16)	0.0364(17)	0.0390(17)	-0.0007(14)	0.0102(13)	0.0009(14)
C2	0.0365(17)	0.0308(17)	0.0487(19)	0.0028(14)	0.0139(15)	0.0033(14)
C3	0.049(2)	0.0286(17)	0.074(2)	0.0031(16)	0.0259(19)	-0.0027(15)
C4	0.052(2)	0.0378(19)	0.066(2)	0.0096(16)	0.0338(18)	0.0001(16)
C5	0.0429(18)	0.0426(19)	0.0455(18)	-0.0001(15)	0.0201(15)	0.0044(16)
C6	0.046(2)	0.0357(19)	0.061(2)	0.0078(16)	0.0071(17)	0.0011(15)
C7	0.0411(19)	0.051(2)	0.050(2)	-0.0031(16)	0.0134(16)	-0.0017(16)
C8	0.042(2)	0.058(2)	0.060(2)	-0.0132(18)	0.0106(17)	-0.0131(18)
C9	0.0307(18)	0.075(3)	0.063(2)	-0.006(2)	0.0129(17)	-0.0009(18)
C10	0.049(2)	0.051(2)	0.062(2)	-0.0066(17)	0.0103(18)	0.0149(18)
C11	0.0338(17)	0.0351(17)	0.0442(18)	-0.0070(14)	0.0079(14)	0.0017(14)
C12	0.0411(18)	0.0298(17)	0.054(2)	-0.0035(14)	0.0192(16)	-0.0027(14)
C13	0.0338(17)	0.0297(16)	0.058(2)	-0.0045(15)	0.0137(15)	-0.0066(14)
C14	0.0405(18)	0.0402(19)	0.057(2)	-0.0016(16)	0.0153(16)	0.0008(15)
C15	0.058(2)	0.044(2)	0.066(2)	-0.0079(18)	0.0288(19)	-0.0061(19)
C16	0.048(2)	0.037(2)	0.091(3)	0.000(2)	0.038(2)	0.0005(17)
C17	0.0350(19)	0.038(2)	0.107(3)	0.010(2)	0.021(2)	0.0024(16)
C18	0.0398(19)	0.0384(19)	0.071(2)	0.0012(17)	0.0057(17)	-0.0044(16)
C19	0.050(2)	0.049(2)	0.057(2)	0.0161(18)	0.0275(18)	0.0191(17)
C20	0.048(2)	0.037(2)	0.094(3)	0.009(2)	0.024(2)	0.0036(17)
C21	0.048(3)	0.046(3)	0.191(6)	0.008(3)	0.046(3)	0.007(2)
C22	0.086(4)	0.060(3)	0.238(9)	0.071(4)	0.107(5)	0.028(3)
C23	0.134(6)	0.109(5)	0.168(7)	0.088(5)	0.116(5)	0.066(4)
C24	0.092(3)	0.077(3)	0.081(3)	0.031(2)	0.050(3)	0.038(3)

Tabulka V Frakční souřadnice a izotropní teplotní faktory nevodíkových atomů pro strukturu látky $7 \cdot \text{CHCl}_3$ (U_{izo} je definován jako jedna třetina stopy orthogonalizovaného tenzoru teplotního faktoru).

	x	y	z	U_{izo}
Fe	0.12682(3)	-0.24117(3)	0.24006(2)	0.0212(1)
P	0.17088(4)	0.14053(4)	0.36221(4)	0.0171(1)
O1	0.42173(13)	-0.03754(14)	0.13832(11)	0.0250(4)
O2	0.33919(16)	-0.03538(16)	-0.02928(12)	0.0280(5)
O3	0.02280(13)	0.17672(13)	0.39223(11)	0.0233(4)
C1	0.19066(18)	-0.07212(17)	0.14773(15)	0.0186(5)
C2	0.13797(18)	-0.06440(17)	0.26982(15)	0.0183(5)
C3	-0.00001(18)	-0.09161(18)	0.28895(17)	0.0221(5)
C4	-0.03305(19)	-0.1178(2)	0.18315(17)	0.0254(6)
C5	0.08358(19)	-0.10619(19)	0.09547(16)	0.0229(5)
C6	0.2739(2)	-0.3872(2)	0.2210(2)	0.0407(8)
C7	0.2581(2)	-0.3601(2)	0.3366(2)	0.0366(7)
C8	0.1235(3)	-0.3773(2)	0.3904(2)	0.0371(7)
C9	0.0557(3)	-0.4152(2)	0.3085(2)	0.0420(8)
C10	0.1482(3)	-0.4219(2)	0.2035(2)	0.0444(8)
C11	0.32715(18)	-0.04793(17)	0.08675(15)	0.0193(5)
C12	0.20708(18)	-0.02795(17)	0.36089(15)	0.0186(5)
C13	0.26814(18)	0.17586(18)	0.46693(15)	0.0194(5)
C14	0.33594(19)	0.0818(2)	0.54275(17)	0.0240(5)
C15	0.3954(2)	0.1136(2)	0.63124(18)	0.0308(6)
C16	0.3885(2)	0.2380(3)	0.64347(19)	0.0366(7)
C17	0.3234(2)	0.3333(2)	0.5671(2)	0.0375(7)
C18	0.2627(2)	0.3022(2)	0.47932(19)	0.0290(6)
C19	0.24126(19)	0.22073(17)	0.21689(16)	0.0205(5)
C20	0.3741(2)	0.2542(2)	0.19127(18)	0.0282(6)
C21	0.4277(2)	0.3075(2)	0.0762(2)	0.0369(7)
C22	0.3485(3)	0.3260(2)	-0.01350(19)	0.0399(7)
C23	0.2160(2)	0.2938(2)	0.01114(18)	0.0344(7)
C24	0.1617(2)	0.24163(19)	0.12601(17)	0.0264(6)
C11	0.63218(6)	0.30547(7)	0.38966(6)	0.0476(2)
C12	0.74952(6)	0.17825(6)	0.19790(5)	0.0396(2)
C13	0.81186(9)	0.43178(7)	0.19071(8)	0.0661(3)
C25	0.7762(2)	0.2862(2)	0.28340(19)	0.0297(6)

Tabulka VI Složky tenzoru anizotropního teplotního pohybu nevodíkových atomů pro strukturu látky $7 \cdot \text{CHCl}_3$ (anizotropní teplotní faktor je definován jako $\exp[-2\pi^2(h^2 a^2 U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12})]$).

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Fe	0.0211(1)	0.0223(2)	0.0210(1)	-0.0061(1)	0.0002(1)	-0.0062(1)
P	0.0156(2)	0.0206(2)	0.0152(2)	-0.0038(2)	-0.0024(2)	-0.0014(2)
O1	0.0178(6)	0.0412(8)	0.0167(6)	-0.0062(6)	-0.0005(5)	-0.0073(6)
O2	0.0212(7)	0.0496(10)	0.0147(6)	-0.0079(6)	0.0022(6)	-0.0134(7)
O3	0.0168(6)	0.0304(7)	0.0229(7)	-0.0072(5)	-0.0025(5)	0.0006(5)
C1	0.0184(8)	0.0218(9)	0.0154(8)	-0.0030(7)	-0.0013(7)	-0.0037(7)
C2	0.0184(8)	0.0189(8)	0.0168(8)	-0.0036(7)	0.0008(7)	-0.0030(7)
C3	0.0177(9)	0.0248(9)	0.0229(9)	-0.0058(7)	0.0027(7)	-0.0039(7)
C4	0.0169(9)	0.0332(11)	0.0274(10)	-0.0065(8)	-0.0040(7)	-0.0057(8)
C5	0.0204(9)	0.0318(10)	0.0180(8)	-0.0056(7)	-0.0035(7)	-0.0057(8)
C6	0.0376(13)	0.0299(12)	0.0476(14)	-0.0073(10)	0.0074(10)	0.0051(10)
C7	0.0398(12)	0.0256(11)	0.0439(13)	-0.0006(9)	-0.0139(10)	-0.0012(9)
C8	0.0503(14)	0.0237(11)	0.0299(11)	0.0027(8)	0.0048(10)	-0.0032(10)
C9	0.0388(13)	0.0231(11)	0.0617(16)	-0.0038(10)	0.0004(11)	-0.0124(9)
C10	0.0628(17)	0.0284(12)	0.0489(14)	-0.0181(11)	-0.0160(13)	-0.0018(11)
C11	0.0204(9)	0.0214(9)	0.0162(8)	-0.0043(7)	-0.0009(7)	-0.0037(7)
C12	0.0197(8)	0.0206(9)	0.0149(8)	-0.0028(7)	-0.0007(7)	-0.0026(7)
C13	0.0158(8)	0.0264(9)	0.0165(8)	-0.0063(7)	0.0004(6)	-0.0035(7)
C14	0.0198(9)	0.0311(10)	0.0214(9)	-0.0051(8)	-0.0026(7)	-0.0038(7)
C15	0.0225(10)	0.0495(13)	0.0208(9)	-0.0042(9)	-0.0046(8)	-0.0074(9)
C16	0.0289(11)	0.0615(15)	0.0270(11)	-0.0205(10)	-0.0026(9)	-0.0151(10)
C17	0.0383(12)	0.0418(13)	0.0395(12)	-0.0232(10)	-0.0017(10)	-0.0107(10)
C18	0.0295(10)	0.0285(10)	0.0308(10)	-0.0102(8)	-0.0038(8)	-0.0024(8)
C19	0.0227(9)	0.0200(9)	0.0181(8)	-0.0035(7)	-0.0027(7)	-0.0004(7)
C20	0.0240(10)	0.0346(11)	0.0235(10)	0.0001(8)	-0.0030(8)	-0.0034(8)
C21	0.0287(11)	0.0464(14)	0.0300(11)	0.0035(10)	0.0007(9)	-0.0073(10)
C22	0.0452(14)	0.0464(14)	0.0216(10)	0.0035(9)	0.0026(9)	-0.0061(11)
C23	0.0439(13)	0.0376(12)	0.0208(10)	0.0016(9)	-0.0107(9)	-0.0040(10)
C24	0.0290(10)	0.0271(10)	0.0235(9)	-0.0029(8)	-0.0072(8)	-0.0031(8)
C11	0.0376(3)	0.0663(4)	0.0458(3)	-0.0316(3)	0.0003(3)	-0.0050(3)
C12	0.0365(3)	0.0448(3)	0.0419(3)	-0.0215(3)	-0.0001(2)	-0.0057(2)
C13	0.0722(5)	0.0348(3)	0.0843(6)	0.0072(3)	-0.0074(4)	-0.0156(3)
C25	0.0262(10)	0.0317(11)	0.0328(11)	-0.0052(9)	-0.0104(8)	-0.0017(8)

Tabulka VII Frakční souřadnice a izotropní teplotní faktory nevodíkových atomů pro strukturu látky $8 \cdot 0.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (U_{izo} je definován jako jedna třetina stopy orthogonalizovaného tenzoru teplotního faktoru).

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{izo}
Fe	-0.17574(5)	-0.24842(3)	0.16615(2)	0.0202(1)
S	0.34532(9)	0.07129(6)	0.07790(5)	0.0266(2)
P	0.17915(8)	0.11287(5)	0.18101(4)	0.0188(2)
O1	-0.0509(3)	0.00402(15)	0.38749(12)	0.0266(5)
O2	0.0682(3)	-0.13119(16)	0.43092(13)	0.0288(6)
C1	0.0415(3)	-0.14143(19)	0.26487(17)	0.0190(6)
C2	0.0148(3)	-0.10378(19)	0.17863(17)	0.0195(6)
C3	0.0472(3)	-0.1903(2)	0.09690(18)	0.0235(7)
C4	0.0901(4)	-0.2811(2)	0.13057(19)	0.0256(7)
C5	0.0859(3)	-0.2515(2)	0.23387(18)	0.0223(7)
C6	-0.4281(4)	-0.2385(3)	0.2253(2)	0.0429(10)
C7	-0.4406(4)	-0.2141(2)	0.1346(2)	0.0330(8)
C8	-0.4101(4)	-0.3084(2)	0.0611(2)	0.0337(8)
C9	-0.3784(4)	-0.3923(2)	0.1063(3)	0.0420(9)
C10	-0.3906(4)	-0.3479(3)	0.2088(3)	0.0489(11)
C11	0.0145(3)	-0.0825(2)	0.36524(17)	0.0204(6)
C12	-0.0348(3)	0.00514(19)	0.17287(17)	0.0204(6)
C13	0.3032(3)	0.1408(2)	0.30379(17)	0.0223(7)
C14	0.4456(4)	0.0805(3)	0.3152(2)	0.0356(8)
C15	0.5317(5)	0.0916(3)	0.4084(2)	0.0494(11)
C16	0.4804(5)	0.1638(3)	0.4896(2)	0.0450(10)
C17	0.3382(4)	0.2232(3)	0.4791(2)	0.0379(9)
C18	0.2485(4)	0.2109(2)	0.38588(19)	0.0305(8)
C19	0.0861(3)	0.2384(2)	0.18117(17)	0.0219(6)
C20	0.2178(4)	0.3379(2)	0.1947(2)	0.0338(9)
C21	0.1556(5)	0.4352(2)	0.1901(3)	0.0436(10)
C22	-0.0390(5)	0.4322(2)	0.1702(3)	0.0410(10)
C23	-0.1707(4)	0.3337(2)	0.1558(2)	0.0348(9)
C24	-0.1105(2)	0.23646(13)	0.16151(12)	0.0268(7)
*Cl91	0.3704(2)	0.53286(13)	0.60636(12)	0.0640(8)
*Cl92	0.1616(2)	0.59872(13)	0.45436(12)	0.1190(16)
*C91	0.2239(2)	0.62466(13)	0.58156(12)	0.052(3)
*Cl94	0.7908(2)	0.45562(13)	0.55064(12)	0.1190(16)
*C92	1.0153(2)	0.48344(13)	0.50718(12)	0.092(15)
*Cl93	1.0282(2)	0.59125(13)	0.44890(12)	0.1190(16)

Tabulka VIII Složky tenzoru anizotropního teplotního pohybu nevodíkových atomů pro strukturu látky $\mathbf{8} \cdot 0.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (anizotropní teplotní faktor je definován jako $\exp[-2\pi^2(h^2 a^2 U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12})]$).

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Fe	0.0195(2)	0.0198(2)	0.0185(2)	0.0040(1)	-0.0010(1)	0.0007(1)
S	0.0254(3)	0.0327(3)	0.0221(3)	0.0074(3)	0.0067(2)	0.0067(2)
P	0.0186(3)	0.0203(3)	0.0174(3)	0.0057(2)	0.0007(2)	0.0036(2)
O1	0.0364(10)	0.0272(9)	0.0188(8)	0.0070(7)	0.0028(7)	0.0130(8)
O2	0.0416(11)	0.0310(10)	0.0167(8)	0.0076(7)	-0.0001(7)	0.0154(8)
C1	0.0168(10)	0.0196(11)	0.0182(11)	0.0035(9)	-0.0013(8)	0.0020(8)
C2	0.0178(10)	0.0199(11)	0.0183(11)	0.0041(9)	0.0010(8)	0.0004(8)
C3	0.0240(12)	0.0247(12)	0.0195(11)	0.0035(9)	0.0044(9)	0.0030(9)
C4	0.0256(12)	0.0233(12)	0.0258(12)	0.0023(10)	0.0048(10)	0.0064(10)
C5	0.0191(11)	0.0231(11)	0.0240(12)	0.0064(9)	0.0002(9)	0.0045(9)
C6	0.0223(13)	0.064(2)	0.0345(16)	0.0075(15)	0.0073(11)	-0.0029(13)
C7	0.0178(12)	0.0358(15)	0.0438(16)	0.0115(13)	-0.0002(11)	0.0031(10)
C8	0.0262(13)	0.0395(15)	0.0287(14)	0.0056(12)	-0.0099(11)	0.0008(11)
C9	0.0325(15)	0.0240(13)	0.058(2)	0.0057(13)	-0.0175(14)	-0.0057(11)
C10	0.0273(14)	0.065(2)	0.056(2)	0.0402(18)	-0.0101(13)	-0.0181(14)
C11	0.0181(10)	0.0229(11)	0.0190(11)	0.0065(9)	-0.0008(8)	0.0013(9)
C12	0.0197(11)	0.0226(11)	0.0182(11)	0.0063(9)	0.0002(8)	0.0028(9)
C13	0.0208(11)	0.0243(12)	0.0198(11)	0.0056(9)	-0.0008(9)	0.0019(9)
C14	0.0337(14)	0.0450(16)	0.0272(14)	0.0050(12)	-0.0019(11)	0.0170(13)
C15	0.0466(18)	0.068(2)	0.0369(17)	0.0134(16)	-0.0076(14)	0.0284(17)
C16	0.0429(17)	0.065(2)	0.0244(14)	0.0116(14)	-0.0082(12)	0.0106(15)
C17	0.0401(16)	0.0450(17)	0.0227(13)	0.0027(12)	0.0022(11)	0.0055(13)
C18	0.0311(13)	0.0331(14)	0.0257(13)	0.0041(11)	0.0014(10)	0.0100(11)
C19	0.0226(11)	0.0230(11)	0.0210(11)	0.0080(9)	0.0018(9)	0.0047(9)
C20	0.0235(13)	0.0295(14)	0.0491(17)	0.0146(13)	0.0011(12)	0.0033(11)
C21	0.0372(16)	0.0257(14)	0.069(2)	0.0184(14)	0.0037(15)	0.0027(12)
C22	0.0406(16)	0.0295(14)	0.059(2)	0.0198(14)	0.0040(14)	0.0132(12)
C23	0.0297(14)	0.0362(15)	0.0428(16)	0.0148(13)	0.0014(12)	0.0138(12)
C24	0.0236(12)	0.0266(12)	0.0304(13)	0.0092(10)	0.0016(10)	0.0046(10)
Cl91	0.0749(16)	0.0529(13)	0.0660(15)	0.0213(12)	0.0091(12)	0.0110(12)
Cl92	0.130(3)	0.108(3)	0.104(2)	0.075(2)	-0.063(2)	-0.059(3)
C91	0.052(5)	0.053(5)	0.049(5)	0.018(4)	0.004(4)	0.002(4)
Cl94	0.130(3)	0.108(3)	0.104(2)	0.075(2)	-0.063(2)	-0.059(3)
Cl93	0.130(3)	0.108(3)	0.104(2)	0.075(2)	-0.063(2)	-0.059(3)

Tabulka IX Frakční souřadnice a izotropní teplotní faktory nevodíkových atomů pro strukturu látky $10 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ (U_{izo} je definován jako jedna třetina stopy ortogonalizovaného tenzoru teplotního faktoru).

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{izo}
Rh	0.59134(2)	0.56873(2)	0.15740(1)	0.0242(1)
Fe	0.10976(4)	0.95832(4)	0.09954(2)	0.0301(2)
Cl1	0.64494(8)	0.69383(8)	0.09574(3)	0.0345(2)
Cl2	0.57330(8)	0.76188(8)	0.20081(3)	0.0359(2)
P	0.37896(7)	0.59325(8)	0.13335(3)	0.0231(2)
O1	0.3778(3)	0.8815(4)	0.03251(11)	0.0719(14)
O2	0.2071(3)	0.9197(4)	-0.01305(10)	0.0689(11)
C1	0.1754(3)	0.8343(3)	0.05519(11)	0.0349(10)
C2	0.2091(3)	0.7888(3)	0.09942(11)	0.0302(9)
C3	0.0929(3)	0.7709(3)	0.11876(12)	0.0348(10)
C4	-0.0078(3)	0.8038(3)	0.08703(14)	0.0418(13)
C5	0.0421(4)	0.8432(3)	0.04818(12)	0.0398(11)
C6	0.2244(4)	1.0872(3)	0.13364(13)	0.0417(11)
C7	0.1154(4)	1.0652(4)	0.15525(13)	0.0438(11)
C8	0.0087(4)	1.1006(4)	0.12714(14)	0.0480(12)
C9	0.0518(4)	1.1454(4)	0.08744(14)	0.0488(13)
C10	0.1852(4)	1.1375(3)	0.09175(14)	0.0467(13)
C11	0.2636(4)	0.8790(4)	0.02485(13)	0.0483(14)
C12	0.3382(3)	0.7649(3)	0.12147(11)	0.0280(9)
C13	0.3189(3)	0.5068(3)	0.08393(10)	0.0272(9)
C14	0.4034(3)	0.4628(4)	0.05556(11)	0.0352(10)
C15	0.3603(4)	0.4027(4)	0.01664(12)	0.0464(13)
C16	0.2329(4)	0.3873(4)	0.00549(11)	0.0444(11)
C17	0.1479(4)	0.4320(3)	0.03312(11)	0.0370(11)
C18	0.1902(3)	0.4917(3)	0.07223(11)	0.0313(10)
C19	0.2781(3)	0.5445(3)	0.17540(10)	0.0249(8)
C20	0.2695(3)	0.6270(3)	0.21107(10)	0.0298(9)
C21	0.1999(3)	0.5904(3)	0.24494(11)	0.0340(10)
C22	0.1415(3)	0.4713(3)	0.24440(11)	0.0325(10)
C23	0.1498(3)	0.3885(3)	0.20945(11)	0.0310(10)
C24	0.2171(3)	0.4247(3)	0.17478(10)	0.0265(9)
C25	0.6846(3)	0.3906(3)	0.14111(11)	0.0326(10)
C26	0.5919(3)	0.3611(3)	0.16988(11)	0.0301(9)
C27	0.6220(3)	0.4319(3)	0.20994(11)	0.0313(9)
C28	0.7417(3)	0.4964(3)	0.20637(12)	0.0352(10)
C29	0.7781(3)	0.4729(4)	0.16444(12)	0.0365(11)
C30	0.6977(4)	0.3327(4)	0.09730(14)	0.0531(16)
C31	0.4903(3)	0.2631(3)	0.16122(14)	0.0405(11)
C32	0.5541(4)	0.4274(4)	0.25018(13)	0.0458(12)
C33	0.8099(4)	0.5734(4)	0.24230(15)	0.0540(14)
C34	0.8936(4)	0.5189(5)	0.14551(17)	0.0597(16)
*O1W	0.3790(5)	1.0195(5)	-0.06153(15)	0.0842(19)
*O2W	0.6968(6)	1.0047(7)	0.14978(18)	0.059(2)
*O3W	0.5178(19)	0.893(2)	-0.0460(7)	0.085(6)

Tabulka X Složky tenzoru anizotropního teplotního pohybu nevodíkových atomů pro strukturu látky $10 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ (anizotropní teplotní faktor je definován jako $\exp[-2\pi^2(h^2 a^2 U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12})]$).

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Rh	0.0177(1)	0.0259(1)	0.0292(1)	0.0006(1)	0.0038(1)	-0.0014(1)
Fe	0.0285(3)	0.0240(2)	0.0368(3)	0.0024(2)	-0.0022(2)	-0.0008(2)
Cl1	0.0300(4)	0.0395(4)	0.0354(4)	0.0053(3)	0.0100(3)	-0.0046(3)
Cl2	0.0309(4)	0.0347(4)	0.0413(4)	-0.0097(3)	0.0000(3)	0.0006(3)
P	0.0183(4)	0.0241(4)	0.0270(4)	0.0012(3)	0.0030(3)	-0.0004(3)
O1	0.050(2)	0.101(3)	0.067(2)	0.039(2)	0.0181(16)	0.0084(19)
O2	0.078(2)	0.082(2)	0.0454(17)	0.0193(16)	-0.0002(16)	-0.0061(19)
C1	0.0382(19)	0.0257(16)	0.0395(18)	-0.0020(14)	-0.0033(14)	0.0026(14)
C2	0.0273(17)	0.0194(14)	0.0432(18)	0.0029(13)	-0.0008(14)	-0.0026(12)
C3	0.0274(17)	0.0264(16)	0.050(2)	0.0071(15)	0.0012(15)	-0.0046(13)
C4	0.0261(18)	0.0283(17)	0.069(3)	0.0012(17)	-0.0061(16)	-0.0059(14)
C5	0.043(2)	0.0295(17)	0.044(2)	-0.0037(15)	-0.0116(16)	0.0002(15)
C6	0.042(2)	0.0303(18)	0.051(2)	-0.0032(16)	-0.0048(17)	-0.0076(16)
C7	0.052(2)	0.041(2)	0.0384(19)	-0.0043(16)	0.0042(17)	0.0017(18)
C8	0.045(2)	0.040(2)	0.059(2)	-0.0098(18)	0.0049(19)	0.0068(18)
C9	0.062(3)	0.0244(17)	0.057(2)	0.0009(16)	-0.010(2)	0.0098(17)
C10	0.062(3)	0.0246(17)	0.055(2)	0.0018(16)	0.013(2)	-0.0069(17)
C11	0.061(3)	0.043(2)	0.041(2)	0.0074(17)	0.0049(18)	0.004(2)
C12	0.0232(16)	0.0228(15)	0.0379(17)	0.0035(13)	0.0023(13)	-0.0031(12)
C13	0.0267(16)	0.0269(16)	0.0281(15)	0.0035(12)	0.0026(12)	-0.0019(13)
C14	0.0310(18)	0.045(2)	0.0303(16)	-0.0019(14)	0.0059(13)	-0.0069(15)
C15	0.049(2)	0.061(3)	0.0308(18)	-0.0086(17)	0.0127(16)	-0.016(2)
C16	0.054(2)	0.053(2)	0.0255(17)	-0.0023(16)	0.0006(16)	-0.0204(19)
C17	0.0360(19)	0.0377(19)	0.0353(18)	0.0092(15)	-0.0077(15)	-0.0081(15)
C18	0.0268(17)	0.0319(17)	0.0347(17)	0.0090(14)	0.0009(13)	0.0004(13)
C19	0.0191(14)	0.0269(15)	0.0287(15)	0.0018(12)	0.0031(11)	0.0023(12)
C20	0.0292(17)	0.0293(16)	0.0316(16)	-0.0009(13)	0.0064(13)	-0.0012(13)
C21	0.0322(18)	0.0401(19)	0.0310(16)	-0.0036(14)	0.0092(13)	0.0045(15)
C22	0.0262(17)	0.0391(18)	0.0333(17)	0.0102(14)	0.0085(13)	0.0021(14)
C23	0.0248(16)	0.0284(16)	0.0400(18)	0.0082(14)	0.0049(13)	-0.0015(13)
C24	0.0201(15)	0.0270(15)	0.0326(16)	0.0013(12)	0.0040(12)	0.0019(12)
C25	0.0241(16)	0.0326(17)	0.0421(18)	0.0001(14)	0.0077(14)	0.0099(14)
C26	0.0223(16)	0.0247(15)	0.0432(18)	0.0035(13)	0.0034(13)	0.0051(12)
C27	0.0306(17)	0.0304(16)	0.0330(16)	0.0108(13)	0.0029(13)	0.0056(14)
C28	0.0253(17)	0.0303(17)	0.048(2)	0.0083(15)	-0.0074(14)	-0.0001(14)
C29	0.0207(16)	0.0392(19)	0.050(2)	0.0131(16)	0.0049(14)	0.0040(14)
C30	0.052(3)	0.056(3)	0.053(2)	-0.005(2)	0.0140(19)	0.024(2)
C31	0.0322(19)	0.0262(17)	0.063(2)	0.0010(16)	0.0035(16)	-0.0014(14)
C32	0.049(2)	0.050(2)	0.040(2)	0.0114(17)	0.0132(17)	0.0094(19)
C33	0.047(2)	0.046(2)	0.064(3)	0.004(2)	-0.021(2)	-0.0027(19)
C34	0.026(2)	0.072(3)	0.082(3)	0.031(3)	0.010(2)	-0.001(2)
O1W	0.078(3)	0.108(4)	0.066(3)	0.044(3)	0.004(2)	-0.025(3)
O2W	0.059(4)	0.080(4)	0.039(3)	0.016(3)	0.009(3)	-0.017(3)

Tabulka XI Frakční souřadnice a izotropní teplotní faktory nevodíkových atomů pro strukturu látky **11** (U_{izo} je definován jako jedna třetina stopy orthogonalizovaného tenzoru teplotního faktoru).

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{izo}
Rh	0.27162(2)	0.20070(1)	0.11119(2)	0.0226(1)
Fe	-0.11906(4)	0.05569(1)	-0.28370(3)	0.0203(1)
C11	0.25156(9)	0.21111(2)	-0.09939(6)	0.0324(2)
C12	-0.00859(8)	0.20676(2)	0.05608(7)	0.0343(2)
P	0.22119(8)	0.13150(2)	0.07431(6)	0.0200(2)
O1	0.3010(2)	0.05999(6)	-0.3051(2)	0.0369(7)
O2	0.2172(2)	0.12067(6)	-0.26183(18)	0.0293(6)
C1	0.1199(3)	0.06110(8)	-0.2043(2)	0.0204(8)
C2	0.0467(3)	0.07881(8)	-0.1242(2)	0.0204(8)
C3	-0.0398(3)	0.04660(8)	-0.0969(2)	0.0246(8)
C4	-0.0230(3)	0.01015(8)	-0.1571(2)	0.0264(8)
C5	0.0755(3)	0.01895(8)	-0.2226(2)	0.0242(8)
C6	-0.1996(4)	0.08897(10)	-0.4440(3)	0.0351(10)
C7	-0.2736(3)	0.10169(9)	-0.3635(3)	0.0307(9)
C8	-0.3555(3)	0.06775(9)	-0.3395(3)	0.0341(10)
C9	-0.3288(3)	0.03391(10)	-0.4052(3)	0.0411(10)
C10	-0.2339(4)	0.04701(10)	-0.4701(3)	0.0412(10)
C11	0.2218(3)	0.07976(9)	-0.2619(2)	0.0253(8)
C12	0.0591(3)	0.12172(8)	-0.0765(2)	0.0213(8)
C13	0.3822(3)	0.10045(8)	0.0649(2)	0.0228(8)
C14	0.4821(3)	0.11842(9)	0.0131(2)	0.0285(9)
C15	0.6043(3)	0.09603(10)	0.0013(3)	0.0365(10)
C16	0.6316(4)	0.05637(10)	0.0457(3)	0.0392(11)
C17	0.5347(3)	0.03829(10)	0.0971(3)	0.0355(10)
C18	0.4075(3)	0.05974(8)	0.1040(3)	0.0274(9)
C19	0.1664(3)	0.10748(8)	0.1947(2)	0.0222(8)
C20	0.0119(3)	0.11055(9)	0.1894(3)	0.0286(9)
C21	-0.0291(4)	0.09579(10)	0.2851(3)	0.0351(10)
C22	0.0833(4)	0.07842(9)	0.3889(3)	0.0335(10)
C23	0.2371(4)	0.07587(8)	0.3968(3)	0.0291(9)
C24	0.2783(3)	0.09005(8)	0.3006(2)	0.0267(8)
C25	0.5120(3)	0.22274(9)	0.1918(3)	0.0304(9)
C26	0.4829(3)	0.19643(8)	0.2784(3)	0.0314(9)
C27	0.3557(4)	0.21292(9)	0.3072(2)	0.0315(9)
C28	0.3144(3)	0.25220(8)	0.2442(3)	0.0284(8)
C29	0.4091(3)	0.25780(8)	0.1741(3)	0.0282(9)
C30	0.6387(4)	0.21846(11)	0.1412(3)	0.0468(11)
C31	0.5819(4)	0.15950(9)	0.3354(3)	0.0499(11)
C32	0.2891(5)	0.19712(10)	0.3986(3)	0.0511(13)
C33	0.1920(4)	0.28061(10)	0.2529(3)	0.0432(11)
C34	0.4122(4)	0.29425(9)	0.0981(3)	0.0420(10)
C35	0.3196(4)	0.14148(10)	-0.3123(3)	0.0405(11)

Tabulka XII Složky tenzoru anizotropního teplotního pohybu nevodíkových atomů pro strukturu látky **11** (anizotropní teplotní faktor je definován jako $\exp[-2\pi^2(h^2 a^2 U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12})]$).

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Rh	0.0231(1)	0.0195(1)	0.0193(1)	0.0003(1)	0.0012(1)	-0.0004(1)
Fe	0.0181(2)	0.0197(2)	0.0200(2)	-0.0006(2)	0.0035(2)	-0.0001(2)
Cl1	0.0399(4)	0.0303(4)	0.0215(3)	0.0040(3)	0.0050(3)	-0.0034(3)
Cl2	0.0262(4)	0.0310(4)	0.0394(4)	-0.0055(3)	0.0049(3)	0.0053(3)
P	0.0186(3)	0.0200(3)	0.0188(3)	-0.0014(3)	0.0038(3)	-0.0010(3)
O1	0.0377(12)	0.0374(12)	0.0460(13)	-0.0027(10)	0.0276(11)	0.0016(10)
O2	0.0327(11)	0.0269(11)	0.0343(11)	0.0015(9)	0.0196(9)	-0.0029(9)
C1	0.0162(13)	0.0231(14)	0.0176(13)	0.0015(11)	0.0013(11)	0.0023(11)
C2	0.0164(13)	0.0241(14)	0.0167(13)	0.0009(11)	0.0014(11)	-0.0009(11)
C3	0.0250(14)	0.0279(15)	0.0197(13)	0.0019(11)	0.0070(11)	-0.0039(12)
C4	0.0279(15)	0.0215(14)	0.0256(15)	0.0047(11)	0.0051(12)	-0.0021(12)
C5	0.0235(14)	0.0225(14)	0.0224(14)	-0.0007(11)	0.0036(12)	0.0051(11)
C6	0.0312(16)	0.0433(19)	0.0257(15)	0.0138(14)	0.0046(13)	0.0110(14)
C7	0.0276(15)	0.0240(15)	0.0307(16)	-0.0002(12)	-0.0006(13)	0.0086(12)
C8	0.0177(14)	0.0416(18)	0.0378(18)	0.0011(14)	0.0042(13)	0.0081(13)
C9	0.0244(16)	0.0342(18)	0.0443(19)	-0.0068(15)	-0.0109(15)	-0.0035(14)
C10	0.0379(18)	0.052(2)	0.0214(15)	-0.0092(14)	-0.0033(14)	0.0111(16)
C11	0.0214(14)	0.0298(15)	0.0221(14)	-0.0012(12)	0.0052(12)	-0.0003(12)
C12	0.0193(13)	0.0241(14)	0.0196(13)	-0.0009(11)	0.0062(11)	0.0006(11)
C13	0.0177(13)	0.0259(14)	0.0209(13)	-0.0033(11)	0.0026(11)	0.0013(11)
C14	0.0234(15)	0.0339(16)	0.0243(15)	0.0033(12)	0.0044(12)	-0.0022(13)
C15	0.0218(15)	0.053(2)	0.0369(18)	0.0059(15)	0.0135(14)	0.0042(14)
C16	0.0300(17)	0.045(2)	0.0406(18)	0.0023(15)	0.0110(15)	0.0129(15)
C17	0.0331(17)	0.0344(17)	0.0381(18)	0.0024(14)	0.0123(14)	0.0066(14)
C18	0.0260(15)	0.0264(15)	0.0302(15)	-0.0035(12)	0.0109(13)	0.0000(12)
C19	0.0266(14)	0.0181(13)	0.0210(13)	-0.0051(11)	0.0078(12)	-0.0023(11)
C20	0.0254(15)	0.0321(16)	0.0252(15)	-0.0018(12)	0.0058(12)	0.0005(12)
C21	0.0316(16)	0.0454(19)	0.0348(17)	-0.0017(15)	0.0199(14)	-0.0023(14)
C22	0.0419(18)	0.0355(17)	0.0276(16)	-0.0029(13)	0.0183(14)	-0.0067(14)
C23	0.0389(17)	0.0226(14)	0.0239(15)	0.0005(12)	0.0094(13)	-0.0003(13)
C24	0.0284(15)	0.0267(15)	0.0241(14)	-0.0024(12)	0.0088(12)	0.0000(12)
C25	0.0235(15)	0.0280(16)	0.0287(16)	-0.0041(12)	-0.0029(12)	-0.0056(12)
C26	0.0308(16)	0.0216(15)	0.0249(15)	-0.0027(12)	-0.0091(12)	-0.0030(12)
C27	0.0465(18)	0.0246(15)	0.0156(14)	-0.0036(11)	0.0024(13)	-0.0106(14)
C28	0.0336(16)	0.0219(14)	0.0226(14)	-0.0073(11)	0.0024(13)	-0.0040(12)
C29	0.0306(16)	0.0212(14)	0.0233(15)	-0.0018(11)	-0.0008(12)	-0.0088(12)
C30	0.0306(18)	0.046(2)	0.058(2)	-0.0144(18)	0.0099(16)	-0.0095(15)
C31	0.046(2)	0.0287(17)	0.044(2)	0.0006(15)	-0.0193(16)	0.0001(15)
C32	0.091(3)	0.0329(18)	0.0311(18)	-0.0073(14)	0.0247(19)	-0.0169(19)
C33	0.047(2)	0.0331(18)	0.046(2)	-0.0121(15)	0.0133(17)	-0.0006(15)
C34	0.052(2)	0.0319(17)	0.0325(17)	0.0047(14)	0.0045(15)	-0.0116(15)
C35	0.050(2)	0.0384(18)	0.0440(19)	0.0016(15)	0.0301(17)	-0.0121(16)

Tabulka XIII Frakční souřadnice a izotropní teplotní faktory nevodíkových atomů pro strukturu látky $14 \cdot 0.7\text{H}_2\text{O}$ (U_{izo} je definován jako jedna třetina stopy ortogonalizovaného tenzoru teplotního faktoru).

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{izo}
Rh	0.31037(4)	0.28541(3)	0.32297(2)	0.0348(1)
Fe	0.64648(8)	0.50225(6)	0.40010(3)	0.0431(3)
P1	0.47180(13)	0.31398(11)	0.27181(6)	0.0352(5)
P2	0.13301(13)	0.26425(11)	0.36787(6)	0.0344(5)
O1	0.3350(4)	0.5187(4)	0.41570(18)	0.0660(17)
O2	0.3119(4)	0.4219(3)	0.35058(15)	0.0403(12)
O3	0.3015(4)	0.0927(3)	0.28349(17)	0.0547(17)
C1	0.4980(5)	0.4233(4)	0.3925(2)	0.040(2)
C2	0.5803(5)	0.4026(4)	0.3522(2)	0.034(2)
C3	0.6850(6)	0.3703(4)	0.3762(2)	0.042(2)
C4	0.6689(6)	0.3711(5)	0.4298(2)	0.049(3)
C5	0.5556(6)	0.4041(5)	0.4400(3)	0.048(2)
C6	0.5967(8)	0.6372(5)	0.3910(4)	0.071(3)
C7	0.6847(13)	0.6136(6)	0.3563(3)	0.090(4)
C8	0.7862(9)	0.5890(6)	0.3851(6)	0.096(5)
C9	0.7554(9)	0.5954(6)	0.4358(5)	0.086(4)
C10	0.6424(9)	0.6245(5)	0.4391(3)	0.070(3)
C11	0.3742(5)	0.4577(5)	0.3866(2)	0.043(2)
C12	0.5580(5)	0.4130(5)	0.2961(2)	0.038(2)
C13	0.4390(5)	0.3462(4)	0.2061(2)	0.039(2)
C14	0.5217(6)	0.3866(5)	0.1741(3)	0.053(2)
C15	0.4943(7)	0.4074(5)	0.1241(3)	0.062(3)
C16	0.3834(7)	0.3895(5)	0.1045(3)	0.057(3)
C17	0.3000(6)	0.3507(4)	0.1365(3)	0.049(2)
C18	0.3281(5)	0.3301(4)	0.1866(2)	0.040(2)
C19	0.5758(4)	0.2189(4)	0.2683(2)	0.0337(17)
C20	0.6223(5)	0.1829(4)	0.2227(2)	0.045(2)
C21	0.6980(6)	0.1055(5)	0.2232(3)	0.052(3)
C22	0.7298(6)	0.0646(5)	0.2689(3)	0.053(3)
C23	0.6841(6)	0.0972(4)	0.3136(3)	0.054(3)
C24	0.6063(5)	0.1736(4)	0.3138(3)	0.042(2)
C25	0.3050(6)	0.1678(5)	0.2991(2)	0.040(2)
C31	0.1183(4)	0.3360(4)	0.4261(2)	0.0343(19)
C32	0.2028(6)	0.3031(4)	0.4679(2)	0.045(2)
C33	0.2012(7)	0.3691(5)	0.5141(2)	0.058(3)
C34	0.0749(6)	0.3792(5)	0.5348(2)	0.056(3)
C35	-0.0072(6)	0.4138(5)	0.4938(2)	0.049(2)
C36	-0.0076(5)	0.3486(5)	0.4472(2)	0.043(2)
C41	0.0134(5)	0.3042(4)	0.3250(2)	0.0407(19)
C42	0.0340(5)	0.4083(5)	0.3113(3)	0.051(3)
C43	-0.0594(6)	0.4444(6)	0.2745(3)	0.072(3)
C44	-0.0691(7)	0.3847(7)	0.2272(3)	0.086(4)
C45	-0.0920(6)	0.2837(7)	0.2412(3)	0.068(3)
C46	0.0028(5)	0.2449(5)	0.2771(2)	0.051(2)
C51	0.0972(5)	0.1405(4)	0.3812(2)	0.037(2)
C52	0.1903(6)	0.0861(4)	0.4116(2)	0.045(2)
C53	0.1666(6)	-0.0183(4)	0.4090(2)	0.052(3)
C54	0.0428(7)	-0.0418(5)	0.4255(3)	0.060(3)
C55	-0.0514(6)	0.0138(5)	0.3982(3)	0.053(2)
C56	-0.0271(5)	0.1182(4)	0.4014(2)	0.044(2)
*O1W	0.1133(12)	0.5995(10)	0.3969(5)	0.049(4)
*O2W	0.6659(19)	0.1582(15)	0.0058(8)	0.048(5)
*O3W	0.547(2)	0.8105(19)	0.5176(10)	0.074(8)

Tabulka XIV Složky tenzoru anizotropního teplotního pohybu nevodíkových atomů pro strukturu látky $14 \cdot 0.7\text{H}_2\text{O}$ (anizotropní teplotní faktor je definován jako $\exp[-2\pi^2(h^2 a^2 U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12})]$).

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Rh	0.0240(2)	0.0387(3)	0.0417(2)	-0.0007(2)	0.0027(2)	-0.0030(2)
Fe	0.0393(5)	0.0427(6)	0.0473(5)	0.0022(4)	-0.0045(4)	-0.0092(4)
P1	0.0260(8)	0.0409(10)	0.0388(9)	0.0005(7)	0.0022(7)	-0.0019(7)
P2	0.0237(7)	0.0460(10)	0.0336(8)	0.0031(7)	-0.0014(7)	-0.0034(7)
O1	0.047(3)	0.073(3)	0.078(3)	-0.033(3)	0.011(2)	-0.003(3)
O2	0.029(2)	0.039(2)	0.053(2)	-0.002(2)	0.001(2)	-0.003(2)
O3	0.055(3)	0.046(3)	0.063(3)	-0.014(2)	0.015(3)	-0.010(3)
C1	0.037(3)	0.044(4)	0.038(4)	0.000(3)	-0.003(3)	-0.008(3)
C2	0.027(3)	0.029(4)	0.045(4)	0.003(3)	-0.006(3)	-0.004(3)
C3	0.035(3)	0.037(4)	0.053(4)	0.005(3)	-0.005(3)	-0.003(3)
C4	0.051(5)	0.051(4)	0.044(4)	0.008(3)	-0.009(3)	-0.002(3)
C5	0.044(4)	0.052(4)	0.047(4)	0.005(3)	-0.003(3)	-0.010(3)
C6	0.069(5)	0.044(5)	0.099(7)	0.010(5)	-0.036(6)	-0.011(4)
C7	0.172(11)	0.047(5)	0.050(5)	-0.001(4)	0.028(7)	-0.041(7)
C8	0.067(6)	0.052(6)	0.168(11)	-0.022(7)	0.054(7)	-0.030(5)
C9	0.070(6)	0.061(6)	0.127(9)	-0.004(6)	-0.038(7)	-0.012(5)
C10	0.107(7)	0.044(5)	0.060(5)	-0.006(4)	0.012(5)	-0.021(5)
C11	0.037(4)	0.046(4)	0.046(4)	-0.004(3)	0.006(3)	-0.014(3)
C12	0.023(3)	0.046(4)	0.046(4)	0.005(3)	0.000(3)	0.003(3)
C13	0.034(3)	0.040(4)	0.044(4)	0.000(3)	0.002(3)	0.004(3)
C14	0.039(3)	0.068(5)	0.051(4)	0.008(4)	-0.004(4)	-0.008(3)
C15	0.066(5)	0.068(5)	0.053(4)	0.012(4)	0.001(4)	0.007(4)
C16	0.075(5)	0.051(5)	0.045(4)	0.001(4)	-0.003(4)	0.011(4)
C17	0.047(4)	0.037(4)	0.063(4)	-0.001(3)	-0.016(4)	0.013(4)
C18	0.038(4)	0.032(3)	0.049(4)	-0.004(3)	0.002(3)	0.003(3)
C19	0.027(3)	0.034(3)	0.040(3)	0.000(3)	0.003(3)	-0.004(3)
C20	0.037(4)	0.049(4)	0.048(4)	-0.002(3)	0.003(3)	-0.007(3)
C21	0.037(4)	0.048(4)	0.071(5)	-0.020(4)	0.010(4)	-0.004(4)
C22	0.037(4)	0.039(4)	0.082(5)	-0.001(4)	0.006(4)	0.008(3)
C23	0.047(4)	0.043(4)	0.072(5)	0.018(4)	0.004(4)	0.002(4)
C24	0.033(3)	0.041(4)	0.052(4)	0.009(3)	0.008(3)	0.009(3)
C25	0.030(3)	0.042(4)	0.049(4)	-0.004(3)	0.011(3)	-0.006(3)
C31	0.022(3)	0.041(4)	0.040(3)	0.001(3)	-0.006(3)	0.001(3)
C32	0.047(4)	0.051(4)	0.037(3)	-0.008(3)	-0.003(3)	0.005(3)
C33	0.062(5)	0.062(5)	0.049(4)	-0.005(3)	-0.018(4)	0.008(4)
C34	0.073(5)	0.055(5)	0.040(4)	-0.008(3)	-0.004(4)	0.003(4)
C35	0.046(4)	0.051(4)	0.051(4)	-0.013(3)	0.005(3)	0.004(3)
C36	0.032(3)	0.047(4)	0.051(4)	-0.005(3)	0.003(3)	-0.005(3)
C41	0.033(3)	0.056(4)	0.033(3)	0.003(3)	0.000(3)	-0.008(3)
C42	0.037(4)	0.061(5)	0.055(5)	0.019(4)	-0.003(3)	-0.009(3)
C43	0.051(4)	0.079(6)	0.085(6)	0.049(5)	-0.016(4)	-0.011(4)
C44	0.059(5)	0.140(9)	0.059(5)	0.051(6)	-0.014(4)	-0.014(6)
C45	0.045(4)	0.116(7)	0.044(4)	0.012(5)	-0.009(3)	-0.021(5)
C46	0.031(3)	0.086(6)	0.037(3)	0.001(3)	-0.002(3)	-0.011(3)
C51	0.033(3)	0.036(4)	0.042(4)	0.000(3)	0.002(3)	-0.001(3)
C52	0.047(4)	0.041(4)	0.047(4)	-0.002(3)	-0.006(3)	-0.002(4)
C53	0.059(5)	0.046(4)	0.051(4)	-0.001(3)	-0.012(3)	0.003(3)
C54	0.080(6)	0.046(5)	0.055(4)	-0.015(4)	0.002(4)	-0.010(4)
C55	0.051(4)	0.045(4)	0.063(4)	-0.011(4)	0.010(4)	-0.013(3)
C56	0.038(3)	0.048(4)	0.045(4)	0.002(3)	0.004(3)	-0.008(3)