

Univerzita Karlova
Přírodovědecká fakulta

Studijní program: Chemie
Studijní obor: Anorganická chemie



**Komplexy lehkých platinových kovů
s ferrocenovým *N*-fosfinoamidem**

**Light platinum group metal complexes
with a ferrocene *N*-phosphinoamide**

Diplomová práce

Bc. Michal Navrátil

Vedoucí práce: prof. RNDr. Petr Štěpnička, Ph.D., DSc.

Praha, 2018

Poděkování

První poděkování patří mému školiteli prof. RNDr. Petru Štěpničkovi, Ph.D., DSc. Děkuji mu nejen za trpělivé a odborné vedení této práce, ale také za jeho cenné rady a zkušenosti, které mi předal. Dále děkuji RNDr. Karlu Škochovi, Ph.D., a RNDr. Jiřímu Schulzovi, Ph.D., za jejich ochotu pomoci během experimentální části práce. Děkuji také RNDr. Ivaně Císařové, CSc. za rentgenostrukturní analýzy a laboratoři hmotnostní spektrometrie za měření hmotnostních spekter.

Poslední poděkování patří těm, kteří vytvářeli příjemné pracovní prostředí – rodině a kolektivu laboratoře 316/317.

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto práci vypracoval samostatně, že jsem uvedl veškeré literární prameny, ze kterých jsem při své práci čerpal, a že tato práce nebyla využita jako závěrečná práce pro získání jiného nebo obdobného druhu vysokoškolské kvalifikace.

Jsem si vědom toho, že případné použití výsledků, které byly získány v této práci, mimo Univerzitu Karlovu v Praze je možné pouze po písemném souhlasu této univerzity.

V Praze, 15. dubna 2018

Bc. Michal Navrátil

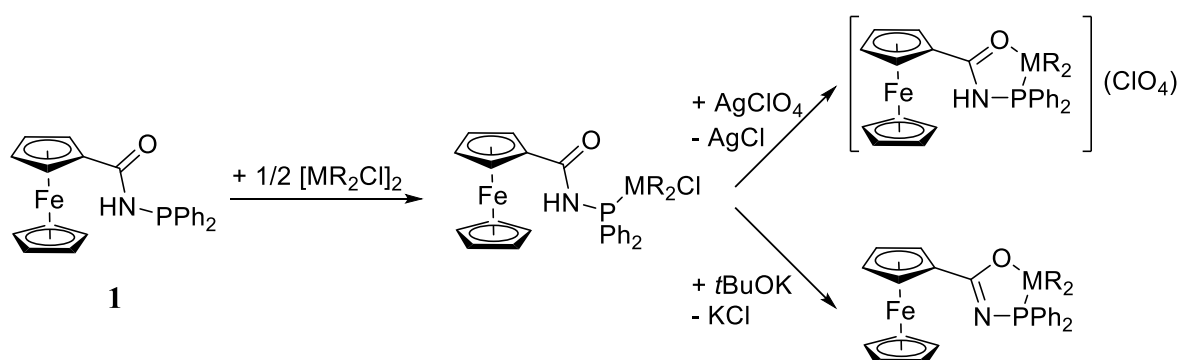
Název práce: Komplexy lehkých platinových kovů s ferrocenovým N-fosfinoamidem

Autor: Bc. Michal Navrátil

Katedra: Katedra anorganické chemie

Vedoucí bakalářské práce: prof. RNDr. Petr Štěpnička, Ph.D., DSc.

Abstrakt: Tématem diplomové práce je příprava koordinačních sloučenin ferrocenového fosfinoamidu FcCONHPPH₂ (**1**, Fc = ferrocenyl), jehož přípravou se autor zabýval již ve své bakalářské práci. V práci je popsáno dvanáct nových komplexů, které byly charakterizovány NMR a infračervenou spektroskopií, elementární analýzou a hmotnostní spektrometrií. U všech látek byla navíc určena krystalová struktura.



Pro přípravu látek byly použity dva palladnaté, jeden rhoditý a jeden ruthenatý prekurzor, přičemž z každého prekurzoru byly připraveny tři různé komplexy. První komplex byl připraven reakcí prekurzoru s fosfinoamidem **1**, při níž vzniká komplex, ve kterém se fosfinoamidový ligand koordinuje P -monodentátně. Tato látka je zároveň výchozí látkou na cestě k dalším dvěma komplexům. Jeden z nich je dostupný reakcí s chloristanem stříbrným, čímž vzniká kladně nabitý P,O -chelát. Jiný komplex je získán reakcí výchozího komplexu s *tert*-butoxidem draselným, která poskytuje neutrální P,O -chelát. Všech dvanáct látek bylo připraveno v optimalizovaném výtěžku.

Klíčová slova: ferrocen, amidy, fosfíny, palladium, rhodium, ruthenium, stukturní analýza.

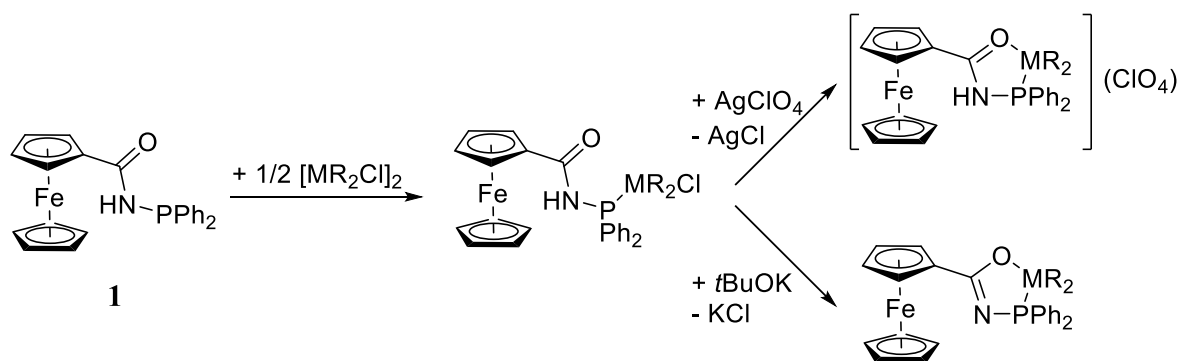
Title: Light platinum group metal complexes with a ferrocene N-phosphinoamide

Author: Bc. Michal Navrátil

Department: Department of Inorganic chemistry

Supervisor: prof. RNDr. Petr Štěpnička, Ph.D., DSc.

Abstract: The aim of this diploma thesis is the preparation of coordination compounds containing ferrocene phosphinoamide FcCONHPPh₂ (**1**, Fc = ferrocenyl), whose preparation was discussed in author's bachelor thesis. Twelve new complexes are described in this thesis, including their characterisation by NMR and infrared spectroscopy, elemental analysis and mass spectrometry. In all cases the crystal structure was determined.



Two palladium(II), one rhodium(III) and one ruthenium(II) precursors were used for the preparation of the complexes with each providing three new compounds. A reaction of the precursors with phosphinoamide **1** yielded complexes, in which the phosphinoamide was *P*-coordinated. This compound was a precursor for the other two complexes. The first one was obtained by a reaction with silver(I) perchlorate producing a cationic *P,O*-chelate. The other was obtained by a reaction with potassium *tert*-butoxide resulting in neutral *P,O*-chelate. All twelve complexes were prepared with optimised yields.

Keywords: ferrocene, amides, phosphines, palladium, rhodium, ruthenium, structure elucidation.

Obsah

1. Úvod	7
1.1. Palladnaté komplexy <i>N</i> -fosfinoamidů typu RCONHPPH ₂	7
1.2. Komplexy rhodia a ruthenia s fosfinoamidovými ligandy RCONHPPH ₂	12
1.3. Komplexy fosfinoamidových ligandů s ostatními kovy 9. a 10. skupiny	15
1.4. Komplexy ligandů RCONHPPH ₂ s dalšími přechodnými kovy	18
1.5. Ferrocenové fosfinoamidové ligandy	20
2. Cíle diplomové práce	23
3. Výsledky a diskuse	24
3.1. Příprava a spektroskopická charakterizace komplexů	24
3.2. Rentgenostrukturní analýza	33
4. Závěr	56
5. Experimentální část	57
5.1. Obecná část	57
5.2. Syntetická část	63
6. Použité zkratky	73
7. Použitá literatura	74

1. Úvod

1.1. Palladnaté komplexy *N*-fosfinoamidů typu RCONHPPH₂

Osobností, která se detailně zabývala problematikou fosfinoamidových ligandů, je Pierre Braunstein. V několika svých člancích se věnoval acetamidovému ligandu MeCONHPPH₂ (**L^a**, **schéma 1**) a chování palladnatých komplexů s tímto ligandem.

Jedním z prekurzorů použitých pro přípravu zmíněných palladnatých komplexů je dimer [Pd(L^{NC})Cl]₂ (L^{NC} = 2-[(dimethylamino-κ*N*)methyl]fenyl-κ¹*C*). Reakcí fosfinoamidu **L^a** s tímto prekurzorem v suchém dichlormethanu vzniká komplex **I**, ve kterém se ligand koordinuje monodentátně svoji fosfinovou skupinou (**schéma 1**). Zatímco při měření NMR v toluenu byla pozorována jen tato látka, v polárnějším chloroformu docházelo k částečné ionizaci a tvorbě iontového chelátu **I'**.¹

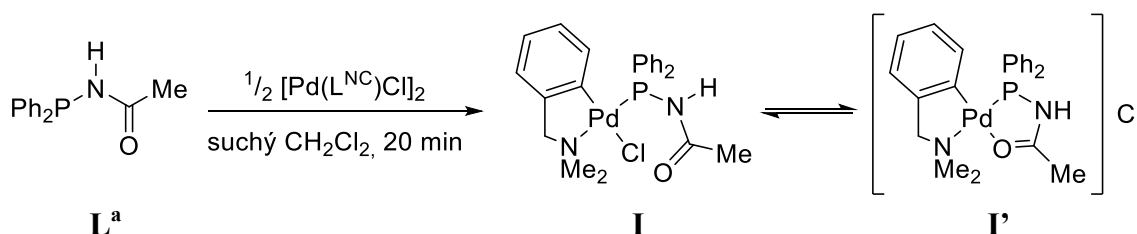
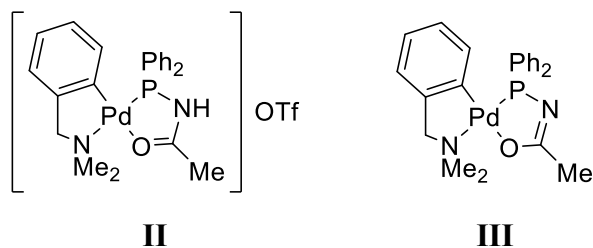


Schéma 1: Příprava komplexu **I** a rovnováha s komplexem **I'**.

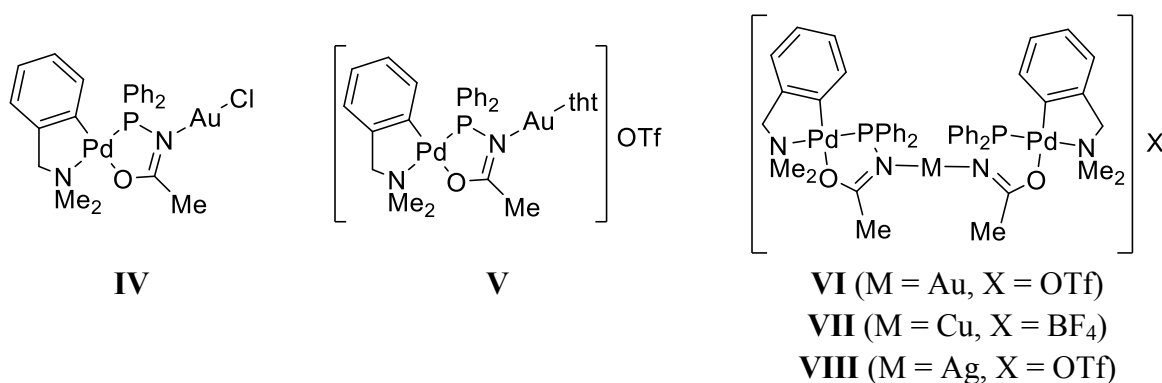
Rovnováhu lze ovlivnit přidáním stříbrné soli s nekoordinujícím aniontem, v tomto případě trifluormethylsulfonátu stříbrného (AgOTf). Pak dojde ke kvantitativní přeměně látky **I** na kationtový chelátový komplex **II** (**obrázek 1**), přičemž chloridové anionty se vyloučí ve formě sraženiny chloridu stříbrného.^{1,2}

V literatuře je popsán také vznik neutrálního chelátu, kdy reakcí fosfinoamidu **L^a** se zmíněným palladnatým prekurzorem a jedním ekvivalentem *tert*-butoxidu draselného vzniká chelát **III** (**obrázek 1**), v němž je ligand **L^a** deprotonován na atomu dusíku. Přestože se kation látky **II** a komplex **III** liší v hybridizaci na atomu dusíku (sp³ oproti sp²), strukturní data těchto látek se překvapivě odlišují jen minimálně. Chelátový kruh ligandu je v obou případech planární, přičemž rozdíly vazebných délek v něm činí méně než 0.05 Å.²



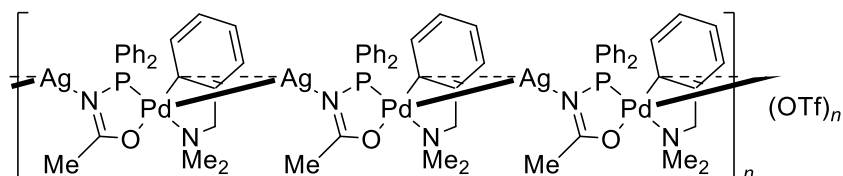
Obrázek 1: Struktura komplexů **II** a **III**.

Volný elektronový pár atomu dusíku je po atomech fosforu a kyslíku potenciálně třetím místem v molekule ligandu L^a , které může vytvořit koordinační vazbu. Jako akceptory elektronového páru využili zmínění autoři ionty mincovních kovů. Například reakcí komplexu **III** s jedním ekvivalentem $[AuCl(THT)]$ vzniká komplex **IV** (**obrázek 2**), přičemž se fragment $AuCl$ koordinuje právě na dusík ligandu L^a a tetrahydrothiofen (THT) se uvolňuje do reakční směsi. Krystaly této látky byly získány difúzí pentanu do jejího chloroformového roztoku. Obdobně byla provedena reakce s jedním ekvivalentem $[Au(THT)_2]OTf$. Primárně vznikal produkt **V** s kationtem $[Au(THT)]^+$ koordinovaným na dusík a odděleným aniontem OTf^- (krystalizováno v soustavě CH_2Cl_2 /hexan). Současně však docházelo k tvorbě vedlejšího produktu **VI** (viz **obrázek 2**), ve kterém je slabě vázaný ligand THT nahrazen další molekulou látky **III**. Tento komplex byl připraven také cíleně, a to reakcí látky **III** s polovinou molárního ekvivalentu $[Au(THT)_2]OTf$. Byla popsána také měďná obdoba tohoto komplexu, sloučenina **VII**. Ta vzniká reakcí komplexu **III** s $[Cu(MeCN)_4][BF_4]$. Komplexy **VI** i **VII** byly vykrytalizovány difúzí pentanu do dichlormethanového roztoku. Strukturní analýzou byla u obou sloučenin potvrzena planarita P,O -chelátového kruhu.



Obrázek 2: Struktura κN komplexů mincovních kovů.

Komplex **III** reaguje i se stříbrnými ionty. Smícháním dvou ekvivalentů AgOTf a jednoho ekvivalentu **III** v THF byl získán komplex **VIII** analogický se zlatnou sloučeninou **VI**. Na rozdíl od zlata reakcí ve stechiometrii 1:1 vznikl koordinační polymer **IX** (**obrázek 3**). Desetielektronová konfigurace stříbrného iontu si kromě vazby N–Ag vynutila též interakci Pd–Ag a π -koordinaci L^{NC} ligandu.³



Obrázek 3: Struktura polymeru **IX**.

Druhá sada komplexů byla připravena použitím prekurzoru [PdCl(Me)(COD)], kde COD je cyklookta-1,5-dien. Série kationtových chelátů [PdCl(Me)(L^a - κ^2O,P)]X (obecně **X**) byla získána reakcí výše zmíněného prekurzoru a ligandu L^a v poměru 1:1. Směs byla rozpuštěna v suchém acetonitrilu a míchána 30 minut, poté byla vhodná přidána sůl (1 ekvivalent, **Xa**: Tl[PF₆], **Xb**: AgOTf, **Xc**: Ag[BF₄], **schéma 2**), přičemž došlo k odtržení chloridového ligandu a uzavření *O,P*-chelátového kruhu.^{1,4}

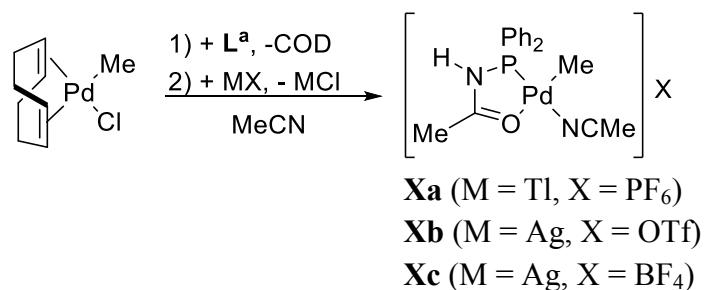


Schéma 2: Příprava komplexů **Xa–c**.

Nadbytek ligandu L^a v reakční směsi vedl k nahrazení acetonitrilového ligandu v komplexu fosfinoamidem L^a za vzniku látky **XI**, ve které se ligand nachází jak v *O,P*-chelátující, tak i v *P*-monodentátní formě. Navíc v roztoku existuje dynamický proces, při kterém se z monodentátního ligandu stává bidentátní a naopak.

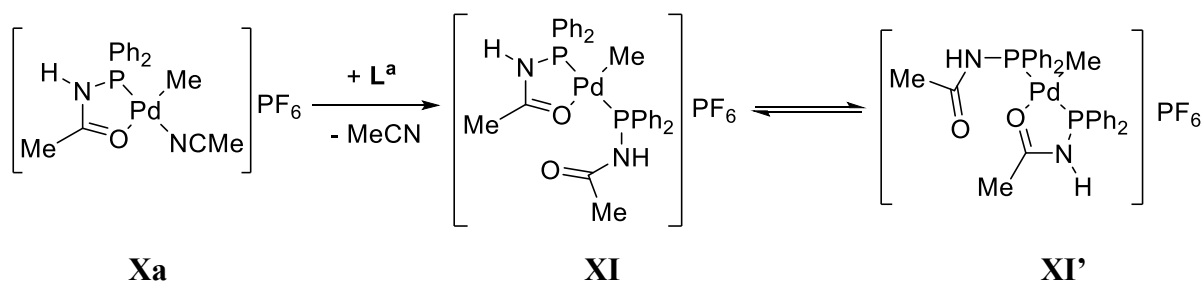


Schéma 3: Vznik komplexu **XI** a jeho rovnováha s komplexem **XI'**.

Na vazbě Pd–CH₃ v komplexu **Xa** lze provádět inserce. Postupně byly reakcemi s oxidem uhelnatým, ethenem a methyl-akrylátem připraveny oligomerní ketony a methylestery ketokyselin. Počáteční sled reakcí je uveden ve **schématu 4**. Komplex **XII** se povedlo vykrytalizovat difúzí pentanu do dichlormethanového roztoku a strukturně charakterizovat.⁵

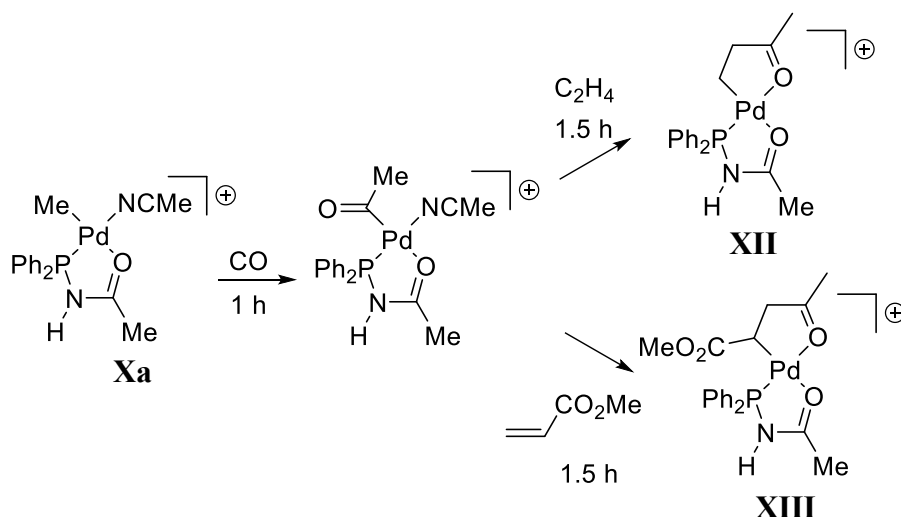
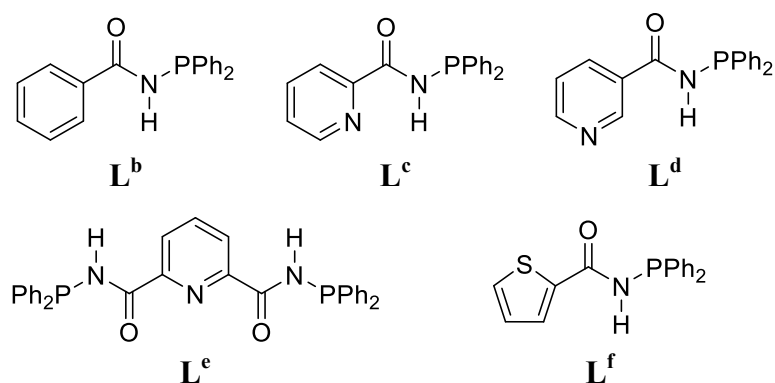


Schéma 4: Inzerce na vazbě Pd–C v komplexu **Xa**. Ve schématu není uveden anion PF₆⁻.

Další z řady popsaných fosfinoamidových ligandů jsou sloučeniny odvozené od aromatických a heterocyklických karboxylových kyselin. Skupina J. D. Woolinse provedla koordinační experimenty s celkem pěti fosfinoamidy RCONHPPH₂, kde R = fenyl (**L^b**), 2-pyridyl (**L^c**), 3-pyridyl (**L^d**), pyridin-2,6-diyl (**L^e**) a 2-thienyl (**L^f**); struktury všech zmíněných ligandů jsou uvedeny v **obrázku 4**), přičemž palladnaté komplexy byly připraveny pouze s ligandy **L^c** a **L^e**.^{6,7,8}



Obrázek 4: Struktury ligandů L^b , L^c , L^d , L^e a L^f .

Reakcemi s 2-pyridylovým ligandem L^c bylo připraveno celkem pět palladnatých komplexů. Ve čtyřech (**XIV** až **XVII**, schéma 5) se *P*-monodentátně vázala jedna molekula tohoto fosfinoamidu na jedno kovové centrum. Tyto sloučeniny byly získány reakcemi ligandu L^c a příslušného dimerního palladnatého prekursoru v poměru 2:1 (tj. $\text{Pd}:L^c = 1:1$). Syntézy probíhaly v inertních podmínkách v suchém dichlormethanu. Pro allylový komplex **XIV** byla určena krystalová struktura. Oproti předpokladům rovina amidové vazby nebyla v této látce rovnoběžná s rovinou pyridinu, ale natočená přibližně o 15° . Tato výchylka byla způsobena dvojicí vodíkových vazeb vycházejících z amidového protonu. V jednom případě tento proton interagoval s chloridovým aniontem, podruhé s dusíkem pyridinového kruhu. Všechny komplexy pak byly charakterizovány pomocí NMR, elementární analýzou a infračervenou spektroskopií.⁶

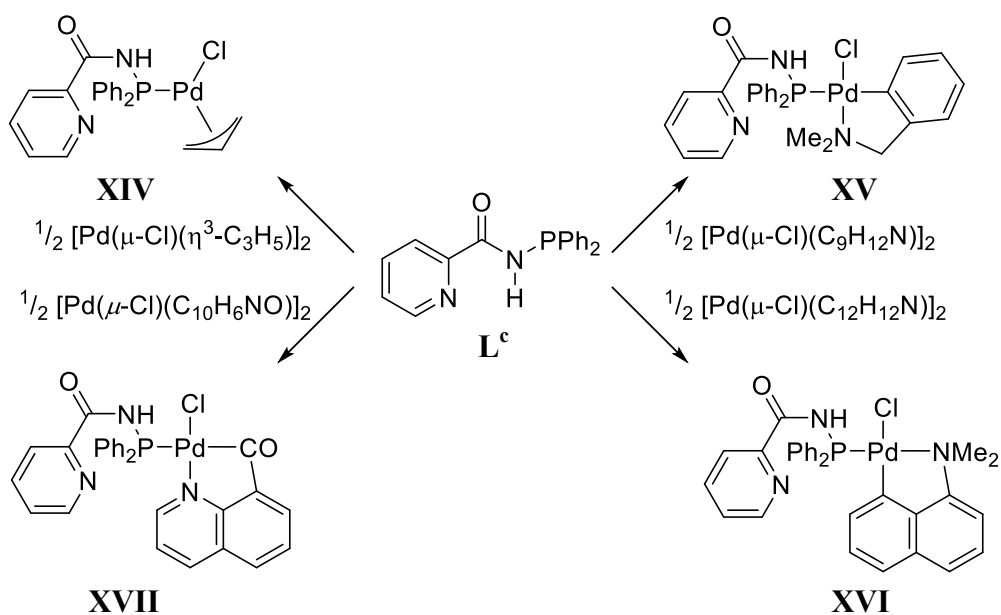
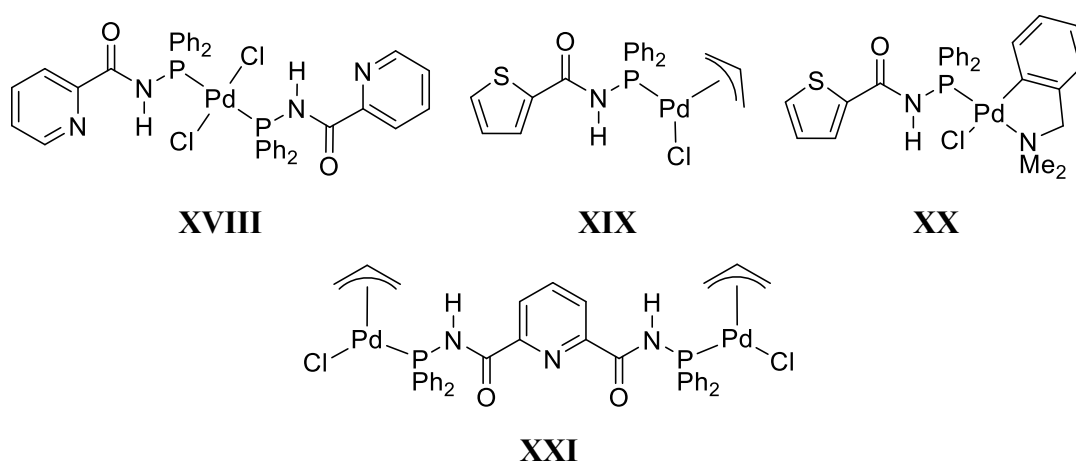


Schéma 5: Příprava komplexů **XIV** až **XVII**.

Pátý palladnatý komplex, *trans*-[PdCl₂(L^c-κP)₂] (**XVIII**, **obrázek 5**), byl připraven reakcí dvou ekvivalentů ligandu L^c s jedním ekvivalentem prekursoru [PdCl₂(COD)]. Proces přípravy se shodoval s přípravou předchozích komplexů. Na rozdíl od předchozích čtyř látek však tento komplex není rozpustný a byl proto charakterizován jen infračervenou spektroskopií a elementární analýzou.

S thienylovým ligandem L^f byly připraveny dva komplexy analogické se dvěma látkami z předchozí skupiny: allylový komplex **XIX** a (L^{NC})-palladnatý komplex **XX**. Obě sloučeniny byly připraveny a charakterizovány obdobně jako jejich pyridinová analoga. Navíc byla určena krystalová struktura obou látek. Díky vodíkové vazbě mezi chloridovým aniontem a amidovým protonem vzniká stejně jako v případě komplexu **XIV** pětičlenný kruh stabilizující konformaci těchto molekul, ale síra z thiofenového kruhu již s amidovým protonem nijak neinteraguje a celý cyklus je natočen heteroatomem směrem od amidové skupiny. Řadu palladnatých komplexů s heterocyklickým fosfinoamidovým ligandem doplňuje analogický η³-allylový komplex bis-fosfinoamidového ligandu L^e, látka [(μ-L^e){Pd(η³-C₅H₃)Cl}₂] (**XXI**).⁷



Obrázek 5: Struktury komplexů **XVIII** až **XXI**.

1.2. Komplexy rhodia a ruthenia s fosfinoamidovými ligandy RCONHPPH₂

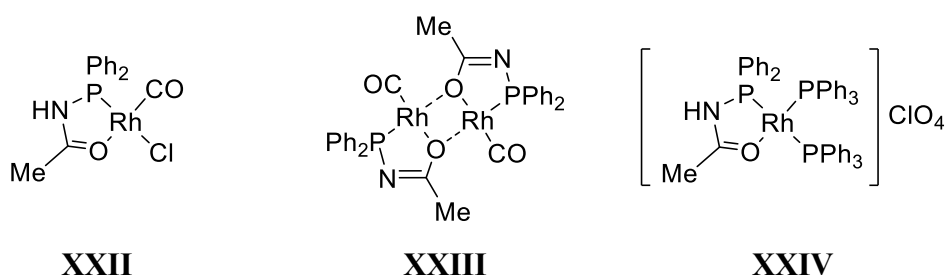
Acetamidový ligand L^a byl použit pouze na přípravu rhodných sloučenin, rhodité komplexy popsány nebyly. Základní chelátový komplex [RhCl(CO)(L^a-κO,P)] (**XXII**, **obrázek 6**) byl získán reakcí fosfinoamidu s prekurzorem [Rh(μ-Cl)(CO)₂]₂ v suchém dichlormethanu po dobu 3 hodin, přičemž se z reakční směsi uvolňoval oxid uhelnatý. Komplex byl charakterizován NMR, elementární analýzou a infračervenou spektroskopií. Krystaly

pro rentgenostrukturní analýzu byly připraveny difúzí směsí THF a diethyletheru do dichlormethanového roztoku komplexu. Látka byla charakterizována jako solvát s dichlormethanem. Stejně jako v případě palladnatých komplexů ležely atomy tvořící pětičlenný chelátový kruh v jedné rovině.⁹

Vazba Rh–O chelátového kruhu není příliš pevná, je tedy možné na kov navázat i čtvrtý ligand, například karbonyl, fosfin nebo isonitril, přičemž nový ligand je vůči fosforovému atomu fosfinoamidu v *trans* poloze. Většinou se jedná o pevnou vazbu, ale reakce s oxidem uhelnatým je rovnovážná a dochází ke snadnému rozkladu zpět na komplex **XXII**.

Působením hydridu draselného na komplex **XXII** došlo nejen ke ztrátě amidového protonu, ale i ke ztrátě chloridu za vzniku dimeru $[\text{Rh}(\text{CO})(\mu\text{-O-MeCONHPPH}_2)]_2$ (**XXIII**, **obrázek 6**). Tato reakce je vratná, a tak přidáním kyseliny chlorovodíkové do reakční směsi byl získán původní komplex **XXII**.

Dále byl připraven i kationtový komplex $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_2(\text{L}^a\text{-}\kappa^2\text{O,P})]$ reakcí ligandu L^a s iontovým rhodným prekurzorem $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_2(\text{NBD})]\text{ClO}_4$ (NBD = norbornadien, **XXIV**). V inertních podmínkách byl připraven roztok prekurzoru a ligandu, který byl probubláván vodíkem po dobu 5 minut. Produkt byl následně vysrážen petroletherem.



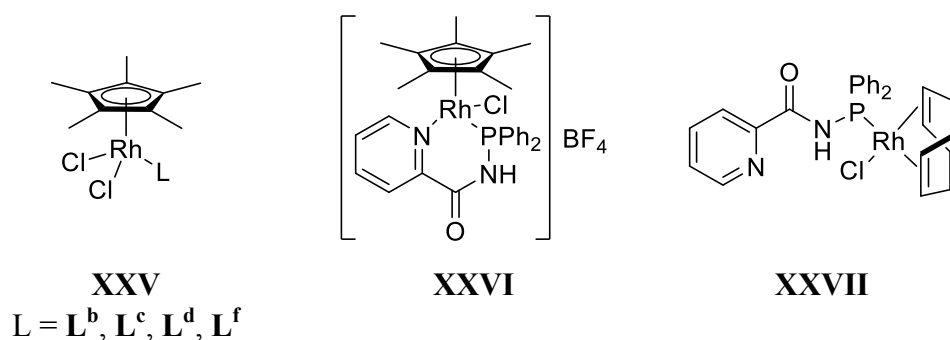
Obrázek 6: Struktury komplexů **XXII** až **XXIV**.

S ligandy L^b , L^c , L^d a L^f bylo připraveno celkem 6 komplexů rhodia. Čtyři rhodité sloučeniny byly získány reakcí ligandu s dimerním prekurzorem $[\text{RhCp}^*\text{Cl}_2]_2$ v poměru 2:1 v suchém dichlormethanu za vzniku komplexu $[\text{RhCp}^*\text{Cl}_2(\text{L-}\kappa\text{P})]$ (**XXV**, $\text{L} = \text{L}^b, \text{L}^c, \text{L}^d, \text{L}^f$; viz **obrázek 7**). Dvě látky byly vykrytalizovány difúzí par etheru do dichlormethanového roztoku ($\text{L} = \text{L}^b$ a L^d), zatímco v dalším případě nebyl postup krystalizace uveden ($\text{L} = \text{L}^f$). Sloučenina s ligandem L^c vykrytalizována nebyla. V případě komplexu s thienylovým ligandem L^f byla určena krystalová struktura, která potvrdila vznik páru vodíkových vazeb mezi amidovým protonem a chloridovými ligandy. Krystalová struktura byla publikována i pro komplex s fenylovým ligandem. Všechny tři zmíněné komplexy byly dále

charakterizovány NMR a elementární analýzou, komplexy s ligandy L^b a L^d též hmotnostní spektrometrií a infračervenou spektroskopií.^{6,7,8}

Reakcí látky **XXV** ($L = L^c$) s $Ag[BF_4]$ vznikl chelátový kationtový komplex **XXVI** (**obrázek 7**). Odnětím chloridového ligandu však nevznikl pětičlenný chelátový kruh uzavřený karbonylovou skupinou, nýbrž šestičlenný kruh, ve kterém vazbu s rhoditým kationtem vytvořil atom dusíku z pyridinového cyklu. Reakce byla provedena v suchém dichlormethanu a produkt byl charakterizován NMR, elementární analýzou a infračervenou spektroskopií.⁶

Šestý komplex obsahoval taktéž 3-pyridylový ligand L^c a byl připraven reakcí s rhodným prekurzorem $[RhCl(COD)]_2$ v suchém toluenu. Vzniklý komplex $[RhCl(COD)(L^c-\kappa P)]$ (**XXVII**) byl charakterizován NMR a elementární analýzou.



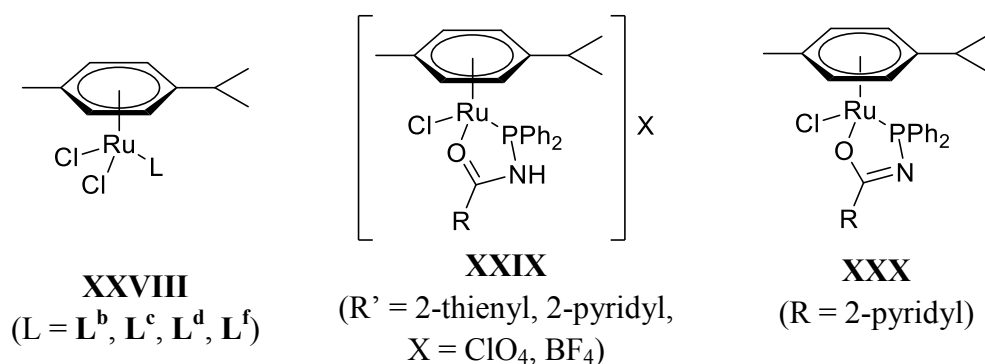
Obrázek 7: Struktury komplexů rhodia.

Ruthenate komplexy byly připraveny pouze s ligandy L^b , L^c , L^d a L^f a částečně se jedná o obdoby zmíněných komplexů rhodia. Reakce ligandu L^c s prekurzorem $[Ru(p-CYM)Cl_2]_2$ ($p-CYM = para-cymen$) dala vzniknout pseudotetraedrickému komplexu **XXVIII**, obdobě sloučeniny **XXV**. Ostatně postup přípravy i charakterizace byly stejné jako v případě rhodité sloučeniny. Následnou reakcí tohoto komplexu s $AgClO_4$ byl připraven kationtový komplex **XXIX** s šestičlenným chelátovým kruhem jako v případě látky **XXVI**. V sérii sloučenin s 2-pyridylovým ligandem byl navíc připraven chelátový neutrální komplex **XXX** (**obrázek 8**) deprotonovaný na amidové skupině. Tato látka byla připravena přikapáváním roztoku butyllithia k výchozí látce **XXVIII**, přičemž reakce probíhala v inertních podmínkách při $0\ ^\circ C$ v THF. Látka byla charakterizována NMR, infračervenou spektroskopií a elementární analýzou.⁶

S fenylovým ligandem L^b a 3-pyridylovým ligandem L^d byly připraveny jen základní komplexy typu $[Ru(p-cym)Cl_2(L-\kappa P)]$ (typ **XXVIII**, $L = L^b, L^d$). Postup přípravy včetně

krystalizace i charakterizace látek se shodovaly s postupy respektive daty popsanými pro látku **XXIV**. Výjimku tvořila jen rentgenostrukturní analýza, která nebyla provedena.⁸

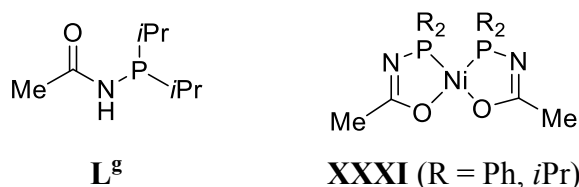
Dva ruthenaté byly připraveny i s thienylovým ligandem **L^f**. Stejným postupem byl připraven opět komplex typu **XXVIII** ($L = L^f$), který dále v poměru 1:1 reagoval s $Ag[BF_4]$ za vzniku kationtového chelátového komplexu $[Ru(p\text{-cym})Cl(L^f-\kappa^2O,P)][BF_4]$ (**XXIX**). Obě látky byly charakterizovány elementární analýzou, NMR a infračervená spektroskopii.⁷



Obrázek 8: Struktury ruthenatých komplexů **XXVIII** až **XXX**.

1.3. Komplexy fosfinoamidových ligandů s ostatními kovy 9. a 10. skupiny

Další koordinační sloučeniny byly připraveny s kovy nacházejícími se v tabulce o periodu výš, tedy s niklem a kobaltem. S prvním z uvedených kovů byla v literatuře popsána série látek připravených reakcí s chloridem nikelnatým. Ligand **L^a** poskytl reakci se zmíněnou nikelnatou solí a následnou deprotonizací methoxidem sodným bis-chelát **XXXI**. Obdobný komplex byl připraven také s diisoprylfosfinovým ligandem $CH_3CONHP(iPr)_2$ (**L^g**), přičemž autoři v tomto případě provedli reakci s $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ a jako bázi použili ethoxid sodný. Pro oba komplexy byla naměřena rentgenostrukturní data, která prokázala totožnou geometrii chelátových kruhů.¹⁰



Obrázek 9: Struktura ligandu **L^g** a komplexů **XXXI**.

Druhý pár nikelnatých komplexů byl připraven s ligandy **L^b** a **L^d**. Jednalo se o reakci s hexahdrátem chloridu nikelnatého ve směsi dichlormethanu a ethanolu, přičemž v případě látky s fenylovým ligandem **L^b** byl krystalický produkt získán difúzí par diethyletheru

do ethanolového roztoku produktu. Rentgenostrukturní analýzou byla zjištěna přítomnost dvou různých *P,O*-chelátů, a sice $[\text{NiCl}(\text{EtOH})(\text{L}^{\text{b}}-\kappa^2\text{O},\text{P})_2]\text{Cl}$ a $[\text{NiCl}_2(\text{L}^{\text{b}}-\kappa^2\text{O},\text{P})_2]$. Ačkoliv se v obou případech vzájemná pozice chelátových kruhů lišila, vždy ležely atomy tvořící chelátový kruh v rovině. Obdobný komplex ligandem L^{d} byl vykrytalizován, ale strukturní data nebyla uvedena. Autor však uvedl, že i tato látka má bezpochyby tento strukturní motiv.⁸

V posledním z nikelnatých komplexů (**XXXII**, schéma 6) se sice bidentátně koordinoval fenylový ligand L^{b} , výchozí látkou byl však *N*-(trifenylfosfino)benzoylimid. Během reakce dochází k oxidaci niklu z oxidačního čísla 0 na 2+ za snížení řádu vazby P–N z dvojně na jednoduchou a přenosu fenylové skupiny z fosforu na nikl.¹¹

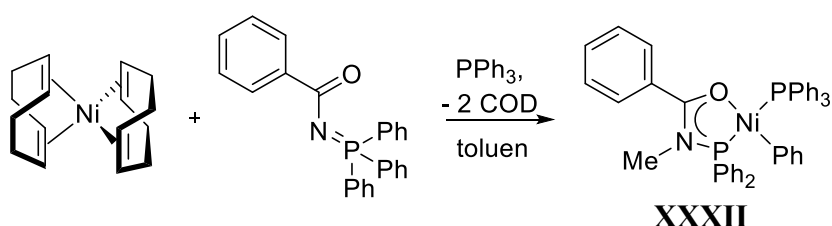
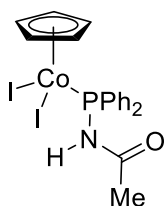
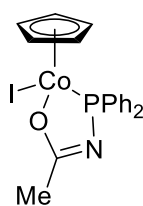


Schéma 6: Příprava komplexu **XXXII**.

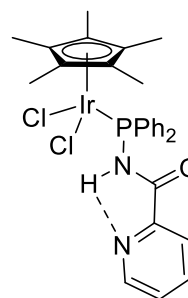
S kobaltem byly připraveny dva pseudotetraedrické komplexy. Jako výchozí prekurzor byl zvolen $[\text{CoI}_2(\text{CO})(\text{Cp})]$, ve kterém byl reakcí s ligandem L^{a} nahrazen ligand CO za vzniku komplexu $[\text{CoI}_2(\text{Cp})(\text{L}^{\text{a}}-\kappa\text{P})]$ (**XXXIII**, obrázek 10). Fosfinoamid v něm byl koordinován *P*-monodentátně. Následnou reakcí s triethylaminem byl uzavřen chelátový kruh, přičemž ligand L^{a} byl deprotonován na dusíku a vzniklý amoniový kation odebral z komplexu jeden jodidový anion (**XXXIV**, obrázek 10). Oba komplexy byly vykrytalizovány a byla určena jejich struktura. Komplex **XXXIII** tvořil v pevném stavu dimery, jejichž podjednotky spojovaly vodíkové vazby mezi cyklopentadienidovými kruhy. Látka navíc vykrytalizovala jako solvát v poměru komplex: CH_2Cl_2 1:1.5. Látka **XXXIV** již netvořila ani hydráty, ani dimery.¹⁰



XXXIII



XXXIV



XXXV

Obrázek 10: Struktury komplexů XXXIII až XXXV.

Koordináční sloučeniny byly připraveny také s těžkými platinovými kovy, a to s iridiem a platinou. V případě iridia byl v literatuře zmíněn komplex $[\text{IrCl}_2(\text{Cp}^*)(\text{L}^c-\kappa\text{P})]$ (XXXV) připravený reakcí ligandu L^c a dimerního prekurzoru $[\text{IrCl}_2(\text{Cp}^*)]_2$. Látka byla vykrytalizována a z jejích strukturních dat vyplývá, že je izomorfní s komplexem XXV ($\text{L} = \text{L}^c$).⁶

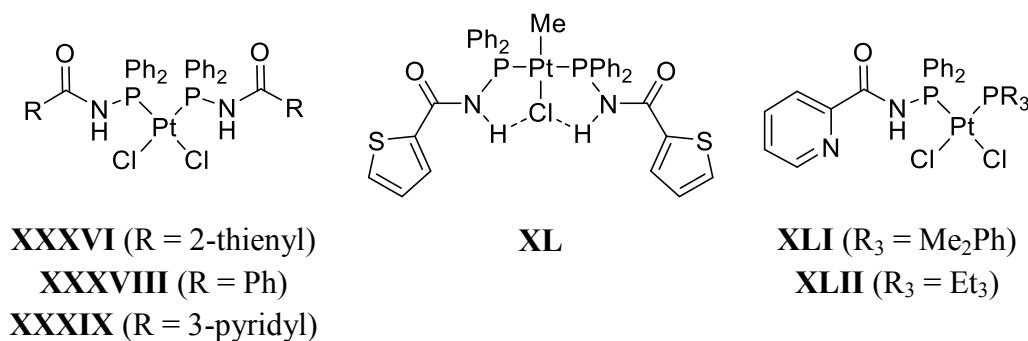
Platnatých sloučenin bylo popsáno více, přičemž většinou se jednalo látky se dvěma koordinovanými fosfinoamidy. Například reakcí ligandu s prekurzorem $[\text{PtCl}_2(\text{COD})]$ v suchém dichlormethanu vznikl „fosfinový“ komplex $[\text{PtCl}_2(\text{L}-\kappa\text{P})_2]$ (XXXVI: $\text{L} = \text{L}^c$, obrázek 11, XXXVII: $\text{L} = \text{L}^f$), analog palladnatého komplexu XVIII. Tyto dvě platnaté sloučeniny se lišily v geometrii. Zatímco thienylový komplex XXXVII vznikal stejně jako palladnatý komplex s *trans* uspořádáním, 2-pyridylový komplex XXXVI si zachoval *cis* geometrii prekurzoru. Tento fakt byl potvrzen NMR spektroskopii, konkrétně interakčními konstantami $^1J_{\text{PtP}}$ (*trans*: 3870 Hz, *cis*: 3984 Hz).^{6,7}

Druhým prekurzorem pro přípravu komplexů typu $[\text{PtCl}_2(\text{L}-\kappa\text{P})_2]$ byl acetonitrilový „adukt“ $[\text{PtCl}_2(\text{MeCN})_2]$. Komplexy XXXVIII ($\text{L} = \text{L}^b$) a XXXIX ($\text{L} = \text{L}^d$, oba vyobrazeny na obrázku 11) byly získány v krystalické podobě difúzí diethyletheru do dichlormethanového roztoku komplexu, přičemž z hodnoty interakčních konstant $^1J_{\text{PtP}}$ v NMR spektrech byla v obou případech určena *cis* konfigurace.⁸

Dalším z řady popsaných platnatých sloučenin je komplex *trans*- $[\text{PtCl}(\text{Me})(\text{L}^f-\kappa\text{P})_2]$ (XL, obrázek 11), který byl získán reakcí fosfinoamidu s prekurzorem $[\text{PtCl}(\text{Me})(\text{COD})]$ v molárním poměru 2:1. Strukturní analýzou byla zjištěna přítomnost páru interakcí mezi amidovým protonem ligandu a chloridovým ligandem. Atom síry směřoval stejně jako u předchozích sloučenin s ligandem L^f směrem od amidového protonu.⁷

Další platnaté sloučeniny fosfinoamidu L^c byly připraveny z dimerních prekurzorů $[\text{PtCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})]_2$ a $[\text{PtCl}_2(\text{PEt}_3)]_2$ a nyní tedy již obsahovaly jen jeden koordinovaný

fosfinoamid. Opět se jednalo o reakci prekursoru a ligandu v suchém dichlormethanu za vzniku komplexů $[\text{PtCl}_2(\text{PR}_3)(\text{L}^c)]$ (**XLI**: $\text{PR}_3 = \text{PMe}_2\text{Ph}$, **XLII**: $\text{PR}_3 = \text{PEt}_3$, **obrázek 11**). NMR spektroskopii a rentgenostrukturní analýzou (jen pro látku **XLII**) byla v obou látkách zjištěna *cis* geometrie.⁶



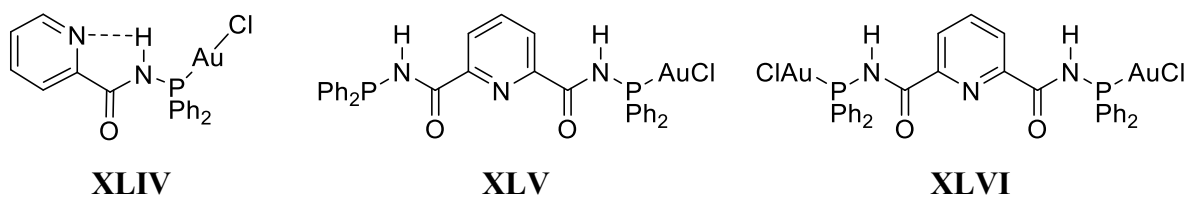
Obrázek 11: Struktury sloučenin **XXXVI** a **XXXVIII** až **XLII**.

V literatuře byl nalezen i dvojjaderný komplex. Bisfosfinoamidový ligand L^c zreagoval s allylovým prekurzorem $[\text{PtCl}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]_2$ za vzniku látky $[\{\text{PtCl}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\}_2(\text{L}^c)]$ (**XLIII**), platnatého analoga látky **XXI**. Sloučenina byla analyzována NMR, elementární analýzou a vibrační spektroskopii, navíc byla určena struktura této látky.⁷

1.4. Komplexy ligandů RCONHPPH_2 s dalšími přechodnými kovy

Zlatné komplexy byly již zmíněny v kapitole 1.1, ve které byly popisovány sloučeniny s vazbou Au-N . V literatuře byly ale také nalezeny sloučeniny, ve kterých byl fosfinoamidový ligand na fragment AuCl koordinován atomem fosforu. Takové sloučeniny byly popsány s pyridylovými ligandy L^c a L^e . Například produktem reakce fosfinoamidu L^c s prekurzorem $[\text{AuCl}(\text{THT})]$ byla bílá sraženina komplexu $[\text{AuCl}(\text{L}^c\text{-}\kappa\text{P})]$ (**XLIV**, **obrázek 12**), přičemž byly připraveny i krystaly vhodné pro strukturní analýzu. V molekule se stejně jako u většiny komplexních sloučenin ligandu L^c vyskytovala vodíková vazba mezi amidem a heteroatomem pyridinu.⁶

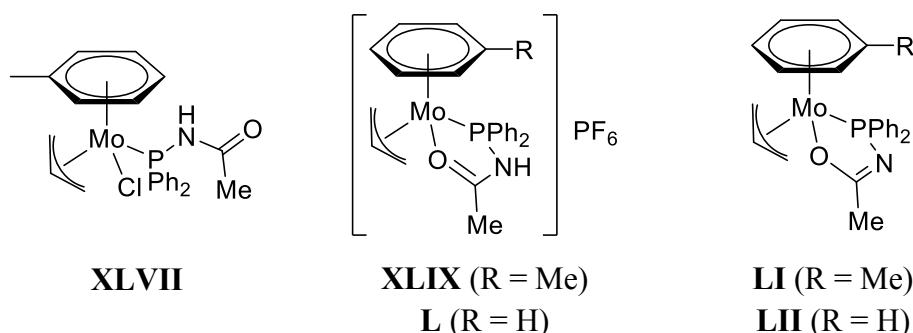
Při reakci ligandu L^e s prekurzorem $[\text{AuCl}(\text{THT})]$ záleželo na poměru výchozích látek v reakční směsi. Pokud látky reagovaly v poměru 1:1, koordinovalo se zlato pouze na jednu ze dvou fosfinových skupin za vzniku látky $[\text{AuCl}(\text{L}^e\text{-}\kappa\text{P})]$ (**XLV**). Jestliže probíhala reakce se dvěma ekvivalenty prekursoru, vznikal komplex $[(\mu\text{-L}^e)\{\text{AuCl}\}_2]$ (**XLVI**).⁷



Obrázek 12: Struktury zlatých komplexů **XLIV** až **XLVI**.

Koordinační chemie fosfinoamidů s kovy 5. a 6. skupiny byla zkoumána pouze s acetamidovým ligandem L^a . Byla provedena detailní studie aren-molybdenatých komplexů, přičemž výchozími látkami byly allylové molybdenaté dimery $[\text{Mo}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Cl}]_2$ a $[\text{Mo}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Me})(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Cl}]_2$. Reakce toluenového prekursoru s ligandem L^a v poměru 1:2 v toluenu poskytla komplex, ve kterém byl ligand koordinován *P*-monodentátně (**XLVII**, **obrázek 13**). Pokud ale reakce probíhala v ethanolu, vznikal kationtový *O,P*-chelát $[\text{Mo}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Me})(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(L^a\text{-}\kappa^2\text{O,P})]\text{Cl}$ (**XLVIII**). Finální produkt **XLIX** byl získán až následnou reakcí látky **XLVIII** s $\text{NH}_4[\text{PF}_6]$. Stejným způsobem byl připraven i benzenový analog **L** (**obrázek 13**). Tento komplex krystalizoval jako solvát s ethanolom 1:1, což bylo potvrzeno strukturní i elementární analýzou.¹²

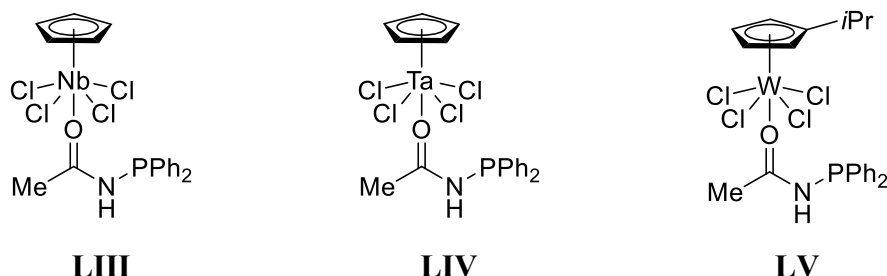
Dále byly publikovány i neutrální chelátové komplexy **LI** (aren = toluen) a **LII** (aren = benzen, **obrázek 13**), které byly připraveny přidáním roztoku methoxidu sodného v methanolu k suspenzi komplexního prekursoru a ligandu L^a v ethanolu. Benzenový komplex byl navíc vykrytalizován ze směsi dichlormethan-pentan při -20°C . Rentgenostrukturní analýza komplexů **L** a **LII** potvrdila pseudotetraedrickou geometrii na centrálním iontu, přičemž v obou sloučeninách byla zjištěna planarita chelátového kruhu. Benzenový ligand naopak svou rovinnou geometrii neudržel a přecházel do vaničkové konformace.



Obrázek 13: Struktury molybdenatých komplexů fosfinoamidu L^a .

Po jedné sloučenině bylo připraveno s niobičnými, tantaličnými a wolframičnými prekurzory typu $[\text{M}(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{Cl}_4]$. Během reakce ligandu L^a s těmito sloučeninami se ligand

O-monodentátně koordinoval na kovový ion, což se projevilo ve vibračních spektrech poklesem vlnočtu $\nu(\text{C}=\text{O})$ a ve fosforových NMR spektrech nevýraznou změnou chemického posunu signálu. Látky $[\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cl}_4(\text{L}^a\text{-}\kappa\text{O})]$ (**LIII**), $[\text{Ta}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cl}_4(\text{L}^a\text{-}\kappa\text{O})]$ (**LIV**) a $[\text{W}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4i\text{Pr})\text{Cl}_4(\text{L}^a\text{-}\kappa\text{O})]$ (**LV**) byly dále charakterizovány NMR a elementární analýzou.¹³



Obrázek 14: Struktury sloučenin **LVIII** až **LX**.

1.5. Ferrocenové fosfinoamidové ligandy

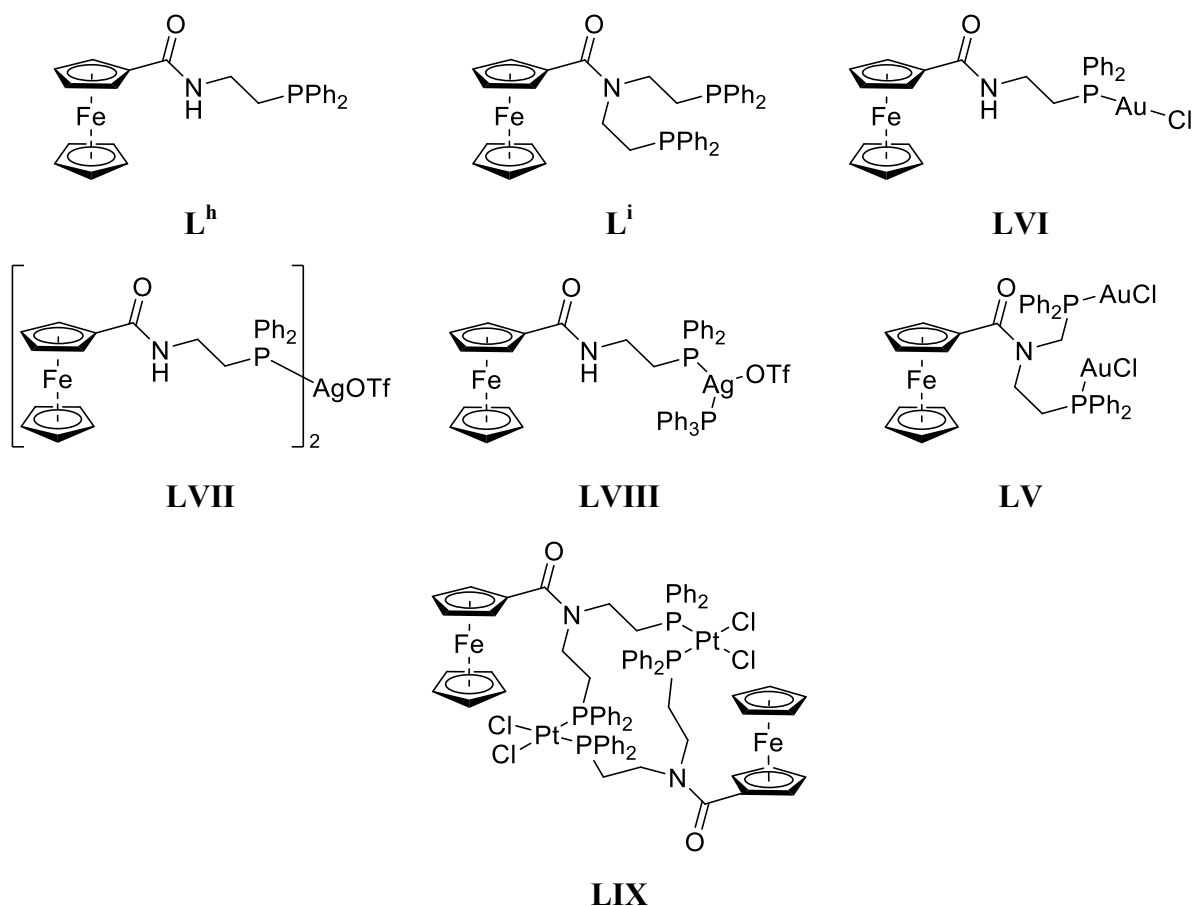
Fosfinoamidy odvozené od amidů kyseliny ferrocenkarboxylové, ve kterých se vyskytuje vazba P–N, v literatuře doposud popsány nebyly. Zatím byly publikovány pouze formálně homologické sloučeniny se strukturálním motivem $\text{NH}-(\text{CH}_2)_n\text{-PPh}_2$ a $\text{N}-[(\text{CH}_2)_n\text{-PPh}_2]_2$ ($n = 2, 3$).

Nejjednodušším z nich je ligand $\text{FcCONH}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2$ (**L^h**, **obrázek 15**). Tato látka byla získána reakcí ferrocenoylchloridu s 2-(difenylfosfino)ethylaminem v dichlormethanu. Ligand **L^h** reagoval se zlatnými a stříbrnými solemi (**LVI**: $[\text{AuCl}(\text{THT})]$, **LVII**: $\frac{1}{2}\text{Ag}[\text{OTf}]$, **LVIII**: $[\text{Ag}(\text{OTf})(\text{PPh}_3)]$; všechny na **obrázku 15**) za vzniku komplexů s *P*-koordinovaným fosfinoamidem. Ve zlatném komplexu **LVI** byl posléze chloridový ligand substituován thioderiváty pyrimidinů, purinů a kyseliny nikotinové, které se na zlatný kation koordinovaly atomem síry. Všechny komplexy pak byly testovány na protinádorovou aktivitu.¹⁴

S dalším ligandem $\text{FcCONH}[(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2]_2$ (**Lⁱ**) byl připraven komplex $[\{\text{AuCl}\}_2(\text{L}^i)]$ (**LV**, **obrázek 15**). Látka vykristalizovala a byla získána strukturální data. Ferrocen se nacházel v zákrytové konformaci a atomy zlata ve dvou sousedních molekulách spolu interagovaly prostřednictvím intermolekulárních aurofilních interakcí tak, že vznikala polymerní řetězec. Také komplex **LV** byl podroben substitucím chloridu za sírné deriváty biomolekul, které byly následně otestovány na protirakovinnou aktivitu.

Látka **Lⁱ** reagovala také s platnatým prekurzorem $[\text{PtCl}_2(\text{COD})]$, přičemž vznikl dimer $[\text{PtCl}_2(\text{L}^i)]_2$ (**LIX**). Tato látka velmi neochotně krystalizuje jako centrosymetrický solvát

se čtyřmi molekulami chloroformu, přičemž na platině byla pozorována očekávaná čtvercová geometrie. Ačkoliv se jednalo o kompaktní strukturu, nebyla nijak stabilizována vodíkovými můstky ani jinými interakcemi.¹⁵



Obrázek 15: Struktury ferrocenových ligandů L^h a L^i a jejich komplexů.

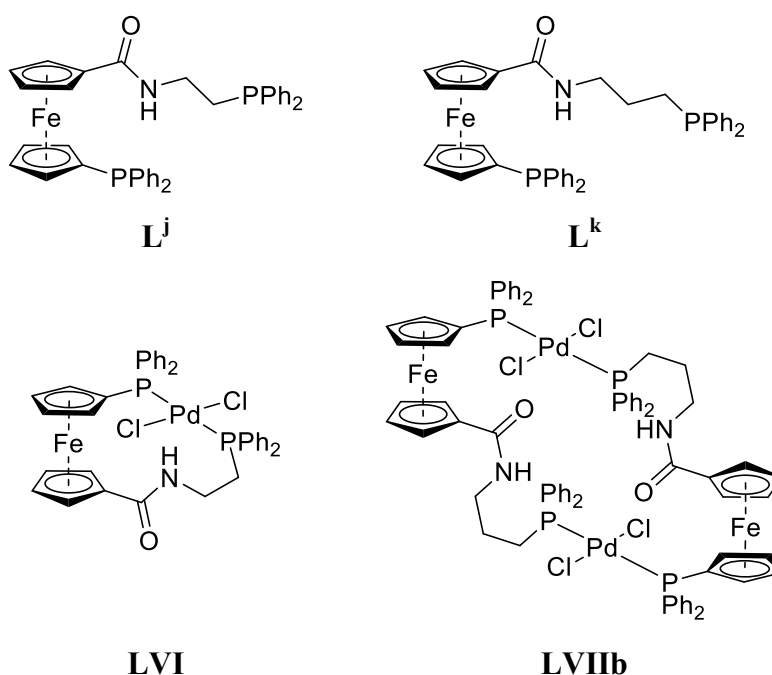
Další ferrocenové ligandy již byly 1,1'-disubstituované. Jednalo se o deriváty kyseliny 1'-(difenylfosfino)ferrocen-1-karboxylové (Hdcpf), kde byla OH skupina karboxylu nahrazena fragmentem $NH-(CH_2)_n-PPh_2$ ($n = 2, 3$).^{16,17} Jak fosfinoamid $Ph_2Pfc(CONH(CH_2)_2PPh_2)$ (L^j), tak i o methylen delší sloučenina $Ph_2P_2fc(CONH(CH_2)_3PPh_2)$ (L^k , oba na **obrázku 16**) byly připraveny reakcí Hdcpf s příslušným fosfinoaminem, přičemž v reakční směsi byl přítomen ještě 1-hydroxybenzotriazol (HOBt) a 1-ethyl-3-[3-(dimethylamino)propyl]karbodiimid (EDC) jako mediátory amidační reakce.¹⁸

Oba fosfinoamidy reagovaly s prekurzorem $[PdCl_2(COD)]$. V prvním případě ochotně vznikal komplex $trans-[PdCl_2(L^j-\kappa^2P,P')]$ (**LXI**, **obrázek 16**), který krystalizoval ze soustavy CH_2Cl_2/Et_2O ve výtěžku 80 %. Rentgenostrukturní data ukázala drobnou deformaci čtvercové geometrie na atomu palladia (úhel $P-Pd-P' = 171^\circ$), stejně tak byla pozorována rotace amidové vazby vůči sousednímu kruhu ferrocenu přibližně o 20° . V $^{31}P\{^1H\}$ NMR spektru

látky **LXI** byly pozorovány dva dublety, neboť docházelo k vzájemnému štěpení atomů fosforu přes dvě vazby. Látka byla charakterizována ještě hmotnostní spektrometrií a elementární analýzou.

Reagoval-li s palladnatým prekurzorem ligand L^k , vznikaly v reakční směsi dva majoritní produkty: monomerní $[PdCl_2(L^k)]$ (**LXIIa**) a dimerní $[PdCl_2(L^k)]_2$ (**LVIIB**, **obrázek 16**), přičemž docházelo ke koordinaci hlava-ocas a tvorbě kruhu. Krystalizací v soustavě CH_2Cl_2/Et_2O byl získán čistý dimer **LVIIB** ve výtěžku 78 %, což neodpovídalo zastoupení látek v NMR spektrech. Tato skutečnost ukazovala na rovnovážné chování v roztoku komplexů, které bylo potvrzeno NMR spektroskopii.

Dimer **LVIIB** krystalizoval jako solvát se dvěma molekulami etheru. Struktura molekuly byla centrosymetrická, přičemž čtvercová okolí palladnatých kationtů ležela rovnoběžně vedle sebe. Díky dlouhému propan-1,3-diylovým můstkům nebylo v molekule vytvářeno pnutí jako v případě monomerního komplexu, a proto nebyly pozorovány žádné významné deformace očekávaných geometrií.



Obrázek 16: Deriváty Hdpcf a jejich komplexy.

2. Cíle diplomové práce

Cílem této diplomové práce byla příprava koordinačních sloučenin lehkých platinových kovů a *N*-(difenyfosfino)ferrocenkarboxamidu v optimalizovaném výtěžku. Příprava ligandu byla již náplní bakalářské práce, proto se tato práce detailně zabývala syntézou čtyř řad nových palladnatých, rhoditých a ruthenatých komplexů, přičemž každá sada zahrnuje tři sloučeniny lišící se způsobem koordinace ferrocenového fosfinoamidového ligandu. Všechny sloučeniny byly charakterizovány rentgenostrukturní analýzou, spektry nukleární magnetické rezonance, elementární analýzou, infračervenou spektroskopií a hmotnostní spektrometrií.

3. Výsledky a diskuse

3.1. Příprava a spektroskopická charakterizace komplexů

Připravené látky lze rozdělit do tří skupin podle způsobu koordinace fosfinoamidu **1** a náboje vzniklé koordinační sloučeniny. Do první skupiny patří komplexy, ve kterých je ligand **1** vázán *P*-monodentátně (látky **2**, **5**, **8** a **11**). Ostatní látky jsou *P,O*-cheláty, přičemž čtyři mají kationtový charakter a byly připraveny jako chloristany (**3**, **6**, **9** a **12**) a zbylé čtyři podstoupily deprotonizaci na atomu dusíku a následnou eliminaci chloridového ligandu a jsou tudíž bez náboje (**4**, **7**, **10** a **13**).

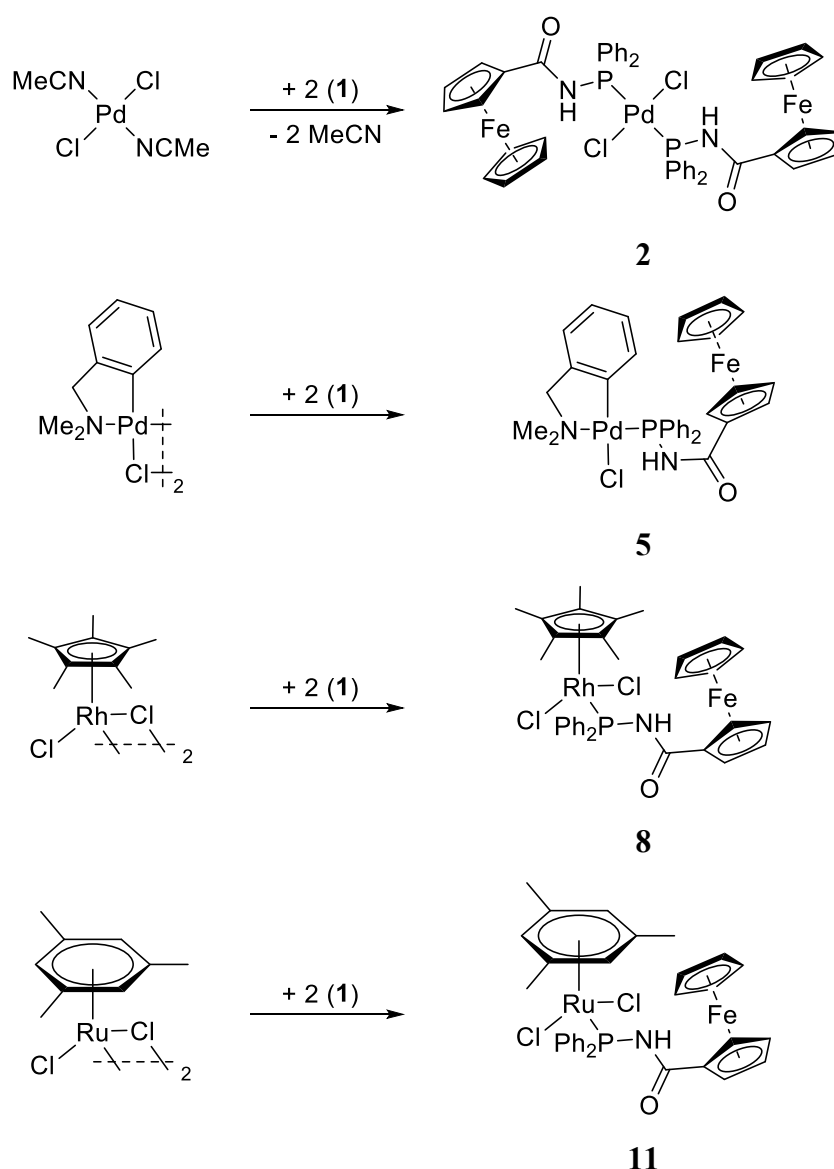


Schéma 7: Příprava komplexů s *P*-monodentátně koordinovaným fosfinoamidem.

Látky z první skupiny **2**, **5**, **8** a **11** (schéma 7) byly připraveny reakcí fosfinoamidu **1** a příslušného kovového prekursoru buď náhradou slaběji vázaných ligandů, nebo štěpením dimerních sloučenin {**2**: $[\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2]$, **5**: $[\text{Pd}(\text{L}^{\text{NC}})\text{Cl}]_2$, **8**: $[\text{RhCp}^*\text{Cl}_2]_2$, **11**: $[\text{Ru}(\text{MES})\text{Cl}_2]_2$ }. Ligand a prekursor reagovaly v poměru látkových množství 2:1. Látky byly rozpuštěny v suchém dichlormethanu a vzniklý roztok byl míchán 30 minut. Výjimku tvoří ruthenatý komplex **11**, jehož prekursor se v dichlormethanu pomalu rozpouští a čirý roztok vznikl až po 4 hodinách. Krystalický materiál byl připraven difúzí hexanu do roztoku surového produktu v chloroformu (látky **2** a **8**), respektive ethyl-acetátu (látky **5** a **11**).

Ve fosforových NMR spektrech této skupiny látek je pozorován signál při vyšším chemickém posunu, než bylo stanoveno pro volný ligand.¹⁹ Chemický posun látky **2** činí 37.2 ppm, zatímco fosforový signál ostatních tří látek se pohyboval mezi 60 a 61 ppm. Signál rhoditého komplexu se štěpí na dublet, neboť jediný izotop rhodia ^{103}Rh je NMR aktivní ($S = 1/2$).²⁰

Oblast mezi 4 a 5 ppm ve vodíkovém NMR spektru látek **2**, **5**, **8** a **11** patří ferrocenu. Monosubstituovaný ferrocen reprezentují tři píky, přičemž singlet s intenzitou 5 H patří vodíkům na kruhu C_5H_5 . Kruhu C_5H_4 patří zbylé dva signály, které se štěpí na zdánlivé triplety se štěpicí konstantou cca. 2 Hz.²¹ Toto štěpení ale není vždy dobře pozorovatelné, a tak byl v některých případech pozorován široký singlet. Dalším společným píkem ve spektrech je signál amidového protonu. Chemický posun tohoto signálu patří k nejvyšším ve spektru (vždy vyšší než 7.4 ppm). Zatímco u palladnatých komplexů **2** a **5** se signál nachází s odstupem za signály difenylfosfinové skupinu (8.68 a 9.61 ppm), v případě rhoditého a ruthenatého komplexu **8** a **11** tento signál spadá mezi multiplety vodíků fenylových kruhů (7.74 a 7.56 ppm). U všech komplexů kromě ruthenatého se signál amidového protonu štěpí na dublet, přičemž toto štěpení je zapříčiněno interakcí s fosforem. Amidový signál ve spektru volného fosfinoamidu **1** je též štěpený na dublet, jeho chemický posun je ale nižší (6.06 ppm).¹⁹ Poslední společné píky ve vodíkových spektrech patří difenylfosfinové skupině. Signály jejích deseti vodíků jsou pozorovány jako dva multiplety s relativními intenzitami 6 H a 4 H.

Ostatní píky ve vodíkových NMR spektrů patří doplňujícím organickým ligandům. Dva alifatické signály L^{NC} ligandu komplexu **5**, tj. NCH_2 a NMe_2 , jsou štěpeny fosforem přes čtyři vazby na dublety. Zatímco signály ekvivalentních methylových skupin se nacházejí při 2.90 ppm, methylenová skupina leží ve spektru při 4.01 ppm. Tento posun je zapříčiněn blízkostí k aromatickému kruhu, který k sobě přitahuje elektronovou hustotu. Zmíněný

aromatický kruh reprezentují čtyři signály, z nichž se dva štěpí na triplety a další dva na dublety dubletů. Arenový ligand Cp* (látka **8**) se ve vodíkovém NMR spektru projevuje jedním signálem s intenzitou 15 H při 1.44 ppm. Pozorovaný dublet vzniká štěpením fosforem přes čtyři vazby. Mesitylenu v komplexu **11** patří dva píky. Signál methylových vodíků o intenzitě 9 H se nachází při 1.89 ppm a signál fragmentu C₆H₃ má chemický posun 4.84 ppm. Pokles o 2 až 3 ppm oproti standardním hodnotám pro aromatický systém je spíše přičítán lokálním efektům než přerušení kruhového proudu po koordinaci aromátu. Tato teorie je podpořena výsledky výpočtů chemického posunu a stínící konstanty pro volný benzen a bis(η⁶-benzen)chrom.²²

Ferrocenyl je v uhlíkovém NMR spektru pozorovatelný jako čtyři signály v oblasti cca. 70 až 75 ppm. Atomům uhlíku v kruhu C₅H₅ patří nejintenzivnější pík, v jehož blízkosti leží dva méně intenzivní signály páru CH skupin kruhu C₅H₄. Čtvrtý, nejslabší signál reprezentuje *ipso*-uhlík substituovaného kruhu, přičemž na ose chemického posunu se tento pík nachází nejvýš. Sousední *ipso*-uhlík karbonylové skupiny se v celém spektru nachází při zhruba 171 ppm a je štěpen fosforem přes dvě vazby na dublet (ve spektru látky **5** široký singlet). Čtyři píky fenylových skupin se nacházejí v okolí 130 ppm. Fosfor tyto signály štěpí na dublety, přičemž interakční konstanta se vzdáleností od atomu fosforu klesá. Nejméně intenzivní pík s největší interakční konstantou J_{PC} byl přiřazen *ipso*-uhlíkům ($^1J_{PC} > 30$ Hz). S jistotou bylo možné přiřadit signál *para*-uhlíků, jehož interakční konstanta má velikost přibližně 2 Hz. Ve spektrech palladnatých komplexů **2** a **5** byly pro CH^{para} pozorovány singlety. Interakční konstanty signálů *ortho* a *meta*-uhlíků se téměř nelišily (cca. 12 Hz), proto tyto signály nemohly být na základě dostupných dat jednoznačně přiřazeny.

¹³C NMR signály organických ligandů látek **5**, **8** a **11** se nacházely v očekávaných oblastech. Píky alifatické části L^{NC} ligandu komplexu **5** byly štěpeny fosforem na dublet, přičemž pík methylenové skupiny byl rozšířen a nebylo možné určit interakční konstantu. Disubstituovaný aromatický kruh C₆H₄ měl své signály ve stejné oblasti jako skupina PPh₂, z nichž dva patříci CH uhlíkům byly štěpeny na dublet. Po koordinaci arenu se snižuje chemický posun nejen v případě vodíku, ale i uhlíku. Ve spektrech látek **8** a **11** se proto signály *ipso*-uhlíků koordinovaného arenu nachází při 100 ppm, signály CH skupin se leží ještě níže pod 90 ppm. Tento efekt již nepostihuje sousední methylové skupiny.

Infračervená spektra byla získána měřením suspenzí látek v nujolu a Fluorolube na průchod. Ve spektrech byly hledány projevy vibrací amidové skupiny, které patří k nejintenzivnějším ve spektru. Pásky vibrace vazby C=O se nacházejí v oblasti vlnočtu

1670 až 1676 cm^{-1} , zatímco vazba ve volném fosfinoamidu **1** vibruje při 1620 cm^{-1} . Vibrace vazby N–H nebyly s jistotou určeny.¹⁹

Charakterizace hmotnostní spektrometrií byla provedena po ionizaci elektrosprejem v pozitivním módu (ESI+ MS). Ve spektrech látky **5** byla pozorována ztráta chloridu z mateřské molekuly ($[\text{M} - \text{Cl}]^+$), zatímco v látce **2** se současně uvolnil i chlorovodík ($[\text{M} - \text{HCl} - \text{Cl}]^+$). Látky **8** a **11** podstupují obě zmíněné ionizace a látka **11** navíc může tvořit adukt se sodíkem ($[\text{M} + \text{Na}]^+$).

Druhou skupinu připravených látek tvoří kationtové komplexy **3**, **6**, **9** a **12** (schéma 8). Při přípravě těchto sloučenin vystupují jako výchozí látky sloučeniny z první skupiny sloučenin, které byly připraveny *in situ* a následnou reakcí s chloristanem stříbrným převedeny na kationtové chelátové komplexy. Poměr fosfinoamidu a stříbrné soli byl 1:1, pouze při přípravě látky **12** byl použit nadbytek stříbrné soli, protože reagentie byla již navlhla a našedlá. Ke konci reakce bylo do reakční směsi přidáno malé množství křemeliny, které usnadnilo odstranění zbytků stříbrných iontů a sraženiny. Křemelina a vzniklá sraženina chloridu stříbrného byla odfiltrována na PTFE filtru. Látku **3** se povedlo vykrystalizovat pouze v malém množství ochlazením jejího dichlormethanového roztoku. Krystaly ostatních látek byly připraveny difúzí hexanu (látky **9** a **12**) respektive methyl(*tert*-butyl)etheru (látka **6**) do roztoku komplexu v ethyl-acetátu (**6**), acetonu (**9**) nebo dichlormethanu (**12**).

Po odnětí chloridového ligandu, které vede ke vzniku *P,O*-chelátového kruhu, došlo ve fosforových NMR spektrech k velkým změnám chemických posunů. Zatímco signály komplexů s monodentátně koordinovaným fosfinoamidem **1** leží v okolí 60 ppm (37 ppm pro látku **2**), rezonance látek **3**, **6**, **9** a **12** leží v oblasti cca. 80 až 100 ppm, přičemž signály palladnatých komplexů se nachází při 87 a 81 ppm (látky **3** a **6**). Rhoditý komplex **9** má svůj charakteristický dublet přibližně při 88 ppm ($^1J_{\text{RhP}} = 148 \text{ Hz}$) a singlet ruthenatého komplexu má chemický posun přibližně 104 ppm.

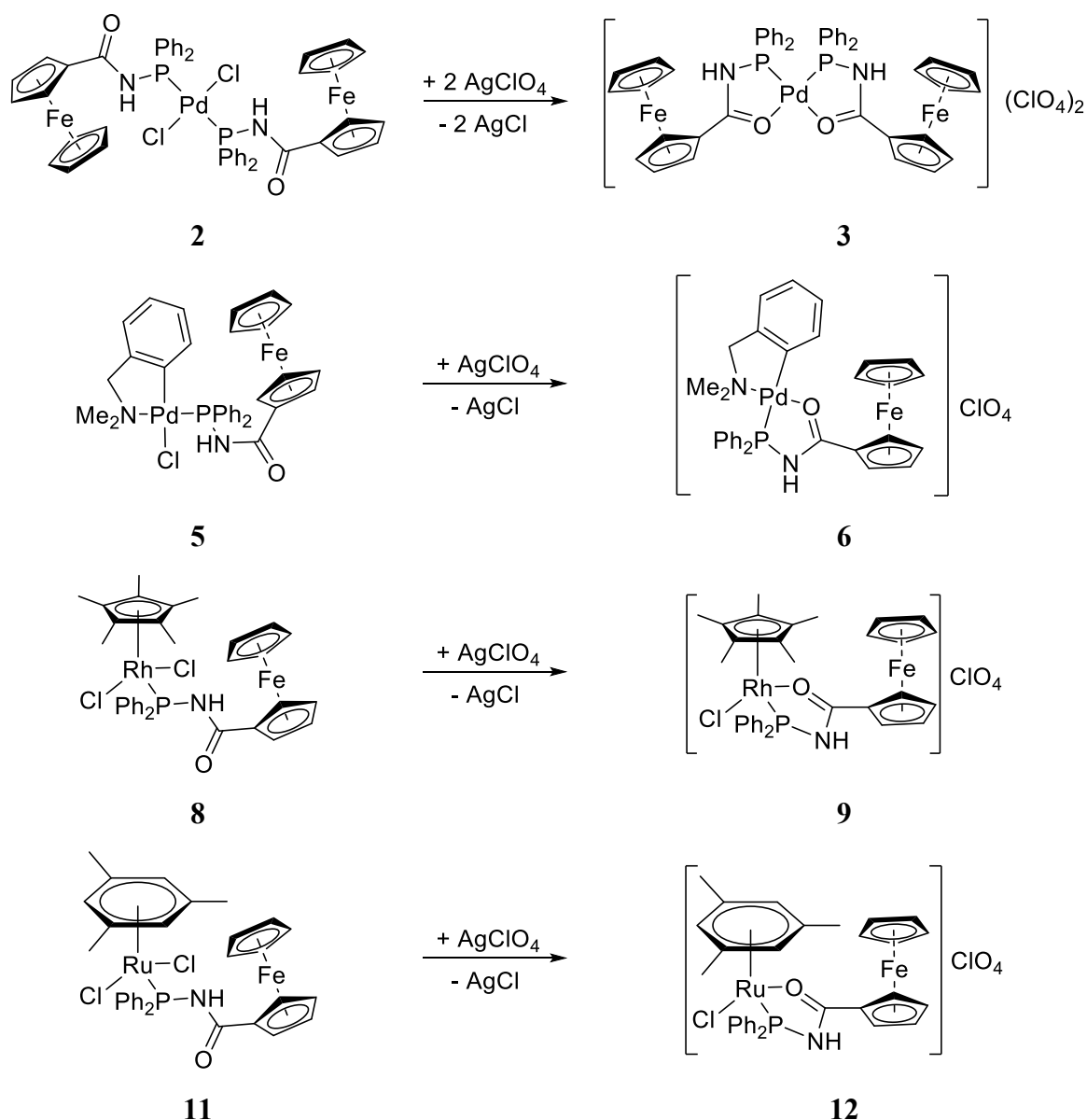


Schéma 8: Příprava kationtových *P,O*-chelátových komplexů.

Uzavřením chelátového kruhu vzniká na atomu kovu centrum chiraloty, což se především u pseudotetraedrických komplexů projevuje štěpením signálů ekvivalentních skupin. Tvar píků reprezentující ferrocenový kruh C_5H_4 se u každé sloučeniny liší. Ve spektru látky **3** jsou to dva singlety, látka **6** má dva signály štěpené na zdánlivé triplety, u látky **9** dochází ke štěpení na dublet pouze jednoho ze dvou píků a v případě látky **12** každému ze čtyř vodíků diastereotopních CH skupin odpovídá jeden singlet. Signály ferrocenylových vodíků se posunuly k vyšším hodnotám chemického posunu oproti výchozím chlorokomplexům, přičemž alespoň jeden pík představující vodík na kruhu C_5H_4 se ve všech čtyřech případech nacházel nad 5 ppm. Signál skupiny NH v porovnání s látkami první skupiny není rozptýlený v rozsahu 2 ppm, ale u všech čtyř sloučenin nachází v úzkém

rozmezí 9.4 a 9.7 ppm. Štěpení tohoto signálu fosforem na dublet je pozorováno pouze u látek **6** a **12**, jinak se jedná o singlety. Fenylové skupiny ve spektru opět zastupují komplikované multiplety v různých poměrech intenzit (např. 4:4:2, 3:3:2:2).

Větší štěpení signálů se projevilo i u organických ligandů látek **6**, **9** a **12**. Zatímco aromatické signály L^{NC} ligandu látky **5** se štěpí na páry tripletů a dubletů dubletů, u látky **6** jsou v prakticky stejných oblastech pozorovány triplety dubletů a dublety dubletů dubletů. Píky methylových a methylenové skupiny v raménku CH_2NMe_2 zůstaly štěpeny fosforem na dublet a jejich chemický posun se výrazně nezměnil. Signály arenových ligandů látek **9** a **12** se posunuly o 0.2 ppm k vyšším posunům a oproti látkám **8** a **11** nebylo pozorováno jejich další štěpení.

Čtyři signály ferrocenového jádra v uhlíkovém NMR spektru látek **3**, **6**, **9** a **12** leží v okolí 70 ppm. Oproti spektrům látek předchozí skupiny došlo ke změně posunu signálu *ipso*-uhlíku, který zde má nejnižší chemický posun z ferrocenových píků (pod 70 ppm). V látce **9** je navíc pozorováno štěpení fosforem přes tři vazby. Štěpení přes dvě vazby bylo pozorováno u všech čtyř kationtových komplexů na *ipso*-uhlíku karbonylové skupiny (FcCO), přičemž koordinací kyslíkem na ušlechtilý kov došlo ke zvýšení chemického posunu o více než 10 ppm (přibližně na 185 ppm). V okolí 130 ppm se nachází signály fenylových skupin, opět štěpené fosforem. Většinou se ve spektru nachází čtyři dublety, ve spektru rhoditého komplexu **9** je to ale osm dubletů. Tento jev je způsoben chiralitou látky.

Ve štěpení signálů L^{NC} ligandu nedošlo při přechodu od látky **5** k látce **6** k prakticky žádným změnám, ale signály se posunuly k vyšším hodnotám (přibližně o 2 ppm). Podobný posun je pozorován i u *ipso*-uhlíků arenových ligandů látek **9** a **12**, přičemž jeho velikost činí cca. 5 ppm. Chemický posun CH skupiny mesitylenu se naopak o 4 ppm snížil.

Ani v infračervených spektrech kationtových chelátových komplexů nebyly nalezeny pásy vibrací N–H, zato vlnčet vibrace vazby C=O se výrazně snížil. Zatímco v infračervených spektrech látek **2**, **5**, **8** a **11** byly pozorovány silné vibrace vazby C=O při 1670 cm^{-1} , v případě látek **3**, **6**, **9** a **12** se tyto intenzivní pásy nacházejí v oblasti 1538 až 1558 cm^{-1} , přičemž tato změna je též popsána u dalších látek tohoto typu. Tento pokles je projevem zeslabení vazby C=O při její koordinaci.¹

Kationtové komplexy jsou již nositeli náboje, a tak byly ve spektrech pozorovány ionty odpovídající kationtům $[M - ClO_4]^+$. Rhoditý komplex **9** může během ionizaci také ztratit molekulu chlorovodíku ($[M - Cl - ClO_4]^+$). Kation látky **3** je dvakrát nabitý. Aby mohl

vzniknout kation s nábojem 1+, dochází ke ztrátě jednoho protonu a vzniká fragment $[M - 2ClO_4 - H]^+$.

Třetí skupina látek, tedy deprotonované chelátové komplexy **4**, **7**, **10** a **13** (schéma 9), byly rovněž připraveny z příslušných komplexů prvního typu. Poté, co byla v dichlormethanu *in situ* připravena sloučenina s *P*-koordinovaným fosfinoamidem **1**, byl do reakční směsi přidán *tert*-butoxid draselný. Reakce s ním proběhla přes noc za vzniku neutrálních chelátových komplexů s *N*-deprotonovaným ligandem a pevného chloridu draselného, který byl odfiltrován na PTFE filtru. Krystaly všech čtyř látek byly připraveny difúzí hexanu do ethyl-acetátového (látky **4**, **7** a **13**), respektive acetonového roztoku komplexu (látko **10**).

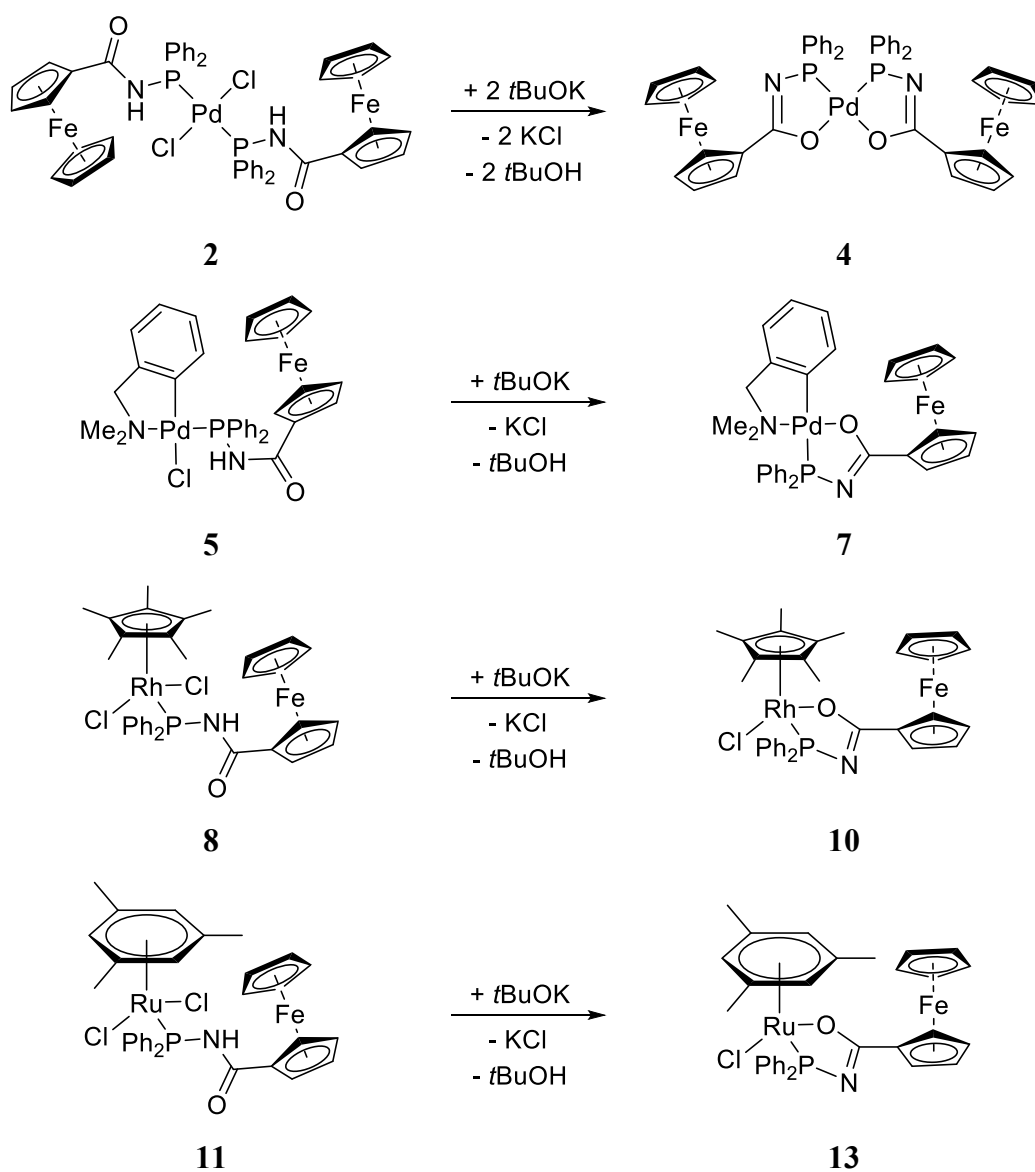


Schéma 9: Příprava deprotonovaných *P,O*-chelátových komplexů.

Měření fosforové NMR spektroskopie ukázala, že látka **4** vzniká jako směs *cis* a *trans* izomerů, přičemž *trans*-izomer měl ve směsi minimální zastoupení (méně než 1 %). Čistý *cis* izomer byl připraven jedнокrokovou reakcí prekursoru $[\text{Pd}(\text{acac})_2]$ se dvěma ekvivalenty fosfinoamidu **1**, přičemž odstupující acetylacetonátový anion plní zároveň funkci slabě vázaného ligandu i deprotonizačního činidla a po proběhnutí reakce se vyskytuje v reakční směsi volný acetylaceton. Produkt **4** byl vykrystalizován a použit pro další charakterizace.

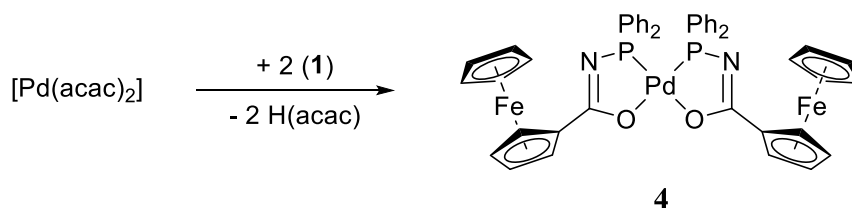


Schéma 10: Příprava komplexu **4** z prekursoru $[\text{Pd}(\text{acac})_2]$.

Ve fosforových NMR spektrech těchto látek jsou singlety (látky **4**, **7** a **13**), či dublet vznikající interakcí se ^{103}Rh (látka **10**) ve stejné oblasti jako v případě kationtových chelátů. Chemický posun kationtového a deprotonizovaného komplexu se vždy liší o méně než 5 ppm. U látek **4**, **7** a **13** má vyšší chemický posun kationtový komplex, u látky **10** je tomu naopak.

Hodnoty chemického posunu ferrocenových signálů ve vodíkových spektrech se vrátily na hodnoty podobné látkám z první skupiny, přičemž stejně jako v případě kationtových komplexů je pozorováno štěpení způsobené chiralitou látky. Zatímco signály CH skupin ferrocenového kruhu C_5H_4 palladnatých sloučenin **4** a **7** zůstávají zdánlivými triplety, ve spektru látky **10** jsou tyto píky štěpeny na triplet dubletů dubletů a triplet dubletů. Dva triplety dubletů má ve svém spektru látka **13**. Jedinou další společnou částí molekul je difenylfosfinová skupina. Opět se jedná o několik komplikovaných multipletů v poměrech intenzit 6:4 (látky **4** a **7**), 5:3:2 (látka **10**) a 2:3:3:2 (látka **13**).

Projev ligandu L^{NC} látky **7** se ve vodíkovém spektru oproti látce **6** změnil jen minimálně. Totéž platí i o arenových ligandech látek **10** a **13**, kde nedošlo ani ke změně multiplicity, ani k výrazné změně chemického posunu.

Signál *ipso*-uhlíku ferrocenyly je nyní nejvýše ze všech čtyř ferrocenových píků, přičemž jeho chemický posun se nachází mezi 71 a 79 ppm. U látky **4** je tento signál dokonce štěpen oběma atomy fosforu v molekule na dublet dubletů. Naopak ve spektru komplexu **13** nebyl jeho signál pozorován. Sousední *ipso*-uhlík původně karbonylové skupiny ani u jedné z látek takové změně nepodléhá. Rozdíly jsou však pozorovány ve změně multiplicity, neboť ve spektrech látek **7** a **10** nebylo pozorováno štěpení fosforem na dublet. Změny multiplicity

postihly i fenylové signály. Ve spektru látky **4** nejsou rozlišeny dublety *ortho* a *meta*-uhlíků a píky tvoří multiplety. V ostatních případech jsou dublety jednotlivých poloh CH skupin jasné. Chiralita se projevuje ve spektru látky **13**, kde fenylové skupiny reprezentují dvě čtveřice signálů.

U ligandu L^{NC} látky **7** došlo k dalšímu nárůstu chemického posunu aromatických signálů o 3 až 5 ppm, přičemž multiplicita se nezměnila. V látce **10** se naopak posun aromatického signálu Cp* ligandu snížil o 6 ppm. Pokles o 4 ppm postihl i *ipso*-uhlíky mesitylenového ligandu látky **13**, chemický posun CH skupin se změnil jen o 1 ppm.

Zatímco ve vibračních spektrech předchozích dvou skupin látek byly pozorovány buď pásy vibrací C=O, nebo pásy vibrací N–H, zde nebyla pozorována ani jedna z těchto vibrací. Deprotonozací na atomu dusíku zanikla vazba N–H a došlo ke změně vazebných poměrů v amidové skupině. Nepřítomnost pásů vibrací amidové skupiny tedy potvrdila, že vazba C–O může být považována formálně za jednoduchou a vazba C–N za dvojnou.

V ESI MS spektrech se deprotonizované komplexy **4**, **7** a **10** projevují kationty [M + H]⁺ vznikajícími přijetím protonu, přičemž rhoditý komplex **10** tvoří pozitivní ion také ztrátou chloridu ([M – Cl]⁺). Ve spektru ruthenatého komplexu **13** byla pozorována tvorba aduktů se sodíkem a draslíkem ([M + Na]⁺, respektive [M + K]⁺).

3.2. Rentgenostrukturní analýza

Všechny tři komplexy připravené z prekursoru $[\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2]$, tj. látky **2–4**, vykristalizovaly v trojklonné soustavě, prostorové grupě $P\bar{1}$. Podrobnosti o podmínkách měření a vlastnostech krystalové mříže jsou uvedeny v experimentální části práce (**tabulka 13**).

Látka **2** krystalizuje difúzí hexanu do chloroformového roztoku komplexu. Jedná se o centrosymetrickou molekulu se středem symetrie na atomu palladia. Struktura je uvedena na **obrázku 17**, vybrané strukturní parametry jsou vypsány v **tabulce 1**. Uspořádání ligandů na centrálním atomu se v ní blíží ideální čtvercové geometrii, přičemž atomy chloru, fosforu a palladia leží v rovině a velikost úhlu P–Pd–Cl činí $86.5(1)^\circ$.

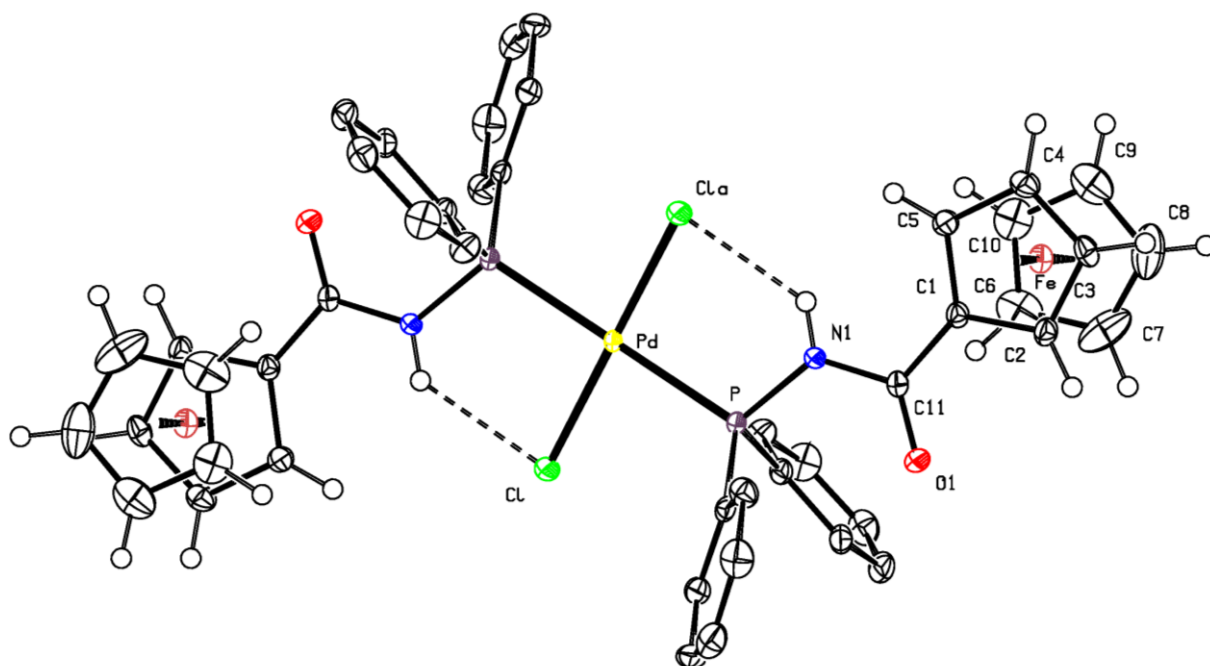
V rámci série látek se ale výrazně mění velikost úhlu Pd–P–N1. Ve sloučeninách, ve kterých není uzavřen chelátový kruh, je velikost tohoto úhlu největší. V případě sloučeniny **2** byla např. změřena velikost $109.1(1)^\circ$. V sérii komplexů **2–4** je také vazba P1–Pd v sérii nejdelší právě u sloučeniny s jednoduše *P*-koordinovaným ligandem ($2.321(1)$ Å).

Ve sloučenině se vyskytuje dvojice intramolekulárních vodíkových vazeb. Vazba $\text{N1}\cdots\text{Cl}^a$ uzavírá pětičlenný kruh, který stabilizuje strukturu. Délka vazby činí $3.096(2)$ Å a vazby na atomu vodíku svírají úhel 133° . Tuto interakci lze najít u všech čtyř komplexů, ve kterých je ligand **1** koordinován *P*-monodentátně.

Tabulka 1: Délky vybraných vazeb a velikosti vybraných úhlů v krystalech komplexu **2**.^a

Délka vazby [Å]		Velikost úhlu [°]	
Fe–Cg1	1.630(1)	Cg1 vs. Cg2 (torzní)	2.6(2)
Fe–Cg2	1.652(2)	Cg1 vs. Cg2 (dihedrální)	2.4(2)
Fe–C(1–10)	2.026(2)–2.059(2)	Cg1 vs. (O1C11N1)	2.0(2)
Pd–P	2.321(1)	P–Pd–Cl1	86.5(1)
Pd–Cl	2.299(1)	Pd–P–N1	109.1(1)
P–N1	1.689(2)	P–N1–C11	125.9(2)
C11–N1	1.389(3)	N1–C11–O1	121.0(2)
C11–O1	1.221(3)		

^a Cg1 = C(1–5), Cg2 = C(6–10).

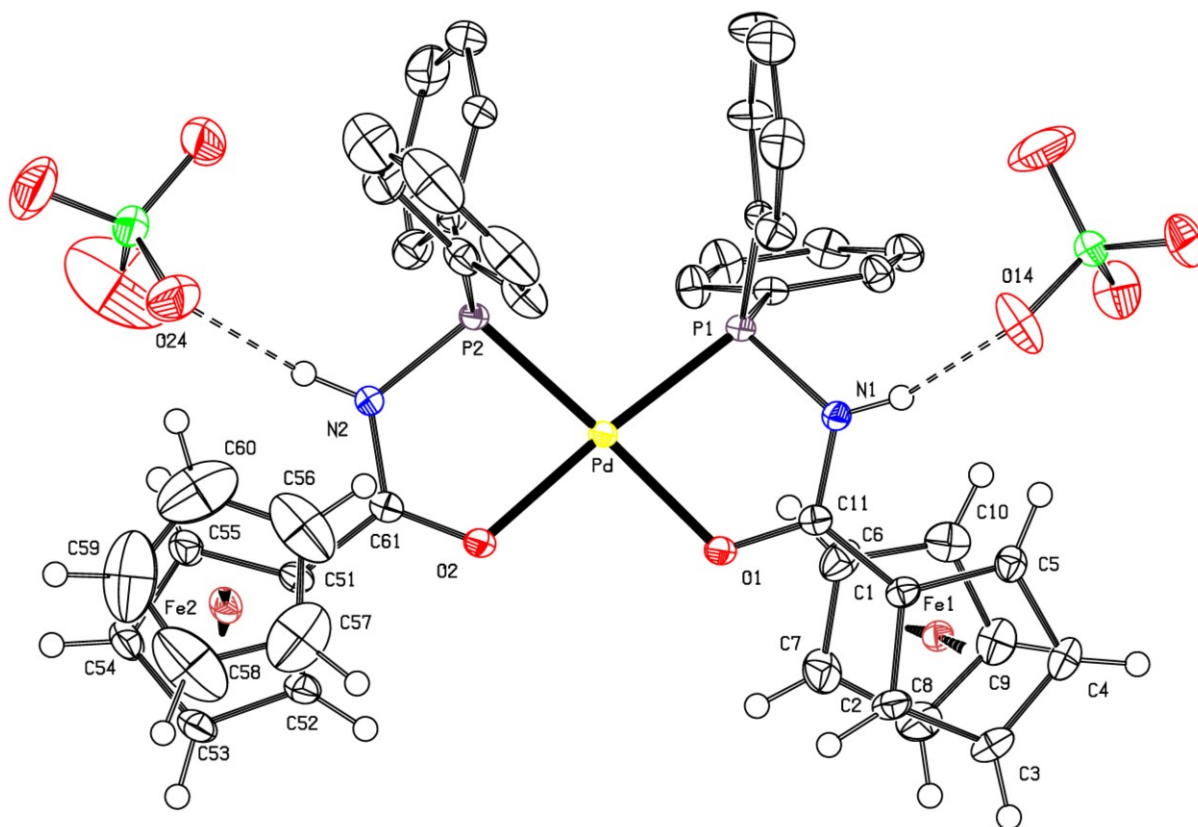


Obrázek 17: Struktura komplexu **2**. Obrázek byl vytvořen v programu Platon v zobrazení Ortep. Ve skupině PPh_2 byly pro usnadnění orientace smazány vodíkové atomy. Elipsoidy teplotního pohybu odpovídají 50% hladině pravděpodobnosti. $N1 \cdots Cl^a = 3.096(2)$ Å, $N1-HN1 \cdots Cl^a = 133^\circ$, $a = 2-x, 1-y, 1-z$.

Krystaly látky $3 \cdot 2CH_2Cl_2$ jako jediné nebyly připraveny difúzí „špatného“ rozpouštědla do roztoku komplexu, ale prostým stáním roztoku v dichlormethanu (koncentrace cca. 20 mg/ml) při $4^\circ C$. Strukturní data ukázala, že molekula tohoto komplexu již není centrosymetrická a nenachází se v ní ani rovina symetrie. Oba chelatující ligandy jsou sice stejně koordinovány jako chelatující P,O -donory v *cis* geometrii, torzní úhly na vazbách vzniklých kruhů se ale liší až o 15° (úhel $O1-C11-N1-P1 = -23.2(2)^\circ$, $O2-C61-N2-P2 = -7.2(2)^\circ$). Chelatace naopak nenarušila rovinné uspořádání donorů kolem atomu palladia.

Strukturní data strukturně nezávislých koordinovaných ligandů se liší i ve ferrocenové části molekul. Cyklopentadienylové kruhy ferrocenu jsou v jednom případě pootočené o $+5.0(2)^\circ$, v druhém o $-5.3(2)^\circ$ a torzní úhly mezi kruhem ferrocenu a rovinou amidové vazby se liší o 5° ($15.1(2)^\circ$ vs. $10.4(2)^\circ$). Oproti látce **2** došlo ke zkrácení vazby $P1-Pd$ přibližně o 0.1 Å, vazba $C11-O1$ se naopak prodloužila o 0.04 Å. Došlo též ke zmenšení úhlu $Pd-P1-N1$, který změnil svou velikost o 11° na 98.1° .

I v této sloučenině dochází k tvorbě vodíkových můstků, přičemž v tomto případě se na NH skupinu v chelátovém kruhu váží oba chloristanové anionty. Vazba N1...O14 je dlouhá 2.790(2) Å, a vazba N2...O24 2.891(3) Å. Vazby na atomu vodíku v obou případech svírají úhel okolo 160° (**obrázek 18**). Další krystalografická data jsou uvedena v **tabulce 2**.



Obrázek 18: Struktura komplexu **3**. Obrázek byl vytvořen v programu Platon v zobrazení Ortep. Pro názornost byly ve skupině PPh₂ smazány vodíkové atomy a vypuštěny byly i molekuly rozpouštědla. Elipsoidy teplotního pohybu odpovídají 50% hladině pravděpodobnosti. N1...O14 = 2.790(2) Å, N1–HN1...O14 = 156°, N2...O24 = 2.891(2) Å, N1–HN1...O14 = 164°.

Tabulka 2: Délka vybraných vazeb a velikost vybraných úhlů v krystalech komplexu **3**.^a

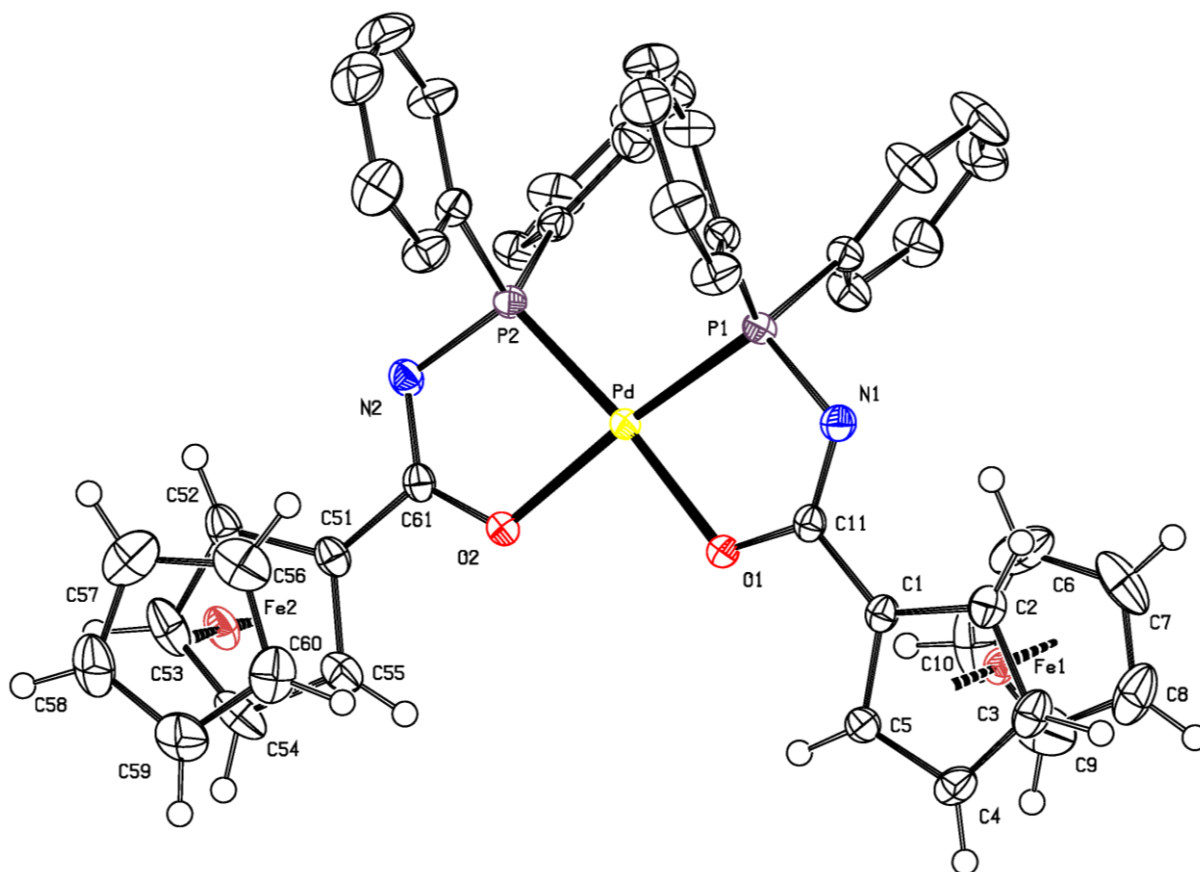
vazba	3 část 1 (C1-C23)	3 část 2 (C51-C73)
Fe–Cg1	1.643(1)	1.632(1)
Fe–Cg2	1.658(1)	1.640(2)
Fe–C(1–10)	2.027(2)–2.062(2)	2.006(2)–2.053(2)
Pd–P1	2.209(1)	2.217(1)
Pd–O1	2.093(1)	2.083(1)
P1–N1	1.698(2)	1.707(2)
C11–N1	1.362(3)	1.361(3)
C11–O1	1.268(2)	1.264(2)
úhel	3 část 1 (C1-C23)	3 část 2 (C51-C73)
Cg1 vs. Cg2 (torzní)	5.0(2)	-5.3(2)
Cg1 vs. Cg2 (dihedrální)	3.9(1)	2.5(2)
Cg1 vs. (O1C11N1)	15.1(2)	10.4(2)
P1–Pd–O1	82.2(1)	83.5(1)
Pd–P1–N1	98.1(1)	98.1(1)
P1–N1–C11	116.8(1)	119.2(1)
N1–C11–O1	119.5(2)	120.4(2)
C11–O1–Pd	117.0(1)	117.2(1)

Cg1 = C(1–5), Cg2 = C(6–10).

Vazebné poměry v chelátových kruzích látky **4** se oproti předchozímu případu liší. Po deprotonizaci na atomu N1 zesiluje vazba C11–N1 a dvojná vazba karbonylu se naopak zeslabuje. To se projevuje prodloužením vazby C11–O1 o 0.04 Å a zkrácením vazby C11–N1 o 0.05 Å oproti látce **2**. Úhel mezi těmito vazbami se zvětšil o 6° na své maximum v sérii. Oproti látce **3** dochází též k mírnému prodloužení zkrácení vazby Pd1–O1 (0.02 Å) a zvětšení úhlu Pd–P1–N1 na 103.2(1)°.

Oba nezávislé chelátové kruhy se ve své geometrii liší méně, než jak bylo popisováno u látky **3**. Délky vazeb jsou rozdílné až na třetím desetinném místě a rozdíly úhlů mezi vazbami nepřesahují 0.5°. Největší rozdíly jsou patrné v případě torzních úhlů, a to jak mezi kruhy ferrocenu (9°), tak na vazbách v chelátovém kruhu (odchylky do 8°). Další údaje o geometrii molekuly jsou uvedeny v **tabulce 3**.

Ve struktuře nebyla pozorována tvorba vodíkových můstků. Naopak bylo pozorováno pronikání ethyl-acetátu z krystalizační směsi do struktury. Molekuly tohoto rozpouštědla jsou ve struktuře neuspořádané (disorder).



Obrázek 19: Struktura komplexu 4. Obrázek byl vytvořen v programu Platon v zobrazení Ortep. Ve skupině PPh₂ byly smazány vodíkové atomy. Elipsoidy teplotního pohybu odpovídají 50% hladině pravděpodobnosti.

Tabulka 3: Délky vybraných vazeb a velikosti vybraných úhlů v krystalech komplexu 4.^a

vazba	4 část 1 (C1-C23)	4 část 2 (C51-C73)
Fe–Cg1	1.645(1)	1.644(1)
Fe–Cg2	1.656(1)	1.653(1)
Fe–C(1–10)	2.024(3)–2.055(2)	2.036(2)–2.048(2)
Pd–P1	2.219(1)	2.221(1)
Pd–O1	2.073(1)	2.072(1)
P1–N1	1.667(2)	1.670(2)
C11–N1	1.317(3)	1.314(2)
C11–O1	1.292(2)	1.292(2)
úhel	4 část 1 (C1-C23)	4 část 2 (C51-C73)
Cg1 vs. Cg2 (torzní)	19.3(2)	10.6(2)
Cg1 vs. Cg2 (dihedrální)	4.1(1)	2.3(1)
Cg1 vs. (O1C11N1)	6.2(2)	11.3(2)
P1–Pd–O1	81.1(1)	81.3(1)
Pd–P1–N1	103.2(1)	103.2(1)
P1–N1–C11	113.6(1)	114.0(1)
N1–C11–O1	126.1(2)	126.2(1)
C11–O1–Pd	115.4(1)	115.5(1)

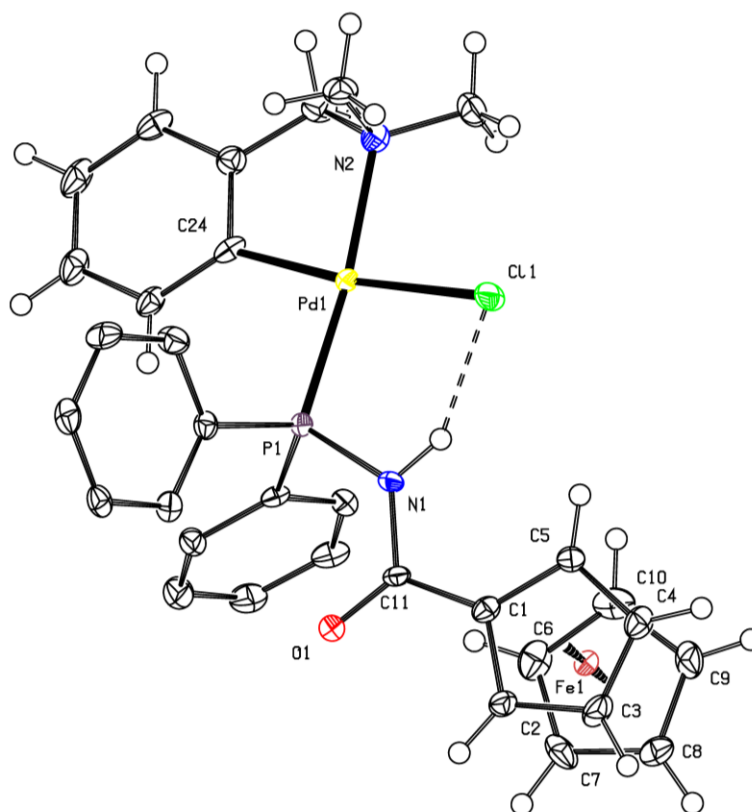
Cg1 = C(1–5), Cg2 = C(6–10).

Zatímco komplexy 2–4 krystalizují v prostorové grupě $P\bar{1}$, v sérii palladnatých komplexů s L^{NC} ligandem s touto symetrií vykristalizovala pouze látka 7. Látky 5 a 6 tvoří své krystaly v monoklinické soustavě, v bodové grupě Pn , respektive $P2_1/c$. Krystalové mříže obou komplexů se velice blíží mříži kosočtverečné, neboť velikost monoklinních úhlů se jen málo odchyluje od 90° (tabulka 13).

Krystaly látky 5 použité pro rentgenostrukturní analýzu byly připraveny difúzí hexanu do ethyl-acetátového roztoku komplexu. Krátce po rozpuštění pevné látky vznikaly drobné krystalky, které ovšem nebyly vhodné k měření. V měřených krystalech byly pozorovány dvě strukturně nezávislé molekuly komplexu, které se odlišovaly jak ve vzájemném natočení kruhů ferrocenu, tak i ve velikosti úhlu mezi rovinou kruhu Cg1 a amidové skupiny. Rozdíly v řádu 10° byly pozorovány i v případě torzních úhlu ve fosfinoamidové části ligandu. Konkrétní číselné údaje jsou uvedeny v tabulce 4.

Také v této sérii dochází k výrazné změně velikosti úhlů Pd–P–N1 a P–N1–C11. První z uvedených úhlů je v sérii největší právě ve sloučenině **5** ($108.5(2)^\circ$ v molekule 1 a $108.4(2)^\circ$ v molekule 2), totéž platí i o úhlu na atomu dusíku ($126.5(3)^\circ$, respektive $126.1(3)^\circ$). V obou molekulách komplexu **5** byla pozorována tvorba vodíkových můstků, a to mezi atomy N1 a C11. Délka vazby činí $3.028(3)$ Å, respektive $3.031(4)$ Å, velikost úhlu na atomu vodíku byla stanovena na 144° a 147° .

Obdobná délka můstku $3.027(4)$ Å byla nalezena i pro komplex $[\text{Pd}(\text{L}^{\text{NC}})\text{Cl}(\text{L}^{\text{f}})]$ (**XX**), úhel na atomu vodíku byl jen o 3° ostřejší než v molekule 1 (141°). V článku byly uvedeny délky vazeb Pd–P, C11–O1 a N1–C11. Ve všech třech případech se délka vazby vyskytovala v úzkém rozmezí vymezeným údaji pro molekuly 1 a 2 sloučeniny **5**.⁷



Obrázek 20: Struktura komplexu **5**, molekuly 1. Obrázek byl vytvořen v programu Platon v zobrazení Ortep. Ve skupině PPh₂ byly smazány vodíkové atomy. Elipsoidy teplotního pohybu odpovídají 50% hladině pravděpodobnosti. N1…C11 = $3.028(4)$ Å, N1–HN1…C11 = 144° .

Tabulka 4: Délky vybraných vazeb a velikosti vybraných úhlů v krystalech komplexu **5**.^a

vazba	5 molekula 1	5 molekula 2
Fe–Cg1	1.650(2)	1.638(2)
Fe–Cg2	1.662(3)	1.646(3)
Fe–C(1–10)	2.023(5)–2.059(6)	2.014(5)–2.067(5)
Pd–P	2.235(1)	2.264(1)
Pd–C11	2.409(1)	2.401(1)
P–N1	1.693(5)	1.700(5)
C11–N1	1.386(6)	1.381(6)
C11–O1	1.217(6)	1.225(6)
úhel	5 molekula 1	5 molekula 2
Cg1 vs. Cg2 (torzní)	-5.4(4)	-15.6(4)
Cg1 vs. Cg2 (dihedrální)	3.0(3)	3.1(3)
Cg1 vs. (O1C11N1)	4.5(6)	8.5(6)
P–Pd–C11	93.1(1)	93.1(4)
Pd–P–N1	108.5(2)	108.4(2)
P1–N1–C11	126.5(3)	126.1(3)
N1–C11–O1	122.2(4)	122.6(4)

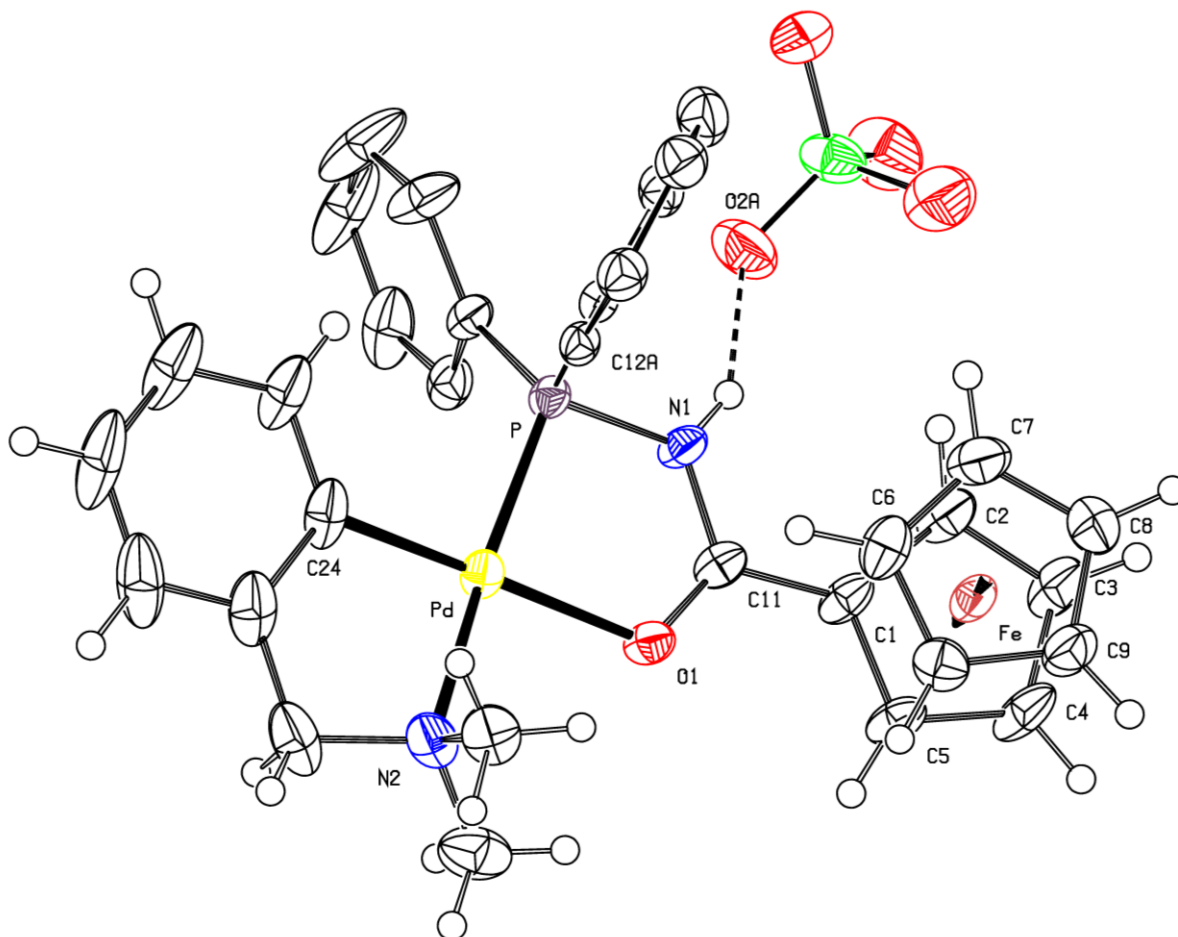
Cg1 = C(1–5), Cg2 = C(6–10).

Komplex **6** sice krystalizuje s jedinou strukturně nezávislou molekulou ve struktuře, pozice fenylového kruhu C(12–17) v ní však nemohla být jednoznačně určena. Úhel Pd–P1–C12 tak nabývá velikostí 107.8(3)° (varianta A), nebo 124.1(3)° (varianta B). Ostatní úhly C12–P1–Y (Y = C18, N1) se v obou orientacích odlišují méně. Obdobný problém se vyskytuje i u chloristanového aniontu, který je také neuspořádaný. Navíc mezi atomem N1 a chloristanovým kyslíkem dochází k tvorbě vodíkové vazby. Ve variantě A má vazba N1…O2(A) délku 2.869(5) Å, ve variantě B se jedná o vazbu N1…O4(B) o délce 2.992(8) Å.

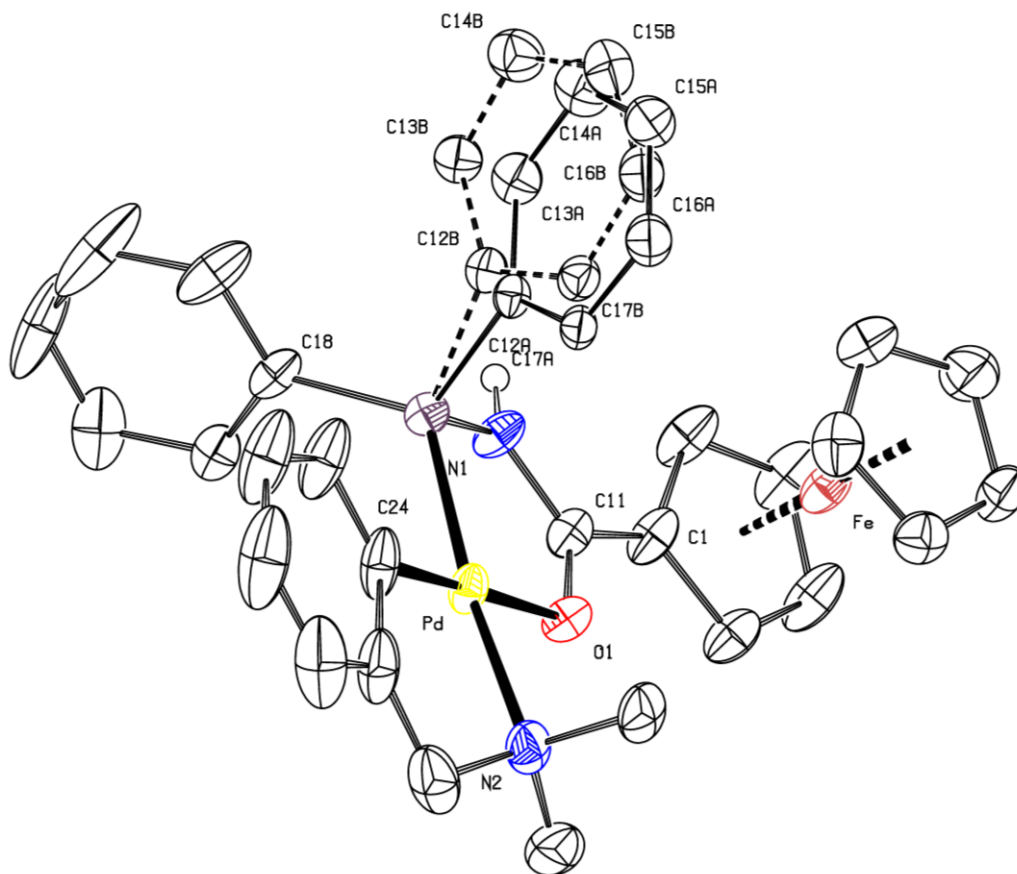
U kationtových komplexů se vyskytují nejmenší úhly Pd–P1–N1 v sérii. Zatímco v komplexu **5** přesahovala velikost tohoto úhlu 108°, zde velikost úhlu činí 99.8(1)°. Podle trendu, který platil i v předchozí skupině látek, došlo ke zmenšení úhlu na atomu N1 na 118.9(2)°.

Oproti komplexu **5** došlo k prodloužení vazby C11–O1 a zkrácení vazby C11–N1, a to o 0.04 Å a 0.03 Å. Podobné změny délek byly pozorovány i při porovnávání struktur látek **2** a **3**.

V literatuře byla publikována struktura acetamidového kationtového chelátu $[\text{Pd}(\text{L}^{\text{NC}})(\text{L}^{\text{a}})](\text{OTf})$ (**II**). Úhly mezi vazbami na atomech O1 a C11 se v rámci odchylky shodují s hodnotami určenými pro látku **6**. Vazby k centrálnímu kovu Pd–O1 a Pd–P1 jsou v látce **6** o 0.01 Å kratší, totéž platí i o vazbě P1–N1. Délka vazby C11–O1 je v obou zmíněných látkách v rámci chyby stanovení stejná.²



Obrázek 21: Struktura komplexu **6**, varianty A. Obrázek byl vytvořen v programu Platon v zobrazení Ortep. Ve skupině PPh_2 byly smazány vodíkové atomy. Elipsoidy teplotního pohybu odpovídají 50% hladině pravděpodobnosti. $\text{N1}\cdots\text{O2A} = 2.869(5)$ Å, $\text{N1-HN1}\cdots\text{O2A} = 150^\circ$.



Obrázek 22: Zobrazení kationtu látky **6** s oběma pozicemi fenylového kruhu C(12–17). Obrázek byl vytvořen v programu Platon v zobrazení Ortep. Elipsoidy teplotního pohybu odpovídají 50% hladině pravděpodobnosti.

Tabulka 5: Délky vybraných vazeb a velikosti vybraných úhlů v krystalech komplexu **6**.^a

Délka vazby [Å]		Velikost úhlu [°]	
Fe–Cg1	1.641(2)	Cg1 vs. Cg2 (torzní)	2.9(2)
Fe–Cg2	1.659(2)	Cg1 vs. Cg2 (dihedrální)	1.5(2)
Fe–C(1–10)	2.013(3)–2.057(4)	Cg1 vs. (O1C11N1)	12.9(4)
Pd–P	2.203(1)	P–Pd–O1	82.9(1)
Pd–O1	2.131(2)	Pd–P–N1	99.8(1)
P–N1	1.710(2)	P–N1–C11	118.9(2)
C11–N1	1.356(4)	N1–C11–O1	120.7(3)
C11–O1	1.255(4)	C11–O1–Pd	116.7(2)

^a Cg1 = C(1–5), Cg2 = C(6–10).

Deprotonovaný komplex **7** jako jediný ze série (L^{NC})Pd komplexů krystalizuje v trojklonné soustavě a netvoří žádné vodíkové můstky. Ferrocenovou část molekuly lze srovnávat s molekulou 2 látky **5**, neboť v obou případech byla pozorována podobná odchylka od zákrytové konformace kruhů (pro látku **7**: 12.7(1)°). V obou látkách také dochází k významnější torzi na vazbě C1–C11, neboť v obou byl torzní úhel určen přibližně na 8.5°. Přesná data pro látku **7** jsou uvedena v **tabulce 6**.

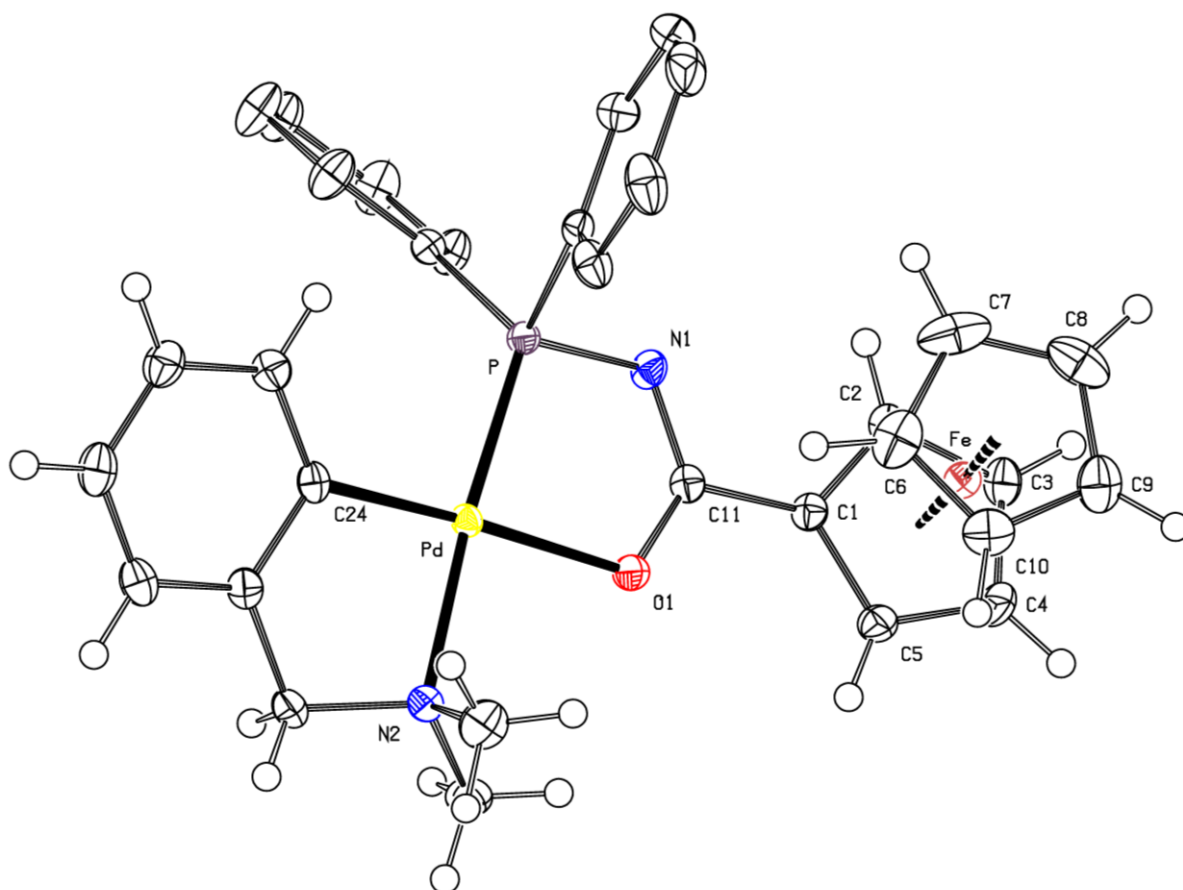
Na atomu palladia je dodržena očekávaná rovinná geometrie koordinačního okolí, pravé úhly však mezi vazbami nalezeny nebyly. U úhlu P1–Pd–O1 byl v sérii látek **5–7** pozorován postupný pokles velikost a zde ve sloučenině **7** je vůbec nejmenší z celé trojice (81.0(1)°). Mezi koordinačními vazbami k L^{NC} ligandu byl naměřen úhel 82.6(1)°. Nejmenší v sérii je taktéž úhel P–N1–C11, který se zmenšil ze 126° ve sloučenině **5** na 113.5(1)°. Trend z předchozí série sleduje i úhel Pd–P–N1, který se oproti kationtovému komplexu **6** zvětšil na 103.6(5)°. Největší v sérii je úhel N1–C11–O1, jehož velikost činí 127.0(2)°. Z vazebných délek lze také vyčíst předpokládané zeslabení vazby C11–O1 a její prodloužení na 1.289(2) Å. Vazba C11–N1 naopak zesílila a zkrátila se na 1.319(2) Å.

Z porovnání dat s látkou **III** je patrné, že rozdíl délky vazeb Pd–P, Pd–O1 a C11–O1 se pohybuje v řádu tisícín Ångströmů. Délka vazby P1–N1 je v látce **7** o 0.014 Å kratší. Největší rozdíl mezi úhly v chelátovém kruhu byl nalezen u parametru P–Pd–O1, přičemž i ten v látce **III** byl jen o 1.4° větší.²

Tabulka 6: Délky vybraných vazeb a velikosti vybraných úhlů v krystalech komplexu **7**.^a

Délka vazby [Å]		Velikost úhlu [°]	
Fe–Cg1	1.650(1)	Cg1 vs. Cg2 (torzní)	12.7(1)
Fe–Cg2	1.660(1)	Cg1 vs. Cg2 (dihedrální)	4.8(1)
Fe–C(1–10)	2.030(2)–2.064(2)	Cg1 vs. (O1C11N1)	8.3(2)
Pd–P	2.221(1)	P–Pd–O1	81.0(1)
Pd–O1	2.110(1)	Pd–P–N1	103.6(5)
P–N1	1.671(1)	P–N1–C11	113.5(1)
C11–N1	1.319(2)	N1–C11–O1	127.0(2)
C11–O1	1.289(2)	C11–O1–Pd	114.3(1)

^a Cg1 = C(1–5), Cg2 = C(6–10).



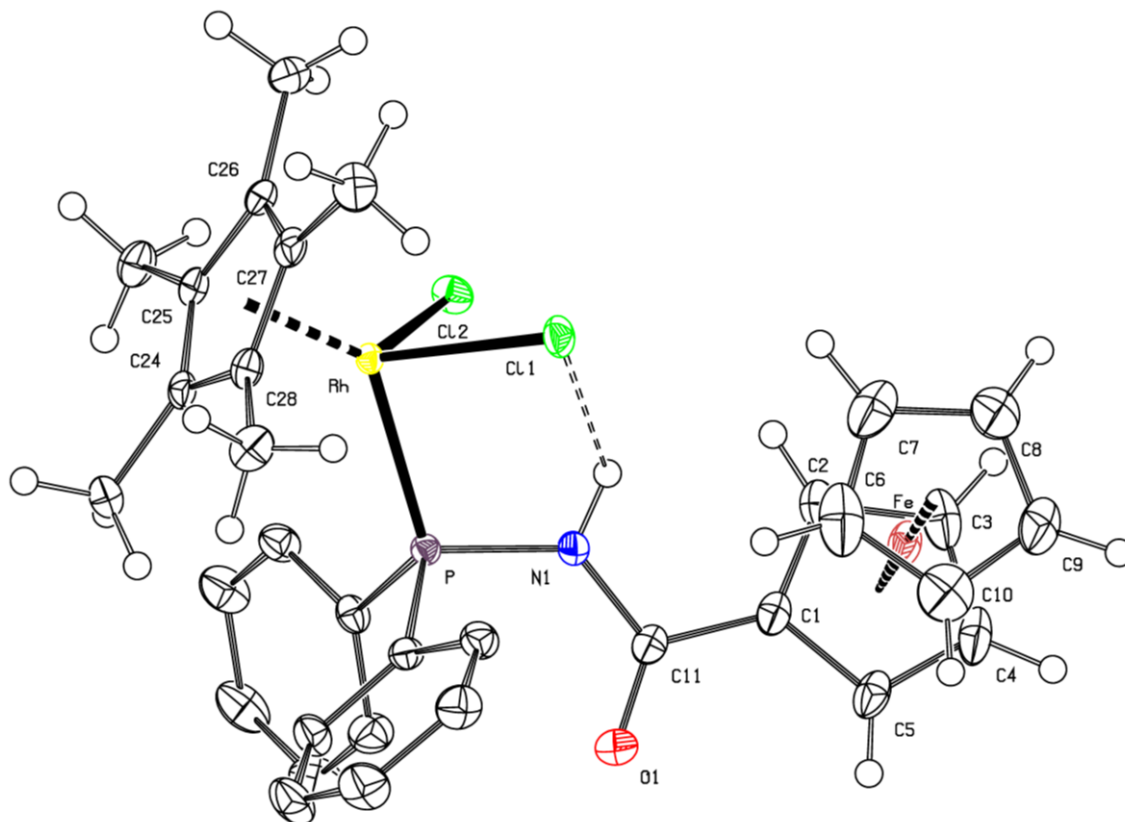
Obrázek 23: Struktura komplexu **7**. Obrázek byl vytvořen v programu Platon v zobrazení Ortep. Ve skupině PPh_2 byly smazány vodíkové atomy. Elipsoidy teplotního pohybu odpovídají 50% hladině pravděpodobnosti.

Rhodité komplexy **8–10** jsou molekuly s pseudotetraedrickým okolím, přičemž v nich nebyla pozorována závislost mezi koordinací ligandu **1** a vzdáleností atomu Rh od atomů v kruhu Cp^* . Základní komplex **8** jako jediný krystalizuje v kosočtverečné soustavě (prostorová grupa $Pbca$), ostatní krystalizují v trojklonné soustavě (prostorová grupa $P\bar{1}$). Podrobné krystalografické údaje jsou uvedeny v experimentální části práce (**tabulka 13**).

V látce **8** je kruh ferrocenu Cg1 oproti rovině amidové vazby natočen o $16.7(2)^\circ$. Ve fosfinoamidové části ligandu lze opět nalézt nejdelší vazby C11–O1 a C11–N1 v celé sérii. Trendy z předchozích dvou sérií platí i pro úhly Rh–P–N1 a P–N–C11 . Číselné údaje jsou uvedeny v **tabulce 7**.

Při srovnání s látkou $[\text{RhCp}^*\text{Cl}_2(\text{L}^f)]$ (**XXV**) nebyly pozorovány rozdíly délký vazeb Rh–P , P–N1 , C11–O1 a C11–N1 větší než 0.005 \AA . Mírná odchylka se vyskytuje u úhlu Rh–P–N1 , který je v látce **8** o 1.3° větší. Velké rozdíly ale byly pozorovány v tvorbě vodíkových můstků. Komplex s thienylovým ligandem tvoří vodíkovou vazbu $\text{N1}\cdots\text{Cl2}$, která

je o 0.2 Å delší a o 9° přímější.⁷ U komplexu s fenylovým ligandem **L^b** tvorba vodíkových můstků nebyla popsána. Oproti variantě s thienylovým ligandem byl pozorován rozdíl v délce vazeb, přičemž v komplexu **8** je délka vazeb C11–N1 a C11–O1 o více než 0.01 Å větší.⁸



Obrázek 24: Struktura komplexu **8**. Obrázek byl vytvořen v programu Platon v zobrazení Ortep. Ve skupině PPh₂ byly smazány vodíkové atomy. Elipsoidy teplotního pohybu odpovídají 50% hladině pravděpodobnosti. N1…C11 = 3.115(2) Å, N1–HN1…C11 = 121°.

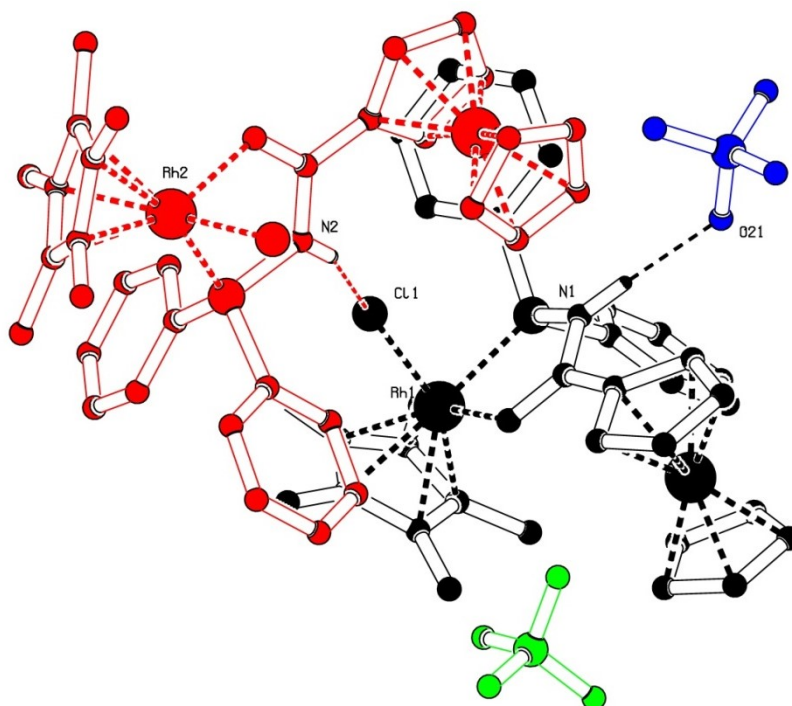
Tabulka 7: Délky vybraných vazeb a velikosti vybraných úhlů v krystalech komplexu **8**.^a

Délka vazby [Å]		Velikost úhlu [°]	
Fe–Cg1	1.641(1)	Cg1 vs. Cg2 (torzní)	5.4(2)
Fe–Cg2	1.468(1)	Cg1 vs. Cg2 (dihedrání)	1.9(1)
Fe–C(1–10)	2.034(2)–2.050(2)	Cg1 vs. (O1C11N1)	16.7(2)
Rh–P	2.313(1)	P–Rh–C11	86.8(1)
Rh–C11	2.387(1)–2.409(2)	P–Rh–C12	88.2(1)
Rh–C(24–28)	2.165(2)–2.230(2)	Rh–P–N1	108.2(1)
P–N1	1.697(2)	P–N1–C11	128.0(1)
C11–N1	1.382(2)	N1–C11–O1	122.6(2)
C11–O1	1.219(2)		

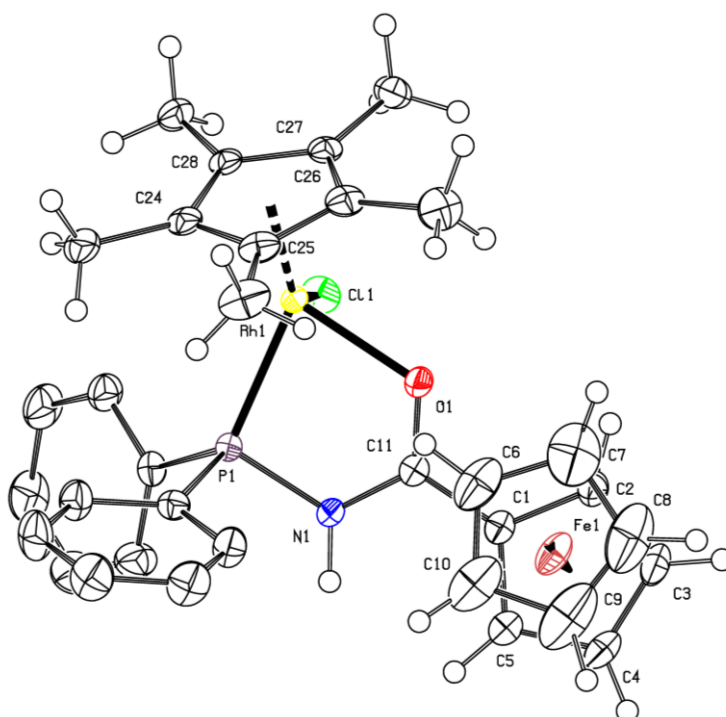
^a Cg1 = C(1–5), Cg2 = C(6–10).

Látka **9** je další z připravených sloučenin, které krystalizují se dvěma nezávislými molekulami ve své struktuře. Navíc do své struktury inkorporuje aceton, který je neuspořádan v dutinách mezi molekulami komplexu. Ty se liší například v torzním úhlu mezi kruhy ferrocenu (rozdíl 10°) a v torzních úhlech na vazbách N1–P a N1–C11 v chelátovém kruhu. V molekule 1 činí velikost úhlu Rh–P–N1–C11 13.6(2)°, v molekule 2 pak –5.9(2)°. Pro vazbu O1–C11–N1–P byly určeny hodnoty –11.8(3)°, respektive –1.6(2)°. Obě molekuly pak spojuje vodíková vazba N2···C11 o délce 3.245(2) Å a úhlu 159°. Druhý vodíkový můstek ve struktuře pojí atom N1 a blízký chloristanový anion (N1···O21, 2.971(3) Å, 162°). Vodíkové vazby jsou zobrazeny na **obrázku 25**.

Jak ukazují údaje v **tabulce 8**, oproti základnímu komplexu **8** dochází k předpokládaným změnám v geometrii molekul. Vazba C11–O1 se prodloužila o 0.05 Å a vazba C11–N1 zase zkrátila o 0.03 Å. V souladu s výsledky pozorování palladnatých sloučenin bylo také pozorováno zmenšení úhlu Rh–P–N1 o 9° a úhlu P–N1–C11 o 10°.



Obrázek 25: Zobrazení vodíkových můstků v látce **9**. Obrázek byl vytvořen v programu Platon. $N1 \cdots O21 = 2.971(3) \text{ \AA}$, $N1\text{--}HN1 \cdots O21 = 162^\circ$, $N2 \cdots Cl1 = 3.245(2) \text{ \AA}$, $N2\text{--}HN2 \cdots Cl1 = 159^\circ$.



Obrázek 26: Struktura kationtu komplexu **9**, molekuly **1**. Obrázek byl vytvořen v programu Platon v zobrazení Ortep. Ve skupině PPh_2 byly smazány vodíkové atomy. Elipsoidy teplotního pohybu odpovídají 50% hladině pravděpodobnosti.

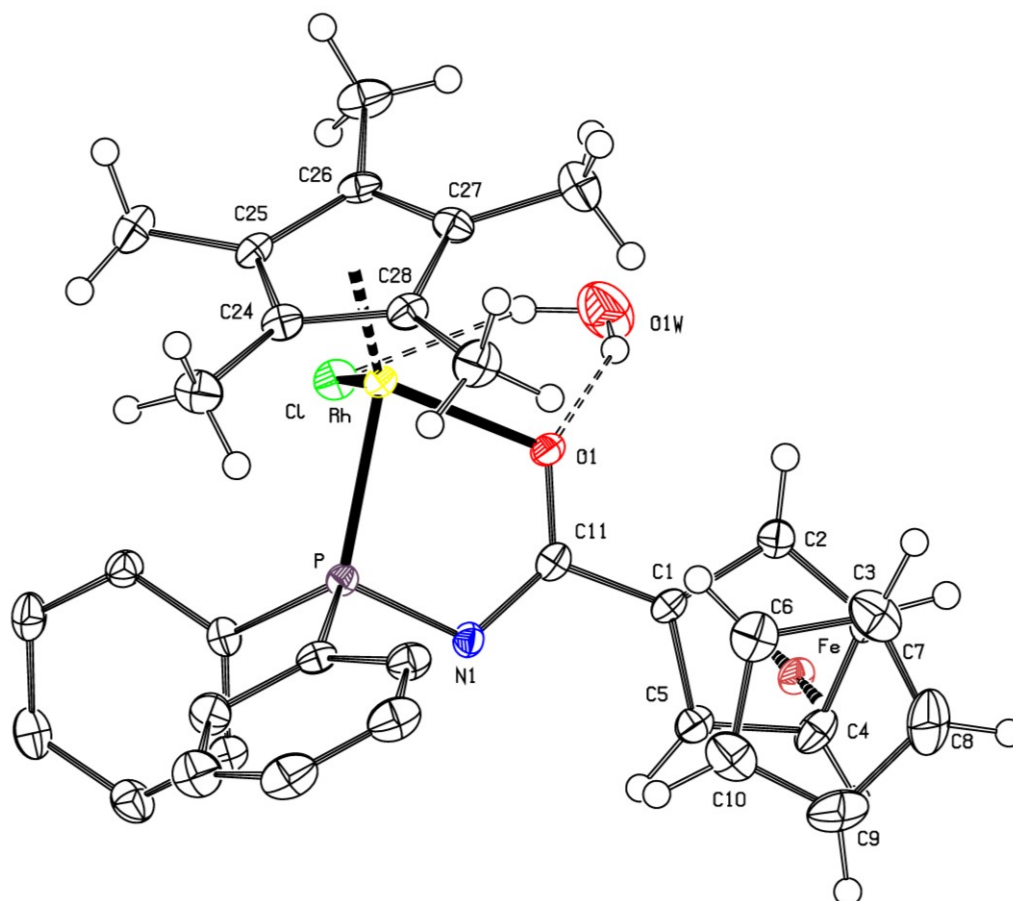
Tabulka 8: Délky vybraných vazeb a velikosti vybraných úhlů v krystalech komplexu **9**.^a

vazba	9 molekula 1	9 molekula 2
Fe–Cg1	1.643(1)	1.643(1)
Fe–Cg2	1.651(2)	1.651(2)
Fe–C(1–10)	2.025(3)–2.063(3)	2.022(4)–2.058(2)
Rh–P	2.291(1)	2.279(1)
Rh–O1	2.107(2)	2.133(2)
Rh–C(24–28)	2.160(2)–2.184(2)	2.152(2)–2.210(2)
P–N1	1.717(2)	1.699(2)
C11–N1	1.351(3)	1.360(2)
úhel	9 molekula 1	9 molekula 2
Cg1 vs. Cg2 (torzní)	-5.5(2)	-15.6(2)
Cg1 vs. Cg2 (dihedrální)	4.9(2)	2.0(2)
Cg1 vs. (O1C11N1)	16.7(2)	16.2(2)
P–Rh–O1	80.6(1)	80.4(1)
Rh–P–N1	99.3(1)	99.9(1)
P–N1–C11	117.8(1)	119.3(1)
N1–C11–O1	121.0(2)	120.0(2)
C11–O1–Rh	119.8(1)	119.2(1)

Cg1 = C(1–5), Cg2 = C(6–10).

Ačkoliv se krystaly látky **10** připravují difúzí hexanu do acetonového roztoku, tento komplex krystalizuje jako hydrát. Voda se do struktury dostává z rozpouštědel, která se před použitím nikterak neupravují.

Stejně jako předchozí deprotonované chelátové komplexy **4** a **7** látka **10** také krystalizuje v trojklonné soustavě a netvoří běžné vodíkové vazby. Podobné jsou i sledované úhly a délky sledovaných vazeb. Úhel Rh–P–N1 se oproti komplexu **9** zvětšil na 103.8(1)° a úhel P–N1–C11 se zmenšil na 113.0(3)°. V souladu s výsledky měření krystalů palladnatých komplexů se u tohoto komplexu vyskytuje nejkratší vazba C11–N1 (1.317(5) Å) a nejdelší vazba C11–O1 (1.291(5) Å) mezi rhoditými komplexy získanými z ligandu **1**.



Obrázek 27: Struktura komplexu **10**. Obrázek byl vytvořen v programu Platon v zobrazení Ortep. Ve skupině PPh₂ byly smazány vodíkové atomy. Elipsoidy teplotního pohybu odpovídají 50% hladině pravděpodobnosti. O1W...C11 = 3.207(5) Å, O1W–HO1W...C11 = 144°, O1W...O1 = 2.962(6) Å, O1W–HO1W...O1 = 151°.

Tabulka 9: Délky vybraných vazeb a velikosti vybraných úhlů v krystalech komplexu **10**.^a

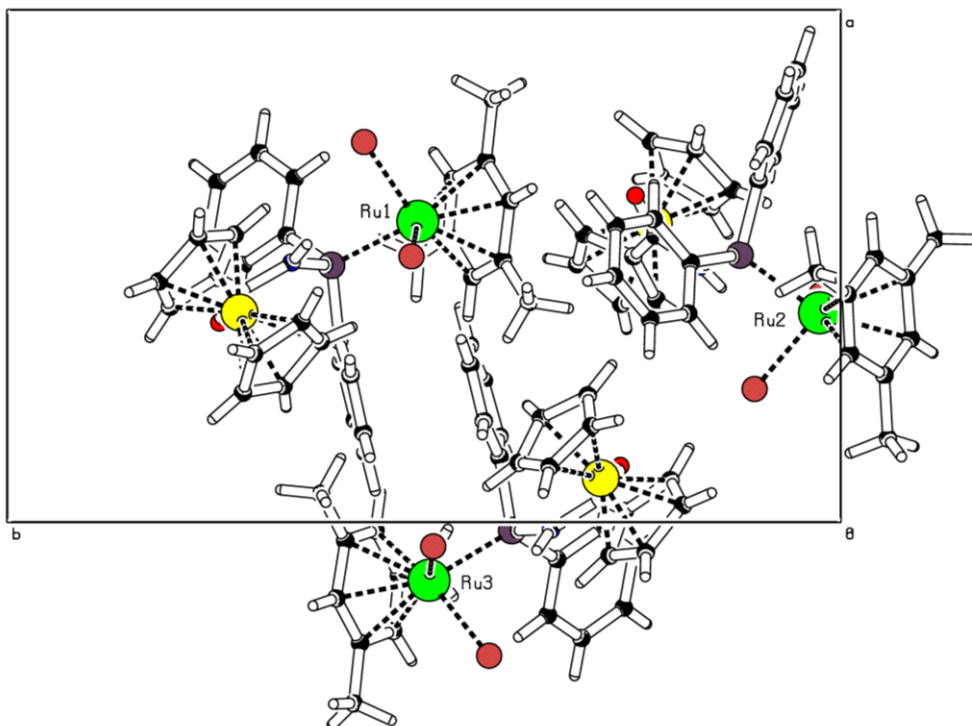
Délka vazby [Å]		Velikost úhlu [°]	
Fe–Cg1	1.655(2)	Cg1 vs. Cg2 (torzní)	-22.6(4)
Fe–Cg2	1.657(3)	Cg1 vs. Cg2 (dihedrání)	2.0(3)
Fe–C(1–10)	2.039(4)–2.068(5)	Cg1 vs. (O1C11N1)	5.5(5)
Rh–P	2.256(1)	P–Rh–Cl2	79.1(1)
Rh–C11	2.104(3)	Rh–P–N1	103.8(1)
Rh–C(24–28)	2.150(4)–2.223(4)	P–N1–C11	113.0(3)
P–N1	1.676(4)	N1–C11–O1	127.2(4)
C11–N1	1.317(5)	C11–O1–Rh	116.4(3)
C11–O1	1.291(5)		

^a Cg1 = C(1–5), Cg2 = C(6–10).

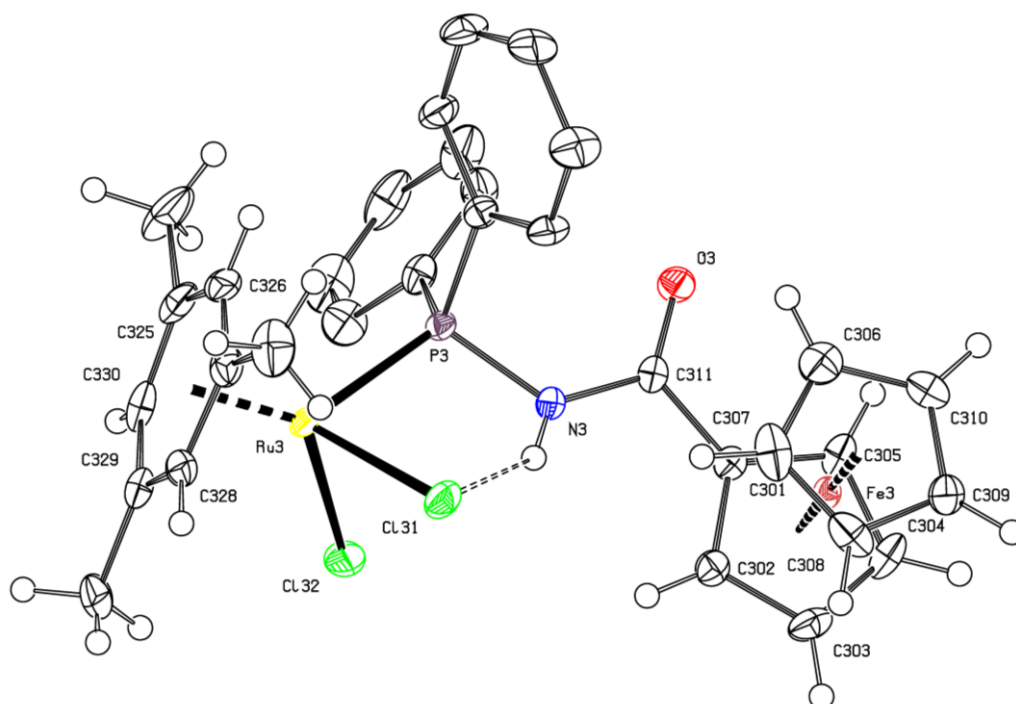
Společným znakem struktur ruthenatých komplexů **11–13** je pseudotetraedrické okolí, přičemž zdálenosti mezi atomem ruthenia a jednotlivými uhlíkovými atomy mesitylenového (MES) kruhu zůstávají v rámci série prakticky totožné. Dalším společným znakem je velký torzní úhel mezi kruhy ferrocenu, přičemž jeho velikost se v absolutní hodnotě pohybuje od $8.8(5)^\circ$ do $28.4(4)^\circ$. Zvláštností této skupiny je, že ani jeden komplex nekrytalizuje v trojklonné soustavě. Látky **11** a **12** krytalizují v kosočtverečné soustavě, látka **13** pak v soustavě jednoklonné. Experimentální data a údaje o buňkách jsou uvedeny v **tabulce 13**.

Látka **11** ve své buňce obsahuje 12 vzorcových jednotek a krytalizuje tak se třemi molekulami v nezávislé části elementární buňky. Největší rozdíly jsou viditelné ve ferrocenové části molekuly. Vzájemné natočení kruhů Cg1 a Cg2 se v extrémních případech liší téměř o 20° ($-8.8(5)^\circ$ v molekule 2, $-28.4(4)^\circ$ v molekule 1) a torzní úhel na vazbě C1–C11 má rozptyl 9° ($1.6(6)^\circ$ až $10.1(6)^\circ$). V rámci ruthenatých komplexů se v molekulách komplexu **11** nachází nejdelší vazba C11–N1, nejkratší vazba C11–O1 a největší úhly Ru–P–N1 a P–N1–C11. Všechny sledované údaje jsou číselně uvedeny v **tabulce 10**.

Všechny tři molekuly tvoří intramolekulární vodíkové můstky N1...C11. Parametry vazby v molekule 1 jsou $3.092(4) \text{ \AA}$, 120° , v molekule 2 $3.094(4) \text{ \AA}$, 120° a v molekule 3 $3.113(4) \text{ \AA}$, 138° .



Obrázek 28: Pohled na asymetrickou jednotku látky **11** ve směru krystalografické osy *c*. Obrázek byl vytvořen v programu Platon.



Obrázek 29: Struktura komplexu **11**, molekuly 3. Obrázek byl vytvořen v programu Platon v zobrazení Ortep. Ve skupině PPh_2 byly vypuštěny vodíkové atomy. Elipsoidy teplotního pohybu odpovídají 50% hladině pravděpodobnosti. $\text{N3}\cdots\text{Cl31} = 3.113(4) \text{ \AA}$, $\text{N3-HN3}\cdots\text{Cl31} = 138^\circ$.

Tabulka 10: Délky vybraných vazeb a velikosti vybraných úhlů v krystalech komplexu **11**.^a

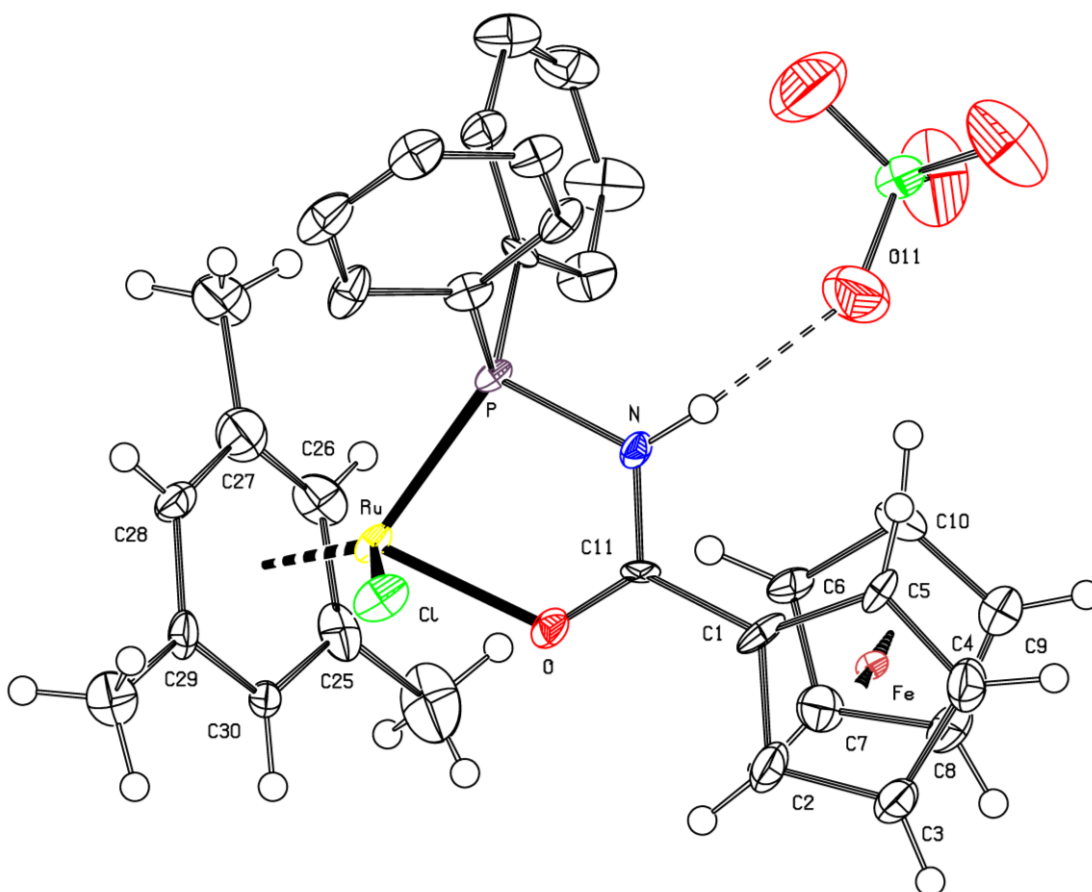
vazba	11 molekula 1	11 molekula 2	11 molekula 3
Fe–Cg1	1.648(3)	1.645(3)	1.645(3)
Fe–Cg2	1.653(3)	1.647(3)	1.656(3)
Fe–C(1–10)	2.038(5)–2.051(6)	2.024(8)–2.060(6)	2.024(5)–2.055(6)
Ru–P	2.325(2)	2.321(1)	2.327(1)
Ru–C11	2.401(1)–2.415(2)	2.411(3)–2.415(1)	2.411(1)–2.428(1)
Ru–C(24–28)	2.197(6)–2.267(6)	2.192(5)–2.252(5)	2.191(5)–2.264(6)
P–N1	1.701(4)	1.687(4)	1.699(4)
C11–N1	1.381(7)	1.388(6)	1.378(6)

úhel	11 molekula 1	11 molekula 2	11 molekula 3
Cg1 vs. Cg2 (torzní)	-28.4(4)	-8.8(5)	-17.9(4)
Cg1 vs. Cg2 (dihedrální)	2.2(4)	3.3(4)	3.9(3)
Cg1 vs. (O1C11N1)	10.1(6)	1.6(6)	5.4(6)
P–Ru–C11	86.7(1)–86.9(1)	86.4(1)–88.3(1)	86.0(1)–86.4(1)
Ru–P–N1	109.4(2)	108.5(1)	109.1(2)
P–N1–C11	128.1(4)	128.4(3)	128.6(3)
N1–C11–O1	122.5(5)	122.8(4)	122.6(4)

^a Cg1 = C(1–5), Cg2 = C(6–10).

Krystaly látky **12** byly získány krystalizací difúzí hexanu do zředěného dichlormethanového roztoku komplexu. Ve struktuře se nachází 1.5 molekuly dichlormethanu, který je ve struktuře neuspořádaný.

Komplex **12** tvoří stejně jako ostatní kationtové komplexy vodíkové můstky mezi atomem dusíku a aniontem N \cdots O11. Jeho délka činí 2.899(16) Å, úhel na atomu vodíku má velikost 155°. Atributy této skupiny látek jsou i zkrácení vazby C11–N1 (1.338(14) Å) a zmenšení úhlů Ru–P–N1 (98.4(4)°) a P–N1–C11 (117.9(8)°). Při srovnání s palladnatými a rhoditými komplexy byla délka vazby v karbonylové skupině totožná s délkou v látce **11**. Další strukturní údaje o látce **12** jsou uvedeny v **tabulce 11**.



Obrázek 30: Struktura komplexu **12**. Obrázek byl vytvořen v programu Platon v zobrazení Ortep. Ve skupině PPh₂ byly smazány vodíkové atomy. Elipsoidy teplotního pohybu odpovídají 50% hladině pravděpodobnosti. N···O11 = 2.899(16) Å, N–HN···O11 = 155°.

Tabulka 11: Délky vybraných vazeb a velikosti vybraných úhlů v krystalech komplexu **12**.^a

Délka vazby [Å]		Velikost úhlu [°]	
Fe–Cg1	1.655(2)	Cg1 vs. Cg2 (torzní)	-22.6(4)
Fe–Cg2	1.657(3)	Cg1 vs. Cg2 (dihedrální)	2.0(3)
Fe–C(1–10)	2.039(4)–2.068(5)	Cg1 vs. (O1C11N)	5.5(5)
Ru–P	2.256(1)	P–Ru–O1	79.1(1)
Ru–O1	2.104(3)	Ru–P–N1	103.8(1)
Ru–C(24–28)	2.150(4)–2.223(4)	P–N1–C11	113.0(3)
P–N1	1.676(4)	N1–C11–O1	127.2(4)
C11–N1	1.317(5)	C11–O1–Ru	116.4(3)
C11–O1	1.291(5)		

^a Cg1 = C(1–5), Cg2 = C(6–10).

Komplex **13** je nositelem všech vlastností připravených komplexů s deprotonovaným ligandem **1**. Ve své struktuře netvoří se zde vodíkové můstky, v sérii ruthenatých komplexů se zde nachází nejdelší vazba C11–O1 a nejkratší vazba C11–N1. Oproti kationtovému komplexu **12** došlo ke zvětšení úhlu Ru1–P1–N1 a zmenšení úhlu P1–N1–C11. Úhel N1–C11–O1 je největší v sérii a jeho velikost činí 126.7(1)°.

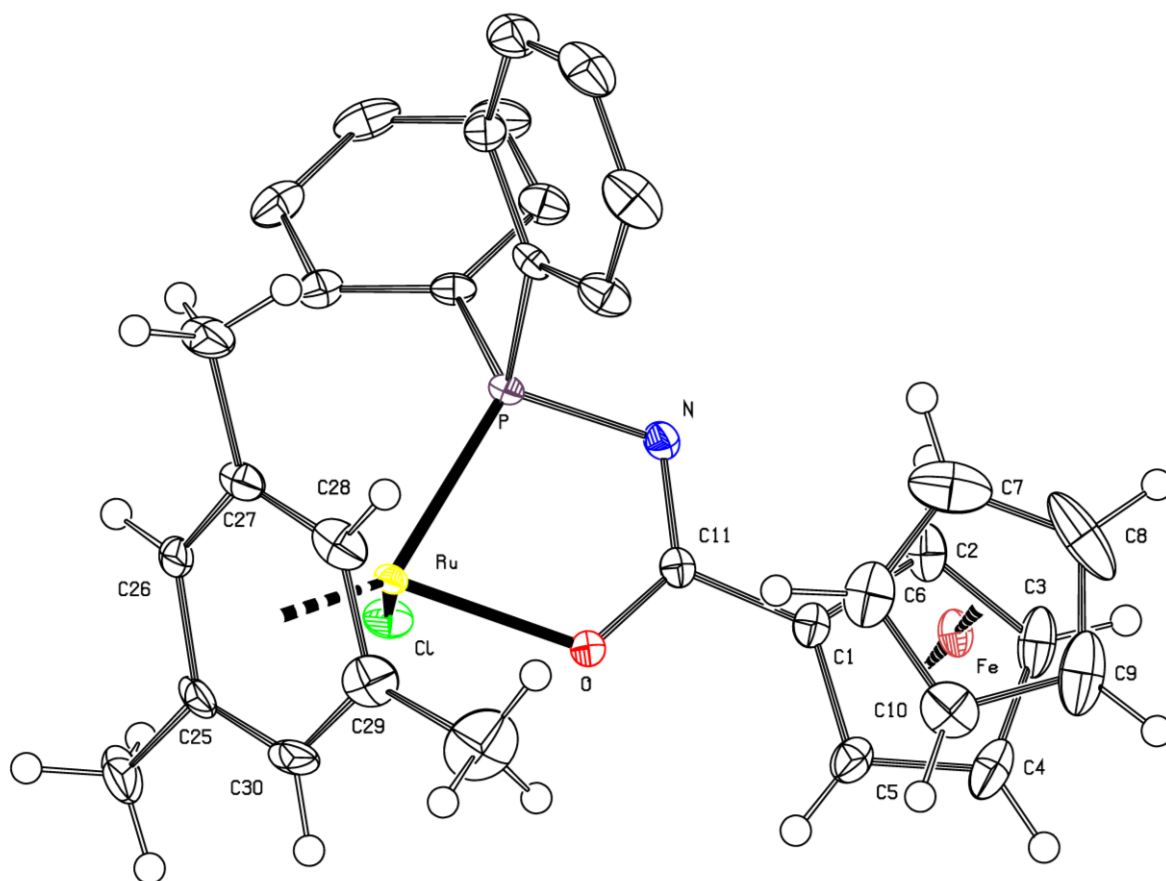
V této sloučenině se nachází nejmenší úhel O1–M–P1 ze všech připravených sloučenin (77.6(1)°). Zatímco v případě kationtových komplexů **9** a **12** jsou velikosti tohoto úhlu v podstatě shodné, zde je velikost úhlu o 2.5° menší než u rhoditého analoga **10**. Všechny sledované parametry látky **13** jsou uvedeny v **tabulce 12**.

Jako srovnávací komplex byl vybrán *para*-cymenový ekvivalent **XXIX** (L = L^c). Byly nalezeny významné odlišnosti ve strukturách, a to jak v oblasti délek vazby, tak i mezi mezivazebnými úhly. Zatímco v komplexu **13** je vazba Ru–P oproti látce **XXIX** o 0.1 Å delší, vazba P–N1 je o 0.042 Å kratší. Zkrácení bylo pozorováno i v karbonylové skupině (o 0.021 Å). Vůbec největší zkrácení bylo zjištěno u vazby C11–N1, konkrétně o 0.071 Å. U mezivazebných úhlů v chelátovém kruhu činí rozdíly velikosti i více než 4°. Nejvíce je to viditelné pro úhel P–N1–C11, který je v komplexu **13** o 4.6° menší než v cymenovém analogu.⁶

Tabulka 12: Délky vybraných vazeb a velikosti vybraných úhlů v krystalech komplexu **13**.^a

Délka vazby [Å]		Velikost úhlu [°]	
Fe–Cg1	1.642(1)	Cg1 vs. Cg2 (torzní)	19.2(1)
Fe–Cg2	1.646(1)	Cg1 vs. Cg2 (dihedrální)	2.2(1)
Fe–C(1–10)	2.033(2)–2.050(2)	Cg1 vs. (OC11N)	3.6(2)
Ru–P	2.291(1)	P–Ru–O1	77.6(1)
Ru–O1	2.101(1)	Ru–P–N1	105.2(1)
Ru–C(24–28)	2.189(2)–2.282(2)	P–N1–C11	111.7(1)
P–N1	1.673(1)	N–C11–O1	126.7(1)
C11–N1	1.314(2)	C11–O1–Ru	117.8(1)
C11–O1	1.297(2)		

^a Cg1 = C(1–5), Cg2 = C(6–10).



Obrázek 31: Struktura komplexu **13**. Obrázek byl vytvořen v programu Platon v zobrazení Ortep. Ve skupině PPh₂ byly smazány vodíkové atomy. Elipsoidy teplotního pohybu odpovídají 50% hladině pravděpodobnosti.

4. Závěr

V rámci diplomové práce byly připraveny čtyři série komplexů *N*-(difenylfosfino)-ferrocenkarboxamidu (**1**), přičemž pro každou sérii byl použit jiný prekurzor ($[\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2]$, $[\text{Pd}(\text{L}^{\text{NC}})\text{Cl}]_2$, $[\text{RhCp}^*\text{Cl}_2]_2$ a $[\text{Ru}(\text{MES})\text{Cl}_2]_2$). První sloučenina v sérii byla získána reakcí ligandu **1** s příslušným prekurzorem a ligand **1** se v ní koordinuje jako obyčejný fosfinový donor. Další dvě látky byly připraveny následnou reakcí vzniklého „fosfinového“ komplexu s chloristanem stříbrným, respektive *tert*-butoxidem draselným. Tím došlo k odtržení chloridového ligandu a k uzavření chelátového kruhu ligandem **1**. Komplexy byly připraveny v optimalizovaném výtěžku.

Všech dvanáct sloučenin bylo vykrystalizováno a následně byla stanovena jejich struktura metodami monokrystalové strukturní analýzy. V práci jsou diskutovány pozorované trendy změn délek vazeb C=O a C–N a mezivazebných úhlů na atomech dusíku a fosforu. Dále byly připravené látky charakterizovány NMR spektroskopii, elementární analýzou, infračervenou spektroskopii a hmotnostní spektrometrií s ionizací elektrosprejem.

5. Experimentální část

5.1. Obecná část

5.1.1. Použité chemikálie a rozpouštědla

Výchozí chemikálie byly koupeny od firem Sigma-Aldrich a Alfa-Aesar. *N*-(difenylfosfino)-ferrocenkarboxamid byl připraven podle návodu v bakalářské práci.¹⁹ Použité chemikálie nebyly nijak upravovány.

Při syntéze byla použita rozpouštědla firmy Lachner, přičemž pro samotné reakce byl dichlormethan v kvalitě pro vysokotlakou kapalinovou chromatografii. Toto rozpouštědlo bylo vysušeno ve vysoušeči PureSolv MD5 (Innovative Technology). Ostatní rozpouštědla nebyla nijak upravována.

5.1.2. Popis analytických metod

NMR spektroskopie

Spektra nukleární magnetické rezonance byla změřena na přístroji Varian UNITY Inova 400 při teplotě 25 °C. ¹H NMR spektra byla měřena při rezonanční frekvenci 399.952 MHz, ³¹P NMR spektra při 161.902 MHz a ¹³C NMR spektra při 100.583 MHz. Látky byly měřeny v deuterovaném chloroformu, dichlormethanu a acetonitrilu s přidavkem 0.2 % tetramethylsilanu, který byl použit jako interní standard pro vodíková a uhlíková spektra. Pro fosforová spektra byl použit externí standard 85% roztok kyseliny fosforečné. Chemické posuny δ jsou uvedeny v jednotkách ppm. Pro měření byl použit krystalický materiál, v případě látky **3** odparek z dichlormethanového roztoku.

Hmotnostní spektrometrie

Pro měření hmotnostních spekter byl použit přístroj Bruker Esquire 3000, přičemž vzorky byly ionizovány elektrosprejem v pozitivním módu. Ve všech případech byly analyzovány krystalické materiály, pouze vzorek látky **3** byl připraven odpařením dichlormethanového roztoku.

Elementární analýza

Elementární analýza byla provedena na automatickém analyzátoru Perkin Elmer 2400 II. Analyzovány byly krystalické materiály, pouze vzorky látek **3** a **9** byly získány odpařením roztoku v dichlormethanu.

Infračervená spektroskopie

Infračervená spektra byla změřena na přístroji RT Nicolet Magna 760. Vzorek byl rozetřen v parafinovém oleji (nujolu) nebo ve Fluorolube a tato suspenze byla nanesena na sklíčka z bromidu draselného. Vzniklá tenká vrstva byla měřena na průchod v rozsahu vlnočtů 400 až 4000 cm^{-1} .

Rentgenostrukturní analýza

Příprava monokrystalů jednotlivých látek je popsána v kapitole 4.2. Krystaly byly měřeny na přístroji Bruker APEX-II CCD nebo Bruker D8 VENTURE Kappa Duo PHOTON 100 CMOS při teplotě 150(2) K, přičemž jako zdroj záření sloužila rentgenová lampa s molybdenovou anodou a grafitovým monochromátorem MoK_α nebo mikrozdroy (v případě druhého přístroje) ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Získaná data byla dále analyzována programy APEX2 a Bruker SAINT. Na vyřešení struktur byl použit program SHELXS-97,²³ následné upřesňování bylo provedeno programem SHELXL-97.²⁴ Obrázky struktur byly získány v programu PLATON,²⁵ který byl použit také pro výpočty geometrických parametrů molekul. Parametry měření jsou shrnuty v následující tabulce.

Tabulka 13: Krystalografická data, parametry měření a upřesnění struktur látek 2–13

Sloučenina	2	3	4
Vzorec	C ₄₆ H ₄₀ Cl ₂ Fe ₂	C ₄₈ H ₄₀ Cl ₆ Fe ₂	C ₄₆ H ₃₈ Fe ₂
	N ₂ O ₂ P ₂ Pd	N ₂ O ₁₀ P ₂ Pd	N ₂ O ₂ P ₂ Pd
<i>M</i> [g·mol ⁻¹]	1003.74	1301.59	930.82
Krystalová třída	trojklonná	trojklonná	trojklonná
Prostorová grupa	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> [Å]	8.7465(8)	10.1430(4)	11.5199(2)
<i>b</i> [Å]	11.5623(10)	11.1810(1)	12.9183(2)
<i>c</i> [Å]	11.8969(10)	25.2296(9)	15.3875(3)
α [°]	64.120(3)	79.389(1)	88.714(7)
β [°]	81.783(3)	88.118(1)	69.201(6)
γ [°]	72.402(3)	66.842(1)	76.222(6)
<i>V</i> [Å ³]	1031.7(2)	2583.3(2)	2074.2(1)
<i>Z</i>	1	2	2
<i>D</i> _{calc} [g·cm ⁻³]	1.616	1.673	1.491
Celkem měřených difrakcí	13371	103560	35863
<i>R</i> _{int} [%] ^a	2.60	1.40	1.85
Nezávislé difrakce	4727	11878	9522
Pozorované difrakce ^b	4004	11000	8721
<i>R</i> (pozorované difrakce) [%] ^{b,c}	2.79	2.67	2.34
<i>R</i> , <i>wR</i> (všechny difrakce) [%] ^c	3.74, 6.51	2.97, 6.65	2.61, 6.09
$\Delta\rho$ [e·Å ⁻³]	0.48, -0.61	0.84, -0.76	1.49, -0.43

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

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

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

Tabulka 13: Krystalografická data, parametry měření a upřesnění struktur látek 2–13

Sloučenina	5	6	7
Vzorec	C ₃₂ H ₃₂ ClFe	C ₃₂ H ₃₂ ClFe	C ₃₂ H ₃₁ Fe
	N ₂ OPPd	N ₂ O ₅ PPd	N ₂ OPPd
<i>M</i> [g·mol ⁻¹]	689.27	753.27	652.81
Krystalová třída	jednoklonná	jednoklonná	trojklonná
Prostorová grupa	<i>Pn</i>	<i>P2₁/c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> [Å]	12.0260(9)	16.4433(11)	9.8437(3)
<i>b</i> [Å]	14.7631(11)	8.4463(5)	11.1462(4)
<i>c</i> [Å]	15.9378(11)	22.951(15)	13.0181(4)
α [°]			98.054(1)
β [°]	90.244(2)	91.179(3)	99.554(1)
γ [°]			97.245(1)
<i>V</i> [Å ³]	2829.6(4)	3066.2(3)	1378.2(1)
<i>Z</i>	4	4	2
<i>D</i> _{calc} [g·cm ⁻³]	1.618	1.632	1.491
Celkem měřených difrakcí	47881	18129	18719
<i>R</i> _{int} [%] ^a	2.51	2.90	1.64
Nezávislé difrakce	12877	6687	6327
Pozorované difrakce ^b	12735	5191	6000
<i>R</i> (pozorované difrakce) [%] ^{b,c}	2.52	3.50	1.97
<i>R</i> , <i>wR</i> (všechny difrakce) [%] ^c	2.58, 6.45	5.44, 8.04	2.11, 5.74
$\Delta\rho$ [e·Å ⁻³]	0.67, -0.71	0.69, -0.63	0.34, -0.69

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

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

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

Tabulka 13: Krystalografická data, parametry měření a upřesnění struktur látek 2–13

Sloučenina	8	9	10
Vzorec	C ₃₃ H ₃₅ Cl ₂ Fe	C ₃₃ H ₃₅ Cl ₂ Fe	C ₃₃ H ₃₆ ClFe
	NOPRh	NO ₅ PRh	NO ₂ PRh
<i>M</i> [g·mol ⁻¹]	722.25	786.25	703.81
Krystalová třída	kosočtverečná	trojklonná	trojklonná
Prostorová grupa	<i>Pbca</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> [Å]	8.4561(3)	11.5840(5)	7.8804(6)
<i>b</i> [Å]	17.9413(7)	15.7150(7)	10.8706(9)
<i>c</i> [Å]	40.0899(16)	20.5600(9)	18.3105(15)
α [°]		99.151(2)	79.984(3)
β [°]		96.427(2)	81.076(3)
γ [°]		107.230(2)	77.790(3)
<i>V</i> [Å ³]	6082.2(4)	3478.8(3)	1498.3(2)
<i>Z</i>	8	4	2
<i>D</i> _{calc} [g·cm ⁻³]	1.577	1.501	1.560
Celkem měřených difrakcí	53738	105440	38458
<i>R</i> _{int} [%] ^a	1.48	2.13	3.02
Nezávislé difrakce	6979	16012	6866
Pozorované difrakce ^b	6342	13751	5997
<i>R</i> (pozorované difrakce) [%] ^{b,c}	2.20	2.68	4.28
<i>R</i> , <i>wR</i> (všechny difrakce) [%] ^c	2.60, 5.26	3.57, 6.19	5.21, 10.87
$\Delta\rho$ [e·Å ⁻³]	0.58, -0.84	0.83, -1.31	1.79, -0.82

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

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

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

Tabulka 13: Krystalografická data, parametry měření a upřesnění struktur látek 2–13

Sloučenina	11	12	13
Vzorec	C ₃₂ H ₃₂ Cl ₂ Fe NOPRu	C ₃₂ H ₃₂ Cl ₂ Fe NO ₅ PRu	C ₃₂ H ₃₁ ClFe NOPRh
<i>M</i> [g·mol ⁻¹]	705.37	769.38	668.92
Krystalová třída	kosočtverečná	kosočtverečná	jednoklonná
Prostorová grupa	<i>P2₁2₁2₁</i>	<i>Pna2₁</i>	<i>P2₁/c</i>
<i>a</i> [Å]	12.1117(4)	22.0937(12)	16.6792(2)
<i>b</i> [Å]	19.7006(7)	7.6792(5)	7.6002(3)
<i>c</i> [Å]	36.3672(12)	19.8854(10)	22.7599(8)
<i>α</i> [°]			
<i>β</i> [°]			102.934(1)
<i>γ</i> [°]			
<i>V</i> [Å ³]	8677.5(5)	3373.8(3)	2812.0(2)
<i>Z</i>	12	4	4
<i>D</i> _{calc} [g·cm ⁻³]	1.620	1.766	1.580
Celkem měřených difrakcí	99243	39134	39565
<i>R</i> _{int} [%] ^a	2.50	3.78	1.43
Nezávislé difrakce	19960	7445	6442
Pozorované difrakce ^b	19154	7263	5994
<i>R</i> (pozorované difrakce) [%] ^{b,c}	3.46	6.98	2.00
<i>R</i> , <i>wR</i> (všechny difrakce) [%] ^c	3.71, 7.51	7.13, 15.14	2.24, 5.12
$\Delta\rho$ [e·Å ⁻³]	0.73, -1.48	0.94, -1.88	0.35, -0.70

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

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

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

5.2. Syntetická část

5.2.1. Příprava látky [PdCl₂(1)₂] (2)

Ligand FcCONHPPPh₂ (83.0 mg, 0.2 mmol) byl ve vysušené 25ml hruškovité baňce rozpuštěn v 4.5 ml suchého CH₂Cl₂. K oranžovému roztoku byl přisypán prekurzor [PdCl₂(MeCN)₂] (25.9 mg, 0.1 mmol, spláchnuto 0.5 ml suchého CH₂Cl₂) a reakční směs byla míchána po dobu 30 minut. K roztoku bylo přidáno malé množství celitu a směs se nechala míchat dalších 10 minut. Suspenze byla přefiltrována přes PTFE filtr (0.45 μm), oranžový filtrát byl odpařen do tuhého oleje. Ten byl pak rozpuštěn v CHCl₃ a do tohoto roztoku byl ponechán difundovat hexan. Vznikly červené krystalky produktu (80.0 mg, 79 %).

Charakterizace: ¹H NMR (399.95 MHz, CDCl₃): δ 4.04 (s, 5 H, C₅H₅), 4.36 (vt, *J'* = 2.0 Hz, 2 H, C₅H₄), 4.77 (vt, *J'* = 2.0 Hz, 2 H, C₅H₄), 7.48-7.64 (m, 6 H, PPh₂), 8.02-8.10 (m, 4 H, PPh₂), 8.68 (t, ²*J*_{PH} = 10.9 Hz, 1 H, NH). ³¹P{¹H} NMR (161.90 MHz, CDCl₃): δ 37.2 (s). ¹³C{¹H} NMR (100.58 MHz, CDCl₃): δ 69.34 (s, CH of C₅H₄), 70.07 (s, C₅H₅), 71.74 (s, CH of C₅H₄), 74.94 (t, *J'* = 2 Hz, C^{ipso} of C₅H₄), 128.4 (t, *J'* = 6 Hz, CH of PPh₂), 129.19 (t, *J'* = 30 Hz, C^{ipso} of PPh₂), 131.82 (s, CH^{para} of PPh₂), 134.14 (t, *J'* = 8 Hz, CH of PPh₂), 171.20 (t, *J'* = 3 Hz, CO). IR (Nujol, cm⁻¹): ν_{max} 3277 s, 1675 s, 1377 m, 1339 w, 1318 w, 1261 m, 1183 w, 1116 s, 1106 m, 1030 m, 1000 w, 920 m, 846 w, 831 m, 804 w, 576 m, 536 m, 512 w, 494 m, 478 w, 440 w. IR (Fluorolube, cm⁻¹): ν_{max} 1457 w, 1453 w, 1401 w. ESI+ MS: 931 ([M – HCl – Cl]⁺). Anal. Calc. for C₄₆H₄₀N₂Cl₂Fe₂O₂P₂Pd·¹/₃CHCl₃ (1032.1): C 53.33, H 3.90, N 2.47%. Found: C 53.38, H 3.85, N 2.47%.

5.2.2. Příprava látky [Pd(1)₂]ClO₄ (3)

Reakce byla provedena ve vysušené 25ml slzovité baňce. Směs ligandu FcCONHPPPh₂ (81.7 mg, 0.2 mol) a prekurzoru [PdCl₂(MeCN)₂] (25.5 mg, 0.1 mmol) byla rozpuštěna v 4.0 ml suchého CH₂Cl₂. Oranžový roztok byl míchán 30 minut a poté k němu byl přidán AgClO₄ (40.6 mg, 0.2 mmol). Reakční směs se nechala míchat bez přístupu světla 18 hodin, přičemž na posledních 10 minut bylo ke směsi přidáno malé množství celitu. Suspenze byla přefiltrována přes PTFE filtr (0.45 μm), tmavě červený filtrát byl odpařen do tmavě červené pevné látky. Výtěžek amorfni látky činil 104.9 mg (94%). Monokrystaly pro strukturní analýzu byly připraveny stáním roztoku komplexu v CD₂Cl₂ (koncentrace cca. 20 mg/ml) při 4 °C.

Charakterizace: ^1H NMR (399.95 MHz, CD_2Cl_2): δ 4.24 (s, 5 H, C_5H_5), 4.87 (s, 2 H, C_5H_4), 5.35 (s, 2 H, C_5H_4), 7.35-7.42 (m, 4 H, PPh_2), 7.47-7.55 (m, 4 H, PPh_2), 7.62-7.68 (m, 2 H, PPh_2), 9.70 (br s, 1 H, NH). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (161.90 MHz, CD_2Cl_2): δ 86.9 (s). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100.58 MHz, CD_2Cl_2): δ 66.46 (s, C^{ipso} of C_5H_4), 71.79 (s, CH of C_5H_5), 72.16 (s, CH of C_5H_4), 76.26 (s, CH of C_5H_4), 122.81 (d, $^1J_{\text{PC}} = 69$ Hz, C^{ipso} of PPh_2), 130.42 (d, $J_{\text{PC}} = 13$ Hz, CH of PPh_2), 133.60 (d, $J = 14$ Hz, CH of PPh_2), 135.53 (d, $^4J_{\text{PC}} = 3$ Hz, CH^{para} of PPh_2), 187.91 (t, $^2J_{\text{PC}} = 3$ Hz, CO). IR (Nujol, cm^{-1}): ν_{max} 3108 m, 1662 w, 1586 w, 1548 s, 1538 s, 1532 s, 1505 w, 1375 m, 1339 m, 1297 m, 1198 w, 1188 w, 1168 s, 1165 w, 1152 m, 1107 s, 1053 m, 997 m, 976 w, 929 m, 876 w, 845 m, 834 m, 797 m, 748 s, 731 m, 706 m, 686 m, 622 s, 598 w, 577 w, 547 m, 522 m, 502 w, 486 m, 476 m, 453 w. IR (Fluorolube, cm^{-1}): ν_{max} 1471s, 1435 m, 1422 m. ESI+ MS: m/z 931 ($[\text{M} - 2\text{ClO}_4 - \text{H}]^+$). Anal. Calc. for $\text{C}_{46}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{Cl}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}\text{P}_2\text{Pd} \cdot 0.1\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (1140.3): C 48.66, H 3.69, N 2.44%. Found: C 48.31, H 3.56, N 2.44%.

5.2.3. Příprava látky $[\text{Pd}(\text{1-H})_2]$ (4)

Ve vysušené 25ml slzovité baňce byl smíchán ligand FcCONHPPH_2 (80.6 mg, 0.2 mmol) a komplex $[\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2]$ (25.3 mg, 0.1 mmol). Směs byla rozpuštěna v suchém dichlormethanu (4.0 ml) a oranžový roztok se nechal míchat 30 minut. Poté byl k roztoku přidán $t\text{BuOK}$ (43.7 mg, 0.4 mmol) a směs byla míchána dalších 6.5 hodiny. Oranžová suspenze byla přefiltrována přes PTFE filtr (0.45 μm), filtrát byl odpařen do sucha a oranžový odparek vykrytalizován v soustavě ethyl-acetát/hexan. Vzniklo 58.8 mg oranžového krystalického produktu (65%).

Alternativní postup: Ve vysušené 25ml slzovité baňce byla směs ligandu FcCONHPPH_2 (80.5 mg, 0.2 mmol) a prekurzoru $[\text{Pd}(\text{acac})_2]$ (29.6 mg, 0.1 mmol) rozpuštěna v suchém dichlormethanu (4.0 ml). Oranžový roztok byl míchán 24 hodin. Poté byl roztok odpařen do sucha a oranžový odparek byl rozpuštěn v horkém ethyl-acetátu. Krystaly vznikly difúzí hexanu do tohoto roztoku. Vzniklo 46.3 mg oranžových krystalků (výtěžek 51%).

Charakterizace: ^1H NMR (399.95 MHz, CDCl_3): δ 4.06 (s, 5 H, C_5H_5), 4.30 (vt, $J' = 2.0$ Hz, 2 H, C_5H_4), 4.97 (vt, $J' = 2.0$ Hz, 2 H, C_5H_4), 7.12-7.19 (m, 4 H, PPh_2), 7.32-7.44 (m, 6 H, PPh_2). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (161.90 MHz, CDCl_3): δ 82.7 (s). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100.58 MHz, CDCl_3): δ 69.65 (s, C_5H_5), 70.44 (s, CH of C_5H_4), 71.74 (s, CH of C_5H_4), 76.24 (dd, $J_{\text{PC}} = 24$ Hz, 5 Hz,

C^{ipso} of C_5H_4), 128.31-128.42 (m, CH of PPh_2), 131.02 (s, CH^{para} of PPh_2), 132.17 (d, $^1J_{PC} = 69$ Hz, C^{ipso} of PPh_2), 132.32-32.45 (m, CH of PPh_2), 186.41 (t, $^2J_{PC} = 3$ Hz, CO). IR (Nujol, cm^{-1}): ν_{max} 1738 m, 1732 m, 1356 w, 1324 m, 1241 w, 1159 w, 1106 m, 1023 w, 1000 w, 930 m, 829 m, 815 m, 767 w, 744 m, 718 w, 701 w, 691 m, 571 w, 548 m, 528 m, 496 m, 458 w. IR (Fluorolube, cm^{-1}): ν_{max} 1489 m 1462 m, 1439 s, 1417 w, 1392 w, 1379 m, 1356 m, 1324 s. ESI+ MS: m/z 931 ($[M + H]^+$), 952 ($[M + Na]^+$), 968 ($[M + K]^+$). Anal. Calc. For $C_{46}H_{38}N_2Fe_2O_2P_2Pd \cdot \frac{1}{2}CH_2Cl_2$ (970.7): C 57.38, H 4.04, N 2.88%. Found: C 57.16, H 4.05, N 2.57%.

5.2.4. Příprava látky $[PdL^{NC}(1)Cl] (5)$

Do vysušené 25ml slzovité baňky byl navážen ligand $FcCONHPPH_2$ (81.2 mg, 0.2 mmol) a k němu byl přidán pevný komplex $[Pd(L^{NC})Cl]_2$ (54.4 mg, 0.1 mmol). Směs byla rozpuštěna v suchém CH_2Cl_2 (3.5 ml) za vzniku oranžového roztoku, který byl dále míchán 30 minut. Po ukončení míchání byl roztok odpařen do tuhého, oranžového oleje. Látka byla vykrytalizována difúzí hexanu do ethyl-acetátového roztoku komplexu. Malé, tmavě oranžové krystalky vznikly krátce po rozpuštění oleje v ethyl-acetátu. Větší krystaly vznikly až difúzí hexanu do tohoto roztoku. Celkem vzniklo 83.3 mg produktu (61%).

Charakterizace: 1H NMR (399.95 MHz, $CDCl_3$): δ 2.90 (d, $^4J_{PH} = 2.8$ Hz, 6 H, NMe_2), 4.01 (br d, $^4J_{PH} = 2.2$ Hz, 2 H, NCH_2), 4.09 (s, 5 H, C_5H_5), 4.35 (vt, $J' = 1.8$ Hz, 2 H, C_5H_4), 4.88 (br s, 2 H, C_5H_4), 6.40 (br t, $J = 7.2$ Hz, 1 H, C_6H_4), 6.49 (br t, $J = 7.0$ Hz, 1 H, C_6H_4), 6.83 (br t, $J = 7.2$ Hz, 1 H, C_6H_4), 6.95 (br dd, $J = 7.3$ Hz, 1.3 Hz, 1 H, C_6H_4), 7.40-7.51 (m, 6 H, PPh_2), 8.14-8.22 (m, 4 H, PPh_2), 9.61 (d, $^2J_{PH} = 14.9$ Hz, 1 H, NH). $^31P\{^1H\}$ NMR (161.90 MHz, $CDCl_3$): δ 60.5 (s). $^{13}C\{^1H\}$ NMR (100.58 MHz, $CDCl_3$): δ 50.88 (d, $^3J_{PC} = 2$ Hz, NMe_2), 69.39 (s, CH of C_5H_4), 69.85 (s, C_5H_5), 71.37 (s, CH of C_5H_4), 72.70 (br d, NCH_2), 75.31 (br s, C^{ipso} of C_5H_4), 122.62 (s, CH of C_6H_4), 124.37 (s, CH of C_6H_4), 125.51 (d, $J_{PC} = 6$ Hz, CH of C_6H_4), 128.31 (d, $J_{PC} = 12$ Hz, CH of PPh_2), 130.47 (br d, $^1J_{PC} = 59$ Hz, C^{ipso} of PPh_2), 131.46 (br s, CH^{para} of PPh_2), 134.41 (d, $J_{PC} = 15$ Hz, CH of PPh_2), 136.38 (d, $J_{PC} = 12$ Hz, CH of C_6H_4), 147.88 (s, C^{ipso} of C_6H_4), 148.75 (br s, C^{ipso} of C_6H_4), 171.4 (br s, CO). IR (Nujol, cm^{-1}): ν_{max} 3207 s, 3097 w, 3057 w, 3041 w, 1670 s, 1581 m, 1558 w, 1340 w, 1318 w, 1262 m, 1214 w, 1186 w, 1159 w, 1124 m, 1103 m, 1095 w, 1072 w, 1051 w, 1033 w, 1020 w, 998 w, 972 w, 918 m, 864 w, 852 m, 842 m, 821 m, 793 w, 766 m, 760 m, 646 w, 597 w, 585 w, 529 w, 505 w, 487 m, 460 w, 462 w. IR (Fluorolube, cm^{-1}):

ν_{\max} 2953 m, 2923 s, 2853 s, 2360 w, 2342 w, 1713 w, 1478 m, 1457 s, 1438 m, 1399 s, 1389 s. ESI+ MS: m/z 653 ($[M - Cl]^+$). Anal. Calc. for $C_{32}H_{32}FeN_2ClO_4$ (689.2): C 55.76, H 4.68, N 4.06%. Found: C 55.71, H 4.66, N 3.91%.

5.2.5. Příprava látky $[PdL^{NC}(1)]ClO_4$ (6)

Ve vysušené 25ml hruškovité baňce byla navážka $FcCONHPPH_2$ (80.6 mg, 0.2 mmol) rozpuštěna v suchém CH_2Cl_2 (5 ml). K roztoku byl přidán prekurzor $[Pd(L^{NC})Cl]_2$ (53.8 mg, 0.1 mmol) a oranžová reakční směs byla ponechána míchat. Po 30 minutách byl k oranžovému roztoku přidán $AgClO_4$ (40.3 mg, 0.2 mmol, spláchnuto 1 ml suchého CH_2Cl_2), baňka byla zakryta Alobalem a reakční směs byla míchána po dobu 18 hodin. Deset minut před koncem reakční doby bylo přidáno malé množství celitu. Směs byla přefiltrována přes PTFE filtr (0.45 μm) a tmavě oranžový filtrát byl odpařen do sucha. Produkt byl získán v podobě červených krystalů difúzí MTBE do ethyl-acetátového roztoku látky. Výtěžek reakce činil 88.3 mg (60%).

Charakterizace: 1H NMR (399.95 MHz, $CDCl_3$): δ 3.00 (d, $^4J_{PH} = 2.8$ Hz, 6 H, NMe_2), 4.12 (br d, $^4J_{PH} = 2.8$ Hz, 2 H, NCH_2), 4.18 (s, 5 H, C_5H_5), 4.62 (br vt, $J' = 1.7$ Hz, 2 H, C_5H_4), 5.23 (br vt, 2 H, C_5H_4), 6.67 (ddd, $J = 7.8$ Hz, 6.7 Hz, 1.2 Hz, 1 H, C_6H_4), 6.75 (td, $J = 7.4$ Hz, 1.7 Hz, 1 H, C_6H_4), 7.03 (td, $J = 7.3$ Hz, 1.2 Hz, 1 H, C_6H_4), 7.13 (dd, $J = 7.5$ Hz, 1.6 Hz, 1 H, C_6H_4), 7.53-7.67 (m, 6 H, PPh_2), 7.96-8.05 (m, 4 H, PPh_2), 9.30 (d, $^2J_{PH} = 2.3$ Hz, 1 H, NH). $^{31}P\{^1H\}$ NMR (161.90 MHz, $CDCl_3$): δ 81.2 (s). $^{13}C\{^1H\}$ NMR (100.58 MHz, $CDCl_3$): δ 50.29 (d, $^3J_{PC} = 2$ Hz, NMe_2), 68.78 (d, $^3J_{PC} = 5$ Hz, C^{ipso} of C_5H_4), 70.80 (d, $^3J_{PC} = 3$ Hz, NCH_2), 70.87 (s, C_5H_5), 70.98 (br s, CH of C_5H_4), 74.05 (br s, CH of C_5H_4), 123.58 (s, CH of C_6H_4), 125.67 (s, CH of C_6H_4), 126.82 (d, $J_{PC} = 5$ Hz, CH of C_6H_4), 127.11 (d, $^1J_{PC} = 58$ Hz, C^{ipso} of PPh_2), 129.53 (d, $J_{PC} = 12$ Hz, CH of PPh_2), 133.27 (d, $^4J_{PC} = 2$ Hz, CH^{para} of PPh_2), 133.94 (d, $J_{PC} = 15$ Hz, CH of PPh_2), 137.85 (d, $J_{PC} = 12$ Hz, CH of C_6H_4), 143.70 (d, $J_{PC} = 2$ Hz, C^{ipso} of C_6H_4), 148.72 (d, $J_{PC} = 2$ Hz, C^{ipso} of C_6H_4), 184.23 (d, $^2J_{PC} = 7$ Hz, CO). IR (Nujol, cm^{-1}): ν_{\max} 3235 m, 3048 w, 1676 m, 1568 s, 1289 m, 1185 w, 1148 m, 1109 s, 1062 m, 1050 m, 1031 w, 998 w, 928 m, 864 w, 820 m, 842 w, 831 w, 721 w, 690 m, 622 m, 591 w, 565 m, 534 m, 491 m. IR (Fluorolube, cm^{-1}): ν_{\max} 3435 m, 1637 m, 1552 m, 1473 w. ESI+ MS: m/z 653 ($[M - ClO_4]^+$). Anal. Calc. For $C_{32}H_{32}N_2ClFeO_5PPd$ (753.3): C 51.02, H 4.28, N 3.72%. Found: C 50.72, H 4.11, N 3.55%.

5.2.6. Příprava látky [PdL^{NC}(1-H)] (7)

Do vysušené 25ml hruškovité baňky byl navážen ligand FcCONHPPH₂ (82.8 mg, 0.2 mol). K ligandu byl přidán komplex [Pd(L^{NC})Cl]₂ (55.2 mg, 0.1 mmol) a směs byla rozpuštěna v 5 ml suchého CH₂Cl₂. Vznikl oranžový roztok, který byl míchán 30 minut a poté byl k němu přidán pevný *t*BuOK (45.0 mg, 0.4 mmol). Reakční směs se nechala míchat přes noc (16 hodin). Druhý den byla směs míchána ještě 10 minut s celitem a pak byla přefiltrována přes PTFE filtr (0.45 μm). Filtrát byl odpařen do sucha a vznikl oranžový odparek. Ten byl rozpuštěn v minimálním ethyl-acetátu vykrytalizován difúzí hexanu do tohoto roztoku. Vzniklo 52.1 mg tmavě oranžových krystalů (40%).

Charakterizace: ¹H NMR (399.95 MHz, CDCl₃): δ 2.93 (d, ⁴J_{PH} = 2.2 Hz, 6 H, NMe₂), 3.97 (d, ⁴J_{PH} = 1.8 Hz, 2 H, NCH₂), 4.09 (s, 5 H, C₅H₅), 4.25 (vt, *J*' = 1.8 Hz, 2 H, C₅H₄), 4.89 (vt, *J*' = 1.8 Hz, 2 H, C₅H₄), 6.74 (td, *J* = 7.3 Hz, 1.6 Hz, 1 H, C₆H₄), 6.89 (ddd, *J* = 7.6 Hz, 4.5 Hz, 1.2 Hz, 1 H, C₆H₄), 6.94 (td, *J* = 7.3 Hz, 1.3 Hz, 1 H, C₆H₄), 7.03 (dm, *J* = 7.3 Hz, 1 H, C₆H₄), 7.36-7.46 (m, 6 H, PPh₂), 7.81-7.88 (m, 4 H, PPh₂). ³¹P{¹H} NMR (161.90 MHz, CDCl₃): δ 79.9 (s). ¹³C{¹H} NMR (100.58 MHz, CDCl₃): δ 49.86 (d, ³J_{PC} = 2 Hz, NMe₂), 69.56 (s, C₅H₅), 69.94 (s, CH of C₅H₄), 70.90 (d, ³J_{PC} = 3 Hz, NCH₂), 71.05 (s, CH of C₅H₄), 78.42 (d, ³J_{PC} = 21 Hz, C^{ipso} of C₅H₄), 122.67 (s, CH of C₆H₄), 123.81 (s, CH of C₆H₄), 125.59 (d, *J*_{PC} = 4 Hz, CH of C₆H₄), 128.32 (d, *J*_{PC} = 11 Hz, CH of PPh₂), 130.45 (d, ⁴J_{PC} = 3 Hz, CH^{para} of PPh₂), 132.95 (d, *J*_{PC} = 13 Hz, CH of PPh₂), 135.05 (d, ¹J_{PC} = 61 Hz, C^{ipso} of PPh₂), 138.96 (d, *J*_{PC} = 9 Hz, CH of C₆H₄), 148.72 (d, *J*_{PC} = 2 Hz, C^{ipso} of C₆H₄), 149.54 (d, *J*_{PC} = 2 Hz, C^{ipso} of C₆H₄), 184.36 (s, CO). IR (Nujol, cm⁻¹): ν_{max} 3109 w, 3100 w, 3089 w, 3074 w, 3047 m, 2164 w, 1977 w, 1957 w, 1931 w, 1890 w, 1810 w, 1738 m, 1578 m, 1557 m, 1336 w, 1289 m, 1249 m, 1182 s, 1160 w, 1107 s, 1051 w, 1043 m, 1028 m, 1020 s, 998 m, 977 m, 931 s, 888w, 864 s, 850 m, 826 m, 807 m, 769 s, 750 m, 740 s, 713 m, 700 s, 694 s, 609 w, 598 w, 593 m, 566 s, 539 s, 497 s, 474 m, 451 m, 427 m. IR (Fluorolube, cm⁻¹): ν_{max} 1485 m, 1463 m, 1435 w, 1384 w, 1359 w. ESI+ MS: *m/z* 653 ([M + H]⁺). Anal, Calc. for C₃₂H₃₁N₂FeOPPd (652.8): C 58.87, H 4.79, N 4.29%. Found: C 58.75, H 4.75, N 4.15%.

5.2.7. Příprava látky [RhCp*Cl₂(1)] (8)

Do vysušené 25ml baňky byl navážen ligand FcCONHPPPh₂ (81.1 mg, 0.2 mmol). Do baňky byl přidán prekurzor [RhCp*Cl₂]₂ (60.8 mg, 0.1 mmol) a vše bylo rozpuštěno ve 4 ml suchého CH₂Cl₂. Reakční směs se ponechala míchat 50 minut. Červený roztok byl pak odpařen do sucha za vzniku červeného odparku. Krystalizace byla provedena převrstvením chloroformového roztoku dichlormethanem a hexanem. Bylo izolováno 112.8 mg červených krystalků (výtěžek 80%).

Charakterizace: ¹H NMR (399.95 MHz, CDCl₃): δ 1.44 (d, ⁴J_{PH} = 3.7 Hz, 15 H, Me of Cp*), 4.09 (s, 5 H, C₅H₅), 4.28 (vt, *J'* = 2.0 Hz, 2 H, C₅H₄), 4.73 (vt, *J'* = 2.0 Hz, 2 H, C₅H₄), 7.47-7.55 (m, 6 H, PPh₂), 7.74 (d, ³J_{PH} = 15.6 Hz, NH), 8.11-8.20 (m, 4 H, PPh₂). ³¹P{¹H} NMR (161.90 MHz, CDCl₃): δ 60.9 (d, ¹J_{RhP} = 148 Hz). ¹³C{¹H} NMR (100.58 MHz, CDCl₃): δ 8.79 (s, Me of Cp*), 69.18 (s, CH of C₅H₄), 69.91 (s, C₅H₅), 71.19 (s, CH of C₅H₄), 74.92 (d, ³J_{PC} = 5 Hz, C^{ipso} of C₅H₄), 99.27 (dd, ¹J_{RhC} = 7 Hz, ²J_{PC} = 3 Hz, C^{ipso} of Cp*), 128.00 (d, *J*_{PC} = 11 Hz, CH of C₆H₅), 129.06 (d, ¹J_{PC} = 46 Hz, C^{ipso} of C₆H₅), 131.61 (d, ⁴J_{PC} = 2 Hz, CH^{para} of C₆H₅), 133.79 (d, *J*_{PC} = 12 Hz, CH of C₆H₅), 171.15 (d, ²J_{PC} = 11 Hz, CO). IR (Nujol, cm⁻¹): ν_{max} 3331 w, 1727 w, 1676 m, 1255 m, 1153 w, 1121 m, 1100 m, 1021 m, 917 w, 833 m, 533 w, 515 m, 493 m. IR (Fluorolube, cm⁻¹): ν_{max} 3050 w, 2959 m, 2927 m, 2857 m, 1478 w, 1758 m, 1441 w, 1400 m, 1389 m, 1372 w. ESI+ MS: *m/z* 650 ([M - HCl - Cl]⁺), 686 ([M - Cl]⁺), 722 ([M + H]⁺). Anal. Calc. for C₃₃H₃₅NOCl₂FePRh·0.1CHCl₃ (734.2): C 54.15, H 4.82, N 1.91%. Found: C 54.04, H 4.77, N 1.87%.

5.2.8. Příprava látky [RhCp*Cl(1)]ClO₄ (9)

Ve vysušené 25ml baňce byl připraven roztok ligandu FcCONHPPPh₂ (80.5 mg, 0.2 mmol) a prekurzoru [RhCp*Cl₂]₂ (60.0 mg, 0.1 mmol) v 4 ml suchého CH₂Cl₂. K červenému roztoku byl po půl hodině míchání přidán AgClO₄ (39.8 mg, 0.2 mmol) a reakční směs byla dále míchána přes noc bez přístupu světla (ca 16 hodin). Ráno bylo k roztoku přidáno malé množství křemeliny. Směs byla míchána 10 minut, přefiltrována přes PTFE filtr (0.45 μm) a získaný červený filtrát byl odpařen do sucha. Odparek byl rozpuštěn v minimálním množství acetonu a difúzí hexanu do tohoto roztoku vznikly červené krystalky (81.5 mg, 53 %).

Charakterizace: ^1H NMR (399.95 MHz, CD_3CN): δ 1.62 (d, $^4J_{\text{PH}} = 4.0$ Hz, 15 H, Me of Cp^*), 2.23 (br s, 6 H, acetone), 4.26 (s, 5 H, C_5H_5), 4.83 (s, 2 H, CH^β of C_5H_4), 5.16 (d, $J' = 17.2$ Hz, 2 H, CH^α of C_5H_4), 7.42-7.50 (m, 2 H, PPh_2), 7.65-7.72 (m, 2 H, PPh_2), 7.73-7.84 (m, 6 H, PPh_2), 9.43 (s, 1 H, NH). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (161.90 MHz, CD_3CN): δ 88.1 (d, $^1J_{\text{RhP}} = 140$ Hz). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100.58 MHz, CD_3CN): δ 9.68 (s, Me of Cp^*), 69.56 (d, $^3J_{\text{PC}} = 5$ Hz, C^{ipso} of C_5H_4), 71.26 (s, CH^α of C_5H_4), 71.78 (s, C_5H_5), 72.28 (s, CH^α of C_5H_4), 75.76 (s, CH^β of C_5H_4), 105.18 (dd, $^1J_{\text{RhC}} = 7$ Hz, $^2J_{\text{PC}} = 2$ Hz, C^{ipso} of Cp^*), 127.43 (d, $^1J_{\text{PC}} = 56$ Hz, C^{ipso} of PPh_2), 130.91 (d, $J_{\text{PC}} = 12$ Hz, CH of PPh_2), 130.99 (d, $J_{\text{PC}} = 12$ Hz, CH of PPh_2), 132.92 (d, $J_{\text{PC}} = 12$ Hz, CH of PPh_2), 133.55 (d, $J_{\text{PC}} = 14$ Hz, CH of PPh_2), 134.73 (d, $^4J_{\text{PC}} = 3$ Hz, CH^{para} of PPh_2), 134.97 (d, $^4J_{\text{PC}} = 3$ Hz, CH^{para} of PPh_2), 187.96 (d, $^2J_{\text{PC}} = 10$ Hz, CO), signals of acetone not observed. IR (Nujol, cm^{-1}): ν_{max} 3200 w, 1728 w, 1698 w, 1558 s, 1290 m, 1106 s, 972 m, 925 w, 832 m, 624 m, 573 w, 529 m, 491 w. IR (Fluorolube, cm^{-1}): ν_{max} 3377 w, 2928 m, 2857 m, 1988 w, 1829 w, 1474 s, 1438 m, 1416 m, 1378 w, 1338 w. ESI+ MS: m/z 650 ($[\text{M} - \text{HCl} - \text{ClO}_4]^+$), 686 ($[\text{M} - \text{ClO}_4]^+$). Anal. Calc. for amorphous $\text{C}_{33}\text{H}_{35}\text{NO}_5\text{Cl}_2\text{FePRh}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (810.1): C 49.22, H 4.38, N 1.73%. Found: C 49.19, H 4.15, N 1.74%.

5.2.9. Příprava látky $[\text{RhCp}^*\text{Cl}(\text{1-H})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (10)

Ve 4 ml suchého CH_2Cl_2 byly rozpuštěn ligand FcCONHPPH_2 (80.3 mg, 0.2 mmol) a prekurzor $[\text{RhCp}^*\text{Cl}_2]_2$. Vznikl červený roztok, který byl míchán 30 minut. Poté byl do roztoku přidán $t\text{BuOK}$ (43.1 mg, 0.4 mmol) a vzniklá suspenze byla ponechána míchat 4 hodiny. Směs byla přefiltrována přes PTFE filtr (0.45 μm), oranžový filtrát byl odpařen a vykrytalizován difúzí hexanu do acetonového roztoku komplexu. Vznikly oranžovočervené krystalky (42.7 mg, 31 %).

Charakterizace: ^1H NMR (399.95 MHz, CDCl_3): δ 1.53 (d, $^4J_{\text{PH}} = 2.9$ Hz, 15 H, Me of Cp^*), 4.20 (s, 5 H, C_5H_5), 4.25 (tdd, $J' = 2.4$ Hz, 1.3 Hz, 0.3 Hz, 1 H, C_5H_4), 4.27 (td, $J' = 2.5$ Hz, 1.4 Hz, 1 H, C_5H_4), 4.88 (m, 1 H, C_5H_4), 5.00 (m, 1 H, C_5H_4), 7.29-7.40 (m, 5 H, PPh_2), 7.42-7.48 (m, 3 H, PPh_2), 7.79-7.88 (m, 2 H, PPh_2). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (161.90 MHz, CDCl_3): δ 92.6 (d, $^1J_{\text{RhP}} = 134$ Hz). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100.58 MHz, CDCl_3): δ 9.09 (d, $^3J_{\text{RhC}} = 1$ Hz, Me of Cp^*), 69.72 (s, C_5H_5), 69.86 (d, $J_{\text{PC}} = 7$ Hz, CH^β of C_5H_4), 70.71 (d, $J_{\text{PC}} = 2$ Hz, CH^α of C_5H_4), 71.31 (d, $^3J_{\text{PC}} = 1$ Hz, C^{ipso} of C_5H_4), 97.44 (dd, $^1J_{\text{RhC}} = 7$ Hz, $^2J_{\text{PC}} = 3$ Hz, C^{ipso} of Cp^*), 127.79 (d, $J_{\text{PC}} = 12$ Hz, CH of PPh_2), 128.10 (d, $J_{\text{PC}} = 10$ Hz, CH of PPh_2), 130.01

(d, $^4J_{PC} = 3$ Hz, CH^{para} of PPh_2), 130.35 (d, $^4J_{PC} = 3$ Hz, CH^{para} of PPh_2), 131.44 (d, $J_{PC} = 10$ Hz, CH of PPh_2), 132.76 (d, $J_{PC} = 11$ Hz, CH of PPh_2), 133.14 (dd, $^1J_{PC} = 69$ Hz, $^2J_{\text{RhC}} = 2$ Hz, C^{ipso} of PPh_2), 137.63 (dd, $^1J_{PC} = 53$ Hz, $^2J_{\text{RhC}} = 2$ Hz, C^{ipso} of PPh_2), 186.44 (s, CO). IR (Nujol, cm^{-1}): ν_{max} 3499 m, 3078 w, 1728 w, 1698 w, 1678 w, 1648 m, 1574 w, 1507 s, 1180 m, 1158 w, 1107 m, 1053 w, 1022 m, 1001 w, 972 w, 932 w, 823 s, 617 w, 571 m, 532 s, 482 m, 446 m. IR (Fluorolube, cm^{-1}): ν_{max} 2912 m, 1478 m, 1457 s, 1435 m. ESI+ MS: m/z 650 ($[\text{M} - \text{Cl}]^+$), 686 ($[\text{M} + \text{H}]^+$). Anal. Calc. for $\text{C}_{33}\text{H}_{34}\text{NOClFePRh}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (703.8): C 56.31, H 5.16, N 1.99%. Found: C 56.02, H 5.12, N 1.95%.

5.2.10. Příprava látky $[\text{Ru}(\text{MES})(1)\text{Cl}_2]$ (11)

Ve vysušené baňce byl připraven roztok ligandu FcCONHPPH_2 (81.7 mg, 0.2 mol) a prekurzoru $[\text{Ru}(\text{MES})\text{Cl}_2]_2$ (58.0 mg, 0.1 mmol) v 5 ml suchého CH_2Cl_2 . Tmavě oranžový roztok byl míchán 4 hodiny, pak byl odpařen do sucha a odparek byl vykrystalizován difúzí hexanu do ethyl-acetátového roztoku komplexu. Červené krystalky začaly vznikat již krátce po rozpuštění odparku v ethyl-acetátu, větší monokrystaly vznikly až později difúzí. Výtěžek reakce činil 66.7 mg krystalického produktu (48%).

Charakterizace: ^1NMR (399.95 MHz, CDCl_3): δ 1.89 (d, $J = 0.8$ Hz, 9 H, $\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3$), 4.06 (s, 5 H, C_5H_5), 4.27 (vt, $J' = 1.9$ Hz, 2 H, CH of C_5H_4), 4.70 (vt, $J' = 2.0$ Hz, 2 H, CH of C_5H_4), 4.84 (s, 3 H, $\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3$), 7.47-7.53 (m, 6 H, PPh_2), 7.56 (s, 1 H, NH), 8.11-8.19 (m, 4 H, PPh_2). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (161.901 MHz, CDCl_3): δ 60.3 (s). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100.58 MHz, CDCl_3): δ 18.51 (s, Me of MES), 69.12 (s, CH of C_5H_4), 69.85 (s, C_5H_5), 71.09 (s, CH of C_5H_4), 75.15 (d, $^3J_{PC} = 5$ Hz, C^{ipso} of C_5H_4), 87.18 (d, $J_{PC} = 4$ Hz, CH of MES), 102.07 (d, $J_{PC} = 3$ Hz, C^{ipso} of MES), 128.01 (d, $J_{PC} = 11$ Hz, CH of PPh_2), 131.24 (d, $^4J_{PC} = 2$ Hz, CH^{para} of PPh_2), 131.33 (d, $^1J_{PC} = 56$ Hz, C^{ipso} of PPh_2), 133.21 (d, $J_{PC} = 11$ Hz, CH of PPh_2), 170.94 (d, $^2J_{PC} = 11$ Hz, CO). IR (Nujol, cm^{-1}): 3514 w, 3446 w, 3322 w, 1671 s, 1574 w, 1544 w, 1532 w, 1406 s, 1258 m, 1187 w, 1129 m, 1105 m, 1098 m, 1003 w, 970 w, 919 m, 868 w, 838 m, 827 m, 805 w, 797 w, 757 w, 743 m, 696 m, 518 s, 485 m, 436 w. IR (Fluorolube, cm^{-1}): 3056 w, 2971 w, 2926 w, 1481 w, 1459 s, 1434 m, 1388 m, 1373 w. ESI+ MS: m/z 634 ($[\text{M} - \text{HCl} - \text{Cl}]^+$), 669 ($[\text{M} - \text{Cl}]^+$), 728 ($[\text{M} + \text{Na}]^+$). Anal. Calc. for $\text{C}_{32}\text{H}_{32}\text{NOCl}_2\text{FePRu}$ (705.4): C 54.48, H 4.57, N 1.99%. Found: C 54.62, H 4.81, N 1.83%.

5.2.11. Příprava látky [Ru(MES)(1)Cl]ClO₄ (12)

Prekurzor [Ru(MES)Cl₂]₂ (58.4 mg, 0.1 mmol) a ligand FcCONHPPH₂ (82.4 mg, 0.2 mmol) byly rozpuštěny v 5 ml suchého CH₂Cl₂. Vzniklý červený roztok se míchal 4 hodiny a poté byl přidán AgClO₄ (46.2 mg, 2.6 mmol). Reakční směs byla ponechána míchat další hodinu bez přístupu světla, přičemž 10 minut před uplynutím doby byla přidána křemelina. Směs byla přefiltrována přes PTFE filtr (0.45 μm) a odpařena do tmavě červeného odparku. Ten byl rozpuštěn ve 20 ml CH₂Cl₂ a látka vykrytalizovala difúzí hexanu do tohoto roztoku ve výtěžku 126.1 mg (75 %). Jednalo se o červené, větvené krystaly.

Charakterizace: ¹H NMR (399.95 MHz, CDCl₃): δ 2.04 (s, 9 H, C₆H₃Me₃), 4.25 (s, 5 H, C₅H₅), 4.57 (s, 1 H, C₅H₄), 4.62 (s, 1 H, C₅H₄), 5.02 (s, 1 H, C₅H₄), 5.09 (s, 3 H, C₆H₃Me₃), 5.47 (s, 1 H, C₅H₄), 7.18-7.24 (m, 3 H, PPh₂), 7.44-7.56 (m, 3 H, PPh₂), 7.58-7.64 (m, 2 H, PPh₂), 7.99-8.06 (m, 2 H, PPh₂), 9.42 (d, ²J_{PH} = 2.5 Hz, 1 H, NH). ³¹P{¹H} NMR (161.90 MHz, CDCl₃): δ 104.1 (s). ¹³C{¹H} NMR (100.58 MHz, CDCl₃): δ 18.68 (s, Me of MES), 68.41 (d, ³J_{PC} = 5 Hz, C^{ipso} of C₅H₄), 70.58 (s, CH of C₅H₄), 70.98 (s, CH of C₅H₄), 71.21 (s, C₅H₅), 73.61 (s, CH of C₅H₄), 74.16 (s, CH of C₅H₄), 83.39 (d, ²J_{PC} = 4 Hz, CH of MES), 108.14 (d, ²J_{PC} = 2 Hz, C^{ipso} of MES), 124.73 (d, ¹J_{PC} = 65 Hz, C^{ipso} of PPh₂), 128.99 (d, J_{PC} = 13 Hz, CH of PPh₂), 129.25 (d, J_{PC} = 11 Hz, CH of PPh₂), 131.76 (d, J_{PC} = 12 Hz, CH of PPh₂), 132.75 (d, ⁴J_{PC} = 3 Hz, CH^{para} of PPh₂), 132.86 (d, ⁴J_{PC} = 2 Hz, CH of PPh₂), 134.27 (d, J_{PC} = 13 Hz, CH of PPh₂), 134.33 (d, ¹J_{PC} = 55 Hz, C^{ipso} of PPh₂), 186.90 (d, ²J_{PC} = 9 Hz, CO). IR (Nujol, cm⁻¹): ν 3188 m, 1554 s, 1291 m, 1188 w, 1154 m, 1105 s, 1073 s, 1034 m, 1000 w, 926 w, 841 m, 831 m, 782 w, 749 m, 692 m, 577 w, 528 m, 490 m, 441 w. IR (Fluorolube, cm⁻¹): ν 3178 m, 2926 m, 2858 w, 1478 s, 1436 m, 1417 m, 1374 m. ESI+ MS: m/z 670 ([M - ClO₄]⁺). Anal. Calc. for C₃₂H₃₂NO₅Cl₂FePRu·CH₂Cl₂ (854.3): C 46.39, H 4.01, N 1.46%. Found: C 46.27, H 3.84, N 1.48%.

5.2.12. Příprava látky [Ru(MES)(1-H)Cl] (13)

Ve vysušené 25ml baňce byl ligand FcCONHPPH₂ (81.6 mg, 0.2 mmol) rozpuštěn společně s prekurzorem [Ru(mes)Cl₂]₂ (57.7 mg, 0.1 mmol) v 5 ml suchého CH₂Cl₂. Červený roztok byl míchán 4.5 hodiny, pak byl přidán *t*BuOK (44.3 mg, 0.4 mmol) a reakční směs se dále míchala do druhého dne (18 hodin). Hnědá suspenze byla přefiltrována přes PTFE filtr (0.45 μm) a hnědý filtrát byl odpařen do hnědého, pevného odparku. Filtrací na krátkém

sloupci křemeliny v CH₂Cl₂ byl získán oranžový roztok, přičemž ve sloupci zůstala černá nečistota. Po odpaření je produkt oranžová pevná látka. Výtěžek reakce činil 78.7 mg (60 %). Krystaly komplexu lze ve velmi malém výtěžku získat krystalizací difúzí hexanu do ethylacetátového roztoku.

Charakterizace: ¹NMR (399.95 MHz, CDCl₃): δ 2.00 (s, 9 H, C₆H₃Me₃), 4.17 (s, 5 H, C₅H₅), 4.24 (m, 2 H, CH^β of C₅H₄), 4.89 (s, 3 H, C₆H₃Me₃), 4.92 (vtd, *J'* = 1.2 Hz, 1 H, CH^α of C₅H₄), 4.98 (vtd, *J'* = 1.2 Hz, 1 H, CH^α of C₅H₄), 7.27-7.31 (m, 2 H, PPh₂), 7.35-7.40 (m, 3 H, PPh₂), 7.45-7.49 (m, 3 H, PPh₂), 7.88-7.93 (m, 2 H, PPh₂). ³¹P{¹H} NMR (161.901 MHz, CDCl₃): δ 103.9 (s). ¹³C{¹H} NMR (100.58 MHz, CDCl₃): δ 18.63 (s, CH₃ of MES), 69.58 (s, CH of C₅H₅), 69.75 (d, *J* = 2 Hz, CH of C₅H₄), 70.90 (m, CH of C₅H₄), 82.34 (d, *J*_{PC} = 4 Hz, CH of MES), 104.41 (d, *J*_{PC} = 2 Hz, C^{ipso} of MES), 127.85 (d, *J*_{PC} = 11 Hz, CH of PPh₂), 128.08 (d, *J*_{PC} = 10 Hz, CH of PPh₂), 130.01 (d, ⁴*J*_{PC} = 2 Hz, CH^{para} of PPh₂), 130.24 (d, ⁴*J*_{PC} = 3 Hz, CH^{para} of PPh₂), 131.56 (d, *J*_{PC} = 10 Hz, CH of PPh₂), 132.06 (d, ¹*J*_{PC} = 69 Hz, C^{ipso} of PPh₂), 132.98 (d, *J*_{PC} = 10 Hz, CH of PPh₂), 141.37 (d, ¹*J*_{PC} = 54 Hz, C^{ipso} of PPh₂), 186.83 (s, CO). Signal of C^{ipso} of C₅H₄ not observed. IR (Nujol, cm⁻¹): 3070 w, 1574 w, 1527 w, 1498 m, 1329 s, 1301 w, 1201 w, 1177 m, 1153 w, 1127 w, 1107m, 1100 w, 1034 m, 1015 w, 967 w, 931 w, 882 w, 868 w, 832 s, 821 m, 765 w, 741 m, 691 m, 601 w, 590 w, 579 w, 532 m, 508 m, 495 w, 485 w, 472 m, 447 w, 427 w. IR (Fluorolube, cm⁻¹): 3447 w, 3050 w, 2928 w, 2859 w, 1457 m, 1434 m, 1379 m. ESI+ MS: *m/z* 561 ([M + Na]⁺), 578 ([M + K]⁺). ESI- MS: *m/z* 536 [M - H]⁻. Anal. Calc. for C₃₂H₃₁NOCIFePRu·0.1CH₂Cl₂ (677.4): C 56.91, H 4.64, N 2.07%. Found: C 56.68, H 4.58, N 2.00%.

6. Použité zkratky

- acac – acetylacetonátový aniont
- COD – cyklookta-1,5-dien
- Cp – cyklopentadienidový anion
- Cp* – pentamethylcyklopentadienidový anion
- *p*-CYM – *para*-cymen, 4-*isopropyl*toluen
- EDC – 1-ethyl-3-[3-(dimethylamino)propyl]karbodiimid
- Et – ethyl
- Fc – ferrocenyl
- fc – ferrocen-1,1'-diyl
- HOBT – 1-hydroxybenzotriazol
- HdPf – kyselina 1'-(difenylfosfino)ferrocen-1-karboxylová
- *i*Pr – isopropyl
- L^{NC} – 2-[(dimethylamino- κ N)methyl]fenyl- κ C¹
- Me – methyl
- MES – mesitylen, 1,3,5-trimethylbenzen
- NBD - norbornadien
- NMR – nukleární magnetická rezonance
- OTf – triflourmethylosulfonát (triflát), CF₃SO₃
- Ph – fenyl
- R – uhlovodíkový zbytek
- *t*Bu – *tert*-butyl
- THF – tetrahydrofuran
- THT – tetrahydrothiofen

7. Použitá literatura

1. P. Braunstein, C. Frison, X. Morise, R. D. Adams, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 13, 2205-2214.
2. N. Oberbeckmann-Winter, P. Braunstein, R. Welter, *Organometallics*, **2005**, 24, 3149-3157.
3. P. Braunstein, C. Frison, N. Oberbeckmann-Winter, X. Morise, M. Abdelatif, M. Bénard, M.-M. Rohmer, R. Welter., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 6120-6125.
4. P. Braunstein, C. Frison, X. Morise, *C. R. Chimie* 5, **2002**, 131-135.
5. P. Braunstein, C. Frison, X. Morise, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, 39 (16), 2867-2870.
6. H. L. Milton, M. V. Wheatley, A. M. Z. Slawin, J. D. Woolins, *Polyhedron*, **2004**, 23, 3211-3220.
7. H. L. Milton, M. V. Wheatley, A. M. Z. Slawin, J. D. Woolins, *Polyhedron*, **2004**, 23, 2575-2585.
8. P. Bhattacharyya, T. Q. Ly, A. M. Z. Slawin, J. D. Woolins, *Polyhedron*, **2001**, 20, 1803-1808.
9. P. Braunstein, B. T. Heaton, C. Jacob, L. Manzi, X. Morise, *Dalton Trans.*, **2003**, 7, 1396-1401.
10. M. Agostinho, V. Rosa, T. Avilés, R. Welter, P. Braunstein, *Dalton Trans.*, **2009**, 5, 814-822.
11. W. Keim, A. Behr, B. Gruber, B. Hoffmann, F. H. Kowaldt, U. Kürschner, B. Limbäcker, F. B. Sestig, *Organometallics*, **1986**, 5, 2356-2359.
12. N. G. Jones, M. L. H. Green, I. Vei, A. Cowley, X. Morise, P. Braunstein, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, 7, 1487-1493.
13. X. Morise, M. L. H. Green, P. Braunstein, L. H. Rees, I. C. Vei, *New J. Chem.*, **2003**, 27, 32-38.
14. H. Goita, Y. Nieto, M. D. Villacampa, C. Kasper, A. Laguna, M. C. Gimeno, *Organometallics*, **2013**, 32, 6069-6078.
15. P. Štěpnička, M. Verníček, J. Schulz, I. Císařová, *J Organomet Chem*, **2017**, 755, 41-46.
16. J. Podlaha, P. Štěpnička, J. Ludvík, I. Císařová, *Organometallics*, **1996**, 15, 543-550.
17. P. Štěpnička, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2005**, 3787-3803.

18. P. Štěpnička, B. Schneiderová, J. Schulz, I. Císařová, *Organometallics*, **2013**, 32, 5754-5765.
19. M. Navrátil, *Příprava N-fosfinoferrocenového amidu*, Univerzita Karlova v Praze, Česká republika, **2016**.
20. G. D. Fuller, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **1976**, 5 (4), 851.
21. R. M. Silverstein, F. X. Webster, D. J. Kiemle, *Spectrometric Identification of Organic Compounds, 7th edition*, John Wiley & Sons, **2005**.
22. L. Phillips, F. Separovic, M. J. Aroney, *New J. Chem.*, **2003**, 27, 381-386.
23. G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.*, **2008**, A64, 112.
24. G. M. Sheldrick, *SHELXL97, Program for Crystal Structure Refinement from Diffraction Data*, University of Göttingen, Německo, **2008**.
25. A. L. Speck, *Acta Cryst.*, **2009**, D65, 148-155.