

Univerzita Karlova v Praze
Přírodovědecká fakulta

Studijní program: Chemie
Studijní obor: Chemie v přírodních vědách



Ondřej Bárta

Příprava bicyklického fosfitu s ferrocenovým substituentem

Synthesis of a ferrocenyl-substituted bicyclic phosphite

Bakalářská práce

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

Praha, 2014

Prohlášení

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

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

V Praze, 30. května 2014

Poděkování

Na tomto místě bych chtěl v první řadě poděkovat svému školiteli prof. RNDr. Petru Štěpničkoví, Ph.D. za jeho vstřícný a trpělivý přístup a nepřeborné množství neocenitelných rad a postřehů, na jejichž základě mohl tento text vůbec vzniknout, a také za naměření NMR a některých hmotnostních spekter. Dále děkuji RNDr. Jiřímu Schulzovi, Ph.D. za to, že mě provedl úskalími laboratorní praxe během mých prvních měsíců v laboratoři, a také za naměření některých NMR spekter. Velký dík patří rovněž RNDr. Ivaně Císařové, CSc. za měření dat rentgenostrukturní analýzy. V neposlední řadě bych rád poděkoval celému kolektivu laboratoře za přátelskou atmosféru, cenné rady a slova povzbuzení v okamžicích nezdaru.

Tato práce by samozřejmě nemohla vzniknout bez neutuchající podpory mé rodiny a nejbližších přátel, kteří vždy projeví pochopení a důvěru, za což jim náleží dík největší.

Obsah

Shrnutí	5
Abstract	6
1. Úvod.....	7
1.1 Cíle bakalářské práce	16
2. Výsledky a diskuse	17
2.1 Syntéza a charakterizace fosfitu 3 a jeho komplexu.....	17
2.2 Spektra nukleární magnetické rezonance	20
2.3 Hmotnostní spektrometrie	23
2.4 Infračervená spektroskopie.....	23
2.5 Rentgenová strukturní analýza	24
3. Závěr	33
4. Experimentální část.....	34
4.1 Obecná část.....	34
4.1.1 Použité chemikálie	34
4.1.2 Popis analytických metod	34
4.2 Syntetická část	37
4.2.1 Příprava { <i>N</i> -[tris(hydroxymethyl)methyl]karbamoyl}ferrocenu (2)	37
4.2.2 Příprava { <i>N</i> -(2,6,7-trioxa-1-fosfabicyklo[2.2.2]okt-4-yl)karbamoyl}ferrocenu (3)	37
4.2.3 Izolace 2-ferrocenyl-4,4-bis(chlormethyl)-4,5-dihydro-1,3-oxazolu (4).....	38
4.2.4 Příprava komplexu <i>cis</i> -[W(CO) ₄ (3-κP) ₂] (5).....	39
5. Seznam použitých zkratk	40
6. Použitá literatura	41

Shrnutí

Název práce: Příprava bicyklického fosfitu s ferrocenovým substituentem

Autor: Ondřej Bárta

Instituce: Přírodovědecká fakulta University Karlovy v Praze, katedra anorganické chemie

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

Reakcí $\{N\text{-[tris(hydroxymethyl)methyl]karbamoyl}\}$ ferrocenu (**2**) s chloridem fosforitým v přítomnosti dusíkatých bází se podařilo připravit doposud neznámý ligand typu bicyklického fosfitu, $\{N\text{-}(2,6,7\text{-trioxa-1-fosfabicyklo[2.2.2]okt-4-yl)karbamoyl}\}$ ferrocen (**3**). Reakční podmínky byly optimalizovány volbou vhodného rozpouštědla, reakční teploty a báze za účelem dosažení co nejlepšího výtěžku, ale také co nejsnazší izolace čistého produktu z reakční směsi. Podařilo se také izolovat vedlejší produkt reakce 2-ferrocenyl-4,4-bis(chlormethyl)-4,5-dihydro-1,3-oxazol (**4**), který rovněž nebyl doposud popsán. Z ligandu **3** byl dále připraven komplex $cis\text{-[W(CO)}_4(\mathbf{3}\text{-}\kappa P)_2]$ (**5**). Tyto nově připravené látky byly charakterizovány spektroskopickými metodami NMR, MS a IR a provedením elementární analýzy. Struktura všech sloučenin byla navíc stanovena i v pevné fázi pomocí difrakce rentgenového záření na jejich monokrystalech. Všechny látky krystalizují v jednodílné soustavě, přičemž molekuly jsou uspořádány především prostřednictvím vodíkových vazeb, které dávají vzniknout jednorozměrným řetězcům u látek **3** a $4 \times \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$, resp. složité trojrozměrné struktury v případě solvatovaného komplexu $5 \times \text{Me}_2\text{CO} \times \text{H}_2\text{O}$.

Klíčová slova: fosfity; ferrocenové ligandy; komplexy; struktura

Abstract

Title: Synthesis of a ferrocenyl-substituted bicyclic phosphite

Author: Ondřej Bárta

Institution: Faculty of Science, Charles University in Prague, Department of Inorganic Chemistry

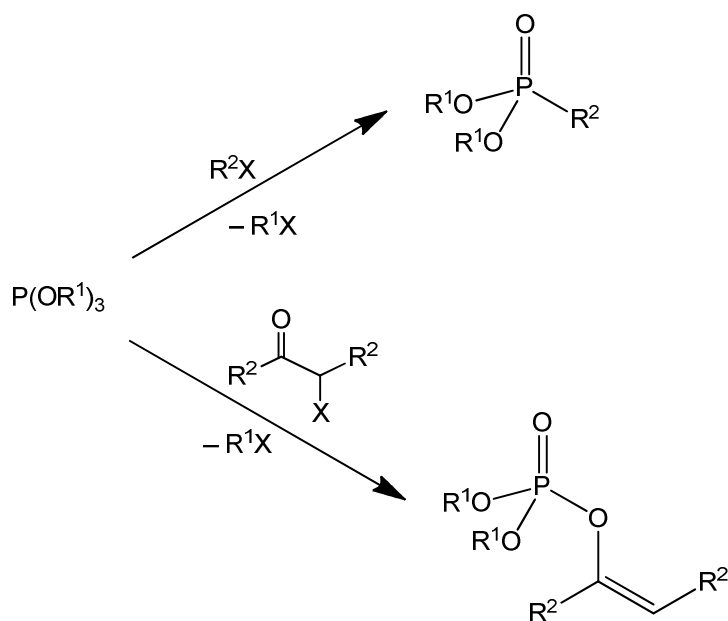
Supervisor: prof. RNDr. Petr Štěpnička, Ph.D.

This thesis describes the synthesis of a novel bicyclic phosphite ester, {*N*-(2,6,7-trioxa-1-phosphabicyclo[2.2.2]oct-4-yl)carbamoyl}ferrocene (**3**). This compound was obtained by the reaction of phosphorus trichloride with the appropriate tris(hydroxymethyl)methyl-amide in the presence of triethylamine or pyridine. The reaction conditions were optimized by varying the solvent, reaction temperature and the base to achieve the highest possible yield of the product and to enable its easy and effective chromatographic purification. A new compound, 2-ferrocenyl-4,4-bis(chloromethyl)-4,5-dihydro-1,3-oxazol (**4**), was isolated as the by-product of this reaction. Compound **3** was further used to prepare the carbonyl complex *cis*-[W(CO)₄(**3**-κP)₂] (**5**). All the newly prepared compounds were characterized by NMR spectroscopy, mass spectrometry, infrared spectroscopy and by elemental analysis, and their molecular structures were determined by X-ray diffraction analysis. Hydrogen bonds are cooperating to form one-dimensional chains in the crystals of phosphite **3** and solvate **4** × ½ H₂O or complicated three-dimensional assemblies in the case of solvate **5** × Me₂CO × H₂O.

Keywords: phosphites; ferrocene ligands; complexes; structure elucidation

1. Úvod

Fosfity (angl. phosphites nebo phosphite esters) jsou organické sloučeniny fosforu, které odpovídají racionálnímu vzorci $P(OR)_3$, kde R značí libovolný uhlovodíkový či obecně organický zbytek. Formálně se jedná o estery kyseliny fosforité H_3PO_3 . Běžnou metodou přípravy fosfitů je reakce chloridu fosforitého s alkoholy, příp. fenoly v přítomnosti báze, obvykle terciárního aminu, která váže reakcí vznikající chlorovodík. Fosfity jsou méně náchylné ke vzdušné oxidaci než analogické fosfiny, podléhají však hydrolytickému příp. alkoholytickému rozkladu, přičemž rychlost hydrolýzy je nižší u fosfitů s objemnými substituenty.¹ Typickými reakcemi fosfitů jsou Arbuzovova reakce s alkyhalogenidy za vzniku dialkyl-alkylfosfonátů² a Perkowova reakce s α -halogenketony a α -halogenaldehydy za vzniku dialkyl-vinylfosfátů^{2b,3} (schema 1.1).



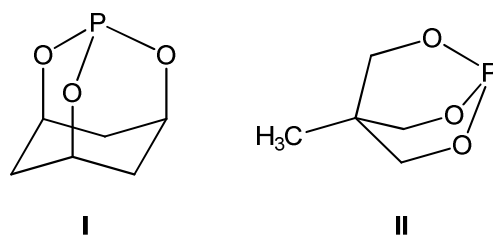
Schema 1.1: Arbuzovova a Perkowova reakce (X = halogen).

Volný elektronový pár atomu fosforu propůjčuje fosfitům charakter Lewisovské báze. Fosfity proto našly široké uplatnění jako ligandy v koordinační chemii a zejména v homogenní katalýze.¹ Komplexy s fosfity jsou známé u většiny přechodných kovů. Na základě Pearsonovy teorie tvrdých a měkkých kyselin a zásad (HSAB teorie)⁴ lze fosfity řadit mezi měkké ligandy, jsou však nepatrně tvrdšími bázemi ve srovnání s odpovídajícími fosfiny. Lze tedy očekávat, že mezi typické koordinační sloučeniny fosfitů budou patřit

komplexy s měkkými kyselinami, např. dvojmocným palladiem a platinou nebo jednomocným zlatem.

Tři atomy kyslíku v $P(OR)_3$ však odčerpávají elektronovou hustotu z atomu fosforu, proto jsou fosfity horšími σ donory než analogické fosfiny. Naopak, energeticky nízkoležící neobsazené orbitály lokalizované převážně na atomu fosforu jsou příznivé pro zpětnou π donaci a fosfity jsou tudíž silnými π akceptory, lepšími než alkyl- a arylfosfiny, přičemž příspěvek zpětné π donace z centrálního atomu k vazbě kov-ligand může být významnější než příspěvek σ donace z atomu fosforu.¹ Fosfity proto stabilizují komplexy především s elektronově bohatými centrálními atomy, které mají tendenci zbavovat se své elektronové hustoty prostřednictvím zpětné π donace. Běžně mohou tvořit homoleptické komplexy, avšak praktický význam mají zejména komplexy smíšené. Samostatnou třídou jsou potom polydentární ligandy, v nichž je fosfitová jednotka kombinována s dalšími donorovými skupinami. Elektronové a sterické vlastnosti fosfitů lze, podobně jako u fosfinů, účinně ladit volbou vhodných substituentů.

Ačkoliv byly trialkyl- a triarylfosfity známy a studovány již koncem 19. století, první sloučenina, o níž lze hovořit jako o fosfitu ryze cyklickém, tj. látka, ve které by došlo prostřednictvím vazeb P–O k uzavření kruhů, byla poprvé připravena až roku 1952. Stetter a Steinacker v rámci své práce zabývající se syntézou látek se strukturou urotropinu připravili tricyklický 1-phospha-2,8,9-trioxaadamantan (**I**)⁵ (**obrázek 1.1**).



Obrázek 1.1: Strukturální vzorce 1-phospha-2,8,9-trioxaadamantanu (**I**) a 4-methyl-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyklo[2.2.2]oktanu (**II**).

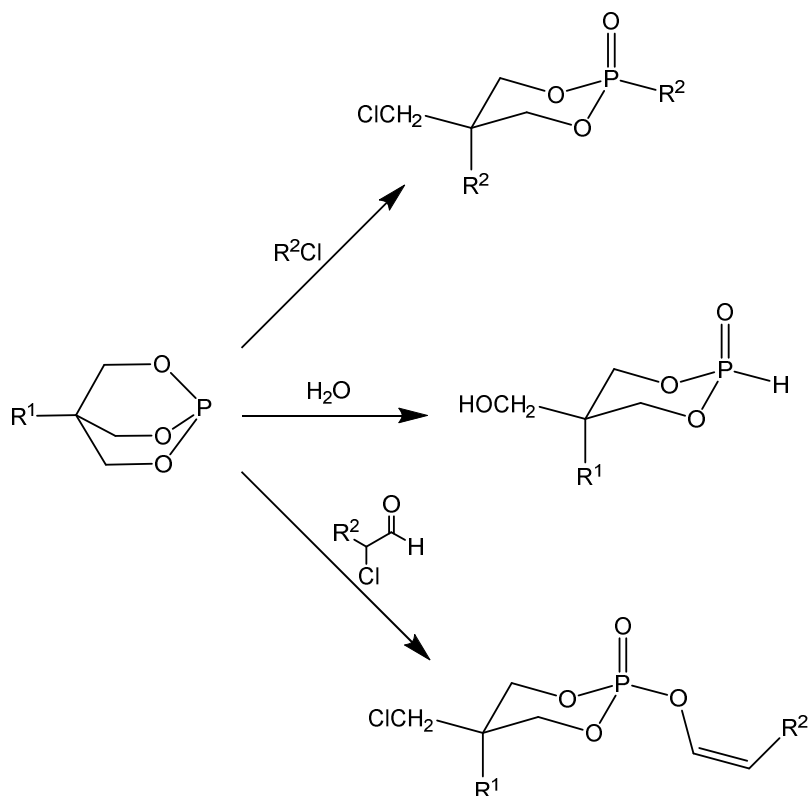
Přípravu prvního bicyklického fosfitu typu $RC(CH_2O)_3P$, tj. v pozici 4 substituovaného 2,6,7-trioxa-1-fosfabicyklo[2.2.2]oktanu, publikovali roku 1960 Verkade s Reynoldsem.⁶ Ve svém experimentu ponechali reagovat chlorid fosforitý se stechiometrickým množstvím 2-hydroxymethyl-2-methyl-1,3-propandiolu za podmínek vysokého zředění v tetrahydrofuranu jako rozpouštědla a za přítomnosti pyridinu jako báze, přičemž získali 4-methyl-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyklo[2.2.2]oktan (**II**) (**obrázek 1.1**) ve 40% výtěžku.

Nezávisle na práci Verkadeho publikovali roku 1962 svoji práci také Neunhoeffer a Maiwald, kteří pro přípravu bicyklického fosfitu, ve kterém jako substituent R vystupoval ethyl, zvolili velice podobné podmínky jako Verkade, jako bázi však použili triethylamin.⁷ Tato práce tak potvrdila závěry původní práce Verkadeho. V obou případech autoři popsali také oxidace připravených bicyklických fosfitů poskytujících příslušné bicyklické fosfáty $RC(CH_2O)_3P=O$ a thiofosfáty $RC(CH_2O)_3P=S$, přičemž oba týmy opět zvolily podobný postup. Fosfát byl získán reakcí fosfitu se stechiometrickým množstvím peroxidu vodíku v prostředí absolutního ethanolu a následným ochlazením reakční směsi za vyloučení produktu. Thiofosfát byl připraven zahřátím směsi fosfitu a práškové síry na teplotu 140 °C bez rozpouštědla.^{6,7}

Roku 1962 publikovali své výsledky také Wadsworth a Emmons.⁸ Ve své práci se zaměřili nejen na optimalizaci již dříve popsaných metod přípravy, ale také na vlastnosti a chování bicyklických fosfitů v reakcích, které byly již tehdy dobře popsány a charakteristické pro trialkylfosfity (viz výše). Na základě svých experimentů navrhli dvě metody přípravy bicyklických fosfitů, které minimalizovaly možnost vzniku vedlejších produktů, přičemž ani jedna z metod nevyžadovala použití rozpouštědla ani báze. První způsob byl modifikací dříve publikovaných postupů a spočíval v přidání chloridu fosforitého k tris(hydroxymethyl)alkanu ve stechiometrickém poměru při 0 °C a následném zahřívání reakční směsi na teplotu 50-60 °C. Vznikající chlorovodík byl přitom odstraňován proudem dusíku a produkt následně z reakční směsi získán destilací. Jako druhou metodu navrhli transesterifikaci trialkylfosfitu tris(hydroxymethyl)alkanem, reakční směs přitom byla zahřívána na takovou teplotu, aby vznikající alkohol oddestilovával jen velmi pomalu, protože rychlost odstraňování alkoholu z reakční směsi ovlivňuje tvorbu vedlejších produktů v průběhu reakce. Z tohoto důvodu je pro reakci nejvýhodnější použití trialkylfosfitů s krátkými alkylovými řetězci, zejména trimethyl- nebo triethylfosfitu, protože rychlost destilace příslušných níže vroucích alkoholů lze dobře řídit.⁸

Fosfity typu $RC(CH_2O)_3P$ jsou oproti předpokladům značně stabilní vůči vzdušné oxidaci, jsou však hygroskopické a vystaveny vlhkosti snadno hydrolyzují.^{6,8} Stejně jako trialkylfosfity reagují i bicyklické fosfity s alkyhalogenidy ve smyslu Arbuzovovy reakce, která v tomto případě probíhá stereospecificky. Po ataku methylenové skupiny chloridovým iontem dochází k otevření jednoho kruhu, zbývající šestičlenný kruh zaujímá po určité době vaničkovou konformaci, která je pozůstatkem původní bicyklické struktury, ale vzhledem ke sterickému bránění dojde nakonec k jejímu překlopení na konformaci židličkovou a vzniká tak výhradně *cis* konformer.⁸ Podobně jako jejich trialkyl analoga podléhají bicyklické fosfity i Perkowově reakci s α -halogenkarbonylovými sloučeninami (**schema 1.2**).⁸ K otevření

jednoho z cyklů dochází také reakcí s chlorem. Ukázalo se však, že vlivem bicyklické struktury odolávají sloučeniny tohoto typu lépe nukleofilnímu ataku na methylenové skupině než necyklická analoga, a proto je pro uskutečnění Arbuzovovy resp. Perkowovy reakce potřeba energičtějších podmínek.⁸ Reakcí s kovovým selenem v přítomnosti selenidu sodného dochází ke vzniku $RC(CH_2O)_3P=Se$.⁹

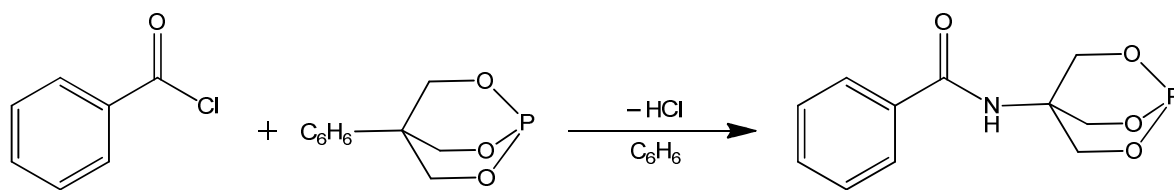


Schema 1.2: Typické reakce bicyklických fosfitů typu $RC(CH_2O)_3P$ (shora dolů Arbuzovova reakce, částečná hydrolyzá a Perkowova reakce).

Bicyklická struktura molekul $RC(CH_2O)_3P$, symetrická dle trojčetné osy symetrie, se patřičně projevuje ve spektrech nukleární magnetické rezonance. V ^{31}P NMR spektru lze očekávat signál v oblasti 90 až 100 ppm. Tento signál je ve spektrech bez protonového dekaplingu štěpen přes tři vazby šesti methylenovými vodíky na septet, přičemž krajní dva signály nemusí být příliš intenzivní a mohou se ztrácet v šumu. Interakční konstanta tohoto štěpení je přibližně 2 Hz.¹⁰ Spektra 1H NMR jsou zcela v souladu se spektry fosforovými. Signál kyslíkem odstíněných methylenových vodíků lze v závislosti od substituentů najít v oblasti 3 až 5 ppm a signál je štěpen přes tři vazby vzdáleným fosforem na dublet s odpovídající interakční konstantou asi 2 Hz. Právě povaha štěpení v protonovém spektru je potvrzením symetrické bicyklické struktury. Pokud by měla bicyklická jednotka nižší

symetrii, nebyly by methylenové vodíky ekvivalentní a bylo by pozorováno složitější štěpení.¹¹

Ačkoliv jsou bicycklické fosfity typu $RC(CH_2O)_3P$ nepochybně zajímavou skupinou organofosforitých sloučenin, škála substituentů R dosud není příliš pestrá. Naprostá většina výzkumu v této oblasti zahrnovala případy, kde R byl ethyl nebo methyl. Sloučeniny s jinými uhlovodíkovými zbytky byly sice připraveny, ale jednalo se spíše jen o jednotlivé případy. Známý jsou také sloučeniny, kde jako R vystupuje aminoskupina nebo nitroskupina. Bylo však popsáno pouze minimum sloučenin, kdy je tato bicycklická jednotka vázána amidovou vazbou. Tyto sloučeniny však nebyly připraveny reakcí triolu s chloridem fosforitým, ale acylační reakcí aminu $H_2NC(CH_2O)_3P$ s chloridem příslušné kyseliny, a sice kyseliny benzoové nebo kyselin ftalových (**schema 1.3**).¹² Naproti tomu lze za poměrně významnou považovat sloučeninu $HOCH_2C(CH_2O)_3P$, od níž lze formálně odvodit rozličné ethery, ale především estery, ať už fosfity a fosfáty, nebo estery čistě organických kyselin.



Schema 1.3: Příprava jedné ze sloučenin, v níž je strukturální jednotka $C(CH_2O)_3P$ vázána amidovou vazbou.^{12a}

Bicycklické fosfity mají předpoklady být dobrými ligandy. Sterické a elektronické vlastnosti jsou dány především samotnou strukturou jednotky $-C(CH_2O)_3P$, která je takřka bez pnutí a s poměrně vysokým dipólovým momentem.¹¹ Bicycklické fosfity jsou silnými π akceptory, silnějšími než trifenylfosfit nebo jiné trialkylfosfity. Zároveň se vyznačují malým vrcholovým (Tolmanovým) úhlem. Pro 4-methyl-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyklo[2.2.2]oktan je to např. 101° , což je méně než pro většinu trialkylfosfitů a výrazně méně než u většiny fosfinů.¹³ Bicycklické fosfity lze tudíž řadit ke stericky méně náročným ligandům. Většina studovaných komplexů obsahuje bicycklické fosfity s pouze krátkými uhlovodíkovými substituenty. V následujících odstavcích budou bicycklické fosfity označovány symbolem L.

Postupně byla publikována řada prací, které se zabývaly přípravou koordinačních sloučenin bicycklických fosfitů. Byl také pozorován vznik aduktů s Lewisovskými kyselinami typu boranů a jejich derivátů, z nichž některé se vyznačovaly překvapivě vysokým bodem

tání. Pokud byl však k boranovému aduktu přidán terciární amin, došlo k vytěsnění fosfitu aminem.¹⁴

Jako měkké ligandy mají bicyklické fosfity předpoklady ke koordinaci těžkých přechodných kovů, což je navíc podpořeno jejich silnou π akceptorní povahou. Připraveny byly čtvercově planární komplexy dvojmocného palladia a platiny se dvěma koordinovanými fosfity typu $[MCl_2L_2]$. V obou případech byly získány izomery *cis* i *trans*.¹⁵ Znám je také komplex chloridozlatný, který krystalizuje ve formě dimeru s můstkujícími atomy chloru, typu $[AuClL_2]_2$.¹¹ Až čtyři bicyklické fosfity jsou schopny koordinovat měďné, stříbrné i zlatné ionty. Vznikají tak komplexní kationty s dusičnanovými nebo chloristanovými anionty. Toto chování demonstruje sterickou nenáročnost bicyklických fosfitů jako ligandů například ve srovnání s trifenyfosfinem, který v případě dusičnanů je schopen obsadit pouze dvě místa v první koordinační sféře měďného kationtu.¹¹ S halogenidy měďnými vznikají komplexy s různou stechiometrií v závislosti na poměru reaktantů. Připraveny byly komplexy s jedním, dvěma i třemi koordinovanými ligandy vyznačující se typickou tetramerní kubanovou resp. dimerní čtvercovou strukturou s můstkujícími atomy halogenu.¹⁶

Další rozsáhlou skupinu studovaných koordinačních sloučenin tvoří komplexy, které lze (v některých případech čistě formálně) odvodit od karbonylů kovů šesté až desáté skupiny periodického systému a sloučeniny organokovové. Stabilitu těchto komplexů pak lze vysvětlovat splněním osmnáctielektronového pravidla, v případě bicyklických fosfitů v kombinaci s π akceptorní povahou těchto ligandů. Přípravu komplexů odvozených od karbonylů kovů lze provést dvěma hlavními způsoby. Prvním je ozáření reakční směsi fosfitu a karbonylu v žádaném stechiometrickém poměru ultrafialovým zářením. Druhým je zahřívání reakční směsi fosfitu s karbonylem, nebo vhodným prekurzorem se snadno odstupujícím ligandem. Bicyklickým fosfitem může být substituován jeden nebo několik karbonylů. Bicyklické fosfity jsou často součástí smíšených komplexů, obvykle společně s fosfiny, aminy nebo cykloalkadieny. V případě, že centrálním atomem není neutrální atom kovu, ale jeho ion, bývají náboj kompenzujícími ligandy nejčastěji halogenidy, karbanionty nebo cykloalkadienyly, případně se jedná o iontové komplexy s nekoordinujícími anionty typu chloristanu, dusičnanu nebo tetrafluoroboritanu.

Typickými zástupci komplexů bicyklických fosfitů s kovy šesté skupiny jsou komplexy získané z hexakarbonylů chromu, molybdenu a wolframu. Substituovat lze v tomto případě jeden až tři karbonyly při zachování oktaedrického uspořádání.^{17,18} U komplexů typu $[M(CO)_4L_2]$ byly získány izomery *cis* i *trans*, u typu $[M(CO)_3L_3]$ výhradně *fac* izomery.

Mono- a disubstituované karbonyly jsou na vzduchu stabilní několik dní až týdnů, v roztoku většinou pouze několik hodin. Trisubstituované komplexy jsou obecně stabilní méně.¹⁹

Klasickými příklady komplexů s manganem jsou $[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{LX}]$, $[\text{Mn}(\text{CO})_3\text{L}_2\text{X}]$ a $[(\text{cyklodienyl})\text{Mn}(\text{CO})_2\text{L}]$, kde X je halogenid, karbanion nebo hydrid, v nichž má mangan formální oxidační číslo 1+.^{17,20,21} Analogické komplexy byly připraveny také pro rhenium.²¹

Přímou reakcí pentakarbonylů železa, ruthenia a osmia s bicyklickými fosfity byly připraveny monosubstituované komplexy vzorce $[\text{M}(\text{CO})_4\text{L}]$, v případě železa také komplex disubstituovaný, $[\text{Fe}(\text{CO})_3\text{L}_2]$.¹⁸ Disubstituované komplexy všech těchto kovů lze připravit reakcí s prekurzorem obsahujícím dobře odstupující π koordinovaný ligand.²² Reakcí s čerstvě vyredukovaným železem byl získán dokonce homoleptický komplex $[\text{FeL}_5]$, strukturální analog pentakarbonylu železa.²³ Dalšími typickými koordinačními sloučeninami s centrálními atomy železa a ruthenia jsou karbonylové komplexy s cykloalkadienem a jedním nebo dvěma bicyklickými fosfity.²¹ Dvojmocné železo a ruthenium se vyznačuje zejména tvorbou komplexů typu $[(\text{cyklodienyl})\text{Fe}(\text{CO})\text{LX}]^{24a}$ a $[(\text{cyklodienyl})\text{RuL}_2\text{X}]^{24b}$ nebo $[(\text{kruh})\text{RuLX}_2]^{24c}$, kde X je halogenid a (kruh) označuje η^6 -koordinovaný benzenový kruh aromatických sloučenin. V případě, že je koordinován objemnější cykloalkadienyl, není často v koordinační sféře přítomen druhý náboj kompenzující ligand (halogenid) a vznikají iontové komplexy, obvykle s tetrafluoroboritanem jako aniontem.¹⁷

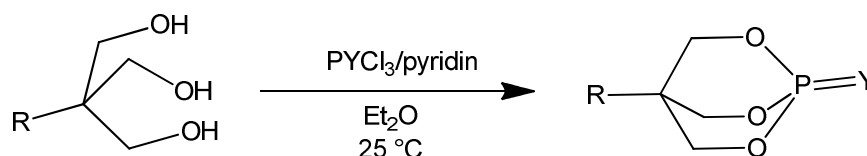
Pro trojmocný kobalt je v případě bicyklických fosfitů typický komplex $[\text{CpCoLX}_2]$, kde X je obvykle halogenid.^{17,25} V případě jednomocného kobaltu byl popsán zajímavý komplexní kation $[\text{CoL}_5]^+$, který opět dokládá sterickou nenáročnost L.²⁶ Analogické iontové komplexy jsou známy také u rhodia a iridia.²⁷ Kombinace sterické nenáročnosti ligandu a vysoké stabilizace ligandovým polem u nízkospinové konfigurace d^6 se projevuje v komplexu trojmocného kobaltu $[\text{CoL}_6](\text{ClO}_4)_3$.^{26b} U rhodia byly studovány zejména komplexy typu $[\text{CpRh}(\text{CO})\text{L}]^{28a}$, $[\text{CpRhL}_2]^{28a}$ a $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})\text{L}]^{28b}$ z nichž některé byly testovány jako potenciální katalyzátory v hydroformylačních reakcích.²⁹

Z komplexů kovů desáté skupiny stojí mimo výše uvedených za zmínku zejména ty, které lze získat přímou reakcí L s tetrakarbonylem niklu, přičemž je možné stechiometricky substituovat jeden až čtyři karbonyly.¹⁸ V případě dvojmocného niklu, palladia i platiny byly dokonce připraveny ionty $[\text{ML}_5]^{2+}$.²⁷ U niklu v oxidačním stavu 2+ zase může do první koordinační sféry vstoupit až šest molekul L.^{26b}

Uplatnění našly bicyklické fosfity především v podobě svých komplexů (zejména rhodia a palladia), které lze využít jako katalyzátory. Mezi reakce, které tyto komplexy katalyzují,

patří například hydrogenace nebo hydroformylace.³⁰ Průmyslově se bicycklé fosfity využívají také při výrobě polymerů, v nichž plní roli stabilizátorů a zpomalovačů hoření.³¹

Symetrická struktura bicycklých fosfitů je zachována také u bicycklých fosfátů. První sloučeninu typu $RC(CH_2O)_3P=O$ připravili již roku 1926 Zetzsche a Zurbrügg,³² když se jim podařilo přímým způsobem připravit $O_2NC(CH_2O)_3P=O$. Ve své syntéze smíchali při $-10\text{ }^\circ\text{C}$ nitroisobutylglycerol se stechiometrickým množstvím chloridu fosforýlu v pyridinu a reakci nechali probíhat při laboratorní teplotě přes noc. Po přidání vody okyselené kyselinou sírovou došlo k vyloučení krystalické látky, která byla rekrystalizována za vzniku bílých prismatických krystalů. Tuto metodu mírně upravil ve své práci Chang, který připravil sérii sloučenin, kde R byl alkyl nebo fenyl (**schema 1.4**).⁹



Schema 1.4: Příprava bicycklých fosfitů, fosfátů a thiofosfátů dle Changa (Y = volný elektronový pár, O nebo S).⁹

Jak již bylo uvedeno výše, lze bicycklé fosfáty získat kromě reakce tris(hydroxymethyl)alkanu s chloridem fosforýlu také oxidací bicycklých fosfitů peroxidem vodíku, benzoylperoxidem, peroxyoctovou kyselinou nebo také ozonem. Působením těchto oxidačních činidel lze dosáhnout takřka kvantitativních výtěžků.^{6,7,8}

Fosforový signál fosfátů $RC(CH_2O)_3P=O$ lze v ^{31}P NMR spektrech očekávat v oblasti okolo -10 ppm . Jeho štěpení je opět určeno symetrickou bicycklou strukturou a lze tudíž pozorovat štěpení fosforového signálu šesti ekvivalentními methylenovými vodíky na septet s interakční konstantou $^3J_{\text{PH}}$ přibližně 7 Hz. Methylenové vodíky poskytují v ^1H NMR spektru signál mezi 4-5 ppm, který je opět štěpen atomem fosforu na dublet.¹⁰

Bicycklé fosfáty našly pouze omezené použití. Za zmínku stojí možnost jejich využití jako zpomalovačů hoření a stabilizátorů v polymerních materiálech typu epoxidových pryskyřic nebo polyamidů.³³ Bicycklé fosfáty jsou vysoce jedovaté.^{34a} Jejich jedovatost je vysvětlována tím, že v živých organismech plní roli antagonistů γ -aminomáselné kyseliny (GABA), hlavního inhibičního neurotransmiteru v centrálním nervovém systému.^{34b}

Poslední významnou skupinu výše diskutovaných, strukturně podobných, sloučenin tvoří thiofosfáty typu $RC(CH_2O)_3P=S$. K bicycklým thiofosfátům vedou obecně dvě syntetické

cesty. První z nich je reakce tris(hydroxymethyl)alkanu s chloridem thiofosforilylu v přítomnosti báze, viz např. Chang (**schema 1.4**),⁹ druhou cestou pak sulfidace bicyklických fosfitů. Tu lze provést přímou reakcí se sírou za teploty asi 140 °C bez přítomnosti rozpouštědla,^{6,7} případně v prostředí vysokovroucích rozpouštědel, nebo reakcí fosfitu s merkaptanem v přítomnosti látek generujících volné radikály.⁸

Z pohledu NMR charakteristik nevykazují bicyklické thiofosfáty žádné výrazné odlišnosti od analogických fosfitů nebo fosfátů. Signál fosforu lze najít v oblasti 50-60 ppm a je štěpen methylenovými vodíky na septet s interakční konstantou asi 6 Hz. V ¹H NMR spektru lze zase pozorovat fosforem na dublet štěpený signál methylenových vodíků s chemickým posunem 4-5 ppm.¹⁰

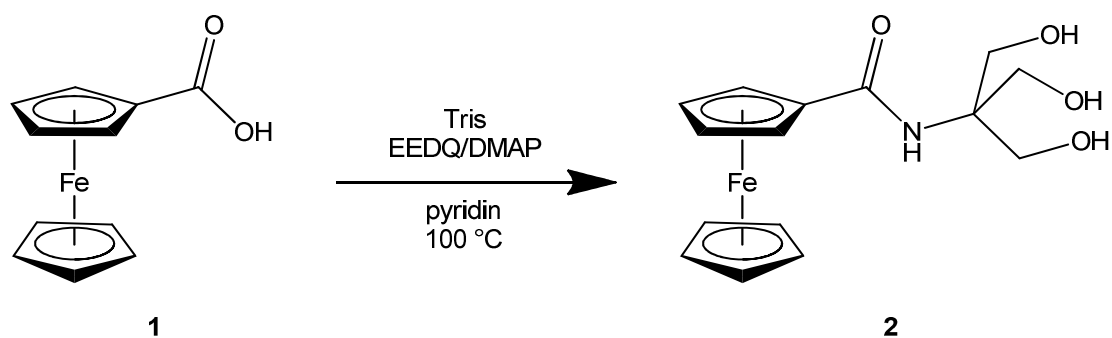
1.1 Cíle bakalářské práce

Cílem předkládané práce bylo využít nedávno popsaného $\{N\text{-[tris(hydroxymethyl)methyl]karbamoyl}\}$ ferrocenu (**2**)³⁵ k přípravě dosud neznámého redoxně aktivního ligandu $\{N\text{-}(2,6,7\text{-trioxa-1-fosfabicyklo[2.2.2]okt-4-yl})\text{karbamoyl}\}$ ferrocenu (**3**) a studovat jeho koordinační vlastnosti v komplexech, které jsou typické pro tuto třídu sloučenin. Navazujícím cílem bylo charakterizovat připravené sloučeniny pomocí metod NMR spektroskopie, hmotnostní spektrometrie, IR spektroskopie, elementární analýzy a rentgenové strukturní analýzy. Příprava zamýšlené sloučeniny je přínosná zejména z toho důvodu, že rozšiřuje třídu sloučenin s 2,6,7-trioxa-1-fosfabicyklo[2.2.2]okt-4-ylovou jednotkou v oblasti, v jejímž rámci nebyla publikována takřka žádná práce. Jedná se totiž o jednu z velice mála sloučenin, v nichž je zmíněná strukturní jednotka vázána prostřednictvím amidové vazby.

2. Výsledky a diskuse

2.1 Syntéza a charakterizace fosfitu 3 a jeho komplexu

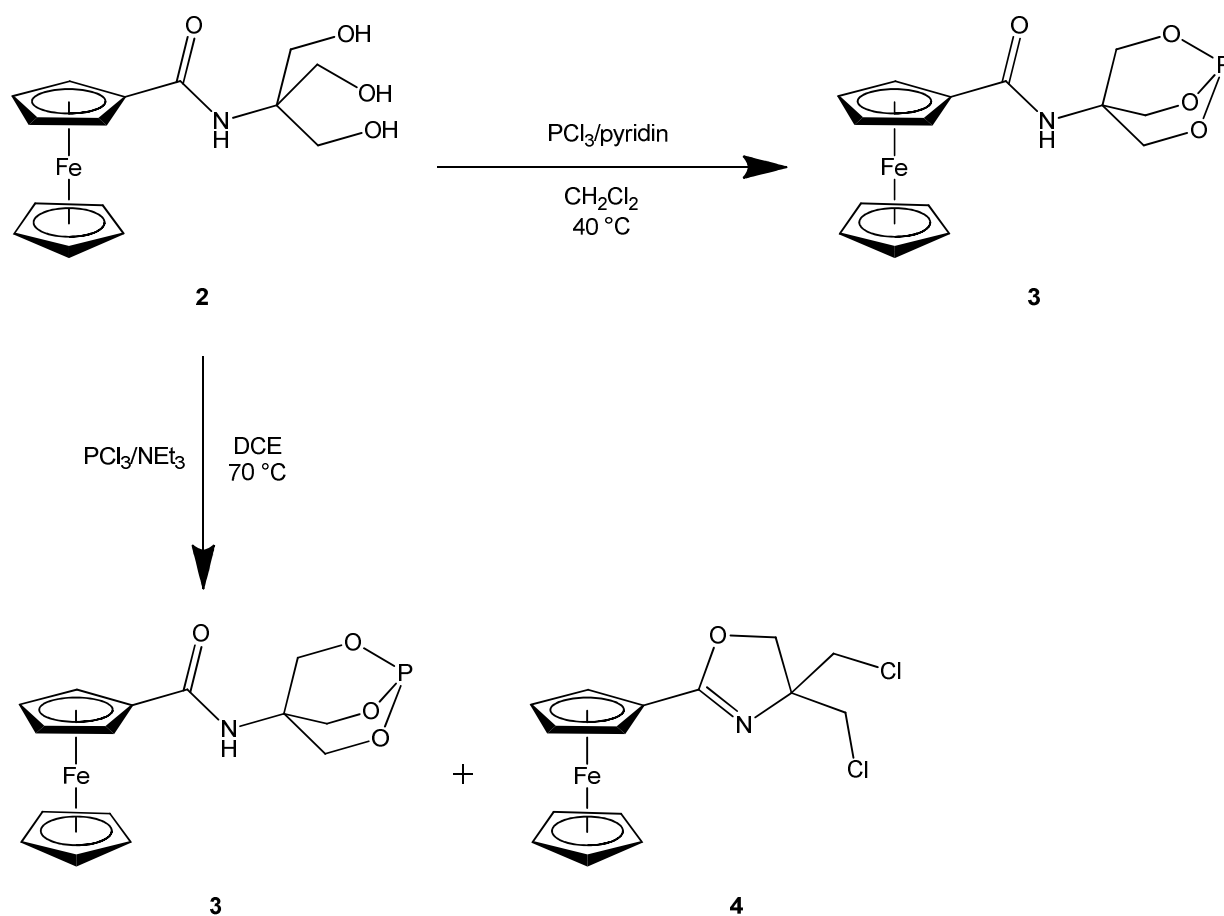
Výchozí látkou pro přípravu cílového bicyckického fosfitu **3** byl $\{N$ -[tris(hydroxymethyl)methyl]karbamoyl}ferrocen (**2**),³⁵ který byl připraven postupem popsáným dříve v literatuře.³⁶ V přímé amidační reakci reagovala ferrocenkarboxylová kyselina (**1**) s nadbytkem tris(hydroxymethyl)methylaminu v přítomnosti N -ethoxykarbonyl-2-ethoxy-1,2-dihydrochinolinu (EEDQ) v roli kyselinu aktivujícího činidla a 4-(dimethylamino)pyridinu (DMAP) jako katalyzátoru. Rozpouštědlem byl pyridin (**schema 2.1.1**). EEDQ byl pro aktivaci kyseliny volen zejména proto, že reakcí kyseliny a EEDQ vzniká *in situ* smíšený anhydrid, který ihned po svém vzniku reaguje přednostně s příslušným aminem za vzniku požadovaného amidu a tento mechanismus ve velké míře zabraňuje vzniku nežádoucích vedlejších produktů, kterými jsou v tomto konkrétním případě především estery tris(hydroxymethyl)methylaminu.³⁷ Tímto postupem připravený amid **2** byl dále izolován chromatografií na koloně silikagelu a rekrystalizován z ethylacetátu za horka. Takto byl získán amid v podobě solvátu $2 \times \frac{1}{3} \text{AcOEt}$ v dobrém výtěžku 62 % jako oranžovočervená krystalická látka. Struktura a čistota amidu byla potvrzena porovnáním změřených ^1H NMR spekter s údaji publikovanými v literatuře.³⁵



Schema 2.1.1: Příprava amidu **2** (Tris = tris(hydroxymethyl)methylamin, DMAP = 4-(dimethylamino)pyridin, EEDQ = N -ethoxykarbonyl-2-ethoxy-1,2-dihydrochinolin).

Bicyckický fosfit **3** byl připraven modifikovaným obecným postupem publikovaným dříve v literatuře.¹⁶ Amid **2** reagoval se stechiometrickým množstvím chloridu fosforitého v prostředí pyridinu (**schema 2.1.2**). Chromatografie surového produktu na sloupci silikagelu poskytla čistý fosfit **3** ve výtěžku 42 % v podobě žlutooranžové pevné látky. Připravený fosfit

byl charakterizován pomocí ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ a $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spektroskopie a hmotnostní spektrometrie; prvkové složení bylo ověřeno prostřednictvím elementární analýzy.



Schema 2.1.2: Příprava fosfitu **3** (DCE = 1,2-dichlorethan).

V rámci optimalizace postupu přípravy fosfitu **3** byl posuzován vliv rozpouštědla, báze a reakční teploty na výtěžek a čistotu produktu. Volena byla výhradně chlorovaná rozpouštědla. Chloroform a dichlormethan byly používány pro experimenty při teplotě $50\text{ }^\circ\text{C}$, resp. $40\text{ }^\circ\text{C}$. Použití chloroformu jako rozpouštědla vedlo k výsledkům srovnatelným s výsledky dosaženými v dichlormethanu (se stejnou bází). Pro experimenty při teplotě $70\text{ }^\circ\text{C}$ byl jako rozpouštědlo použit 1,2-dichlorethan a výsledky těchto experimentů jsou diskutovány v dalším textu.

Jako báze byly testovány triethylamin a pyridin. V případě, že byl jako báze v reakční směsi použit suchý triethylamin, byl pozorován vznik 4,4-bis(chlormethyl)-2-ferrocenyloxazolinu (**4**) jako vedlejšího produktu (**schema 2.1.2**), který se v použitých chromatografických soustavách z kolony vymýval spolu s žádaným bicyklickým fosfitem,

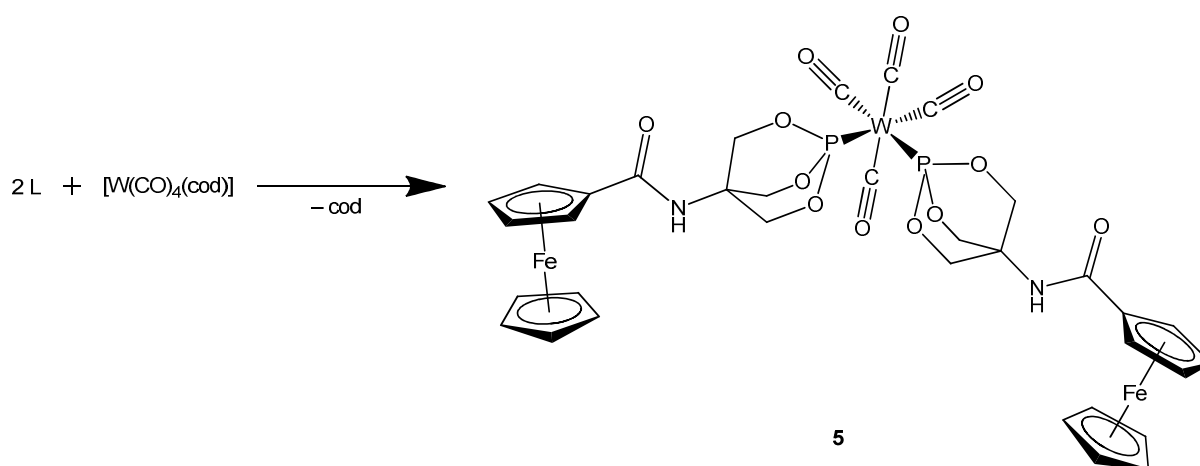
a chromatograficky tedy nebylo možné obě látky oddělit. K oddělení obou látek nakonec vedla krystalizace z vroucí směsi ethylacetátu a hexanu (1:1), přičemž z této směsi krystalizoval přednostně fosfit ve formě hnědooranžových jehlic, zatímco oxazolin setrval rozpuštěný v matečném roztoku, případně se vyloučil v podobě jemné sraženiny. Oxazolin byl po separaci od fosfitu rekrystalizován z horkého heptanu, čímž byly získány drobné žluté jehlicovité krystaly. Na základě sady provedených experimentů bylo zjištěno, že podíl oxazolinu ve směsi roste s rostoucí teplotou, při níž je reakce prováděna. Při teplotě 40 °C byl poměr fosfit:oxazolin přibližně 10:1 a při teplotě 50 °C přibližně 4:1, zatímco při teplotě 70 °C činil tento poměr již ca. 2:3.

Pokud byl jako báze použit pyridin, nebyl při reakčních teplotách 40 °C a 50 °C vznik oxazolinu pozorován vůbec a fosfit tak bylo možné získat v analytické čistotě pouhým chromatografickým čištěním popsaným výše. Jestliže byla reakční směs zahřívána na teplotu 70 °C přes noc za přítomnosti pyridinu jako báze, došlo k celkové degradaci a hlavním „produktem“ byla černohnědá olejovitá látka špatně rozpustná v chlorovaných rozpouštědlech. Tato látka byla extrahována do dichlormethanu působením ultrazvuku a získaný extrakt červenooranžové barvy byl po odpaření rozpouštědla zpracován chromatograficky na sloupci silikagelu v soustavě dichlormethan-methanol 10:1. Jímaný první vytékající pás oranžové barvy byl charakterizován pomocí ^1H NMR spektroskopie, která prokázala přítomnost fosfitu i oxazolinu v této frakci. Reakce při 70 °C za přítomnosti pyridinu byla opakována, přičemž byl vizuálně kontrolován průběh reakce. První známky degradace reakční směsi (tmavnutí) byly pozorovány již po 2.5 hodinách od přidání chloridu fosforitého do reakční směsi. Reakce byla ukončena po 6 hodinách, kdy již byly projevy degradace značné. Po odpaření rozpouštědla byla surová směs čištěna chromatografií na koloně silikagelu, mobilní fází byla směs dichlormethan-methanol 10:1. V prvním jímaném pásu oranžové barvy byla pomocí ^1H NMR spektroskopie opět potvrzena přítomnost fosfitu i oxazolinu.

Lze usuzovat, že mechanismus vzniku oxazolinu za diskutovaných reakčních podmínek bude obdobný jako u analogických reakcí běžně užívaných k přípravě v pozici 2 substituovaných oxazolinů, kdy v bazickém prostředí reaguje příslušný 2-hydroxyethylamid s vhodným chloračným činidlem.³⁸ Účinkem chloridu fosforitého dochází k chloraci hydroxymethylového ramena či ramen výchozího amidu **2**. Na methylenovém uhlíku je tak lokalizován parciální kladný náboj. Nukleofilním atakem volného elektronového páru atomu kyslíku poté dochází k uzavření oxazolinového kruhu a následné eliminaci chlorovodíku. K tomuto průběhu reakce přispívá také přítomnost báze v reakční směsi, která neutralizuje

vznikající chlorovodík. Ze získaných dat však nelze rozhodnout, zda k chloraci zbývajících hydroxymethylových ramen dochází před nebo až po uzavření oxazolinového kruhu. Oxazolin **4** byl charakterizován pomocí ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ a $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spektroskopie, IR spektroskopie a hmotnostní spektrometrie, a jeho prvkové složení bylo opět ověřeno prostřednictvím elementární analýzy.

Koordinační vlastnosti fosfitu **3** byly následně studovány na komplexu wolframu *cis*- $[\text{W}(\text{CO})_4(\mathbf{3}\text{-}\kappa\text{P})_2]$ (**5**), který byl připraven substitucí 1,5-cyklooktadienu (cod) v prekurzoru $[\text{W}(\text{CO})_4(\text{cod})]$ (**schema 2.1.3**). Struktura komplexu **5** byla potvrzena ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ a $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spektroskopii, IR spektroskopii a hmotnostní spektrometrií, prvkové složení bylo určeno prostřednictvím elementární analýzy.



Schema 2.1.3: Příprava komplexu **5** ($L = \mathbf{3}$, cod = 1,5-cyklooktadien)

2.2 Spektra nukleární magnetické rezonance

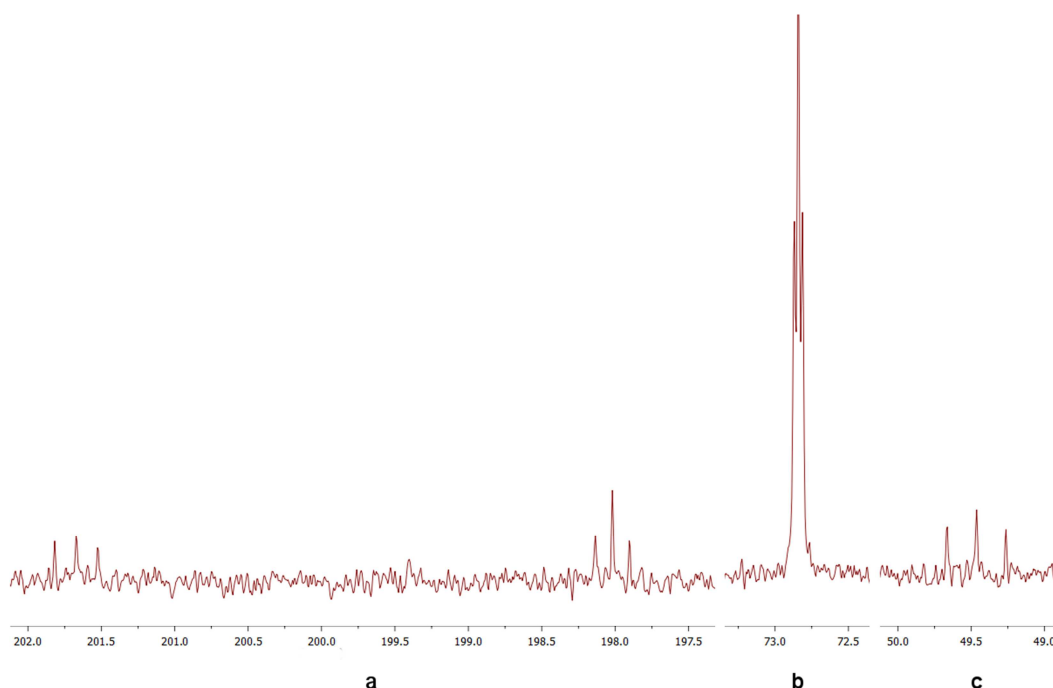
NMR spektroskopie byla užívána jako hlavní metoda pro určení struktury a čistoty všech připravovaných látek. Signály ve ^1H NMR spektru amidu **2** byly ve shodě s daty uváděnými v literatuře³⁵ a nebudou dále diskutovány. V ^1H NMR spektrech látek **3-5** lze pozorovat trojici signálů typickou pro ferrocen substituovaný pouze na jednom cyklopentadienylovém kruhu. Nesubstituovaný kruh, na němž jsou všechna vodíková jádra chemicky ekvivalentní, se projevuje ostrým singletem. Protony substituovaného cyklopentadienylového kruhu tvoří spinový systém AA'BB' a ve spektru lze proto pozorovat dvojici zdánlivých tripletů. Ve spektru fosfitu **3** je kromě signálů ferrocenového skeletu přítomen signál amidového vodíku, který se projevuje jako širší singlet s vysokým chemickým posunem, a dále signál tří chemicky ekvivalentních methylenových skupin. Tento signál je posunut k nižšímu poli

vlivem odstínění těchto skupin elektronegativními atomy kyslíku a je štěpen na dublet atomem fosforu. Charakter spektra je tedy stejný jako u analogických sloučenin.¹⁰

Vzhledem k nízké rozpustnosti komplexu **5** bylo nutno měřit jeho protonová spektra v deuterovaném acetonu a spektra nekoordinovaného fosfitu **3** a jeho komplexu **5** tak lze porovnávat pouze orientačně. Amidový vodík lze ve spektru komplexu **5** pozorovat při δ_{H} 7 ppm. Zajímavé je štěpení methylenových vodíků, které s dvěma jádry fosforu tvoří spinový systém XAA'X'.³⁹ Vlivem této interakce lze ve spektru pozorovat zdánlivý triplet. Ve spektru oxazolinu **4** se opět objevuje trojice signálů typická pro monosubstituovaný ferrocen, avšak signál příslušející dvěma vzdálenějším protonům substituovaného cyklopentadienylového kruhu zároveň splývá se signálem methylenové skupiny oxazolinového kruhu. Lze tedy pozorovat zdánlivý triplet, který je poněkud nesymetrický, s prostřední větví o vyšší intenzitě, než je obvyklé pro substituovaný cyklopentadienylový kruh. V oblasti chemického posunu δ_{H} 3.75 ppm se nacházejí signály vodíků chlormethylových ramen. Vodíky na jednom rameni nejsou chemicky ekvivalentní (jsou diastereotopní) a vzájemně štěpí své signály na dublet. Výsledkem je dvojice dubletů spinového systému AB s interakčními konstantami $^2J_{\text{HH}} = 11.4$ Hz.

Také ve spektrech ^{13}C NMR s protonovým dekaplingem je pro sloučeniny **3** až **5** patrný charakteristický motiv čtyř signálů příslušejících monosubstituovanému ferrocenovému skeletu. V oblasti chemického posunu okolo δ_{C} 70 ppm lze pozorovat jeden signál uhlíků nesubstituovaného kruhu a dvojici signálů uhlíků skupin CH substituovaného kruhu. Kvartérní uhlík v poloze *ipso* poskytuje u látek **3** a **5** signál v oblasti δ_{C} 75 ppm, u oxazolinu **4** je tento signál poměrně netypicky posunut mírně k vyššímu poli (δ_{C} 69.9 ppm). V oblasti kolem δ_{C} 170 ppm se ve spektrech látek **3** a **5** nachází signál karbonylového uhlíku a v případě látky **4** signál uhlíku C=N oxazolinového kruhu (δ_{C} 169.3 ppm). Ve spektru oxazolinu **4** lze kromě výše uvedených pozorovat ještě signály uhlíků C_{ipso} (δ_{C} 75.1 ppm) a CH_2 (δ_{C} 71.9 ppm) v oxazolinovém kruhu a CH_2 skupin chlormethylových ramen (δ_{C} 48.3 ppm). Jedná se o singlety a jejich chemické posuny nabývají očekávaných hodnot vzhledem k chemickému okolí těchto jader. Přiřazení jader uhlíku látky **4** k jejich signálům bylo provedeno na základě dvojdimenzionálních NMR spekter. Kvartérní uhlík bicyklické části fosfitu **3** se ve spektru projevuje jako dublet s vysokou interakční konstantou $^3J_{\text{CP}} = 31$ Hz při δ_{C} 49 ppm. Naopak štěpení signálu uhlíku skupin CH_2O atomem fosforu není oproti předpokladům pozorováno a tento signál lze identifikovat jako singlet při δ_{C} 69 ppm. Ze srovnání uhlíkových spekter volného a v komplexu **5** vázaného ligandu vyplývá, že koordinací nedochází v ligandu k výraznému přesunu elektronové hustoty na atomech uhlíku.

Nejvíce se přitom k nižšímu poli posune, zcela dle předpokladů, signál uhlíku skupin CH₂O. Je však opět třeba brát na vědomí, že spektra komplexu a volného ligandu byla měřena v rozdílných rozpouštědlech a toto srovnání je tedy pouze orientační. Charakteristické ovšem je, že vlivem spin-spinové interakce mezi dvěma jádry fosforu jsou signály uhlíků bicyklické části ligandu štěpeny na zdánlivé triplety typické pro spinový systém AXX'A'. Signály karbonylových uhlíků při δ_C 200 ppm mají charakter singletů s wolframovými satelity. Hodnoty chemických posunů a interakční konstanty těchto signálů jsou shrnuty v **tabulce 2.2.1** a tvar vybraných signálů je zachycen na **obrázku 2.2.1**.



Obr. 2.2.1: Tvary vybraných signálů $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (aceton-d₆, 400 MHz, 25 °C) karbonylových uhlíků (a), methylenových uhlíků (b) a kvartérního uhlíku bicyklické jednotky (c) v komplexu **5**.

Signál fosforu fosfitu **3** leží při chemickém posunu δ_P 92.5 ppm, což je oblast pro bicyklické fosfity charakteristická.¹⁰ Tento vysoký posun je způsoben odčerpáváním elektronové hustoty z fosforu sousedícími atomy kyslíku. Při koordinaci by mělo docházet k dalšímu snížení elektronové hustoty v okolí atomu fosforu a tedy k posunu signálu k nižšímu poli. Toto očekávání se potvrdilo, neboť signál fosforu komplexu **5** lze pozorovat při δ_P 118.7 ppm. Rozdíl v chemickém posunu mezi volným a koordinovaným ligandem je tedy přibližně 25 ppm. Tento rozdíl nenabývá větší hodnoty zřejmě vlivem uplatnění zpětné π donace z atomu wolframu. Vzhledem k tomu, že přírodní wolfram obsahuje přibližně 14 %

izotopu ^{183}W , který má jaderný spin roven $\frac{1}{2}$ a je tedy NMR aktivní, lze i u fosforového signálu komplexu **5** pozorovat tzv. wolframové satelity o odpovídající integrální intenzitě. Interakční konstanta tohoto štěpení $^1J_{\text{WP}}$ je pro zkoumaný komplex asi 395 Hz. Tato hodnota leží mezi hodnotami pro analogické karbonylové komplexy trimethylfosfitu *cis*- $[\text{W}(\text{CO})_4(\text{P}(\text{OMe})_3)_2]$ ($^1J_{\text{WP}} = 379 \text{ Hz}$)^{40a} a trifenylfosfitu *cis*- $[\text{W}(\text{CO})_4(\text{P}(\text{OPh})_3)_2]$ ($^1J_{\text{WP}} = 416 \text{ Hz}$)^{40b}.

Tabulka 2.2.1: Signály jader uhlíku v komplexu **5**, jež jsou štěpeny vlivem interakce s ^{31}P . $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (aceton- d_6 , 400 MHz, 25 °C).

^{13}C NMR signál skupiny	Chemický posun [ppm]	Charakter signálu a interakční konstanta [Hz]
C-CH ₂	49.47	pseudo t, $J' = 20$
CH ₂ O	72.85	pseudo t, $J' = 3$
W-CO	198.02	singlet s ^{183}W satelity, $^1J_{\text{WC}} = 23$
	201.67	singlet s ^{183}W satelity, $^1J_{\text{WC}} = 30$

2.3 Hmotnostní spektrometrie

Složení látek **3** až **5** bylo dále potvrzeno pomocí hmotnostní spektrometrie, přičemž byla volena metoda ionizace elektrosprejem. Ve spektru fosfitu **3** byly pozorovány intenzivní signály o $m/z = 352$ a 384 , které byly připsány iontům $[\mathbf{3} + \text{H}]^+$ a $[\mathbf{3} + \text{Na}]^+$. Ve spektru oxazolinu **4** byly identifikovány analogické signály $[\mathbf{4} + \text{H}]^+$ ($m/z = 352$) a $[\mathbf{4} + \text{Na}]^+$ ($m/z = 374$) a dále i signály při $m/z = 316$ a 281 , které pravděpodobně náležejí iontům vzniklým ztrátou jednoho, resp. obou atomů chloru v molekule oxazolinu **4**. Ve spektru komplexu **5** byly pozorovány dva charakteristické signály při $m/z = 1017$ a 628 . První z nich byl přiřazen iontu $[\mathbf{5} - \text{H}]^-$, zatímco druhý byl identifikován jako $[\text{W}(\text{CO})_3(\mathbf{3}) - \text{H}]^-$. Prvkové složení všech nově připravených látek bylo kromě elementární analýzy potvrzeno také analýzou příslušných signálů ve spektrech vysokorozlišené hmotnostní spektrometrie (HR MS).

2.4 Infračervená spektroskopie

Infračervená spektroskopie byla použita jako doplňková metoda pro charakterizaci komplexu

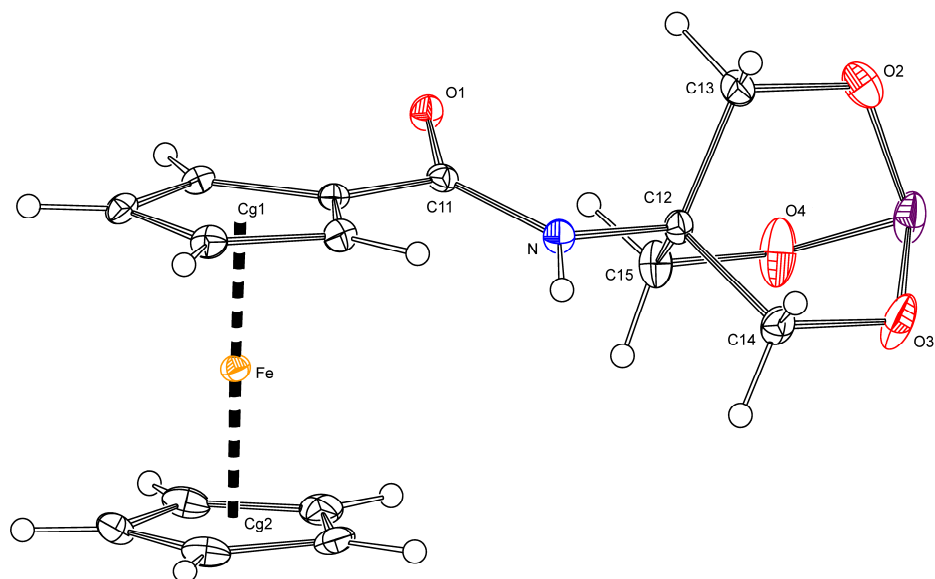
5, především k určení jeho stereochemie. V infračerveném spektru této látky bylo možno identifikovat pásy charakteristické pro některé funkční skupiny přítomné ve struktuře.⁴¹ Z pásů náležejících ligandu byl ve spektru pozorován pás valenčních vibrací $\nu(\text{N-H})$ v oblasti 3200 až 3450 cm^{-1} . Pás při 1633 cm^{-1} byl přiřazen valenční vibraci $\nu(\text{C=O})$ v amidové skupině. Pás při 1537 cm^{-1} pravděpodobně přísluší deformační vibraci $\delta(\text{N-H})$.

Z hlediska stereochemie komplexu **5** jsou významné pásy karbonylových ligandů v oblasti 1900-2100 cm^{-1} . V infračerveném spektru této látky lze pozorovat dvojici oddělených pásů, a to intenzivní ostrý pás při 2046 cm^{-1} a velmi intenzivní pás při 1932 cm^{-1} , který se částečně překrývá s takřka stejně intenzivním pásem při ca. 1916 cm^{-1} . Takto uspořádaný systém pásů indikuje, že ligandy v komplexu **5** leží vůči sobě v polohách *cis*. V případě *trans* izomeru, v němž ligandy zaujímají centrosymetrické uspořádání, by totiž v dané oblasti spektra bylo možno pozorovat pouze jediný pás.⁴²

2.5 Rentgenová strukturní analýza

Struktura látek **3** až **5** v pevné (krystalické) fázi byla určena pomocí difrakce rentgenového záření na monokrystalech těchto látek. Monokrystal fosfitu **3** byl vypěstován pozvolnou difuzí hexanu do roztoku fosfitu v ethylacetátu při teplotě asi 4 °C. Měřený krystal byla destička oranžové barvy o rozměrech 0.25 × 0.20 × 0.13 mm. Tato látka krystalizuje v jednoklonné soustavě v krystalografické prostorové grupě $P2_1/c$ tak, že v elementární buňce jsou uspořádány čtyři vzorcové jednotky. V případě oxazolinu **4** byl vhodný monokrystal získán krystalizací této látky z horkého heptanu s postupným ochlazováním směsi až na teplotu -18 °C. Měřena byla oranžovo-žlutá jehlice o rozměrech 0.34 × 0.20 × 0.07 mm. Látka vykristalizovala v jednoklonné soustavě v prostorové grupě $C2/c$ jako solvát $4 \times \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$. Elementární buňka obsahuje osm vzorcových jednotek. Monokrystal komplexu **5** byl získán difuzí methyl(*tert*-butyl)etheru do acetonového roztoku komplexu. Měřen byl hranolek o rozměrech 0.26 × 0.14 × 0.14 mm. Látka krystalizuje v jednoklonné soustavě a krystalografické prostorové grupě $P2_1/n$ jako solvát $5 \times \text{Me}_2\text{CO} \times \text{H}_2\text{O}$, přičemž elementární buňka obsahuje 4 vzorcové jednotky.

Ferrocenové jádro není v žádné z látek výrazně deformováno. Vzdálenost atomu železa od geometrických středů (Cg) cyklopentadienylových kruhů se pohybuje v rozmezí 1.6386(14) Å až 1.6612(18) Å. Vzdálenost Fe-Cg je obecně větší pro nesubstituovaný kruh. Úhel svíraný rovinami cyklopentadienylových kruhů u žádné z látek nepřesahuje 4 °, přičemž u komplexu **5** jsou tyto roviny prakticky ideálně rovnoběžné.



Obr. 2.5.1: Molekulová struktura fosfitu **3**, hladina pravděpodobnosti 30 %.

Molekulové struktury látek **3** a **5** jsou znázorněny na **obrázcích 2.5.1** a **2.5.2**. Amidová skupina je v látce **3** takřka planární, o čemž svědčí hodnota torzního úhlu O1–C11–N–C12, která je rovna $1.6(2)^\circ$ a rovina amidové jednotky daná atomy O1, C11, N svírá s rovinou substituovaného cyklopentadienylového kruhu (Cp1) úhel $20.01(2)^\circ$. Po koordinaci se hodnota odpovídajících torzních úhlů O1–C11–N1–C12 a O21–C31–N21–C32 v komplexu mění až k přibližně -6° . Úhel mezi rovinami amidové jednotky a substituovaného kruhu se zmenšuje, přičemž u ligandu, který je definován atomem železa Fe21, má hodnotu pouze $1.9(3)^\circ$. Úhel C11–N–C12 a také analogické úhly v molekule komplexu **5** mají hodnotu mírně převyšující 120° .

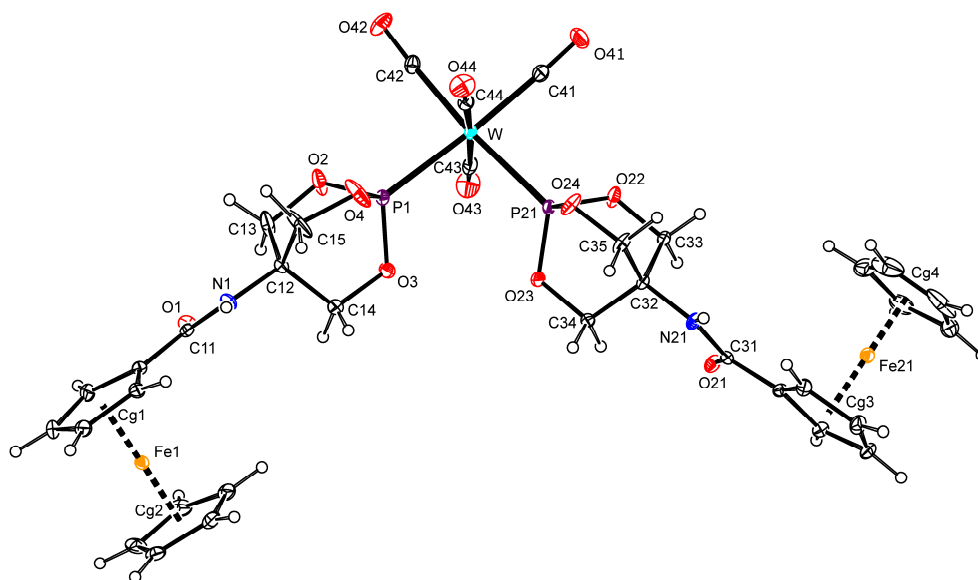
Bicyklická jednotka v molekule sloučeniny **3** není v krystalické fázi oproti roztoku zcela symetrická. Toto uspořádání si vynucuje, aby všechny tři šestičlenné kruhy, kterými je jednotka tvořena, zaujímaly vaničkovou konformaci. Atomy P, O, C, C12 však neleží v jedné rovině a torzní úhly P–O–C–C12 nabývají hodnot přibližně 1.5° až 5° . Všechny úhly v bicyklické jednotce s vrcholy v atomech uhlíku se příliš neliší od hodnoty 109.5° charakteristické pro tetraedr. Úhly O–P–O nabývají hodnot blízkých 100° a vazby P–O a O–C svírají úhel přibližně 118° . Vybrané geometrické parametry fosfitu **3** jsou uvedeny v **tabulce 2.5.1**.

Tabulka 2.5.1: Vybrané vazebné délky a úhly v molekule fosfitu **3**.

Vazba	Délka [Å]	Úhel	Velikost [°]
Fe–Cg1 ^a	1.6389(8)	∠Cp1,Cp2 ^b	3.79(11)
Fe–Cg2 ^a	1.6512(10)	∠Cp1, ^b {O1C11N}	20.01(19)
C11–O1	1.2326(19)	O1–C11–N–C12	1.6(2)
C11–N	1.364(2)	C11–N–C12	124.63(13)
N–C12	1.462(2)	O2–P–O3	99.17(8)
C12–C13	1.532(2)	O3–P–O4	100.30(9)
C12–C14	1.535(2)	O4–P–O2	100.27(8)
C12–C15	1.534(2)	P–O2–C13	118.02(12)
C13–O2	1.446(3)	P–O3–C14	117.90(11)
C14–O3	1.438(2)	P–O4–C15	118.53(12)
C15–O4	1.448(2)	P–O2–C13–C12	4.0(2)
P–O2	1.6219(16)	P–O3–C14–C12	1.56(18)
P–O3	1.6182(16)	P–O4–C15–C12	4.75(19)
P–O4	1.6118(17)		

[a] Cg značí geometrický střed (tzv. centroid) cyklopentadienylových kruhů.

[b] Kruh Cp1 je definován atomy C1, C2, C3, C4, C5 a kruh Cp2 atomy C6, C7, C8, C9, C10.

**Obr. 2.5.2:** Molekulová struktura komplexu **5**, hladina pravděpodobnosti 30 %.

Tabulka 2.5.2: Vybrané vazebné délky a úhly v komplexu 5.

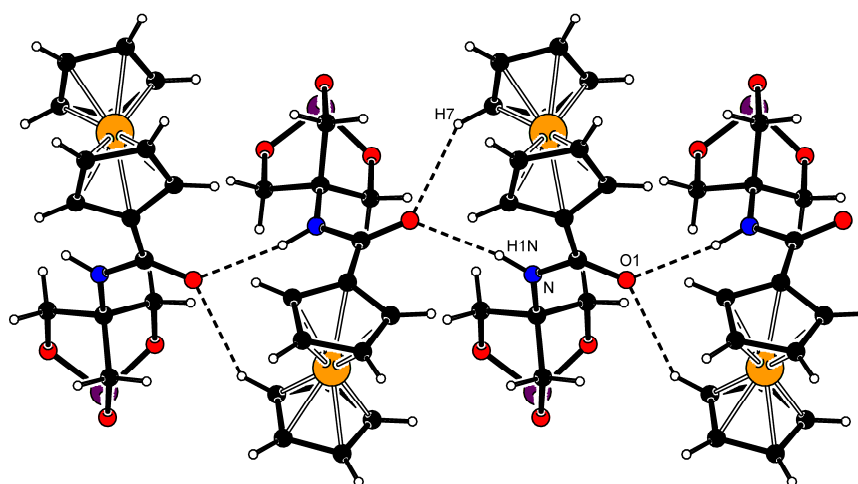
Vazba	Délka [Å]	Úhel	Velikost [°]
Fe1–Cg1 ^a	1.6386(14)	∠Cp1,Cp2 ^b	1.08(18)
Fe1–Cg2 ^a	1.6440(14)	∠Cp1, ^b {O1C11N1}	11.5(3)
C11–O1	1.234(4)	O1–C11–N1–C12	–5.4(4)
C11–N1	1.353(3)	C11–N1–C12	125.2(2)
N1–C12	1.460(4)	O2–P1–O3	100.91(14)
C12–C13	1.517(5)	O3–P1–O4	101.83(14)
C12–C14	1.510(4)	O4–P1–O2	99.70(14)
C12–C15	1.512(5)	P1–O2–C13	117.3(2)
C13–O2	1.454(5)	P1–O3–C14	116.7(2)
C14–O3	1.455(4)	P1–O4–C15	115.5(2)
C15–O4	1.452(5)	P1–O2–C13–C12	12.3(4)
P1–O2	1.598(2)	P1–O3–C14–C12	12.6(4)
P1–O3	1.586(2)	P1–O4–C15–C12	14.4(4)
P1–O4	1.593(2)	∠Cp3,Cp4 ^b	0.6(2)
Fe21–Cg3 ^a	1.6451(14)	∠Cp3, ^b {O21C31N21}	1.9(3)
Fe21–Cg4 ^a	1.6612(18)	O21–C31–N21–C32	–5.8(4)
C31–O21	1.234(3)	C31–N21–C32	123.2(2)
C31–N21	1.352(4)	O22–P21–O23	101.43(12)
N21–C32	1.457(3)	O23–P21–O24	101.47(12)
C32–C33	1.526(4)	O24–P21–O22	100.88(11)
C32–C34	1.529(4)	P21–O22–C33	117.06(18)
C32–C35	1.533(4)	P21–O23–C34	116.96(17)
C33–O22	1.448(3)	P21–O24–C35	117.12(18)
C34–O23	1.455(3)	P21–O22–C33–C32	–1.7(3)
C35–O24	1.438(3)	P21–O23–C34–C32	–3.1(3)
P21–O22	1.601(2)	P21–O24–C35–C32	–2.8(3)
P21–O23	1.594(2)	P1–W–P21	96.13(2)
P21–O24	1.604(2)	P1–W–C42	89.51(8)
P1–W	2.4188(7)	P1–W–C43	88.87(8)
P21–W	2.4218(7)	P1–W–C44	87.27(8)
C41–W	2.010(3)	P21–W–C41	86.63(8)
C42–W	2.003(3)	P21–W–C43	90.58(8)
C43–W	2.049(3)	P21–W–C44	89.98(8)
C44–W	2.029(3)	C41–W–C43	94.00(12)
C41–O41	1.147(4)	C41–W–C44	89.85(12)
C42–O42	1.139(4)	C41–W–C42	87.70(11)
C43–O43	1.133(4)	C42–W–C43	90.48(11)
C44–O44	1.139(4)	C42–W–C44	89.35(11)

[a] Cg značí geometrický střed (tzv. centroid) cyklopentadienylových kruhů.

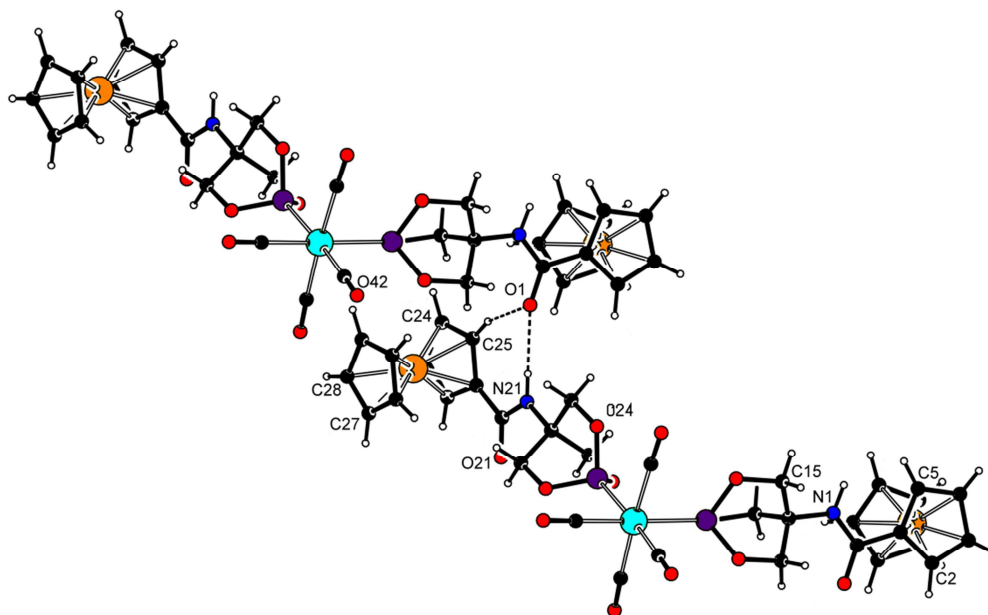
[b] Kruh Cp1 je definován atomy C1, C2, C3, C4, C5; kruh Cp2 atomy C6, C7, C8, C9, C10; kruh Cp3 atomy C21, C22, C23, C24, C25 a kruh Cp4 atomy C26, C27, C28, C29, C30.

Dva ligandy v komplexu **5** zaujímají uspořádání *cis* s délkou vazby W–P zhruba 2.42 Å. Rozložení ligandů se blíží ideálnímu oktaedrickému, čemuž odpovídají úhly s vrcholem v atomu wolframu, které jsou ve všech případech blízké 90°. Nejvíce se, ve shodě s předpokládanou větší sterickou náročností fosfitových ligandů oproti karbonylům, odchyluje úhel P1–W–P21, který nabývá hodnoty 96°. Zajímavé je pozorovat změny geometrie bicyklické jednotky ligandu **3** po koordinaci v komplexu **5**. Při koordinaci dochází k mírnému zkrácení vazeb C12–C, mírnému prodloužení vazeb C–O a mírnému zkrácení vazeb O–P. Tyto změny vazebné délky jsou v rozmezí 0.01 až 0.03 Å. Mnohem více se koordinace projeví na hodnotě torzního úhlu C12–C–O–P, který se zvětší až na 14.4(4)°. Pozoruhodné ovšem je, že výše zmíněné deformace lze nalézt pouze u jednoho koordinovaného ligandu (definován atomem železa Fe1), zatímco druhý ligand (definován atomem Fe21) si zachovává geometrii blízkou geometrii ligandu volného. Geometrické charakteristiky komplexu **5** shrnuje **tabulka 2.5.2**.

Krystalová struktura fosfitu **3** je vybudována na základě vodíkových vazeb, pomocí nichž se jednotlivé molekuly propojují do jednorozměrných řetězců. Klíčovou roli akceptoru vodíkové vazby přitom hraje kyslík amidové skupiny O1. Ten se účastní vodíkových vazeb N–H1N...O1, kdy je donorem vodíku dusík amidové skupiny sousední molekuly, a C7–H7...O1, ve které je donorem uhlík nesubstituovaného ferrocenového kruhu. Parametry vodíkových vazeb uvádí **tabulka 2.5.4**. Řetězec amidových skupin provázaných vodíkovými vazbami lze považovat za ústřední motiv krystalového řetězce. Ferrocenylové a 2,6,7-trioxa-1-fosfabicyklo[2.2.2]okt-4-ylové skupiny se potom, zřejmě ze sterických důvodů, pravidelně střídají po obou stranách řetězce tak, jak to zachycuje **obrázek 2.5.3**.



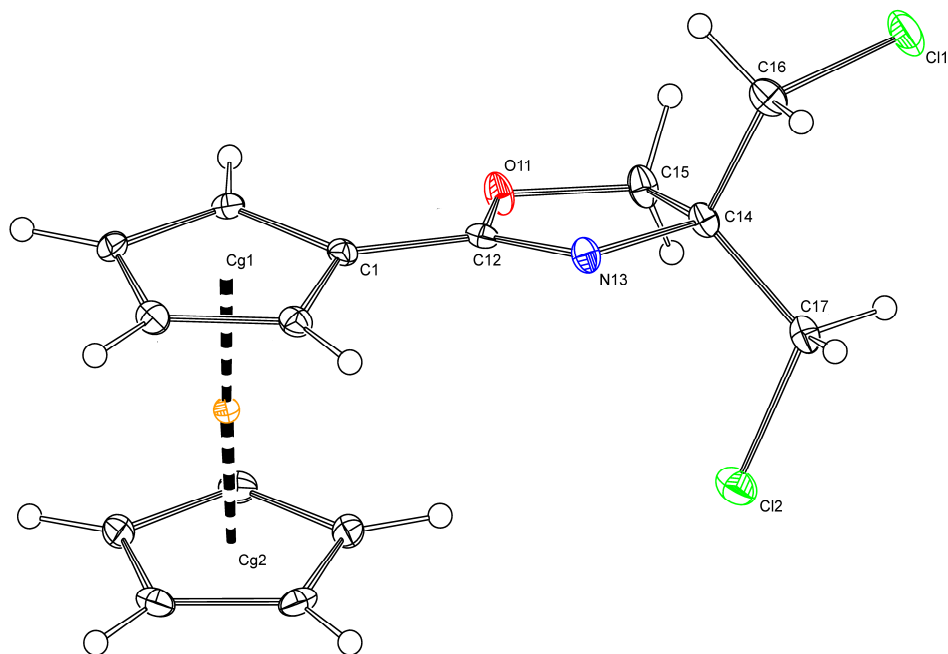
Obr. 2.5.3: Motiv rozvíjení jednorozměrného řetězce v krystalu látky **3** prostřednictvím vodíkových interakcí.



Obr. 2.5.4: Motiv vodíkových vazeb mezi molekulami komplexu, kterými je vybudován základní řetězec v jeho krystalu. Dále jsou označeny atomy, které se účastní interakcí, kterými je v krystalu vybudována trojrozměrná struktura. Tyto interakce jsou popsány v textu a dále shrnuty v **tabulce 2.5.4**.

Komplex **5** vykristaloval z dané soustavy rozpouštědel jako složitý solvát $5 \times \text{Me}_2\text{CO} \times \text{H}_2\text{O}$, což napovídá tomu, že se na výstavbě krystalové struktury podílejí nejen vodíkové interakce mezi molekulami komplexu samotnými, ale také vodíkové vazby mezi molekulami komplexu a rozpouštědel. Základní lineární motiv je naznačen na **obrázku 2.5.4** a je tvořen obdobným typem vodíkových vazeb, jako je tomu u fosfitu **3**. Kyslík O1 ligandu L1 (ligandy jsou zde popsány na základě čísel přiřazených atomům železa) vstupuje do interakce N21–H2N...O1 s amidovým vodíkem ligandu L21 a také do vazby C25–H25...O1, přičemž tentokrát je donorový uhlík součástí substituovaného kruhu ligandu L21. Tyto jednorozměrné řetězce jsou dále uspořádány do trojrozměrné sítě dalšími vodíkovými vazbami. Za poměrně netypickou lze považovat vazbu C2–H2...O42 mezi uhlíkem substituovaného kruhu a kyslíkem karbonylu. Na tvorbě trojrozměrné struktury se tentokrát podílejí také atomy bicyklické jednotky, a to konkrétně ve vazbách C24–H24...O24 a C15–H15A...O21. Mnohem významněji se však na budování trojrozměrné struktury v krystalu zapojují molekuly rozpouštědel, zejména vody. Tyto molekuly jsou ve struktuře disordrovány kolem středů symetrie. Molekula vody pak propojuje jednotlivé řetězce především prostřednictvím vazeb N1–H1N...O1W

a O1W–H1W...O21. Zároveň se stejná molekula vody účastní interakce s molekulou acetonu a další molekulou vody. Molekuly acetonu poté interagují zejména s vodíky ferrocenových kruhů. Výsledkem je bohatě propojená trojrozměrná struktura. Všechny významné vodíkové vazby v krystalu komplexu **5** a jejich geometrické charakteristiky shrnuje **tabulka 2.5.4**.



Obr. 2.5.5: Molekulová struktura látky **4**, hladina pravděpodobnosti 30 %.

Na **obrázku 2.5.5** je znázorněna molekulová struktura oxazolinu **4**. I v této molekule jsou cyklopentadienylové kruhy ferrocenového skeletu téměř rovnoběžné, \angle Cp1, Cp2 nepřesahuje 3°. Rovněž vzdálenost geometrických středů kruhů od atomu železa nabývá obvyklých hodnot. Rovina oxazolinového kruhu definovaná atomy O11, C12, N13 je vůči rovině kruhu Cp1 potočena o 13.2(2)°. Úhel O11–C12–N13 nabývá hodnoty blízké 120°, která je typická pro uhlík v hybridizaci sp^2 . Ostatní úhly v oxazolinovém kruhu dosahují hodnot v rozmezí 104–106° a přibližují se tak hodnotě 108°, která by byla nalezena v pravidelném pětiúhelníku. Pnutí v kruhu je sníženo posunutím atomu C14 mírně nad rovinu kruhu a atomu C15 mírně pod rovinu kruhu. Chlormethylová ramena směřují střídavě nad a pod rovinu oxazolinového kruhu. Atomy chloru zaujímají vzhledem k ose C16–C17 antiklinální uspořádání, kdy atom Cl2 leží takřka přesně pod atomem C14. Některé geometrické charakteristiky molekuly oxazolinu **4** uvádí **tabulka 2.5.3**.

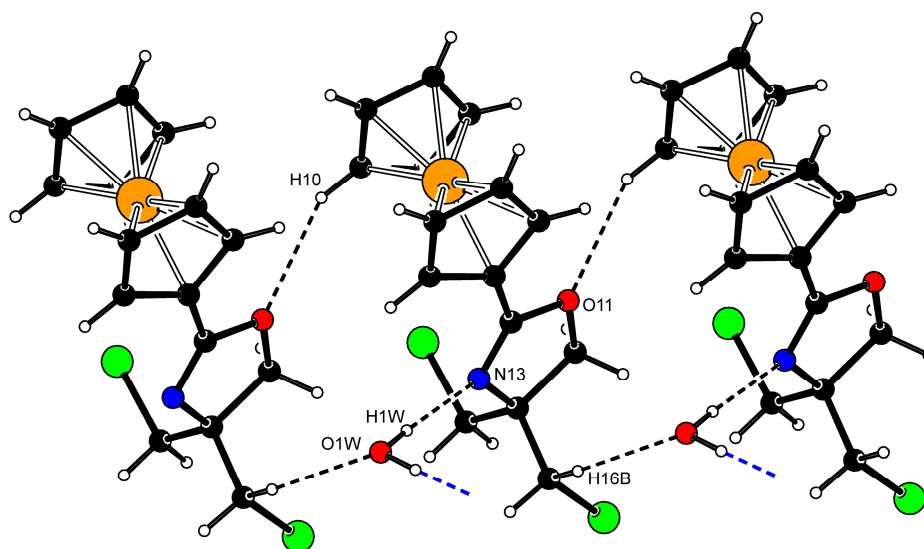
Tabulka 2.5.3: Vybrané geometrické charakteristiky molekuly látky **4**.

Vazba	Délka [Å]	Úhel	Velikost [°]
Fe–Cg1 ^a	1.6471(9)	\angle Cp1,Cp2 ^b	2.84(11)
Fe–Cg2 ^a	1.6508(9)	\angle Cp1, ^b {O11C12N13}	13.2(2)
C12–N13	1.272(2)	C12–N13–C14	106.88(16)
N13–C14	1.485(2)	N13–C14–C15	103.97(14)
C14–C15	1.545(3)	C14–C15–O11	104.09(14)
C15–O11	1.451(2)	C15–O11–C12	106.25(13)
O11–C12	1.358(2)	O11–C12–N13	118.54(16)
C16–C11	1.801(2)	O11–C12–N13–C14	1.0(2)
C17–C12	1.794(2)	N13–C12–O11–C15	2.5(2)
C1–C12	1.461(2)	φ^c	5.15(18)

[a] Cg značí geometrický střed (tzv. centroid) cyklopentadienylových kruhů.

[b] Kruh Cp1 je definován atomy C1, C2, C3, C4, C5; kruh Cp2 atomy C6, C7, C8, C9, C10.

[c] φ je úhel, který svírají roviny {O11C12N13C14} a {C14C15O11}.



Obr. 2.5.6: Motiv vodíkových vazeb v krystalovém řetězci oxazolinu **4**. Modře vyznačené vodíkové vazby směřují k atomům dusíku oxazolinových kruhů druhého řetězce, který je s vyznačeným symetrický podle dvoučetné rotační osy, jež prochází atomy kyslíku O1W solvatujících molekul vody.

Na výstavbě molekulového řetězce v krystalu látky **4** se významným způsobem podílí molekuly vody, jak je to znázorněno na **obrázku 2.5.6**. Jediná molekula vody se účastní interakcí O1W–H1W...N13 a také C16–H16B...O1W, čímž propojuje molekuly do jednorozměrného řetězce. Zároveň tatáž molekula vody interaguje prostřednictvím druhého

atomu vodíku H2W a druhého elektronového páru kyslíku O1W analogickým způsobem s dalšími molekulami oxazolinu, čímž dochází k vytvoření paralelního řetězce, který je s předchozím symetrický dle dvoučetné rotační osy, která prochází atomy kyslíků O1W molekul vody. Na jednu molekulu vody tedy připadají dvě molekuly oxazolinu a látka krystalizuje jako solvát $4 \times \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$. Jednotlivé řetězce jsou dále stabilizovány interakcí C10–H10...O11 mezi uhlíkem nesubstituovaného ferrocenového kruhu a kyslíkem oxazolinového kruhu. Parametry vodíkových vazeb jsou pro všechny sloučeniny uvedeny v **tabulce 2.5.4**.

Tabulka 2.5.4: Parametry vodíkových vazeb nalezených v molekulových strukturách zkoumaných látek.

Vodíková vazba ^a	Délka [Å]	Úhel
Fosfit 3		
N–H1N...O1	3.1195(18)	164
C7–H7...O1	3.318(2)	143
Oxazolin $4 \times \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$		
O1W–H1W...N13	2.921(2)	172
C10–H10...O11	3.435(2)	151
C16–H16B...O1W	3.306(2)	150
Komplex $5 \times \text{Me}_2\text{CO} \times \text{H}_2\text{O}$		
N1–H1N...O1W	2.947(3)	166
O1W–H1W...O21	2.734(3)	170
N21–H2N...O1	3.083(3)	171
O1W–H2W...O91A	2.972(6)	153
O1W–H3W...O1W	2.845(4)	169
C2–H2...O42	3.087(4)	127
C5–H5...O1W	3.342(4)	144
C15–H15A...O21	3.496(5)	167
C15–H15B...O1W	3.132(5)	136
C15–H15B...O91A	2.931(7)	140
C24–H24...O24	3.285(4)	131
C25–H25...O1	3.235(4)	159
C27–H27...O91A	3.064(6)	147
C28–H28...O91B ^b	3.347(7)	147
C28–H28...O91B ^b	3.208(7)	149

[a] Atomy obsahující v popisu W přísluší molekulám vody, kyslíky O91 náleží molekulám acetonu, písmena A a B slouží k rozlišení vodíků na jednom atomu uhlíku.

[b] Rozdílné parametry dány tím, že molekuly acetonu jsou ve struktuře disordrovány.

3. Závěr

Reakcí {*N*-[tris(hydroxymethyl)methyl]karbamoyl}ferrocenu (**2**) s chloridem fosforitým v přítomnosti dusíkatých bází se podařilo připravit doposud neznámý ligand typu bicyckického fosfitu, {*N*-(2,6,7-trioxa-1-fosfabicyklo[2.2.2]okt-4-yl)karbamoyl}ferrocen (**3**). Reakční podmínky byly optimalizovány volbou vhodného rozpouštědla, reakční teploty a báze za účelem dosažení co nejlepšího výtěžku, ale také co nejsnazší izolace čistého produktu z reakční směsi. Podařilo se také izolovat vedlejší produkt reakce 2-ferrocenyl-4,4-bis(chlormethyl)-4,5-dihydro-1,3-oxazol (**4**), který rovněž nebyl doposud popsán. Z ligandu **3** byl dále připraven komplex *cis*-[W(CO)₄(**3-κP**)₂] (**5**). Tyto nově připravené látky byly charakterizovány spektro-skopickými metodami NMR, MS a IR a provedením elementární analýzy. Struktura všech sloučenin byla navíc stanovena i v pevné fázi pomocí difrakce rentgenového záření na jejich monokrystalech. Všechny látky krystalizují v jednoklonné soustavě, přičemž molekuly jsou uspořádány především prostřednictvím vodíkových vazeb, které dávají vzniknout jednorozměrným řetězcům u látek **3** a $4 \times \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$, resp. složité trojrozměrné struktury v případě solvovaného komplexu $5 \times \text{Me}_2\text{CO} \times \text{H}_2\text{O}$.

4. Experimentální část

4.1 Obecná část

4.1.1 Použité chemikálie

Pro experimenty prováděné v rámci této práce byla používána rozpouštědla firem Lachner (dichlormethan, chloroform, pyridin, toluen, methanol, ethylacetát, hexan a heptan) a Fluka (1,2-dichlorethan) o deklarované čistotě p. a., která byla dodatečně čištěna. Toluen byl předsušen stáním nad kovovým sodíkem a poté destilován od kovového sodíku. Chloroform a 1,2-dichlorethan byly destilovány od hydridu vápenatého. Dichlormethan byl používán v HPLC kvalitě a dodatečně čištěn prostřednictvím systému Innovative Technology Pure Solv MD-5.

Pro preparace byly použity chemikálie firem Sigma-Aldrich, Fluka a ABCR. Chlorid fosforitý byl před použitím destilován. Pyridin a triethylamin byly destilovány od malého množství kovového sodíku. Komerčně dostupný komplex $[\text{W}(\text{CO})_4(\text{cod})]$ byl před použitím rekrystalizován z horkého hexanu. Ostatní chemikálie byly použity bez předchozího čištění. Ferrocenkarboxylová kyselina byla připravena postupem uváděným v literatuře.⁴³

4.1.2 Popis analytických metod

Spektra nukleární magnetické rezonance

Spektra nukleární magnetické rezonance byla pro amid **2** měřena na spektrometru Varian UNITY Inova 300 při rezonanční frekvenci ^1H : 299.940 MHz. Spektra látek **3**, **4** a **5** byla měřena na přístroji Varian UNITY Inova 400 s rezonančními frekvencemi ^1H : 399.951 MHz, ^{13}C : 100.583 MHz a ^{31}P : 161.902 MHz. Spektra amidu **2** byla měřena v deuterovaném dimethylsulfoxidu, spektra látek **3** a **4** v deuterovaném chloroformu a spektra komplexu **5** v deuterovaném acetonu. Chemické posuny δ jsou uváděny v jednotkách ppm a u spekter ^1H a ^{13}C jsou vztaženy vůči tetramethylsilanu jako vnitřnímu standardu. V případě ^{31}P spekter byl jako vnější standard použit 85% roztok kyseliny fosforečné. Všechna spektra byla měřena při teplotě 25 °C. Kromě obvyklých zkratk pro multiplety běžně užívaných v NMR spektroskopii je v textu použita zkratka „vt“, která znamená zdánlivý triplet.

Elementární analýza

Stanovení elementární analýzy byla provedena na automatickém analyzátoru PerkinElmer 2400 Series II.

Hmotnostní spektrometrie

Spektra s metodou ionizace elektrosprejem (ESI MS) byla pořízena na spektrometru Bruker Esquire 3000 z roztoků daných látek v methanolu. Hmotnostní spektra s vysokým rozlišením byla měřena na spektrometru Waters Q-Tof micro s metodou ionizace elektrosprejem.

Infračervená spektroskopie

Infračervená spektra byla pořízena na FT IR spektrometru Nicolet 6700 v rozsahu 4000-400 cm^{-1} . Měřená látka byla suspendována v malém množství parafínového oleje (nujolu) a nanášena mezi dvě vybroušené destičky bromidu draselného.

Body tání

Body tání byly stanoveny na bodotávku Büchi Melting Point B-540 s gradientem růstu teploty 1 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Rentgenostrukturní analýza

Měření rentgenové difrakce bylo provedeno na difraktometru Bruker APEX-II CCD při teplotě 150(2) K. Bylo použito záření $\text{MoK}\alpha$, které bylo monochromatizované grafitovým monochromátorem o vlnové délce 0.71073 Å. Naměřená data byla korigována na absorpci záření prostřednictvím metod, jež jsou součástí softwaru difraktometru. Struktury byly určeny přímými metodami pomocí programu SHELXS-97⁴⁴ a upřesněny metodou nejmenších čtverců založené na F_o^2 v programu SHELXL-97.⁴⁴ Atomy vodíku náležející atomům dusíku byly identifikovány přímo na mapách rozdílové elektronové hustoty. Ostatním vodíkovým atomům byly přiřazeny teoretické polohy. Izotropní teplotní faktory vodíkových atomů byly fixovány na 1.2 násobku izotropních teplotních faktorů jejich vazebných partnerů. Geometrické charakteristiky struktur a grafické výstupy byly získány pomocí programu Platon.⁴⁵ Základní krystalografické údaje zkoumaných látek shrnuje **tabulka 4.1.1**.

Tabulka 4.1.1: Základní krystalografická data pro struktury **3**, **4** × H₂O a **5** × Me₂CO × H₂O.

	3	4 × H ₂ O	5 × Me ₂ CO × H ₂ O
Vzorec	C ₁₅ H ₁₆ FeNO ₄ P	C ₁₅ H ₁₆ Cl ₂ FeNO _{1.5}	C ₃₇ H ₄₀ Fe ₂ N ₂ O ₁₄ P ₂ W
<i>M</i> [g/mol]	361.11	361.04	1094.20
Krystalová soustava	monoklinická	monoklinická	monoklinická
Prostorová grupa	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>a</i> [Å]	7.2555(6)	26.3221(7)	12.7358(3)
<i>b</i> [Å]	20.0290(18)	5.80560(10)	14.9271(4)
<i>c</i> [Å]	10.2151(8)	19.5347(4)	20.8848(5)
<i>α</i> [°]	90.00	90.00	90.00
<i>β</i> [°]	100.688(3)	97.6190(10)	96.6210(10)
<i>γ</i> [°]	90.00	90.00	90.00
<i>V</i> [Å ³]	1458.7(2)	2958.85(11)	3943.90(17)
<i>Z</i>	4	8	4
<i>F</i> (000)	744	1480	2176
<i>ρ</i> [g/cm ³]	1.644	1.621	1.843
<i>μ</i> (MoK α) [mm ⁻¹]	1.161	1.378	3.788
Celkový počet difrakcí	14309	10156	67294
Počet nezávislých difrakcí	3354	3412	9058
Počet pozorovaných difrakcí ¹	2956	2795	7991
Počet parametrů	199	186	541
<i>R</i> (pozorované difrakce) [%] ²	0.0261	0.0300	0.0241
<i>R</i> (všechny difrakce) [%] ²	0.0319	0.0404	0.0308
<i>wR</i> (všechny difrakce) [%] ³	0.0642	0.0660	0.0474
$\Delta\rho$ [e Å ⁻³]	-0.38, 0.38	-0.40, 0.33	-0.54, 0.81

¹ $I_o \geq 2\sigma(I_o)$ ² $R(F) = \Sigma(|F_o| - |F_c|) / \Sigma|F_o|$ ³ $wR = \{\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma w(F_o^2)^2\}^{1/2}$, $w = [\sigma^2 F_o^2 + (w_1 P)^2 + w_2 P^2]^{-1}$, $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$

4.2 Syntetická část

4.2.1 Příprava {*N*-[tris(hydroxymethyl)methyl]karbamoyl}ferrocenu (**2**)

Navážka ferrocenkarboxylové kyseliny (2.30 g, 10.0 mmol), tris(hydroxymethyl)metylaminu (4.85 g, 40.0 mmol), *N*-ethoxykarbonyl-2-ethoxy-1,2-dihydrochinolinu (3.71 g, 15.0 mmol) a 4-(dimethylamino)pyridinu (62.5 mg, 0.5 mmol) byla v argonové atmosféře rozpuštěna v pyridinu (100 mL) a reakční směs byla míchána při teplotě 100 °C po dobu dvou hodin. Následně byla reakční směs ochlazena na laboratorní teplotu, při níž byla míchána přes noc (ca. 18 h) k dokončení reakce. Reakce byla ukončena odpařením veškerého rozpouštědla a získaná olejovitá látka tmavě červené barvy byla čištěna chromatograficky na sloupci silikagelu v soustavě dichlormethan-methanol 10:1. Jímán byl první vytékající pás červené barvy, který po odpaření rozpouštědla poskytl červenou olejovitou látku. Surový produkt byl rekrystalizován z vroucího ethylacetátu postupným ochlazováním až na teplotu -18 °C. Vyloučené krystaly produktu byly odsáty na fritě, promyty pentanem a sušeny ve vakuu nad hydroxidem sodným. Výtěžek: 2.07 g (62 %), oranžovočervená krystalická látka (solvát × 1/3 AcOEt).

¹H NMR (DMSO-*d*₆): δ 3.63 (d, ³*J*_{HH} = 5.7 Hz, 6 H, CH₂O), 4.21 (s, 5 H, C₅H₅), 4.36 (vt, *J*' = 1.9 Hz, 2 H, CH v C₅H₄), 4.75 (vt, *J*' = 1.9 Hz, 2 H, CH v C₅H₄), 4.88 (t, ³*J*_{HH} = 5.7 Hz, 3 H, OH), 6.63 (s, 1 H, NH). Data jsou ve shodě s údaji v literatuře.³⁵

4.2.2 Příprava {*N*-(2,6,7-trioxa-1-fosfabcyklo[2.2.2]okt-4-yl)karbamoyl}ferrocenu (**3**)

Navážka amidu **2** (0.666 g, 2.0 mmol) byla v argonové atmosféře rozpuštěna v suchém dichlormethanu (20 mL) a následně byl přidán suchý pyridin (4.8 mL, 60 mmol). Roztok byl ochlazen na 0 °C v lázni voda/led a za intenzivního míchání byl injekční stříkačkou po kapkách přidán roztok chloridu fosforitého (0.273 g, 2.0 mmol) v suchém dichlormethanu (5 mL). Reakční směs byla za chlazení při teplotě 0 °C míchána po dobu 30 minut, poté byla 30 minut míchána za laboratorní teploty a následně ponechána míchat do druhého dne při teplotě 40 °C (ca. 18 h). Reakce byla ukončena odpařením veškerého rozpouštědla a získaná oranžová pevná látka byla dále čištěna chromatograficky na koloně silikagelu v soustavě dichlormethan-methanol 10:1. Byl jímán první vytékající pás oranžové barvy. Odpařením rozpouštědla byla získána žlutooranžová pevná látka. Takto získaný surový produkt byl přečištěn chromatografií na krátkém sloupci silikagelu v soustavě dichlormethan-methanol

20:1. První jímaný pás oranžové barvy poskytl po odpaření rozpouštědla produkt v analytické čistotě. Výtěžek: 0.303 g (42 %), žlutooranžová pevná látka.

B. t. 159-161 °C. ^1H NMR (CDCl_3): δ 4.18 (s, 5 H, C_5H_5), 4.38 (d, $^3J_{\text{PH}} = 2.2$ Hz, 6 H, CH_2O), 4.39 (vt, $J' = 2.0$ Hz, 2 H, CH v C_5H_4) a 4.59 (vt, $J' = 1.9$ Hz, 2 H, CH v C_5H_4), 5.07 (s, 1 H, NH). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): δ 49.14 (d, $^3J_{\text{CP}} = 31.1$ Hz, CCH_2), 68.25 (s, CH v C_5H_4), 69.13 (s, CH_2O), 70.03 (s, C_5H_5), 71.19 (s, CH v C_5H_4), 74.35 (s, C_{ipso} v C_5H_4), 170.50 (s, $\text{C}=\text{O}$). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): δ 92.50 (s). ESI+ MS: m/z 362 ($[\text{M} + \text{H}]^+$), 384 ($[\text{M} + \text{Na}]^+$). HR MS (ESI+): vypočteno pro $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{FeNP}$ ($[\text{M} + \text{H}]^+$) 362.0239, nalezeno 362.0239. Elementární analýza vypočteno pro $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{FeNP}$ (361.02): C 49.89, H 4.47, N 3.88 %. Nalezeno: C 49.72, H 4.40, N 3.67 %.

4.2.3 Izolace 2-ferrocenyl-4,4-bis(chlormethyl)-4,5-dihydro-1,3-oxazolu (**4**)

Navážka amidu **2** (2.072 g, 6.2 mmol) byla v inertní atmosféře argonu rozpuštěna ve 20 mL dichlorethanu a následně byl přidán suchý triethylamin (2 mL, 14.9 mmol). Míchaná směs byla vychlazena v lázni voda-led na teplotu 0 °C a po kapkách byl injekční stříkačkou přidán roztok chloridu fosforitého (0.859 g, 6.2 mmol) v 10 mL dichlorethanu. Po přidání veškerého chloridu fosforitého byla reakční směs za intenzivního míchání ohřáta na laboratorní teplotu a poté zahřívána na teplotu 70 °C přes noc. Reakce byla ukončena odpařením rozpouštědla na rotační vakuové odparce a takto získaný surový produkt byl čištěn chromatografií na sloupci silikagelu v soustavě dichlormethan-methanol 50:1. Jímán byl druhý výrazný vytékající pás oranžové barvy. Takto získaná frakce obsahovala fosfit **3** a také oxazolin **4**. Získaná směs látek byla krystalizována za horka ze směsi ethylacetát-hexan (1:1) s následným postupným ochlazováním až na teplotu -18 °C. Vyloučené červenooranžové krystalky fosfitu **3** (0.365 g, 16 %) byly odsáty na fritě a promyty pentanem. Matečný louh obsahující již pouze oxazolin **4** byl po odpaření rozpouštědla krystalizován z horkého heptanu. Izolováno: 0.528 g (24 %), žluté drobné jehlice (solvát $\times \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$).

Analytická data pro oxazolin **4**. B. t. 123-124 °C ($4 \times \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$). ^1H NMR (CDCl_3): δ 3.68 (d, $^2J_{\text{HH}} = 11.4$ Hz, 2 H, CH_2Cl), 3.81 (d, $^2J_{\text{HH}} = 11.3$ Hz, 2 H, CH_2Cl), 4.24 (s, 5 H, C_5H_5), 4.38 (vt a singlet, $J' = 1.9$ Hz, 4 H, CH v $\text{C}_5\text{H}_4 + \text{CH}_2\text{O}$), 4.77 (vt, $J' = 1.9$ Hz, 2 H, CH v C_5H_4). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): δ 48.33 (s, CH_2Cl), 68.94 (s, C_{ipso} v C_5H_4), 69.32 (s, CH v C_5H_4), 69.92 (s, C_5H_5), 70.77 (s, C_5H_4), 71.89 (s, CH_2O), 75.14 (s, C_{ipso} v oxazolinu),

169.27 (s, CN). ESI+ MS: m/z 352 ($[M + H]^+$), 374 ($[M + Na]^+$). HR MS (ESI+): vypočteno pro $C_{15}H_{16}OCl_2FeN$ ($[M + H]^+$) 351.9953, nalezeno 351.9951. Elementární analýza vypočteno pro $C_{15}H_{15}OCl_2FeN \cdot \frac{1}{2} H_2O$ (359.99): C 49.90, H 4.47, N 3.88 %. Nalezeno: C 49.50, H 4.34, N 3.69 %.

4.2.4 Příprava komplexu *cis*- $[W(CO)_4(3-\kappa P)_2]$ (**5**)

Navážka fosfitu **3** (0.072 g, 0.20 mmol) a $[W(CO)_4(cod)]$ (0.041 g, 0.10 mmol) byla pod argonovou atmosférou rozpuštěna v toluenu (30 mL) a vzniklá reakční směs byla za intenzivního míchání zahřívána pod zpětným chladičem k varu po dobu 4 hodin. Reakce byla ukončena odpařením rozpouštědla na rotační vakuové odparce a takto získaný surový produkt byl čištěn chromatografií na sloupci silikagelu v soustavě toluen-ethylacetát 3:1. První takřka bezbarvý vytékající pás obsahoval blíže neurčené nečistoty, v druhém pásu žluté barvy byl identifikován komplex wolframu a fosfitu **3** odlišný od **5**. Žlutý pás žádaného produktu **5** vytékal z kolony jako třetí v pořadí. Po odpaření rozpouštědla byl produkt sušen ve vakuu nad hydroxidem sodným, čímž byl získán produkt v analytické čistotě. Výtěžek: 0.058 g (57 %), žlutá pevná látka.

1H NMR (aceton- d_6): δ 4.21 (s, 5 H, C_5H_5), 4.38 (vt, $J' = 1.9$ Hz, 2 H, CH v C_5H_4), 4.69 (vt, $J' = 2.4$ Hz, 6 H, CH_2O), 4.78 (vt, $J' = 2.0$ Hz, 2 H, CH v C_5H_4), 6.97 (s, 1 H, NH). $^{13}C\{^1H\}$ NMR (aceton- d_6): δ 49.47 (vt, $J' = 20.1$ Hz, CCH_2), 69.45 (s, CH v C_5H_4), 70.71 (s, C_5H_5), 71.54 (CH v C_5H_4), 72.85 (vt, $J' = 2.8$ Hz, CH_2O), 76.03 (s, C_{ipso} v C_5H_4), 171.21 (s, CONH), 198.02 (singlet s ^{183}W satelity, $^1J_{WC} = 23.2$ Hz, W-CO), 201.67 (singlet s ^{183}W satelity, $^1J_{WP} = 29.6$ Hz, W-CO). $^{31}P\{^1H\}$ NMR (aceton- d_6): δ 118.65 (singlet s ^{183}W satelity, $^1J_{WP} = 395.4$ Hz). IR (nujol, v/cm^{-1}): 3292 m, 2046 s, 1932 vs, 1916 vs, 1633 s, 1537 s, 1317 m, 1136 m, 1022 s, 850 m, 784 s, 766 sh, 681 m, 572 m. ESI- MS: m/z 1017 ($[M - H]^-$), 628 ($[W(CO)_4(\mathbf{3}) - H]^-$). HR MS (ESI+): vypočteno pro $C_{34}H_{32}O_{12}N_2Fe_2NaP_2W$ ($[M + Na]^+$) 1040.9531, nalezeno 1040.9539. Elementární analýza vypočteno pro $C_{34}H_{32}O_{12}Fe_2N_2P_2W$ (1018.11): C 40.11, H 3.17, N 2.75 %. Nalezeno: C 40.23, H 3.29, N 2.49 %.

5. Seznam použitých zkratek

acac	acetylacetonát
AcOEt	ethylacetát
cod	1,5-cyklooktadien
Cp	η^5 -cyklopentadienyl
Cg	geometrický střed (centroid) cyklopentadienylových kruhů
DCE	1,2-dichlorethan
DMAP	4-(dimethylamino)pyridin
EEDQ	<i>N</i> -ethoxykarbonyl-2-ethoxy-1,2-dihydrochinolin
ESI	ionizace metodou elektrospreje
Et	ethyl
GABA	γ -aminomáselná kyselina
HR MS	hmotnostní spektrometrie s vysokým rozlišením
HSAB	teorie tvrdých a měkkých kyselin a zásad
IR	infračervená spektroskopie
MS	hmotnostní spektrometrie
Me	methyl
Me ₂ CO	aceton
NMR	nukleární magnetická rezonance
Ph	fenyl
Tris	tris(hydroxymethyl)metylamin

6. Použitá literatura

1. *Phosphorus(III) Ligands in Homogeneous Catalysis: Design and Synthesis*, ed. P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, John Wiley & Sons, 2012.
2. a) B. A. Arbuzov, *Pure Appl. Chem.*, **1964**, 9, 307; b) A. K. Bhattacharya, G. Thyagarajan, *Chem. Rev.*, **1981**, 81, 415.
3. W. Perkow, *Chem. Ber.*, **1954**, 87, 755.
4. R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, 85, 3533.
5. H. Stetter, K. Steinacker, *Chem. Ber.*, **1952**, 85, 451.
6. J. G. Verkade, L. T. Reynolds, *J. Org. Chem.*, **1960**, 25, 663.
7. O. Neunhoffer, W. Mainwald, *Chem. Ber.*, **1962**, 95, 108.
8. W. S. Wadsworth, W. D. Emmons, *J. Am. Chem. Soc.*, **1962**, 84, 610.
9. Wen-Hsuan Chang, *J. Org. Chem.*, **1964**, 29, 3711.
10. J. G. Verkade, R. W. King, *Inorg. Chem.*, **1962**, 1, 948.
11. J. G. Verkade, T. S. Piper, *Inorg. Chem.*, **1962**, 1, 453.
12. a) E. E. Nifantev, R. K. Magdeeva, R. M. Syaribzhanova, L. K. Vasyanina, *Zh. Obsh. Khim.*, **1995**, 65, 332; b) R. K. Magdeeva, A. V. Kozhemyakin, T. V. Kostryukova, L. K. Vasyanina, E. E. Nifant'ev, *Russ. J. Gen. Chem.*, **1999**, 69, 147.
13. C. A. Tolman, *Chem. Rev.*, **1977**, 77, 313.
14. C. W. Heitsch, J. G. Verkade, *Inorg. Chem.*, **1962**, 1, 392.
15. J. M. Jenkins, J. G. Verkade, *Inorg. Chem.*, **1967**, 6, 2250.
16. J. R. Cole, M. E. Dellinger, T. J. Johnson, B. A. Reinecke, R. D. Pike, W. T. Pennington, M. Krawiec, A. L. Rheingold, *J. Chem. Cryst.*, **2003**, 33, 341.
17. R. V. Davis, J. G. Verkade, *Inorg. Chem.*, **1990**, 29, 4983.
18. J. G. Verkade, R. E. McCarley, D. G. Hendricker, R. W. King, *Inorg. Chem.*, **1965**, 4, 228
19. W. E. Stanclift, D. G. Hendricker, *Inorg. Chem.*, **1968**, 7, 1242.
20. a) R. J. Angelici, F. Basolo, *J. Am. Chem. Soc.*, **1962**, 84, 2495; b) R. J. Angelici, F. Basolo, *Inorg. Chem.*, **1963**, 2, 728; c) B. L. Booth, R. N. Haszeldine, D. M. Reynolds, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1980**, 3, 412.
21. T. H. Whitesides, R. A. Budnik, *Inorg. Chem.*, **1975**, 14, 664.
22. M. I. Bruce, M. Cooke, M. Green, *J. Organomet. Chem.*, **1968**, 13, 227.
23. C. A. Tolman, L. W. Yarbrough, J. G. Verkade, *Inorg. Chem.*, **1977**, 16, 479.
24. a) W. E. Stanclift, D. G. Hendricker, *J. Organomet. Chem.*, **1976**, 107, 341; b) H.

- Nagashima, K. Yamaguchi, K. Mukai, K. Itoh, *J. Organomet. Chem.*, **1985**, 291, C20; c) E. E. Joslin, C. L. McMullin, T. B. Gunnoe, T. R. Cundari, M. Sabat, W. H. Myers, *Inorg. Chem.*, **2012**, 51, 4791.
25. R. F. Heck, *Inorg. Chem.*, **1965**, 4, 855.
26. a) J. G. Verkade, T. S. Piper, *Inorg. Chem.*, **1963**, 2, 944; b) T. J. Huttemann jr., B. M. Foxman, C. R. Sperati, J. G. Verkade, *Inorg. Chem.*, **1965**, 4, 950.
27. P. Meakin, J. P. Jesson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, 96, 5751.
28. a) H. G. Schuster-Woldan, F. Basolo, *J. Am. Chem. Soc.*, **1966**, 88, 1657; b) K. N. Gavrilov, *Koord. Khim.*, **1994**, 20, 858.
29. a) J. J. C. Erasmus, J. Conradie, *Inorg. Chim. Acta*, **2011**, 375, 128; b) A. T. Teleshev, N. V. Kolesnichenko, N. A. Markova, E. V. Slivinskii, V. I. Kurkin, E. M. Demina, G. A. Korneeva, C. M. Loktev, E. E. Nifantev, *Neftekhimiya*, **1991**, 31, 11.
30. A. B. Kudryavtsev, A. T. Teleshev, E. E. Nifant'ev, W. Linert, *Russ. Chem. Bull.*, **2003**, 52, 2740.
31. J. G. Verkade, *Coord. Chem. Rev.*, **1972-73**, 9, 1.
32. F. Zetsche, E. Zurbrugg, *Helv. Chem. Acta*, **1926**, 9, 298.
33. a) Xin Li, Yuxiang Ou, Yanshan Shi, *Polym. Degrad. Stab.*, **2002**, 77, 383; b) Jun Chen, Shumei Liu, Jianqing Zhao, *Polym. Degrad. Stab.*, **2011**, 96, 1508.
34. a) E. M. Bellet, J. E. Casida, *Science*, **1973**, 182, 1135; b) N. G. Bowery, J. F. Collins, R. G. Hill, *Nature*, **1976**, 261, 601.
35. J. Schulz, R. Gyepes, I. Císařová, P. Štěpnička, *New J. Chem.*, **2010**, 34, 2749.
36. J. Schulz, I. Císařová, P. Štěpnička, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2012**, 5000.
37. a) B. Belleau, G. Malek, *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, 90, 1651; b) I. Villanueva, B. Hernandez, V. Chang, M. D. Heagy, *Synthesis*, **2000**, 1435.
38. M. N. Holerca, V. Percec, *Eur. J. Org. Chem.*, **2000**, 2257.
39. F. B. Ogilvie, J. M. Jenkins, J. G. Verkade, *J. Am. Chem. Soc.*, **1970**, 92, 1916.
40. a) G. T. Andrews, I. J. Colquhoun, W. McFarlane, S. O. Grim, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1982**, 12, 2353; b) G. G. Mather, A. Pidcock, *J. Chem. Soc. A*, **1970**, 1226.
41. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, R. M. Silverstein, F. X. Webster, D. J. Kiemle, VCH, Weinheim, 2005.
42. F. A. Cotton, C. S. Kraihanzel, *J. Am. Chem. Soc.*, **1962**, 84, 4432.
43. P. C. Reeves, *Org. Synth.*, **1988**, 6, 635.
44. G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **2008**, 64, 112.
45. A. L. Spek, *Acta Crystallogr., Sect. D*, **2009**, 65, 148.