

UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE

Přírodovědecká fakulta

---

Studijní program: Chemie

Studijní obor: Anorganická chemie



Martin Zábranský

Soli 2-aminoethanolu a ferrocenových kyselin

Salts of 2-aminoethanol and ferrocene-based acids

Diplomová práce

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

Praha 2014

## Prohlášení

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

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

V Praze dne 20. května 2014.

## Poděkování

Tímto bych chtěl poděkovat všem, kteří se významným způsobem, byť i nepřímo, zasadili o vznik této práce. Především děkuji svému školiteli prof. RNDr. Petru Štěpničkovi, Ph.D. za cenné rady, vstřícný a trpělivý přístup a také za měření NMR spekter. Děkuji také RNDr. Ivaně Císařové, CSc. za měření rentgenostrukturních dat. Chtěl bych poděkovat své rodině za projevenou podporu a pochopení a kolegům za tvorbu příjemného pracovního prostředí.

Mé díky náleží v neposlední řadě Mgr. Janě Ročkové za to, že ve mně vzbudila zájem o chemii a Mgr. Vlastimilu Michalcovi, který mne uvedl do základů práce v chemické laboratoři.

## Abstrakt

Pro výstavbu krystalové struktury pevných látek byla využita kombinace kompaktního ale flexibilního ferrocenového skeletu s intermolekulárním vazebným potenciálem a konformační variabilitou (2-hydroxyethyl)amoniového strukturního motivu. Krystalizace v systémech kyselin ferrocenkarboxylové, 2-ferrocenyloctové, 3-ferrocenylpropionové, 3-ferrocenylakrylové, 3-ferrocenylpropiolové, ferrocen-1,1'-dikarboxylové a ferrocen-sulfonové s 2-aminoethanolem poskytly krystaly příslušných solí. Získané krystalické produkty byly charakterizovány obvyklými metodami ( $^1\text{H}$  jaderná magnetická rezonance, infračervená spektroskopie, elementární analýza) a byla určena jejich krystalová struktura rentgenovou difrakcí na monokrystalu. Krystalové struktury získaných solí obsahují složité dvojrozměrné sítě elektrostaticky podporovaných silných vodíkových vazeb. Za účelem studia potenciálně jednodušších systémů silných vodíkových interakcí byly provedeny krystalizace v systémech ferrocenkarboxylové kyseliny s 2-(methylamino)ethanolem a 2-(dimethylamino)ethanolem. Tyto experimenty však kromě jednoduché soli s prvním jmenovaným aminem poskytly i adukty solí obou bází s výchozí kyselinou v poměru 1:1. I krystalové struktury těchto látek mají vrstevnatý charakter. Ukázalo se však, že podléhají rozkladným procesům za zvýšené teploty a sníženého tlaku snáze než odpovídající sůl 2-aminoethanolu.

**Klíčová slova:** krystalové inženýrství, ferrocen, rentgenová strukturní analýza, infračervená spektroskopie, (2-hydroxyethyl)amonné soli, krystalizace, krystalová struktura, elektrostaticky podporované vodíkové vazby, nekovalentní interakce.



## Abstract

Combination of the compact but sterically flexible ferrocene scaffold with intermolecular binding potential and conformational variability of (2-hydroxyethyl)ammonium structural motif was utilised in the construction of solid crystalline materials. Crystallisation in systems containing ferrocenecarboxylic, 2-ferrocenylacetic, 3-ferrocenylpropionic, 3-ferrocenylacrylic, 3-ferrocenylpropionic, ferrocene-1,1'-dicarboxylic or ferrocene-sulfonic acid with 2-aminoethanol afforded crystals of the corresponding salts. The resulting crystalline products were characterised with the usual methods (proton nuclear magnetic resonance, infrared spectroscopy, elemental analysis) and their crystal structures were determined by means of single-crystal X-ray diffraction analysis. The crystal structures of the salts mentioned above usually contain rather complicated two dimensional networks of charge-assisted hydrogen bonds. With the aim of studying potentially more simple hydrogen-bonded structures, additional crystallisation experiments were conducted in systems of ferrocenecarboxylic acid and 2-(methylamino)ethanol or 2-(dimethylamino)ethanol. These experiments yielded simple salt of the former amine and adducts of salts of both bases with ferrocenecarboxylic acid in the ratio of 1:1. The crystal structures of these compounds are based on layers similar to those observed in structures of salts of 2-aminoethanol. It has been observed, however, that some of these compounds readily undergo decomposition.

**Keywords:** crystal engineering, ferrocene, single-crystal X-ray diffraction analysis, infrared spectroscopy, (2-hydroxyethyl)ammonium salts, crystallization, crystal structure, charge-assisted hydrogen bonds, non-covalent interactions.

# Obsah

1 Úvod.....	7
1.1 Cíle diplomové práce.....	28
2 Výsledky a diskuze.....	29
2.1 Výchozí kyseliny .....	29
2.2 Příprava solí.....	30
2.3 Spektra jaderné magnetické rezonance.....	31
2.4 Elementární analýza .....	32
2.5 Rentgenová strukturní analýza .....	32
2.5.1 Struktura dihydrátu ferrocensulfonové kyseliny .....	32
2.5.2 Struktury solí ferrocenových kyselin s 2-aminoethanolem.....	35
2.5.3 Struktury solí ferrocenkarboxylové kyseliny s 2-(methylamino)ethanolem a 2-(dimethylamino)ethanolem.....	56
2.6 Infračervená spektra .....	63
2.6.1 Interpretace infračervených spekter připravených solí .....	63
2.6.2 Studium rozkladu solí 2-(methylamino)ethanolu a 2-(dimethylamino)ethanolu pomocí infračervené spektroskopie .....	66
2.7 Teploty tání.....	69
2.8 Termogravimetrická měření .....	69
3 Závěr.....	72
4 Experimentální část .....	74
4.1 Použité chemikálie.....	74
4.2 Použité analytické metody.....	74
4.3 Rozklad solí 2-(methylamino)ethanolu a 2-(dimethylamino)ethanolu za zvýšené teploty a sníženého tlaku .....	78
4.4 Příprava krystalických solí .....	78
5 Seznam použitých zkratk.....	86
6 Literatura .....	87

# 1 Úvod

Materiálový výzkum je díky neustálé poptávce po nových materiálech s konkrétními vlastnostmi významným vědním odvětvím. Úlohou materiálového výzkumu je zkoumat vztahy mezi strukturou materiálů a jejich vlastnostmi. Strukturou je zde míněno vzájemné uspořádání vnitřních komponent, stavebních bloků materiálů. Těmito stavebními bloky jsou na atomární úrovni molekuly, popřípadě ionty. Ze souboru poznatků získaných materiálovým výzkumem pak těží materiálové inženýrství, které s jejich pomocí navrhuje, připravuje a studuje materiály s požadovanými vlastnostmi.<sup>1</sup>

Zdá se tedy, že „*studium vlivu intermolekulárních interakcí na uspořádání krystalové struktury a použití znalosti těchto vlivů při přípravě nových pevných látek s požadovanými vlastnostmi*,” je předmětem materiálového výzkumu a materiálového inženýrství. Právě takové cíle však má i další disciplína, krystalové inženýrství. Tak alespoň formuloval G. R. Desiraju předmět studia tohoto oboru před necelými třiceti lety.<sup>2</sup> Pojem krystalové inženýrství byl však použit ještě o téměř dvacet let dříve G. M. J. Schmidtem v práci zabývající se fotodimerizačními reakcemi některých organických látek v pevném skupenství.<sup>3</sup> Vůbec poprvé byl pak tento termín použit v literatuře zřejmě roku 1955 R. Pepinským.<sup>4</sup> Od svého vzniku mělo krystalové inženýrství výrazně interdisciplinární charakter, neboť se v něm nevyhnutelně setkává organická chemie, anorganická chemie, fyzikální chemie, materiálový výzkum, supramolekulární chemie, krystalografie, krystalochemie a v neposlední řadě také výpočetní chemie.<sup>2</sup>

Oblastí zájmu krystalového inženýrství je studium zákonitostí výstavby krystalové struktury materiálu v závislosti na interakcích mezi jednotlivými molekulami dané látky.<sup>5</sup> Podle složení a povahy krystalických materiálů, kterými se zabývá, můžeme krystalové inženýrství rozdělit na dvě odvětví. Organické krystalové inženýrství operuje s organickými molekulami a nekovalentními interakcemi. Anorganické krystalové inženýrství se zabývá materiály obsahujícími jak přechodné kovy, tak i prvky hlavních skupin a kromě relativně slabších nekovalentních interakcí využívá také silnější koordinační a kovalentní vazby.<sup>6</sup>

Hlavním cílem krystalového inženýrství je pak příprava definovaných krystalických materiálů s předem danými vlastnostmi z účelně navržených stavebních bloků.<sup>7</sup> Samotná možnost formulace takového cíle vychází ze závislosti vlastností materiálu na jeho krystalové struktuře a závislosti způsobu výstavby této struktury na parametrech použitých stavebních bloků (například elektronových a sterických vlastnostech, přítomnosti některých funkčních skupin, atp.) a z nich pramenících intermolekulárních interakcí ve výsledné struktuře.<sup>8</sup>

Dosáhnout takového velkorysého cíle je pak možné pouze po zevrubném porozumění způsobu, kterým se konstituce molekul promítá do mechanismů jejich vzájemného rozpoznávání, do mechanismu samotné krystalizace a výsledné krystalové struktury látky. Zásadním problémem krystalového inženýrství přitom stále zůstává skutečnost, že krystalová struktura dané látky nemůže být jednoduše předpovězena pouze na základě znalosti souboru funkčních skupin, které nesou její molekuly. Je nutná také znalost toho, jak se tyto funkční skupiny ovlivňují během krystalizace.<sup>5</sup>

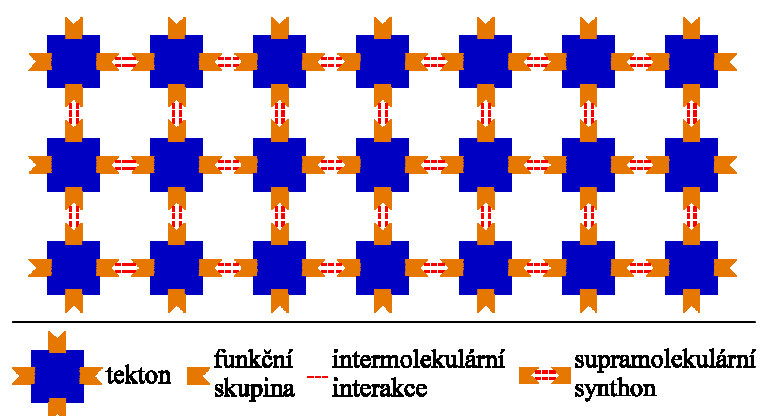
Schopnost predikce krystalové struktury ze znalosti struktury částic, které se podílejí na její výstavbě, lze samozřejmě aplikovat i při navrhování a přípravě molekul, které budou následně využity jako stavební bloky materiálů o požadovaných fyzikálních a chemických vlastnostech. Úsilí vynaložené na dosažení takového cíle je opodstatněno například přípravou nových materiálů pro nelineární optiku,<sup>9</sup> molekulární senzory,<sup>10</sup> přípravou nových krystalických fází léčiv,<sup>11</sup> studiem polymorfismu krystalických materiálů<sup>12</sup> nebo čirou zvědavostí.<sup>7</sup>

Zajímavé jsou úvahy o krystalovém inženýrství v kontextu supramolekulární chemie, zmíněné v literatuře.<sup>13</sup> Podle J.-M. Lehna existuje analogie mezi vztahem supermolekul vůči molekulám a intermolekulárním interakcím a vztahem molekul vůči atomům a kovalentní vazbě.<sup>14</sup> J. D. Dunitz v práci,<sup>15</sup> ve které popisuje fázové přechody pevných látek jako supramolekulární analoga izomerizačních reakcí tvrdí, že molekulový krystal je svým způsobem „*supermolekula par excellence*.“ Zřejmě tedy můžeme na molekulové krystaly pohlížet jako na „periodické supermolekuly,“ jejichž vlastnosti jsou odvozeny nejen složením vlastností jednotlivých stavebních bloků, ale i periodického rozložení intermolekulárních interakcí.<sup>16</sup> Závěrem takových úvah je klasifikace organických krystalů jako samouspořádaných<sup>14</sup> pevných látek, jejichž struktura je určena principy molekulárního rozpoznávání.

Můžeme-li pohlížet na polymorfismus krystalických materiálů jako na supramolekulární obdobu izomerie organických molekul,<sup>15</sup> jistě najdeme v rámci krystalového inženýrství další „supramolekulární analogie.“ O samotném krystalovém inženýrství pak můžeme uvažovat jako o supramolekulární analogii organické syntézy.<sup>13</sup> Krystalizace by se tak mohla zdát supramolekulární analogií organické reakce,<sup>5b</sup> ačkoli sama není syntetickým krokem.<sup>5a</sup>

Krystalové struktury organických látek jsou složeny ze sítí, ve kterých jednotlivé molekuly představují uzlové body a nekovalentní intermolekulární interakce tyto body spojují. Ve světle analogie s organickou syntézou pak můžeme určitá prostorová uspořádání intermolekulárních interakcí nazývat „supramolekulárními synthony.“<sup>13</sup> Užíváme zde termín, který do organické syntézy vnesl roku 1967 E. J. Corey v práci zabývající plánováním

syntézy organických látek.<sup>17</sup> Synthón je v této práci definován jako „*strukturní jednotka uvnitř molekuly, která se vztahuje k možné syntetické operaci.*“ „Supramolekulární synthón“ lze analogicky chápat jako „*strukturní jednotku uvnitř supermolekuly, která se vztahuje k určité syntetické operaci zahrnující intermolekulární interakce.*“<sup>13</sup> Pokud jsou tyto kombinace intermolekulárních interakcí dostatečně silné a robustní, mohou se vyskytovat napříč krystalovými strukturami různých sloučenin, které však disponují stejnými funkčními skupinami nezbytnými pro tvorbu daného supramolekulárního synthónu. Na tomto místě je vhodné zmínit pojem „tekton“ (řecky stavitel),<sup>18b</sup> kterým se často v tomto kontextu označují použité uzlové body. Organické stavební bloky, tektony, se vyznačují uskupením funkčních skupin, které po interakci s funkčními skupinami sousedních tektonů vytvoří takové uspořádání supramolekulárních synthónů, ze kterého je možné jeho periodickým opakováním vybudovat trojrozměrnou strukturu.<sup>18a</sup> Schematicky jsou pojmy supramolekulární synthón a tekton znázorněny na obrázku 1.1.



**Obrázek 1.1:** Schematická ilustrace pojmů „supramolekulární synthón“ a „tekton.“

Počet a rozmístění vazebných míst v rámci určitého tektonu ovlivňuje celkovou topologii vzniklého systému intermolekulárních interakcí. Při přípravě porézních krystalických materiálů byly například použity některé substituční deriváty tetrafenylmethanu, pentaerythritolu nebo 1,3,5,7-tetrafenyladamantanu.<sup>18</sup> Takové vhodně funkcionalizované molekuly vykazují čtyři vazebná místa pro interakci se sousedními stavebními bloky v krystalové struktuře látky. To vede v kombinaci s geometrií jádra („core“) tektonu, která se může více či méně odchylovat od tetraedrického uspořádání, k tvorbě trojrozměrné sítě supramolekulárních synthónů.

S pomocí pojmu supramolekulárního synthonu se můžeme také dívat na proces krystalizace látky z jejího roztoku v kontextu topologie krystalové struktury, která stojí na konci tohoto procesu.<sup>5c</sup> V momentě, kdy se molekuly začnou v roztoku látky rozpoznávat za účelem krystalizace, budou mít tendenci se sdružovat na základě nejsilnějších možných interakcí. Důsledkem je vytvoření energeticky nejvýhodnějšího supramolekulárního synthonu. Takto vzniklý hypotetický molekulární agregát již nebude mít tendenci se rozpouštět. Pokud budeme o krystalizaci uvažovat jako o postupném procesu, můžeme si snadno představit, že dalším krokem bude vytvoření dalších supramolekulárních synthonů na základě slabších intermolekulárních interakcí a další růst agregátu. Na výslednou krystalovou strukturu pak můžeme nahlížet jako na soubor energeticky nejvýhodnějších souborů intermolekulárních interakcí, které vznikly na počátku procesu krystalizace. Zde je nutné zdůraznit, že samotný mechanismus krystalizace zdaleka není dopodrobna prozkoumán a pochopen. Není jasné, zda se jedná o proces výše zmíněného postupného rázu, či o proces komplikovanější,<sup>5c</sup> ačkoli bylo již studiu procesů nukleace při krystalizaci látek z jejich roztoků věnováno značné úsilí.<sup>5a</sup>

Dalším odvětvím blízkým krystalovému inženýrství je oblast výpočetní chemie modelující intermolekulární interakce,<sup>19</sup> analyzující topologii krystalových struktur a pokoušející se o jejich předpovídání.<sup>7</sup> V literatuře je možné nalézt řadu studií zabývajících se touto problematikou.<sup>20</sup> Navzdory úsilí vynaloženého tímto směrem je predikce krystalové struktury organických, anorganických nebo organokovových materiálů ze znalosti struktury jednotlivých částic, které tyto materiály obsahují, stále výzvou.<sup>21</sup> Přesto jsou výsledky predikce krystalové struktury cenné například pro analýzu a popis topologie známých struktur,<sup>7,22</sup> pro hledání nových polymorfických modifikací<sup>20a</sup> nebo pro navrhování materiálů připravených kokrystalizací několika látek.<sup>20b</sup> Skutečnost, že struktura jedné molekuly může vést k mnoha různým krystalovým strukturám, z nichž každá implikuje diametrálně odlišné vlastnosti daného materiálu,<sup>12</sup> značně predikci krystalové struktury komplikuje. To pak na druhé straně dodává na důležitosti studiu polymorfismu krystalických materiálů a tvorby solvátů.

Snaha o přípravu nových krystalických fází vedla také k využití méně tradičních způsobů přípravy krystalických materiálů.<sup>12,23</sup> Jedná se například o mechanické přístupy,<sup>24</sup> jako je roztírání nebo hnětení (roztírání za přítomnosti malého množství rozpouštědla) krystalických forem látek.<sup>23a-c</sup> Spolu s metodami přípravy solvátů působením par rozpouštědla na krystalický materiál, jsou tyto přístupy výjimečné tím, že nevyžadují užití rozpouštědla, nebo jej vyžadují pouze v relativně malém množství.<sup>25</sup> Dále jsou v literatuře

uvedeny příklady krystalizace za zvýšeného tlaku<sup>23d</sup> a za působení ultrazvuku<sup>23e</sup> nebo kapilární krystalizace.<sup>23f</sup>

Významnou roli při výstavbě krystalové struktury organických látek hrají nekovalentní interakce mezi jednotlivými molekulami. Pro prosazení určité topologie v krystalové struktuře je důležité, aby použité interakce mezi jednotlivými částicemi měly směrový charakter, byly dostatečně silné a selektivní, tedy předvídatelné.<sup>30a</sup> Mezi takové interakce, které jsou stěžejní pro krystalové inženýrství organických i anorganických látek,<sup>26</sup> patří coulombické síly, apolární, ion-dipólové a dipól-dipólové interakce<sup>27</sup> a samozřejmě i vodíková vazba,<sup>28</sup> která je patrně nejvýznamnější. Interakcí, kterou je na tomto místě vhodné zmínit vzhledem k jejímu významu je též  $\pi$ - $\pi$  interakce mezi aromatickými systémy.<sup>29</sup> V posledních letech také nabyla na významu tzv. halogenová vazba,<sup>30</sup> interakce podobná vodíkové vazbě. Modifikací stavebních bloků připravovaného materiálu vnášením funkčních skupin, které mohou participovat na intermolekulárních interakcích, můžeme významnou měrou ovlivnit topologii krystalové struktury výsledné látky.

Intermolekulární interakce však nejsou jediným vlivem, který určuje krystalovou strukturu. Pro její výstavbu je směrodatná i snaha o dosažení co nejtěsnějšího uspořádání molekul. Nekovalentní interakce jako jsou vodíkové nebo halogenové vazby často působí proti této snaze. Tyto interakce sice stabilizují krystalovou strukturu příspěvkem své vazebné energie k celkové mřížkové energii, ale zároveň jsou často vytvořeny na úkor efektivního vyplnění prostoru výsledným uspořádáním. Krystalová struktura organických látek je proto vždy výsledkem jistého kompromisu mezi snahou o vytvoření intermolekulárních interakcí se směrovým charakterem na jedné straně a snahou o dosažení nejtěsnějšího uspořádání (tj. efektivního vyplnění prostoru) na straně druhé.<sup>5a</sup>

Význam vodíkové vazby pro krystalové inženýrství byl zřejmý od jeho úplných počátků.<sup>31</sup> Vodíková vazba je díky relativně vysoké vazebné energii a směrovosti vnímána jako mocný nástroj pro zavedení zamýšlených strukturních motivů do krystalové struktury organických látek. Navíc jsou vodíkové interakce dostupné. Existuje celá řada funkčních skupin, kterými je možné modifikovat molekulu tak, aby se stala donorem či akceptorem vodíkové vazby. Různé typy vodíkových vazeb jsou na základě vazebné délky,<sup>13</sup> tj. vzdálenosti donoru vodíku a jeho akceptoru, zpravidla děleny do dvou skupin. Mezi klasické, relativně silné, kontakty řadíme například vazby typu O–H $\cdots$ O nebo N–H $\cdots$ O. Relativně slabšími interakcemi jsou například kontakty typu C–H $\cdots$ O, C–H $\cdots$ N a C–H $\cdots$  $\pi$ .<sup>8</sup> Je při tom dobře známo, že nejsilnější známé vodíkové vazby jsou silnější než nejslabší kovalentní vazby.<sup>31</sup> Lze tedy očekávat, že se energie vodíkových vazeb může značně promítat

do celkové mřížkové energie látky.<sup>32</sup> Vodíkové interakce mají esenciální vliv v biologii a fyzice a sotva tedy překvapí, že našly uplatnění jako spolehlivý nástroj krystalového inženýrství,<sup>7</sup> čemuž nasvědčuje velké množství známých supramolekulárních synthonů, obsahujících silné<sup>13</sup> či slabé<sup>8</sup> vodíkové interakce a jejich kombinace, které byly využity pro výstavbu materiálů, často označovaných pojmem „hydrogen-bonded network“ (HBN, obrázek 1.2).<sup>33</sup> Výstavba supramolekulárních uspořádání pomocí nekovalentních interakcí je významně ovlivněna komplementaritou jednotlivých stavebních bloků, akceptorů a donorů vodíkových vazeb, či jinak interagujících komponent.<sup>14</sup>

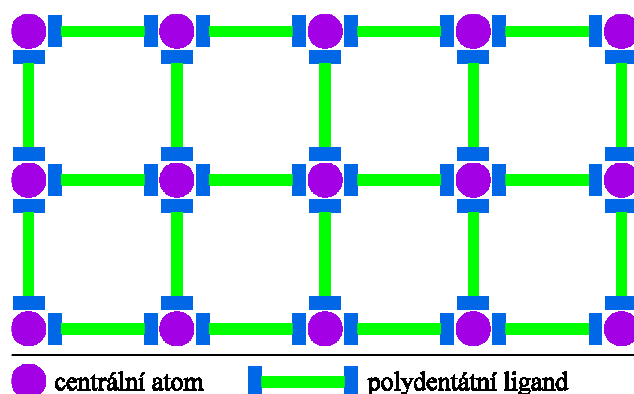


**Obrázek 1.2:** Schematické znázornění struktury HBN.<sup>12</sup>

S výhodou je možné vodíkové interakce použít při výstavbě krystalové struktury látek v kombinaci s ostatními typy nekovalentních interakcí. Užitečná je například kombinace s elektrostatickým přitahováním opačně nabitých iontů. Elektrostaticky podporované vodíkové vazby v krystalech iontových látek byly hojně studovány.<sup>34</sup> Důvodem je jejich relativní spolehlivost v roli topologii struktury určující interakce a snadná dostupnost.<sup>26</sup> Elektrostaticky podporovaná vodíková interakce si zachovává směrový charakter pro vodíkové interakce typický, zatímco vazebná energie vodíkové vazby, na níž participuje nabitá molekula, je zdatelně větší oproti situaci, kdy vodíková interakce existuje mezi nenabítenými částicemi.<sup>31</sup> Množství zmínek, které můžeme v literatuře nalézt kupříkladu o využití nábojem podporovaných vodíkových interakcí typu  $N^{(+)}-H\cdots O^{(-)}$  při výstavbě krystalové struktury solí obsahujících organické, převážně karboxylátové,<sup>35a-e</sup> popřípadě sulfonátové<sup>35f</sup> anionty a různé dusíkaté kationty,<sup>35</sup> svědčí o mimořádném významu takových interakcí pro budování krystalové struktury účelně navržených iontových látek. Možnost elektrostatické podpory přitom zdaleka není vyhrazena pouze „silným“ vodíkovým vazbám. Byly například popsány velmi krátké vodíkové interakce typu  $C^{(+)}-H\cdots\pi^{(-)}$  ve struktuře fenyldiazonium tetrafenylboritanů.<sup>36</sup>



Vedle vodíkové interakce je další velmi atraktivní interakcí pro krystalové inženýrství koordinační vazba. V literatuře můžeme nalézt velké množství příkladů koordinačních polymerů,<sup>37</sup> jejichž struktura je vystavěna pomocí polydentátních ligandů,<sup>16</sup> které spojují jednotlivé centrální atomy či klastry obsahující dva či více kovových atomů.<sup>38</sup> Jestliže je možné topologii struktury molekulových krystalů měnit funkcionalizací molekuly dané látky, v případě koordinačních polymerů je možné provést analogické „ladění“ změnami ve struktuře ligandu nebo použitím kombinace několika ligandů.<sup>37a</sup> K tomu ještě přispívá rozmanitost koordinačních módů dostupných pro použité centrální atomy.<sup>8</sup> Pro tyto materiály se vžilo souhrnné označení „metal-organic framework“ nebo také „metal-organic network“ (MON).<sup>37</sup> Krystalové struktury MON mohou být zjednodušeně popsány jako sítě, v nichž jeden centrální atom se svým koordinačním okolím představuje uzlový bod, a použité ligandy tyto body spojují. Namísto pojmu tekton jsou však uzlové body těchto koordinačních sítí označovány jako „secondary building unit“ (SBU).<sup>39</sup> Funkci spojnice uzlových bodů zde plní použitý ligand. Schematicky je struktura koordinačního polymeru popsána na obrázku 1.3.

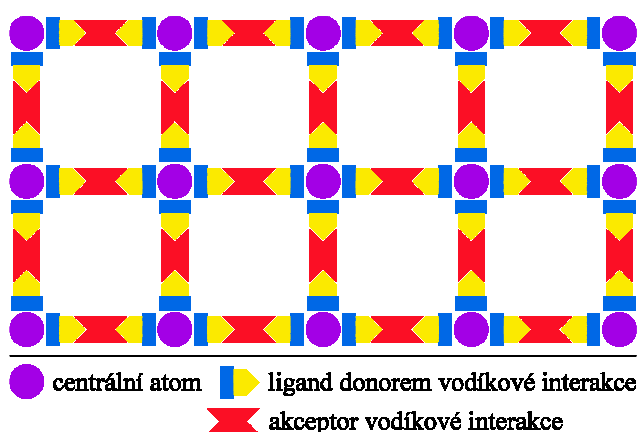


**Obrázek 1.3:** Schematické znázornění struktury MON.<sup>40</sup>

Patrně nejdůležitější vlastností krystalických materiálů skládajících se ze sítí vybudovaných na základě koordinačních vazeb je jejich poréznost, existence kavit, do kterých je možné umístit cizí molekuly, a nebo je vyplnit další identickou sítí.<sup>40</sup> V úvahu zde přichází upravení některých vlastností materiálu umístěním vhodných molekul<sup>37b</sup> nebo nanočástic<sup>41</sup> na tyto pozice v jeho struktuře. Vzniklý kompozitní materiál tak může kromě souboru charakteristik původního materiálu disponovat dalšími (např. magnetickými, luminiscenčními nebo katalytickými vlastnostmi),<sup>41</sup> jejichž nositelem je použitý dopant. Příklady pronikajících se sítí nekovalentních interakcí i koordinačních vazeb jsou v literatuře také hojné.<sup>18b,42</sup>

Mezi potenciální aplikace využívající poréznost MON patří například uchovávání plynů<sup>37c</sup> nebo jejich selektivní záchyt<sup>37d</sup> a chemická fixace,<sup>37e</sup> odstraňování polutantů z prostředí,<sup>37f</sup> příprava chemických senzorů<sup>37g,43</sup> a heterogenní katalýza.<sup>37h,44</sup> V literatuře byla také popsána celá řada způsobů přípravy takových materiálů.<sup>38</sup>

Význam vodíkové interakce a koordinační vazby pro přípravu samouspořádaných krystalických látek o očekávané struktuře je nepochybný a patrně převažuje nad významem dalších nekovalentních interakcí. Dalším dělením krystalového inženýrství, se kterým se můžeme v literatuře setkat, je proto rozdělení podle typu interakce použité pro výstavbu krystalové struktury na dvě části. Chemie molekulárních materiálů zkoumá krystalické materiály, jejichž struktura je vystavěna za pomoci nekovalentních interakcí. HBN jsou mezi takovými materiály dominantní. Druhou ze zmíněných částí je chemie koordinačních polymerů, tedy MON.<sup>8,45</sup> Tyto dvě oblasti se však navzájem prolínají. Můžeme se setkat s případy, kdy byl k výstavbě krystalové struktury komplexu využit ligand, který zároveň poskytuje vazebné možnosti pro směrové nekovalentní interakce.<sup>46</sup> Tyto ligandy pak ve výsledné struktuře mohou interagovat mezi sebou navzájem,<sup>46a</sup> nebo s dalšími stavebními bloky.<sup>46b,46c,7</sup> Struktura výsledné sítě je pak dána kombinací „supramolekulárního synthonu“ vzniklého nekovalentními interakcemi na kterých participují ligandy a koordinační geometrie na použitém centrálním atomu. Schematicky je taková struktura znázorněna na obrázku 1.4.



**Obrázek 1.4:** Schematické znázornění příkladu přístupu využívajícího koordinační vazbu i směrové nekovalentní interakce ke konstrukci krystalové struktury.<sup>7</sup>

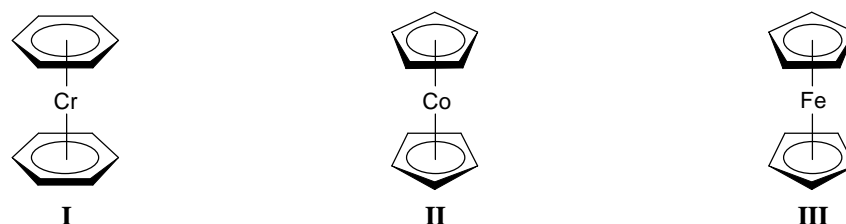
Další svébytnou oblastí je krystalové inženýrství organokovových sloučenin.<sup>47</sup> Na způsob výstavby krystalové struktury takových látek je nahlíženo podobně jako v případě

molekulových nebo iontových organických materiálů. Ve světle předchozích úvah bychom na tyto materiály mohli nahlížet také jako na výsledky přístupu využívajícího kombinaci koordinační vazby a nekovalentních intermolekulárních interakcí ke konstrukci krystalové struktury. Centrální atomy jsou však v případě organokovových molekul často umístěny tak, že dominantní roli při molekulárním rozpoznávání mají jejich organické ligandy. Odtud pramení podobnost zákonitostí výstavby krystalové struktury organických a organokovových látek.<sup>47</sup> Centrální atomy mohou mít pro tvorbu krystalové struktury organokovových látek význam jako koordinační centra, kolem kterých se určitým způsobem uspořádají jednotlivé skupiny vázané intermolekulárními interakcemi nebo mohou svými elektronovými vlastnostmi ovlivňovat vystupování ligandů v intermolekulárních interakcích. Navíc oproti organickým molekulám disponují organokovové komplexy více oxidačními stavy, což může výslednému materiálu přinést redoxní vlastnosti.<sup>48</sup> Byly studovány také intermolekulární interakce, na kterých participují přímo centrální atomy.<sup>26,47</sup> Jako příklad takového kontaktu jmenujme elektrostaticky podporované interakce typu  $N^{(+)}-H\cdots Co^{(-)}$ , které byly pozorovány kupříkladu ve strukturách některých amonných solích tetrakarbonylkobaltidového komplexního aniontu.<sup>49</sup>

Při studiu organokovových krystalických materiálů jsou jako organokovové stavební bloky hojně využívané  $\pi$ -komplexy přechodných kovů s aromatickými ligandy a to většinou v kombinaci s elektrostaticky podporovanými vodíkovými vazbami a  $\pi$ - $\pi$  interakcemi.<sup>50</sup> Organokovové sloučeniny, v nichž je ke kovu koordinován aromatický kruh, bychom mohli rozdělit podle počtu těchto kruhů a jejich vzájemného uspořádání na několik skupin, z nichž ty dvě nejjednodušší jsou patrně pro přípravu samouspořádaných pevných látek nejdůležitější. Jedná se o komplexy typu „piano-stool“, kde figuruje pouze jeden koordinovaný aromatický systém a několik dalších monohapticky koordinovaných donorů,<sup>51</sup> a tzv. „sendvičové komplexy“, obsahující dva koordinované aromatické systémy, které leží v navzájem rovnoběžných rovinách.<sup>52</sup>

Strategie výstavby krystalové struktury založená na spojení organokovových stavebních bloků s elektrostaticky podporovanými vodíkovými interakcemi se osvědčila například při přípravě porézních materiálů s hydrofobními kavitami, založených na piano-stool komplexním kationtu  $[(\eta^6\text{-hydrochinon})Rh\{P(OPh)_3\}_2]^+$ .<sup>51a</sup> Komplexní anion  $[(\eta^4\text{-benzochinon})Mn(CO)_3]^-$  byl zase využit jako můstkující ligand v řadě koordinačních polymerů.<sup>51b</sup> Struktury těchto polymerů bychom mohli, ve světle přístupu který byl aplikován v případě MON, pojmenovat jako „metal-organometallic network“ (MOMN).<sup>51b</sup>

Velmi významné jsou pro organokovové krystalové inženýrství sendvičové komplexy, metaloceny. Tyto sloučeniny jsou díky svým sterickým vlastnostem,<sup>53</sup> jako je konformační flexibilita spojená s kompaktním prostorovým uspořádáním, často užívány jako topologii krystalové struktury určující stavební bloky.<sup>52</sup> Jako příklady takových strukturních motivů jmenujme chromocen (bis( $\eta^6$ -benzen)chrom, [ $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2\text{Cr}$ ], **I**), kobaltocen (bis( $\eta^5$ -cyklopentadienyl)kobaltnatý komplex, [ $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}$ ], **II**) a především ferrocen (bis( $\eta^5$ -cyklopentadienyl)železnatý komplex, [ $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}$ ], **III**).<sup>50,52</sup> Molekuly **I–III** jsou vyobrazeny na obrázku 1.5.



**Obrázek 1.5:** Struktura chromocenu (**I**), kobaltocenu (**II**) a ferrocenu (**III**).

Při přípravě krystalických materiálů založených na těchto molekulách a jejich substitučních derivátech je možné využít několika různých strategií. Byla kupříkladu studována řada systémů<sup>54</sup> založených na kationtech odvozených od chromocenu a kobaltocenu, [ $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2\text{Cr}$ ]<sup>+</sup>, respektive [ $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}$ ]<sup>+</sup>, a na kationtech odvozených od jejich substitučních derivátů, jako jsou [ $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Me})_2\text{Cr}$ ]<sup>+</sup>, [ $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Co}$ ]<sup>+</sup> a také [ $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Fe}$ ]<sup>+</sup>.<sup>52,54</sup> Ve strukturách aduktů nebo solí s polykarboxylovými kyselinami tyto organokovové kationty hrají roli topologii určující komponenty, tj. vzoru, který vynucuje vytvoření systémů nábojem podporovaných silných vodíkových interakcí typu O–H $\cdots$ O<sup>(-)</sup> mezi anionty použitých karboxylových kyselin tak, aby bylo možné do takových systémů včlenit metalocenový kation. Kationty se mohou ve výsledné struktuře zapojit do kontaktů C–H<sup>(+)</sup> $\cdots$ O<sup>(-)</sup>.

Ve struktuře soli [ $(\eta^6\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}$ ]<sup>+</sup> a aniontu kyseliny benzen-1,3,5-trikarboxylové jsou molekuly a karboxylátové anionty uspořádány do vrstevnatých struktur, do kterých jsou vloženy kationty metalocenové.<sup>54a</sup> Ve struktuře solí [ $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2\text{Cr}$ ]<sup>+</sup> a [ $(\eta^6\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}$ ]<sup>+</sup> s anionty kyseliny cyklobutan-1,2,3,4-tetrakarboxylové byly pozorovány trojrozměrné, vodíkovými interakcemi provázané sítě aniontů s kavitami, do kterých se umisťují metalocenové kationty.<sup>54b</sup> V krystalových strukturách některých takových aduktů dochází spíše ke vzniku sloupcových a vrstevnatých struktur organokovových kationtů. Děje se tak

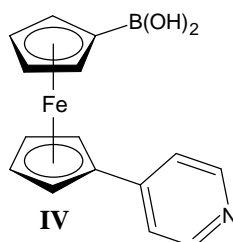
zpravidla v případech solí malých kyselin, jako je kyselina šťavelová nebo čtvercová (1,2-dihydroxycyklobut-1-en-3,4-dion).<sup>52</sup>

Objemné kompaktní sendvičové komplexy v takových strukturách vystupují jako jisté záchytné body, kolem kterých je možné vybudovat síť nábojem podporovaných vodíkových interakcí mezi anionty. Pokud nemají použité anionty správnou velikost a tvar pro obepnutí metallocenových stavebních bloků vodíkovými interakcemi, dojde kupříkladu ke vzniku hydrátu, v jehož struktuře se molekuly vody zapojí do systému vodíkových interakcí a vytvoří v síti vodíkovými interakcemi vázaných aniontů kavitu o rozměrech vhodných pro umístění kationtu. To bylo pozorováno v případě aduktů kationtů  $[(\eta^6\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}]^+$  a  $[(\eta^6\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Co}]^+$  s kyselinou *trans*-9,10-dihydroethanoantracen-11,12-dikarboxylovou. V případě soli menšího kationtu  $[(\eta^6\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}]^+$  na krystalové struktuře participují pouze metallocenové kationty a anionty vzniklé deprotonizací této kyseliny, respektive její molekuly. Sůl zmíněné kyseliny a druhého, většího kationtu  $[(\eta^6\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Co}]^+$  pak byla získána pouze jako tetrahydrát.<sup>54e</sup>

Další možnou strategií přípravy organokovových krystalických materiálů je využití substitučních derivátů metallocenů jako stavebních bloků, které se kromě výše popsané role topologii určující komponenty větší mírou podílejí na výstavbě systému intermolekulárních interakcí. Tak byly připraveny deriváty chromocenu<sup>55</sup> a kobaltocenu<sup>56</sup> s potenciálním využitím jako stavební bloky organokovových HBN. Následující pasáž bude však věnována pouze ferrocenu, který je využit i v této práci, a jeho substitučním derivátům.

Ferrocen je perspektivním strukturním prvkem stavebních bloků krystalických materiálů. Přípravě krystalických látek založených na ferrocenových stavebních blocích byla již v literatuře věnována velká pozornost.<sup>45</sup> Kromě jeho sterických a elektronových vlastností<sup>53</sup> k tomu přispívá jeho výrazná chemická stabilita a propracovaná metodika přípravy různých derivátů.<sup>57</sup> Rotační bariéra cyklopentadienylových kruhů ferrocenu činí za normálních podmínek asi  $4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , což umožňuje volnou rotaci těchto kruhů v plynném skupenství i v roztoku.<sup>53</sup> Tato konformační flexibilita přináší mimo jiné určitý potenciál pro vznik konformačního polymorfismu. Jsou ostatně známy celkem tři polymorfické modifikace ferrocenu.<sup>53</sup> Monoklinická modifikace ferrocenu, kterou je jako jedinou možno získat za laboratorní teploty, je neuspořádaná a jednotlivé molekuly v její krystalové struktuře zaujímají střídavou konformaci. V krystalové struktuře nízkoteplotní ortorhombické modifikace je konformace cyklopentadienylových kruhů zákrytová. Konformace cyklopentadienylových kruhů v krystalové struktuře druhého nízkoteplotního triklinického polymorfu je přechodem mezi dvěma předchozími krajními možnostmi.<sup>53</sup>

Projevy konformační flexibility ferrocenového jádra ve formě existence několika polymorfických modifikací byly pozorovány také u některých heteroanulárně disubstituovaných derivátů ferrocenu. Jako příklad jmenujme kyselinu 1'-(4-pyridyl)ferrocen-1-boronovou ((4-Py)fcB(OH)<sub>2</sub>, **IV**, obrázek 1.6), která má tři známé krystalické formy. Krystalová struktura všech těchto forem, z nichž jedna je hydratovaná, je vystavěna na základě vodíkových interakcí typu O–H···O a O–H···N. Ve struktuře jedné z polymorfických modifikací sloučeniny **IV** zaujímají substituované cyklopentadienylové kruhy konformaci, ve které boronová funkční skupina při pohledu podél osy ferrocenového skeletu zakrývá pyridylovou funkci. Ve druhé polymorfické modifikaci jsou substituenty vzájemně pootočené do cisoidní (*syn*) konformace.<sup>58</sup> V důsledku odlišné konformace se přirozeně liší i topologie sítí vodíkových interakcí ve strukturách těchto polymorfů.

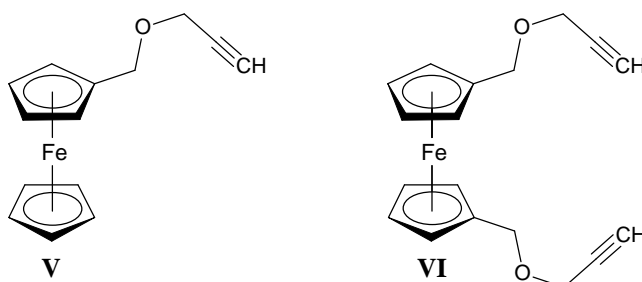


**Obrázek 1.6:** Kyselina 1'-(4-pyridyl)ferrocen-1-boronová (**IV**).

Je zřejmé, že topologie krystalové struktury obsahující ferrocenový derivát kromě kompaktního tvaru ferrocenového jádra a schopnosti substituentu tvořit nekovalentní interakce závisí radikálně na tom, zda se jedná o monosubstituovaný či symetricky heteroanulárně disubstituovaný derivát. Kromě prostého navýšení počtu vazebných míst oproti monosubstituovanému derivátu se symetricky disubstituovaný derivát vyznačuje širší škálou jejich vzájemného prostorového uspořádání. Syntetická dostupnost<sup>57</sup> monosubstituovaných i heteroanulárně disubstituovaných derivátů ferrocenu mnohdy umožňuje zvýšit dimenzionalitu HBN užitím heteroanulárně disubstituovaného derivátu místo sloučeniny monosubstituované. To lze demonstrovat na krystalových strukturách (propin-3-oxymethyl)ferrocenu (FcCH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CCH, **V**) a 1,1'-bis[(propin-3-oxymethyl)ferrocenu (fc(CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CCH)<sub>2</sub>, **VI**) (viz obrázek 1.7).

Obě tyto látky ve své struktuře tvoří intermolekulární vodíkové interakce typu C–H···O, ve kterých je sdílen terminální acetylenový atom vodíku, a také intermolekulární kontakty typu C–H···π, kde je akceptorem vazby cyklopentadienylový ligand nebo trojná vazba postranního řetězce. Zatímco struktura látky **V** je složena z jednorozměrných lomených

řetězců, které propagují pomocí zmíněné interakce C–H···O, struktura látky **VI** sestává z dvojrozměrných analogicky vybudovaných vrstev molekul v transoidní (*anti*) konformaci.<sup>59</sup>



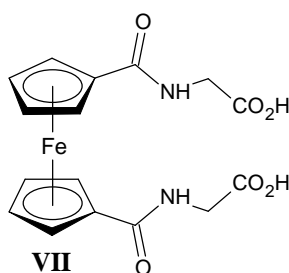
**Obrázek 1.7:** (Propin-3-oxymethyl)ferrocen (**V**) a 1,1'-bis[(propin-3-oxymethyl)ferrocen (**VI**).

Díky jeho sterickým a elektronovým vlastnostem našla pro ferrocen četné využití bioanorganická chemie.<sup>60</sup> Za účelem studia mechanismů kontroly sekundární struktury proteinů byly připraveny aminokyseliny a peptidy obsahující ve své struktuře ferrocenové jádro.<sup>61</sup> Ferrocen je užitečný strukturní prvek pro navrhování metalo-peptidů se strukturou  $\beta$ -listu. Konformační variabilita a vzdálenost jeho cyklopentadienylových kruhů totiž umožňuje intramolekulární vodíkové interakce mezi peptidovými substituenty.<sup>62</sup> Na připravených ferrocenových konjugátech s peptidy byly studovány sklony těchto látek k tvorbě intra- a intermolekulárních vodíkových interakcí a bylo studováno jejich uspořádání v roztoku i v krystalické fázi.<sup>63</sup>

Ferrocenové konjugáty s biomolekulami jsou zajímavé i z hlediska svých elektrochemických vlastností. Schopnost ferrocenu ( $\text{Fe}^{\text{II}}$ ) se reverzibilně oxidovat na ferrocenium ( $\text{Fe}^{\text{III}}$ ) přináší kromě možnosti redoxního značení biomolekul<sup>64</sup> a přípravy redoxních senzorů<sup>61f</sup> i možnost studia mechanismu přenosu náboje v biologických systémech. V literatuře je popsáno několik modelových systémů obsahujících ferrocen, jejichž elektrochemie byla studována.<sup>65</sup> Byla také sledována závislost sekundární struktury peptidických systémů obsahujících více ferrocenových jader na jejich oxidaci s vyhlídkou na vybudování systému, jehož prostorové uspořádání by bylo možné tímto způsobem definovaně měnit.<sup>66</sup>

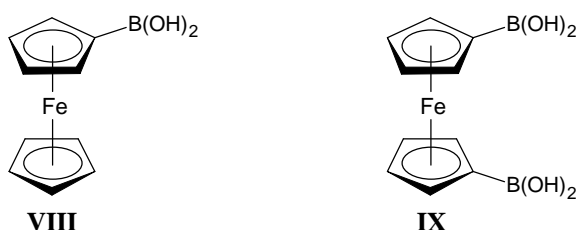
Příkladem jednoduchého derivátu ferrocenu substituovaného peptidickým řetězcem je ferrocen-1,1'-bis(karbonylglycin) ( $\text{fc}(\text{CONHCH}_2\text{CO}_2\text{H})_2$ , **VII**, obrázek 1.8). V krystalové struktuře této látky zaujímá ferrocenové jádro cisoidní konformaci. To umožňuje existenci páru intramolekulárních vodíkových vazeb typu N–H···O mezi amidovou skupinou jednoho substituentu a karbonylovým kyslíkem karboxylové funkční skupiny druhého substituentu.

Karboonylové atomy kyslíku amidových skupin tvoří intermolekulární vodíkové interakce typu  $O-H\cdots O$  a  $C-H\cdots O$  s karboxylovými skupinami sousedních molekul respektive s jejich cyklopentadienylovými kruhy za vzniku dvojrozměrné sítě. Dramaticky se od popsaného liší uspořádání krystalové struktury ethylesteru látky **VII**. V případě tohoto esteru ferrocenová část molekuly zaujímá transoidní konformaci a v krystalové struktuře se vyskytují jedno-rozměrné řetězce intermolekulárních interakcí typu  $N-H\cdots O$  mezi amidovými skupinami sousedních molekul.<sup>67</sup>



**Obrázek 1.8:** Ferrocen-1,1'-bis(karboxylglycin) (**VII**).

Příkladem látek tvořících robustní krystalové struktury založené na ferrocenovém derivátu jsou bezpochyby kyseliny ferrocenboronová<sup>68</sup> ( $FcB(OH)_2$ , **VIII**) a ferrocen-1,1'-diboronová<sup>58</sup> ( $fc(B(OH)_2)_2$ , **IX**) (viz obrázek 1.9).



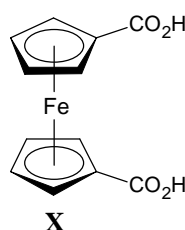
**Obrázek 1.9:** Kyselina ferrocenboronová (**VIII**) a ferrocen-1,1'-diboronová (**IX**).

Společným rysem krystalových struktur těchto látek je tvorba páru intermolekulárních vodíkových interakcí typu  $O-H\cdots O$  mezi dvěma boronovými funkčními skupinami. Krystalová struktura látky **VIII** je složena z dimerních jednotek vytvářejících takový supramolekulární synthon. Tyto dimerní jednotky jsou uspořádány do vrstev a interagují vždy se čtyřmi sousedními dimerními jednotkami pomocí čtyř laterálních vodíkových interakcí  $O-H\cdots O$ .<sup>68</sup> V případě látky **IX** zaujímají jednotlivé molekuly transoidní konformaci



a vytvářejí řetězce propojené podél párů interakcí O–H···O, které jsou opět spojeny se sousedními řetězci pomocí laterálních vodíkových vazeb O–H···O.<sup>58</sup>

Kyselina ferrocen-1,1'-dikarboxylová (fc(CO<sub>2</sub>H)<sub>2</sub>, **X**, obrázek 1.10) má tři známé polymorfické modifikace. Struktura všech těchto polymorfických modifikací se však skládá z diskretních dimerních jednotek vázaných párem supramolekulárních synthonů založených na dvou středově symetrických vodíkových interakcích O–H···O mezi karboxylovými skupinami. Jednotlivé modifikace se pak liší pouze vzájemným uspořádáním těchto dimerů.



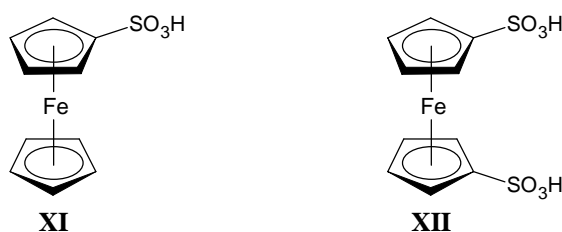
**Obrázek 1.10:** Kyselina ferrocen-1,1'-dikarboxylová (**X**).

Byla studována struktura krystalických solí a aduktů kyseliny **X** s řadou organických primárních, sekundárních a terciárních aminů<sup>69a,69b</sup> a amidinů.<sup>69c</sup> Ve struktuře solí posledně jmenované skupiny kationtů byly nalezeny systémy vodíkových vazeb analogické těm, které se vyskytují ve strukturách solí amidinů některých organických dikarboxylových kyselin.<sup>35d</sup> Je však nutné podotknout, že uspořádání těchto interakcí je v tomto případě významně ovlivněno sterickou flexibilitou ferrocenového jádra a anionty kyseliny **X** se v takových strukturách vyskytují v několika konformacích.<sup>69c</sup> Při výstavbě struktury solí a aduktů **X** s organickými dusíkatými bázemi podle očekávání dominují elektrostaticky podporované vodíkové interakce typu O–H···N nebo N<sup>(+)</sup>–H···O<sup>(-)</sup>, nebo O–H···O<sup>(-)</sup> v případě částečně deprotonované **X** a v případě aminů obsahujících hydroxylové funkční skupiny také O–H···O<sup>(-)</sup>. Navíc byly v těchto látkách pozorovány relativně slabší kontakty typu C–H···O<sup>(-)</sup>, které však ve strukturách některých z popsaných látek mohou přispívat ke zvýšení dimenzionality vzniklých sítí vodíkových interakcí.<sup>69a</sup>

Další skupinou materiálů obsahujících kyselinu **X** a od ní odvozené anionty, tj. [Fe(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>CO<sub>2</sub>)(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>CO<sub>2</sub>H)]<sup>-</sup> a [Fe(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup>, jako stavební blok, jsou takzvané smíšené metallocenové materiály.<sup>70</sup> Struktury těchto solí obsahují jako kationtovou část ionty [(η<sup>6</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>2</sub>Cr]<sup>+</sup> a [(η<sup>6</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Co]<sup>+</sup> jsou složeny z řetězců poutaných silnými vodíkovými interakcemi typu O–H···O<sup>(-)</sup> mezi ionty [Fe(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>CO<sub>2</sub>)(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>CO<sub>2</sub>H)]<sup>-</sup> navzájem, mezi ionty [Fe(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> a molekulami **X**, a nebo mezi anionty [Fe(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>CO<sub>2</sub>)(η<sup>5</sup>-

$C_5H_4CO_2H)^-]$  a molekulami **X**. Tyto řetězce jsou pak propojené vodíkovými vazbami s molekulami hydrátové vody popřípadě interakcemi typu  $C-H^{(+)}\cdots O^{(-)}$  a  $C-H^{(+)}\cdots O$  s metallocenovými kationty.<sup>70</sup>

Jinými ferrocenovými kyselinami, které byly využity k výstavbě struktur založených na nábojem podporovaných vodíkových interakcích, jsou kyselina ferrocensulfonová ( $FcSO_3H$ , **XI**) a kyselina ferrocen-1,1'-disulfonová ( $fc(SO_3H)_2$ , **XII**).<sup>71</sup> Byly studovány soli těchto sulfonových kyselin (obrázek 1.11) s různými kationty.<sup>35f,71</sup>

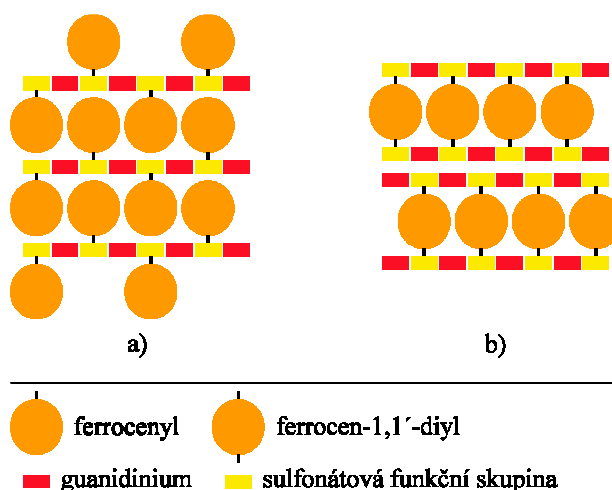


**Obrázek 1.11:** Kyselina ferrocensulfonová (**XI**) a ferrocen-1,1'-disulfonová (**XII**).

Příkladem rigidní vrstevnaté struktury je struktura ferrocensulfonátu guanidinia a ferrocen-1,1'-disulfonátu guanidinia. Sulfonáty guanidinia obecně tvoří kvazihexagonální síť,<sup>35f</sup> které jsou složené z robustních supramolekulárních synthonů. Každý guanidiniový kation ( $C(NH_2)_3^+$ ) i sulfonátová skupina kyseliny v jedné vrstvě interaguje prostřednictvím šesti vodíkových vazeb typu  $N^{(+)}-H\cdots O^{(-)}$  se třemi sousedními opačně nabitými ionty. V případě ferrocensulfonátu guanidinia, který tvoří strukturu jednoduchých vrstev, směřují ferrocenylové zbytky střídavě na obě strany vrstvy vázané vodíkovými vazbami a van der Waalsovými interakcemi komunikují s ferrocenyly sousedních vrstev.<sup>35f</sup> Na druhou stranu ferrocen-1,1'-disulfonát guanidinia tvoří strukturu kovalentně vázaných (ferrocen-1,1'-diylovou spojkou) dvojevrstev guanidiniových kationtů a sulfonátových aniontů.<sup>71b</sup> Schematicky jsou struktury guanidiniových solí kyselin **XI** a **XII** znázorněny na obrázku 1.12.<sup>35f</sup> Elektrochemická aktivita ferrocen-1,1'-disulfonátu guanidinia v pevném stavu vypovídá o určitém potenciálu pro využití podobných materiálů při povrchové úpravě elektrod.<sup>71b</sup>

Byly studovány také struktury amoniových solí ferrocensulfonové kyseliny s kationty, které nejsou schopné tvořit tolik vodíkových vazeb jako guanidinium, za účelem zhodnocení významu vodíkových a elektrostatických interakcí při výstavbě vrstevnaté struktury tohoto typu sloučenin.<sup>71a</sup> Výsledky této studie vypovídají o rozhodujícím vlivu elektrostatických interakcí pro tvorbu vrstevnatých struktur.

V literatuře je také popsána struktura guanidiniové soli kyseliny **X**. Systém vodíkových interakcí v této struktuře je komplikovanější, než je tomu v případě ferrocenových sulfonátů guanidinia. Přispívá k tomu také skutečnost, že se jedná o dihydrát. Karboxylátové anionty patrně nejsou schopny v kombinaci s guanidiniovými kationty vytvořit tak robustní strukturu, jako sulfonátové anionty. Nedostatek akceptorů vodíkových interakcí u ferrocendikarboxylátu guanidinia musí být kompenzován solvatujícími molekulami vody.<sup>69b</sup>

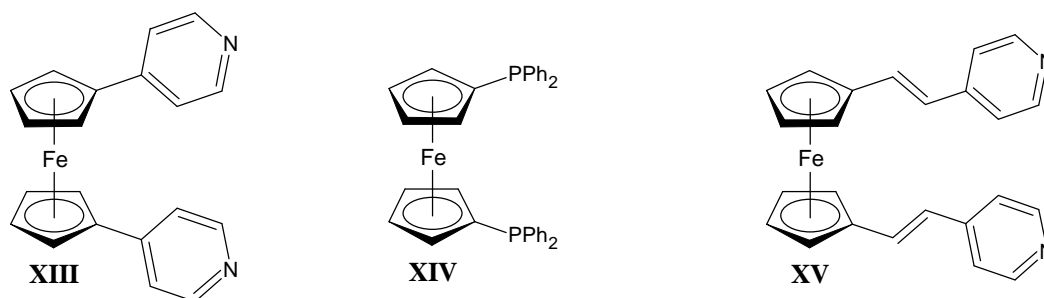


**Obrázek 1.12:** Schematické znázornění vrstevnaté struktury (a) ferrocensulfonátu guanidinia<sup>35f</sup> a (b) ferrocen-1,1'-disulfonátu guanidinia v pohledu ve směru rovnoběžném k vrstvám.<sup>71b</sup>

Některé symetricky disubstituované deriváty ferrocenu, např. anionty kyselin **X** ( $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CO}_2)_2]^{2-}$ ) a **XII** ( $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SO}_3)_2]^{2-}$ ), 1,1'-bis(4-pyridyl)ferrocen ( $\text{fc}(4\text{-Py})_2$ , **XIII**) a ferrocenový difosfin 1,1'-bis(difenylfosfino)ferrocen (dppf, **XIV**), byly využity jako ligandy při přípravě koordinačních polymerů, MOMN.<sup>45</sup> Ferrocen-1,1'-disulfonátový anion se zpravidla v takových materiálech nekoordinuje k použitému centrálnímu atomu, ale vystupuje pouze jako podpůrný stavební prvek, který pomocí vodíkových interakcí spojuje řetězce koordinačního polymeru.<sup>72</sup> Podařilo se však připravit také několik kademnatých krystalických MOMN, kde je ferrocendisulfonátový kation koordinován jako podpůrný ligand přímo k centrálnímu atomu.<sup>73</sup> Takové materiály můžou mít díky svým vlastnostem potenciální využití jako fluorescenční senzory iontů těžkých kovů<sup>73a</sup> nebo jako porézní materiály pro sorpci a výměnu iontů přechodných kovů.<sup>73b</sup>

Byly studovány adukty sloučeniny **XIII** s některými alifatickými karboxylovými dikyselinami.<sup>74</sup> V takových strukturách se vyskytují makrocyclické supramolekulární

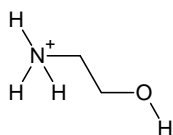
jednotky složené vždy ze dvou molekul **XIII** a dvou molekul použité kyseliny. Obě molekuly **XIII** v těchto jednotkách zaujímají konformaci, ve které se pyridylové zbytky při pohledu podél osy ferrocenového jádra překrývají a interagují s molekulami kyseliny interakcemi typu O–H···N. Změny topologie vrstev vzniklých agregací takových stavebních jednotek souvisí se změnou délky uhlovodíkového řetězce použité kyseliny.<sup>74</sup> Makrocyclické jednotky existují také v krystalových strukturách molekulových aduktů 1,1'-bis[2-(4-pyridyl)ethenyl]ferrocenu (fc{CH=CH(4-Py)}<sub>2</sub>, **XV**) s rezorcinolem (1,3-dihydroxybenzen) nebo floroglucinolem (1,3,5-trihydroxybenzen). I v takových strukturách zaujímá ferrocenový derivát cisoidní konformaci. To umožňuje vznik páru interakcí typu O–H···N molekuly **XV** s dvěma hydroxylovými skupinami fenolu.<sup>75</sup> Takové adukty byly připraveny ve snaze získat materiály s nelineárními optickými vlastnostmi. Struktury látek **XIII**–**XV** jsou zobrazeny na obrázku 1.13.



**Obrázek 1.13:** 1,1'-Bis(4-pyridyl)ferrocen (**XIII**), 1,1'-bis(difenylfosfino)ferrocen (**XIV**) a 1,1'-bis[2-(4-pyridyl)ethenyl]ferrocen (**XV**).

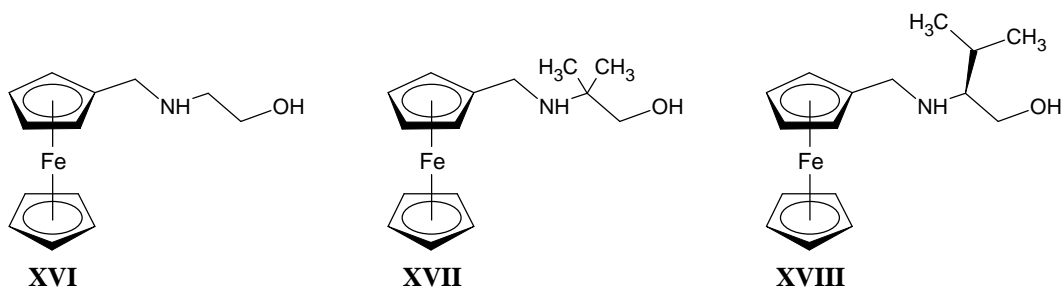
Pokud je naším záměrem vybudovat krystalovou strukturu, jejíž topologie by byla předvídatelná, je asi správné použít takové stavební bloky, které by byly schopny realizovat co největší množství nekovalentních interakcí se svými sousedy tak, aby všechny tyto interakce byly ve vzájemném souladu. Z tohoto úhlu pohledu se jeví nadějným například (2-hydroxyethyl)amonný kation (obrázek 1.14), který kromě elektrostatické atrakce s použitým protiiontem nabízí i potenciálně čtyřnásobnou donaci vodíkové vazby a díky volným elektronovým párům na atomu kyslíku hydroxylové skupiny může vodíkové vazby také akceptovat. Studie zabývající se různými (2-hydroxyethyl)amonnými solemi jsou v literatuře relativně hojné a sledují řadu různých aplikací takových materiálů.<sup>76</sup> Byly tak připraveny soli 2-aminoethanolu s enantiomery kyseliny vinné<sup>76a</sup> a s kyselinou pikrovou<sup>76b</sup> za účelem přípravy nových materiálů pro nelineární optiku nebo byly například studovány magnetické vlastnosti vrstevnatých MON materiálů obsahujících vrstvy (2-hydroxyethyl)amonných kationtů a polymerních komplexních aniontů.<sup>76c</sup> V literatuře jsou popsány i takové

struktury, ve kterých je protonizovaný 2-aminoethanol použit jako podpůrný ligand ve strukturách krystalických koordinačních sloučenin.<sup>76d</sup> Zde přispívá (2-hydroxyethyl)amonný kation svojí amoniovou skupinou k vytvoření dvojrozměrné sítě intermolekulárních vodíkových interakcí, spojujících jednotlivá kovová centra. Byla také studována tvorba pevných roztoků v soustavách (2-hydroxyethyl)amonných solí s některými chirálními karboxylovými kyselinami.<sup>76e</sup> Další možnou aplikací takových solí je obohacování směsí enantiomerů preferenční krystalizací.<sup>76f</sup> V literatuře jsou popsány též systémy vodíkových interakcí vyskytující se v krystalové struktuře soli 2-aminoethanolu s kyselinou 4-nitrobenzoovou.<sup>77a</sup> Nedávno byla dokonce v literatuře publikována studie zabývající se krystalovou strukturou (2-hydroxyethyl)amonných solí série dalších *para*-substituovaných benzoových kyselin.<sup>77b</sup>



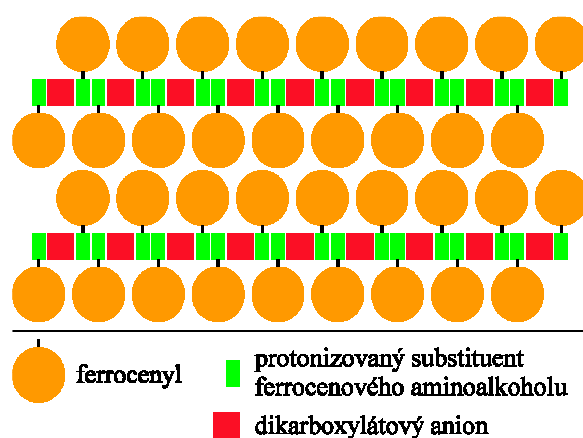
**Obrázek 1.14:** (2-Hydroxyethyl)amonný kation.

Některé studie dokumentované v literatuře byly zaměřeny také na využití stavebního bloku založeného na kombinaci robustního ferrocenylového zbytku s intermolekulárním vazebným potenciálem 2-hydroxyethylamonného kationtu při výstavbě krystalové struktury.<sup>78</sup> Byly studovány struktury solí ferrocenových  $\beta$ -aminoalkoholů 2-(ferrocenylmethyl)aminoethanolu ( $\text{FcCH}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ , **XVI**), 2-(ferrocenylmethyl)amino-2-methylpropanolu ( $\text{FcCH}_2\text{NH}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)\text{CH}_2\text{OH}$ , **XVII**) a (*S*)-2-(ferrocenylmethyl)amino-3-methylbutanolu (*(S)*- $\text{FcCH}_2\text{NHCH}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)\text{CH}_2\text{OH}$ , **XVIII**) s vybranými anorganickými<sup>78a</sup> i organickými kyselinami.<sup>78b,78c</sup> Struktury látek **XVI–XVIII** jsou zobrazeny na obrázku 1.15.



**Obrázek 1.15:** *N*-ferrocenylmethyl( $\beta$ -aminoalkoholy) **XVI–XVIII**.

Ze skupiny solí anorganických kyselin byly konkrétně studovány struktury bromidu a dihydrogenfosforečnanu kationtu vzniklého protonizací **XVII** ( $[\text{XVII}+\text{H}]^+$ ). Struktura bromidu  $[\text{XVII}+\text{H}]^+$  je topologicky podobná struktuře látky **XVII** a sestává z řetězců párů molekul, které propagují pomocí vodíkových interakcí typu  $\text{N}^{(+)}-\text{H}\cdots\text{Br}^{(-)}$  a  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{Br}^{(-)}$ .<sup>78a</sup> Struktura dihydrogenfosforečnanu  $[\text{XVII}+\text{H}]^+$  je naopak tvořena z řetězců aniontů propagujících pomocí interakcí typu  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}^{(-)}$ , které jsou obklopené vždy třemi řetězci kationtů  $[\text{XVII}+\text{H}]^+$ .<sup>78a</sup> Kationtové řetěze jsou v této struktuře natočené polárními skupinami k řetězcům aniontů. Ferrocenylové zbytky sousedních řetězců pak ve struktuře vytvářejí kavity, do kterých jsou umístěny disorderované solvatující molekuly diethyletheru.



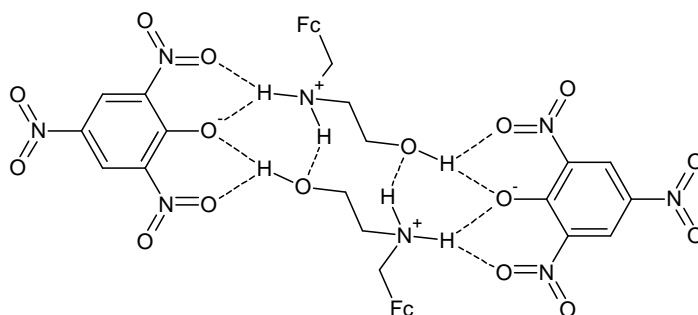
**Obrázek 1.16:** Schematické znázornění vrstevnaté struktury solí **XVI** s dikarboxylovými kyselinami šťavelovou, malonovou, jantarovou, maleinovou a fumarovou v pohledu ve směru rovnoběžném ke vznikajícím vrstvám.

Dříve byly námi připraveny soli sloučeniny **XVI** s různými karboxylovými kyselinami, jmenovitě s kyselinou octovou, šťavelovou, malonovou, jantarovou, maleinovou, fumarovou a benzoovou. Struktury solí **XVI** se jmenovanými dikarboxylovými kyselinami mají vrstevnatý charakter. Polární dvojvrstvy kationtů a aniontů vytvořených na základě silných elektrostaticky podporovaných vodíkových vazeb se na sebe vrší ve vzdálenostech van der Waalsových kontaktů mezi ferrocenylovými zbytky, které z každé polární vrstvy vyčnívají. Schematicky je taková vrstevnatá struktura zobrazena na obrázku 1.16. Výjimkou z tohoto pravidla je benzoát a acetát kationtu  $[\text{XVI}+\text{H}]^+$ . Struktura benzoátu  $[\text{XVI}+\text{H}]^+$  je totiž tvořena z centrosymetrických dimerů vázaných silnými vodíkovými interakcemi, které jsou uspořádány do sloupců pomocí interakcí typu  $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$ . Tyto sloupce jsou dále uspořádány van der Waalsovými kontakty. V případě acetátu  $[\text{XVI}+\text{H}]^+$  zase dochází

v důsledku neuspořádanosti terminální hydroxylové skupiny uhlovodíkového řetězce kationtu ke vzniku trojrozměrné sítě vodíkových interakcí z původního systému řetězců lineárních.<sup>78b</sup>

Kromě toho byly získány krystalické pikráty látek **XVI**, **XVII** a **XVIII**. Uspořádání krystalové struktury solí kyseliny pikrové (2,4,6-trinitrofenolu) s ferrocenovými aminoalkoholy **XVI** a **XVII** je velmi podobné. Jedná se opět o vrstevnaté struktury, ve kterých se střídají polární vrstvy tvořené anionty a kationtovými řetězci s nepolárními vrstvami ferrocenylových zbytků. Nekovalentními interakcemi, kterými jsou polární vrstvy vybudovány, jsou kromě elektrostaticky podporovaných vodíkových vazeb také  $\pi$ - $\pi$  interakce mezi aromatickými anionty. Struktura pikrátu odvozeného od aminoalkoholu **XVIII** je odlišná od předchozích dvou solí díky chiralitě této látky, která vynucuje necentrosymetrické uspořádání.<sup>78c</sup>

V krystalové struktuře pikrátů  $[\mathbf{XVI}+\mathbf{H}]^+$  a  $[\mathbf{XVII}+\mathbf{H}]^+$  můžeme pozorovat jedno relativně robustní uspořádání intermolekulárních vodíkových interakcí. Ve strukturách obou zmíněných pikrátů se vyskytuje dvojice trojstředových elektrostaticky podporovaných vodíkových vazeb mezi fenoxidovým kyslíkem a kyslíky dvou nitroskupin pikrátového aniontu (akceptory) a amoniovou skupinou jednoho kationtu a hydroxylovou skupinou sousedního kationtu (donory).<sup>78c</sup> Toto uspořádání interakcí je navíc podporováno intermolekulární interakcí typu  $\text{N}^{(+)}-\text{H}\cdots\text{O}$  mezi kationty uspořádanými kolem středu symetrie. Zmíněný supramolekulární synthon je schematicky zobrazen na obrázku 1.17. Obdobné uspořádání se vyskytuje i ve struktuře pikrátu  $[\mathbf{XVIII}+\mathbf{H}]^+$ . Jelikož se však jednotlivé dvojice iontů v této struktuře nemohou uspořádat do centrosymetrických párů, je nutné, aby na zmíněných interakcích s pikrátovým aniontem participoval pouze jeden kation.



**Obrázek 1.17:** Idealizovaná reprezentace elektrostaticky podporovaného systému vybraných vodíkových interakcí ve struktuře pikrátů  $[\mathbf{XVI}+\mathbf{H}]^+$  a  $[\mathbf{XVII}+\mathbf{H}]^+$  (Fc = ferrocenyl).<sup>78c</sup>

Vodíkové interakce jsou vyznačeny přerušovanou čarou.

Při navrhování látek, jejichž krystalová struktura je do jisté míry očekávána, lze využít několika různých strategií. Některé z těchto metod (využití vodíkových interakcí, koordinačních vazeb, organokovových stavebních bloků, atd.) byly podrobněji zmíněny v předchozí stati. Z uspořádání krystalových struktur posledně jmenovaných solí ferrocenových  $\beta$ -aminoalkoholů<sup>78</sup> vyplývá, že přístup využívající k budování krystalové struktury sterické vlastnosti ferrocenového jádra v kombinaci s (2-hydroxyethyl)amoniovým strukturním motivem poskytuje struktury, které jsou stabilizovány silnými elektrostaticky podporovanými vodíkovými interakcemi. Tyto interakce jsou zřejmě ve strukturách popsaných solí ferrocenových  $\beta$ -aminoalkoholů **XVI–XVIII** uspořádány do systémů, jejichž dimenzionalita a relativní uspořádání závisí na použitém aniontu. Z těchto popsaných systémů pramení i motivace této práce.

## 1.1 Cíle diplomové práce

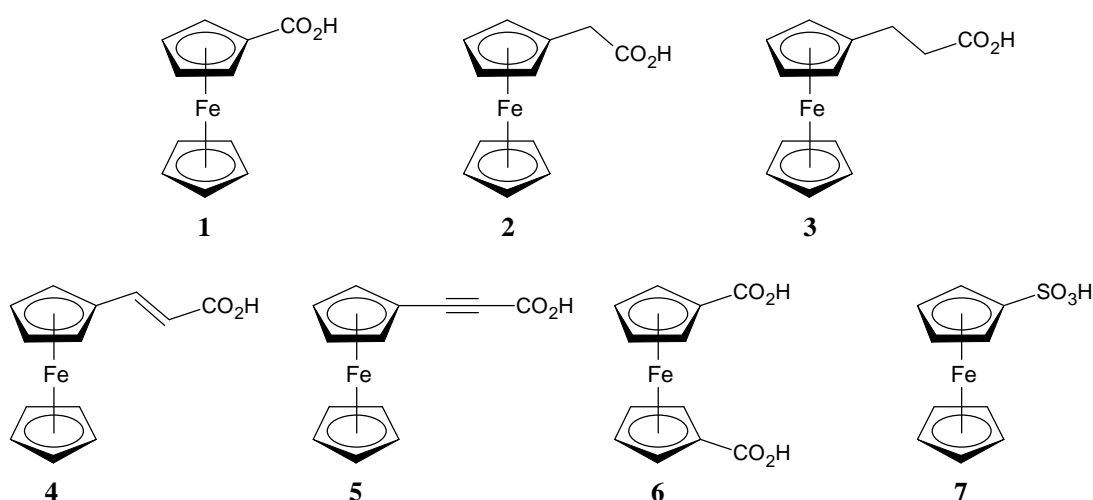
Cílem této diplomové práce je navázat na studie zabývající se solemi ferrocenových  $\beta$ -aminoalkoholů, které byly zmíněny v úvodu.<sup>78</sup> Práce se tak zabývá přípravou série krystalických solí 2-aminoethanolu s vybranými ferrocenovými kyselinami. Úkolem je nově připravené látky charakterizovat obvyklými metodami, přičemž je kladen důraz především na strukturní data získaná difrakcí rentgenového záření na monokrystalu. Tato data slouží k porovnání motivů uspořádání intermolekulárních interakcí, jmenovitě elektrostaticky podporovaných vodíkových vazeb, napříč získaným souborem krystalických solí.



## 2 Výsledky a diskuze

### 2.1 Výchozí kyseliny

V rámci této studie krystalových struktur solí 2-aminoethanolu byly zkoumány soli tohoto primárního aminu s kyselinami ferrocenkarboxylovou ( $\text{FcCO}_2\text{H}$ , **1**), 2-ferrocenyloctovou ( $\text{FcCH}_2\text{CO}_2\text{H}$ , **2**), 3-ferrocenylpropionovou ( $\text{FcCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ , **3**), 3-ferrocenylakrylovou ( $\text{FcCH}=\text{CHCO}_2\text{H}$ , **4**), 3-ferrocenylpropiolovou ( $\text{FcC}\equiv\text{CCO}_2\text{H}$ , **5**), ferrocen-1,1'-dikarboxylovou ( $\text{fc}(\text{CO}_2\text{H})_2$ , **6**)<sup>a</sup> a ferrocensulfonovou ( $\text{FcSO}_3\text{H}$ , **7**).<sup>a</sup> Tyto kyseliny (obrázek 2.1.1) jsou známé a snadno dostupné látky.<sup>79</sup>



Obrázek 2.1.1: Kyseliny 1–7.

Kyselinu ferrocenkarboxylovou je možné připravit elektrofilní acylací ferrocenu za vzniku (2-chlorbenzoyl)ferrocenu a následnou bazickou hydrolyzou tohoto ketonu.<sup>79a</sup> Ferrocenyloctová kyselina je dostupná z (ferrocenylmethyl)trimethylamonium-jodidu nukleofilní substitucí kyanidem a následnou hydrolyzou vzniklého 2-ferrocenylacetonitrilu.<sup>79b</sup> Kyselina 3-ferrocenylpropionová se připravuje katalytickou redukcí kyseliny 3-ferrocenylakrylové,<sup>79c</sup> kterou je zase možné připravit z ferrocenkarbaldehydu standardní Knoevenagelovou kondenzací.<sup>79d</sup> Kyselina 3-ferrocenylpropiolová je produktem lithiace ferrocenylacetylenu a následné reakce lithiovaného intermediátu se suchým ledem.<sup>79e</sup> Obdobným způsobem se připravuje také kyselina ferrocen-1,1'-dikarboxylová z ferrocenu.<sup>79f</sup>

<sup>a</sup> Ke kyselinám ferrocen-1,1'-dikarboxylové a ferrocensulfonové uvedeným v úvodu jako látky **X** a **XI** se budou v následujících oddílech vztahovat pouze čísla **6** a **7**.

Sulfonací ferrocenu kyselinou chlorosírovou je možné získat kyselinu ferrocen-sulfonovou.<sup>79g,79h</sup> Při přípravě této kyseliny se podařilo získat krystalovou strukturu jejího dihydrátu ( $7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) krystalizací produktu z vroucí směsi rozpouštědel  $\text{Et}_2\text{O}$ /pentan (1:1) pozvolným ochlazením. Taková soustava byla zvolena vzhledem k tomu, že kyselina ferrocensulfonová není stálá za vyšších teplot.<sup>79h</sup> Již dlouho je známo, že tato látka krystalizuje jako dihydrát.<sup>79g</sup> Jeho krystalová struktura však byla určena až v této práci.

## 2.2 Příprava solí

Solí kyselin **1–7** a 2-aminoethanolu (**1a–7a**) byly připraveny smísením roztoku příslušné kyseliny v THF a 0.1 M roztoku báze ve stejném rozpouštědle. Z důvodu zamezení tvorby hydrátů byla tato reakce provedena v suchém rozpouštědle a pod inertní atmosférou. V případě látek **1a–5a** byly krystaly produktů získány přímo z reakčních směsí. Při přípravě jednotlivých solí bylo nutné vzít v potaz odlišnou rozpustnost připravovaných sloučenin a podle toho upravit metodiku syntézy. Látky **1a**, **4a** a **5a** byly připraveny převrstvením roztoku kyseliny v THF ochrannou vrstvou THF, která zamezila rychlému promísení roztoků obou reaktantů a rychlému vysrážení amorfních produktů. Přes ochrannou vrstvu THF byl do reakční směsi opatrně přidán 0.1 M roztok 2-aminoethanolu v THF. Po dokonalém promísení difuzí se z reakční směsi vyloučily krystaly produktů. V případě látek **2a** a **3a** bylo nutné zmenšit objem ochranné vrstvy THF kvůli jejich relativně vysoké rozpustnosti v tomto rozpouštědle. Látky **6a** a **7a** se z reakční směsi vyloučily ve formě amorfni sraženiny, která byla izolována a rekrystalizována ze směsi rozpouštědel  $\text{MeOH}/\text{Et}_2\text{O}$ .

V literatuře je popsána struktura aduktu jantarátu (2-hydroxyethyl)amonného s kyselinou jantarovou v poměru 1:1.<sup>80</sup> Tuto látku je možné připravit krystalizací směsi ekvimolárních množství jantarové kyseliny a 2-aminoethanolu z vroucího ethanolu ochlazením na laboratorní teplotu. Při použití kyseliny ferrocen-1,1'-dikarboxylové namísto kyseliny jantarové poskytuje obdobný postup „hydrogen-sůl“ hydrogen-ferrocen-1,1'-dikarboxylát (2-hydroxyethyl)amonný (**6aH**).

Za účelem porovnání uspořádání nábojem podporovaných vodíkových interakcí v systémech, které nedisponují tolika možnostmi pro jejich realizaci, byly analogickým způsobem provedeny také neutralizace ferrocenkarboxylové kyseliny 2-(methylamino)-ethanolem a 2-(dimethylamino)ethanolem. Díky relativně velké rozpustnosti výsledných solí nebylo možné získat krystalické produkty přímo z reakční směsi. THF byl proto odpařen

na rotační vakuové odparce a odparek byl překrytalizován ze směsi ethyl-acetát/hexan pomalou difuzí hexanu do roztoku soli v ethyl-acetátu. Tímto způsobem se podařilo získat sůl kyseliny **1** s 2-(methylamino)ethanolem, látku **1b**. Pokus o přípravu soli kyseliny **1** s 2-(dimethylamino)ethanolem, látky **1c**, překvapivě poskytl adukt **1c** s ferrocenkarboxylovou kyselinou (**1c·1**), ve kterém na každý iontový pár soli připadá další molekula volné kyseliny. Podobný adukt lze získat i krystalizací směsi kyseliny **1** s 2-(methylamino)ethanolem v molárním poměru 2:1 z horkého ethyl-acetátu. Tímto způsobem byla připravena látka **1b·1**.

### 2.3 Spektra jaderné magnetické rezonance

Připravené soli **1a–7a**, **6aH**, **1b**, **1b·1** a **1c·1** byly charakterizovány pomocí  $^1\text{H}$  NMR. Ve spektrech všech látek se kombinují dva sety signálů. Jeden příslušející kationtové části ( $\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $\text{MeH}_2\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  nebo  $\text{Me}_2\text{HN}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ) a druhý aniontové části látky. Protonová NMR spektra látek vznikajících z kyselin obsahujících monosubstituované ferrocenové jádro (**1a–5a**, **7a**, **1b**, **1b·1** a **1c·1**) se vyznačují singletem příslušejícím pěti ekvivalentním atomům vodíku nesubstituovaného cyklopentadienylového kruhu a dvojicí zdánlivých tripletů, příslušejících čtyřem atomům vodíku cyklopentadienylového kruhu, který nese substituent. Tyto atomy vodíku totiž vytvářejí spinový systém typu AA'BB'. Zmíněné signály se vyskytují v oblasti chemických posunů  $\delta_{\text{H}}$  cca 4.0–5.0 ppm, která je charakteristická pro ferrocenové deriváty. Do  $^1\text{H}$  NMR spekter symetricky disubstituovaných derivátů ferrocenu přispívá ferrocenové jádro dvojicí zdánlivých tripletů, neboť jeho osm atomů vodíku tvoří dva identické spinové systémy typu AA'BB'. To je patrné ve spektrech sloučenin **6a** a **6aH**.

Uhlovodíková spojka mezi ferrocenovým jádrem a karboxylátovou funkční skupinou u látek **2a**, **3a** a **4a** se projevuje odpovídajícím způsobem. V  $^1\text{H}$  NMR spektru látky **2a** lze nalézt singlet odpovídající methylenové spojce, který je z alifatické oblasti chemických posunů posunut směrem k nižšímu poli a vykazuje chemický posun  $\delta_{\text{H}}$  3.11 ppm. Ve spektru látky **3a** pozorujeme pouze jeden ze dvou tripletů ethylenové spojky při  $\delta_{\text{H}}$  2.33 ppm, neboť druhý je překryt signálem hexadeuterovaného DMSO (2.50 ppm), ve kterém byla spektra měřena. V případě látky **4a** pozorujeme dvojici dubletů v oblasti chemických posunů dvojných vazeb, která náleží (*E*)-ethen-1,2-diolové spojce. Tyto dublety mají chemické posuny  $\delta_{\text{H}}$  6.02 a 7.23 ppm a charakteristickou interakční konstantu ( $^3J_{\text{HH}} = 15.1$  Hz).

Methylenové skupiny (2-hydroxyethyl)amoniového kationtu se vyznačují multiplety při  $\delta_{\text{H}}$  3.5 ppm pro methylen vázaný na hydroxylovou funkční skupinu a  $\delta_{\text{H}}$  2.7 ppm pro methylen vázaný k amoniu. V případě látky **1c·1** je signál methylenu sousedícího s dimethylamoniovou skupinou ( $\delta_{\text{H}}$  2.39 ppm) posunut směrem k vyššímu poli oproti ostatním studovaným solím. To je patrně způsobeno kladným indukčním efektem dvou methylových skupin oproti jedné v případě látky **1b** nebo **1b·1**. To se projevuje také na chemickém posunu samotné methylové skupiny, který má pro látku **1c·1** ( $\delta_{\text{H}}$  2.21 ppm) nižší hodnotu, než pro látky **1b** ( $\delta_{\text{H}}$  2.40 ppm) a **1b·1** ( $\delta_{\text{H}}$  2.44 ppm).

Ve spektrech některých látek dochází, patrně vlivem acidobazických rovnováh v roztocích solí, k rozšíření signálů a někdy i ke splynutí linií jednotlivých multipletů za vzniku rozšířených signálů o nižší multiplicitě. Kyselé atomy vodíku hydroxylové a amoniové skupiny kationtu se v  $^1\text{H}$  NMR spektrech projevují velmi rozšířenými signály, které spolu často splývají a jsou překrývány signálem vody. Relativní integrální intenzita jednotlivých signálů, kromě těch příslušejících amoniovým a hydroxylovým skupinám, v získaných spektrech odpovídá pozorované stechiometrii.

## 2.4 Elementární analýza

Elementární analýza látek **1a–7a**, **6aH**, **1b**, **1b·1** a **1c·1** potvrzuje jejich složení a homogenitu. Stanovené zastoupení uhlíku, vodíku, dusíku a síry (pro látku **7a**) se v žádném případě neliší od očekávaného o více než 0.40 % v absolutní škále.

## 2.5 Rentgenová strukturní analýza

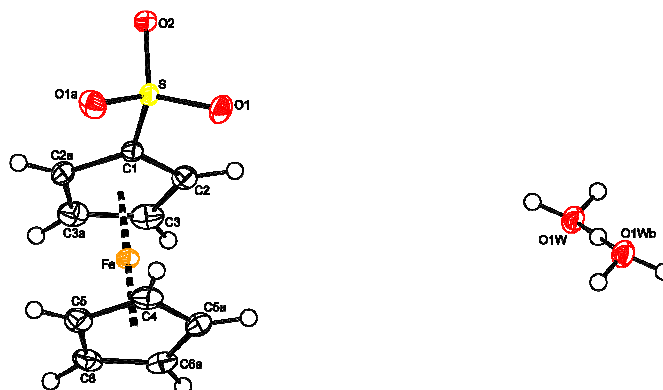
### 2.5.1 Struktura dihydrátu ferrocensulfonové kyseliny

V této kapitole budou diskutovány struktury připravených solí a v nich pozorované systémy vodíkových interakcí, které budou na obrázcích vykresleny přerušovanou čarou. Nejprve však bude popsána struktura dihydrátu ferrocensulfonové kyseliny (**7·2H<sub>2</sub>O**), jako jediná krystalová struktura výchozí kyseliny, kterou se podařilo necíleně v rámci této práce získat (obrázek 2.5.1.1). Dihydrát ferrocensulfonové kyseliny krystalizuje v monoklinické soustavě a krystalografické prostorové grupě  $P2_1/m$  tak, že elementární buňka obsahuje dvě vzorcové jednotky. Vybrané intramolekulární parametry této látky jsou uvedeny v tabulce 2.5.1.1.

**Tabulka 2.5.1.1:** Tabulka vybraných meziatomových vzdáleností [Å] a úhlů [°] pro 7·2H<sub>2</sub>O.<sup>a</sup>

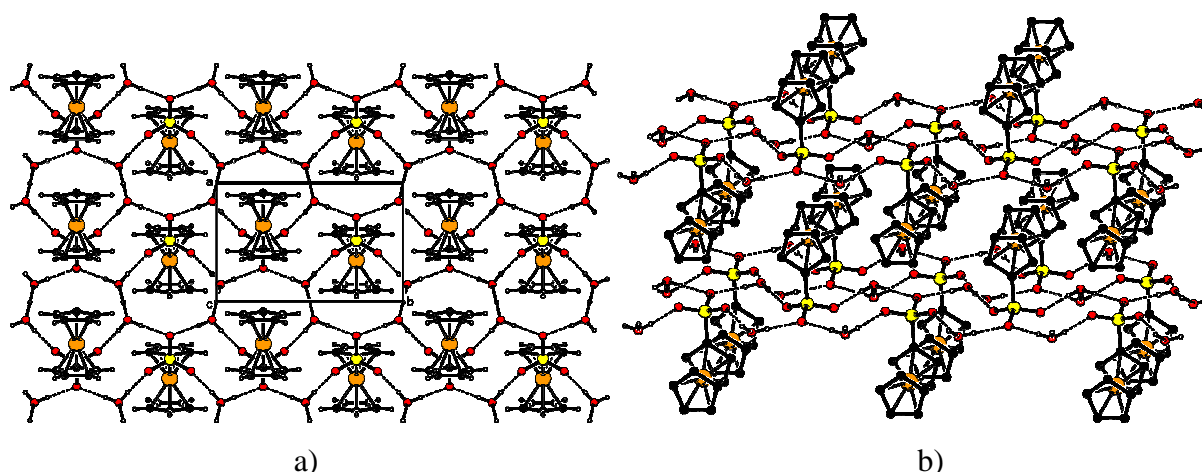
parametr	7·2H <sub>2</sub> O
Fe–Cg1 <sup>a</sup>	1.6432(6)
Fe–Cg2 <sup>a</sup>	1.6542(7)
∠ Cp1, Cp2 <sup>a</sup>	0.53(8)
C1–S	1.736(2)
S–O1	1.450(1)
S–O2	1.486(1)

<sup>a</sup> Definice kruhů: Cp1 = C1–C3, C2a, C3a, Cp2 = C4–C6, C5a, C6a. Cg1 a Cg2 jsou geometrické středy kruhů Cp1 a Cp2.



**Obrázek 2.5.1.1:** Ferrocensulfonátový anion a kation H<sub>5</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup> ve struktuře 7·2H<sub>2</sub>O. Termické elipsoidy vykreslují pravděpodobnost výskytu elektronové hustoty 30 %.

Struktura této látky sestává z vrstev sulfonátových skupin a kationů H<sub>5</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup> vázaných dvěma vodíkovými interakcemi typu O<sup>(+)</sup>–H···O<sup>(-)</sup> s tím, že každý ion participuje ve čtyřech vodíkových interakcích se čtyřmi sousedními opačně nabitými ionty (obrázek 2.5.1.2a). Jeden z atomů kyslíku sulfonátového aniontu se tak stává akceptorem hned dvou takových interakcí. Na obě strany vrstvy pak střídavě v řadách směřují ferrocenylové zbytky (obrázek 2.5.1.2b). Parametry vodíkových vazeb ve struktuře 7·2H<sub>2</sub>O jsou uvedeny v tabulce 2.5.1.2.



**Obrázek 2.5.1.2:** (a) Vrstva vázaná vodíkovými interakcemi ve struktuře 7·2H<sub>2</sub>O, pohled podél krystalové osy c. (b) Pohled na dvě sousední vrstvy ve struktuře 7·2H<sub>2</sub>O, na obrázku nejsou pro přehlednost zobrazeny atomy vodíku CH skupin.

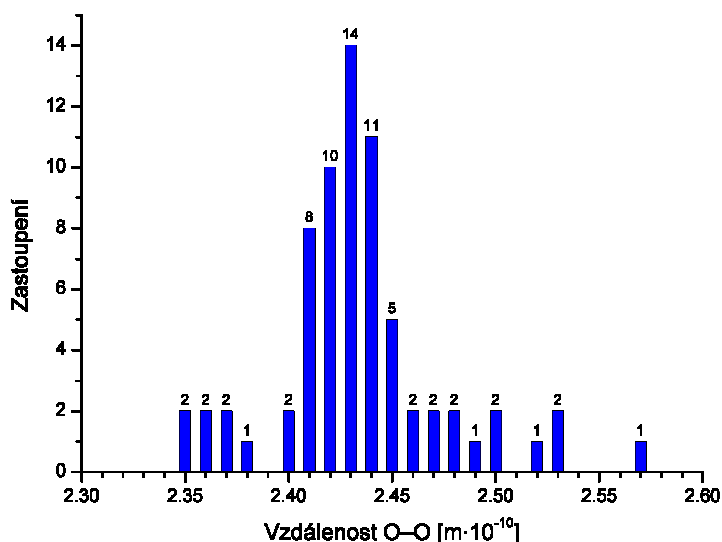
Kationty  $\text{H}_5\text{O}_2^+$  lze chápat jako pár molekul vody, které rovnocenně sdílejí proton poskytnutý kyselinou **7**. Jedná se tedy formálně o vodíkovou vazbu mezi hydroxoniovým kationtem a molekulou vody typu  $\text{O}^{(+)}\text{--H}\cdots\text{O}$ . Obě vzdálenosti O–H jsou však v tomto případě stejné a činí 1.21 Å. Vzdálenost dvou takto interagujících atomů kyslíku je relativně krátká a čítá 2.426(1) Å. Vazebný úhel  $\angle\text{OHO}$  je při tom  $180^\circ$ , což je vynuceno symetrií krystalové struktury. Ve struktuře  $7\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  je symetricky nezávislá pouze polovina obou zmíněných iontů. Anion kyseliny **7** totiž leží na rovině symetrie, kdežto kation leží na středu symetrie.

**Tabulka 2.5.1.2:** Tabulka parametrů vodíkových interakcí ve struktuře  $7\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

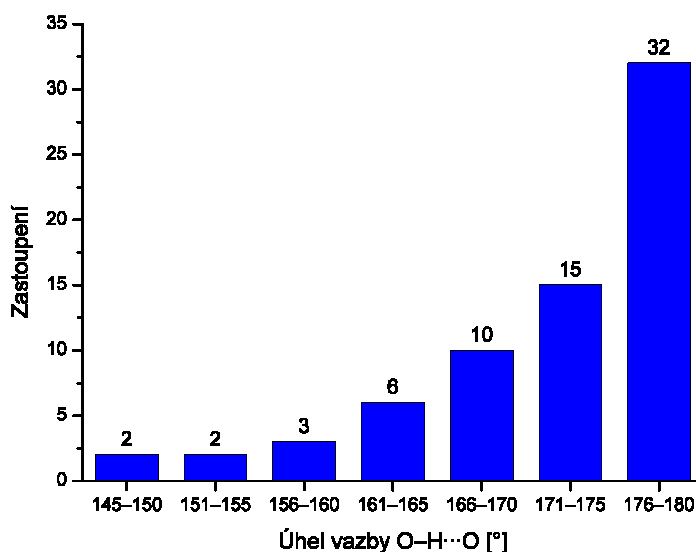
	vzdálenost [Å]		úhel [°]
O1W $\cdots$ O1	2.631(1)	O1W–H1W $\cdots$ O1	172
O1W $\cdots$ O2	2.649(1)	O1W–H2W $\cdots$ O2	178
O1W $\cdots$ O1Wb	2.426(1)	O1W–H3W $\cdots$ O1Wb	180

Parametry krátké vodíkové interakce, která poutá kation  $\text{H}_5\text{O}_2^+$ , pozorované v krystalové struktuře  $7\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  byly porovnány se záznamy v cambridgeské strukturní databázi (CSD verze 5.35, listopad 2013). Bylo nalezeno celkem 65 krystalových struktur obsahujících toto uspořádání. Z nich 64 poskytlo celkem 70 vazebných úhlů a délek. Vazebné délky O $\cdots$ O se v rámci tohoto souboru dat vyskytují v rozmezí 2.3–2.6 Å. Nejvíce je v databázi zastoupena vzdálenost 2.43 Å, jak je patrné z grafu na obrázku 2.5.1.3. V rámci získaného souboru údajů jsou pak nejčastější hodnoty úhlu  $\angle\text{OHO}$  blízké  $180^\circ$ , jak vyplývá z grafu na obrázku 2.5.1.4.

**Obrázek 2.5.1.3:** Četnost zastoupení hodnot vzdálenosti [Å] dvou atomů kyslíku v kationtu  $\text{H}_5\text{O}_2^+$  ve známých strukturách (CSD verze 5.35, listopad 2013).



**Obrázek 2.5.1.4:** Četnost zastoupení hodnot úhlu  $\angle$  OHO [°] pro vodíkovou vazbu v kationtu  $\text{H}_5\text{O}_2^+$  ve známých strukturách (CSD verze 5.35, listopad 2013).



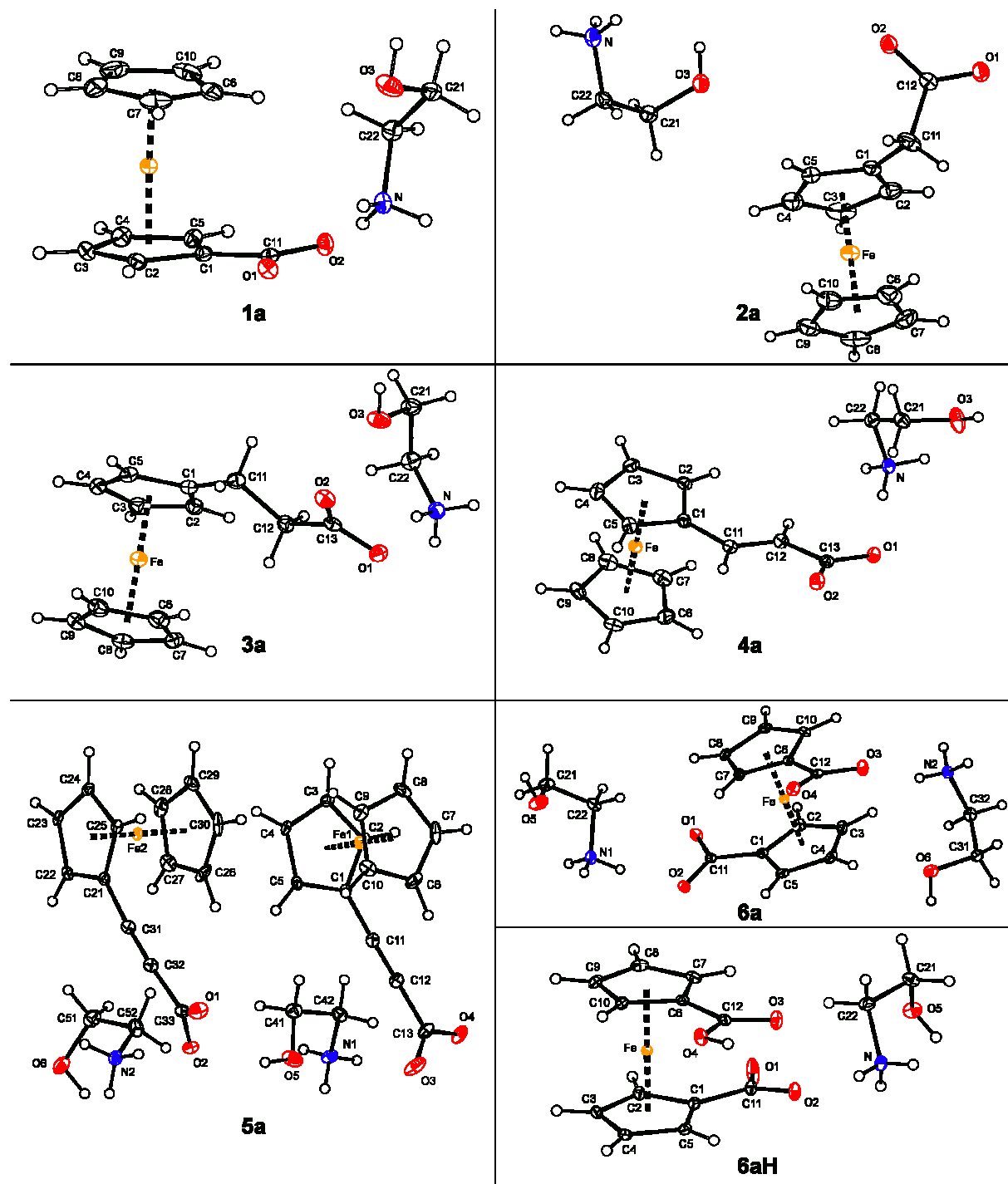
Z grafů na obrázcích 2.5.1.3 a 2.5.1.4 je patrné, že vazebná vzdálenost a úhel  $\angle$  OHO pozorovaný v kationtu  $\text{H}_5\text{O}_2^+$  ve struktuře  $7\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (tabulka 2.5.1.2) spadají do nejpoptovanější oblasti hodnot pozorovaných v podobných uspořádáních (CSD verze 5.35, listopad 2013).

Do souboru dat použitého pro konstrukci grafů na obrázcích 2.5.1.3 a 2.5.1.4 nebyly zařazeny údaje pro krystalovou strukturu trihydrátu hydrogen-dinitro-bis(glycináto)-kobaltnatanu draselného, v níž je symetricky vynucena nerealisticky krátká vzdálenost  $\text{O}\cdots\text{O}$  (1.592(9) Å), a úhel  $\angle$  OHO rovný  $180^\circ$ .<sup>81</sup>

## 2.5.2 Struktury solí ferrocenových kyselin s 2-aminoethanolem

Připravené soli (2-hydroxyethyl)amonia s ferrocenovými monokarboxylovými kyselinami krystalizují často v monoklinické soustavě (látky **1a–4a**). Struktura takových látek byla upřesňována v krystalografické prostorové grupě  $P2_1/c$  (**1a**, **3a** a **4a**), nebo  $P2_1/n$  (**2a**). Látky **5a**, **6a** a **6aH** však krystalizují v triklinické soustavě (prostorová grupa  $P-1$ ) a látka **7a** v ortorhombické soustavě (prostorová grupa  $Pca2_1$ ). Elementární buňky látek **1a–5a** obsahují čtyři vzorcové jednotky a elementární buňky látek **6a** a **6aH** obsahují vždy dvě vzorcové jednotky, což odpovídá minimu v daných prostorových grupách. V případě soli **7a** je však v základní buňce obsaženo hned osm vzorcových jednotek. Struktura látky **6a** obsahuje dle očekávání dva symetricky nezávislé kationty a krystalové struktury látek **5a** a **7a** obsahují

zase dva symetricky nezávislé iontové páry. Jeden ze symetricky nezávislých ferrocensulfonátových aniontů ve struktuře **7a** má přitom disorderovaný nesubstituovaný cyklopentadienylový kruh. Symetricky nezávislé části struktur látek **1a–6a** a **6aH** jsou vyobrazeny na obrázku 2.5.2.1. Symetricky nezávislá část struktury látky **7a** je zobrazena na obrázku 2.5.2.2.



Obrázek 2.5.2.1: Symetricky nezávislé části struktur látek **1a–6a** a **6aH**. Termické elipsoidy vykreslují pravděpodobnost výskytu elektronové hustoty 30 %.



**Tabulka 2.5.2.1:** Tabulka vybraných meziatomových vzdáleností [Å] a úhlů [°] pro látky **1a–6a** a **6aH**.<sup>a,b,c</sup>

parametr	<b>1a</b>	<b>2a</b>	<b>3a</b>	<b>4a</b>	<b>5a</b>	<b>6a</b>	<b>6aH</b>
	C′=C11, O′=O3	C′=C12, O′=O3	C′=C13, O′=O3	C′=C13, O′=O3	C′=C13, O′=O5[O6] <sup>b</sup>	C′=C11[C12], <sup>c</sup> O′=O5[O6] <sup>b</sup>	C′=C11[C12], <sup>c</sup> O′=O5
Fe–Cg1 <sup>a</sup>	1.6477(7)	1.6465(8)	1.6418(8)	1.6451(7)	1.6386(9)[1.6429(9)] <sup>b</sup>	1.6442(7)	1.6495(6)
Fe–Cg2 <sup>a</sup>	1.6534(9)	1.647(1)	1.6454(8)	1.6475(9)	1.645(1)[1.647(1)] <sup>b</sup>	1.6467(6)	1.6520(6)
∠Cp1, Cp2 <sup>a</sup>	4.8(1)	0.8(1)	1.8(1)	1.5(1)	1.6(1)[2.0(1)] <sup>b</sup>	2.67(8)	2.86(8)
C1–Cg1–Cg2–C6 <sup>a</sup>						138.6(1)	73.6(1)
C1–C11	1.489(2)	1.491(2)	1.502(3)	1.456(2)	1.431(3)[1.427(3)] <sup>b</sup>	1.486(2)[1.488(2)] <sup>c</sup>	1.490(2)[1.469(2)] <sup>c</sup>
C11–C12		1.529(2)	1.526(3)	1.331(2)	1.191(3)[1.191(3)] <sup>b</sup>		
C12–C13			1.511(3)	1.490(2)	1.466(3)[1.471(3)] <sup>b</sup>		
C1–C11–C12		111.9(1)	112.7(1)	125.7(2)	175.9(2)[178.3(2)] <sup>b</sup>		
C11–C12–C13			116.0(2)	122.8(2)	175.3(2)[177.3(2)] <sup>b</sup>		
C1–C11–C12–C13			174.7(1)	169.8(2)	62(5)[94(9)] <sup>b</sup>		
C′–O1 <sup>c</sup>	1.265(2)	1.240(2)	1.284(2)	1.281(2)	1.245(3)[1.258(3)] <sup>b</sup>	1.261(2)[1.257(2)] <sup>c</sup>	1.261(2)[1.228(2)] <sup>c</sup>
C′–O2 <sup>c</sup>	1.257(2)	1.270(2)	1.247(2)	1.252(2)	1.271(3)[1.250(3)] <sup>b</sup>	1.265(2)[1.267(2)] <sup>c</sup>	1.251(2)[1.313(2)] <sup>c</sup>
O′–C21	1.418(2)	1.423(2)	1.413(2)	1.417(2)	1.417(3)[1.428(3)] <sup>b</sup>	1.422(2)[1.419(2)] <sup>b</sup>	1.417(2)
N–C22	1.483(2)	1.483(2)	1.484(2)	1.483(2)	1.485(3)[1.489(3)] <sup>b</sup>	1.481(2)[1.486(2)] <sup>b</sup>	1.483(2)
C21–C22	1.504(2)	1.510(2)	1.510(3)	1.501(2)	1.496(3)[1.517(3)] <sup>b</sup>	1.504(2)[1.507(2)] <sup>b</sup>	1.506(2)
O′–C21–C22	108.8(1)	111.8(1)	107.3(1)	106.6(1)	107.9(2)[112.5(2)] <sup>b</sup>	108.5(1)[108.8(1)] <sup>b</sup>	111.7(1)
N–C22–C21	110.4(1)	111.0(1)	111.0(2)	110.9(1)	111.1(2)[111.0(2)] <sup>b</sup>	111.2(1)[109.9(1)] <sup>b</sup>	111.7(1)
O′–C21–C22–N	67.9(2)	55.8(2)	58.4(2)	57.0(2)	66.0(2)[45.3(2)] <sup>b</sup>	67.9(2)[64.2(2)] <sup>b</sup>	62.9(2)

<sup>a</sup> Definice kruhů: Cp1 = C1–C5, Cp2 = C6–C10. Cg1 a Cg2 jsou geometrické středy kruhů Cp1 a Cp2.

<sup>b</sup> Analogické parametry pro druhou symetricky nezávislou částici jsou uvedeny v hranatých závorkách.

<sup>c</sup> Analogické parametry pro druhou karboxylátovou funkční skupinu látky **6a** a karboxylovou funkční skupinu látky **6aH** jsou uvedeny v hranatých závorkách.

Ve strukturách připravených solí ferrocenových kyselin s 2-aminoethanolem zaujímá ferrocenové jádro geometrii obvyklou pro sendvičové sloučeniny. Mezirovinný úhel, který svírají roviny cyklopentadienylových kruhů, se většinou pohybuje v rozmezí 0–5°. Největší hodnoty 4.8(1)° nabývá pro látku **1a**. V případě disorderovaného kruhu ve struktuře **7a** čítá tento úhel dokonce 5.3(3)°. Torzní úhel O–C–N v (2-hydroxyethyl)amonném kationtu se ve strukturách připravených sloučenin pohybuje v rozmezí 45–68°, což odpovídá synklinální konformaci. Vybrané intramolekulární geometrické parametry pro soli karboxylových kyselin **1a–6a** a **6aH** jsou uvedeny v tabulce 2.5.2.1. Obdobné parametry pro ferrocensulfonát (2-hydroxyethyl)amonia (**7a**) jsou uvedeny v tabulce 2.5.2.2.

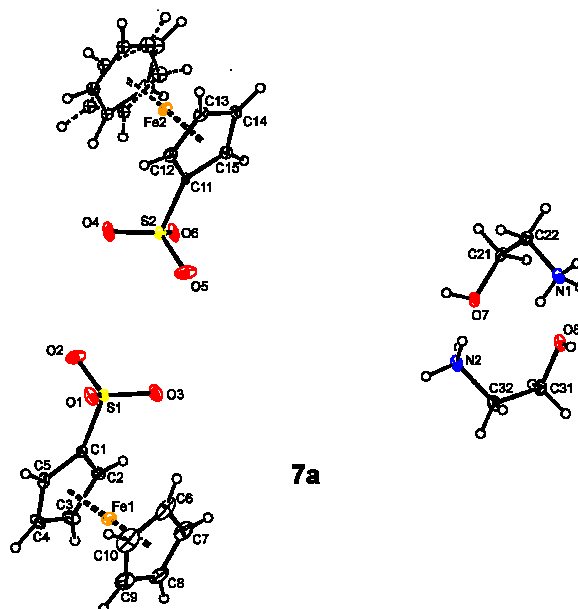
**Tabulka 2.5.2.2:** Tabulka vybraných meziatomových vzdáleností [Å] a úhlů [°] pro látku **7a**.<sup>a,b,c</sup>

parametr	<b>7a</b>
Fe–Cg1 <sup>a</sup>	1.649(3)[1.636(3)] <sup>b</sup>
Fe–Cg2 <sup>a</sup>	1.643(4)[1.649(2)] <sup>b</sup> {1.697(2)} <sup>c</sup>
∠Cp1, Cp2 <sup>a</sup>	2.5(5)[2.2(3)] <sup>b</sup> {5.3(3)} <sup>c</sup>
C1–S	1.769(7)[1.760(6)] <sup>b</sup>
S–O1	1.448(4)[1.423(5)] <sup>b</sup>
S–O2	1.461(5)[1.454(6)] <sup>b</sup>
S–O3	1.437(5)[1.449(4)] <sup>b</sup>
O7–C21	1.444(8)[1.410(8)] <sup>b</sup>
N1–C22	1.462(8)[1.490(8)] <sup>b</sup>
C21–C22	1.494(9)[1.532(9)] <sup>b</sup>
O7–C21–C22	110.8(5)[112.3(5)] <sup>b</sup>
N1–C22–C21	112.1(5)[109.6(5)] <sup>b</sup>
O7–C21–C22–N1	56.6(6)[56.5(7)] <sup>b</sup>

<sup>a</sup> Definice kruhů: Cp1 = C1–C5, Cp2 = C6–C10. Cg1 a Cg2 jsou geometrické středy kruhů Cp1 a Cp2.

<sup>b</sup> Analogické parametry pro druhou symetricky nezávislou částici jsou uvedeny v hranatých závorkách.

<sup>c</sup> Analogické parametry pro disorderovaný cyklopentadienylový kruh jsou uvedeny ve složených závorkách.

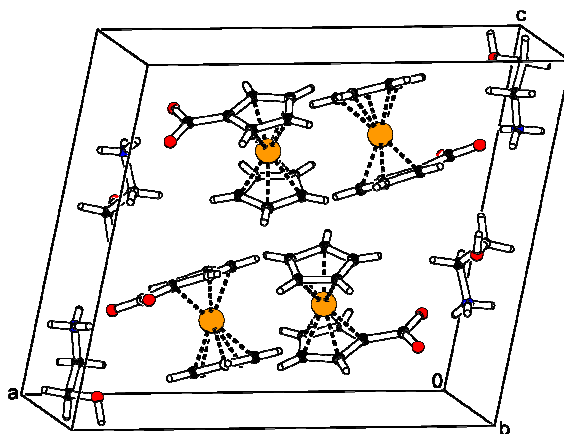


**Obrázek 2.5.2.2:** Symetricky nezávislá část struktury látky **7a**. Termické elipsoidy vykreslují pravděpodobnost výskytu elektronové hustoty 30 %.

Struktury všech připravených solí mají vrstevnatý charakter. Jsou vystavěny pomocí nábojem podporovaných silných vodíkových interakcí typu O–H···O a N–H···O a patrně i kooperujícími slabšími kontakty typu C–H···O. V těchto strukturách se často jednotlivé donory vyskytují v blízkosti více akceptorových atomů, což může vést ke vzniku vícestředových vodíkových vazeb. Většinou je však jeden z potenciálních kontaktů

upřednostněn před ostatními. Vodíkové vazby ve strukturách jednotlivých solí jsou pro přehlednost opatřeny pořadovými čísly, která jsou v textu uvedena v kulatých závorkách a vztahují se k číslování v tabulkách vodíkových interakcí 2.5.2.3–2.5.2.6.

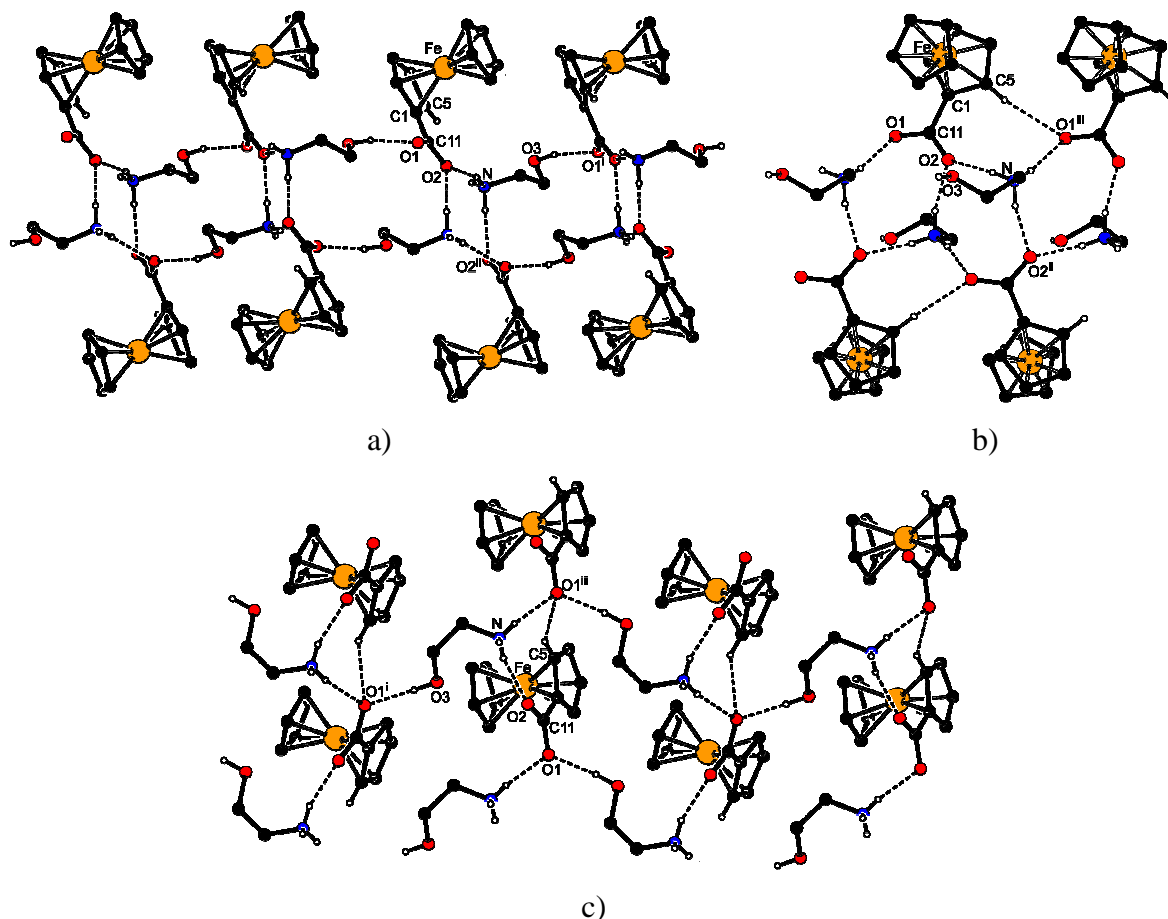
Struktury látek **1a–5a**, **7a** obsahují polární dvojvrstvy kationtů a karboxylátových, respektive sulfonátových skupin, ze kterých vyčnívají po obou stranách ferrocenylové zbytky, které interagují van der Waalsovsky s ferrocenyly sousedních vrstev. V případě látky **6a** pozorujeme tvorbu polárních dvojvrstev kationtů spojených kovalentně ferrocen-1,1'-diylovou spojkou, podobně jako je tomu například v krystalové struktuře ferrocen-1,1'-disulfonátu guanidinia.<sup>71b</sup> V následujícím textu budou za pomoci ilustrací podrobněji popsány systémy vodíkových interakcí, které přispívají ke vzniku takových struktur.



**Obrázek 2.5.2.3:** Elementární buňka látky **1a**.

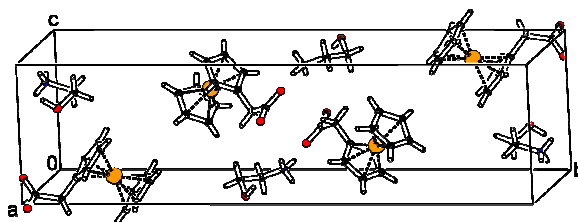
Elementární buňka látky **1a** se čtyřmi vzorcovými jednotkami je zobrazena na obrázku 2.5.2.3. Krystalová struktura této látky je vystavěna za pomoci celkem pěti různých intermolekulárních vodíkových interakcí. Mezi nimi můžeme nalézt tři kontakty typu  $N^{(+)}-H\cdots O^{(-)}$ , jeden kontakt typu  $O-H\cdots O^{(-)}$  a jednu slabší interakci  $C-H\cdots O^{(-)}$  mezi uhlíkem cyklopentadienylového kruhu nesoucího karboxylátovou skupinu a kyslíkem sousedního karboxylátového aniontu. Parametry těchto interakcí jsou uvedeny v tabulce 2.5.2.3. V polárních dvojvrstvách vybudovaných těmito kontakty vznikají řetězce propagující podél osy *c* prostřednictvím kontaktů  $N^{(+)}-H1N\cdots O2^{(-)}$  (1),  $N^{(+)}-H3N\cdots O2^{(-)}$  (3) a  $O3-H3O\cdots O1^{(-)}$  (4) (obrázek 2.5.2.4a). V těchto řetězcích lze pozorovat střídání osmnáctičlenných a desetičlenných kruhů vodíkových vazeb. Tyto řetězce jsou pak ve směru osy *b* spojeny kontakty  $N^{(+)}-H2N\cdots O1^{(-)}$  (2) a  $C5-H5\cdots O1^{(-)}$  (5) (obrázek 2.5.2.4b). Na obrázku 2.5.2.4a jsou dobře patrné zmíněné osmnáctičlenné kruhy, zatímco na obrázku 2.5.2.4b jsou znázorněny pouze kruhy desetičlenné. Na obrázku 2.5.2.4c je potom zobrazen výřez z vrstvy

iontových párů rovnoběžné s rovinou (100), která je vybudována pomocí kontaktů  $N^{(+)}-H_2N\cdots O_1^{(-)}$  (2),  $N^{(+)}-H_3N\cdots O_2^{(-)}$  (3),  $O_3-H_3O\cdots O_1^{(-)}$  (4) a  $C_5-H_5\cdots O_1^{(-)}$  (5). V rámci jedné dvojvrstvy jsou potom dvě takové vrstvy propojeny kontakty  $N^{(+)}-H_1N\cdots O_2^{(-)}$  (1).



**Obrázek 2.5.2.4:** (a) Řetězce vodíkových interakcí (1, 3, 4) orientované rovnoběžně s krystalografickou osou  $c$  ve struktuře **1a**.<sup>a</sup> (b) Vodíkové vazby (2, 5) ve směru osy  $b$  ve struktuře **1a**.<sup>a</sup> (c) Výřez z vrstvy iontových párů ve struktuře **1a**.<sup>a</sup> Atomy vodíku, které neparticipují na vodíkových interakcích, byly pro přehlednost ve všech obrázcích vynechány.

<sup>a</sup> Operace symetrie pro symetricky sdružené atomy jsou i:  $x, -y + 1/2, z + 1/2$ ; ii:  $-x, y - 1/2, -z + 1/2$ ; iii:  $x, y - 1, z$ .



**Obrázek 2.5.2.5:** Elementární buňka látky **2a**.

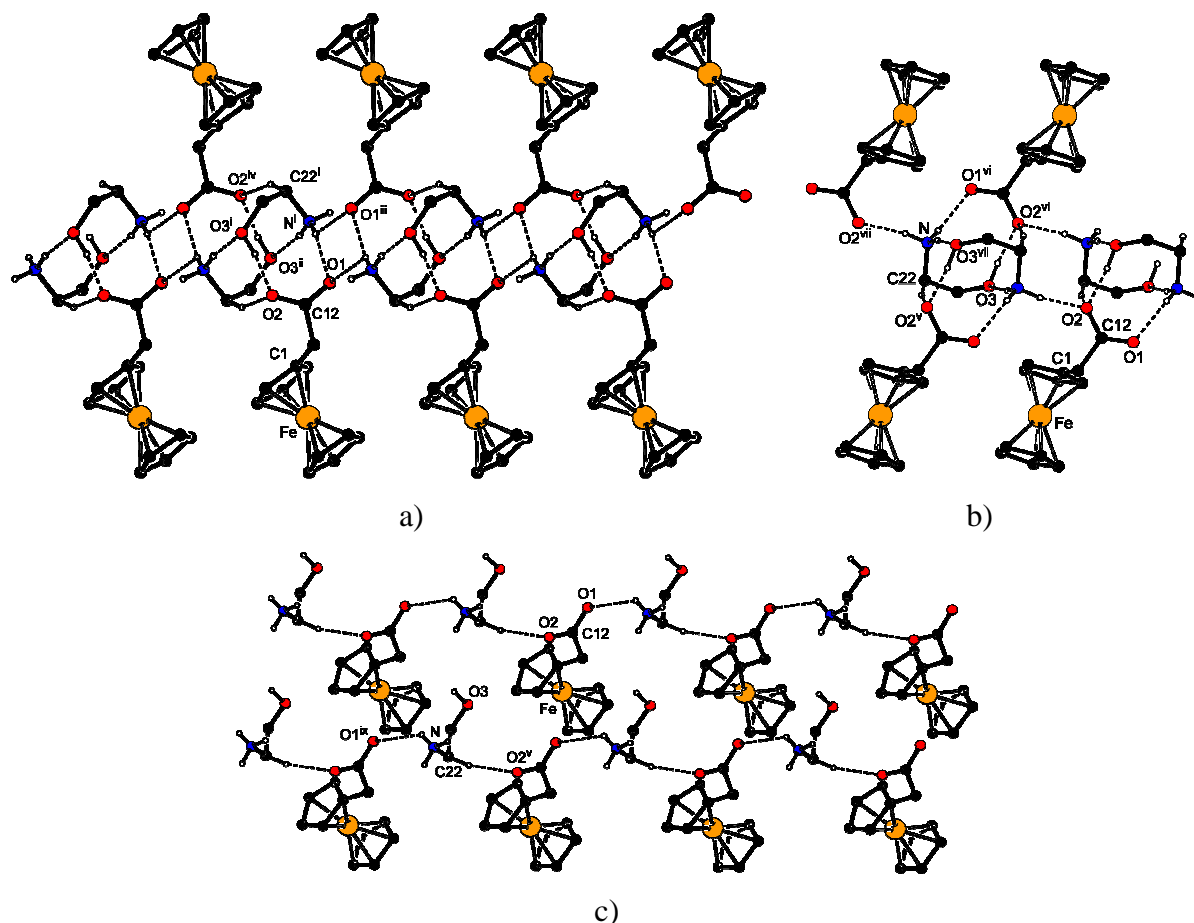
Elementární buňka látky **2a** je se čtyřmi vzorcovými jednotkami zobrazena na obrázku 2.5.2.5. Až na některé odlišnosti se jedná o podobný set interakcí jako v případě látky **1a**. Tentokrát je akceptorem jedné vodíkové interakce, na které participuje amonná skupina, atom kyslíku hydroxylové skupiny sousedního kationtu. Ve struktuře lze dále nalézt tři kontakty typu  $N^{(+)}-H\cdots O^{(-)}$ , z nichž dva jsou realizovány v rámci jedné trojstředové vazby, dále jeden kontakt typu  $O-H\cdots O^{(-)}$  a jednu slabší vazbu  $C-H\cdots O^{(-)}$  mezi uhlíkem methylenové skupiny kationtu a kyslíkem karboxylátového aniontu. Parametry těchto pěti interakcí jsou uvedeny v tabulce 2.5.2.3. Je zřejmé, že v případě trojstředové vazby sestávající z kontaktů  $N^{(+)}-H_2N\cdots O_1^{(-)}$  (2, 3), ve které je jeden z protonů amonia sdílen dvěma atomy kyslíku dvou aniontů, je úhel  $\angle NHO$  jednoho z kontaktů (2) výrazně odchýlen od ideálního ( $180^\circ$ ) ve prospěch druhého kontaktu (3). Součet úhlů kolem atomu  $H_2N$  činí  $358^\circ$ .

**Tabulka 2.5.2.3:** Tabulka parametrů vodíkových interakcí ve struktuře **1a** a **2a**.

číslo	vazba	vzdálenost [Å]	úhel [°]	transformace symetrie pro akceptor (A)
	D-H $\cdots$ A	D $\cdots$ A	$\angle DHA$	
<b>1a</b>				
1	N-H1N $\cdots$ O2	2.768(2)	166	$-x, y - 1/2, -z + 1/2$
2	N-H2N $\cdots$ O1	2.766(2)	169	$x, y - 1, z$
3	N-H3N $\cdots$ O2	2.759(2)	161	$x, y, z$
4	O3-H3O $\cdots$ O1	2.762(2)	167	$x, -y + 1/2, z + 1/2$
5	C5-H5 $\cdots$ O1	3.358(2)	148	$x, y - 1, z$
<b>2a</b>				
1	N-H1N $\cdots$ O3	2.875(2)	168	$-x + 1, -y, -z + 1$
2	N-H2N $\cdots$ O1	2.975(2)	121	$x - 1, y, z + 1$
3	N-H2N $\cdots$ O1	2.796(2)	154	$-x + 2, -y, -z + 1$
4	N-H3N $\cdots$ O2	2.721(2)	166	$-x + 1, -y, -z + 1$
5	O3-H3O $\cdots$ O2	2.622(2)	169	$-x + 2, -y, -z + 1$
6	C22-H22B $\cdots$ O2	3.398(2)	153	$x - 1, y, z$

V krystalové struktuře soli **2a** nalézáme nekonečné řetězce orientované podél osy  $c$  (obrázek 2.5.2.6a). Na výstavbě těchto řetězců se podílejí vodíkové vazby  $N^{(+)}-H_1N\cdots O_3$  (1),  $O_3-H_3O\cdots O_2^{(-)}$  (5) a  $C_{22}-H_{22}B\cdots O_2^{(-)}$  (6) a zmíněná trojstředová vodíková interakce  $N^{(+)}-H_2N\cdots O_1^{(-)}$  (2) a  $N^{(+)}-H_2N\cdots O_1^{(-)}$  (3). Ve směru osy  $a$  jsou tyto řetězce propojeny kontakty  $N^{(+)}-H_3N\cdots O_2^{(-)}$  (4) (obrázek 2.5.2.6b) za vzniku dvojrozměrné sítě vodíkových vazeb budujících dvojvrstvy rovnoběžné s rovinou (010). Systém vodíkových vazeb je v případě této soli poněkud komplikovanější, než je tomu v případě látky **1a**. Největší kruhy vytvořené vodíkovými interakcemi, které zde můžeme pozorovat jsou devítičlenné kruhy vybudované kontakty  $N^{(+)}-H_2N\cdots O_1^{(-)}$  (3) a  $O_3-H_3O\cdots O_2^{(-)}$  (5) v rámci jednoho iontového

páru. Tato uskupení jsou dobře viditelná na obrázku 2.5.2.6b. Na obrázku 2.5.2.6c je zobrazen výřez z jedné vrstvy iontových párů. Je zřejmé, že se tato vrstva skládá z řetězců aniontů a kationtů propagujících podél osy *c* pomocí interakcí  $\text{N}^{(+)}\text{--H}_2\text{N}\cdots\text{O}_1^{(-)}$  (2) a  $\text{C}_{22}\text{--H}_{22\text{B}}\cdots\text{O}_2^{(-)}$  (6). Zbylé vazby (1, 3–5) poutají dvě takové vrstvy v rámci jedné dvojvrstvy.

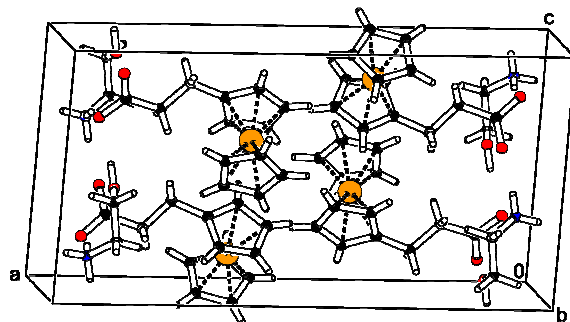


**Obrázek 2.5.2.6:** (a) Řetězce vodíkových interakcí (1, 2, 3, 5) orientované podél osy *c* ve struktuře **2a**.<sup>a</sup> (b) Vodíková vazba (4) budující krystalovou strukturu **2a** ve směru *a*.<sup>a</sup> (c) Výřez z vrstvy iontových párů ve struktuře.<sup>a</sup> Atomy vodíku, které neparticipují na vodíkových interakcích, byly pro přehlednost vynechány.

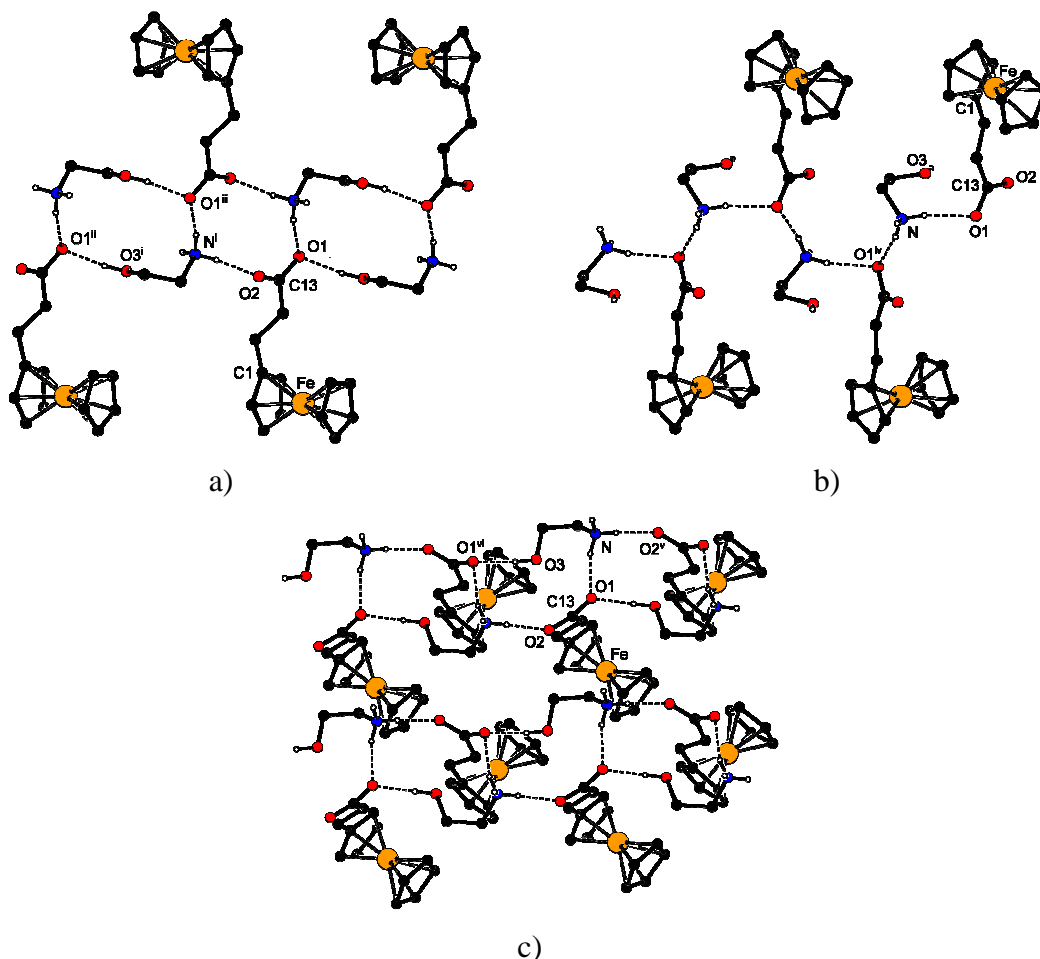
<sup>a</sup> Operace symetrie pro symetricky sdružené atomy jsou i:  $-x + 2, y, z + 1$ ; ii:  $-x + 1, y, z$ ; iii:  $-x + 3, y, z$ ; iv:  $-x + 3, y, z + 1$ ; v:  $x - 1, y, z$ ; vi:  $-x + 2, -y, -z + 1$ ; vii:  $-x + 1, -y, -z + 1$ ; viii:  $-x + 1, -y, -z + 1$ .

Elementární buňka látky **3a** je zobrazena na obrázku 2.5.2.7. Ve struktuře této soli nacházíme podobný set čtyř silných vodíkových vazeb jako u látky **1a**. Není zde však žádná vazba typu  $\text{C--H}\cdots\text{O}$  (tabulka 2.5.2.4). V rámci jednoho kationtu je patrné přiblížení atomu dusíku s atomem kyslíku hydroxyly až na vzdálenost 2.799(2) Å v důsledku změny

konformace na vazbě NC–CO. Proti případné intramolekulární vodíkové vazbě však mluví nepříznivý úhel  $\angle$ NHO, který v tomto případě činí pouhých  $103^\circ$ .



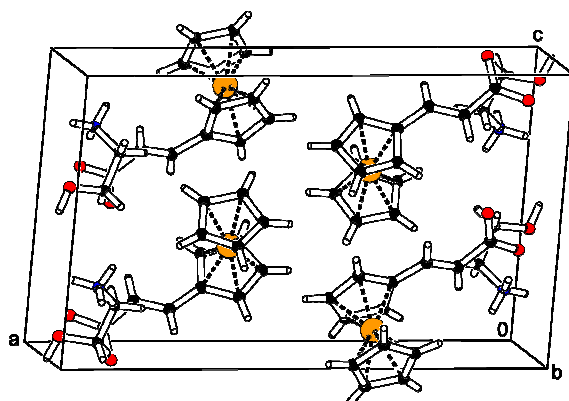
Obrázek 2.5.2.7: Elementární buňka látky 3a.



Obrázek 2.5.2.8: (a) Řetězce vodíkových interakcí (1, 3, 4) směřující podél osy  $c$  ve struktuře 3a.<sup>a</sup> (b) Vodíkové vazby (2, 3) budující lomené řetězce podél osy  $b$  ve struktuře 3a.<sup>a</sup> (c) Pásky vodíkových interakcí (1, 2, 4) uspořádané do vrstev ve struktuře 3a.<sup>a</sup> Atomy vodíku, které neparticipují na vodíkových interakcích, byly pro přehlednost vynechány.

<sup>a</sup> Operace symetrie pro symetricky sdružené atomy jsou i:  $x, -y + 1/2, z - 1/2$ ; ii:  $x, y, z - 1$ ; iii:  $-x, -y, -z$ ; iv:  $-x, y + 1/2, -z + 1/2$ ; v:  $x, -y + 1/2, z + 1/2$ ; vi:  $x, -y + 1/2, z - 1/2$ .

I ve struktuře **3a** lze nalézt řetězce silných nábojem podporovaných vodíkových interakcí, kterými se ionty uspořádávají do dvojvrstev. Tyto dvojvrstvy jsou, stejně jako v případě látky **1a**, rovnoběžné s rovinou (100). Řetězce vodíkových interakcí propagující podél krystalografických os *b* i *c* jsou lomené („cik-cak“). Druhé zmíněné řady jsou vybudované intermolekulárními kontakty  $\text{N}^{(+)}\text{-H1N}\cdots\text{O2}^{(-)}$  (1),  $\text{N}^{(+)}\text{-H3N}\cdots\text{O1}^{(-)}$  (3) mezi amoniem a karboxylátovými skupinami a dále interakcí  $\text{O3-H3O}\cdots\text{O1}^{(-)}$  (4) mezi hydroxylovou skupinou a karboxylátovou skupinou. Na obrázku 2.5.2.8a je vidět, že v těchto řetězcích se střídají dvanáctičlenné kruhy vodíkových vazeb se čtrnáctičlennými. Podobné uspořádání je pozorováno ve struktuře látky **1a** (srovnání s obrázkem 2.5.2.4a), jenom v jiném směru. Prvně zmíněný typ řetězců vedoucích ve směru *b* vzniká prostřednictvím kontaktů  $\text{N}^{(+)}\text{-H2N}\cdots\text{O1}^{(-)}$  (2) a  $\text{N}^{(+)}\text{-H3N}\cdots\text{O1}^{(-)}$  (3) (obrázek 2.5.2.8b). Na obrázku 2.5.2.8c je potom znázorněn výřez z jedné vrstvy iontových párů, jež je vystavěna kontakty  $\text{N}^{(+)}\text{-H1N}\cdots\text{O2}^{(-)}$  (1),  $\text{N}^{(+)}\text{-H2N}\cdots\text{O1}^{(-)}$  (2) a  $\text{O3-H3O}\cdots\text{O1}^{(-)}$  (4), které vytvářejí třináctičlenné kruhy. Tyto interakce sdružují ionty do pásů plynoucích podél osy *c*. Je zřejmé, že dvě takové vrstvy jsou v rámci jedné dvojvrstvy poutány vodíkovými vazbami  $\text{N}^{(+)}\text{-H3N}\cdots\text{O1}^{(-)}$  (3).



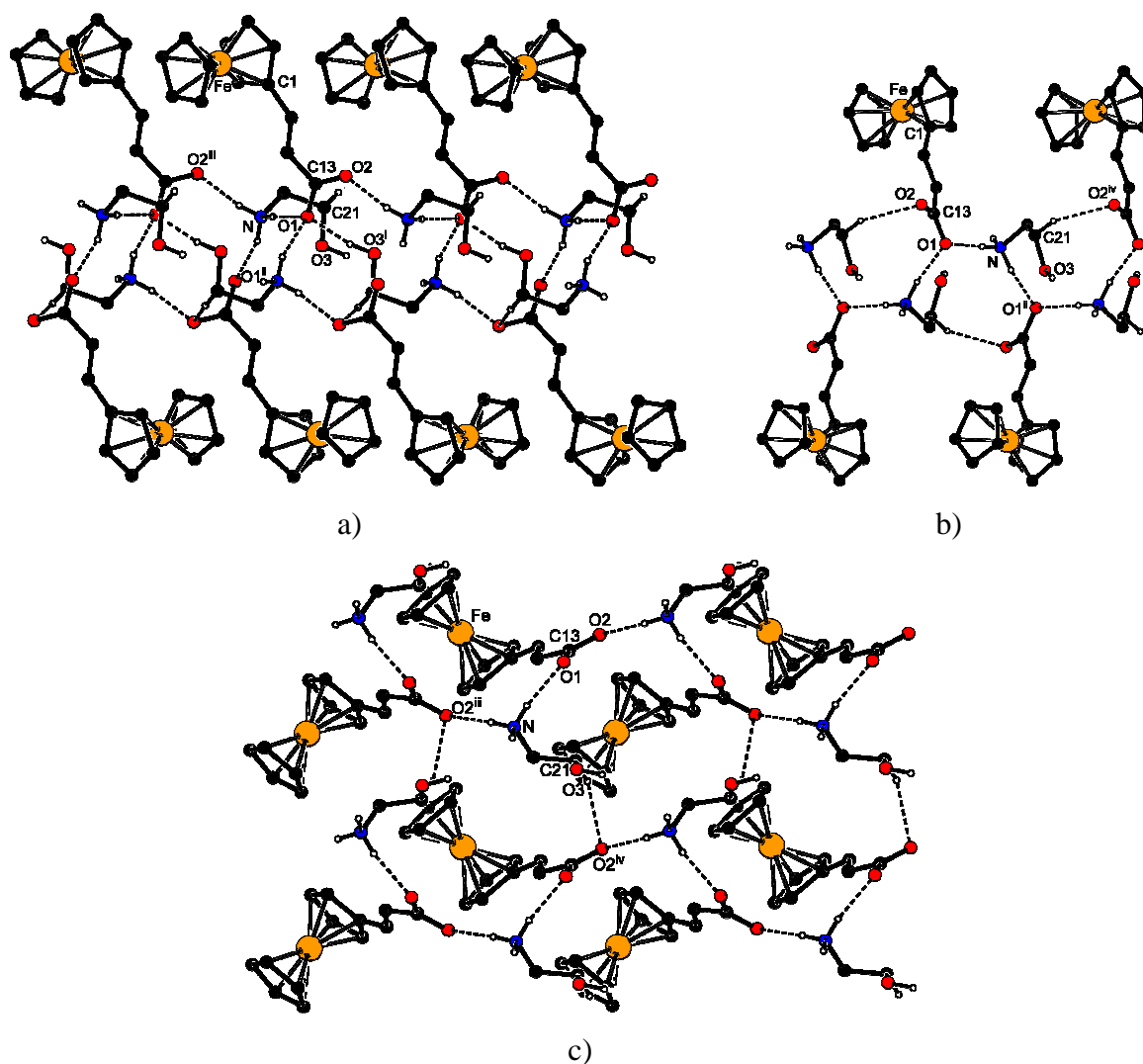
**Obrázek 2.5.2.9:** Elementární buňka látky **4a**.

Uspořádání čtyř vzorcových jednotek látky **4a** v elementární buňce je patrné z obrázku 2.5.2.9. V krystalové struktuře této soli se vyskytují tři různé vodíkové interakce typu  $\text{N}^{(+)}\text{-H}\cdots\text{O}^{(-)}$ , kontakt  $\text{O-H}\cdots\text{O}^{(-)}$  a, podobně jako v případě látky **2a**, také interakce  $\text{C-H}\cdots\text{O}^{(-)}$ , v níž participuje polarizovaná methylenová skupina kationtu (tabulka 2.5.2.4).

Také v případě soli **4a** můžeme v její krystalové struktuře nalézt dva typy řetězců vznikajících prostřednictvím vodíkových vazeb, z nichž jeden propaguje podél osy *c* (obrázek 2.5.2.10a) a druhý podél osy *b* (obrázek 2.5.2.10b). Tyto řetězce dávají ve výsledku vzniknout dvojvrstvě rovnoběžné s rovinou (100). Na obrázku 2.5.2.10a je patrná propagace



strukturního motivu pomocí čtyř silných interakcí  $\text{N}^{(+)}\text{-H1N}\cdots\text{O2}^{(-)}$  (1),  $\text{N}^{(+)}\text{-H2N}\cdots\text{O1}^{(-)}$  (2),  $\text{N}^{(+)}\text{-H3N}\cdots\text{O1}^{(-)}$  (3) a  $\text{O3-H3O}\cdots\text{O2}^{(-)}$  (4) podél osy  $c$ . Řetězce zobrazené na obrázku 2.5.2.10b, které směřují podél osy  $b$ , jsou pak vybudovány interakcemi  $\text{N}^{(+)}\text{-H2N}\cdots\text{O1}^{(-)}$  (2),  $\text{N}^{(+)}\text{-H3N}\cdots\text{O1}^{(-)}$  (3) a  $\text{C21-H21A}\cdots\text{O2}^{(-)}$  (5). Jednotlivé vrstvy iontů, které ve struktuře **4a** tvoří zmíněnou dvojvrstvu jsou pak vybudované za pomoci kontaktů  $\text{N}^{(+)}\text{-H1N}\cdots\text{O2}^{(-)}$  (1),  $\text{N}^{(+)}\text{-H2N}\cdots\text{O1}^{(-)}$  (2) a  $\text{C21-H21A}\cdots\text{O2}^{(-)}$  (5), jak je patrné z obrázku 2.5.2.10c. Zbylé dva kontakty (3, 4) jsou realizovány mezi vrstvami v rámci jedné dvojvrstvy.



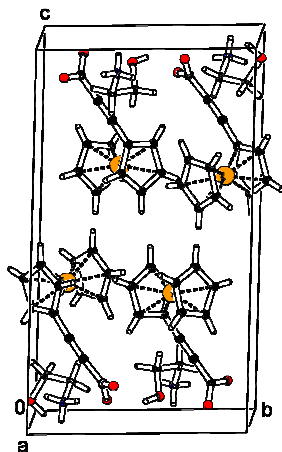
**Obrázek 2.5.2.10:** (a) Řetězce vodíkových interakcí (1, 2, 3, 4) orientované rovnoběžně s osou  $c$  ve struktuře **4a**.<sup>a</sup> (b) Motiv vodíkových vazeb (2, 3, 5) ve směru  $b$  ve struktuře **4a**.<sup>a</sup> (c) Výřez z vrstvy iontových párů ve struktuře **4a**.<sup>a</sup> Atomy vodíku, které neparticipují na tvorbě vodíkových vazeb, byly pro přehlednost vynechány.

<sup>a</sup> Operace symetrie pro symetricky sdružené atomy jsou i:  $x, -y + 1/2, z - 1/2$ ; ii:  $x, y, z - 1$ ; iii:  $-x, -y, -z$ ; iv:  $-x, y + 1/2, -z + 1/2$ ; v:  $x, -y + 1/2, z + 1/2$ ; vi:  $x, -y + 1/2, z - 1/2$ .

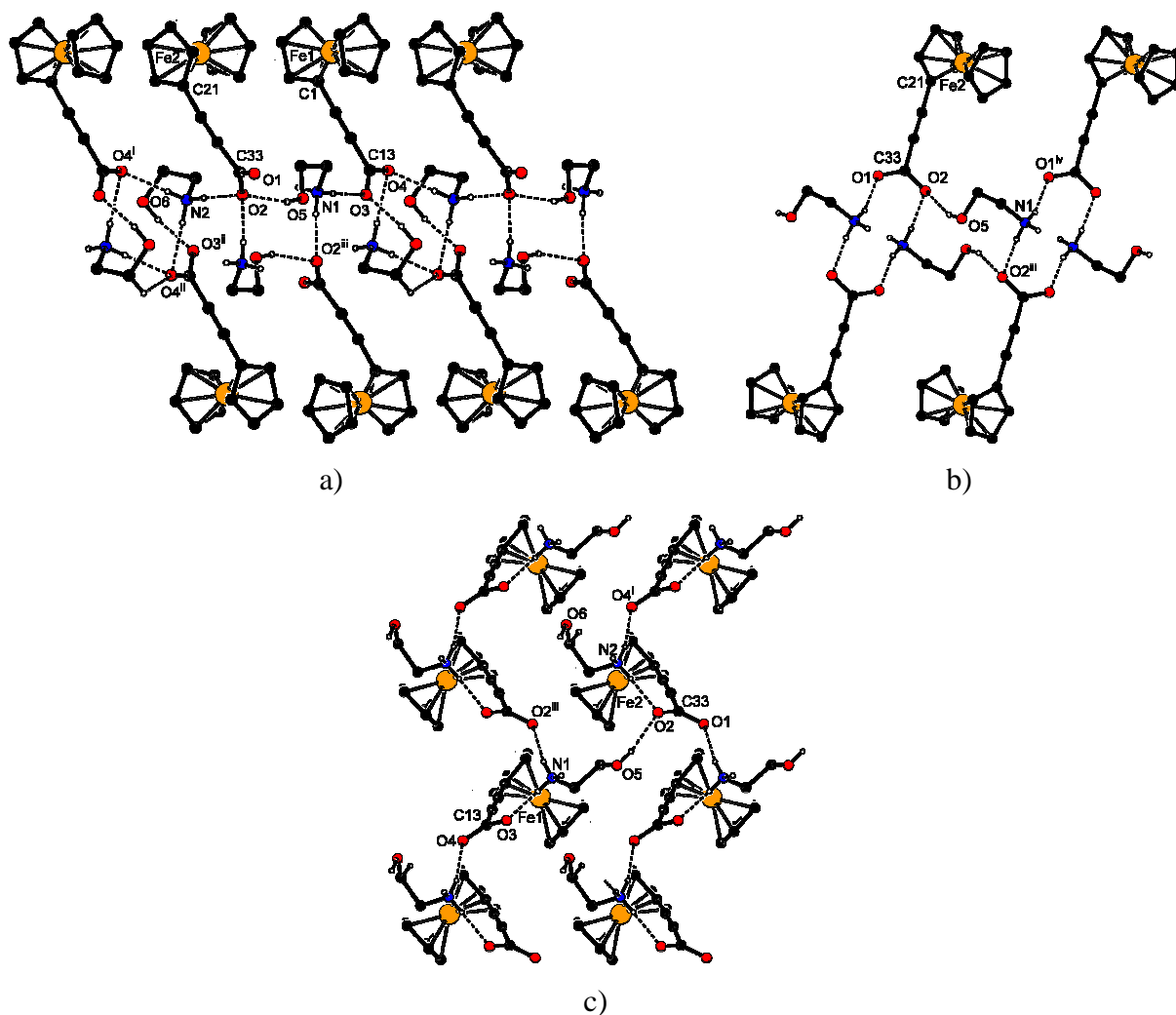
**Tabulka 2.5.2.4:** Tabulka parametrů vodíkových interakcí ve struktuře **3a**, **4a** a **5a**.

číslo	vazba	vzdálenost [Å]	úhel [°]	transformace symetrie pro akceptor (A)
	D–H···A	D···A	∠DHA	
<b>3a</b>				
1	N–H1N···O2	2.757(2)	173	$x, -y + 1/2, z + 1/2$
2	N–H2N···O1	2.909(2)	163	$x, y, z$
3	N–H3N···O1	2.739(2)	167	$-x, y + 1/2, -z + 1/2$
4	O3–H3O···O1	2.778(2)	172	$x, -y + 1/2, z - 1/2$
<b>4a</b>				
1	N–H1N···O2	2.722(2)	170	$x, -y + 3/2, z - 1/2$
2	N–H2N···O1	2.861(2)	170	$x, y, z$
3	N–H3N···O1	2.870(2)	161	$-x, y - 1/2, -z + 1/2$
4	O3–H3O···O2	2.725(2)	169	$-x, -y + 1, -z + 1$
5	C21–H21A···O2	3.342(2)	153	$x, y - 1, z$
<b>5a</b>				
1	N1–H1N···O2	2.823(2)	173	$-x + 1, -y + 1, -z$
2	O5–H1O···O2	2.952(2)	161	$x, y, z$
3	N1–H2N···O3	2.750(2)	178	$x, y, z$
4	O6–H2O···O3	2.744(2)	165	$-x, -y + 1, -z$
5	N1–H3N···O1	2.773(2)	161	$x - 1, y, z$
6	N2–H4N···O4	2.836(2)	166	$x + 1, y - 1, z$
7	N2–H5N···O2	2.807(2)	177	$x, y, z$
8	N2–H6N···O4	3.095(2)	178	$-x, -y + 1, -z$

Látka **5a** krystalizuje v odlišné krystalografické soustavě než čtyři předchozí soli. To se nezbytně projevuje na způsobu, jakým vodíkové vazby v její struktuře propojují ionty do vrstev. V případě struktury této soli jsou jednotlivé dvojvrstvy vodíkových vazeb rovnoběžné s rovinou (001). Ve struktuře látky **5a** operuje celkem osm různých vodíkových vazeb (tabulka 2.5.2.4). Jejich relativně velký počet oproti předchozím případům je však především důsledkem výskytu dvou vzorcových jednotek v symetricky nezávislé části této struktury.

**Obrázek 2.5.2.11:** Elementární buňka látky **5a**.

V jedné elementární buňce látky **5a** se pak vyskytují opět celkem čtyři kationty a anionty (obrázek 2.5.2.11), které vytvářejí dvě odlišná uspořádání iontových párů pomocí vodíkových interakcí. V rámci jedné dvojvrstvy pozorujeme sdružování dvojic iontových párů ze sousedních vrstev za vzniku dvou typů centrosymetrických čtveřic, které jsou spojeny interakcemi  $\text{N1}^{(+)}\text{-H2N}\cdots\text{O3}^{(-)}$  (3),  $\text{N2}^{(+)}\text{-H5N}\cdots\text{O2}^{(-)}$  (7) do řetězců propagujících ve směru diagonály *ab*. Takový řetězec je zobrazen na obrázku 2.5.2.12a.



**Obrázek 2.5.2.12:** (a) Řetězce vodíkových interakcí (1–4 a 6–8) propagující ve směru *ab* ve struktuře **5a**.<sup>a</sup> (b) Vodíková vazba (5) spojující řetězce ve směru *a* ve struktuře **5a**.<sup>a</sup> (c) Výřez z vrstvy iontových párů ve struktuře **5a**.<sup>a</sup> Atomy vodíku, které neparticipují na vodíkových interakcích, byly pro přehlednost vynechány.

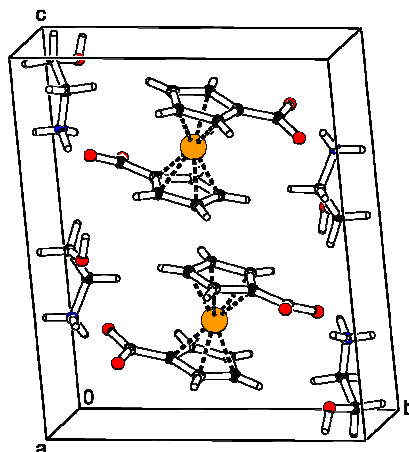
<sup>a</sup> Operace symetrie pro symetricky sdružené atomy jsou i:  $x + 1, y - 1, z$ ; ii:  $-x, -y + 1, -z$ ; iii:  $-x + 1, -y + 1, -z$ ; iv:  $x - 1, y, z$ .

Jeden ze dvou symetricky nezávislých kationtů v této struktuře vykazuje relativně krátkou vzdálenost atomu dusíku k atomu kyslíku hydroxylové skupiny (2.882(2) Å).

Podobně jako u sloučeniny **3a** je však úhel  $\angle$ NHO příliš ostrý ( $100^\circ$ ) pro významnější interakci. V případě tohoto kationtu také pozorujeme nejmenší hodnotu torzního úhlu O–C–C–N v rámci zkoumaného souboru solí 2-hydroxyethylamonia, a to  $45.3(2)^\circ$ . V rámci jedné ze zmíněných čtveřic iontů dochází také k přiblížení dvou atomů kyslíku hydroxylových skupin kationtů sousedních vrstev až na  $2.914(2)$  Å. Případná interakce O5–H1O $\cdots$ O5 by se však opět vyznačovala velmi malým úhlem  $\angle$ OHO ( $106^\circ$ ). Zmíněná hydroxylová skupina vytváří elektrostaticky podporovanou vodíkovou vazbu s karboxylátovým aniontem O5–H1O $\cdots$ O2 $^{(-)}$  (2), která v kombinaci s interakcí N1 $^{(+)}$ –H1N $\cdots$ O2 $^{(-)}$  (1) poutá jednu dvojici iontových párů. Druhý takový centrosymetrický agregát je vystavěn kontakty O6–H2O $\cdots$ O3 $^{(-)}$  (4), N2 $^{(+)}$ –H4N $\cdots$ O4 $^{(-)}$  (6) a N2 $^{(+)}$ –H6N $\cdots$ O4 $^{(-)}$  (8). V rámci tohoto agregátu pozorujeme také přiblížení atomu uhlíku jedné z methylenových skupin kationtu a atomu kyslíku karboxylátové skupiny aniontu až na  $3.165(3)$  Å. Vzhledem k nízkému úhlu  $\angle$ CHO ( $116^\circ$ ) však význam případné interakce C51–H51A $\cdots$ O4 $^{(-)}$  patrně opět není velký. Řetězce vystavěné zmíněnými kontakty na obrázku 2.5.2.12a jsou spojené ve směru *a* interakcemi N1 $^{(+)}$ –H3N $\cdots$ O1 $^{(-)}$  (5) (obrázek 2.5.2.12b). Čtyři interakce (2, 3, 5, 6) budující jednotlivé vrstvy iontových párů v látce **5a** jsou patrné z výřezu takové vrstvy na obrázku 2.5.2.12c. Dvě vrstvy jsou v rámci jedné dvojvrstvy poutány zbylými čtyřmi vodíkovými vazbami (1, 4, 7 a 8).

Na souboru struktur látek **1a–5a** je patrný význam uhlovodíkového řetězce oddělujícího ferrocenové jádro od karboxylátové funkční skupiny na výstavbu krystalové struktury. Prodloužení nebo jiná změna geometrického uspořádání tohoto řetězce vede k odlišným systémům vodíkových vazeb. To je nejvíce patrné v případě látky **5a**, kde lineární uspořádání ethyn-1,2-diylu zapříčinilo krystalizaci v jiné krystalové soustavě oproti látkám **3a** a **4a**.

Podobnou topologii jako látky **1a–5a** mají kupříkladu struktury benzoátu a 4-methylbenzoátu (2-hydroxyethyl)amonného, které jsou popsány v literatuře.<sup>77b</sup> Ačkoli krystalizují v jiné (ortorhombické) krystalové soustavě, jedná se také o vrstevnaté struktury složené z dvojvrstev, které mezi sebou interagují van der Waalsovsky prostřednictvím nepolárních fenylových, respektive *para*-tolylových zbytků. Tyto dvojvrstvy jsou vybudované podobnými systémy elektrostaticky podporovaných vodíkových interakcí, jako je tomu ve strukturách solí 2-aminoethanolu s ferrocenovými kyselinami **1–5**. Nejvíce jsou pak tyto systémy podobné tomu ve struktuře **1a**. Jestliže jsme v první diskutované struktuře v tomto oddíle našli řetězce, v nichž se střídají desetičlenné kruhy vodíkových interakcí s kruhy osmičlennými, ve struktuře benzoátu a *para*-methylbenzoátu (2-hydroxyethyl)amonného jsou pak tyto kruhy dvanáctičlenné a třináctičlenné, respektive osmičlenné a čtrnáctičlenné.



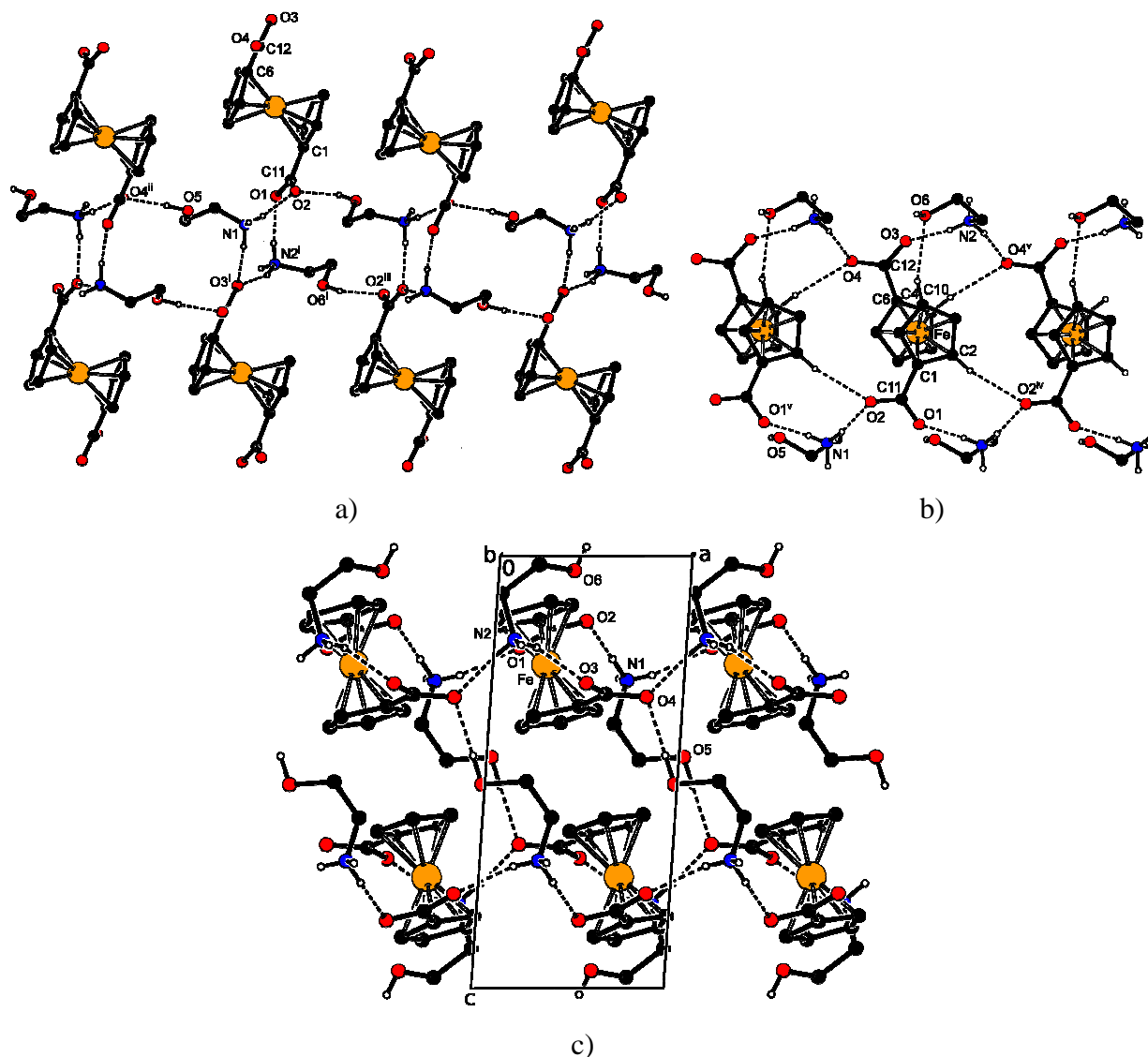
Obrázek 2.5.2.13: Elementární buňka látky **6a**.

Tabulka 2.5.2.5: Tabulka parametrů vodíkových interakcí ve struktuře **6a** a **6aH**.

číslo	vazba	vzdálenost [Å]	úhel [°]	transformace symetrie pro akceptor (A)
	D–H···A	D···A	∠DHA	
<b>6a</b>				
1	N1–H1N···O1	2.795(2)	165	$x + 1, y, z$
2	O5–H1O···O4	2.804(2)	176	$-x + 2, -y + 1, -z + 1$
3	N1–H2N···O2	2.738(2)	169	$x, y, z$
4	O6–H2O···O2	2.743(2)	165	$-x + 1, -y + 1, -z$
5	N1–H3N···O3	2.767(2)	164	$x, y - 1, z$
6	N2–H4N···O1	2.784(2)	163	$x, y + 1, z$
7	N2–H5N···O3	2.791(2)	158	$x, y, z$
8	N2–H6N···O4	2.718(2)	170	$x - 1, y, z$
9	C2–H2···O2	3.437(2)	152	$x - 1, y, z$
10	C4–H4···O6	3.471(2)	161	$x, y, z$
11	C10–H10···O4	3.496(2)	165	$x - 1, y, z$
<b>6aH</b>				
1	N–H1N···O2	2.848(2)	167	$x, y, z$
2	N–H2N···O5	2.843(2)	145	$-x + 1, -y, -z + 2$
3	N–H3N···O2	2.798(2)	144	$-x + 1, -y + 1, -z + 2$
4	O4–H4O···O1	2.479(2)	176	$x, y + 1, z$
5	O5–H5O···O3	2.869(2)	159	$-x + 1, -y + 1, -z + 2$
6	C2–H2···O4	3.251(2)	141	$x, y - 1, z$
7	C21–H21A···O4	3.511(2)	164	$x + 1, y - 1, z$

V případě látky **6a** pozorujeme vrstvy vodíkových interakcí podobné těm ve struktuře látky **1a**. Odlišný je však způsob propojení těchto vrstev v kolmém směru. Díky přítomnosti karboxylátové funkční skupiny na obou ferrocenových kruzích totiž může interagovat ferrocen-1,1'-dikarboxylátový anion elektrostaticky podporovanými vodíkovými vazbami se dvěma polárními vrstvami kationtů zároveň. Elementární buňka látky **6a** je zobrazena na obrázku 2.5.2.13. Systém vodíkových interakcí je zde tvořen šesti interakcemi typu

$N^{(+)}-H\cdots O^{(-)}$ , dvěma kontakty typu  $O-H\cdots O^{(-)}$ , dvěma vazbami  $C-H\cdots O^{(-)}$  a jednou vazbou  $C-H\cdots O$ , na nichž participují CH-skupiny ferrocenového jádra. Parametry těchto interakcí jsou uvedeny v tabulce 2.5.2.5.



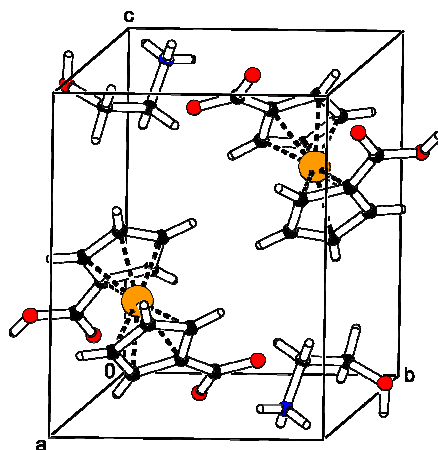
**Obrázek 2.5.2.14:** (a) Řetězce vodíkových interakcí (2–7) směřující podél osy *c* ve struktuře **6a**.<sup>a</sup> (b) Vodíkové vazby (1, 8–11) ve směru *a* ve struktuře **6a**.<sup>a</sup> (c) Výřez z vrstvy ve struktuře **6a**. Všechny atomy vodíku CH skupin byly pro přehlednost vynechány v obrázcích 2.5.2.14a a 2.5.2.14c. V obrázku 2.5.2.14b byly vynechány atomy vodíku, které neparticipují na vodíkových vazbách.

<sup>a</sup> Operace symetrie pro symetricky sdružené atomy jsou i:  $x, y - 1, z$ ; ii:  $-x + 2, -y + 1, -z + 1$ ; iii:  $-x + 1, -y + 1, -z$ ; iv:  $x - 1, y, z$ ; v:  $x + 1, y, z$ .

V rámci jedné dvojvrstvy kationtů a karboxylátových funkčních skupin, která je v krystalu soli **6a** rovnoběžná s rovinou (010), opět můžeme pozorovat řetězce vodíkových

interakcí, které propagují ve dvou směrech. Tyto řetězce jsou podobné těm ve struktuře látky **1a**. Na obrázku 2.5.2.14a je zobrazena část řetězce propagujícího podél osy *c* kontakty  $O5-H1O \cdots O4^{(-)}$  (2),  $N1^{(+)}-H2N \cdots O2^{(-)}$  (3),  $O6-H2O \cdots O2^{(-)}$  (4),  $N1^{(+)}-H3N \cdots O3^{(-)}$  (5),  $N2^{(+)}-H4N \cdots O1^{(-)}$  (6),  $N2^{(+)}-H5N \cdots O3^{(-)}$  (7). V rámci takového řetězce se opět střídají osmnáctičlenné a desetičlenné kruhy vystavěné zmíněnými vodíkovými interakcemi (srovnání s obrázkem 2.5.2.4a). Na obrázku 2.5.2.14b jsou zobrazeny interakce, které přispívají ke spojení řetězců na obrázku 2.5.2.14a navzájem ve směru osy *a*. Jedná se o kontakty  $N1^{(+)}-H1N \cdots O1^{(-)}$  (1) a  $N2^{(+)}-H6N \cdots O4^{(-)}$  (8), které mohou být podporovány potenciálněmi slabšími interakcemi  $C2-H2 \cdots O2^{(-)}$  (9),  $C4-H4 \cdots O6$  (10) a  $C10-H10 \cdots O4^{(-)}$  (11), na kterých participují CH-skupiny ferrocenu. Dále si na tomto obrázku můžeme všimnout dvou typů devítičlenných kruhů vybudovaných vždy jednou interakcí typu  $C-H \cdots O^{(-)}$  a dvěma interakcemi typu  $N^{(+)}-H \cdots O^{(-)}$ . Takové uspořádání je umožněno transoidní konformací ferrocenového jádra, při které torzní úhel  $C1-Cg1-Cg2-C6$  činí  $138.6(1)^\circ$ . Na obrázku 2.5.2.14c je znázorněn výřez z jedné dvojvrstvy iontů poutané ferrocen-1,1'-diylovou spojkou.

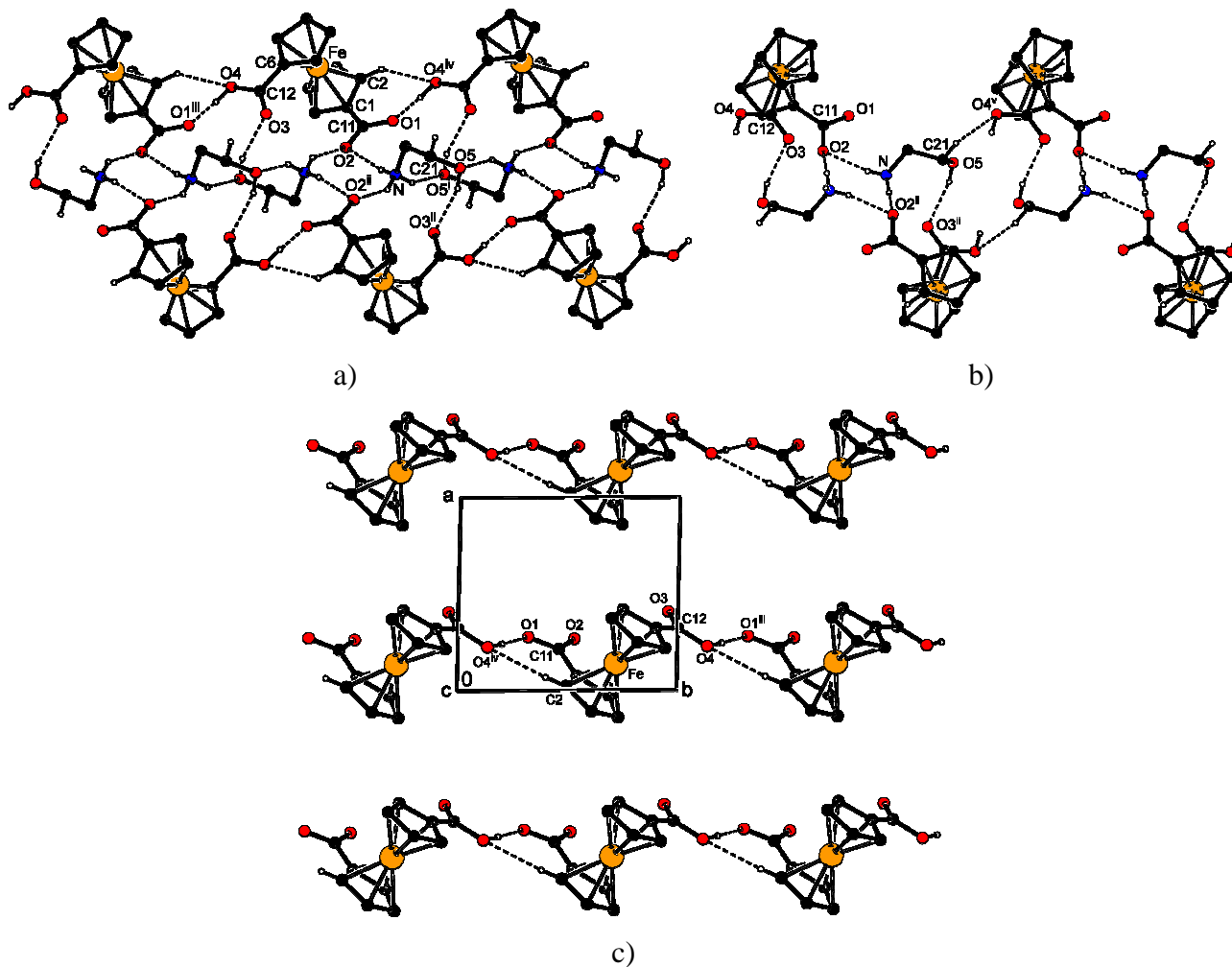
Podobnou topologii krystalové struktury jako látka **6a** má tereftalát (2-hydroxyethyl)-amonný. Tato sůl je popsána v literatuře.<sup>82</sup> V její krystalové struktuře pozorujeme vrstvy karboxylátových skupin a 2-hydroxyethylamonných kationtů spojené navzájem 1,4-fenylenovou spojkou.



**Obrázek 2.5.2.15:** Elementární buňka látky **6aH**.

V případě „hydrogen-soli“ **6aH** v krystalové struktuře nalézáme řetězce nábojem podporovaných vodíkových interakcí, které jsou navzájem spojeny slabými kontakty typu  $C-H \cdots O$  do vrstev podobných dvojvrstvám pozorovaným v krystalových strukturách

sloučenin **1a–5a**. Hydrogen-ferrocen-1,1'-dikarboxylátový anion zde interaguje s jedním polárním řetězcem jak karboxylátovou funkční skupinou, tak skupinou karboxylovou. Ferrocenový skelet proto zaujímá, oproti látce **6a**, cisoidní konformaci s torzním úhlem C1–Cg1–Cg2–C6 rovným 73.6(1)°. Elementární buňka této látky je znázorněna na obrázku 2.5.2.15 a v tabulce 2.5.2.5 jsou uvedeny parametry intermolekulárních vodíkových vazeb.



**Obrázek 2.5.2.16:** (a) Řetězce vodíkových interakcí (1–6) probíhající ve směru *b* ve struktuře **6aH**.<sup>a</sup> (b) Spojení řetězců slabou vodíkovou vazbou (7) ve směru *ab* ve struktuře **6aH**.<sup>a</sup> (c) Řetězce aniontů propagované silnou interakcí O4–H4O···O1<sup>(-)</sup> (4) podél osy *b* ve struktuře **6aH**.<sup>a</sup> Atomy vodíku, které neparticipují na vodíkových interakcích, byly pro přehlednost vynechány.

<sup>a</sup> Operace symetrie pro symetricky sdružené atomy jsou i:  $-x + 1, -y, -z + 2$ ; ii:  $-x + 1, -y + 1, -z + 2$ ; iii:  $x, y + 1, z$ ; iv:  $x, y - 1, z$ ; v:  $x + 1, y - 1, z$ .

Ve struktuře soli **6aH** se vyskytují prostorová uspořádání akceptorů a donorů vodíkových interakcí potenciálně vhodná pro tvorbu hned tří trojstředových vodíkových



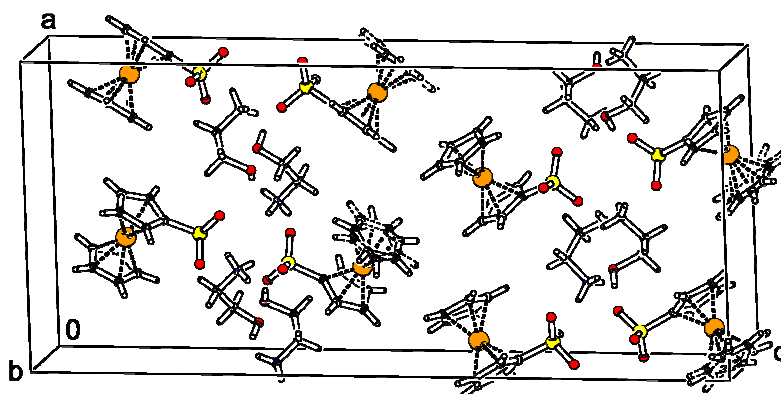
interakcí. Ve všech takových případech je však jedna ze složek takové interakce stericky znevýhodněna. Jedním z těchto případů je intermolekulární kontakt  $N^{(+)}-H2N\cdots O3$  mezi kationtem a karbonylovým atomem kyslíku aniontu, kterému přísluší velmi malý úhel  $\angle NHO$  ( $108^\circ$ ) při vzdálenosti donorového a akceptorového atomu  $2.955(2)$  Å. Stejná NH-skupina participuje na intermolekulárním kontaktu  $N^{(+)}-H2N\cdots O5$  (2) s hydroxylovou skupinou sousedního kationtu. Podobná situace panuje v případě kontaktu  $N^{(+)}-H1N\cdots O1^{(-)}$ , kterému by příslušela vazebná délka  $2.999(2)$  Å a úhel  $\angle NHO$   $117^\circ$ . Mnohem lépe je tento proton sdílen v rámci vazby  $N^{(+)}-H1N\cdots O2^{(-)}$  (1) s druhým karboxylátovým kyslíkem. Také pro proton hydroxylové skupiny se nabízejí dva potenciální akceptorové atomy. Kontakt  $O5-H5O\cdots O1$  s karboxylátovou funkční skupinou by příslušela delší vzdálenost  $O5-O1$  ( $3.006(2)$  Å) a nízká hodnota úhlu  $\angle OHO$  ( $114^\circ$ ) v porovnání s kontaktem  $O5-H5O\cdots O3$  (5) s karbonylovým kyslíkem. V relativní blízkosti atomu kyslíku karboxylové skupiny se ve struktuře **6aH** ocitá jeden z methylenových atomů uhlíku kationtu. Jejich vzdálenost v rámci kontaktu  $C22-H22B\cdots O1^{(-)}$  by čítala  $3.132(2)$  Å, což by odpovídalo slabé vodíkové interakci. Odpovídající úhel  $\angle CHO$  je ale  $119^\circ$ . Mnohem příznivější by byl vazebný úhel pro interakci  $C21-H21A\cdots O4$  (7), pro niž je však vzdálenost donoru protonu a akceptoru mnohem delší (tabulka 2.5.2.5).

Na obrázku 2.5.2.16a je zobrazen motiv řetězců ve struktuře **6aH**, které propagují podél osy *b*. Tyto řetězce jsou vystavěny kontakty uvedenými v tabulce 2.5.2.5 (1–6). Silná intermolekulární vodíková interakce  $O4-H4O\cdots O1^{(-)}$  (4) mezi karboxylovou skupinou a karboxylátovou funkční skupinou sousedních aniontů je nejkratším kontaktem tohoto typu pozorovaným v rámci souboru připravených solí. S vazebnou délkou  $2.479(2)$  Å a úhlem  $\angle OHO$  rovným  $176^\circ$  je srovnatelná kupříkladu s interakcí v rámci kationtu  $H_5O_2^+$  ve struktuře látky  $7\cdot 2H_2O$  (porovnání s tabulkou 2.5.1.2, strana 34). Obrázek 2.5.2.16b znázorňuje možné propojení řetězců silných vodíkových interakcí ve směru diagonály *ab* potenciálním velmi slabým kontaktem  $C21-H21A\cdots O4$  (7) mezi polarizovanou methylenovou skupinou kationtu a karboxylovou funkční skupinou aniontu. Hydrogen-ferrocen-1,1'-dikarboxylátové anionty jsou propojeny v rámci jedné vrstvy interakcí  $O4-H4O\cdots O1^{(-)}$  (4) patrně podporovanou slabším kontaktem  $C2-H2\cdots O4$  (6) do nekonečných řetězců rovnoběžných s osou *b* (obrázek 2.5.2.16c). Tyto rovnoběžné řetězce interagují skrze polární karboxylátové a karboxylové skupiny pomocí zbylých vodíkových interakcí s kationtovou částí vrstvy rovnoběžné s rovinou (001). Ferrocen-1,1'-diylové zbytky jsou pak vytočeny vstříc sousední vrstvě, se kterou interagují van der Waalsovsky.

Podobná vodíková vazba jako je  $O4-H4O \cdots O1^{(-)}$  (4) se vyskytuje také ve struktuře již zmíněného aduktu jantarátu (2-hydroxyethyl)amonného s kyselinou jantarovou v poměru 1:1. Délka tohoto kontaktu mezi karboxylovou skupinou molekuly kyseliny jantarové a karboxylátovou skupinou sousedního jantarátového aniontu je 2.466(3) Å a je tedy ještě kratší než analogická interakce ve struktuře **6aH**. Úhel  $\angle OHO$  však u kontaktu popsáno v literatuře nabývá o něco nižší hodnoty (166°).<sup>80</sup>

Je zřejmé, že získané krystalové struktury látek **6a** a **6aH** se výrazně liší od motivů pozorovaných ve strukturách souboru solí **1a–5a** i od sebe navzájem. Částečná deprotonizace ferrocen-1,1'-dikarboxylové kyseliny v látce **6aH** přinesla v kombinaci s konformační flexibilitou ferrocenového skeletu uspořádání značně odlišné od uspořádání pozorovaného v případě látky **6a**.

Lze očekávat, že hlavní odlišnosti ve výstavbě krystalové struktury ferrocensulfonátu (2-hydroxyethyl)amonného od popsanych karboxylátů budou způsobeny větším potenciálem sulfonátového aniontu pro přijímání vodíkových interakcí. Systém vodíkových interakcí ve struktuře látky **7a** je skutečně složitější než ten pozorovaný v případě soli **1a**. Stejně jako všechny ostatní jednoduché soli 2-aminoethanolu **1a–5a**, i sulfonát **7a** tvoří vrstevnatou krystalovou strukturu obsahující dvojvrstvy aniontů a kationtů vázaných elektrostaticky podporovanými vodíkovými interakcemi. Tyto interakce jsou uvedeny v tabulce 2.5.2.6. Příčinou jejich relativně velkého počtu je zde, stejně jako u látky **5a**, existence dvou iontových párů v symetricky nezávislé části struktury (obrázek 2.5.2.2).



Obrázek 2.5.2.17: Elementární buňka látky **7a**.

Elementární buňka **7a** s osmi vzorcovými jednotkami je vykreslena na obrázku 2.5.2.17. Po porovnání tohoto obrázku s obrázkem 2.5.2.5 můžeme nalézt jistou podobnost mezi uspořádáním struktury soli **2a** a **7a**. V obou případech jsou totiž dvojvrstvy ve struktuře

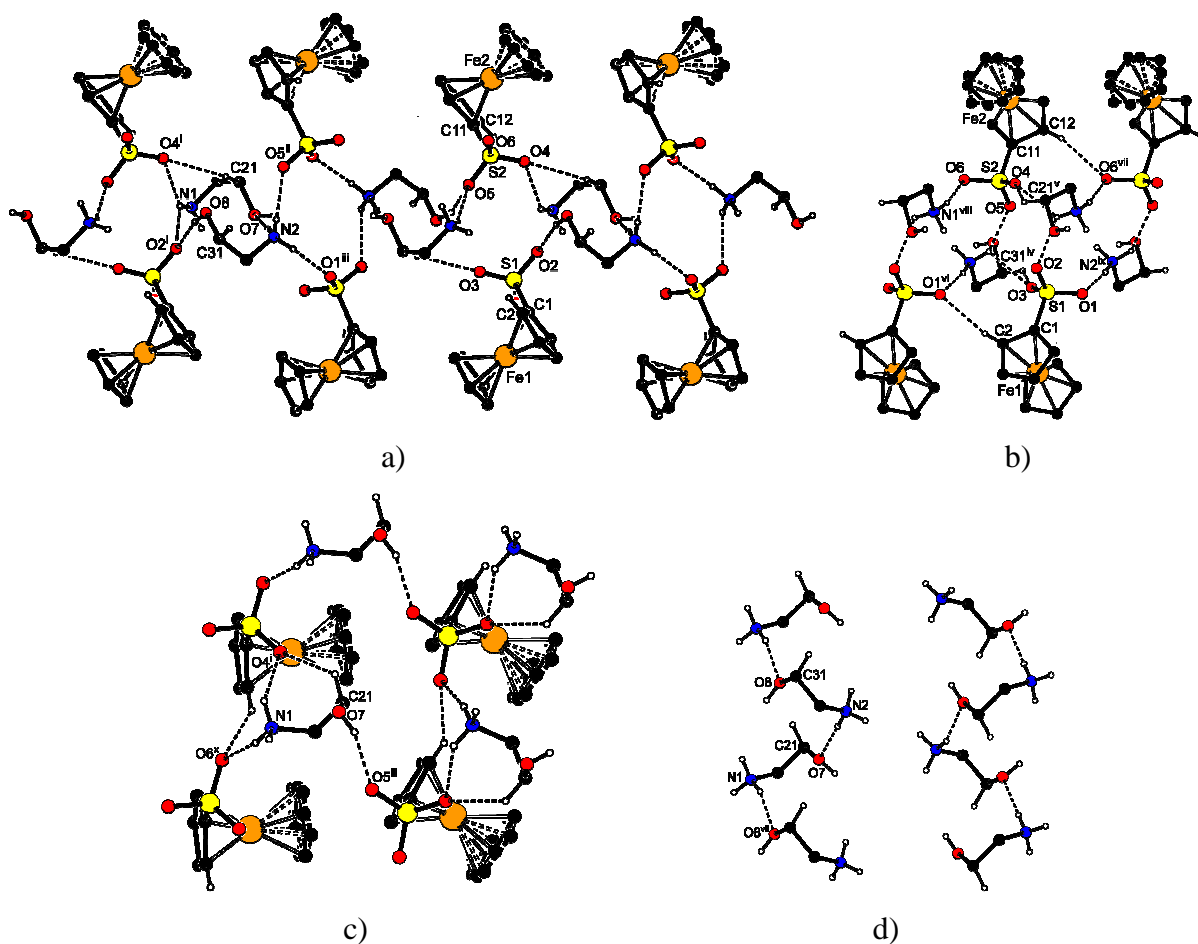
soli rovnoběžné s rovinou, která je kolmá na dvojčetnou šroubovou osu. V případě soli **7a** je touto rovinou tedy rovina (001).

**Tabulka 2.5.2.6:** Tabulka parametrů vodíkových interakcí ve struktuře **7a**.

číslo	vazba	vzdálenost [Å]	úhel [°]	transformace symetrie pro akceptor (A)
	D–H…A	D…A	∠DHA	
<b>7a</b>				
1	N1–H1N1…O8	2.780(7)	152	$x, y + 1, z$
2	N1–H2N1…O6	2.783(7)	166	$x - 1, y + 1, z$
3	N1–H3N1…O2	2.891(8)	125	$x - 1, y, z$
4	N1–H3N1…O4	2.900(7)	127	$x - 1, y, z$
5	N2–H1N2…O7	2.789(7)	176	$x, y, z$
6	N2–H2N2…O1	2.789(7)	169	$x - 1/2, -y + 1, z$
7	N2–H3N2…O5	2.901(8)	146	$x - 1/2, -y, z$
8	O7–H7O…O5	2.726(7)	156	$x - 1/2, -y + 1, z$
9	O8–H8O…O2	2.713(7)	169	$x - 1, y, z$
10	C2–H2…O1	3.319(8)	151	$x, y - 1, z$
11	C12–H12…O6	3.353(8)	147	$x, y + 1, z$
12	C21–H21B…O4	3.228(7)	123	$x - 1, y, z$
13	C31–H31B…O3	3.226(7)	124	$x - 1/2, -y, z$

Na obrázku 2.5.2.18a je zobrazena část řetězce vodíkových interakcí propagujícího v rámci takové dvojvrstvy ve směru  $a$ . V tomto řetězci si můžeme povšimnout trojstředové vodíkové interakce N1<sup>(+)</sup>–H3N1…O2<sup>(-)</sup> (3) a N1<sup>(+)</sup>–H3N1…O4<sup>(-)</sup> (4), ve které atomy kyslíku dvou sulfonátových skupin sdílejí jeden proton amonia téměř rovnocenně (tabulka 2.5.2.6). Součet úhlů kolem atomu H3N1 činí 358°. Dalšími významnými interakcemi v této struktuře jsou vodíkové vazby N2<sup>(+)</sup>–H1N2…O7 (5), N2<sup>(+)</sup>–H2N2…O1<sup>(-)</sup> (6), N2<sup>(+)</sup>–H3N2…O5<sup>(-)</sup> (7) a O8–H8O…O2<sup>(-)</sup> (9). Jiná potenciálně trojstředová vodíková interakce se v této struktuře skládá z interakcí N2<sup>(+)</sup>–H3N2…O5<sup>(-)</sup> (7) a N2<sup>(+)</sup>–H3N2…O3<sup>(-)</sup>. Posledně jmenovanému kontaktu by sice odpovídala o něco kratší vzdálenost donorového atomu od akceptoru protonu (2.866(7) Å), ale úhel ∠NHO je v tomto případě příliš malý (112°). Proto je v případě tohoto uspořádání patrně preferována interakce první, N2<sup>(+)</sup>–H3N2…O5<sup>(-)</sup> (7).

Na obrázku 2.5.2.18b jsou mimo jiné zobrazeny slabší kontakty C2–H2…O1 (10), C12–H12…O6 (11), C21–H21B…O4<sup>(-)</sup> (12) a C31–H31B…O3 (13), které přispívají ke vzniku složitěho systému intermolekulárních interakcí v rámci jedné dvojvrstvy. Na obrázcích 2.5.2.18c a 2.5.2.18d jsou znázorněny výřezy z vrstev iontů rovnoběžných s rovinou (001). Z obrázku 2.5.2.18d je patrné, že v polárních vrstvách krystalové struktury **7a** můžeme nalézt paralelní řetězce kationtů propagující podél interakcí N1<sup>(+)</sup>–H1N1…O8 (1) a N2<sup>(+)</sup>–H1N2…O7 (5) ve směru osy  $b$ , které jsou pak navzájem propojeny skrze vodíkové vazby s anionty.



**Obrázek 2.5.2.18:** (a) Řetězce vodíkových interakcí (3–7, 9) ve směru *a* pozorované ve struktuře **7a**.<sup>a</sup> (b) Vodíkové vazby ve směru *b* ve struktuře **7a**.<sup>a</sup> (c) Výřez z vrstvy iontových párů ve struktuře **7a**.<sup>a</sup> (d) Výřez z vrstvy kationtů ve struktuře **7a**.<sup>a</sup> Atomy vodíku, které neparticipují na vodíkových interakcích, byly pro přehlednost vynechány.

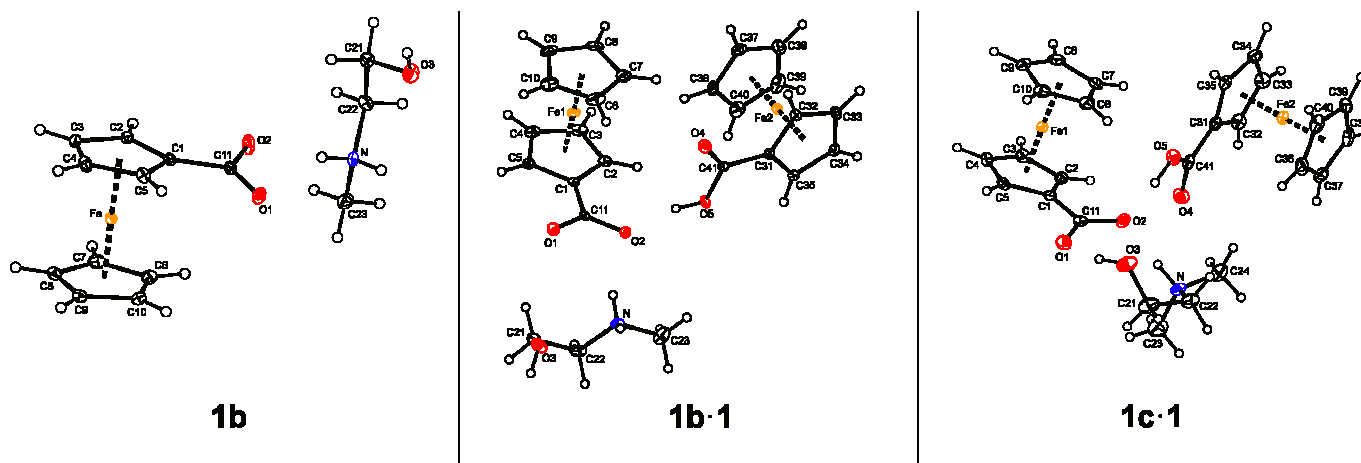
<sup>a</sup> Operace symetrie pro symetricky sdružené atomy jsou i:  $x - 1, y, z$ ; ii:  $x - 1/2, -y, z$ ; iii:  $x - 1/2, -y + 1, z$ ; iv:  $x + 1/2, -y, z$ ; v:  $x + 1, y, z$ ; vi:  $x, y - 1, z$ ; vii:  $x, y + 1, z$ ; viii:  $x + 1, y - 1, z$ ; ix:  $x + 1/2, -y + 1, z$ .

### 2.5.3 Struktury solí ferrocenkarboxylové kyseliny s 2-(methylamino)ethanolem a 2-(dimethylamino)ethanolem

V následujícím oddíle budou diskutovány krystalové struktury, které poskytly krystalizaci v systémech ferrocenkarboxylová kyselina – 2-(methylamino)ethanol a ferrocenkarboxylová kyselina – 2-(dimethylamino)ethanol.

V případě systému ferrocenkarboxylové kyseliny a 2-(methylamino)ethanolu byl podle podmínek krystalizace pozorován vznik dvou krystalických fází. Jedná se o krystalické formy **1b** (jednoduchá sůl) a **1b·1** (adukt **1b** s kyselinou **1** v poměru 1:1). Obě látky krystalizují v monoklinické krystalové soustavě a krystalografické prostorové grupě  $P2_1/c$ .

Elementární buňky těchto látek obsahují vždy čtyři vzorcové jednotky. V případě systému ferrocenkarboxylové kyseliny s 2-(dimethylamino)ethanolem byl pozorován vznik pouze jedné krystalické formy, a to aduktu **1c·1**, formálně analogického látky **1b·1**. Látka **1c·1** krystalizuje v ortorhombické krystalové soustavě v prostorové grupě *Pbca*. Symetricky nezávislé části struktur látek **1b**, **1b·1** a **1c·1** jsou zobrazeny na obrázku 2.5.3.1.



**Obrázek 2.5.3.1:** Symetricky nezávislé části struktur látek **1b**, **1b·1** a **1c·1**. Termické elipsoidy vykreslují pravděpodobnost výskytu elektronové hustoty 30 %.

**Tabulka 2.5.3.1:** Tabulka vybraných meziatomových vzdáleností [Å] a úhlů [°] pro látky **1b**, **1b·1** a **1c·1**.<sup>a,b</sup>

parametr	<b>1b</b>	<b>1b·1</b>	<b>1c·1</b>
Fe–Cg1 <sup>a</sup>	1.6474(6)	1.6462(8)[1.6472(7)] <sup>b</sup>	1.6493(9)[1.6404(9)] <sup>b</sup>
Fe–Cg2 <sup>a</sup>	1.6440(7)	1.6512(8)[1.6516(8)] <sup>b</sup>	1.6518(9)[1.649(1)] <sup>b</sup>
∠Cp1, Cp2 <sup>a</sup>	3.17(8)	1.4(1)[0.1(1)] <sup>b</sup>	3.8(1)[1.4(1)] <sup>b</sup>
C1–C11[C31–C41] <sup>b</sup>	1.494(2)	1.487(2)[1.476(2)] <sup>b</sup>	1.484(3)[1.472(3)] <sup>b</sup>
C11–O1	1.244(2)	1.244(2)	1.247(2)
C11–O2	1.274(2)	1.273(2)	1.282(2)
C41–O4		1.219(2)	1.220(2)
C41–O5		1.320(2)	1.323(2)
O3–C21	1.415(2)	1.422(2)	1.406(3)
N–C22	1.484(2)	1.486(2)	1.496(3)
N–C23	1.480(2)	1.485(2)	1.478(3)
N–C24			1.493(3)
C21–C22	1.506(2)	1.505(2)	1.505(3)
O3–C21–C22	108.5(1)	111.1(1)	113.3(2)
N–C22–C21	111.4(1)	111.6(1)	112.9(2)
O3–C21–C22–N	62.9(1)	55.9(2)	70.0(2)

<sup>a</sup> Definice kruhů: Cp1 = C1–C5, Cp2 = C6–C10. Cg1 a Cg2 jsou geometrické středy kruhů Cp1 a Cp2.

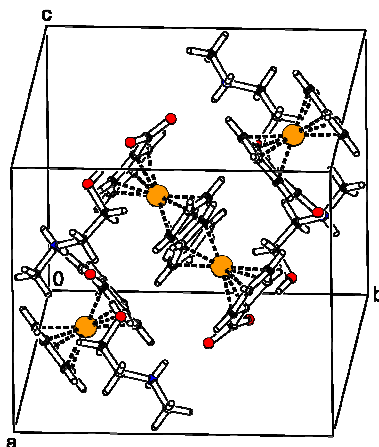
<sup>b</sup> Analogické parametry pro molekulu kyseliny **1** jsou uvedeny v hranatých závorkách.

Ve strukturách látek **1b**, **1b·1** a **1c·1** nepřevyšuje mezivrstevný úhel, který svírají roviny cyklopentadienylových kruhů, pouhé 4°. Torzní úhel O–C–C–N v kationtu se ve strukturách těchto sloučenin pohybuje v rozmezí 55–70° (synklinální konformace), přičemž největší hodnoty (70.0(2)°) nabývá v případě látky **1c·1**. Vybrané intramolekulární geometrické parametry pro látky **1b**, **1b·1** a **1c·1** jsou uvedeny v tabulce 2.5.3.1.

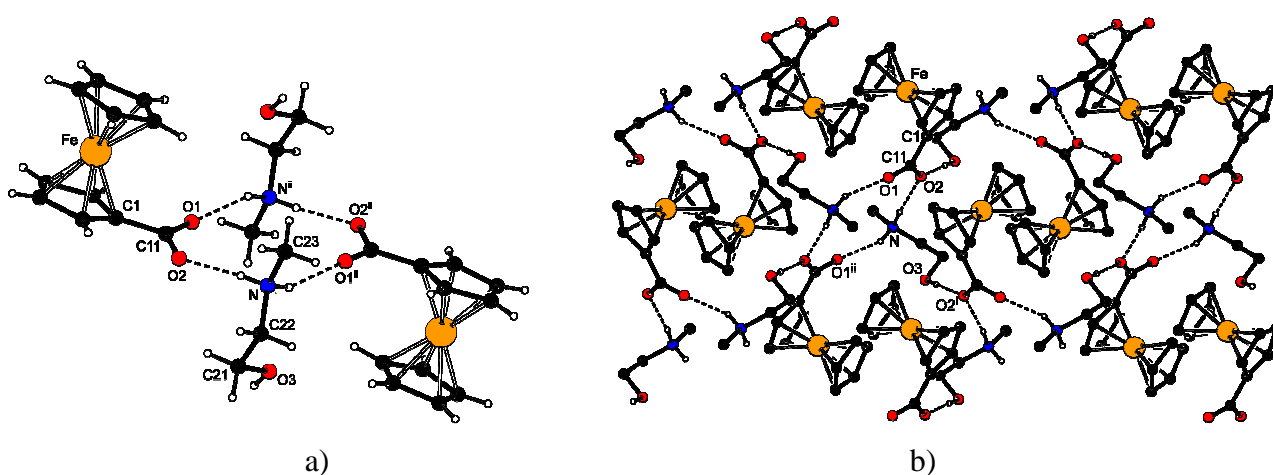
**Tabulka 2.5.3.2:** Tabulka parametrů vodíkových interakcí ve struktuře **1b**, **1b·1** a **1c·1**.

číslo	vazba	vzdálenost [Å]	úhel [°]	transformace symetrie
	D–H···A	D···A	∠DHA	pro akceptor (A)
<b>1b</b>				
1	N–H1N···O1	2.803(1)	152	$-x + 1, -y, -z + 1$
2	N–H2N···O2	2.635(2)	162	$x, y, z$
3	O3–H3O···O2	2.705(2)	175	$x, -y + 1/2, z + 1/2$
<b>1b·1</b>				
1	N–H1N···O1	2.727(2)	147	$x, -y + 1/2, z + 1/2$
2	N–H2N···O1	3.321(2)	147	$x, y, z$
3	N–H2N···O2	2.796(2)	154	$x, y, z$
4	O3–H3O···O4	2.757(2)	174	$x + 1, -y + 1/2, z + 1/2$
5	O5–H5O···O2	2.545(2)	167	$x, y, z$
6	C7–H7···O4	3.237(2)	125	$x, y, z$
7	C9–H9···O5	3.502(2)	167	$x, y, z - 1$
8	C21–H21A···O1	3.282(2)	145	$x, y, z$
9	C23–H23A···O3	3.527(2)	170	$x, -y + 1/2, z + 1/2$
10	C32–H32···O3	3.350(2)	145	$x - 1, -y + 1/2, z - 1/2$
11	C40–H40···O5	3.305(2)	135	$-x, -y + 1, -z + 2$
<b>1c·1</b>				
1	N–H1N···O2	2.658(2)	158	$x, y, z$
2	O3–H1O···O1	2.705(2)	166	$x, y, z$
3	O5–H2O···O2	2.574(2)	167	$x, y, z$
4	C7–H7···O5	3.176(2)	122	$x, y, z$
5	C22–H22A···O4	3.456(3)	154	$-x + 3/2, y + 1/2, z$
6	C23–H23B···O3	3.307(3)	132	$-x + 2, y - 1/2, -z + 1/2$
7	C24–H24A···O1	3.385(3)	157	$x - 1/2, y, -z + 1/2$
8	C24–H24B···O4	3.287(3)	152	$-x + 3/2, y + 1/2, z$
9	C37–H37···O3	3.373(3)	173	$-x + 3/2, y - 1/2, z$

Struktury těchto solí jsou vystavěny pomocí nábojem podporovaných silných vodíkových interakcí typu O–H···O a N–H···O, v případě aduktů **1b·1** a **1c·1** doprovázených slabšími kontakty typu C–H···O. Také struktury těchto látek mají vrstevnatý charakter. Vodíkové vazby ve strukturách jednotlivých látek jsou jako v předcházející části pro přehlednost rozlišeny pořadovými čísly, která jsou v textu uvedena v kulatých závorkách a vztahují se k číslování v tabulce vodíkových interakcí 2.5.3.2.



Obrázek 2.5.3.2: Elementární buňka látky **1b**.

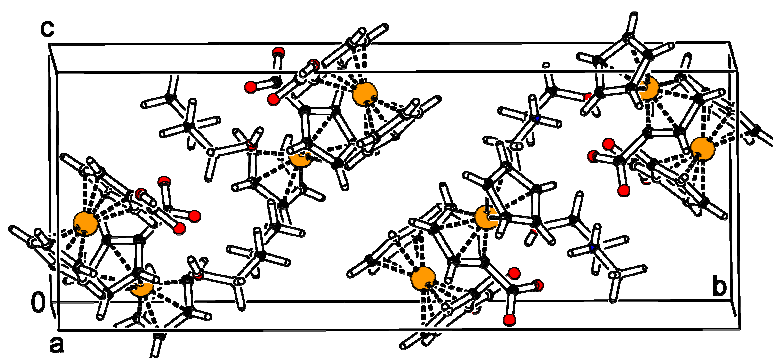


Obrázek 2.5.3.3: (a) Centrosymetrický agregát dvou aniontů a dvou kationtů poutaný dvěma vodíkovými vazbami (1, 2) ve struktuře **1b**. (b) Výřez z dvojvrstvy rovnoběžné s rovinou (100) ve struktuře **1b**.<sup>a</sup> Atomy vodíku CH skupin byly v obrázku 2.5.3.3b pro přehlednost vynechány.

<sup>a</sup> Operace symetrie pro symetricky sdružené atomy jsou i:  $x, -y + 1/2, z + 1/2$ ; ii:  $-x + 1, -y, -z + 1$ .

Elementární buňka látky **1b** je zobrazena na obrázku 2.5.3.2. Struktura této soli má podobně jako soli 2-hydroxyethylamonia vrstevnatý charakter. Zde však jsou ferrocenylové zbytky více zanořené do jednotlivých vrstev. V rámci jedné dvojvrstvy spolu v této struktuře interagují dvě vrstvy iontových párů, které jsou jedna k druhé natočeny polárními hydroxylovými, amoniovými a karboxylátovými skupinami a směrem vně jedné dvojvrstvy a vstříc sousedním dvojvrstvám jsou orientovány méně polární ferrocenylové zbytky, methylové skupiny a ethylenové řetězce kationtů. Zmíněné vrstvy jsou ve struktuře látky **1b** rovnoběžné s rovinou (100). Tyto dvojvrstvy jsou vybudované celkem třemi intermolekulárními nábojem podporovanými vodíkovými interakcemi  $N^{(+)}-H1N\cdots O1^{(-)}$  (1),

$\text{N}^{(+)}\text{-H}_2\text{N}\cdots\text{O}_2^{(-)}$  (2) a  $\text{O}_3\text{-H}_3\text{O}\cdots\text{O}_2^{(-)}$  (3) (tabulka 2.5.3.2). První dvě z nich poutají dva anionty a dva kationty v rámci centrosymetrického agregátu (dimeru iontových párů) na obrázku 2.5.3.3a. Vodíková vazba mezi hydroxylem kationtu a karboxylátovou skupinou aniontu (3) pak tyto agregáty navzájem spojuje (obrázek 2.5.3.3b). Ve směru osy *c* pak můžeme v rámci jedné vrstvy najít rovnoběžné řady kationtů a aniontů, které interagují s opačně nabitými ionty sousední vrstvy v rámci jedné dvojvrstvy. Výřez z takové dvojvrstvy rovnoběžné s rovinou (100) je znázorněn na obrázku 2.5.3.3b.



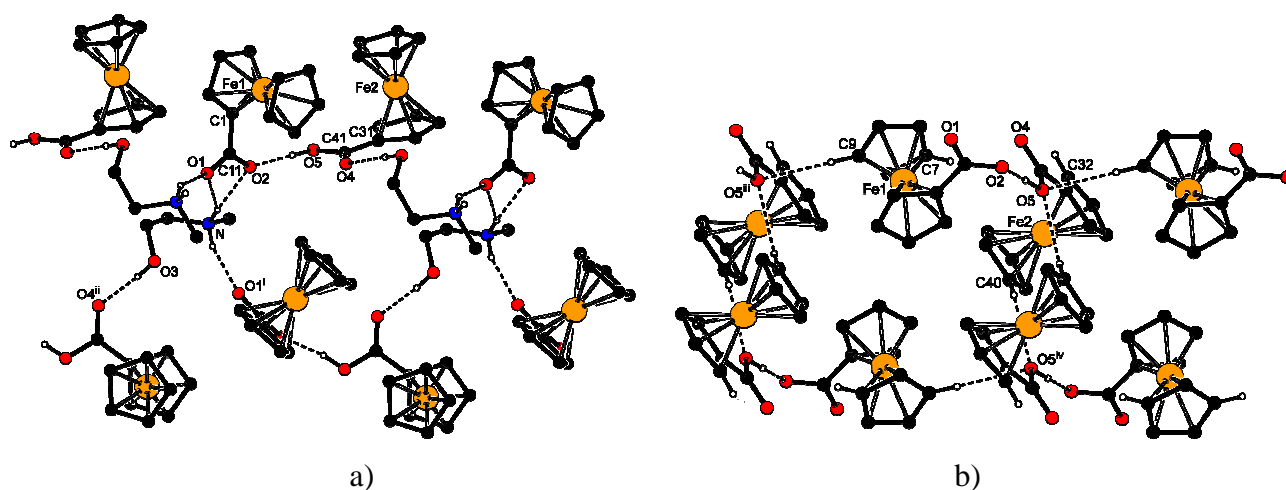
Obrázek 2.5.3.4: Elementární buňka aduktu **1b·1**.

Krystalová struktura aduktu **1b·1** se značně liší od struktury soli **1b** a je podobná spíše strukturám solí 2-aminoethanolu **1a–5a**. Na obrázku 2.5.3.4 je znázorněna elementární buňka tohoto kokrystalu. Podobně jako v případě některých výše zmíněných látek (**3a** a **5a**), také v případě **1b·1** je vzdálenost atomu kyslíku hydroxylu a atomu dusíku amoniové skupiny v rámci jednoho kationtu relativně krátká (2.861(2) Å). Případná intramolekulární interakce  $\text{N}^{(+)}\text{-H}_1\text{N}\cdots\text{O}_3$  však opět vykazuje příliš ostrý úhel  $\angle\text{NHO}$  (tentokrát 104°). Také zde jsou vrstvy poutané sítí vodíkových vazeb rovnoběžné s rovinou, na kterou je kolmá dvojčetná šroubová osa, podobně jako je tomu u látek **2a** a **7a**. Jedná se o rovinu (010). Vodíkové interakce nalezené ve struktuře této látky jsou uvedeny v tabulce 2.5.3.2. Nalézáme zde geometrické uspořádání  $\text{N}^{(+)}\text{-H}_2\text{N}\cdots\text{O}_1^{(-)}$  (2) a  $\text{N}^{(+)}\text{-H}_2\text{N}\cdots\text{O}_2^{(-)}$  (3), které může vypovídat o existenci trojstředového kontaktu mezi amoniovou a karboxylátovou funkční skupinou. Jeho geometrie však významně preferuje druhou ze zmíněných interakcí (3, srovnání v tabulce 2.5.3.2).

Na obrázku 2.5.3.5a je zobrazen výřez z dvojvrstvy vodíkových interakcí ve struktuře látky **1b·1**. Zobrazený řetězec propaguje ve směru osy *a* pomocí silných kontaktů  $\text{N}^{(+)}\text{-H}_1\text{N}\cdots\text{O}_1^{(-)}$  (1),  $\text{N}^{(+)}\text{-H}_2\text{N}\cdots\text{O}_1^{(-)}$  (2),  $\text{N}^{(+)}\text{-H}_2\text{N}\cdots\text{O}_2^{(-)}$  (3),  $\text{O}_3\text{-H}_3\text{O}\cdots\text{O}_4$  (4) a  $\text{O}_5\text{-H}_5\text{O}\cdots\text{O}_2^{(-)}$  (5) mezi karboxylovou funkční skupinou molekuly kyseliny



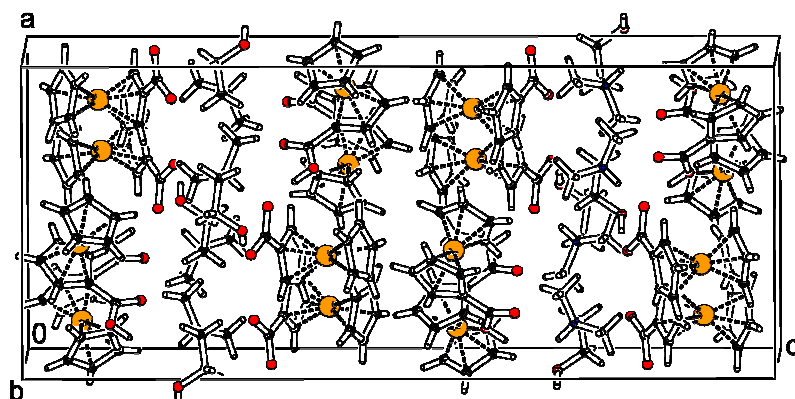
ferrocenkarboxylové a karboxylátovým aniontem. Posledně zmíněný intermolekulární kontakt je z nich nejkratší (2.545(2) Å). Jedná se o uspořádání velmi podobné tomu ve struktuře látky **6aH** (vodíková vazba O4–H4O···O1, tabulka 2.5.2.5). Zmíněné silné intermolekulární vodíkové vazby jsou při výstavbě krystalové struktury aduktu **1b·1** patrně podporovány slabšími kontakty C7–H7···O4 (6), C9–H9···O5 (7), C21–H21A···O1<sup>(-)</sup> (8), C23–H23A···O3 (9), C32–H32···O3 (10) a C40–H40···O5 (11), které na obrázku 2.5.3.5a nejsou pro přehlednost vykresleny. Je nutné zdůraznit, že vzdálenosti potenciálního akceptoru a donoru jsou zejména v některých případech (7 a 9) značné a tyto kontakty jsou proto pouze hypotetické. Dva ze slabých kontaktů (7, 11) přispívají ke komunikaci mezi jednotlivými dvojrstvami (obrázek 2.5.3.5b). Na obrázku 2.5.3.5b je patrný motiv vodíkových interakcí O5–H5O···O2<sup>(-)</sup> (5), C7–H7···O4 (6), C9–H9···O5 (7) a C40–H40···O5 (11), podle kterého je budován řetězec ferrocenylových zbytků ve směru osy *c*. Na tomto motivu se podílejí molekuly ferrocenkarboxylové kyseliny a ferrocenkarboxylátové anionty dvou sousedních vrstev.



**Obrázek 2.5.3.5:** (a) Řetězce vodíkových interakcí orientované ve směru osy *a* ve struktuře **1b·1**. Vodíkové atomy CH-skupin byly pro přehlednost vynechány. (b) Řetězce vodíkových interakcí orientované ve směru *c* ve struktuře **1b·1**. Atomy vodíku, které se neúčastní vodíkových vazeb, byly pro přehlednost vynechány.

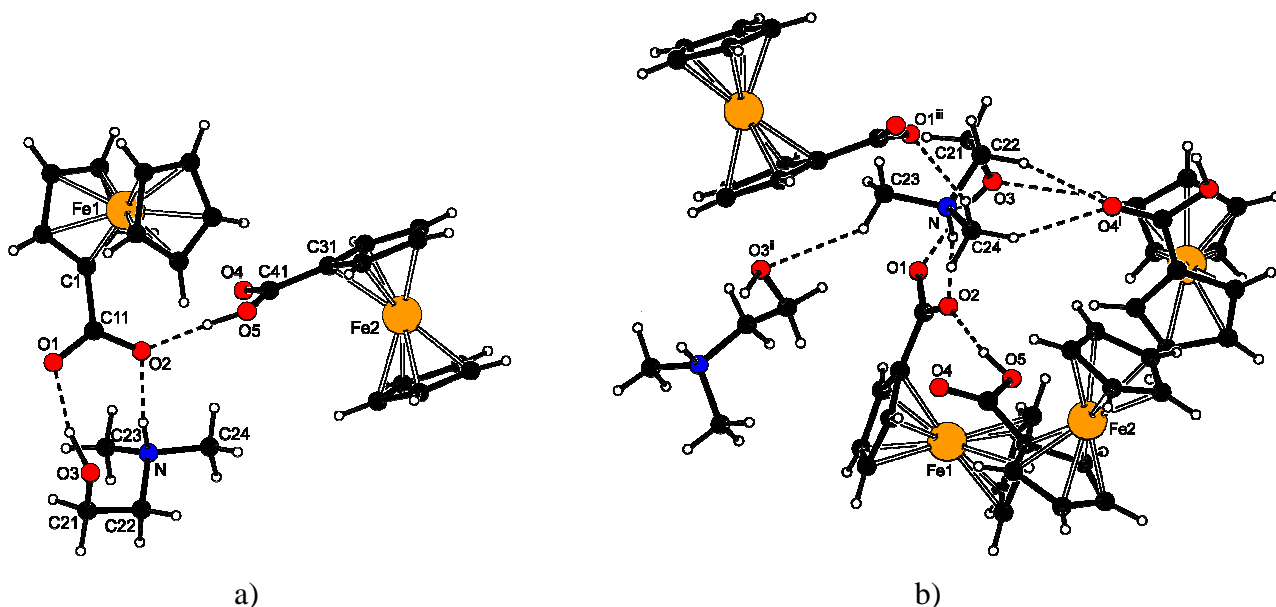
<sup>a</sup> Operace symetrie pro symetricky sdružené atomy jsou i:  $x, -y + 1/2, z + 1/2$ ; ii:  $x + 1, -y + 1/2, z + 1/2$ ; iii:  $x, y, z - 1$ ; iv:  $-x, -y + 1, -z + 2$ .

Ačkoli látka **1c·1** krystalizuje v jiné krystalové soustavě než je tomu v případě aduktu **1b·1**, můžeme u krystalových struktur obou aduktů najít určité podobnosti. Obě struktury vykazují relativně velké množství slabých kontaktů typu C–H···O (tabulka 2.5.3.2). Elementární buňka aduktu **1c·1** je vyplněna osmi vzorcovými jednotkami na obrázku 2.5.3.6.



Obrázek 2.5.3.6: Elementární buňka aduktu **1c·1**.

Vrstevnatá struktura kokrystalu **1c·1** je vybudována z agregátů jedné molekuly volné kyseliny **1**, jednoho ferrocenkarboxylátového aniontu a jednoho (2-hydroxyethyl)dimethylamoniového kationtu. Tyto tři částice jsou k sobě poutány třemi vodíkovými vazbami  $N^{(+)}-H1N\cdots O2^{(-)}$  (1),  $O3-H1O\cdots O1^{(-)}$  (2) a  $O5-H2O\cdots O2^{(-)}$  (3) (obrázek 2.5.3.7a). Posledně jmenovaný kontakt je analogický vazbě  $O5-H5O\cdots O2^{(-)}$  ve struktuře sloučeniny **1b·1**. Tyto dvě vazby existují mezi týmiž funkčními skupinami a pochopitelně tedy vykazují velmi podobné vazebné délky a úhly (tabulka 2.5.3.2).



Obrázek 2.5.3.7: (a) Silné vodíkové interakce ve struktuře látky **1c·1**. (b) Část systému slabých vodíkových interakcí ve struktuře látky **1c·1**.<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Operace symetrie pro symetricky sdružené atomy jsou i:  $-x + 3/2, y + 1/2, z$ ; ii:  $-x + 2, y - 1/2, -z + 1/2$ ; iii:  $x - 1/2, y, -z + 1/2$ .

Zmíněné agregáty obsahující vždy pouze jednu symetricky nezávislou část struktury **1c·1** jsou pospojovány do struktury dvojvrstev rovnoběžných s rovinou (001) pomocí složitěho systému slabších kontaktů typu C–H···O. Na těchto interakcích, participují především CH-skupiny kationtů. To je vidět na obrázku 2.5.3.7b. Výsledná struktura však připomíná svým vrstevnatým uspořádáním spíše krystalové struktury solí 2-aminoethanolu, které jsou však vybudovány silnými vodíkovými vazbami. To může vypovídat o rozhodujícím významu elektrostatických interakcí jako takových při budování podobných vrstevnatých struktur.

## 2.6 Infračervená spektra

### 2.6.1 Interpretace infračervených spekter připravených solí

Pro potvrzení struktury a složení jednotlivých látek byla použita také infračervená spektroskopie. Infračervená spektra všech solí byla měřena metodou na průchod v nujolové suspenzi ve střední infračervené oblasti, a proto jsou některé pásy analytů v jednotlivých spektrech překryty pásy příslušejícími nujolu. Jedná se o intenzivní pásy při 2800–3000  $\text{cm}^{-1}$  valenčních vibrací C–H vazeb, pásy deformačních vibrací C–H vazeb při 1463  $\text{cm}^{-1}$  a 1377  $\text{cm}^{-1}$  a méně intenzivní pás kolébové („rocking“) vibrace  $\text{CH}_2$  skupin při 722  $\text{cm}^{-1}$ .

V infračervených spektrech látek **1a–7a**, **6aH**, **1b**, **1b·1** a **1c·1** je možné pozorovat charakteristické vibrace některých funkčních skupin. Při přiřazování absorpčních pásů ve spektrech těchto sloučenin je však nutné postupovat opatrně, neboť se jednotlivé funkční skupiny účastní složitých systémů vodíkových interakcí, které byly popsány v předchozí kapitole. V následujících odstavcích budou proto jmenovány pouze některé relativně intenzivní pásy vyskytující se v rozmezích vlnočtů charakteristických pro dané typy vibrací.

V infračervených spektrech látek **1a–5a**, **7a**, **1b**, **1b·1** a **1c·1** můžeme zaznamenat pásy při 1000  $\text{cm}^{-1}$  a 1100  $\text{cm}^{-1}$ , které jsou charakteristické pro monosubstituované deriváty ferrocenu. Ve spektrech všech látek se dále vyskytují intenzivní rozšířené pásy v oblasti 2300–3000  $\text{cm}^{-1}$ , které přísluší valenčním vibracím vazeb N–H amonia. Tyto pásy se překrývají s pásy valenčních vibrací vazeb C–H nujolu. Při ještě větších hodnotách vlnočtů (nad 3000  $\text{cm}^{-1}$ ) se zpravidla vyskytuje jeden nebo více širokých pásů, které mohou být přisouzeny valenčním vibracím vazby O–H hydroxyly (2-hydroxyethyl)amonného kationtu nebo karboxyly molekuly volné kyseliny (v případě látek **6aH**, **1b·1** a **1c·1**).

Dále jsou v infračervených spektrech připravených (2-hydroxyethyl)amonných solí patrné pásy deformačních vibrací skupiny  $\text{NH}_3$ ,  $\delta(\text{NH}_3)$ , které se vyskytují v oblasti  $1500\text{--}1650\text{ cm}^{-1}$ . Vlnočty takto přisouzených pásů jsou uvedeny v tabulce 2.6.1.1. Tyto pásy se často překrývají (výjimkou je samozřejmě spektrum látky **7a**) s pásy antisymetrické valenční vibrace karboxylátové skupiny (téměř zcela jsou takovým způsobem překryty ve spektru látky **5a**). Ve spektru látky **4a** se navíc ve stejné oblasti vyskytuje absorpční pás valenční vibrace vazby  $\text{C}=\text{C}$  ( $1638\text{ cm}^{-1}$ ), který patrně absorpci deformací  $\text{NH}_3$  skupiny překrývá. V oblasti valenčních vibrací vazeb  $\text{C}\equiv\text{C}$  se pak ve spektru látky **5a** vyskytuje dublet s absorpčním maximem při  $2215\text{ cm}^{-1}$ , respektive  $2193\text{ cm}^{-1}$ . To je patrně zapříčiněno Fermiho rezonancí s kombinační frekvencí některých ze skeletálních vibrací.<sup>83</sup>

**Tabulka 2.6.1.1:** Tabulka vlnočtů absorpčních maxim pásů deformačních vibrací vazeb N–H amonných skupin kationtů pro látky **1a–3a**, **6a**, **6aH** a **7a**.

Látka	<b>1a</b>	<b>2a</b>	<b>3a</b>	<b>6a</b>	<b>6aH</b>	<b>7a</b>
$\delta(\text{NH}_3)$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	1632	1642	1633	1629	1630	1648, 1518

Ve spektrech látek **1a–6a** si navíc můžeme všimnout širokého pásu v oblasti  $2100\text{--}2200\text{ cm}^{-1}$ . V případě látky **6aH** pozorujeme podobný pás s maximem při  $1900\text{ cm}^{-1}$ . Tyto pásy pravděpodobně přísluší kombinačním frekvencím fundamentálních vibrací kationtu.

Ve vibračním spektru látky **1b** nalzáme pás příslušící deformační („scissoring“) vibraci skupiny  $\text{NH}_2$  s vlnočtem  $1652\text{ cm}^{-1}$ . V případě aduktu **1b·1** je zřejmě tento pás překryt absorpcí karboxylové valenční vibrace. Obdobná situace patrně nastává pro adukt **1c·1** a deformační pás příslušící skupině NH.

Anion se v infračervených spektrech připravených látek projevuje relativně intenzivními pásy antisymetrické a symetrické valenční vibrace karboxylátové funkční skupiny (látky **1a–6a**, **6aH**, **1b**, **1b·1** a **1c·1**) nebo sulfonátové funkční skupiny (látky **7a**). Ve spektru ferrocensulfonátu (2-hydroxyethyl)amonného jsou patrné intenzivní štěpené pásy antisymetrické a symetrické valenční vibrace sulfonátové funkční skupiny s absorpčními maximy při hodnotách vlnočtů  $1226\text{ cm}^{-1}$  a  $1180\text{ cm}^{-1}$ , respektive  $1047\text{ cm}^{-1}$ ,  $1026\text{ cm}^{-1}$  a  $1013\text{ cm}^{-1}$ .

Ve spektrech karboxylátů **1a–6a**, **6aH**, **1b**, **1b·1** a **1c·1** jsou dobře patrné absorpční pásy antisymetrické valenční vibrace  $\text{O–C–O}$ ,  $\nu_a(\text{O–C–O})$  (tabulka 2.6.1.2), zatímco pásy symetrické valenční vibrace stejné skupiny jsou často překryty absorpcí nujolu ( $1463\text{ cm}^{-1}$

a 1377 cm<sup>-1</sup>) a zřejmě také dalšími pásy, jako jsou kupříkladu absorpce příslušící deformaci C–O–H kationtu, které se pravděpodobně vyskytují v podobné oblasti (cca 1300–1400 cm<sup>-1</sup>). Symetrické valenční vibraci karboxylátových skupin proto bylo přiřazeno absorpční maximum pouze ve spektru nejjednodušší z připravených solí, látky **1a** (1389 cm<sup>-1</sup>).

**Tabulka 2.6.1.2:** Tabulka vlnočtů absorpčních maxim pásů antisymetrické valenční vibrace karboxylátové funkční skupiny pro látky **1a–6a**, **6aH**, **1b**, **1b·1** a **1c·1**.

Látka	<b>1a</b>	<b>2a</b>	<b>3a</b>	<b>4a</b>	<b>5a</b>	<b>6a</b>	<b>6aH</b>	<b>1b</b>	<b>1b·1</b>	<b>1c·1</b>
$\nu_a(\text{O–C–O})$ [cm <sup>-1</sup> ]	1523	1576	1581	1557	1587	1517	1521	1541	1561	1552

V tabulce 2.6.1.2 si můžeme povšimnout podobných hodnot absorpčních maxim pásů vibrací  $\nu_a(\text{O–C–O})$  (kolem 1520 cm<sup>-1</sup>) pro soli kolaminu s kyselinami, v jejichž strukturách je karboxylová skupina vázána přímo k ferrocenovému jádru (**1** a **6**). V ostatních případech se absorpční maxima takových pásů vyskytují při vyšších hodnotách vlnočtů.

Ve spektrech kyselých solí **6aH**, **1b·1** a **1c·1** je možné pozorovat některé pásy spojené s vibracemi karboxylové funkční skupiny. Předně se jedná o pás valenční vibrace vazby C=O,  $\nu(\text{C=O})$  (tabulka 2.6.1.3). Ve spektrech těchto látek také můžeme pozorovat relativně široký intenzivní pás kolem 1250 cm<sup>-1</sup> (tabulka 2.6.1.3), jehož původcem je zřejmě deformační vibrace C–O–H,  $\delta(\text{C–O–H})$ , karboxylové funkční skupiny pravděpodobně spřažená s valenční vibrací vazby C–O této skupiny.

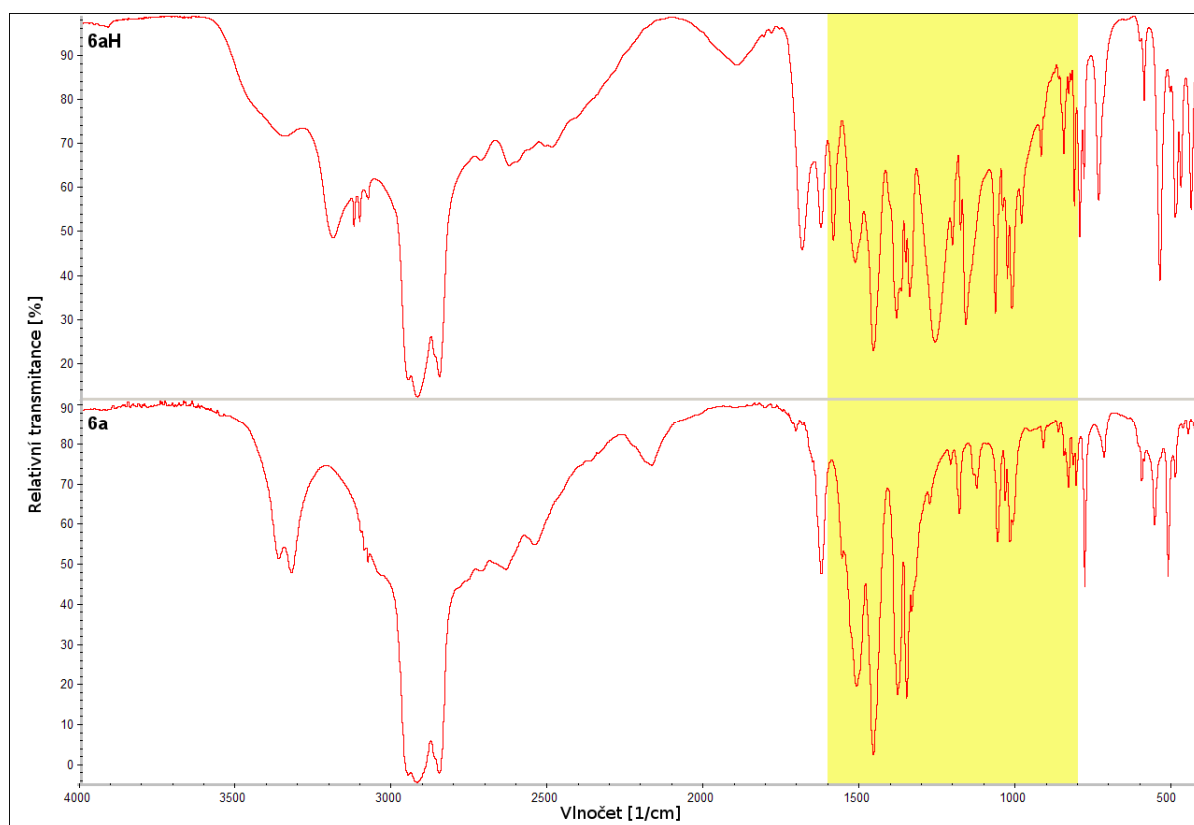
**Tabulka 2.6.1.3:** Tabulka vlnočtů absorpčních maxim pásů valenční vibrace C=O a deformační vibrace C–O–H karboxylu pro látky **6aH**, **1b·1** a **1c·1**.

Látka	<b>6aH</b>	<b>1b·1</b>	<b>1c·1</b>
$\nu(\text{C=O})$ [cm <sup>-1</sup> ]	1690	1671	1679
$\delta(\text{C–O–H})$ [cm <sup>-1</sup> ]	1263	1246	1263

V krystalových strukturách látek **6aH**, **1b·1** a **1c·1** se vyskytují relativně silné vodíkové vazby O–H···O<sup>(-)</sup> mezi karboxylovými a karboxylátovými skupinami. To se projevuje zejména ve spektru prvně jmenované soli, ve které zmíněné vodíkové interakci přísluší nejkratší vzdálenost O···O v rámci tohoto souboru látek (2.479(2) Å, tabulka 2.5.2.5, strana 49). V infračerveném spektru látky **6aH** (obrázek 2.6.1.1, pro porovnání je zobrazeno i infračervené spektrum soli **6a**) můžeme pozorovat v oblasti cca 800–1600 cm<sup>-1</sup> velmi široký absorpční pás, který překrývají ostatní užší pásy vyskytující se v této oblasti. Původcem této

absorpce je patrně právě silná vodíková interakce O–H···O<sup>(-)</sup>.<sup>84</sup> V literatuře byla totiž popsána řada krystalických kyselých solí dvojsytných karboxylových kyselin<sup>85</sup> i analogických sloučenin kyselin jednosytných<sup>86</sup>, v jejichž infračervených spektrech je patrné podobné absorpční kontinuum. Tento jev zřejmě doprovází právě systémy s velmi krátkými symetrickými, ale i nesymetrickými, vodíkovými interakcemi.<sup>84</sup>

**Obrázek 2.6.1.1:** Porovnání infračervených spekter (400–4000 cm<sup>-1</sup>) látek **6a** a **6aH** s vyznačenou oblastí 800–1600 cm<sup>-1</sup>.<sup>84</sup>

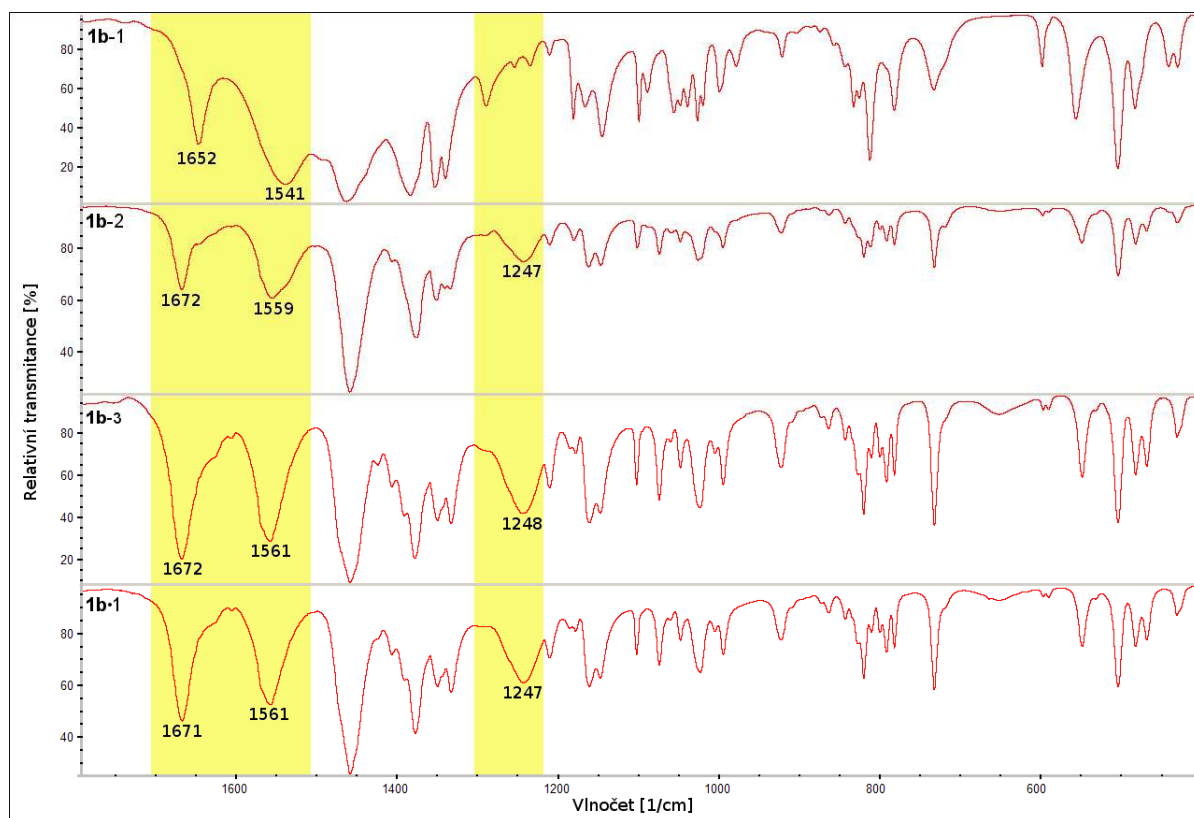


## 2.6.2 Studium rozkladu solí 2-(methylamino)ethanolu a 2-(dimethylamino)ethanolu pomocí infračervené spektroskopie

Při rozboru infračervených spekter **1b** a **1c-1** se ukázalo, že infračervená spektra těchto dvou látek během sušení v evakuovaném exsikátoru podstupují určité změny. Za účelem vysvětlení pozorovaných změn byly tyto látky definovaně vystaveny sníženému tlaku a zvýšené teplotě. Oblasti 400–1800 cm<sup>-1</sup> infračervených spekter získaných pro látku **1b** v rámci obou experimentů (**1b-2**, **1b-3**) jsou zobrazeny spolu se spektry látek **1b** a **1b-1** na obrázku 2.6.2.1.

Infračervené spektrum **1b-1** (obrázek 2.6.2.1) přísluší čerstvé látce **1b**. Spektrum **1b-2** (obrázek 2.6.2.1) poskytla látka **1b** po době jednoho týdne v evakuovaném exsikátoru nad  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Je na něm patrné překrytí pásu deformační vibrace skupiny  $\text{NH}_2$  ( $1652\text{ cm}^{-1}$ ) pásem valenční vibrace  $\text{C}=\text{O}$  ( $1672\text{ cm}^{-1}$ ). Další dobře viditelnou změnou je posunutí maxima absorpčního pásu antisymetrické valenční vibrace karboxylátové funkční skupiny k  $1559\text{ cm}^{-1}$  od původních  $1541\text{ cm}^{-1}$  a výskyt širokého pásu při  $1250\text{ cm}^{-1}$ . Další tři spektra, která poskytl stejný vzorek (**1b-1**) po dvou, třech a čtyřech týdnech umístění v evakuovaném exsikátoru nad  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nevykazují další změny v porovnání se spektrem **1b-2**. Spektrum **1b-3** (obrázek 2.6.2.1) pak poskytla látka **1b** po zahřívání na teplotu  $100\text{ °C}$  po dobu pěti hodin. Z obrázku 2.6.2.1 je zřejmé, že toto infračervené spektrum je prakticky totožné se spektrem **1b-1**.

**Obrázek 2.6.2.1:** Porovnání výřezů z infračervených spekter ( $400\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$ ) látky **1b** (**1b-1**) a spekter získaných po rozkladu této látky za sníženého tlaku (**1b-2**) a zvýšené teploty (**1b-3**) se spektrem **1b-1**.

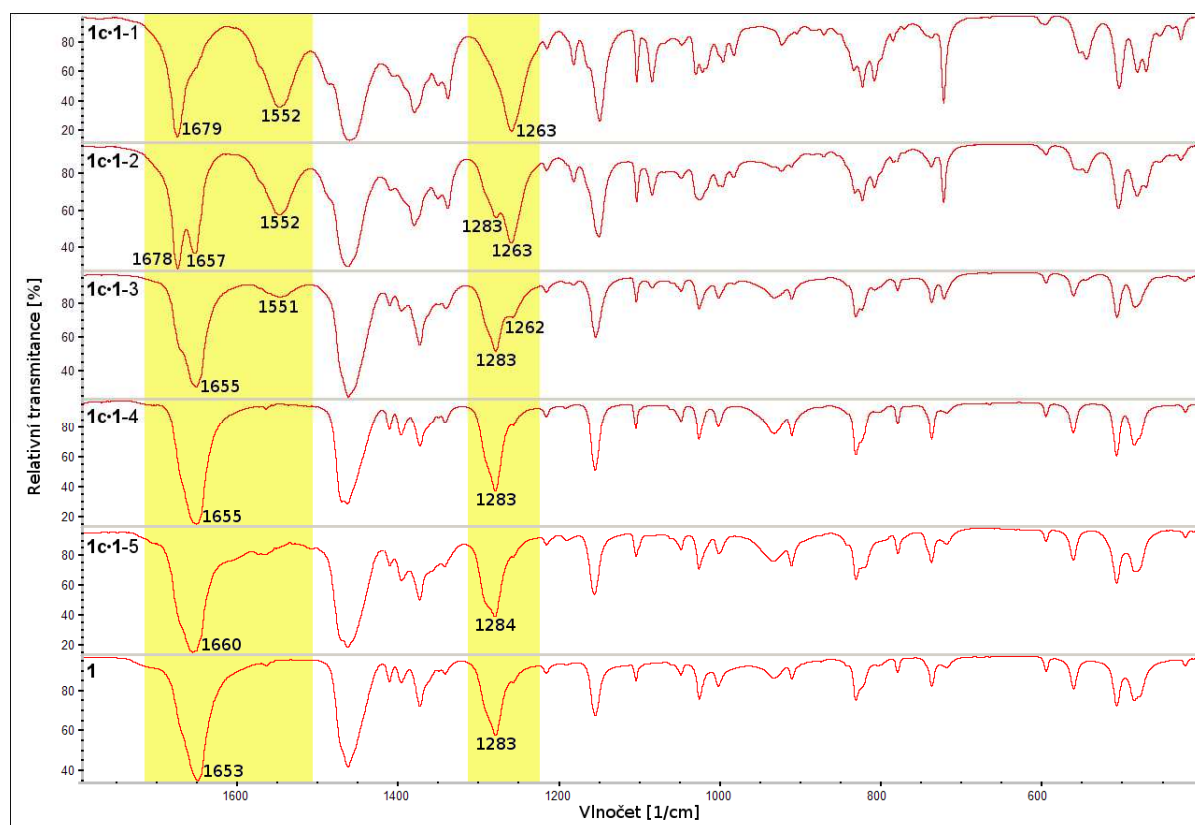


Látka **1b** se tedy působením zvýšené teploty rozkládá patrně na adukt **1b-1**. To je v souladu s hmotnostním úbytkem spojeným s termickým rozkladem při teplotě  $100\text{ °C}$ , který činí 15 % a je tedy jenom o málo větší než očekávaný úbytek spojený se ztrátou

poloviny 2-(methylamino)ethanolu (12 % hmotnosti soli). K podobné změně zřejmě dochází také dlouhodobým působením sníženého tlaku.

Podobná změna je pozorována v infračervených spektrech aduktu **1c-1**. Oblasti 400–1800  $\text{cm}^{-1}$  infračervených spekter získaných pro tuto látku v rámci obou experimentů (**1c-1-3**, **1c-1-4**, **1c-1-5**) studujících rozklad látky za sníženého tlaku, respektive zvýšené teploty (tentokrát 150 °C) jsou zobrazeny na obrázku 2.6.2.2 spolu se spektry výchozího aduktu **1c-1** (**1c-1-1**, **1c-1-2**) a kyseliny **1**. Adukt **1c-1** zřejmě dlouhodobým působením sníženého tlaku podstupuje rozklad až na ferrocenkarboxylovou kyselinu. K podobnému ději patrně dochází při termickém rozkladu této látky za teploty 150 °C.

**Obrázek 2.6.2.2:** Porovnání výřezů z infračervených spekter (400–1800  $\text{cm}^{-1}$ ) látky **1c-1** (**1c-1-1**, **1c-1-2**) a spekter získaných po rozkladu této látky za sníženého tlaku (**1c-1-3**, **1c-1-4**) a zvýšené teploty (**1c-1-5**) se spektrem kyseliny **1**.



Spektra **1c-1-1** a **1c-1-2** (obrázek 2.6.2.2) přísluší čerstvé kyselé soli **1c-1**, která byla po izolaci jejích krystalů sušena standardním způsobem po dobu 30 minut v evakuovaném exsikátoru. Frakce, která poskytuje spektrum **1c-1-2** však sestává z drobnějších krystalků, než je tomu v případě frakce, která poskytuje spektrum **1c-1-1**. To je patrně důvodem odlišností pozorovaných v jejich spektrech. Rozklad látky **1c-1** za sníženého tlaku je zřejmě



(pochopitelně) rychlejší pro menší krystalky. Ve spektru **1c·1-2** pozorujeme oproti záznamu **1c·1-1** další pás valenční vibrace C=O (absorpční maximum při  $1657\text{ cm}^{-1}$ ) a také relativní úbytek intenzity pásu přisouzeného antisymetrické valenční vibraci karboxylátové funkční skupiny. Krystalický podíl poskytující infračervené spektrum **1c·1-2** byl podroben dalšímu rozkladu dlouhodobým působením sníženého tlaku. Po prvním týdnu tohoto experimentu tak bylo získáno spektrum **1c·1-3** a po druhém týdnu spektrum **1c·1-4** (obrázek 2.6.2.2). Zde sledujeme především další nárůst relativní intenzity větve karbonylového pásu při  $1657\text{ cm}^{-1}$  na úkor jeho maxima při  $1678\text{ cm}^{-1}$  a také postupné vymizení pásu příslušícího antisymetrické valenční vibraci karboxylátu ( $1552\text{ cm}^{-1}$ ). Patrný je i posun absorpčního maxima pásu, který byl přisouzen deformační vibraci C–O–H od původních  $1263\text{ cm}^{-1}$  k  $1283\text{ cm}^{-1}$ .

Infračervené spektrum **1c·1-4** se shoduje se spektrem kyseliny **1** stejně jako spektrum **1c·1-5** (obrázek 2.6.2.2) získané zahříváním látky **1c·1** na  $150\text{ °C}$  po dobu jedné hodiny. S tím spojený hmotnostní úbytek činí 18 %, což je v dobrém souladu s předpokládanou ztrátou 2-(dimethylamino)ethanolu (16 % hmotnosti aduktu).

Pro kontrolu byl spolu s látkami **1b** a **1c·1** sníženému tlaku dlouhodobě vystaven také ferrocenkarboxylát (2-hydroxyethyl)amonný (**1a**) a adukt soli **1b** s ferrocenkarboxylovou kyselinou (**1b·1**). Za dobu trvání experimentu nebyly pozorovány žádné dramatické změny v infračervených spektrech posledně zmíněných látek.

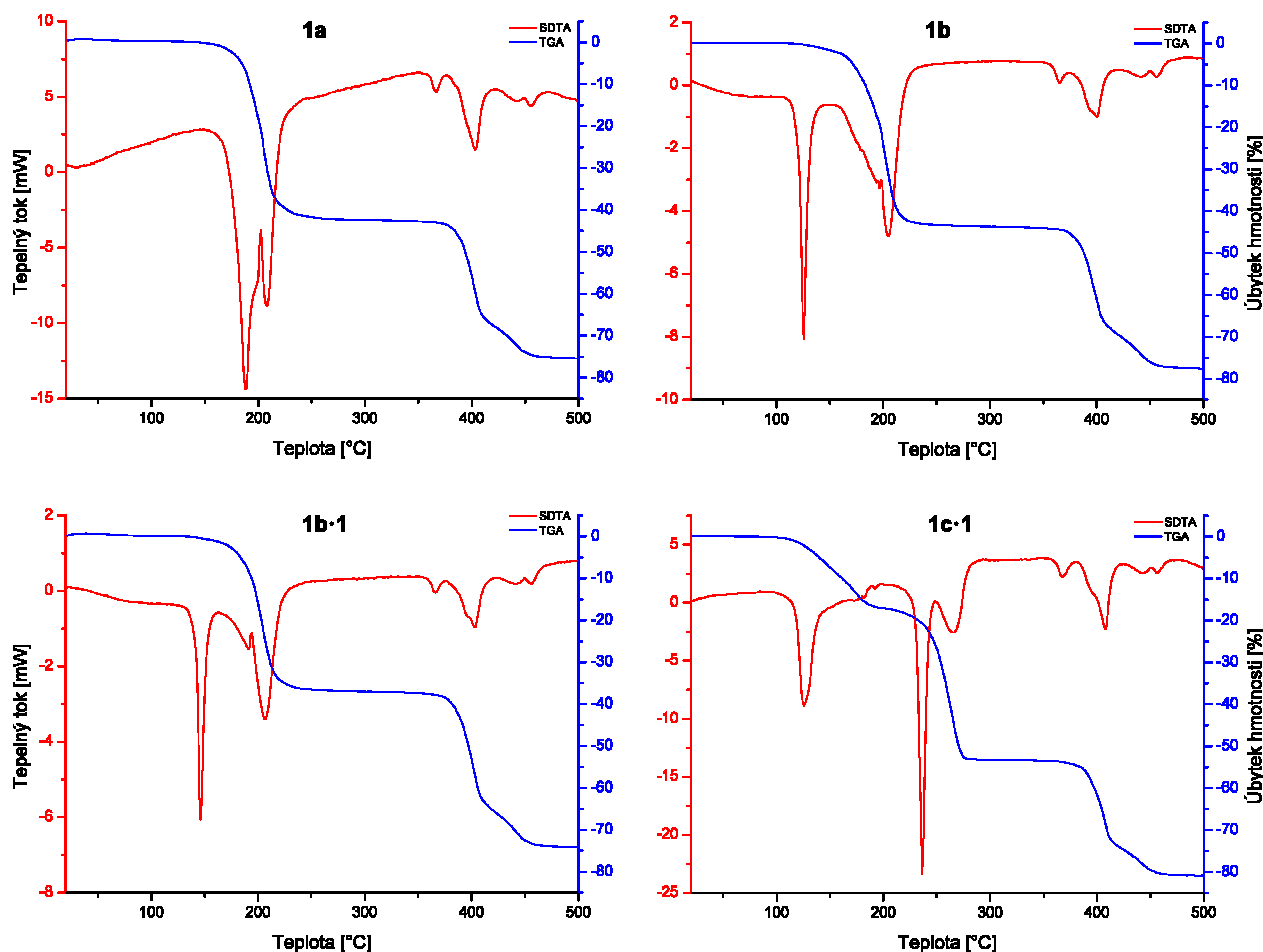
## 2.7 Teploty tání

Teploty tání všech připravených solí se vyskytují v intervalu  $100\text{--}200\text{ °C}$ . Tento děj je v některých případech doprovázen rozkladnými procesy, které se projevují vývojem plynu a výraznou změnou zbarvení vzorku směrem k tmavším odstínům.

## 2.8 Termogravimetrická měření

Termický rozklad látek **1a**, **1b**, **1b·1** a **1c·1** byl studován termogravimetrickou analýzou. Získané křivky TGA (thermogravimetric analysis – termogravimetrická analýza) a SDTA (simultaneous differential thermal analysis – současná diferenční termická analýza) jsou zobrazeny na obrázku 2.8.1. Z termogramů je patrné, že rozkladné procesy postihující tyto látky se odlišují zejména v oblasti teplot nižších než  $300\text{ °C}$ .

Obrázek 2.8.1: Křivky TGA a SDTA pro látky **1a**, **1b**, **1b·1** a **1c·1**.



Na křivce TGA látky **1a** je patrný hmotnostní úbytek, který činí 42 % počáteční hmotnosti, při teplotách 160–220 °C. Taková ztráta patrně souvisí se složitějším rozkladem látky. Tento úbytek je spojen se dvěma endotermickými procesy (píky při 189 a 209 °C), jak je patrné z křivky SDTA. To souhlasí s bodem tání této látky, který byl určen jako 165 °C. Další endotermické rozkladné procesy probíhají v rozmezí teplot 360–460 °C. Těmto procesům přísluší úbytek hmotnosti 33 %.

Z SDTA křivky látky **1b** vyplývá, že tato látka podstupuje výrazně endotermický děj v rozmezí teplot 110–140 °C (pík při 126 °C). V tomto případě se patrně jedná o tání, neboť teplota tání látky **1b** byla standardním postupem určena jako 107–108 °C. Následující endotermické procesy v rozmezí teplot 160–230 °C (pík při 205 °C). Na křivce TGA této látky je patrný nejprve pozvolný úbytek hmotnosti počínající již při 110 °C. Rychlost změny hmotnosti se postupně s přibývajícím teplotou zvyšuje a ustává až při teplotě 220 °C a čítá celkem 44 % hmotnosti navážky. Tento úbytek hmotnosti patrně opět souvisí se složitějším rozkladným procesem. Podobně jako v případě soli **1a** probíhají další endotermické rozkladné

procesy v rozmezí teplot 360–460 °C a přísluší jim další hmotnostní úbytek v celkové výši 34 %.

Na SDTA křivce aduktu **1b·1** je patrný posun procesu tání této látky směrem k vyšším teplotám oproti látce **1b**. Teplota tání zde byla nezávisle na termogravimetrické analýze standardním způsobem určena jako 129 °C. Tento výrazně endotermický děj je na křivce SDTA látky **1b·1** patrný v rozmezí teplot 130–160 °C (pík při 146 °C) a navazují na něj v rozmezí 160–230 °C endotermické rozkladné procesy (píky při 192 a 207 °C). To souhlasí s pozorováním pozvolného vývoje plynu z taveniny **1b·1** při teplotě 150 °C v průběhu stanovování teploty tání této látky. Podobně jako u látky **1b**, zde první úbytek hmotnosti patrně spojený se složitým rozkladným procesem začíná zvolna po překročení teploty tání a ustává až při teplotě 230 °C. Také průběh této ztráty, která činí 37 % hmotnosti vzorku, je podobný jako u jednoduché soli **1b**. Při teplotách 360–460 °C opět probíhají další rozkladné procesy, které jsou doprovázeny úbytkem hmotnosti čítajícím opět 37 % původní navážky.

Na TGA křivce kokryystalu **1c·1** je patrný úbytek hmotnosti činící 17 % v rozmezí teplot 110–180 °C. Tato ztráta odpovídá ztrátě 2-(dimethylamino)ethanolu (16 % hmotnosti aduktu). To je v souladu s pozorovaným širokým rozmezím teploty tání této látky při 110–130 °C, následovaným vývojem plynu při teplotě 150 °C. Tato ztráta je spojena s endotermickým procesem patrným na křivce SDTA (100–190 °C, pík při 146 °C). Dále jsou na této křivce pro látku **1c·1** patrné dva endotermické děje při teplotách 220–250 °C (pík při 236 °C) a 250–280 °C (pík při 265 °C), z nichž první je spojen s většími hodnotami tepelného toku. Na křivce TGA je zaznamenán další úbytek hmotnosti odpovídající 36 % navážky v rozmezí 230–270 °C. Tato změna již patrně souvisí s rozkladem ferrocenového skeletu. Poslední zaznamenané rozkladné endotermické procesy probíhající v rozmezí teplot 360–460 °C a jsou spojeny s úbytkem hmotnosti, který činí 27 % navážky.

### 3 Závěr

V rámci této práce byla připravena série krystalických solí některých ferrocenových kyselin s 2-aminoethanolem. Při neutralizačních reakcích byly použity kyseliny ferrocenkarboxylová (**1**), 2-ferrocenyloctová (**2**), 3-ferrocenylpropionová (**3**), 3-ferrocenylakrylová (**4**), 3-ferrocenylpropiolová (**5**), ferrocen-1,1'-dikarboxylová (**6**) a ferrocensulfonová (**7**). Byly tak získány stabilní dobře definované krystalické soli **1a–7a** a také kyselá sůl hydrogen-ferrocen-1,1'-dikarboxylát (2-hydroxyethyl)amonný **6aH**. Při přípravě byly vzaty v potaz odlišné rozpustnosti jednotlivých produktů v reakční směsi a podle nich byl postup přípravy optimalizován. Připravené soli byly charakterizovány jadernou magnetickou rezonancí ( $^1\text{H NMR}$ ), infračervenou spektroskopií, elementární analýzou a hlavně rentgenovou strukturní analýzou.

V krystalových strukturách připravených solí byly pozorovány komplikované dvojrozměrné systémy elektrostaticky podporovaných silných vodíkových vazeb. Klasické vodíkové vazby typu  $\text{N-H}\cdots\text{O}$  a  $\text{O-H}\cdots\text{O}$  jsou v připravených strukturách patrně asistovány i slabšími kontakty typu  $\text{C-H}\cdots\text{O}$ . Dvojrozměrné sítě vybudované za pomoci těchto intermolekulárních kontaktů jsou z pravidla ve styku se stejnými sousedními vrstvami prostřednictvím van der Waalsových kontaktů mezi ferrocenylovými jádry, které z nich vyčnívají. Výjimkou je sůl **6a**, v níž jsou takové planární struktury navzájem spojeny kovalentně ferrocen-1,1'-diolovou spojkou. Odlišnosti systémů intermolekulárních interakcí ve strukturách **1a–7a** a **6aH** byly diskutovány a případně porovnány s podobnými strukturami popsány v literatuře.

Ve struktuře látky **6aH** byla pozorována relativně krátká silná intermolekulární vodíková vazba mezi karboxylovou a karboxylátovou funkční skupinou  $\text{O-H}\cdots\text{O}^{(-)}$ . Tato silná interakce je v souboru pozorovaných vodíkových interakcí v rámci této práce nejkratší.

Navíc se během přípravy kyseliny **7** podařilo získat krystalovou strukturu jejího dihydrátu. Získané krystaly  $7\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  obsahují kation  $\text{H}_5\text{O}_2^+$  tvořený dvěma molekulami vody, které rovnocenně sdílejí proton poskytnutý kyselinou v rámci velmi krátké symetrické vodíkové interakce.

S cílem prozkoumat podobné systémy kyseliny **1** se stavebními bloky obsahujícími (2-hydroxyethyl)amoniový strukturní motiv, které však nejsou schopny tvořit tolik vodíkových interakcí jako (2-hydroxyethyl)amonný kation, se podařilo připravit krystalickou sůl této kyseliny s 2-(methylamino)ethanolem (**1b**) a také kokrystaly této soli a soli s 2-(dimethylamino)ethanolem s ferrocenkarboxylovou kyselinou v poměru 1:1 (látky **1b-1**,

respektive **1c·1**). Takové systémy však již zřejmě nedosahují stability solí **1a–7a** a **6aH**. Byl pozorován rozklad látek **1b** na adukt **1b·1** a látky **1c·1** na výchozí kyselinu **1**. Tyto děje byly posléze studovány pomocí infračervené spektroskopie a termogravimetrické analýzy. Ve strukturách látek **1c·1** a **1b·1** byly pozorovány podobné silné vodíkové vazby mezi karboxylovou kyselinou a karboxylátovým aniontem jako u látky **6aH**.

Tato studie navázala na dřívější práce, jejichž předmětem bylo zkoumání výstavby krystalových struktur solí obsahujících ferrocenové jádro a (2-hydroxyethyl)amonný řetězec v rámci jednoho iontu.<sup>78</sup> Krystalové struktury takových látek mají také vesměs vrstevnatý charakter.

## 4 Experimentální část

### 4.1 Použité chemikálie

Tetrahydrofuran (THF) použitý jako rozpouštědlo pro neutralizace byl před použitím čištěn destilací od sodíku a benzofenonového ketylového radikálu pod atmosférou argonu nebo přečištěn zařízením Inovative Technology Pure Solv PS-MD-5. Při přípravě látky **6aH** byl použit komerční absolutní ethanol (Sigma-Aldrich). Ostatní rozpouštědla (Lach-Ner) použitá při krystalizacích nebyla čištěna.

Při reakcích byly použity chemikálie firem Sigma-Aldrich (2-(methylamino)ethanol, 2-(dimethylamino)ethanol) a Lachema (2-aminoethanol). 2-Aminoethanol byl před použitím vakuově predestilován. Kyseliny **1–7** byly připraveny podle postupů uvedených v literatuře.<sup>79</sup>

### 4.2 Použité analytické metody

Spektra <sup>1</sup>H NMR pro látky **1a–7a**, **6aH**, **1b**, **1b·1** a **1c·1** byla měřena na spektrometru Varian UNITY Inova 400 při rezonanční frekvenci 399.95 MHz. Při měření <sup>1</sup>H NMR spekter byl použit tetramethylsilan jako interní standard. Všechna spektra byla měřena v DMSO-d<sup>6</sup> při teplotě 25.0 °C.

Infračervená spektra látek **1a–7a**, **6aH**, **1b**, **1b·1** a **1c·1** byla měřena pomocí FTIR spektrometru NEXUS NICOLET system 6700. Byla použita transmisní metoda měření infračervených spekter pevných látek v kapilární vrstvě nujolové suspenze analytu mezi okénky z KBr. Spektra byla proměřována ve střední IR oblasti v rozmezí 400–4000 cm<sup>-1</sup> se spektrálním rozlišením 4 cm<sup>-1</sup>. Hodnoty vlnočtů relativně širokých pásů byly zaokrouhleny na násobky 5 cm<sup>-1</sup>.

Elementární analýza CHN pro látky **1a–7a**, **6aH**, **1b**, **1b·1** a **1c·1** byla provedena na přístroji Perkin Elmer 2400 Series II CHN pracujícím na klasickém spalovacím principu. Stanovení síry v látce **7a** proběhlo titračním stanovením.

Termogravimetrická měření křivek TGA a SDTA pro látky **1a**, **1b**, **1b·1** a **1c·1** byla provedena na přístroji SETSYS Evolution 16/18 SETARAM Instrumentation v rozmezí teplot 20–500 °C s rychlostí ohřevu 10 °C·min<sup>-1</sup> v atmosféře Ar (ochranný plyn) a N<sub>2</sub> (nosný plyn).

Teploty tání látek **1a–7a**, **6aH**, **1b**, **1b·1**, a **1c·1** byly měřeny na kapilárním bodotávku BÜCHI Melting Point B-540 za rychlosti nárůstu teploty 1 °C·min<sup>-1</sup>.

Rentgenostrukturní měření byla provedena na difraktometru Nonius KappaCCD opatřeným chladičem vzorku Cryostream firmy Oxford Cryosystems (**1a–4a**), nebo na difraktometru Bruker APEX-II CCD (**5a–7a**, **6aH**, **1b**, **1b·1**, **1c·1** a **7·2H<sub>2</sub>O**) při teplotě 150(2) K. Bylo použito záření MoK $\alpha$  monochromatizované grafitovým monochromátorem o vlnové délce  $\lambda = 0.71073$  Å. Naměřená data byla korigována na absorpci záření pomocí metod, které jsou součástí softwaru difraktometru. Data byla analyzována balíčkem programů, které jsou součástí softwaru difraktometru. Struktury byly vyřešeny přímými metodami pomocí programu SIR97<sup>87</sup> (**1a–4a**) nebo SHELXS-97<sup>88</sup> (**5a–7a**, **6aH**, **1b**, **1b·1**, **1c·1** a **7·2H<sub>2</sub>O**) a upřesněny metodou nejmenších čtverců založených na  $F^2$  programem SHELXL-97.<sup>88</sup> Vodíkové atomy vázané k atomům dusíku a kyslíku byly identifikovány na mapách rozdílové elektronové hustoty. Ostatní vodíkové atomy (ve skupinách CH<sub>n</sub>) byly umístěny do teoretických poloh. Polohy těchto vodíkových atomů byly upřesněny s izotropními teplotními faktory rovnými 1.2 násobku (pro vodíky methylových skupin látek **1b·1** a **1c·1** pak 1.5 násobku) anizotropních teplotních faktorů jejich vazebných partnerů. V případě látky **7a** byly do teoretických poloh umístěny i vodíkové atomy vázané k atomům dusíku a kyslíku. Polohy těchto atomů byly upřesněny s izotropními teplotními faktory rovnými 1.5 násobku anizotropních teplotních faktorů jejich vazebných partnerů.

Disorderovaný cyklopentadienylový kruh ve struktuře látky **7a** byl umístěn do dvou pozic s relativním poměrem zastoupení 0.80:0.20 a jeho uhlíkové atomy byly upřesňovány izotropně. Veškeré geometrické výpočty byly provedeny pomocí programu Platon.<sup>89</sup> Směrodatné odchylky vypočtených hodnot byly zaokrouhleny na jedno místo a podle nich byly zaokrouhleny také udané hodnoty. Vybrané krystalografické údaje pro soli karboxylových kyselin s 2-aminoethanolem **1a–6a** a **6aH** jsou uvedeny v tabulce **4.2.1**. Obdobné údaje pro látky **1b**, **1b·1**, **1c·1**, **7·2H<sub>2</sub>O** a **7a** jsou uvedeny v tabulce **4.2.2**.

Krystaly látek **1a** (oranžová destička, 0.22×0.20×0.15 mm<sup>3</sup>), **2a** (hnědo-oranžová destička, 0.28×0.25×0.10 mm<sup>3</sup>), **3a** (žlutá destička, 0.30×0.25×0.10 mm<sup>3</sup>), **4a** (červená destička, 0.27×0.22×0.10 mm<sup>3</sup>), **5a** (červeno-oranžová destička, 0.52×0.16×0.05 mm<sup>3</sup>), **6a** (oranžová tyčinka, 0.43×0.35×0.09 mm<sup>3</sup>), **6aH** (oranžové prizma, 0.68×0.53×0.33 mm<sup>3</sup>), **7a** (žlutá tyčinka, 0.55×0.16×0.10 mm<sup>3</sup>), **1b** (oranžová destička, 0.48×0.39×0.16 mm<sup>3</sup>), **1b·1** (hnědé prizma, 0.39×0.35×0.23 mm<sup>3</sup>) a **1c·1** (oranžové prizma, 0.75×0.25×0.08 mm<sup>3</sup>) vhodné pro strukturní analýzu byly odebrány z příslušných matečných louhů před ukončením krystalizace.

**Tabulka 4.2.1:** Tabulka krystalografických dat pro sloučeniny **1a–6a** a **6aH**.<sup>a,b,c,d</sup>

	<b>1a</b>	<b>2a</b>	<b>3a</b>	<b>4a</b>	<b>5a</b>	<b>6a</b>	<b>6aH</b>
Vzorec	C <sub>13</sub> H <sub>17</sub> FeNO <sub>3</sub>	C <sub>14</sub> H <sub>19</sub> FeNO <sub>3</sub>	C <sub>15</sub> H <sub>21</sub> FeNO <sub>3</sub>	C <sub>15</sub> H <sub>19</sub> FeNO <sub>3</sub>	C <sub>15</sub> H <sub>17</sub> FeNO <sub>3</sub>	C <sub>16</sub> H <sub>24</sub> FeN <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>14</sub> H <sub>17</sub> FeNO <sub>5</sub>
<i>M</i> [g·mol <sup>-1</sup> ]	291.13	305.15	319.18	317.16	315.15	396.22	335.14
Krystalová soustava	monoklinická	monoklinická	monoklinická	monoklinická	triklinická	triklinická	triklinická
Prostorová grupa	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i> (č. 14)	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i> (č. 14)	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i> (č. 14)	<i>P</i> -1 (č. 2)	<i>P</i> -1 (č. 2)	<i>P</i> -1 (č. 2)
<i>a</i> [Å]	15.9484(4)	6.0588(1)	19.1568(4)	17.8091(3)	7.4928(2)	6.0388(2)	7.4722(3)
<i>b</i> [Å]	5.9479(1)	30.0379(7)	7.8564(2)	7.4593(2)	10.2598(3)	10.9794(4)	8.3210(3)
<i>c</i> [Å]	13.5398(5)	7.8581(2)	9.7562(7)	10.6899(6)	18.2665(5)	13.3518(5)	11.4075(4)
$\alpha$ [°]	90.00	90.00	90.00	90.00	87.519(1)	96.075(2)	78.735(1)
$\beta$ [°]	98.757(1)	101.592(1)	93.209(2)	93.985(2)	88.846(1)	92.405(2)	74.056(1)
$\gamma$ [°]	90.00	90.00	90.00	90.00	89.352(1)	103.077(2)	85.502(1)
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	1269.41(6)	1400.95(5)	1466.0(1)	1416.65(9)	1402.55(7)	855.47(5)	668.62(4)
<i>Z</i>	4	4	4	4	4	2	2
<i>F</i> (000)	608	640	672	664	656	416	348
$\mu$ (MoK $\alpha$ ) [mm <sup>-1</sup> ]	1.187	1.079	1.035	1.071	1.081	0.917	1.150
Celkový počet difrakcí	20214	17562	25326	29730	17379	12751	11165
<i>R</i> <sub>int</sub> [%] <sup>a</sup>	1.91	1.98	3.12	2.96	3.59	2.00	1.80
Počet nezávislých difrakcí	2915	3185	3217	3487	6450	3917	3064
Počet pozorovaných difrakcí <sup>b</sup>	2421	2778	2403	2769	5035	3558	2960
Počet parametrů	163	172	181	181	361	226	190
<i>R</i> (pozorované difrakce) [%] <sup>c</sup>	2.77	2.87	3.07	3.20	3.49	2.54	2.20
<i>R</i> (všechny difrakce) [%] <sup>c</sup>	3.75	3.58	5.26	4.93	5.26	2.98	2.31
<i>wR</i> (všechny difrakce) [%] <sup>d</sup>	7.13	7.59	7.56	7.41	7.80	6.00	5.66
<i>w</i> <sub>1</sub> <sup>d</sup>	0.0355	0.0337	0.0383	0.0348	0.0318	0.0242	0.0258
<i>w</i> <sub>2</sub> <sup>d</sup>	0.3569	0.7066	0.0000	0.3714	0.1632	0.4480	0.3803
$\Delta\rho$ [e·Å <sup>-3</sup> ]	-0.30, 0.38	-0.38, 0.28	-0.29, 0.25	-0.35, 0.29	-0.37, 0.36	-0.27, 0.34	-0.39, 0.30

<sup>a</sup>  $R_{\text{int}} = \sum |F_o^2 - \langle F_o^2 \rangle| / \sum F_o^2$ .    <sup>b</sup>  $I_o \geq 2\sigma(I_o)$ .    <sup>c</sup>  $R = (|F_o| - |F_c|) / \sum |F_o|$ .

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



**Tabulka 4.2.2:** Tabulka krystalografických dat pro sloučeniny **1b**, **1b·1**, **1c·1**, **7·2H<sub>2</sub>O** a **7a**.<sup>a,b,c,d</sup>

	<b>1b</b>	<b>1b·1</b>	<b>1c·1</b>	<b>7·2H<sub>2</sub>O</b>	<b>7a</b>
Vzorec	C <sub>14</sub> H <sub>19</sub> FeNO <sub>3</sub>	C <sub>25</sub> H <sub>29</sub> Fe <sub>2</sub> NO <sub>5</sub>	C <sub>26</sub> H <sub>31</sub> Fe <sub>2</sub> NO <sub>5</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> FeO <sub>5</sub> S	C <sub>12</sub> H <sub>17</sub> FeNO <sub>4</sub> S
<i>M</i> [g·mol <sup>-1</sup> ]	305.15	535.19	549.22	302.12	327.18
Krystalová soustava	monoklinická	monoklinická	ortorhombická	monoklinická	ortorhombická
Prostorová grupa	<i>P2<sub>1</sub>/c</i> (č. 14)	<i>P2<sub>1</sub>/c</i> (č. 14)	<i>Pbca</i> (č. 61)	<i>P2<sub>1</sub>/m</i> (č. 11)	<i>Pca2<sub>1</sub></i> (č. 29)
<i>a</i> [Å]	10.5020(2)	9.9626(2)	13.3551(2)	6.8539(3)	14.3750(7)
<i>b</i> [Å]	13.1636(3)	24.8733(4)	11.2494(3)	10.8369(4)	5.8470(2)
<i>c</i> [Å]	10.9397(2)	9.6145(2)	32.2598(7)	7.8708(3)	32.454(2)
$\alpha$ [°]	90.00	90.00	90.00	90.00	90.00
$\beta$ [°]	115.388(1)	107.5166(7)	90.00	92.579(1)	90.00
$\gamma$ [°]	90.00	90.00	90.00	90.00	90.00
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	1366.29(5)	2272.02(8)	4846.6(2)	584.01(4)	2727.8(2)
<i>Z</i>	4	4	8	2	8
<i>F</i> (000)	640	1112	2288	312	1360
$\mu$ (MoK $\alpha$ ) [mm <sup>-1</sup> ]	1.107	1.315	1.235	1.475	1.267
Celkový počet difrakcí	9390	18311	20504	7242	17860
<i>R</i> <sub>int</sub> [%] <sup>a</sup>	1.83	2.11	2.80	1.52	3.58
Počet nezávislých difrakcí	3137	5212	5286	1410	5019
Počet pozorovaných difrakcí <sup>b</sup>	2883	4623	4311	1356	4830
Počet parametrů	173	299	309	88	307
<i>R</i> (pozorované difrakce) [%] <sup>c</sup>	2.23	2.44	2.94	2.04	5.17
<i>R</i> (všechny difrakce) [%] <sup>c</sup>	2.49	2.97	4.24	2.12	5.36
<i>wR</i> (všechny difrakce) [%] <sup>d</sup>	5.75	5.77	6.71	5.59	13.83
<i>w</i> <sub>1</sub> <sup>d</sup>	0.0242	0.0243	0.0257	0.0300	0.0510
<i>w</i> <sub>2</sub> <sup>d</sup>	0.6205	1.1694	2.7984	0.2599	14.7183
$\Delta\rho$ [e·Å <sup>-3</sup> ]	-0.25, 0.36	-0.24, 0.39	-0.24, 0.31	-0.34, 0.44	-0.69, 0.93

<sup>a</sup>  $R_{\text{int}} = \sum |F_o^2 - \langle F_o^2 \rangle| / \sum F_o^2$ .    <sup>b</sup>  $I_o \geq 2\sigma(I_o)$ .    <sup>c</sup>  $R = (|F_o| - |F_c|) / \sum |F_o|$ .

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

Struktura dihydrátu ferrocensulfonové kyseliny  $7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  byla určena z dat získaných difrakcí rentgenového záření na krystalu (hnědo-oranžový blok,  $0.45 \times 0.31 \times 0.26 \text{ mm}^3$ ) získaném krystalizací sloučeniny **7** z vroucí směsi rozpouštědel  $\text{Et}_2\text{O}$ /pentan (1:1) pomalým ochlazením až na  $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ .

#### 4.3 Rozklad solí 2-(methylamino)ethanolu a 2-(dimethylamino)ethanolu za zvýšené teploty a sníženého tlaku

Navážka krystalického vzorku **1b** a **1c·1** (vždy 20.0 mg) byla rozložena za zvýšené teploty zahříváním na vzduchu na teplotu  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  (**1b**) a  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  (**1c·1**) po dobu 5 hodin (**1b**) nebo 1 hodiny (**1c·1**). Vzorek byl ochlazen ponecháním v evakuovaném exsikátoru nad NaOH za laboratorní teploty. Hodnota úbytků hmotnosti (3.6 mg, 18 % pro **1b**, 3.0 mg, 15 % pro **1c·1**) určena po ochlazení vzorku na laboratorní teplotu.

V jiném experimentu byla navážka **1a**, **1b**, **1b·1** a **1c·1** (vždy cca 10 mg) byla umístěna do evakuovaného exsikátoru (7 Torr) nad  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Vzorky pro infračervenou spektroskopii byly odebírány vždy po době jednoho týdne. Sledování vzorků infračervenou spektroskopií bylo ukončeno po uplynutí čtyř (pro soli **1a** a **1b**), respektive dvou (kyselé soli **1b·1** a **1c·1**) týdnů.

#### 4.4 Příprava krystalických solí

##### Příprava (2-hydroxyethyl)amonium ferrocenkarboxylátu (**1a**)

Do Schlenkovy zkumavky byla navážena ferrocenkarboxylová kyselina (46.0 mg, 0.2 mmol) a poté v ní byla ustavena argonová atmosféra. Kyselina byla rozpuštěna v THF (1 ml) a vzniklý roztok byl převrstven THF (10 ml). Poté byl do zkumavky opatrně přidán roztok 2-aminoethanolu v THF (2 ml 0.1 M, 0.2 mmol). Zkumavka byla ponechána stát v klidu a temnu několik dní, dokud nedošlo k vyloučení krystalů soli **1a**. Matečný louh byl oddělen od produktu, který byl promyt dvakrát diethyletherem a jednou pentanem a následně dosušen v evakuovaném exsikátoru nad NaOH. Produkt byl získán jako oranžové deskovité krystalky (28.4 mg, 49 %).

**1a:** Teplota tání: 165 °C. <sup>1</sup>H NMR (399.953 MHz, DMSO): δ = 2.72 (široký t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 4.9 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>NH<sub>3</sub>), 3.49 (široký t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 4.9 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>OH), 4.15 (s, 5 H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 4.28 (široký s, 2 H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 4.58 (široký s, 2 H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>) 4.5–5.5 (široký s, 4 H, NH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH) ppm. IR (Nujol): ν = 3345 (br m), 2725 (br m), 2650 (br m), 2560 (br m), 2200 (br w), 1632 (m), 1542 (s), 1523 (vs), 1389 (s), 1360 (m), 1327 (m), 1279 (w), 1214 (w), 1186 (m), 1138 (m), 1106 (m), 1061 (m), 1035 (m), 1021 (m), 1003 (w), 919 (vw), 857 (w), 841 (w), 814 (m), 787 (m), 593 (w), 554 (m), 502 (m), 486 (m), 468 (w), 442 (vw) cm<sup>-1</sup>. Vypočteno pro C<sub>13</sub>H<sub>17</sub>FeNO<sub>3</sub> (291.13 g·mol<sup>-1</sup>): C 53.63, H 5.89, N 4.81 %, nalezeno: C 53.73, H 6.09, N 4.66 %.

#### Příprava (2-hydroxyethyl)amonium 2-ferrocenylacetátu (**2a**)

Do malé zkumavky byla navážena 2-ferrocenyloctová kyselina (49.0 mg, 0.2 mmol). Zkumavka byla vypláchnuta argonem. Navážka byla rozpuštěna v THF (0.1 ml) a vzniklý roztok byl převrstven THF (0.2 ml). Následně byl opatrně přidán roztok 2-aminoethanolu v THF (2 ml 0.1 M, 0.2 mmol). Zkumavka byla uzavřena a ponechána stát v klidu a temnu několik dní, dokud nedošlo k vyloučení krystalů soli **2a**. Matečný louh byl oddělen od produktu, který byl promyt dvakrát diethyletherem a jednou pentanem a následně vysušen v evakuovaném exsikátoru nad NaOH. Produkt byl získán jako hnědo-oranžové deskovité krystalky (26.7 mg, 44 %).

**2a:** Teplota tání: 120–122 °C. <sup>1</sup>H NMR (399.953 MHz, DMSO): δ = 2.68 (široký m, 2 H, CH<sub>2</sub>NH<sub>3</sub>), 3.11 (široký s, 2 H, CH<sub>2</sub>C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 3.46 (široký s, 2 H, CH<sub>2</sub>OH), 4.03 (široký s, 2 H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 4.10 (s, 5 H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 4.16 (široký s, 2 H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 4.0–6.0 (široký s, 4 H, NH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH) ppm. IR (Nujol): ν = 3225 (br m), 2765 (br m), 2640 (br m), 2480 (br m), 2165 (br m), 1642 (m), 1576 (vs), 1536 (m), 1407 (vs), 1392 (vs), 1366 (s), 1333 (m), 1286 (m), 1274 (m), 1256 (m), 1249 (m), 1227 (w), 1161 (vw), 1144 (m), 1104 (m), 1076 (s), 1060 (m), 1049 (m), 1042 (m), 1020 (s), 996 (m), 983 (m), 937 (m), 902 (w), 875 (w), 851 (m), 823 (m), 812 (m), 681 (m), 637 (w), 577 (m), 506 (s), 481 (m) cm<sup>-1</sup>. Vypočteno pro C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>FeNO<sub>3</sub> (305.15 g·mol<sup>-1</sup>): C 55.10, H 6.28, N 4.59 %, nalezeno: C 54.81, H 6.22, N 4.37 %.

#### Příprava (2-hydroxyethyl)amonium 3-ferrocenylpropionátu (**3a**)

Do malé zkumavky byla navážena 3-ferrocenylpropionová kyselina (51.4 mg, 0.2 mmol). Navážka byla rozpuštěna v THF (0.1 ml) a vzniklý roztok byl převrstven THF (0.2 ml).

Následně byl opatrně přidán roztok 2-aminoethanolu v THF (2 ml 0.1 M, 0.2 mmol). Zkumavka byla uzavřena a ponechána stát v klidu a temnu několik dní, dokud nedošlo k vyloučení krystalů soli **3a**. Matečný louh byl oddělen od produktu, který byl promyt dvakrát diethyletherem a jednou pentanem a následně vysušen v evakuovaném exsikátoru nad NaOH. Produkt byl získán jako žluté deskovité krystalky (52.8 mg, 83 %).

**3a**: Teplota tání: 133–136 °C. <sup>1</sup>H NMR (399.953 MHz, DMSO): δ = 2.33 (široký m, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.3 Hz, 2 H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.66 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5.5 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>NH<sub>3</sub>), 3.43 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5.5 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>OH), 4.02 (široký zdánlivý t, J' = 1.7 Hz, 2 H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 4.09 (široký zdánlivý t, J' = 1.7, 2 H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 4.11 (s, 5 H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 4.5–5.5 (široký s, 4 H, NH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH) ppm. IR (Nujol): ν = 3270 (br s), 2620 (br s), 2480 (br m), 2125 (br m) 1633 (s), 1581 (vs), 1506 (s), 1404 (vs), 1317 (s), 1283 (m), 1244 (s), 1226 (m), 1197 (w), 1170 (w), 1158 (w), 1137 (w), 1105 (s), 1070 (s), 1041 (m), 1025 (s), 1001 (s), 935 (w), 920 (w), 862 (w), 848 (m), 816 (s), 650 (m), 582 (vw), 520 (m), 500 (m), 485 (s) cm<sup>-1</sup>. Vypočteno pro C<sub>15</sub>H<sub>21</sub>FeNO<sub>3</sub> (319.18 g·mol<sup>-1</sup>): C 56.44, H 6.63, N 4.39 %, nalezeno: C 56.48, H 6.67, N 4.33 %.

#### Příprava (2-hydroxyethyl)amonium 3-ferrocenylakrylátu (**4a**)

Do Schlenkovy zkumavky byla navážena 3-ferrocenylakrylová kyselina (51.2 mg, 0.2 mmol) a poté v ní byla ustavena argonová atmosféra. Kyselina byla poté rozpuštěna v THF (1 ml) a vzniklý roztok byl převrstven THF (10 ml). Poté byl do zkumavky opatrně přidán roztok 2-aminoethanolu v THF (2 ml 0.1 M, 0.2 mmol). Zkumavka byla ponechána stát v klidu a temnu několik dní, dokud nedošlo k vyloučení krystalů soli **4a**. Matečný louh byl oddělen od produktu, který byl promyt dvakrát diethyletherem a jednou pentanem a dosušen v evakuovaném exsikátoru nad NaOH. Produkt byl získán jako červené deskovité krystalky (53.8 mg, 85 %).

**4a**: Teplota tání: 163–166 °C, rozklad. <sup>1</sup>H NMR (399.953 MHz, DMSO): δ = 2.68 (široký m, 2 H, CH<sub>2</sub>NH<sub>3</sub>), 3.45 (široký t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5.1 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>OH), 4.13 (s, 5 H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 4.37 (široký s, 2 H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 4.57 (široký s, 2 H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 4.5–5.5 (široký s, 4 H, NH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH), 6.02 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 15.1 Hz, 1 H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>CHCH), 7.23 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 15.1 Hz, 1 H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>CHCH) ppm. IR (Nujol): ν = 3200 (br m), 2735 (br m), 2615 (br m), 2535 (br m), 2130 (br w), 1638 (s), 1557 (vs), 1527 (s), 1508 (s), 1396 (s), 1366 (vs), 1355 (s), 1338 (s), 1287 (m), 1254 (s), 1178 (m), 1144 (w), 1105 (m), 1081 (s), 1044 (m), 1029 (m), 1001 (m), 983 (s), 966 (m), 930 (m), 877

(m), 852 (w), 840 (w), 819 (m), 766 (w), 753 (m), 669 (m), 548 (vw), 505 (m), 495 (m), 484 (m), 416 (vw), 405 (vw)  $\text{cm}^{-1}$ . Vypočteno pro  $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{FeNO}_3$  ( $317.16 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ): C 56.80, H 6.04, N 4.42 %, nalezeno: C 56.52, H 6.29, N 4.28 %.

#### Příprava (2-hydroxyethyl)amonium 3-ferrocenylpropiolátu (**5a**)

Do Schlenkovy zkumavky byla navážena 3-ferrocenylpropiolová kyselina (50.8 mg, 0.2 mmol) a poté v ní byla ustavena argonová atmosféra. Kyselina byla poté rozpuštěna v THF (1 ml) a vzniklý roztok byl převrstven THF (10 ml). Poté byl do zkumavky opatrně přidán roztok 2-aminoethanolu v THF (2 ml 0.1 M, 0.2 mmol). Zkumavka byla ponechána stát v klidu a temnu několik dní, dokud nedošlo k vyloučení krystalů soli. Matečný louh byl oddělen od produktu, který byl následně promyt dvakrát diethyletherem a jednou pentanem a vysušen v evakuovaném exsikátoru nad NaOH. Produkt byl získán jako oranžové deskovité krystalky (44.0 mg, 70 %).

**5a**: Teplota tání:  $162 \text{ }^\circ\text{C}$ , rozklad.  $^1\text{H NMR}$  (399.954 MHz, DMSO):  $\delta = 2.86$  (t,  $^3J_{\text{HH}} = 5.4 \text{ Hz}$ , 2 H,  $\text{CH}_2\text{NH}_3$ ), 3.60 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 5.4 \text{ Hz}$ , 2 H,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ), 4.22 (s, 5 H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 4.28 (zdánlivý t,  $J' = 1.9 \text{ Hz}$ , 2 H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 4.46 (zdánlivý t,  $J' = 1.9 \text{ Hz}$ , 2 H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 5.5–6.0 (široký s, 1 H, OH), 8.12 (široký s, 3 H,  $\text{NH}_3$ ) ppm. IR (Nujol):  $\nu = 3455$  (br m), 3270 (br m), 2640 (br m), 2215 (m), 2193 (m), 2145 (br w), 1640 (m), 1587 (vs), 1524 (m), 1408 (m), 1357 (vs), 1334 (s), 1274 (m), 1248 (m), 1208 (w), 1164 (vw), 1105 (m), 1079 (m), 1067 (m), 1055 (m), 1045 (m), 1027 (m), 1000 (m), 975 (vw), 954 (m), 878 (vw), 864 (vw), 820 (s), 782 (m), 684 (m), 638 (w), 605 (vw), 527 (m), 510 (s), 490 (s), 467 (m), 451 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . Vypočteno pro  $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{FeNO}_3$  ( $315.15 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ): C 57.16, H 5.44, N 4.45 %, nalezeno: C 56.91, H 5.18, N 4.34 %.

#### Příprava (2-hydroxyethyl)amonium ferrocen-1,1'-dikarboxylátu (**6a**)

K roztoku ferrocen-1,1'-dikarboxylové kyseliny (54.7 mg, 0.2 mmol) v THF (20 ml) v 50ml jednohrdlé hruškovité baňce vypláchnuté argonem byl za stálého míchání přidán roztok 2-aminoethanolu v THF (4 ml 0.1 M, 0.4 mmol). Vzniklá suspenze byla míchána po dobu 30 minut při laboratorní teplotě a poté ponechána stát 3 h při  $-20 \text{ }^\circ\text{C}$  a pak odsáta. Produkt byl promyt THF, dvakrát  $\text{Et}_2\text{O}$  a jednou pentanem. Žlutý práškový produkt byl rozpuštěn v MeOH (cca 3 ml). Vzniklý roztok byl přenesen do zkumavky, převrstven MeOH (cca 3 ml)

a následně diethyletherem (cca 30 ml). Po několika dnech stání v klidu a temnu se ze směsi vyloučily oranžové jehlicovité krystaly produktu. Produkt byl odsát, promyt dvakrát Et<sub>2</sub>O a pentanem. Produkt (70.7 mg, 89 %) byl sušen v evakuovaném exsikátoru nad NaOH.

**6a**: Teplota tání: 173–175 °C, rozklad. <sup>1</sup>H NMR (399.953 MHz, DMSO): δ = 2.74 (široký s, 4 H, CH<sub>2</sub>NH<sub>3</sub>), 3.50 (široký t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5.2 Hz, 4 H, CH<sub>2</sub>OH), 4.24 (zdánlivý t, J' = 1.8 Hz, 4 H), 4.41 (zdánlivý t, J' = 1.8 Hz, 4 H) (CH ve fc), 5.0–6.5 (široký s, 8 H, NH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH) ppm. IR (Nujol): ν = 3370 (br m), 3330 (br m), 2720 (br m), 2640 (br m), 2550 (br m), 2175 (br w), 1629 (m), 1562 (m), 1517 (vs), 1355 (vs), 1338 (s), 1281 (m), 1214 (w), 1186 (m), 1130 (m), 1064 (m), 1039 (m), 1023 (m), 1015 (m), 917 (w), 868 (vw), 850 (w), 836 (m), 821 (w), 811 (m), 783 (s), 601 (m), 560 (m), 517 (s), 493 (m), 469 (vw), 452 (w), 416 (m) cm<sup>-1</sup>. Vypočteno pro C<sub>16</sub>H<sub>24</sub>FeN<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (396.22 g·mol<sup>-1</sup>): C 48.50, H 6.11, N 7.07 %, nalezeno: C 48.34, H 6.09, N 6.84 %.

#### Příprava (2-hydroxyethyl)amonium hydrogen-ferrocen-1,1'-dikarboxylátu (**6aH**)

Směs ferrocen-1,1'-dikarboxylové kyseliny (54.9 mg, 0.2 mmol) a 2-aminoethanolu (12.2 mg, 0.2 mmol) byla za pomoci sonifikace rozpuštěna ve vroucím EtOH (4 ml). Vzniklý roztok byl povařen s aktivním uhlím a za horka přefiltrován přes teflonový filtr do 10ml zkumavky. Zkumavka byla uzavřena a ponechána zvolna vychladnout na laboratorní teplotu. Vyloučené krystaly látky **6aH** byly odsáty, promyty dvakrát vychlazeným (-20 °C) azeotropickým lihem a vysušeny v evakuovaném exsikátoru nad NaOH. Byl tak získán produkt (46.0 mg, 69 %) jako oranžové prizmatické krystalky.

**6aH**: Teplota tání: 173–175 °C, rozklad. <sup>1</sup>H NMR (399.954 MHz, DMSO): δ = 2.86 (široký s, 2 H, CH<sub>2</sub>NH<sub>3</sub>), 3.60 (široký s, 2 H, CH<sub>2</sub>OH), 4.29 (široký zdánlivý t, J' = 1.7 Hz, 4 H), 4.50 (široký zdánlivý t, J' = 1.7 Hz, 4 H) (CH ve fc), 5.0–6.0 (široký s, 5 H, COOH NH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH) ppm. IR (Nujol): ν = 3350 (br m), 3190 (br m), 2720 (br m), 2630 (br m), 2490 (br m), 1900 (br w), 1690 (m), 1630 (m), 1591 (m), 1521 (m), 1359 (m), 1346 (s), 1263 (vs), 1209 (m), 1183 (m), 1166 (vs), 1071 (vs), 1049 (m), 1033 (s), 1018 (vs), 987 (m), 925 (m), 852 (m), 837 (m), 818 (m), 801 (s), 788 (m), 740 (m), 608 (w), 594 (m), 544 (vs), 512 (m), 495 (s), 477 (m), 444 (m), 418 (m) cm<sup>-1</sup>. Vypočteno pro C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>FeNO<sub>5</sub> (335.14 g·mol<sup>-1</sup>): C 50.17, H 5.11, N 4.18 %, nalezeno: C 50.05, H 5.02, N 3.93 %.

### Příprava (2-hydroxyethyl)amonium ferrocensulfonátu (**7a**)

K roztoku dihydrátu ferrocensulfonové kyseliny (60.0 mg, 0.2 mmol) v THF (2 ml) v 10ml jednohrdlé slzovité baňce vypláchnuté argonem byl za stálého míchání přidán roztok 2-aminoethanolu v THF (2 ml 0.1 M, 0.2 mmol). Vzniklá suspenze byla míchána po dobu 30 minut při laboratorní teplotě a poté ponechána stát 3 h při  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  a odsáta. Produkt byl promyt THF, dvakrát  $\text{Et}_2\text{O}$  a jednou pentanem. Žlutý práškový produkt byl rozpuštěn v MeOH (cca 1 ml). Vzniklý roztok byl přenesen do zkumavky, převrstven MeOH (cca 1 ml) a následně diethyletherem (cca 20 ml). Po několika dnech stání v klidu a temnu se ze směsi vyloučily žluté jehlicovité krystaly produktu. Produkt byl odsát, promyt dvakrát  $\text{Et}_2\text{O}$  a pentanem. Produkt (46.4 mg, 71 %) byl sušen v evakuovaném exsikátoru nad NaOH.

**7a:** Teplota tání:  $187\text{ }^{\circ}\text{C}$ .  $^1\text{H}$  NMR (399.953 MHz, DMSO):  $\delta = 2.86$  (široký t,  $^3J_{\text{HH}} = 5.0$  Hz, 2 H,  $\text{CH}_2\text{NH}_3$ ), 3.58 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 5.0$  Hz, 2 H,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ), 4.07 (zdánlivý t,  $J' = 1.9$  Hz, 2 H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 4.19 (s, 5 H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 4.31 (zdánlivý t,  $J' = 1.9$  Hz, 2 H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 5.14 (široký s, 1 H,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ), 7.68 (široký s, 3 H,  $\text{CH}_2\text{NH}_3$ ) ppm. IR (Nujol):  $\nu = 3330$  (br m), 2725 (br m), 2665 (br m), 1648 (w), 1591 (w), 1518 (m), 1339 (w), 1310 (w), 1269 (w), 1226 (s), 1180 (vs), 1126 (m), 1105 (m), 1079 (s), 1047 (s), 1026 (s), 1013 (m), 1000 (w), 968 (m), 870 (w), 839 (w), 823 (m), 812 (m), 657 (s), 543 (vw), 499 (m), 484 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . Vypočteno pro  $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{FeNO}_4\text{S}$  ( $327.18\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ): C 44.05, H 5.24, N 4.28, S 9.80 %, nalezeno: C 43.69, H 5.00, N 4.18, S 10.1 %.

### Příprava (2-hydroxyethyl)methylamonium ferrocenkarboxylátu (**1b**)

K roztoku ferrocenkarboxylové kyseliny (46.1 mg, 0.2 mmol) v THF (2 ml) v 10ml jednohrdlé hruškovité baňce vypláchnuté argonem byl za stálého míchání přidán roztok 2-(methylamino)ethanolu v THF (2 ml 0.1 M, 0.2 mmol). Reakční směs byla dále míchána po dobu 30 minut a odpařena na vakuové rotační odparce. Olejovitý krystalizující odparek byl rozpuštěn za pomoci sonifikace a zvýšené teploty v dostatečném objemu ethyl-acetátu (4 ml) tak, aby po ochlazení na laboratorní teplotu nevznikl přesycený roztok. Výsledný roztok byl za laboratorní teploty přenesen přes teflonový filtr do zkumavky. Baňka a filtr byly vypláchnuty ethyl-acetátem (1 ml). Vrstva ethyl-acetátu ve zkumavce byla opatrně převrstvena nadbytkem hexanu (cca 10 ml). Po několika dnech stání v klidu a temnu se ze směsi vyloučily hnědo-oranžové široké jehlicovité krystaly produktu. Produkt byl odsát,

promyt dvakrát hexanem a pentanem. Hygroskopický produkt (39.2 mg, 64 %) byl sušen po dobu 30 minut (dlouhodobé vystavení sníženému tlaku patrně rozkládá produkt) v evakuovaném exsikátoru nad NaOH.

**1b**: Teplota tání: 107–108 °C. <sup>1</sup>H NMR (399.954 MHz, DMSO):  $\delta$  = 2.40 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>), 2.73 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5.3 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>), 3.55 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5.3 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>OH), 4.15 (s, 5 H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 4.29 (široký zdánlivý t, J' = 1.7 Hz, 2 H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 4.60 (široký zdánlivý t, J' = 1.7 Hz, 2 H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 5.0–6.5 (široký s, 3 H, NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH) ppm. IR (Nujol):  $\nu$  = 3130 (br m), 2775 (br s), 2525 (br m), 2365 (br m), 2160 (br m), 1975 (br w), 1652 (s), 1541 (vs), 1357 (vs), 1344 (vs), 1294 (m), 1258 (m), 1239 (m), 1215 (w), 1185 (m), 1170 (m), 1149 (s), 1104 (m), 1093 (m), 1060 (m), 1052 (m), 1043 (m), 1031 (m), 1024 (m), 1004 (m), 983 (m), 926 (w), 908 (vw), 879 (vw), 862 (w), 847 (m), 837 (m), 830 (m), 816 (vs), 786 (m), 737 (m), 602 (m), 560 (m), 508 (vs), 487 (m), 445 (m), 434 (m) cm<sup>-1</sup>. Vypočteno pro C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>FeNO<sub>3</sub> (305.15 g·mol<sup>-1</sup>): C 55.10, H 6.28, N 4.59 %, nalezeno: C 55.21, H 6.16, N 4.29 %.

Příprava aduktu (2-hydroxyethyl)methylamonium ferrocenkarboxylátu s ferrocenkarboxylovou kyselinou (1:1) (**1b·1**)

K roztoku ferrocenkarboxylové kyseliny (46.1 mg, 0.2 mmol) v THF (2 ml) v 10ml jednohrdlé hruškovité baňce vypláchnuté argonem byl za stálého míchání přidán roztok 2-(methylamino)ethanolu v THF (1 ml 0.1 M, 0.1 mmol). Reakční směs byla dále míchána po dobu 30 minut a odpařena na vakuové rotační odparce. Olejovitý krystalizující odparek byl rozpuštěn ve vroucím ethyl-acetátu (1 ml). Roztok byl povařen s aktivním uhlím, za horka přefiltrován přes teflonový filtr do 1ml baňky. Filtr byl promyt ethyl-acetátem (0.1 ml). Roztok byl znovu uveden k varu a následně ponechán pomalu vychladnout. Po vychladnutí na laboratorní teplotu byl matečný louh oddělen od získaných krystalů **1b·1**. Tmavě hnědé krystaly produktu byly promyty dvakrát hexanem a pentanem. Produkt (38.4 mg, 72 %) byl sušen v evakuovaném exsikátoru nad NaOH.

**1b·1**: Teplota tání: 129 °C, 150 °C rozklad. <sup>1</sup>H NMR (399.954 MHz, DMSO):  $\delta$  = 2.44 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>NH), 2.80 (široký t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5.2 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>NH), 3.59 (široký t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5.2 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>OH), 4.17 (s, 10 H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 4.34 (zdánlivý t, J' = 1.9 Hz, 4 H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 4.63 (zdánlivý t, J' = 1.9 Hz, 4 H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 5.0–7.0 (velmi široký s, 4 H, COOH NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH) ppm. IR (Nujol):  $\nu$  = 3325 (br m), 2725 (br m), 2530 (br m), 2475 (br m), 2445 (br m), 1940 (br vw), 1900 (br



vw), 1671 (s), 1561 (s), 1411 (m), 1354 (s), 1337 (s), 1246 (s), 1214 (m), 1189 (m), 1182 (m), 1165 (s), 1151 (s), 1106 (m), 1078 (m), 1052 (m), 1027 (s), 1009 (m), 998 (m), 926 (m), 868 (w), 847 (w), 824 (s), 814 (m), 804 (m), 795 (m), 786 (m), 736 (s), 655 (vw), 601 (vw), 594 (vw), 552 (m), 508 (s), 486 (m), 472 (m), 434 (w)  $\text{cm}^{-1}$ . Vypočteno pro  $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{FeNO}_3 \cdot \text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{FeO}_2$  ( $535.19 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ): C 56.10, H 5.46, N 2.62 %, nalezeno: C 56.01, H 5.36, N 2.45 %.

Příprava aduktu (2-hydroxyethyl)dimethylamonium ferrocenkarboxylátu s ferrocenkarboxylovou kyselinou (1:1) (**1c•1**)

K roztoku ferrocenkarboxylové kyseliny (46.0 mg, 0.2 mmol) v THF (2 ml) v 10ml jednohrdlé hruškovité baňce vypláchnuté argonem byl za stálého míchání přidán roztok 2-(dimethylamino)ethanolu v THF (2 ml 0.1 M, 0.2 mmol). Reakční směs byla dále míchána po dobu 30 minut a odpařena na vakuové rotační odparce. Olejovitý krystalizující odparek byl rozpuštěn za pomoci sonifikace a zvýšené teploty v ethyl-acetátu (1.5 ml). Po vychladnutí na laboratorní teplotu byl výsledný roztok přenesen přes teflonový filtr do zkumavky. Baňka a filtr byly vypláchnuty ethyl-acetátem (1 ml). Vrstva ethyl-acetátu ve zkumavce byla opatrně převrstvena nadbytkem hexanu (cca 10 ml). Po několika dnech stání v klidu a temnu se ze směsi vyloučily hnědé deskovité krystaly produktu. Produkt byl odsát, promyt dvakrát hexanem a pentanem. Produkt (31.4 mg, 57 %) byl sušen po dobu 30 minut (dlouhodobé vystavení sníženému tlaku patrně rozkládá produkt) v evakuovaném exsikátoru nad NaOH.

**1c•1**: Teplota tání: 110–130 °C, 150 °C rozklad.  $^1\text{H}$  NMR (399.953 MHz, DMSO):  $\delta$  = 2.21 (s, 6 H,  $\text{CH}_3\text{NH}$ ), 2.39 (široký t,  $^3J_{\text{HH}} = 6.2 \text{ Hz}$ , 2 H,  $\text{CH}_2\text{NH}$ ), 3.48 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 6.2 \text{ Hz}$ , 2 H,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ), 4.21 (s, 10 H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 4.42 (široký zdánlivý t,  $J' = 1.9 \text{ Hz}$ , 4 H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 4.69 (zdánlivý t,  $J' = 1.0 \text{ Hz}$ , 4 H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 5.5–7.0 (velmi široký s, 3 H,  $\text{COOH NHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ) ppm. IR (Nujol):  $\nu$  = 3150 (br m), 2725 (br m), 2625 (br m), 2585 (br m), 2475 (br m), 2050 (br vw), 1975 (br w), 1679 (vs), 1552 (vs), 1410 (m), 1355 (m), 1342 (s), 1263 (vs), 1219 (w), 1186 (m), 1154 (vs), 1107 (m), 1089 (m), 1051 (w), 1034 (m), 1026 (m), 1000 (m), 987 (m), 927 (w), 887 (vw), 875 (vw), 838 (m), 827 (m), 812 (m), 789 (w), 775 (vw), 599 (vw), 548 (m), 508 (s), 485 (m), 474 (m), 458 (w), 431 (w)  $\text{cm}^{-1}$ . Vypočteno pro  $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{FeNO}_3 \cdot \text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{FeO}_2$  ( $549.22 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ): C 56.86, H 5.69, N 2.55 %, nalezeno: C 56.84, H 5.54, N 2.22 %.

## 5 Seznam použitých zkratek

DMSO	dimethylsulfoxid
Cg	geometrický střed pentahapticky koordinovaného cyklopentadienylového kruhu
Cp	pentahapticky koordinovaný cyklopentadienyl
CSD	Cambridge Structural Database
dppf	1,1'-bis(difenylfosfino)ferrocen
Et	ethyl
Fc	ferrocenyl
fc	ferrocen-1,1'-diyl
FTIR	Fourier transform infrared
HBN	hydrogen-bonded network
Me	methyl
MON	metal-organic network
MOMN	metal-organometallic network
NMR	nukleární magnetická rezonance
SBU	secondary building unit
SDTA	simultaneous differential thermal analysis
TGA	thermogravimetric analysis
THF	tetrahydrofuran

## 6 Literatura

- 1 *Fundamentals of Materials Science and Engineering*, W. D. Callister, Jr., Wiley, New York, 5. ed., 2001, kapitola 1, pp. 1–8.
- 2 *Crystal Engineering: the Design of Organic Solids*, G. R. Desiraju, Elsevier, Amsterdam, 1989.
- 3 G. M. J. Schmidt, *Pure Appl. Chem.*, **1971**, 27, 647.
- 4 R. Pepinsky, *Phys. Rev.*, **1955**, 100, 971.
- 5 (a) G. R. Desiraju, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **2007**, 46, 8342. (b) G. R. Desiraju, *J. Chem. Sci.*, **2010**, 122, 667. (c) G. R. Desiraju, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135, 9952.
- 6 D. Braga, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 3705.
- 7 D. Braga, L. Brammer, N. R. Champness, *CrystEngComm*, **2005**, 7, 1.
- 8 K. Biradha, *CrystEngComm*, **2003**, 5, 374.
- 9 (a) M. S. Wong, C. Bosshard, P. Günter, *Adv. Mater.*, **1997**, 9, 837. (b) O. R. Evans, W. Lin, *Acc. Chem. Res.*, **2002**, 35, 511. (c) J.-S. Kim, J.-H. Jeong, H. Yun, M. Jazbinsek, J. W. Kim, F. Rotermund, O.-P. Kwon, *Cryst. Growth Des.*, **2013**, 13, 5085.
- 10 (a) M. Albrecht, R. A. Gossage, M. Lutz, A. L. Spek, G. van Koten, *Chem. Eur. J.*, **2000**, 6, 1431. (b) S. Park, S. Y. Lee, K.-M. Park, S. S. Lee, *Acc. Chem. Res.*, **2012**, 45, 391. (c) A. Comotti, S. Bracco, A. Yamamoto, M. Beretta, T. Hirukawa, N. Tohnai, M. Miyata, P. Sozzani, *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, 136, 618.
- 11 (a) R. D. B. Walsh, M. W. Bradner, S. Fleischman, L. A. Morales, B. Moulton, N. Rodríguez-Hornedo, M. J. Zaworotko, *Chem. Commun.*, **2003**, 186. (b) G. Bolla, S. Mittapalli, A. Nangia, *CrystEngComm*, **2014**, 16, 24. (c) T.-T. Zhang, H.-T. Wang, J.-T. Jia, X.-Q. Cui, Q. Li, G.-S. Zhu, *Inorg. Chem. Commun.*, **2014**, 39, 144.
- 12 D. Braga, F. Brepioni, L. Maini, *Chem. Commun.*, **2010**, 46, 6232.
- 13 G. R. Desiraju, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1995**, 34, 2311.
- 14 J.-M. Lehn, *Angew. Chem.*, **1988**, 100, 91.
- 15 J. D. Dunitz, *Pure Appl. Chem.*, **1991**, 63, 177.
- 16 D. Braga, *Chem. Commun.*, **2003**, 2751.
- 17 E. J. Corey, *Pure Appl. Chem.*, **1967**, 14, 19.
- 18 (a) D. Laliberté, T. Maris, J. D. Wuest, *J. Org. Chem.*, **2004**, 69, 1776. (b) T. Muller, S. Bräse, *RSC Adv.*, **2014**, 4, 6886.
- 19 J. D. Dunitz, A. Gavezzotti, *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, 38, 2622.
- 20 (a) J. Kendrick, G. A. Stephenson, M. A. Neumann, F. J. J. Leusen, *Cryst. Growth Des.*, **2013**,

- 13, 581. (b) M. Habgood, *Cryst. Growth Des.*, **2013**, *13*, 4549.
- 21 M. O'Keeffe, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2010**, *12*, 8580.
- 22 T. G. Mitina, V. A. Blatov, *Cryst. Growth Des.*, **2013**, *13*, 1655.
- 23 (a) D. Braga, F. Grepioni, L. Maini, S. Prospero, R. Gobetto, M. R. Chierotti, *Chem. Commun.*, **2010**, *46*, 7715. (b) S. Marivel, D. Braga, F. Grepioni, G. I. Lampronti, *CrystEngComm*, **2010**, *12*, 2107. (c) M. R. Chierotti, K. Gaglioti, R. Gobetto, D. Braga, F. Grepioni, L. Maini, *CrystEngComm*, **2013**, *15*, 7598. (d) D. R. Allan, S. J. Clark, R. M. Ibberson, S. Parsons, C. R. Pulham, L. Sawyer, *Chem. Commun.*, **1999**, 751. (e) G. Ruecroft, D. Hipkiss, T. Ly, N. Maxted, P. W. Cains, *Org. Process Res. Dev.*, **2005**, *9*, 923. (f) S. L. Childs, L. J. Chyall, J. T. Dunlap, D. A. Coates, B. C. Stahly, G. P. Stahly, *Cryst. Growth Des.*, **2004**, *4*, 441.
- 24 D. Braga, L. Maini, F. Grepioni, *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, *42*, 7638.
- 25 D. Braga, F. Grepioni, *Chem. Commun.*, **2005**, 3635.
- 26 D. Braga, F. Grepioni, *Acc. Chem. Res.*, **2000**, *33*, 601.
- 27 (a) R. Paulini, K. Müller, F. Diederich, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **2005**, *44*, 1788. (b) J. K. Whitesell, R. E. Davis, L. L. Saunders, R. J. Wilson, J. P. Feagins, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 3267.
- 28 G. R. Desiraju, *Acc. Chem. Res.*, **2002**, *35*, 565.
- 29 S. Grimme, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **2008**, *47*, 3430.
- 30 (a) X. Ding, M. Tuikka, M. Haukka in *Recent Advances in Crystallography*, ed. J. B. Benedict, CC BY 3.0, 2012, kapitola 7, pp. 143–168. (b) P. Metrangolo, G. Resnati, *Cryst. Growth Des.*, **2012**, *12*, 5835. (c) P. Metrangolo, H. Neukirch, T. Pilati, G. Resnati, *Acc. Chem. Res.*, **2005**, *38*, 386.
- 31 C. B. Aakeröy, K. R. Seddon, *Chem. Soc. Rev.*, **1993**, *22*, 397.
- 32 C. B. Aakeröy, K. R. Seddon, M. Leslie, *Struct. Chem.*, **1992**, *3*, 63.
- 33 V. A. Russell, M. D. Ward, *Chem. Mater.*, **1996**, *8*, 1654.
- 34 M. D. Ward, *Chem. Commun.*, **2005**, 5838.
- 35 (a) P. P. Kapadia, L. R. Ditzler, J. Baltrusaitis, D. C. Swenson, A. V. Tivanski, F. C. Pigge, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 8490. (b) D. Braga, S. d'Agostino, F. Grepioni, *Cryst. Growth Des.*, **2012**, *12*, 4880. (c) A. Lemmerer, M. A. Fernandes, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, **2012**, *68*, o188. (d) S. Lie, T. Maris, C. Malveau, D. Beaudoin, F. Helzy, J. D. Wuest, *Cryst. Growth Des.*, **2013**, *13*, 1872. (e) B. Sandhu, M. S. Fonari, K. Sawyer, T. V. Timofeeva, *J. Mol. Struct.*, **2013**, *1052*, 125. (f) V. A. Russel, M. D. Ward, *J. Mater. Chem.*,

- 1997, 7, 1123.
- 36 S. V. Lindeman, D. Kosynkin, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 13268.
- 37 (a) L. Liu, X. Li, C. Xu, G. Han, Y. Zhao, H. Hou, Y. Fan, *Inorg. Chim. Acta*, **2012**, *391*, 66. (b) P. P. Mazzeo, L. Maini, D. Braga, G. Valenti, F. Paolucci, M. Marcaccio, A. Barbieri, B. Ventura, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2013**, 4459. (c) M. Zhang, Y.-P. Chen, H.-C. Zhou, *CrystEngComm*, **2013**, *15*, 9544. (d) R. Babarao, Y. Jiang, N. V. Medhekar, *J. Phys. Chem. C*, **2013**, *117*, 26976. (e) W.-Y. Gao, Y. Chen, Y. Niu, K. Williams, L. Cash, P. J. Perez, L. Wojtas, J. Cai, Y.-S. Chen, S. Ma, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **2014**, *53*, 2615. (f) N. A. Khan, Z. Hasan, S. H. Jhung, *J. Hazard. Mater.*, **2013**, *244–245*, 444. (g) G.-Y. Wang, C. Song, D.-M. Kong, W.-J. Ruan, Z. Chang, Y. Li, *J. Mater. Chem. A, Mater. Energy Sustain.*, **2014**, *2*, 2213. (h) K. Mo, Y. Yang, Y. Cui, *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, *136*, 1746.
- 38 C. Dey, T. Kundu, B. P. Biswal, A. Mallick, R. Banerjee, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.*, **2014**, *70*, 3.
- 39 M. G. Goesten, F. Kapteijn, J. Gascon, *CrystEngComm*, **2013**, *15*, 9249.
- 40 C. Wang, D. Liu, W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, *135*, 13222.
- 41 C. M. Doherty, D. Buso, A. J. Hill, S. Furukawa, S. Kitagawa, P. Falcaro, *Acc. Chem. Res.*, **2014**, *47*, 396.
- 42 (a) B. Moulton, E. B. Rather, M. J. Zaworotko, *Cryst. Eng.*, **2001**, *4*, 309. (b) G. Mukherjee, K. Biradha, *Cryst. Growth Des.*, **2014**, *14*, 419.
- 43 L. E. Kreno, K. Leong, O. K. Farha, M. Allendorf, R. P. Van Duyne, J. T. Hupp, *Chem. Rev.*, **2012**, *112*, 1105.
- 44 J. Gascon, A. Corma, F. Kapteijn, F. X. Llabrés i Xamena, *ACS Catal.*, **2014**, *4*, 361.
- 45 D. Braga, M. Curzi, S. L. Giuffreda, F. Grepioni, L. Maini, A. Pettersen, M. Polito in *Ferrocenes: Ligands, Materials and Biomolecules*, ed. P. Štěpnička, Wiley, Chichester, 2008, kapitola 12, pp. 465–498.
- 46 (a) T. Wagner, C. G. Hrib, V. Lorenz, F. T. Edelmann, J. Zhang, Q. Yi, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2012**, *638*, 2185. (b) N. Rigby, T. Jacobs, J. P. Reddy, M. J. Hardie, *Cryst. Growth Des.*, **2012**, *12*, 1871. (c) C. Merkens, F. Pan, U. Englert, *CrystEngComm*, **2013**, *15*, 8153.
- 47 D. Braga, F. Grepioni, G. R. Desiraju, *Chem. Rev.*, **1998**, *98*, 1375.
- 48 D. Braga, S. L. Giuffreda, F. Grepioni, L. Maini, M. Polito, *Coord. Chem. Rev.*, **2006**, *250*, 1267.
- 49 J. C. M. Rivas, L. Brammer, *Coord. Chem. Rev.*, **1999**, *183*, 43.
- 50 D. Braga, L. Maini, M. Polito, L. Scaccianoce, G. Cojazzi, F. Grepioni, *Coord. Chem. Rev.*,

- 2001**, 216–217, 225.
- 51 (a) S. U. Son, J. A. Reigold, G. B. Carpenter, P. T. Czech, D. A. Sweigart, *Organometallics*, **2006**, 25, 5276. (b) M. Oh, G. B. Carpenter, D. A. Sweigart, *Acc. Chem. Res.*, **2004**, 37, 1.
- 52 D. Braga, L. Maini, M. Polito, E. Tagliavini, F. Grepioni, *Coord. Chem. Rev.*, **2003**, 246, 53.
- 53 *Organometallics*, Ch. Elschenbroich, A. Salzer, VCH, Weinheim, 1992.
- 54 (a) D. Braga, A. Angeloni, E. Tagliavini, F. Grepioni, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1998**, 1961. (b) D. Braga, O. Benedi, L. Maini, F. Grepioni, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**, 2611. (c) D. Braga, A. Angeloni, F. Grepioni, E. Tagliavini, *Organometallics*, **1997**, 16, 5478. (d) D. Braga, A. L. Costa, F. Grepioni, L. Scaccianoce, E. Tagliavini, *Organometallics*, **1997**, 16, 2070. (e) D. Braga, S. d'Agostino, F. Grepioni, *Organometallics*, **2012**, 31, 1688.
- 55 D. Braga, L. Maini, F. Grepioni, C. Elschenbroich, F. Paganelli, O. Schiemann, *Organometallics*, **2001**, 20, 1875.
- 56 (a) D. Braga, M. Polito, F. Grepioni, *Cryst. Growth Des.*, **2004**, 4, 769. (b) D. Braga, M. Polito, S. L. Giaffreda, F. Grepioni, *Dalton Trans.*, **2005**, 2766.
- 57 R. C. J. Atkinson, N. J. Long in *Ferrocenes: Ligands, Materials and Biomolecules*, ed. P. Štěpnička, Wiley, Chichester, 2008, kapitola 1, pp. 3–32.
- 58 D. Braga, M. Polito, M. Braccacini, D. D'Addario, E. Tagliavini, L. Sturba, F. Grepioni, *Organometallics*, **2003**, 22, 2142.
- 59 A. Thakur, N. N. Adarsh, A. Chakraborty, M. Devi, S. Gosh, *J. Organomet. Chem.*, **2010**, 695, 1059.
- 60 N. Metzler-Nolte, M. Salmann in *Ferrocenes: Ligands, Materials and Biomolecules*, ed. P. Štěpnička, Wiley, Chichester, 2008, kapitola 13, pp. 499–639.
- 61 (a) D. Siebler, C. Förster, K. Heinze, *Dalton Trans.*, **2011**, 40, 3558. (b) D. Savage, G. Malone, S. R. Alley, J. F. Gallagher, A. Goel, P. N. Kelly, H. Mueller-Bunz, P. T. M. Kenny, *J. Organomet. Chem.*, **2006**, 691, 463. (c) D. Savage, N. Neary, G. Malone, S. R. Alley, J. F. Gallagher, P. T. M. Kenny, *Inorg. Chem. Commun.*, **2005**, 8, 429. (d) D. Savage, J. F. Gallagher, Y. Ida, P. T. M. Kenny, *Inorg. Chem. Commun.*, **2002**, 5, 1034. (e) M. J. Sheehy, J. F. Gallagher, M. Yamashita, Y. Ida, J. White-Colangelo, J. Johnson, R. Orlando, P. T. M. Kenny, *J. Organomet. Chem.*, **2004**, 689, 1511.
- 62 A. Lataifeh, S. Beheshti, H.-B. Kraatz, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2009**, 3205.
- 63 (a) S. Beheshti, A. Lataifeh, H.-B. Kraatz, *J. Organomet. Chem.*, **2011**, 696, 1117. (b) S. Beheshti, S. Martić, H.-B. Kraatz, *Chem. Eur. J.*, **2012**, 18, 9099. (c) T. Moriuchi, T. Nagai, T. Hirao, *Org. Lett.*, **2005**, 7, 5265. (d) T. Moriuchi, T. Nagai, T. Hirao, *Org. Lett.*, **2006**, 8,

31. (e) J. Lapić, G. Pavlović, D. Siebler, K. Heinze, V. Rapić, *Organometallics*, **2008**, *27*, 726.
- 64 D. Ge, R. Levicky, *Chem. Commun.*, **2010**, *46*, 7190.
- 65 (a) H.-B. Kraatz, I. Bediako-Amoa, S. H. Gyepi-Garbrah, T. C. Sutherland, *J. Phys. Chem. B*, **2004**, *108*, 20164. (b) H. S. Mandal, H.-B. Kraatz, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2012**, *3*, 709.
- 66 D. Siebler, M. Linseis, T. Gasi, L. M. Carrella, R. F. Winter, C. Förster, K. Heinze, *Chem. Eur. J.*, **2011**, *17*, 4540.
- 67 F. E. Appoh, T. C. Sutherland, H.-B. Kraatz, *J. Organomet. Chem.*, **2004**, *689*, 4669.
- 68 C. Bresner, S. Aldridge, I. A. Fallis, L.-L. Ooi, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online*, **2004**, *60*, m441.
- 69 (a) C. M. Zakaria, G. Ferguson, A. J. Lough, C. Glidewell, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.*, **2002**, *58*, 786. (b) D. Braga, L. Maini, M. Polito, L. Mirolo, F. Grepioni, *Chem. Eur. J.*, **2003**, *9*, 4362. (c) D. Braga, L. Maini, F. Grepioni, A. De Cian, O. Félix, J. Fischer, M. W. Hosseini, *New J. Chem.*, **2000**, *24*, 547.
- 70 D. Braga, L. Maini, F. Grepioni, *J. Organomet. Chem.*, **2000**, *593–594*, 101.
- 71 (a) J. Xie, B. F. Abrahams, A. G. Wedd, *Cryst. Growth Des.*, **2008**, *8*, 3193. (b) J. Xie, M. T. Ma, B. F. Abrahams, A. G. Wedd, *Inorg. Chem.*, **2007**, *46*, 9027.
- 72 (a) L. Mi, H. Hou, J. Xu, H. Xu, Z. Song, M. Tang, Y. Fan, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2007**, 5226. (b) S. Huang, H. Hou, L. Mi, Y. Fan, *J. Coord. Chem.*, **2009**, *62*, 1964.
- 73 (a) L. Mi, W. Chen, Z. Li, Y. Wang, G. Zheng, Y. Zhou, C. Yang, J. Zhang, C. Shen, H. Hou, *J. Inorg. Organomet. Polym.*, **2010**, *20*, 847. (b) L. Mi, H. Hou, Z. Song, H. Han, H. Xu, Y. Fan, S.-W. Ng, *Cryst. Growth Des.*, **2007**, *7*, 2553.
- 74 D. Braga, S. L. Giaffreda, F. Grepioni, *Chem. Commun.*, **2006**, 3877.
- 75 D. M. Shin, I. S. Lee, Y. K. Chung, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2003**, 2311.
- 76 (a) Y. Zhang, Y. Wang, Y. Che, J. Zheng, *J. Cryst. Growth*, **2007**, *299*, 120. (b) N. Sudharsana, B. Keerthana, R. Nagalakshmi, V. Krishnakumar, L. Guru Prasad, *Mat. Chem. Phys.*, **2012**, *134*, 736. (c) P. J. Calderone, P. M. Forster, L. A. Borkowski, S. J. Teat, M. Feyngenson, M. C. Aronson, J. B. Parise, *Inorg. Chem.*, **2011**, *50*, 2159. (d) N. P. Kuzmina, I. A. Martynova, D. M. Tsybarenko, K. A. Lyssenko, *Inorg. Chem. Commun.*, **2011**, *14*, 180. (e) N. V. Taratin, H. Lorenz, E. N. Kotelnikova, A. E. Glikin, A. Galland, V. Dupray, G. Coquerel, A. Seidel-Morgenstern, *Cryst. Growth Des.*, **2012**, *12*, 5882. (f) N. Wermester, E. Aubin, M. Pauchet, S. Coste, G. Coquerel, *Tetrahedron: Asymmetry*, **2007**, *18*, 821.
- 77 (a) Y. M. Chumakov, Y. A. Simonov, M. Grozav, M. Crisan, G. Bocelli, A. A. Yakovenko,

- D. Lyubetsky, *Central Eur. J. Chem.*, **2006**, *4*, 458. (b) M. Crisan, P. Bourosh, Y. M. Chumakov, M. Petric, G. Ilia, *Cryst. Growth Des.*, **2013**, *13*, 143.
- 78 (a) P. Štěpnička, I. Císařová, J. Ludvík, *J. Organomet. Chem.*, **2004**, 689, 631. (b) P. Štěpnička, M. Zábranský, I. Císařová, M. Lamač, *J. Organomet. Chem.*, **2008**, 693, 3831. (c) P. Štěpnička, M. Zábranský, M. Lamač, I. Císařová, P. Němec, *J. Organomet. Chem.*, **2008**, 693, 1779.
- 79 (a) P. C. Reeves, *Org. Synth.*, **1977**, *56*, 28. (b) D. Lednicer, J. K. Lindsay, C. R. Hauser, *J. Org. Chem.*, **1958**, *23*, 653. (c) M. Rosenblum, A. K. Banerjee, N. Danieli, R. W. Fish, V. Schlatter, *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, *85*, 316. (d) G. D. Broadhead, J. M. Osgerby, P. L. Pauson, *J. Chem. Soc.*, **1958**, 650. (e) R. A. Benkeser, W. P. Fitzgerald, Jr., *J. Org. Chem.*, **1961**, *26*, 4179. (f) H. S. Sørensen, J. Larsen, B. S. Rasmussen, B. Laursen, S. G. Hansen, T. Skrydstrup, C. Amatore, A. Jutand, *Organometallics*, **2002**, *21*, 5243. (g) G. R. Knox, P. L. Pauson, *J. Chem. Soc.*, **1958**, 692. (h) N. S. Lawrence, G. J. Tustin, M. Faulkner, T. G. J. Jones, *Electrochim. Acta*, **2006**, *52*, 499.
- 80 M. Zhang, C. Wang, Z. Fan, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online*, **2011**, *67*, o2504.
- 81 F. Somoza, J. Cai, I. Bernal, *J. Coord. Chem.*, **1998**, *43*, 187.
- 82 Y. Jin, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online*, **2012**, *68*, o336.
- 83 T. B. Grindley, K. F. Johnson, A. R. Katritzky, H. J. Keogh, C. Thirkettle, R. D. Topsom, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1974**, 282.
- 84 P. Barczyński, I. Kowalczyk, M. Grundwald-Wyspiańska, M. Szafran, *J. Mol. Struct.*, **1999**, *484*, 117.
- 85 (a) J. G. Sime, J. C. Speakman, R. Parthasarathy, *J. Chem. Soc. A*, **1970**, 1919. (b) M. Currie, J. C. Speakman, *J. Chem. Soc. A*, **1970**, 1923.
- 86 (a) J. C. Speakman, H. H. Mills, *J. Chem. Soc.*, **1961**, 1164. (b) H. H. Mills, J. C. Speakman, *J. Chem. Soc.*, **1963**, 4355.
- 87 A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, G. L. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, G. Polidori, R. Spagna, *J. Appl. Crystallogr.*, **1999**, *32*, 115.
- 88 G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **2008**, *64*, 112.
- 89 A. L. Spek, *Acta Crystallogr., Sect. D: Biol. Crystallogr.*, **2009**, *65*, 148.