

UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE

Přírodovědecká fakulta

Studijní program: Chemie

Studijní obor: Chemie



Petr Vosáhlo

## **Příprava acylem modifikovaného ferrocenového fosfinu**

Synthesis of acyl-modified ferrocene phosphine

Bakalářská práce

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

Praha 2016

Tato práce vznikla za podpory Grantové agentury České republiky (projekt č. 15–11571S).

## 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 2016.

## Poděkování

Zvláště bych chtěl poděkovat svému školiteli prof. RNDr. Petru Štěpničkovi, PhD. za jeho trpělivost, vřelý přístup a podnětné připomínky během psaní této práce. Rád bych poděkoval i RNDr. Karlu Škochovi za uvedení do laboratorní praxe a za měření NMR spekter a také celému kolektivu laboratoře za vytvoření příjemných pracovních podmínek.

Velké díky také patří mé rodině za jejich plnou podporu během celého mého studia.

Název práce: Příprava acylem modifikovaného ferrocenového fosfinu

Autor: Petr Vosáhlo

Katedra: Katedra anorganické chemie

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

Abstrakt: V této práci jsou popsány dva alternativní postupy přípravy 1-(difenylfosfino)-1'-acetylferrocenu vycházející z ferrocenu, resp. 1,1'-dibromferrocenu. Připravený 1-(difenylfosfino)-1'-acetylferrocen byl využit jako nový hybridní ligand při přípravě palladnatých komplexů. Ligand i z něj připravené komplexy byly charakterizovány pomocí NMR a infračervené spektroskopie, dále pomocí hmotnostní spektrometrie a elementární analýzy. Struktura ligandu a většiny vzniklých palladnatých komplexů byla navíc stanovena difrakcí rentgenového záření na monokrystalu.

Klíčová slova: ferrocen, hybridní ligand, fosfin, palladnaté komplexy.

Title: Synthesis of acyl-modified ferrocene phosphine

Author: Petr Vosáhlo

Department: Department of Inorganic chemistry

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

Abstract: This Thesis describes two alternative synthetic routes toward 1-(diphenylphosphino)-1'-acetylferrocene starting from 1,1'-dibromferrocene. The prepared 1-(diphenylphosphino)-1'-acetylferrocene was employed as a hybrid ligand in palladium(II) complexes. The ligand and its complexes were characterized by NMR and infrared spectroscopy, mass spectrometry and elemental analysis. The structures of the ligand and most of its palladium complexes were determined by single-crystal X-ray diffraction analysis.

Key words: ferrocene, hybrid ligand, phosphine, palladium complexes.

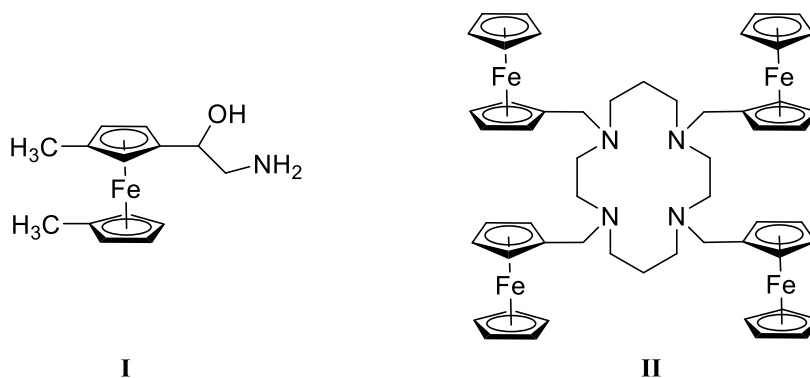
# Obsah

1	Úvod.....	7
1.1	Cíle práce .....	17
2	Výsledky a diskuze.....	18
2.1	Příprava ligandu <b>XVII</b> .....	18
2.2	Příprava palladnatých komplexů .....	20
2.3	Spektra NMR .....	23
2.4	Infračervená spektroskopie .....	25
2.5	Hmotnostní spektrometrie.....	26
2.6	Rentgenostrukturní analýza .....	26
3	Závěr.....	33
4	Experimentální část .....	34
4.1	Obecná část .....	34
4.2	Syntetická část .....	37
5	Seznam použitých zkratk.....	46
6	Seznam použité literatury .....	47

# 1 Úvod

Ferrocen je koordinační sloučeninou složenou z železnatého kationtu jako centrálního atomu a dvou cyklopentadienylových aniontů, jež jsou k němu vázány jako  $\eta^5$ -ligandy. Díky tomuto typu koordinace a splněním 18-elektronového pravidla centrálního atomu je vytvořena stálá sendvičová struktura se dvěma rovnoběžnými cyklopentadienyly. Ferrocen se tím řadí do skupiny organokovových látek zvaných metalloceny. Reaktivitou se do jisté míry podobá aromátům. Například substituce na něm lze provádět obdobně jako v případě benzenu, především jde o elektrofilní Friedelovu–Craftsovu acylaci, borylaci, merkuraci a lithiaci. V oxidujícím prostředí však přednostně dochází k oxidaci ferrocenu ( $\text{Fe}^{2+}$ ) na ferrocenium ( $\text{Fe}^{3+}$ ), které již nepodléhá elektrofilním substitučním reakcím. Ferrocen proto nelze přímo halogenovat ani nitrovat.<sup>1</sup>

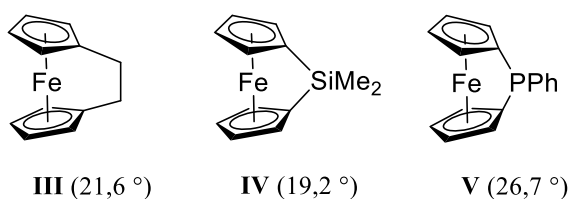
Pro schopnost reverzibilní oxidace a redukce a pro dobře definovaný redoxní potenciál páru ferrocen/ferrocenium se ferrocen uplatnil mj. jako elektrochemický standard pro kalibraci potenciálové osy při elektrochemických měřeních v organických rozpouštědlech.<sup>2</sup> Elektrochemický potenciál oxidace ferrocenu může být poměrně snadno ovlivněn navázanými substituenty, což je v praxi využíváno například pro přípravu redoxních činidel a elektrochemických senzorů (obrázek 1.1).



**Obrázek 1.1:** Příklady některých ferrocenových redoxních senzorů. **I** – sloučenina využívaná pro stanovení hladiny glukózy v krvi,<sup>3</sup> **II** – molekula umožňující citlivé elektrochemické stanovení  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  a  $\text{Cd}^{2+}$  kationtů ve směsi THF/voda.<sup>4</sup>

Pro elektrochemické aplikace stejně jako pro většinu dalších je nutná derivatizace samotného ferrocenu. Pro přípravu monosubstituovaných ferrocenových derivátů je možné využít jako aktivovaný meziprodukt lithioferrocen (dostupný reakcí ferrocenu s *tert*-butyllithiem) nebo chlorid ferrocenylrtuťnatý. Příprava disubstituovaných ferrocenů může být směřována k homoanulárně (na jednom kruhu) nebo heteroanulárně (na obou kruzích) substituovaným ferrocenům. V prvním případě existují dvě možnosti substituce a to do poloh 1,2 a 1,3. Jedná-li se o rozdílné substituenty, stává se ferrocen planárně chirálním.

V případě nesymetricky 1,1'-disubstituovaných produktů ke vzniku chirálních látek zpravidla nedochází, jelikož bariéra vzájemné rotace cyklopentadienylových kruhů čistého ferrocenu je jen asi 4 kJ/mol.<sup>5</sup> Tato bariéra je překonávána v roztoku za běžných podmínek, které zpravidla umožňují rotaci i funkcionalizovaným cyklopentadienylům. Chiralitu tak lze zajistit buď zavedením chirálního substituentu nebo spojením jednotlivých kruhů můstkem za vzniku [*n*]ferrocenofanu, kde *n* označuje počet můstkujících atomů (obvykle 1–5). Ve ferrocenofanu již cyklopentadienylové kruhy nemohou volně rotovat a další substitucí tak lze získat chirální sloučeniny. V závislosti na délce můstku a na atomech které ho tvoří, se mění dihedrální úhel sevřený rovinami cyklopentadienylových kruhů. Zvětšení tohoto úhlu vede ke zvýšení reaktivity daného ferrocenofanu. Toho se využívá mimo jiné u polymeračních reakcí s mechanismem ROP (ring opening polymerization) například u látek **III** a **IV** (obrázek 1.2). Dále toho lze využít při přípravě nesymetricky disubstituovaných ferrocenů vycházející ze zvýšené reaktivity 1-fenyl-1-fosfa[1]ferrocenofanu (**V**). Tento a podobné ferrocenofany vznikly reakcí 1,1'-dilithioferrocenu s příslušným dihalogenderivátem.<sup>6</sup>

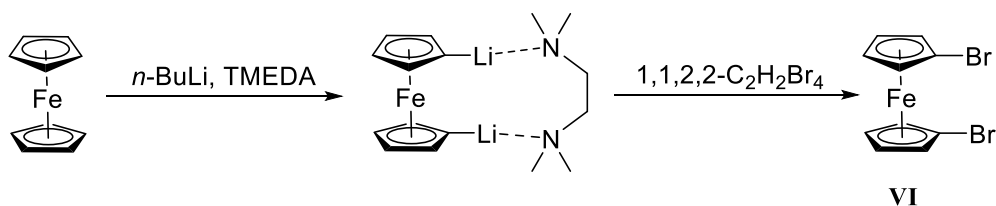


**Obrázek 1.2:** Vybrané ferrocenofany včetně dihedrálních úhlů cyklopentadienylových kruhů.<sup>7</sup>



Podmínkami při lithiaci ferrocenu lze řídit selektivitu této reakce. Použitím jednoho ekvivalentu *tert*-butyllithia lze získat čistý lithioferrocen, zatímco reakce s *n*-butyllithiem poskytuje směs monosubstituovaného a 1,1'-disubstituovaného produktu. Probíhá-li lithiace *n*-butyllithiem v přítomnosti *N,N,N',N'*-tetramethylethylendiaminu (TMEDA), vzniká přednostně 1,1'-dilithioferrocen v podobě aduktu s tímto aminem.

Pokud je syntetickým cílem nesymetricky 1,1'-disubstituovaný ferrocen, pak je vhodnou výchozí látkou například 1,1'-dibromferrocen (VI) dostupný bromací 1,1'-dilithioferrocenu například 1,1,2,2-tetrabromethanem (Schéma 1.1).<sup>8</sup>



**Schéma 1.1:** Syntéza 1,1'-dibromferrocenu (VI)

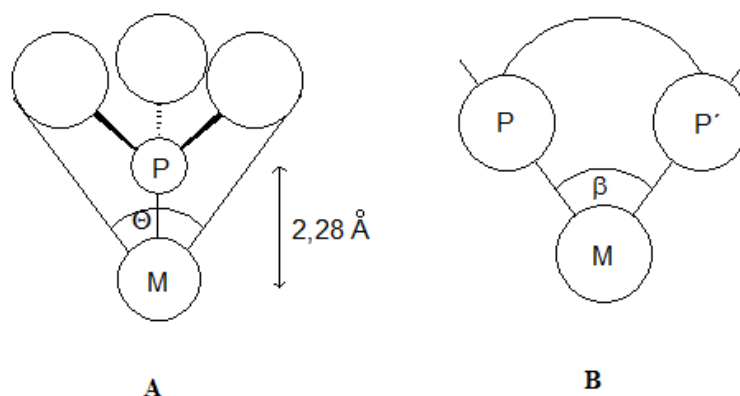
Daná reakce však poskytuje směs 1,1'-dibromferrocenu, monobromferrocenu a nezreagovaného ferrocenu. Tyto látky nelze snadno oddělit chromatograficky ani krystalizací. Lze však využít rozdílných redoxních vlastností těchto substituovaných ferrocenů. Redoxní potenciál ferrocen/ferrocenium je totiž relativně významně ovlivněn navázanými substituenty a přitom dobře definovaný. Použitím vhodného oxidačního činidla tak lze selektivně zoxidovat volný ferrocen a monobromferrocen, zatímco nejobtížněji oxidovatelný 1,1'-dibromferrocen zůstává ve své redukované formě. Vhodným oxidačním činidlem je kupříkladu nasycený vodný roztok chloridu železitého. Zoxidované vedlejší produkty pak lze vyextrahovat vodou, jelikož polární ferroceniové soli jsou v ní rozpustné.<sup>8</sup>

Již krátce po objevení ferrocenu se jeho molekula ukázala jako velice výhodný skelet pro přípravu nových ligandů připojením donorových atomů schopných koordinace k dalšímu kovu. Vznikla tak celá řada ferrocenových ligandů obsahující běžně užívané donorové atomy jakými jsou fosfíny, aminy a kyslíkaté deriváty. Prakticky nejvýznamnější z nich však jsou fosfinoferrocenové ligandy. Fosfíny se podle teorie tvrdých a měkkých kyselin a zásad (teorie HSAB) řadí mezi měkké zásady.<sup>9</sup> Zároveň se řadí mezi  $\sigma$ -donory a  $\pi$ -akceptory. O tom, jak silným donorem či akceptorem fosfin

bude, rozhodují substituenty navázané na atomu fosforu. Například fluorid fosforitý je poměrně slabým  $\sigma$ -donorem, ale dobrým  $\pi$ -akceptorem, naproti tomu trimethylfosfin je silným  $\sigma$ -donorem a jeho  $\pi$ -akceptorové vlastnosti se prakticky neuplatňují. Substituent, který je zhruba uprostřed mezi těmito dvěma krajními možnostmi, je fenyl v trifenylfosfinu, který má poměrně dobré  $\sigma$ -donorové vlastnosti a zároveň neztrácí  $\pi$ -akceptorové vlastnosti. Obdobné chování jako fenyl má ferrocenyl, který však díky elektronové bohatosti cyklopentadienylů zesiluje  $\sigma$ -donorové vlastnosti fosfinu v porovnání s fenylem.<sup>10</sup>

Fosfin jako měkký ligand upřednostňuje koordinaci k měkkým kovům. Typické využití fosfinových ligandů je v komplexech s platinovými kovy s využitím v homogenní katalýze. Funkce takového katalyzátoru je významně ovlivněna koordinačním okolím centrálního atomu. Důležité tedy nejsou jenom donorové a akceptorové vlastnosti ligandu, ale také jeho prostorové uspořádání a stérická náročnost. Jedna z možností, jak popsat prostorové nároky ligandu je Tolmanem zavedený vrcholový úhel ligandového kužele  $\theta$ , což je vrcholový úhel rotačního kužele, jenž má vrchol na vazbě P–M dle dohody ve vzdálenosti 2,28 Å od donorového atomu a jeho plášť obepíná celý ligand (okrajové části jsou dány van der Waalsovým povrchem atomů, viz obrázek 1.3, A).<sup>11</sup>

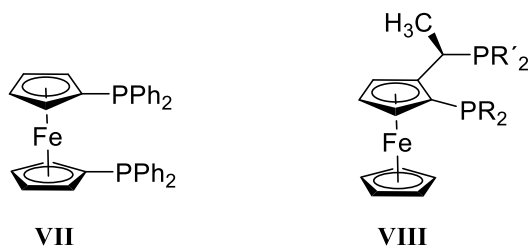
Zatímco Tolmanův vrcholový úhel má smysl určovat u monodentátních ligandů, u bidentátních chelatujících ligandů se zase stanovuje tzv. „bite angle“. Tento úhel by se u bidentátního fosfinového ligandu vázaného k centrálnímu atomu matematicky zapsal  $\beta = |\angle PMP'|$  (viz obrázek 1.3, B). Tento úhel má významný vliv na katalytickou aktivitu daného komplexu, zejména při reduktivní eliminaci, je-li součástí katalytického cyklu.<sup>12</sup>



**Obrázek 1.3:** **A** – Tolmanův vrcholový úhel, **B** – „bite angle“. V těchto zobrazeních M představuje kovový ion a P fosfinový ligand

U všech výše zmiňovaných parametrů, tedy sterických a elektronových, neexistuje jediná univerzálně optimální kombinace. Jednotlivé parametry je třeba upravovat individuálně podle kovu, katalyzované reakce a substrátu nebo produktu, který do reakce vstupuje či vystupuje. Cílem je zajistit vysokou selektivitu (substrátová, produktová i stereochemická) a vysoké výtěžky za co nejmírnějších podmínek, což jsou úkoly kladené na nově objevované katalyzátory. V neposlední řadě je důležitá i nízká cena a účinná recyklace takovýchto katalyzátorů.

Příklady komerčně velmi úspěšných ligandů vycházejících z ferrocenu jsou dppf<sup>13</sup> (**VII**) a Josiphos<sup>14</sup> (**VIII** na obrázku 1.4). První jmenovaný je 1,1'-bis(difenylfosfino)ferrocen, což je bidentátní chelatující popř. můstkující ligand, jenž v komplexech s chloridem palladnatým vykázal ve spojovacích reakcích mnohem vyšší výtěžky a produktovou selektivitu než jinak běžně používaný dichloro-bis(trifenylfosfin)palladnatý komplex.<sup>15</sup> Úspěch tohoto ligandu vyplývá zejména z elektrondonorových vlastností ferrocenu a jeho schopnosti natáčet cyklopentadienylové kruhy a tím měnit „bite angle“ v průběhu katalytického děje.<sup>16</sup>

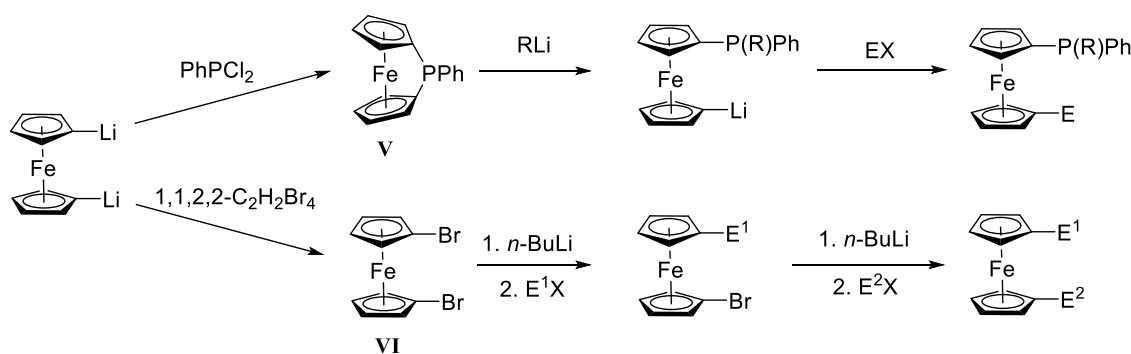


**Obrázek 1.4:** Vybrané fosfinferrocenové ligandy – dppf (**VII**) a ligand typu Josiphos (**VIII**)

Druhým zde zmíněným ligandem je ligand z rodiny Josiphos, což je také bidentátní chelatující ligand, jenž obsahuje dva chirální prvky. Jedná se o 1,2-disubstituovaný ferrocen, který je planárně chirální a zároveň nese C–chirální substituent. V komplexech s Pd, Ir, Ru, Rh a dalšími se využívá jako velmi efektivní asymetrický hydrogenační katalyzátor (vznikají chirální produkty). Za zmínku stojí asymetrická hydrogenace při výrobě herbicidu Metolachloru, kterého se ročně vyrobí zhruba 10 000 tun. Při této reakci se během postupné optimalizace procesu přešlo na katalyzátor na bázi iridia a Josiphosu, kde  $R = \text{Ph}$  a  $R' = 3,5\text{-dimethylfenyl}$ .<sup>14</sup>

V chemických laboratořích, ale i v průmyslových procesech se často využívají spojovací reakce, při kterých se tvoří nové vazby C–C (tzv. cross-couplingové reakce).<sup>17</sup> Reakce tohoto typu zpravidla neprobíhají bez přítomnosti katalyzátoru. V tomto ohledu se nejlépe osvědčila katalýza palladnatými komplexy. Katalyticky účinný komplex je přitom často složen z pevně vázaných ligandů, které stabilizují centrální atom v průběhu katalytického cyklu, a snadno odstupujících ligandů, které mohou být nahrazeny molekulami substrátu. Pevně vázané ligandy bývají právě fosfíny, které zároveň díky silným donorovým vlastnostem komplexní částici stabilizují. Zbylé ligandy bývají často nositeli náboje (např. chloridy v komplexu [Pd(dppf)Cl<sub>2</sub>]).

S ohledem na katalytické aplikace se ukázalo výhodné připravit takový ligand, jenž by zároveň obsahoval silně i slabě vázaný donorový atom (např. měkký a tvrdý donorový atom), a přitom tvořil v komplexu chelát. Ligandy tohoto typu jsou označovány jako hemilabilní.<sup>18</sup> Měkkým atomem bývá fosfor a tvrdým atomem buď kyslík nebo dusík. Pro přípravu hybridních ferrocenových ligandů se nejčastěji využívají dva postupy, které vychází z výše uvedených látek **V** a **VI**, a jsou naznačeny ve schématu 1.2. První z nich využívá reaktivitu [1]ferrocenofanu (**V**). Ten totiž reakcí s fenyllithiem poskytuje reaktivní intermediát 1-(difenylfosfino)-1'-lithioferrocen, který následnou reakcí s elektrofilem poskytuje kýžený produkt.<sup>19</sup>

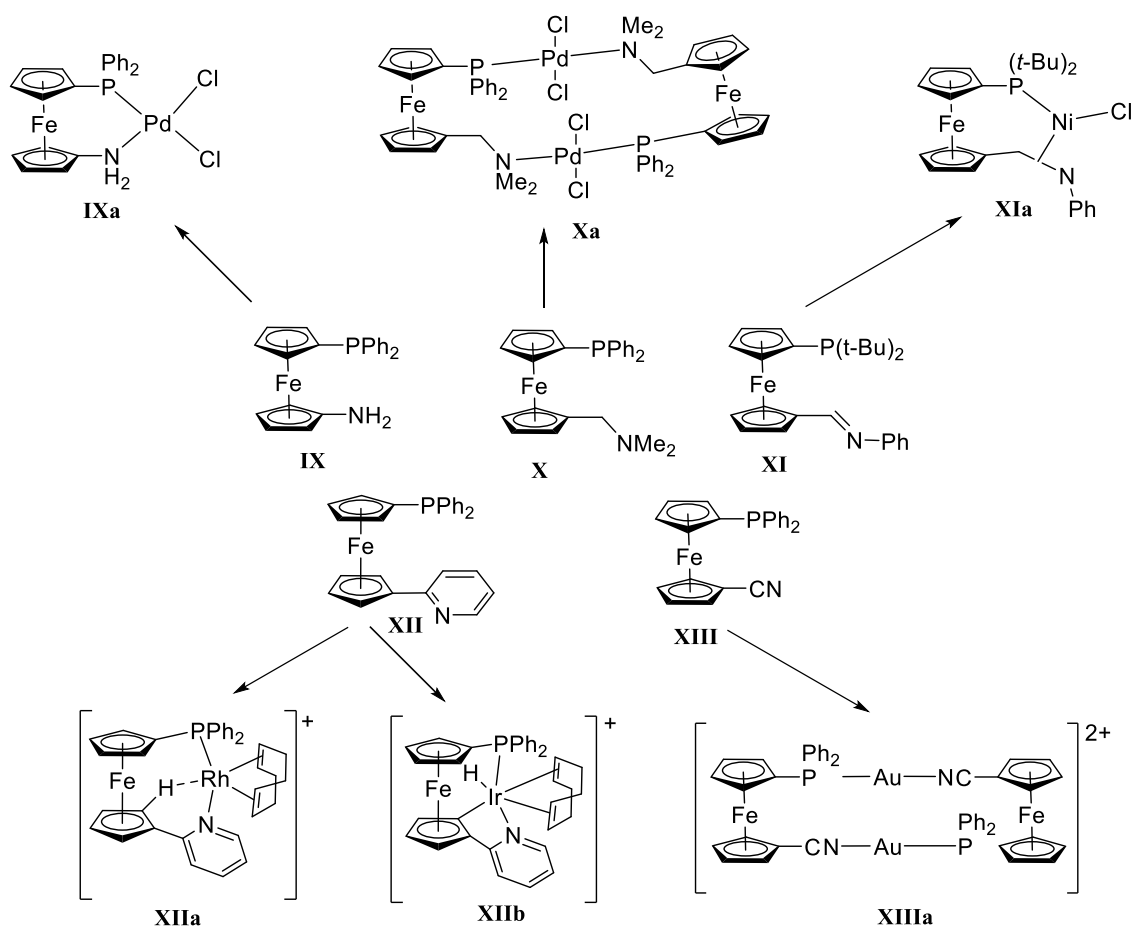


**Schéma 1.2:** Způsob přípravy nesymetricky 1,1'-disubstituovaných derivátů ferrocenu.

Druhý způsob vychází z látky **VI**, tedy 1,1'-dibromferrocenu a postupné substituce atomů bromu v něm. Reakcí látky **VI** s jedním ekvivalentem *n*-butyllithia a následnou reakcí s elektrofilem totiž vzniká stabilní a izolovatelný intermediát.<sup>20</sup> Ten další reakcí

s *n*-butyllithiem a elektrofilem poskytuje cílenou sloučeninu. Oproti první zmiňované cestě, je tato cesta výhodnější především kvůli relativně jednoduché přípravě a dobré skladovatelnosti 1,1'-dibromferrocenu, což platí ostatně i o meziprojektu (pokud to substituent E<sup>1</sup> dovoluje).

Hybridní P,N-ferrocenové ligandy jsou poměrně oblíbené kvůli výrazné možnosti změny vlastnosti dusíkatého donorového atomu. Nejjednodušším ligandem vycházejícím z 1-(difenylofosfino)-1'-bromferrocenu je 1-(difenylofosfino)-1'-aminoferrocen (**IX**, obrázek 1.5). Primární ferrocenové aminy jsou poměrně nestálé, proto i od tohoto ligandu byl připraven pouze palladnatý komplex (**IXa**), který ale nebyl blíže studován.<sup>21</sup>



**Obrázek 1.5:** Vybrané hybridní P,N-ferrocenové ligandy a některé jejich komplexy.

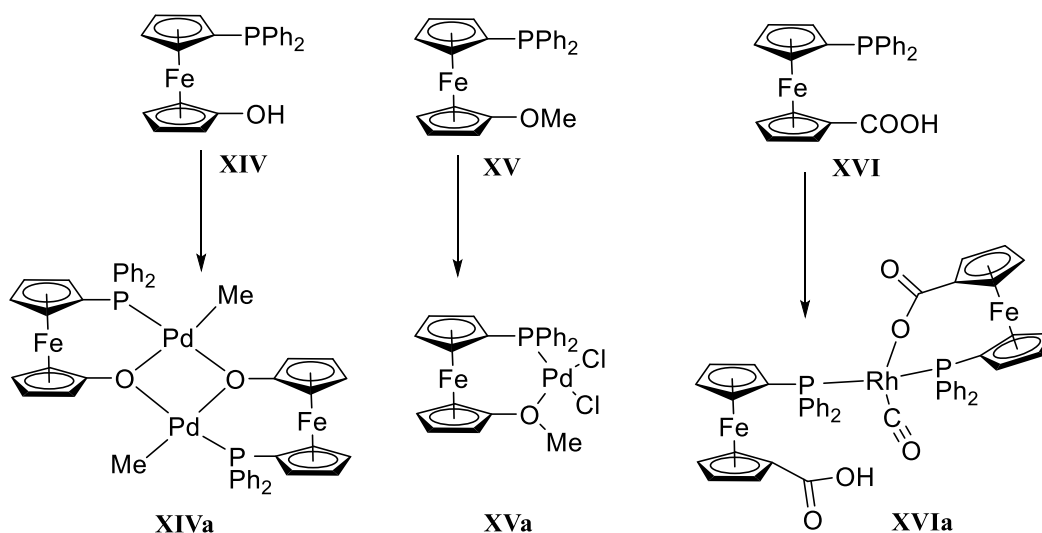
Dalším ligandem obsahujícím amino skupinu, který je stabilní a lépe prostudovaný, je 1-(*N,N*-dimethylaminomethyl)-1'-(difenylofosfino)ferrocen<sup>22</sup> (**X**), který v podobném komplexu jako předchozí ligand již netvoří chelát, nýbrž dimerní strukturu (**Xa**).<sup>23</sup>

Zajímavou formou, ve které se může dusík vyskytovat, jsou Schiffovy báze. Příkladem ligandu, který ji obsahuje je  $(t\text{-Bu})_2\text{PfcCH=NPh}$  (**XI**). S tímto ligandem byl připraven komplex s niklem v nízkém oxidačním stavu +I (**XIa**), získaný z  $[\text{NiCl}_2(\text{XI})]$  redukcí trimethylalanem.<sup>24</sup>

Další dusíkatou skupinou mohou být N-heterocykly a příkladem ligandu, který takový heterocyklus obsahuje je 1-(difenylfosfino)-1'-(pyrid-2-yl)ferrocen (**XII**). Tento ligand reakcí s polovinou molárního ekvivalentu  $[\{\text{RhCl}(\text{COD})\}_2]$  (COD =  $\eta^2:\eta^2$ -cyklookta-1,5-dien) a následnou abstrakcí chloridu stříbrnou solí poskytl komplex **XIIa**. V tomto komplexu vzniká agostická interakce mezi rhodiem a ferrocenovým vodíkem v poloze 2'. Obdobný iridný komplex, však podlehne oxidativní adici vodíku v poloze 2' za vzniku iriditého hydridokomplexu **XIIb**.<sup>25</sup>

Poslední z P,N-ligandů uvedený na obrázku 1.5 je 1-(difenylfosfino)-1'-kyanoferrocen<sup>26</sup> (**XII**), který kvůli prostorovému uspořádání běžně neumožňuje jednoduchou tvorbu chelátů. Ve zlatém komplexu s nekoordinujícím aniontem tvoří dimerní komplex (**XIIIa**) nebo obdobně koordinační polymery.<sup>27</sup>

Další výše zmiňovanou skupinou hybridních ligandů jsou P,O-donory. Nejjednodušším ligandem odvozeným od 1-(difenylfosfino)-1'-bromferrocenu je 1-(difenylfosfino)-1'-hydroxyferrocen (**XIV**, obrázek 1.6), který sice není stálý na vzduchu, ale byly z něj připraveny některé komplexy s měkkými i tvrdými ionty kovů:  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Rh}^+$  a  $\text{Pd}^{2+}$ . Zajímavý je právě komplex palladnatý, ve kterém se ligand vyskytuje v alkoholátové formě s můstkujícími atomy kyslíku (**XIVa**).<sup>28</sup>

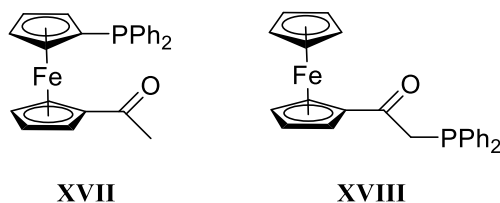


**Obrázek 1.6:** Vybrané hybridní P,O-ferrocenové ligandy a jejich komplexy.

Podobným ligandem, avšak na vzduchu mnohem stáejší, je 1-(difenylfosfino)-1'-methoxyferrocen (**XV**). Ten se v palladnatém komplexu **XVa** chová jako chelatující ligand.<sup>29</sup>

Poslední zde vyobrazený P,O-ligand je kyselina 1'-(difenylfosfino)ferrocen-1-karboxylová (zkráceně Hdpf, **XVI**).<sup>30</sup> Tato kyselina se koordinuje ve třech koordinačních módech. V komplexech s měkkými kovy jako jsou platina a palladium se chová jako jednoduchý P-donorový ligand,<sup>31</sup> zatímco v komplexu s tvrdými kovy jako titan jako čistě O-donorový ligand.<sup>32</sup> Příkladem komplexu, ve kterém se Hdpf váže jako P,O-ligand, je rhodný komplex **XVIa**, v němž se vedle sebe vyskytují deprotonizovaná i protonizovaná forma Hdpf.<sup>33</sup>

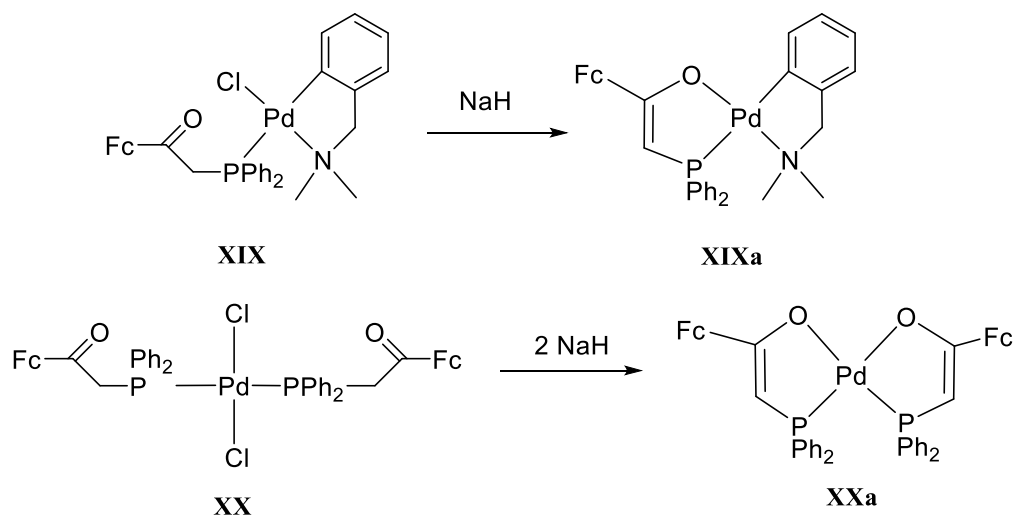
V literatuře<sup>34</sup> je popsána i příprava 1-(difenylfosfino)-1'-acetylferrocenu (**XVII**) tedy cílové látky této práce, vycházející z ferrocenofanu **V**. Reakce látky **V** s fenyllithiem za teploty  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  následovaná přidavkem acetylchloridu, přináší výtěžek 39 % krystalického produktu. Sloučenina **XVII** však byla připravena pouze jako výchozí látka pro syntézu 1,1-bis[1'-(difenylfosfino)ferrocenyl]ethenu a 1-[1'-(difenylfosfino)ferrocenyl]-1-fenylethenu. Nebyla tedy vůbec studována jako možný P,O-ligand. Takové pozornosti se však dostalo konstitučnímu izomeru této sloučeniny, [(difenylfosfino)methyl](ferrocenyl)ketonu (**XVIII**).<sup>35</sup>



**Obrázek 1.7:** Struktura dvou izomerních P,O-donorů: 1-(difenylfosfino)-1'-acetylferrocenu (**XVII**) a [(difenylfosfino)methyl](ferrocenyl)ketonu (**XVIII**).

Z látky **XVIII** bylo připraveno několik komplexů. Reakcí s měďnou solí byl kupříkladu získán komplex  $[\text{Cu}(\text{XVIII})_2]^+$  s trojúhelníkovým okolím kolem mědi, pevně navázanými fosfíny a rychle se vyměňujícími karbonylovými kyslíky. Dále byly připraveny komplexy  $[\text{AuCl}(\text{XVIII})]$  a *cis*- a *trans*- $[\text{PtCl}_2(\text{XVIII})_2]$  ve kterých se ferrocenový ligand váže pouze fosforovým atomem. Byla připravena řada obdobných palladnatých komplexů s P-monodentátním **XVIII**, například *trans*- $[\text{PdCl}_2(\text{XVIII})_2]$

(**XIX**) a  $[\text{PdCl}^{\text{NC}}(\text{XVIII})]$  (kde  $\text{L}^{\text{NC}}$  značí 2-((dimethylamino- $\kappa$ N)methyl}fenyl- $\kappa$ C<sup>1</sup>, **XX**). Pokud byla k těmto dvěma komplexům přidána silná báze (hydrid sodný), která jednak abstrahovala proton z methylenové spojky ligandu a taky chloridový anion navázaný na palladium, vznikly chelátové komplexy s enolizovaným ligandem **XIXa** a **XXa** (viz schéma 1.3).



**Schéma 1.3:** Palladnaté komplexy ve kterých se ligand **XVIII** koordinuje jako jednoduchý fosfin (**XIX** a **XX**), a jejich konverze na P,O-chelátové komplexy (**XIXa** a **XXa**).



## 1.1 Cíle práce

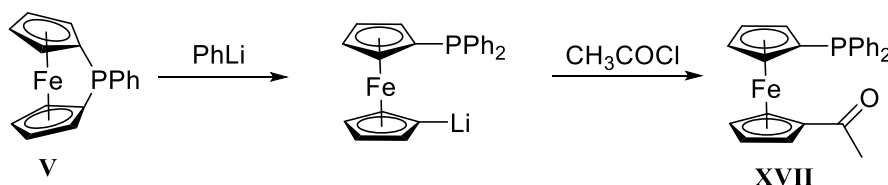
Cílem této bakalářské práce bylo připravit 1-(difenylfosfino)-1'-acetylferrocen několika alternativními cestami, které vychází z 1-(difenylfosfino)-1'-bromferrocenu, a porovnat tyto postupy přípravy s postupem popsáním v literatuře. Dalším cílem bylo využít takto připravenou látku jako hybridní ligand pro přípravu vybraných palladnatých komplexů, ve kterých by tento ligand byl koordinován jako čistý P-donor a také jako P,O-chelátový ligand.

Připravený ligand a jeho palladnaté komplexy byly charakterizovány pomocí běžných fyzikálně-chemických měření, jmenovitě nukleární magnetická rezonance, hmotnostní spektrometrie, elementární analýzy, a pokud to bylo možné, tak také difrakcí rentgenového záření na monokrystalu.

## 2 Výsledky a diskuze

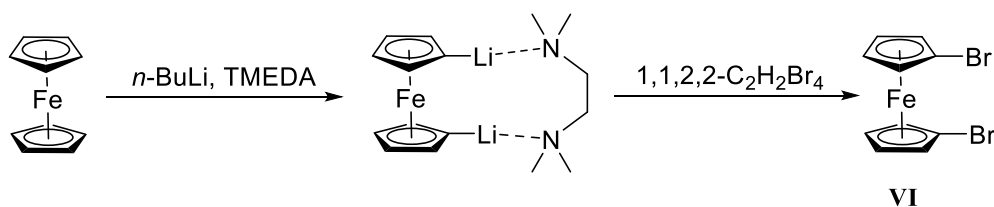
### 2.1 Příprava ligandu XVII

V literatuře<sup>34</sup> popsaná příprava ligandu XVII vychází z otevírání fosfa[1]ferrocenofanu V pomocí fenyllithia a následné reakce vzniklého 1-(difenylyfosfino)-1'-lithioferrocenu s acetylchloridem. Při ní vzniká žádaný acetylovaný fosfin XVII s výtěžkem 39 % na výchozí ferrocenofan (schéma 2.1).



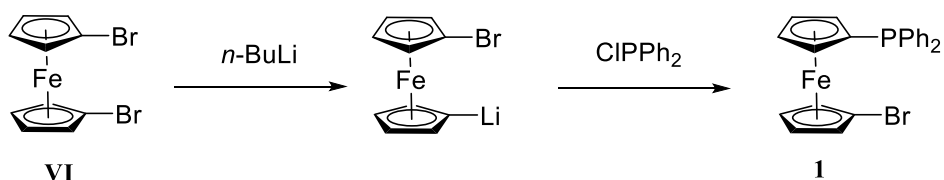
**Schéma 2.1:** V literatuře popsaná syntéza 1-(difenylyfosfino)-1'-(acetyl)ferrocenu (XVII).

Cílem této práce bylo využití 1-(difenylyfosfino)-1'-bromferrocenu jako výchozí látky pro přípravu sloučeniny XVII, tedy nalezení takové syntetické cesty, která nevyužívá reaktivního a hůře dostupného fosfa[1]ferrocenofanu. Fosfin XVII byl připraven tříkrokovou syntézou, která vychází z ferrocenu. Nejprve byl pomocí novějšího postupu popsáno v literatuře<sup>8</sup> připraven 1,1'-dibromferrocen (Schéma 2.2), izolace této látky využívá oxidativního čištění pro odstranění zbytků ferrocenu a bromferrocenu od produktu. Jak je popsáno v úvodu, využívá se při něm různých redoxních potenciálů derivátů ferrocenu. Při dodržení předepsaných koncentrací ferrocenových derivátů v hexanu a použitím nasyceného vodného roztoku chloridu železitého jako oxidačního činidla bylo docíleno velmi dobré čistoty 95 % po jediné krystalizaci a výtěžku 57 % krystalického 1,1'-dibromferrocenu (VI) s ohledem na vstupní ferrocen.



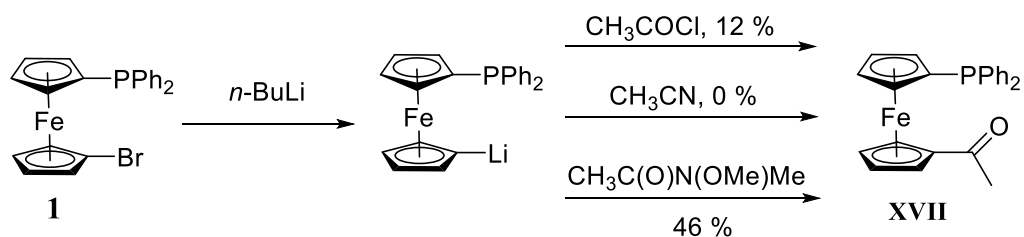
**Schéma 2.2:** Syntéza 1,1'-dibromferrocenu (VI).

V druhém kroku byl k roztoku 1,1'-dibromferrocenu (**VI**) přidán jeden molární ekvivalent *n*-butyllithia, čímž vznikl reaktivní meziprodukt 1-lithio-1'-bromferrocen. K němu bylo bez izolace přidáno 1,2 molárního ekvivalentu chloro(difenyl)fosfinu za vzniku 1-(difenylfosfino)-1'-bromferrocenu (**1**, schéma 2.3). Bylo tedy postupováno obdobně jako v literatuře<sup>36</sup> popsaným postupem. Avšak namísto 83% výtěžku byl produkt připraven pouze s výtěžkem 74 %.



**Schéma 2.3:** Příprava 1-(difenylfosfino)1'-bromferrocenu (**1**) jako výchozí látky při syntéze ligandu.

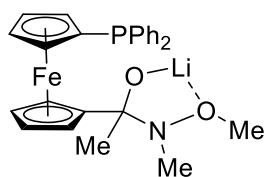
Prvním způsobem přípravy ligandu **XVII** byla syntéza analogická s literární předlohou (schéma 2.4). K roztoku 1-(difenylfosfino)-1'-bromferrocenu (**1**) bylo přidáno 1,1 molárního ekvivalentu *n*-butyllithia při teplotě asi  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  a po vytvoření 1-(difenylfosfino)-1'-lithioferrocenu (**2**) bylo k vzniklé směsi přidáno 1,3 molárních ekvivalentů acetylchloridu ve formě zředěného roztoku v tetrahydrofuranu. Následným zpracováním reakční směsi byl získán fosfin **XVII** s výtěžkem pouhých 12 %. Vedle hlavního produktu byl identifikován další, významně zastoupený vedlejší produkt, (difenylfosfino)ferrocen (40 %). Z toho vyplývá, že v průběhu reakce se velká část lithiovaného meziproduktu dostává do kontaktu s kyselým vodíkem, který se s lithiem vymění a zapříčiňuje vznik majoritního vedlejšího produktu. Při snaze o optimalizaci této reakce, byl lithiovaný meziprodukt přidán k 5 molárním ekvivalentům zředěného acetylchloridu, aby se zamezilo případné reakci výsledného produktu s lithiovaným meziproduktem za vzniku terciárního alkoholu resp. 1,1-bis[1'-(difenylfosfino)-ferrocenyl]ethenu (tato reakce je jednou z cílených příprav, která je popsána v literatuře).<sup>34</sup> Tato cesta však nepřinesla významné zvýšení výtěžku (13 %), ale jen složitější pracovní postup. Proto není uváděna v experimentální části.



**Schéma 2.4:** Syntetické cesty popisující reakci lithiovaného meziproductu se třemi činidly včetně výtěžku reakce.

Dalším pokusem o přípravu ligandu byla reakce lithiovaného meziproductu s acetonitrilem. I přes opakované pokusy reakce nepřinesla ani stopy produktu, pouze poskytla prakticky čistý (difenylfosfino)ferrocen. Přestože obdobná reakce dobře probíhá s jinými nitrily, acetonitril je zřejmě pro tuto reakci příliš kyselý.

Posledním pokusem o přípravu ligandu byla reakce lithiovaného derivátu ferrocenu s čerstvě předestilovaným *N*-methoxy-*N*-methylacetamidem (Weinrebův amid), v níž předpokládaný intermediát (viz obrázek 2.1) dále nereaguje s dalším ekvivalentem organolithného činidla. Acetylderivát totiž vzniká až hydrolyzou při ukončení reakce přidávkem vody. Reakce s tímto amidem poskytla žádaný fosfin s výtěžkem 55 %. I přes dobrý výtěžek se reakce potýká se stále silně zastoupeným vedlejším produktem (difenylfosfino)ferrocenem (42 %).



**Obrázek 2.1:** Stabilizovaný intermediát při lithiaci *N*-methoxy-*N*-methylacetamidu.

## 2.2 Příprava palladnatých komplexů

Nejprve byl jako prekurzor palladnatých komplexů použit dvojjaderný komplex s můstkujícími chloridovými ligandy a dvěma stabilizujícími C,N-chelatujícími ligandy,

komplex di- $\mu$ -chloro-bis{2-[(dimethylamino- $\kappa N$ )methyl]fenyl- $\kappa C^1$ }dipalladnatý, [PdCl(L<sup>NC</sup>)]<sub>2</sub>).

Komplex chloro-{[(2-dimethylamino- $\kappa N$ )methyl]fenyl- $\kappa C^1$ }-[1-(difenylfosfino- $\kappa P$ )-1'-(acetyl)ferrocen]palladnatý (**2**, schéma 2.5) byl připraven prostým smísením stechiometrického množství ligandu **XVII** a komplexního prekurzoru [PdCl(L<sup>NC</sup>)]<sub>2</sub> ve formě chloroformových roztoků. NMR spektra reakční směsi měřená po jedné hodině míchání ukázala kvantitativní vznik jediného produktu. Ve vzniklém komplexu je ligand **XVII** vázaný jako monodentátní fosfinový ligand. Pokusy o krystalizaci tohoto komplexu nebyly úspěšné, proto byl tento komplex izolován odpařením rozpouštědel ve vakuu a následně charakterizován v amorfní formě. Výtěžek této reakce byl kvantitativní. Podle elementární analýzy byl připraven solvát **2**·0,33 CHCl<sub>3</sub>.

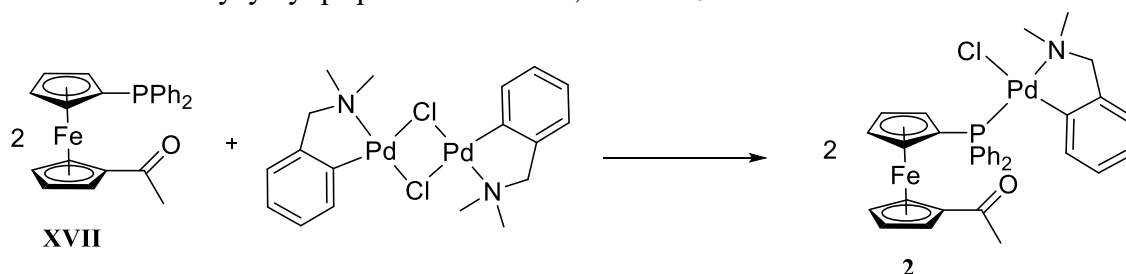
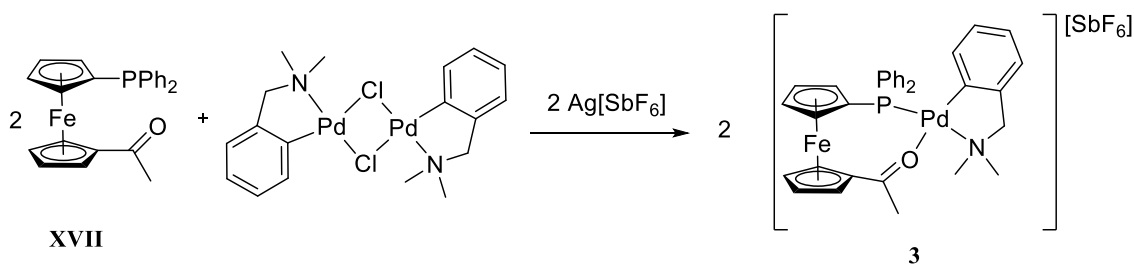


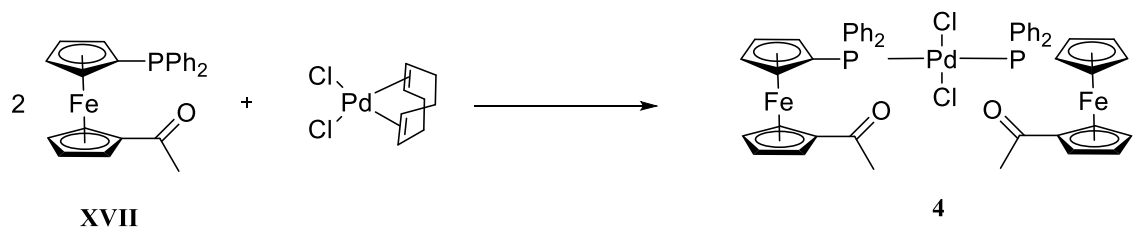
Schéma 2.5: Příprava komplexu [PdCl(**XVII**)L<sup>NC</sup>] (**2**).

Ligand **XVII** v komplexu **3** je již vázán jako P,O-chelatující hybridní ligand. Syntéza tohoto komplexu, hexafluoroantimoničnanu {[(2-dimethylamino- $\kappa N$ )methyl]fenyl- $\kappa C^1$ }-[1-(difenylfosfino- $\kappa P$ )-1'-(acetyl- $\kappa O$ )ferrocen]palladnatého (**3**), vychází z látky **2**, k níž byl v chloroformovém roztoku přisypán 1 molární ekvivalent hexafluoroantimoničnanu stříbrného (schéma 2.6). Stříbrná sůl abstrahuje chloridový anion z komplexu **2** a vyloučí se jako nerozpustný chlorid stříbrný. Tím je uvolněno místo pro karbonylový kyslík ligandu za vzniku kationtového komplexu s P,O-chelatujícím ligandem **XVII**. Suspenze chloridu stříbrného v chloroformovém roztoku komplexu **3** byla zfiltrována přes vrstvu Celitu na Teflonovém filtru. Filtrát byl odpařen, rozpuštěn v minimálním množství chloroformu, přenesen do krystalizační zkumavky a převrstven diethyletherem. Pomalou difúzí rozpouštědel byly vypěstovány krystaly, které byly vhodné pro rentgenostrukturní analýzu. Krystalizací byl získán solvát komplexu **3**·0,38 CHCl<sub>3</sub>, což bylo odvozeno z výsledků rentgenostrukturní analýzy, elementární analýzy a dále potvrzeno měřením NMR spekter.



**Schéma 2.6:** Příprava iontového komplexu  $[\text{Pd}(\text{XVII})\text{L}^{\text{NC}}][\text{SbF}_6]$  (**3**).

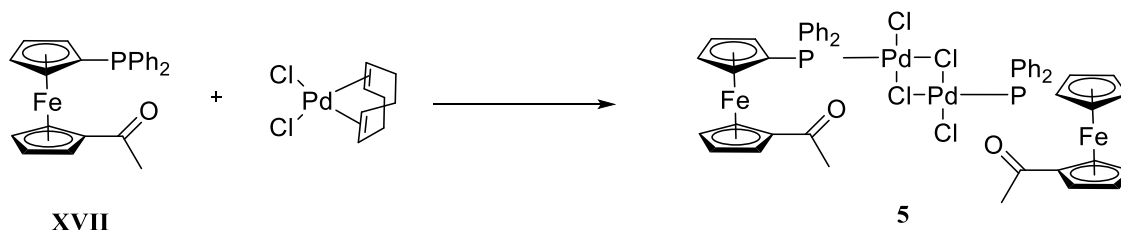
Další dva nově popsané komplexy byly připraveny z  $[\text{PdCl}_2(\text{COD})]$ , ve kterém je slabě vázán *cis*-chelatující 1,5-cyklooktadienový ligand. Komplex *trans*-dichloro-bis[1-(difenylfosfino- $\kappa P$ )-1'-(acetyl)ferrocen]palladnatý (**4**) byl získán smísením roztoku obsahující dva ekvivalenty ligandu **XVII** s roztokem obsahující jeden ekvivalent  $[\text{PdCl}_2(\text{COD})]$ . Po hodině míchání byl roztok odpařen. Červený odparek byl za horka rozpuštěn v minimálním množství chloroformu a poté k němu byl přidán vroucí ethylacetát. Vzniklý roztok byl přenesen do krystalizační zkumavky a byl ponechán volně chladnout v termosce s horkou vodou. Ze vzniklých krystalů bylo pomocí rentgenostrukturní analýzy zjištěno, že ligand je podle očekávání vázán pouze svými fosfinovými skupinami a má očekávanou *trans* konfiguraci (viz schéma 2.7).



**Schéma 2.7:** Příprava komplexu *trans*- $[\text{PdCl}_2(\text{XVII})_2]$  (**4**)

Poslední připravenou sloučeninou je komplex dichloro-di- $\mu$ -chloro-bis[1-(difenylfosfino- $\kappa P$ )-1'-(acetyl)ferrocen]dipalladnatý ( $[\text{PdCl}_2(\text{XVII})_2]_2$ , **5**, schéma 2.8). Byl připraven reakcí chloroformových roztoků obsahující ekvimolární množství palladnatého prekursoru ( $[\text{PdCl}_2(\text{COD})]$ ) a ligandu **XVII**. Po hodině míchání byla reakční směs odpařena a odparek byl následně rozpuštěn v minimálním množství chloroformu. Po převrstvení roztoku hexanem byly pomalou difúzí rozpouštědel připraveny krystaly látky **5** vhodné pro rentgenostrukturní analýzu. Právě touto analýzou byla potvrzena

struktura uvedená ve schématu 2.8, která ukazuje přednostní tvorbu chloridových můstků namísto možné O,P-chelátové koordinace ligandu **XVII**.



**Schéma 2.8:** Příprava dimerního komplexu s můstkovými chloridy  $[\text{PdCl}_2(\text{XVII})]_2$  (**5**)

### 2.3 Spektra NMR

Moderním a dnes již zavedeným postupem určování struktury a čistoty organických, organokovových a komplexních sloučenin je nukleární magnetická rezonance. Základním principem této metody je interakce vhodných izotopů sledovaných prvků s radiofrekvenčním zářením v magnetickém poli. U zde uváděných látek byla měřena spektra jader  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  a  $^{31}\text{P}$ . Pouze u látky **5** nebyla měřena NMR spektra  $^{13}\text{C}$  kvůli nízké rozpustnosti daného komplexu. Dále nebyla měřena ani  $^{31}\text{P}$  spektra u látky **VI**, protože tato látka neobsahuje atom fosforu. NMR spektra látek **VI** a **1** již byla popsána v literatuře,<sup>20,36</sup> proto zde nebudou dále diskutována.

V  $^1\text{H}$  NMR spektrech jsou pro ligand **XVII** a jeho komplexy typické tři oblasti signálů. V první oblasti mezi 2 až 3 ppm je pozorován singletový signál methylových vodíků s intenzitou odpovídající třem vodíkům náležící acetylové skupině a případně i dubletový signál methylových vodíků z  $\text{NMe}_2$  skupiny pomocného ligandu  $\text{L}^{\text{NC}}$ .

Druhá oblast je mezi 4 až 6 ppm, ve které jsou pozorovány typické signály pro ferrocen. V tomto případě se jedná o dva spinové systémy  $\text{AA}'\text{BB}'$  a  $\text{AA}'\text{BB}'\text{X}$  ( $\text{A}, \text{B} = ^1\text{H}$ ,  $\text{X} = ^{31}\text{P}$ ). První systém je ve spektru pozorován jako dva virtuální triplety (vt) o intenzitách příslušející celkem čtyřem vodíkům z cyklopentadienylu nesoucí acetylovou skupinu. Druhý systém přísluší cyklopentadienylu s navázaným fosforovým atomem, který má 100% zastoupení NMR aktivního izotopu  $^{31}\text{P}$ . V tomto případě je pozorován jeden virtuální kvartet (vq) s intenzitou odpovídající dvěma vodíkům navázaným na uhlících sousedících s kvartérním uhlíkem cyklopentadienylu. Zbývající dva

vodíky již nejsou štěpeny fosforem a přísluší jim signál virtuálního tripletu. Dále byl v této oblasti pozorován dubletový signál methylenové spojky L<sup>NC</sup> pomocného ligandu v komplexech **2** a **3**. Štěpení na dublet je způsobeno interakcí s fosforem přes čtyři vazby.

Ve třetí oblasti, mezi 6 a 8 ppm, se vyskytují signály fenylových vodíků. Je zde pozorován jednak široký nerozlišený multiplet odpovídající intenzitě deseti vodíků dvou fenylových jader navázaných na fosfor. Dále jsou zde pozorovány čtyři oddělené multiplety příslušející čtyřem vodíkům navázaných na fenylu (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) pomocného ligandu L<sup>NC</sup> v komplexech **2** a **3**.

Analogické posuny daných skupin jsou pozorovány i u <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR spekter, zde jsou však mnohem častěji pozorovány dublety způsobené interakcí s fosforem přes více vazeb. Díky této interakci lze přiřazovat přesně atomy uhlíku fenylu navázaného na fosforu podle postupně snižující se velikosti interakční konstanty v závislosti na vzdálenosti od fosforu. Nově se zde navíc objevuje pouze signál karbonylového uhlíku s nejvyšším posunem zhruba 200 ppm.

Chemický posun je v jednoduchém přiblížení určen elektronovým stíněním v okolí jádra, čím větší stínění tím menší posun a naopak. V případě měřených <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR spekter je dobře pozorovatelné snížení elektronové hustoty na atomu fosforu v důsledku koordinace na kov, resp. změnu chemického posun volného ligandu z -17,6 ppm na 14,8 až 32,4 ppm podle typu komplexu (viz tabulka 2.1)

**Tabulka 2.1:** Porovnání vybraných chemických posunů ligandu **XVII** s komplexy **2**, **3**, **4** a **5**.

Látka		<sup>1</sup> H (COMe)	<sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H} (COMe)	<sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H}
<b>XVII</b>		2,31	201,94	-17,6
[PdCl( <b>XVII</b> )L <sup>NC</sup> ]	<b>2</b>	2,33	201,76	32,4
[Pd( <b>XVII</b> )L <sup>NC</sup> ][SbF <sub>6</sub> ]	<b>3</b>	2,52	212,90	29,4
[PdCl <sub>2</sub> ( <b>XVII</b> ) <sub>2</sub> ]	<b>4</b>	2,32	201,76	14,8
[PdCl <sub>2</sub> ( <b>XVII</b> ) <sub>2</sub> ]	<b>5</b>	2,42	–	30,6

Zatímco velká změna chemických posunů <sup>31</sup>P mezi volným ligandem a komplexy je dána koordinací fosfinu, tak výrazně nižší chemický posun komplexu **4** oproti zbylým komplexům lze vysvětlit silným *trans* efektem fosfinů a tím vzájemné odpuzování fosfinů v *trans* polohách.



Zbylé dvě tabulované hodnoty chemických posunů z  $^1\text{H}$  a  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR spekter se týkají acetylové skupiny. Ukazují poměrně velkou změnu při koordinaci karbonylovým kyslíkem v komplexu **3** o 11 ppm v porovnání s komplexem **2**, ve kterém se karbonyl nekoordinuje. To ukazuje, podobně jako u fosfinu, snížení elektronové hustoty na karbonylu, což ovlivňuje i na karbonyl navázaný methylový substituent.

## 2.4 Infračervená spektroskopie

Dříve hojně používaná pro zjišťování struktur látek, infračervená spektroskopie, má i v dnešní době své místo mezi strukturně-analytickými metodami. Zejména svojí cenou a jednoduchostí si zachovává svoji popularitu. Principem metody je měření závislosti intenzity absorpce infračerveného záření na jeho vlnočtu (obvykle měřeno od 4000 do 400  $\text{cm}^{-1}$ ). Oblast od 4000 do 1400  $\text{cm}^{-1}$  se nazývá oblastí charakteristických skupin, a spadají do ní poměrně jednoduše identifikovatelné vibrace některých polárních vazeb O–H, C=O, N–H, C–H, C=C apod. V oblasti od 1400 do 400  $\text{cm}^{-1}$ , označované jako oblast otisku prstů, lze obvykle jen obtížně přiřadit všechny absorpční pásy, které odpovídají vibracím větších částí molekuly a jsou pro ni jedinečné.

U připraveného ligandu **XVII** a od něj připravených komplexů **2–5** je jedinou snadno identifikovatelnou vibrační vibrace karbonylové skupiny, jenž se vyskytuje jako úzký intenzivní pás v oblasti okolo 1650  $\text{cm}^{-1}$ . Hodnoty maxima tohoto pásu odpovídající jednotlivým látkám jsou zobrazeny v tabulce 2.2.

**Tabulka 2.2:** Maximum absorpčního pásu pro vibrace vazby C=O  
v látkách **XVII**, **2**, **3**, **4** a **5**.

Látka	<b>XVII</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>
$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$ (C=O)	1663	1671	1598	1671	1671

Vyšší vlnočty značí větší energii a tedy i silnější vazbu mezi uhlíkem a kyslíkem. Z tabulky je patrné, že nakoordinováním karbonylového kyslíku se zeslabila vazba mezi kyslíkem a uhlíkem, což koresponduje se snížením elektronového stínění na karbonylu a jeho blízkém okolí pozorované v NMR spektrech. Rozdíl absorpčních maxim mezi volným ligandem **XVII** a komplexy **2**, **4** a **5** ukazuje, že ve volném ligandu je slabší

dvojná vazba na karbonylu, což jde proti přesvědčení o celkovém snížení elektronové hustoty celého ligandu při koordinaci. Tento posun neočekávaným směrem je pravděpodobně způsoben změnou vodíkových vazeb směřující na kyslík.

## 2.5 Hmotnostní spektrometrie

Hmotnostní spektrometrie dnes patří k jedné z nejrychleji se rozvíjejících strukturně-analytických metod. Touto metodou lze v závislosti na použité ionizační metodě stanovit poměr hmotnosti a náboje ( $m/z$ ) buď dané nabitě molekuly, nebo jejího aduktu či fragmentu. U všech měřených látek byla použita tzv. „měkká“ ionizační metoda elektrosprejem a měřeno bylo v kladném módu (ESI+).

Ve spektru volného ligandu **XVII** byly pozorovány tři intenzivní píky, které odpovídají protonizovanému ligandu ( $[M + H]^+ = 413$ ), aduktu se sodným ( $[M + Na]^+ = 435$ ) a draselným kationtem ( $[M + K]^+ = 451$ ). Sodné a draselné kationty byly dodány z vnějšího prostředí a protony z rozpouštědla.

U komplexů **2** a **3** byl v obou případech pozorován pouze jediný signál s poměrem  $m/z$  652 odpovídající částici  $[Pd(\text{XVII})L^{NC}]^+$ . Z komplexu **2** tento ion vzniká ztrátou chloridového aniontu, zatímco v komplexu **3**, který je sám o sobě iontový, jde o pouhé oddělení hexafluoroantimoničnanového aniontu (disociaci).

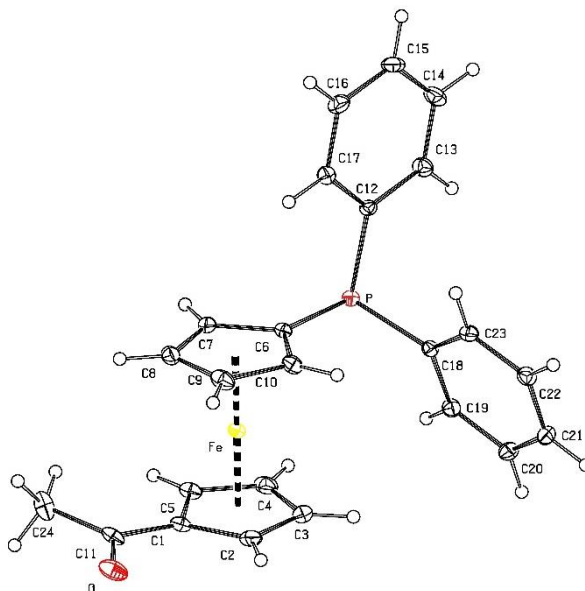
Strukturně podobné jsou si i komplexy **4** a **5** a v jejich spektrech byl pozorován i stejný signál odpovídající fragmentu  $[PdCl(\text{XVII})]^+$  při  $m/z$  553. Další fragmenty ve spektrech těchto látek již stejné nejsou. Ve spektru komplexu **4** byl dále identifikován intenzivní signál odpovídající fragmentu  $[Pd(\text{XVII})(\text{XVII} - FeC_5H_4COCH_3)]^+$  při  $m/z$  767, zatímco pro komplex **5** byl dále pozorován signál  $[5 + Na]^+$  při  $m/z$  1199 s nízkou intenzitou.

## 2.6 Rentgenostrukturní analýza

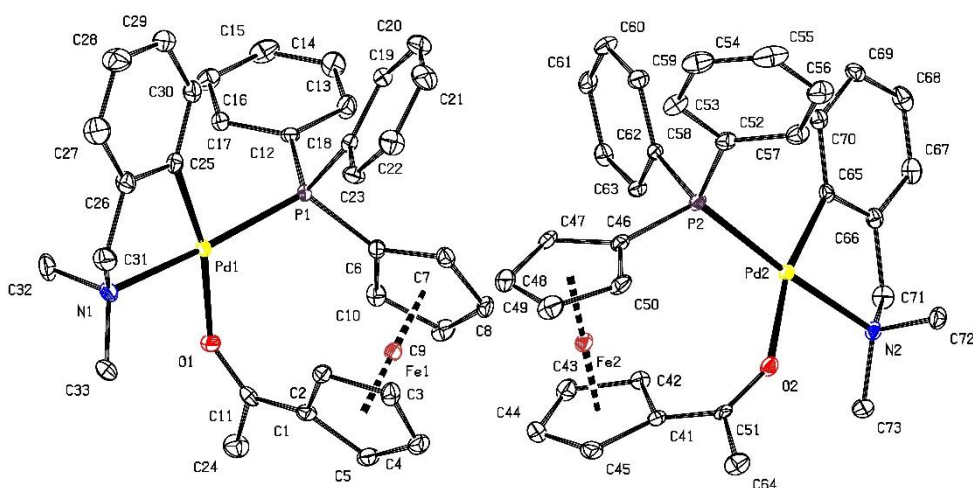
Rentgenostrukturní analýza je nejpřesnější metodou pro určení struktury látek v pevné fázi. Metodou měření difrakcí rentgenového záření na monokrystalu byla zjištěna struktura ligandu **XVII** a komplexů **3**, **4** a **5**. Komplex **2** nebyl připraven v krystalické formě, proto nemohl být takto analyzován. Bližší informace o přípravě monokrystalů,

průběhu měření, zpracování dat a upřesňování struktur jsou uvedeny v experimentální části této práce.

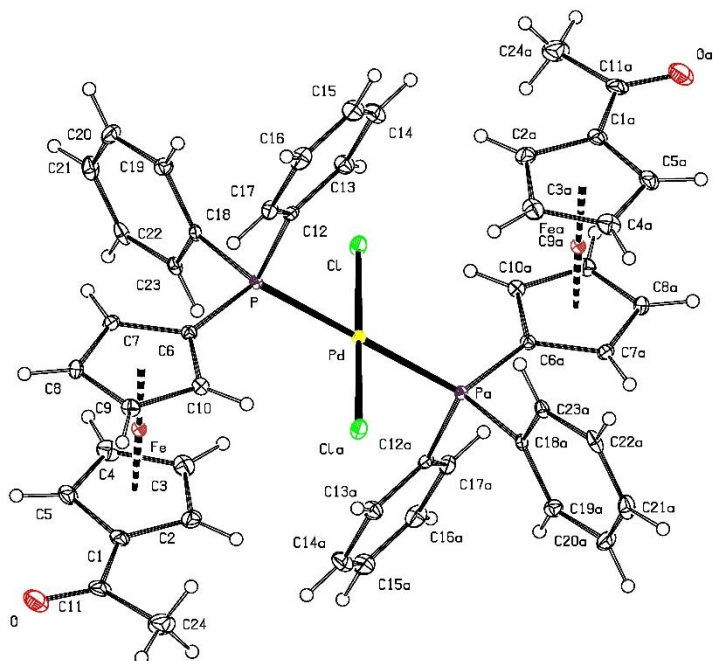
Volný ligand **XVII** (obrázek 2.2) vykrytalizoval v monoklinické krystalové soustavě, zatímco komplexy **3-5** (obrázky 2.3-2.5) vykrytalizovaly shodně v triklinické krystalové soustavě. Ve struktuře komplexu **3** byly nalezeny dvě strukturálně nezávislé jednotky.



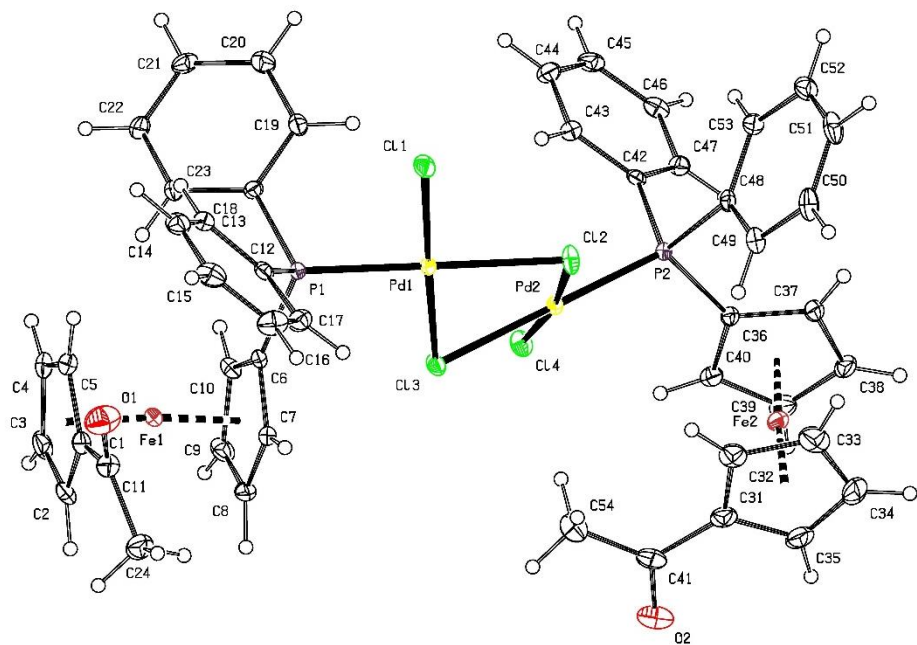
**Obrázek 2.2:** Struktura ligandu **XVII** s elipsoidy termálního pohybu na 30% hladině pravděpodobnosti.



**Obrázek 2.3:** Struktura komplexu **3·0,38 CHCl<sub>3</sub>** s oběma nezávislými strukturálními jednotkami a pro přehlednost vynechanými atomy vodíku a  $[\text{SbF}_6]^-$  anionty. Elipsoidy termálního pohybu jsou uvedeny na 30% hladině pravděpodobnosti.



**Obrázek 2.4:** Struktura komplexu **4** s elipsoidy termálního pohybu na hladině pravděpodobnosti 30 % ( $a = 1 - x, 2 - y, 1 - z$ ).



**Obrázek 2.5:** Struktura solvátu komplexu **5**·CHCl<sub>3</sub>, pro přehlednost byla ze struktury vynechána molekula chloroformu. Elipsoidy termálního pohybu jsou uvedeny na hladině pravděpodobnosti 30 %.

Vybrané vazebné úhly a vzdálenosti popisující geometrii fosfinového ligandu jsou uvedeny v tabulce 2.3. U všech struktur se pohybuje vzdálenost Fe–C v rozmezí 2,004(5)-2,073(4) Å s tím souvisí dihedrální úhel mezi cyklopentadienylovými rovinami, který se pohybuje od 1,37(9)° po 3,0(2)°. Od tohoto rozmezí poměrně významně odlišuje ligand 1 v komplexu **5**, v němž dihedrální úhel činí 7,0(2)°, což je překvapivé, vzhledem k tomu, že ligand je koordinovaný pouze monodentátně a netvoří významné vodíkové vazby s okolními molekulami.

**Tabulka 2.3:** Vybrané vazebné délky a úhly volného ligandu **XVII** a ligandu v komplexech **3**, **4** a **5**.

Parametr délka/úhel [Å, °]	<b>XVII</b>	[Pd( <b>XVII</b> )L <sup>NC</sup> ][SbF <sub>6</sub> ]		[PdCl <sub>2</sub> ( <b>XVII</b> ) <sub>2</sub> ]	[PdCl <sub>2</sub> ( <b>XVII</b> ) <sub>2</sub> ]	
		<b>3</b> <sup>a</sup>	<b>4</b>	<b>5</b> <sup>b</sup>	ligand 1	ligand 2
		molekula 1	molekula 2			
Fe-C	2,034(1)- 2,058(2)	2,006(5)- 2,068(4)	2,004(5)- 2,068(5)	2,031(2)- 2,061(2)	2,026(4)- 2,073(4)	2,041(3)- 2,064(4)
P-C6	1,809(1)	1,810(4)	1,803(4)	1,806(2)	1,793(3)	1,795(3)
P-C12	1,835(1)	1,819(4)	1,827(5)	1,824(2)	1,807(3)	1,807(3)
P-C18	1,835(1)	1,809(5)	1,820(5)	1,824(2)	1,817(3)	1,802(3)
C=O	1,220(2)	1,242(5)	1,240(5)	1,220(3)	1,222(6)	1,218(5)
Pd-P	–	2,269(1)	2,267(1)	2,3420(5)	2,2268(8)	2,2354(8)
∠ Cp1, Cp2	1,37(9)	2,6(3)	2,6(3)	1,5(1)	7,0(2)	3,0(2)
∠ Cp1, COCH <sub>3</sub>	10,1(2)	18,1(4)	18,9(4)	3,9(3)	16,1(5)	8,9(4)
∠ C1-C11-O	120,2(2)	122,6(4)	123,5(4)	121,0(2)	120,8(4)	120,0(4)
∠ O-C11-C24	120,8(2)	118,5(4)	118,3(4)	121,7(3)	121,1(4)	121,5(4)
∠ C24-C11-C1	119,0(1)	118,9(4)	118,2(4)	117,3(2)	118,1(3)	118,4(3)
τ <sup>c</sup>	–165,9(1)	60,4(3)	60,4(3)	–147,5(2)	–77,2(2)	79,1(3)

<sup>a</sup> Komplex **3** obsahuje v základní buňce dvě strukturně nezávislé molekuly,

<sup>b</sup> molekula komplexu **5** se skládá ze dvou ligandových jednotek, které nejsou stejné,

<sup>c</sup> τ je torzní úhel mezi C1-Cg1-Cg2-C6 (Cg1 a Cg2 jsou geometrické středy cyklopentadienyľů Cp1 a Cp2).

Torzní úhel τ mezi cyklopentadienylovými kruhy je ve všech strukturách prakticky náhodný a zdá se, že se řídí spíše intermolekulárními interakcemi v krystalu, než intramolekulárními interakcemi. Pouze v komplexu **3** je torzní úhel uzamčen P,O-chelatací v úhlu 60,4(3)° pro obě nezávislé strukturní jednotky, což je blízké synklinální zákrytové konformaci. Ve volném ligandu **XVII** je torzní úhel největší (tj. –165,9(1)°),

což odpovídá střídavé antiperiplanární konformaci. V komplexu **4** je tento úhel  $-147,5(2)^\circ$  a odpovídá zákrytové antiklinální konformaci, zatímco v komplexu **5** zaujímají oba ligandy zákrytovou synklinální konformaci s úhly  $\tau -77,2(2)^\circ$ , resp.  $79,1(3)^\circ$ .

Úhly v okolí karbonylového uhlíku jsou ve všech molekulách téměř pravidelné a blíží se hodnotě  $120^\circ$ , největší úhel je v komplexu **3**, ve kterém je karbonylový kyslík koordinován k palladiu a úhel C1-C11-O je  $123,5(4)^\circ$  resp.  $122,6(4)^\circ$  pro dva strukturně nezávislé komplexní kationty.

Dihedrální úhel mezi rovinami tvořenými Cp1 a acetylovou skupinou se oproti původnímu očekávání neblíží nule ani v případech, kdy se acetyl neúčastní koordinace. Bylo předpokládáno, že dvojná vazba karbonylu bude mít snahu se plně konjugovat s Cp1 kruhem. Nejvíce se tomuto předpokladu blíží komplex **4** s úhlem  $3,9(3)^\circ$ . Největší dihedrální úhel je podle předpokladu v komplexu **3** s úhly  $18,1(4)^\circ$  a  $18,9(4)^\circ$ , kde je ovšem pozice karbonylové skupiny ovlivněna koordinací.

Rentgenostrukturní analýza potvrzuje domněnky odvozené z infračervené a NMR spektroskopie o prodloužení vazby C=O v případě koordinovaného atomu kyslíku v komplexu **3**. V ostatních strukturách je délka vazby C=O  $1,22 \text{ \AA}$ , zatímco v komplexu **3** dochází k prodloužení této vazby na  $1,24 \text{ \AA}$ .

Dále se zde potvrzuje silný *trans* efekt fosfinu v komplexu **4**, který se projevuje prodloužením vazby P-Pd. V komplexech **3** a **5**, ve kterých nejsou vzájemně fosfiny v *trans* polohách je vazebná délka P-Pd  $2,23-2,27 \text{ \AA}$ , zatímco v komplexu **4** je tato vzdálenost prodloužena na  $2,34 \text{ \AA}$ .

V tabulce 2.4 jsou uvedeny vazebné úhly v okolí palladia komplexu **3**. Je zde patrný vliv dvou chelátových kruhů a tudíž relativně velké odchylky od teoretických  $90^\circ$ . „Bite angle“ ligandu **XVII** (úhel P-Pd-O) v komplexu **3** je  $98,18(9)^\circ$ , resp.  $99,95(7)^\circ$  a pomocného  $L^{NC}$  ligandu (úhel N-Pd-C) pak  $82,0(2)^\circ$ , resp.  $82,3(2)^\circ$ . Součet všech vnitřních úhlů je roven  $360,28^\circ$ , resp.  $360,15^\circ$ , což předznamenává planární uspořádání v okolí palladia.

**Tabulka 2.4:** Vazebné úhly okolí palladia v komplexu **3**.

Parametr	[Pd( <b>XVII</b> )L <sup>NC</sup> ][SbF <sub>6</sub> ]	
úhel	<b>3</b> <sup>a</sup>	
[°]	molekula 1	molekula 2
∠ P-Pd-O	98,18(8)	99,95(7)
∠ O-Pd-N	88,0(1)	86,6(1)
∠ N-Pd-C	82,0(2)	82,3(2)
∠ C-Pd-P	92,1(1)	91,3(1)
Σ vnitřních úhlů	360,28	360,15

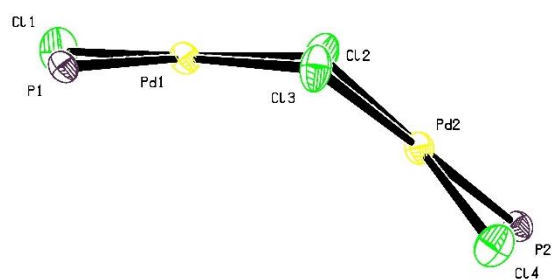
<sup>a</sup> Komplex **3** obsahuje v základní buňce dvě strukturně nezávislé molekuly.

Komplex **4** má střed symetrie umístěný v atomu palladia, v okolí palladia jsou tudíž jen dva různé meziligandové úhly, které navíc díky symetrii dávají dohromady 180°. Úhel mezi P-Pd-Cl je 88,31(2)° a úhel mezi P-Pd-Cl<sub>a</sub> je 91,69(2)°.

V tabulce 2.5 jsou uvedeny údaje o vnitřních úhlech v okolí obou atomů palladia z komplexu **5**. Z tabulky vyplývá že, ačkoli nejsou jednotlivé vnitřní úhly v okolí Pd1 a Pd2 stejné, tak jejich součet je stejný a velmi blízký součtu ve čtverci 360°. Zajímavé však je, že čtvercové roviny okolo Pd1 a Pd2 nejsou vzájemně rovnoběžné, ale svírají mezi sebou úhel 38,83(4)° (viz obrázek 2.6).

**Tabulka 2.5:** Vazebné úhly v okolí obou atomů palladia v komplexu **5** a dihedralní úhel mezi čtverci obou palladií.

Úhel	[PdCl <sub>2</sub> ( <b>XVII</b> )] <sub>2</sub> ( <b>5</b> )	
[°]	Pd1	Pd2
∠ P-Pd-Cl1(Cl4)	88,17(3)	88,57(3)
∠ P-Pd-Cl3(Cl2)	93,49(3)	96,93(3)
∠ Cl1(Cl4)-Pd-Cl2(Cl3)	93,23(3)	89,13(3)
∠ Cl2-Pd-Cl3	85,08(3)	85,34(3)
Σ vnitřních úhlů	359,97	359,97
∠ Pd1-Cl2-Pd2	87,35(3)	
∠ Pd1-Cl3-Pd2	88,51(3)	
∠ Pd1-Cl2-Cl3, Pd2-Cl2-Cl3	38,83(4)	



**Obrázek 2.6:** Vyobrazení čtvercových okolí palladií v komplexu **5**. Pro zjednodušení jsou zobrazeny pouze donorové atomy, elipsoidy termálního pohybu jsou uvedeny na hladině pravděpodobnosti 50 %.



### 3 Závěr

Přímou lithiací ferrocenu pomocí *n*-butyllithia v prostředí *N,N,N',N'*-tetramethylethyldiamminu a následnou bromací 1,1,2,2-tetrabromethanem byl připraven 1,1'-dibromferrocen (**VI**) postupem popsáným v literatuře. Monolithiací 1,1'-dibromferrocenu a následným přidavkem chloro(difenyl)fosfinu byl připraven 1-(difenylfosfino)-1'-bromferrocen (**1**) jako výchozí látka pro přípravu 1-(difenylfosfino)-1'-acetylferrocenu (**XVII**). Lithiací látky **1** vznikl 1-(difenylfosfino)-1'-lithioferrocen, který následnou reakcí s acetylchloridem poskytl produkt **XVII** s výtěžkem 12 %. Obdobně byl k in situ generovanému 1-(difenylfosfino)-1'-lithioferrocenu přidán *N*-methoxy-*N*-methylacetamid za vzniku kýženého produktu **XVII** s výtěžkem vyšším než je popsáno v literatuře,<sup>34</sup> tedy 55 % namísto 39 %.

Z takto připraveného ligandu **XVII**, byly připraveny komplexy, ve kterém se tento donor váže monodentátně jako jednoduchý fosfin: [PdCl(**XVII**)L<sup>NC</sup>] (**2**), [PdCl<sub>2</sub>(**XVII**)<sub>2</sub>] (**4**), [PdCl<sub>2</sub>(**XVII**)<sub>2</sub>] (**5**), a dále komplex obsahující **XVII** jako P,O-chelatující ligand [Pd(**XVII**)L<sup>NC</sup>][SbF<sub>6</sub>] (**3**).

Čistota látek **VI** a **1** byla ověřena pomocí NMR spektroskopie a porovnáním dat s literaturou. Připravený ligand **XVII** a nově připravené komplexy **2-5** byly plně charakterizovány pomocí NMR a infračervených spekter, dále pomocí hmotnostní spektrometrie a elementární analýzy. Z látek **XVII**, **3**, **4** a **5** byly připraveny monokrystaly vhodné pro rentgenostrukturní analýzu, pomocí které byla stanovena struktura těchto sloučenin v pevné fázi.

## 4 Experimentální část

### 4.1 Obecná část

#### Použité chemikálie

Při syntéze byla používána rozpouštědla společnosti Lachner (diethylether, dichlormethan, ethylacetát, hexan, chloroform, methanol, pentan) a nebyla dále čištěna. Pro práci v inertním prostředí byla použita suchá rozpouštědla ze sušícího systému PureSolv MD5 (Innovative Technology), kde jsou rozpouštědla v kvalitě pro HPLC dodatečně sušena aktivovanou aluminou (diethylether, tetrahydrofuran). Chemikálie od společnosti Alfa-Aesar [chloro(difenyl)fosfin, ferrocen a 1,1,2,2-tetrabromethan] nebyly dále upravovány, acetylchlorid byl v inertní atmosféře predestilován a *N,N,N',N'*-tetramethylethylendiamin (TMEDA) byl destilován v inertní atmosféře navíc od kovového sodíku. Ostatní použité chemikálie byly produkty společnosti Sigma-Aldrich a nebyly před použitím dále upravovány, kromě *N*-methoxy-*N*-methylacetamidu, který byl vakuově predestilován v inertní atmosféře argonu (4 torr, 70 °C olejová lázeň).

#### Popis analytických metod

NMR spektra všech připravených látek byly měřeny na přístroji Varian UNITY Inova 400 při rezonanční frekvenci pro jádra  $^1\text{H}$ : 399,95 Hz,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ : 100,58 Hz a  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ : 161,90 Hz. Látky byly měřeny v  $\text{CDCl}_3$  s přídatkem 0,2 % tetramethylsilanu jako interního standardu pro  $^1\text{H}$  a  $^{13}\text{C}$  spektra při teplotě 25 °C. Při měření  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  spekter byl pro referencování použit externí standard 85% kyselina fosforečná.

Hmotnostní spektra s ionizací elektrosprejem byly naměřeny na přístroji Bruker Esquire 3000. Látky byly rozpuštěny v methanolu v kvalitě pro HPLC.

Infračervená spektra byla pořízena na spektrometru FT Nicolet Magna 760 v rozsahu vlnočtů 400 až 4000  $\text{cm}^{-1}$ . Vzorky byly měřeny na průchod jako nujolová suspenze v tenké vrstvě mezi destičkami z bromidu draselného.

Elementární analýza byla stanovena na automatickém analyzátoru Perkin-Elmer 2400 Series II. Vzorky byly před analýzou sušeny ve vakuu, pro odstranění zbytků rozpouštědel a vlhkosti.

Rentgenostrukturní analýza byla provedena na difraktometru Nonius Kappa CCD s detektorem Bruker APEX-II při teplotě 150(2) K. Bylo použito záření  $\text{MoK}\alpha$

monochromatizované grafitovým monochromátorem o vlnové délce  $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ . Naměřená data byla analyzována balíčkem programů, jenž jsou součástí software difraktometru Bruker Apex a Bruker SAINT. Struktury byly vyřešeny přímými metodami pomocí programu SHELXS-97<sup>37</sup> a upřesněny metodou nejmenších čtverců do konvergence výpočtů programem SHELXL-97<sup>37</sup>. Geometrické parametry a obrázky jednotlivých struktur byly získány pomocí programu Platon.<sup>38</sup>

**Tabulka 4.1:** Krystalografická data pro struktury látek **XVII, 3, 4 a 5.**

Sloučenina	<b>XVII</b>	<b>3</b> · 0,38 CHCl <sub>3</sub>	<b>4</b>	<b>5</b> · CHCl <sub>3</sub>
Vzorec	C <sub>24</sub> H <sub>21</sub> FeOP	C <sub>33</sub> H <sub>33</sub> FeOPP, SbF <sub>6</sub> , 0,38 (CHCl <sub>3</sub> )	C <sub>48</sub> H <sub>42</sub> Cl <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>2</sub> P <sub>2</sub> Pd	C <sub>48</sub> H <sub>42</sub> Cl <sub>4</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>2</sub> P <sub>2</sub> Pd <sub>2</sub> ,CHCl <sub>3</sub>
<i>M</i> [g/mol]	412,23	933,34	1001,76	1299,43
Krystalová soustava	monoklinická	triklinická	triklinická	triklinická
Prostorová grupa	<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]	8,2802(3)	10,5038(3)	9,0970(3)	9,3431(3)
<i>b</i> [Å]	16,2564(6)	16,8039(6)	11,4967(4)	13,4139(4)
<i>c</i> [Å]	14,4338(5)	22,1244(6)	11,5044(4)	20,0647(6)
$\alpha$ [°]		68,413(1)	69,772(1)	73,558(1)
$\beta$ [°]	95,388(1)	79,319(1)	68,278(1)	88,564(1)
$\gamma$ [°]		71,824(1)	84,575(1)	88,494(1)
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	1934,3(1)	3439,3(2)	1048,05(6)	2410,6(1)
Rozměry krystalu [mm <sup>3</sup> ]	0,23×0,30×0,43	0,04×0,17×0,36	0,08×0,27×0,32	0,21×0,31×0,37
<i>Z</i>	4	4	1	2
$\rho_{\text{calc}}$ [g/cm <sup>3</sup> ]	1,416	1,716	1,587	1,789
<i>F</i> (000)	856	1752	508	1292
Celkový počet difrakcí	15957	37509	12712	25841
<i>R</i> <sub>int</sub> [%] <sup>a</sup>	1,97	4,21	2,58	2,14
Počet nezávislých difrakcí	4437	13478	4795	11049
Počet pozorovaných difrakcí <sup>b</sup>	3983	10134	4039	9699
<i>R</i> (pozorované difrakce) [%] <sup>c</sup>	2,62	4,24	2,65	3,49
<i>R</i> (všechny difrakce) [%] <sup>c</sup>	3,05	6,40	3,59	4,14
<i>wR</i> (všechny difrakce) [%] <sup>d</sup>	6,70	6,85	5,43	8,78
$\Delta\rho$ [e Å <sup>-3</sup> ]	0,40; -0,24	1,47; -1,11	0,42; -0,36	2,82; -1,56

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

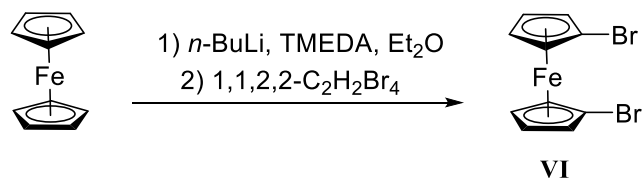
$$^b I_o \geq 2\sigma(I_o)$$

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

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

## 4.2 Syntetická část

### Příprava 1,1'-dibromferrocenu (VI)

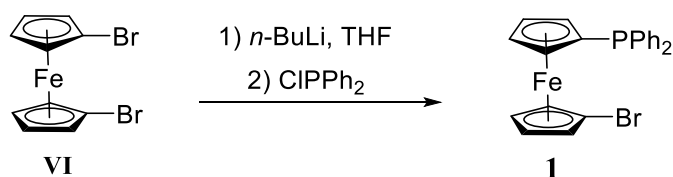


Do suché dvojhrdlé baňky bylo naváženo 37,26 g (200 mmol) ferrocenu a bylo přidáno míchadlo. Baňka byla jedním hrdlem připojena ke zdroji argonu a druhé hrdlo bylo opatřeno septem. Atmosféra uvnitř baňky byla několikrát vyměněna za argonovou. Ferrocen byl rozpuštěn ve směsi 370 ml suchého diethyletheru a 68 ml (450 mmol) TMEDA. K roztoku bylo postupně přikapáno 180 ml (450 mmol) 2,5 M roztoku *n*-butyllithia v hexanu tak, aby se roztok nepřivedl k varu. Směs byla ponechána míchat do druhého dne při laboratorní teplotě. Do druhého dne se z roztoku vyloučila červená sraženina solvovaného 1,1'-dilithioferrocenu. Směs byla vychlazena v lázni se směsí suchého ledu a ethanolu na teplotu přibližně  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  a k takto vychlazené směsi bylo po kapkách přidáváno po dobu asi 1 hodiny 60 ml (500 mmol) 1,1,2,2-tetrabromethanu. Směs byla chlazená ještě další hodinu, přičemž došlo k jejímu zhnědnutí. Po odstavení chladicí lázně byla směs ponechána míchat za laboratorní teploty do dalšího dne. Poté bylo vypnuto míchání a po usazení sraženiny byl roztok odlit do dělicí nálevky. Sraženina byla promyta  $4 \times 70$  ml diethyletheru, který byl také přidán do dělicí nálevky. Roztok v dělicí nálevce byl nejprve extrahován 200 ml deionizované vody,  $2 \times 100$  ml 3 M vodného roztoku kyseliny chlorovodíkové a  $2 \times 100$  ml nasyceného vodného roztoku chloridu sodného. Organická fáze byla odpuštěna do Erlenmayerovy baňky, kam byl přisypán bezvodý síran hořečnatý jako sušidlo. Po 45 minutách byla suspenze zfiltrována a filtrát byl zahuštěn na vakuové odparce na hnědý olej. Odparek byl rozpuštěn v 350 ml hexanu a byl nanesen na 10 cm sloupec Celitu v hexanu pro zfiltrování případných nečistot (na povrchu černý pás). Eluát byl převeden do dělicí nálevky (celkem 450 ml roztoku) a bylo k němu přidáno 250 ml nasyceného vodného roztoku chloridu železitého a 200 ml 3 M vodného roztoku kyseliny chlorovodíkové. Emulze byla řádně promíchána

za vzniku zelené gelovité sraženiny na vrchu vodné fáze. Vrchní organická fáze byla odlita a ke zbylé vodné fázi bylo přidáno 200 ml hexanu a tolik 1 M vodného roztoku kyseliny chlorovodíkové, aby se sraženina rozpustila (asi 600 ml). Organická fáze byla znovu odlita a spojena s první organickou fází. Vodná fáze byla extrahována ještě 200 a 50 ml hexanu a všechny organické fáze byly spojeny, přelity do Erlenmayerovy baňky a opět sušeny nad bezvodým síranem hořečnatým. U všech organických extraktů byla nejprve kontrolována čistota pomocí NMR před spojením s ostatními organickými frakcemi. Po 30 minutách sušení byla suspenze zfiltrována a filtrát byl na vakuové odparce zahuštěn. Vzniklý koncentrát byl nanesen na chromatografickou kolonu silikagelu v hexanu a dále byl hexanem eluován. Jediná hnědá frakce byla jímána do baňky a odpařena na vakuové odparce do formy hnědého oleje (na koloně zůstal černý zbytek). Odparek byl rozpuštěn v 200 ml methanolu, roztok byl přiveden k varu, bylo přidáno malé množství aktivního uhlí a roztok byl za horka zfiltrován. Filtrát byl ponechán pomalu chladnout na teplotu 4 °C. Vznikla přitom hnědooranžová krystalická látka, která byla odsáta na fritě, promyta vychlazeným methanolem a sušena ve vakuovém exsikátoru. Bylo získáno 39,09 g 1,1'-dibromferrocenu, což odpovídá výtěžku 57 % na ferrocen.

Analytická data:  $^1\text{H}$  NMR (399,95 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  4,16 (vt,  $J' = 2,0$  Hz, 4 H, fc), 4,42 (vt,  $J' = 2,0$  Hz, 4 H, fc).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (100,58 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  69,93 (s, CH fc), 72,67 (s, CH fc), 78,26 (s, C-Br fc). Údaje se shodují s literaturou.<sup>8</sup>

#### Příprava 1-(difenylfosfino)-1'-bromferrocenu (**1**)

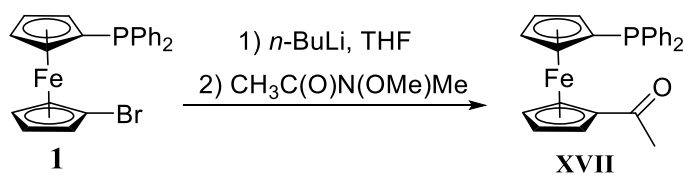


Do dvouhrdlé vysušené baňky bylo vpraveno 10,0 g (29,1 mmol) 1,1'-dibromferrocenu (**VI**) a vloženo míchadlo. Baňka byla připojena ke zdroji argonu a opatřena septem. Atmosféra v baňce byla několikrát vyměněna za argonovou. Následně byl 1,1'-dibromferrocen rozpuštěn ve 100 ml suchého tetrahydrofuranu a vzniklý roztok byl vychlazen ve směsi suchého ledu a ethanolu na teplotu asi  $-78$  °C. K takto vychlazenému

roztoku bylo injekční stříkačkou po kapkách přidáno 11,6 ml (29,1 mmol) 2,5 M *n*-butyllithia v hexanu. Během 30 minutového chlazení a míchání se z hnědého roztoku vyloučila oranžová sraženina. K této suspenzi bylo přikapáno 6,3 ml (35 mmol) chloro(difenyl)fosfinu, přičemž došlo k rozpuštění sraženiny a vzniku hnědého roztoku. Chlazení bylo ponecháno ještě 15 minut a poté byl roztok míchán už jen za laboratorní teploty dalších 90 minut. Reakce byla ukončena přidávkem 50 ml nasyceného vodného roztoku hydrogenuhličitanu sodného, přičemž roztok byl ponechán míchat dalších 15 minut. Směs byla převedena do dělicí nálevky a vodná fáze byla oddělena. Organická fáze byla extrahována 2 × 100 ml nasyceného vodného roztoku chloridu sodného. Organická fáze byla odlita a spojené vodné fáze byly extrahovány 50 ml diethyletheru za vzniku žlutohnědé organické fáze. Organické fáze byly spojeny a sušeny nad bezvodým síranem hořečnatým. Po 30 minutách byla suspenze zfiltrována a filtrát odpařen na vakuové odparce. Odparek byl rozpuštěn v minimálním množství dichlormethanu, byl přidán silikagel a suspenze byla opět odpařena na vakuové odparce, čímž došlo k preadsorbování surového produktu. Ten byl nanesen na chromatografickou kolonu silikagelu připravenou ve směsi diethylether/hexan (1/9, v/v) postupně byla polarita mobilní fáze zvyšována až nakonec byl produkt eluován směsí diethylether/hexan (1/1, v/v). Byl jímán oranžový pás, který byl odpařen na vakuové odparce. Odparek byl rozpuštěn v 200 ml vroucího diethyletheru, bylo přidáno aktivní uhlí a směs byla za horka zfiltrována. K filtrátu bylo přidáno 300 ml vroucího hexanu a roztok byl ponechán velmi pomalu chladnout na teplotu  $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Vzniklý velký hnědý krystal byl dekantován, opláchnut vychlazeným pentanem a sušen ve vakuovém exsikátoru. Takto bylo připraveno 9,60 g 1-(difenylfosfino)-1'-bromferrocenu (**1**), což odpovídá výtěžku 74 % na vložený 1,1'-dibromferrocen (**VI**).

Analytická data:  $^1\text{H}$  NMR (399,95 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  3,98 (vt,  $J' = 1,9$  Hz, 2 H, fc), 4,15 (vq,  $J' = 1,9$  Hz, 2 H, fc), 4,31 (vt,  $J' = 1,9$  Hz, 2 H, fc), 4,41 (vt,  $J' = 1,9$  Hz, 2 H, fc), 7,30 – 7,39 (m, 10 H,  $\text{PPh}_2$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (100,58 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  68,58 (s, CH fc), 71,12 (s, CH fc), 74,22 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 4$  Hz, CH fc), 75,05 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 15$  Hz, CH fc), 77,72 (s, C–Br fc), 128,20 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 7$  Hz,  $\text{PPh}_2$  CH<sup>meta</sup>), 128,61 ( $\text{PPh}_2$  CH<sup>para</sup>), 133,47 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 20$  Hz,  $\text{PPh}_2$  CH<sup>ortho</sup>), 138,66 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 9$  Hz,  $\text{PPh}_2$  C<sup>ipso</sup>). Signál C–P fc byl pravděpodobně překryt signálem rozpouštědla.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (161,90 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$   $-17,1$  (s). Údaje se shodují s literaturou.<sup>36</sup>

Příprava 1-(difenylofosfino)-1'-acetylferrocenu (**XVII**) z *N*-methoxy-*N*-methylacetamidu



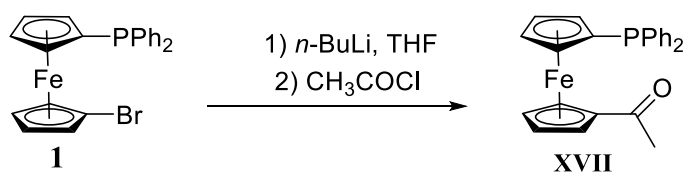
V suché dvouhrdlé baňce bylo rozpuštěno 0,90 g (2,0 mmol) 1-(difenylofosfino)-1'-bromferrocenu (**1**) v 25 ml suchého tetrahydrofuranu pod inertní atmosférou argonu. Roztok byl vychlazen směsí suchého ledu a ethanolu na teplotu  $-78^{\circ}\text{C}$ . Poté byl k roztoku přikapán 1,0 ml (2,5 mmol, 1,25 ekv.) 2,5 M *n*-butyllithia a vzniklá směs byla chlazená a míchána dalších 30 minut za vzniku červenooranžového roztoku. Následně bylo za stálého chlazení přikapáno 0,43 ml (4,0 mmol, 2,0 ekv.) *N*-methoxy-*N*-methylacetamidu zředěného v 5 ml suchého tetrahydrofuranu, čímž došlo ke zežloutnutí reakční směsi. Po 30 minutovém chlazení byla reakční směs ponechána míchat další 2 hodiny při laboratorní teplotě, přičemž došlo ke změně barvy na červenooranžovou. Reakce byla za chlazení ledovou tříští ukončena přidávkem nasyceného vodného roztoku chloridu amonného (5 ml) a naředěna 20 ml diethyletheru. V dělicí nálevce byla směs naředěna 20 ml vodného roztoku chloridu sodného a oddělená organická fáze byla sušena nad bezvodým síranem hořečnatým. Sušidlo bylo zfiltrováno a filtrát zahuštěn na červený olej. Ten byl rozpuštěn ve směsi hexan/ethylacetát (3/1, v/v) a nanesen na sloupec silikagelu. Sloupec byl eluován stejnou soustavou rozpouštědel. První žlutý pás byl jímán do baňky a odpařen, poskytujíc (difenylofosfino)ferrocen (0,31 g, 42 %). Druhý oranžový pás poskytl po odpaření žádaný produkt **XVII** ve formě pevné oranžové mikrokrystalické látky o hmotnosti 0,45 g (55 %).

Analytická data:  $^1\text{H}$  NMR (399,95 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  2,31 (s, 3H, COMe), 4,12 (vt,  $J' = 1,8$  Hz, 2 H, fc), 4,37 (vt,  $J' = 2,0$  Hz, 2 H, fc), 4,40 (vt,  $J' = 1,8$  Hz, 2 H, fc), 4,67 (vt,  $J' = 2,0$  Hz, 2 H, fc), 7,31 – 7,38 (m, 10 H,  $\text{PPh}_2$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (100,58 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  27,5 (d,  $J_{\text{PC}} = 1$  Hz, Me), 70,54 (s, CH of fc), 72,96 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 4$  Hz, CH of fc), 73,64 (d,  $J_{\text{PC}} = 1$  Hz, CH of fc), 74,18 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 14$  Hz, CH fc), 78,23 (d,  $J_{\text{PC}} = 9$  Hz, C–P fc), 79,79 (C-COMe fc), 128,28 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 7$  Hz,  $\text{PPh}_2$  CH<sup>meta</sup>), 128,75 ( $\text{PPh}_2$  CH<sup>para</sup>), 133,44 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 20$  Hz,  $\text{PPh}_2$  CH<sup>ortho</sup>), 138,33 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 10$  Hz,  $\text{PPh}_2$  C<sup>ipso</sup>), 201,94 (COMe).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (161,90 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$   $-17,6$  (s). Údaje se shodují



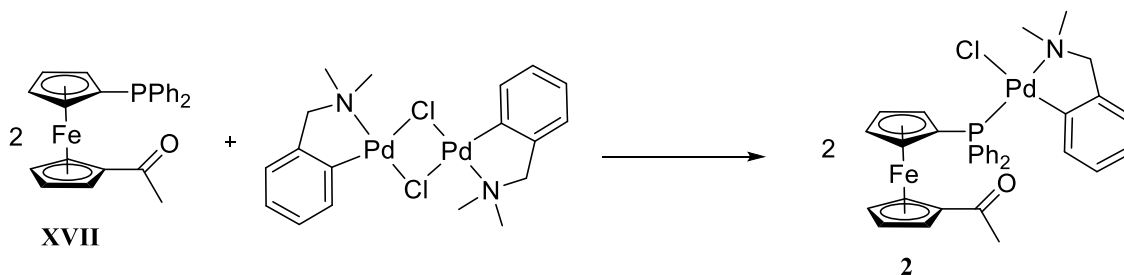
s literaturou.<sup>34</sup> IR (nujol):  $\delta/\text{cm}^{-1}$  3307 w, 3102 w, 3052 w, 3024 w, 1663 s, 1584 w, 1568 w, 1277 s, 1196 m, 1167 m, 1109 m, 1092 m, 1067 w, 1027 m, 968 w, 888 m, 850 m, 837 m, 826 m, 755 m, 748 s, 703 s, 635 w, 613 w, 598 w, 588 w, 534 w, 514 m, 493 m, 469 m, 450 m, 424 m. ESI+ MS:  $m/z$  413 ( $[\text{M} + \text{H}]^+$ ), 435 ( $[\text{M} + \text{Na}]^+$ ), 451 ( $[\text{M} + \text{K}]^+$ ). Elementární analýza vypočítaná pro  $\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{FeOP}$  (MW: 412,24): C 69,92 %, H 5,13 %. Stanoveno analýzou: C 69,99 %, H 5,16 %.

Příprava 1-(difenylofosfino)-1'-acetylferrocenu (**XVII**) z acetylchloridu



V dvouhrdlé suché baňce bylo rozpuštěno 0,449 g (1,0 mmol) 1-(difenylofosfino)-1'-bromferrocenu (**1**) v 15 ml suchého tetrahydrofuranu pod inertní atmosférou argonu. Vzniklý roztok byl vychlazen směsí suchého ledu a ethanolu na teplotu  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Potom bylo k roztoku přikapáno 0,44 ml (1,1 mmol, 1,1 ekv.) 2,5 M *n*-butyllithia a vzniklá směs byla chlazená 15 minut za vzniku hnědooranžového roztoku. Poté byl za stálého chlazení přikapán predestilovaný acetylchlorid (0,09 ml, 1,3 mmol) zředěný 3 ml suchého tetrahydrofuranu a po 15 minutovém chlazení, byla reakční směs ponechána míchat dalších 30 minut při laboratorní teplotě. Její barva postupně přešla z hnědooranžové na červenooranžovou. Reakce byla ukončena přidávkem 5 ml nasyceného roztoku hydrogenuhličitanu sodného. Vodná fáze byla oddělena a promyta  $3 \times 15$  ml diethyletheru. Spojené organické fáze byly promyty nasyceným vodným roztokem chloridu sodného a sušeny nad bezvodým síranem hořečnatým. Sušidlo bylo odfiltrováno a filtrát byl odpařena na vakuové odparce na olej, který byl rozpuštěn v 15 ml směsi hexan/ethylacetát (3/1). Roztok byl chromatografován na sloupci silikagelu se stejnou mobilní fází. První žlutý pás obsahoval zejména (difenylofosfino)ferrocen (144 mg, 40 %). Druhý oranžový pás po odpaření poskytl žádaný acetylderivát **XVII** jako oranžovou mikrokryalickou látku (50 mg, 12 %).

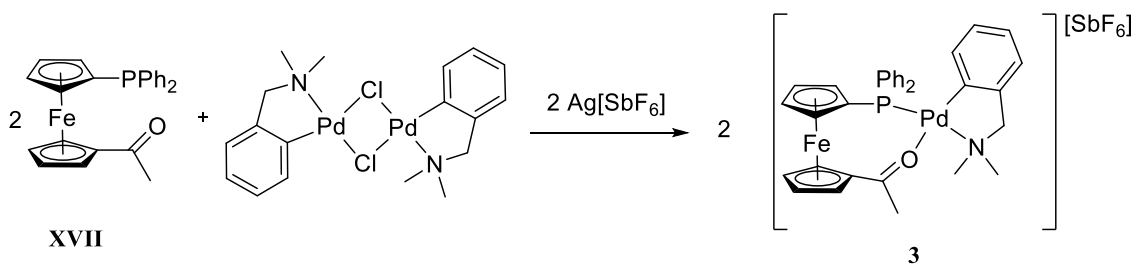
Příprava chloro-[[2-(dimethylamino- $\kappa N$ )methyl]fenyl- $\kappa C^1$ ]-[1-(difenylfosfino- $\kappa P$ )-1'-(acetyl)ferrocen]palladnatého komplexu (**2**)



V malé baňce bylo rozpuštěno 41,2 mg (0,10 mmol) 1-(difenylfosfino)-1'-acetylferrocenu (**XVII**) v 1 ml chloroformu a k tomuto roztoku byl přikapán roztok komplexu di- $\mu$ -chloro-bis{2-[(dimethylamino- $\kappa N$ )methyl]fenyl- $\kappa C^1$ }dipalladnatého (27,6 mg, 0,05 mmol) v 1,5 ml chloroformu. Po 1 hodině míchání, během které roztok změnil barvu na červenou, byla reakční směs odpařena. Tím byl získán žádaný komplex **2** o hmotnosti 68,9 mg jako pevná červená látka, což odpovídá kvantitativnímu výtěžku.

Analytická data:  $^1\text{H}$  NMR (399,95 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  2,33 (s, 3 H, COMe), 2,86 (d,  $^4J_{\text{PH}} = 2,7$  Hz, 6 H,  $\text{NMe}_2$ ), 4,14 (d,  $^4J_{\text{PH}} = 2,3$  Hz, 2 H,  $\text{NCH}_2$ ), 4,36 (m, 2 H, fc), 4,48 (vq,  $J' = 2,0$  Hz, 2 H, fc), 4,92 (vt,  $J' = 2,0$  Hz, 2 H, fc), 5,04 (vt,  $J' = 2,0$  Hz, 2 H, fc), 6,25 (m, 1 H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 6,39 (m, 1 H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 6,83 (m, 1 H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 7,02 (m, 1 H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 7,30–7,60 (m, 10 H,  $\text{PPh}_2$ ).  $^{13}\text{C}$  { $^1\text{H}$ } NMR (100,58 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  27,63 (s,  $\text{COCH}_3$ ), 50,15 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 2$  Hz, 2 C  $\text{Me}_2\text{N}$ ), 70,97 (s, CH fc), 73,67 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 3$  Hz,  $\text{CH}_2\text{NMe}_2$ ), 73,74 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 7$  Hz, CH fc), 75,75 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 58$  Hz, C-P fc), 76,03 (s, CH fc), 76,68 (d,  $J_{\text{PC}} = 9$  Hz, CH fc), 80,08 (s, C-COMe), 123,16 (d,  $J_{\text{PC}} = 131$  Hz, CH  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 124,93 (d,  $J_{\text{PC}} = 5$  Hz, CH  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 128,04 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 10$  Hz,  $\text{PPh}_2$   $\text{CH}^{\text{meta}}$ ), 130,71 (d,  $^4J_{\text{PC}} = 2$  Hz,  $\text{PPh}_2$   $\text{CH}^{\text{para}}$ ), 131,15 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 50$  Hz,  $\text{PPh}_2$   $\text{C}^{\text{ipso}}$ ), 134,34 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 12$  Hz,  $\text{PPh}_2$   $\text{CH}^{\text{ortho}}$ ), 138,35 (d,  $J_{\text{PC}} = 10$  Hz, CH  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 148,09 (d,  $J_{\text{PC}} = 2$  Hz,  $\text{C}^{\text{ipso}}$   $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 152,16 (d,  $J_{\text{PC}} = 1$  Hz,  $\text{C}^{\text{ipso}}$   $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 201,76 (s, COMe).  $^{31}\text{P}$ { $^1\text{H}$ } NMR (161,90 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  32,4 (s). IR (nujol):  $\tilde{\nu}$  / $\text{cm}^{-1}$  3047 m, 1671 s, 1578 m, 1560 w, 1305 w, 1276 s, 1246 w, 1215 w, 1165 m, 1114 m, 1099 m, 1059 w, 1028 m, 994 m, 972 w, 933 w, 894 w, 864 w, 844 m, 746 s, 695 s, 665 w, 628 w, 619 w, 543 m, 520 m, 502 m, 476 m, 438 w. ESI+ MS:  $m/z$  652 ( $[\text{M} - \text{Cl}]^+$ ). Elementární analýza vypočítaná pro  $\text{C}_{33}\text{H}_{33}\text{NOCIFePPd} \cdot 0,33 \text{CHCl}_3$  (MW: 727,71): C 55,01 %, H 4,62 %, N 1,92 %. Stanoveno analýzou: C 55,03 %, H 4,64 %, N 1,93 %.

Příprava hexafluoroantimoničnanu  $\{[(2\text{-dimethylamino-}\kappa\text{N})\text{methyl}]\text{fenyl-}\kappa\text{C}^1\}\text{-}[1\text{-}(\text{difenylfosfino-}\kappa\text{P})\text{-1'-(acetyl-}\kappa\text{O})\text{ferrocen}]\text{palladnatého (3)}$

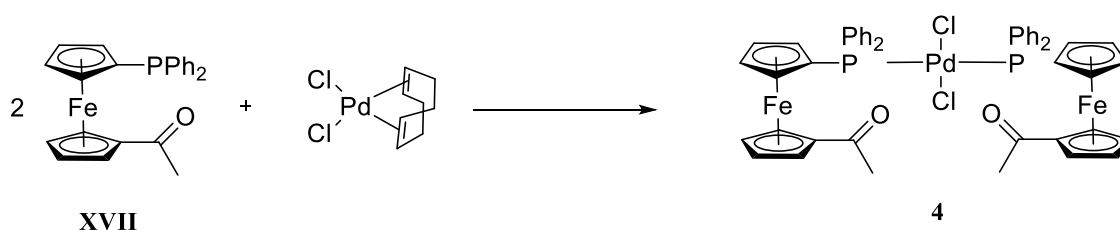


V malé baňce bylo rozpuštěno 100 mg (0,243 mmol) 1-(difenylfosfino)-1'-acetylferrocenu (**XVII**) v 6 ml chloroformu a k tomuto roztoku byl přikapán roztok komplexu di- $\mu$ -chloro-bis{2-[(dimethylamino- $\kappa$ N)methyl]fenyl- $\kappa$ C<sup>1</sup>}dipalladnatého (67,0 mg, 0,121 mmol) v 2,5 ml chloroformu. Po 30 minutách míchání roztok změnil barvu na červenou a byl k němu přisypán Ag[SbF<sub>6</sub>] (85,1 mg, 0,243 mmol), který byl z váženky spláchnut malým množstvím tetrahydrofuranu. Roztok byl míchán 30 minut, přičemž se z něho vysrážel bílý chlorid stříbrný. Vzniklá suspenze byla přefiltrována přes tenkou vrstvu Celitu na Teflonovém filtru (póry 0,45  $\mu$ m) a filtrát byl odpařen. Odparek byl rozpuštěn v malém množství chloroformu a přenesen do zkumavky, kde byl opatrně převrstven diethyletherem. Postupnou difúzí obou rozpouštědel byly připraveny červené krystaly, které byly odsáty na fritě a opláchnuty vychlazeným pentanem. Takto byly izolovány krystaly komplexu **3** o hmotnosti 194 mg (91 %)

Analytická data: <sup>1</sup>H NMR (399,95 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  2,52 (s, 3 H, COMe), 2,76 (d, <sup>4</sup>J<sub>PH</sub> = 2,7 Hz, 6 H, NMe<sub>2</sub>), 3,82 (vq,  $J'$  = 2,0 Hz, 2 H fc), 4,21 (d, <sup>4</sup>J<sub>PH</sub> = 2,3 Hz, 2 H, NCH<sub>2</sub>), 4,64 (br vt,  $J'$  = 3,8 Hz, 2 H, fc), 4,96 (vt,  $J'$  = 2,0 Hz, 2 H, fc), 5,70 (br s, 2 H, fc), 6,22 (m, 1 H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 6,35 (m, 1 H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 6,85 (m, 1 H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 7,00 (m, 1 H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 7,41 – 7,81 (m, 10 H, PPh<sub>2</sub>). <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} NMR (100,58 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  28,84 (s, COCH<sub>3</sub>), 49,76 (d, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 2 Hz, 2 C Me<sub>2</sub>N), 71,39 (d, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 4 Hz, CH<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub>), 73,30 (d, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 56 Hz, C-P fc), 74,49 (d,  $J_{PC}$  = 6 Hz, CH fc), 75,00 (s, C-COMe), 75,22 (s, CH fc), 77,85 (d,  $J_{PC}$  = 10 Hz, CH fc), 123,40 (s, CH C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 125,24 (s, CH C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 125,73 (d,  $J_{PC}$  = 6 Hz, CH C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 128,47 (s, CH C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 129,01 (d,  $J_{PC}$  = 12 Hz, CH PPh<sub>2</sub>), 131,90 (d,  $J_{PC}$  = 2 Hz, CH PPh<sub>2</sub>), 134,65 (d,  $J_{PC}$  = 13 Hz, CH PPh<sub>2</sub>), 138,40 (d,  $J_{PC}$  = 13 Hz, C<sup>ipso</sup> PPh<sub>2</sub>), 141,92 (d,  $J_{PC}$  = 4 Hz, C<sup>ipso</sup> C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 147,63 (d,  $J_{PC}$  = 2 Hz, C<sup>ipso</sup> C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 212,90 (s, COMe).

Signál CH fc byl pravděpodobně překryt signálem rozpouštědla.  $^{31}\text{P}$   $\{^1\text{H}\}$  NMR (161,90 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  29,4 (s). IR (nujol):  $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$  3053 m, 2359 w, 1910 w, 1731 w, 1598 s, 1582 s, 1561 m, 1307 s, 1293 s, 1216 m, 1197 m, 1180 m, 1168 s, 1117 m, 1100 s, 1073 w, 1048 m, 1024 s, 994 m, 977 m, 936 w, 895 m, 863 m, 856 m, 843 s, 745 s, 698 s, 660 s, 594 w, 570 w, 537 s, 518 s, 506 s, 484 s, 476 s, 437 m. ESI+ MS:  $m/z$  652 ( $[\text{M} - \text{SbF}_6]^+$ ). Elementární analýza vypočítaná pro  $\text{C}_{33}\text{H}_{33}\text{NOFeF}_6\text{PPdSb} \cdot 0,38\text{CHCl}_3$  (MW: 933,93): C 42,93 %, H 3,60 %, N 1,50 %, stanoveno analýzou: C 43,31 %, H 4,65 %, N 1,37 %.

Příprava *trans*-bis[1-(difenylfosfino- $\kappa P$ )-1'-(acetyl)ferrocen]-dichloropalladnatého komplexu (**4**)

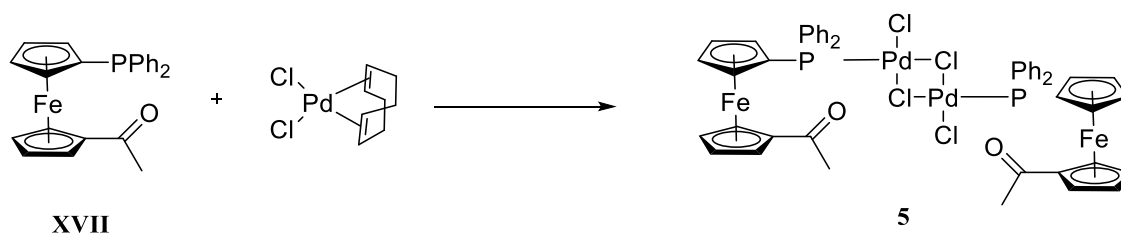


V malé baňce bylo rozpuštěno 20 mg (0,049 mmol) 1-(difenylfosfino)-1'-acetylferrocen (**XVII**) v 0,5 ml chloroformu a k tomuto roztoku byl přikapán roztok komplexu  $[\text{PdCl}_2(\text{COD})]$  (6,9 mg, 0,024 mmol) v 1,5 ml chloroformu. Po 1 hodině míchání vznikl červený roztok, který byl odpařen. Odparek byl rozpuštěn v minimálním množství horkého chloroformu a poté k němu byl přidán vroucí ethylacetát (asi 5 ml). Roztok byl přelit do krystalizační zkumavky a ponechán pomalu chladnout v termosce s teplou vodou (asi 60° C). Krystalizací vznikly tmavě rudé krystaly, které byly odsáty na fritě a promyty vychlazeným pentanem. Byly tak izolovány sytě červené krystaly komplexu **4** o hmotnosti 21,1 mg, což odpovídá výtěžku 87 %.

Analytická data:  $^1\text{H}$  NMR (399,95 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  2,32 (s, 3 H, COMe), 4,41 (m, 2 H, fc), 4,63 (m, 2 H, fc), 4,86 (vt,  $J' = 2,0$  Hz, 2 H, fc), 4,90 (vt,  $J' = 2,0$  Hz, 2 H, fc), 7,36 – 7,66 (m, 10 H,  $\text{PPh}_2$ ).  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  NMR (100,58 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  27,66 (s, Me), 71,08 (s, CH fc), 73,26 (t,  $J' = 27$  Hz, C-P fc), 73,95 (t,  $J' = 4$  Hz, CH fc), 75,68 (s, CH fc), 80,11 (s, C-COMe fc), 127,94 (t,  $J' = 5$  Hz, CH  $\text{PPh}_2$ ), 130,59 ( $\text{CH}^{\text{para}}$   $\text{PPh}_2$ ), 130,65 (t,  $J' = 25$  Hz, C-P  $\text{PPh}_2$ ), 134,10 (t,  $J' = 6$  Hz, CH  $\text{PPh}_2$ ), 201,76 (COMe). Signál CH fc je překryt signálem rozpouštědla.  $^{31}\text{P}$   $\{^1\text{H}\}$  NMR (161,90 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  14,8 (s). IR

(nujol):  $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$  3322 w, 3119 w, 3108 m, 3071 m, 3056 m, 3042 m, 1898 w, 1830 w, 1671 s, 1583 w, 1570 w, 1300 m, 1273 s, 1183 m, 1166 s, 1113 m, 1096 s, 1070 w, 1057 m, 1041 m, 1030 m, 998 w, 958 w, 893 w, 847 m, 828 m, 759 s, 746 m, 694 s, 629 m, 621 m, 594 w, 547 w, 527 s, 516 s, 503 s, 492 m, 472 m, 448 m, 435 w, 407 w. ESI+ MS:  $m/z$  553 ( $[\text{PdCl}(\text{L})]^+$ ), 767 ( $[\text{Pd}(\text{L})(\text{L} - \text{FeC}_5\text{H}_4\text{COMe})]^+$ ). Elementární analýza vypočítaná pro  $\text{C}_{48}\text{H}_{42}\text{Fe}_2\text{O}_2\text{P}_2\text{PdCl}_2 \cdot 0,1\text{CHCl}_3$  (MW: 1013,74): C 56,99 %, H 4,19 %, stanoveno analýzou: C 57,08 %, H 4,04 %.

Příprava di- $\mu$ -chloro-bis[1-(difenylfosfino- $\kappa P$ )-1'-(acetyl)ferrocen]-dichlorodipalladnatého komplexu (**5**)



V malé baňce bylo rozpuštěno 20 mg (0,049 mmol) 1-(difenylfosfino)-1'-acetylferrocenu (**XVII**) v 1,5 ml chloroformu a k tomuto roztoku byl přikapán roztok komplexu  $[\text{PdCl}_2(\text{COD})]$  (13,9 mg, 0,049 mmol) v 0,5 ml chloroformu. Po 1 hodině míchání vznikl tmavě fialový roztok, ke kterému byl přidán nadbytek pentanu, přičemž se z roztoku vysrážel komplex **5**. Vzniklá suspenze byla zfiltrována přes fritu a zachycený filtrační koláč byl důkladně promyt pentanem a sušen ve vakuovém exsikátoru. Takto bylo připraveno 19,6 mg fialového komplexu **5**, což odpovídá výtěžku 69 %. Pro rentgenostrukturní analýzu byl připraven monokrystal difúzí hexanu do chloroformového roztoku komplexu **5** v krystalizační zkumavce.

Analytická data:  $^1\text{H}$  NMR (399,95 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  2,44 (s, 3 H, COMe), 4,53 (vq,  $J' = 2,0$  Hz, 2 H, fc), 4,65 (vq,  $J' = 1,8$  Hz, 2 H, fc), 5,12 (vt,  $J' = 2,1$  Hz, 2 H, fc), 5,25 (br s, 2 H, fc), 7,37 – 7,66 (m, 10 H,  $\text{PPh}_2$ ).  $^{31}\text{P}$   $\{^1\text{H}\}$  NMR (161,90 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  30,6 (s). IR (nujol):  $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$  1671 s, 1305 w, 1275 s, 1196 w, 1167 m, 1115 w, 1100 m, 1060 w, 1036 m, 999 w, 963 w, 895 w, 841 m, 747 m, 722 m, 713 m, 692 m, 621 w, 547 m, 519 m, 498 m, 480 m. ESI+ MS:  $m/z$  553 ( $[\text{PdCl}(\text{L})]^+$ ), 1199 ( $[\text{M} + \text{Na}]^+$ ), Elementární analýza vypočítaná pro  $\text{C}_{48}\text{H}_{42}\text{O}_2\text{P}_2\text{Pd}_2\text{Fe}_2\text{Cl}_4 \cdot 0,5\text{CHCl}_3$ : C 47,02 %, H 3,46 %, stanoveno analýzou: C 47,10 %, H 3,51 %.

## 5 Seznam použitých zkratek

Bu	butyl
br	široký
Cg	geometrický střed Cp kruhu
Cp	$\eta^5$ -cyklopentadienyl
COD	$\eta^2:\eta^2$ -cyklookta-1,5-dien
dppf	1,1'-bis(difenylfosfino)ferrocen
Et	ethyl
Fc	ferrocenyl
fc	ferrocen-1,1'-diyl
Hdpf	kyselina 1'-(difenylfosfino)-1'-ferrocenyl karboxylová
HSAB	teorie měkkých a tvrdých kyselin a zásad
HPLC	vysokoúčinná kapalinová chromatografie
IR	infračervená spektroskopie
L <sup>NC</sup>	[(2-dimethylamino- $\kappa N$ )methyl]fenyl- $\kappa C^1$
Me	methyl
MS ESI	hmotnostní spektroskopie s ionizací elektrosprejem
MW	relativní molekulová hmotnost
NMR	nukleární magnetická rezonance
Ph	fenyl
ROP	ring opening polymerization (polymerizace otevíráním kruhu)
THF	tetrahydrofuran
TMEDA	<i>N,N,N',N'</i> -tetramethylethylendiaminu
vq	virtuální kvartet
vt	virtuální triplet

## 6 Seznam použité literatury

- 1 R. C. J. Atkinson and N. J. Long, in *Ferrocenes: Ligands, Material and Biomolecules*, ed. P. Štěpnička, John Wiley and Sons, Ltd, 2008, pp. 3 – 32.
- 2 R. R. Gagne, C. A. Koval and G. C. Lisensky, *Inorg. Chem.*, 1980, **19**, 2854–2855.
- 3 C. E. Housecroft and A. G. Sharpe, in *Anorganická chemie*, ed. D. Sedmidubský, VŠCHT Praha, Praha, 4th edn., 2014, pp. 903–908.
- 4 S. R. Bayly, P. D. Beer and G. Z. Chen, in *Ferrocenes: Ligands, Material and Biomolecules*, ed. P. Štěpnička, John Wiley and Sons, Ltd, 2008, pp. 281–318.
- 5 C. Elschenbroich and A. Salzer, in *Organometallics*, VCH, Weinheim, rev. ed., 1992, pp. 315–323.
- 6 N. J. Long and K. Kowalski, in *Ferrocenes: Ligands, Material and Biomolecules*, ed. P. Štěpnička, John Wiley and Sons, Ltd, 2008, pp. 393–446.
- 7 A. G. Osborne, R. H. Whiteley and R. E. Meads, *J. Organomet. Chem.*, 1980, **193**, 345–357.
- 8 M. S. Inkpen, S. Du, M. Driver, T. Albrecht and N. J. Long, *Dalt. Trans.*, 2013, **42**, 2813–2816.
- 9 R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1963, **85**, 3533–3539.
- 10 D. Schaarschmidt, J. Kühnert, S. Tripke, H. G. Alt, C. Gorl, T. Ruffer, P. Ecorchard, B. Walfort and H. Lang, *J. Organomet. Chem.*, 2010, **695**, 1541–1549.
- 11 C. A. Tolman, *Chem. Rev.*, 1977, **77**, 313–348.
- 12 P. Dierkes and P. N. M. van Leeuwen, *J. Chem. Soc., Dalt. Trans.*, 1999, 1519–1529.
- 13 G. P. Sollott, J. L. Snead, S. Portnov, H. E. Mertwoy and W. R. Peterson, *Chem. Abstr.*, 1965, **63**, 441–452.
- 14 H. U. Blaser, B. Pugin, F. Spindler and M. Thommen, *Acc. Chem. Res.*, 2007, **40**, 1240–1250.
- 15 T. Hayashi, M. Konishi, Y. Kobori, M. Kumada, T. Higuchi and K. Hirotsu, *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, **106**, 158–163.
- 16 J. M. Brown and N. a Cooley, *Organometallics*, 1990, **9**, 353–359.
- 17 J. Demel, J. Čejka and P. Štěpnička, *Chem. Listy*, 2009, **103**, 145–153.
- 18 J. C. Jeffrey and T. B. Rauchfuss, *Inorg. Chem.*, 1979, **18**, 2658–2666.
- 19 D. Seyferth and H. P. Withers, *J. Organomet. Chem.*, 1980, **185**.

- 20 L.-L. Lai and T.-Y. Dong, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1994, 2347.
- 21 I. R. Butler and S. C. Quayle, *J. Organomet. Chem.*, 1998, **552**, 63–68.
- 22 M. E. Wright, *Organometallics*, 1990, **9**, 853–856.
- 23 P. Štěpnička, M. Zábanský and I. Císařová, *ChemistryOpen*, 2012, **1**, 71–79.
- 24 Z. Weng, S. Teo, L. K. Lip and T. S. A. Hor, *Angew. Chemie - Int. Ed.*, 2005, **44**, 7560–7564.
- 25 T. Yoshida, K. Tani, T. Yamagata, Y. Tatsuno and T. Saito, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1990, **2**, 292–294.
- 26 K. Škoch, I. Císařová and P. Štěpnička, *Inorg. Chem.*, 2014, **53**, 568–577.
- 27 K. Škoch, I. Císařová and P. Štěpnička, *Chem. - A Eur. J.*, 2015, **21**, 15998–16004.
- 28 R. C. Atkinson, V. C. Gibson, N. J. Long and A. J. White, *Dalt. Trans.*, 2010, **39**, 7540–7546.
- 29 R. C. J. Atkinson, V. C. Gibson, N. J. Long, A. J. P. White and D. J. Williams, *Organometallics*, 2004, **23**, 2744–2751.
- 30 J. Podlaha, P. Štěpnička, J. Ludvík and I. Císařová, *Organometallics*, 1996, **15**, 543–550.
- 31 P. Štěpnička, J. Podlaha, R. Gyepes and M. Polášek, *J. Organomet. Chem.*, 1998, **552**, 293–301.
- 32 K. Mach, J. Kubišta, I. Císařová and P. Štěpnička, *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.*, 2002, **C58**, m116–m118.
- 33 P. Štěpnička and I. Císařová, *J. Chem. Soc., Dalt. Trans.*, 1998, 2807–2812.
- 34 I. R. Butler and W. R. Cullen, *Can. J. Chem.*, 1983, **61**, 147–153.
- 35 P. Braunstein, D. Matt, F. Balegroune and D. Grandjean, *J. Organomet. Chem.*, 1989, **367**, 117–132.
- 36 I. R. Butler and R. L. Davies, *Synthesis*, 1996, 1350–1354.
- 37 G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A*, 2008, **64**, 112–122.
- 38 A. L. Spek, *Acta Crystallogr. Sect. C*, 2015, **71**, 9–18.