
**Katedra anorganické chemie
Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta**



**Ústav chemických procesů
Akademie věd České republiky**

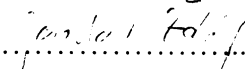


**Komplexy kovů 9. skupiny obsahující fragment
[(C₅Me₄C_nF_{2n+1})M]**

Diplomová práce

Prohlašuji, že jsem předloženou diplomovou práci vypracoval samostatně a použil jen pramenů, které cituji a uvádím v seznamu použité literatury.

V Praze dne: 2.5.2020.....


.....
Jaroslav Žádný

Poděkování

V první řadě bych rád poděkoval svým školitelům, Ing. Janu Čermákovi, CSc. a RNDr. Pavlu Vojtíškoví, CSc. za možnost rozvoje mého vzdělání a experimentální činnosti v oblasti organokovové chemie skrze téma méj diplomové práce. Dále bych rád poděkoval Ing. Milanu Kurfirstovi za pomoc při měření 2D NMR experimentů, Ing. Janu Sýkorovi, PhD. za zaškolení do experimentální NMR spektroskopie a za krystalografickou výpomoc, RNDr. Ivaně Císařové, CSc. za měření RTG difrakčních experimentů, Ing. Lucii Šťastné, PhD. a RNDr. Kateřině Auerové za neocenitelné rady a pomoc a celému kolektivu týmu aplikované organokovové chemie, ÚCHP, AV ČR za vytváření přátelského prostředí a tvůrčí atmosféry během mé práce.

V neposlední řadě bych rád poděkoval svým rodičům za možnost studia a psychickou i materiální podporu během mých studentských let. Děkuji.

Obsah

OBSAH	5
ABSTRACT	7
SHRNUTÍ	8
1 ÚVOD	9
1.1 KATALÝZA A ÚLOHA KOMPLEXŮ PŘECHODNÝCH KOVŮ V NÍ.....	9
1.2 KATALÝZA VE DVOUFÁZOVÝCH FLUOROVÝCH SYSTÉMECH.....	10
1.3 POUŽITÍ FOSFINOVÝCH LIGANDŮ.....	12
1.4 SLOUČENINY S PERFLUOROVANÝMI ŘETĚZCI	13
1.4.1 Sloučeniny s fragmentem $[(C_5R_4R_f)M]$ (R = Me, H)	13
1.4.2 Ostatní cyklopentadienylové sloučeniny	15
1.4.3 Ostatní sloučeniny.....	16
1.5 LIGANDOVÉ ŠTĚPENÍ	16
1.5.1 Štěpení P-donory.....	17
1.5.2 Štěpení N-donory	18
1.6 BRÁNĚNÁ ROTACE OKOLO VAZBY RH–P.....	19
2 CÍL PRÁCE	22
3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	23
3.1 POUŽITÉ CHEMIKÁLIE	23
3.1.1 Rozpouštědla a sušidla.....	23
3.1.2 Deuterovaná rozpouštědla a standardy	23
3.1.3 Ostatní chemikálie	24
3.2 ANALYTICKÉ A STRUKTURNÍ METODY	25
3.2.1 Nukleární magnetická resonance (NMR)	25
3.2.2 Rentgenová strukturní analýza (X-ray).....	25
3.3 PŘÍPRAVA FENYLMAGNESIUMBROMIDU	26
3.4 PŘÍPRAVA PREKURZORŮ IR-KOMPLEXŮ	26
3.4.1 Příprava di- μ -chloro-bis(1,5-cyklooktadien)-iridného komplexu $[IrCl(cod)]_2$ 26	
3.5 PŘÍPRAVA DIHALOGEN-	
(PERFLUORALKYL)TETRAMETHYLCYKLOPENTADIENYLRHODITÝCH KOMPLEXŮ.....	27
3.5.1 Příprava komplexu $[(C_5Me_4C_4F_9)Rh(PMe_3)Cl_2]$ (2a).....	27
3.5.2 Příprava komplexu $[(C_5Me_4C_4F_9)Rh(PEt_3)Cl_2]$ (3a)	27
3.5.3 Příprava komplexu $[(C_5Me_4C_4F_9)Rh(PBu_3)Cl_2]$ (4a)	28
3.5.4 Příprava komplexu $[(C_5Me_4C_4F_9)Rh(i-Pr_3P)Cl_2]$ (5a).....	28
3.5.5 Příprava komplexu $[(C_5Me_4C_4F_9)Rh(PPh_3)Cl_2]$ (6a).....	30
3.5.6 Příprava komplexu $[(C_5Me_4C_4F_9)Rh\{P(p-tol)Ph_2\}Cl_2]$ (7a)	30
3.5.7 Příprava komplexu $[(C_5Me_4C_4F_9)Rh\{P(p-tol)_3\}Cl_2]$ (8a).....	31
3.5.8 Příprava komplexu $[(C_5Me_4C_4F_9)RhBr_2]_2$ (9)	31
3.5.9 Příprava komplexu $[(C_5Me_4C_4F_9)Rh\{P(p-tol)_3\}Br_2]$ (10)	32
3.5.10 Příprava komplexu $[(C_5Me_4C_6F_{13})Rh(PMe_3)Cl_2]$ (11b)	32
3.6 PŘÍPRAVA FENYL-HALOGEN-(PERFLUORALKYL)TETRAMETHYLCYKLOPENTADIENYL-	
RHODITÝCH KOMPLEXŮ.....	33
3.6.1 Příprava komplexu $[(C_5Me_4C_4F_9)Rh(PMe_3)ClPh]$ (12).....	33
3.6.2 Příprava komplexu $[(C_5Me_4C_4F_9)Rh(PEt_3)ClPh]$ (13)	33
3.6.3 Příprava komplexu $[(C_5Me_4C_4F_9)Rh(PBu_3)ClPh]$ (14)	34
3.6.4 Příprava komplexu $[(C_5Me_4C_4F_9)Rh(PPh_3)ClPh]$ (15).....	35

3.7	EXPERIMENTÁLNÍ URČENÍ A VÝPOČET ΔG^\ddagger BRÁNĚNÉ ROTACE OKOLO VAZBY RH–P PRO KOMPLEX 10	35
4	VÝSLEDKY A DISKUZE	37
4.1	PŘÍPRAVA KOMPLEXŮ OBSAHUJÍCÍ FRAGMENT $[(C_5Me_4C_4F_9)IR]$	37
4.1.1	Příprava prekurzorů komplexů iridia	37
4.1.2	Příprava komplexů iridia.....	38
4.2	PŘÍPRAVA A CHARAKTERIZACE DIHALOGEN- (PERFLUORALKYL)TETRAMETHYLCYKLOPENTADIENYL-RHODITÝCH KOMPLEXŮ	39
4.3	PŘÍPRAVA A CHARAKTERIZACE FENYL- (PERFLUORALKYL)TETRAMETHYLCYKLOPENTADIENYL-RHODITÝCH KOMPLEXŮ	43
4.4	VÝPOČET ΔG^\ddagger BRÁNĚNÉ ROTACE OKOLO VAZBY RH–P	47
5	ZÁVĚR.....	57
	SEZNAM KLÍČOVÝCH SLOV	58
	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK	58
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	60

Abstract

Complexes with metals of Group 9 containing $[(C_5Me_4C_nF_{2n+1})M]$ fragment

Two types of tetramethylperfluoralkylcyclopentadienylrhodium(III) dimers $[(C_5Me_4C_nF_{2n+1})RhCl_2]_2$ (**1a**: $n = 4$, **1b**: $n = 6$) were reacted with series of trialkyl- and triarylphosphine ligands to give complexes of general formula $[(C_5Me_4C_nF_{2n+1})Rh(PR'R_2)Cl_2]$ (**a**: $n = 4$, **b**: $n = 6$; **2a**: $R', R = Me$; **3a**: $R', R = Et$; **4a**: $R', R = Bu$; **5a**: $R', R = i-Pr$; **6a**: $R', R = Ph$; **7a**: $R' = p-tol$, $R = Ph$; **8a**: $R', R = p-tol$; **11b**: $R', R = Me$). In most cases this ligand cleavage gave quantitatively the monomeric Rh(III) complexes of common piano-stool structure. Complex $[(C_5Me_4C_4F_9)RhBr_2]_2$ (**9**) was obtained from **1a** by halogen exchange. This complex was then reacted in the same way as **1a** with $P(p-tol)_3$ to give $[(C_5Me_4C_4F_9)Rh\{P(p-tol)_3\}Br_2]$ (**10**).

The single-crystal X-ray structure of **5a** was determined. Some phosphine complexes (**2a** – **4a**, **6a**) were then reacted with $PhMgCl$ and $PhMgBr$ to give corresponding arylrhodium(III) complexes with general formula $[(C_5Me_4C_4F_9)Rh(PR_3)PhCl]$ (**12**: $R = Me$; **13**: $R = Et$; **14**: $R = Bu$; **15**: $R = Ph$). All products were identified by their NMR spectra. All complexes with triarylphosphine ligands (**6a**, **7a**, **8a**, **10**, **15**) showed hindered rotation about the rhodium-phosphorus bond. The conformational dynamics was studied via variable temperature NMR spectroscopy in the temperature range of $-40\text{ }^\circ\text{C}$ to $30\text{ }^\circ\text{C}$. Detailed study was carried out on **10** which allowed us to determine the Gibbs activation energy of rotation of this compound by the CT method.

Keywords

(perfluoralkyl)tetramethylcyclopentadienyl ligands, rhodium(III) complexes, ligand cleavage, phosphines, hindered rotation, coalescence temperature

Shrnutí

Komplexy 9. skupiny obsahující $[(C_5Me_4C_nF_{2n+1})M]$ fragment

Dva typy tetramethylperfluoralkylcyclopentadienylrhoditých dimerů $[(C_5Me_4C_nF_{2n+1})RhCl_2]_2$ (**1a**: $n = 4$, **1b**: $n = 6$) reagovaly se sérií trialkyl- a triarylfosfinů za vzniku komplexů obecného vzorce $[(C_5Me_4C_nF_{2n+1})Rh(PR'R_2)Cl_2]$ (**a**: $n = 4$, **b**: $n = 6$; **2a**: $R', R = Me$; **3a**: $R', R = Et$; **4a**: $R', R = Bu$; **5a**: $R', R = i\text{-Pr}$; **6a**: $R', R = Ph$; **7a**: $R' = p\text{-tol}$, $R = Ph$; **8a**: $R', R = p\text{-tol}$; **11b**: $R', R = Me$). Ve většině případů poskytovala reakce ligandového štěpení kvantitativní výtěžek monomerního komplexu s očekávanou „piano-tool“ geometrií. Ze sloučeniny **1a** byl syntetizován výměnou halogenů komplex $[(C_5Me_4C_4F_9)RhBr_2]_2$ (**9**). Ten, obdobně jako **1a**, reagoval s $P(p\text{-tol})_3$ za vzniku $[(C_5Me_4C_4F_9)Rh\{P(p\text{-tol})_3\}Br_2]$ (**10**).

Pomocí rentgenové strukturní analýzy byla určena struktura komplexu **5a** z vypěstovaného monokrystalu. Některé z fosfinových komplexů (**2a** – **4a**, **6a**) byly reagovány s organokovovými činidly, $PhMgCl$ a $PhMgBr$, za vzniku odpovídajících arylrhoditých komplexů obecného vzorce $[(C_5Me_4C_4F_9)Rh(PR_3)PhCl]$ (**12**: $R = Me$; **13**: $R = Et$; **14**: $R = Bu$; **15**: $R = Ph$). Všechny produkty byly charakterizovány pomocí jejich NMR spekter. Komplexy obsahující triarylfosfinový ligand (**6a**, **7a**, **8a**, **10**, **15**) vykazovaly existenci bráněné rotace okolo vazby rhodium-fosfor. Konformační dynamika těchto komplexů byla studována pomocí NMR spektroskopie za proměnných teplot v teplotním intervalu od $-40\text{ }^\circ\text{C}$ do $30\text{ }^\circ\text{C}$. Detailní studie komplexu **10** pak dovolily vypočítat volnou Gibbsovu aktivační energii této rotace pomocí metody určení teploty koalescence.

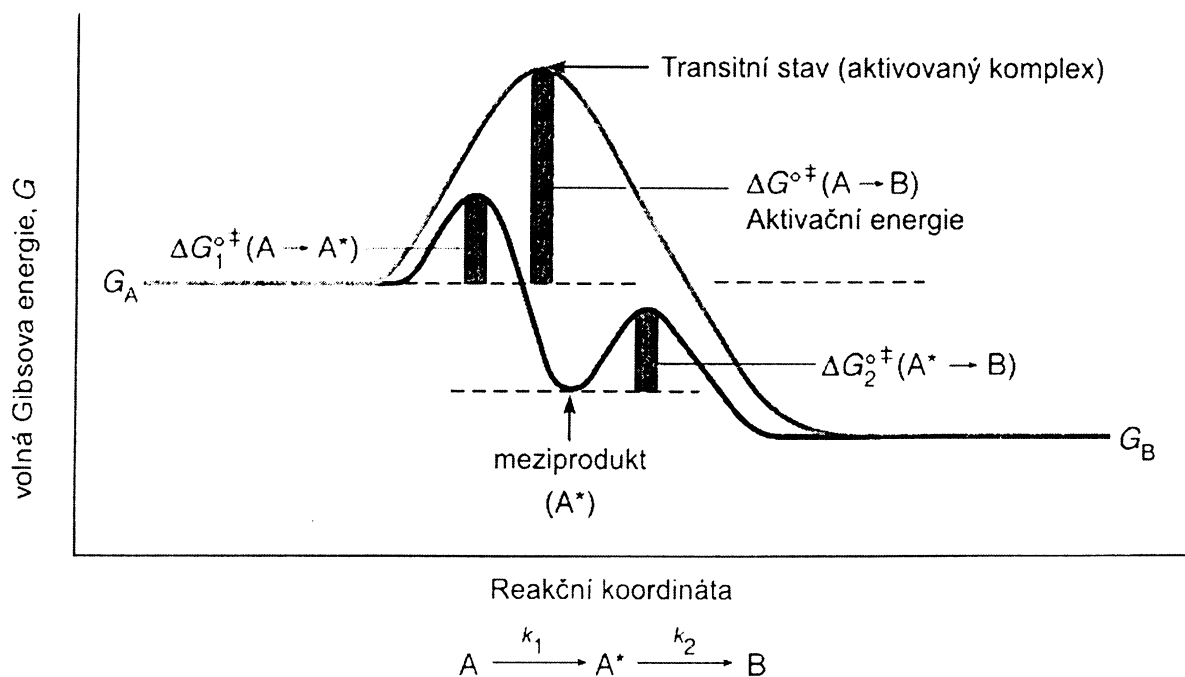
Klíčová slova

(perfluoralkyl)tetramethylcyclopentadienyl, rhodité komplexy, ligandové štěpení, fosfiny, bráněná rotace, teplota koalescence

1 Úvod

1.1 Katalýza a úloha komplexů přechodných kovů v ní

Současnou syntetickou chemii si dnes již nelze představit bez využití katalýzy komplexy přechodných kovů. Důvodem proč za normálních podmínek nevznikají termodynamicky výhodné produkty je vysoká aktivační bariéra na reakční koordinátě. Katalýza je založena na rozdělení aktivační energie podél reakční koordináty skrze tvorbu jiných transičních stavů, kterých se účastní katalyticky aktivní molekula nebo částice. Po rozpadu aktivovaného komplexu (transičního stavu) pak vznikají produkty reakce, přičemž se vrací do reakčního prostředí katalyzátor ve své nezměněné podobě (Obr. 1).



Obr. 1: Průběh nekatalyzované a katalyzované reakce

I když možností jak obejít vysokou aktivační energii je více, katalýza představuje většinou vysoce efektivní cestu spojenou s mírnými reakčními podmínkami a dostatečnou selektivitou. V jistém slova smyslu cestu k produktům reakce katalyzátor urychluje. Jestliže se katalyzátor nachází ve stejné fázi jako reaktant(y) mluvíme o homogenní katalýze, jejíž hlavní výhodou je vyšší aktivita a selektivita způsobená snazší modifikací aktivního centra katalyzátoru (nejčastěji přechodný kov). Naopak nevýhodou je mnohdy nesnadná separace

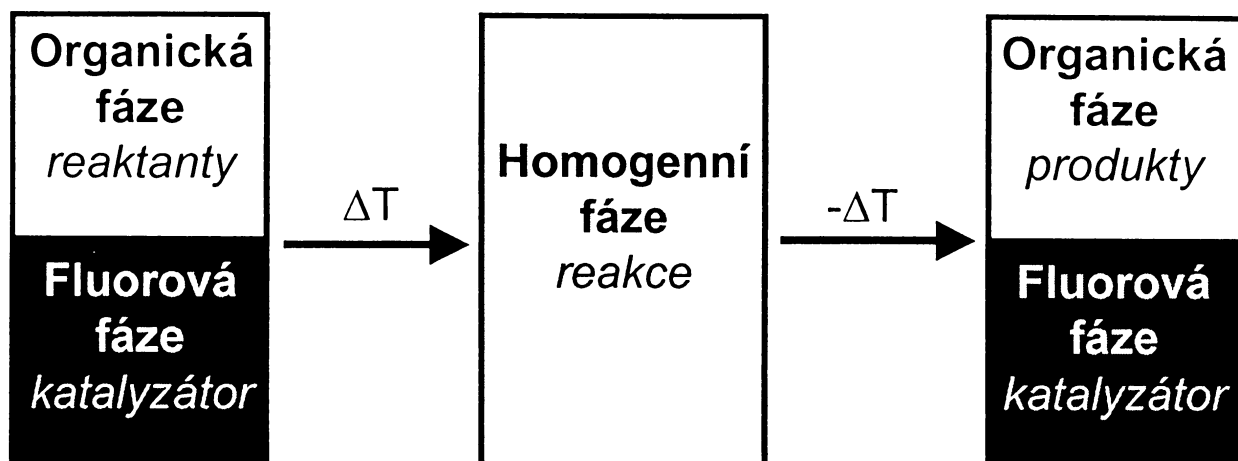
z reakční směsi a následná recyklace katalyzátoru. Je-li katalyzátor v jiné fázi nežli výchozí látky, potom mluvíme o katalýze heterogenní spojené se snadnou separací, často na úkor nižší aktivity (menší povrch). Nejen v průmyslu bývá nižší katalytická schopnost heterogenních katalyzátorů vykoupena vyšší termální stálostí.

Hlavními důvody pro využití přechodných kovů v katalýze jsou zejména: jejich schopnost nacházet se v různých oxidačních stupních, jejich vazebné možnosti vzhledem k 18ti elektronové valenční sféře a s tím související variabilita koordinačního čísla a v neposlední řadě také možnost snadného ladění elektronických vlastností celé katalyticky aktivní molekuly za pomoci použití různých ligandů.

Výše zmíněné výhody homogenní a heterogenní katalýzy efektivně spojuje dvoufázová katalýza v systému kapalina - kapalina¹, z nichž řada našla uplatnění i v průmyslu. Byly testovány dvoufázové katalytické procesy s vodou jako jednou z jeho fází. Jejich použití je však limitováno možnými vedlejšími reakcemi substrátů s vodou a nízkou rozpustností některých organických sloučenin ve vodě².

1.2 Katalýza ve dvoufázových fluorových systémech

Termín dvoufázového fluorového systému (FBS z angl. Fluorous Biphasic System) nesahá daleko do historie, poprvé se objevil v roce 1991³. Systém spojuje výhody homogenní katalýzy se snadným oddělením katalyzátoru z reakční směsi. Podstatou je použití perfluorovaných rozpouštědel (alkany, ethery, aminy atd.) jako reakčního prostředí. Tato rozpouštědla jsou za laboratorních podmínek nemísitelná s většinou běžných organických rozpouštědel a tvoří tedy společně dvoufázový systém. V takovém případě může k reakci dojít na fázovém rozhraní.⁴ Dojde-li však k zahřátí systému, obě fáze se smísí a reakce proběhne jako homogenně katalyzovaná. Použitím nejrůznějších fluorovaných rozpouštědel i organických fází lze vhodně korigovat teplotu přechodu od nemísitelnosti k mísitelnosti mezi oběma fázemi^{5,6,7}. Navzdory formálnímu řazení perfluorovaných rozpouštědel mezi „freony“ jde o látky netoxické (vysoký poločas rozpadu), inertní, nehořlavé a termálně stabilní.⁸ Navíc díky slabým intermolekulárním interakcím^{9,10} jsou výbornými rozpouštědly mimo jiné také i pro plyny, čehož se využívá v aplikaci těchto rozpouštědel v medicíně^{11,12}. Přes všechny zmíněné výhody reakcí v FBS nedošlo k jejich většímu rozšíření (užití v průmyslu) zejména kvůli vysokým pořizovacím nákladům ať už rozpouštědel tak perfluorovaných látek, které se používají pro syntézu potenciálních katalyzátorů.



Obr. 2: Schéma fluorové dvoufázové katalýzy

Vedle toho brání využití FBS v praxi jako fluorové dvoufázové katalýzy (Obr. 2) (FBC z angl. Fluorous Biphasic Catalysis) konstrukce vhodných ligandů dostatečně selektivně afinitních k fluorovým fázím. Tuto afinitu lze vyjádřit fluorofilitou¹³ (f_i), jenž je definována jako přirozený logaritmus rozdělovacího koeficientu mezi perfluormethylcyklohexanem a toluenem při 25 °C, dle následující rovnice (1):

$$f_i = \ln P_i = \ln \left(\frac{c_i(CF_3C_6F_{11})}{c_i(CH_3C_6H_5)} \right) \quad (1)$$

kde f_i je fluorofilita látky i , P_i je rozdělovací koeficient látky i v systému perfluormethylcyklohexan / toluen a c_i jsou koncentrace látky i v uvedených fázích. Je-li f_i větší než 1, pak hovoříme obecně o fluorofilní látce. Pro využití v FBC se však musí tyto hodnoty pohybovat v řádu stovek.

Způsob jak dosáhnout dostatečně vysoké fluorofility spočívá v připojování vhodných fluorofilních domén k molekule. Empiricky se ukázalo, že fluorofilita je závislá na: hmotnostních procentech fluoru v molekule (~ 60 % hmot.), délce fluorovaného řetězce (C_{6-10}), geometrii a počtu perfluorovaných řetězců (lineární vs. rozvětvený, dlouhé vs. krátké) a přítomnosti funkčních skupin v molekule (možné vymývání do org. fáze).^{13,14}

1.3 Použití fosfinových ligandů

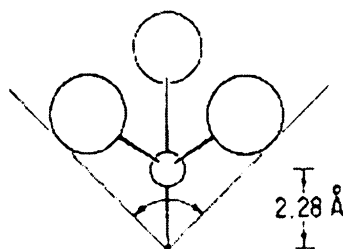
Fosfiny tvoří mezi celou řadou ligandů poměrně rozsáhlou skupinu. Jsou dobrými σ -donory a díky dostupnosti d orbitalů na fosforu je jejich koordinace stabilizována zpětnou donací z d orbitalů centrálního kovu. Navíc jde o skupinu ligandů, jejíž elektronické¹⁵ i sterické¹⁶ vlastnosti (jak bude uvedeno dále), lze poměrně snadno modifikovat substituenty na atomu fosforu a to jak v případě volných ligandů tak v případě jejich komplexů s přechodnými kovy. To je důležitá vlastnost využívaná zejména v katalýze, neboť vhodnou kombinací obou faktorů lze významně ovlivnit celý katalytický cyklus a to zejména skrze oxidativní adici a redukční eliminaci, které jsou součástí takřka všech procesů katalyzovaných komplexy přechodných kovů.

Elektronický efekt ligandů lze kvantitativně vyjádřit jako parametr ν ¹⁶, což je hodnota symetrické vibrace A_1 karbonylu v komplexu $Ni(CO)_3L$ v CH_2Cl_2 , kde L je studovaný ligand. Důvodem proč byl vybrán jako diagnostický komplex právě $Ni(CO)_3L$ je ten, že jej lze snadno syntetizovat za laboratorní teploty smísením $Ni(CO)_4$ s ligandem L v poměru 1 : 1. Pro ligandy, pro něž nebyla vibrace karbonylu v $Ni(CO)_3L$ naměřena lze parametr ν vyjádřit podle následující rovnice (2):

$$\nu = 2056.1 + \sum \chi_i \quad (2)$$

kde χ_i je tabelovaná hodnota příspěvku substituentů k elektronickému efektu.

Sterickou náročnost symetrických fosfinových ligandů lze vyjádřit jako parametr Θ ¹⁵, který vyjadřuje velikost prostorového úhlu (Tolmanův úhel) dotýkajícího se právě van der Waalsovských poloměrů substituentů s vrcholem ve vzdálenosti 2.28 Å od atomu fosforu, jak je znázorněno na následujícím obrázku (Obr. 3):



Obr. 3: Tolmanův úhel

Byly publikovány i další přístupy klasifikace fosfinových ligandů¹⁷. Vedle monodentátních fosfinových ligandů tvoří významnou podskupinu také bidentátní difosfíny, které však nebudou součástí této práce. Za zmínku stojí vliv (stabilizace nebo destabilizace základního či transitního stavu) sterických vlastností těchto ligandů na oxidativní adici a redukční eliminaci, který je dán jak přítomností různých substituentů na obou atomech fosforu tak délkou spojovacího můstku mezi nimi (nejstabilnější jsou pětičlenné kruhy), tedy tzv. „bite angle“¹⁸.

1.4 Sloučeniny s perfluorovanými řetězci

V následujících odstavcích budou diskutovány zejména známé komplexy kovů obsahující cyklopentadienylový ligand s jedním postranním fluorovaným řetězcem, neboť se týkají bezprostředně této práce. Cyklopentadienylové komplexy s více jak jedním postranním perfluorovaným řetězcem a s přítomností spojky odstiňující elektronakceptorní vliv fluorovaného ohonu budou spíše jen vyčteny, i když je jich zdaleka nejvíce. Následuje krátká zmínka o ostatních perfluorovaných sloučeninách.

1.4.1 Sloučeniny s fragmentem $[(C_5R_4R_f)M]$ ($R = Me, H$)

Tak jako se významně mění chemické i fyzikální vlastnosti komplexů obsahující cyklopentadienylový ligand při přechodu ke komplexům obsahujícím ligand pentamethylcyklopentadienylový, můžeme pozorovat významnou změnu v chování při substituci těchto ligandů za perfluoralkylcyklopentadieny. Zajímavá je především změna sterických a elektronických vlastností (perfluoralkyl)tetramethylcyklopentadienylů. Zatímco stericky odpovídají spíše objemnějším pentamethylcyklopentadienylům, elektronicky se blíží nesubstituovaným cyklopentadienylům díky přítomnosti postranního perfluorovaného řetězce se silným elektronakceptorním vlivem.

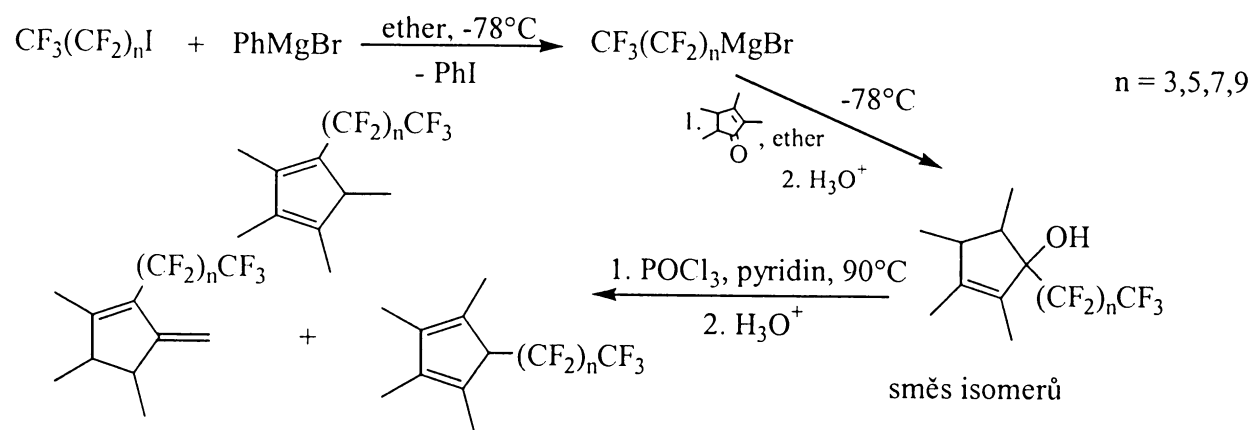
Elektronakceptorní vliv postranního řetězce bývá často kompenzován přítomností nefluorované spojky zařazené mezi perfluoralkyl a cyklopentadien nebo připojením elektrodonorních skupin přímo na kruh, jako v případě sloučenin se strukturálním motivem $[(C_5Me_4R_f)M]$.

Nejjednoduššími možnými cyklopentadienylovými ligandy s elektronakceptorním substituentem ovlivňujícím jejich vlastnosti jsou 5-trifluormethylcyklopentadienyl a tzv.

Gassmanův ligand, tedy 1,2,3,4-tetramethyl-5-trifluormethylcyklopentadienyl, při jehož přípravě se vychází z *trans*-2-butenu. Prvně jmenovaný vykazuje díky přítomnosti trifluormethyl skupiny silné elektronakceptorní vlastnosti, které významně ovlivňují reaktivitu z nich syntetizovaných komplexů (Fe, Ti, Mn, Rh a Ir)¹⁹. S Gassmanovým ligandem byla připravena také celá řada komplexů (Os^{24} , $Ru^{20,21,22,24}$, $Rh^{21,24}$, $Fe^{22,24}$, Pt^{23}). Ukázalo se, že elektronické vlastnosti těchto komplexů byly totožné jejich cyklopentadienyl analogům, zatímco stericky odpovídaly pentamethylcyklopentadienyl komplexům²⁴.

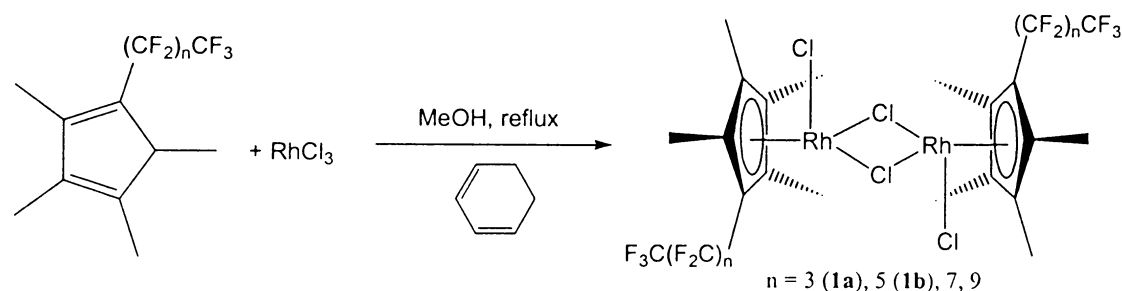
Hughesovi²⁶ se podařilo připravit perfluoralkylcyklopentadieny o délce fluorovaných ohonů C_8 , C_{10} a C_{12} (termín „ohon“ je běžně používán v literatuře z angl. „ponytail“). Při přípravě vycházel z nikelocenu, který nechal reagovat s perfluoralkyl jodidem za přítomnosti trifenyfosfinu. I když byly některé komplexy kovu z těchto ligandů připraveny (Rh^{25} , Co^{26}), ukázalo se, že silný elektronakceptorní vliv postranního řetězce znemožnil přípravu příslušných perfluoralkylcyklopentadienidů, které byly nestálé i při nízkých teplotách a navíc docházelo k dimerizaci samotných perfluoralkylcyklopentadienů, a proto bylo nezbytné zařazení nefluorové spojky mezi kruh a perfluoralkyl (viz dále). Reakce je nevýhodná, neboť vyžaduje více jak dvou molární přebytek finančně nákladného perfluoralkyljodidu. Alternativní reakce cyklopentadienidu sodného s perfluoralkyljodidy poskytovala jen velmi nízké nebo žádné výtěžky.²⁶

Jinou cestou jak kompenzovat silný elektronakceptorní vliv postranního řetězce bylo připojení elektrondonorních skupin na cyklopentadien. Ze sterických důvodů se nabízely tetramethylcyklopentadienyly, které navíc elektronicky odpovídaly nesubstituovaným cyklopentadienylovým ligandům. Syntéza těchto ligandů vycházela z přípravy perfluoralkylmagnesiumbromidu²⁷ a jeho následné reakci s tetramethylcyklopentenonem za vzniku izomerní směsi tetramethylperfluoralkylcyklopentenolů, které po dehydrataci trichlorfosfinoxidem poskytovaly izomerní směs tetramethylperfluoralkylcyklopentadienů²⁸ (Schema 1).



Schema 1: Příprava tetramethylperfluoralkylcyclopentadienů

Přestože se nepodařilo syntetizované tetramethylperfluoralkylcyclopentadieny deprotonovat a získat tak odpovídající soli, zdařilo se připravit analogy Maitilisova komplexu a to $[(C_5Me_4C_nF_{2n+1})RhCl(\mu-Cl)]_2$ ($n = 4, 6, 8, 10$) v přítomnosti 1,3-cyklohexadienu jako akceptoru protonů (Schema 2).



Schema 2: Příprava $[(C_5Me_4C_nF_{2n+1})RhCl(\mu-Cl)]_2$ ($n = 4, 6, 8, 10$)

Následnou redukcí těchto komplexů zinkem v atmosféře oxidu uhelnatého vznikly příslušné dikarboxyl-tetramethylperfluoralkylcyclopentadienyl-rhodné komplexy.²⁸

1.4.2 Ostatní cyklopentadienylové sloučeniny

Způsoby jak odstínit elektronakceptorní vliv perfluoralkyl řetězce byly zmíněny výše. V zásadě jsou známy dva základní postupy a to:

1. připojení řetězce přes nefluorovanou spojku
2. připojení elektrondonorních skupin přímo na cyklopentadien

Druhý ze způsobů byl zmíněn výše, proto již nebude v dalším diskutován. Jako účinný způsob odstínění elektronakceptorního vlivu perfluoralkyl řetězců se ukázalo použití spojky mezi samotným cyklopentadienylem a fluorovaným ohonem. V zásadě byly použity pouze tři typy těchto spojek a to buď silylové skupiny ($-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$; $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_2-$) nebo kratší uhlíkatý řetězec ($-(\text{CH}_2)_2-$; $-(\text{CH}_2)_3-$). Bylo připraveno celé spektrum komplexů s nejrůznějšími kovy (Fe, Re, Mn, Co^{26} ; Rh^{25} , $\text{Zr}^{29,32}$, Ti^{31}). Zavedení těchto skupin umožnilo syntézu cyklopentadienů s více jak jedním fluorovaným řetězcem^{30,31,32,33} a z nich následovně byly syntetizovány komplexy (Fe, Rh, Ti)^{30,31}.

Metodou Negishiho couplingu byly syntetizovány komplexy Mn a Re se dvěma až pěti $-(\text{CH}_2)_2\text{R}_{18}$ řetězci a z nich byly fotochemicky (ozařování UV) připraveny zpětně cyklopentadieny s třemi a čtyřmi těmito řetězci. Z takto připraveného cyklopentadienu se třemi řetězci se pak podařilo syntetizovat karbonylový komplex Rh(I).³⁴

1.4.3 Ostatní sloučeniny

Vedle sloučenin obsahujících cyklopentadienový motiv existuje celá řada fluorovaných sloučenin.³⁵ Jejich výčet a rozmanitost je velká, daleko nad rámec této práce. Největší pozornost je věnována sloučeninám s perfluoralkylfosfíny.

1.5 Ligandové štěpení

Ligandové štěpení je reakce, které se účastní nejčastěji dvojjaderné komplexy kovů obsahující můstkový ligand (můstkové ligandy) a další volný ligand, který tyto můstky rozštěpí a sám se koordinuje k centrálnímu kovu za vzniku dvou nových komplexních částic. V případě symetričnosti původního dvojjaderného komplexu vznikají identické produkty ligandového štěpení. Pozornost bude věnována dichloro-pentamethylcyklopentadienyl-rhoditého dimeru $[\text{Cp}^*\text{RhCl}(\mu\text{-Cl})]_2$, který byl poprvé syntetizován Maitlisem zahříváním RhCl_3 v přítomnosti hexamethyl-Dewarova benzenu.³⁶ Z něj byly následovně syntetizovány také jodo-³⁶ a bromoderiváty³⁷.

1.5.1 Štěpení P-donory

První štěpení μ -chloro-chloro-pentamethylcyklopentadienyl-rhoditého dimeru publikoval již sám Maitlis ve své původní práci³⁶. Komplex rozštěpil vedle jiných ligandů působením trifenylfosfinu za vzniku dichloro-trifenylfosfin-pentamethylcyklopentadienyl-rhoditého komplexu. Obdobných výsledků dosáhl také s jododerivátem (a to i v případě iridia jako centrálního kovu). Neméně zajímavé bylo pak štěpení bidentátním bis(1,2-difenylfosfino)ethanem (=diphos) za vzniku dimerní částice $[(Cp^*RhCl_2)_2(\mu\text{-diphos})]$, která s nadbytkem tohoto bidentátního fosfinu tvořila pentamethylcyklopentadienylrhoditý komplex s koordinačním číslem 7, kde se uplatňoval fosfin jako chelatující ligand.³⁶

V roce 1981 se objevila práce³⁸ téhož autora využívající ke štěpení výše jmenovaného dimeru trimethylfosfin, reakce byla opět s úspěchem aplikovaná také na jeho iriditý analog. Oba komplexy byly pak využity při syntéze dalších acetáto- a hydroxo- komplexů obou kovů.³⁸ O rok později navázal též autor při publikování ligandového štěpení tetradentátními ligandy³⁹ typu $L = N(CH_2CH_2PPh_2)_3$ a $P(CH_2CH_2PPh_2)_3$, poskytující komplexy typu $[\{Rh(C_5Me_5)\}_3Cl_5L]Y$ (kde $Y = Cl^-$, BF_4^- a PF_6^-) a $[\{Rh(C_5Me_5)Cl_2\}_3\{N(CH_2CH_2PPh_2)_3\}]$ při substituční reakci s tetrabutylamonium chloridem. Byl studován vliv sterické náročnosti bidentátních ligandů $R'_2N(CH_2)_nPR_2$ na substituční reakce komplexů $[\{Rh(C_5Me_5)\}_3Cl_5L]Y$ s týmž chloridem.³⁹

Jones a Feher publikovali v roce 1984 řadu komplexů, u kterých pozorovali bráněnou rotaci kolem vazby Rh – P. Tyto komplexy byly připraveny ligandovým štěpením Maitlisova komplexu (a jeho bromo- a jodoanalogů) fosfiny a jejich dalšími reakcemi (s organokovovými činidly a substituce halogenu za hydrid). Látky připravené štěpením symetrickými fosfiny byly obecného vzorce $[Cp^*RhX_2(PR_3)]$. Vedle původních komplexů připravených ligandovým štěpením Maitlisem³⁶ to byly nově připravené sloučeniny, vzniklé štěpením pomocí trifenylfosfinu (kde $X = Br$), a především sloučeniny vzniklé štěpením pomocí trimethylfosfinu (kde $X = Br, I$). Jako zcela nový fosfinový ligand pak použili triethylfosfin ($X = Br$) a tri-*p*-tolylfosfin ($X = Br$). Tyto nově syntetizované komplexy obsahující fosfinový ligand sloužily dále pro syntézu alkyl-, aryl- a allyl- komplexů obecného vzorce $[Cp^*RhXR'(PR_3)]$. U arylkomplexů pak pozorovali autoři bráněnou rotaci jak kolem vazby Rh – C, tak kolem vazby Rh – P, to byly první komplexy u kterých byla bráněná rotace pozorována současně na obou jmenovaných vazbách.⁴⁰

Studie vyústily v pozorování vlivu fosfinových ligandů na strukturu a reaktivitu hydridových komplexů typu $[Cp^*Rh(PR_3)PhH]$, u kterých byla pozorována reduktivní eliminace benzenu a vznik $16e^-$ koordinačně nenasycených komplexů. Tyto komplexy dále oxidativně adovaly neaktivované C – H vazby a to jak cestou intramolekulární tak intermolekulární. Rozhodující se ukázala opět struktura příslušného fosfinu, který v molekule sloužil jako stabilizující ligand.^{41,42}

1.5.2 Štěpení N-donory

Obdobně jako v případě štěpení P-donorovými ligandy uskutečnil štěpení Maitlisova komplexu N-donorovými ligandy sám autor ve své původní práci³⁶. Ačkoli vznikly příslušné komplexy s pyridinem a *p*-toluidinem o vzorci $[Cp^*RhCl_2L]$, kde $L = C_5H_5N$ a $NH_2C_6H_4CH_3$, obě štěpení jak *p*-toluidinem tak zvláště pak pyridinem vykazovaly v roztoku tendenci opětovné tvorby výchozího dimeru, zejména v případě absence volného ligandu ve směsi, což je odlišovalo od komplexu vzniklého štěpením pomocí PPh_3 .³⁶

Následující práce⁴³ téhož autora se zabývala štěpením $[Cp^*RhX_2]_2$ pomocí hydrazinů. Bylo zjištěno, že pouze monosubstituované, nebo 1,1-disubstituované hydraziny vzorce $H_2NNR^1R^2$ byly schopné reagovat s výchozí látkou za vzniku komplexů $[Cp^*RhX_2(NH_2NR^1R^2)]$, které byly ovšem velmi labilní a v reakční směsi se rychle regeneroval výchozí dimer. V případě použití 1-methylhydrazinu byly obdrženy také 1 : 2 adukty s výchozí látkou, kde hydrazin sloužil jako můstkový ligand. S nesubstituovaným hydrazinem vznikal jak produkt ligandového štěpení, tak trishydrazinový iontový komplex $[Cp^*Rh(N_2H_4)_3]Cl_2$. S amoniakem byl získán obdobný špatně rozpustný iontový komplex. Byla připravena také jeho lépe rozpustná hexafluorofosforečná sůl.⁴³

López s kolektivem publikovali^{44, 45} syntézu několika $[Cp^*RhCl_2L]$ komplexů, kde L byly především *p*-substituované pyridiny a *o*-aminofenol a kationtové komplexy obsahující bidentátní chelatující ligandy typu $[Cp^*RhCl_2]Cl$ s ethylendiaminem (en), tetramethylendiaminem (tmed) a *o*-fenyldiaminem (opda). Spolu s můstkovým $[(Cp^*RhCl_2)_2(\mu\text{-ppda})]$ (ppda = *p*-fenyldiamin) pozorovali pak jejich termální stabilitu. Ukázalo se, že se dané neutrální komplexy termálně rozkládaly na původní Maitlisův komplex a volný neutrální ligand. Obdobné chování vykazoval také posledně uvedený můstkový komplex. Kationtové komplexy se chovaly obdobně s výjimkou komplexu s ethylendiaminem, který se rozkládal přímo na kovové rhodium.^{44,45}

Práce stejného autora pak pokračovala studiem komplexů vzniklých ligandovým štěpením organickými *p*-substituovanými aromatickými aminy RNH_2 (s výjimkou anilinu). Opět byla pozorována jejich termální dekompozice na původní dimer a volný ligand.⁴⁶

1.6 Bráněná rotace okolo vazby Rh–P⁴⁰

Studium bráněné rotace okolo vazeb umožňuje porozumět jak chemickým vazbám ve sloučeninách tak jejich stereospecifické reaktivitě. Jones a Feher publikovali řadu sloučenin obecného vzorce $[(C_5Me_5)Rh(PR'_3)RX]$ syntetizovaných ligandovým štěpením komplexů $[(C_5Me_5)RhX_2]$ (kde $X = Cl, Br, I$) symetrickými fosfiny PR'_3 (kde $R' = Me, Et, Ph, p\text{-tol}, C_6D_5$) a jejich následnými reakcemi s organokovovými a hydridovými činidly. U komplexů kde R i R' byl aryl byla pozorovaná bráněná rotace jak kolem vazby Rh–C tak kolem vazby Rh–P. Rovněž u sloučenin typu $[(C_5Me_5)Rh(PR_3)X_2]$ (kde $X = Cl, Br, I$) byla pozorována bráněná rotace okolo vazby Rh–P pro stericky náročnější fosfiny, kde $R = Ph$ a *p*-tol. NMR spektra těchto látek vykazovala komplikovanější charakter než se dalo u těchto sloučenin očekávat pro koordinovaný trifenyl- a tri-*p*-tolylfosfin. Vysvětlením tohoto chování byla právě existence bráněné rotace okolo vazby Rh–P, která zapříčiňovala inekvivalenci signálů náležících arylu na fosforu. Nejjednodušší látkou pro sledování rotační bariéry byl $[Cp^*Rh\{P(p\text{-tol})_3\}Br_2]$, díky možnosti sledování rotace z 1H signálů náležících methylovým skupinám na *p*-tolylu. Látka vykazovala přítomnost dvou signálů s posunem δ 2.23 ppm a 2.39 ppm v poměru 1 : 2 při -44 °C, tedy neekvivalenci jedné ze tří tolylových skupin. Se zvyšující se teplotou se píky rozšiřovaly a při 40 °C bylo dosaženo koalescence a došlo k splynutí v jediný signál. Pro výpočet volné Gibbsovy energie ΔG^\ddagger rotace autoři použili tři rozdílných metod:

1. CBS Analysis (Complete Band Shape Analysis) NMR spekter⁴⁷
2. SST (Spin Saturation Transfer)^{48,49}
3. Separace píků a určení teploty koalescence⁴⁷

První dvě metody nebyly v rámci této diplomové práce použity, proto nebudou diskutovány. Třetí z metod spočívá v následujících krocích (příklady budou uváděny pro výše jmenovanou sloučeninu $[Cp^*Rh\{P(p\text{-tol})_3\}Br_2]$):

a) Určení „low-temperature limit“ (T_{lim} , t_{lim})

„Low-temperature limit“ je teplota při které dojde ke konečné separaci signálů v NMR spektru odpovídající inekvivalenci jedné ze tří methylových skupin p -tolylu v $P(p\text{-tol})_3$.

b) Určení teploty koalescence (T_C)

Teplota koalescence je teplota, při které právě dochází v NMR spektru k separaci signálů vlivem bráněné rotace (popř. kdy dochází právě k zániku tohoto jevu). Jinými slovy ve spektru je právě pozorována ekvivalence všech tří p -tolylových skupin v $P(p\text{-tol})_3$. Signál má při stejné hodnotě integrální plochy největší pološířku.

c) Výpočet rychlostní konstanty (k)

Rychlostní konstantu vnitřní konverze lze snadno vypočítat ze znalosti T_{lim} a T_C , viz rovnice (3):

$$k = \frac{\pi\delta\nu}{\sqrt{2}} \quad (3)$$

kde $\delta\nu$ je rozdíl chemických posunů (v Hz) separovaných píků při T_{lim} . Rovnice (3) je zjednodušeným vztahem pro výpočet rychlostní konstanty vnitřní konverze platným pro $\delta\nu$ měřeného pod teplotou koalescence.

d) Výpočet volné Gibbsovy energie rotace (ΔG^\ddagger)

Z Eyringovy rovnice (4)⁴⁷ lze při znalosti rychlostní konstanty k a teploty koalescence T_C vypočítat hodnotu volné Gibbsovy energie ΔG^\ddagger rotace a rovnicí (5)⁴⁷ určit její chybu $\Delta\Delta G^\ddagger$:

$$\Delta G^\ddagger = -RT_C \left[\ln\left(\frac{k}{T_C}\right) + \ln\left(\frac{h}{k_B}\right) \right] \quad (4)$$

$$\frac{\Delta\Delta G^\ddagger}{\Delta G^\ddagger} = \frac{\sqrt{(\Delta T_C / T_C)^2 [\ln(k_B T_C / hk) + 1]^2 + (\Delta k / k)^2}}{\ln(k_B T_C / hk)} \quad (5)$$

kde R je univerzální plynová konstanta, T_C je termodynamická teplota koalescence, ΔT_C je chyba T_C , k je rychlostní konstanta vnitřní konverze, Δk je chyba k , h je Planckova konstanta a k_B je Boltzmannova konstanta.

Práce⁴⁰ prokázala pouze sterický příspěvek k bráněným rotacím okolo vazeb Rh–C a Rh–P s minimálním příspěvkem elektronického vlivu. Stejně tak nebyl prokázán příspěvek π vazeb aryl-Rh k bráněné rotaci. V porovnání s čtvercově planárními komplexy rhodia s koordinačním číslem 4, u kterých byla rovněž studována bráněná rotace okolo vazby rhodium-fosfor⁵⁰, se projevilo úplné obsazení koordinační sféry centrálního kovu (koordinační číslo 6) na zvýšení energetické bariéry rotace.

2 Cíl práce

Diplomová práce si dávala za cíl:

- Připravit prekurzory komplexů iridia
- Syntetizovat komplexy iridia s fragmentem $[(C_5Me_4C_nF_{2n+1})Ir]$
- Syntetizovat komplexy rhodia s fragmentem $[(C_5Me_4C_nF_{2n+1})Rh]$
- Charakterizovat připravené látky pomocí NMR (1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{31}P)
- Studovat dynamické jevy pomocí NMR

3 Experimentální část

3.1 Použité chemikálie

Rozpouštědla THF a Et₂O byla před použitím zbavena vlhkosti stejnou metodou. Rozpouštědla byla sušena ketylovým způsobem, v přítomnosti sodíku s benzofenonem byla refluxována a následně destilována v inertní atmosféře argonu. Usušená rozpouštědla byla skladována nad molekulovými sítý v ochranné atmosféře argonu. Aceton byl uchováván nad bezvodým chloridem vápenatým.

Níže uvedené reakce byly prováděny v suchých rozpouštědlech standardní Schlenkovou technikou v ochranné atmosféře argonu není-li uvedeno jinak.

3.1.1 Rozpouštědla a sušidla

Tetrahydrofuran (THF), p.a. (Lach-ner, s.r.o.)

Chloroform, p.a. (Lach-ner, s.r.o.)

Hexan, p.a. (Lach-ner, s.r.o.)

Dichlormethan, p.a. (Lach-ner, s.r.o.)

Diethylether, p.a. (Lach-ner, s.r.o.)

Sodík, (z laboratorních zásob)

Benzofenon, 99% (Aldrich)

1,1,2-trichlortrifluorethan, (Spolchemie Ústí nad Labem)

Chlorid vápenatý, p.a. (Lach-ner, s.r.o.)

3.1.2 Deuterovaná rozpouštědla a standardy

Chloroform-d₁, 99.8 atom.% D (Aldrich)

1,1,2,2-Tetrachlorethan-d₄, 99.6 atom.% D (ISOSAR, GMBH)

Benzen-d₆, 99.6 atom.% D (ISOSAR, GMBH)

Aceton-d₆, 99.9 atom.% D (Aldrich)

Hexamethyldisilan, 97.0% (Alfa Products)

3.1.3 Ostatní chemikálie

Chloro- μ -chloro- η^5 -[(perfluorbutyl)tetramethylcyklopentadienyl]rhoditý dimer,

$[(\eta^5-(C_5Me_4C_4F_9)RhCl_2)_2]$ (z laboratorních zásob), $M_r = 1026.04$

Chloro- μ -chloro- η^5 -[(perfluorhexyl)tetramethylcyklopentadienyl]rhoditý dimer,

$[(\eta^5-(C_5Me_4C_6F_{13})RhCl_2)_2]$ (z laboratorních zásob), $M_r = 1226.08$

Tetramethylperfluorbutylcyklopentadien, směs izomerů (z laboratorních zásob), $M_r = 340.26$

Trimethylfosfin 1.0 M/THF (Aldrich), $M_r = 76.08$; d 0.872

Triethylfosfin, 95% (Fluka AG), $M_r = 118.18$

Tri-*iso*-propylfosfin (Merck), $M_r = 160.24$; d 0.83

Tributylfosfin (Koch-Light Laboratorien, Ltd.), $M_r = 202.36$

Trifenyfosfin (z laboratorních zásob), $M_r = 262.30$

Difeny-4-tolylfosfin (Fluka AG), $M_r = 276.33$

Tri-*p*-tolylfosfin, 98% (Aldrich), $M_r = 304.38$

Fenylmagnesiumchlorid 2.0 M/THF (Aldrich), $M_r = 136.87$; d 1.042

Fenylbromid, čistý (Reachim), $M_r = 157.01$

1,2-dibromethan, 99% (Aldrich), $M_r = 187.87$; d 2.180

Hořčík (piliny), 98% (Aldrich), $A_r = 24.31$

Trihydrát chloridu iriditého (z laboratorních zásob), $M_r = 298.56$

Bromid draselný, p.a. (Lachema), $M_r = 119.00$

Bromid sodný, p.a. (Lachema), $M_r = 102.89$

Dimethyl(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-perfluordecyl)silylcyklopentadienid lithný³¹

(z laboratorních zásob), $M_r = 576.29$

1,5-cyklooktadien (z laboratorních zásob), $M_r = 108.18$; d 0.882

Argon 4.8 (Linde, Technoplyn a.s.)

3.2 Analytické a strukturní metody

Hlavní analytickou metodou se stala nukleární magnetická resonance (NMR), která umožnila vedle dostatečně rychlé analýzy struktury sledovat také dynamické děje probíhající v reakčních směsích, čehož bylo využito při studiu bráněných rotací. Vedle NMR bylo použito rentgenostrukturní analýzy k určení krystalové struktury látek.

3.2.1 Nukleární magnetická resonance (NMR)

Nukleární magnetická resonance byla měřena na Ústavu chemických procesů na spektrometru Varian UNITY 300 při frekvencích 299.9 MHz (1H), 75.4 MHz (^{13}C), 282.2 MHz (^{19}F) a 121.4 MHz (^{31}P) a Varian INOVA 500 při frekvencích 499.868 MHz (1H) a 125.689 MHz (^{13}C). Při měření 1H a ^{13}C spekter bylo použito hexamethyldisilanu jako vnitřního standardu, při měření ^{19}F a ^{31}P pak (trifluormethyl)benzenu (-64.0 ppm) a kyseliny fosforečné (0.0 ppm), obou jako vnějších standardů. Všechna spektra byla měřena při laboratorní teplotě 25°C. Spektra za proměnných teplot pak v rozsahu -40 až 80°C. K určení přesné teploty byla použita teplotní kalibrace (100% methanol). ^{13}C a ^{31}P spektra byla měřena za protonového decouplingu $\{^1H\}$. Dále bylo využito pulsní sekvence DEPT⁵¹ k usnadnění určení struktury některých látek. Měřena byla rovněž 2D NMR spektra (modifikovaná pulsní sekvence gHSQC, gHMBC) pro charakterizaci arylkomplexů rhodia.

3.2.2 Rentgenová strukturní analýza (X-ray)

Rentgenová difrakce na krystalu byla měřena na Katedře anorganické chemie, Přírodovědecké fakultě Univerzity Karlovy na difraktometru Nonius KappaCCD s grafitovým monochromátorem. Jako zdroje záření bylo využito spektrální čáry K_α molybdenu o vlnové délce 0,71073 Å.⁵² Struktura byla měřena při teplotě 20°C. Fázový problém byl řešen přímými metodami a struktura byla dále upřesněna metodou nejmenších čtverců⁵³ (SIR92⁵⁴, SHELXL97⁵⁵). Podrobnější informace o difrakčním experimentu budou podány dále v experimentální části u příslušné látky.

3.3 Příprava fenylmagnesiumbromidu

Do 500 ml trojhrdlé baňky s magnetickým míchadlem bylo naváženo 6.82 g (0.28 mol) hořčkových pilin. Do hrdel byly nasazeny: přikapávací baňka s vyrovnávací trubičkou, zpětný chladič a septum. Baňka byla profouknuta argonem za současného sušení horkovzdušnou pistolí (sejmuté septum), aby byla aparatura dokonale vysušena. Po vychladnutí a naplnění baňky inertním plynem bylo skrze septum přidáno k hořčíku 160 ml čerstvě usušeného diethyletheru. Do přikapávačky bylo nepipetováno 26 ml (0.25 mol) PhBr. Pro iniciaci reakce bylo přidáno ještě asi 2 ml 1,2-dibromethanu. Za opatrného přikapávání fenylbromidu nastala bouřlivá reakce, která byla kontrolována chlazením pod zpětným chladičem. Po vpravení veškerého množství PhBr do reakční směsi byla přikapávačka nahrazena skleněnou zátkou a směs byla zahřívána k refluxu po 2 hodiny. Směs byla ponechána vychladnout v inertní atmosféře. Chladič byl nahrazen Schlenkovým nástavcem pro skladování pod inertním plynem. Výsledný etherový roztok PhMgBr má při 90%ním výtěžku koncentraci $1.4 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

3.4 Příprava prekurzorů Ir-komplexů

3.4.1 Příprava di- μ -chloro-bis(1,5-cyklooktadien)-iridného komplexu $[\text{IrCl}(\text{cod})]_2$ ⁵⁶

Do vysekurované Schlenkovy baňky bylo kvantitativně převedeno 499 mg (1.67 mmol) $\text{IrCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Postupně bylo přidáno 8.5 ml 96% EtOH, 4.3 ml H_2O a 1.5 ml (12.23 mmol) čerstvě predestilovaného 1,5-cyklooktadienu. Směs byla zahřána k bodu varu a refluxována po dobu asi 19 hodin. Na stěnách reakční nádoby se vyloučily oranžové krystaly látky. Po vychladnutí byla reakční směs uložena do mrazáku ($-30 \text{ }^\circ\text{C}$). Druhého dne byl supernatant nad červenooranžovými krystaly odfiltrován pod argonem za snížené teploty ($-30 \text{ }^\circ\text{C}$) pomocí kanyly. Krystaly byly několikrát promyty ledovým MeOH a sušeny několik hodin nad vakuem. Filtrát byl zahuštěn a bylo k němu přidáno asi 2 ml MeOH, takto byl uložen do mrazáku ($-30 \text{ }^\circ\text{C}$). Přes noc se vyloučil oranžový prášek. Obě frakce byly spojeny. Výtěžek byl asi 176 mg (31%).

^1H NMR (299.98 MHz, CDCl_3): δ 1.53 (m, CH_2 , 4H); 2.26 (m, CH_2 , 4H); 4.24 (m, CH, 4H). ^{13}C NMR (75.44 MHz, CDCl_3): δ 31.76 (CH_2); 62.18 (CH).

3.5 Příprava dihalogen-(perfluoralkyl)tetramethylcyklopentadienylrhoditých komplexů

3.5.1 Příprava komplexu $[(C_5Me_4C_4F_9)Rh(PMe_3)Cl_2]$ (2a)

Roztok PMe_3 v THF o koncentraci 1.0 M o objemu 396 μ l (0.396 mmol) byl přidán k roztoku 203 mg (0.198 mmol) komplexu **1a** v 40 ml čerstvě usušeného THF ve vysekurované Schlenkově baňce s magnetickým míchadlem. Roztok PMe_3 byl spláchnut dalšími 10 ml THF. Směs byla míchána za laboratorní teploty po dobu 1,5 hodiny. Po odpaření rozpouštědla resultovala červená viskozni látka. Produkt byl sušen nad vakuem po dobu několika hodin. Výtěžek byl 200 mg (86 %).

1H NMR (299.98 MHz, $CDCl_3$): δ 1.72 (d, $^2J_{PH} = 11.7$ Hz, CH_3 , 9H); 1.78 (d, $^4J_{PH} = 3.1$ Hz, CH_3 , 6H); 1.91 (d, $^4J_{PH} = 4.0$ Hz, CH_3 , 9H). ^{13}C NMR (75.44 MHz, $CDCl_3$): δ 9.02 (d, $^3J_{PC} = 1.7$ Hz, CH_3); 10.26 (bs, CH_3); 15.78 (d, $^1J_{PC} = 35.0$ Hz); 77.87 (m, $F_2C-C-Rh$); 103.47 (bs, C-Rh); 104.22 (m, C-Rh); 108 – 120 (m, C_4F_9). ^{31}P NMR (121.44 MHz, $CDCl_3$): δ 14.11 (d, $^1J_{PRh} = 129.8$ Hz).

3.5.2 Příprava komplexu $[(C_5Me_4C_4F_9)Rh(PEt_3)Cl_2]$ (3a)

Triethylfosfin o objemu 58 μ l (46 mg, 0.39 mmol) byl přidán k roztoku 200 mg (0.195 mmol) komplexu **1a** v 15 ml $CHCl_3$ ve vysekurované Schlenkově baňce s magnetickým míchadlem. Směs byla míchána za laboratorní teploty po dobu 4 hodin. Po odpaření rozpouštědla resultovala červená viskozni látka. Produkt byl sušen nad vakuem po dobu několika hodin. Výtěžek byl 200 mg (81 %).

1H NMR (299.98 MHz, $CDCl_3$): δ 1.18 (dt, $^3J_{HH} = 7.5$ Hz, $^3J_{PH} = 15.8$ Hz, CH_3 , 9H); 1.77 (d, $^4J_{PH} = 2.6$ Hz, CH_3 , 6H); 1.88 (d, $^4J_{PH} = 3.1$ Hz, CH_3 , 6H); 2.18 (dq, $^3J_{HH} = 7.5$ Hz, $^2J_{PH} = 11.0$ Hz, CH_2 , 6H). ^{13}C NMR (75.44 MHz, $CDCl_3$): δ 7.98 (d, $^2J_{PC} = 5.1$ Hz, CH_3); 9.12 (s, CH_3); 10.33 (bs, CH_3); 17.83 (d, $^1J_{PC} = 28.7$ Hz, CH_2); 84.03 (m, $F_2C-C-Rh$); 103.65 (m, C-Rh); 104.77 (m, C-Rh); 109 – 121 (m, C_4F_9). ^{31}P NMR (121.44 MHz, $CDCl_3$): δ 34.37 (d, $^1J_{PRh} = 130.7$ Hz).

3.5.3 Příprava komplexu $[(C_5Me_4C_4F_9)Rh(PBu_3)Cl_2]$ (**4a**)

Tributylfosfin o objemu 100 μ l (čistotě 96%) byl kvantitativně převeden k roztoku 198 mg (0.193 mmol) komplexu **1a** v 20 ml $CHCl_3$ ve vysekurované Schlenkově baňce s magnetickým míchadlem. Směs byla míchána za laboratorní teploty po dobu 2 hodin. Po odpaření rozpouštědla resultovala červená viskozni látka. Produkt byl sušen nad vakuem po dobu několika hodin. Výtěžek byl 260 mg (94%).

1H NMR (299.98 MHz, $CDCl_3$): δ 0.93 (t, $^3J_{HH} = 7.04$ Hz, CH_3 , 9H); 1.38 (m, CH_2 , 6H); 1.48 – 1.60 (m, CH_2 , 6H); 1.75 (d, $^4J_{PH} = 3.1$ Hz, CH_3 , 6H); 1.86 (d, $^4J_{PH} = 3.1$ Hz, CH_3 , 6H); 2.07 – 2.16 (m, CH_2 , 6H). ^{13}C NMR (75.44 MHz, $CDCl_3$): δ 9.09 (d, $^3J_{PC} = 1.4$ Hz, CH_3); 10.37 (bs, CH_3); 13.63 (s, CH_3); 24.34 (d, $^2J_{PC} = 13.2$ Hz, CH_2); 25.24 (d, $^1J_{PC} = 27.6$ Hz, CH_2); 25.75 (d, $^3J_{PC} = 4.3$ Hz, CH_2); 83.84 (m, $F_2C-C-Rh$) 103.73 (m, C-Rh); 104.60 (m, C-Rh); 107 – 126 (m, C_4F_9). ^{19}F NMR (282.24 MHz, $CDCl_3$): δ -81.36 (m, CF_3); -106.35 (m, CF_2); -122.02 (m, CF_2); -126.26 (m, CF_2). ^{31}P NMR (121.44 MHz, $CDCl_3$): δ 28.37 (d, $^1J_{PRh} = 130.6$ Hz).

3.5.4 Příprava komplexu $[(C_5Me_4C_4F_9)Rh(i-Pr_3P)Cl_2]$ (**5a**)

K roztoku 200 mg (0.195 mmol) komplexu **1a** v 20 ml chloroformu ve vysekurované Schlenkově baňce s magnetickým míchadlem bylo kvantitativně přidáno 75 μ l (62 mg, 0.388 mmol) *i*- Pr_3P . Směs byla míchána za laboratorní teploty po dobu 2 hodin. Pozdější měření 1H a ^{31}P NMR spekter prokázala přítomnost nečistot a to volného ligandu a výchozího dimeru. Celkový výtěžek je tedy po výpočtu 85% hmotnostních (tj. 222 mg).

Za použití metody pomalé difúze par rozpouštědla (hexan) v němž se komplex nerozpouštěl do rozpouštědla (deuterovaný chloroform) v němž byl rozpustný, byl získán monokrystal vhodný pro rentgenový difrakční experiment.

Tab. 1: Krystalografická data a upřesnění **5a**

Vzorec	$C_{22}H_{33}Cl_2F_9PRh$		
krystalová soustava	jednoklonná	prostorová grupa	$P 2_1/c$
A	22.9050(2) Å	α	90°
B	8.51000(10) Å	β	92.1690(8)°
C	13.6090(3) Å	γ	90°
objem	2650.79(7) Å ³	Z	4
typ záření	Mo K_α	použitá vlnová délka	0.710730 cm ⁻¹
D_x	1.69	M_r	673.27
μ	0.980 cm ⁻¹	teplota	150 K
velikost krystalu	0.40 x 0.30 x 0.10 mm		
barva krystalu	tmavě červená	tvár krystalu	destička
mř. parametry zpřesněny z	58287reflexí	rozsah úhlu θ	2.6 – 27.5°
typ difraktometru	KappaCCD	měřicí mod	2 θ / ω
počet měřených reflexí	46 011	počet nezávislých reflexí	6070
R_{int}	0.036		
h_{min}, h_{max}	-29, 29	θ_{max}	27.49°
k_{min}, k_{max}	-11, 11		
l_{min}, l_{max}	-17, 17		
F upřesněn metodou nejmenších čtverců			
R	0.0221	R_w	0.0246
Poměr maximální změny parametru / e.s.d. v posledním cyklu upřesňování			0,002517
$\Delta_{\rho min}$	-0.53	$\Delta_{\rho max}$	0.77
počet použitých reflexí	5116	$\sigma(I)$	1.96
počet parametrů	448	S	1.1105

¹H NMR (299.98 MHz, CDCl₃): δ 1.41 (dd, ³J_{HH} = 7.5 Hz, ³J_{PH} = 14.1 Hz, CH₃, 18H); 1.70 (d, ⁴J_{PH} = 2.6 Hz, CH₃, 6H); 1.83 (bs, CH₃, 6H); 2.78 – 2.94 (m, CH, 3H). ¹³C NMR (75.44 MHz, CDCl₃): δ 9.28 (d, ³J_{PC} = 1.4 Hz, CH₃); 11.22 (bs, CH₃); 20.42 (d, ²J_{PC} = 2.4 Hz); 27.59 (d, ¹J_{PC} = 27.6 Hz, CH); 82.08 – 83.60 (m, F₂C-C-Rh); 103.70 (m, C-Rh); 105.60 (m, C-Rh); 107.5 – 118.0 (m, C₄F₉). ¹⁹F NMR (282.24 MHz, CDCl₃): δ -81.35 (m, CF₃); -106.96 (m, CF₂); -121.57 (m, CF₂); -126.26 (m, CF₂). ³¹P NMR (121.44 MHz, CDCl₃): δ 50.26 (d, ¹J_{PRh} = 129.6 Hz).

3.5.5 Příprava komplexu $[(C_5Me_4C_4F_9)Rh(PPh_3)Cl_2]$ (6a)

Do vysekurované Schlenkovy baňky s magnetickým míchadlem byly kvantitativně převedeny navážky 197 mg (0.192 mmol) komplexu **1a** a 105 mg (0.400 mmol) PPh_3 . Látky byly rozpuštěny v 20 ml chloroformu. Směs byla míchána za laboratorní teploty po dobu 2 hodin. Rozpouštědlo bylo odpařeno a produkt sušen po několik hodin nad vakuem. Výtěžek byl 280 mg (94%).

1H NMR (299.98 MHz, $CDCl_3$): δ 1.46 (d, $^4J_{PH} = 3.5$ Hz, CH_3 , 6H); 1.48 (bs, CH_3 , 6H); 7.32 (m, 9H-arom.); 7.79 – 7.85 (m, 6H-arom.). ^{13}C NMR (75.44 MHz, $CDCl_3$): δ 8.63 (d, $^3J_{PC} = 1.7$ Hz, CH_3); 9.66 (bs, CH_3); 78.8 (m, $F_2C-C-Rh$), 102.24 (m, C-Rh); 107.00 (m, C-Rh); 115 – 119 (m, C_4F_9), 127.86 (bs, C-arom.); 130.65 (bs, C-arom.); 134.87 (bs, C-arom.). ^{19}F NMR (282.24 MHz, $CDCl_3$): δ -81.35 (m, CF_3); -106.63 (bs, CF_2); -122.04 (m, CF_2); -126.24 (m, CF_2). ^{31}P NMR (121.44 MHz, $CDCl_3$): δ 31.3 (d, $^1J_{P-Rh} = 137.3$ Hz).

3.5.6 Příprava komplexu $[(C_5Me_4C_4F_9)Rh\{P(p-tol)Ph_2\}Cl_2]$ (7a)

Do vysekurované Schlenkovy baňky s magnetickým míchadlem byly kvantitativně převedeny navážky 197 mg (0.192 mmol) komplexu **1a** a 108 mg (0.391 mmol) $PPh_2(p-tol)$. Látky byly rozpuštěny v 20 ml chloroformu. Směs byla míchána za laboratorní teploty po dobu 2 hodin. Rozpouštědlo bylo odpařeno a produkt sušen po několik hodin nad vakuem. Výtěžek byl 289 mg (96%).

1H NMR (299.98 MHz, $CDCl_3$): δ 1.44 (d, $^4J_{PH} = 3.5$ Hz, CH_3 , 6H); 1.49 (bs, CH_3 , 6H); 2.35 (bs, CH_3 (*p-tol*), 3H); 7.10 – 7.23 (m, 2H-arom. (*p-tol*)); 7.28 – 7.58 (m, 5H-arom. (Ph)); 7.64 – 7.74 (m, 2H-arom. (*p-tol*)); 7.76 – 7.88 (m, 5H-arom. (Ph)). ^{13}C NMR (75.44 MHz, $CDCl_3$): δ 8.61 (d, $^3J_{PC} = 1.4$ Hz, CH_3); 9.69 (bs, CH_3); 21.31 (s, CH_3 (*p-tol*)); 80.0 (m, $F_2C-C-Rh$); 101.99 (m, C-Rh); 106.97 (m, C-Rh); 113 – 121 (C_4F_9); 127.77 (m, C-arom. (Ph)); 128.65 (m, C-arom. (*p-tol*)); 130.52 (m, C-arom. (Ph)); 134.86 (m, C-arom. (Ph)); 141.13 (m, C-arom. (*p-tol*)). ^{19}F NMR (282.24 MHz, $CDCl_3$): δ -81.36 (m, CF_3); -106.96 (m, CF_2); -122.06 (m, CF_2); -126.25 (m, CF_2). ^{31}P NMR (121.44 MHz, $CDCl_3$): δ 30.97 (d, $^1J_{PRh} = 136.8$ Hz).

3.5.7 Příprava komplexu $[(C_5Me_4C_4F_9)Rh\{P(p\text{-tol})_3\}Cl_2]$ (8a)

Do vysekurované Schlenkovy baňky s magnetickým míchadlem byly kvantitativně převedeny navážky 157 mg (0.153 mmol) komplexu **1a** a 93 mg (0.305 mmol) $P(p\text{-tol})_3$. Látky byly rozpuštěny v 15 ml chloroformu. Směs byla míchána za laboratorní teploty po dobu 2 hodin. Rozpouštědlo bylo odpařeno a produkt sušen po několik hodin nad vakuem. Výtěžek byl 240 mg (96%).

1H NMR (299.98 MHz, $CDCl_3$): δ 1.41 (d, $^4J_{PH} = 3.1$ Hz, CH_3 , 6H); 1.51 (bs, CH_3 , 6H); 2.34 (bs, CH_3 (*p*-tol), 9H); 7.15 (m, H-arom., 6H); 7.69 (m, H-arom., 6H). ^{13}C NMR (75.44 MHz, $CDCl_3$): δ 8.55 (d, $^3J_{PC} = 1.2$ Hz, CH_3); 9.70 (bs, CH_3); 21.25 (bs, CH_3 (*p*-tol)); 80.11 (m, $F_2C-C-Rh$); 101.54 (m, C-Rh); 106.88 (m, C-Rh); 108.8 – 120.8 (C_4F_9); 128.51 (m, C-arom.); 134.72 (m, C-arom.); 140.77 (m, C-arom.). ^{19}F NMR (282.24 MHz, $CDCl_3$): δ -81.38 (m, CF_3); -106.80 (m, CF_2); -122.08 (m, CF_2); -126.25 (m, CF_2). ^{31}P NMR (121.44 MHz, $CDCl_3$): δ 30.25 (d, $^1J_{PRh} = 135.9$ Hz).

3.5.8 Příprava komplexu $[(C_5Me_4C_4F_9)RhBr_2]_2$ (9)

Ve vysekurované Schlenkově baňce bylo rozpuštěno 251 mg (0.245 mmol) μ -chloro-chloro-(perfluorbutyl)tetramethylcyklopentadien-rhodného komplexu (**1a**) v asi 25 ml acetonu (nad $CaCl_2$). K roztoku bylo přidáno 20 ekvivalentů NaBr (503 mg; 4.89 mmol). Za míchání byla směs zahřána k bodu varu a poté ještě další 2 hodiny refluxována. Rozpouštědlo bylo odpařeno do sucha nad vakuem a zbytek extrahován do 50 ml dichlormethanu. Vzorek byl přefiltrován od zbytků solí a k filtrátu bylo přidáno 7 ml hexanu. Směs byla nad vakuem zahušťována do vyloučení krystalů. Rozpouštědlo bylo oddekantováno a látka sušena nad vakuem. Výtěžek byl 230 mg (78%).

1H NMR (299.98 MHz, $CDCl_3$): δ 1.86 (s, CH_3); 2.05 (s, CH_3). ^{13}C NMR (75.44 MHz, $CDCl_3$): δ 9.94 (s, CH_3); 11.37 (bs, CH_3); 73.41 (m, $F_2C-C-Rh$); 98.66 (m, C-Rh); 102.49 (m, C-Rh); 102 – 121 (m, C_4F_9). ^{19}F NMR (282.24 MHz, $CDCl_3$): δ -81.29 (m, CF_3); -105.92 (m, CF_2); -122.41 (m, CF_2); -126.24 (m, CF_2).

3.5.9 Příprava komplexu $[(C_5Me_4C_4F_9)Rh\{P(p\text{-tol})_3\}Br_2]$ (10)

Navážka 150 mg (0.125 mmol) komplexu **1a** byla kvantitativně převedena do vysekurované Schlenkovy baňky s magnetickým míchadlem. Bylo přidáno odpovídající množství 77 mg (0.253 mmol) 98% $P(p\text{-tol})_3$ a celkový objem rozpouštědla ($CHCl_3$) byl doplněn na 15 ml. Směs byla míchána po dobu asi 2 hodin. Rozpouštědlo bylo odpařeno a produkt sušen po několik hodin nad vakuem. Výtěžek byl 210 mg (93%).

1H NMR (299.98 MHz, $CDCl_3$): δ 1.55 (d, $^4J_{PH} = 3.5$ Hz, CH_3 , 6H); 1.68 (bs, CH_3 , 6H); 2.38 (bs, CH_3 (*p*-tol), 9H); 6.70 – 7.45 (m, H-arom., 6H); 7.67 (m, H-arom., 6H). ^{13}C NMR (75.44 MHz, $CDCl_3$): δ 9.30 (s, CH_3); 10.56 (bs, CH_3); 21.33 (bs, CH_3 (*p*-tol)); 82.01 (m, $F_2C-C-Rh$); 102.00 (m, C-Rh); 106.57 (m, C-Rh); 108.3 – 122.9 (C_4F_9); 126.43 – 129.21 (m, C-arom.); 129.71 (d, $^1J_{PC} = 13.3$ Hz, C-arom.); 132.58 (d, $^1J_{PC} = 11.3$ Hz, C-arom.); 133.6 – 136.2 (m, C-arom.); 139.5 – 142.0 (m, C-arom.); 144.25 (s, C-arom.). ^{19}F NMR (282.24 MHz, $CDCl_3$): δ -81.36 (m, CF_3); -106.33 (m, CF_2); -121.93 (m, CF_2); -126.24 (m, CF_2). ^{31}P NMR (121.44 MHz, $CDCl_3$): δ 27.34 (d, $^1J_{PRh} = 138.5$ Hz).

3.5.10 Příprava komplexu $[(C_5Me_4C_6F_{13})Rh(PMe_3)Cl_2]$ (11b)

Roztok PMe_3 v THF o koncentraci 1.0 M a objemu 245 μ l (0.245 mmol) byl přidán k roztoku 150 mg (0.122 mmol) komplexu **1b** v 40 ml čerstvě usušeného THF ve vysekurované Schlenkově baňce s magnetickým míchadlem. Směs byla míchána za laboratorní teploty po dobu 3 hodin. Po odpaření rozpouštědla rezultovala červená viskózní látka. Produkt byl sušen nad vakuem po dobu několika hodin. Výtěžek byl 130 mg (77 %).

1H NMR (299.98 MHz, $CDCl_3$): δ 1.72 (d, $^2J_{PH} = 12.3$ Hz, CH_3 , 9H); 1.78 (d, $^4J_{PH} = 3.1$ Hz, CH_3 , 6H); 1.91 (d, $^4J_{PH} = 2.0$ Hz, CH_3 , 6H). ^{13}C NMR (75.44 MHz, $CDCl_3$): δ 9.09 (bs, CH_3); 10.31 (bs, CH_3); 15.90 (d, $^1J_{PC} = 34.9$ Hz); 78.02 (m, $F_2C-C-Rh$); 103.26 (bs, C-Rh); 104.45 (m, C-Rh); 106 - 121 (m, C_4F_9). ^{19}F NMR (282.24 MHz, $CDCl_3$): δ -81.21 (m, CF_3); -105.38 (m, CF_2); -121.15 (m, CF_2); -122.17 (m, CF_2); -123.14 (m, CF_2); -126.53 (m, CF_2). ^{31}P NMR (121.44 MHz, $CDCl_3$): δ 14.11 (d, $^1J_{PRh} = 130.5$ Hz).

3.6 Příprava fenyl-halogen-(perfluoralkyl)tetramethycyklopentadienyl-rhoditých komplexů

3.6.1 Příprava komplexu $[(C_5Me_4C_4F_9)Rh(PMe_3)CIPh]$ (12)

Ve vysekurované Schlenkově baňce s magnetickým míchadlem bylo rozpuštěno 180 mg (0.306 mmol) komplexu **2a** v asi 20 ml čerstvě usušeného THF. Roztok byl ochlazen na $-40\text{ }^\circ\text{C}$ pomocí chladicí lázně EtOH / CO₂ (s). Za stálého chlazení a míchání byly k roztoku přikapány (postupně po dobu 30 min) 3 ekvivalenty (0.65 ml, 0.910 mmol) 1.4 M PhMgBr v Et₂O. Reakční směs byla míchána za snížené teploty ($-40\text{ }^\circ\text{C}$) po 30 min a po ohřátí na laboratorní teplotu ještě další 1 hodinu. K roztoku bylo přidáno malé množství (0.2 ml) nasyceného roztoku KBr v H₂O pro odstranění nezreagovaného Grignardova činidla a podporu vyloučení solí pocházejících z něj. Směs byla krátce míchána. Za sníženého tlaku byla směs rozpouštědel z reakční směsi oddestilována a téměř suchý surový produkt byl extrahován do CH₂Cl₂. Směs byla zfiltrována od zbytků solí a dichlormethan z filtrátu odpařen. Produkt byl sušen po dobu několika hodin nad vakuem. Výtěžek byl 57%.

¹H NMR (299.98 MHz, CDCl₃): δ 1.82 (d, ²J_{PH} = 11.9 Hz, CH₃, 9H); 1.92 (d, ⁴J_{PH} = 3.1 Hz, CH₃, 6H); 2.00 (bs, CH₃, 6H); 7.35 (m, Ph(*p*-H), 1H); 7.45 (m, Ph(*m*-H), 2H); 7.60 (m, Ph(*o*-H), 2H). ¹³C NMR (75.44 MHz, CDCl₃): δ 9.88 (s, CH₃); 10.82 (s, CH₃); 18.13 (d, ¹J_{PC} = 36.2 Hz, CH₃); 79.84 (m, F₂C-C-Rh); 102.90 (m, C-Rh); 104.71 (m, C-Rh); 106 - 122 (m, C₄F₉); 127.14 (s, Ph(*o*-H)); 127.22 (s, Ph(*p*-H)); 128.72 (s, Ph(*m*-H)); 141.19 (s, Ph(C)). ³¹P NMR (121.44 MHz, CDCl₃): δ 8.08 (d, ¹J_{PRh} = 130.8 Hz).

3.6.2 Příprava komplexu $[(C_5Me_4C_4F_9)Rh(PEt_3)CIPh]$ (13)

Ve vysekurované Schlenkově baňce s magnetickým míchadlem bylo rozpuštěno 180 mg (0.285 mmol) komplexu **3a** v asi 25 ml čerstvě usušeného THF. Roztok byl ochlazen na $-40\text{ }^\circ\text{C}$ pomocí chladicí lázně EtOH / CO₂ (s). Za stálého chlazení a míchání byly k roztoku přikapány (postupně po dobu 30 min) 3 ekvivalenty (0.61 ml, 0.854 mmol) 1.4 M PhMgBr v Et₂O. Reakční směs byla míchána za snížené teploty ($-40\text{ }^\circ\text{C}$) po 30 min a po ohřátí na laboratorní teplotu ještě další 1 hodinu. K roztoku bylo přidáno malé množství (0.2 ml) nasyceného roztoku KBr v H₂O pro odstranění nezreagovaného Grignardova činidla a podporu vyloučení solí pocházejících z něj. Směs byla krátce míchána. Za sníženého tlaku byla směs rozpouštědel z reakční směsi oddestilována a téměř suchý surový produkt byl

extrahován do CH_2Cl_2 . Směs byla zfiltrována od zbytků solí a dichlormethan z filtrátu odpařen. Produkt byl sušen po dobu několika hodin nad vakuem. Výtěžek byl 88%.

1H NMR (299.98 MHz, $CDCl_3$): δ 1.18 (dt, $^3J_{HH} = 7.9$ Hz, $^3J_{PH} = 15.4$ Hz, CH_3 , 9H); 1.91 (d, $^4J_{PH} = 3.1$ Hz, CH_3 , 6H); 1.99 (bs, CH_3 , 6H); 2.24 (dq, $^3J_{HH} = 7.5$ Hz, $^2J_{PH} = 10.8$ Hz, CH_2 , 6H); 7.35 (m, Ph(*p*-H), 1H); 7.44 (m, Ph(*m*-H), 2H); 7.60 (m, Ph(*o*-H), 2H). ^{13}C NMR (75.44 MHz, $CDCl_3$): δ 8.84 (d, $^2J_{PC} = 5.1$ Hz, CH_3); 9.86 (d, $^3J_{PC} = 1.7$ Hz, CH_3); 10.86 (bs, CH_3); 19.77 (d, $^1J_{PC} = 29.5$ Hz, CH_2); 79.06 (m, $F_2C-C-Rh$); 103.33 (m, C-Rh); 104.82 (m, C-Rh); 106 - 123 (m, C_4F_9); 127.12 (s, Ph(*o*-H)); 127.20 (s, Ph(*p*-H)); 128.47 (s, Ph(*m*-H)); 141.20 (s, Ph(C)). ^{31}P NMR (121.44 MHz, $CDCl_3$): δ 30.05 (d, $^1J_{PRh} = 132.6$ Hz).

3.6.3 Příprava komplexu $[(C_5Me_4C_4F_9)Rh(PBu_3)ClPh]$ (14)

Ve vysekurované Schlenkově baňce s magnetickým míchadlem bylo rozpuštěno 180 mg (0.252 mmol) komplexu **4a** v asi 20 ml čerstvě usušeného THF. Roztok byl ochlazen na -40 °C pomocí chladicí lázně EtOH / CO_2 (s). Za stálého chlazení a míchání byly k roztoku přikapány (postupně po dobu 30 min) 3 ekvivalenty (0.38 ml, 0.760 mmol) 2.0 M PhMgCl v THF. Reakční směs byla míchána za snížené teploty (-40 °C) po 30 min a po ohřátí na laboratorní teplotu ještě další 1 hodinu. Reakční směs se zbarvila do hněda. K roztoku bylo přidáno malé množství nasyceného roztoku KBr v H_2O pro odstranění nezreagovaného Grignardova činidla a podporu vyloučení solí pocházejících z něj. Směs byla krátce míchána. Za sníženého tlaku byla směs rozpouštědel z reakční směsi oddestilována a téměř suchý surový produkt byl extrahován do CH_2Cl_2 . Směs byla zfiltrována od zbytků solí a dichlormethan z filtrátu odpařen. Červenohnědý produkt byl sušen po dobu několika hodin nad vakuem. Výtěžek byl 64%.

1H NMR (299.98 MHz, $CDCl_3$): δ 0.84 (t, $^3J_{HH} = 7.0$ Hz, CH_3 , 9H); 1.18 – 1.36 (m, CH_2 , 18H); 1.87 (bs, CH_3 , 6H); 1.97 (bs, CH_3 , 6H); 7.34 (m, Ph(*p*-H), 1H); 7.44 (m, Ph(*m*-H), 2H); 7.60 (m, Ph(*o*-H), 2H). ^{13}C NMR (75.44 MHz, $CDCl_3$): δ 10.43 (bs, CH_3); 11.17 (bs, CH_3); 13.51 (s, CH_3); 24.40 (d, $^2J_{PC} = 12.6$ Hz, CH_2); 26.48 (d, $^3J_{PC} = 4.8$ Hz, CH_2); 27.10 (d, $^1J_{PC} = 27.8$ Hz, CH_2); 84.93 (m, $F_2C-C-Rh$); 103.50 (m, C-Rh); 104.29 (m, C-Rh); 108 - 124 (m, C_4F_9); 127.12 (s, Ph(*o*-H)); 127.20 (s, Ph(*p*-H)); 128.71 (s, Ph(*m*-H)); 141.13 (s, Ph(C)). ^{31}P NMR (121.44 MHz, $CDCl_3$): δ 21.89 (d, $^1J_{PRh} = 149.3$ Hz).

3.6.4 Příprava komplexu $[(C_5Me_4C_4F_9)Rh(PPh_3)ClPh]$ (15)

Ve vysekurované Schlenkově baňce s magnetickým míchadlem bylo rozpuštěno 280 mg (0.361 mmol) komplexu **6a** v asi 20 ml čerstvě usušeného THF. Roztok byl ochlazen na $-40\text{ }^\circ\text{C}$ pomocí chladicí lázně EtOH / CO₂ (s). Za stálého chlazení a míchání byly k roztoku přikapány (postupně po dobu 30 min) 3 ekvivalenty (0.54 ml, 1.08 mmol) 2.0 M PhMgCl v THF. Reakční směs byla míchána za snížené teploty ($-40\text{ }^\circ\text{C}$) po 30 min a po ohřátí na laboratorní teplotu ještě další 1 hodinu. Reakční směs se zbarvila do červenohnědě. K roztoku bylo přidáno malé množství nasyceného roztoku KBr v H₂O pro odstranění nezreagovaného Grignardova činidla a podporu vyloučení solí pocházejících z něj. Směs byla krátce míchána. Za sníženého tlaku byla směs rozpouštědel z reakční směsi oddestilována a téměř suchý surový produkt byl extrahován do CH₂Cl₂. Směs byla zfiltrována od zbytků solí a dichlormethan z filtrátu odpařen. Červenohnědý produkt byl sušen po dobu několika hodin nad vakuem. Výtěžek byl 63%.

¹H NMR (299.98 MHz, CDCl₃): δ 1.40 (d, ⁴J_{PH} = 2.2 Hz, CH₃, 6H); 1.53 (bs, CH₃, 6H); 6.90 – 7.54 (m, PPh₃, 15H); 7.33 (m, Ph(*p*-H), 1H); 7.43 (m, Ph(*m*-H), 2H); 7.59 (m, Ph(*o*-H), 2H). ¹³C NMR (75.44 MHz, CDCl₃): δ 8.84 (d, ³J_{PC} = 17.9 Hz, CH₃); 9.96 (bs, CH₃); 86.16 (m, F₂C-C-Rh); 103.25 (m, C-Rh); 104.44 (m, C-Rh); 108 - 127 (m, C₄F₉); 127.11 (s, Ph(*o*-H)); 127.20 (s, Ph(*p*-H)); 127.59 – 128.27 (m, PPh₃); 128.70 (s, Ph(*m*-H)); 130.45 (bs, PPh₃); 133.79 – 135.38 (m, PPh₃); 141.19 (s, Ph(C)). ³¹P NMR (121.44 MHz, CDCl₃): δ 39.11 (d, ¹J_{PRh} = 155.8 Hz).

3.7 Experimentální určení a výpočet ΔG^\ddagger bráněné rotace okolo vazby Rh–P pro komplex **10**

Před samotným měřením bylo malé množství komplexu **10** rozpuštěno v asi 0.6 ml CDCl₃ v NMR kyvetě, která byla zatavena pod vakuem. Od takto upraveného vzorku byla změřena ¹H NMR spektra a jejich teplotní závislost. Pro nízké teploty bylo využito chlazení vzduchu v lázni EtOH / CO₂ ($-78\text{ }^\circ\text{C}$) a jeho následujícího vhánění do měřicí sondy spektrometru. Byly pozorovány chemické posuny δ methylových skupin u P(*p*-tol)₃. Pro přesné stanovení teploty bylo využito teplotní kalibrace pomocí 100% methanolu (v zatavené kyvetě), kdy byl sledován rozdíl chemických posunů mezi CH₃ a OH skupinou tohoto alkoholu. Na základě hodnoty rozdílu těchto chemických posunů byla nejen určena

přesná teplota, ale nepřímo také čas potřebný na teplotní temperaci vzorku pro jednotlivá měření (rozdíl chemických posunů se již neměnil).

Při měření teplotní závislosti ^1H NMR spekter bylo postupováno takto:

1. Byla nastavena teplota měření a změněna délka sklápěcího pulsu v pulsní sekvenci pro měření protonových spekter ($p_w = 2$ ms) a rovněž hodnota zesílení ($\text{gain} = 0$) z důvodu vysoké koncentrace látky. Byla určena doba potřebná pro teplotní temperaci vzorku pomocí MeOH a to tak, že se rozdíl v chemických posunech pro CH_3 a OH skupiny již neměnil (obvyklá doba 4 až 8 min v závislosti na nastavené teplotě).
2. Byla softwarově vypočítána přesná hodnota teploty měření na základě rozdílu chemických posunů CH_3 a OH skupin methanolu.
3. Do spektrometru byla vložena zatavená kyveta s **10** a vzorek byl ponechán temperovat se na nastavenou teplotu po potřebnou dobu (viz 1.). Byla změněna šířka sklápěcího pulsu na původní hodnotu ($p_w = 5.25$ ms), rovněž hodnota zesílení ($\text{gain} = 22$).
4. Po teplotní temperaci vzorku bylo změřeno ^1H NMR spektrum látky.
5. Po výměně vzorku za methanol byla změněna teplota měření a celý cyklus (1. – 5.) se opakoval vždy pro jednotlivou teplotu

Po získání sady spekter pro jednotlivé měření bylo zřejmé, že u látky dochází k bráněné rotaci okolo vazby Rh–P, kdy došlo k projevu inekvivalence jedné ze tří přítomných CH_3 skupin a původně jeden signál se při nižších teplotách rozdělil v očekávaném poměru 2 : 1. Dále byl určen tzv. „low-temperature limit (t_{lim})“ (viz kapitola 4.4).

Z teplotní závislosti ^1H NMR spekter byla stanovena teplota koalescence (T_C) pro koalescenci signálů protonů methylových skupin na tri-*p*-tolylfosfinu. Ze znalosti T_C a k byla vypočítána hodnota volné Gibbsovy energie rotace (ΔG^\ddagger) okolo vazby Rh–P, dle rovnice (4) a následně určena její chyba ($\Delta\Delta G^\ddagger$) z rovnice (5).

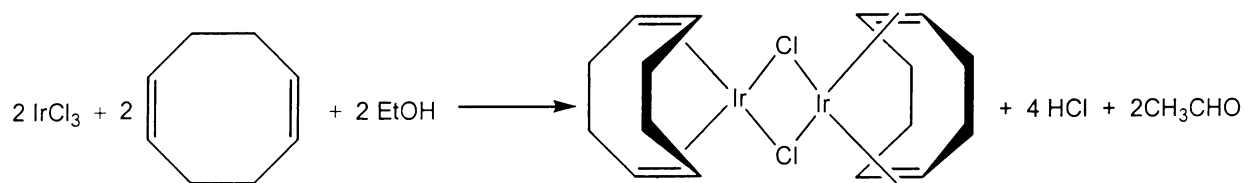
4 Výsledky a diskuze

Diplomová práce se zabývala přípravou komplexů kovů 9. skupiny periodického systému s (perfluoralkyl)tetramethylcyklopentadienyl ligandy. Hlavní část práce byla věnována komplexům rhodia, neboť reaktivita výše jmenovaných ligandů nedovolila přípravu komplexů s jiným kovem. Všechny připravené sloučeniny byly logickým článkem v přípravě 16ti elektronových koordinačně nenasycených komplexů, potenciálně použitelných jako katalyzátorů v aktivaci vazeb uhlík-vodík⁴¹.

4.1 Příprava komplexů obsahující fragment $[(C_5Me_4C_4F_9)Ir]$

4.1.1 Příprava prekurzorů komplexů iridia

Podle práce⁵⁶ byla připravena sloučenina $[IrCl(cod)]_2$. K přípravě byl použit čerstvě predestilovaný cod. I přes poměrně malý výtěžek byla sloučenina dobře definovaná, neboť vznikla v krystalické, čisté podobě. Malý výtěžek byl připsán kontaminaci výchozího chloridu iriditého kyselinou chlorovodíkovou, což zapříčinilo posun reakční rovnováhy ve prospěch reaktantů, neboť reakce běží podle následující rovnice (Schema 3):



Schema 3: Příprava $[IrCl(cod)]_2$

Vedle výše zmíněné sloučeniny, byl proveden pokus o přípravu $[IrCl(CO)_2(p\text{-toluidin})]$ ⁵⁷. Sloučenina nebyla získána v podobě dobře definovatelných fialových krystalů a produkt reakce se v organických rozpouštědlech rozpouštěl pouze částečně, proto nebyl použit k dalším reakcím.

4.1.2 Příprava komplexů iridia

Ačkoli se vlastnosti (perfluoralkyl)tetramethylcyklopentadienylu na jedné straně nikterak stericky nelišily od jeho pentamethylcyklopentadienyl analogu a elektronicky od nesubstituovaného cyklopentadienu, na druhé straně byla jeho reaktivita značně odlišná od obou jmenovaných nefluorovaných ligandů. Tato rozdílnost se odrazila zejména v reaktivitě s jinými kovy než je rhodium. Problémem byla nejpravděpodobněji neexistence obecné soli od tohoto ligandu, a proto byla syntéza komplexů omezena buďto na deprotonaci samotného ligandu nebo na přípravu z již existujících komplexů, jako tomu bylo v této diplomové práci.

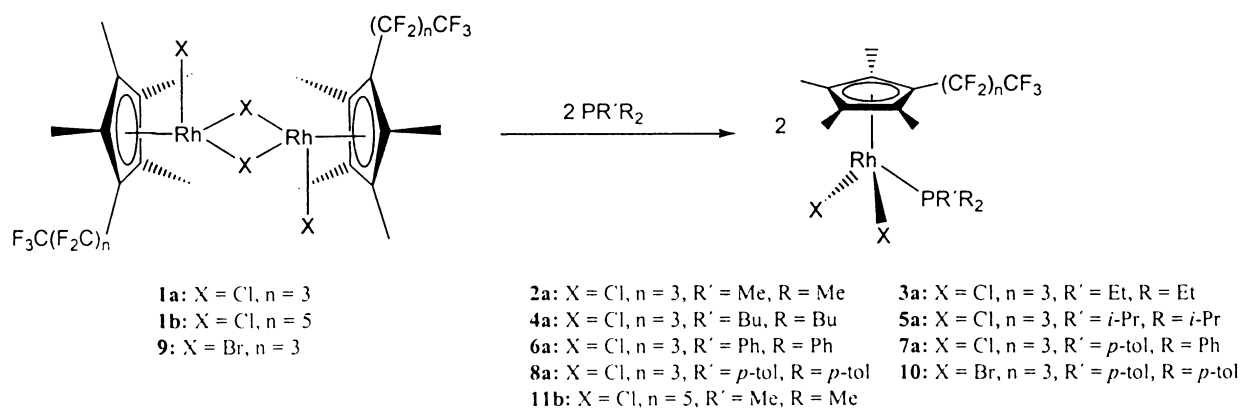
Pokusy o deprotonaci ligandu byly s neúspěchem prováděny v diplomové práci K. Auerové, která se zabývala komplexy s (perfluoralkyl)tetramethylcyklopentadieny. Autorce se nepodařilo připravit alkalickou sůl ligandu z níž by bylo možné připravit komplexy přechodných kovů. Experimenty byly prováděny za nízkých teplot methyllithiem a methanolátem sodným, popřípadě triethylaminem a bezprostředně poté byly reakční směsi reagovány s komplexy titanu nebo rhodia. Bohužel ani jeden pokus nebyl úspěšný a výsledkem byly směsi obsahující většinou nezreagovaný komplex kovu a produkty rozkladu ligandu.⁵⁸

Ani v případě reakcí se sloučeninami iridia nebyla situace jiná. Ve všech pokusech se nezdařila deprotonace ligandu a jako produkt reakcí vznikal vesměs nerozpustný bezvodý chlorid iridity. Ani analogií jako v případě reakce chloridu rhoditého s izomerní směsí (perfluorbutyl)tetramethylcyklopentadienů v přítomnosti 1,3-cyklohexadienu (Schema 2 – viz teoretická část) se nepodařilo připravit vhodný komplex iridia.

Rozdíl v reaktivitě perfluorovaných cyklopentadienů dokumentoval pokus o přípravu komplexu iridia reakcí sloučeniny $[IrCl(cod)]_2$ s dimethyl(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-perfluordecyl)silylcyklopentadienidem lithným³¹, při které nevznikl produkt rozpustný v běžně používaných deuterovaných rozpouštědlech pro NMR spektroskopii a tudíž nemohl být charakterizován. Produkt se nerozpouštěl ani s přídavkem 1,1,2-trichlortrifluorethanu jako perfluorovaného rozpouštědla.

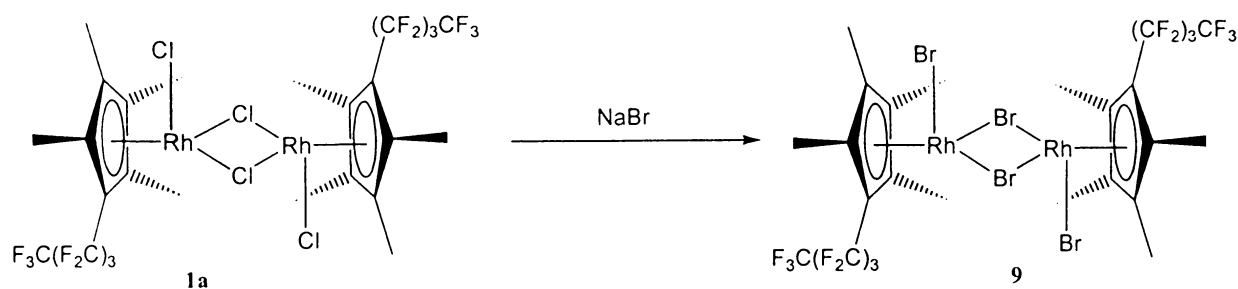
4.2 Příprava a charakterizace dihalogen-(perfluoralkyl)tetramethylcyklopentadienyl-rhoditých komplexů

Téměř všechny (perfluoralkyl)cyklopentadienyl-rhodité komplexy (**2a - 8a, 10, 11b**) byly připraveny ligandovým štěpením výchozích chloro-(μ -chloro)-(perfluoralkyl)cyklopentadienyl-rhoditých dimerů (**1a, 1b**)²⁸ a sloučeniny **9** (Schema 4).



Schema 4: Reakční schéma přípravy dihalogen-(perfluoralkyl)tetramethylcyklopentadienyl-rhoditých komplexů

Sloučenina **9** byla připravena výměnou halogenů za refluxu v přítomnosti nadbytku bromidu z výchozího dimeru (**1a**)²⁸ (Schema 5):



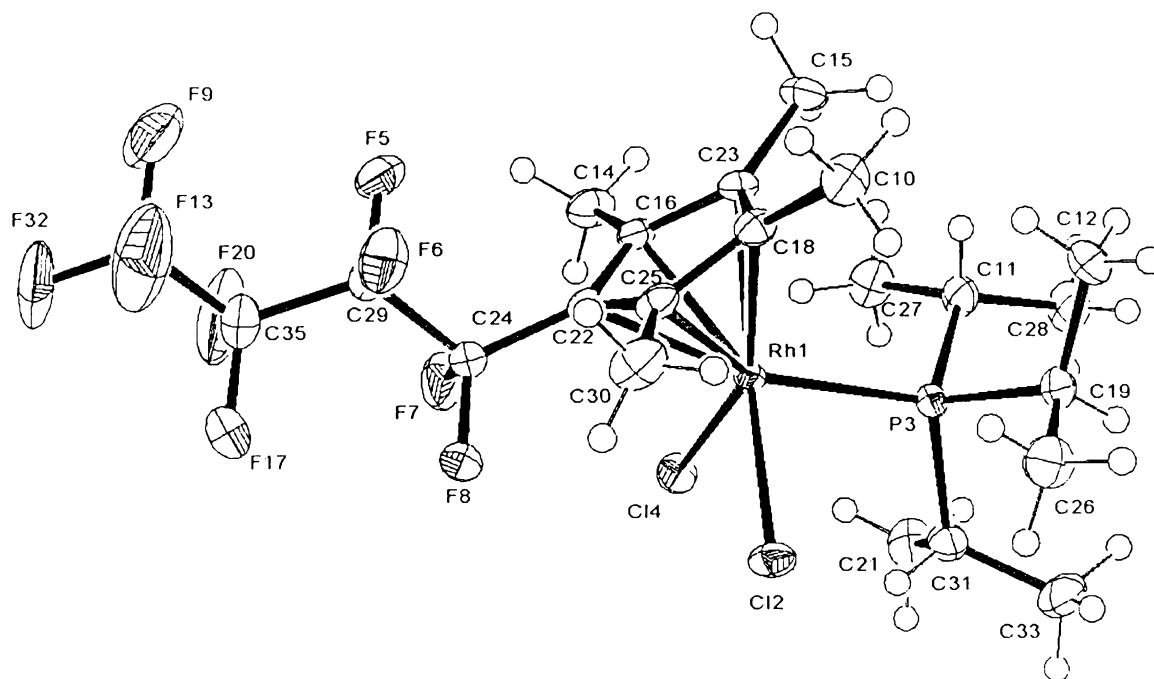
Schema 5: Příprava komplexu **9**

Vesměs šlo o látku červené barvy značně viskózní až medovité konzistence díky přítomnosti perfluorovaných řetězců v molekule. Látky byly dobře rozpustné v chlorovaných rozpouštědlech i THF. I přestože látky nevykazovaly větší citlivost na vzdušný kyslík a vlhkost, bylo s nimi manipulováno pod inertní atmosférou argonu, aby se usnadnila následná práce např. s Grignardovými činidly. ¹H a ¹³C NMR spektra se prakticky nelišila až

na část, ve které se objevovaly substituenty vázané na fosfin. Samozřejmě byly pozorovány malé odchylky v chemických posunech skupin společných pro všechny komplexy vlivem přítomnosti různých fosfinových donorů. Pro protonová spektra byl charakteristický výskyt dvou signálů v methylové oblasti náležících vždy dvěma chemicky ekvivalentním methylovým skupinám (symetrie C_2) na ligandu. Signály byly štěpeny přímou spin-spinovou interakcí s jádrem fosforu přes čtyři vazby s interakční konstantou okolo 3 Hz. Obdobný výsledek ukazovala také uhlíková spektra. V ^{13}C NMR spektru lze dále najít signály kvarterních uhlíků cyklopentadienylového kruhu (tři multiplety) a perfluorovaného řetězce.

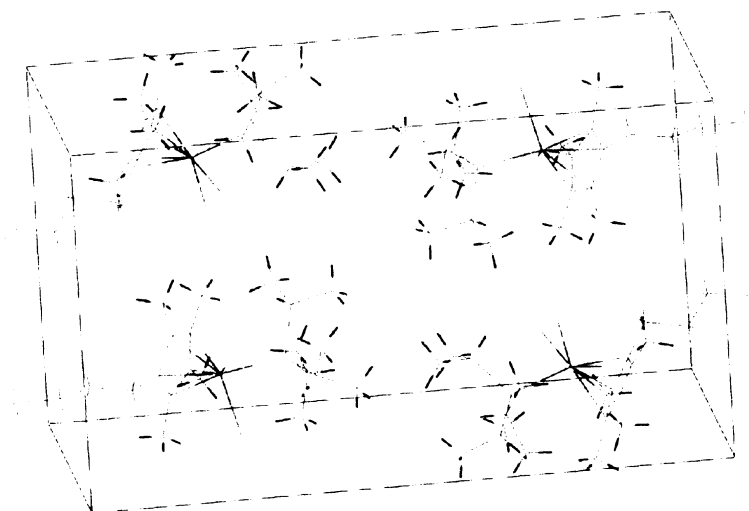
Atomy fluoru vázané na stejný atom uhlíku byly vzájemně chemicky i magneticky ekvivalentní, a proto počet signálů v ^{19}F NMR spektru byl shodný s počtem atomů uhlíku v postranním perfluorovaném řetězci. Jemné štěpení signálů bylo způsobeno vzájemnou interakcí fluor-fluor. ^{31}P NMR spektra ukazovala dle předpokladů jediný signál od atomu fosforu, který byl štěpený jádrem rhodia na dublet s interakční konstantou okolo 130 Hz. To byl také důkaz koordinace fosfinového ligandu na centrální atom kovu a vzniku požadovaného produktu.

Od sloučeniny **5a** byla určena struktura z připraveného monokrystalu pomocí rentgenové strukturální analýzy (Obr. 4).

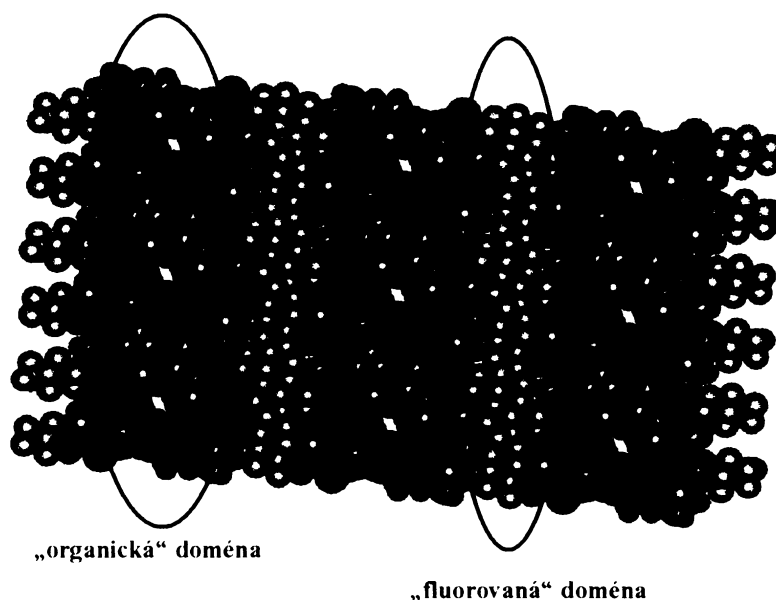


Obr. 4: Projekce krystalové struktury komplexu **5a**

Z obrázku bylo patrné pseudotetraedrické okolí centrálního atomu. Vzdálenost rhodia od cyklopentadienylového kruhu byla 1.84 Å. Fluorované řetězce byly v základní buňce natočeny směrem od sebe (Obr. 5), a proto při pohledu na seskupení několika základních buněk byla patrná tendence vytváření „fluorovaných“ (perfluorbutyl řetězce) a „organických“ (zbytek molekuly) domén, jak je patrné z následujícího obrázku (Obr. 6)



Obr. 5: Základní buňka komplexu 5a



Obr. 6: „Fluorované a organické“ domény

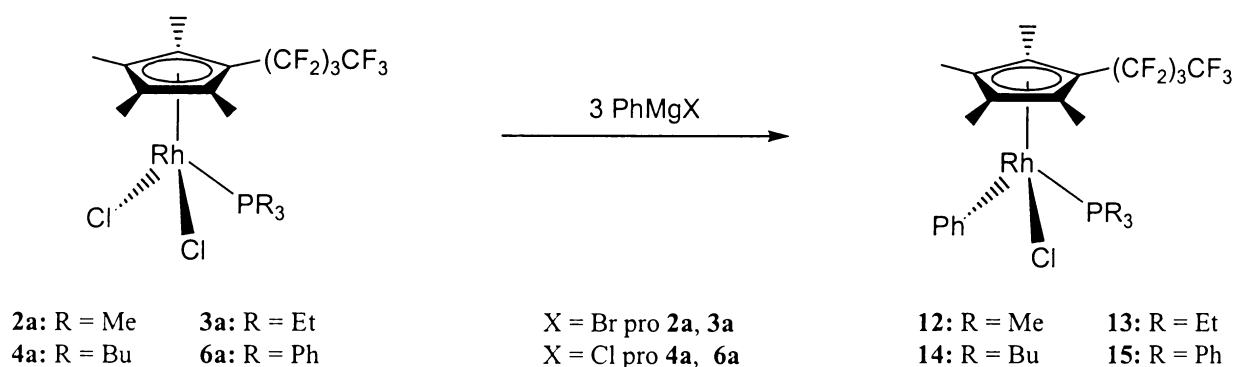
Tabulka (Tab.2) obsahuje vybrané délky vazeb a velikosti vazebných úhlů:

Tab. 2: Vybrané vazebné vzdálenosti a úhly ve sloučenině 5a

Vazebné vzdálenosti			Vazebné úhly			
Atom A	Atom B	Vzd. [Å]	Atom A	Atom B	Atom C	Úhel [°]
P3	C11	1,8561(19)	C11	P3	C19	102,34(9)
P3	C19	1,8626(19)	C11	P3	C31	109,70(9)
P3	C31	1,8746(19)	C11	P3	Rh1	111,95(6)
P3	Rh1	2,3649(4)	C19	P3	C31	103,78(9)
Rh1	C22	2,1759(16)	C19	P3	Rh1	116,36(7)
Rh1	C16	2,1890(16)	C31	P3	Rh1	111,99(6)
Rh1	C25	2,2125(17)	C24	C22	Rh1	128,94(12)
Rh1	C18	2,2276(16)	C22	Rh1	P3	164,64(5)
Rh1	C23	2,2276(16)	C22	Rh1	Cl4	94,81(5)
Rh1	Cl4	2,3817(4)	C22	Rh1	Cl2	106,96(5)
Rh1	Cl2	2,3820(4)	C16	Rh1	P3	126,52(5)
			C16	Rh1	Cl4	90,85(5)
			C16	Rh1	Cl2	145,49(5)
			C25	Rh1	P3	141,50(5)
			C25	Rh1	Cl4	129,20(5)
			C25	Rh1	Cl2	90,58(5)
			C18	Rh1	P3	108,59(5)
			C18	Rh1	Cl4	154,01(5)
			C18	Rh1	Cl2	110,80(5)
			C23	Rh1	P3	102,00(5)
			C23	Rh1	Cl4	121,63(5)
			C23	Rh1	Cl2	148,40(5)
			P3	Rh1	Cl4	89,202(16)
			P3	Rh1	Cl2	87,965(15)
			Cl4	Rh1	Cl2	88,000(16)

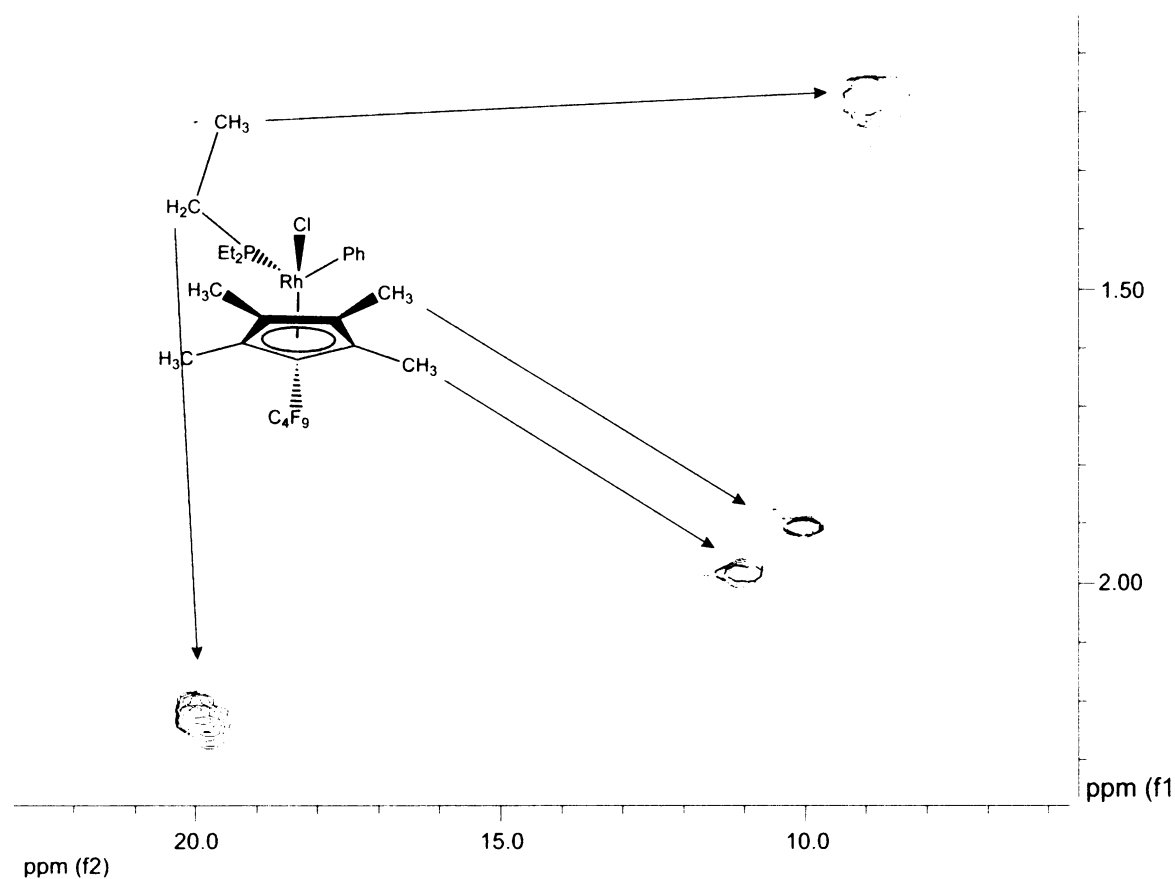
4.3 Příprava a charakterizace fenyl-(perfluoralkyl)tetramethylcyklopentadienyl-rhoditých komplexů

Všechny komplexy obsahující přímo vázaný fenyl na centrálním atomu rhodia (**12-15**) byly připraveny reakcí výše uvedených komplexů (**2a-4a**, **6a**) s nadbytky organokovových činidel. Jmenovitě komplexy **12** a **13** s PhMgBr a **14**, **15** s PhMgCl dle následujícího schématu (Schema 6):



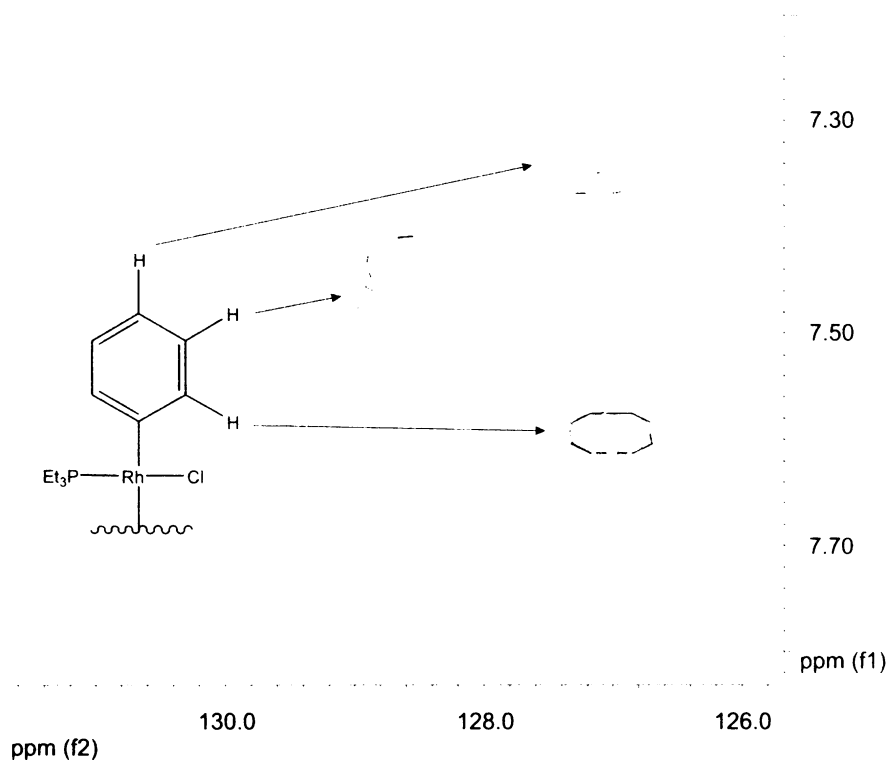
Schema 6: Příprava aryl-komplexů rhodia

Komplexy vznikaly ve směsích produktů, které se od sebe nepodařilo oddělit. Reakční směsi byly zbarveny do různých odstínů červené. Narozdíl od jejich poměrně snadno dělitelných pentamethyl protějšků, vykazovaly sloučeniny tendenci k rozkladu při jejich separaci na silikagelu. Důvodem mohla být zvýšená citlivost na vzduch nebo rozklad na kyselých centrech siliky či přítomnost fluorovaných řetězců v molekule, znesnadňujících separaci reakční směsi. Problém separace nebyl vyřešen ani volbou různého složení mobilní fáze. Sloučeniny byly proto charakterizovány ve směsích pomocí jejich 1D a 2D NMR spekter. Vedle očekávaných signálů v 1D 1H NMR spektrech, pocházejících z cyklopentadienylového ligandu a fosfinu, se staly charakteristickým rysem pro tyto látky tři skupiny multipletů v aromatické oblasti odpovídající signálům fenylové skupiny. Z jejich vzájemného štěpení a integrální hodnoty plochy pod nimi pak šlo rozpoznat původ protonových signálů na aromatickém kruhu (*o*-, *m*-, *p*-vodíky). Z naměřených 2D (gHSQC, gHMBC) a znalosti protonových spekter pak byly absolutně přiřazeny uhlíkové signály látek. Jako příklad jsou uvedena dvojdimenzionální spektra komplexu **13**.



Obr. 7: Výřez alifatické oblasti gHSQC komplexu 13

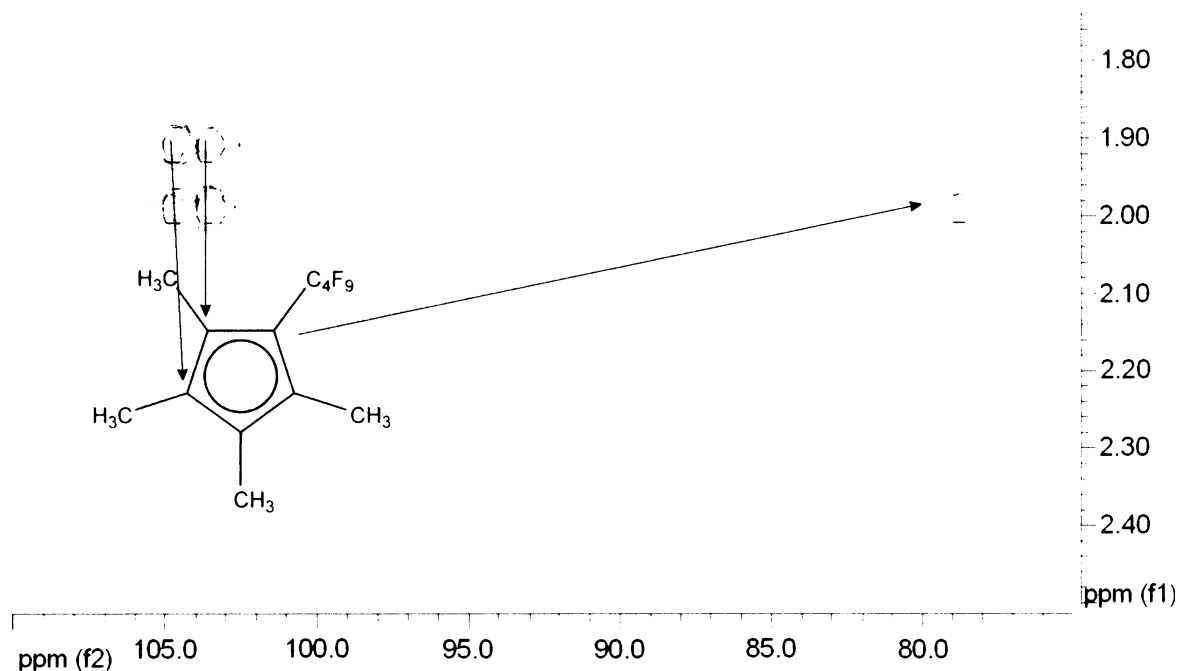
V alifatické oblasti 2D NMR gHSQC spektra (Obr. 7) byla zřetelná jednovazebná interakce mezi protony a uhlíky dvou methylových skupin náležejících substituovanému cyklopentadienylovému kruhu (δ 1.91 ppm – 9.86 ppm a δ 1.99 ppm – 10.86 ppm), methylové skupině ethylového zbytku na fosfinu (δ 1.18 ppm – 8.84 ppm) a skupině $-CH_2-$ na téže řetězci (δ 2.24 ppm – 19.77 ppm). Více signálů s přímou korelací C-H přes jednu vazbu se v této oblasti nevyskytovalo.



Obr. 8: Výřez aromatické oblasti gHSQC komplexu 13

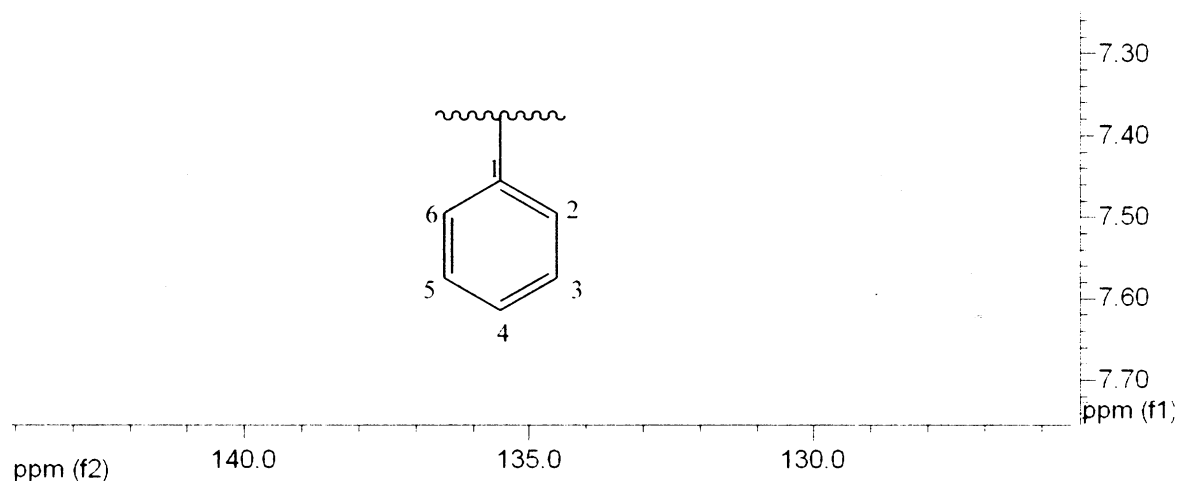
Aromatická oblast téhož spektra pak vykazovala heteronukleární korelaci mezi protony a uhlíkovým skeletem fenylového substituentu na rhodiu s charakteristickými posuny pro jednotlivé pozice protonů na aromatickém kruhu (*o*-H: δ 7.60 ppm – 127.12 ppm; *m*-H: δ 7.44 ppm – 128.47 ppm a *p*-H: δ 7.35 ppm – 127.20 ppm).

Nalezení kvarterních uhlíků (perfluorbutyl)tetramethylcyklopentadienylového ligandu umožnila naměřená gHMBC spektra (Obr. 9, Obr. 10).



Obr. 9: Výřez gHMBC spektra komplexu 13

Ze spekter byla patrná heteronukleární interakce přes dvě i tři vazby vodíků methylových skupin s oběma dvojicemi ekvivalentních kvarterních uhlíků (2 = 5, 3 = 4) nesoucích methylové substituenty (δ 1.91 ppm – 9.86 ppm, 10.86 ppm a δ 1.99 ppm – 9.86 ppm, 10.86 ppm). Chemický posun kvarterního uhlíku nesoucího perfluorovaný řetězec (1) je patrný z interakce přes tři vazby s protony methylové skupiny na uhlících 2 a 5 (δ 1.99 ppm – 79.06 ppm).



Obr. 10: Výřez aromatické oblasti gHMBC spektra komplexu 13

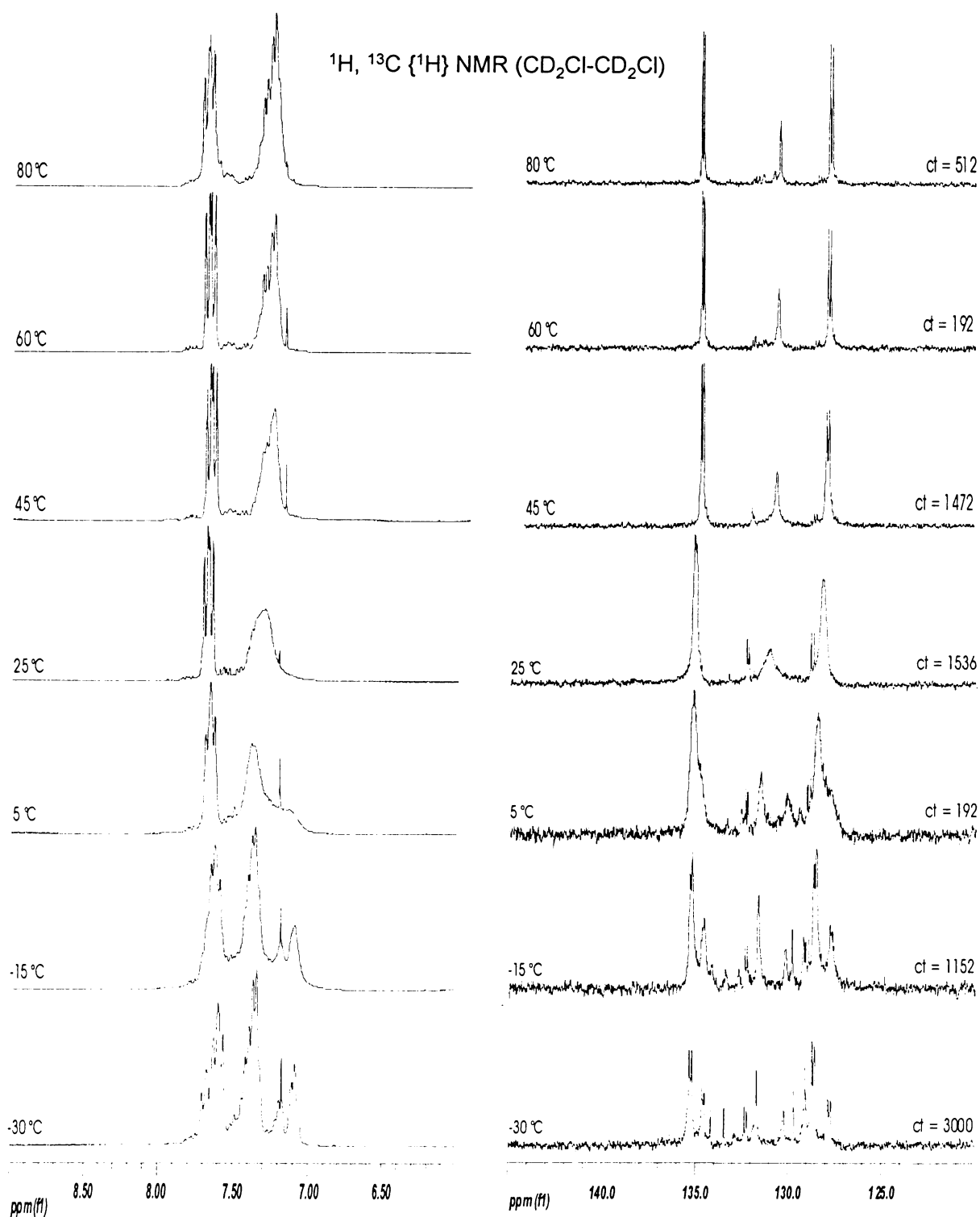
U fenylového zbytku byla diskutována interakce *o*-vodíku přes dvě vazby s uhlíky 1, 3 (δ 7.60 ppm – 141.20 ppm, 128.47 ppm) a přes tři vazby s uhlíkem 4 (δ 7.60 ppm – 127.20 ppm). Další vodík v pozici *meta* interagoval slabě přes dvě vazby s uhlíkem 2 (δ 7.44 ppm – 127.12 ppm), respektive 6, neboť tyto byly chemicky ekvivalentní a přes tři vazby s uhlíky 1 a 5 (δ 7.44 ppm – 141.20 ppm a 128.47 ppm), respektive 3, jelikož šlo opět o jejich ekvivalenci. U *p*-vodíku byla patrná pouze interakce přes tři vazby s uhlíkem 2, (6) (δ 7.35 ppm – 127.12 ppm).

Zbývající fosforová a fluorová spektra se dle očekávání nelišila až na drobný rozdíl v chemických posunech od spekter výše zmíněných fosfinových komplexů (**2a-4a**, **6a**).

Problém separace látek se stal klíčovým pro jejich následující využití jako reaktantů v přípravě aryl-hydridových komplexů rhodia, potenciálně využitelných jako elektronově nenasycených komplexů se schopností aktivace vazeb C-H. Řešením by mohlo být použití vhodné stacionární fáze pro chromatografii jako je fluorovaný silikagel, který zatím nebyl využit v separaci látek obsahujících (perfluoralkyl)tetramethylcyklopentadienylový ligand a to zejména z důvodu jeho vysoké pořizovací ceny.

4.4 Výpočet ΔG^\ddagger bráněné rotace okolo vazby Rh–P

U sloučenin obsahujících arylfosfinový ligand (**6a**, **7a**, **8a**, **10**, **15**) byla pozorována bráněná rotace okolo vazby rhodium-fosfor obdobně jako u jejich pentamethylcyklopentadienylových analogů⁴⁰. U sloučeniny **15** se dala rovněž předpokládat existence bráněné rotace okolo vazby rhodium-uhlík, podobně jako v případě Cp* sloučenin, ale nebyla ověřena, neboť spektra sloučeniny nebyla měřena za snížené teploty z časových důvodů. Naměřená NMR spektra výše vyčtených sloučenin vykazovala tudíž komplikovanější charakter, než jaký se dal očekávat. Důkazem toho jsou ^1H a ^{13}C NMR spektra látky **6a**, u kterých bylo pozorováno nápadné rozšíření signálů v aromatické oblasti patrné zejména z uhlíkových spekter a to již při standardní teplotě měření (25°C). Důkazem existence bráněné rotace pak byla série spekter získaných za proměnných teplot v teplotním intervalu 80 °C až -30 °C (Obr. 11).



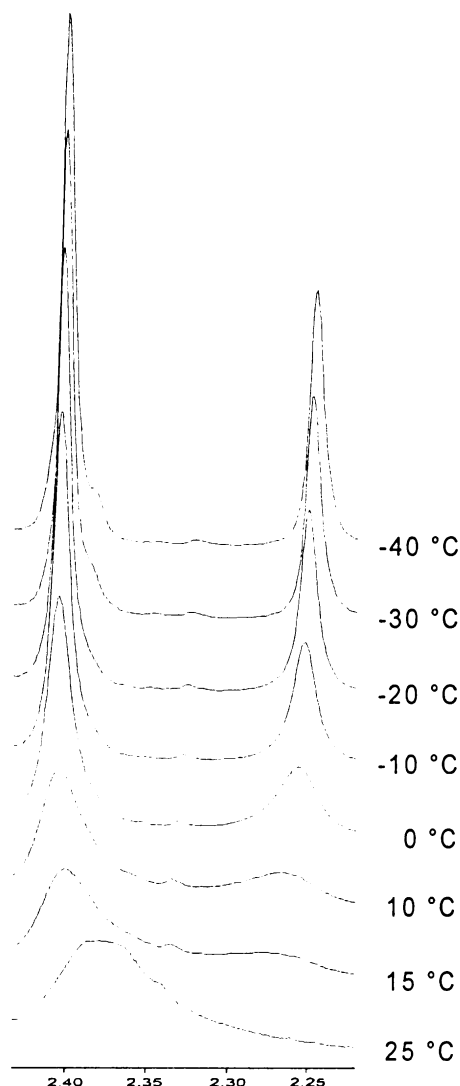
Obr. 11: Výřezy 1H a ^{13}C NMR spekter $[(C_5Me_4C_4F_9)Rh(PPh_3)Cl_2]$ za proměnných teplot

Zatímco u spekter naměřených při 80 °C byla patrná ekvivalence všech tří fenylových skupin na fosfinovém ligandu, což nasvědčovalo volnému otáčení kolem vazby rhodium-fosfor, s klesající teplotou se vzhled NMR spekter dramaticky měnil. Nápadným se stal zejména růst pološířky a vznik nových signálů (25 °C). Při dalším snížení teploty na 5 °C se původní počet signálů zdvojnásobil, což nasvědčovalo neekvivalenci jedné ze tří fenylových

skupin a rozdělení signálů v poměru 2 : 1. S dalším snížením teploty až na konečných $-30\text{ }^\circ\text{C}$ bylo možné ve spektru napočítat devět signálů všech tří fenylů, což bylo důkazem jejich neekvivalence vlivem bráněné rotace okolo vazby rhodium-fosfor. Bohužel se nepodařilo zejména z důvodu časové náročnosti experimentu za proměnných teplot absolutně přiřadit jednotlivé signály a tak nebylo možno spočítat energii aktivační bariéry pro tuto rotaci, neboť nebyl znám původ nových signálů (tedy z kterých původních signálů se oddělily vlivem bráněné rotace). Ani pozorování dynamiky z uhlíkových spekter nebylo vhodné díky časové náročnosti jejich měření. Problém se tedy zúžil na výběr látky nesoucí vhodný ligand s podobnými sterickými nároky, jejíž dynamické chování by bylo možno pozorovat z protonových spekter. A to nejlépe mimo oblast výskytu „aromatických“ vodíků, neboť jak bylo patrné z obrázku (Obr. 11), aromatická oblast se nejevila příliš přehlednou. Vhodnou sloučeninou se ukázal komplex **10**, který splňoval výše uvedené podmínky díky přítomnosti methylových skupin na *p*-tolylfosfinovém ligandu. Sterická náročnost ligandu byla stejná jako v případě PPh_3 ($\Theta = 145^\circ$)¹⁵ a dynamiku komplexu bylo možno pozorovat v methylové oblasti protonových spekter, což zásadně zjednodušilo její studium.

Z ^1H NMR spekter sloučeniny **10** měřených za proměnných teplot byla vypočítána volná Gibbsova aktivační energie rotace ΔG^\ddagger metodou určení teploty koalescence. Ze spekter změřených za nižších teplot (Obr. 12) byla patrná inekvivalence jedné ze tří methylových skupin na tri-*p*-tolylfosfinovém ligandu a rozdělení původně jediného signálu na dva v poměru 1 : 2, což vyplývalo ze symetrie molekuly (C_3). (V dalším bude použito termínu „methylové skupiny“ jako ekvivalentu k výše popsaným skupinám na fosfinovém ligandu).

Z obrázku (Obr. 12) byl patrný trend vzrůstajícího rozdílu chemických posunů mezi oběma signály s klesající teplotou.

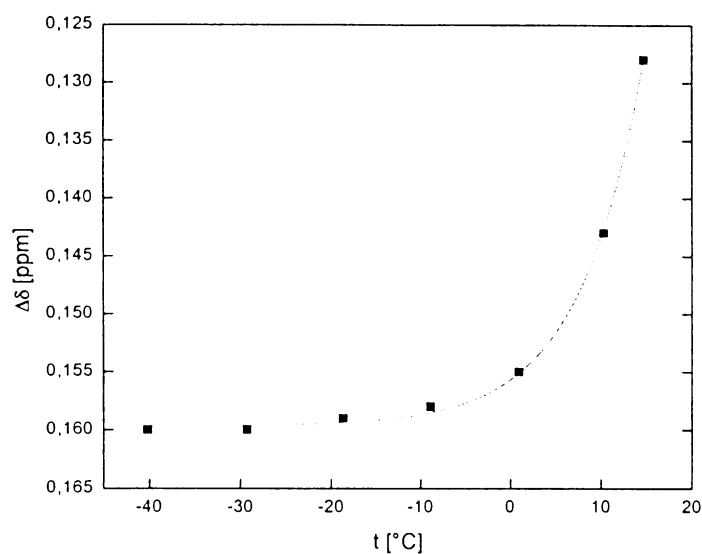


Obr. 12: Teplotní závislost 1H NMR spekter komplexu **10**

V prvním kroku byl určen „low-temperature limit“ jako teplota, při které je rozdíl chemických posunů mezi oběma signály methylových skupin už neměnný. Tento byl určen na základě určení limitní hodnoty pro hypotetickou teplotu absolutní nuly a to ze závislosti $\Delta\delta$ na teplotě (Obr. 13) Do grafu byla vynesena závislost rozdílu chemických posunů ($\Delta\delta$) mezi oběma signály neekvivalentních methylových skupin u $P(p\text{-tol})_3$ na teplotě. Závislost byla fitována křivkou o rovnici (6) s přesností $R^2 = 0.99906$:

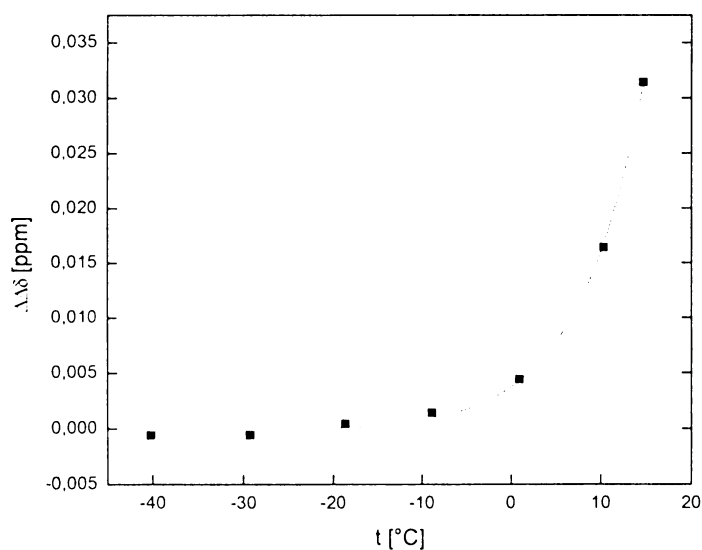
$$y = y_0 + Ae^{-x/t} \quad (6)$$

kde y_0 je asymptotou funkce, A a t pak jejími parametry.



Obr. 13: Graf závislosti separace píkù na teplotě

Pro funkci byla nalezena limitní hodnota y_0 , tedy $\Delta\delta(max)$ pro $t \rightarrow -\infty$. Tato hodnota pak byla odečtena od naměřených dat ($\Delta\delta$) a pro takto vypočtené hodnoty byl získán nový graf závislosti $\Delta(\Delta\delta)$ na teplotě, který byl opět fitován funkcí (6). Pro nulovou změnu ($\Delta(\Delta\delta) = 0; y = 0$) byla odečtena hodnota t_{lim} na ose x grafu (Obr. 14).



Obr. 14: Graf závislosti $\Delta(\Delta\delta)$ na teplotě

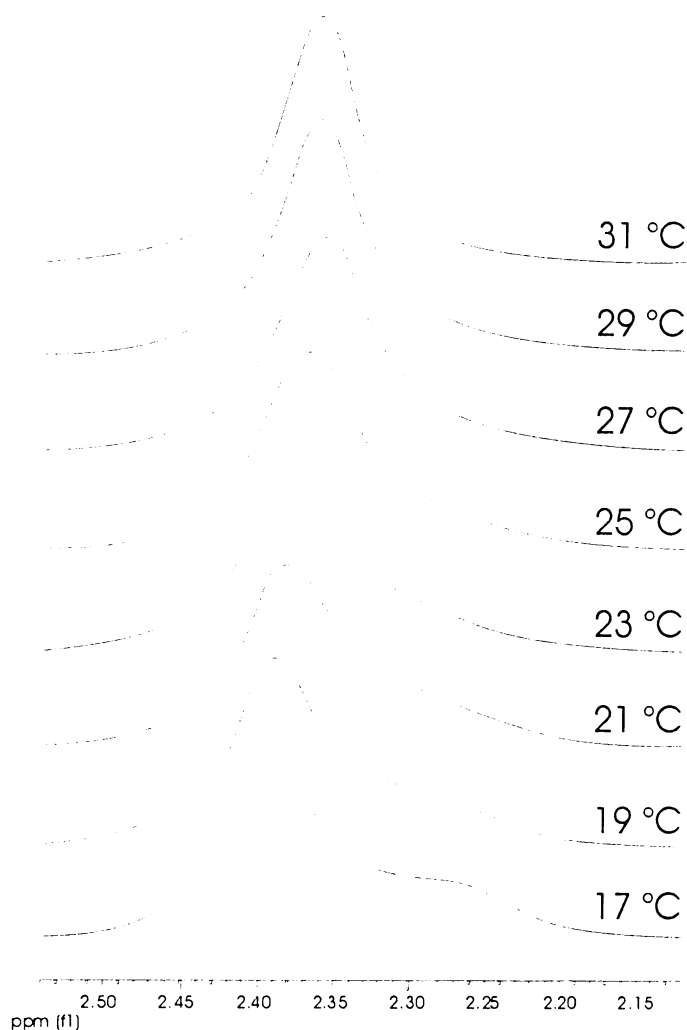
Pro získaný „low-temperature limit“ byla zpětně odečtena hodnota rozdílu chemických posunů mezi oběma separovanými píky methylových skupin z prvního grafu. Tato hodnota (převedená na Hz) byla dosazena jako $\delta\nu$ do rovnice (3) a byla vypočítána hodnota konstanty vnitřní konverze k . Jako hodnota chyby rychlostní konstanty (Δk) byla vzata hodnota $\pm 10 \text{ s}^{-1}$ podle autorů⁴⁰ článku zabývajícího se výpočty bariéry rotací pro Cp* analogické sloučeniny.

Druhým krokem následovalo určení teploty koalescence. Pro tento účel byla měřena ^1H NMR spektra v teplotním intervalu 17 °C až 31 °C po kroku odpovídajícím dvěma stupňům Celsia. Během měření byla prováděna teplotní kalibrace a série spekter byla získána postupem popsaným v kapitole 3.6. Tabulka (Tab. 3) ukazuje hodnoty nastavené teploty a termodynamickou teplotu, použitou pro výpočet, zjištěnou kalibrací. Pro jednoduchost budou v následujícím textu a obrázcích používány nekalibrované hodnoty teploty.

Tab. 3: Kalibrované teploty měření

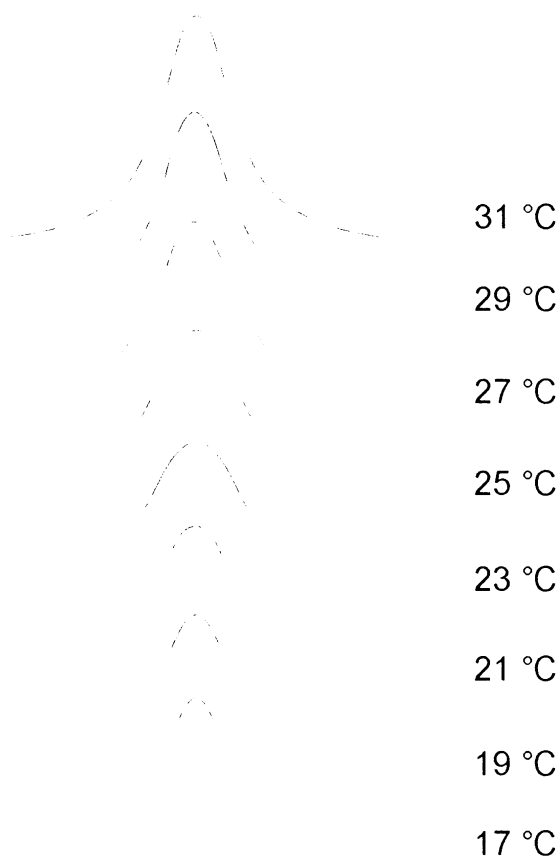
t [°C]	17	19	21	23	25	27	29	31
T [K]	290.49	292.27	294.25	296.21	298.05	299.98	301.79	303.88

Jak bylo patrné z obrázku (Obr. 15), největší pološířka a zároveň nejmenší výška signálu (odpovídající nalezení T_C) byla pozorována pro spektrum naměřené při teplotě 27° C.

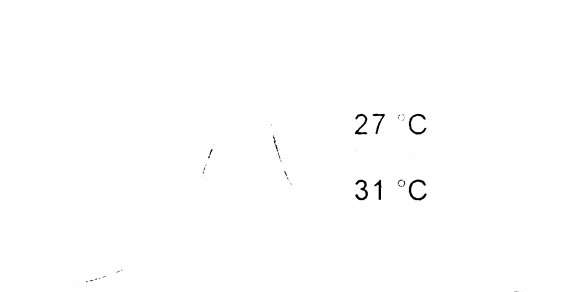


Obr. 15: Nalezení teploty koalescence (výřez 1H NMR spektra komplexu 10)

Situace byla zřetelnější z následujících obrázků (Obr. 16, Obr. 17). V obrázku (Obr. 16) byla spektra pro dané teploty navzájem zrcadlově otočena (červeně označeno původní spektrum, černě pak jeho zrcadlový obraz) a teplota koalescence určena ze symetrie signálu. Pokud se stal signál symetrickým (od 27 °C výše), šlo předpokládat ekvivalenci všech methylových skupin. Zároveň byla hledána podmínka největší pološířky signálu. Při teplotě 25 °C nebyly oba píky neekvivalentních methylových skupin ještě zcela v koalescenci, jak ukazovala symetrie signálu. Oproti tomu teploty vyšší (než 27 °C) již měly za následek viditelné zúžení signálu (Obr. 17), proto byla určena T_C na 27 °C, neboť zcela splňovala obě výše uvedené podmínky.



Obr. 16: Určení teploty koalescence ze symetrie signálu



Obr. 17: Určení teploty koalescence z výšky (pološířky) signálu

Jako chybu určení T_C , která vystupuje jako člen ΔT_C v rovnici (5), byla vzata hodnota ± 2.00 K odpovídající kroku měření spekter za proměnných teplot.

Z rovnic (4) a (5) byla pak vypočtena hodnota volné Gibbsovy aktivační energie rotace a její chyba.

Všechny experimentálně získané i vypočtené hodnoty jsou shrnuty v následujících tabulkách (Tab. 4, Tab. 5, Tab. 6, Tab. 7)

Tab. 4: Experimentálně získaná data

t_{kal} [°C]	δ (1) [ppm]	δ (2) [ppm]	$\Delta\delta$ [ppm]	$\Delta(\Delta\delta)$ [ppm]
-40,20	2,393	2,233	0,160	-0,00036
-29,26	2,395	2,235	0,160	-0,00036
-18,66	2,396	2,237	0,159	0,00064
-8,88	2,397	2,239	0,158	0,00164
0,93	2,398	2,243	0,155	0,00464
10,30	2,397	2,254	0,143	0,01664
14,70	2,394	2,266	0,128	0,03164
			lim $\Delta\delta$ [ppm]	lim $\Delta(\Delta\delta)$ [ppm]
			0,15964	-0,00024

Tab. 5: Parametry rovnice(6) a data použitá pro výpočet t_{lim} a $\delta\nu$

A	t	y_0	y	t_{lim} [°C]
0,00397	-7,09192	-0,00024	0	-19,90

A	t	y_0	x	$\delta\nu$ [Hz]
0,00397	-7,09192	0,15964	-19,90	47,96

Tab. 6: Vypočtené hodnoty a jejich chyby

k [s ⁻¹]	T_c [K]
106,54	299,98
Δk [\pm s ⁻¹]	ΔT_c [\pm K]
10,0	2,0

$\Delta G^\#$ [kJ.mol ⁻¹]	$\Delta G^\#$ [kcal.mol ⁻¹]
61,8	14,8
$\Delta\Delta G^\#$ [\pm kJ.mol ⁻¹]	$\Delta\Delta G^\#$ [\pm kcal.mol ⁻¹]
0,5	0,1

Tab. 7: Konstanty použité ve výpočtech

R [J.K ⁻¹ .mol ⁻¹]	h [J.s]	k_B [J.K ⁻¹]
8,31451	6,63E-34	1,38E-23

Získané hodnoty byly porovnány s výsledky pro $[Cp^*Rh\{P(p\text{-tol})_3\}Br_2]$ ⁴⁰ (Tab. 8):

Tab. 8: Srovnání ΔG^\ddagger s odpovídajícím Cp^* -analogem

sloučenina	ΔG^\ddagger [kJ.mol ⁻¹]
$[(C_5Me_4C_4F_9)Rh\{P(p\text{-tol})_3\}Br_2]$	14.8 ± 0.1
$[Cp^*Rh\{P(p\text{-tol})_3\}Br_2]$	14.8 ± 0.3

Ze srovnání výsledků bylo na první pohled patrné, že navzdory přítomnosti perfluorovaného řetězce na kruhu je (perfluorbutyl)tetramethylcyklopentadienylový ligand stejně stericky náročný jako jeho pentamethylový analog. Toto měření bylo prvním kvantitativním důkazem sterických vlastností tohoto ligandu a potvrzením hypotézy o sterické podobnosti k pentamethylcyklopentadienylu. O to vzácnější se pak stala skutečnost, že elektronické vlastnosti ligandu jsou obdobné jako u nesubstituovaného cyklopentadienylu⁵⁸.

Fluorovaný postranní řetězec modifikovaných cyklopentadienů poskytoval připraveným komplexům unikátní sterické a elektronické vlastnosti. Byla prokázána shodná sterická náročnost (perfluorbutyl)tetramethylcyklopentadienyl ligandu s jeho pentamethyl analogem, zatímco elektronické vlastnosti⁵⁸ zůstaly obdobné jako u nesubstituovaného cyklopentadienu. Připravené látky se ukázali být vhodnými modelovými sloučeninami pro fluorovou dvoufázovou katalýzu. Fluorofilita ligandů však nedosahovala potřebných hodnot pro potenciální využití komplexů v praxi.⁵⁸ Nicméně díky přítomnosti perfluoralkyl řetězce v molekule lze sloučeniny použít pro reakce v superkritickém CO₂⁵⁹.

5 Závěr

Byla připravena série fosfinových komplexů (**2a** – **8a**, **10**, **11b**) obsahující (perfluoralkyl)tetramethylcyklopentadienylový ligand pomocí reakce ligandového štěpení výchozích chloro-(μ -chloro)-(perfluoralkyl)tetramethylcyklopentadienyl-rhoditých dimerů (**1a**, **1b**) a nově připraveného komplexu **9**. Látky byly charakterizovány pomocí NMR spektroskopie a od sloučeniny **5a** byl získán monokrystal pro určení struktury rentgenostrukturní analýzou.

Část fosfinových (**2a** – **4a**, **6a**) komplexů byla dále reagována s Grignardovými činidly za vzniku arylrhoditých komplexů (**12** – **15**), potenciálně využitelných v reakcích pro aktivaci vazeb vodík-uhlík. Tyto sloučeniny byly charakterizovány 2D NMR experimenty.

U sloučenin obsahujících arylfosfinové ligandy (**6a** – **8a**, **10**, **15**) byla potvrzena existence bráněné rotace na vazbě rhodium-fosfor. Pro látku **10** pak byla určena volná Gibbsova aktivační energie rotace metodou určení teploty koalescence.

Byla kvantitativně potvrzena sterická náročnost (perfluorbutyl)-tetramethylcyklopentadienylového ligandu a porovnána s pentamethylcyklopentadienylovým ligandem.

Diplomové práce bude prezentována formou posteru na „International Conference on Organometallic Chemistry XXII“, Zaragoza, Španělsko 2006.

Výsledky diplomové práce budou rovněž součástí publikace, která bude zaslána do *Journal of Organometallic Chemistry*.

Seznam klíčových slov

(perfluoralkyl)tetramethylcyklopentadienyl, rhodité komplexy, ligandové štěpení, fosfiny, sterická náročnost, bráněná rotace, teplota koalescence

Seznam použitých zkratek

Bu	butyl
c_i	molární koncentrace látky i [mol.l ⁻¹]
CBS	Complete Band Shape (Analysis)
cod	1,5-cyklooktadien
Cp*	pentamethylcyklopentadienyl
d	hustota (z angl. density) [g.cm ⁻³]
diphos	bis(1,2-difenylfosfino)ethan
en	ethylendiamin
Et	ethyl
FBC	fluorová dvoufázová katalýza (z angl. Fluorous Biphasic Catalysis)
FBS	fluorový dvoufázový systém (z angl. Fluorous Biphasic System)
f_i	fluorofilita látky i
h	Planckova konstanta [J.s]
<i>i</i>-Pr	<i>iso</i> -propyl
k	rychlostní konst. vnitřní konverze [s ⁻¹]
k_B	Boltzmanova konstanta [J.K ⁻¹]
Me	methyl
M_r	relativní molekulová hmotnost
NMR	nukleární magnetická resonance
opda	<i>o</i> -fenyldiamin
Ph	fenyl
P_i	rozdělovací koeficient látky i
ppda	<i>p</i> -fenyldiamin
<i>p</i>-tol	<i>p</i> -tolyl
pw	šířka pulsu (z angl. pulse width)
R	univerzální plynová konst. [J.K ⁻¹ mol ⁻¹]
R_f	perfluoralkylový řetězec
SST	Spin Saturation Transfer
T_C	teplota koalescence [K]
THF	tetrahydrofuran

T_{lim}, t_{lim}	low-temperature limit [K, °C]
tmed	tetramethyldiamin
Θ	parametr sterické náročnosti fosfinových ligandů [°]
ν	parametr elektronického vlivu ligandu [cm^{-1}]
γ_i	příspěvek substituentů k elektronickému efektu ligandu
ΔG^\ddagger	volná Gibbsova energie rotace [$kJ \cdot mol^{-1}$, $kcal \cdot mol^{-1}$]
Δk	chyba rychlostní konstanty vnitřní konverze [s^{-1}]
ΔT_C	chyba teploty koalescence [K]
$\Delta \Delta G^\ddagger$	chyba volné Gibbsovy energie rotace [$kJ \cdot mol^{-1}$, $kcal \cdot mol^{-1}$]
$\Delta \delta$	rozdíl chemických posunů [ppm]
δ	chemický posun [ppm]
$\delta\nu$	rozdíl chemických posunů [Hz]

Seznam použité literatury

1. Cornils, B.; Herrmann, W. A. *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, **díl 2**, 844, Wiley – VCH, 1996.
2. Prinz T., Keim W., Drießen-Hölscher B : *Angew. Chem.* **108**, 1835, 1996.
3. Vogt, M. Dissertation. Technische Hochschule Aachen, August 26, 1991.
4. Horváth, I. T. *Aqueous-Phase Organometallic Catalysis, Concepts and Applications* (Cornils B., Hermann W.A. Eds.), 548, Wiley – VCH, 1998.
5. Horváth, I. T. *Acc. Chem. Res.* **31**, 641, 1998.
6. Kleijn, H.; Jastrzebski, J. T. B. H.; Gossage, R. A.; Kooijman, H.; Spek, A. L.; van Koten G. *Tetrahedron* **54**, 1145, 1998.
7. Hope, E.G.; Kemnitz, R. D. W.; Paige, D. R.; Stuart, A. M. *J. Fluorine Chem.* **99**, 197, 1999.
8. Cavazzini, M.; Montanami, F.; Pozzi, G.; Aukci, S. *J. Fluorine Chem.* **94**, 183, 1999.
9. Riess, J.G. *New J. Chem.* **19**, 891, 1995.
10. Sadtlerm, V. W.; Krafft, M. P.; Weiss J. G. *Angew. Chem. Int., Ed. Engl.* **35**, 1976, 1996.
11. Riess, J. G.; Le Blanc, M. *Angew. Chem.* **90**, 654, 1978.
12. Riess, J. G.; Le Blanc, M. *Pure Appl. Chem.* **54**, 2383, 1982.
13. Kiss, L. E.; Kövesdi, I.; Rábai, J. *J. Fluorine Chem.* **108**, 95, 2001.
14. Alvey, L. J.; Rutherford, D.; Juliette, J. J. J.; Gladysz J. *J. Org. Chem.* **63**, 6302, 1998.
15. Tolman, C. A. *Chem. Rev.* **77**, 313, 1977.
16. White, D.; Coville, N. J. *Adv. Orgmet. Chem.* **36**, 96, 1994.
17. Rahman, M. M.; Liu, H.-Y.; Eriks, K.; Rock, A.; Giering, W. P. *Organometallics*, **8**, 1, 1989.
18. van Leeuwen, P. W. N. M.; Kamer, P. C. J.; Reek, J. N. H.; Dierkes, P. *Chem. Rev.* **100**, 2741, 2000.
19. Gassman, P. G.; Winter, Ch. H.: *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 4229, 1986.
20. Koelle, U.; Wang, M.H.; Raabe, G. *Organometallics* **10**, 2573, 1991.
21. Gusev, O.V.; Ievlev, M.A.; Lyssenko, K.A.; Petrovskii, P.V.; Ustynyuk, N.A.; Maitlis, P.M. *Inorganica Chimica Acta* **280**, 249, 1998.
22. Barthel-Rosa, L. P.; Sowa, J. R.; Gassman P. G.; Fischer, J.; McCarty, B. M.; Goldsmith, S. L.; Gibbon, M. T.; Nelson, J. H. *Organometallics* **16**, 1595, 1997.

23. Gusev, O.V.; Peganova, T.A.; Ievlev, M.A.; Kropotova, A.G.; Lyssenko, K.A.; Petrovskii, P.V.; Oprunenko, Y.F.; Ustynyuk, N.A. *J. Organomet. Chem.* **622**, 221, 2001.
24. Gassman P.G., Mickelson J.W., Sowa J.R. Jr.: *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 6942, 1992.
25. Herrera V., de Rege P.J.F., Horváth I.T., Le Husebo T., Hughes R.P.: *Inorg. Chem. Commun.* **1**, 197, 1998.
26. Hughes, R. P.; Trujillo, H. A. *Organometallics* **15**, 286, 1996.
27. Pierce, O. R.; Meiners, A. F.; McBee E. T. *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 2516, 1953.
28. Čermák, J.; Auerová, K.; Nguyen, H. T. T.; Blechta, V.; Vojtíšek, P.; Kvičala, J. *Collect. Czech. Chem. Commun.* **66**, 382, 2001.
29. Ruwwe, J. Doctoral Dissertation, Westfälische Wilhelms Universität Münster, 1998.
30. Bříza, T.; Kvičala, J.; Paleta, O.; Čermák, J. *Tetrahedron* **58**, 3841, 2002.
31. Čermák, J.; Šťastná, L.; Sýkora, J.; Císařová, I.; Kvičala, J. *Organometallics* **23**, 2850, 2004.
32. Merle, P.G.; Chéron, V.; Hagen, H.; Lutz, M.; Spek, A.L.; Deelman, B.-J.; van Koten, G. *Organometallics* **24**, 1620, 2005.
33. Spetseris, N.; Halida, S.; Curran, D.P.; Meyer, T.Y. *Organometallics* **17**, 1458, 1998
34. Dinh, L.V.; Gladysz, J.A. *Chem. Eur. J.* **11**, 7211, 2005.
35. Gladysz, A.; Curran, D.P.; Horváth, I.T. Eds. *Handbook of Fluorous Chemistry*, WILEY-VCH, 2004.
36. Kang, J.W.; Moseley, K.; Maitlis, P.M. *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 5970, 1969.
37. Gill, D.S.; Maitlis, P.M. *J. Organomet. Chem.* **87**, 359, 1975.
38. Isobe, K.; Bailey, P.M.; Maitlis, P.M. *J.C.S. Dalton* 2003, 1981.
39. Stoppioni, P.; Di Vaira, M; Maitlis, P.M. *J.C.S. Dalton* 1147, 1982.
40. Jones, W. D.; Feher, F.J. *Inorg. Chem.* **23**, 2376, 1984.
41. Jones, W.D.; Kuykendall, V.L. *Inorg. Chem.* **30**, 2615, 1991.
42. Jones, W.D.; Feher, F.J. *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 1650, 1984.
43. Rigby, W.; McCleverty, J.A.; Maitlis, P.M. *J.C.S. Dalton* 382, 1979.
44. Sánchez, G.; Solano, I.; Santana, M.D.; García, G.; Gálvez, J.; López, G. *Thermochimica Acta* **211**, 163, 1992.
45. García, G.; Sánchez, G.; Romeo, I.; Solano, I.; Santana, M.D.; López, G. *J. Orgmet. Chem.* **408**, 241, 1991.
46. Sánchez, G.; García, J.; Pérez, J.; García, G.; López, G. *Thermochimica Acta* **307**, 127, 1997.

-
47. Sandström, J. *Dynamic NMR Spectroscopy*, Academic Press, New York, 1982.
 48. Dahlquist, F. W.; Longmuir, K. J.; Du Vernet, R. B. *J. Magn. Reson.* **17**, 406, 1975.
 49. Morris, G. A.; Freeman, R. *J. Magn. Reson.* **29**, 433, 1978.
 50. Bushweller, C. H.; Hoogasian, S.; English, A. D.; Miller, J. S.; Lourandos, M. Z. *Inorg. Chem.* **20**, 3448, 1981.
 51. Doddrell, M. R.; Pegg, D. T.; Bendall, M. R. *J. Magn. Reson.* **48**, 323, 1982.
 52. Hooft, R.W. COLLECT; *Nonius Delft* 1998.
 53. Watkin, D.J.; Prout, C.K.; Carruthers, R.J.; Betteridge, P. CRYSTALS 10, Chemical Crystallography Laboratory, Oxford 1996.
 54. Altomare, A.; Burla, M. C.; Camalli, M.; Cascarano, G.; Giacovazzo, C.; Guagliardi, A.; Polidori, G. *J. Appl. Crystallogr.* 1994, **27**, 435.
 55. Sheldrick, G. M. SHELXL97. Program for Crystal Structure Refinement from Diffraction Data, University of Göttingen, Göttingen 1997.
 56. Herde, J.L.; Lambert, J.C.; Senoff, C.V. *Inorg. Synth.* **15**, 18, 1974.
 57. Klabunde, U.; Foerster, D.; Weinreis, W. O. *Inorg. Synth.* **15**, 82, 1974.
 58. Auerová, K. *Diplomová práce*, PřF UK, Katedra anorganické chemie, Praha, 2001.
 59. Clarke, D.; Ali, A. M.; Cliford, A. A.; Parratt, A.; Rose, P.; Schwinn, D.; Bannwarth, W.; Rayner, M. Ch. *Current Topics in Medicinal Chemistry* **4**, 729, 2004.