

Univerzita Karlova v Praze
Přírodovědecká fakulta
Katedra anorganické chemie

DIPLOMOVÁ PRÁCE



Polární ferrocenové amidofosfiny

Jiří Schulz

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

Praha 2008

Poděkování

Chtěl bych tímto poděkovat svému školiteli doc. RNDr. Petru Štěpničkovi, PhD. za jeho rady a vedení při řešení předkládané diplomové práce. Mé díky patří rovněž RNDr. Ivaně Císařové, CSc. za řešení krystalových struktur a Mgr. Martinu Lamačovi za změření některých infračervených a NMR spekter.

Prohlášení

prohlašuji, že jsem pracoval samostatně a že jsem uvedl veškeré literární prameny, ze kterých jsem při své práci čerpal.

V Praze dne 30. dubna 2008

Jiří Schulz

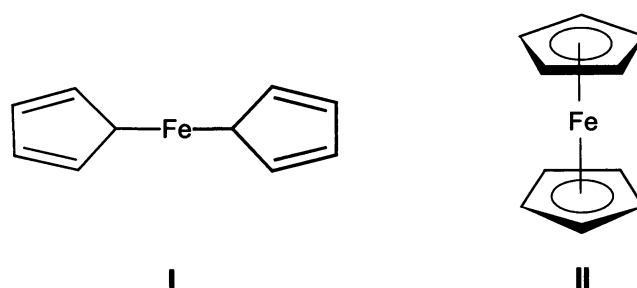
1 Úvod	5
1.1 Cíle diplomové práce	13
2 Výsledky a diskuse	14
2.1 Syntetická část	14
2.2 Spektra nukleární magnetické rezonance	17
2.3 Infračervená spektroskopie	21
2.4 Hmotnostní spektroskopie	21
2.5 Rentgenostrukturní analýza	23
2.6 Katalytické testy	35
3 Shrnutí	41
4 Experimentální část	42
4.1 Obecná část	42
4.1.1 Požité chemikálie	42
4.1.2 Popis analytických metod	42
4.2 Syntéza Hd ₂ Pf	46
4.2.1 Syntéza 1-fenyl-1-fosfa[1]ferrocenofanu	46
4.2.2 Syntéza 1'-(difenylfosfino)ferrocenkarboxylové kyseliny (Hd ₂ Pf), 2	46
4.3 Syntéza pentafluorofenyl 1'-(difenylfosfanyl)ferrocen-1-karboxylátu, 3	47
4.4 Syntéza 1-(difenylfosfanyl)-1'-[N-(2-hydroxyethyl)karbamoyl]ferrocenu, 4	48
4.5 Syntéza 1-(difenylfosfanyl)-1'-[N,N-bis(2-hydroxyethyl)karbamoyl] ferrocenu, 5	49
4.6 Syntéza komplexu [PdCl ₂ (4-κP) ₂], 6	50
4.7 Syntéza komplexu [PdCl ₂ (5-κP) ₂], 7	50
4.8 Katalytické testy	51

4.8.1	Obecný postup při katalytických experimentech	51
4.8.2	Postup při katalytických experimentech s recyklací katalyzátoru	51
4.8.3	Spektrální data pro látky 10a-d	52
5	Přílohy	53
5.1	Seznam použitých zkratk a symbolů	53
5.2	Krystalografická data	54
6	Literatura	66

1. Úvod

Objev ferrocenu se datuje do šedesátých let minulého století. V roce 1951 poprvé publikovali Kealy a Pauson¹ článek, ve kterém popisují dosud neznámou látku, jež získali při pokusu připravit fulvalen reakcí mezi cyklopentadienylmagnesium bromidem a chloridem železitým. Oproti původnímu očekávání získali autoři oranžovou krystalickou látku, kterou na základě elementární analýzy popsali sumárním vzorcem $C_{10}H_{10}Fe$. Nově připravená látka se vyznačovala dobrou rozpustností v některých organických rozpouštědlech, byla stálá na vzduchu a odolávala dokonce i působení koncentrované kyseliny chlorovodíkové či alkalických hydroxidů. Vynikala tedy stabilitou pro organoprvkové sloučeniny zcela netypickou.

V roce 1952, pouze o několik týdnů později, publikovali článek popisující přípravu té samé látky Miller, Tebboth a Tremaine.² Tito autoři dospěli k objevu ferrocenu při pokusu o přípravu aminů přímo z dusíku a nenasycených uhlovodíků reakcí katalyzovanou heterogenním katalyzátorem obsahujícím redukované železo.

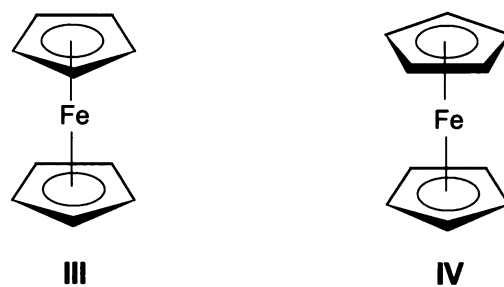


Obrázek 1.1: Navržené chemické struktury ferrocenu (I) a (II).

Obě skupiny autorů navrhly pro nově popsanou látku shodnou, avšak nesprávnou strukturu, ve které se vázaly dva cyklopentadienidové anionty k atomu železa v oxidačním stavu +II prostřednictvím σ -vazeb jako jednovazné uhlovodíkové zbytky (I). Navržená struktura odporovala výsledkům některých fyzikálních měření, především však neodpovídala neobvyklé stabilitě ferrocenu. Skutečná struktura látky byla zanedlouho publikována opět dvěma výzkumnými týmy nezávisle na sobě. První skupina, vedená Wilkinsonem, dospěla ke struktuře ferrocenu na základě diamagnetismu látky, měření dipólového momentu a interpretace dat získaných infračervenou spektroskopií.³ Druhá skupina vedená Fischerem využila ke stanovení správné struktury navíc jednoduché

rentgenostrukturní analýzy.⁴ Cyklopentadienylové anionty v molekule ferrocenu jsou ve skutečnosti vázány k atomu železa prostřednictvím π -elektronů aromatického systému jako η^5 -ligandy tak, že jsou navzájem rovnoběžné (II). Toto uspořádání je nyní běžně označováno jako “sendvičová struktura“. Představitelé obou výzkumných skupin, Wilkinson a Fischer, byli za tento objev oceněni v roce 1973 Nobelovou cenou.

Charakteristickým rysem ferrocenového skeletu je nízká energetická bariéra rotace cyklopentadienylových kruhů kolem osy molekuly, která znemožňuje separaci dvou krajních konformačních izomerů, zákrytového (III) a nezákrytového (IV) konformeru.⁵ Hodnota energetické bariéry rotace činí v plynné fázi pouhé $4 \text{ kJ} \times \text{mol}^{-1}$. V roztoku a v plynné fázi je tak možná prakticky volná rotace kolem osy spojující středy obou cyklopentadienylových kruhů, což hraje významnou roli především u 1,1'-disubstituovaných derivátů ferrocenu, které mohou snadno zaujímat nejvýhodnější vzájemné uspořádání substituentů. Pod teplotou 110 K krystalizuje ferrocen v orthorhombické krystalografické soustavě, přičemž jednotlivé molekuly zaujímají výhradně zákrytovou konformaci. Nad touto teplotou krystalizuje ferrocen v triklinické soustavě a zároveň dochází k vychýlení cyklopentadienylových kruhů z čistě zákrytové konformace o 9° . Energetická bariéra je překonána při 164 K a molekuly látky mohou proto nad touto teplotou zaujímat rovněž čistě střídavou konformaci. Při laboratorní teplotě krystalizuje ferrocen v monoklinické krystalografické soustavě.⁶



Obrázek 1.2: Konformační izomery ferrocenu (III) a (IV).

Oproti vysoké konformační flexibilitě je sendvičové uspořádání ferrocenu poměrně rigidní vůči deformaci molekuly nakloněním cyklopentadienylových kruhů. K významnému odklonu od téměř ideálního rovnoběžného uspořádání cyklopentadienylových kruhů dochází pouze při protonizaci ferrocenu vlivem silné

neoxidující kyseliny, či zavedením dvojjazného substituentu vedoucím ke vzniku odpovídajícího ferrocenofanu.⁷

Chemická stabilita, jakožto i velká elektronová bohatost, činí z ferrocenu stálý a strukturně definovaný elektrondonorový substituent, čehož lze s výhodou využít při syntéze a cíleném designování ligandů s požadovanými vlastnostmi. Elektrondonorové vlastnosti ferrocenu lze jednoduše demonstrovat vyšší bazicitou aminoferrocenu vůči anilinu nebo naopak nižší kyselostí ferrocenkarboxylové kyseliny oproti kyselině benzoové.⁶

Reaktivita ferrocenu úzce souvisí s jeho aromatickým charakterem. Vodíky cyklopentadienylových kruhů snadno podléhají elektrofilní aromatické substituci, která v některých případech probíhá až řádově rychleji než u běžných aromátů.⁶ Mezi nejvýznamnější reakce ferrocenu tak patří Friedelovy-Craftsovy alkylace a acylace, Manichova aminomethylace, či metalace prostřednictvím organokovových činidel za vzniku organolithných či organortuťnatých derivátů, které zpravidla slouží jako reakční intermediáty při složitějších syntézách.^{5,6} Ferrocen však nelze podrobit přímé nitraci ani halogenaci, vzhledem k oxidačním účinkům příslušných elektrofilních činidel. Místo substituční reakce přitom dochází k oxidaci ferrocenu na ferrocinium, které je vůči elektrofilnímu ataku inertní.

Jelikož do reakce mohou vstupovat oba cyklopentadienylové kruhy, vznikají výše uvedenými reakcemi deriváty substituované pouze na jednom kruhu nebo deriváty substituované na kruzích obou. Při dalších chemických modifikacích již navázaných substituentů, kterých se samotné ferrocenové jádro neúčastní, lze využít nepřeberné množství modifikací dané bohatostí syntetických postupů vlastních organické chemii.

Široké uplatnění našel ferrocen a jeho deriváty mimo jiné rovněž díky velmi dobře definovanému redoxnímu potenciálu systému $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]^+ / [\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$. Ferrocen je možné reverzibilně oxidovat na modrozelené ferrocinium, přičemž redoxní potenciál tohoto systému lze snadno ovlivnit kovaletní i nekovalentní vazbou na jinou molekulu. Ferrocen lze proto s výhodou využít ke kalibraci při elektrochemických měřeních či jako substituentu sloužícího k elektrochemické detekci či studiu složitějších molekul.⁸

V bioanorganické a analytické chemii našly v tomto směru nejčastěji uplatnění amidy odvozené od ferrocenkarboxylových kyselin. Ferrocenové kyseliny lze snadno navázat prostřednictvím amidové vazby na molekuly jako jsou aminokyseliny, peptidy, proteiny či dokonce DNA a získat tak elektrochemicky aktivní analyt.^{9,10} Prostřednictvím elektrochemických měření lze potom detekovat i původně elektrochemicky neaktivní

molekuly, a to i selektivně díky možnosti kontrolovat redoxní potenciál ferrocenového jádra v závislosti na povaze vázaného substituentu. Obdobným způsobem je možné rovněž konstruovat molekulární senzory, kdy při vzniku supramolekulárního komplexu mezi receptorem a přistupující částicí dochází ke změně elektronových vlastností receptoru, které jsou detekovány jako změna v redoxním potenciálu ferrocenového jádra. Přistupující částicí mohou být neutrální molekuly i ionty a analyt lze vhodnou konstrukcí receptorové části molekuly stanovovat s vysokou citlivostí selektivně i ve směsích. Podrobný přehled o této problematice je uveden v literatuře.^{11,12}

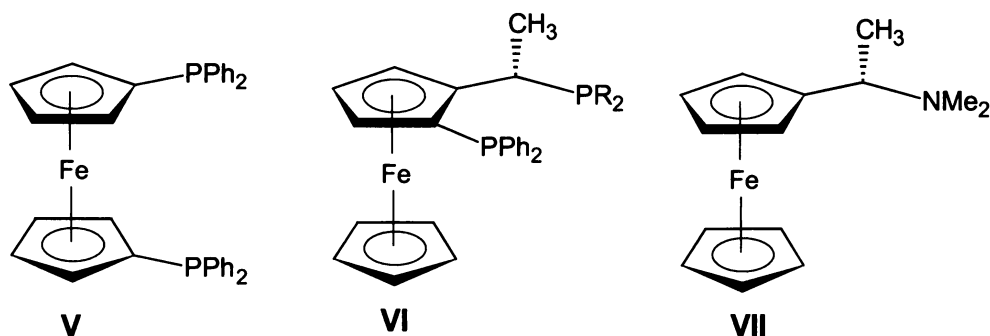
Možnost funkcionalizace ferrocenu pestrou paletou substituentů s donorovými vlastnostmi v kombinaci s elektronovou bohatostí a sterickou robustností ferrocenového skeletu otevírají prostor pro uplatnění derivátů ferrocenu jako ligandů v homogenní i heterogenní katalýze.^{13,14} Nejčastější uplatnění v tomto směru nacházejí ligandy fosfinového typu, které lze považovat za formální deriváty fosfanu typu PX_3 . Donorové vlastnosti fosforového atomu lze elegantně ovlivňovat zavedením substituentů s rozličnými elektronickými vlastnostmi a sterickými nároky. Elektronegativní substituenty X, například halogeny, snižují elektronovou hustotu na atomu fosforu a zhoršují tak jeho σ -donorové vlastnosti. Zároveň však dochází ke snížení energie a kontrakci 3d orbitalů donorového atomu, což umožňuje π -interakci s d-orbitaly kovu, a dochází tak k posílení π -akceptorových vlastností fosforu. Elektrondonorové substituenty jako jsou alkyly, aryly na straně druhé posilují σ -donorové vlastnosti fosforového atomu. Fosfíny v tomto směru poněkud připomínají karbonyly, není však zcela jasné, v jakém rozsahu se vazby σ a π v tomto případě vzájemně doplňují a ovlivňují. Velký vliv na koordinační chování fosfinového ligandu mají i jeho sterické nároky, které je možné popsat Tolmanovým úhlem¹⁵, tedy vrcholovým úhlem kužele, který je opsán poloměrem substituentů vázaných k atomu fosforu, a v jehož vrcholu leží centrální atom kovu.

Fosfinové ligandy jsou lewisovské báze. Podle Pearsonovy teorie měkkých a tvrdých kyselin a bází (HSAB)¹⁶ se řadí do skupiny měkkých bází. Nejsnadněji se proto budou koordinovat ke kovům jako jsou palladium, platina, ruthenium, rhodium či rtuť, tedy k přechodným kovům, které se svými vlastnostmi řadí mezi měkké kyseliny.

Výhodným elektrondonorovým substituentem X na fosforovém atomu může být díky velké elektronové bohatosti a sterické robustnosti ferrocenyl. Jedním z prvních fosfinoferrocených ligandů, jenž našel uplatnění v katalýze, je 1,1'-bis(difenylfosfino)ferrocen (dppf; **V**)¹³, který se může koordinovat k atomu kovu jako

monodentátní, bidentátní či můstkový ligand. Úspěšná aplikace komplexů přechodných kovů odvozených od dppf jako katalyzátorů ve velkém množství organických reakcí vede ke stále rostoucímu zájmu o vývoj a syntézu nových fosfinoferrocenových ligandů elektronicky a stericky modifikovaných na fosforovém atomu či ferrocenovém skeletu.^{17,18}

Velmi důležitou skupinu ferrocenových ligandů představují chirální ligandy fosfinového i nefosfinového typu.^{14,19} Velký zájem o tuto oblast je dán mimo jiné úspěšnou aplikací Togniho ligandu “Josiphos“ (VI)²⁰ v komerčních chemických procesech. Chiralita může být do molekuly ferrocenu zanesena v zásadě dvěma způsoby. V prvním případě jde o zavedení substituentu s centrální chiralitou, jako v případě Ugiho aminu (VII).²¹ Ve druhém případě jde o chiralitu planární, indukovanou vzájemnou pozicí rozdílných substituentů přítomných na stejném cyklopentadienylovém kruhu. Togniho ligand “Josiphos“ kombinuje oba typy chiralit. Zajímavým rysem a zároveň velkou předností molekul s planární chiralitou je skutečnost, že nemohou jednoduše podléhat racemizaci.



Obrázek 1.3: Struktura dppf (V) a vybraných chirálních ferrocenových ligandů (VI a VII).

Ligandy schopné koordinovat se k atomu kovu alespoň dvěma donorovými skupinami lišícími se charakterem z hlediska teorie HSAB¹⁵ jsou označovány jako hemilabilní či hybridní.^{14,22} Ligand disponující v molekule měkkou i tvrdou donorovou funkcí se může k měkkému centrálnímu atomu kovu vázat zároveň jednou pevnou a jednou méně stálou “hemilabilní“ vazbou, která může snadno uvolnit koordinační pozici pro ligand s větší afinitou vůči kovu. Takovýmto ligandem může být substrát katalyzované reakce. Po jeho odstoupení dochází vzhledem k větší rychlosti intramolekulárních reakcí ve spojení s vlivem chelátového efektu k obnovení hemilabilní vazby, která tak může bránit vysycení uvolněného koordinačního místa rozpouštědlem nebo katalytickým inhibitorem a tím zajišťovat selektivitu katalyzátoru vůči substrátu. Takovýmto tvrdými donorovými

skupinami jsou zpravidla kyslíkaté či dusíkaté funkční skupiny jako karboxyláty, alkoholáty, aminy nebo amidy. Jako příklady *O,P*-donorových hemilabilních ferrocenových ligandů mohou sloužit fosfinoferrocenové karboxylové kyseliny,²³ které se mohou k atomu kovu koordinovat jako fosfin, karboxylát či bidentátní hemilabilní *O,P*-donorový ligand.

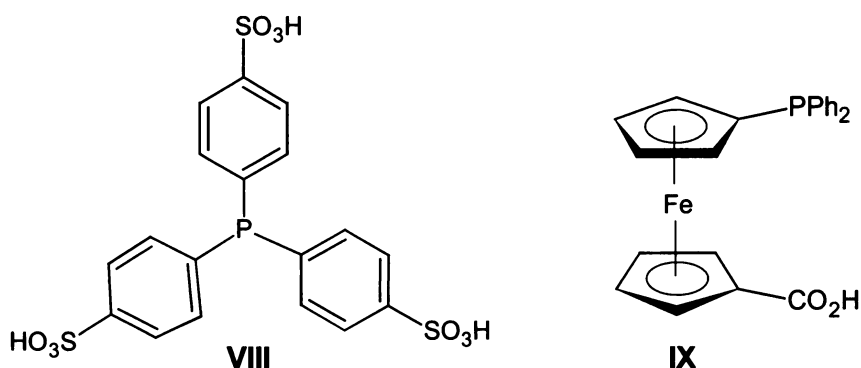
Katalytické procesy lze klasifikovat z mnoha pohledů. Jednou z možností je zohlednit počet fází v systému a rozlišit tak systémy homogenní a nehomogenní, přičemž při homogenním provedení se nachází katalyzátor i substráty reakce ve stejné fázi, zatímco při heterogenním provedením jsou vzájemně fázově separovány. Obtíže bránící komercializaci homogenních katalytických systémů jsou obvykle spojeny s obtížemi při separaci katalyzátoru a produktů reakce, která vesměs vyžaduje aplikaci energeticky a technologicky náročných procesů, při kterých navíc často dochází k degradaci katalyzátoru bez možnosti jeho recyklace. K separaci katalyzátoru při heterogenním provedení reakce často postačuje jednoduchá filtrace či centrifugace, přičemž možné je rovněž využití průtokových reaktorů. V současné době proto existuje snaha o vývoj takových katalytických systémů, které by spojovaly přednosti homogenních katalyzátorů, tedy vynikající efektivitu a selektivitu, avšak zároveň umožňovaly snadnou separaci a recyklaci katalyzátoru, jako je tomu u heterogenních systémů. Řešení tohoto problému může být dosaženo v zásadě dvěma způsoby. První možností je imobilizace homogenního katalyzátoru na pevný nosič, kterým může být organický polymer²⁴ nebo i anorganické křemičitany a hlinitokřemičitany.^{25,26} Druhou možností je bifázové provedení reakce, kdy se katalyzátor a substráty reakce nacházejí ve dvou různých, vzájemně nemísitelných fázích, a dostatečné interakce je docíleno silným mícháním a emulsifikací reakční směsi. Po provedení reakce lze produkty od katalyzátoru oddělit jednoduchou dekantací.^{27,28}

Bifázový způsob provedení katalytické reakce již našel dokonce komerčního využití například v komplexu niklu katalyzované polymerizaci olefinů (Shell Higher Olefin Process, zkráceně SHOP).^{29,30} Katalyzátor a substráty reakce se v tomto případě nacházejí ve stejné fázi, zatímco produkty reakce tvoří novou nemísitelnou fázi.

Uvážíme-li, že podstatná část substrátů organických katalytických reakcí je hydrofobního charakteru, a že k dispozici je velké množství organických rozpouštědel, které jsou nemísitelné s vodou, nabízí se využití vody jakožto rozpouštědla nesoucího katalyzátor při bifázovém uspořádání katalytické reakce. Voda přitom nabízí z hlediska průmyslového využití mnoho předností. Jde o snadno dostupné, levné, nehořlavé a netoxické rozpouštědlo akceptovatelné i z ekologického hlediska, které vyniká vysokou polaritou,

schopností tvorby vodíkových vazeb a vysokou tepelnou kapacitou. Mnohé organické reakce dokonce probíhají efektivněji a selektivněji v přítomnosti stop vlhkosti. Voda v takových případech může fungovat jako akcelerátor reakce.³¹ Příkladem komerčního katalytického systému využívajícího v bifázovém provedení vody jakožto “nosiče katalyzátoru“ může být proces Ruhrchemie/Rhône-Poulenc.³² Jedná se o hydroformylaci propenu katalyzovanou komplexem rhodia vedoucí k butyraldehydu (s většinovým zastoupením nevětveného produktu).

Využití vody v bifázových katalytických systémech jakožto “nosiče katalyzátoru“ předpokládá nutnost vývoje katalyzátorů s dostatečnou rozpustností v tomto médiu. Jednou z možností jak zvýšit rozpustnost katalyzátoru ve vodě je použití hydrofilních ligandů. Mezi nejčastěji používané ligandy v homogenní katalýze patří fosfiny. Jak již bylo v předchozím textu uvedeno, tyto ligandy nabízí elegantní a efektivní způsoby kontroly jejich donorových vlastností. Zavedením hydrofilní skupiny do molekuly fosfinu lze rovněž snadno zvýšit jeho rozpustnost ve vodě.^{33,34}



Obrázek 1.4: Struktura TPPTS (VIII) a Hdpf (IX).

Nejznámějším případem takovéto cílené funkcionalizace jsou sulfonované fosfiny. Prvním ligandem tohoto typu popsáným v literatuře je tris(3-sulfonatofenyl)fosfin (TPPTS, VIII).³⁵ Tento fosfinový ligand, jakožto i jeho mono- a disulfonovaná analoga, našel dobré využití ve velkém množství komplexů přechodných kovů katalyzovaných reakcí zahrnující hydrogenace, hydroformylace, spojovací reakce či allylové substituce ve vodných prostředích.^{35,36} Komerční uplatnění našel TPPTS právě ve výše zmíněném procesu firmy Ruhrchemie/Rhône-Poulenc.³² Z tohoto důvodu bylo vyvinuto a v katalýze testováno velké množství ligandů strukturně podobných TPPTS lišících se elektronovou bohatostí a sterickou náročností.³⁷

Ačkoliv je využití sulfonylové skupiny při syntéze hydrofilních fosfinů nejčastější a možná i nejlépe popsané, lze ke zvýšení hydrofilicity ligandu využít poměrně velkého množství substituentů zahrnující karboxyláty ($-\text{COOH}$, $-\text{COONa}$), amoniové skupiny ($-\text{[NR}_3\text{]}^+$), fosfoniové skupiny či fosfonáty ($-\text{[PR}_3\text{]}^+$, $-\text{P(O)(OR)}_2$, $-\text{P(O)(ONa)}_2$) a v neposlední řadě rovněž alkoholáty a polyetherické řetězce ($-\text{OH}$, $-\text{(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_n\text{-H}$).^{38,39}

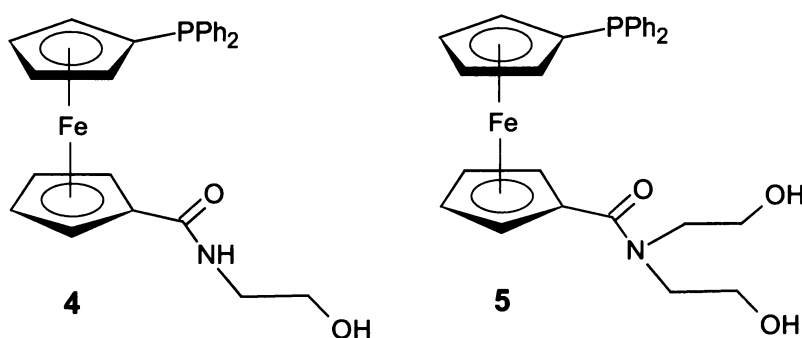
Zajímavou skupinu hydrofilních fosfinových ligandů představují takzvané “chytře ligandy”.⁴⁰ Typicky jde o fosfinové ligandy substituované řetězci syntetických polyetherů, které jsou schopny teplotně závislého přechodu mezi organickou a vodnou fází. Po zahřátí reakční směsi nad jistou kritickou teplotu dochází k přerušení vodíkových vazeb mezi vodou a katalyzátorem, který může následně přecházet do organické fáze. Po skončení reakce lze oddělit katalyzátor od produktů pouhým ochlazením reakční směsi. Výhodou takového katalytického systému je kromě možnosti snadné separace a recyklace katalyzátoru rovněž větší efektivita, jelikož katalyzátor a substráty se během reakce nacházejí ve stejné fázi.

Náplní této diplomové práce je syntéza, charakterizace a ověření katalytického využití dvou nových fosfinoferrocenových amidů odvozených od 1'-(difenylofosfino)ferrocenkarboxylové kyseliny (Hdpf , **IX**)⁴¹ se zvýšenou rozpustností v polárních organických rozpouštědlech, potažmo ve vodě, vzhledem k přítomnosti polárních hydroxyethylových pendantních ramen na amidové funkci. Díky potenciálu ke tvorbě vodíkových vazeb mohou být tyto fosfinové ligandy využity rovněž jako stavební bloky v supramolekulární chemii komplexů přechodných kovů.^{42,43,44}

1.1 Cíle diplomové práce

Cílem předkládané diplomové práce byla syntéza dvou nových ferrocenových fosfinoamidů **4** a **5** odvozených od 1'-(difenylofosfino)ferrocenkarboxylové kyseliny (Hdpf, **2**). Zavedení 2-hydroxyethylových skupin do molekul těchto látek, může vést ke zvýšení jejich rozpustnosti v polárních organických rozpouštědlech, či dokonce ve vodných soustavách. Díky svému polárnímu charakteru proto mohou být amidy **4** a **5** využity jako ligandy pro katalýzu organických reakcí komplexy přechodných kovů v polárních reakčních prostředích. Proto byly připraveny rovněž dva palladnaté komplexy typu PdCl_2L_2 **6** a **7** (**6**: $\text{L} = \mathbf{4}$, **7**: $\text{L} = \mathbf{5}$), jejichž katalytická aktivita byla testována v Suzukiho-Miyaurově reakci. Hlavním cílem katalytických experimentů přitom bylo ověřit možnost recyklace použitých katalyzátorů při bifázovém provedení reakce.

Díky velkému množství funkčních skupin schopných vystupovat jako donory či akceptory vodíkové vazby lze u obou připravených amidů navíc předpokládat potenciál ke tvorbě vodíkových vazeb v pevném stavu. Tyto fosfinové ligandy proto mohou vystupovat rovněž jako stavební bloky v supramolekulární chemii komplexů přechodných kovů. Potenciál amidů **4** a **5** vystupovat jako samouspořádací jednotky byl demonstrován stanovením krystalových struktur obou ligandů i solvátů jejich odvozených palladnatých komplexů.



Obrázek 1.1.1: Struktury studovaných ferrocenových fosfinoamidů **4** a **5**.

2. Výsledky a diskuse

2.1. Syntetická část

Výchozí látkou při syntéze obou fosfinoamidů **4** a **5** byla 1'-(difenylfosfino)ferrocenkarboxylová kyselina (Hdpf; **2**), jež byla připravena postupem popsáním v literatuře (schéma 2.1.1).⁴¹ V prvním kroku byl ferrocen podroben metalaci dvěma ekvivalenty butyllithia v přítomnosti *N,N,N',N'*-tetramethyldiaminu (TMEDA) za vzniku TMEDA-adiktu 1,1'-dilithioferrocenu. Ten byl v dalším kroku bez izolace reagován s dichlorofenylfosfinem, přičemž vznikl 1-fenyl-1-fosfa[1]ferrocenofan ve výtěžku 29 % na výchozí ferrocen.⁴⁵

V dalším syntetickém kroku byl připravený ferrocenofan lithiován působením roztoku fenyllithia. Touto reakcí byl získán 1'-(difenylfosfino)lithioferrocen⁴⁶, který byl bez izolace podroben přímé karboxylaci rozdrčeným suchým ledem za vzniku lithné soli Lidpf. Kyselina Hdpf byla získána po okyselení roztoku koncentrovanou kyselinou chlorovodíkovou do silně kyselého pH a následné krystalizaci vyloučeného surového produktu ze zředěné kyseliny octové za horka. Tímto způsobem byla získána Hdpf v podobě drobných jehlic červenooranžové barvy ve výtěžku 71% po krystalizaci na výchozí ferrocenofan. Struktura připravené látky byla ověřena srovnáním ¹H, ³¹P{¹H} NMR spekter a infračervených spekter s daty publikovanými v literatuře.⁴¹

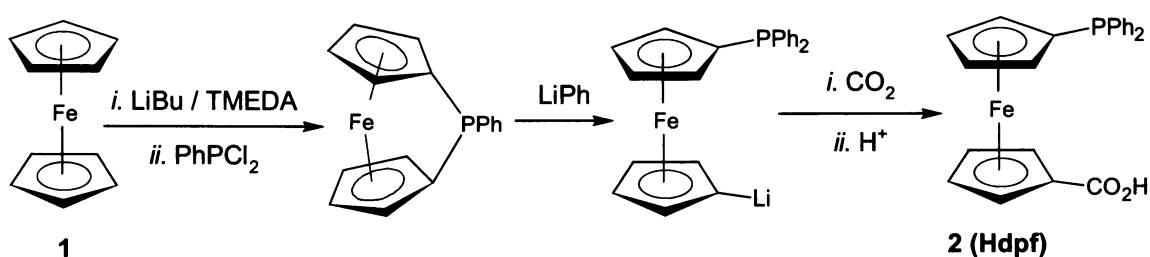


Schéma 2.1.1: Příprava Hdpf **2** (TMEDA = *N,N,N',N'*-tetramethylethyldiamin).

Při přípravě amidu **4** byla výchozí 1'-(difenylfosfino)ferrocenkarboxylová kyselina podrobena přímé amidaci (schéma 2.1.2) postupem využívaným při syntéze peptidů.⁴⁷

V prvním kroku byla Hdpf reagována s *N*-(dimethylaminopropyl)-*N'*-ethylkarbodiimidem (EDC) a 1-hydroxybenzotriazolem (HOBT) za vzniku odpovídajícího benzotriazolového esteru Hdpf. Tento "aktivovaný ester" poskytl po přidavku 2-aminoethanolu amid **4**, který byl dále izolován chromatografií na koloně silikagelu a následnou rekrystalizací ze směsi ethylacetát-hexan (1:1) za horka. Tímto postupem byl amid **4** získán ve velmi dobrém 83% výtěžku jako oranžová krystalická látka. Struktura a čistota připraveného amidu byly potvrzeny pomocí ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ a $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spektroskopie a látka byla dále charakterizována infračervenými spektry, elementární analýzou a stanovením bodu tání.

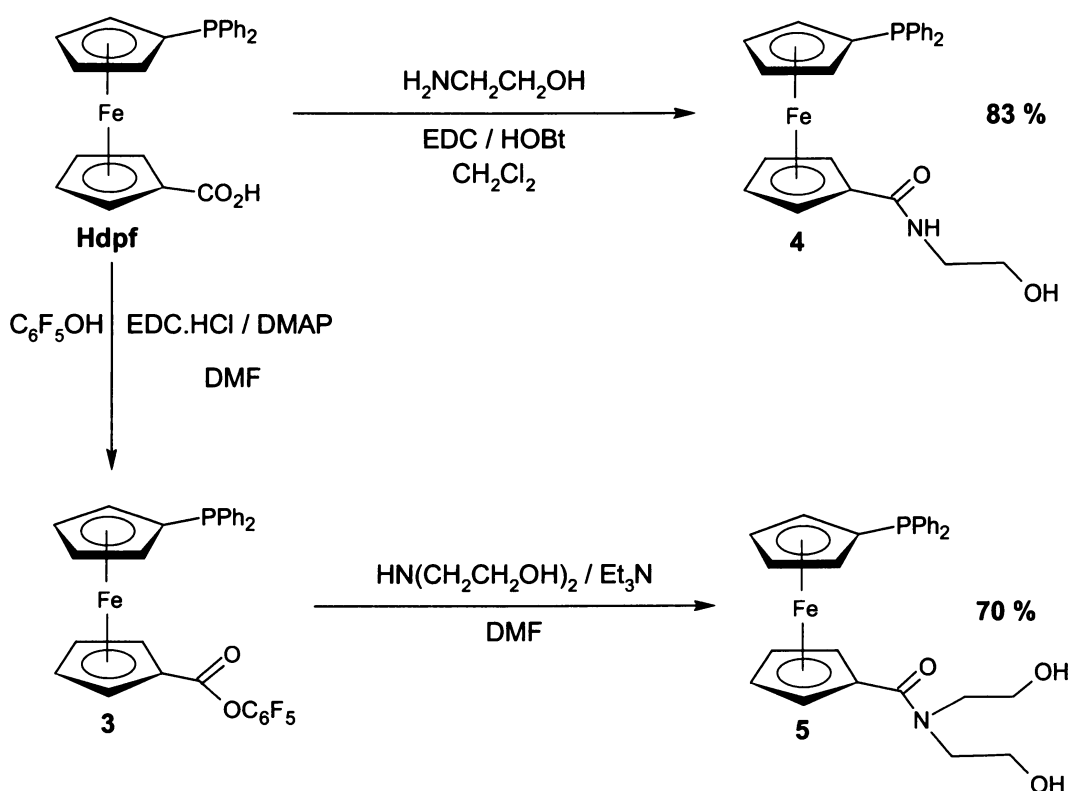


Schéma 2.1.2: Příprava amidů **4** a **5** (EDC = *N*-(dimethylaminopropyl)-*N'*-ethylkarbodiimid, HOBT = 1-hydroxybenzotriazol, DMAP = 4-dimethylaminopyridin).

Při přípravě amidu **5** bylo nutné vzhledem k nižší reaktivitě a rozpustnosti výchozího sekundárního aminu zvolit jiný syntetický postup. Reakce analogická syntéze amidu **4** totiž nevede po přidavku diethanolaminu ke vzniku odpovídajícího amidu a z reakční směsi je izolován pouze odpovídající benzotriazolový ester Hdpf.⁴⁸

Z tohoto důvodu byl nejprve postupem popsáním v literatuře⁴⁹ připraven a izolován pentafluorofenylový ester Hd₂pf **3**. Ten byl získán reakcí Hd₂pf s pentafluorofenolem v přítomnosti hydrochloridu *N*-(dimethylaminopropyl)-*N'*-ethylkarbodiimidu (EDC·HCl) jakožto činidla vázajícího vodu a 4-dimethylaminopyridinu jako katalyzátoru (DMAP). Po chromatografickém přečištění surového produktu na koloně silikagelu byl ester **3** získán v podobě oranžové pevné látky ve vynikajícím 93% výtěžku a jeho struktura byla ověřena pomocí ¹H, ¹³C{¹H}, ¹⁹F{¹H} a ³¹P{¹H} NMR spektroskopie a hmotnostní spektroskopie (EI MS).

Připravený pentafluorofenylový ester Hd₂pf **3** poskytl následnou reakci s diethanolaminem v přítomnosti triethylaminu jakožto silné organické báze amid **5**. Ten byl získán po chromatografickém oddělení nezreagovaného výchozího esteru a krystalizací ze směsi ethylacetát-hexan (1:2) v podobě oranžové krystalické látky v dobrém 70% výtěžku. Struktura připraveného amidu byla opět potvrzena pomocí ¹H, ¹³C{¹H} a ³¹P{¹H} NMR spektroskopie. Jelikož v protonových NMR spektrech látky lze pozorovat rozšíření signálů, které odpovídají vodíkům hydroxyethylových pendantních ramen, a které je pravděpodobně způsobeno vznikem vodíkových vazeb v roztoku, byla měřena rovněž teplotně závislá protonová spektra amidu **5** (viz dále). Látka byla charakterizována rovněž měřením infračervených spekter, ověřením prvkového složení pomocí elementární analýzy a určením bodu tání.

Z obou amidů **4** a **5** byly připraveny rovněž odpovídající palladnaté komplexy typu *trans*-[PCl₂L₂] (L = **4**, **5**). Oba komplexy se podařilo připravit jednoduchou substitucí 1,5-cyklooktadienového (cod) ligandu ve výchozím komplexu [PdCl₂(cod)] (**schéma 2.1.3**). Struktury obou látek byly potvrzeny pomocí standardních ¹H a ³¹P{¹H} NMR spekter, infračervené spektroskopie a provedením elementární analýzy. Jelikož se u všech nově připravených látek (amidy **4** a **5**, odvozené palladnaté komplexy **6** a **7**) podařilo získat vhodné monokrystaly pro měření difrakce rentgenova záření, byly stanoveny rovněž struktury těchto látek v pevném stavu.

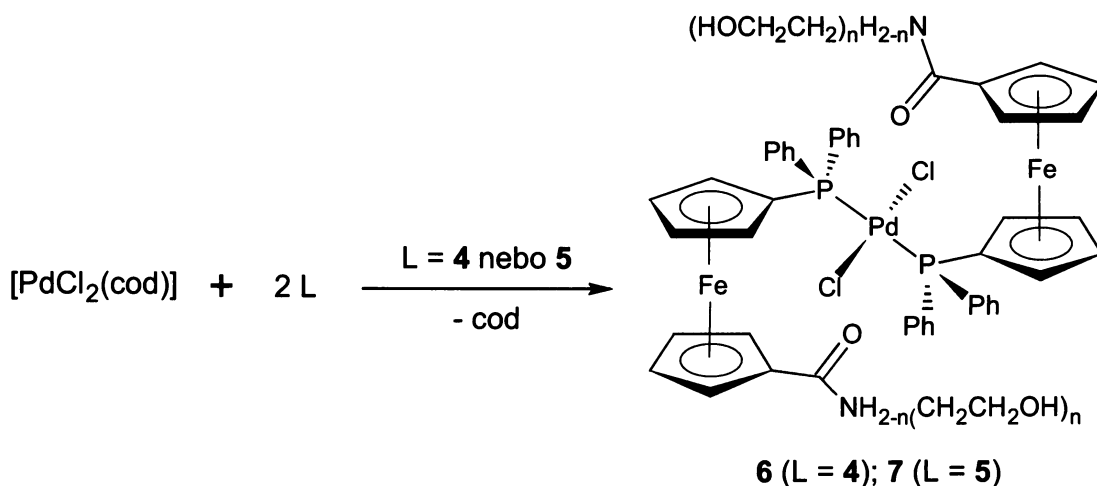
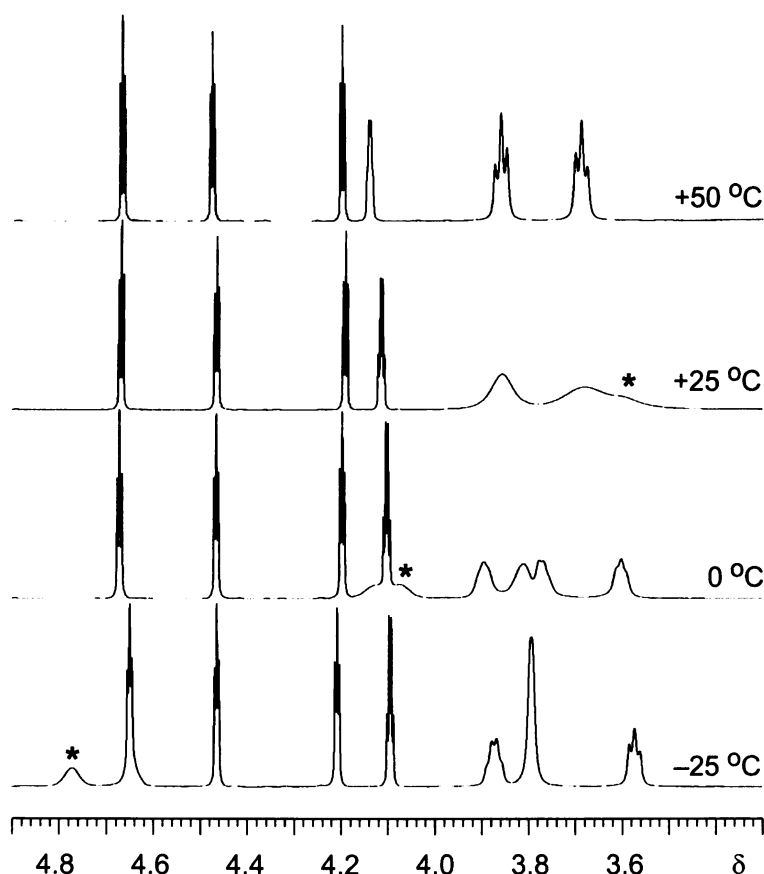


Schéma 2.1.3: Příprava komplexů 6 a 7 (cod = 1,5-cyklooktadien).

2.2 Spektra nukleární magnetické rezonance

Struktura a čistota všech látek připravených v rámci této diplomové práce byla stanovena především na základě dat získaných pomocí spekter nukleární magnetické rezonance. V protonových NMR spektrech 1,1'-disubstituovaných derivátů ferrocenu lze nalézt zpravidla charakteristický set čtyř signálů, které přísluší chemicky neekvivalentním protonům obou substituovaných cyklopentadienylových kruhů. Ve spektrech Hdpf, esteru 3 a obou amidů 4 a 5 lze proto nalézt dva signály, které odpovídají protonům spinového systému typu AA'BB'X (A,B = ^1H , X = ^{31}P), jež jsou typické pro fosforem substituovaný cyklopentadienylový kruh. Protony "karbonylovaného" cyklopentadienylového kruhu se ve spektrech všech čtyř látek projevují dvěma signály spinového systému AA'BB'. Přítomnost fosforového atomu v molekule má za následek štěpení některých signálů v protonových i v uhlíkových ^1H -dekaplovaných spektrech. Na základě štěpení signálu a velikosti interakční konstanty J_{CP} v uhlíkových spektrech lze proto snadno rozlišit uhlíky fosfinovaného a karbonylovaného cyklopentadienylového kruhu. Protony fenylových skupin se ve spektrech projevují charakteristickými multiplety v aromatické oblasti chemického posunu, jehož hodnota se mění pouze minimálně v závislosti na studované látce. V protonových spektrech amidu 5 lze pozorovat zajímavé dynamické chování signálů příslušejících hydroxyetylovým pendantním ramenům (**obrázek 2.2.1**). Při teplotě 25 °C jsou methylenové signály 2-hydroxyetylových pendantních ramen rozšířeny vlivem

vodíkových vazeb na dva široké singlety. Po zahřátí na 50 °C dochází v důsledku zrychlení teplotního pohybu molekul k urychlení dynamických procesů a tím i k rozlišení dvou separovaných tripletů, které odpovídají methylenovým skupinám dvou ekvivalentních hydroxyethylových řetězců. Omezení pohyblivosti pendantních ramen po ochlazení měřeného vzorku na 0 °C vede naopak k rozpadu dvou methylenových signálů na čtyři diskrétní signály. Další snížení teploty na -25 °C má potom za následek kolaps dvou sousedních signálů do jednoho širokého singletu. Hvězdičkou je ve spektrech na **obrázku 2.2.1** označen signál, který náleží vodíkům hydroxyskupin. Z obrázku je zřejmé, že hodnota chemického posunu tohoto signálu s rostoucí teplotou klesá. Ve spektru měřeném při 50 °C signál hydroxyskupin nelze nalézt, což je pravděpodobně dáno jeho enormním rozšířením v důsledku rychlých výměnných reakcí v rozpouštědle při této teplotě. Obdobné dynamické chování nebylo v protonových spektrech amidu **4** pozorováno.



Obrázek 2.2.1: Teplotně závislá ¹H NMR spektra amidu **5**
(hvězdičkou je označen signál hydroxyskupiny)

V uhlíkových $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spektrech studovaných látek (Hdpf⁴¹, **3**, **4**, **5**) lze nalézt charakteristické skupiny signálů, které byly přiřazeny na základě analogie se strukturně příbuznými sloučeninami.^{48,50} V důsledku spin-spinové interakce s fosforem ^{31}P jsou signály uhlíků fenylových skupin a fosfinovaného cyklopentadienylového kruhu štěpeny na dublety s interakčními konstantami v rozmezí 1-20 Hz. V uhlíkovém spektru esteru **3** navíc dochází ke štěpení signálů uhlíků perfluorofenylové skupiny vlivem fluoru ^{19}F na dublety multipletů v případě uhlíků C_{ortho} a C_{para} či na složitější multiplet uhlíku C_{meta} .

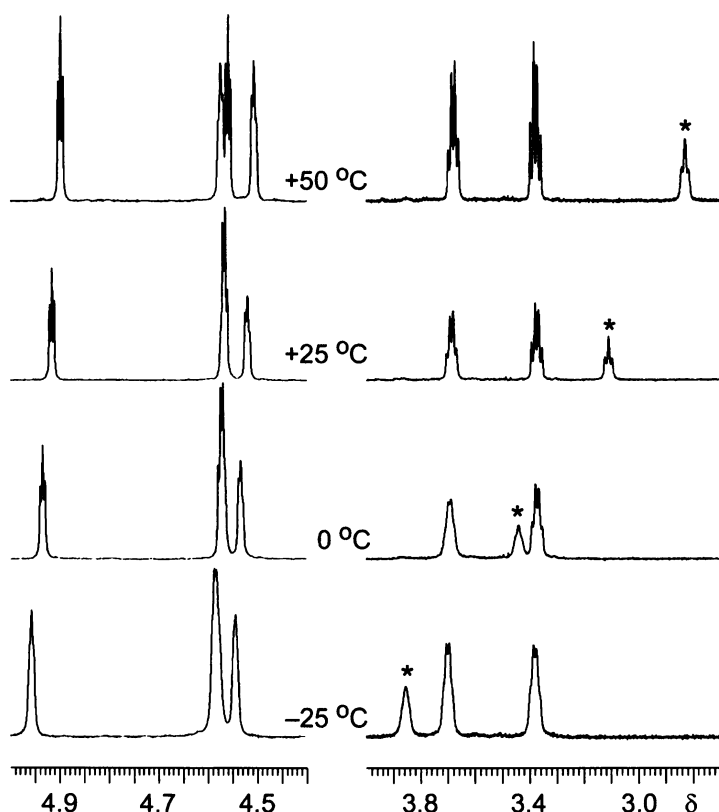
V případě esteru **3** byla studována rovněž fluorová $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR spektra. Vzhledem k typově podobnému vzájemnému štěpení signálů vlivem spin-spinové interakce, jaké lze pozorovat v protonových spektrech díky stejné hodnotě magnetického spinu I jader ^1H a ^{19}F , lze ve fluorovém NMR spektru esteru **3** pozorovat trojici signálů spinového systému AA'BB'C perfluorované fenylové skupiny, které náleží fluorovým atomům v polohách *ortho*, *meta* a *para*. Štěpení signálů v uhlíkových spektrech látky vlivem fluoru již bylo diskutováno v předchozím textu.

Velmi cenné informace o vazebných poměrech a oxidačním stavu fosforového atomu lze získat z $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spekter. Zatímco se signál atomu fosfinové skupiny pozoruje ve fosforových spektrech studovaných látek s charakteristickým záporným chemickým posunem (δ_{p} -17 až -18 ppm), po koordinaci ligandů k atomu palladia lze signál fosforu nalézt v kladné oblasti spekter. Hodnoty chemických posunů ve fosforových spektrech látek jsou shrnuty v **tabulce 2.2.1**. Z této tabulky vyplývá, že substituent na nefosfinovaném cyklopentadienylovém kruhu má pouze minimální vliv na velikost chemického posunu signálu fosforového atomu a to dokonce i v případě zavedení silně elektronakceptorové pentafluorofenylové skupiny do molekuly esteru **3**. Rovněž chemické posuny fosforového signálu ve spektrech komplexů **6** a **7** se prakticky neliší od hodnoty nalezené pro analogický komplex $[\text{PdCl}_2(\text{Hdpf-}\kappa\text{P})_2]$ vychozí kyseliny Hdpf.

Tabulka 2.2.1: Chemické posuny v ^{31}P NMR spektrech.

látka	δ [ppm]
Hdpf	-17.6
3	-17.8
4	-17.1
5	-17.1
6	+16.2
7	+16.6
$[\text{PdCl}_2(\text{Hdpf-}\kappa\text{P})_2]$ ⁵¹	+16.8

Vzhledem k poměrně nízké rozpustnosti byly připravené komplexy **6** a **7** studovány pouze pomocí ^1H a $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spektroskopie. V protonových spektrech lze přitom nalézt obdobné signály jako ve spektrech volných ligandů, zatímco kladné hodnoty signálu ve fosforových spektrech potvrzují koordinaci fosfinové skupiny k centrálnímu atomu. V případě komplexu **6** byla měřena rovněž teplotně závislá protonová spektra (**obrázek 2.2.2**), ve kterých lze s klesající teplotou pozorovat pohyb signálu hydroxyskupin směrem k vyšším hodnotám chemického posunu a rovněž lepší rozlišení dvou signálů protonů ferrocenového skeletu při 50 °C. Při nižších teplotách dochází k rozšíření těchto signálů. Teplotně závislá protonová spektra komplexu **7** se nepodařilo zaznamenat, jelikož při vyšších teplotách se látka rozkládá, zatímco po ochlazení dochází k jejímu vyloučení z roztoku.



Obrázek 2.2.2: Teplotně závislé ^1H NMR spektrum komplexu **6**
(hvězdičkou je označen signál hydroxyskupin)

2.3 Infračervená spektroskopie

V infračervených spektrech amidů **4** a **5** a ve spektrech jejich odvozených komplexů **6** a **7** lze nalézt a přiřadit některé charakteristické pásy,⁵² které odpovídají funkčním skupinám přítomným v molekulách těchto látek.

Ve spektrech všech látek je přítomen široký pás v oblasti 3200-3450 cm^{-1} , který přísluší valenční vibraci v (O-H). V případě amidu **4** a jeho palladnatého komplexu **6** se tento pás překrývá s pásem valenční vibrace v (N-H), která proto nebyla ve spektrech identifikována.

Amidové funkce se v infračervených spektrech projevují pásy valenční vibrace karbonylové skupiny kolem 1600 cm^{-1} (amid I) a rovněž pásem deformační vibrace δ (N-H) (amid II), který z pochopitelných důvodů chybí ve spektrech terciárního amidu **5** a jeho palladnatého komplexu **7**.

Z vlnočtů charakteristických vibrací funkčních skupin přítomných v molekulách studovaných látek, které jsou shrnuty v **tabulce 2.3.1**, je zřejmý posun valenční vibrace karbonylové skupiny k nižším vlnočtům při přechodu od sekundárního amidu **4** k terciárnímu amidu **5**, který potvrzuje skutečnost, že čím silnější elektronakceptor je na karbonylové skupině vázán, tím silnější je vazba C=O. Vlnočtet valenčního pásu karbonylové vibrace v molekule Hdpf lze proto nalézt při vyšších hodnotách vlnočtu (1665 cm^{-1}).

Tabulka 2.3.1: Vlnočty význačných pásů v IR spektrech látek **4**, **5**, **6** × 2EtOH a **7**.

ν [cm^{-1}]	4	5	6 × 2EtOH	7
ν (O-H)	3293	3449, 3282	3242	3299
ν (amid I)	1633	1594	1629	1588
ν (amid II)	1552	–	1541	–

2.4 Hmotnostní spektroskopie

Pentafluorofenylový ester **3** byl studován rovněž pomocí hmotnostní spektroskopie, konkrétně technikami EI MS a HR MS. Při využití metody EI MS byly molekuly látky ionizovány nárazem elektronu a sledován byl proud kladně nabitých částic. Identitu

zkoumané látky potvrdil vznik molekulárního kationtu-radikálu M^+ s odpovídajícím m/z (relativní molekulová hmotnost/náboj).

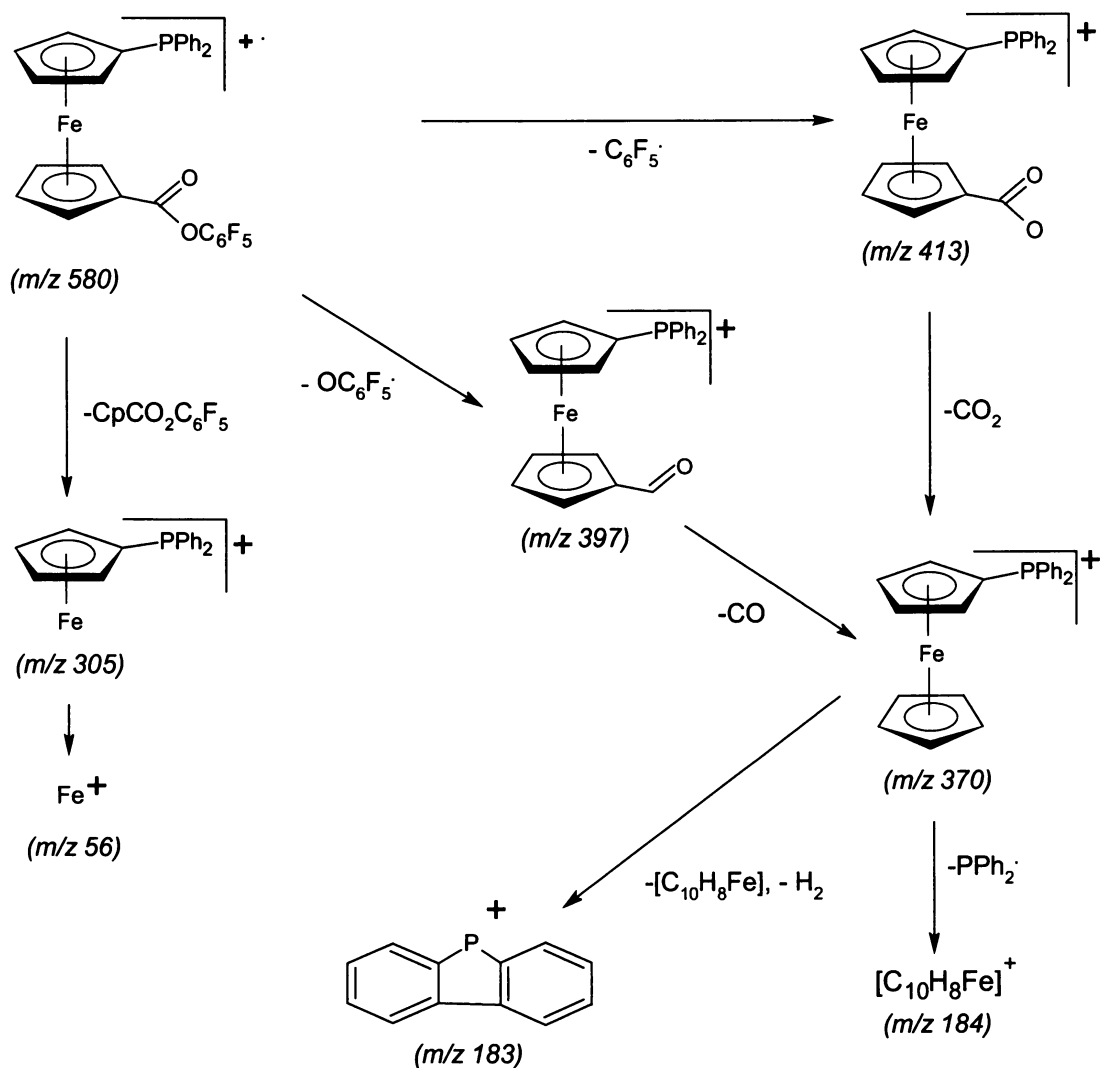


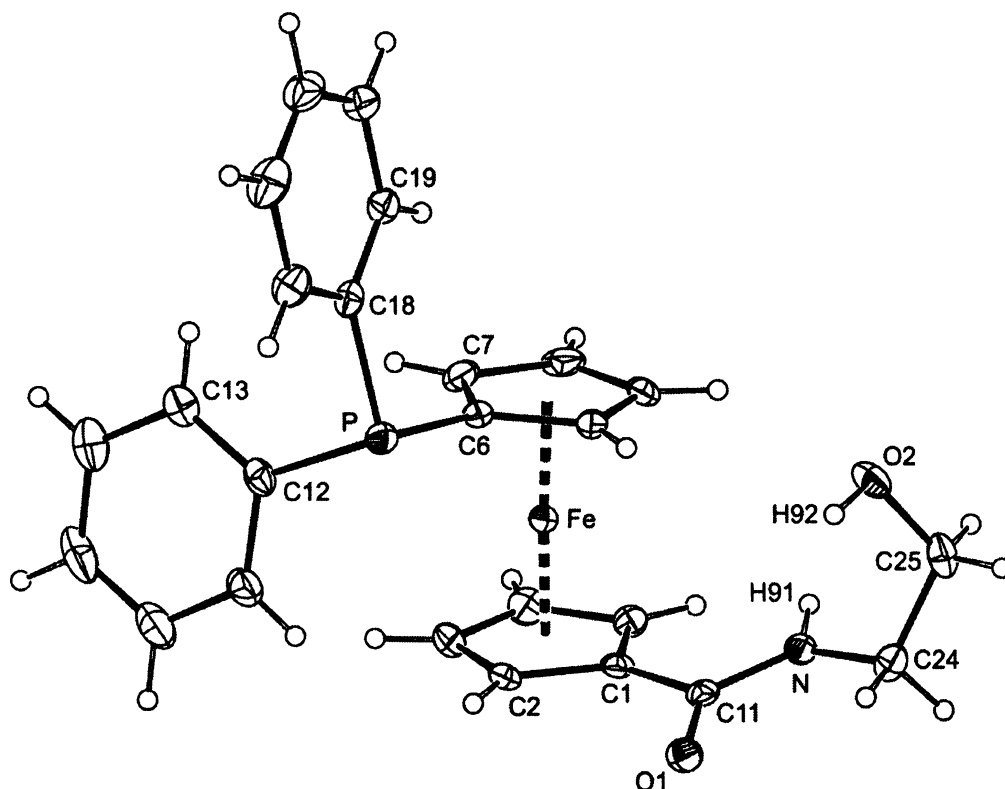
Schéma 2.4.1: Fragmentační schéma esteru 3.

V hmotnostním spektru esteru 3 lze pozorovat fragmentační procesy substituentů na ferrocenovém jádře, tedy difenylfosfinové a pentafluorofenylesterové skupiny, i fragmentaci samotného ferrocenového jádra. Ve spektru se proto objevují produkty α -fragmentace vedoucí k postupné eliminaci pentafluorofenylové skupiny a dekarboxylaci, jejímž konečným produktem je kationt $[M - CO_2C_6F_5]^+$, který je izobarický s (difenylfosfino)ferrocenem ($m/z\ 370$). Tento proces může probíhat rovněž eliminací

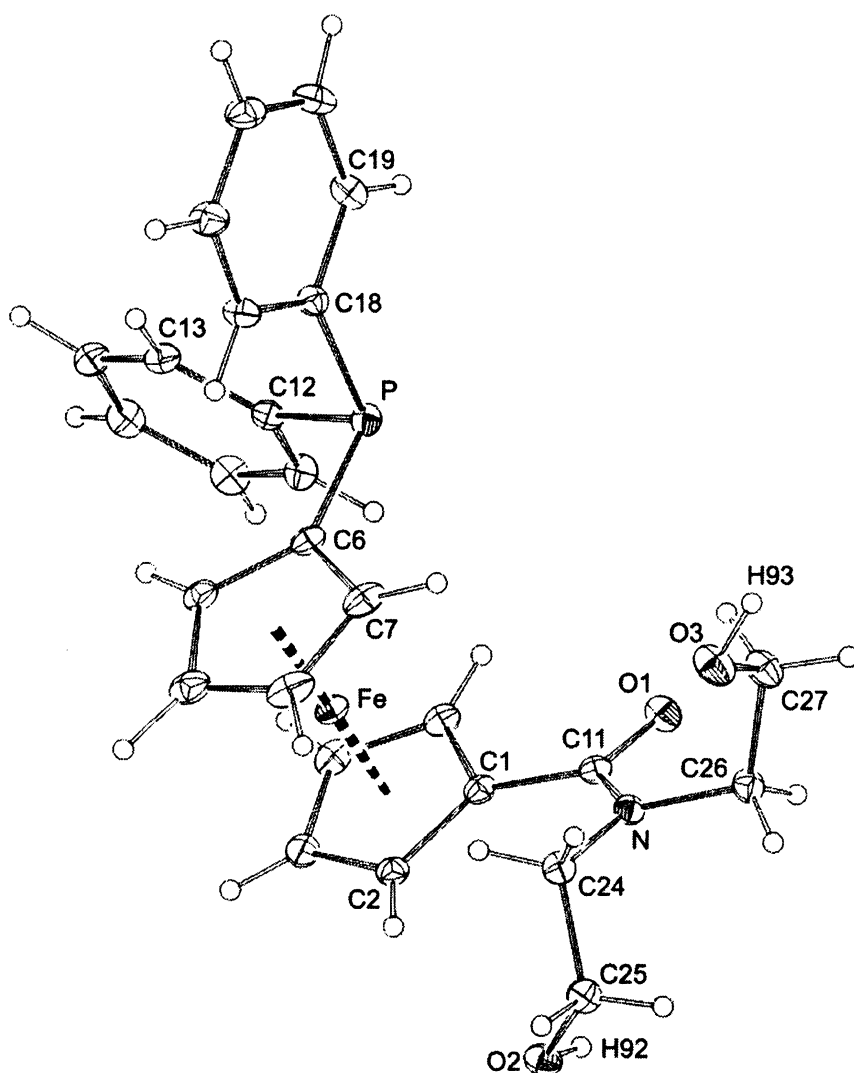
radikálu $C_6F_5O^\bullet$ a následnou dekarboxylací. Ten se dále štěpí fragmentačním procesem typickým pro molekuly nesoucí difenylfosfinovou skupinu⁵³, kdy dochází k odštěpení radikálu Ph_2P^\bullet , který následnou eliminací molekuly vodíku poskytuje charakteristický 9-fosfafluorenyliový kation $[C_{12}H_8P]^+$ (m/z 183). Molekula esteru **3** se ovšem může štěpit i jiným způsobem, kdy fragmentace probíhá na samotném ferrocenovém skeletu. Dochází tak nejprve k eliminaci esterovou skupinou substituovaného cyklopentadienylového kruhu za vzniku kationtu $[C_{17}H_{14}PFe]^+$ (m/z 305), který po odštěpení druhého cyklopentadienylového kruhu poskytuje Fe^+ (m/z 56).

2.5 Rentgenostrukturní analýza

Molekuly amidů **4** a **5** jsou znázorněny na **obrázcích 2.5.1** a **2.5.2**. Srovnání vybraných vazebných úhlů a délek nalezených v krystalových strukturách látek je uvedeno v **tabulce 2.5.1**. Monokrystaly vhodné pro provedení rentgenostrukturní analýzy byly v případě obou amidů získány krystalizací ze směsi ethylacetát-hexan.



Obrázek 2.5.1: Molekulární struktura amidu **4**, hladina pravděpodobnosti 30%.



Obrázek 2.5.2: Molekulární struktura amidu **5**, hladina pravděpodobnosti 30%.

Ferrocenové skelety zaujímají v krystalových strukturách látek očekávané geometrické uspořádání s prakticky shodnými vzdálenostmi Fe-Cg1 a Fe-Cg2 a dihedralními úhly $\angle\text{Cp1,Cp2}$ menšími než 5° . Vzájemné uspořádání substituentů na ferrocenovém jádře přitom odpovídá přechodu mezi synklinální zákrytovou a antiklinální střídavou konformací s torzními úhly C1-Cg1-Cg2-C6, $\tau = -93^\circ$ (ve struktuře amidu **4**) a $\tau = 83^\circ$ (ve struktuře amidu **5**). Amidové jednotky jsou prakticky planární, o čemž svědčí torzní úhly O1-C1-N-C24, $\tau = 8.5(3)^\circ$ (**4**), $\tau = 175.1(1)^\circ$ (**5**) a O1-C1-N-C26, $\tau = 2.8(2)^\circ$ (amid **5**). Dochází však k částečnému pootočení rovin amidových funkcí (N, C11, O1) oproti rovině Cp1 (C1-C5) s hodnotami dihedralních úhlů $18.5(3)^\circ$ (**4**) a $18.3(3)^\circ$ (**5**). Hydroxyetylové skupiny zaujímají v krystalové struktuře látek synklinální konformaci na ethylenové

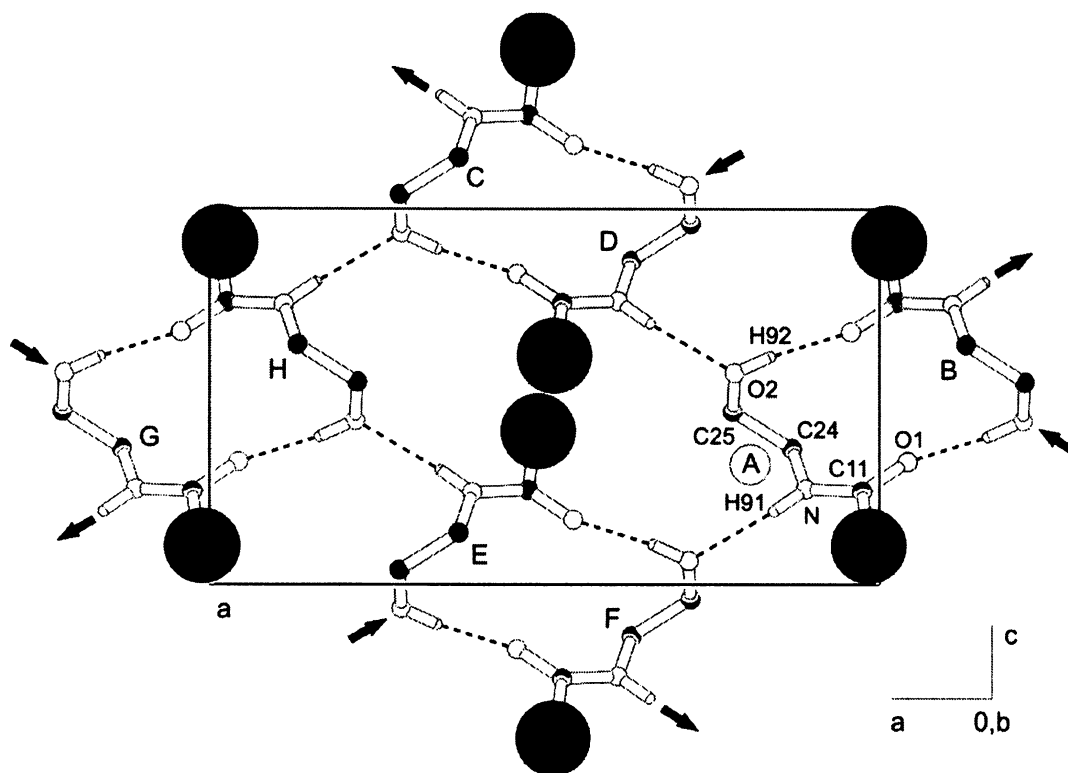
jednotce s torzním úhlem N-C24-C25-O2, $\tau = 59.0(2)^\circ$ (4), $\tau = 72.5(2)^\circ$ (5) a N-C26-C27-O3, $\tau = 71.6(2)^\circ$ (5).

Tabulka 2.5.1: Vybrané vazebné délky a úhly pro amidy 4 a 5.

Parametr	délka/úhel [$\text{\AA}/^\circ$]	
	amid 4	amid 5
Fe-Cg1	1.6509(9)	1.6558(8)
Fe-Cg2	1.644(1)	1.6466(9)
C11-O1	1.240(2)	1.244(2)
C11-N	1.340(2)	1.351(2)
N-C24	1.448(2)	1.468(2)
N-C26	–	1.479(2)
C25-O2	1.418(2)	1.423(2)
C27-O3	–	1.426(2)
C6-P	1.810(2)	1.819(2)
C12-P	1.838(2)	1.844(2)
C18-P	1.839(2)	1.837(2)
C24-C25	1.514(3)	1.524(2)
C26-C27	–	1.513(3)
$\angle \text{Cp1,Cp2}$	4.5(1)	0.7(1)
$\tau^{[b]}$	-92.6(1)	83.0(1)
$\varphi^{[c]}$	18.5(2)	18.3(2)
N-C24-C25-O2	59.0(2)	72.5(2)
N-C26-C27-O3	–	71.6(2)
O1-C11-N	122.2(2)	119.5(2)
C11-N-C24	123.1(2)	127.4(2)
C11-N-C26	–	116.6(1)
C24-C25-O2	114.3(2)	113.3(1)
C26-C27-O3	–	109.8(1)

[a] definice kruhů: Cp1 = C(1-5), Cp = C(6-10); Cg1 a Cg2 jsou geometrické středy cyklopentadienylových kruhů. [b] τ je torzní úhel C1-Cg1-Cg2-C2. [c] φ je dihedralní úhel daný rovinami Cp1 a {C11O1N}.

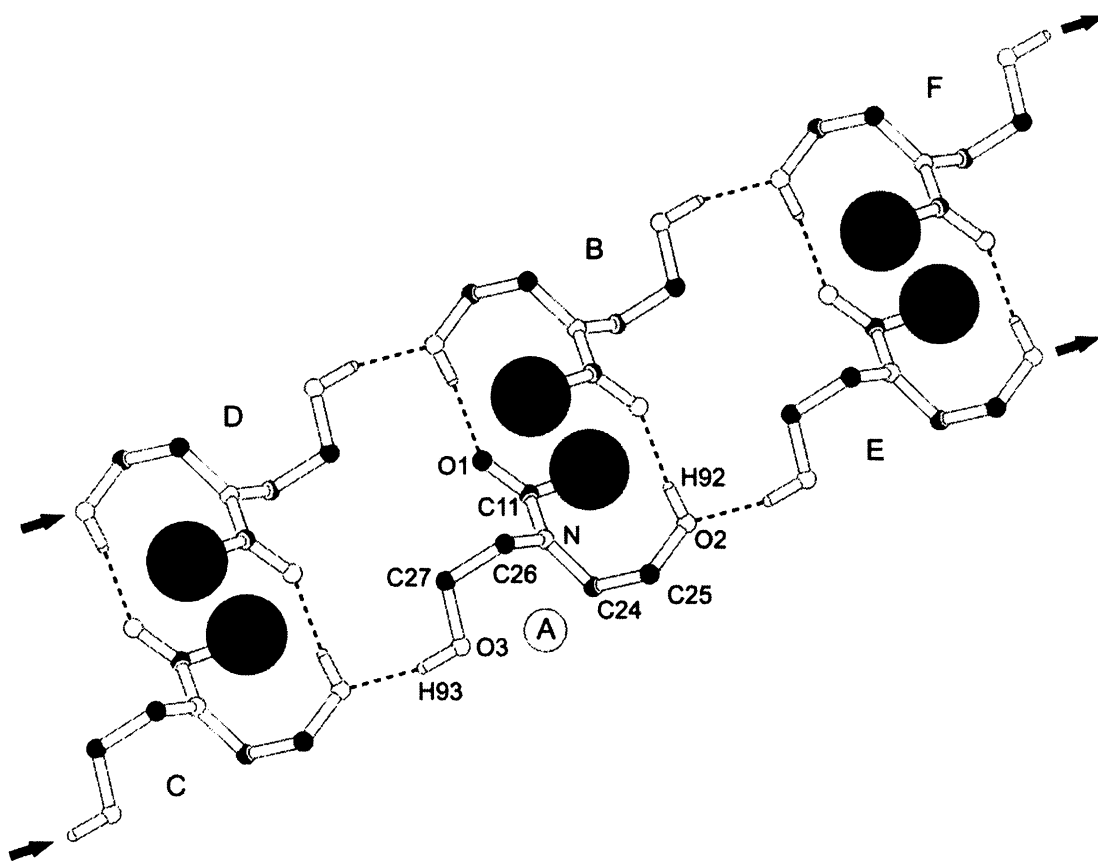
Molekuly amidu 4 asociují v krystalové struktuře látky prostřednictvím vodíkových vazeb za vzniku strukturních motivů, které jsou společné pro celou skupinu látek, tedy pro volné ligandy 4 a 5 i jejich odvozené palladnaté komplexy 6 a 7. Dochází přitom ke vzniku centrosymetrických dimérních jednotek (**obrázek 2.5.3**), ve kterých jsou dvě molekuly amidu 4 vázány prostřednictvím dvojice vodíkových vazeb O2-H92...O1 jenž jsou navíc dále vzájemně propojeny za vzniku polárních vrstev rovnoběžných s krystalografickou rovinou *ac*. Každá dimerní jednotka je přitom spojena se čtyřmi sousedními diméry tak, že vystupuje zároveň jako dvojnásobný donor i akceptor vodíkových vazeb.



Obrázek 2.5.3: Motiv vodíkových vazeb ve struktuře amidu **4** (projekce do krystalografické roviny ac , $b = 0$). Vodíkové vazby jsou znázorněny přerušovanými čarami, propagace supramolekulárních agregátů šipkami. Pro jednoduchost nahrazují černé kruhy objemné 1'-(difenylfosfino)ferrocen-1-ylové skupiny.

V krystalové struktuře amidu **5** lze nalézt obdobný motiv vodíkových vazeb jako ve struktuře amidu **4**. Molekuly látky tvoří centrosymetrické dimerní jednotky (**obrázek 2.5.4**) prostřednictvím dvojice vodíkových vazeb $O2-H92 \cdots O1$, avšak ty jsou dále spojeny pouze do nekonečných řetězců, na jejichž vzniku se podílí hydroxyetylové skupiny, které se neúčastní vzniku dimerních jednotek.

Parametry vodíkových vazeb nalezených v krystalových strukturách amidů **4** a **5** jsou shrnuty v **tabulce 2.5.3**.



Obrázek 2.5.4: Motiv vodíkových vazeb ve struktuře amidu 5. Vodíkové vazby jsou znázorněny přerušovanými čarami, směřování supramolekulární agregace šipkami. Černé kruhy nahrazují 1'-(difenylfosfino)ferrocen-1-ylové skelety.

Krystalové struktury připravených palladnatých komplexů byly získány od ethanolových solvátů $6 \times 2\text{EtOH}$ a $7 \times 2\text{EtOH}$ pokud byly krystalizovány ze směsi ethanol-diethylether a chloroformových solvátů $6 \times 6\text{CHCl}_3$ a $7 \times 4\text{CHCl}_3$ po krystalizaci z čistého chloroformu. Molekuly komplexů $6 \times 2\text{EtOH}$ a $7 \times 2\text{EtOH}$ jsou uvedeny na **obrázcích 2.5.5 a 2.5.6**. Srovnání vybraných vazebných úhlů a délek nalezených v krystalových strukturách látek je uvedeno v **tabulce 2.5.2**.

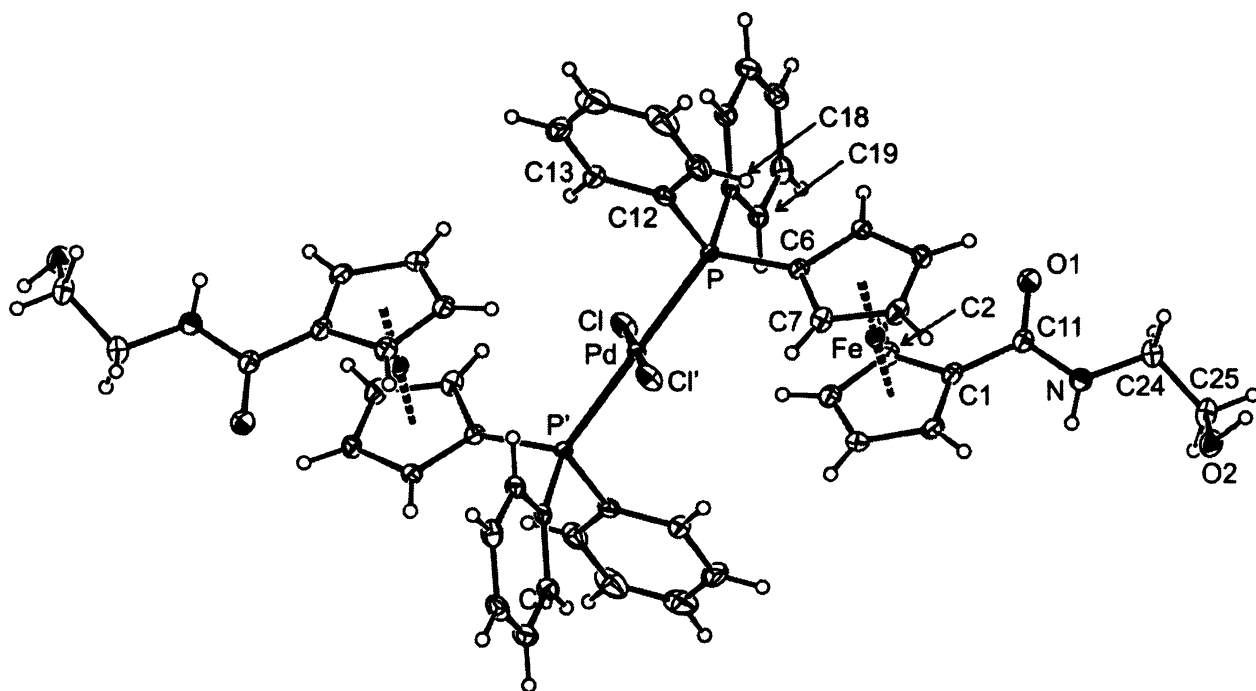
Molekuly komplexů zaujímají v krystalových strukturách předpokládané čtvercově-planární uspořádání s *trans*-koordinovanými fosfinovými ligandy. Jelikož všechny solvatované komplexy krystalizují v centrosymetrických prostorových grupách, přičemž atomy palladia koincidují s krystalografickým středem symetrie, dochází pouze k minimálním deformacím koordinační roviny a úhlů (v rozmezí $\pm 5^\circ$), které jsou vynuceny prostorovými nároky ligandů. Geometrické uspořádání fosfinoferrocenového ligandu se částečně mění vlivem koordinace k centrálnímu kovu. Dochází přitom k vzájemnému

vychýlení substituentů na ferrocenové jednotce blíže k antiklinální zákrytové konformaci s torzními úhly C1-Cg1-Cg2-C6 blízkými hodnotě 144° odpovídající čistě zákrytové konformaci. Vazebné úhly a vzdálenosti ve volných a vázaných ligandech se však liší pouze zanedbatelně a odpovídají parametrům nalezených v krystalových strukturách analogických palladnatých komplexů *trans*-[PdCl₂(Ph₂fcX-κP)₂] (fc = 1,1'-ferrocen-diyl; X = CO₂H,⁵¹ PO₃Et₂,⁵⁴ CH=CH₂,⁵⁵).

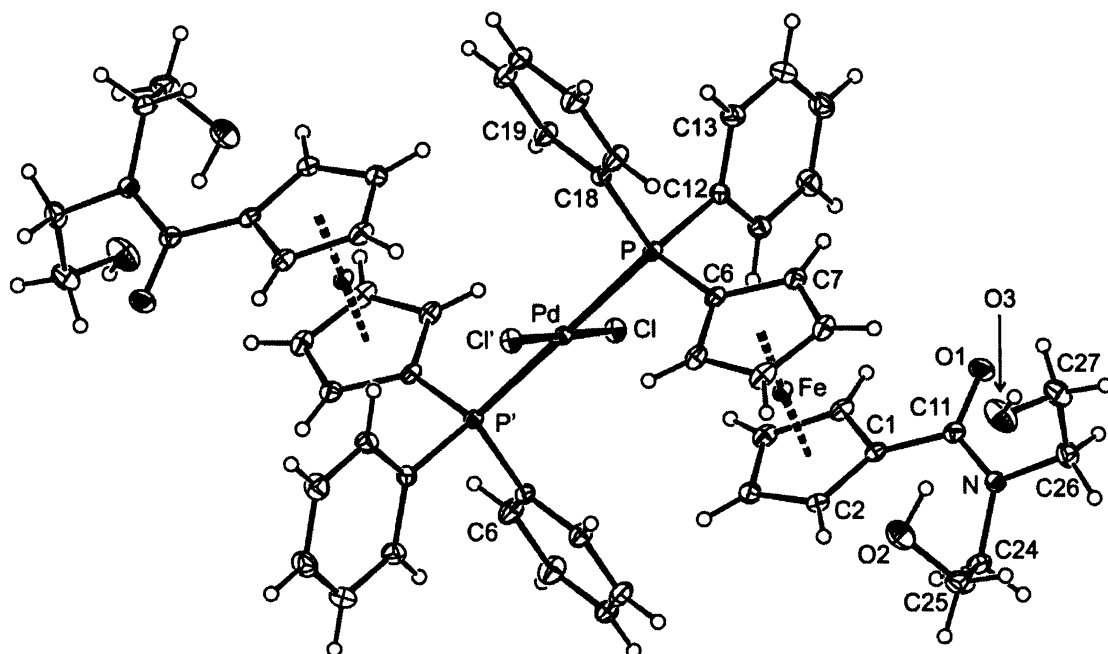
Tabulka 2.5.2: Vybrané vazebné vzdálenosti a úhly nalezené pro komplexy 6× 2EtOH, 6× 6CHCl₃, 7× 2EtOH a 7× 4CHCl₃.

Parametr	délka/úhel [Å/°]			
	6× 2EtOH	6× 6CHCl ₃	7× 2EtOH	7× 4CHCl ₃
Pd-Cl	2.297(1)	2.3059(8)	2.3074(5)	2.2924(8)
Pd-P	2.3398(8)	2.3445(8)	2.3568(5)	2.3320(7)
Cl-Pd-P	94.84(3)	88.10(3)	95.48(2)	90.33(3)
Fe-Cg1	1.650(2)	1.650(2)	1.6478(8)	1.647(1)
Fe-Cg2	1.645(2)	1.647(2)	1.6396(9)	1.650(1)
∠Cp1,Cp2	2.7(2)	4.4(2)	4.9(1)	1.8(2)
τ ^[b]	139	142	140	142
C11-O1	1.238(4)	1.235(4)	1.237(2)	1.241(4)
C11-N	1.339(5)	1.330(5)	1.349(2)	1.349(4)
O1-C11-N	121.5(3)	121.6(3)	119.8(2)	120.0(3)
φ ^[c]	22.9(4)	12.9(4)	21.4(2)	20.2(4)
N-C24-C25-O2	-63.7(4)	60.4(4)	53.3(2)	60.8(4)
N-C26-C27-O3	–	–	47.1(2)	178.5(3)

[a] definice kruhů: Cp1 = C(1-5), Cp = C(6-10); Cg1 a Cg2 jsou geometrické středy cyklopentadienylových kruhů. [b] τ označuje torzní úhel C1-Cg1-Cg2-C2. [c] φ označuje dihedralní úhel daný rovinami Cp1 a {C11O1N}.

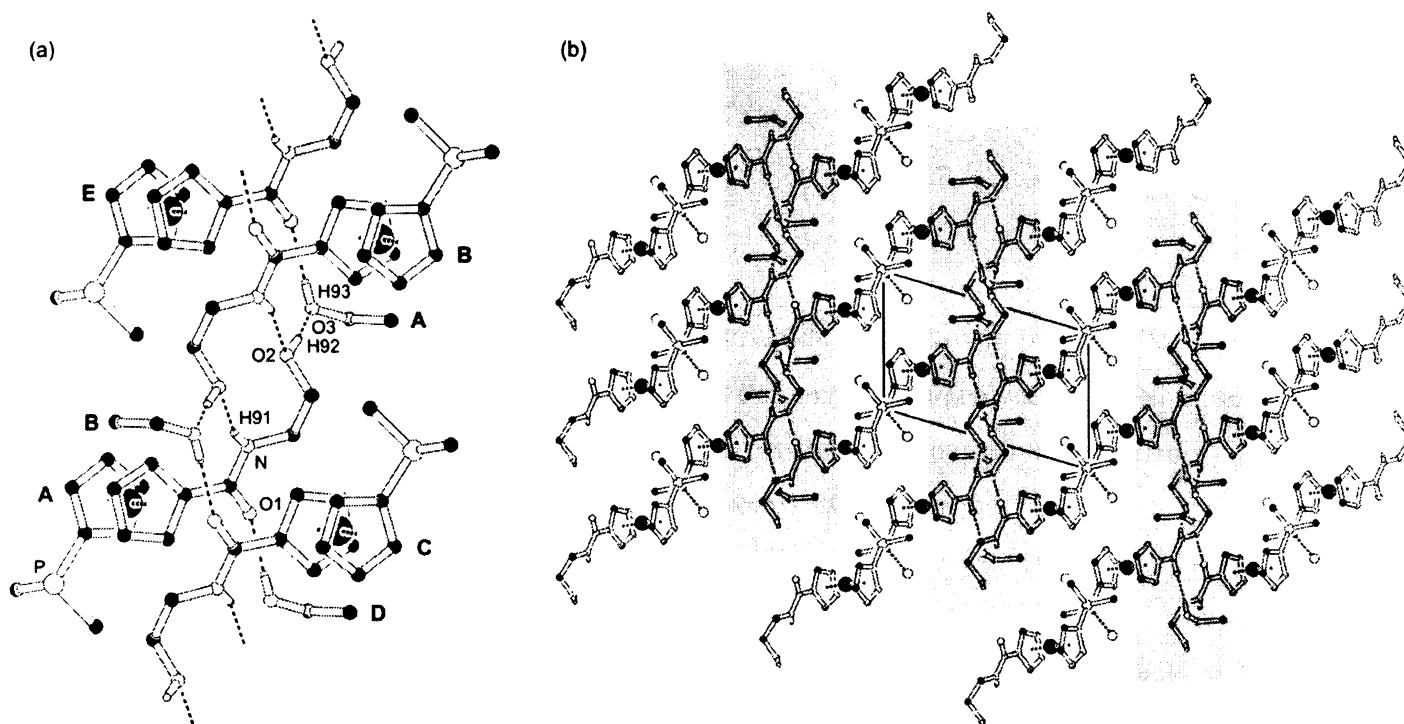


Obrázek 2.5.5: Molekulární struktura komplexu $6 \times 2\text{EtOH}$, hladina pravděpodobnosti 30%. Na obrázku nejsou pro jednoduchost znázorněny molekuly rozpouštědla. Polovina molekuly je generována krystalografickými operacemi symetrie.

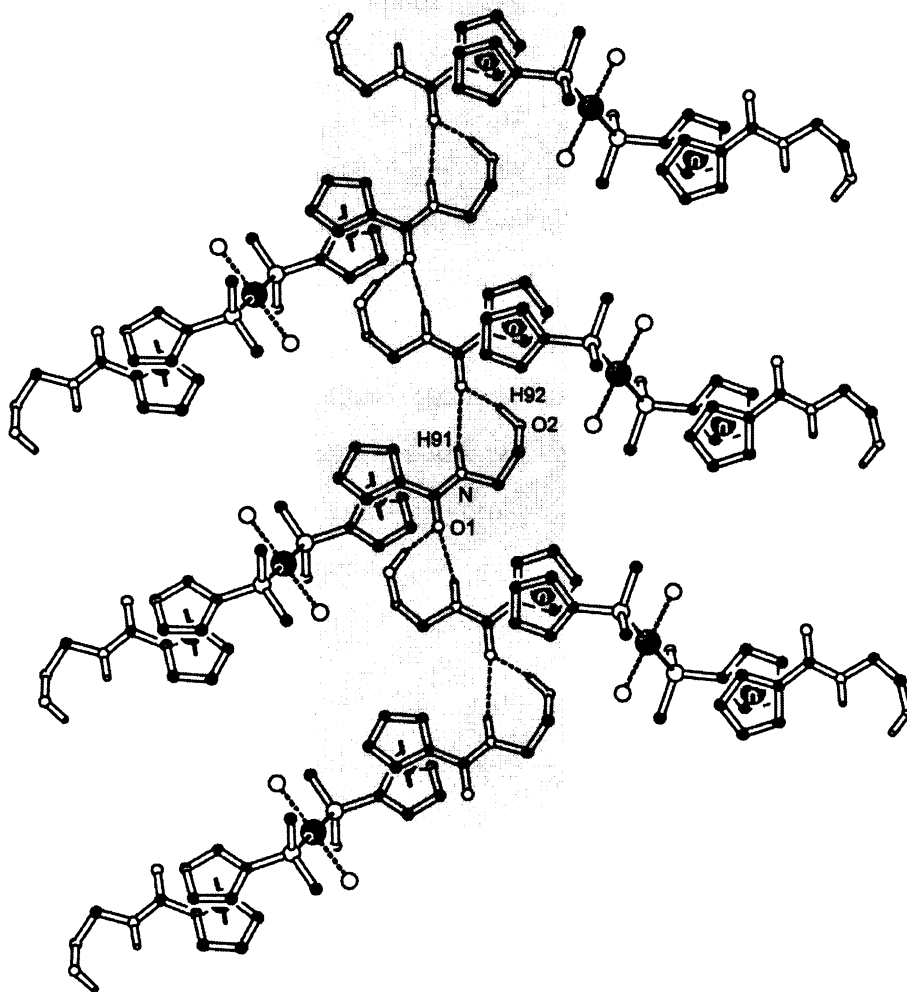


Obrázek 2.5.6: Molekulární struktura komplexu $7 \times 2\text{EtOH}$, hladina pravděpodobnosti 30%. Na obrázku nejsou pro jednoduchost znázorněny molekuly rozpouštědla. Polovina molekuly je generována krystalografickými operacemi symetrie.

Molekuly komplexu vytváří v krystalové struktuře $6 \times 2\text{EtOH}$ řetězce (obrázek 2.5.7), ve kterých jsou sousední molekuly vázány dvojicí vodíkových vazeb $\text{N-H91} \cdots \text{O2}$. Takto vzniklé řetězce jsou navíc vzájemně propojeny prostřednictvím solvatujícího ethanolu vodíkovými vazbami $\text{O2-H92} \cdots \text{O3}$ a $\text{O3-H93} \cdots \text{O1}$ tak, že molekuly ethanolu působí jako můstek mezi dvěma řetězci. Kombinace těchto interakcí vede ke vzniku nekonečných dvojrozměrných vrstev, které jsou odděleny vrstvami rozpouštědla. V těchto vrstvách vznikají polární pásy tvořené hydroxyethylovými rameny, které jsou kolmé na krystalografickou rovinu *ac*. Jelikož jsou hydroxyethylová ramena jedné molekuly komplexu součástí dvou různých polárních domén, představují PdCl_2 jednotky kovalentní můstky mezi dvěma doménami.



Obrázek 2.5.7: Motiv vodíkových vazeb ve struktuře komplexu $6 \times 2\text{EtOH}$. (a) Detail vodíkových vazeb. (b) Projekce supramolekulárního uspořádání do krystalografické roviny *ac*. Vodíkové vazby jsou znázorněny přerušovanými čarami. Znázorněny jsou pouze vodíkové atomy tvořící vodíkové vazby a první uhlíkové atomy Ph-kruhů. Na obrázku (a) jsou pro jednoduchost vynechány PdCl_2 jednotky. Šedé oblasti znázorňují polární vrstvy tvořené hydroxyethylovými rameny, jež jsou vzájemně propojeny vodíkovými vazbami.

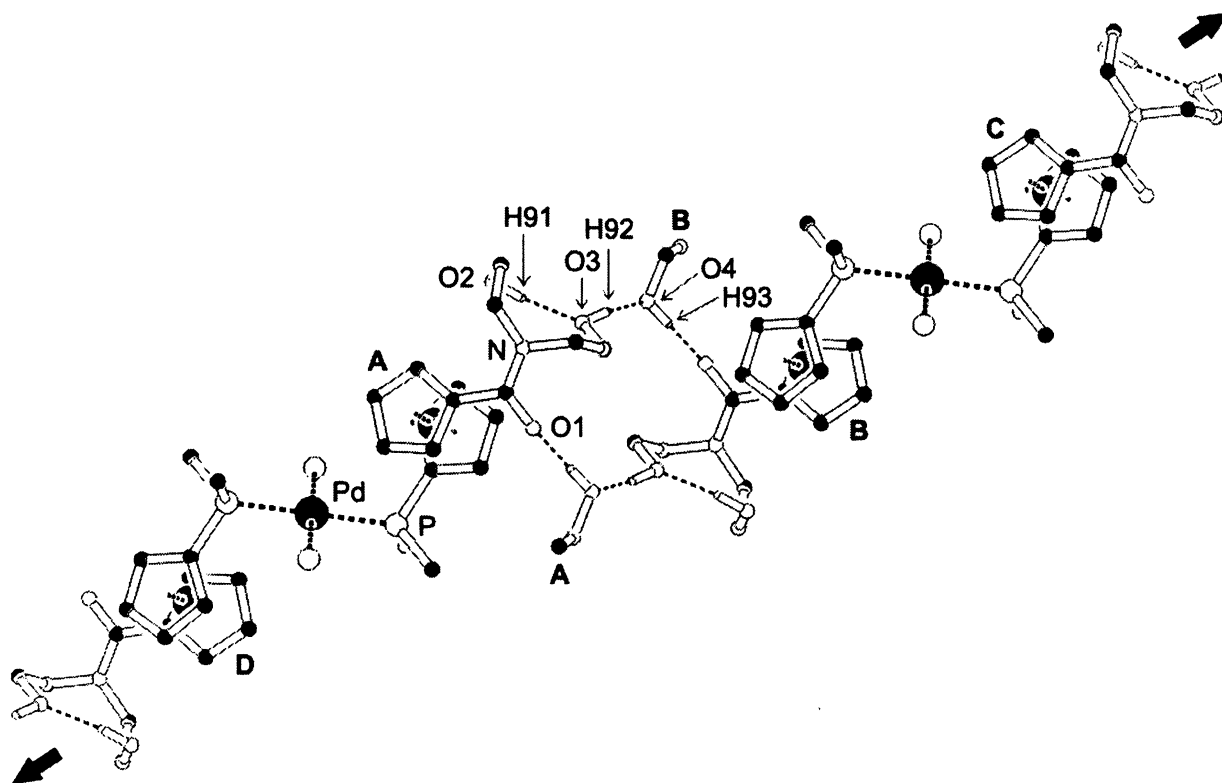


Obrázek 2.5.8: Motiv vodíkových vazeb ve struktuře komplexu $6 \times 6 \text{CHCl}_3$. Pro jednoduchost jsou znázorněny pouze první uhlíkové atomy Ph-kruhů a vodíky účastníci se vodíkových vazeb. Šedá oblast označuje polární pás tvořený hydroxyethylovými rameny, které jsou vzájemně propojeny vodíkovými vazbami.

Krystalová struktura obou solvátů se liší charakterem vodíkových vazeb, i když základní strukturní motiv zůstává zachován. Molekuly chloroformu se supramolekulární agregace látky ve struktuře $6 \times 6 \text{CHCl}_3$ neúčastní, působí pouze jako výplň strukturních dutin. Molekuly komplexu tvoří nekonečné dvojrozměrné vrstvy (**obrázek 2.5.8**), které jsou odděleny vrstvami rozpouštědla. Tyto vrstvy jsou tvořeny “cik-cak” řetězci, na jejich tvorbě se podílí vodíkové vazby $\text{N-H91} \cdots \text{O1}$ a $\text{O2-H92} \cdots \text{O1}$, přičemž dochází rovněž ke vzniku intramolekulární vodíkové vazby $\text{N-H91} \cdots \text{O2}$. Každá molekula komplexu vystupuje jako dvojnásobný akceptor a čtyřnásobný donor vodíkových vazeb, jejichž prostřednictvím je spojena se čtyřmi sousedními molekulami za vzniku dvojrozměrné

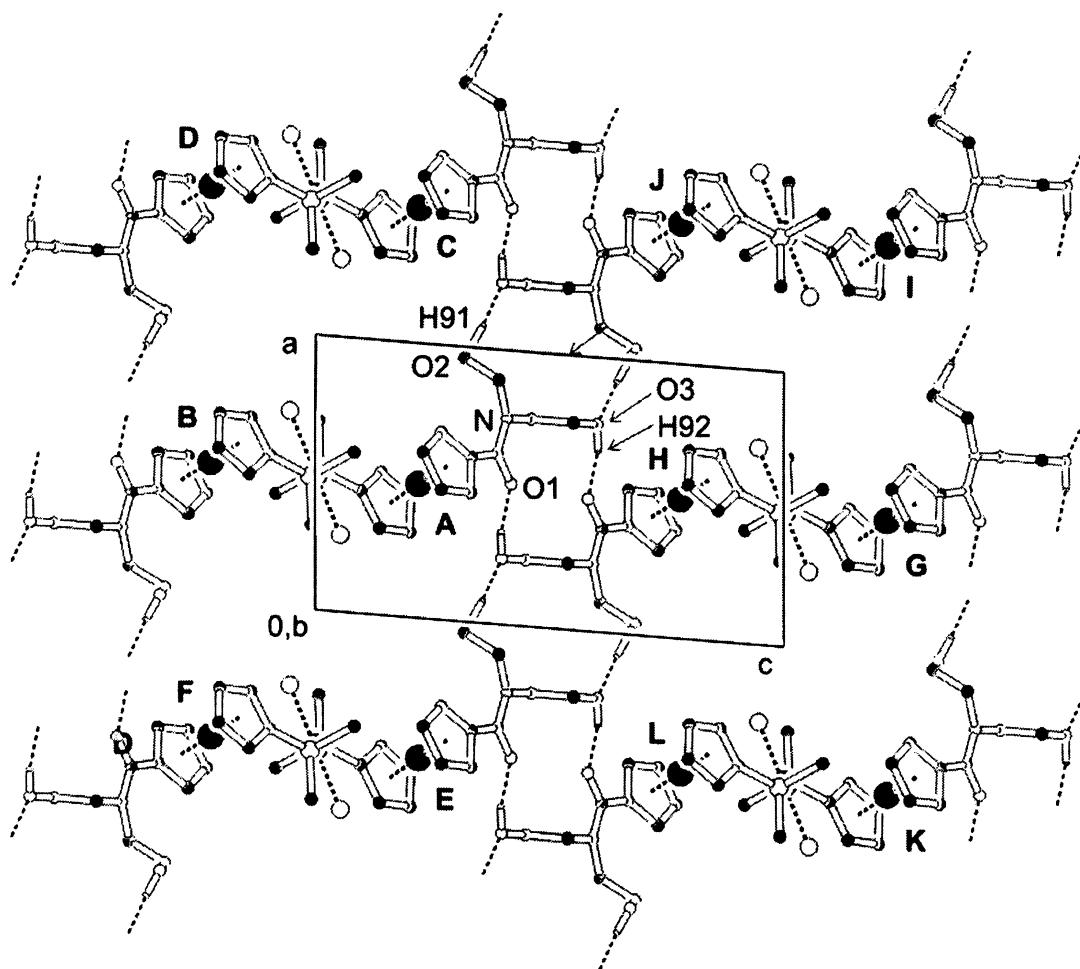
supramolekulární sítě. V rámci vrstev tak vznikají polární pásy tvořené hydroxyethylamidovými rameny, jež jsou obdobně struktury $6 \times 2\text{EtOH}$ vzájemně propojeny prostřednictvím PdCl_2 jednotek, přičemž difenylfosfinoferrocenové skelety tvoří nepolární pásy.

Obdobně jako ve struktuře volného ligandu **5** asociují molekuly komplexu **7** ve struktuře $7 \times 2\text{EtOH}$ pouze za vzniku lineárních řetězců (**obrázek 2.5.9**), ve kterých slouží molekuly ethanolu prostřednictvím dvojice vodíkových vazeb jako můstek mezi dvěma molekulami komplexu. Vůči jedné molekule přitom ethanol vystupuje jako donor vodíkové vazby $\text{C}=\text{O} \cdots \text{H}-\text{O}$ a vůči druhé jako akceptor vodíkové vazby $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}-\text{H}$. Intermolekulárních interakcí se přitom účastní pouze jedno z hydroxyethylových pendantních ramen, druhé tvoří intramolekulární vodíkovou vazbu.



Obrázek 2.5.9: Motiv vodíkových vazeb ve struktuře komplexu $7 \times 2\text{EtOH}$. Pro jednoduchost jsou znázorněny pouze první uhlíkové atomy Ph-kruhů a vodíky účastnící se vodíkových vazeb.

Supramolekulární uspořádání chloroformového solvátu $7 \times 4\text{CHCl}_3$ je naprosto odlišné od struktury ethanolového solvátu tohoto komplexu a připomíná spíše krystalovu strukturu komplexu $6 \times 6\text{CHCl}_3$. Molekuly látky přitom tvoří obdobné dvojrozměrné supramolekulární síť (obrázek 2.5.10), ve kterých se jedno z hydroxyethylových ramen účastní vzniku lineárních řetězců prostřednictvím dvojice vodíkových vazeb typu $\text{O3-H92} \cdots \text{O1}$, zatímco druhé rameno se podílí na vzájemném propojení těchto řetězců do dvojrozměrné vrstvy vodíkovými vazbami $\text{O2-H91} \cdots \text{O3}$.



Obrázek 2.5.10: Motiv vodíkových vazeb ve struktuře komplexu $7 \times 4\text{CHCl}_3$ (projekce do krystalografické roviny ac). Pro jednoduchost jsou znázorněny pouze první uhlíkové atomy Ph-kruhů a vodíky účastníci se vodíkových vazeb.

Vznikají přitom opět polární pásy tvořené hydroxyethylovými rameny, jež jsou oddělené nepolárními pásy spojenými PdCl_2 jednotkami. Každá molekula komplexu se při tom

podílí na vzniku dvou sousedních polárních domén. Molekuly chroformu se supramolekulární agregace $7 \times 4\text{CHCl}_3$ neúčastní a fungují spíše jako strukturální výplň mezi vrstvami tvořenými molekulami komplexu. Pouze jedna ze dvou symetricky nezávislých chloroformových molekul přitom tvoří vodíkovou vazbu k chloridovému ligandu.

Parametry vodíkových vazeb přítomných ve strukturách studovaných látek jsou shrnuty v **tabulce 2.5.3**.

Tabulka 2.5.3: Parametry vodíkových vazeb nalezených ve strukturách studovaných látek.

D-H...A ^[a]	D...A [Å]	∠ D-H...A [°]
amid 4		
O2-H92...O1 ⁱ	2.666(2)	167
N-H...O2 ⁱⁱ	2.955(2)	153
amid 5		
O2-H92...O1 ⁱⁱⁱ	2.691(2)	170
O3-H93...O2 ^{iv}	2.833(2)	165
komplex 6×2EtOH		
N-H91...O2 ^v	2.934(3)	163
O2-H92...O3	2.714(4)	173
O3-H93...O1 ^{vi}	2.674(5)	168
komplex 6×6CHCl₃		
N-H91...O2	2.860(4)	103
N-H91...O1 ^{vii}	3.311(4)	154
O2-H92...O1 ^{vii}	2.697(4)	166
C70-H70...O2 ^{viii}	3.089(5)	173
C80-H80...Cl	3.602(4)	144
komplex 7×2EtOH		
O2-H91...O3	2.740(2)	161
O3-H92...O4 ^{ix}	2.641(3)	168
O4-H93...O1	2.617(3)	173
komplex 7×4CHCl₃		
O2-H91...O3 ^x	2.666(4)	164
O3-H92...O1 ^{xi}	2.660(4)	166
C80-H80...Cl ^{xii}	3.569(4)	144

[a] D = donor, A = akceptor. Operace symetrie: *i.* -x, -y, 1-z; *ii.* 1/2-x, y, -1/2+z; *iii.* 1-x, 2-y, -z; *iv.* 1+x, y, z; *v.* 2-x, 2-y, 1-z; *vi.* 1+x, y, z; *vii.* 3/2-x, 1/2+y, 1/2-z; *viii.* 2-x, 1-y, 1-z; *ix.* 1-x, 1-y, 1-z; *x.* 2-x, -y, 1-z; *xi.* 1-x, -y, -z; *xii.* 1+x, y, z. Molekuly rozpouštědla jsou značeny takto: C31-C30-O3-H93 (komplex 6×2EtOH), C(70) H(70) Cl(71,72,73) / C(80) H(80) Cl(81,82,83) / C(90) H(90) Cl(91,92,93) (komplex 6× 6CHCl₃), C31-C30-O4-H93 (komplex 7× 2EtOH), C(80) H(80) Cl(81,82,83) / C(90) H(90) Cl(91,92,93) (komplex 7× 4CHCl₃).

2.6 Katalytické testy

Jako modelová reakce pro ověření katalytické aktivity komplexů **6** a **7** byla zvolena Suzukiho-Miyaurova reakce arylboritých kyselin s arylhalogenidy.^{56,57} Palladiem katalyzované spojovací reakce představují univerzální a elegantní syntetický nástroj pro tvorbu vazeb uhlík-uhlík či uhlík-heteroatom. Mezi jejich největší přednosti patří snadná dostupnost výchozích látek, tolerance vůči velkému množství funkčních skupin a poměrně šetrné reakční podmínky, které jsou při těchto reakcích používány. Mezi další výhody patří vysoká regio- a stereoselektivita. V současné době je známo velké množství reakcí tohoto typu, které se liší především povahou využívaného nukleofilního činidla a hybridizací uhlíkových atomů, které se účastní reakce (schéma 2.6.1).⁵⁷

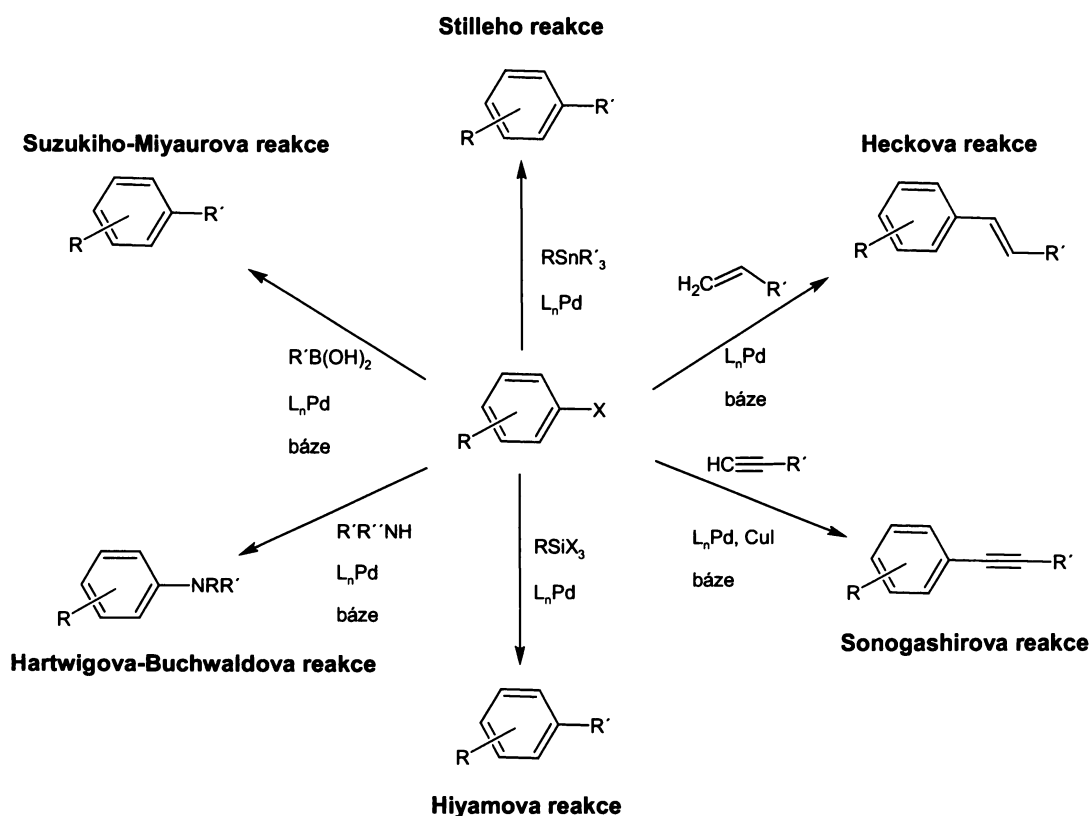


Schéma 2.6.1: Některé palladiem katalyzované spojovací reakce.

Dle předpokládaného reakčního mechanismu (schéma 2.6.2)⁵⁸ dochází v prvním kroku Suzukiho-Miyaurovy reakce k oxidativní adici arylhalogenidu na palladium. Oxidativní adice je klíčovým a obecně rychlost určujícím krokem celé reakce. Reaktivita arylhalogenidů vůči oxidativní adici klesá v řadě $\text{ArI} > \text{ArBr} > \text{ArCl} \gg \text{ArF}$, přičemž tento trend odpovídá rostoucí síle vazby uhlík-halogen. Dalším reakčním krokem je substituce, při které dochází k přistoupení nukleofilního činidla, kterým je v případě Suzukiho-Miyaurovy reakce příslušná arylboritá kyselina, a náhradě halogenidu vázaného na palladium za odpovídající uhlíkatý fragment. V posledním kroku dochází k přeskupení odstupujících ligandů do *cis*-polohy a následně k reduktivní eliminaci vedoucí k uvolnění produktu a návratu katalyzátoru zpět do reakčního cyklu.

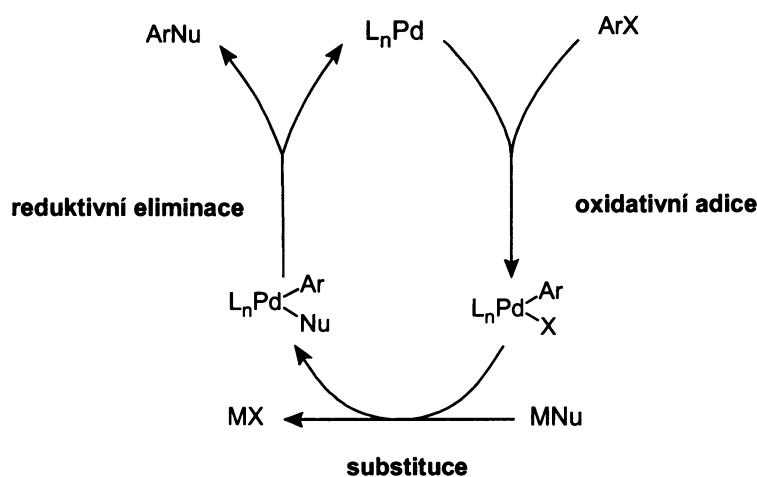


Schéma 2.6.2: Reakční mechanismus Suzukiho-Miyaurovy reakce.

Jako modelový substrát pro katalytické testy (schéma 2.6.3) byl zvolen 4-bromacetofenon **8a**. Ten byl reagován s nadbytkem fenylborité kyseliny v prostředí uhličitanu draselného jakožto anorganické báze při 60 °C ve vybraných rozpouštědlech po dobu 24 hodin. Jako katalyzátor byly používány komplexy **6** a **7** (jedno molární procento). Ve všech případech byl produktem reakce 4-acetylbifenyl **10a**.

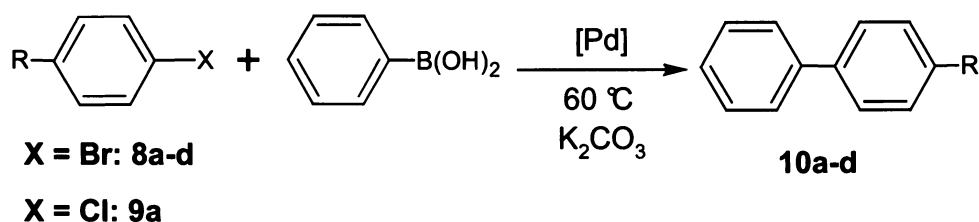


Schéma 2.6.3: Schéma modelové Suzukiho-Miyaurovy reakce [R = C(O)Me (**a**), NO₂ (**b**), Me (**c**), OMe (**d**).

Z provedených katalytických testů je zřejmý vliv rozpouštědla na katalytickou aktivitu použitého palladnatého komplexu (**tabulka 2.6.1**). Pokud byla reakce provedena v ethanolu či ve vodných soustavách, bylo ve všech případech dosaženo kompletní konverze a izolovaných výtěžků vyšších než 90%. Pokud však byl jako rozpouštědlo použit bezvodý dioxan či acetonitril, pohybovaly se výsledné konverze mezi 75 a 95 %

Tabulka 2.6.1: Modelová Suzukiho-Miyaurova reakce ve vybraných rozpouštědlech^a

rozpouštědlo	konverze [%] ^b	
	komplex 6	komplex 7
dioxan	85	94
dioxan-voda	100 (96)	100 (96)
acetonitril	84	75
acetonitril-voda	100 (99)	100 (94)
ethanol	100 (99)	100 (97)
ethanol-voda	100 (98)	100 (97)
voda	100 (95)	100 (94)

[a] Reakce **8a** (1 mmol) s PhB(OH)₂ (1.2 mmol), K₂CO₃ (2 mmol) a 1 mol.-% **6** a **7** při 60 °C / 24 h. [b] Uvedené konverze jsou průměrem ze dvou nezávislých experimentů. Pokud bylo dosaženo kompletní konverze, jsou uvedeny rovněž izolované výtěžky (v závorce).

Jelikož bylo zjištěno, že ve vodě a ethanolu probíhá reakce 4-bromacetofenonu s fenyloboritou kyselinou kvantitativně již během jedné hodiny a při velmi mírných reakčních podmínkách (60 °C, 1 mol.-% **6** nebo **7**), byly studovány rovněž reakce s jinými arylbromidy, nesoucími aktivující i deaktivující skupiny, jako 4-bromnitrobenzen **8b**, 4-bromtoluen **8c** a 4-bromanisol **8d**. Jako rozpouštědlo přitom byla zvolena soustava toluen-voda, která byla vybrána rovněž jako rozpouštědlo pro katalýzu v bifázovém

prostředí, a jako katalyzátor byl při podobných reakčních podmínkách (60 °C, 1 hod) použit komplex **6** (1 mol.-% a 0.1 mol.-%). Z výsledků katalytických experimentů (**tabulka 2.6.2**) je zřejmé, že reakce probíhá za daných podmínek dobře pouze v případě aktivovaných substrátů. Snížení množství přidaného katalyzátoru z 1 mol.-% na 0.1 mol.-% vede k nižším konverzím.

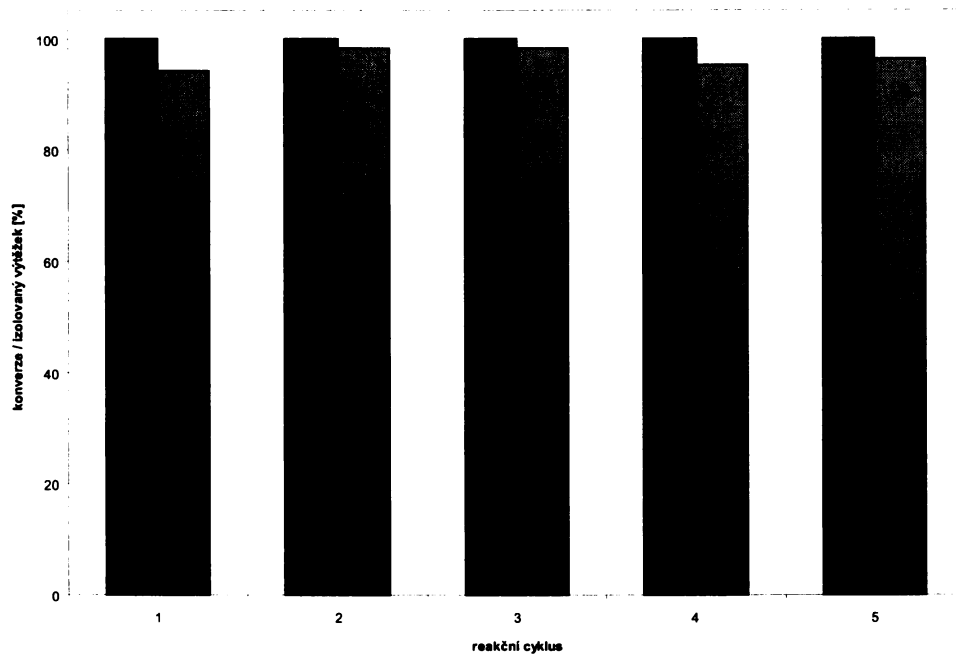
Tabulka 2.6.2: Suzukiho-Miyaurova reakce s vybranými arylbromidy.^a

substrát 4-R-C ₆ H ₄ Br	produkt	konverze [%] ^b	
		1 mol.-%	0.1 mol.-%
R = C(O)Me	10a	94	86
NO ₂	10b	64	47
Me	10c	28	27
OMe	10d	18	16

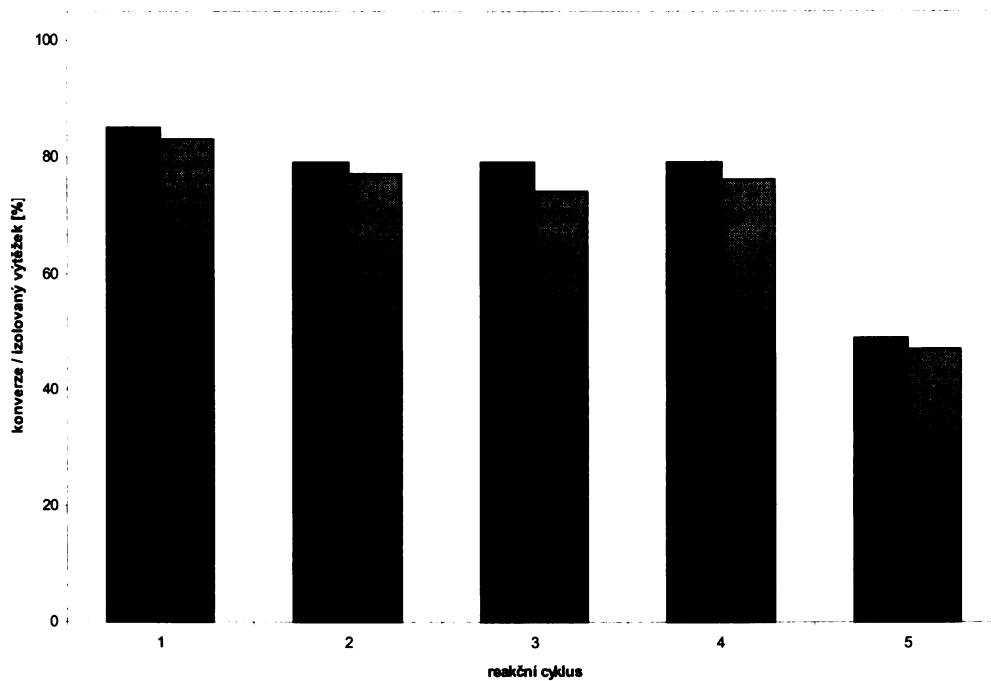
[a] Reakce v soustavě toluen-voda (1/1), 4-R-C₆H₄Br (1 mmol), PhB(OH)₂ (1.2 mmol), K₂CO₃ (2 mmol) při 60 °C / 1h. [b] Jako katalyzátor použit **6** (1 mol.-% nebo 0.1 mol.-%).

Dalším cílem katalytických experimentů bylo ověřit možnost recyklace použitého katalyzátoru při bifázovém provedení v několika po sobě následujících reakcích. Za tímto účelem byla při obdobných reakčních podmínkách zvolena jako bifázové prostředí soustava toluen-voda v objemovém poměru 1:1. Po jedné hodině byla reakce ukončena a reakční směs byla po ochlazení dvakrát extrahována hexanem. Organické extrakty byly poté separovány a vodná fáze použita v dalším reakčním cyklu. Tímto způsobem bylo provedeno pět po sobě následujících katalytických cyklů.

Z grafu na **obrázku 2.6.1** vyplývá, že pokud byl jako katalyzátor použit komplex **6**, bylo dosaženo kompletní konverze ve všech pěti po sobě následujících katalytických experimentech, zatímco komplex **7** (**obrázek 2.6.2**) poskytl pouze 85% konverzi a jeho aktivita po pěti reakčních cyklech poklesla téměř na polovinu. Tyto výsledky odpovídají skutečnosti, že komplex **6** je prekurzorem aktivnějšího a stabilnějšího katalytického systému než komplex **5**.



Obrázek 2.6.1: Recyklace komplexu 6: konverze (černé sloupce) a izolované výtěžky (šedé sloupce).



Obrázek 2.6.2: Recyklace komplexu 7: konverze (černé sloupce) a izolované výtěžky (šedé sloupce).

Pokud byl jako substrát reakce použit 4-chloracetofenon **9a**, bylo při použitých reakčních podmínkách (60 °C, 1 mol.-% **6**) dosaženo pouze 4% konverze po jedné hodině a 11% konverze po 24 hodinách reakce. Tento výsledek ukazuje, že připravené komplexy **6** a **7** nejsou dostatečně účinné pro aktivaci méně reaktivních arylhalogenidů.⁵⁹

3. Shrnutí

V rámci předkládané diplomové práce byly připraveny dva nové fosfinoferrocenové amidy **4** a **5** odvozené od 1'-(difenyfosfino)ferrocenkarboxylové kyseliny, které nesou 2-hydroxyethylová pendantní ramena v amidové části molekuly. Polární skupiny zvyšují rozpustnost těchto amidofosfinů v polárních organických rozpouštědlech a účastní se supramolekulární agregace látek v pevném stavu prostřednictvím vodíkových vazeb. Z obou ligandů byly připraveny rovněž jejich palladnaté komplexy **6** a **7** typu $[PdCl_2L_2]$ ($L = 4$ nebo 5). U všech nově popsanych látek byly rentgenovou difrakcí na monokrystalu stanoveny jejich struktury v pevném stavu. Volné ligandy i jejich solvatované palladnaté komplexy přitom v krystalových strukturách asociují za vzniku složitých supramolekulárních struktur, které se mění podle typu ligandu a v závislosti na povaze solvátového rozpouštědla, od jednorozměrných lineárních řetězců až po komplikované dvojrozměrné sítě.

Palladnaté komplexy **6** a **7** byly testovány jako katalyzátory v Suzukiho-Miyaurově reakci fenyloborité kyseliny s vybranými arylbromidy a 4-chloracetofenonem ve zvolených polárních rozpouštědlech a jejich směsích s vodou (60 °C; 1 mol.-% **6** nebo **7**). Oba komplexy přitom poskytovaly kvantitativní konverze ve vodných soustavách, pokud byl substrátem reakce 4-bromacetofenon. V případě substrátů nesoucích ve svých molekulách deaktivující skupiny jako jsou 4-bromtoluen a 4-bromanisol bylo dosaženo za obdobných reakčních podmínek pouze konverzí v rozmezí 15-30% (byl-li do reakce vložen komplex **6** jakožto prekurzor aktivnějšího katalyzátoru). Nedostatečně účinný byl komplex **6** rovněž při aktivaci 4-chloracetofenonu, kdy bylo dosaženo pouze 11% konverze na 4-acetylbenzyl po 24 hodinách reakce (60°C; 1 mol.-% **6**). Při bifázovém provedení reakce v soustavě toluen-voda se podařilo katalyzátory **6** a **7** recyklovat v pěti po sobě následujících experimentech. V případě komplexu **6** dokonce bez ztráty katalytické aktivity.

4. Experimentální část

4.1 Obecná část

4.1.1 Použité chemikálie

Při experimentech popsaných v této diplomové práci byla použita rozpouštědla firem Lach-ner (diethylether, hexan, ethylacetát, dichlormethan, acetonitril, toluen, dioxan), Fluka (methanol, *N,N*-dimethylformamid) a Riedel-de Haën (absolutní ethanol) o deklarované čistotě p.a. Diethylether, hexan, toluen, dioxan, dichlormethan a acetonitril byly před použitím v daných reakcích dodatečně čištěny. Diethylether, hexan, toluen a dioxan byly nejprve předsušeny stáním nad kovovým sodíkem a poté destilovány od kovového sodíku (v případě toluenu a dioxanu). Diethylether a hexan byly navíc před použitím refluxovány v přítomnosti kovového draslíku a benzofenonu v argonové atmosféře do vzniku modrého zabarvení způsobeného vznikem ketylového radikálu a následným oddestilováním rozpouštědla. Dichlormethan byl sušen stáním nad bezvodým uhličitánem draselným a následnou destilací v přítomnosti hydridu vápenatého. Acetonitril byl nejprve předsušen stáním nad oxidem fosforečným a poté předestilován v argonové atmosféře. Pokud byla uvedená rozpouštědla použita při separačních procedurách jako krystalizaci, chromatografii či extrakci, nebyla tato dodatečně čištěna.

Při uvedených syntézách a katalytických experimentech byly použity chemikálie firem Fluka, Sigma-Aldrich a Lachema. S výjimkou *N,N,N',N'*-tetramethylethyldiaminu, který byl před použitím čerstvě destilován od malého množství kovového sodíku, nebyly tyto látky dodatečně čištěny. Komplex $[PdCl_2(cod)]$ byl připraven postupem popsaným v literatuře.⁶⁰

4.1.2 Popis analytických metod

Spektra nukleární magnetické rezonance

Spektra nukleární magnetické rezonance byla zaznamenána na spektrometrech Varian UNITY Inova 300, při rezonanční frekvenci 1H : 299.940 MHz, a Varian UNITY Inova 400 s použitými rezonančními frekvencemi 1H : 399.951 MHz, ^{13}C : 100.583 MHz, ^{19}F : 376.29

MHz a ^{31}P : 161.902 MHz. Chemické posuny δ jsou vyjádřeny v jednotkách ppm a u spekter ^1H a ^{13}C jsou vztažena vůči tetramethylsilanu jako internímu referenčnímu standardu. Pro ^{19}F byl jako interní standard použit čistý CFCl_3 a pro ^{31}P spektra byla použita 85 % kyselina fosforečná jako externí standard.

Infračervená spektroskopie

Infračervená spektra byla měřena na přístroji FT IR Nicolet Magna 760 v rozsahu 4000-400 cm^{-1} . Spektra byla získána suspenzní metodou po rozetření měřené látky v parafinovém oleji (nujolu). Jako kyvety byly použity destičky vybroušené z bromidu draselného. Všechna spektra byla měřena za laboratorní teploty.

Hmotnostní spektroskopie

Hmotnostní spektra vysokého rozlišení (přímý vstup) a EI^+ (ionizace nárazem elektronu v pozitivním módu) byla změřena na spektrometru ZAB-SEQ (VG Analytical).

Body tání

Body tání byly stanoveny na mikrovýhřevném stolku Boetius metodou bodotávku s rychlostí vzrůstu teploty 4 $^\circ\text{C}/\text{min}$.

Rentgenostrukturní analýza

Data z rentgenové difrakce byla zaznamenána na difraktometru Oxford KM4 CCD. Při měřeních bylo použito $\text{MoK}\alpha$ záření monochromatizované grafitovým monochromátorem (vlnová délka $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) při teplotě 150 K. Naměřená data byla zpracována pomocí souboru programů k obsluze difraktometru.⁶¹ Korekce dat na absorpci vzorku byla provedena empirickou metodou založenou na opakovaném měření, která je rovněž součástí programového vybavení difraktometru. Fázový problém byl řešen přímými metodami (SIR97).⁶² Upřesnění struktury (polohy atomů, teplotní faktory) bylo prováděno metodou nejmenších čtverců na F^2 do konvergence výpočtu programem SHELXL97.⁶³ Nevodíkové atomy byly upřesněny s anizotropními teplotními faktory; vodíkové atomy

byly fixovány v teoretických polohách s izotropními teplotními faktory rovnými 1.2 násobku izotropního teplotního faktoru jejich vazebného partnera. Vodíky N-H a O-H skupin byly nalezeny na diferenčních mapách a jejich polohy byly upřesněny s izotropním teplotním faktorem. Vazebné délky, délky vodíkových vazeb a torzní a dihedrální úhly byly vypočteny pomocí programu Platon.⁶⁴

Monokrystaly vhodné pro rentgenostrukturní analýzu byly získány následujícími způsoby: pro amidy **4** (oranžové prizma o rozměrech 0.06 × 0.25 × 0.30 mm) a **5** (oranžové prizma o rozměrech 0.27 × 0.30 × 0.40 mm) difúzí hexanu do roztoku látky v ethylacetátu, pro palladnaté komplexy difúzí diethyletheru do roztoku látky v ethanolu či ochlazením chloroformového roztoku. Látka **6** bylo tímto způsobem získána jako solvát 6× 2EtOH (červené prizma o rozměrech 0.05 × 0.10 × 0.30 mm) či 6× 6CHCl₃ (červené prizma o rozměrech 0.10 × 0.35 × 0.55 mm), látka **7** krystalizuje jako solvát 7× 2EtOH (červené prizma o rozměrech 0.15 × 0.18 × 0.25 mm) a 7× 4CHCl₃ (červené prizma o rozměrech 0.10 × 0.30 × 0.65 mm). Základní krystalografické údaje jsou shrnuty v **tabulce 4.1.2**.

Tabulka 4.1.2: Krystalografická data pro látky 4, 5, 6×2 EtOH, 6×CHCl₃, 7×2 EtOH a 7×CHCl₃.

	4	5	6×2 EtOH	6×CHCl ₃	7×2 EtOH	7×CHCl ₃
Vzorec	C ₂₅ H ₂₄ FeNO ₂ P	C ₂₇ H ₂₈ FeNO ₃ P	C ₅₀ H ₄₈ Fe ₂ N ₂ O ₄ P ₂ Cl ₂ Pd	C ₅₀ H ₄₈ Fe ₂ N ₂ O ₄ P ₂ Cl ₂ Pd	C ₅₀ H ₄₈ Fe ₂ N ₂ O ₄ P ₂ Cl ₂ Pd	C ₅₀ H ₄₈ Fe ₂ N ₂ O ₄ P ₂ Cl ₂ Pd
M [g/mol]	425.27	501.32	1138.98	1138.98	1272.08	1657.42
Krystalová soustava	orthorhombická	trojklonná	trojklonná	jednoklonná	trojklonná	trojklonná
Prostorová grupa	<i>Pccn</i> (no. 56)	<i>P</i> -1 (no. 2)	<i>P</i> -1 (no. 2)	<i>P</i> 21/ <i>n</i>	<i>P</i> -1 (no. 2)	<i>P</i> -1 (no. 2)
<i>a</i> [Å]	14.3332(1)	8.3328(2)	8.8555(3)	18.2832(5)	10.1226(2)	9.5303(1)
<i>b</i> [Å]	36.4044(5)	8.9101(3)	11.6714(5)	10.3326(2)	12.4024(3)	11.0754(2)
<i>c</i> [Å]	8.0570(1)	16.9636(6)	13.4224(6)	19.0708(5)	12.4331(3)	16.1583(2)
α [°]		89.839(2)	98.978(2)	97.969(1)	74.060(1)	90.7960(8)
β [°]		87.331(2)	103.252(3)	97.969(1)	72.918(1)	94.2906(9)
γ [°]		66.776(2)	106.257(3)	97.969(1)	72.918(1)	99.4265(9)
<i>V</i> [Å ³]	4204.08(8)	1156.00(6)	1259.84(1)	3567.93(2)	1368.81(6)	1677.20(4)
Z	8	2	1	2	1	1
<i>F</i> (000)	1904	524	608	1808	656	836
ρ [g/cm ³]	1.445	1.440	1.561	1.683	1.543	1.641
μ (Mo K α) [mm ⁻¹]	0.861	0.752	1.144	1.489	1.061	1.347
Celkový počet difrakcí	44656	15918	19085	42124	26812	34739
Počet nezávislých difrakcí	4827	5195	5517	7801	6257	7750
Počet pozorovaných difrakcí ¹	4022	4638	4341	6417	5689	6691
Počet parametrů	371	298	302	396	344	387
<i>R</i> (pozorované difrakce) [%] ²	4.83	3.11	3.95	4.33	2.64	7.1
<i>R</i> (všechny difrakce) [%] ²	4.55	3.65	5.88	4.06	3.06	5.14
<i>wR</i> (všechny difrakce) [%] ³	7.73	7.93	9.34	11.37	6.57	10.6
$\Delta\rho$ [e·Å ⁻³]	0.30, -0.30	0.38, -0.42	0.94, -0.78	1.05, -1.29	0.46, -0.60	1.67, -1.19

¹ $I_o \geq 2\sigma(I_o)$

² $R(F) = \sum(|F_o| - |F_c|) / \sum|F_o|$

³ $wR(F^2) = \{ \sum [w(F_o^2 - F_c^2)]^2 / \sum w(F_o^2) \}^{1/2}$; $w = [\sigma^2(F_o^2) + (w_1P)^2]^{-1}$, kde $w_1 = 0.0416$ a $P = [\max(F_o^2) + 2F_c^2]/3$

4.2 Syntéza Hd₂Pf (2)

4.2.1 Syntéza 1-fenyl-1-fosfa[1]ferrocenofanu

Do trojhrdlé baňky bylo naváženo 9.3 g (50.0 mmol) ferrocenu (1) a vloženo magnetické míchadlo. Baňka byla uzavřena septem a vyfoukána argonem. Poté bylo injekční stříkačkou přidáno 250 ml hexanu, 18 ml (0.12 mol) *N,N,N',N'*-tetramethylethylendiaminu čerstvě oddestilovaného od draslíku a nakonec za intenzivního míchání po částech 48 ml 2.5 M roztoku butyllithia v hexanu (120 mmol). Přídavkem butyllithia se rozpustil veškerý ferrocen a roztok získal červenou barvu. Reakční směs byla poté míchána jednu hodinu za laboratorní teploty a poté ponechána stát přes noc v klidu. Druhý den byla z reakční směsi odsáta dlouhou oboustrannou injekční jehlou do evakuované dvojhrdlé baňky kapalná fáze a k pevnému podílu bylo přidáno 250 ml hexanu. Reakční směs byla vychlazena v lázni suchý led/ethanol na $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ a za intenzivního míchání bylo přidáno po kapkách 5.5 ml (40.5 mmol) dichlorofenylfosfinu. Směs byla ponechána míchat ještě 30 minut za chlazení a poté přes noc za laboratorní teploty. Druhý den byla reakce ukončena přídavkem 50 ml destilované vody a hodinovým mícháním. Horní červená organická fáze byla dekantována a spodní vodná fáze byla důkladně promyta hexanem. Organická fáze byla spojena s hexanovými promytky a po přenesení do dělicí nálevky byla třikrát vytřepána destilovanou vodou. Poté byla sušena přes noc nad síranem hořečnatým a po odfiltrování sušidla bylo na rotační vakuové odparce odpařeno veškeré rozpouštědlo. Získaný 1-fenyl-1-fosfa[1]ferrocenofan (2) je pevná, temně vínově červená látka. Bylo získáno 8.42 g ferrocenofanu, což odpovídá 29 % výtěžku na výchozí ferrocen. Získaná látka (2) byla ihned zpracována bez další charakterizace při následující syntéze.

4.2.2 Syntéza 1'-(difenylfosfino)ferrocenkarboxylové kyseliny (Hd₂Pf), 2

V dvojhrdlé baňce bylo rozpuštěno 8.42 g (28.8 mmol) 1-fenyl-1-fosfa[1]ferrocenofanu (2) v bezvodém diethyletheru (300 ml), baňka byla vyfoukána argonem a uzavřena septem. Reakční směs byla vychlazena v lázni suchý led/ethanol na $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ a za intenzivního míchání bylo přidáno injekční stříkačkou 31 ml 1.8 M fenyllithia v cyklohexanu/diethyletheru (70/30) (56 mmol) a roztok byl poté míchán 30 minut za chlazení na $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ a pak 30 minut za laboratorní teploty. Poté byla reakční směs opět důkladně vychlazena na $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ a nalita na nadbytek suchého ledu (vzniká žlutá směs soli Lid₂Pf). Baňka byla uzavřena bublačkou a ponechána stát do druhého dne. Vzniklá žlutá

směs byla převedena do dělicí nálevky a vytřepána třikrát 50 ml pětiprocentního vodného roztoku hydroxidu sodného. Červená vodná fáze byla oddělena od fáze organické a okyselena přidávkem koncentrované kyseliny chlorovodíkové do silně kyselého pH (asi 1-2 podle univerzálního pH papírku); z roztoku se přitom vyloučila červenohnědá sraženina, která po ochlazení směsi na 0 °C v lázni voda/led ztuhla. Vyloučená sraženina byla odsáta na Büchnerově nálevce a třikrát důkladně promyta jednoprocenním roztokem kyseliny chlorovodíkové. Surový produkt byl následně rekrystalizován z horké zředěné kyseliny octové. Vyloučené krystalky Hdpf (krátké jehlice červenohnědé barvy) byly odsáty na Büchnerově nálevce, promyty desetiprocentním roztokem kyseliny octové a destilovanou vodou, a dále sušeny přes noc ve vakuovém exsikátoru nad NaOH. Výtěžek Hdpf činil 8.50 g, což odpovídá 71 % výtěžku na výchozí 1-fenyl-1-fosfa[1]ferrocenofan.

Charakterizace. ^1H NMR (CDCl_3): δ 4.18 (zdánlivý q, 2 H), 4.34 (zdánlivý t, 2 H), 4.45 (zdánlivý t, 2 H), 4.76 (zdánlivý t, 2 H) ($4 \times \text{CH}$ na fc); 7.30-7.38 (m, 10 H, PPH_2). ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): δ -17.6. IR (nujol, cm^{-1}): ν 1665 vs, 1569 m, 1434 s, 1402 s, 1351 s, 1293 vs, 1217 m, 1196 m, 1179 m, 1163 vs, 1090 s, 1070 m, 1058 w, 1032 m, 1026 s, 993 m, 934 s, 971 m, 860 m, 827 vs, 738 m, 742 vs, 693 vs, 636 m, 597 w, 590 w, 563 s, 517 m, 496 vs, 470 s, 447 s, 423 m, 409 m. Data jsou ve shodě s literárními údaji.⁴¹

4.3 Syntéza pentafluorofenyl 1'-(difenylfosfanyl)ferrocen-1-karboxylátu, 3

Navážka Hdpf (2.075 g, 5 mmol), pentafluorofenolu (1.104 g, 6 mmol), *N*-ethyl-*N'*-[3-(dimethylamino)propyl]karbodiimid-hydrochloridu (1.160 g, 6 mmol) a 4-dimethylaminopyridinu (0.122 g, 1 mmol) byla v argonové atmosféře rozpuštěna v 50 mL dichlormethanu a vzniklý roztok byl míchán 20 h v temnu. Reakční směs byla promyta 2 \times 20 mL nasyceného vodného roztoku NaCl, sušena nad bezvodým síranem hořečnatým a poté bylo na vakuové odparce odpařeno veškeré rozpouštědlo. Získaná červenooranžová látka byla přečištěna chromatografií na koloně silikagelu v soustavě hexan-diethylether 1:1. Byl jímán jediný oranžový pás, který po odpaření rozpouštědla poskytl produkt v analytické čistotě. Výtěžek: 2.419 g (83%) oranžová pevná látka.

^1H NMR (CDCl_3): δ 4.25 (zdánlivý q, 2 H), 4.44 (zdánlivý t, 2 H), 4.55 (zdánlivý t, 2 H), 4.87 (zdánlivý t, 2 H) (fc); 7.29-7.39 (m, 10 H, Ph). ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): δ 67.56 (C-CO), 71.77, 73.59 (d, $J_{\text{PC}} = 4$ Hz), 74.25 (d, $J_{\text{PC}} = 2$ Hz), 74.70 (d, $J_{\text{PC}} = 14$ Hz) (CH na fc);

79.12 (d, $J_{PC} = 10$ Hz, C-P na fc), 128.28 (d, $^3J_{PC} = 7$ Hz), 128.77, 133.44 (d, $^2J_{PC} = 20$ Hz) (CH na Ph); 137.85 (m, $^1J_{FC} = 255$ Hz, C_{meta} na C_6F_5), 138.20 (d, $J_{PC} = 10$ Hz, C_{ipso} na Ph), 139.29 (dm, $^1J_{FC} = 253$ Hz, C_{para}), 141.31 (dm, $^1J_{FC} = 250$ Hz, C_{ortho}) (CF na C_6F_5); 167.56 (C=O). Signál C_{ipso} (C_6F_5) nenalezen. $^{19}F\{^1H\}$ NMR ($CDCl_3$): $\delta - 162.83$ (m, F_{meta}), $- 158.68$ (t, $^3J_{FF} = 22$ Hz, F_{para}), $- 152.85$ (m, F_{ortho}) (CF na C_6F_5). $^{31}P\{^1H\}$ NMR ($CDCl_3$): $\delta - 17.8$ (s). MS (EI) [m/z (relativní zastoupení)]: 580 (M^+), 488 (11), 454 (4), 413 (4, [M - C_6F_5] $^+$), 397 (26, [M - OC_6F_5] $^+$), 370 (19, [M - $CO_2C_6F_5$] $^+$), 305 (35), 277 (9), 183 (18), 171 (19), 149 (40). HR MS (EI): pro $C_{29}H_{18}O_2F_5P^{56}Fe$ vypočteno 580.0314, nalezeno 580.0297.

4.4 Syntéza 1-(difenyfosfanyl)-1'-[N-(2-hydroxyethyl)karbamoyl] ferrocenu, 4

Navážka HdPf (0.816 g, 2.0 mmol) a 1-hydroxybenztriazolu (0.340 g, 2.5 mmol) byla rozpuštěna v argonové atmosféře v dichlormethanu (25mL). Reakční směs byla vychlazená v ledové lázni a poté bylo přidáno EDC (0.45 mL, 2.5 mmol). Vzniklý roztok byl za chlazení intenzivně míchán 30 minut a poté byl přidán 2-aminoethanol (0.2 mL, 2.5 mmol). Reakční směs byla dále míchána při laboratorní teplotě 20 hodin a reakce byla poté ukončena přidáním 3 M HCl. Organická fáze byla oddělena a vodná fáze byla extrahována 2× 10 mL dichlormethanu. Organické extrakty byly poté spojeny a promyty 3× 10 mL nasyceného vodného roztoku hydrogenuhličitanu sodného a sušeny nad bezvodným síranem hořečnatým. Po odpaření veškerého rozpouštědla na rotační vakuové odparce byl surový produkt přečištěn chromatografií na koloně silikagelu v soustavě dichlormethan-methanol (10:1). Byl jímán jediný oranžový pás, který po odpaření rozpouštědla poskytl oranžovou voskovitou látku. Surový produkt byl rekrystalizován z vroucí směsi ethylacetát-hexan (1:2) postupným ochlazením až na -18 °C. Vyloučená krystalická látka byla odsáta na fritě, promyta diethyletherem a sušena vakuově. Výtěžek: 0.756 g (83%), oranžová krystalická látka.

B.t. 135-137 °C. 1H NMR ($CDCl_3$): δ 3.39 (dt, $^3J_{HH} = 5.3$ Hz, $^4J_{HH} = 1.7$ Hz, 1 H, OH), 3.49 (nerozlišený dt, 2 H, NCH₂), 3.75 (br t, $^3J_{HH} = 4.6$ Hz, OCH₂), 4.09 (zdánlivý q, 2 H), 4.21 (zdánlivý t, 2 H), 4.44 (zdánlivý t, 2 H), 4.60 (zdánlivý t, 2 H) (fc); 6.34 (br t, $^3J_{HH} = 5.6$ Hz, 1 H, NH), 7.27-7.41 (m, 10 H, Ph). $^{13}C\{^1H\}$ NMR ($CDCl_3$): δ 42.67 (NCH₂), 62.62

(OCH₂), 69.58 (d, $J_{PC} \approx 1$ Hz), 71.63, 72.82, 74.48 (d, $J_{PC} = 14$ Hz) (4× CH na fc); 76.25 (C-CO na fc), 77.11 (d, $^1J_{PC} = 6$ Hz, C-P na fc), 128.32 (d, $J_{PC} = 7$ Hz), 128.83, 133.43 (d, $J_{PC} = 19$ Hz) (3× CH na PPh₂), 138.10 (d, $^1J_{PC} = 8$ Hz, C_{ipso} na PPh₂), 171.29 (C=O). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl₃): δ – 17.1 (s). IR (nujol, v/cm⁻¹): 3293 br s, 1633 s, 1583 w, 1552 s, 1295 s, 1193 s, 1159 s, 1055 m, 1027 s, 1008 m, 916 m, 889 m, 833 m, 822 m, 749 s, 741 s, 696 s, 636 m, 569 m, 550 m, 516 s, 505 s, 489 s, 453 s, 421 m. Elementární analýza vypočteno pro C₂₅H₂₄FeNO₂P (457.3): C 65.66, H 5.29, N 3.06 %. Nalezeno: C 65.39, H 5.14, N 2.83 %.

4.5 Syntéza 1-(difenylfosfanyl)-1'-[N,N-bis(2-hydroxyethyl)karbamoyl]ferrocenu, **5**

Navážka Ph₂PfcC(O)OC₆F₅ (1.1605 g, 2.0 mmol), diethanolaminu (0.4206 g, 4 mmol) a 4-dimethylaminopyridinu (0.061 g, 0.5 mmol) byla rozpuštěna v argonové atmosféře v bezvodém dimethylformamidu (15 mL) a reakční směs byla míchána 20 h v temnu. Poté bylo na vakuové odparce odpařeno veškeré rozpouštědlo a získaná hnědooranžová olejovitá látka byla nanášena na kolonu silikagelu v soustavě dichlormethan-methanol 10:1. Byl jímán první žlutooranžový pás, který po odpaření rozpouštědla poskytl oranžovou zvolna tuhnoucí olejovitou látku. Surový produkt byl rekrystalizován z vroucí směsi ethylacetát-hexan (1:2) postupným ochlazením až na –18 °C. Vyloučená krystalická látka byla odsáta na fritě, promyta diethyletherem a sušena vakuově. Výtěžek: 0.695 g (70%), oranžová krystalická látka.

B.t. 128-130 °C. ^1H NMR (CDCl₃, 50 °C): δ 3.69 (t, $^3J_{\text{HH}} = 5.0$ Hz, 4 H, NCH₂), 3.86 (t, $^3J_{\text{HH}} = 5.0$ Hz, 4 H, OCH₂), 4.14 (zdánlivý d, 2 H), 4.20 (zdánlivý t, 2 H), 4.48 (zdánlivý t, 2 H), 4.67 (zdánlivý t, 2 H) (fc); 7.30-7.38 (m, 10 H, Ph). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl₃): δ 50.72, 52.92 (2× br s, NCH₂), 61.06 (OCH₂), 71.20, 71.99, 73.22, 74.46 (d, $J_{PC} = 15$ Hz) (4× CH na fc); 78.33 (C-CO na fc), 128.24 (d, $J_{PC} = 7$ Hz), 128.71, 133.48 (d, $J_{PC} = 20$ Hz) (3× CH na PPh₂), 138.26 (nerozlišený d, C_{ipso} na PPh₂), 172.54 (C=O). Signál C_{ipso} na Cp^P nenalezen. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl₃, 50 °C): δ – 16.3 (s). IR (nujol, v/cm⁻¹): ν 3449 s, 3282 s, 1594 s, 1488 s, 1452 s, 1433 s, 1418 m, 1366 w, 1350 w, 1330 w, 1308 w, 1292 w, 1271 m, 1192 m, 1175 w, 1162 m, 1093 m, 1070 s, 1043 m, 1031 w, 1018 w, 919 w, 885 m, 836 w, 821 w, 759 w, 747 s, 697 s, 676 m, 522 m, 495 s, 447 m, 422 m. Elementární analýza

vypočteno pro $C_{27}H_{28}FeNO_3P$ (501.3): C 64.68, H 5.63, N 2.79 %. Nalezeno: C 63.96, H 5.68, N 2.91 %.

4.6 Syntéza komplexu $[PdCl_2(4-\kappa P)_2]$, **6**

Navážka komplexu $[PdCl_2(cod)]$ (0.0285 g, 0.1 mmol) a $Ph_2PfcC(O)NH(CH_2)_2OH$ (0.0914g, 0.2 mmol) byla rozpuštěna v argonové atmosféře v 5 mL CH_2Cl_2 a reakční směs byla poté intenzívně míchána 30 min. Vzniklý sytě červený roztok byl filtrován přes PTFE filtr (0.45 μm) a na vakuové odparce bylo odpařeno veškeré rozpouštědlo. Surový produkt byl rekrystalizován z vroucího ethanolu (10 mL) postupným ochlazením až na +4 °C. Vyloučené tmavě červené krystaly produktu byly odsáty na fritě, promyty diethyletherem a sušeny vakuově. Výtěžek: 0.103 g (87%), červená krystalická látka (solvát $\times 2EtOH$).

1H NMR ($CDCl_3$): δ 3.11 (t, $^3J_{HH} = 5.0$ Hz, 1 H, OH), 3.37 (zdánlivý q, 2 H, NCH₂), 3.69 (zdánlivý q, 2 H, OCH₂), 4.52 (zdánlivý t, 2 H), 4.57 (zdánlivý t, 4 H), 4.92 (zdánlivý t, 2 H) (fc); 6.55 (t, $^3J_{HH} = 5.8$ Hz, 1 H, NH), 7.39-7.65 (m, 10 H, Ph) . $^{31}P\{^1H\}$ NMR ($CDCl_3$): δ 16.2 (s). IR (nujol, v/cm^{-1}): ν 3242 bs, 2360 m, 1629 s, 1541 s, 1297 s, 1165 m, 1073 m, 1058 w, 835 w, 749 w, 694 m, 536 w, 515 w, 505 m, 469 w. Elementární analýza vypočteno pro $C_{50}H_{48}Fe_2N_2O_4P_2Cl_2Pd \times 2EtOH$ (1183.98): C 54.78, H 5.11, N 2.37 %. Nalezeno: C 52.98, H 4.97, N 2.20 %.

4.7 Syntéza komplexu $[PdCl_2(5-\kappa P)_2]$, **7**

Navážka $[PdCl_2(cod)]$ (0.0285 g, 0.1 mmol) a $Ph_2PfcC(O)N(CH_2CH_2OH)_2$ (0.1003 g, 0.2 mmol) byla rozpuštěna v argonové atmosféře v 5 mL CH_2Cl_2 a reakční směs byla poté intenzívně míchána 30 min. Průdukt, který se z reakční směsi postupně vyloučil, byl odsát na fritě a promyt diethyletherem, pentanem a sušen vakuově. Druhý podíl produktu byl získán srážením reakční směsi pentanem. Výtěžek: 0.0897 g (76%), oranžovočervená mikrokrytalická látka.

1H NMR ($CDCl_3$): δ 3.64 (bs, 4 H, NCH₂), 3.83 (bs, 4 H, OCH₂), 4.55 (s, 2 H), 4.58 (zdánlivý t, 2 H), 4.66 (s, 2 H), 4.84 (zdánlivý t, 2 H) (fc); 7.36-7.65 (m, 10 H, Ph). $^{31}P\{^1H\}$ NMR ($CDCl_3$): δ 16.6 (s). IR (nujol, v/cm^{-1}): ν 3299 s, 1588 vs, 1304 m, 1271 w,

1164 m, 1096 w, 1048 m, 938 w, 898 w, 841 w, 746 w, 692 m, 627 w, 514 w, 500 m, 473 w. Elementární analýza vypočteno pro $C_{54}H_{56}Fe_2N_2O_6P_2Cl_2Pd \times CH_2Cl_2$ (1264.87): C 52.22, H 4.62, N 2.22. Nalezeno: C 51.84, H 4.47, N 2.15 %.

4.8 Katalýza

4.8.1 Obecný postup při katalytických experimentech

Do reakční baňky (20 ml) bylo naváženo 146 mg (1.2 mmol) fenyloboronové kyseliny, 276 mg (2.0 mmol) uhličitanu draselného, 1.0 mmol arylhalogenidu a katalyzátor (dle plánovaného experimentu 1 mol % či 0.1 mol % komplexu **6** či **7**). Navážka byla zalita 5 ml rozpouštědla, baňka byla vyfoukána argonem a ponořena do olejové lázně temperované na 60 °C. Reakční směs byla intenzivně míchána dle plánovaného katalytického experimentu 1 hodinu či 24 hodin a poté rozložena přidávkem 5 ml destilované vody a mícháním dalších 15 minut. Získaná směs byla extrahována 3× 5 ml diethyletheru, organické extrakty spojeny, promyty 2× 5 ml nasyceného vodného roztoku uhličitanu draselného a sušeny nad bezvodým síranem hořečnatým 15 minut za míchání. Po odfiltrování sušidla bylo odpařeno veškeré rozpouštědlo a surový produkt byl čištěn chromatografií na krátkém sloupci silikagelu a eluován diethyletherem.

4.8.2 Postup při katalytických experimentech s recyklací katalyzátoru

Do reakční baňky (20 ml) bylo naváženo 146 mg (1.2 mmol) fenyloboronové kyseliny, 276 mg (2.0 mmol) uhličitanu draselného, 199 mg (1.0 mmol) p-bromacetofenonu a 1 mol % katalyzátoru (komplex **6** či **7**). Navážka byla zalita 3 ml toluenu a 3 ml destilované vody, baňka byla vyfoukána argonem a ponořena do olejové lázně temperované na 60 °C. Reakční směs byla intenzivně míchána 1 hodinu, poté ochlazená v ledové lázni a extrahována 2×5 ml hexanu. Organické extrakty byly po dekantaci spojeny, promyty 2×5 ml nasyceného vodného roztoku uhličitanu draselného a sušeny za míchání nad bezvodým síranem hořečnatým. K vodné fázi (suspenze katalyzátoru ve vodě) bylo přidáno 122 mg (1.0 mmol) fenyloboronové kyseliny, 199 (1.0 mmol) p-bromacetofenonu, 138 mg (1.0 mmol) uhličitanu draselného a 3 ml toluenu. Reakční směs byla poté míchána v argonové atmosféře při 60 °C po dobu 1 hodiny a zpracována analogicky jako po prvním recyklačním kroku. Získané organické extrakty byly filtrací zbaveny použitého sušidla a po

odpaření veškerého rozpouštědla na vakuové odparce byl surový produkt čištěn chromatografií na krátkém sloupci silikagelu v diethyletheru. Tímto způsobem bylo provedeno celkem pět recyklačních kroků.

4.8.3 Spektrální data pro látky 10a-d

4-acetylbifenylyl (**10a**) ^1H NMR (CDCl_3): δ 2.61 (s, 3 H, Me), 7.39-8.01 (m, 9 H, Ar-H).

4-nitrobifenylyl (**10b**) ^1H NMR (CDCl_3): δ 7.36-7.71 (m, 7H, Ar-H), 8.27 (d, 2 H, Ar-H).

4-methylbifenylyl (**10c**) ^1H NMR (CDCl_3): δ 2.39 (s, 3 H, Me), 7.25-7.58 (m, 9 H, Ar-H).

4-methoxybifenylyl (**10d**) ^1H NMR (CDCl_3): δ 3.82 (s, 3 H, Me), 6.97 (d, 2 H, Ar-H), 7.29-7.54 (m, 7 H, Ar-H). Uvedená data jsou v dobré shodě s publikovanými údaji.⁶⁵

5. Přílohy

5.1 Seznam použitých symbolů a zkratek

Cp	η^5 -cyklopentadienyl
Cg	geometrický střed Cp
Me	methyl
Et	ethyl
Ph	fenyl
Fc	ferrocenyl
fc	ferrocen-1,1'-diyl
dppf	1,1'-bis(difenylfosfino)ferrocen
Hdppf	1'-(difenylfosfino)ferrocenkarboxylová kyselina
EDC	<i>N</i> -(dimethylaminopropyl)- <i>N'</i> -ethyl-karbodiimid
EDC · HCl	hydrochlorid <i>N</i> -(dimethylaminopropyl)- <i>N'</i> -ethyl-karbodiimidu
HOBt	1-hydroxybenzotriazol
DMAP	4-dimethylaminopyridin
DMF	<i>N,N</i> -dimethylformamid
HSAB	teorie měkkých a tvrdých kyselin a bází
TPPTS	tris(3-sulfonatofenyl)fosfin
SHOP	Shell Higher Olefin Process

5.2 Krystalografická data

Tabulka 5.2.1: Frakční souřadnice a izotropní teplotní faktory nevodíkových atomů ve struktuře amidu 4.

<i>Atom</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{izo}^a
Fe	0.07375(2)	0.08763(1)	0.19225(3)	0.0246(1)
P	-0.01807(3)	0.13541(1)	0.53289(6)	0.0277(1)
O1	-0.04235(9)	-0.00710(4)	0.32736(2)	0.0325(4)
O2	0.21554(9)	-0.00417(4)	0.56324(2)	0.0384(4)
N	0.10946(1)	-0.01143(4)	0.25421(2)	0.0266(7)
C1	0.01783(1)	0.03736(5)	0.1404(2)	0.0260(5)
C2	-0.05433(1)	0.06434(5)	0.1524(2)	0.0294(5)
C3	-0.03702(1)	0.09170(5)	0.0313(3)	0.0352(6)
C4	0.04521(2)	0.08199(6)	-0.0558(2)	0.0361(6)
C5	0.07967(1)	0.04873(5)	0.0108(2)	0.0290(5)
C6	0.07614(1)	0.12037(5)	0.3997(2)	0.0265(5)
C7	0.11884(1)	0.13857(5)	0.2623(3)	0.0366(6)
C8	0.19484(1)	0.11670(6)	0.2069(3)	0.0440(7)
C9	0.19976(1)	0.08506(6)	0.3086(3)	0.0425(7)
C10	0.12698(1)	0.08689(5)	0.4271(3)	0.0331(6)
C11	0.02554(1)	0.00474(5)	0.2483(2)	0.0252(5)
C12	-0.08737(1)	0.16411(5)	0.3913(2)	0.0306(6)
C13	-0.07396(1)	0.20135(6)	0.3648(3)	0.0383(6)
C14	-0.13130(2)	0.22053(7)	0.2552(3)	0.0525(8)
C15	-0.20170(2)	0.20222(8)	0.1711(3)	0.0586(9)
C16	-0.21660(2)	0.16550(8)	0.1990(3)	0.0580(9)
C17	-0.16038(1)	0.14668(6)	0.3095(3)	0.04440(7)
C18	0.04129(1)	0.16992(5)	0.6619(2)	0.0293(5)
C19	0.13153(1)	0.18254(5)	0.6347(3)	0.0331(6)
C20	0.17354(2)	0.20684(5)	0.7441(3)	0.0406(7)
C21	0.12610(2)	0.21924(6)	0.8813(3)	0.0478(8)

[a] U_{izo} je definován jako jedna třetina stopy orthogonalizovaného tenzoru teplotního faktoru.

Tabulka 5.2.2: Složky tenzoru anizotropního teplotního pohybu struktury amidu 4.

<i>Atom</i>	<i>U(1,1)</i>	<i>U(2,2)</i>	<i>U(3,3)</i>	<i>U(2,3)</i>	<i>U(1,3)</i>	<i>U(1,2)</i>
Fe	0.0199(1)	0.0227(1)	0.0313(1)	-0.0052(1)	-0.0028(1)	0.0001(1)
P	0.0263(2)	0.0255(2)	0.0312(2)	-0.0001(2)	0.0014(2)	-0.0015(2)
O1	0.0255(6)	0.0344(7)	0.0376(7)	-0.0059(6)	0.0076(6)	-0.0022(5)
O2	0.0205(6)	0.0536(9)	0.0410(8)	-0.0041(7)	-0.0002(6)	0.0011(6)
N	0.0225(7)	0.0260(7)	0.0312(8)	-0.0003(6)	0.0023(6)	-0.0018(6)
C1	0.0213(8)	0.0281(9)	0.0286(9)	-0.0091(7)	-0.0058(7)	-0.0033(7)
C2	0.0192(8)	0.0317(9)	0.0373(1)	-0.0070(8)	-0.0077(7)	-0.0012(7)
C3	0.0308(1)	0.0351(1)	0.0396(1)	-0.0012(8)	-0.0135(8)	0.0049(8)
C4	0.0423(1)	0.0373(1)	0.0286(1)	-0.0001(8)	-0.0049(8)	0.0006(9)
C5	0.0306(9)	0.0308(9)	0.0255(9)	-0.0076(7)	-0.0027(7)	0.0012(7)
C6	0.0233(8)	0.0228(8)	0.0333(1)	-0.0075(7)	-0.0047(7)	-0.0005(7)
C7	0.0321(1)	0.0243(9)	0.0445(1)	-0.0088(8)	0.0072(9)	-0.0064(7)
C8	0.0257(1)	0.0436(1)	0.0627(2)	-0.0251(1)	0.0121(1)	-0.0133(9)
C9	0.0220(9)	0.0411(1)	0.0645(1)	-0.0273(1)	-0.0161(9)	0.0069(8)
C10	0.0325(1)	0.0258(9)	0.0409(1)	-0.0102(8)	-0.0174(8)	0.0034(7)
C11	0.0247(9)	0.0242(8)	0.0268(8)	-0.0112(7)	-0.0002(7)	-0.0028(7)
C12	0.0239(9)	0.0387(1)	0.0293(1)	-0.0041(8)	0.0036(7)	0.0085(8)
C13	0.0330(1)	0.0423(1)	0.0396(1)	0.0047(9)	-0.0014(9)	0.0060(9)
C14	0.0527(1)	0.0542(1)	0.0507(1)	0.0108(1)	-0.0009(1)	0.0199(1)
C15	0.0495(1)	0.0836(2)	0.0427(1)	-0.0046(1)	-0.0119(1)	0.0359(1)
C16	0.0398(1)	0.0759(2)	0.0586(2)	-0.0277(1)	-0.0178(1)	0.0244(1)
C17	0.0303(1)	0.0484(1)	0.0534(1)	-0.0173(1)	-0.0067(1)	0.0103(9)
C18	0.0349(1)	0.0226(8)	0.0303(1)	0.0018(7)	-0.0011(8)	0.0055(7)
C19	0.0341(1)	0.0287(9)	0.0365(1)	-0.0053(8)	-0.0041(8)	0.0045(8)
C20	0.0425(1)	0.0318(1)	0.0475(1)	-0.0054(9)	-0.0120(1)	0.0004(9)
C21	0.0660(2)	0.0364(1)	0.0410(1)	-0.0102(9)	-0.0167(1)	0.0025(1)

Tabulka 5.2.3: Frakční souřadnice a izotropní teplotní faktory nevodíkových atomů ve struktuře amidu **5**.

<i>Atom</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{izo}^a
Fe	0.48091(3)	0.92080(3)	0.24985(1)	0.0221(1)
P	0.24883(5)	0.67820(5)	0.28291(2)	0.0233(1)
O1	0.33153(2)	0.92148(2)	0.03212(7)	0.0291(3)
O2	0.53384(2)	1.33795(2)	0.06720(7)	0.0277(3)
O3	-0.13349(2)	1.33989(2)	0.09276(8)	0.0376(4)
N	0.26093(2)	1.18222(2)	0.06880(8)	0.0215(4)
C1	0.50248(2)	0.95311(2)	0.13109(9)	0.0216(4)
C2	0.6060(2)	1.0207(2)	0.17219(9)	0.0237(4)
C3	0.7311(2)	0.8921(2)	0.21433(1)	0.0279(5)
C4	0.7071(2)	0.7452(2)	0.19977(1)	0.0286(5)
C5	0.5676(2)	0.7818(2)	0.14842(1)	0.0254(5)
C6	0.3066(2)	0.84719(2)	0.31017(9)	0.0229(4)
C7	0.2227(2)	1.0123(2)	0.28362(1)	0.0306(5)
C8	0.3054(3)	1.1079(2)	0.31809(1)	0.0353(5)
C9	0.4408(3)	1.0039(2)	0.36488(1)	0.0329(6)
C10	0.4407(2)	0.8444(2)	0.36043(9)	0.0259(5)
C11	0.3591(2)	1.0210(2)	0.07499(9)	0.0223(4)
C12	0.4405(2)	0.50498(2)	0.31672(9)	0.0224(4)
C13	0.4573(2)	0.4467(2)	0.39379(1)	0.0258(5)
C14	0.6069(2)	0.3159(2)	0.41475(1)	0.0305(5)
C15	0.7433(2)	0.2425(2)	0.35909(1)	0.0320(5)
C16	0.7292(2)	0.2994(2)	0.28253(1)	0.0315(5)
C17	0.5778(2)	0.4283(2)	0.26134(1)	0.0270(5)
C18	0.0848(2)	0.69177(2)	0.36180(1)	0.0228(4)
C19	-0.0011(2)	0.5848(2)	0.35701(1)	0.0291(5)
C20	-0.1285(2)	0.5899(2)	0.41325(1)	0.0341(6)
C21	-0.1760(2)	0.7040(2)	0.47439(1)	0.0330(5)
C22	-0.0942(2)	0.8110(2)	0.47969(1)	0.0323(5)
C23	0.0369(2)	0.8041(2)	0.42419(1)	0.0279(5)
C24	0.2630(2)	1.3158(2)	0.11866(1)	0.0244(4)
C25	0.3489(2)	1.4192(2)	0.07727(1)	0.0269(5)
C26	0.1279(2)	1.2292(2)	0.00851(1)	0.0261(5)

[a] U_{izo} je definován jako jedna třetina stopy orthogonalizovaného tenzoru teplotního faktoru.

Tabulka 5.2.4: Složky tenzoru anizotropního teplotního pohybu struktury amidu 5.

<i>Atom</i>	<i>U(1,1)</i>	<i>U(2,2)</i>	<i>U(3,3)</i>	<i>U(2,3)</i>	<i>U(1,3)</i>	<i>U(1,2)</i>
Fe	0.0221(1)	0.0201(1)	0.0220(1)	0.0015(1)	0.0048(1)	-0.0066(1)
P	0.0209(2)	0.0249(2)	0.0213(2)	-0.0005(2)	0.0004(2)	-0.0063(2)
O1	0.0258(6)	0.0295(6)	0.0314(6)	-0.0068(5)	0.0008(5)	-0.0104(5)
O2	0.0238(6)	0.0281(6)	0.0322(6)	-0.0044(5)	0.0035(5)	-0.0117(5)
O3	0.0230(6)	0.0477(8)	0.0402(7)	-0.0140(6)	0.0048(5)	-0.0126(6)
N	0.0170(6)	0.0237(7)	0.0229(7)	0.0002(5)	-0.0005(5)	-0.0070(5)
C1	0.0184(7)	0.0238(8)	0.0204(7)	0.0009(6)	0.0044(6)	-0.0067(6)
C2	0.0196(7)	0.0271(8)	0.0247(8)	0.0029(6)	0.0022(6)	-0.0098(6)
C3	0.0198(7)	0.0348(9)	0.0271(8)	0.0041(7)	0.0002(6)	-0.0087(7)
C4	0.0240(8)	0.0259(8)	0.0281(9)	0.0032(7)	0.0048(6)	-0.0021(6)
C5	0.0252(8)	0.0226(8)	0.0247(8)	-0.0013(6)	0.0071(6)	-0.0065(6)
C6	0.0217(7)	0.0216(7)	0.0225(8)	0.0022(6)	0.0059(6)	-0.0063(6)
C7	0.0231(8)	0.0271(9)	0.0324(9)	0.0058(7)	0.0107(7)	-0.0014(7)
C8	0.0436(1)	0.0211(8)	0.0356(1)	-0.0049(7)	0.0193(8)	-0.0092(7)
C9	0.0463(1)	0.0322(9)	0.0248(9)	-0.0062(7)	0.0114(7)	-0.0217(8)
C10	0.0315(8)	0.0270(8)	0.0202(8)	0.0005(6)	0.0047(6)	-0.0133(7)
C11	0.0183(7)	0.0269(8)	0.0214(7)	-0.0007(6)	0.0047(6)	-0.0093(6)
C12	0.0222(7)	0.0191(7)	0.0262(8)	-0.0017(6)	-0.0002(6)	-0.0086(6)
C13	0.0260(8)	0.0258(8)	0.0268(8)	0.0003(6)	0.0033(6)	-0.0119(7)
C14	0.0344(9)	0.0283(9)	0.0316(9)	0.0071(7)	-0.0045(7)	-0.0150(7)
C15	0.0285(9)	0.0230(8)	0.0411(1)	0.0010(7)	-0.0058(7)	-0.0061(7)
C16	0.0265(8)	0.0263(9)	0.0357(1)	-0.0058(7)	0.0019(7)	-0.0045(7)
C17	0.0271(8)	0.0256(8)	0.0249(8)	-0.0025(6)	0.0009(6)	-0.0071(7)
C18	0.0178(7)	0.0234(8)	0.0259(8)	0.0018(6)	-0.0015(6)	-0.0068(6)
C19	0.0242(8)	0.0246(8)	0.0376(1)	-0.0038(7)	-0.0032(7)	-0.0085(7)
C20	0.0251(8)	0.0297(9)	0.0520(1)	0.0035(8)	-0.0021(8)	-0.0156(7)
C21	0.0254(8)	0.0359(1)	0.0378(1)	0.0046(8)	0.0044(7)	-0.0128(7)
C22	0.0321(9)	0.0350(1)	0.0306(9)	-0.0061(7)	0.0070(7)	-0.0151(8)
C23	0.0268(8)	0.0289(9)	0.0316(9)	-0.0037(7)	0.0040(7)	-0.0153(7)
C24	0.0203(7)	0.0250(8)	0.0251(8)	-0.0025(6)	0.0017(6)	-0.0063(6)
C25	0.0262(8)	0.0227(8)	0.0306(9)	0.0018(6)	-0.0029(6)	-0.0081(6)
C26	0.0201(7)	0.0315(9)	0.0244(8)	0.0000(7)	-0.0008(6)	-0.0078(6)
C27	0.0193(8)	0.0339(9)	0.0362(1)	-0.0068(7)	-0.0007(7)	-0.0078(7)

Tabulka 5.2.5: Frakční souřadnice a izotropní teplotní faktory nevodíkových atomů ve struktuře komplexu $6 \times 2\text{EtOH}$.

<i>Atom</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{izo}^a
Pd	0	1	0	0.0187(1)
Fe	0.36785(5)	0.86521(4)	0.18776(3)	0.0220(1)
Cl	-0.15324(1)	1.01725(7)	0.11492(7)	0.0332(3)
P	-0.00878(9)	0.79959(7)	0.00840(6)	0.0192(2)
O1	0.4399(3)	0.7584(2)	0.43248(2)	0.0362(8)
O2	1.0503(3)	0.8917(2)	0.52643(2)	0.0371(8)
N	0.7018(3)	0.8731(2)	0.4565(2)	0.0275(6)
C1	0.4862(4)	0.9227(3)	0.3461(2)	0.0258(9)
C2	0.3264(4)	0.9346(3)	0.3249(3)	0.0291(1)
C3	0.3185(4)	1.0152(3)	0.2562(3)	0.0291(1)
C4	0.4711(4)	1.0518(3)	0.2330(3)	0.0313(1)
C5	0.5752(4)	0.9958(3)	0.2887(3)	0.0290(1)
C6	0.1833(4)	0.7716(3)	0.0535(2)	0.0220(9)
C7	0.3354(4)	0.8199(3)	0.0296(2)	0.0281(1)
C8	0.4503(4)	0.7696(3)	0.0828(3)	0.0306(1)
C9	0.3719(4)	0.6911(3)	0.1390(3)	0.0282(1)
C10	0.2073(4)	0.6910(3)	0.1217(2)	0.0241(9)
C11	0.5397(4)	0.8449(3)	0.4145(2)	0.0259(9)
C12	-0.1101(4)	0.6998(3)	-0.1223(2)	0.0258(9)
C13	-0.2601(4)	0.7062(3)	-0.1763(3)	0.0362(1)
C14	-0.3473(5)	0.6258(4)	-0.2738(3)	0.0560(1)
C15	-0.2875(7)	0.5407(4)	-0.3170(3)	0.0638(2)
C16	-0.1382(7)	0.5353(3)	-0.2649(3)	0.0597(2)
C17	-0.0484(5)	0.6143(3)	-0.1675(3)	0.0394(1)
C18	-0.1257(3)	0.7217(3)	0.0887(2)	0.0218(9)
C19	-0.0946(4)	0.7811(3)	0.1934(2)	0.0253(1)
C20	-0.1672(4)	0.7211(3)	0.2601(3)	0.0326(1)
C21	-0.2752(4)	0.6012(3)	0.2217(3)	0.0353(1)
C22	-0.3075(4)	0.5424(3)	0.1182(3)	0.0341(1)
C23	-0.2337(4)	0.6017(3)	0.0518(3)	0.0282(1)
C24	0.7664(4)	0.8063(3)	0.5292(3)	0.0310(1)
C25	0.9429(4)	0.8763(3)	0.5912(3)	0.0354(1)

Molekula solvatujícího EtOH^b

<i>Atom</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{izo}^a
O3	1.1587(4)	0.6989(3)	0.4844(3)	0.0755(2)
*C30a	1.1342(2)	0.6114(1)	0.5363(9)	0.082(3)
*C30b	1.2667(1)	0.6681(7)	0.5882(6)	0.0433(2)
C31	1.2017(9)	0.6731(7)	0.6623(5)	0.107(2)

[a] U_{izo} je definován jako jedna třetina stopy orthogonalizovaného tenzoru teplotního faktoru. [b] C30a, C30b značí dvě pozice disordrované CH₂ skupiny v molekule rozpouštědla.

Tabulka 5.2.6: Složky tenzoru anizotropního teplotního pohybu struktury 5× 2EtOH.

<i>Atom</i>	<i>U(1,1)</i>	<i>U(2,2)</i>	<i>U(3,3)</i>	<i>U(2,3)</i>	<i>U(1,3)</i>	<i>U(1,2)</i>
Pd	0.0173(2)	0.0166(2)	0.0225(2)	0.0042(1)	0.0058(1)	0.0061(1)
Fe	0.0183(2)	0.0221(2)	0.0251(2)	0.0035(2)	0.0042(2)	0.0086(2)
Cl	0.0411(5)	0.0333(4)	0.0420(5)	0.0175(4)	0.0266(4)	0.0213(4)
P	0.0177(4)	0.0168(4)	0.0222(4)	0.0036(3)	0.0042(3)	0.0060(3)
O1	0.0273(1)	0.0351(1)	0.0461(2)	0.0136(1)	0.0082(1)	0.0095(1)
O2	0.0276(1)	0.0412(1)	0.0430(2)	0.0072(1)	0.0073(1)	0.0159(1)
C1	0.0199(2)	0.0261(2)	0.0261(2)	-0.0026(1)	0.0011(1)	0.0088(1)
C2	0.0284(2)	0.0292(2)	0.0286(2)	0.0012(1)	0.0056(1)	0.0122(1)
C3	0.0274(2)	0.0230(2)	0.0318(2)	-0.0037(1)	0.0014(1)	0.0110(1)
C4	0.0298(2)	0.0205(2)	0.0376(2)	0.0050(1)	0.0030(2)	0.0050(1)
C5	0.0198(2)	0.0266(2)	0.0335(2)	0.0017(1)	0.0018(1)	0.0041(1)
C6	0.0194(2)	0.0211(2)	0.0245(2)	0.0011(1)	0.0057(1)	0.0075(1)
C7	0.0252(2)	0.0358(2)	0.0247(2)	0.0037(1)	0.0080(1)	0.0129(1)
C8	0.0213(2)	0.0371(2)	0.0352(2)	0.0007(2)	0.0088(1)	0.0157(2)
C9	0.0280(2)	0.0237(2)	0.0322(2)	0.0024(1)	0.0027(1)	0.0140(1)
C10	0.0233(2)	0.0179(1)	0.0300(2)	0.0028(1)	0.0054(1)	0.0079(1)
C11	0.0236(2)	0.0278(2)	0.0245(2)	0.0006(1)	0.0038(1)	0.0106(1)
C12	0.0332(2)	0.0179(1)	0.0210(2)	0.0040(1)	0.0026(1)	0.0044(1)
C13	0.0309(2)	0.0318(2)	0.036(2)	0.0112(2)	-0.0030(2)	0.0033(2)
C14	0.048(2)	0.048(2)	0.043(2)	0.021(2)	-0.0171(2)	-0.010(2)
C15	0.101(4)	0.030(2)	0.026(2)	0.0010(2)	-0.011(2)	-0.004(2)
C16	0.111(4)	0.028(2)	0.030(2)	-0.0019(2)	0.005(2)	0.025(2)
C17	0.061(3)	0.0270(2)	0.0277(2)	0.0034(1)	0.0045(2)	0.0190(2)
C18	0.0176(1)	0.0220(2)	0.0297(2)	0.0098(1)	0.0067(1)	0.0104(1)
C19	0.0240(2)	0.0249(2)	0.0307(1)	0.0077(1)	0.0083(1)	0.0121(1)
C20	0.0348(2)	0.040(2)	0.0309(2)	0.0118(3)	0.0124(2)	0.0202(2)
C21	0.0327(2)	0.0381(2)	0.050(2)	0.0262(2)	0.0217(2)	0.0178(2)
C22	0.0294(2)	0.0256(2)	0.050(2)	0.0138(2)	0.0146(2)	0.0077(2)
C23	0.0273(2)	0.0235(2)	0.0342(2)	0.0060(1)	0.0076(1)	0.0099(1)
C24	0.0333(2)	0.0382(2)	0.0274(2)	0.0101(1)	0.0094(1)	0.0187(2)
C25	0.0322(2)	0.047(2)	0.0291(2)	0.0061(2)	0.0043(2)	0.0213(2)
Molekula solvatujícího EtOH						
<i>Atom</i>	<i>U(1,1)</i>	<i>U(2,2)</i>	<i>U(3,3)</i>	<i>U(2,3)</i>	<i>U(1,3)</i>	<i>U(1,2)</i>
O3	0.090(3)	0.058(2)	0.121(3)	0.041(2)	0.079(2)	0.0340(2)

Tabulka 5.2.7: Frakční souřadnice a izotropní teplotní faktory nevodíkových atomů ve struktuře komplexu $6 \times 6\text{CHCl}_3$.

<i>Atom</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{izo}^a
Pd	1/2	0	1/2	0.0189(1)
Fe	0.68364(2)	0.22065(4)	0.43635(2)	0.0221(1)
Cl	0.57032(4)	-0.18555(8)	0.50190(4)	0.0261(2)
P	0.59766(4)	0.09619(8)	0.57462(4)	0.0197(2)
O1	0.72128(2)	0.0469(2)	0.27378(2)	0.0372(8)
O2	0.89321(2)	0.3875(3)	0.21457(2)	0.0406(9)
N	0.78079(2)	0.2342(3)	0.26447(2)	0.0413(1)
C1	0.67889(2)	0.2332(3)	0.32965(2)	0.0245(9)
C2	0.61062(2)	0.1819(3)	0.34774(2)	0.0260(9)
C3	0.57979(2)	0.2753(3)	0.38942(2)	0.0264(1)
C4	0.62764(2)	0.3853(3)	0.39745(2)	0.0274(1)
C5	0.68908(2)	0.3589(3)	0.36076(2)	0.0265(9)
C6	0.67683(2)	0.1330(3)	0.53146(2)	0.0235(9)
C7	0.72412(2)	0.2452(4)	0.54160(2)	0.0292(1)
C8	0.78265(2)	0.2258(4)	0.5010(2)	0.0353(1)
C9	0.7729(2)	0.1052(4)	0.4668(2)	0.0365(1)
C10	0.70754(2)	0.0470(3)	0.48442(2)	0.0289(1)
C11	0.72826(2)	0.1634(3)	0.28754(2)	0.0273(1)
C12	0.57863(2)	0.2465(3)	0.61887(2)	0.0234(9)
C13	0.57047(2)	0.3612(3)	0.58065(2)	0.0300(1)
C14	0.5564(2)	0.4770(4)	0.6131(2)	0.0370(1)
C15	0.5474(2)	0.4770(4)	0.6840(2)	0.0397(1)
C16	0.5534(2)	0.3634(4)	0.7221(2)	0.0382(1)
C17	0.56988(2)	0.2475(4)	0.69017(2)	0.0299(1)
C18	0.63502(2)	-0.0100(3)	0.64716(2)	0.0216(9)
C19	0.71023(2)	-0.0162(3)	0.67132(2)	0.0288(1)
C20	0.7353(2)	-0.0982(4)	0.7273(2)	0.0419(1)
C21	0.6866(3)	-0.1715(4)	0.7593(2)	0.0443(1)
C22	0.6123(3)	-0.1651(4)	0.73600(2)	0.0415(1)
C23	0.5862(2)	-0.0853(4)	0.67968(2)	0.0326(1)
C24	0.8370(2)	0.1796(4)	0.2251(3)	0.0470(1)
C25	0.8618(2)	0.2787(4)	0.1766(2)	0.0407(1)
Molekuly solvatujícího CHCl_3				
<i>Atom</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{izo}
Cl171	1.03666(8)	0.74141(1)	0.58898(8)	0.0641(5)
Cl172	0.95435(8)	0.51308(1)	0.61729(1)	0.0815(6)
Cl173	1.10571(7)	0.49039(1)	0.59164(9)	0.0679(5)
C70	1.0413(2)	0.5870(4)	0.6278(2)	0.0475(1)
Cl181	0.76030(7)	-0.40548(1)	0.63749(7)	0.0597(4)
Cl182	0.74703(9)	-0.37038(2)	0.48650(7)	0.0818(6)
Cl183	0.83307(6)	-0.19193(1)	0.57993(7)	0.0504(4)
C80	0.7544(2)	-0.2920(4)	0.5687(2)	0.0386(1)
Cl191	1.07124(9)	0.08621(2)	0.55820(8)	0.0846(6)
Cl192	1.06489(8)	0.1828(2)	0.69719(7)	0.0961(7)
Cl193	0.93264(6)	0.09910(1)	0.61220(7)	0.0591(4)
C90	1.0190(2)	0.1702(4)	0.6122(2)	0.0455(1)

[a] U_{izo} je definován jako jedna třetina stopy orthogonalizovaného tenzoru teplotního faktoru.

Tabulka 5.2.8: Složky tenzoru anizotropního teplotního pohybu struktury $6 \times 6 \text{CHCl}_3$.

<i>Atom</i>	<i>U(1,1)</i>	<i>U(2,2)</i>	<i>U(3,3)</i>	<i>U(2,3)</i>	<i>U(1,3)</i>	<i>U(1,2)</i>
Pd	0.0190(2)	0.0208(2)	0.0167(2)	0.0012(1)	0.0022(1)	0.0035(1)
Fe	0.0216(2)	0.0229(2)	0.0226(2)	0.0055(2)	0.0059(2)	0.0029(2)
Cl	0.0248(4)	0.0248(4)	0.0283(4)	-0.0007(3)	0.0018(3)	0.0067(3)
P	0.0203(4)	0.0212(4)	0.0176(4)	0.0016(3)	0.0029(3)	0.0030(3)
O1	0.0397(2)	0.0276(1)	0.0487(2)	-0.0025(1)	0.0209(1)	-0.0040(1)
O2	0.0375(2)	0.0304(1)	0.0571(2)	0.0039(1)	0.0174(1)	0.0008(1)
N	0.0456(2)	0.0307(2)	-0.055(2)	0.0119(2)	0.0330(2)	-0.0110(1)
C1	0.0254(2)	0.0277(2)	0.0211(2)	0.0053(1)	0.0049(1)	0.0019(1)
C2	0.0222(2)	0.0283(2)	0.0280(2)	0.0007(1)	0.0045(1)	-0.0012(1)
C3	0.0240(2)	0.0295(2)	0.0265(2)	0.0074(1)	0.0057(1)	0.0030(1)
C4	0.0319(2)	0.0234(2)	0.0283(2)	0.0082(1)	0.0080(1)	0.0085(1)
C5	0.0295(2)	0.0236(2)	0.0277(2)	0.0084(1)	0.0078(1)	0.0013(1)
C6	0.0250(2)	0.0257(2)	0.0207(2)	0.0069(1)	0.0048(1)	0.0029(1)
C7	0.0269(2)	0.0363(2)	0.0240(2)	0.0071(1)	0.0007(3)	-0.0019(1)
C8	0.0215(2)	0.048(2)	0.036(2)	0.0168(2)	0.0026(1)	0.0001(2)
C9	0.0278(2)	0.048(2)	0.036(2)	0.0185(2)	0.0120(2)	0.0162(2)
C10	0.0314(2)	0.0286(2)	0.0288(2)	0.0108(1)	0.0110(1)	0.0113(1)
C11	0.0276(2)	0.0301(2)	0.0259(2)	0.0019(1)	0.0092(1)	-0.0005(1)
C12	0.0196(2)	0.0269(2)	0.0238(2)	-0.0034(1)	0.0022(1)	0.0017(1)
C13	0.0330(2)	0.0274(2)	0.0304(2)	-0.0005(1)	0.0060(1)	0.0048(1)
C14	0.034(2)	0.0282(2)	0.049(2)	-0.0016(2)	0.0054(2)	0.0067(2)
C15	0.036(2)	0.032(2)	0.050(2)	-0.0152(2)	0.0018(2)	0.0070(2)
C16	0.036(2)	0.047(2)	0.0318(2)	-0.0128(2)	0.0052(2)	0.0047(2)
C17	0.0287(2)	0.0329(2)	0.0283(2)	-0.0036(1)	0.0041(1)	0.0026(1)
C18	0.0272(2)	0.0210(2)	0.0166(1)	0.0000(1)	0.0025(1)	0.0006(1)
C19	0.0264(2)	0.0336(2)	0.0258(2)	-0.0002(1)	0.0010(1)	0.0033(1)
C20	0.042(2)	0.050(2)	0.0303(2)	0.0003(2)	-0.0078(2)	0.0163(2)
C21	0.074(3)	0.034(2)	0.0225(2)	0.0072(2)	-0.0021(2)	0.012(2)
C22	0.065(3)	0.035(2)	0.0246(2)	0.0059(2)	0.0068(2)	-0.0129(2)
C23	0.036(2)	0.0350(2)	0.0258(2)	0.0051(2)	0.0001(1)	-0.0097(2)
C24	0.048(2)	0.034(2)	0.067(3)	-0.017(2)	0.036(2)	-0.0077(2)
C25	0.038(2)	0.048(2)	0.040(2)	-0.0110(2)	0.0194(2)	-0.0034(2)

Molekuly solvatujícího CHCl_3

<i>Atom</i>	<i>U(1,1)</i>	<i>U(2,2)</i>	<i>U(3,3)</i>	<i>U(2,3)</i>	<i>U(1,3)</i>	<i>U(1,2)</i>
Cl71	0.0655(8)	0.0503(7)	0.0791(9)	0.0168(6)	0.0198(7)	0.0034(6)
Cl72	0.0466(7)	0.0636(8)	0.1397(2)	0.0242(9)	0.0315(8)	0.0027(6)
Cl73	0.0520(7)	0.0575(7)	0.0999(1)	0.0011(7)	0.0305(7)	0.0058(6)
C70	0.048(2)	0.048(2)	0.048(2)	0.009(2)	0.012(2)	0.005(2)
Cl81	0.0686(8)	0.0441(6)	0.0698(8)	0.0094(6)	0.0213(6)	-0.0056(6)
Cl82	0.0780(9)	0.1057(1)	0.0558(8)	-0.0385(8)	-0.0120(7)	0.0286(9)
Cl83	0.0410(6)	0.0438(6)	0.0681(7)	0.0088(5)	0.0141(5)	-0.0011(4)
C80	0.032(2)	0.040(2)	0.043(2)	-0.0037(2)	0.0028(2)	0.0064(2)
Cl91	0.0791(1)	0.1197(1)	0.0607(8)	-0.0018(8)	0.0295(7)	0.0364(9)
Cl92	0.0644(9)	0.1822(2)	0.0378(7)	-0.0095(9)	-0.0069(6)	-0.0427(1)
Cl93	0.0418(6)	0.0800(8)	0.0535(7)	-0.0143(6)	-0.0004(5)	-0.0032(6)
C90	0.053(3)	0.046(2)	0.037(2)	0.0015(2)	0.0045(2)	0.006(2)

Tabulka 5.2.9: Frakční souřadnice a izotropní teplotní faktory nevodíkových atomů ve struktuře komplexu 7× 2EtOH.

<i>Atom</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{izo}^a
Pd	1	0	0	0.0166(1)
Fe	0.78216(3)	0.32302(2)	0.13680(2)	0.0174(1)
Cl	0.80591(5)	0.01866(4)	-0.07238(4)	0.0235(1)
P	0.86389(5)	0.02276(4)	0.18638(4)	0.0171(1)
O1	0.43487(2)	0.50627(1)	0.23583(1)	0.0307(4)
O2	0.81933(2)	0.64258(1)	0.16935(1)	0.0375(5)
O3	0.61670(2)	0.63056(2)	0.37096(1)	0.0476(6)
N	0.52979(2)	0.65583(1)	0.16932(1)	0.0213(4)
C1	0.63782(2)	0.47709(1)	0.08326(1)	0.0192(4)
C2	0.78235(2)	0.47658(2)	0.02325(2)	0.0215(5)
C3	0.8421(2)	0.38188(2)	-0.03737(2)	0.0248(5)
C4	0.7365(2)	0.32300(2)	-0.01482(2)	0.0243(5)
C5	0.6108(2)	0.38013(2)	0.06018(2)	0.0221(5)
C6	0.85259(2)	0.15594(1)	0.22550(1)	0.0192(4)
C7	0.7284(2)	0.22542(2)	0.29511(1)	0.0221(5)
C8	0.7634(2)	0.32331(2)	0.30462(2)	0.0252(5)
C9	0.9071(2)	0.31577(2)	0.24244(2)	0.0274(6)
C10	0.9630(2)	0.21331(2)	0.19306(2)	0.0230(5)
C11	0.52844(2)	0.54813(2)	0.16695(2)	0.0210(5)
C12	0.67544(2)	0.01943(1)	0.23313(2)	0.0200(5)
C13	0.6275(2)	-0.04409(2)	0.34007(2)	0.0283(5)
C14	0.4850(2)	-0.04734(2)	0.37558(2)	0.0340(6)
C15	0.3889(2)	0.01172(2)	0.30486(2)	0.0329(6)
C16	0.4348(2)	0.07589(2)	0.19870(2)	0.0309(6)
C17	0.5765(2)	0.08094(2)	0.16323(2)	0.0248(5)
C18	0.95132(2)	-0.09770(2)	0.28912(1)	0.0199(5)
C19	0.9805(2)	-0.21170(2)	0.27393(2)	0.0262(5)
C20	1.0449(2)	-0.30709(2)	0.35026(2)	0.0318(6)
C21	1.0809(2)	-0.28972(2)	0.44168(2)	0.0299(6)
C22	1.0527(2)	-0.17706(2)	0.45708(2)	0.0345(6)
C23	0.9882(2)	-0.08078(2)	0.38087(2)	0.0303(6)
C24	0.6107(2)	0.72730(2)	0.07961(2)	0.0276(5)
C25	0.7256(2)	0.74805(2)	0.12086(2)	0.0355(7)
C26	0.4295(2)	0.71351(2)	0.26306(2)	0.0302(6)
C27	0.4663(2)	0.6542(2)	0.37877(2)	0.0356(7)

Molekula solvatujícího EtOH

<i>Atom</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{izo}
O4	0.3356(3)	0.3796(2)	0.42822(2)	0.0945(1)
C30	0.2963(3)	0.2971(3)	0.4001(2)	0.0560(9)
C31	0.2062(3)	0.3446(2)	0.3139(2)	0.0445(8)

[a] U_{izo} je definován jako jedna třetina stopy orthogonalizovaného tenzoru teplotního faktoru.

Tabulka 5.2.10: Složky tenzoru anizotropního teplotního pohybu struktury 7× 2EtOH.

<i>Atom</i>	<i>U(1,1)</i>	<i>U(2,2)</i>	<i>U(3,3)</i>	<i>U(2,3)</i>	<i>U(1,3)</i>	<i>U(1,2)</i>
Pd	0.0184(1)	0.0166(1)	0.0157(1)	-0.0017(1)	-0.0068(1)	-0.0047(1)
Fe	0.0202(1)	0.0155(1)	0.0178(1)	-0.0022(1)	-0.0092(1)	-0.0036(1)
Cl	0.0210(2)	0.0279(2)	0.0240(2)	-0.0064(2)	-0.0092(2)	-0.0056(2)
P	0.0194(2)	0.0164(2)	0.0156(2)	-0.0015(2)	-0.0071(2)	-0.0041(2)
O1	0.0270(7)	0.0340(7)	0.0319(7)	-0.0042(6)	-0.0015(6)	-0.0155(6)
O2	0.0312(8)	0.0507(9)	0.0377(8)	-0.0126(7)	-0.0040(6)	-0.0203(7)
O3	0.0409(9)	0.0804(1)	0.0242(8)	-0.0117(8)	-0.0072(7)	-0.0199(9)
N	0.0227(7)	0.0213(7)	0.0193(7)	-0.0039(6)	-0.0039(6)	-0.0064(6)
C1	0.0215(8)	0.0164(7)	0.0194(8)	0.0013(6)	-0.0105(7)	-0.0041(6)
C2	0.0249(9)	0.0187(8)	0.0204(8)	0.0009(6)	-0.0070(7)	-0.0077(7)
C3	0.0295(9)	0.0237(9)	0.0175(8)	-0.0025(7)	-0.0051(7)	-0.0047(7)
C4	0.0361(1)	0.0207(8)	0.0186(8)	-0.0017(7)	-0.0151(7)	-0.0055(7)
C5	0.0270(9)	0.0202(8)	0.0216(8)	0.0008(6)	-0.0155(7)	-0.0053(7)
C6	0.0235(8)	0.0163(7)	0.0180(8)	-0.0008(6)	-0.0112(7)	-0.0027(6)
C7	0.0269(9)	0.0217(8)	0.0164(8)	-0.0019(6)	-0.0080(7)	-0.0043(7)
C8	0.0348(1)	0.0215(8)	0.0199(8)	-0.0061(7)	-0.0149(7)	-0.0002(7)
C9	0.0356(1)	0.0224(9)	0.0327(1)	-0.0036(7)	-0.0243(9)	-0.0064(8)
C10	0.0223(9)	0.0207(8)	0.0287(9)	-0.0031(7)	-0.0149(7)	-0.0032(7)
C11	0.0198(8)	0.0216(8)	0.0219(8)	-0.0005(6)	-0.0090(7)	-0.0058(7)
C12	0.0221(8)	0.0195(8)	0.0188(8)	-0.0056(6)	-0.0030(7)	-0.0066(6)
C13	0.0290(1)	0.0282(9)	0.0239(9)	0.0007(7)	-0.0058(8)	-0.0085(8)
C14	0.0348(1)	0.0344(1)	0.0277(1)	0.0004(8)	0.0012(8)	-0.0157(9)
C15	0.0254(1)	0.0367(1)	0.0374(1)	-0.0082(9)	-0.0007(8)	-0.0145(8)
C16	0.0243(9)	0.0372(1)	0.0316(1)	-0.0056(8)	-0.0096(8)	-0.0075(8)
C17	0.0253(9)	0.0266(9)	0.0212(9)	-0.0024(7)	-0.0061(7)	-0.0072(7)
C18	0.0203(8)	0.0192(8)	0.0185(8)	-0.0020(6)	-0.0056(6)	-0.0040(6)
C19	0.0334(1)	0.0216(8)	0.0245(9)	-0.0046(7)	-0.0111(8)	-0.0052(7)
C20	0.0362(1)	0.0175(8)	0.0376(1)	-0.0025(8)	-0.0103(9)	-0.0034(8)
C21	0.0266(1)	0.0263(9)	0.0278(1)	0.0049(7)	-0.0095(8)	-0.0021(7)
C22	0.0444(1)	0.0331(1)	0.0263(1)	-0.0016(8)	-0.0214(9)	-0.0040(9)
C23	0.0432(1)	0.0220(9)	0.0273(1)	-0.0043(7)	-0.0183(9)	-0.0033(8)
C24	0.0390(1)	0.0195(8)	0.0216(9)	-0.0003(7)	-0.0048(8)	-0.0096(8)
C25	0.0467(1)	0.0320(1)	0.0335(1)	-0.0079(8)	0.0001(9)	-0.0244(9)
C26	0.0286(1)	0.0322(1)	0.0290(1)	-0.0127(8)	-0.0007(8)	-0.0077(8)
C27	0.0383(1)	0.0472(1)	0.0245(1)	-0.0116(9)	-0.0010(8)	-0.0177(1)
Molekula solvatujícího EtOH						
<i>Atom</i>	<i>U(1,1)</i>	<i>U(2,2)</i>	<i>U(3,3)</i>	<i>U(2,3)</i>	<i>U(1,3)</i>	<i>U(1,2)</i>
O4	0.161(2)	0.155(2)	0.0271(9)	0.0268(1)	-0.0373(1)	-0.137(2)
C30	0.0514(2)	0.0692(2)	0.0571(2)	0.0133(1)	-0.0235(1)	-0.0388(1)
C31	0.0428(1)	0.0444(1)	0.0566(2)	-0.0058(1)	-0.0209(1)	-0.0198(1)

Tabulka 5.2.11: Frakční souřadnice a izotropní teplotní faktory nevodíkových atomů ve struktuře komplexu $7 \times 6\text{CHCl}_3$.

<i>Atom</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{izo}^a
Pd	1/2	1/2	0	0.0158(1)
Fe	0.48971(4)	0.25251(4)	0.21945(2)	0.0177(1)
Cl	0.28122(8)	0.46777(7)	0.05345(6)	0.0334(3)
P	0.51361(7)	0.29241(6)	0.01071(4)	0.0158(2)
O1	0.5163(2)	0.1225(2)	0.41753(2)	0.0391(8)
O2	0.9893(3)	0.0565(3)	0.3270(2)	0.0548(1)
O3	0.7583(3)	-0.0237(3)	0.6024(2)	0.0656(1)
N	0.7529(3)	0.1513(3)	0.40780(2)	0.0316(8)
C1	0.6026(3)	0.2831(3)	0.33221(2)	0.0233(8)
C2	0.6843(3)	0.3418(3)	0.26777(2)	0.0223(8)
C3	0.6057(3)	0.4269(3)	0.22942(2)	0.0238(8)
C4	0.4759(3)	0.4225(3)	0.26785(2)	0.0255(8)
C5	0.4729(3)	0.3341(3)	0.33083(2)	0.0260(9)
C6	0.4474(3)	0.2038(2)	0.09657(2)	0.0183(7)
C7	0.3169(3)	0.2047(3)	0.13615(2)	0.0215(8)
C8	0.3114(3)	0.1192(3)	0.20089(2)	0.0253(8)
C9	0.4369(3)	0.0656(3)	0.20312(2)	0.0254(8)
C10	0.5213(3)	0.1168(2)	0.13938(2)	0.0214(8)
C11	0.6229(3)	0.1807(3)	0.38810(2)	0.0282(9)
C12	0.4138(3)	0.2223(3)	-0.08273(2)	0.0205(8)
C13	0.4553(4)	0.2687(3)	-0.15900(2)	0.0289(9)
C14	0.3810(4)	0.2211(3)	-0.2322(2)	0.0379(1)
C15	0.2632(4)	0.1300(3)	-0.2304(2)	0.0387(1)
C16	0.2206(4)	0.0844(3)	-0.1553(2)	0.0341(1)
C17	0.2966(3)	0.1296(3)	-0.08138(2)	0.0244(8)
C18	0.6902(3)	0.2502(2)	0.00767(2)	0.0182(7)
C19	0.7156(3)	0.1566(3)	-0.04445(2)	0.0223(8)
C20	0.8507(3)	0.1232(3)	-0.0414(2)	0.0302(9)
C21	0.9579(3)	0.1811(3)	0.0139(2)	0.0337(1)
C22	0.9338(3)	0.2749(3)	0.0658(2)	0.0301(9)
C23	0.8012(3)	0.3105(3)	0.06247(2)	0.0233(8)
C24	0.8903(3)	0.2239(3)	0.3912(2)	0.0333(1)
C25	0.9590(4)	0.1760(3)	0.3174(3)	0.0426(1)
C26	0.7582(4)	0.0449(3)	0.4613(2)	0.0411(1)
C27	0.7568(5)	0.0811(4)	0.5512(3)	0.0493(1)
Molekuly solvatujícího CHCl_3				
<i>Atom</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{izo}
Cl81	1.10183(1)	0.49635(1)	0.25304(8)	0.0645(4)
Cl82	0.92589(1)	0.63049(1)	0.15086(9)	0.0637(4)
Cl83	1.16317(2)	0.76273(2)	0.25176(8)	0.0964(6)
C80	1.0991(4)	0.6284(4)	0.1929(2)	0.0428(1)
Cl91	0.6342(3)	0.69112(2)	0.46161(9)	0.1169(8)
Cl92	0.7702(2)	0.49791(2)	0.52537(1)	0.0944(7)
Cl93	0.87997(2)	0.6380(3)	0.39009(1)	0.1180(1)
C90	0.7296(5)	0.5786(4)	0.4367(3)	0.0473(1)

[a] U_{izo} je definován jako jedna třetina stopy orthogonalizovaného tenzoru teplotního faktoru.

Tabulka 5.2.12: Složky tenzoru anizotropního teplotního pohybu struktury 7× 4CHCl₃.

<i>Atom</i>	<i>U(1,1)</i>	<i>U(2,2)</i>	<i>U(3,3)</i>	<i>U(2,3)</i>	<i>U(1,3)</i>	<i>U(1,2)</i>
Pd	0.0166(1)	0.0154(1)	0.0162(1)	0.0012(1)	0.0024(1)	0.0043(1)
Fe	0.0196(2)	0.0180(2)	0.0158(2)	0.0018(1)	0.0005(1)	0.0046(2)
Cl	0.0248(4)	0.0273(4)	0.0527(5)	0.0147(3)	0.0183(3)	0.0097(3)
P	0.0166(3)	0.0157(3)	0.0156(3)	0.0006(2)	0.0012(2)	0.0039(2)
O1	0.0289(1)	0.0505(2)	0.0354(1)	0.0211(1)	-0.0010(1)	-0.0013(1)
O2	0.0327(1)	0.0393(2)	0.092(2)	-0.0015(2)	-0.0077(1)	0.0111(1)
O3	0.0342(2)	0.090(2)	0.066(2)	0.0566(2)	-0.0138(1)	-0.0054(2)
N	0.0286(1)	0.0322(1)	0.0325(2)	0.0130(1)	-0.0040(1)	0.0024(1)
C1	0.0237(1)	0.0287(2)	0.0161(1)	0.0009(1)	-0.0031(1)	0.0026(1)
C2	0.0210(1)	0.0255(1)	0.0190(1)	-0.0003(1)	-0.0012(1)	0.0010(1)
C3	0.0297(2)	0.0192(1)	0.0210(1)	-0.0001(1)	-0.0002(1)	0.0006(1)
C4	0.0326(2)	0.0218(1)	0.0232(1)	-0.0027(1)	-0.0002(1)	0.0090(1)
C5	0.0277(2)	0.0315(2)	0.0190(1)	-0.0043(1)	0.0013(1)	0.0061(1)
C6	0.0205(1)	0.0170(1)	0.0168(1)	-0.0009(1)	-0.0007(1)	0.0029(1)
C7	0.0194(1)	0.0244(1)	0.0195(1)	0.0005(1)	0.0000(1)	0.0010(1)
C8	0.0258(1)	0.0258(2)	0.0221(1)	0.0027(1)	0.0035(1)	-0.0032(1)
C9	0.0348(2)	0.0167(1)	0.0236(1)	0.0037(1)	0.0007(1)	0.0019(1)
C10	0.0281(1)	0.0162(1)	0.0207(1)	0.0007(1)	0.0019(1)	0.0058(1)
C11	0.0287(2)	0.0333(2)	0.0215(1)	0.0068(1)	-0.0036(1)	0.0035(1)
C12	0.0233(1)	0.0193(1)	0.0198(1)	-0.0006(1)	-0.0025(1)	0.0084(1)
C13	0.0365(2)	0.0283(2)	0.0215(2)	0.0014(1)	-0.0012(1)	0.0058(1)
C14	0.054(2)	0.0393(2)	0.0219(2)	0.0007(1)	-0.0044(2)	0.0154(2)
C15	0.048(2)	0.042(2)	0.0261(2)	-0.0113(1)	-0.0167(2)	0.0172(2)
C16	0.0266(2)	0.0315(2)	0.043(2)	-0.0120(1)	-0.0094(1)	0.0077(1)
C17	0.0230(1)	0.0235(1)	0.0276(2)	-0.0025(1)	-0.0007(1)	0.0076(1)
C18	0.0195(1)	0.0178(1)	0.0183(1)	0.0048(1)	0.0036(1)	0.0051(1)
C19	0.0221(1)	0.0201(1)	0.0250(1)	-0.0006(1)	0.0024(1)	0.0039(1)
C20	0.0285(2)	0.0253(2)	0.0397(2)	-0.0019(1)	0.0094(1)	0.0101(1)
C21	0.0207(1)	0.0382(2)	0.045(2)	0.0000(2)	0.0051(1)	0.0122(1)
C22	0.0210(1)	0.0344(2)	0.0340(2)	-0.0003(1)	-0.0001(1)	0.0029(1)
C23	0.0234(1)	0.0241(1)	0.0224(1)	-0.0012(1)	0.0017(1)	0.0041(1)
C24	0.0269(2)	0.0343(2)	0.0362(2)	0.0069(1)	-0.0084(1)	0.0019(1)
C25	0.0324(2)	0.0378(2)	0.060(2)	0.0056(2)	0.0053(2)	0.0118(2)
C26	0.0371(2)	0.039(2)	0.045(2)	0.0163(2)	-0.0086(2)	0.0039(2)
C27	0.046(2)	0.056(2)	0.041(2)	0.0232(2)	-0.0099(2)	-0.0017(2)
Molekuly solvatujícího CHCl₃						
<i>Atom</i>	<i>U(1,1)</i>	<i>U(2,2)</i>	<i>U(3,3)</i>	<i>U(2,3)</i>	<i>U(1,3)</i>	<i>U(1,2)</i>
Cl81	0.0608(7)	0.0877(9)	0.0546(7)	0.0233(6)	0.0136(5)	0.0345(6)
Cl82	0.0481(6)	0.0493(6)	0.0906(9)	0.0234(6)	-0.0039(6)	0.0014(5)
Cl83	0.1190(1)	0.0957(1)	0.0506(7)	-0.0280(7)	0.0244(7)	-0.0584(1)
C80	0.0379(2)	0.052(2)	0.037(2)	-0.0038(2)	0.0104(2)	0.0002(2)
Cl91	0.215(2)	0.1282(1)	0.0464(7)	0.0347(8)	0.0553(1)	0.1202(2)
Cl92	0.1396(2)	0.0869(1)	0.0689(9)	0.0247(8)	0.0038(9)	0.0547(1)
Cl93	0.0609(9)	0.225(3)	0.0585(9)	0.0029(1)	0.0166(7)	-0.0099(1)
C90	0.054(2)	0.048(2)	0.039(2)	-0.0060(2)	0.0011(2)	0.0075(2)

6. Literatura

1. T.J. Kealy, P.L. Pauson, *Nature* **1951**, *15*, 1039.
2. S.A. Miller, J.A. Tebboth, J.F. Tremaine, *J.Chem.Soc.* **1952**, *114*, 632.
3. G. Wilkinson, M. Rosenblum, M.C. Whiting, R.B. Woodward, *J.Am.Chem.Soc.* **1952**, *74*, 2125.
4. E.O. Fischer, W. Pfab, *Naturforsch* **1952**, *76*, 377.
5. *Comprehensive Organometallic chemistry II*, vol 7, ch. 31.3.4, eds. E.W. Abel, F.G.A. Stone, G. Wilkinson, Pergamon, Oxford, 1995.
6. *Organometallics*, Ch. Elschenbroich, A. Salzer, VCH, Weinheim, 1989.
7. M. Herberhold, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1837.
8. N.G. Connelly, W.E. Geiger, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 877.
9. B. Seiwert, U. Karst, *Anal.Bioanal. Chem.* **2008**, *390*, 181.
10. M.F.R. Fouda, M.M. Abd-Elhazer, R.A. Abdelsamaia, A.A. Labib, *Appl. Organometal Chem.* **2007**, *21*, 613.
11. P.D. Beer, *Acc.Chem.Rev.* **1998**, *31*, 71.
12. D.V. Staveren, N. Metzler-Nolte, *Chem.Rev.* **2004**, *104*, 5931.
13. *Ferrocenes – Homogenous Catalysis, Organic Synthesis, Materials Science*, ed. A. Togni, T. Hayashi, VCH, Weinheim, 1995.
14. *Ferrocenes: Ligands, Materials and Biomolecules*, ed. P. Štěpnička, VCH, Weinheim, 2008.
15. C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313-348.
16. R.G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3533.
17. J.C. Hierso, M. Beaupérin, P. Meunier, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 3767.
18. A. Fihri, P. Meunier, J.C. Hierso, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 2017.
19. T.J. Colacot, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 3101.
20. A. Togni, C. Breutel, A. Schnyder, F. Spindler, H. Landert, A. Tijani *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4062.
21. D. Marquarding, H. Klusacek, G. Gokel, P. Hoffmann, I. Ugi, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 5389.
22. A. Bader, E. Lindner, *Coord.Chem.Rev.* **1991**, *108*, 27.
23. P. Štěpnička, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 3787.
24. B.P. Santora, A.O. Larsen, M.R. Gagné, *Organometallics* **1998**, *17*, 3138.
25. J.A.M. Andersen, A.W.C. Currie, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1996**, 1543.

26. I.W.C.E. Arends, R.A. Sheldon, M. Wallau, U. Schuchardt, *Angew. Chemie, Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1144.
27. *Aqueous-Phase Organometallic Catalysis: Concepts and Applications, 2nd, Completely Revised and Enlarged Edition*, ed. B. Cornils, W. Herrmann, VCH, Weinheim, 2004.
28. K.H. Shaughnessy, R. B. DeVasher, *Curr. Org. Chem.* **2005**, *9*, 585.
29. M. Peuckert, W. Keim, *Organometallics* **1983**, *2*, 594.
30. S. Mecking, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 534.
31. S. Ribe, P. Wipf, *Chem. Commun.* **2001**, 299.
32. B. Cornils, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1995**, *34*, 1575.
33. B.E. Hanson, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *185-186*, 795.
34. K.H. Shaughnessy, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 1827.
35. A.L. Casalnuovo, J.C. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4324.
36. C.J. Li, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3095.
37. L.R. Moore, E.C. Western, R. Craciun, J.M. Spruell, D.A. Dixon, K.P. O'Halloran, K. Shaughnessy, *Organometallics* **2008**, *27*, 576.
38. N. Pinault, D.W. Bruce, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *241*, 1.
39. L. Botella, C. Nájera, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *663*, 46.
40. D.E. Bergbreiter, L. Zhan, V.M. Mariagnanam, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9295.
41. J. Podlaha, P. Štěpnička, I. Císařová, J. Ludvík, *Organometallics* **1996**, *15*, 543.
42. D. Braga, F. Grepioni, G.R. Desiraju, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 1375.
43. (a) S.E. Dann, S.E. Durrant, M.R.J. Elsegood, M.B. Smith, P.M. Staniland, S. Talib, S.H. Dale, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 4829. (b) M.B. Smith, S.H. Dale, S. J. Coles, T. Gelbrich, M.B. Hursthouse, M.E. Light, *Cryst. Eng. Comm.* **2006**, *8*, 140. (c) M.B. Smith, S.H. Dale, S.J. Coles, T. Gelbrich, M.B. Hursthouse, M.E. Light, P.N. Horton, *Cryst. Eng. Comm.* **2007**, *9*, 165.
44. D. Braga, M. Polito, M. Braccaccini, D. D'Addario, E. Tagliavini, L. Sturba, *Organometallics* **2003**, *22*, 2142.
45. A.G. Osborne, R.H. Whiteley, R.E. Meads, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *193*, 345.
46. D. Seyferth, H. P. Withers, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *185*, C1.
47. H.B. Kraatz, J. Luszyk, G.D. Enright, *Inorganic Chemistry* **1997**, *36*, 2400.
48. P. Štěpnička, J. Schulz, I. Císařová, K. Fejfarová, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **2007**, *72*, 453.

49. W. Zhang, Y. Yoneda, T. Kida, Y. Nakatsuji, I. Ikeda, *Tetrahedron: Asymmetry* **1998**, 9, 3371.
50. J. Kühnert, M. Dušek, J. Demel, H. Lang, P. Štěpnička, *Dalton Trans.* **2007**, 2802.
51. P. Štěpnička, J. Podlaha, R. Gyepes, M. Polášek, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 552, 293.
52. R. M. Silverstein, F. X. Webster, D. J. Kiemle: *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, VCH, Weinheim 2005.
53. M. Polášek, P. Štěpnička, *J. Mass. Spectrom.* **1998**, 33, 739.
54. P. Štěpnička, I. Císařová, R. Gyepes, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 926.
55. P. Štěpnička, I. Císařová, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **2006**, 71, 215.
56. (a) N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 2457. (b) A. Suzuki, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 576, 147.
57. *Metal Catalyzed Cross Coupling Reactions*, A. de Meiere, F. Diederich, VCH, Weinheim, 2004.
58. F.B. Landeros, J.F. Hartwig., *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 6944.
59. A.F. Littke, G.C. Fu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 4176.
60. *Inorganic syntheses*, ed. F.A. Cotton, McGraw-Hill, New York, 1972, str. 47.
61. Z. Otwinowski, W. Minor HKL Denzo and Scalepack Program Package; Nonius BV: Delft, The Netherlands. Reference viz: Z. Otwinowski, W. Minor, *Methods Enzymol.* **1997**, 276, 307.
62. A. Altomare, M.C. Burla, M. Camalli, G.L. Casciarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G.G. Moliterni, G. Polidori, R. Spagna, *J. Appl. Cryst.* **1999**, 32, 115.
63. G.M. Sheldrick, SHELXL97, Program for Crystal Structure Refinement from Diffraction Data, University of Göttingen, Německo, 1997.
64. A.L. Spek, *PLATON, A Multipurpose Crystallographic Tool*, Utrecht University, Holandsko, 2003; <http://www.cryst.chem.uu.nl/platon/>.
65. *SDBS – Integrated Spectral Data Base for Organic Compounds*, NIMC, Tsukuba, Japonsko, web <http://www.aist.go.jp/RIODB/SDBS/>. Data uvedená k dni 30. 4. 2008.