

UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE

Přírodovědecká fakulta

Studijní program: Chemie
Studijní obor: Anorganická chemie



Bc. Barbora Schneiderová

Funkční fosfinoferrocenové amidy

Functional phosphinoferrrocene carboxamides

Diplomová práce

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

Praha 2011

Tato diplomová práce vznikla v souvislosti s řešením výzkumného záměru MSM 0021620857.

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem pracovala samostatně a že jsem uvedla veškeré zdroje, ze kterých jsem čerpala. Tato práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

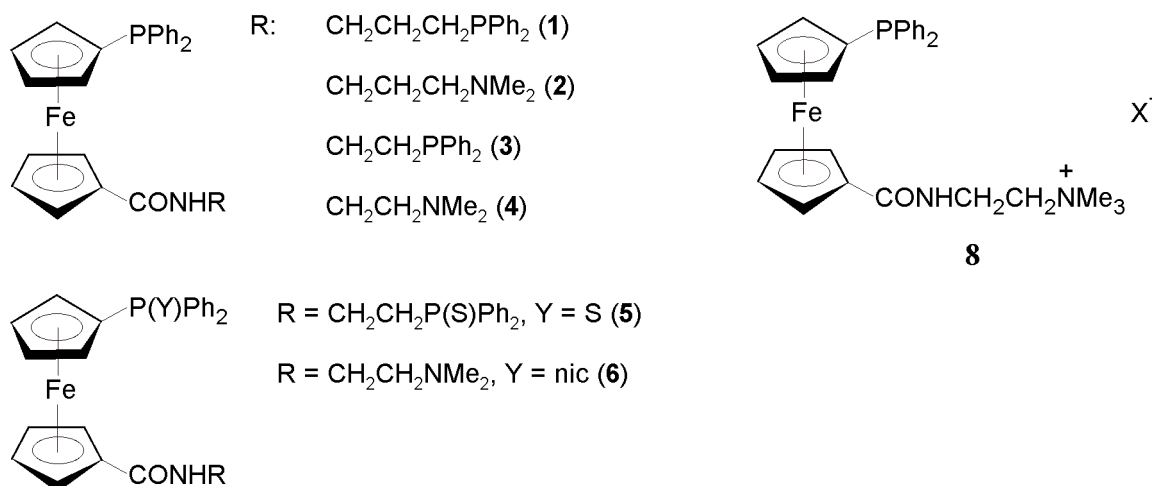
Jsem si vědoma toho, že využití výsledků této práce mimo Univerzitu Karlovu v Praze je možné pouze s písemným souhlasem této univerzity.

V Praze, 28. dubna 2011.

Abstrakt

Reakcí kyseliny 1'-(difenylfosfino)ferrocen-1-karboxylové (Hdpf) s 2-(difenylfosfino)ethylaminem popř. s 2-*N,N'*-(dimethylamino)ethylaminem byly připraveny amidy **3** a **4**. Reakcí těchto amidů s elementární sírou byly získány odpovídající fosfinsulfidy **5** a **6**. Alkylací fosfinsulfidu **6** pomocí jodmethanu byla připravena kvartérní amoniová sůl **7**, která byla desulfurována pomocí Raneyova niklu na amoniovou sůl **8**, která je odvozená od amidu **4**. Všechny nově připravené látky byly charakterizovány pomocí NMR, IR a MS spektroskopie. V případě fosfinsulfidu **6** a polárních amidů **7** a **8** byla navíc určena struktura pomocí rentgenové difrakce. Amidy **3**, **4** a **8** byly testovány jako ligandy při katalýze Suzukiho-Miyaurovy reakce fenyloboronové kyseliny s 4-bromacetofenonem v organickém, vodném i bifázovém prostředí.

Z nově připravených amidů **3** a **4** a dříve připravených amidů s delším spojovacím řetězcem (tj. 3-(difenylfosfino)propylamidu (**1**) a 3-*N,N'*-(dimethylamino)propylamidu (**2**) kyseliny 1'-(difenylfosfino)ferrocen-1-karboxylové) byly připraveny palladnaté komplexy reakcemi s [(COD)PdCl₂]. I tyto látky byly charakterizovány pomocí MNR, IR a MS spekter a od několika zástupců se podařilo získat i strukturní data pomocí rentgenové difrakce.

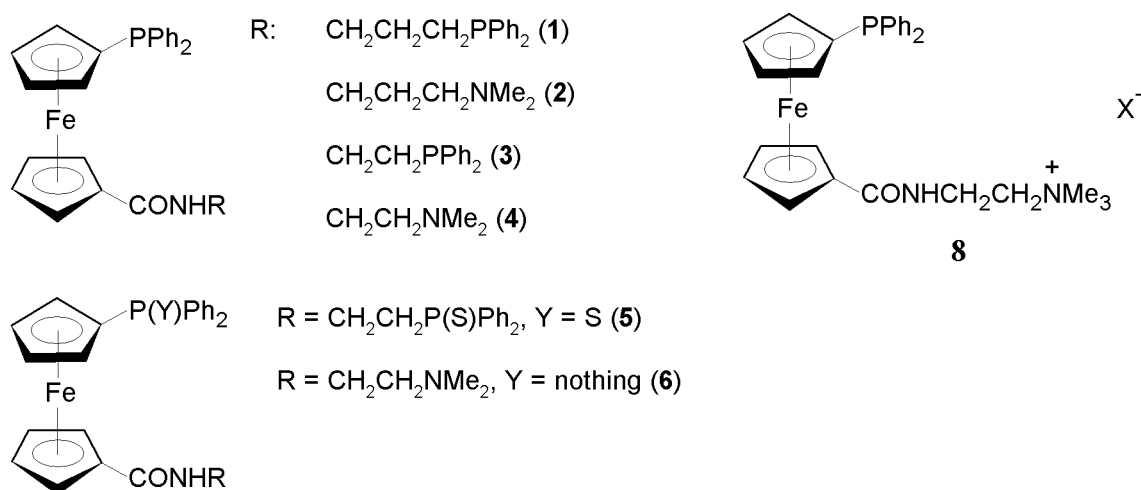


Klíčová slova: ferrocen, fosfinoamidy, palladium, koordinační studie, katalýza, Suzukiho-Miyaurova spojovací reakce.

Abstract

Functionalized amides **3** and **4** were prepared by the reaction of 1'-(diphenylphosphino)ferrocene-1-carboxylic acid (Hdpf) with 2-(diphenylphosphino)ethylamine or 2-*N,N'*-(dimethylamino)ethylamine. The amides were converted to their respective phosphinsulfides **5** and **6**. Addition of MeI to the solution of **6** gave ammonium salt **7** which, after desulfuration with Raney nickel afforded ammonium salt **8**. Compounds **3-8** were characterized by NMR and IR spectroscopy and by MS spectrometry. Phosphine sulfides **6** and polar amides **7** and **8** were structurally characterized. Amides **3**, **4** and **8** were tested as ligands in Pd-catalyzed Suzuki-Miyaura coupling reaction of phenylboronic acid with 4-bromacetophenone in organic solvent, water and in biphasic system.

Amides **3** and **4** and the related amides 1'-(diphenylphosphanyl)-1-[N-{3-(diphenylphosphino)propyl} carbamoyl]ferrocene(**1**) and 1'-(diphenylphosphanyl)-1-[N-(3-dimethylaminopropyl)carbamoyl] ferrocene (**2**) were reacted with [(COD)PdCl₂] to afford palladium complexes of the general formula [(L)PdCl₂]. These compounds were characterized by NMR and IR spectroscopy and by MS spectrometry and, for selected representatives, also by X-ray diffraction analysis.



Keywords: ferrocene, phosphinoamides, palladium, coordination study, catalysis, Suzuki-Miyaura cross-coupling reaction.

Obsah

1. Úvod	7
1.1 Historie	7
1.2 Vlastnosti a reaktivita ferrocenu	8
1.3 Využití ferrocenových derivátů	11
1.4 Spojovací reakce	15
1.5 Suzukiho-Miyaurova reakce	16
1.6 Katalýza spojovacích reakcí ve vodném prostředí	18
1.7 Cíle diplomové práce	20
2. Výsledky a diskuze	22
2.1 Příprava Hd ₂ Pf	22
2.2 Příprava amidů Hd ₂ Pf	23
2.3 Příprava fosfinsulfidů	24
2.4 Příprava amoniové soli	24
2.5 Příprava komplexů	25
2.6 ¹ H NMR spektroskopie	27
2.7 ¹³ C NMR spektroskopie	31
2.8 ³¹ P NMR spektroskopie	35
2.9 Infračervená spektroskopie	37
2.10 Hmotnostní spektrometrie	38
2.11 Rentgenostrukturní analýza	39
2.12 Katalytické testy	52
3. Shrnutí	56
4. Experimentální část	57
4.1 Materiály a metody	57
4.2 Syntetická část	59
4.3 Katalytické testy	71
5. Přílohy	75
5.1 Zkratky	75
6. Seznam literatury	76

Poděkování

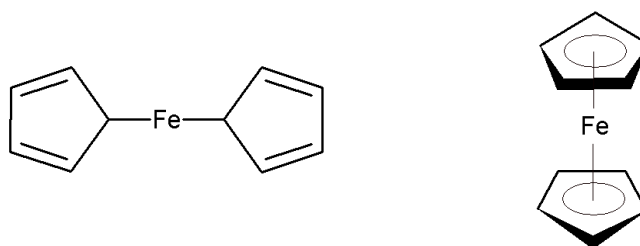
Děkuji svému školiteli Doc. Petru Štěpničkovvi za užitečné rady a vedení mé diplomové práce. Dále děkuji Mgr. Jiřímu Schulzovi a Mgr. Jiřímu Tauchmanovi za praktické rady při práci v laboratoři. RNDr. Ivaně Císařové děkuji za měření rentgenových struktur.

Dále děkuji své rodině a přátelům za podporu v průběhu mého studia.

1. Úvod

1.1 Historie

Objev ferrocenu spadá do začátku padesátých let minulého století, kdy T.J. Kealy a P. L. Pauson z Duquesneské univerzity získali neznámou pevnou látku při pokusu připravit fulvalen reakcí cyklopentadienylmagneziumbromidu a chloridu železitého¹. Sumární vzorec této oranžové látky byl určen jako $C_{10}H_{10}Fe$ a bylo tedy jisté, že se jedná o novou organoželezitou sloučeninu. Navržené struktury však neodpovídala mimořádná chemická i termická odolnost nově připravené látky. Pro nově připravenou látku navrhli její objevitelé strukturu, kde je železo vázáno k cyklopentadienylovým kruhům dvěma σ vazbami (**obrázek 1**). Podobnou strukturu navrhli i S. A. Miller, J. A. Tebboth a J. F. Tremaine, kteří publikovali přípravu ferrocenu nezávisle na Kealym a Pausonovi o nějakou dobu později².



Obrázek 1. Původně navržená (vlevo) a správná struktura ferrocenu (vpravo).

Nově objevenou látkou se následně zabývali i G. Wilkinson a R. B. Woodward z Harvardovy univerzity, kteří si všimli nesrovnalostí mezi navrženou strukturou a neobvyklou stabilitou nově připravené sloučeniny. Pomocí měření infračervených spekter, kde se nacházel jen jediný pás příslušící vazbě C-H, a dalších dat odhalili správnou strukturu ferrocenu³. Podle této nově navržené struktury se uhlíky cyklopentadienyly η^5 koordinují dvanácti π elektrony k atomu železa v oxidačním stupni 2+ s šesti valenčními elektrony a tím dochází ke splnění „osmnáctielektronového pravidla“ (**obrázek 1**). Tato skutečnost je zásadní pro neobvykle vysokou stabilitu ferrocenu. Ze způsobu koordinace uhlíků k železu plyne i fakt, že jsou vzdálenosti mezi těmito dvěma atomy ve všech případech stejné. Wilkinson a Woodward dále správně předpokládali i aromatický charakter, který také přispívá ke stabilitě nově připravené

látky. Aromatický charakter této látky vedl i k jejímu novému názvu. Na základě podobnosti nově připravené látky s aromatickým benzenem byla tato látka nazvána ferrocen. Správná struktura ferrocenu byla ve stejné době a opět nezávisle publikována německým chemikem E. O. Fischerem, který použil ke zjištění struktury rentgenovou difrakci⁴. Za objev správné struktury ferrocenu byla Fischerovi a Wilkinsonovi v roce 1973 udělena Nobelova cena za chemii⁵.

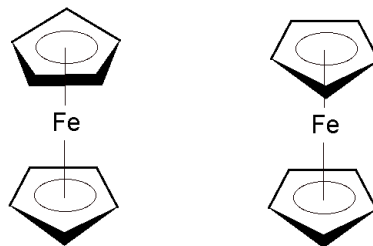
Objev neobvyklé struktury ferrocenu měl velký význam pro porozumění vazebným poměrům v látkách, kde dochází k π -koordinaci dvojných vazeb na atom kovu. Nedlouho po publikaci struktury ferrocenu došlo k objasnění struktury dalších látek s podobným typem vazby (např. Zeiseho sůl)⁶, kterou se do té doby nedařilo spolehlivě popsat.

1.2 Vlastnosti a reaktivita ferrocenu

Ferrocen je diamagnetická komplexní sloučenina, kde dochází k η^5 koordinaci dvanácti π -elektronů dvou cyklopentadienylových kruhů do vakantních orbitalů železa v oxidačním stupni 2+ s šesti valenčními elektrony. Dochází tak ke splnění osmnáctielektronového pravidla a to je společně s aromaticitou hlavním důvodem pro tak neobvyklou stabilitu celé molekuly⁵. Oxidací, to znamená odtržením jednoho elektronu z nejvyššího zaplněného orbitalu, vznikne stálý paramagnetický a modrozeleně zbarvený kation ferricenium ($[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}]^+$), ve kterém se železo nachází v oxidačním stupni 3+. Redoxní potenciál této oxidace je velmi dobře definován a má hodnotu 0.56 V (SCE, THF). Připojením vhodných substituentů na ferrocen je možné tento potenciál definovaně měnit. Celý tento redoxní proces je reverzibilní a ferricenium lze zpět zredukovat na ferrocen^{7,8}.

Ze strukturního hlediska lze uvést dva mezní případy konformace cyklopentadienylových kruhů, a to konformaci zákrytovou a střídavou (**obrázek 2**). Energetická bariéra přechodu mezi těmito krajními uspořádáními je srovnatelná s energií tepelného pohybu a proto dochází za běžné teploty v roztoku k volné rotaci obou cyklopentadienylových kruhů. Z toho důvodu není možné tyto krajní izomery separovat. Výjimkou jsou deriváty ferrocenu, u kterých je nějakým způsobem, nejčastěji stérickou

zábranou, znemožněna rotace kruhů. Mezi takové deriváty mohou patřit například molekuly, kde jsou oba dva kruhy navzájem spojeny můstkem (tzv. ferrocenofany), nebo deriváty s velmi objemnými substituenty⁹.



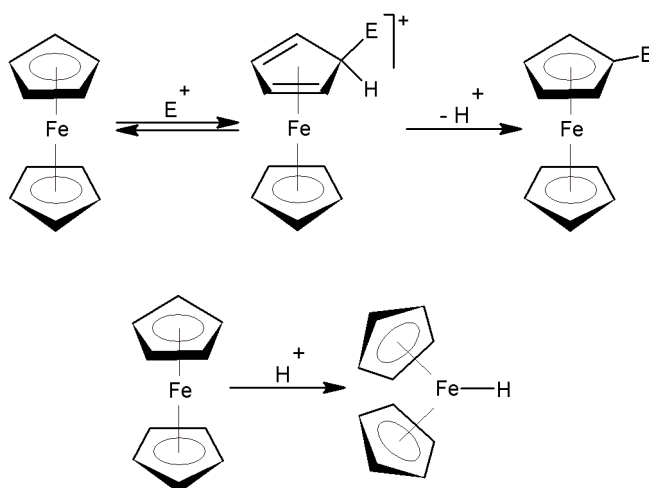
Obrázek 2. Dva krajní konformační izomery ferrocenu (vlevo střídavý, vpravo zákrytový)

Ferrocen krystaluje ve třech různých krystalových soustavách v závislosti na teplotě. Za laboratorní teploty ferrocen krystaluje v monoklinické soustavě. Při přechodu k vyšším teplotám lze objevit i soustavu triklinickou nebo rhomboedrickou^{7,9}.

Ferrocen je oranžová pevná na vzduchu stálá látka termicky odolná do 400°C. Při teplotě okolo 100°C dochází k sublimaci a při teplotě 173°C k tání. Ferrocen je nerozpustný ve vodě, ale rozpustný v běžných organických rozpouštědlech. Odolává působení koncentrovaných neoxidujících kyselin i alkalických roztoků. Působením velmi silných kyselin dochází k protonaci molekuly za vzniku kationtu ($[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{FeH}]^+$), kde se vodík váže na atom železa a tím dochází k deformaci celého ferrocenového skeletu podél osy molekuly (**obrázek 3**). Působením oxidačních činidel je možné ferrocen oxidovat na modrozelené ferricenium. Úplnou oxidací, např. spalováním ferrocenu na vzduchu, vzniká oxid železitý.

Reaktivita ferrocenu je velmi podobná reaktivitě benzenu a aromátů, za co může aromatický charakter molekuly. To znamená, že na ferrocenu lze provést prakticky totožné reakce, které jsou obvyklé pro aromatické uhlovodíky. Jediným omezením je možnost oxidace ferrocenu na ferricenium, která znemožňuje použití oxidujících činidel. Ferrocen je elektronově bohatý a patří mezi silně elektrondonorní substituenty. Z toho důvodu mohou být cyklopentadienylové kruhy napadány nejrůznějšími neoxidujícími elektrofilními činidly.

Proto lze na ferrocenu provádět běžné elektrofilní substituce (**obrázek 3**), jako například Friedelovy-Craftsovy alkylace a acylace nebo Mannichovu reakci. Kvůli snadné oxidovatelnosti ferrocenu nelze provádět například nitraci nebo sulfonaci, protože vzniklé ferricenium již elektrofilním substitucím nepodléhá. Dále lze ferrocen podrobit metalaci pomocí různých organokovových činidel. Příkladem může být merkurace nebo lithiace ferrocenu. Dochází tak v závislosti na stechiometrii ke vzniku směsi monosubstituovaných a disubstituovaných derivátů, které lze dále použít k další derivatizaci ferrocenu^{7,9}.



Obrázek 3. Elektrofilní substituce (nahore) a protonace ferrocenu (dole).

Deriváty lze na ferrocen zavádět různými způsoby. Lze derivatizovat jen jeden z cyklopentadienylových kruhů, nebo lze připojit skupinu na oba dva kruhy za vzniku disubstituovaných derivátů. Připojením dvou různých substituentů na stejný cyklopentadienylový kruh lze získat planárně chirální molekulu. Chirální molekulu lze samozřejmě připravit i tak, že se na ferrocen připojí již opticky aktivní substituent.

1.3 Využití ferrocenových derivátů^{10, 11}

Deriváty ferrocenu mají obecně mnohem větší význam než ferrocen samotný. Hlavní výhodou těchto derivátů je hlavně výrazná stabilita a nízká toxicita ferrocenové jednotky¹². Tato skutečnost umožňuje použití ferrocenových derivátů v nejrůznějších aplikacích, jako je například materiálový výzkum, nebo různé medicínské a biologické aplikace¹³. Vysokou stabilitu ferrocenu lze například využít k syntéze polymerů. Přítomnost ferrocenové jednotky zvyšuje termickou stabilitu polymeru a navíc mu propůjčuje vlastnosti, které by běžný polymer neměl. Příkladem může být například specifická elektrická vodivost nebo termická a mechanická odolnost¹⁴.

Pro medicínský a biologický výzkum je nejběžnější spojování ferrocenu s nejrůznějšími přírodními látkami. Toho se dá například docílit tvorbou peptidových vazeb. Ferrocenkarboxylové kyseliny a jejich deriváty tak mohou reagovat s aminovými skupinami rozličných přírodních látek, jako jsou například aminokyseliny a proteiny^{15, 16}. Značit lze i molekuly nukleových kyselin¹³. Ferrocenová jednotka může mít v přírodní látce rozličné úlohy. Jedním z nejčastějších použití je využívání ferrocenové jednotky jako elektrochemické sondy a biosenzoru, které lze využít v analytické chemii¹⁷. Tyto sondy jsou založeny například na komplementaritě s danou částí řetězce nukleových kyselin nebo na interakci antigenu a protilátky. Díky dobře definovanému elektrochemickému potenciálu ferrocenu lze pak takto značené, původně elektrochemicky neutrální látky studovat elektrochemickými analytickými metodami^{18, 19, 20}. Další výhodou je i to, že elektrochemický potenciál ferrocenu lze měnit v závislosti na připojených substituentech^{17, 13}. Tato vlastnost zajišťuje jistou selektivitu analytických měření, protože rozdílné deriváty mají různý redoxní potenciál. Tuto vlastnost lze využít například i ke studiu mechanismů reakcí. Příkladem je výzkum enzymatických reakcí, kde je potenciál ferrocenové jednotky navázané na enzymu závislý na uspořádání aktivního centra²¹. Kromě enzymatických reakcí lze studovat i další jevy podobné reakcím probíhajícím v přírodě. Příkladem může být pronikání iontů přes synteticky připravené iontové kanály. V tomto případě ferrocen slouží nejen jako strukturní spojka, která drží celý kanál v požadovaném prostorovém uspořádání, ale bylo navíc zjištěno, že oxidací ferrocenu lze zamezit prostupu iontů, a tudíž částečně ovlivňovat prostupnost kanálu²². Nízkou polaritu

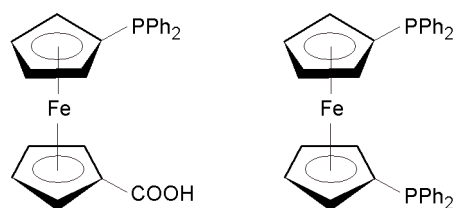
ferrocenu lze rovněž využít k modifikaci různých přírodních látek. Navázáním nepolárního ferrocenu na molekulu dojde ke snížení polaritě polárnější molekuly. Těto vlastnosti lze například využít ke zlepšení prostupnosti modifikované molekuly přes nepolární membrány a rozhraní, která jsou přítomná v organizmech. V souvislosti s tím se zkoumá prostupnost ferrocenem modifikovaných léčiv například přes hematoencefalickou membránu, která tvoří rozhraní mezi mozkem a krví²³. Ferrocenem modifikovaná léčiva lze využít i k léčbě malárie, rakoviny i dalších onemocnění, jako je například AIDS nebo různé záněty plic. I přes to, že je mechanismus působení ferrocenu v těchto léčivech ještě nejasný, dosahují některé ferrocenem modifikované látky lepší účinnosti než látky nemodifikované. K modifikaci již známých léčiv se přistupuje hlavně proto, že původci nemocí často získávají po určité době rezistenci na daný lék^{24, 25, 26}.

Mimořádný význam získaly deriváty ferrocenu jako ligandy v organické katalýze. Jejich koordinační sloučeniny zde vystupují jako účinné katalyzátory nejrůznějších průmyslově významných reakcí, jako jsou například allylové alkylace nebo spojovací reakce.^{10, 11, 27, 28} Mezi nejvýznamnější ferrocenové ligandy patří látky obsahující měkkou fosfinovou skupinu. Výhodou fosfinů je možnost měnit koordinační vlastnosti fosforu v závislosti na připojených substituentech. Elektronodorní substituenty zvyšují elektronovou hustotu na atomu fosforu a podporují tak σ donorové vlastnosti. Akceptory elektronů naopak snižují elektronovou hustotu na atomu fosforu a zároveň způsobují kontrakci a snížení energie 3d orbitalů. Z tohoto důvodu elektronakceptorní substituenty podporují zpětnou π donaci.²⁹ Přítomnost ferrocenového skeletu v katalyzátoru může mít též vliv na průběh katalytického děje. Ferrocen lze považovat za elektronodorní ligand podporující σ donaci. Dále díky své stérické objemnosti zvyšuje pravděpodobnost tvorby koordinačně nenasycených komplexů, které vystupují v katalytických cyklech spojovacích reakcí.^{27, 30, 31} Další výhodou může být i rigidita ferrocenové jednotky umožňující syntézu ligandů s definovanou geometrií.³²

Mezi nejstarší a nejnámější průmyslově využívaný ferrocenfosfinový ligand patří 1,1'-bis(difenylfosfino)ferrocen (dppf) (obrázek 4),³³ který byl připraven v šedesátých letech lithiací a následnou fosfnylací ferrocenu. Palladnatý komplex dppf byl později použit ke katalýze reakce Grignardových činidel s organohalogenidy a dále i ke katalýze dalších

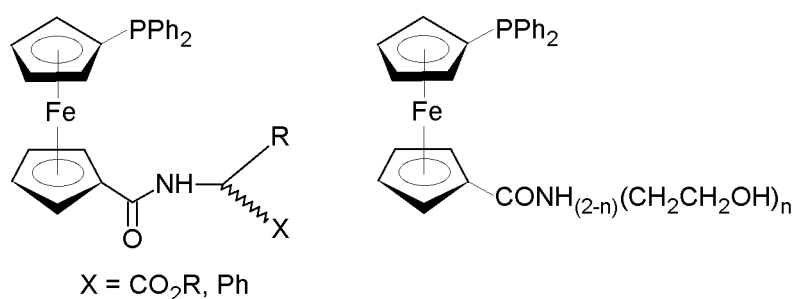
spojovacích reakcí. Další velkou výhodou ferrocenových derivátů je možnost přípravy planárně chirálních ligandů. Použití těchto ligandů v katalýze může významně ovlivnit enantiosektivitu katalyzované reakce³⁴.

Z hlediska teorie tvrdých a měkkých kyselin a zásad (HSAB)³⁵ se fosfinové ligandy řadí mezi měkké donorové atomy. Snadno polarizovatelný a difuzní volný elektronový pár atomu fosforu se tak dobře koordinuje do orbitalů měkkých kovů jako je například palladium nebo platina. Právě tyto kovy jsou z důvodu jejich elektronové bohatosti a tudíž větší ochotě k oxidativní adici nejčastěji využívané pro katalýzu spojovacích reakcí. Ferrocenové deriváty s tvrdšími ligandy jako je kyslík nebo dusík lze též využít v organické katalýze. Pokud zavedeme do molekuly ligandu s měkkým donorovým atomem (např. P) ještě další tvrdší donorový atom (např. O), získáme tak tzv. hybridní ligand, která má zajímavé katalytické vlastnosti.³⁶ V případě koordinace takového ligandu na měkký kov je pak vazba tvrdšího donorového atomu a centrálního kovu slabší než vazba měkkého donorového atomu. Tato slabší vazba se pak snáze štěpí a na uvolněné vazebné místo na kovu se pak váže substrát katalyzované reakce. Po reakci a odstoupení produktu se vazba mezi tvrdým donorovým atomem a kovem opět obnoví. Příkladem takových hemilabilních ligandů může kyselina 1'-(difenylfosfino)ferrocen-1-karboxylová (Hdppf, **obrázek 4**) a nebo některé její deriváty, kterými se v této práci zabývám.



Obrázek 4. Kyselina 1'-(difenylfosfino)ferrocen-1-karboxylová karboxylová (Hdppf, vlevo) a 1,1'-bis(difenylfosfino)ferrocen (dppf, vpravo).

Hlavním předmětem práce v naší laboratoři je syntéza a studium ferrocenových ligandů, které jsou potenciálně využitelné v organické katalýze. Mezi nejčastěji používané prekurzory patří 1'-(difenylfosfino)ferrocen-1-karboxylová kyselina (Hdpf)³⁷, která sama o sobě představuje hybridní bidentátní ligand využitelný v katalýze. Od její první syntézy v roce 1996 byly intenzivně studovány její koordinační^{38, 39, 40} a katalytické⁴¹ vlastnosti a dále byla připravena také velká řada derivátů Hdpf, z nichž významnou roli zaujímají amidy. Tvorbou amidů lze do molekuly Hdpf zavádět nové skupiny, které mohou propůjčit látce nové užitečné vlastnosti. Tyto skupiny tak mohou obsahovat například další donorové atomy, jako například dusík nebo fosfor^{42, 43, 44}. Derivatizaci lze dále například využít například k syntéze chirálních molekul a novou látku pak použít na katalýzu enantioselektivní reakce (**obrázek 5**)^{45, 46}. Pokud je na jeden cyklopentadienylový kruh připojeny dva různé substituenty, vykazuje molekula planární chiralitu. Amidací karboxylové funkce pomocí vhodného chirálního aminu lze do molekuly vnést další centrum chiralidy a studovat katalytické vlastnosti takových molekul⁴⁷. Spojením Hdpf aminem obsahujícím polární skupinu, jako je například hydroxyl nebo sulfonyl lze získat látky rozpustné v polárních rozpouštědlech jako je voda (**obrázek 5**). Takovéto polární ligandy lze využít pro katalýzu ve vodném prostředí nebo pro bifázovou katalýzu.⁴⁸ Dále lze ferrocenovou jednotku imobilizovat pomocí amidových vazeb na površích a vytvářet tak heterogenní katalyzátory⁴⁹, nebo je možné fosfinoferrocenovou jednotku připojit na dendritické amidoaminy a získat tak katalyticky aktivní molekulu s více katalytickými centry⁵⁰.



Obrázek 5. Příklady chirálních (vlevo) a polárních (vpravo) fosfinoferrocenových amidů.

1.4 Spojovací reakce

Pro syntézu složitějších organických látek z jednodušších jsou důležité reakce, při kterých vznikají nové vazby mezi atomy uhlíku. Klasické metody organické syntézy nám poskytují několik možností, jak nové vazby mezi atomy uhlíku tvořit. Příkladem mohou být např. Friedelovy-Craftsovy alkylace a acylace, Wittigova reakce nebo nejrůznější kondenzace karbonylových sloučenin.⁵¹ Takovéto konvenční reakce mohou být využity i k syntéze poměrně složitých látek, jak dokázal tým vedený již dříve zmíněným Robertem B. Woodwardem z Harvardovy univerzity a Albertem Eschenmoserem ze Švýcarského federálního institutu pro technologii, kterým se podařilo v mnohakové syntéze připravit vitamín B12.⁵² Na první pohled je ale jasné, že pro průmyslovou produkci složitých nebo dokonce přírodních látek nemají takovéto složité syntetické postupy podstatný význam. Navíc, klasické reakce organické syntézy obsahují jistá omezení, která vedou až k nemožnosti některé cílové látky připravit. Východiskem z této situace jsou mimo jiné takzvané spojovací reakce, které umožňují v závislosti na zvolených podmínkách spojovat rozsáhlou paletu nejrůznějších uhlovodíkových zbytků.

Spojovací reakce jsou založené na reakcích organokovových sloučenin s nejrůznějšími uhlovodíkovými deriváty, např. organickými halogenidy. Jedna z prvních a zároveň i jedna z nejznámějších spojovacích reakcí byla provedena již v 19. století francouzským chemikem F. A. V. Grignardem, který popsal přípravu a následné použití organohořečnatých činidel.⁵³ Za tento objev mu byla v roce 1912 udělena Nobelova cena za chemii. V sedmdesátých letech minulého století bylo zjištěno, že i další organoprvkové sloučeniny lze využít pro syntézu nových vazeb mezi atomy uhlíku. Společně s tím bylo zjištěno, že lze průběh reakcí těchto sloučenin ovlivnit použitím katalyzátorů. Tyto katalyzátory jsou založeny na komplexních sloučeninách různých přechodných kovů, jako je například železo, palladium, nikl nebo ruthenium. Od té doby bylo publikováno velké množství prací souvisejících s organokovovou katalýzou, která je v současné době využívána nejen v laboratorním, ale i průmyslovém měřítku.⁵⁴⁻⁵⁹

1.5 Suzukiho-Miyaurova reakce

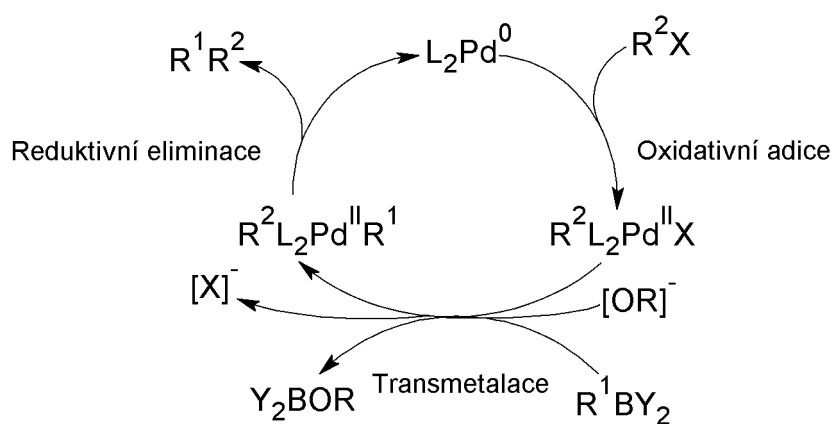
Mezi jednu z nejvýznamnějších spojovacích reakcí patří Suzukiho-Miyaurova reakce, při které dochází k reakci organických halogenidů s organoboritými sloučeninami (nejčastěji organoboronovými kyselinami) v přítomnosti bází. Jako katalyzátory se zde používají komplexy palladia nejčastěji s fosfinovými ligandy. Katalyzátor má nejčastěji podobu koordinačně nenasyceného komplexu nulmocného paladia s dvěma ligandy. Výhodou této reakce je hlavně to, že probíhá za poměrně mírných podmínek a že reagující složky obvykle nejsou příliš citlivé na přítomnost vody a kyslíku v reakční směsi. To z ní dělá dobře použitelnou reakci nejen v laboratorním ale i v průmyslovém měřítku.^{27, 60, 61}

Mechanismus Suzukiho-Miyaurovy (**obrázek 6**) reakce je podobně jako v případě ostatních spojovacích reakcí založen na třech krocích. Prvním a společným krokem všech spojovacích reakcí je oxidativní adice, při které dochází k oxidaci centrálního kovu o dvě jednotky a k připojení organického elektrofilu, nejčastěji organohalogenidu, na koordinačně nenasycenou molekulu komplexního katalyzátoru. Tento krok je považován za nejpomalejší a proto rychlost určující pro celou reakci. Důvodem je energeticky náročná disociace organohalogenidu, která probíhá poměrně neochotně. Z toho plyne, že jodidy jako halogenidy s nejslabší vazbou uhlíku a halogenu budou tyto reakce podstupovat mnohem ochotněji než například chloridy. Reakce dále podpořena tím, že tvorba vazby mezi měkkým jódem a měkkým palladiem bude pevnější. Velký význam zde hraje i charakter organického zbytku halogenidu. Velmi ochotně tyto reakce probíhají s nenasycenými uhlovodíkovými zbytky jako jsou aryly a allyly, protože tyto zbytky tvoří s centrálním kovem dostatečně stabilní komplexy. Nasycené uhlovodíky s β -vodíky nejsou pro tyto reakce většinou vhodné, protože jejich komplexy často podléhají β -eliminaci.^{27, 60, 62}

Dalším krokem je transmetalace, kde dochází k přenosu dalšího uhlovodíkového zbytku z nějaké organoprvkové sloučeniny na komplexní katalyzátor a zároveň zde dochází k odštěpení halogenidu z komplexu. Tento krok je charakteristický pro každou spojovací reakci a často se ho účastní ještě další látky jako například báze. V případě Suzukiho-Miyaurovy reakce je druhý uhlovodíkový zbytek do reakce přinesen většinou organoboronovou

kyselinou. Za účasti báze zde dochází k přenosu uhlovodíkového zbytku na komplex palladia a k odštěpení halogenidu. Mechanismus tohoto kroku závisí i na charakteru použité báze. Z celého mechanismu spojovacích reakcí zůstává tento krok nejméně objasněn.^{27, 60, 62}

Posledním krokem celé reakce je redukční eliminace, při které dochází k redukci centrálního kovu na původní oxidační stav a k odštěpení spojených uhlovodíkových zbytků jako výsledného produktu. Tím dochází k regeneraci katalyzátoru, který je dále připraven podstoupit další oxidativní adici.^{27, 60, 62}



Obrázek 6. Mechanismus Suzukiho-Miyauovy reakce.

Průběh celé reakce nezávisí pouze na charakteru hlavních reagujících složek jako je organický halogenid nebo boronová kyselina. Velkou roli zde hraje i palladiový komplex, jehož vlastnosti lze ladit vhodným výběrem ligandů. Pro katalýzu na palladiu se osvědčily měkké fosfinové ligandy jako je například trifenylfosfin. Ačkoliv je trifenylfosfin nejčastěji používaným ligandem při katalýze, existují fosfíny, které jsou při reakci mnohem účinnější. Tyto ligandy jsou užitečné hlavně v případě méně reaktivních výchozích látek.⁶³ Hlavním důvodem této skutečnosti je možnost ovlivnění elektronových vlastností donorového atomu fosforu pomocí navázaných substituentů. Použitím elektondonorních ligandů lze zvýšit elektronovou hustotu na palladiu a usnadnit tak disociaci komplexu.²⁷ Velkou roli zde hrají i sterické vlastnosti ligandů. Stericky objemné ligandy usnadňují tvorbu koordinačně nenasycených částic a podporují tak reakci.³¹ Dále mohou mít ligandy ještě další pozitivní

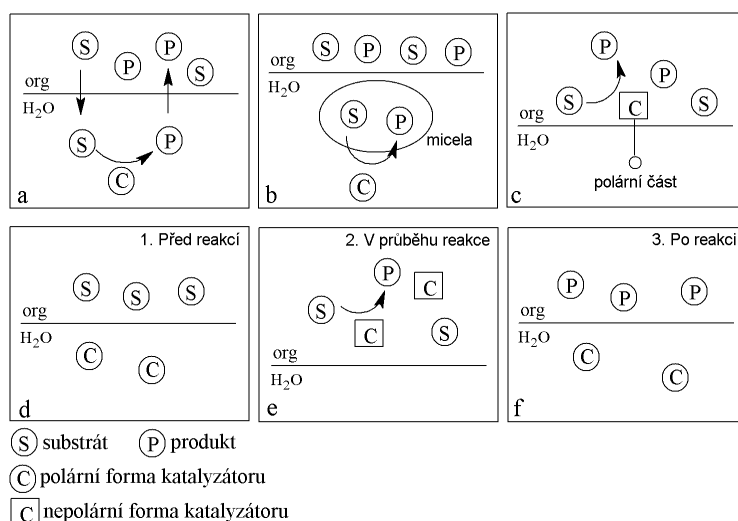
efekty na reakci. Na příklad použití 1,1'-bis(difenylfosfino)ferrocenu (dppf) jako ligandu potlačuje β -eliminaci a lze ho proto využít pro katalýzu reakcí alkylhalogenidů.⁶⁴

1.6 Katalýza spojovacích reakcí ve vodném prostředí^{65, 66, 67}

Reakce organických látek se nejčastěji provádí v organických rozpouštědlech. Důvodem je snadná rozpustnost reagujících látek a dále i široký výběr různých rozpouštědel s různými vlastnostmi. Výhodou je zde kupříkladu těkavost, která dovoluje snadné odpaření rozpouštědel z výsledné reakční směsi. Organická rozpouštědla jsou však mnohdy toxická a hořlavá. Navíc se mohou hromadit v přírodě, protože často neexistují přirozené procesy pro jejich odbourání. Z tohoto důvodu existuje snaha provádět organické reakce ve vodě, která tyto nevýhody organických rozpouštědel odstraňuje. Navíc je jako jedna z nejhojnějších látek na zemi relativně dostupná a levná. Bohužel organické reakce prováděné ve vodě mají vážná omezení. Ta jsou dána hlavně nízkou rozpustností organických látek ve vodném prostředí a dále i skutečností, že velké množství organických látek s vodou reaguje. Naštěstí, palladiem katalyzované spojovací reakce nejsou na přítomnost vody příliš citlivé a lze je proto provádět ve vodném prostředí. Sama voda může navíc nejrůznějšími způsoby kladně ovlivnit průběh katalytické reakce. Například tzv. hydrofobní efekt způsobuje, že se nepolární látky snaží minimalizovat svůj styčný povrch s vodou a tím se dostávají substráty a produkty do těsnějšího kontaktu a reakce je tím podpořena.⁶⁸

Velkou výhodou vody jako rozpouštědla pro spojovací reakce je její nemísitelnost s širokou řadou organických rozpouštědel. Tato skutečnost totiž dovoluje provádět tzv. bifázové katalytické reakce^{66, 69}, při kterých jsou reagující látky rozpuštěny v organickém rozpouštědle a katalyzátor je rozpuštěn ve vodě. Nejpodstatnější výhodou bifázových reakcí je snadná oddělitelnost produktu a substrátu od katalyzátoru např. extrakcí. Oddělený katalyzátor lze pak znovu použít v další reakci, což výrazně sníží jeho množství a tudíž i náklady potřebné pro přípravu určitého množství produktu. Tyto výhody dělají z bifázové katalýzy přitažlivou alternativu pro průmyslovou výrobu.^{70, 71}

Při bifázové katalýze jsou obě fáze v průběhu reakce v kontaktu a ke katalýze dochází nejčastěji tak, že substráty přechází v malém množství do vodné fáze, kde reagují v přítomnosti katalyzátoru na produkty (**obrázek 7a**). To je možné pouze u substrátů, které jsou alespoň trochu rozpustné ve vodě. Jak jejich rozpustnost ve vodě klesá, snižuje se tak i jejich koncentrace ve vodné fázi a tím se snižuje i výtěžek reakce. Další možností, jak udržet nepolární substrát ve vodné fázi, je tvorba ve vodě rozpustných micel přidáním nějakého surfaktantu do reakční směsi (**obrázek 7b**). Dále lze vytvářet katalyzátory s polární a nepolární částí molekuly. Takovéto katalyzátory jsou situovány na rozhraní organické a vodné fáze, přičemž katalyticky aktivní část molekuly (kovové centrum) je v organické fázi a katalyzuje reakci, zatím co polární část molekuly je ve vodné fázi a umožní tak následné oddělení katalyzátoru od produktů (**obrázek 7c**). Další možností, kterou lze využít při bifázové katalýze, je příprava katalyzátorů, které v závislosti na změně vnějších podmínek (teplota, pH atd.) přechází mezi hydrofilní a hydrofobní formou. Před reakcí se katalyzátor nachází ve své polární formě a je rozpuštěn ve vodné fázi (**obrázek 7d**). Při reakci jsou podmínky nastaveny tak, že se katalyzátor nachází ve své nepolární formě a přechází tak do organické fáze, kde umožňuje reakci substrátu (**obrázek 7e**). Po ukončení reakce se změnou podmínek katalyzátor převede zpět do vodné fáze a je oddělen od reakční směsi (**obrázek 7f**).^{65, 69}

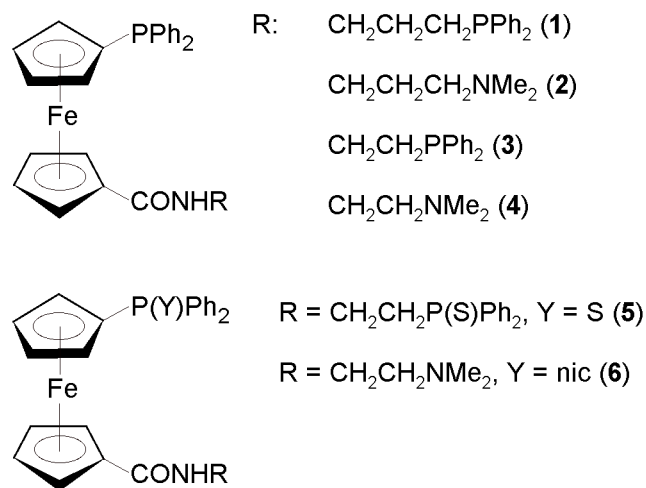


Obrázek 7. Možnosti bifázové katalýzy.

Pro katalýzu ve vodě a bifázovou katalýzu je třeba vytvářet katalyzátory, které jsou rozpustné v polárním prostředí. Toho lze docílit tak, že se na centrální kov katalyzátoru připojí polární ligandy^{66, 72}. Tyto ligandy obsahují většinou nějakou polární skupinu. Nejčastěji se jedná o organické iontové soli, které obsahují například sulfonátové⁷³ nebo amoniové skupiny⁷⁴. Ke katalýze ve vodě lze také využít látky neiontové povahy s větším množstvím heteroatomů a polárních skupin, jako jsou například látky cukerné povahy⁷⁵.

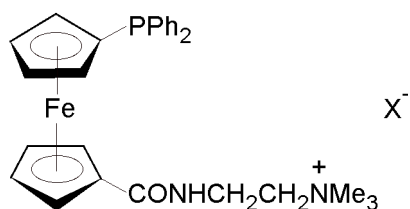
1.7 Cíle diplomové práce

Již ve své bakalářské práci jsem popsala syntézu fosfinoferrocenových amidů **1** a **2** odvozených od 1'-(difenylfosfino)ferrocen-1-karboxylové. Cílem diplomové práce je doplnit tuto sadu dalšími amidy **3** a **4**, lišících se od původních délkou uhlovodíkového řetězce v molekule. Dalším cílem je příprava fosfinsulfidů **5** a **6** odvozených od nově připravených amidů (**obrázek 8**). Dále budou ze všech výše zmíněných amidů připraveny komplexy a budou studovány jejich koordinační vlastnosti.



Obrázek 8. Amidy odvozené od Hdpcf (**1 - 4**) a z nich připravené fosfinsulfidy (**5, 6**).

Dalším cílem byla příprava polárního amidu **8** odvozeného od amidu **4** (obrázek 9) a testování tohoto i dalších nově připravených amidů v katalýze Suzukiho-Myiaurovy reakce v organickém, vodném a bifázovém prostředí. Dále bude studována možnost recyklace katalyzátoru s polárním amidem **8** z reakční směsi.



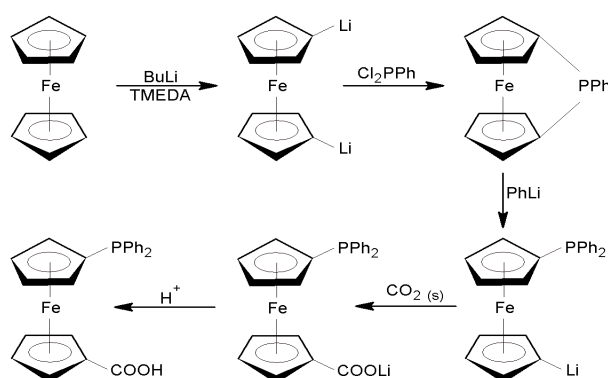
Obrázek 9. Polární amid **8** odvozený od amidu **4**.

2. Výsledky a diskuze

2.1 Příprava 1'-(difenylfosfino)-1-ferrocenkarboxylové kyseliny

Výchozí 1'-(difenylfosfino)-1-ferrocenkarboxylová kyselina (Hdpf) byla připravena podle postupu uvedeného v literatuře³⁷ (**obrázek 10**). Prvním krokem je příprava 1-fenyl-1-fosfa[1]ferrocenofanu⁷⁵. Ten se připravuje reakcí ferrocenu s butyllithiem v hexanu v přítomnosti N,N,N',N'-tetramethylethylendiaminu (TMEDA), který stabilizuje vznikající organolitnou sloučeninu. Dilithioferrocen je krajně nestabilní sloučenina, která na vzduchu podléhá okamžitému rozkladu. Z tohoto důvodu se tato sloučenina neizoluje. Dále se postupuje tak, že se od pevné fáze dilithioferrocenu odsaje pomocí kanyly rozpouštědlo a tato fáze se pak ihned suspenduje v suchém etheru. K dilithioferrocenu se dále přidá dichloro fenylfosfin a tím vznikne požadovaný 1-fenyl-1-fosfa[1]ferrocenofan.

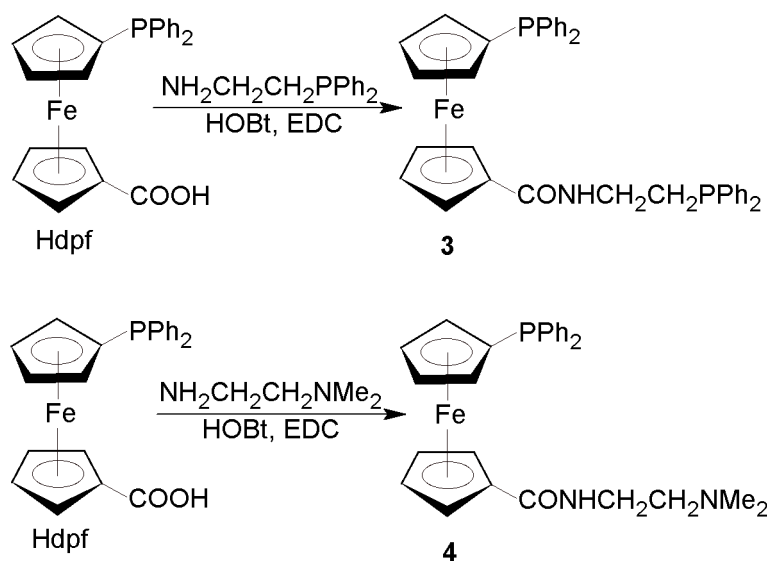
Dalším krokem v přípravě Hdpf byla reakce ferrocenofanu s fenyllithiem, při které dochází k otevření ferrocenofanového cyklu, k lithiaci jednoho cyklopentadienylového kruhu ferrocenu a k připojení fenylové skupiny na fosfor⁷⁶. Tím vznikne 1'-(difenylfosfino)-1-lithioferrocen, který je dále karboxylován pevným oxidem uhličitým za vzniku lithné soli Hdpf. Okyselením této soli kyselinou trihydrogenfosforečnou pak vzniká požadovaná kyselina. Hdpf se čistí krystalizací z horké kyseliny octové.



Obrázek 10. Syntéza Hdpf.

2.2 Příprava amidů Hdpf.

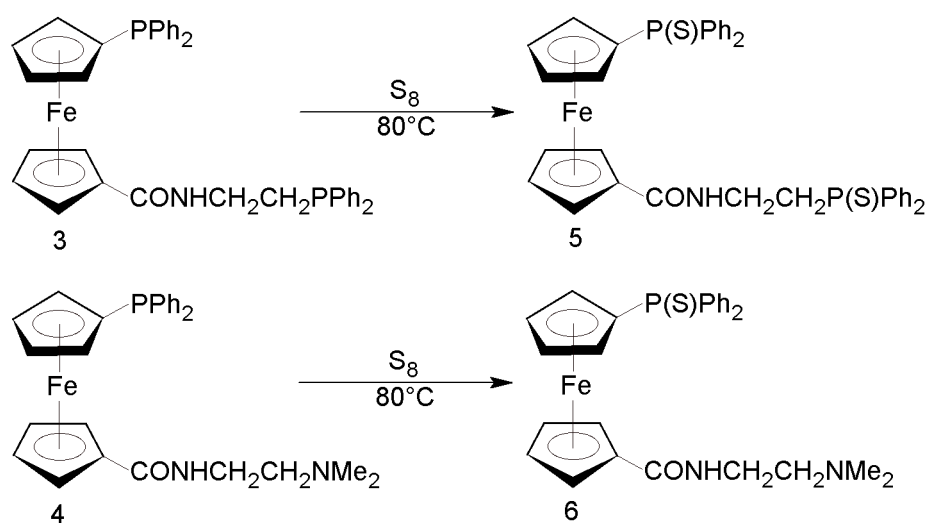
Amidy byly připraveny reakcí Hdpf a 2-(difenylfosfino)ethylaminu popř. 2-(*N,N*-dimethylamino)ethylaminu (**obrázek 11**). Při samotné syntéze bylo postupováno tak, že výchozí kyselina (Hdpf) byla nejprve suspendována společně 1-hydroxybenzotriazolem (HOBt) v suchém dichlormethanu. K této suspenzi byl za chlazení ledovou lázní přidán 1-ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)-karbodiimid (EDC), čímž došlo k rozpuštění suspenze a ke vzniku aktivního hydroxybenzotriazolového esteru, který s aminem reaguje snáze než původní kyselina. Nakonec bylo přidáno příslušné množství aminu, které zreagovalo s hydroxybenzotriazolovým esterem na výsledný amid. Oba amidy byly čištěny extrakcí 10 % kyselinou citronovou a následnou chromatografií. Amid **3** byl chromatografován na sloupci silikagelu směsí dichlormethanu a methanolu v poměru 20:1 v/v. Amid **4** byl chromatografován na oxidu hlinitém stejnou směsí jako v případě látky **3**.



Obrázek 11. Příprava amidů **3** a **4**.

2.3 Příprava fosfinsulfidů **5** a **6**.

Z amidů **3** a **4** byly připraveny fosfinsulfidy **5** a **6** jednoduchou reakcí s elementární sírou v toluenu při teplotě 80°C (**obrázek 12**). Připravené fosfinsulfidy byly krystalovány pomalým chladnutím z horké směsi hexanu a ethylacetátu (3:1). V případě fosfinsulfidu **5** byla získána sraženina, zatímco v případě fosfinsulfidu **6** byly získány oranžové krystaly. Pro přípravu dalších látek nebyl fosfinsulfid **6** čištěn krystalizací. Místo toho byl jen chromatografován na silikagelu směsí dichlormethanu a methanolu v poměru 10:1 (v/v).

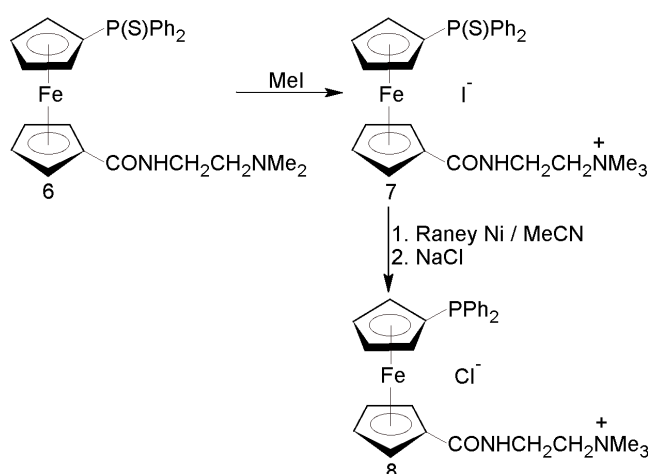


Obrázek 12. Příprava fosfinsulfidů **5** a **6**.

2.4 Příprava polárního amidu **8**

Kvartérní amoniové soli se obvykle připravují alkyací příslušného aminu⁷⁷. Kvarterní amoniovou sůl **8**, která je odvozená od amidu **4**, však není možné připravit přímou kvarternizací příslušného amidu, protože k reakci dochází i na fosfinové skupině. Z toho důvodu je nutné fosfinovou skupinu chránit. Toho lze docílit převedením fosfinu na fosfinsulfid. Proto byl k přípravě látky **8** použit fosfinsulfid **6**, který byl reagován s nadbytkem (3.3 ekv.) methylačního činidla jodmethanu⁷⁸. Tím vznikla kvartérní amoniová sůl

7, která byla izolována vysrážením pomocí etheru. Dalším krokem bylo odchránění fosfinové skupiny. K tomu se používá reakce fosfinsulfidu s tris-(dimethylamino)fosfinem za varu v nepolárních rozpouštědlech, jako je například toluen nebo dioxan⁷⁹. Kvarterní amoniová sůl 7 však není v těchto rozpouštědlech rozpustná a proto tato reakce neproběhla. Z toho důvodu musel být použit jiný způsob desulfurace, konkrétně reakce fosfinsulfidu s nadbytkem Raneyova niklu⁸⁰. Tato reakce probíhá i za laboratorní teploty, a proto je zde možné použít polárnější rozpouštědla s nižším bodem varu. Nejprve byl jako rozpouštědlo zvolen methanol, ve kterém se látka 7 rozpouští velmi dobře. Bohužel kvůli redukčním účinkům methanolu dochází při reakci k rozkladu desulfurované látky. Proto byla reakce zopakována v acetonitrilu, který má redukční účinky menší. V tomto případě již reakce probíhala bez rozkladu amoniové sole 7 na žádaný výsledný produkt 8.⁸¹ Tento produkt 8 byl extrahován nasyceným roztokem chloridu sodného z důvodu výměny iontů I⁻ za Cl⁻ a čištěn krystalizací ze směsi ethanolu a etheru. Příprava látky 8 je znázorněna na **Obrázku 13**.

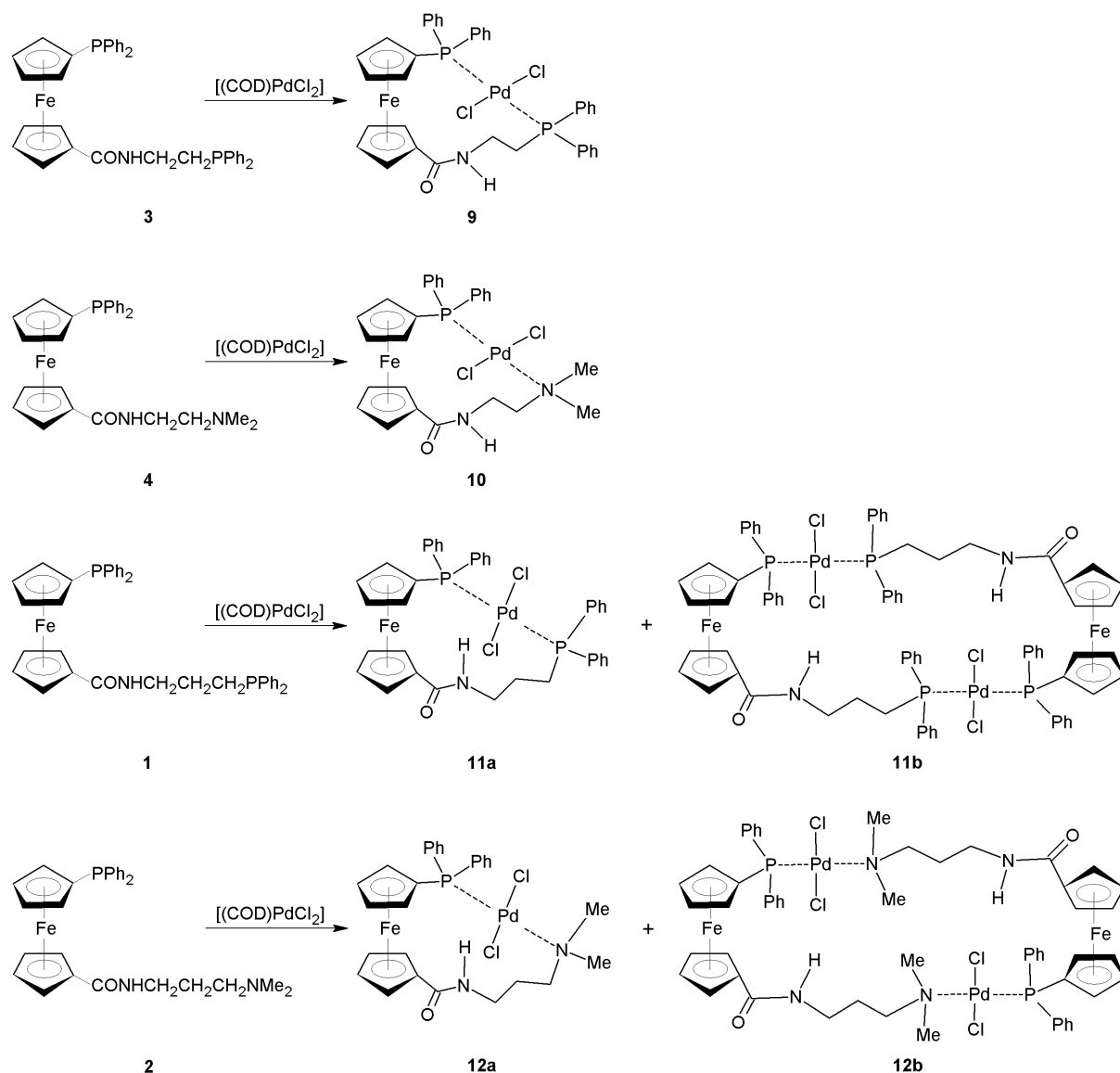


Obrázek 13. Syntéza amoniové soli 8.

2.5 Příprava komplexů

Komplexy byly připravovány reakcí amidů 1 – 4 s ekvivalentním množstvím $[(\text{COD})\text{PdCl}_2]$ (COD = cyklooktadien) v dichlormethanu a čištěny krystalizací (**obrázek 14**). Komplexy 9 a 11 byly krystalovány ze soustavy dichlormethanu a etheru, komplex 10 byl krystalován ze

směsi ethylacetátu a hexanu. Komplex **12** se nepodařilo izolovat v čisté podobě a byl proto studován pouze pomocí NMR spektroskopie v roztoku. Bylo zjištěno, že komplexy vykazují zajímavé chování v roztoku. Komplexy s amidy s kratším uhlíkovým řetězcem **9** a **10** se v roztoku vyskytují pouze v monomerní podobě, zatímco komplexy s delším uhlíkovým řetězcem **11** a **12** se v roztoku vyskytují ve dvou různých formách a to v monomerní a dimerní podobě. Navíc bylo zjištěno, že komplex **11** z roztoku krystaluje pouze jako dimer.



Obrázek 14. Příprava komplexů **9-12**. Komplexy **9** a **10** jsou v roztoku přítomny pouze v monomerní formě. Komplexy **11** a **12** po smísení ligandů **1** a **2** s palladnatým prekurzorem tvoří směs monomeru (**11a**, **12a**) a dimeru (**11b**, **12b**).

2.6 ^1H NMR spektroskopie

V ^1H NMR spektrech ligandu **3** lze u nejnižších chemických posunů nalézt podle očekávání signály příslušící ethylenovému můstku (δ_{H} 2.35 a 3.44 ppm). Dále můžeme ve spektru pozorovat čtyři signály v oblasti mezi 4.0 - 4.5 ppm. Tyto signály patří vodíkům na cyklopentadienylových kruzích ferrocenu. Při cca 6.0 ppm je pozorovatelný rozšířený triplet příslušící vodíku amidové skupiny. Toto rozšíření souvisí s vyměnitelností amidového vodíku. U nejvyšších chemických posunů v oblasti mezi δ_{H} 7.3 - 7.5 ppm lze nalézt složitý multiplet, který svou integrální intenzitou odpovídá dvaceti vodíkům. Tento multiplet přísluší vodíkům fenylových skupin.

^1H NMR spektra ligandu **4** jsou do jisté míry podobná spektrům ligandu **3**. V oblasti nízkých chemických posunů (δ_{H} 2.25 ppm) můžeme pozorovat výrazný singlet, který svou intenzitou odpovídá šesti vodíkům. Tento singlet přísluší vodíkům na terminální dimethylaminové skupině. Dále pak můžeme pozorovat signály vodíků ethylenového můstku štěpené na triplet a kvartet. Triplet při δ_{H} 2.47 ppm patří vodíkům na uhlíku sousedícím s dimethylaminovou skupinou, kvartet při δ_{H} 3.41 ppm patří vodíkům, které se nacházejí blíže k amidové skupině. V oblasti δ_{H} 4.1 – 4.6 ppm lze pozorovat čtyři signály vodíků na cyklopentadienylových kruzích ferrocenu. Při δ_{H} 6.4 ppm se nachází rozšířený triplet kyselého vodíku na amidu, který je ve srovnání s **3** posunut k nižším polím. V oblasti mezi δ_{H} 7.3 a 7.4 ppm je multiplet, který svou intenzitou odpovídá deseti vodíkům na dvou fenylových kruzích.

Ve spektrech fosfinsulfidu **5** odvozeného od amidu **3** lze opět pozorovat dva signály s intenzitami odpovídajícími dvěma vodíkům, které patří ethylenovému můstku (δ_{H} cca. 2.9 a 3.7 ppm). Tyto signály jsou oproti výchozímu amidu **3** mírně posunuty k vyšším hodnotám chemických posunů. V oblasti δ_{H} 4.0 a 4.5 ppm lze pozorovat čtyři signály patřící vodíkům na cyklopentadienylových kruzích ferrocenu. V oblasti mezi δ_{H} 7.4 a 7.9 ppm lze nalézt multiplet patřící aromatickým vodíkům fenylů a vodíku NH, který svou intenzitou odpovídá 21 vodíkům. Tento multiplet se významně liší od odpovídajícího multipletu ve spektrech výchozího amidu **3**. Dochází zde ke štěpení na tři části, které je způsobeno navázáním síry na atom fosforu. Toto rozštěpení je spolu s posunem signálu v ^{31}P NMR spektrech (viz dále)

charakteristické pro fosfinsulfidy a potvrzuje, že sulfurace amidu **3** proběhla úspěšně.

Spektra fosfinsulfidu **6** se od výchozího amidu **4** příliš neliší. V oblasti mezi δ_{H} 2.3 a 2.6 ppm se nachází nejprve singlet příslušící šesti vodíkům methylů na dimethylaminové skupině. Dále se nachází dva signály patřící ethylenovému můstku, které jsou, podobně jako u fosfinsulfidu **5**, mírně posunuty k vyšším hodnotám chemického posunu. První z nich je triplet příslušící vodíkům v blízkosti dimethylaminové skupiny, druhý je dublet tripletů patřící vodíkům v blízkosti amidové skupiny. V oblasti mezi δ_{H} 4.0 – 4.9 ppm můžeme podle očekávání nalézt čtyři signály patřící vodíkům na cyklopentadienylových kruzích ferrocenu. U δ_{H} 7.25 ppm lze pozorovat rozšířený triplet patřící kyselému vodíku na amidovém dusíku. Tento signál je oproti amidu **4** výrazně posunut k nižším polím.

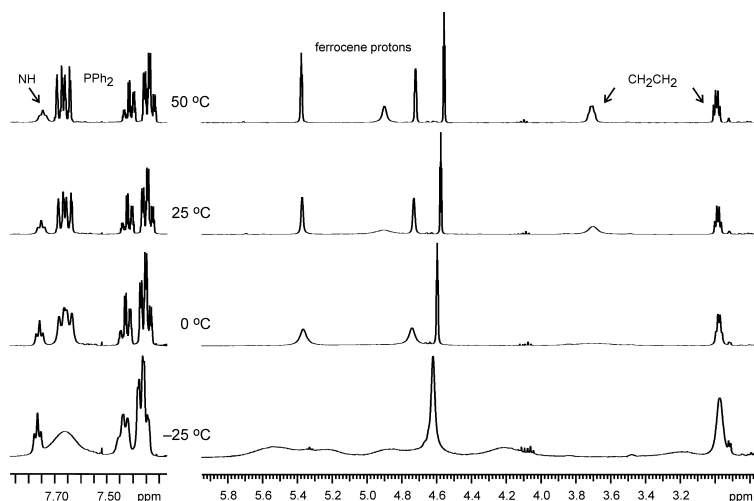
Spektra amonné soli **7** byla měřena, na rozdíl od ostatních látek, v deuterovaném acetonitrilu. To může komplikovat srovnání se spektry ostatních látek. Podobně jako v případě výchozího fosfinsulfidu **6** můžeme u amoniové soli pozorovat výrazný singlet (δ_{H} 3.14 ppm), který svou integrální intenzitou odpovídá devíti vodíkům. Z této intenzity můžeme usuzovat, že kvarternizace aminové skupiny byla úspěšná. Dále pozorujeme dva signály ethylenového můstku při δ_{H} 3.5 a 3.7 ppm, z nichž první je triplet a odpovídá vodíkům na uhlíku sousedícím s NMe_3^+ skupinou a druhý kvartet tripletů patřící vodíkům bližším amidové skupině. Mezi δ_{H} 4.1 a 4.8 ppm je možné pozorovat čtyři charakteristické signály vodíků na ferrocenovém skeletu. Mezi δ_{H} 7.4 a 7.8 ppm se nachází tři navzájem oddělené multiplety s celkovou integrální intenzitou odpovídající jedenácti vodíkům. Tyto multiplety přísluší aromatickým vodíkům fenylů a nejspíše překrývají signál, který náleží amidovému vodíku.

V ^1H NMR spektrech amonné soli **8** lze pozorovat výrazný singlet příslušící vodíkům tří methylových skupin připojených na kvartérní dusík s integrální intenzitou odpovídající devíti vodíkům při δ_{H} 3.42 ppm. Oproti amidu **7** je tento signál jen mírně posunut k vyšším chemickým posunům. Naopak ve srovnání s výchozím amidem **4** je tento signál patřící methylům výrazně posunut k vyšším ppm. V oblasti mezi δ_{H} 3.83-3.96 ppm se nachází signály s integrální intenzitou odpovídající čtyřem vodíkům ethylenového můstku. Na rozdíl od látky **7** se tyto signály navzájem překrývají. Podobně jako u signálu methylů jsou ve srovnání s

amidem **4** oba tyto signály posunuty k vyšším ppm. Tento posun může být způsoben přesunem elektronové hustoty na kladně nabitý atom dusíku a odstíněním atomů na ethylenové spojce. V oblasti mezi δ_{H} 4.0 a 5.0 ppm se nachází čtyři triplety patřící vodíkům na ferrocenu. První tři z těchto tripletů jsou mírně posunuty k nižším ppm a jeden z nich (δ_{H} 4.10) je nepatrně rozšířen. Poslední z těchto tripletů je ve srovnání s látkou **7** mírně posunut k nižšímu poli. V oblasti mezi δ_{H} 7.28-7.39 ppm se nachází výrazný multiplet s integrální intenzitou odpovídající deseti vodíkům. Tento signál s největší pravděpodobností patří aromatickým vodíkům fenylů. Změna podoby signálů aromatických vodíků při přechodu od navzájem oddělených multipletů v případě látky **7** k jedinému multipletu v případě látky **8** stejně jako posun tohoto signálu k vyššímu poli souvisí s odštěpením atomu síry z fosforu. Posledním signálem ve spektru je rozšířený triplet u δ_{H} 8.82 ppm patřící amidovému vodíku.

^1H NMR spektra komplexu **9** se od spekter ligandu **3** liší. V první řadě je nutné zdůraznit, že tato spektra jsou velmi závislá na teplotě měření z čehož lze vyvodit, že molekula v roztoku vykazuje jisté dynamické chování. Z toho důvodu nejsou některé signály nebo štěpení ve spektrech měřených při pokojové teplotě pozorovatelné. Signály ethylenového můstku (δ_{H} 2.87 a 3.84 ppm) jsou ve spektrech měřených při pokojové teplotě značně rozšířené a tudíž není pozorovatelné jejich štěpení. Při zahřátí roztoku komplexu na 50 °C lze u druhého signálu (δ_{H} 3.84 ppm) pozorovat rozštěpení na dublet. Toto štěpení je patrně způsobeno fosforem čemuž odpovídá i poměrně vysoká interakční konstanta (19 Hz). Z tohoto důvodu byl tento signál přiřazen vodíkům na uhlíku sousedícím s fosforovou skupinou. V oblasti mezi δ_{H} 4.4 a 5.3 ppm jsou pozorovatelné signály vodíků na ferrocenu. Při 25 °C lze pozorovat pouze tři signály, z nichž dva jsou opět rozšířené tak, že nelze pozorovat jejich štěpení. Ve spektru měřeném při 50 °C se u δ_{H} 4.74 ppm objeví čtvrtý značně rozšířený signál. Tento signál se částečně překrývá se signálem u δ_{H} 4.41 ppm. Dalším rozdílem ve spektrech komplexu **9** a ligandu **3** je vzhled multipletu patřícímu vodíkům fenylů mezi δ_{H} 7.3 a 7.7 ppm. Tento multiplet se vlivem koordinace rozštěpí na dvě části a mírně se posune k vyšším ppm. Poměrně výrazně se posune triplet příslušící amidovému vodíku. Tento triplet se ve spektrech komplexu nachází u δ_{H} 7.7 ppm.

Podobně jako v případě spekter komplexu **9** se i spektra komplexu **10** mění s teplotou teplotě (**obrázek 15**). Tento jev je zde ale méně výrazný než u předchozího komplexu. Podobně jako u komplexu **9** i v případě komplexu **10** jsou některé signály ve spektrech měřených za nízkých teplot nepozorovatelné (signály ferrocenu a ethylenového můstku). S rostoucí teplotou se tyto signály ve spektrech postupně objevují, až při teplotě 50 °C jsou pozorovatelné všechny. Ve spektrech komplexu **10** měřených při pokojové teplotě lze u nízkých hodnot chemických posunů pozorovat dublet příslušící dimethylaminové skupině (δ_H 2.69 ppm). Ve spektrech příslušného ligandu **4** je tento signál přítomný jako singlet. Rozštěpení je způsobeno bidentátní koordinací ligandu na palladium, kde dochází ke štěpení původního singletu na dublet fosforem přes dvě vazby. Dále lze pozorovat kvartet příslušící vodíku na uhlíku sousedícím s dimethylaminovou skupinou (δ_H 2.98 ppm). Druhý signál patřící vodíkům na ethylenovém můstku (δ_H 3.71 ppm) je rozšířený singlet a tudíž není možné pozorovat jeho štěpení. Ve spektrech měřených při 50 °C se tento signál rozštěpí na dublet. Pořád je ale značně rozšířen. V oblasti mezi δ_H 4.5 a 5.5 ppm lze pozorovat čtyři signály příslušící vodíkům na ferrocenu. Tři z těchto signálů jsou rozšířené a není tak opět možné pozorovat jejich štěpení. Jeden z těchto signálů je rozšířen natolik, že ve spektrech měřených při pokojové teplotě téměř zaniká. Ve spektrech měřených při 50 °C lze pozorovat u tří signálů štěpení. Čtvrtý velmi rozšířený signál se i při vyšší teplotě jeví jako rozšířený singlet. Jeho výška však značně vzroste. V oblasti mezi δ_H 7.3 a 7.7 ppm se nachází multiplot patřící deseti vodíkům na fenylových kruzích. I v tomto případě je tento multiplot rozštěpen na dvě skupiny. Poslední signál ve spektru je rozšířený triplet příslušící vyměnitelnému vodíku na amidu (δ_H 7.75 ppm).



Obrázek 15. ^1H NMR spektra komplexu **10** měřená při různých teplotách.

Spektra komplexu **11** po krystalizaci do značné míry připomínají spektra komplexu **9**. Můžeme zde pozorovat výrazné rozšíření všech signálů tak, že nelze rozeznat jejich štěpení. V oblasti nízkých ppm můžeme pozorovat tři signály s integrální intenzitou odpovídající dvěma vodíkům. Tyto signály patří vodíkům na propylenové spojce. V oblasti mezi δ_{H} 4.0 a 5.0 ppm se nachází signály příslušící vodíkům na cyklopentadienylových kruzích ferrocenu. Na rozdíl od látky **9** jsou zde pozorovatelné všechny čtyři signály. U δ_{H} 6.63 ppm se nachází rozšířený singlet, který svou intenzitou odpovídá jednomu vyměnitelnému vodíku amidu. Tento pás je na rozdíl od komplexu **9** posunut k nižším ppm. Mezi δ_{H} 7 a 8 ppm se nachází tři oddělené multiplety patřící vodíkům na fenylových kruzích.

2.7 ^{13}C NMR spektroskopie

V ^{13}C spektrech ligandu **3** jsou při δ_{C} 28.7 a 36.9 ppm pozorovatelné dva signály příslušící uhlíkům ethylenového můstku s interakčními konstantami 13 a 20 Hz. V oblasti mezi δ_{C} 69.5 a 77.5 ppm se nacházejí signály ferrocenového skeletu. Vidíme zde dvě sady signálů, z nichž singlety patří cyklopentadienylovému kruhu nesoucímu amidovou skupinu a dublety patří cyklopentadienylovému kruhu nesoucímu fosfin. Signály příslušící kvartérním uhlíkům jsou s největší pravděpodobností překryty signály rozpouštědla (CDCl_3). V oblasti mezi δ_{C} 128 - 139 ppm se

nachází dvě sady signálů uhlíků na aromatických kruzích dvou difenylfosfinových skupin. Při δ_c 128.3 a 128.6 se nachází dublety příslušící uhlíkům v polohách meta, následované neštěpenými signály uhlíků v polohách para (δ_c 128.8 ppm). Při δ_c 132.8 a 133.6 ppm se dále nachází signály uhlíků v polohách ortho a nakonec při δ_c 137.7 a 138.5 ppm se nachází dva dublety ipso uhlíků. Pořadí těchto signálů je dáno elektronovými jevy působícími na aromatická jádra fenylů⁸². Fosfor se v tomto případě chová jako elektronakceptorní skupina a snižuje proto elektronovou hustotu v polohách para a ortho. Tyto polohy jsou pak méně stíněné a mají větší chemický posun. Dále se u δ_c 169.7 ppm objevuje singlet příslušící karbonylovému uhlíku.

V uhlíkových spektrech ligandu **4** můžeme podobně jako u ligandu **3** v oblasti alifatických uhlíků pozorovat dva signály patřící uhlíkům na ethylenovém můstku (δ_c 36.8 a 58.1 ppm). Tyto signály jsou na rozdíl od látky **3** posunuty k vyšším hodnotám chemických posunů. To je nejspíš způsobeno tím, že elektronegativnější dusík odtahuje elektrony mnohem více než fosfor a proto jsou atomy uhlíků v případě ligandu **4** více odstíněny. Dále pak můžeme v této oblasti pozorovat singlet příslušící uhlíkům methylů na dimethylaminové skupině (δ_c 45.2 ppm). V oblasti δ_c 69.4 – 74.3 ppm se nachází signály ferrocenového skeletu. Situace je zde obdobná jako u ligandu **3**. Nachází se tu dvě sady signálů, z nichž jedna je štěpená fosforem na dublety. Signály kvarterních uhlíků jsou opět překryty signály rozpouštědla. V oblasti mezi δ_c 128.2 a 138.6 ppm se nacházejí signály příslušící aromatickým fenylům. Na rozdíl od ligandu **3** se tu podle očekávání nachází jen čtyři signály, které mají stejné pořadí jako v případě **3**. Tyto signály jsou štěpené na dublet kromě singletu patřícímu uhlíku v poloze para. Při δ_c 169.8 ppm se nachází singlet příslušící karbonylovému uhlíku.

Ve spektrech fosfinsulfidu **5** lze pozorovat dva signály při δ_c 32.0 a 34.5 ppm, které patří uhlíkům na ethylenovém můstku. První z nich je dublet s vysokou interakční konstantou (56 Hz) a přísluší uhlíku, který sousedí s fosforem. Tento dublet má ve srovnání s výchozím amidem **3** vyšší chemický posun. Druhý z nich je singlet patřící uhlíku sousedícímu s amidem. Na rozdíl od prvního signálu se tento singlet posunul ve srovnání s **3** k vyšším polím. V oblasti δ_c 70.6 do 77.8 ppm se nachází dvě sady signálů cyklopentadienylových

uhlíků. Sada, která patří cyklopentadienyly s navázaným fosforem, je štěpená na dublety. V oblasti δ_c 128.4 – 133.7 ppm se vyskytují signály příslušící uhlíkům fenylů. Ve srovnání s **3** zde došlo ke změně v polohách signálů. Tyto změny jsou způsobeny změnou elektronových vlastností fosforu po jeho přeměně na fosfinsulfid. Dále zde můžeme pozorovat singlet při δ_c 169.3 ppm, který patří uhlíku karboxylové skupiny.

Ve spektrech fosfinsulfidu **6** jsou v oblasti 36 až 60 ppm patrné tři singlety odpovídající uhlíkům na ethylenovém můstku (δ_c 37.3 a 58.2 ppm) a uhlíkům dimethylaminové skupiny (δ_c 45.4 ppm) Poloha těchto signálů je prakticky totožná jako u ligandu **4**. Podobná situace nastává i u signálů cyklopentadienylových kruzích ferrocenu, pouze zde dochází k mírnému posunu pásů k vyšším hodnotám chemických posunů. Dále lze rozeznat signály kvarterních cyklopentadienylových uhlíků, z nichž jeden je dublet s velkou interakční konstantou (98 Hz) a druhý je singlet. Tyto signály jsou ale částečně překryty signály rozpouštědla. V oblasti δ_c 128.4 – 133.8 ppm se nachází pásy příslušící fenylům. Zde můžeme, podobně jako u fosfinsulfidu **5** pozorovat změny v poloze signálů. Signály patřící uhlíkům v polohách meta a para se posunuly k nižším polím, naopak signály patřící uhlíkům v polohách ortho a ipso se posunuly k nižším hodnotám chemického posunu. Signál karboxylového uhlíku se nachází u δ_c 169.3 ppm, podobně jak tomu bylo u výchozího amidu.

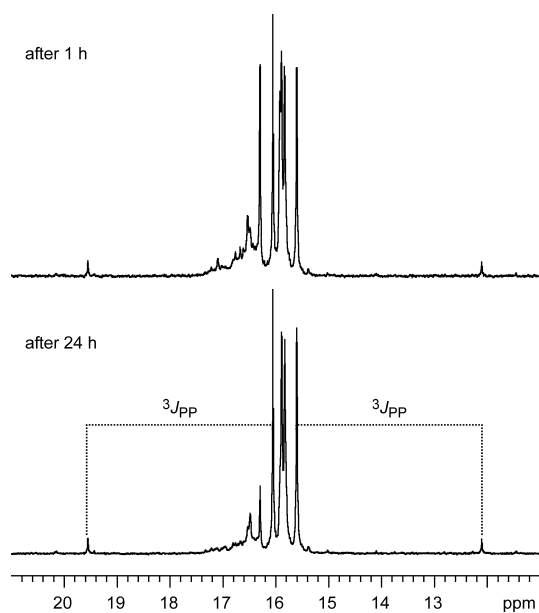
Ve spektrech kvartérní amonné soli **7** můžeme pozorovat v oblasti nižších chemických posunů jeden signál odpovídající uhlíku v sousedství amidu (δ_c 34.6 ppm). Dále můžeme pozorovat signál štěpený na triplet patrně dusíkem, který patří třem uhlíkům trimethylamonia. U δ_c 65.9 ppm můžeme pozorovat další dusíkem štěpený triplet, který patří ethylenovému můstku, a to uhlíku sousedícímu s amoniem. Signály těchto uhlíků, které jsou přímo vázané na amonium, mají oproti fosfinsulfidu **6** značně zvýšené posuny. To může být dáno tím, že kladně nabitý dusík odtahuje z těchto atomů elektrony a tím dochází k jejich odstínění. Všechny tři signály byly příslušným uhlíkům přiřazeny na základě měření dvoudimenzionálních ^{13}C HSQC spekter. V oblasti mezi 70 a 80 ppm se nachází šest signálů, které náleží ferrocenovému skeletu. Tři z těchto signálů jsou neštěpené a patří uhlíkům na cyklopentadienylovém kruhu s navázaným uhlíkem. Zbylé tři signály jsou štěpené na dublet a přísluší uhlíkům cyklopentadienyly s navázaným fosforem. U těchto signálů lze odhadnout

příslušnost signálů k jednotlivým uhlíkům pomocí interakčních konstant. Ve srovnání s **6** tyto signály mírně zvýšily svůj chemický posun, jen poslední singlet patřící kvartérnímu uhlíku se mírně posunul k nižším ppm. V oblasti od 129 do 136 ppm se nachází signály uhlíků ve fenylech. Pořadí uhlíků se ve srovnání s látkou **6** liší. Nejprve zde můžeme nalézt dublet patřící uhlíkům v poloze ortho s interakční konstantou 12 Hz, Dále se nachází dublet uhlíků v polohách meta s interakční konstantou 11 Hz a nakonec s nachází dublet s nejmenší interakční konstantou 3 Hz, který náleží uhlíkům v poloze para. Dublet uhlíku v poloze ipso má ze čtyř signálů fenylových uhlíků největší chemický posun a nejvyšší interakční konstantu 87 Hz. Poslední signál ve spektru je singlet patřící karbonylovému uhlíku u 170 ppm, což se shoduje s fosfinsulfidem **6** i s výchozím amidem **4**.

Podobně jako v případě látky **7** jsou i v uhlíkových spektrech amonné soli **8** viditelné tři signály patřící uhlíkům ethylenového můstku a uhlíkům methylových skupin na dusíku. Prvním z nich je singlet u δ_c 34.76 ppm, který patří uhlíku nejbližší amidovému vodíku. Následují dva singlety u δ_c 54.38 a 66.00 ppm. První z nich patří uhlíkům methylů vázaných na kvarterním dusíku a druhý patří uhlíku ethylenového můstku v sousedství s amoniovou skupinou. V případě látky **7** bylo u těchto uhlíků patrné štěpení dusíkem amoniové skupiny. U látky **8** nebylo toto štěpení pozorováno. Mezi δ_c 69 a 76 ppm se nachází signály ferrocenového skeletu. První dva z těchto signálů jsou singlety patřící uhlíkům na cyklopentadienylovém kruhu navázaným uhlíkem. Dále následují dva signály, z nichž první je dublet a druhý singlet. Tyto signály patří cyklopentadienylovému kruhu který nese fosfor. Dále je pozorovatelný singlet patřící ipso uhlíku ferrocenového kruhu, který nese uhlík. Ipso uhlík druhého ferrocenového kruhu nebyl ve spektrech nalezen. Je možné, že je překryt signály rozpouštědla. V oblasti mezi δ_c 128 a 139 se nachází signály fenylových skupin. První z nich je dublet u δ_c 128.28 patřící uhlíkům v poloze meta. Následuje singlet u δ_c 128.63 příslušící uhlíkům v poloze para. Dalším signálem je dublet u δ_c 133.49, který patří uhlíkům v poloze ortho. Posledním ze signálů je multiplet v oblasti okolo 138 ppm, který přísluší uhlíku v poloze ipso. Ve srovnání s látkou **7** došlo ke změně pořadí těchto signálů. To je způsobeno tím, že po odštěpení atomu síry došlo ke zvýšení elektronakceptorního charakteru fosfinu a tím ke snížení a tudíž k odstínění poloh ortho a para. Posledním signálem ve spektru je singlet u δ_c 171.51 ppm patřící karbonylovému uhlíku.

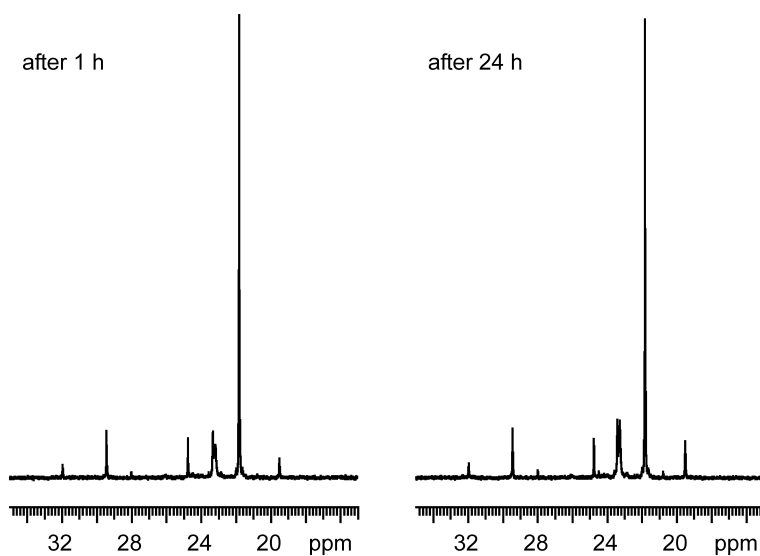
2.8 ^{31}P NMR spektroskopie

Ve fosforových spektrech ligandu **3** se nachází podle očekávání dva singlety dvou fosfinových skupin v molekule. První z nich je u -17 ppm a druhý u -21 ppm. Ve spektrech ligandu **4** se nachází jen jeden singlet u -17 ppm, patřící jedinému atomu fosforu v molekule. Ve spektrech fosfinsulfidu **5** lze pozorovat dva signály patřící dvěma atomům fosforu v molekule u 39.9 a 42.2 ppm. Ve srovnání s výchozím amidem **3** zde dochází k výraznému posunu obou signálů ke kladným hodnotám chemických posunů. To je nejspíš způsobeno tím, že navázáním síry na fosfor dojde k přesunu elektronové hustoty na síru a k odstínění atomu fosforu. Ve spektrech fosfinsulfidu **6** lze pozorovat jediný signál odpovídající jednomu atomu fosforu v molekule u 42 ppm. Podobně jako v případě fosfinsulfidu **5** lze pozorovat posun singletu k vyšším ppm. Ve spektrech amoniové soli **7** můžeme pozorovat, podobně jako u amoniové sole **6**, jediný singlet s chemickým posunem přibližně 42 ppm. Ve spektrech amonné soli **8** je pozorovatelný signál jediného atomu fosforu v molekule u -17 ppm. To lze považovat za důkaz úspěšné desulfurace látky **7**. Ve fosforových spektrech komplexu **9** lze pozorovat dva dublety s chemickými posuny 9.7 a 15.9 ppm. Tyto dublety vznikají vzájemným štěpením původních singletů amidu **3** na dublety s interakční konstantou 517 Hz. Dále dochází k posunu signálů k vyšším ppm v důsledku úbytku elektronové hustoty na atomech fosforu vlivem koordinace těchto atomů na palladium. Ve spektrech komplexu **10** je možné pozorovat pouze jeden singlet patřící jedinému atomu fosforu v molekule. Podobně jako u komplexu **9** můžeme pozorovat zvýšení chemického posunu ve srovnání se spektry výchozího ligandu **4**. Ve spektrech komplexu **11** po krystalizaci můžeme vidět dva neštěpené signály od dvou dvojic neekvivalentních fosforů v molekule. Na rozdíl od komplexu **9** zde nedochází k vzájemnému štěpení. Ve spektrech komplexu **11** měřených před krystalizací je vidět více signálů, což naznačuje přítomnost více látek v roztoku (**obrázek 16**). Můžeme zde pozorovat dva signály u 15.8 a 15.9 ppm, které pravděpodobně odpovídají dimeru látky **11** a potom dva dublety se shodnou vysokou interakční konstantou 566 Hz u 17.9 a 13.9 ppm. Tyto signály přísluší monomeru látky **11**. Velikost interakční konstanty je, podobně jako je tomu u komplexu **9**, relativně vysoká. Dále je zde patrné, že se složení směsi s časem mění, což naznačuje, že zde dochází k poměrně pomalému ustanovování rovnováhy.



Obrázek 16. ^{31}P NMR spektra komplexu **11** měřená před krystalizací. Spektra byla měřena po 1h (nahore) a po jednom dnu od smísení (dole).

Z ^{31}P NMR spekter surového komplexu **12** můžeme usuzovat, že zde vzniká směs více látek. Jedná se pravděpodobně o směs monomeru a dimeru (**obrázek 17**), jako je tomu v případě komplexu **11**. Na rozdíl od komplexu **11** se po 1 hodině již složení směsi prakticky nemění.



Obrázek 17. ^{31}P NMR spektra komplexu **12** měřeného po hodině a po 24 hodinách.

2.9 IR spektroskopie

Infračervená spektra lze běžným rozsahem měření obecně rozdělit na dvě oblasti. První je oblast vyšších vlnočtů, kde se nachází vibrace polárních funkčních skupin. Vibrace těchto skupin jsou jen málo ovlivněné zbytkem molekuly. Z toho důvodu mají tyto charakteristické vibrace podobné vlnočty, i když se dané funkční skupiny nachází ve velmi odlišných molekulách. V našem případě zde můžeme pozorovat zvláště signály odpovídající amidové skupině, která poskytuje tři vysoce charakteristické pásy.⁸³ Prvním z nich je pás valenční vibrace vazby N-H. V případě amidů **3** a **4** má tento široký pás vlnočt kolem 3330 cm^{-1} , u fosfinsulfidu **5** má tento pás nižší vlnočt (3290 cm^{-1}) než příslušný amid **3**. Vlnočt tohoto pásu v případě fosfinsulfidu **6** (3365 cm^{-1}) je naopak vyšší než v případě příslušného amidu **4**. U amoniových solí **7** a **8** dochází oproti fosfinsulfidu **6** ke snížení vlnočtu této vibrace (3285 cm^{-1} pro **7** a 3170 cm^{-1} pro **8**). V případě komplexů **9** a **10** a **11** je vlnočt těchto signálů vyšší (3355 , 3380 a 3420 cm^{-1}) než příslušné amidy **3** a **4**. Druhý a třetí pás se nazývají kvůli jejich vibračnímu spřažení amid I a amid II. Tyto pásy přísluší valenční vibraci karbonylové skupiny amidu a deformační vibraci vazby N-H. Tyto úzké intenzivní pásy můžeme opět nalézt u všech měřených látek. Pás amid I přísluší valenční vibraci karbonylu. Kvůli rezonančním efektům v amidu dochází ke snížení řádu vazby v $\text{C}=\text{O}$ a tím pádem i ke snížení frekvence valenční vibrace. Z toho důvodu má karbonylová skupina v amidech nižší vlnočt, než je u běžných karbonylových skupin obvyklé. V případě **3** a **4** mají tyto pásy vlnočty podobné (1628 a 1631 cm^{-1}), zatímco v případě fosfinsulfidů **5** a **6** mají tyto pásy mírně lišící se vlnočty (1633 a 1646 cm^{-1}). V případě amoniových solí **7** a **8** mají tyto pásy podobné vlnočty 1661 a 1642 cm^{-1} . V případě komplexů **9** a **10** a **11** mají tyto pásy vyšší a navzájem se lišící vlnočty (1657 , 1697 a 1650 cm^{-1}). Pás amid II se v případě ligandů **3** a **4** nachází u 1534 a 1539 cm^{-1} , tedy opět na podobném místě, podobně jako v případě fosfinsulfidů **5** a **6** (1537 a 1530 cm^{-1}). Podobná je situace i u amoniových solí **7** a **8**, kde je vlnočt pásů amidu II 1517 a 1522 cm^{-1} . U komplexů **9**, **10** a **11** se polohy těchto pásů značně liší (1572 cm^{-1} pro **9**, 1526 cm^{-1} pro **10**, a 1516 cm^{-1} pro **11**).

Druhou oblastí v infračerveném spektru je oblast nižších vlnočtů, kde se nachází signály vibrační molekulové kostry a signály vibrační málo polárních skupin. Těchto pásů se v dané oblasti nachází velké množství a je proto obtížné je přiřadit jednotlivým vibracím. Ačkoliv jsou tyto vibrace těžko interpretovatelné, jsou charakteristické pro molekulu jako celek. Proto se této oblasti často říká oblast „otisků prstů“.

2.10 Hmotnostní spektrometrie

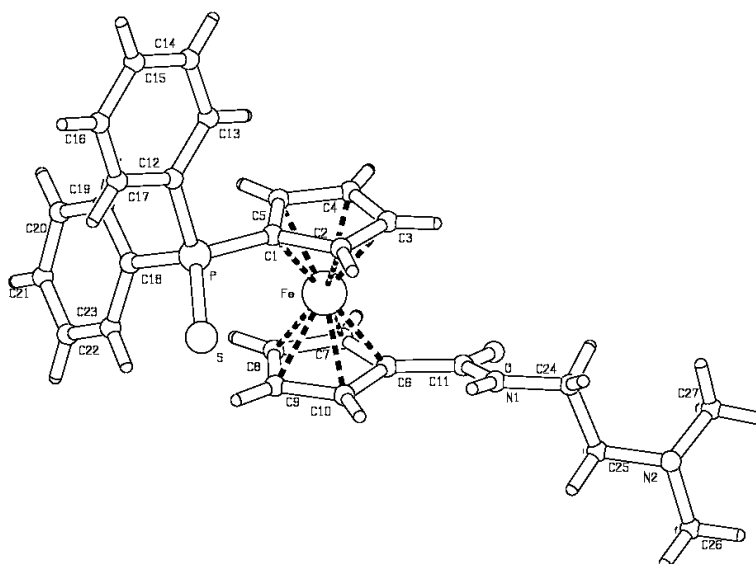
Ve ESI hmotnostních spektrech kladných iontů jsou u látek **3**, **4**, **5** a **6** patrné signály aduktů molekuly s kationty první hlavní skupiny $[M+Na]^+$ a $[M+K]^+$. Kationty s hmotností odpovídající molekule s navázaným atomem sodíku byly nalezeny u všech výše zmíněných látek. U látek **3**, **4** a **5** má tento signál největší intenzitu. Signál odpovídající aduktu molekuly s draslíkem se objevoval u látek **3**, **4** a **5**. Signál s hmotností molekuly zvýšené o 1 odpovídající iontu $[M+H]^+$ byl nalezen u látek **4**, **5** a **6**. Ve spektru látky **6** byl tento pás nejintenzivnější ze všech. Dále bylo od všech výše zmíněných látek měřeno spektrum záporných iontů. Ve všech spektrech byl nalezen anion s hmotností molekuly zmenšené o 1. To odpovídá odtržení protonu z molekuly, tedy iontu $[M-H]^-$. Ve spektru látky **5** byl dále nalezen signál odpovídající aduktu molekuly s chloridovým aniontem. Ve spektrech látek **6**, **7** a **8** byl nalezen signál kationtu, který vznikl odtržením NMe_2 resp. NMe_3 z molekuly. Ve spektrech látek **7** a **8** se objevuje signál příslušející kationtové části molekuly. Tento signál je ve spektrech látek **7** a **8** nejintenzivnější. U látek **7** a **8** nebyla měřena spektra záporných iontů.

Ve hmotnostních spektrech komplexu **9** byl pozorovatelný pouze jeden signál, který odpovídal kationtu s hmotností molekuly snížené o chlor a chlorovodík ($[M-Cl-HCl]^+$). Stejný kation byl pozorovatelný i u komplexu **10**. Ve spektrech tohoto komplexu byl dále pozorovatelný signál odpovídající kationtu s hmotností molekuly snížené o chlorovodík a zvýšené o sodík ($[M-HCl+Na]^+$). V případě komplexu **11** byly ve spektrech pozorovány **3** signály. První odpovídal kationtu s hmotností dimeru molekuly zvýšené o hmotnost sodíku ($[2M+Na]^+$), druhý odpovídal kationtu s hmotností dimeru molekuly snížené o hmotnost chlorovodíku ($[2M-HCl]^+$) a třetí patřil kationtu s hmotností molekuly snížené o hmotnost

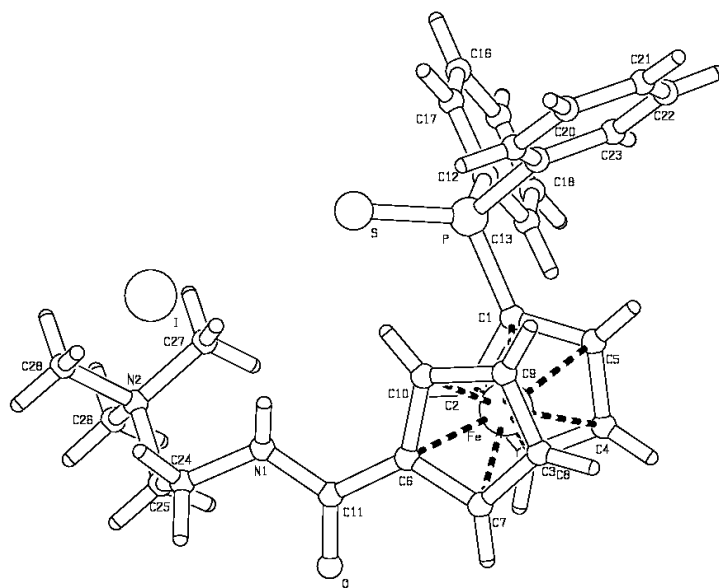
dvou atomů chloru a chlorovodíku ($[M-Cl-HCl]^+$).

2.11 Rentgenostrukturní analýza

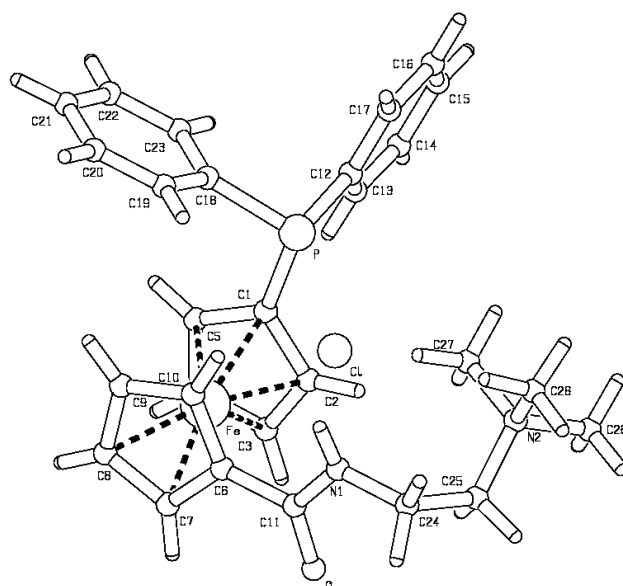
Měřitelné monokrystaly byly získány od fosfinsulfidu **6**, amoniových solí **7** a **8** a komplexů **9**, **10** a **11**. V případě fosfinsulfidu **6** byly krystaly získány pomalým chladnutím ze směsi ethylacetátu a heptanu v poměru 1:3, v případě amoniových solí byly krystaly získány pomocí difuze ze směsi ethanolu a etheru. Základní krystalografická data pro látky **6-8** jsou shrnuta v **tabulce 1**. Modelové struktury amidů **6**, **7** a **8** jsou prezentovány na **obrázcích 18**, **19** a **20**. Délky vybraných vazeb jsou uvedeny v **tabulce 2**.



Obrázek 18. Model molekuly fosfinsulfidu **6**.



Obrázek 19. Model molekuly amoniové soli **7**. Na dusíku N2 došlo ke kvarternizaci. Kladný náboj na dusíku je kompenzován záporným nábojem na atomu jodu.



Obrázek 20. Struktura amoniové soli **8**. Na rozdíl od látky **7** zde chybí atom síry na fosforu, což potvrzuje, že došlo k úspěšné desulfuraci.

Tabulka 1. Krystalografická data, parametry měření a upřesnění struktur látek **6-8**.

Sloučenina	6	7	8
Vzorec	C ₂₇ H ₂₉ FeN ₂ OPS	C ₂₈ H ₃₂ FeN ₂ OPSI	C ₂₈ H ₃₂ FeN ₂ OPCI
M [g.mol ⁻¹]	516.40	658.34	534.83
Krystalografická soustava	trojklonná	jednoklonná	jednoklonná
Prostorová grupa	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>T</i> [K]	150	150	150
<i>a</i> [Å]	8.8362(2)	18.2361(4)	17.692(2)
<i>b</i> [Å]	11.4020(3)	8.16060(10)	7.8426(6)
<i>c</i> [Å]	12.9505(3)	19.9148(5)	20.296(2)
α [°]	67.744(2)	90.00	90.00
β [°]	89.113(2)	109.9930(9)	111.563(4)
γ [°]	89.5610(10)	90.00	90.00
<i>V</i> [Å ³]	1207.42(5)	2785.06(10)	2618.9(4)
<i>Z</i>	2	4	4
<i>D</i> _{calc} [g.mL ⁻¹]	1.420	1.570	1.356
μ (MoK α) [mm ⁻¹]	0.800	1.806	0.762
<i>T</i> ^a	-	0.711-0.883	-
Celkem měřených difrakcí	23352	40764	33683
<i>R</i> _{int} [%] ^b	0.0235	0.0403	0.0934
Nezávislé difrakce	5319	6379	4586
Pozorované difrakce	4483	5013	2994
<i>R</i> (pozorované difrakce) [%] ^{c,d}	3.12	2.72	4.51
<i>R</i> , <i>wR</i> (všechny difrakce) [%] ^d	4.12, 8.12	4.35, 6.19	9.60, 10.34
$\Delta\rho$ [e.Å ⁻³]	0.38, -0.32	0.59, -0.6	1.03, -0.31

^a Rozsah transmisních faktorů.

^b $R_{int} = \sum |F_0^2 - F_0^2(\text{mean})| / \sum F_0^2$, kde $F_0(\text{mean})$ značí průměrnou intenzitu symetricky ekvivalentních difrakcí.

^c Difrakce s $I_0 > 2\sigma(I_0)$.

Tabulka 2. Vybrané vazebné vzdálenosti u látek **6**, **7** a **8**.

Atomy	Vazebná vzdálenost [Å]			Atomy	Vazebná vzdálenost [Å]		
	6	7	8		6	7	8
Fe – C(1)	2.0293(18)	2.029(2)	2.041(3)	P – C(1)	1.7894(18)	1.787(2)	1.819(3)
Fe – C(2)	2.042(2)	2.045(2)	2.046(3)	P – C(12)	1.815(2)	1.813(2)	1.835(3)
Fe – C(3)	2.056(2)	2.0665(17)	2.070(3)	P – C(18)	1.8173(18)	1.813(3)	1.838(4)
Fe – C(4)	2.056(2)	2.068(2)	2.058(3)	P – S	1.9638(7)	1.9470(9)	-
Fe – C(5)	2.035(2)	2.044(2)	2.039(4)	N(1) – C(11)	1.348(2)	1.348(3)	1.353(5)
Fe – C(6)	2.0428(19)	2.061(2)	2.058(4)	N(1) – C(24)	1.460(2)	1.454(3)	1.452(5)
Fe – C(7)	2.045(2)	2.050(2)	2.050(3)	N(2) – C(25)	1.462(2)	1.515(3)	1.518(4)
Fe – C(8)	2.049(2)	2.046(2)	2.053(4)	N(2) – C(26)	1.458(3)	1.504(3)	1.502(5)
Fe – C(9)	2.055(2)	2.0467(18)	2.048(3)	N(2) – C(27)	1.459(2)	1.503(3)	1.502(5)
Fe – C(10)	2.041(2)	2.0530(18)	2.058(3)	N(2) – C(28)	-	1.495(3)	1.496(4)
O – C(11)	1.229(2)	1.231(3)	1.238(4)	N(1) – H(1N)	0.91	0.88	0.88
C(6) – C(11)	1.486(3)	1.488(3)	1.478(5)	-	-	-	-

Fosfinsulfid **6** krystaluje v trojklonné krystalografické soustavě s prostorovou grupou *P*-1. Amoniové soli **7** a **8** krystalují v jednoklonné soustavě s prostorovou grupou *P*₂₁/*c*. V případě fosfinsulfidu **6** a amonných solí **7** a **8** zaujímají ferrocenové jednotky očekávané uspořádání s téměř shodnými vzdálenostmi středů cyklopentadienylových kruhů od železa. Torsní úhel τ_1 C(1)–Cg(1)–Cg(2)–C(6) mezi atomy uhlíku C(1) a C(6) nesoucími substituenty pro fosfinsulfid **6** je -149.3° , což odpovídá nejvýhodnějšímu uspořádání pro objemné substituenty. Pro látky **7** a **8** mají tyto úhly velikost 90.2° a -84.0° . Dihedrání úhly mezi rovinami jsou ve všech případech nižší než 5° . Výše zmíněné hodnoty jsou uvedeny v **tabulce 3**.

Tabulka 3. Vzdálenosti cyklopentadienylových kruhů od železa. Torsní úhel τ_1 C(1)–Cg(1)–Cg(2)–C(6) a dihedrání úhel mezi rovinami cyklopentadienylových kruhů pro amidy **6-8**.

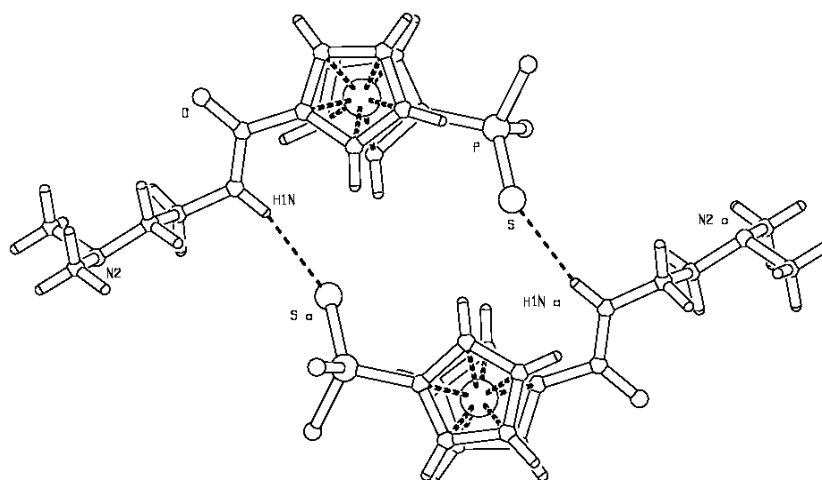
Amid	Fe – Cg1 [Å]	Fe – Cg2 [Å]	τ_1 [°]	Cp1 Cp2 [°]
6	1.6435(9)	1.6498(9)	-149.3	0.59(12)
7	1.6555(9)	1.657(9)	90.2	1.01(11)
8	1.6548(16)	1.6596(16)	-84.0	2.30(2)

Amidová vazba je u všech amidů prakticky planární, což dokazují torsní úhly τ_2 C(24)–N(1)–C(11)–O. Mírná odchylka od planarity v případě amidů **7** a **8** může být způsobena existencí intramolekulární vodíkové vazby mezi amidovým vodíkem a halogenem, který kompenzuje kladný náboj na kvartérním dusíku. Dihedrání úhly mezi rovinami amidové vazby a cyklopentadienylového kruhu σ_1 jsou pro látky **6**, **7** a **8** 14.2°, 9.2° a 6.1°. Methylové skupiny na atomu dusíku N(2) zaujímají k uhlíku C(25) antiklinální uspořádání, což potvrzují velikosti torsních úhlů τ_3 C(26)–N(2)–C(25)–C(24). Velikosti výše zmíněných torsních a dihedráních úhlů jsou uvedené v **tabulce 4**.

Tabulka 4. Velikosti torsních úhlů τ_2 amidů **6-8** mezi atomy C(24) a O potvrzující planaritu amidové vazby. Velikosti dihedráních úhlů σ_1 mezi rovinou amidové vazby cyklopentadienylovým kruhem. Torsní úhly τ_3 na vazbě N(2) a C(25).

Amid	τ_2 [°]	σ_1 [°]	τ_3 [°]
6	-0.6(3)	14.2(4)	175.61(15)
7	6.8(3)	9.2(2)	177.2(2)
8	-2.1(5)	6.1(4)	171.0(3)

Ve všech amidech **6-8** je vyskytují vodíkové vazby mezi atomy amidového vodíku a kyselými atomy. Nejzajímavější je situace u látky **6**, kde jsou přítomné intermolekulární vodíkové vazby mezi atomy síry a atomy amidového vodíku, které vytváří v krystalové struktuře amidu **6** dimerní centrosymetrické jednotky (**obrázek 21**). V případě látek **7** a **8** jsou zde přítomné pouze vodíkové vazby intramolekulárního typu, které se tvoří mezi atomem halogenu a amidovým vodíkem. Dále se u všech výše zmíněných látek se nachází intermolekulární i intramolekulární vodíkové vazby atomů vodíku vázaných na atomech uhlíků. Délky vodíkových vazeb v látkách **6-8** jsou uvedeny v **tabulce 5**.

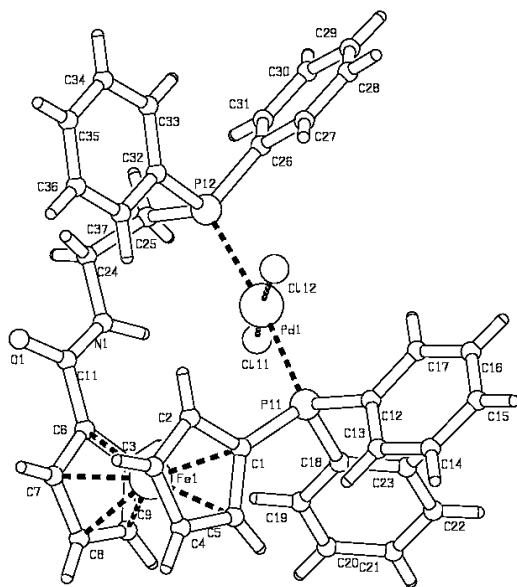


Obrázek 21. Centrosymetrická dimerní jednotka látky **6**, která vzniká pomocí intermolekulárních vodíkových vazeb.

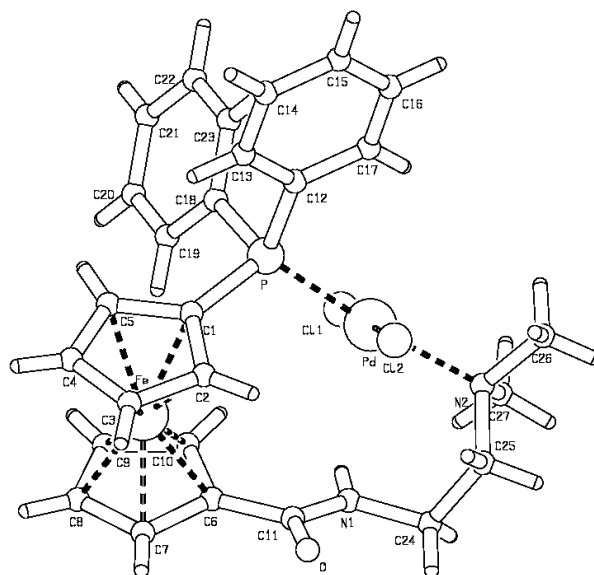
Tabulka 5. Délky a úhly vodíkových vazeb u látek **6-8**. Písmeno D značí donorový atom a písmeno A značí akceptorový atom.

D – H ··· A	D – A [Å]	D – H ··· A [°]
Amid 6		
N(1) – H(1)N ··· S	3.4675(16)	162
C(22) – H(22) ··· O	3.202(2)	125
Amid 7		
N(1) – H(1)N ··· I	3.6056(16)	139
C(15) – H(15) ··· O	3.119(3)	136
C(27) – H(27) ··· N(1)	3.113(3)	114
Amid 8		
N(1) – H(1)N ··· Cl	3.180(3)	142
C(15) – H(15) ··· O	3.122(5)	130
C(25) – H(25) ··· O	3.298(5)	154
C(27) – H(27A) ··· N(1)	3.159(5)	122

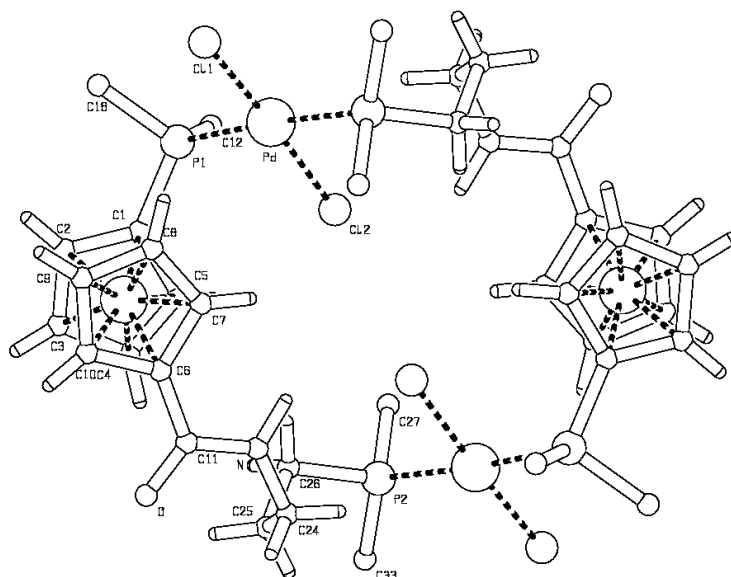
Komplexy **9** a **11** byly krystalovány ze směsi dichlormethanu a etheru, zatímco komplex **10** ze směsi ethylacetátu a hexanu. Ve případě komplexu **9** se ve struktuře nalézají dvě nezávislé jednotky. Komplex **11** krystaluje jako solvát se dvěma molekulami etheru. Struktury komplexů **9-11** jsou uvedeny na **obrázcích 22, 23** a **24**. Základní krystalografická data pro komplexy **9-11** jsou shrnuta v **tabulce 6**. Vybrané délky vazeb v komplexech **9-11** jsou uvedené v **tabulce 7**.



Obrázek 22. Model molekuly komplexu **9**



Obrázek 23. Model molekuly komplexu **10**.



Obrázek 24. Model molekuly komplexu **11**. Z důvodu přehlednosti jsou zobrazeny pouze ipso uhlíky fenylových kruhů.

Tabulka 6. Krystalografická data, parametry měření a upřesnění struktur pro látky 9-11.

Sloučenina	9	10	11
Vzorec	$C_{37}H_{33}ClFeNO$ P_2Pd	$C_{27}H_{29}Cl_2FeN_2O$ PPd	$C_{76}H_{70}Cl_4Fe_2N_2O_2P_4$ $Pd_2 \cdot 2(C_4H_{10}O)$
M [g.mol ⁻¹]	802.73	661.64	1781.76
Krystalografická soustava	trojklonná	jednoklonná	trojklonná
Prostorová grupa	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> -1
<i>T</i> [K]	150	150	150
<i>a</i> [Å]	9.3728(1)	10.7203(2)	11.4051(4)
<i>b</i> [Å]	9.8452(1)	19.6344(4)	12.2009(4)
<i>c</i> [Å]	18.5988(2)	12.5021(2)	15.6781(4)
α [°]	78.3571(6)	90.00	74.657(2)
β [°]	76.9884(6)	98.402(1)	78.227(2)
γ [°]	87.6089(7)	90.00	69.1100(10)
<i>V</i> [Å ³]	1637.76(3)	2603.28(8)	1950.98(11)
<i>Z</i>	2	4	1
<i>D</i> _{calc} [g.mL ⁻¹]	1.628	1.688	1.517
$\mu(MoK\alpha)$ [mm ⁻¹]	1.285	1.539	1.089
<i>T</i> ^a	0.818-0.917	-	0.830-0.948
Celkem měřených difrakcí	60689	35830	34320
<i>R</i> _{int} [%] ^b	0.0428	0.0280	0.0540
Nezávislé difrakce	14926	5119	7704
Pozorované difrakce	13919	4302	5984
<i>R</i> (pozorované difrakce) [%] ^{c,d}	2.89	4.26	4.47
<i>R</i> , <i>wR</i> (všechny difrakce) [%] ^d	3.34, 6.54	5.39, 11.61	6.49, 12.31
$\Delta\rho$ [e.Å ⁻³]	0.68, -0.56	1.69, -1.22	1.82, -1.05

^a Rozsah transmisních faktorů.

^b $R_{int} = \sum |F_0^2 - F_0^2(\text{mean})| / \sum F_0^2$, kde $F_0(\text{mean})$ značí průměrnou intenzitu symetricky ekvivalentních difrakcí.

^c Difrakce s $I_0 > 2\sigma(I_0)$.

^d $R = \sum ||F_0| - |F_c|| / \sum |F_0|$, $wR = [\sum \{w(F_0^2 - F_c^2)^2\} / \sum w(F_0^2)^2]^{1/2}$

Tabulka 7. Vazebné vzdálenosti pro komplexy **9**, **10** a **11**.

Atomy	Vazebná vzdálenost [Å]			Atomy	Vazebná vzdálenost [Å]		
	9	10	11		9	10	11
Pd(1)–Cl(1)	2.3164(8)	2.3124(10)	2.2935(11)	P(1)–C(1)	1.802(3)	1.806(4)	1.812(5)
Pd(1)–Cl(2)	2.2935(9)	2.3004(11)	2.3102(9)	P(1)–C(12)	1.834(4)	1.821(4)	1.818(5)
Pd(1)–P(1)	2.3343(9)	2.2430(11)	2.3362(13)	P(1)–C(18)	1.833(3)	1.827(4)	1.819(5)
Pd(1)–P(2)	2.3379(9)	-	-	P(2)–C(25)	1.832(4)	-	-
Pd(1)–P(2a)	-	-	2.3278(13)	P(2)–C(26)	1.806(3)	-	1.837(5)
Pd(1)–N(2)	-	2.223(3)	-	P(2)–C(27)	-	-	1.819(5)
Fe(1)–C(1)	2.056(3)	2.046(4)	2.026(5)	P(2)–C(32)	1.826(4)	-	-
Fe(1)–C(2)	2.041(3)	2.033(4)	2.052(5)	P(2)–C(33)	-	-	1.820(5)
Fe(1)–C(3)	2.039(4)	2.041(4)	2.067(5)	N(2)–C(25)	-	1.487(7)	-
Fe(1)–C(4)	2.047(4)	2.067(4)	2.053(5)	N(2)–C(26)	-	1.466(7)	-
Fe(1)–C(5)	2.046(4)	2.061(4)	2.022(5)	N(2)–C(27)	-	1.479(7)	-
Fe(1)–C(6)	2.065(4)	2.038(4)	2.036(5)	N(1)–C(11)	1.351(5)	1.352(5)	1.356(6)
Fe(1)–C(7)	2.029(3)	2.038(4)	2.039(5)	N(1)–C(24)	1.452(5)	1.451(5)	1.448(5)
Fe(1)–C(8)	2.036(4)	2.049(5)	2.053(5)	N(1)–H(1N)	0.93	0.93	1.03
Fe(1)–C(9)	2.050(4)	2.061(4)	2.058(5)	O(1)–C(11)	1.228(4)	1.236(5)	1.235(6)
Fe(1)–C(10)	2.064(4)	2.046(4)	2.046(5)	C(6)–C(11)	1.483(5)	1.478(6)	1.475(6)

Komplexy **9** a **11** krystalují v trojklonné krystalografické soustavě s prostorovou grupou $P-1$. Komplex **10** krystaluje v jednoklonné soustavě s prostorovou grupou $P2_1/n$. Vzdálenosti cyklopentadienylových kruhů od železa ve ferrocenové jednotce jsou pro všechny měřené komplexy velmi podobné (**tabulka 8**). Torsní úhly τ_1 C(1)–Cg(1)–Cg(2)–C(6) mají v případě komplexů **9** a **10** -69.8° a 64.1° , což odpovídá v obou případech synklinálnímu uspořádání. Tato energeticky nevýhodná poloha je způsobená chelátovou koordinací amidů **2** a **3** na palladium, která vynucuje jinak nevýhodné uspořádání. Pro dimerní komplex **11** má tento úhel velikost -135° , což odpovídá očekávanému antiklinálnímu uspořádání. V případě dimerního komplexu **11** totiž nedochází k tvorbě chelátového komplexu, jako v případě látek **9** a **10**. Náklon rovin cyklopentadienylových kruhů je zde větší než v případě látek **6**, **7** a **8** (**tabulka 8**), což může být způsobeno koordinací na palladium. Nižší dihedralní úhel v případě komplexu **11** může být daný tím, že se zde na rozdíl od **9** a **10** nejedná o chelát, ale o dimer. Z velikostí úhlů Cl–Pd–P, Cl–Pd–N a Cl–Pd–Cl (**tabulka 9**) vyplývá čtvercově planární uspořádání na atomu palladia. Na modelech molekul komplexů je dále dobře vidět, že se zde jedná o neběžnou *trans*-chelátovou koordinaci amidů

na palladium.

Tabulka 8. Vzdálenosti centroidů cyklopentadienylových kruhů od železa, velikosti torsních úhlů τ_1 C(1)–Cg(1)–Cg(2)–C(6) a velikosti dihedralních úhlů mezi rovinami cyklopentadienylových kruhů pro komplexy **9-11**.

Komplex	Fe – Cg1 [Å]	Fe – Cg2 [Å]	τ_1 [°]	Cp1 Cp2 [°]
9	1.647(17)	1.6539(17)	68.8	8.7(2)
10	1.6538(19)	1.6513(19)	64.1	7.5(2)
11	1.6470(2)	1.6500(2)	-135.0	4.3(2)

Tabulka 9. Velikosti úhlů mezi palladiem a ligandy. Hodnoty v tabulce potvrzují tetragonální okolí palladia s *trans*-chelátovou koordinací amidů **3**, **4** a **1**. Údaj za lomítkem přísluší komplexu **10**.

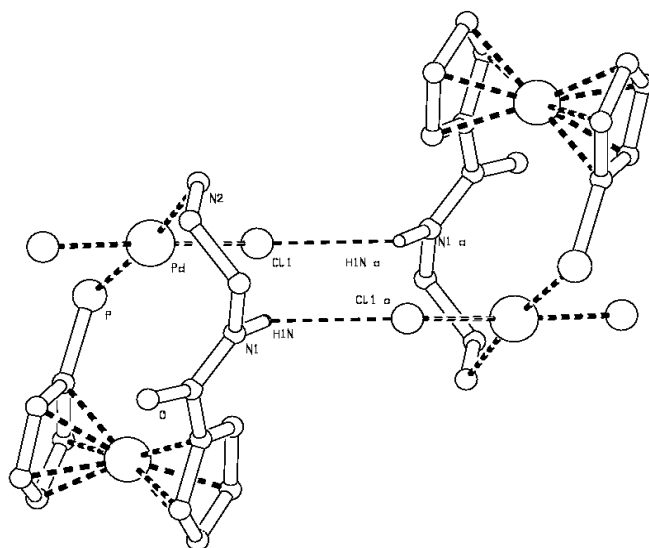
Komplex	Cl–Pd–P1 [°]	Cl1–Pd–P2/N2 [°]	Cl1–Pd–Cl2 [°]
9	91.85(3)	91.20 (3)	175.48 (3)
10	92.42 (4)	89.10 (9)	177.71 (4)
11	92.61 (5)	91.65 (5)	175.70 (4)

Amidová vazba zde zaujímá částečně planární uspořádání. Torsní úhly τ_2 C(24)–N(1)–C(11)–O jsou 4.1° pro **9**, 6.6° pro **10** a 7.9° pro **11**. Odchýlení od planarity lze přičíst vodíkové vazbě mezi atomem chloru a amidovým vodíkem. Dihedralní úhly σ_1 mezi rovinami amidové vazby a cyklopentadienylového kruhu mají v případě komplexů **9** a **10** poměrně vysoké hodnoty 10° a 20°. Tyto hodnoty jsou opět způsobeny chelátovou koordinací amidů **3** a **4** na palladium, která si vynucuje energeticky nevýhodné uspořádání. Naproti tomu velikost tohoto torsního úhlu u nechelátového komplexu **11** je pouze 4.7°. Torsní úhly τ_3 C(24)–C(25)–N(2)–C(26) komplexu **9**, C(24)–C(25)–P(2)–C(26) komplexu **10** a C(25)–C(26)–(P2)–C(27) komplexu **11** zde nabývají hodnot kolem 170°, z čehož plyne, že atomy uhlíků zde zaujímají antiklinální uspořádání. Z toho plyne, že substituenty na atomu fosforu (u látek **9** a **11**) popř. na dusíku (u látky **10**) a substituenty a uhlíku C(25) (pro látky **9** a **10**) popř. C(26) (pro látku **11**) zaujímají nezákrtytovou konformaci. Hodnoty všech těchto úhlů jsou shrnuty v **tabulce 10**.

Tabulka 10. Velikosti torsních úhlů τ_2 pro molekuly **9-11**. Velikost dihedrálních úhlů σ_1 mezi rovinami amidu a cyklopentadienylového kruhu a velikosti torsních úhlů τ_3 pro atomy pro molekuly **9-11**.

Komplex	τ_2 [°]	σ_1 [°]	τ_3 [°]
9	4.1 (6)	10.4 (4)	-165.2 (3)
10	6.6 (6)	20.0 (5)	-172.6 (4)
11	7.9 (8)	4.7 (6)	176.2 (3)

Ve všech měřených komplexech jsou přítomné vodíkové vazby mezi amidovým vodíkem a halogenem koordinovaným na palladiu. V případě látek **9** a **11** jsou tyto vodíkové vazby intramolekulární, zatímco v případě komplexu **10** vzniká intermolekulární vodíková vazba, pomocí které vznikají ve struktuře komplexu **10** centrosymetrické dimerní jednotky (**Obrázek 25**). Dále jsou ve všech měřených komplexech přítomny další vodíkové vazby zahrnující atomy vodíku vázané na atomech uhlíku. Parametry vodíkových vazeb nacházejících se v komplexech **9-11** jsou uvedeny v **tabulce 11**.



Obrázek 25. Intermolekulární vodíkové vazby v komplexu **10**, pomocí kterých vzniká

centrosymetrická dimerní jednotka.

Tabulka 11. Délky a úhly vodíkových vazeb přítomných v komplexech **9-11**. Písmeno D značí donorový atom a písmeno A akceptorový atom.

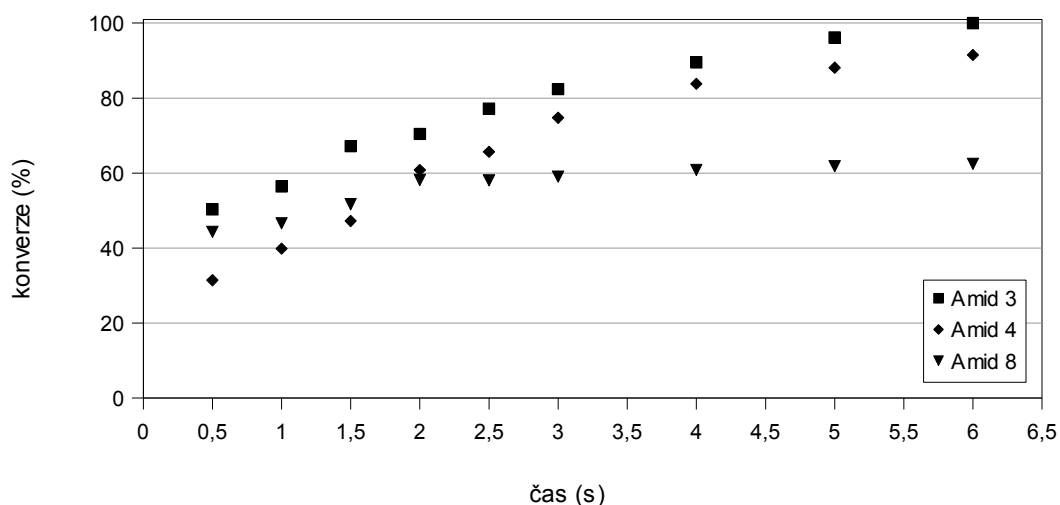
D – H ··· A	D – A [Å]	D – H ··· A [°]
Komplex 9		
N(1) – H(1N) ··· Cl(11)	3.340(3)	167
C(25) – H(25B) ··· Cl(11)	3.401(4)	119
C(9) – H(9) ··· Cl(12)	3.608(4)	153
Komplex 10		
N(1) – H(1N) ··· Cl(1)	3.362(4)	134
C(13) – H(13) ··· O	3.238(5)	155
C(21) – H(21) ··· O	3.235(5)	133
C(2) – H(2) ··· Cl(2)	3.324(4)	131
C(10) – H(10) ··· Cl(1)	3.704(4)	159
C(25) – H(25A) ··· Cl(2)	3.292(5)	129
C(26) – H(26A) ··· Cl(2)	3.294(6)	123
C(27) – H(27B) ··· Cl(1)	3.117(5)	100
Komplex 11		
N(1) – H(1N) ··· Cl(2)	3.335(4)	125
C(4) – H(4) ··· O	3.404(6)	151
C(15) – H(15) ··· O	3.227(7)	137
C(25) – H(25A) ··· O	3.318(6)	144
C(5) – H(5) ··· Cl(2)	3.395(5)	131
C(26) – H(26A) ··· N	3.041(6)	108
C(26) – H(26) ··· Cl(2)	3.367(5)	117

2. 12 Katalytické testy

Nově připravené amidy **3**, **4** a **8** byly testovány jako ligandy v palladiem katalyzované Suzukiho-Miyaurovy reakci fenyloboronové kyseliny a 4-bromacetofenonu v přítomnosti uhličitanu draselného jako báze. Jako prekurzor palladia byl zvolen octan palladnatý.

Jako první byla tato reakce provedena v dioxanu při teplotě 90°C. Z reakční směsi byly odebírány vzorky, ve kterých byla určována konverze pomocí NMR spektroskopie. Poslední vzorek byl odebrán po šesti hodinách a reakce byla ukončena. Výsledky kinetické studie jsou zobrazeny ve **grafu 1**.

Graf 1. Kinetická studie reakce fenyloboronové kyseliny s bromacetofenonem katalyzované komplexy palladia s amidy **3**, **4** a **8** jako ligandy.



Z těchto výsledků je patrné, že nejlepší katalytické vlastnosti vykazoval amid **3**, kde došlo po šesti hodinách k úplné konverzi. O něco horší výsledky poskytl amid **4**, kde konverze dosáhla 91%. Nejhorší výsledky poskytl amid **8** s konverzí 62%. Tyto výsledky mohou korelovat s polaritou a tudíž s rozpustností použitých amidů v málo polárním dioxanu. Nejpolárnější amid **8** obsahující amoniiovou skupinu tak v katalýze v nepolárním prostředí dioxanu poskytl nejhorší výsledky. Naopak nejméně polární amid **3** vykazoval nejlepší

katalytické vlastnosti. Další vliv na tyto výsledky mohla mít stabilita komplexu palladia, který tvoří katalyticky aktivní částici. Nejstabilnější komplex byl vytvořen s amidem **3**, kde jako donorové atomy vystupují dva měkké atomy fosforu. O něco méně stabilní komplex se tvořil s amidem **4**, který obsahuje donorový atom fosforu a o něco tvrdší atom dusíku. V případě amidu **8** vznikala nejméně stabilní katalytická částice, a to z toho důvodu, že zde pravděpodobně docházelo pouze k monodentátní koordinaci fosfinové skupiny, po případě k bidentátní koordinaci přes atom fosforu a kyslíku. V obou těchto případech je výsledný komplex mnohem méně stabilní než v případě amidů **3** a **4**.

Dále byly testovány katalytické schopnosti výše zmíněných amidů ve vodě. Modelová reakce, teplota, i množství katalyzátoru byly stejné jako v předchozím případě. Z reakční směsi nebylo možné odebírat vzorky na stanovení konverze pomocí NMR, protože jak produkty, tak i reaktanty jsou ve vodě nerozpustné. Místo toho byla reakce prováděna 2× po sobě s novými reaktanty i katalyzátorem. Reakce byla ukončena po dvou a šesti hodinách. V obou případech byla reakční směs extrahována etherem a čištěna chromatografií. Po té byl stanoven izolovaný výtěžek (**tabulka 11**). Čistota produktu byla ověřena měřením NMR spekter.

Tabulka 11. Izolované výtěžky reakce fenyloboronové kyseliny a 4-bromacetofenonu ve vodě, katalyzované palladiovými komplexy s amidy **3**, **4** a **8** jako ligandy.

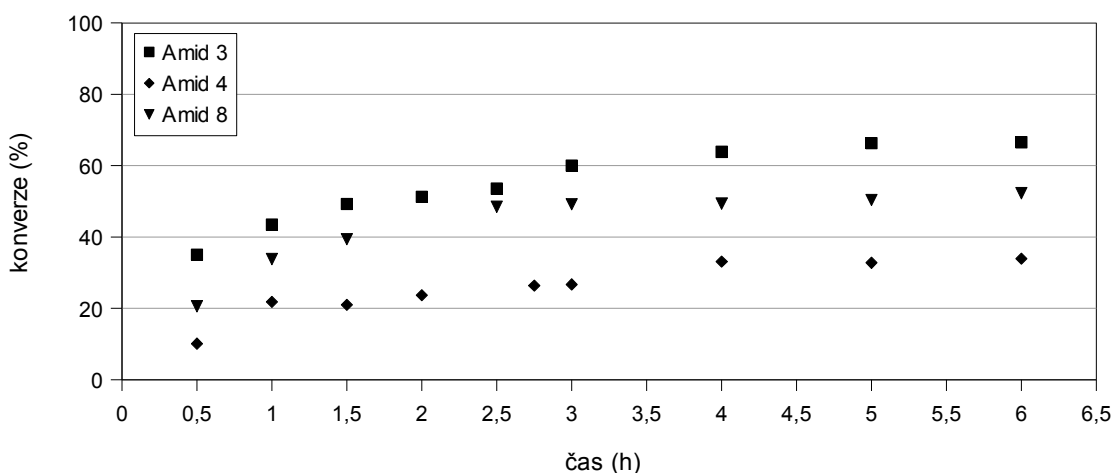
Ligand	Hmotnost (g), 2 h	Výtěžek (%), 2 h	Hmotnost (g), 6 h	Výtěžek (%), 6 h
3	0.9397	96	0.9555	97
4	0.9291	94	0.9190	94
8	0.9198	94	0.9412	94

Při katalýze ve vodném prostředí lze očekávat, že výsledky budou mít opačný trend, než v případě katalýzy v dioxanu. Toto se však nepotvrdilo a v případě všech testovaných amidů byla konverze již po dvou hodinách téměř úplná. Tento výsledek může být způsoben hydrofobním efektem, kdy nerozpustné reaktanty i katalyzátor reagují v tavenině reaktantů.

Dále byly amidy **3**, **4** a **8** testovány při Suzukiho-Miyaurově reakci v bifázovém

prostředí vody a toluenu. Teplota, množství katalyzátoru, reakční čas i frekvence odebrání vzorků byly totožné jako v případě reakce v dioxanu. Výsledky této kinetické studie jsou znázorněny v **grafu 2**.

Graf 2. Kinetická studie reakce kyseliny fenyloboronové s 4-bromacetofenonem v bifázovém prostředí vody a toluenu katalyzované komplexy palladia s amidy **3**, **4** a **8** jako ligandy.

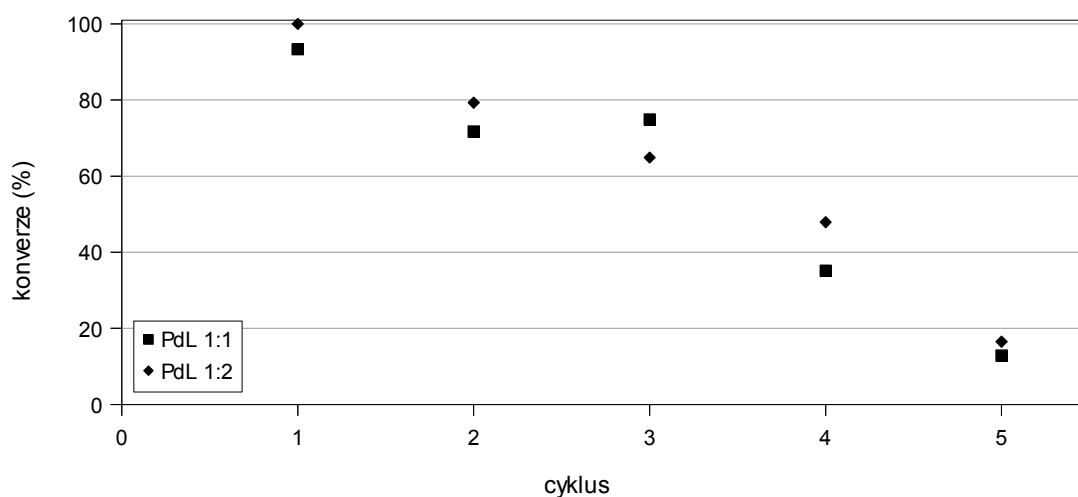


Výsledky bifázové katalýzy jsou ve srovnání s katalýzou v dioxanu mnohem horší. Dále zde můžeme vidět i skutečnost, že polární amid obsahující amonium zde dosahuje mnohem lepšího výsledku než amid **4**. Navíc zhoršení katalytických schopností při přechodu od dioxanu k mezifázovému prostředí není v případě amidu **8** tak výrazné jako u amidů **3** a **4**. To můžeme přisoudit větší polaritě amidu **8**.

Dále byla tato bifázová reakce v případě amidu **8** prováděna opakovaně. V každém cyklu byly použity nové reaktanty ale katalyzátor byl recyklován z předchozího cyklu. Cílem této studie bylo získat informace o recyklovatelnosti katalyzátoru. Reakční doba byla dvě hodiny a množství katalyzátoru v prvním cyklu bylo 10× větší než v předchozích případech. Reakční teplota byla 90°C. Dále byla prováděna reakce se poměrem ligandu a palladia 2:1. U této reakce lze předpokládat větší stabilitu palladiového katalyzátoru. Po každé reakci byla reakční směs extrahována toluenem a čištěna chromatografií. Produkt a reaktant sice není

možné chromatograficky rozdělit, ale chromatografie byla nutná pro vyčištění reakční směsi od nečistot, které znemožňovaly integraci pásů reaktantu a produktu v NMR spektrech a znemožňovaly tak i správné určení konverze. Výsledky této studie jsou uvedeny v **grafu 3**.

Graf 3. Konverze reakcí fenyloboronové kyseliny a 4-bromacetofenonu po recyklacích katalyzátoru s amidem **8** jako ligandem.



Z těchto výsledků vyplývá, že katalyzátor s amidem **8** jako ligandem ztrácí aktivitu již v prvním kroku a to při poměru palladia k ligandu 1:1 i 1:2. Po pátém cyklu je již konverze v obou případech menší než 20 %. Dále zde můžeme pozorovat, že v případě reakce, kde byl použit poměr palladia k ligandu 1:2 dochází k o něco větší konverzi než v případě poměru 1:1. To je patrně způsobeno vyšší stabilitou katalyticky aktivní částice. Ta je patrně způsobena tím, že zde dochází ke koordinaci dvou ligandů místo jednoho a k obsazení dalšího volného koordinačního místa na palladiu.

3. Shrnutí

Reakcí 1'-(difenylfosfino)-1-ferrocenkarboxylové kyseliny (Hdpf) s 2-(difenylfosfino)ethylaminem a 2-(*N,N*-dimethylamino)ethylaminem byly připraveny a charakterizovány amidy **3** a **4**. Tyto amidy byly reagovány s elementární sírou za vzniku fosfinsulfidů **5** a **6**, které byly též plně charakterizovány. Dále byl připraven a charakterizován polární amid **8** odvozený od amidu **4**. Bylo zjištěno, že tento amid nelze připravovat přímou kvarternizací amidu **4** z důvodu konkurenční reakce na citlivé fosfinové skupině. Proto byl polární amid **8** připravován z fosfinsulfidu **6**, kde je fosfinová skupina chráněna atomem síry. Alkylací amidu **6** pomocí methyljodidu tak byla připravena kvartérní amoniová sůl **7**. Její reakcí s Raneyovým niklem v acetonitrilu došlo k odstranění síry a ke vzniku žádaného polárního amidu **8**.

Amidy **1-4** byly reagovány s dichloro-(η^4 -cyklookta-1,5-dien)palladnatým komplexem za vzniku komplexů **9**, **10**, **11** a **12**. Při studiu těchto komplexů pomocí NMR v roztoku před krystalizací bylo zjištěno, že komplexy s **9** a **10** se v roztoku vyskytují pouze v monomerní podobě, zatímco komplexy **11** a **12** jsou v roztoku přítomné jak v monomerní tak v dimerní podobě. Dále bylo zjištěno, že z roztoku komplexu **11** krystaluje pouze dimerní forma. V případě komplexů **9**, **10** a **11** byly stanoveny struktury rtg difrakcí. Komplex **12** se nepodařilo připravit v čisté podobě.

Všechny nově připravené amidy (**3**, **4** a **8**) byly testovány jako ligandy v Suzukiho-Miyauraově reakci fenyloboronové kyseliny s 4-bromacetofenonem a to jak v organickém prostředí dioxanu tak i ve vodném a bifázovém prostředí vody a toluenu. Bylo zjištěno, že amidy **3** a **4** jsou dobré katalyzátory dané reakce v organickém prostředí. Výsledky amidu **8** byly zřetelně horší, což může být způsobeno nízkou rozpustností katalyzátoru v dioxanu. Ve vodném prostředí vykázaly všechny testované amidy vynikající výsledky, což může být dáno hydrofobním efektem. V bifázovém prostředí vykázaly všechny testované amidy horší výsledky než v dioxanu nebo ve vodě. Dále se ukázalo, že při recyklaci amidu **8** dochází k poklesu účinnosti katalyzátoru již po prvním cyklu a že poměr palladia k ligandu nemá na tuto skutečnost výrazný vliv. To může být způsobeno nízkou stabilitou komplexu s ligandem **8**.

4. Experimentální část

4.1 Materiály a metody

Použité chemikálie

Většina použitých rozpouštědel byla produktem firem Penta a Lach-Ner. Dioxan byl produktem firmy Lachema a acetonitril a absolutní ethanol použitý při krystalizaci látky **8** byly produkty firmy Sigma-Aldrich. Pro syntézu Hd₂Pf byla použita rozpouštědla (hexan a diethylether) nejprve předsušena staním nad kovovým sodíkem. Poté byla refluxována v argonové atmosféře s kovovým draslíkem a benzofenonem do vzniku modrého zabarvení, které indikovalo nepřítomnost vody a kyslíku v rozpouštědle, a následně destilována. Dichlormethan použitý pro syntézu amidů z Hd₂Pf a pro syntézu komplexů byl sušen staním nad bezvodým uhličitanem draselným a destilován pod argonem. Acetonitril používaný při syntéze amoniových solí **7** a **8** byl čištěn destilací od oxidu fosforečného v argonové atmosféře. Methanol používaný při syntéze amoniové soli **8** byl sušen destilací z roztoku kovového sodíku (methoxidu sodného) pod argonem. Dioxan použitý při katalýze byl čištěn destilací od kovového sodíku v argonové atmosféře. Voda použitá při katalýze byla odplyněna v ultrazvukové lázni. Toluén použitý při katalýze byl čištěn destilací pod argonem. Rozpouštědla použitá při chromatografii (dichlormethan, methanol, hexan, ether) nebyla nijak upravována, stejně jako toluén používaný při syntéze fosfinsulfidů a rozpouštědla použitá při krystalizacích.

Výchozí látky a činidla byly produkty firem Sigma-Aldrich (ferrocen, butyllithium, fenyllithium, 2-(*N,N*-dimethylamino)ethylamin, 1-hydroxybenzotriazol, jodmethan, Raneyův nikl, 4-bromacetofenon, octan palladnatý), Fluka (*N,N,N',N'*-tetramethylethylendiammin, 2-(difenylfosfino)ethylamin, 1-ethyl-3-[3-(dimethylamino)propyl]karbodiimid, kyselina fenylboronová, diethylenglykol dimethylether, mesitylen) a Lachema (uhličitan draselný, síra). Tyto látky nebyly kromě tetramethylethylendiaminu nijak sušeny ani čištěny. Tetramethylethylendiamin byl sušen stáním nad kovovým sodíkem a čištěn destilací pod

argonem.

Nukleární magnetická rezonance

K měření spekter nukleární magnetické rezonance byl použit FT NMR spektrometr Varian UNITY Inova 400 s rezonanční frekvencí 399.95 MHz pro ^1H , 100.58 MHz pro ^{13}C a 161.90 MHz pro ^{31}P . Spektra všech látek byla měřena při teplotě 25 °C, spektra komplexů **9** a **10** byla měřena ještě při teplotách -25°C, 0°C a 50°C. Spektra amidů **3** a **4**, fosfinsulfidů **5** a **6** a komplexů **9-12** byla měřena deuterovaném chloroformu, spektra amoniové soli **7** byla z důvodu rozpustnosti měřena v deuterovaném acetonitrilu. Jako vnitřní standard byl použit tetramethylsilan v případě ^1H a ^{13}C spekter. V ^{31}P NMR spektrech byla použita 85 % kyselina fosforečná jako externí standard.

Infračervená spektroskopie

Infračervená spektra byla měřena pomocí FT IR spektrometru Nicolet 6700. Spektra většiny látek byla měřena na průchod v suspenzi nujolu mezi dvěma destičkami z bromidu draselného. Látka **4** byla měřena metodou odrazu od tenkého filmu látky naneseného na kovové destičce.

Hmotnostní spektrometrie

Hmotnostní spektra ESI nízkého rozlišení byla měřena pomocí spektroskopu Bruker Esquire 3000 u všech nově připravených látek.

Rentgenostrukturní analýza

Difrakční data byla měřena na přístroji Nonius KappaCCD s chladícím zařízením Oxford Cryosystems. Teplota měření byla u všech měřených látek udržována na 150 K. Použité záření $\text{MoK}\alpha$ s vlnovou délkou 0.71073 Å bylo monochromatizované grafitovým monochromátorem.

K řešení fázového problému byly použity přímé metody (SIR97) a k upřesnění struktury (polohy atomů, teplotní faktory) metoda nejmenších čtverců založená na F^2 (SHELXL97). Všechny nevodíkové atomy, s výjimkou atomů rozpouštědla v případě komplexu **11**, byly upřesněny s anizotropními teplotními kmity. Amidové vodíky byly v případě všech měřených látek nalezeny na diferenčních mapách elektronových hustot. Ostatní vodíkové atomy byly umístěny do vypočtených geometrických poloh.

4.2 Syntetická část

Příprava 1-fenyl-1-fosfa-[1]ferrocenofanu

Do trojhrdlé 500 ml baňky bylo naváženo 9.28 g (0.05 mol) ferrocenu a bylo vloženo míchadlo. Do jednoho hrdla byl zaveden argon a tímto plynem byla baňka vypláchnuta. Po té byla baňka uzavřena septy a připevněna nad magnetickou míchačku. Pak byl ferrocen rozpuštěn v 250 ml suchého hexanu destilovaného od draslíku a benzofenonu. K roztoku bylo injekční stříkačkou přidáno 18 ml (0.12 mol) *N,N,N',N'*-tetramethylethyldiamminu a poté 48 ml (0.12 mol) 2.5 M roztoku butyllithia v hexanu. Směs byla míchána další hodinu a po té byla ponechána v klidu a bez míchání do druhého dne.

Druhý den byla z baňky pomocí kanyly odsána kapalná fáze a vzniklý pevný dilithioferrocen byl ihned suspendován v 250 ml suchého hexanu destilovaného od draslíku a benzofenonu. Bylo postupováno velmi rychle, protože se nestabilní dilithioferrocen velmi rychle rozkládá. Po té byl roztok ochlazen lázní ethanolu a pevného oxidu uhličitého na -78°C a bylo k němu přidáno 6 ml (0.04 mol) dichlorfenylfosfinu. Pak byl roztok míchán jednu hodinu za chlazení a přes noc bez chlazení.

Další den bylo k roztoku přidáno 50 ml vody a směs byla míchána další hodinu. Po této době byla kapalná fáze přelita do dělicí nálevky a baňka s pevnými nečistotami byla několikrát promyta malým množstvím hexanu a tento hexan byl také přidán do dělicí nálevky. V nálevce se vytvořily dvě fáze. Organická fáze s většinou produktu byla odpuštěna do kádinky a spodní vodná fáze byla promývána malým množstvím hexanu. Spojené hexanové

fáze byly přelity do dělicí nálevky a promývány 3× 100 ml vody a pak 3× 100 ml nasyceného roztoku NaCl. Organická fáze byla dále sušena bezvodým síranem hořečnatým, zfiltrována přes filtrační papír a odpařena. Hmotnost připraveného červeného ferrocenofanu byla 9.82 g. To je 33 % teoretické hmotnosti.

^1H NMR (CDCl_3): δ 4.36-4.68 (m, 8 H, $2 \times \text{C}_5\text{H}_4$), 7.25-7.70 (m, 5H, *Ph*). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): δ 11.6 (s). Data souhlasí s údaji uvedenými v literatuře⁷⁶

Příprava kyseliny 1'-(difenylfosfino)ferrocen-1-karboxylové (Hdpf)

9.82 g (0.03 mol) ferrocenofanu bylo rozpuštěno v 200 ml etheru destilovaného od draslíku a benzofenonu a roztok byl vychlazen směsí ethanolu a pevného oxidu uhličitého na -78°C . K vychlazenému roztoku bylo přidáno 37 ml (0.07 mol) 1.8 M roztoku fenyllithia a směs byla míchána další hodinu s chlazením a po té hodinu bez chlazení. Pak byl roztok opět vychlazen na -78°C a nalit do 1000 ml Erlenmayerovy baňky na drcený suchý led. Baňka byla uzavřena bublačkou a ponechána stát do druhého dne.

Další den bylo ke směsi přidáno 80 ml 5% roztoku KOH a směs byla přelita do dělicí nálevky. V nálevce se vytvořily dvě fáze. Spodní vodná fáze s většinou produktu byla odpuštěna do kádinky a svrchní organická fáze byla promyta 5% roztokem KOH. Vodné fáze byly spojeny a ochlazeny ledovou lázní na 0°C . Poté byl roztok produktu okyselen koncentrovanou kyselinou fosforečnou. Vyloučená sraženina byla odsána na Büchnerově nálevce, promyta 1% roztokem kyseliny fosforečné a vodou. Pak byla sraženina rozpuštěna v horké kyselině octové a vzniklý roztok byl přefiltrován přes filtrační papír do 1000 ml Erlenmayerovy baňky. Filtrát byl přiveden k varu a srážen destilovanou vodou, dokud se vznikající sraženina ještě rozpouštěla. Poté byl roztok stáním pomalu ochlazen na laboratorní teplotu. Ochlazením z roztoku vykristalovaly oranžové jehlicovité krystaly, které byly odsáty na Büchnerově nálevce a promyty vodou. Jejich hmotnost činila 9,94 g. To je 80 % teoretické hmotnosti.

^1H NMR (CDCl_3): δ 4.17 (zdánlivý k, $J' = 1.7$ Hz, 2 H, fc), 4.34 (zdánlivý t, $J' = 1.9$ Hz, 2 H, fc), 4.45 (zdánlivý t, $J' = 1.7$ Hz, 2 H, fc), 4.76 (zdánlivý t, $J' = 1.8$ Hz, 2 H, fc), 7.28 – 7.39 (m, 10 H, Ph_2), $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): δ -17.65 (s). Data souhlasí s údaji uvedenými v literatuře³⁷.

Příprava 2-(difenylfosfino)ethylamidu kyseliny 1'-(difenylfosfino)ferrocen-1-karboxylové (3)

Do suché 25 ml dvojhrdlé baňky opatřené septem bylo naváženo 0.840 g (2.0 mmol) Hdpf. K tomu bylo přidáno 0.298 g (2.2 mmol) 1-hydroxybenzotriazolu (HOBt). Do baňky bylo vloženo míchadlo a poté byla aparatura vyfoukána argonem. Směs byla rozpuštěna v 10 ml suchého dichlormethanu. Do směsi bylo za míchání a chlazení ledovou lázní přidáno 0.539 g (3.5 mmol) 1-ethyl-3-[3-(dimethylamino)propyl]-karbodiimidu (EDC). Po půl hodině míchání bylo ke směsi přikapáno 0.512 g (2.2 mmol) 2-(difenylfosfino)ethylaminu. Tato směs byla míchána ještě čtvrt hodiny s chlazením a poté přes noc bez chlazení.

Do reakční směsi bylo přilito 10 ml 10% roztoku kyseliny citrónové a směs byla míchána dalších 5 minut. Poté byla směs přelita do dělicí nálevky. Spodní organická fáze byla převedena do čisté a suché baňky, horní vodná fáze byla promyta malým množstvím dichlormethanu. Organické fáze byly spojeny a promyty 3×5 ml nasyceného vodného roztoku hydrogenuhličitanu sodného. Poté byla organická fáze s rozpuštěným produktem sušena za míchání asi 45 min nad bezvodým síranem hořečnatým. Pak byl roztok přefiltrován od sušidla a odpařen na vakuové odparce. Surový produkt rozpuštěn v malém množství směsi dichlormethanu a methanolu 20:1 (v/v) a chromatografován na sloupci silikagelu touto směsí. Poté byl produkt odpařen na vakuové odparce a zvážen. Hmotnost žlutého pevného produktu byla 1.14 g, to je 91 % teoretické hmotnosti

^1H NMR (CDCl_3): δ 2.35 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 2 H, CH_2), 3.44 (dt, $^3J_{\text{HH}} \approx J_{\text{PH}} \approx 7$ Hz, 2 H, CH_2), 4.07 (zdánlivý k, $J' = 1.6$ Hz, 2 H, fc), 4.20 (zdánlivý t, $J' = 1.9$ Hz, 2 H, fc), 4.42 (zdánlivý t, $J' = 1.8$ Hz, 2 H, fc), 4.50 (zdánlivý t, $J' = 1.9$ Hz, 2 H, fc), 5.97 (br t, $^3J_{\text{HH}} = 5.2$ Hz, 1 H, NH), 7.28 – 7.47 (m, 20 H, Ph). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): δ -16.9 (s), -20.8 (s). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): δ 28.70 (d, $^2J_{\text{PC}} = 13$ Hz, CH_2), 36.93 (d, $^1J_{\text{PC}} = 20$ Hz, CH_2), 69.48 (s, fc CH_C), 71.42 (s, fc CH_C), 72.77 (d, $^3J_{\text{PC}} = 4$ Hz, fc CH_P), 74.35 (d, $^2J_{\text{PC}} = 13$ Hz, fc CH_P), 128.29 (d, $^3J_{\text{PC}} = 6$ Hz, $\text{PPh}_2 \text{CH}_{\text{meta}}$), 128.60 (d, $^3J_{\text{PC}} = 6$ Hz, $\text{PPh}_2 \text{CH}_{\text{meta}}$), 128.77 (s, $\text{PPh}_2 \text{CH}_{\text{para}}$), 128.79 (s, $\text{PPh}_2 \text{CH}_{\text{para}}$), 132.76 (d, $^2J_{\text{PC}} = 20$ Hz, $\text{PPh}_2 \text{CH}_{\text{ortho}}$), 133.62 (d, $^2J_{\text{PC}} = 20$ Hz, $\text{PPh}_2 \text{CH}_{\text{ortho}}$), 137.70 (d, $^1J_{\text{PC}} = 11$ Hz, $\text{PPh}_2 \text{C}_{\text{ipso}}$), 138.54 (d, $^1J_{\text{PC}} = 10$ Hz, $\text{PPh}_2 \text{C}_{\text{ipso}}$), 169.74 (s, CO); signály ferrocenových C_C a C_P jsou pravděpodobně překryty signály rozpouštědla. IR (nujol, cm^{-1}): 3330 w, 2670 w, 1628 vs, 1583 w, 1534 vs, 1295 s, 1158 m, 1092 w, 1068 w, 1026 m, 998 w, 815 w, 740 s, 695 vs, 504 s. MS ESI+ (m/z): 648 ($[\text{M} + \text{Na}]^+$), 664 ($[\text{M} + \text{K}]^+$). MS ESI- (m/z): 624 ($[\text{M} - \text{H}]^-$). Elementární analýza vypočtená pro $\text{C}_{37}\text{H}_{33}\text{P}_2\text{FeON} \cdot 0.1 \text{CH}_2\text{Cl}_2$: 70.29% C, 5.28 % H, 2.21 % N, nalezeno: 70,16 % C, 5.20 % H, 2.17 % N.

Příprava 2-*N,N'*-(dimethylamino)ethylamidu kyseliny 1'-(difenyfosfino)ferrocen-1-karboxylové (4)

Do suché 25 ml dvojhrdlé baňky opatřené septem bylo naváženo 0.414 g (1.0 mmol) Hdpf. K tomu bylo přidáno 0.149 g (1.1 mmol) 1-hydroxybenzotriazolu (HOBt) a bylo vloženo míchadlo. Baňka byla vyfoukána argonem a směs byla rozpuštěna v 15 ml suchého dichlormethanu. Do směsi bylo za míchání a chlazení ledovou lázní přidáno 0.264 g (1.7 mmol) 1-ethyl-3-[3-dimethylaminopropyl]-karbodiimidu (EDC). Po půl hodině míchání bylo ke směsi přikapáno 0.096 g (1.1 mmol) 2-*N,N'*-(dimethylamino)ethylaminu. Tato směs byla míchána ještě čtvrt hodiny s chlazením a poté přes noc bez chlazení.

Druhý den bylo do reakční směsi bylo přilito 10 ml 10% roztoku kyseliny citrónové a směs byla míchána dalších 5 minut. Poté byla směs převedena do dělicí nálevky. Spodní organická fáze byla odpuštěna baňky a horní vodná fáze byla promyta 3×5 ml dichlormethanu. Organické fáze byly spojeny a promyty 3×10 ml nasyceného vodného roztoku hydrogenuhličitanu sodného. Poté byla organická fáze s rozpuštěným produktem sušena

za míchání asi 45 min nad bezvodým síranem hořečnatým. Poté byl roztok přefiltrován od sušidla a odpařen na vakuové odparce. Dále byl produkt chromatografován na sloupci oxidu hlinitého směsí dichlormethanu a methanolu v poměru 20:1 (v/v). Výsledný produkt byl odpařen na vakuové odparce a zvážen. Hmotnost oranžového pevného produktu byla 0.474 g, to je 98 % teoretické hmotnosti

^1H NMR (CDCl_3): δ 2.25 (s, 6 H, NMe_2), 2.47 (t, $^3J_{\text{HH}} = 5.9$ Hz, 2 H, CH_2NMe_2), 3.41 (zdánlivý k, $J' = 5.7$ Hz, 2 H, NHCH_2), 4.11 (zdánlivý k, $J' = 1.9$ Hz, 2 H, fc), 4.18 (zdánlivý t, $J' = 1.9$ Hz, 2 H, fc), 4.41 (zdánlivý t, $J' = 1.8$ Hz, 2 H, fc), 4.58 (zdánlivý t, $J' = 1.9$ Hz, 2 H, fc), 6.37 (br t, $J_{\text{HH}} = 5.0$ Hz, 1 H, NH), 7.29 – 7.40 (m, 10 H, Ph). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): δ -17.1 (s). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): δ 36.82 (s, CH_2), 45.22 (s, NMe_2), 58.05 (s, CH_2), 69.39 (s, fc CH_C), 71.48 (s, fc CH_C), 72.92 (d, $^2J_{\text{PC}} = 4$ Hz, fc CH_P), 74.30 (d, $^2J_{\text{PC}} = 14$ Hz, fc CH_P), 128.23 (d, $^3J_{\text{PC}} = 7$ Hz, PPh_2 CH_{meta}), 128.67 (s, PPh_2 CH_{para}), 133.44 (d, $^3J_{\text{PC}} = 20$ Hz, PPh_2 CH_{ortho}), 138.55 (d, $^3J_{\text{PC}} = 9$ Hz, PPh_2 CH_{ipso}), 169.81 (s, CO), signály ferrocenových C_C a C_P jsou pravděpodobně překryty signály rozpouštědla. IR (nujol, cm^{-1}): 3327 w, 3040 w, 1956 w, 1890 w, 1819 w, 1769 w, 1631 vs, 1583 w, 1539 vs, 1431 w, 1346 w, 1327 w, 1304 m, 1259 w, 1219 w, 1194 m, 1182 m, 1157 s, 1121 w, 1092 w, 1080 w, 1070 w, 1053 w, 1032 m, 996 w, 971 w, 950 w, 916 w, 885 w, 877 w, 862 w, 845 w, 833 w, 814 m, 778 w, 744 s, 668 s, 639 w, 618 w, 593 w, 560 w, 530 w, 521 w, 504 s, 489 m, 475 w, 452 w, 439 w, 418 w, 412 w, 401 w. ESI+ MS (m/z): 485 ($[\text{M}+\text{H}]^+$), 507 ($[\text{M}+\text{Na}]^+$), 523 ($[\text{M}+\text{K}]^+$). MS ESI- (m/z): 483 ($[\text{M}-\text{H}]^-$). Elementární analýza vypočtená pro $\text{C}_{27}\text{H}_{29}\text{PFeON}_2 \cdot 0.1 \text{CHCl}_3$: 65.58 % C, 5.91 % H, 5.65 % N, nalezeno: 65.29 % C, 5.99 % H, 5.52 % N.

Příprava 2-(difenylthiofosforyl)ethylamidu kyseliny 1'-(difenylthiofosforyl)ferrocen-1-karboxylové (5)

Do 25 ml baňky bylo naváženo 0.0625 g (0.1 mmol) 2-(difenylfosfino)ethylamidu kyseliny 1'-(difenylfosfino)ferrocen-1-karboxylové a 0.0076 g (0.24 mmol) síry. Do baňky bylo vloženo magnetické míchadlo a směs byla rozpuštěna v 10 ml toluenu. Roztok byl zahřán na 80°C a při této teplotě byl míchán 90 minut. Poté byl roztok míchán bez zahřívání přes noc.

Druhý den byl roztok přefiltrován přes PTFE filtr do baňky a odpařen na vakuové odparce. Produkt byl krystalován pomalým chladnutím ze směsi hexanu a ethylacetátu (3:1). Po zchladnutí se z roztoku vyloučila žlutá sraženina. Hmotnost této sraženiny byla 0.0522 g, to je 76 % teoretické hmotnosti.

^1H NMR (CDCl_3): δ 2.84–2.92 (m, 2 H, CH_2), 3.67–3.77 (m, 2 H, CH_2), 4.06 (zdánlivý k, $J' = 2.0$ Hz, 2 H, fc), 4.27 (zdánlivý k, $J' = 2.0$ Hz, 2 H, fc), 4.57 (zdánlivý t, $J' = 1.8$ Hz, 2 H, fc), 4.52 (zdánlivý t, $J' = 1.9$ Hz, 2 H, fc), 7.41–7.55 (m, 13 H, Ph a NH), 7.66–7.74 (m, 4 H, Ph), 7.85–7.94 (m, 4 H, Ph). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): δ 39.9 (s), 42.2 (s), $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): δ 31.98 (d, $J_{\text{PC}} = 56$ Hz, CH_2), 34.54 (s, CH_2), 70.61 (s, fc CH_C), 71.53 (s, fc CH_C), 73.33 (d, $J_{\text{PC}} = 10$ Hz, fc CH_P), 74.63 (d, $J_{\text{PC}} = 13$ Hz, fc CH_P), 76.21 (d, $J_{\text{PC}} = 97$ Hz, fc C_P), 77.77 (s, fc C_C), 128.38 (d, $^3J_{\text{PC}} = 12$ Hz, PPh_2 CH_meta), 128.73 (d, $^3J_{\text{PC}} = 12$ Hz, PPh_2 CH_meta), 131.07 (d, $^2J_{\text{PC}} = 10$ Hz, PPh_2 CH_ortho), 131.50 (d, $^4J_{\text{PC}} = 2$ Hz, PPh_2 CH_para), 131.59 (d, $^4J_{\text{PC}} = 3$ Hz, PPh_2 CH_para), 131.60 (d, $^2J_{\text{PC}} = 11$ Hz, PPh_2 CH_ortho), 132.60 (d, $^1J_{\text{PC}} = 81$ Hz, PPh_2 CH_ipso), 133.67 (d, $^1J_{\text{PC}} = 87$ Hz, PPh_2 CH_ipso), 169.67 (s, CO). IR (nujol, cm^{-1}): 3289 br w, 1633 m, 1537 m, 1298 m, 1219 w, 1172 m, 1100 m, 1023 w, 993 w, 975 w, 906 w, 835 w, 806 w, 786 w, 757 w, 743 w, 718 m, 689 m, 648 w, 623 m, 611 w, 541 w, 518 w, 500 w, 486 w, 473 w, 431 w. MS ESI+ (m/z): 728 ($[\text{M} + \text{K}]^+$), 712 ($[\text{M} + \text{Na}]^+$), 690 ($[\text{M} + \text{H}]^+$). MS ESI- (m/z): 688 ($[\text{M} - \text{H}]^-$), 724 ($[\text{M} + \text{Cl}]^-$).

Příprava 2-*N,N'*-(dimethylamino)ethylamidu kyseliny 1'-(difenylthiofosforyl)ferrocen-1-karboxylové (6)

Do 50 ml baňky bylo naváženo 1.4525 g (3.0 mmol) 2-*N,N'*-(dimethylamino)ethylamidu kyseliny 1'-(difenylfosfino)ferrocen-1-karboxylové a 0.0992 g (3.1 mmol) síry. Do baňky bylo vloženo míchadlo a směs byla rozpuštěna veš 30 ml toluenu. Roztok byl zahřán na 80°C a při této teplotě byl míchán 90 minut. Poté byl roztok míchán bez zahřívání přes noc.

Druhý den byl roztok odpařen na vakuové odparce a chromatografován na silikagelu směsí dichlormethanu a methanolu v poměru 10:1 (v/v). Po té byl roztok produktu odpařen a sušen ve vakuu. Produkt měl podobu oranžové olejovité látky. Jeho hmotnost byla 1.4145 g, to je 91 % teoretické hmotnosti.

^1H NMR (CDCl_3): δ 2.28 (s, 6 H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 2.56 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz, 2 H, Me_2NCH_2), 3.48 (dt, $J \approx J = 6.2$ Hz, 2 H, NHCH_2), 4.01 (zdánlivý t, $J' = 2.0$ Hz, 2 H, fc), 4.35 (zdánlivý k, $J' = 2.0$ Hz, 2 H, fc), 4.59 (zdánlivý k, $J' = 1.8$ Hz, 2 H, fc), 4.87 (zdánlivý t, $J' = 2.0$ Hz, 2 H, fc), 7.25 (br t, $^3J_{\text{HH}} \approx 6$ Hz, 1 H, NH) 7.42-7.55 (m, 6 H, Ph), 7.67-7.75 (m, 4 H, Ph). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): δ 42.4 (s). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): δ 37.34 (s, CH_2), 45.42 (s, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 58.23 (s, CH_2), 70.82 (s, fc CH_C), 71.32 (s, fc CH_C), 73.37 (d, $J_{\text{PC}} = 10$ Hz, fc CH_P), 74.91 (d, $J_{\text{PC}} = 13$ Hz, fc CH_P), 76.22 (d, $^1J_{\text{PC}} = 98$ Hz, fc C_P ; signál je částečně překryt signálem rozpouštědla), 78.65 (s, fc C_C), 128.35 (d, $^2J_{\text{PC}} = 13$ Hz, PPh_2 CH_{meta}), 131.52 (d, $^4J_{\text{PC}} = 3$ Hz, PPh_2 CH_{para}), 131.60 (d, $^2J_{\text{PC}} = 10$ Hz, PPh_2 CH_{ortho}), 133.81 (d, $^1J_{\text{PC}} = 87$ Hz, PPh_2 CH_{ipso}), 169.26 (s, CO). IR (nujol, cm^{-1}): 3364 m, 1646 vs, 1583 w, 1530 s, 1439 m, 1346 w, 1305 w, 1239 m, 1222 w, 1195 w, 1181 w, 1167 m, 1101 m, 1063 w, 1033 w, 1025 m, 998 w, 861 w, 842 w, 826 m, 777w, 764 m, 699 s, 661 m, 630 w, 614 w, 545 m, 510 m, 507 w, 498 m, 440 m, 472 w, 458 w, 448 w, 428 w. MS ESI+ (m/z): 472 ($[\text{M}-\text{NMe}_2]^+$), 517 ($[\text{M} + \text{H}]^+$), 539 ($[\text{M} + \text{Na}]^+$). MS ESI- (m/z): 515 ($[\text{M} - \text{H}]^-$).

Příprava jodidu 2-(trimethylazonia)ethylamidu kyseliny 1'-(difenylthiofosforyl)ferrocen-1-karboxylové (7)

Do 50 ml baňky opatřené magnetickým míchadlem bylo naváženo 1.0059 g (1.9 mmol) 2-(N,N-dimethylamino)ethylamidu kyseliny 1'-(difenylthiofosforyl)ferrocen-1-karboxylové a toto množství bylo rozpuštěno v 20 ml acetonitrilu destilovaného od oxidu fosforečného. Baňka byla poté vyfoukána argonem a uzavřena septem. Dále bylo injekční stříkačkou přidáno 0.8843 g (6.2 mmol, 3.3 ekv.) jodmethanu a reakční směs byla za laboratorní teploty míchána 75 minut. Po ukončení míchání byla v reakční směsi přítomná žlutá sraženina produktu. Po té byla směs nalita do cca 40 ml diethyletheru a při tom došlo k vysrážení žlutě zbarveného produktu. Baňka se sraženinou byla ponechána přes noc v mrazničce.

Druhý den byla žlutá sraženina odsána na fritě, promyta etherem a pentanem a sušena ve vakuu. Hmotnost sraženiny byla 1.1856 g. Výtěžek reakce činil 93 %.

^1H NMR (CD_3CN): δ 3.14 (s, 9 H, $\text{N}(\text{CH}_3)_3$), 3.50 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz, 2 H, CH_2NMe_3), 3.71 (kt, $^3J_{\text{HH}} = 6.3$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.6$ Hz, 2 H, NHCH_2), 4.14 (zdánlivý t, $^3J_{\text{HH}} = 2.0$ Hz, 2 H, fc), 4.41 (zdánlivý k, $^3J_{\text{HH}} = 2.0$ Hz, 2 H, fc), 4.64 (zdánlivý k, $^3J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, 2 H, fc), 4.77 (zdánlivý t, $^3J_{\text{HH}} = 2.0$ Hz, 2 H, fc), 7.46 - 7.55 (m, 5 H, Ph, NH), 7.55 - 7.62 (m, 2 H, Ph), 7.68 - 7.76 (m, 4 H, Ph). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CD_3CN): δ 42.46 (s). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CD_3CN): δ 34.57 (s, NHCH_2), 54.36 (t, $^1J_{\text{NC}} = 4$ Hz, $\text{N}(\text{CH}_3)_3$), 65.88 (t, $^1J_{\text{NC}} = 3$ Hz, CH_2NMe_3), 71.17 (s, fc CH_C), 73.17 (s, CH_C), 74.99 (d, $^3J_{\text{PC}} = 10$ Hz, fc CH_P), 75.41 (d, $^2J_{\text{PH}} = 13$ Hz, fc CH_P), 77.20 (d, $^1J_{\text{PC}} = 97$ Hz, fc C_P), 78.41 (s, fc C_C), 129.56 (d, $^2J_{\text{PC}} = 12$ Hz, PPh_2 CH_ortho), 132.41 (d, $^3J_{\text{PC}} = 11$ Hz, PPh_2 CH_meta), 132.74 (d, $^4J_{\text{PC}} = 3$ Hz, PPh_2 CH_para), 135.04 (d, $^1J_{\text{PC}} = 87$ Hz, PPh_2 CH_ipso), 170.60 (s, CO). IR (nujol, cm^{-1}): 3284 w, 1661 s, 1517 s, 1410 w, 1301 w, 1275 w, 1179 w, 1105 m, 1026 w, 1008 w, 953 w, 838 w, 812 w, 761 w, 748 w, 695 m, 661 m, 540 w, 518 w, 438 m, 460 w. MS ESI+ (m/z): 531 ($[\text{M}-\text{I}]^+$), 472 ($[\text{M}-\text{NMe}_3-\text{I}]^+$). Elementární analýza vypočtená pro $\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{PF}_2\text{FeON}_2\text{SI}$: 51.08 % C, 4.90 % H, 4.26 % N, nalezeno: 50.06 % C, 4.77 % H, 3.99 % N

Příprava chloridu 2-(trimethylazonia)ethylamidu kyseliny 1'-(difenyfosfino)ferrocen-1-karboxylové (8)

Do 25 ml dvojhrdlé baňky opatřené magnetickým míchadlem bylo naváženo cca. 1.5 g suspenze Raneyova niklu ve vodě. Po té byla baňka vyfoukána argonem a uzavřena septem. Voda byla odsáta injekční stříkačkou a Raneyův nikl byl 2× promyt 5 ml methanolu destilovaného od sodíku a 2× 5 ml bezvodého acetonitrilu. Do jiné 25 ml baňky bylo naváženo 0.3183 g (0.48 mmol) látky 7, baňka byla vyfoukána argonem a opatřena septem. Toto množství bylo rozpuštěno v 10 ml destilovaného acetonitrilu a vzniklý roztok byl přidán do baňky s Raneyovým niklem. Směs byla míchána přes noc za laboratorní teploty.

Druhý den byla reakční směs přefiltrována přes filtrační papír a odpařena na vakuové odparce. Po té byl odparek rozpuštěn v 200 ml dichlormethanu a extrahován stejným objemem nasyceného vodného roztoku chloridu sodného pro výměnu jodidových iontů za chloridové. Po odpaření dichlormethanového extraktu byl produkt chromatografován na krátkém sloupci Al_2O_3 směsí dichlormethanu a methanolu v poměru 3:1. Surový produkt byl překrystalován ze směsi ethanolu a etheru. Výsledná hmotnost oranžového krystalického produktu byla 0.1120 g, to je 40% teoretické hmotnosti.

^1H NMR (CDCl_3): δ 3.42 (s, 9 H, $\text{N}(\text{CH}_3)_3$), 3.83-3.96 (m, 4 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_3$), 4.10 (zdánlivý t, $J'_{\text{HH}} = 1.7$ Hz, 2 H, fc), 4.18 (zdánlivý t, $J'_{\text{HH}} = 2.0$ Hz, 2 H, fc), 4.45 (zdánlivý t, $J'_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, 2 H, fc), 4.98 (zdánlivý t, $J'_{\text{HH}} = 1.9$ Hz, 2 H, fc), 7.28-7.39 (m, 10 H, Ph_2), 8.82 (br t, $^3J_{\text{HH}} = 5.4$ Hz, 2 H, NH). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): δ -17.61 (s). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): δ 34.76 (s, NHCH_2), 54.38 (s, $\text{N}(\text{CH}_3)_3$), 66.00 (s, CH_2NMe_3), 69.86 (s, fc CH_C), 72.21 (s, CH_C), 72.98 (s, fc CH_P), 74.19 (d, $J_{\text{PC}} = 13$ Hz, fc CH_P), 75.88 (s, C_C), signály ipso uhlíku C_P nebyly nalezeny, 128.25 (d, $^3J_{\text{PC}} = 5$ Hz, PPh_2 CH_{meta}), 128.63 (s, PPh_2 CH_{para}), 133.49 (d, $^2J_{\text{PC}} = 20$ Hz, PPh_2 CH_{ortho}), 138.3 – 138.7 (m, PPh_2 CH_{ipso}), 171.51 (s, CO). IR (nujol, cm^{-1}) 3172 w, 1642 s, 1522 m, 1302 m, 1188 w, 1160 w, 1089 w, 1071 w, 1058 w, 1023 w, 1006 w, 956 w, 873 w, 836 w, 827 w, 813 w, 754 w, 745 m, 699 m, 638 w, 567 w, 533 m, 520 w, 496 w, 476 w, 447 w. MS ESI+ (m/z): 499 ($[\text{M}-\text{Cl}]^+$), 440 ($[\text{M}-\text{NMe}_3-\text{Cl}]^+$). Elementární analýza vypočtená pro $\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{PF}_e\text{ON}_2\text{Cl}$: 62.88 % C, 6.03 % H, 5.24 % N, nalezeno: 60.31 % C, 5.81 % H, 4.89 % N

[PdCl₂(3)] (9)

Do 10 ml baňky bylo naváženo 0.143 g (0.5 mmol) [(COD)PdCl₂]. Poté bylo do vialky naváženo 0.313 g (0.5 mmol) 2-(difenylfosfino)ethylamidu kyseliny 1'-(difenylfosfino)ferrocen-1-karboxylové. Palladnatý komplex byl rozpuštěn v 5 ml dichlormethanu sušeném nad K₂CO₃ a k tomuto roztoku byla přisypán ligand **3**. Směs byla míchána půl hodiny a po té byl roztok odpařen na vakuové odparce. Látka byla poté překrystalována difuzí ze směsi dichlormethanu a etheru. Po izolaci vykrytalovaného produktu byl tento červený krystalický produkt sušen ve vakuu. Jeho hmotnost činila 0.320 g, to je 80 % teoretické hmotnosti.

¹H NMR (CDCl₃, 25°C): δ 2.87 (br s, 2 H, NCH₂), 3.84 (br s, 2 H, CH₂P), 4.42 (zdánlivý t, *J*_{HH} = 2.0 Hz, 2 H, fc), 4.74 (br s, 2 H, fc), 5.34 (br s, 2 H, fc), 7.28 - 7.48 (m, 12 H, Ph), 7.56 - 7.72 (m, 8 H, Ph), 7.74 (t, 1 H, ³*J*_{HH} = 4.6 Hz, NH). ¹H NMR (CDCl₃, 50°C): δ 2.87 (br s, 2 H, NCH₂), 3.84 (br d, ²*J*_{PH} = 19.4 Hz, 2 H, CH₂P), 4.39 (zdánlivý t, *J*_{HH} = 2.0 Hz, 2 H, fc), 4.71 (br s, 2 H, fc), 4.74 (br s, 2 H, fc), 5.34 (br s, 2 H, fc), 7.37 - 7.47 (m, 12 H, Ph), 7.68 - 7.71 (m, 8 H, Ph), 7.73 (br t, ³*J*_{HH} = 4.4 Hz, 1 H, NH). ³¹P{¹H} NMR (CDCl₃, 25°C): δ 9.7 (d, ²*J*_{PP} = 571 Hz), 15.9 (d, ²*J*_{PP} = 571 Hz). IR (nujol, cm⁻¹): 3355 w, 2913 s, 1888 w, 1958 s, 1657 s, 1572 w, 1525 s, 1434 vs, 1307 w, 1279 m, 1193 w, 1166 m, 1098 m, 1025 m, 1010 m, 999 w, 841 w, 831 s, 814 m, 749 vs, 743 m, 692 s, 673 w, 620 w, 540 w, 620 m, 514 vs, 499 s, 482 m, 439 w. MS ESI+ (*m/z*): 730 ([M - Cl - HCl]⁺). Elementární analýza vypočtená pro C₃₇H₃₃P₂FeONPdCl₂ · 0.20 CHCl₃: 55.36 % C, 4.14 % H, 1.75 % N, nalezeno: 54.16 % C, 3.89 % H, 1.62 % N.

[PdCl₂(4)] (10)

Do 10 ml baňky bylo naváženo 0.14285 g (0.5 mmol) [(COD)PdCl₂] a k tomu bylo vloženo míchadlo. Po té byl tento komplex rozpuštěn v 5 ml dichlormethanu sušeném stáním nad K₂CO₃. Dále bylo do vialky naváženo 0.2422 g (0.5 mmol) 2-*N,N'*-(dimethylamino)ethylamidu kyseliny 1'-(difenylfosfino)ferrocen-1-karboxylové a tento ligand byl přisypán k roztoku palladnatého komplexu. Baňka byla vyfoukána argonem, uzavřena

septem a směs byla míchána půl hodiny. Po té byla reakční směs odpařena na vakuové odparce a produkt byl krystalován ze soustavy ethylacetátu a hexanu. Výsledná hmotnost červeného krystalického produktu byla 0.2813 g, to je 85 % teoretické hmotnosti.

^1H NMR (CDCl_3 , 25°C): δ 2.69 (d, $^3J_{\text{PH}} = 3.0$ Hz, 6 H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 2.98 (zdánlivý k, $^3J_{\text{HH}} = 5.0$ Hz, 2 H, NHCH_2), 3.71 (br s, 2H, CH_2NMe_2), 4.58 (zdánlivý t, $J'_{\text{HH}} = 2.0$ Hz, 2 H, fc), 4.73 (br s, 2 H, fc), 4.91 (br s, 2 H, fc), 5.37 (br s, 2 H, fc), 7.31 - 7.38 (m, 4 H, Ph), 7.39 - 7.45 (m, 2 H, Ph), 7.62 - 7.70 (m, 4 H, Ph), 7.75 (t, $^3J_{\text{HH}} = 5.2$ Hz, 1 H, NH). ^1H NMR (CDCl_3 , 50°C): δ 2.98 (zdánlivý k, $J'_{\text{HH}} = 5.0$ Hz, NHCH_2), 3.70 (br d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 4.6$ Hz, CH_2NMe_2), 4.55 (zdánlivý t, 2 H, $J'_{\text{HH}} = 2.0$ Hz, 2 H, fc), 4.71 (zdánlivý k, $J'_{\text{HH}} = 1.6$ Hz, 2 H, fc), 4.89 (br s, 2 H, fc), 5.37 (zdánlivý t, $J'_{\text{HH}} = 1.9$ Hz, 2 H, fc), 7.29 - 7.36 (m, 4 H, Ph), 7.37 - 7.44 (m, 2 H, Ph), 7.61 - 7.70 (m, 4 H, Ph), 7.73 (br t, $^3J_{\text{HH}} = 4.0$ Hz, 1 H, NH). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 25°C): δ 24.2 (s). IR (nujol, cm^{-1}): 3380 m, 3114 w, 2853 s, 1697 s, 1526 s, 1435 vs, 1406 m, 1318 s, 1305 m, 1298 m, 1279 w, 1178 s, 1169 m, 1156 m, 1091 s, 1068 m, 1040 m, 1034 w, 997 w, 947 m, 881 w, 850 w, 835 m, 829 w, 812 s, 785 s, 749 vs, 709 s, 622 w, 575 m, 519 s, 505 m, 496 m, 479 m, 463 w, 443 w. MS ESI+ (m/z): 647 ($[\text{M} - \text{HCl} - \text{Na}]^+$), 589 ($[\text{M} - \text{HCl} - \text{Cl}]^+$). Elementární analýza vypočtená pro $\text{C}_{27}\text{H}_{29}\text{PF}_2\text{ON}_2\text{PdCl}_2 \cdot 0.1 \text{CHCl}_3$: 49.01% C, 4.42 % H, 4.23 % N, nalezeno: 48.40 % C, 4.31 % H, 4.00 % N.

[PdCl₂(1)] (11)

Do 10 ml baňky bylo naváženo 0.4028 g (0.15 mmol) $[(\text{COD})\text{PdCl}_2]$ a bylo vloženo míchadlo. Do vialky bylo naváženo 0.0958 g (0.15 mmol) 3-(difenylfosfino)propylamidu kyseliny 1'-(difenylfosfino)ferrocen-1-karboxylové. Poté byl výchozí komplex v baňce rozpuštěn v cca 5 ml dichlormethanu. Do roztoku byl z vialky přidán roztok amidu. Roztok okamžitě změnil barvu ze žluté na červenou. Poté byla baňka vyfoukána argonem a reakce probíhala za míchání při laboratorní teplotě půl hodiny. Následně byl roztok odpařen na vakuové odparce a surový produkt byl rozpuštěn v malém množství dichlormethanu. Roztok byl poté přefiltrován přes PTFE filtr do zkumavky a převrstven éterem. Po krystalizaci byl červený krystalický produkt odsán na fritě a zvážen. Jeho hmotnost činila 0.0957 g, to je 78 % teoretické hmotnosti.

^1H NMR (CDCl_3): δ 1.80 (br s, 2 H, CH_2), 2.63 (br s, 2 H, CH_2), 3.62 (br s, 2 H, CH_2), 4.30 (br s, 2 H, fc), 4.54 (br s, 2 H, fc), 4.65 (br s, 2 H, fc), 4.81 (br s, 2 H, fc), 6.63 (br s, 1 H, NH), 7.29 - 7.44 (m, 16 H, Ph), 7.46 - 7.53 (m, 4 H, Ph), 7.77 - 7.84 (m, 4 H, Ph). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 25°C): δ 15.8 (s), 15.9 (s). IR (nujol, cm^{-1}): 3421 w, 2919 vs, 2724 w, 1650 m, 1516 m, 1437 m, 1269 w, 1218 w, 1178 w, 1169 w, 1100 w, 1045 w, 1029 w, 997 w, 893 w, 855 w, 831 w, 800 w, 751 m, 690 w, 625 w, 527 w, 501 m, 476 w, 462 w. MS ESI+ (m/z): 1655 ($[\text{M}_2+\text{Na}]^+$), 1597 ($[\text{M}_2-\text{HCl}]^+$), 744 ($[(\text{M}-\text{H})\text{Pd}]^+$). Elementární analýza vypočtená pro $\text{C}_{38}\text{H}_{35}\text{P}_2\text{FeONPdCl}_2 \cdot 0.4 \text{CHCl}_3$: 53.35% C, 4.13 % H, 1.62 % N, nalezeno: 53.57 % C, 4.10 % H, 1.52 % N.

Studium koordinačních vlastností připravených komplexů v roztoku před krystalizací.

Do vialky bylo naváženo 0.0029 g (0.01 mmol) $[(\text{COD})\text{PdCl}_2]$ a bylo vloženo míchadlo. Do vialky bylo naváženo (0.01 mmol) příslušného amidu (**tabulka 12**). Poté byl výchozí komplex rozpuštěn malém množství deuterovaného chloroformu. Do roztoku byl z vialky přidán roztok amidu ve stejném rozpouštědle. Poté byl roztok z vialky přefiltrován přes PTFE filtr do NMR kyvety a měřen ihned po smísení, po jedné hodině, po jednom dnu a po týdnu.

Tabulka 12. Navážky ligandů pro NMR studie.

Komplex	Ligand	Navážka ligandu (g)
9	3	0.0063
10	4	0.0048
11	1	0.0064
12	2	0.0050

4.3 Katalytické testy

Kinetické studie v dioxanu

Do Schlenkovy baňky s vloženým míchadlem bylo naváženo 0.9952 g (5 mmol) 4-bromacetofenonu, 0.7316 g (6 mmol, 1.2 ekv.) kyseliny fenylboronové a 1.6585 g (12 mmol, 2.4 ekv.) uhličitanu draselného. Ke směsi bylo následně přilito 20 ml suchého dioxanu destilovaného od sodíku. Po té bylo ke směsi přidáno 0.3355 g (2.5 mmol, 0.5 ekv.) diglymu jako standardu. Baňka byla vyfoukána argonem, uzavřena septem a vložena do olejové lázně vytemperované na 90 °C.

Do dvou vialek bylo přesně naváženo 0.00112 g (0.1 mol %) octanu palladnatého a 0.12 mol % ligandu (**tabulka 13**). Ligand byl rozpuštěn v malém množství dioxanu a kvantitativně převeden do vialky s octanem palladnatým. Tato směs byla míchána 10 minut a poté byla převedena do vytemperované Schlenkovy baňky. Ze směsi byly odebírány vzorky na stanovení konverze pomocí NMR, a to po půl hodině v průběhu prvních tří hodin reakce, poté byly odebírány vzorky po hodině. Celá reakce byla po šesti hodinách ukončena.

Katalytické testy ve vodném prostředí

Do Schlenkovy baňky bylo přesně naváženo 0.9952 g (5 mmol) 4-bromacetofenonu, 0.7316 g (6 mmol, 1.2 ekv.) kyseliny fenylboronové a 1.6585 g (12 mmol, 2.4 ekv.) uhličitanu draselného. Do baňky bylo vloženo míchadlo a směs byla zalita 20 ml destilované vody. Baňka byla následně vyfoukána argonem, uzavřena septem a ponořena do olejové lázně vytemperované na 90°C.

Do dvou vialek bylo naváženo 0.00112 g (0.1 mol %) octanu palladnatého a 0.12 mol % ligandu (**tabulka 13**). Ligand byl rozpuštěn v malém množství dioxanu v případě ligandů **3** a **4** a v malém množství vody v případě ligandu **8**. Rozpuštěný ligand byl kvantitativně přenesen do vialky s octanem palladnatým rozpuštěným ve stejném rozpouštědle jako příslušný ligand. Roztok byl míchán deset minut za laboratorní teploty a po té byl

kvantitativně přenesen do vytemperované Schlenkovy baňky s reaktanty.

Tabulka 13. Navážky ligandů **3**, **4** a **8** pro katalýzu v dioxanu a ve vodě.

Ligand	Hmotnost (g)
3	0.00375
4	0.00291
8	0.00322

Po ukončení reakce po šesti hodinách byla reakční směs ochlazena na laboratorní teplotu. K produktu, který se vysrážel v reakční baňce bylo přilito 20 ml etheru. Po té byla odebrána spodní vodná fáze Pasteurovou pipetou do Erlenmayerovy baňky. Do Schlenkovy baňky bylo následně přilito dalších 20 ml etheru, ve kterém se produkt rozpustil. Etherový roztok byl převeden do dělicí nálevky a byl promyt 3× 25 ml nasyceného vodného roztoku chloridu sodného. Po té byla vodná fáze promyta 3× 20 ml etheru. Spojené etherové extrakty byly sušeny bezvodým síranem hořečnatým. Po zfiltrování a odpaření roztoku byl surový produkt rozpuštěn ve 100 ml dichlormethanu a preadsorbován na silikagel. Preadsorbovaný produkt byl nanesen na kolonu se silikagelem a chromatografován směsí hexanu a etheru v poměru 3:1 (v/v). Po chromatografii byl roztok odpařen a produkt zvážen. Hmotnosti produktu a výtěžky jsou uvedeny v **tabulce 14**.

Tabulka 14. Hmotnosti s izolované výtěžky produktů po katalýze s ligandy **3**, **4** a **8**.

Ligand	Hmotnost (g), 2 h	Výtěžek (%), 2 h	Hmotnost (g), 6 h	Výtěžek (%), 6 h
3	0.9397	96	0.9555	97
4	0.9291	94	0.9190	94
8	0.9198	94	0.9412	94

Bifázová katalýza

Do zkumavky bylo naváženo 0.3981 g (2 mmol) 4-bromacetofenonu, 0.2926 g (2.4 mmol) kyseliny fenylboronové a 0.6634 g (4.8 mmol) uhličitanu draselného. Do zkumavky bylo vloženo míchadlo a bylo přidáno 5 ml destilované vody a 5 ml destilovaného toluenu. Po té bylo přidáno ještě 0.0801 g (2/3 mmol) mesitylenu jako vnitřního standardu. Zkumavka byla vyfoukána argonem, uzavřena septem a směs byla vytemperována na 90 °C v olejové lázni.

Do dvou vialek bylo naváženo 0.00045 g (0.1 mol. %) octanu palladnatého a (0.12 mol. %) ligandu (**tabulka 15**). Octan palladnatý byl rozpuštěn v malém množství dioxanu. K tomu bylo přidán roztok ligandu v dioxanu v případě amidů **3** a **4** a ve vodě v případě ligandu **8**. Roztok byl míchán deset minut a po té byl injekční stříkačkou kvantitativně přenesen do vytemperované baňky s reaktanty. Ze organické fáze reakční směsi byly odebírány vzorky na určení konverze pomocí NMR a to po půl hodinách v průběhu prvních tří hodin reakce a po té po hodině. Po šesti hodinách byla reakce ukončena.

Tabulka 15. Navážky ligandů **3**, **4** a **8** pro katalýzu v bifázovém prostředí.

Ligand	Hmotnost (g)
3	0.00150
4	0.00116
8	0.00129

Recyklace katalyzátoru s ligandem **8** při bifázové katalýze

Bylo provedeno celkem pět reakcí s dvouhodinovou reakční dobou při teplotě 90°C. Reakce byly prováděny ve stejném uspořádání a se stejným množstvím produktů jako v předchozím případě. Množství použitého uhličitanu draselného bylo 0.3317 g (2.4 mmol), množství octanu palladnatého bylo 0.00449 g (1 mol. %) a množství ligandu **8** bylo 0.01284 g (1.2 mol. %). Po dvou hodinách byla reakce přerušena a reakční směs byla ochlazena na laboratorní teplotu. Pasteurovou pipetou byla ze zkumavky opatrně odebrána organická fáze a vodná fáze

byla ještě 3× promyta 5 ml čistého toluenu. Po té byli k vodné fázi přidány nové reaktanty a báze. Nakonec bylo do zkumavky přidáno 5 ml čistého toluenu. Zkumavka byla vyfoukána argonem a ponořena do olejové lázně vytemperované na 90°C na další dvě hodiny.

Toluenové extrakty byly převedeny do dělicí nálevky a byly promyty 3× 10 ml nasyceného vodného roztoku NaCl. Po té byla organická fáze sušena stáním nad bezvodým síranem hořečnatým a zfiltrována. Filtrát byl odpařen na vakuové odparce a surový produkt byl rozpuštěn v cca 40 ml dichlormethanu a naadsorbován na silikagel. Po odpaření roztoku byl surový produkt přenesen na kolonu se silikagelem a chromatografován směsí etheru a hexanu v poměru 1:3 (v/v). Po odpaření byly z baňky odebrány vzorky na NMR a byla stanovena konverze.

5. Přílohy

5.1 Zkratky

COD	1,5-cyklooktadien
Cp	cyklopentadienyl
dppf	1,1'-bis(difenylfosfinoferrocen)
EA	elementární analýza
EDC	1-ethyl-3-[3-(dimethylamino)propyl]karbodiimid
ESI	ionizace elektrosprejem
fc	ferrocen-1,1'-diyl
Hdpf	kyselina 1'-(difenylfosfino)ferrocen-1-karboxylová
HOBt	1-hydroxybenzotriazol
IR	infračervená spektroskopie
Me	methyl
MS	hmotnostní spektrometrie
NMR	nukleární magnetická rezonance
Ph	fenyl
TMEDA	N,N,N',N'-tetramethylethylendiamin

6. Použitá literatura

- 1) T. J. Kealy, P. L. Pauson, *Nature* **1951**, *168*, 1039.
- 2) S. A. Miller, J. A. Tebboth, J. F. Tremaine, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1952**, 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, *Z. Naturforsch.* **1952**, *7b*, 377.
- 5) P. Štěpnička, *Chem. Listy* **2008**, *102*, 791.
- 6) D. Seyferth, *Organometalics* **2001**, *20*, 2.
- 7) Ch. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometalics*, VCH, Weinheim, **1989**.
- 8) N. G. Connelly, W. E. Geiger, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 877.
- 9) E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson, editoři, *Comprehensive organometallic chemistry* II, vol. 7, ch. 31.3.4, Pergamon, Oxford, **1995**
- 10) A. Togni, T. Hayashi, editoři, *Ferrocenes*, VCH, Weinheim **1995**.
- 11) P. Štěpnička, editor, *Ferrocenes: Ligands, Materials and Biomolecules*, Wiley, Chichester **2008**
- 12) K. J. Nikula, J. D. Sun, E. B. Barr, W. E. Bechtold, P. J. Haley, J. M. Benson, A. F. Eidson, D. G. Burt, A. R. Dahl, et al, *Fundam. Appl. Toxicol.* **1993**, *21*, 127.
- 13) D. R. van Staveren, N. Metzler-Nolte, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 5931.
- 14) G. Zhang, T. P. Zhao, Z. L. Wang; S. L. Liu, S. R. Long, J. Yang, *J. Macromol. Sci.* **2010**, *47*, 291.
- 15) H. - B. Kraatz, J. Lusztyk, D. Gary, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 2400.
- 16) D. Ge, R. Levicky, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 7190.
- 17) B. Seiwert, U. Karst, *Anal. Bioanal. Chem.* **2008**, *390*, 181
- 18) M. Akram, M. S. Stuart, D. K. Y. Wong, *Electroanalysis* **2006**, *18*, 237.
- 19) S. Takenaka, U. Yoshihiro, H. Kondo, T. Ihara, M. Takagi, *Anal. Biochem.* **1994**, *218*, 436.
- 20) T. Ihara, M. Nakayama, M. Murata, K. Nakano, M. Maeda, *Chem. Commun.* **1997**, 1609
- 21) K. Di Gleria, C. M. Halliwell, C. Jacob, *FEBS lett.* **1997**, *400*, 155.
- 22) M. Tsikolia, A. C. Hall, C. Suarez, Z. O. Nylander, S. M. Wardlaw, M. E. Gibson, K. L. Valentine, L. N. Onyewadume, D. A. Arove, M. Woodbury, M. M. Mongare, C. D. Hall, Z. Wang, B. Draghici, A. R. Katritzky, *Org. Biomol. Chem.* **2009**, *7*, 3862.
- 23) A. Pinto, U. Hoffmanns, M. Ott, G. Fricker, N. Metzler-Nolte, *Chem Bio Chem* **2009**, *10*, 1852.
- 24) M. F. R. Fouda, M. M. Abd-Elzaher, M. Mokhles, R. A. Abdelsamaia, A. A. Labib, *Appl. Organomet. Chem.* **2007**; *21*, 613.
- 25) M. A. L. Blackie, P. Beagley, C. K. Paul, C. Clarkson, J. R. Moss, P. J. Smith, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *688*, 144.
- 26) J. Matos, N. Vale, M. Taha, *Chem. Commun.* **2010**, *1*, 199.
- 27) A. De Meijere, F. Diederich, *Metal – Catalyzed Cross – Coupling Reactions*, Wiley – VCH, Weinheim **2004**.
- 28) N. Kataoka, Q. Shelby, S. Quinetta, P. James, J. F. Hartwig, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 5553.
- 29) V. Haber, *Koordinační chemie*, SPN, Praha **1990**
- 30) S. Otsuka, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *200*, 191.

- 31) P. W. N. M. van Leeuwen, P. C. J. Kamer, C. J. Paul, J. N. H. Reek, P. Dierkes, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 2741.
- 32) P. C. J. Kamer, P. W. N. M. Van Leeuwen, J. N. H. Reek, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 895.
- 33) G. P. Sollott, J. L. Snead, S. Portnoy, W. R. Peterson, H. E. Mertwoy, *U.S. department of Commerce, Office of technical services, PB Report* **1965**, *2*, 441.
- 34) R. G. Arrayás, J. Adrio, J. C. Carretero, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7674.
- 35) R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3533.
- 36) Z. Weng, S. Teo, T. S. A. Hor, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 676.
- 37) J. Podlaha, P. Štěpnička, J. Ludvík, I. Císařová, *Organometallics* **1996**, *15*, 543.
- 38) P. Štěpnička, J. Podlaha, R. Gyepes, M. Polásek, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *552*, 293.
- 39) P. Štěpnička, I. Císařová, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1998**, 2807.
- 40) P. Štěpnička, I. Císařová, J. Podlaha, J. Ludvík, M. Nejezchleba, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *582*, 319.
- 41) A. M. Trzeciak, P. Štěpnička, E. Mieczynska, J. Ziolkowski, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 3260.
- 42) J. Kühnert, M. Dušek, J. Demel, H. Lang, P. Štěpnička, *Dalton Trans.* **2007**, 2802.
- 43) J. Tauchman, I. Císařová, P. Štěpnička, *Organometallics* **2009**, *28*, 3288.
- 44) P. Štěpnička, M. Krupa, M. Lamač, I. Císařová, *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 2987.
- 45) M. Lamač, J. Tauchman, I. Císařová, P. Štěpnička, *Organometallics* **2007**, *26*, 5042.
- 46) J. Tauchman, I. Císařová, P. Štěpnička, *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, 4276.
- 47) D. Drahoňovský, P. Štěpnička, D. Dvořák, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **2005**, *70*, 361.
- 48) J. Schulz, I. Císařová, P. Štěpnička, *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 2519.
- 49) P. Štěpnička, J. Demel, J. Čejka, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, *224*, 161.
- 50) J. Kühnert, M. Lamač, J. Demel, A. Nicolai, H. Lang, P. Štěpnička, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2008**, *285*, 41.
- 51) J. McMurry, *Organická Chemie*, VUTIUM, Brno **2007**.
- 52) R. B. Woodward, *Pure Appl. Chem.* **1973**, *33*, 145.
- 53) V. Grignard, *Compt. Rend.* **1900**, *130*, 1322.
- 54) K. Tamao, K. Sumitani, M. Kumada, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 4374.
- 55) M. Tamura, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 1487.
- 56) S. Baba, E. Negishi, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 6729.
- 57) S. Murahashi, M. Yamamura, K. Yanagisawa, N. Mita, K. Kondo, *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 2408.
- 58) D. Milstein, J. K. Stille, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 4992.
- 59) Y. Hatanaka, T. Hiyama, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 918.
- 60) N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457.
- 61) A. Suzuki, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *576*, 147.
- 62) K. Matos, J. A. Soderquist, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 461.
- 63) A. F. Littke, G. C. Fu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4176.
- 64) N. Miyaura, T. Ishiyama, H. Sasaki, M. Ishikawa, M. Sato, A. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 314.
- 65) B. Cornils, W. A. Herrmann, editoři, *Aqueous-Phase Organometallic Catalysis*, VCH, Weinheim **2004**.

- 66) K. H. Shaughnessy, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 643.
- 67) J. P. Genet, M. Savignac, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *576*, 305.
- 68) D. C. Rideout, R. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7816.
- 69) B. E. Hanson, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *185*, 795.
- 70) B. Cornils, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1999**, *143*, 1.
- 71) B. Cornils, *Org. Process Res. Dev.* **1998**, *2*, 121.
- 72) N. Pinault, D. W. Bruce, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *241*, 1
- 73) A. L. Casalnuovo, J. C. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4324.
- 74) D. J. M. Snelders, R. Kreiter, J. Firet, G. van Koten, R. J. M. Gebbink, *Adv. Synth. Catal.* **2008**, *350*, 262.
- 75) R. Kolodziuk, A. Penciu, M. Tollabi, E. Framery, C. Goux-Henry, A. Iourtchenko, D. Sinou, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *687*, 384.
- 76) D. Seyferth, H. P. Withers, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *185*, 1.
- 77) E. M. Cayuela, L. Xiao, T. Sturm, B. R. Manzano, F. A. Jalon, W. Weissensteiner, *Tet. Asym.* **2000**, *11*, 861.
- 78) N. Mateus, L. Routaboul, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 2297.
- 79) L. Routaboul, S. Vincendeau, J.-C. Daran, E. Manoury, *Tet. Asym.* **2005**, *16*, 2685.
- 80) M. N. Cheemala, P. Knochel, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 3089.
- 81) A. Labande, J.-C. Daran, R. Poli, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 1205.
- 82) H. Friebolin, *Basic One- and Two- Dimensional NMR Spectroscopy*, VCH, Weinheim **1993**.
- 83) R. M. Silverstein, F. X. Webster, D. J. Kiemle, *Spectrometric identification of organic compounds*, Wiley, Hoboken, **2005**.