

UNIVERZITA KARLOVA

Přírodovědecká fakulta

Studijní program: Chemie

Studijní obor: Chemie



Věra Varmužová

**Příprava a charakterizace ferrocenyfosfinového ligandu modifikovaného
amidosulfonátovým substituentem**

Synthesis and characterization of a phosphinoferrocene ligand modified by an
amidosulfonate substituent

Bakalářská práce

Vedoucí závěrečné práce: prof. RNDr. Petr Štěpnička, Ph.D. DSc.

Praha 2020

Prohlášení

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

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

V Praze, 9. 6. 2020

Podpis

Poděkování

Nejprve bych chtěla poděkovat prof. RNDr. Petru Štěpničkoví, Ph.D. DSc. za jeho cenné připomínky, trpělivé vedení a ochotu během psaní této práce i za měření NMR spekter. Ráda bych poděkovala také mému konzultantovi Mgr. Filipu Horkému za vřelou pomoc a rady během vykonávání experimentální části práce. Dále bych chtěla poděkovat RNDr. Ivaně císařové, CSc. za měření rentgenostrukturních dat, RNDr. Martinu Štíchovi, Ph.D. za měření hmotnostních spekter a celému kolektivu laboratoře za ochotu pomoci a vytvoření příjemného pracovního prostředí.

V poslední řadě také velmi děkuji celé své rodině za podporu během mého studia.

Název práce: Příprava a charakterizace ferrocenylfosfinového ligandu modifikovaného amidosulfonátovým substituentem

Autor: Věra Varmužová

Katedra: Katedra anorganické chemie

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

Abstrakt: V této bakalářské práci je popsána příprava nové látky 1-(difenylfosfino)-1'-(methylsulfonamino)ferrocenu (látka **2**) cestou vycházející z 1,1'-dibromferrocenu. Látka **2** byla připravena reakcí 1-(difenylfosfino)-1'-aminoferrocen-boranu (1:1) s methansulfonylchloridem v přítomnosti pyridinu a následném odchránění difenylfosfinové skupiny. Reakční podmínky byly optimalizovány tak, aby byla reakce provedena s úplnou konverzí. Příprava probíhá přes 1-(difenylfosfino)-1'-(methylsulfonamino)ferrocen-boran (1:1) (látka **1**), který je taktéž nová doposud nepřipravená látka. Obě tyto látky byly charakterizovány pomocí nukleární magnetické rezonance, hmotnostní spektroskopie, infračervené spektroskopie a struktura obou látek v krystalu byla stanovena rentgenostrukturní analýzou.

Klíčová slova: ferrocen, fosfiny, sulfonamidy, syntéza.

Title: Synthesis and characterization of a phosphinoferrocene ligand modified by an amidosulfonate substituent

Author: Věra Varmužová

Department: Department of Inorganic chemistry

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

Abstract: This bachelor thesis describes the synthesis of a new compound, 1-(diphenylphosphino)-1'-(methylsulfonamino)ferrocene (compound **2**), from 1,1'-dibromoferrocene. Compound **2** was prepared by reaction of 1-(diphenylphosphino)-1'-aminoferrocene-borane (1: 1) with methanesulfonyl chloride in the presence of pyridine, followed by deprotection of the diphenylphosphine group. The conditions of the reaction were optimised so that the reaction was performed with complete consumption of the starting material. The synthesis proceeds via 1-(diphenylphosphino)-1'-(methylsulfonamino)ferrocene-borane (1: 1) (compound **2**), which is also a new compound. Both compounds were characterised by nuclear magnetic resonance, mass spectroscopy, infrared spectroscopy, elemental analysis and their crystal structure was determined by single-crystal X-ray crystallography.

Key words: ferrocene, phosphines, sulfonamides, synthesis.

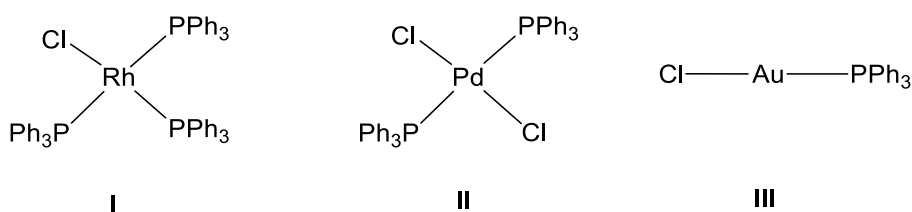
Obsah

1.	Úvod.....	7
1.1	Cíle práce.....	17
2.	Výsledky a diskuze.....	18
2.1	Syntéza 1-(difenylfosfino)-1'-(methylsulfonylamino)ferrocenu.....	18
2.2	Charakterizace chráněného sulfonamidu 1.....	21
2.3	Charakterizace sloučeniny 2.....	27
3.	Shrnutí.....	32
4.	Experimentální část.....	33
4.1	Obecná část.....	33
	Použité chemikálie.....	33
	Analytické metody.....	33
4.2	Syntetická část.....	36
5.	Seznam použitých zkratk.....	41
6.	Seznam literatury.....	42

1. Úvod

Fosfíny s obecným vzorcem PR_3 jsou formálně organické deriváty fosfanu (PH_3), ve kterých je vodík nahrazen uhlovodíkovým zbytkem R. Fosfíny našly řadu využití v různých oblastech chemie, ve velké míře a velmi úspěšně se například používají jako podpůrné ligandy v katalýze přechodnými kovy a popřípadě i jako katalyzátory samotné. Bylo kupříkladu zjištěno, že Michaelovu adici 2-nitropropanu na 2-butennitril dobře katalyzuje tributylfosfín a na ethyl-akrylát zase dimethylfenylfosfín. Také trifenylfosfín lze využít pro katalýzu Michaelovy adice, ten dobře katalyzuje adici allyl alkoholu na akrylonitril.¹

Podle teorie tvrdých a měkkých kyselin a zásad, HSAB,² jsou fosfíny měkké báze a vytváří tak silnou koordinačně-kovalentní vazbu s měkkými kyselinami. Mezi měkké kyseliny se řadí např. dvojmocné palladium, dvojmocná platina, jednomocné zlato a jednomocné rhodium.² Jako příklady sloučenin těchto kovů lze uvést Wilkinsonův komplex,³ $[RhCl(PPh_3)_3]$ (**I**), používaný jako katalyzátor v celé řadě reakcí, *trans*-dichlorido-bis(trifenylfosfín)palladnatý komplex,⁴ *trans*- $[PdCl_2(PPh_3)_2]$ (**II**), používaný v katalýze spojovacích reakcí, nebo chlorido-trifenylfosfínzlatný komplex,⁵ $[AuCl(PPh_3)]$ (**III**), používaný často ve zlatné katalýze.

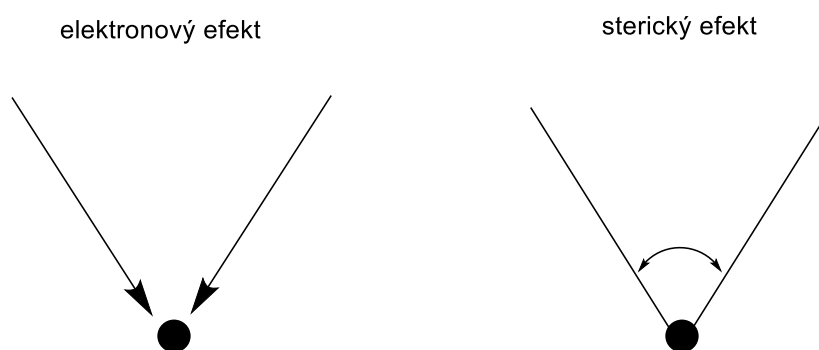


Obrázek 1.1: Příklady komplexů přechodných kovů s trifenylfosfinem

Fosfíny se díky volnému elektronovému páru na atomu fosforu chovají jako σ -donory a zároveň u nich může do volných σ^* orbitalů vazeb P–C s nízkou energií probíhat zpětná donace elektronů z atomu kovu a chovají se tak i jako π -akceptory.⁶ Síla σ -donace závisí na substituentu R a na koordinovaném kovu. Je tím větší, čím menší je rozdíl v energiích HOMO orbitalu PR_3 a LUMO orbitalu kovu, naopak míra π -akcepce je tím větší, čím menší je rozdíl v energiích LUMO orbitalu PR_3 a HOMO orbitalu kovu.⁷ Je tomu tak proto, že σ -donace probíhá z HOMO orbitalu PR_3 do LUMO orbitalu kovu a zpětná π -donace z HOMO orbitalu

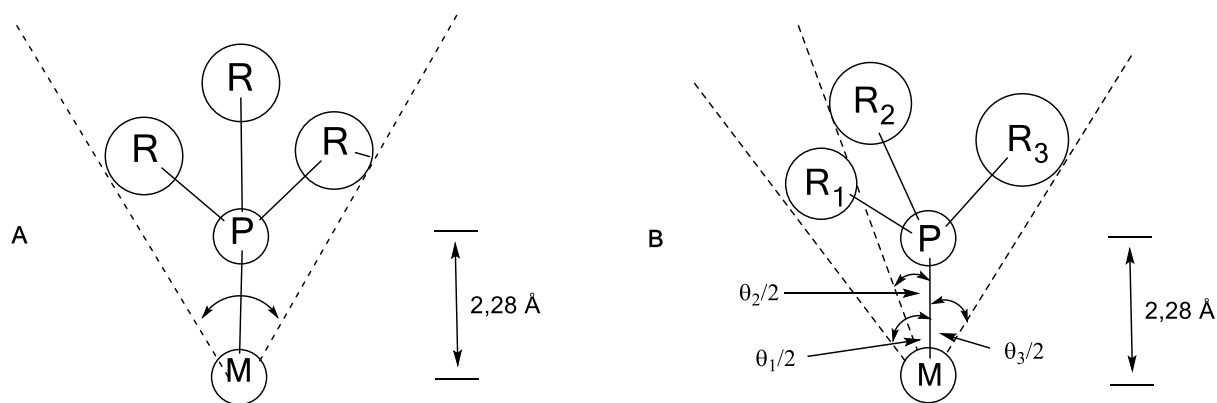
kovu do LUMO orbitalu PR_3 . Obecně lze ale říci, že alkylfosfíny jsou silnější σ -donory a slabší π -akceptory než arylfosfíny nebo fosfity.

Při změně substituentů R dochází u fosfinového ligandu k velikému ovlivnění jeho koordinačních vlastností. Uplatňuje se zde zároveň elektronový a sterický efekt (viz Obrázek 1.2). Podstatou elektronového efektu je přenos elektronů po chemické vazbě P–R⁸ v závislosti na elektronegativitě skupiny R, který tak ovlivňuje donorové vlastnosti fosfinů. Sterický efekt zase odráží prostorové nároky substituentů na atomu fosforu.



Obrázek 1.2: schematické znázornění elektronového a sterického efektu

Pro hodnocení sterických vlastností fosfinových ligandů zavedl Tolman sterický parametr θ jako vrcholový úhel ligandového kužele. Pro symetrické fosfinové ligandy, kterými jsou například trimethylfosfin a trifenyfosfin, je tento parametr definován jako vrcholový úhel rotačního kužele, v jehož vrcholu leží centrální atom M, který je umístěn ve vzdálenosti 2.28 Å od atomu fosforu. Plášť tohoto kužele se dotýká van der Waalsových poloměrů těch atomů substituentů R, které jsou nejvzdálenější (viz Obrázek 3). Pro nesymetrické fosfíny, jakým je kupříkladu (difenyfosfino)ferrocen, je definován efektivní vrcholový úhel pomocí modelu pro minimalizaci součtu polovičních úhlů. Pro každý substituent je definován poloviční vrcholový úhel $\theta_i/2$ jako úhel mezi vazbou M–P a stěnou kužele dotýkající se van der Waalsova poloměru nejvzdálenějšího atomu tohoto substituentu. Výsledný vrcholový úhel θ lze poté vypočítat jako 2/3 součtu těchto dílčích úhlů (viz Obrázek 1.3).⁸



Obrázek 1.3: **A** – Tolmanův vrcholový úhel pro symetrické fosfíny, **B** – Tolmanův vrcholový úhel pro nesymetrické fosfíny

I sterický efekt ovlivňuje řadu charakteristik ligandu a z něho vzniklých komplexů jako jsou například struktura, spektroskopické vlastnosti (chemický posun δ) a chemické chování. Obecně dochází při zavedení objemnějšího substituentu ke zvětšení úhlu mezi substituenty R vázaných na atom fosforu a úhlu mezi ligandy vázanými na kov. Dále dochází k prodloužení vazby mezi kovem a fosforem M–P, redukci σ -charakteru volného elektronového páru fosforu nebo k upřednostnění kovu koordinovat se s nižšími koordinačními čísly, popřípadě utvořit vazbu M–M.⁸ Kupříkladu vrcholový úhel ligandového kužele trimethylfosfinu je 118° a při zavedení objemnějšího substituentu jakým je fenyl se tento úhel zvětší, a to na 145° v trifenylfosfinu.⁹

Elektronový efekt poprvé kvantifikoval Tolman měřením a porovnáním frekvencí A_1 valenční vibrace karbonylu $\nu_{CO}(A_1)$ v komplexech $[\text{Ni}(\text{CO})_3(\text{PR}_3)]$ s různými trisubstituovanými fosfíny a jako elektronový parametr zavedl právě frekvenci této vibrace ν . Z měření vyvodil, že elektronegativnější substituent způsobí snížení elektronové hustoty na atomu fosforu a potažmo i niklu a s tím související zvýšení frekvence $\nu_{CO}(A_1)$, které odráží snížení σ -donace a zvýšení π -akcepce elektronů atomem fosforu.¹⁰ Novější Allenova studie spojila elektron-donorové vlastnosti atomu fosforu ve fosfinech s velikostí interakční konstanty $^1J(^{77}\text{Se}-^{31}\text{P})$. Z fosfinu je nejprve připraven fosfinselenid a z jeho naměřených fosforových ^{31}P NMR spekter je pak určena velikost $^1J(^{77}\text{Se}-^{31}\text{P})$. Zavedení elektroakceptorového substituentu na atom fosforu způsobí zvětšení interakční konstanty, zavedení elektrondonorového substituentu způsobí naopak její zmenšení. Tento trend je spojován s rozsahem s-charakteru volného elektronového páru na atomu fosforu.¹¹

V posledních letech se díky velkému využití fosfinů v koordinační chemii a katalýze stále hledají nové fosfinové ligandy s různými vlastnostmi a funkčními skupinami.¹² Funkční

skupiny zavedené do molekul fosfinů mohou sloužit jako reaktivní pozice výhodná pro další syntézu nebo samy o sobě jako další donorové místo, čímž vytvářejí z fosfinu bidentátní či obecně vícedonorový ligand. Bylo připraveno mnoho fosfinů obsahujících jako další donorový atom atom dusíku. Dusík jako poměrně tvrdý donor² spolu s měkkým atomem fosforu dělá z fosfinu tzv. hybridní ligand potenciálně schopný hemilabilní koordinace.¹³ Hybridní ligand je bidentátní nebo polydentátní ligand obsahující nejméně dvě různé funkční skupiny, ve kterých je přítomen tvrdý a měkký donorový atom, schopné koordinovat se k atomu kovu.^{14,15} Alespoň jedna funkční skupina se tedy ke kovu koordinuje silně a alespoň jedna slabě. Slabě se koordinující labilní skupina může být nahrazena jinou donorovou skupinou nebo malou molekulou (např. rozpouštědla), takováto koordinace se nazývá hemilabilní.¹⁵ Tyto hybridní ligandy se často skládají z kombinace měkkého atomu fosforu a tvrdého atomu dusíku, kyslíku nebo obou zároveň.

Početnou skupinou hybridních ligandů jsou fosfinoaminy, zajímavé už kvůli analogii mezi dusíkem a fosforem. V literatuře se jich objevuje mnoho a jejich největší uplatnění je, právě kvůli schopnosti se hemilabilně koordinovat, v oblasti asymetrické syntézy.¹³ Mezi první chirální P,N-ligandy úspěšně použité v asymetrické katalýze patří P,N-deriváty ferrocenu.^{13,16} Ferrocen je organokovová sloučenina patřící mezi metaloceny. Má tzv. “sandwichovou“ strukturu, ve které se k atomu železa v oxidačním čísle II koordinují dva cyklopentadienylové kruhy jako η^5 -ligandy. Jeho reaktivita se přirovnává k reaktivitě benzenu; na cyklopentadienylových kruzích snadno probíhá elektrofilní substituce jako např. Friedelova-Craftsova acylace a alkylace nebo lithiace pomocí *n*-butyllithia.¹⁷ Jako dobrá výchozí látka pro přípravu 1,1'-disubstituovaných derivátů ferrocenu se ukázal 1,1'-dibromferrocen, který je dostupný reakcí 1,1'-dilithioferrocenu s 1,1,2,2-tetrabromethanem. Atomy bromu lze následně selektivně a hlavně postupně nahradit lithiem a vzniklou lithnou sůl reagovat s elektrofilu.¹⁸

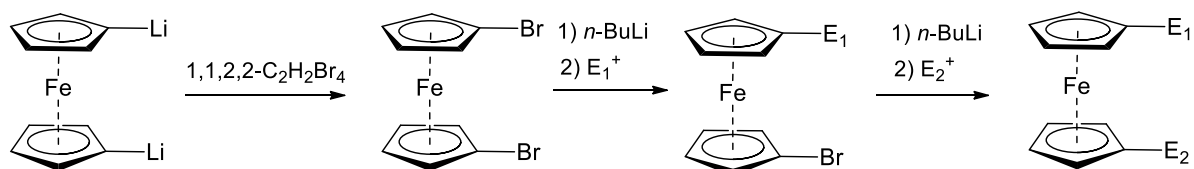
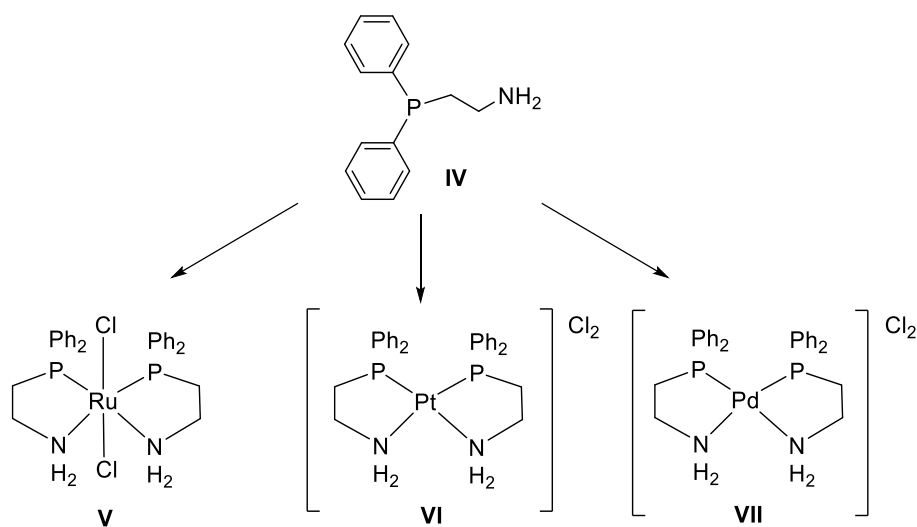


Schéma 1.1: syntéza 1,1'-disubstituovaných ferrocenů

Příkladem primárního fosfinoaminu může být 2-(difenylofosfino)ethylamin (**IV**), který se používá jako podpurný ligand v katalýze přechodnými kovy. Byl kupříkladu připraven oktaedrický ruthenatý komplex $[\text{RuCl}_2(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2-\kappa^2\text{N},\text{P})_2]$ (**V**), ve kterém 2-(difenylofosfino)ethylamin vystupuje jako chelatující ligand. Tento komplex katalyzuje hydrogenaci ketonů a iminů¹⁹ a byl studován kvůli své potenciální protinádorové aktivitě se slibnými výsledky, díky otevírání chelátového kruhu při rozpuštění v DMSO a acetonitrilu. Problémem je zatím nízký výtěžek a malá rozpustnost neutrálního komplexu ve vodě.²⁰ Byly připraveny i čtvercově planární komplexy platnaté $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2-\kappa^2\text{N},\text{P})_2]\text{Cl}_2$ (**VI**) a palladnaté $\text{cis-}[\text{Pd}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2-\kappa^2\text{N},\text{P})_2]\text{Cl}_2$ (**VII**) s dobrými výtěžky okolo 90%, které byly rovněž studovány na potenciální protinádorovou aktivitu.²¹

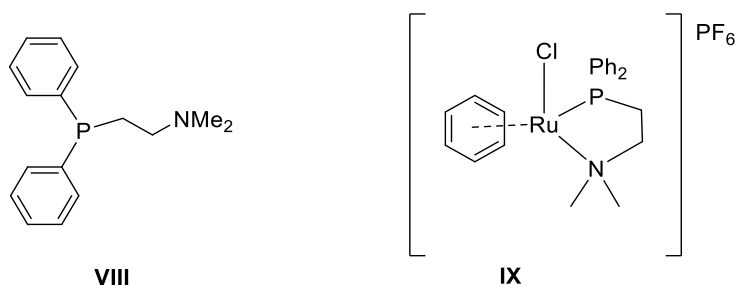


Obrázek 1.4: 2-(difenylofosfino)ethylamin a z něho připravené komplexy

Analogické komplexy ruthenaté, platnaté i palladnaté jako v případě 2-(difenylofosfino)ethylaminu byly připraveny i s 2-(difenylofosfino)-*N,N*-dimethylethylaminem (**VIII**).^{20,21} Navíc byl připraven komplex $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2-\kappa^2\text{N},\text{P})\text{Cl}][\text{PF}_6]$ (**IX**), který je analogem biologicky aktivních ethylendiaminových komplexů vážících se silně na DNA a proto by mohl být užitečný jako protinádorový lék.²⁰

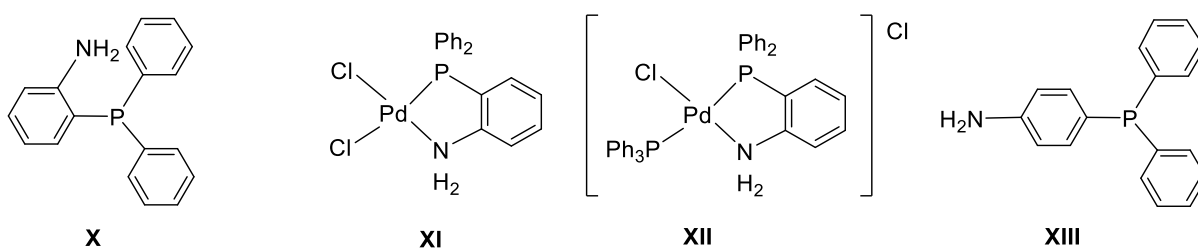
V současné době je velká snaha o nalezení paliva, které by bylo možno vyrobit z obnovitelných zdrojů biomasy a mohlo by do budoucna nahradit benzín. Jako slibná možnost se ukázal ethanol, ten ale působí korozivně, absorbuje vodu a jeho energetická výtěžnost oproti benzínu je 70%. Tyto nežádoucí vlastnosti nemá *n*-butanol. Jeho energetická výtěžnost je oproti benzínu až 90%, proto je jako palivo vhodnější. Butanol lze získat

z ethanolu Guerbertovou reakcí, tuto přeměnu lze právě katalyzovat komplexem $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-}p\text{-cymen})]_2$ v přítomnosti ligandů **IV** nebo **VIII**.²²



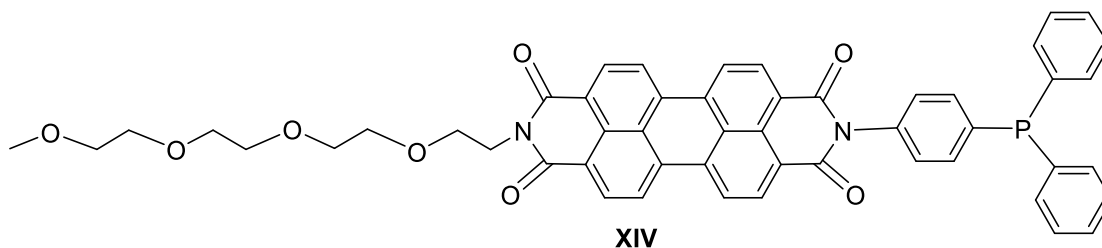
Obrázek 1.5: 2-(difenylofosfino)-*N,N*-dimethylethylamin a z něho připravený komplex

V katalýze používanými fosfinoaminy jsou i izomerní (difenylofosfino)aniliny. Komplex *ortho* izomeru, 2-(difenylofosfino)anilinu (**X**) (Ph_2Pan), $[\text{PdCl}_2(\text{Ph}_2\text{Pan-}\kappa^2N,P)]$ (**XI**) například katalyzuje methoxykarbonylaci styrenu s konverzí 46%. Po přidání 1 ekvivalentu PPh_3 a vzniku $[\text{PdCl}(\text{PPh}_3)(\text{Ph}_2\text{Pan-}\kappa^2N,P)]\text{Cl}$ (**XII**) se konverze zvýší až na 92%.²³



Obrázek 1.6: 2-(difenylofosfino)anilin, z něho připravené komplexy a 4-(difenylofosfino)anilin

Izomerní 4-(difenylofosfino)anilin (**XIII**) je výchozí látkou při přípravě sloučeniny s názvem Liperfluo (**XIV**). Liperfluo může být používán jako fluorescenční sonda pro zobrazování a detekci hydroperoxidů lipidů v živých buňkách, které jsou hlavním produktem peroxidace lipidů a jsou to markery oxidativního stresu buněk. Ten je považován za příčinu různých nemocí jako například rakoviny nebo kornatění cév.²⁴



Obrázek 1.7: Struktura látky Liperfluo

1-(Difenylfosfino)-1'-aminoferrocen (**XVI**) byl poprvé připraven z 1-(difenylfosfino)-1'-bromoferrocenu roku 1998 s nízkým výtěžkem 38%.²⁵ Popsaná syntéza se ale později ukázala být nereprodukovatelnou. Až téměř o 20 let později byla syntéza této sloučeniny optimalizována. V jejím průběhu byla difenylfosfinová skupina chráněna ve formě aduktu s BH₃. Výchozí látkou tak byl 1-(difenylfosfino)-1'-azidoferoocen-boran (**XV**), jehož azidová skupina byla redukována tetrahydridohlinitanem lithným na aminovou skupinu za vzniku 1-(difenylfosfino)-1'-aminoferrocen-boranu (**XVI**) s výtěžkem 93% a volná difenylfosfinová skupina byla následně regenerována reakcí s 1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktanem (dabco), což poskytlo cílový 1-(difenylfosfino)-1'-aminoferrocen (**XVII**). Ten byl následně využit pro přípravu 1-(difenylfosfino)-1'-isokyanoferoocenu formylací a následnou dehydratací.²⁶ V této práci byl 1-(difenylfosfino)-1'-aminoferrocen-boran využit pro přípravu 1-(difenylfosfino)-1'-(methylsulfonylamino)ferrocenu, cílové látky této práce.

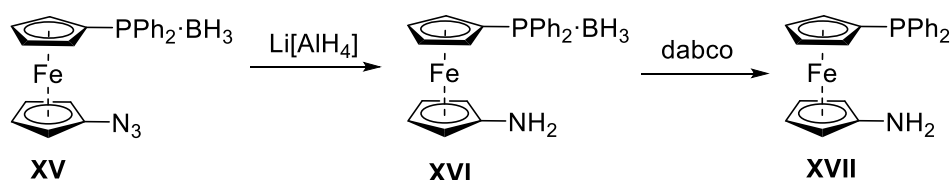
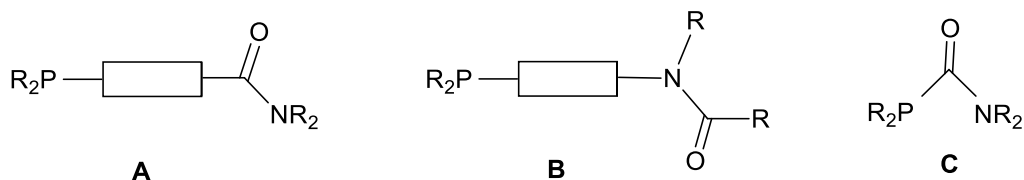


Schéma 1.2: Syntéza 1-(difenylfosfino)-1'-aminoferrocenu

Fosfinoaminy lze využít jako výchozí látky pro syntézu různých aminových derivátů, převážně amidů, ale i amoniových solí nebo sulfonamidů. Fosfinoamidy mají navíc tvrdý donorový atom kyslíku,² takže se ke kovu, kromě fosforu a dusíku, mohou koordinovat i přes kyslík a chovat se jako P,N- nebo P,O-ligandy. Typickou vlastností amidů je, že vytvářejí supramolekulární struktury propojením jednotlivých molekul vodíkovými můstky. Pro přípravu fosfinoamidů se nejčastěji používá kondenzace fosfinkarboxylové kyseliny s aminem v přítomnosti karbodiimidu. Takto vznikají fosfinoamidy typu **A**. Fosfinoamidy méně běžného typu **B** lze syntetizovat reakcí karboxylové kyseliny, esteru karboxylové kyseliny nebo acylhalogenidu s fosfinoaminem. V těchto fosfinoamidech jsou funkční části molekuly odděleny tzv. spojkou. V karbamoylfosfinech (**C**) je amidová skupina přímo napojená na fosfinovou skupinu.¹²



Obrázek 1.8: Strukturní typy fosfinoamidů

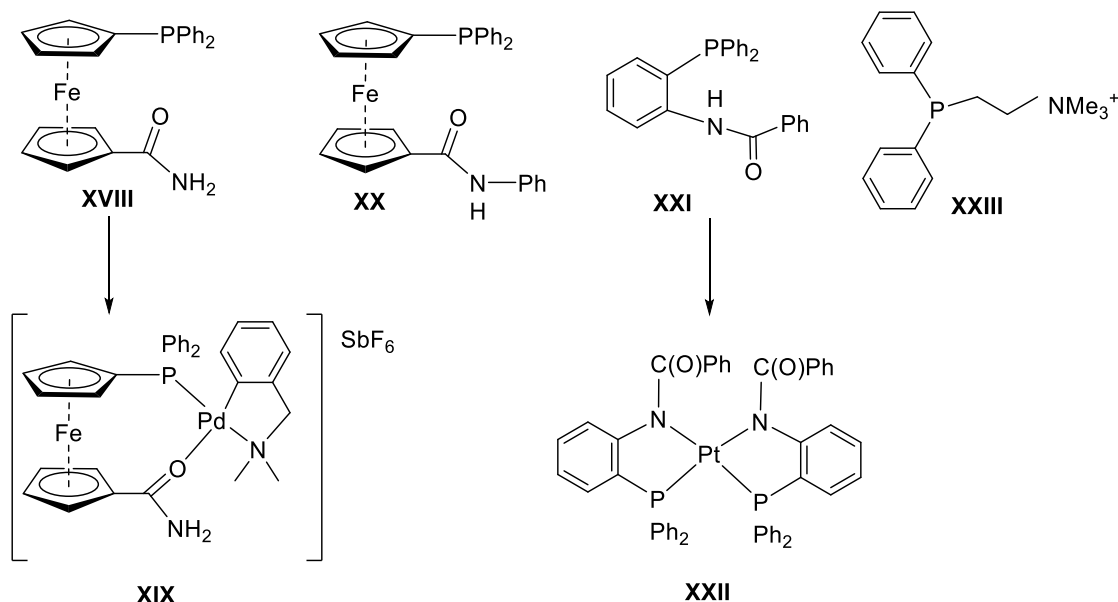
Fosfinoamidy typu **A** jsou značně populární i v chemii ferrocenových ligandů. Základní látka této skupiny, 1-(difenyfosfino)ferrocen-1'-karboxamid, (**XVIII**) byl připraven až v posledním desetiletí, přičemž kvůli přítomnosti snadno oxidovatelné difenyfosfinové skupiny nebylo při jeho syntéze možné využít reakce odpovídajícího acylhalogenidu s amoniakem nebo Friedelovy-Craftsovy acylace. Jako výchozí látka musela být použita 1-(difenyfosfino)ferrocen-1'-karboxylová kyselina (Hdpf)²⁷. Reakcí s 1-(methylsulfonyl)-1*H*-1,2,3-benzotriazolem v přítomnosti triethylaminu jako báze byla Hdpf převedena na reaktivní benzotriazolový derivát, který pak reakcí s vodným amoniakem poskytl cílový 1-(difenyfosfino)ferrocen-1'-karboxamid (**XVIII**), který krystalizuje jako solvát **XVIII**·1/2AcOEt v celkovém výtěžku 58%. Reakcí s [PdCl(L^{NC})]₂ se na atom palladia přednostně koordinuje difenyfosfinová skupina a vzniká tak komplex [PdCl(L^{NC})(**XVIII**-κ*P*)], ve kterém ligand **XVIII** vystupuje jako P-monodentátní ligand. Po přidání hexafluoridoantimoničnanu stříbrného chloridový anion odstupuje a na palladium se koordinuje i amidový atom kyslíku za vzniku chelátového komplexu [Pd(L^{NC})(**XVIII**-κ²*O,P*)] (**XIX**).²⁷

Sekundární amid *N*-feny-1-(difenyfosfino)-1'-karboxamid (**XX**) byl připraven alternativní cestou z 1-(difenyfosfino)-1'-bromoferrocenu. *In situ* byl lithiací pomocí *n*-butyllithia připraven 1-(difenyfosfino)-1'-lithioferrocen, ke kterému byl přidán fenylisokyanát za vzniku žádaného **XX**. Při reakci vzniklo i větší množství (difenyfosfino)ferrocenu jako vedlejšího produktu, který je ale snadno oddělitelný sloupcovou chromatografií. Látka **XX** byla studována jako ligand v platnatých a palladnatých komplexech.²⁸

Fosfinoamidů druhého typu **B** bylo už připraveno méně. Z fosfinoaminu **X** byl například syntetizován reakcí s benzoyl chloridem v přítomnosti pyridinu 2-(difenyfosfino)-*N*-benzoylanilin (**XXI**), který byl následně podroben koordinační studii. Reakcí s K₂[PtCl₄] poskytuje *trans*-[PtCl₂(**XXI**-κ*P*)₂]. Refluxováním tohoto komplexu s triethylaminem v acetonitrilu byl připraven komplex *cis*-[Pt(**XXI**-κ²*N,P*)₂] (**XXII**), kde **XXI** vystupuje jako

P,N-chelatující ligand. Při opětovném přidání HCl vzniká komplex $cis-[PtCl_2(\text{XXI}-\kappa P)_2]$. Dále byly z tohoto ligandu připraveny komplexy iriditě a palladnaté.²⁹

Mezi méně časté fosfinoaminové deriváty patří ammoniové soli, mezi které patří i soli 2-(difenylofosfino)-*N,N,N*-trimethylethanammonia (**XXIII**), AmPhos. Díky polární funkční skupině je tento ligand rozpustný ve vodě, proto ho lze využít v komplexech s rhodiem(I) jako katalyzátor hydrogenací nebo hydroformylací ve vodě rozpustných olefinů nebo i ve dvoufázových systémech (voda/organické rozpouštědlo) pro olefiny nerozpustné ve vodě, kde je katalyzátor rozpuštěn ve vodné fázi. Vodný roztok komplexu $[Rh(\text{XXIII})_2(\text{MeOH})_2]^{3+}$ úspěšně katalyzuje hydrogenaci styrenu a 1-hexenu ve dvoufázovém systému, kde organickou fází tvoří čisté výchozí látky nebo jsou v roztoku s diethyletherem, dichlormethanem či pentanem.³⁰

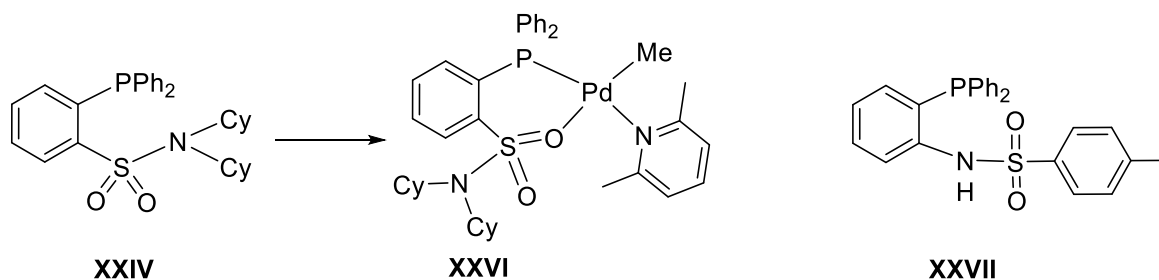


Obrázek 1.9: Vybrané fosfinoamidy a z nich připravené komplexy a fosfinoammonium **XXIII**

Poslední zde zmíněnou skupinou derivátů jsou sulfonamidy. Typickým způsobem přípravy sulfonamidů je reakce sulfonylhalogenidu a aminu v přítomnosti báze. Obecně sloučeniny obsahující sulfonamidovou skupinu $-SO_2NR-$ vykazují antimikrobiální aktivitu, proto je tato funkční skupina součástí mnoha antibiotik.³¹ Fosfíny se zavedenou sulfonamidovou skupinou lze využít v katalýze jako *P,O*- nebo *P,N*-ligandy.

Příkladem takových ligandů je *N,N*-dicyklohexyl-2-(difenylofosfin)benzensulfonamid (**XXIV**), který byl připraven *ortho*-lithiací *N,N*-dicyklohexylbenzensulfonamidu a následnou reakcí lithiovaného meziproductu s chloro-difenylofosfinem v nízkém výtěžku 34%. Reakcí

lithiovaného meziprojektu s chloro-dicyklohexylfosfinem byl připraven *N,N*-dicyklohexyl-2-(dicyklohexylfosfin)benzensulfonamid (**XXV**) s vyšším výtěžkem 73%. Obě sloučeniny byly testovány jako pomocné ligandy v palladiem katalyzované Suzukiho-Miyaurově spojovací reakci. Palladnatý komplex $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$ v přítomnosti ligandů **XXIV** nebo **XXV** katalyzuje reakci 4-bromotoluenu a fenyloboronové kyseliny za vzniku 4-methylbifenyly s výtěžkem 99%.³² V jiné katalytické studii byl **XXIV** využit jako *P,O*-ligand v palladnatém komplexu $[\text{PdMe}(\text{lutidin})(\text{XXIV-}\kappa^2\text{P},\text{O})][\text{SbF}_6]$ (**XXVI**). Tento komplex selektivně katalyzuje dimerizaci ethenu za vzniku 1-butenu. V případě, že je v komplexu s ligandem **XXV**, vzniká při této reakci i 1-hexen a malé množství 2-butenu.³³ Poslední zde zmíněný fosfinosulfonamid je *N*-2-[(difenylfosfino)fenyl]-4-methylbenzensulfonamid (**XXVII**), jenž byl izolován jako vedlejší produkt, který vzniká při reakci 1,1,1-tris(tolyl-4-sulfonyloxymethyl)ethanu s $[\text{Li}(\text{tmeda})][2\text{-NHC}_6\text{H}_4\text{PPh}_2]$. Vznik sulfonamidu **XXVII** lze vysvětlit thiofilním atakem $[\text{Li}(\text{tmeda})][2\text{-NHC}_6\text{H}_4\text{PPh}_2]$ na 1,1,1-tris(tolyl-4-sulfonyloxymethyl)ethan. Jeho struktura byla potvrzena přípravou komplexu $[\text{PdClMe}(\text{XXVII-}\kappa\text{P})_2]$ a stanovením jeho krystalové struktury.³⁴



Obrázek 1.10: Struktury vybraných fosfinosulfonamidů
a z nich připraveného komplexu

1.1 Cíle práce

Cílem této bakalářské práce byla příprava nové, dosud nepublikované sloučeniny, 1-(difenylfosfino)-1'-(methylsulfonylamino)ferrocenu, ze známého aduktu 1-(difenylfosfino)-1'-aminoferrocen-boranu (1:1) a optimalizace reakčních podmínek, aby vedly k co nejvyššímu možnému výtěžku reakce vzniku této látky. Motivací pro přípravu této sloučeniny bylo popsání nové a spolehlivé přípravy výchozího aminu z 1,1'-dibromoferrocenu, a snaha o přípravu nového funkcionalizovaného ferrocenového fosfinu.

Zmíněný ligand a jeho adukt s boranem jsou nové sloučeniny a byly proto charakterizovány pomocí vodíkových, uhlíkových a fosforových NMR spekter, hmotnostní spektrometrie, infračervené spektroskopie a elementární analýzy. Struktura látek v pevné fázi byla navíc stanovena rentgenostrukturní analýzou na monokrystalech.

2. Výsledky a diskuze

2.1 Syntéza 1-(difenyfosfino)-1'-(methylsulfonylamino)ferrocenu

Jak již bylo zmíněno v úvodu této práce, sulfonamidy lze připravit reakcí příslušného aminu se sulfonylhalogenidy v přítomnosti báze. Stejný postup jsem zvolila i při přípravě cílové látky této práce, 1-(difenyfosfino)-1'-(methylsulfonylamino)ferrocenu (**2**). První pokus o syntézu tohoto sulfonamidu vycházel z 1-(difenyfosfino)-1'-aminoferrocenu. V argonové atmosféře bylo k této látce přidáno 1.5 molárního ekvivalentu pyridinu a následně za chlazení směsí vody a drceného ledu ještě 1.1 molárního ekvivalentu methansulfonylchloridu. Reakce potom probíhala 3 h při pokojové teplotě a jako rozpouštědlo byl použit suchý dichlormethan. Po ukončení reakce přidáním vodného roztoku hydrogenuhličitanu sodného, byla reakční směs zpracována extrakcí vodou a organická fáze byla sušena stáním nad bezvodým síranem hořečnatým. Žádaný produkt ale vůbec nevznikl, pravděpodobně kvůli použití chlorovaného rozpouštědla. Zároveň během reakce došlo k oxidaci nechráněné difenyfosfinové skupiny a vzniku fosfinoxidu. Z tohoto důvodu bylo třeba difenyfosfinovou skupinu ochránit vůči oxidaci. K ochránění jsem zvolila skupinu BH_3 , která tvoří s výchozím aminem stálý adukt.

Z popsaného důvodu byla tedy další reakce provedena s 1-(difenyfosfino)-1'-aminoferrocen-boranem (1:1), který byl připraven podle postupu dříve popsaného v literatuře.²⁶ V jednom kroku byl k roztoku 1,1'-dibromferrocenu přidán 1.0 molární ekvivalent *n*-butyllithia a vzniklý reaktivní intermediát byl reakcí s 1.2 molárními ekvivalenty chloro-difenyfosfinu převeden na 1-(difenyfosfino)-1'-bromferrocen. K této látce bylo přímo v reakční směsi přidáno 1.3 molárního ekvivalentu boran-dimethylsulfidu (1:1) za vzniku aduktu 1-(difenyfosfino)-1'-bromferrocen-boranu (1:1) ve výtěžku mírně vyšším (87%) oproti literatuře (84%). V dalším kroku byl přidán další 1.0 molární ekvivalent *n*-butyllithia a vzniklý lithiovaný meziproduct byl ponechán zreagovat s 1.0 molárním ekvivalentem *p*-toluensulfonylazidu za vzniku 1-(difenyfosfino)-1'-azidoferrocen-boranu (1:1) (**XV**). Izolovaný výtěžek azidu byl nižší (79%) než výtěžek uvedený v literatuře (89%). To ale odpovídá nestálosti připraveného azidu, který se snadno rozkládá. Posledním krokem byla redukce azidové skupiny tetrahydridohlinitanem lithným za vzniku žádaného 1-(difenyfosfino)-1'-aminoferrocen-boranu (**XVI**), který byl získán v poměrně nízkém výtěžku 63% (v literatuře je udáván 93% výtěžek). K částečným ztrátám totiž došlo při vykypění směsi během zpracování po rychlém přidání vodného roztoku hydroxidu sodného.

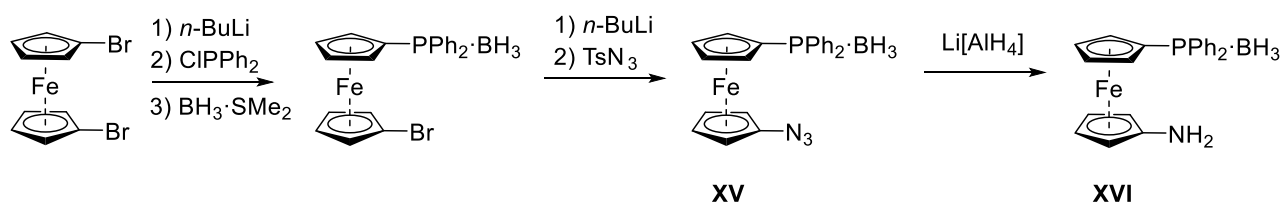


Schéma 2.1: Tříkroková syntéza aminu **XVI**

S takto připraveným chráněným fosfinoaminem **XVI** byla provedena druhá reakce, která probíhala za stejných podmínek jako reakce první, tedy se stejnými molárními ekvivalenty reaktantů, za pokojové teploty po dobu 3 h. Jako rozpouštědlo byl ale tentokrát zvolen suchý toluen. Reakční směs byla rovněž zpracována vodnou extrakcí a následně přečištěna sloupcovou chromatografií. Změna rozpouštědla a chránění difenylfosfinové skupiny přineslo slibné výsledky a žádaný produkt, 1-(difenylfosfino)-1'-(methylsulfonylamino)ferrocen-boran (1:1) (sloučenina **1**), tentokrát vznikl. Výchozí látka byla ale na produkt přeměněna pouze z 10%.

Ve snaze zvýšit konverzi a výtěžek preparace byla reakční doba prodloužena na 5 h a jako rozpouštědlo byl použit suchý tetrahydrofuran. Způsob zpracování reakční směsi byl zachován. Prodloužení reakční doby a změna rozpouštědla přinesly zvýšení konverze výchozí látky na produkt a to na 67%. Následná optimalizace syntézy tedy vedla skrze prodloužení reakční doby na 19 h. Tato změna ale přinesla snížení konverze výchozí látky na 36%. Reakční doba tedy nakonec nebyla hlavním důvodem úspěšného provedení reakce.

V dalším pokusu byla reakční doba opět snížena na 3 h, rozpouštědlo nebylo změněno, ale reakce nebyla ukončena přidáním vodného roztoku hydrogenuhličitanu sodného, ani nebyla provedena vodná extrakce. Po odpaření rozpouštědla byla surová reakční směs čištěna chromatografií na sloupci silikagelu. Jako mobilní fáze byl použit hexan/ethylacetát (1:1), kdy byly nejprve odstraněny nečistoty a následně byl získán chráněný sulfonamid **1**. Reakce proběhla s úplnou konverzí a produkt byl izolován ve velmi dobrém 88% výtěžku.

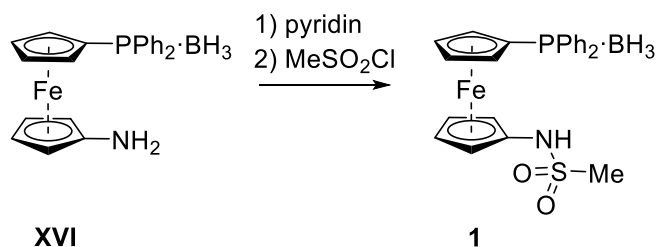


Schéma 2.2: Příprava chráněného sulfonamidu **1**

Poslední krok celé syntézy zahrnoval uvolnění chráněné difenylfosfinové skupiny. Za tím účelem bylo k chráněnému sulfonamidu **1** přidáno 2.0 molárního ekvivalentu 1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktanu (dabco). Reakce probíhala v suchém tetrahydrofuranu při 40 °C přes noc, kdy roztok zhnědl. Sloupcovou chromatografií surové produktu byla posléze získána sloučenina **2** s 86% výtěžkem.

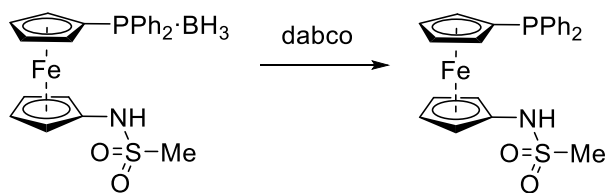


Schéma 2.3: Příprava sloučeniny **2**

2.2 Charakterizace chráněného sulfonamidu 1

Vzorec látky **1** ($C_{23}H_{25}BFeNO_2P$) byl potvrzen pomocí hmotnostní spektrometrie. Je to analytická metoda, při níž jsou molekuly ionizovány a štěpeny na fragmenty, které jsou následně na základě poměru jejich hmotnosti a náboje m/z detegovány. Často používanou šetrnou ionizační technikou v této charakterizační metodě je ionizace elektrosprejem ESI, která byla využita i při měření hmotnostních spekter látek **1** a **2**. Toto měření probíhalo v kladném módu, kdy byly detekovány jen kladně nabitě částice. Ve spektru látky **1** byl identifikován pouze ion s m/z 500, který náleží částici $[M + Na]^+$ a potvrzuje složení připravené látky. Podobné adukty se ve spektrech běžně vyskytují, přičemž sodík je dodán z vnějšího prostředí.

Objemová čistota připravené látky byla dále ověřena metodou elementární analýzy, při níž je zjišťován procentuální obsah jednotlivých prvků ve vzorku. Při analýze látky **1** i látky **2** byla použita spalovací metoda, při které se stanovuje obsah uhlíku, vodíku a dusíku ve vzorku po jeho oxidaci spálením. Zjištěné hodnoty 57.47% C, 4.97% H a 2.94% N jsou blízké teoretickému výpočtu 57.90% C, 5.28% H, 2.94% N, proto můžeme připravenou látku **1** považovat za neznečištěnou.

Nukleární magnetické rezonance NMR je v dnešní době nejvíce používanou metodou k určování struktur a čistoty organických a organokovových látek. Podstatou je interakce magnetických momentů jader s radiofrekvenčním zářením. U látek **1** i **2** byla měřena NMR spektra jak jader 1H a ^{13}C , tak i jader ^{31}P .

Naměřené 1H NMR spektrum látky **1** obsahuje velice široký nerozlišený multiplet v oblasti 1.7-0.8 ppm, který náleží vodíkům skupiny BH_3 . Pro tyto vodíky je rozšíření signálu ve spektrech typické a odpovídá jejich vazbě na kvadrupólová jádra bóru. Funkční skupina látky **1** obsahuje dva různé druhy vodíků, tři identické methylové vodíky a jeden amidový vodík, proto bude ve spektru pozorována jako dva odlišné signály. Methylové skupině CH_3 náleží singletový signál s intenzitou odpovídající třem vodíkům a chemickým posunem 2.83 ppm, který je vyšší díky tomu, že je skupina CH_3 navázána na elektronegativní sulfonamidovou skupinu $NHSO_2$. Druhý singletový signál funkční skupiny s posunem 5.58 ppm přísluší amidovému vodíku NH , tyto signály jsou většinou mírně rozšířené.

V oblasti mezi 4-6 ppm se typicky vyskytují signály vodíků ferrocenu. V nesubstituovaném cyklopentadienylovém kruhu jsou všechna vodíková jádra chemicky i magneticky ekvivalentní. Pokud ale nahradíme jeden vodík substituentem R, tak vodíky které jsou chemicky ekvivalentní, se stanou chemicky i magneticky neekvivalentní a vytvoří

spinový systém AA'BB'. V disubstituovaném ferrocenu jako je látka **1** jsou pak pozorovány 4 páry ekvivalentních vodíků, které se ve spektru projeví jako 4 signály se stejnými relativními intenzitami odpovídajícími dvěma protonům. Cyklopentadienylový kruh látky **1**, na kterém je navázána sulfonamidová skupina se ve spektru projeví jako 2 signály vodíků A a B. Kvůli spinové interakci v systému AA'BB' jsou signály protonů A a A' navázaných na atom uhlíku sousedícím s kvartérním uhlíkem virtuální triplety (vt), jelikož interagují s protony B i B', které nejsou magneticky ekvivalentní. Zbylé dva vodíky B a B', každý sousedí s dvěma protony a jsou to tedy virtuální triplety (vt). Na druhém kruhu je navázána difenylfosfinová skupina a jelikož má fosfor 100% zastoupení NMR aktivního izotopu ^{31}P , způsobí další štěpení signálu vodíků na virtuální kvartet (vq) popřípadě na dublet virtuálních tripletů (dvt). Přesné hodnoty chemických posunů a interakčních konstant J' jsou uvedeny v experimentální části.

V oblasti aromatických protonů se vyskytují signály fenylových vodíků skupiny PPh₂. Jsou pozorovány dva oddělené komplikované multiplety. Multiplet s vyšším chemickým posunem 7.64-7.57 ppm a intenzitou odpovídající čtyřem vodíkům lze přiřadit k protonům v poloze meta. Zbylé protony v polohách ortho a para jsou ve spektru pozorovány jako multiplet s nižším chemickým posunem 7.53-7.41 ppm a intenzitou odpovídající šesti vodíkům.

Ve fosforovém NMR spektru látky **1** lze jasně dokázat, že je difenylfosfinová skupina chráněna v podobě aduktu s BH₃. Bor sousedící s atomem fosforu, jakožto NMR aktivní prvek způsobí rozštěpení signálu atomu fosforu na široký dublet. Přítomný atom boru způsobí i vyšší chemický posun (16 ppm), než by tomu bylo u volné PPh₂ skupiny (viz látka **2**).

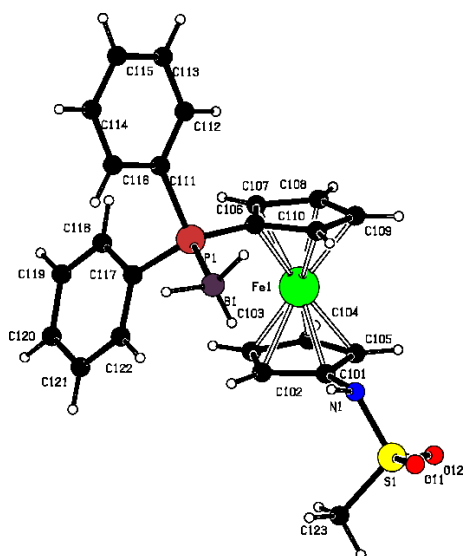
Uhlíková spektra byla měřena metodou dekaplinku $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR, při kterém je ozařováním frekvencí odpovídající přechodům jader vodíku odstraněna heteronukleární interakce jader uhlíku a vodíku. Signály tudíž nejsou vodíkovými jádry štěpeny a spektrum se stává přehlednějším a zlepšuje se poměr signálu k šumu. Štěpení signálů je způsobeno pouze interakcí s jinými NMR aktivními heteroatomy. Vznik dubletů ve spektrech látek **1** a **2** je způsobeno přítomností atomu fosforu ^{31}P , který je NMR aktivní a má jaderný spin $\frac{1}{2}$. Signály atomů uhlíku látky **1**, které přísluší cyklopentadienyly na kterém je navázána difenylfosfinová skupina jsou štěpeny na dublety a lze je takto identifikovat. Chemické posuny ferrocenových uhlíků látky **1** se pohybují okolo 60 a 70 ppm, výjimkou je singletový signál *ipso* uhlíku cyklopentadienyly na kterém je navázána sulfonamidová skupina ($\delta_{\text{C}} = 94.51$ ppm). Velkou hodnotu interakční konstanty má dubletový signál *ipso* uhlíku přímo navázaného na atom

fosforu ($^1J_{PC} = 68 \text{ Hz}$). V 1-(difenylfosfino)-1'-methylferrocen-boranu³⁵ má signál odpovídajícího *ipso* uhlíku velikost interakční konstanty jen o 2 Hz vyšší ($^1J_{PC} = 70 \text{ Hz}$).

Díky interakci atomů uhlíku fenylu skupiny PPh_2 s fosforem přes více vazeb je možné přiřadit jednotlivé uhlíky podle velikosti interakční konstanty J_{PC} . Čím je uhlík dále od atomu fosforu, tím je menší i jeho interakce s atomem fosforu a zároveň i velikost J_{PC} . Jednoznačně je možné přiřadit *ipso* uhlík přímo navázaný na atom fosforu, který má hodnotu interakční konstanty největší ($^1J_{PC} = 60 \text{ Hz}$) a uhlíkový signál nejvzdálenějšího *para* vodíku, který má hodnotu konstanty nejmenší ($^4J_{PC} = 2 \text{ Hz}$). U již zmíněného 1-(difenylfosfino)-1'-methylferrocen-boranu³⁵ je hodnota interakční konstanty signálu *ipso* uhlíku jen o 1 Hz menší ($^1J_{PC} = 59 \text{ Hz}$) a signálu *para* uhlíku totožná.

Přítomnost funkčních skupin byla potvrzena také metodou infračervené spektroskopie. Je to metoda, při které se sledují interakce molekul s elektromagnetickým zářením v infračervené oblasti spektra a která energií odpovídá přechodům mezi vibračními hladinami. Oblast vlnočtů, které infračervená spektroskopie běžně využívá, je $4000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$. Oblast vibrací mezi $1500\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$ se nazývá oblast otisku prstu, která je charakteristická pro každou sloučeninu a v této složité oblasti je přiřazení absorpčních pásů jednotlivých funkčních skupin náročné. Absorpční pás střední intenzity v naměřeném infračerveném spektru chráněného sulfonamidu **1** u 3299 cm^{-1} jednoznačně odpovídá valenční vibraci vazby N-H. Pás s vysokou intenzitou u 1496 cm^{-1} lze pravděpodobně přiřadit k deformační vibraci vazby N-H. Poslední přiřazená vibrace u 1146 cm^{-1} s vysokou intenzitou odpovídá valenční vibraci vazby S=O. Přiřazení těchto vibrací dokládá přítomnost sulfonamidové funkční skupiny v molekule.

Rentgenostrukturní analýzou byla zjištěna struktura látky **1** a **2** v pevné fázi metodou difrakce rentgenového záření na monokrystalu. Krystaly látky **1** i **2** vhodné pro měření byly připraveny v NMR kyvetě pozvolnou difuzí hexanu do roztoku látky **1** nebo **2** v ethylacetátu za pokojové teploty. Měřený krystalek látky **1** měl rozměry $0.21 \times 0.20 \times 0.03 \text{ mm}^3$. Látka krystalizuje v ortorhombické soustavě v prostorové grupě $Pca2_1$ a v její struktuře byly nalezeny 4 strukturně nezávislé molekuly. Na obrázku 2.1 je zobrazena struktura jedné z nich.



Obrázek 2.1: Struktura jedné nezávislé jednotky látky **1**

Vybrané vazebné vzdálenosti a úhly, které popisují geometrii jednotlivých molekul, jsou uvedeny v tabulce 2.1. Vzdálenost atomu železa od centroidu cyklopentadienyly s navázanou difenylfosfinovou skupinou Fe–Cg2 se pohybuje v rozmezí 1.654(2)–1.660(2) Å a vzdálenost od centroidu druhého cyklopentadienyly s navázanou sulfonamidovou skupinou Fe–Cg1 v rozmezí 1.648(2)–1.656(2) Å. Délka vazby Fe–Cg1 je ve všech molekulách větší než délka vazby Fe–Cg2.

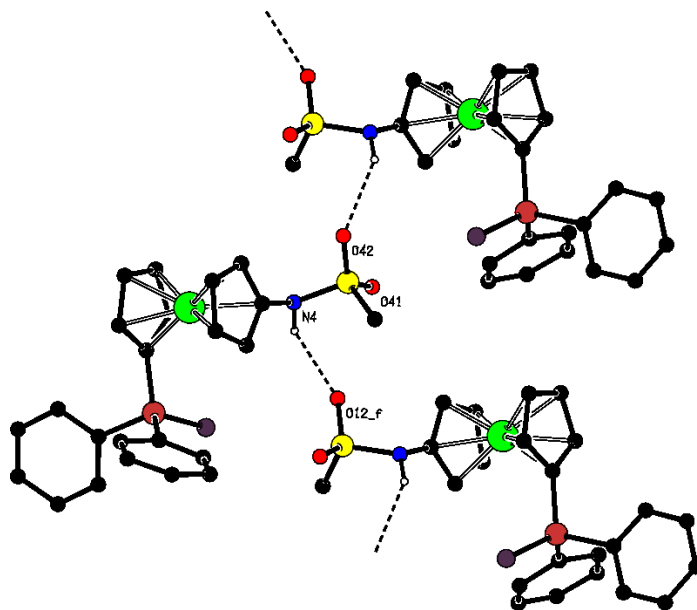
Torzní úhel τ mezi cyklopentadienyly je v molekulách 2 a 3 blízký, v ostatních molekulách je odlišný, zdaleka se ale úhly neblíží zákrytovému uspořádání. Vzájemná poloha substituentů se patrně řídí prostorovými nároky uspořádaných molekul v krystalu. Největší torzní úhel (153.0(3)°) blízký se střídavé antiperiplanární konformaci je mezi cyklopentadienyly v molekule 1. Ferrocenové jádro není nějak výrazně deformováno, přičemž dihedralní úhly mezi rovinami, které tvoří cyklopentadienyly se pohybují v rozmezí 2.9–3.6°.

Relativně dlouhé jsou vazby, které tvoří atom fosforu jak s uhlíkem cyklopentadienyly (1.787(4)–1.790(4) Å), tak s uhlíky fenylů (1.813(4)–1.822(4) Å) a úhly, které tyto vazby svírají, mají velikosti 104.35(19)–107.93(19)°, přičemž nejmenší je úhel svírající atom fosforu s fenylem. V molekule 1,1'-bis(difenylfosfino)ferrocen-boranu (1:2), dppf(BH₃)₂,³⁶ který také obsahuje difenylfosfinovou skupinu chráněnou aduktem s BH₃ je délka vazby fosforu s uhlíkem cyklopentadienyly taktéž 1.790 Å a délky vazeb s uhlíky fenylů jsou téměř stejné, 1.806(3) a 1.812(3) Å. Velikosti úhlů, které tyto vazby svírají, jsou rovněž velmi podobné a to 103.9(1)–107.6(1)°. Podle očekávání je nejdelší vazbou v molekule vazba P–B s délkou pohybující se v rozmezí 1.917(6)–1.927(6) Å. Atom fosforu difenylfosfinové skupiny

tvoří s atomem boru boranové skupiny adukt, ve kterém je vazba mezi atomy slabší, proto má také větší délku. V již zmíněné molekule $\text{dppf}(\text{BH}_3)_2$ ³⁶ je délka této vazby rovna 1.922(4) Å a spadá do popsaného rozmezí.

Naopak vazba dusíku na uhlík C1 cyklopentadienyly N–C1 je nejkratší vazbou v molekule s délkou 1.424(5)-1.435(5) Å. Výjimkou je molekula 4, ve které jsou nejkratší dvojně vazby S=O. Délky těchto vazeb jsou si ale velmi podobné, přičemž délky dvojných vazeb S=O se v molekulách pohybují v rozmezí 1.430(3)-1.445(3) Å. Tyto hodnoty jsou téměř shodné s délkami odpovídajících vazeb v molekule *N*-(methylsulfonyl)anilinu PhNHSO_2Me ³⁷, kde je délka vazby N–C 1.438 Å a délky dvojných vazeb S=O jsou 1.425 Å a 1.443 Å.

Jednotlivé molekuly jsou v krystalu spojené vodíkovými můstky mezi amidovými skupinami a kyslíky sulfonových skupin. Vodíkovými můstky je spojena do dimerních struktur molekula 2 s molekulou 3 a molekula 1 s molekulou 4. Vodíkové můstky mezi molekulami 1 a 4 jsou zobrazeny na obrázku 2.2. Délky vodíkových vazeb ($\text{HN}\cdots\text{O}$) se pohybují v rozmezí 2.970(5)-3.066 Å.



Obrázek 2.2: Vodíkové vazby mezi molekulami 1 a 4 v krystalové struktuře látky 1 (pro přehlednost vynechány vodíkové atomy s výjimkou vodíků NH skupin)

Tabulka 2.1: Vybrané vazebné délky a úhly ve struktuře látky **1**

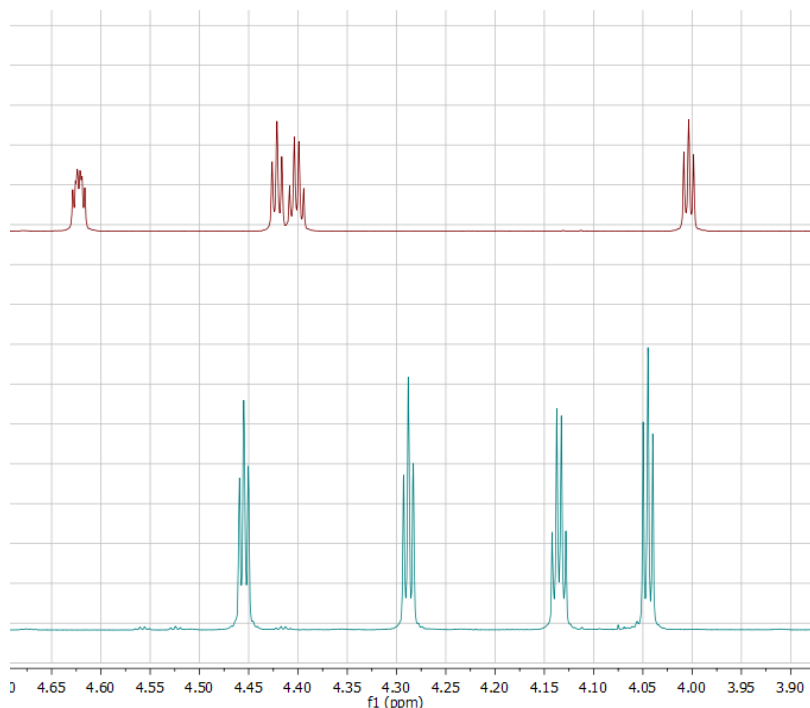
délka[Å] / úhel[°]	molekula 1	molekula 2	molekula 3	molekula 4
Fe–Cg1	1.654(2)	1.657(2)	1.660(2)	1.658(2)
Fe–Cg2	1.648(2)	1.650(2)	1.656(2)	1.653(2)
P–C6	1.790(4)	1.788(4)	1.787(4)	1.788(4)
P–C11	1.818(4)	1.822(4)	1.814(4)	1.813(4)
P–C17	1.808(4)	1.814(4)	1.815(4)	1.813(4)
N–C1	1.432(5)	1.424(5)	1.427(5)	1.435(5)
S=O	1.437(3) 1.441(3)	1.430(4) 1.445(3)	1.434(3) 1.440(3)	1.431(3) 1.434(3)
P–B	1.922(6)	1.917(6)	1.922(6)	1.927(6)
Cp1,Cp2	2.92	3.32	3.58	3.27
C6–P–C11	106.82(19)	107.88(19)	107.2(2)	107.93(19)
C6–P–C17	107.42(19)	106.91(19)	107.11(19)	107.28(19)
C11–P–C17	105.99(19)	104.37(19)	104.72(19)	104.35(19)
N–S–C23	108.2(2)	108.21(19)	108.23(19)	107.80(19)
τ	153.0(3)	84.4(3)	83.2(3)	–84.5(3)

2.3 Charakterizace sloučeniny 2

Metodou hmotnostní spektroskopie ESI+ MS byl opět potvrzen vzorec látky **2** (tj. $C_{23}H_{22}FeNO_2PS$). V hmotnostním spektru byly identifikovány dva intenzivní píky. Ion s m/z 464 odpovídající protonovanému ligandu $[M + H]^+$, kterému byl proton dodán pravděpodobně z molekuly rozpouštědla (methanol), a ion s m/z 502 odpovídající aduktu oxidovaného ligandu $[M + O + Na]^+$. Sodný kation i kyslík byl přítom dodán z vnějšího prostředí.

Metodou elementární analýzy byla ověřena čistota připravené látky **2**. Zjištěný procentuální obsah atomů uhlíku, vodíku a dusíku ve vzorku byl 59.47% C, 4.63% H, 2.94% N, tyto hodnoty se zase příliš neliší od teoretického výpočtu obsahu těchto prvků v molekule 59.63% C, 4.79% H, 3.02% N, proto je možné měřený vzorek látky **2** považovat podle obvyklých kritérií za čistý.

Struktura látky **2** byla potvrzena metodou nukleární magnetické rezonance NMR, kde jsou ve spektrech opět přítomny signály všech částí molekuly. Polohy signálů skupin CH_3 a NH v 1H NMR spektru látky **2** se oproti signálům látky **1** výrazně nezměnily, došlo pouze k mírnému posunu signálu skupiny NH na $\delta_H = 5.54$ ppm. Ve ferrocenové oblasti spektra už lze pozorovat patrnější změny, které jsou patrné z obrázku 1. Signálům cyklopentadienyly, na kterém je navázána sulfonamidová funkční skupina, zůstala zachována stejná multiplicita; oba signály jsou tedy z důvodu diskutovaného výše virtuální triplety (vt). U jednoho signálu ale došlo ke změně δ_H z 4.42 ppm na 4.29 ppm. Na druhém cyklopentadienyly s navázanou volnou difenylfosfinovou skupinou došlo k razantnějším změnám, právě díky odstranění skupiny BH_3 . Signál vodíku navázaného na uhlíku sousedícím s kvarterním uhlíkem zůstal štěpen fosforem na virtuální kvartet (vq), ale chemický posun se snížil z 4.40 ppm na 4.14 ppm. Zbývající signál vodíků už není štěpen díky chybějícímu boru na dublet virtuálních tripletů, ale pouze na virtuální triplet (vt), také došlo k snížení jeho chemického posunu z 4.62 ppm na 4.45 ppm (obrázek 2.3).



Obrázek 2.3: Porovnání ^1H NMR spekter látky **1** (nahore) a látky **2** (dole)

Signály fenylových vodíků skupiny PPh_2 látky **2** jsou posunuty oproti látce **1** k nižším hodnotám δ_{H} . Multiplet s intenzitou odpovídající šesti vodíkům je nyní při 7.37-7.32 ppm a multiplet s intenzitou odpovídající čtyřem vodíkům při 7.43-7.37 ppm. Chemické posuny fenylových vodíků a vodíků cyklopentadienyly s navázaným fosforovým atomem látky **1** jsou vyšší oproti chemickým posunům látky **2** z důvodu vazby mezi atomem fosforu a elektro-negativnějším atomem boru ve skupině BH_3 .

^{31}P NMR spektrum látky **2** se oproti spektru látky **1** výrazně změnilo. Volný elektronový pár difenylfosfinové skupiny už netvoří vazbu s atomem boru ve skupině BH_3 , a tak je elektronová hustota na atomu fosforu zvýšena. S tím související zvýšené stínění jádra atomu fosforu způsobí snížení chemického posunu δ_{P} na -18.5 ppm. Zároveň už signál není štěpen NMR aktivním borem a je to tedy úzký singlet.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spektrum látky **2** se v několika ohledech liší oproti spektru látky **1**. Signál *ipso* uhlíku cyklopentadienyly navázaného na atom fosforu se posunul z 69.92 ppm na 76.67 ppm a nyní se částečně překrývá se signálem rozpouštědla (CDCl_3), proto se ve spektru jeví jako singlet, i když z důvodu štěpení atomem fosforu by měl být dublet, chemický posun signálu tudíž může být ve skutečnosti mírně jiný. Z porovnání signálů fenylových vodíků látky **2** se signály látky **1** v tabulce 2.2 je vidět, že signály těchto vodíků se nejvíce změnily, jsou ovlivněny přítomností či nepřítomností BH_3 skupiny. Ze signálu nejbližšího *ipso* uhlíku navázaného na atomu fosforu je zase patrné, že tento uhlík je ovlivněn ze všech nejvíce. Jeho

chemický posun se zvětšil asi o 8 ppm a interakční konstanta $^1J_{PC}$ se snížila z 60 Hz na pouhých 9 Hz. Nejvzdálenější *para* uhlík už ve sloučenině **2** nepodléhá interakci s NMR aktivním atomem fosforu a je nyní pozorován jako singlet. U 1-(difenylfosfino)-1'-methylferrocenu³⁸ je hodnota interakční konstanty *ipso* uhlíku fenylu jen o 1 Hz vyšší ($^1J_{PC} = 10$ Hz) a signál *para* uhlíku je rovněž singlet.

Tabulka 2.2: Porovnání chemických posunů a interakčních konstant fenylových uhlíků látek **1** a **2**

	1		2	
	δ_C [ppm]	J_{PC} [Hz]/s	δ_C [ppm]	J_{PC} [Hz]/s
C ^{ipso}	130.69	60	138.25	9
CH ^{ortho}	132.63	10	133.43	20
CH ^{meta}	128.15	10	128.18	7
CH ^{para}	130.32	2	129.02	singlet

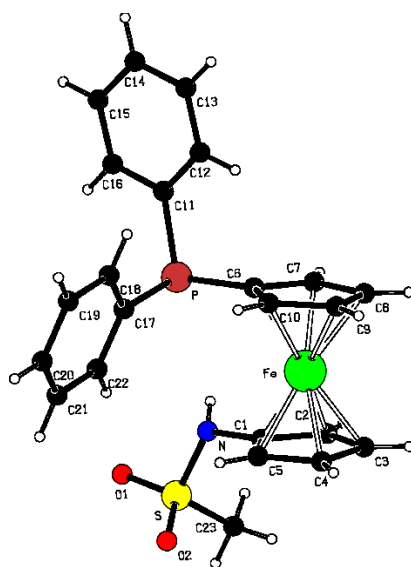
Pomocí infračervené spektroskopie byla prokázána přítomnost sulfonamidové funkční skupiny v molekule. V infračerveném spektru ligandu **2** to dokazují absorpční pás střední intenzity u 3255 cm^{-1} odpovídající valenční vibraci vazby N-H, intenzivní pás při 1466 cm^{-1} s největší pravděpodobností odpovídající deformační vibraci vazby N-H a absorpční pás s vysokou intenzitou u 1154 cm^{-1} přiřazený valenční vibraci vazby S=O. Identifikované pásy vibrací látky **2** i látky **1** jsou v tabulce 3 porovnány s absorpčními pásy stejných vibrací podobné sloučeniny, která obsahuje stejnou funkční skupinu PhNHSO₂Me.³⁹ Z tabulky 2.3 je patrné, že vlnočty porovnávaných vibrací u látek jsou si podobné, přičemž se k sobě nejvíce blíží hodnoty vlnočtů vibrací látky **2** a PhNHSO₂Me.

Tabulka 2.3: Porovnání absorpčních pásů vibrací látky **1**, látky **2** a PhNHSO₂Me

látky	1	2	PhNHSO ₂ Me
$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$ (N–H val.)	3299	3255	3256
$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$ (N–H def.)	1496	1466	1394
$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$ (S=O val.)	1146	1154	1151

Struktura látky **2** v pevném stavu byla opět zjištěna rentgenovou strukturní analýzou (obrázek 2.4). Krystalek, který byl měřen, měl rozměry $0.38 \times 0.30 \times 0.26\text{ mm}^3$. Látka

vykrytalizovala v trojklonné krystalové soustavě a prostorové grupě $P-1$. Vybrané vazebné délky a úhly popisující geometrii molekuly jsou uvedeny v tabulce 2.4. U vzdáleností atomu železa od centroidu jednotlivých cyklopentadienyků panuje stejný trend jako u látky **2** a to takový, že délka vazby Fe–Cg1 1.6526(7) Å je větší než délka vazby Fe–Cg2 1.6515(7) Å. Zároveň se významně nezměnil ani dihedrální úhel, který svírají roviny cyklopentadienylových kruhů a má velikost 3°. Ferrocenové jádro tedy není příliš deformováno. Avšak ke změně došlo v případě torzního úhlu mezi cyklopentadienyly, ten se se svojí velikostí 14.5(1) ° v tomto případě blíží více zákrytovému uspořádání.



Obrázek 2.4: Molekulová struktura látky **2** v krystalu

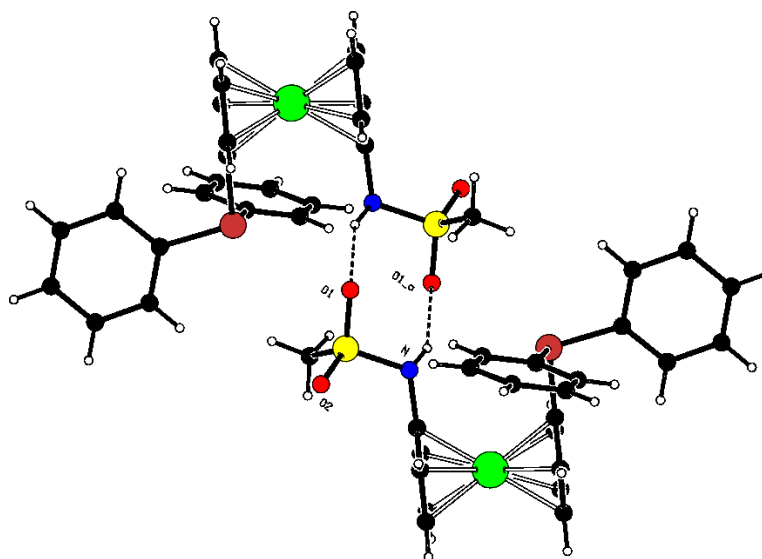
Patrný je znatelný rozdíl mezi geometrií difenylfosfinových skupin látek **1** a **2**, který je v důsledku nepřítomnosti boranové skupiny. Délky vazeb mezi atomem fosforu a atomy uhlíku se prodloužily, úhly v okolí atomu fosforu se naopak zhruba o 5-6 ° zmenšily. Vazba atomu fosforu na uhlík cyklopentadienyly P–C6 má délku 1.813(2) Å, přičemž při porovnání s odpovídající vazbou v molekule 1,1'-bis(difenylfosfino)ferrocenu (dppf)⁴⁰ obsahující také difenylfosfinovou skupinu, ve které má tato vazba délku 1.819(5) Å je vidět, že délky vazeb jsou si velmi podobné. Totéž platí i pro úhel, který svírá atom fosforu s fenyle. V molekule látky **1** má tento úhel velikost 100.18(7) ° a v molekule dppf⁴⁰ 101.4 °.

Geometrie sulfonamidové funkční skupiny se nijak výrazně nezměnila. Délka vazby N–C1 je nyní 1.427(2) Å a délky dvojných vazeb S=O jsou 1.444(1) Å a 1.432(1) Å. Délky těchto vazeb spadají do rozmezí uvedených u odpovídajících vazeb látky **1**.

Tabulka 2.4: Vybrané vazebné vzdálenosti a úhly ve struktuře látky **2**

délka [Å]	2	úhel [°]	2
Fe–Cg1	1.6527(7)	Cp1–Cp2	2.99
Fe–Cg2	1.6515(7)	C6–P–C11	101.54(7)
P–C6	1.8130(15)	C6–P–C17	100.73(7)
P–C11	1.8375(14)	C11–P–C17	100.18(7)
P–C17	1.8404(15)	N–S–C23	106.83(7)
N–C1	1.4270(18)	τ	14.52(10)
S=O	1.4437(12), 1.4318(12)		

V krystalu jsou molekuly látky spojeny do dimerních motivů (obrázek 2.5) dvěma stejnými vodíkovými vazbami, které jsou analogické jako v látce **1** mezi amidovou skupinou a kyslíkem sulfonové skupiny (NH \cdots O) a délkou 2.999(2) Å.



Obrázek 2.5: Vodíkové vazby mezi molekulami v krystalové struktuře látky **2**

3. Shrnutí

Nejprve byl sledem reakcí vycházejících z 1,1'-dibromferrocenu postupem popsaným v literatuře připraven 1-(difenylfosfino)-1'-aminoferrocen-boran (1:1), který byl dále využit jako výchozí látka pro přípravu 1-(difenylfosfino)-1'-(methylsulfonylamino)ferrocenu. Reakcí připraveného 1-(difenylfosfino)-1'-aminoferrocen-boranu (1:1) s methansulfonylchloridem v přítomnosti pyridinu byl připraven nový, dosud nepublikovaný adukt 1-(difenylfosfino)-1'-(methylsulfonylamino)ferrocen-boran (1:1) v 88% výtěžku. Reakcí tohoto aduktu s 1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktanem byla odchráněna difenylfosfinová skupina a získán cílový ligand 1-(difenylfosfino)-1'-(methylsulfonylamino)ferrocen v 86% výtěžku.

Nově připravené látky **1** a **2** byly charakterizovány pomocí NMR spektroskopie, infračervené spektroskopie, hmotnostní spektroskopie a elementární analýzy. Připravené monokrystaly látek **1** a **2** byly využity k určení struktury látek v pevné fázi pomocí rentgenostrukturní analýzy.

4. Experimentální část

4.1 Obecná část

Použité chemikálie

Suchá rozpouštědla používaná pro syntézy v inertní atmosféře byla získána ze sušícího systému PureSolv MD5 (Innovative Technology), konkrétně se jednalo o tetrahydrofuran (THF) a dichlormethan. Ostatní rozpouštědla, jmenovitě dichlormethan, ethylacetát, hexan, diethylether, která byla použita pro chromatografii, extrakce a krystalizace, byla zakoupena od společnosti Lach-Ner (v čistotě „pro analýsi“) a dále nebyla čištěna. Suchý toluen byl připraven destilací od kovového sodíku. Ostatní chemikálie byly zakoupeny od firmy Sigma-Aldrich. Chloro-difenylfosfin a pyridin nebyly dále dočištěvány, p-toluensulfonylazid byl připraven podle postupu popsaného v literatuře⁴¹.

Analytické metody

NMR spektroskopie

NMR spektra připravených látek byla měřena na přístroji Varian UNITY Inova 400 při 25°C. Rezonanční frekvence pro jednotlivá jádra byla pro vodík ^1H 399.95 Hz, pro uhlík $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ 100.58 Hz a pro fosfor $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ 161.90 Hz. Při měření vodíkových a uhlíkových spekter byl použit jako interní standard tetramethylsilan přítomný v deuterovaném rozpouštědle, ve fosforových spektrech byla jako vnější standard použita 85% kyselina fosforečná. Látky byly měřeny v CDCl_3 . Chemické posuny δ jsou uvedeny v jednotkách ppm.

Hmotnostní spektrometrie

Hmotnostní spektra byla měřena na přístroji Bruker Esquire 300. Technika použitá při měření spekter byla ionizace elektrosprejem s detekcí kladných iontů. Látky byly rozpuštěny v methanolu v kvalitě pro HPLC.

Infračervená spektra

Infračervená spektra byla naměřena na FTIR spektrofotometru Nicolet Magna 760 s rozsahem vlnočtů $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$. Při přípravě vzorku byla použita technika nujolové suspenze. Vzorek byl rozetřen v nujolu a vzniklá suspenze byla nanášena v tenké vrstvě mezi destičky KBr.

Elementární analýza

Elementární složení bylo stanoveno na automatickém analyzátoru Perkin-Elmer 2400 Series II. Byla použita spalovací metoda.

Rentgenostrukturní analýza

Difrakční data byla změřena na přístroji Bruker D8 VENTURE Kappa Duo. Měření probíhalo při teplotě 150(2) K za použití generátoru vysokého napětí o maximálním výkonu 3 kW. Jako zdroj rentgenového záření byla použita lampa s molybdenovou anodou a záření o vlnové délce $\lambda = 0.71073$ Å. Naměřená data byla analyzována programy Bruker Apex a Bruker SAINT. Struktury připravených látek byly vyřešeny programem SHELXT-2014⁴² a poté metodou nejmenších čtverců upřesněny programem SHELXL-2017⁴³. Programem PLATON⁴⁴ byly stanoveny geometrické parametry a získány obrázky struktur.

Tabulka 4.1: Krystalografická data a parametry měření látek **1** a **2**

Sloučenina	1	2
Vzorec	C ₂₃ H ₂₅ BFeNO ₂ PS	C ₂₃ H ₂₂ FeNO ₂ PS
<i>M</i> [g/mol]	477.13	463.29
Krystalová soustava	orthorhombická	trojklonná
Prostorová grupa	<i>Pca</i> 2 ₁	<i>P</i> -1
<i>a</i> [Å]	18.5588(9)	8.8310(5)
<i>b</i> [Å]	9.0762(4)	9.6737(5)
<i>c</i> [Å]	51.788(3)	12.2527(6)
α [°]	90	99.502(2)
β [°]	90	95.461(2)
γ [°]	90	91.567(2)
<i>V</i> [Å ³]	8723.3(7)	1026.69(9)
<i>Z</i>	16	2
<i>F</i> (000)	3968	480
ρ_{calc} [g/cm ³]	1.453	1.499
μ (MoK α) [mm ⁻¹]	7.292	0.934
Celkový počet difrakcí	67871	20233
<i>R</i> _{int} [%] ^a	0.0368	0.0220
Počet nezávislých difrakcí	16364	4736
Počet pozorovaných difrakcí ^b	15405	4343
<i>R</i> (pozorované difrakce) [%] ^{b, c}	0.0319	0.0249
<i>R</i> (všechny difrakce) [%] ^c	0.0345	0.0289
<i>wR</i> (všechny difrakce) [%] ^d	0-0798	0.0634
$\Delta\rho$ [e Å ⁻³]	0.449; -425	0.614; -0.499

^a $R_{\text{int}} = \Sigma |F_o^2 - F_o^2(\text{mean})| / \Sigma F_o^2$, kde $F_o(\text{mean})$ značí průměrnou intenzitu symetricky ekvivalentních difrakcí

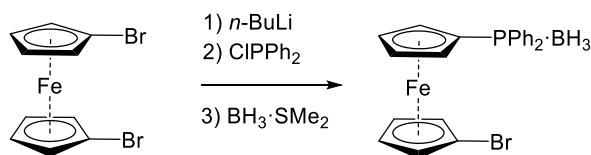
^b Difrakce s $I_o > 2\sigma(I_o)$

^c $R = \Sigma ||F_o| - |F_c|| / \Sigma |F_o|$

^d $wR = \{\Sigma [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma w(F_o^2)^2\}^{1/2}$

4.2 Syntetická část

Syntéza 1-(difenyfosfino)-1'-bromferrocen–boranu (1:1) z 1,1'-dibromferrocenu

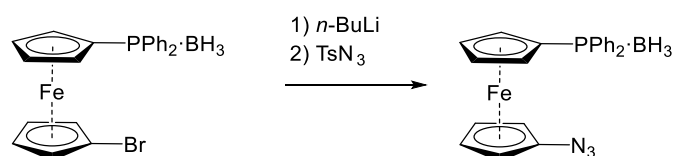


Do vysušené 500ml trojhrdlé baňky obsahující míchadlo byla vsypána navážka 1,1'-dibromferrocenu (17.1 g, 50.0 mmol). Baňka byla důkladně vypláchnuta argonem a uzavřena septem. Poté byl 1,1'-dibromferrocen rozpuštěn v suchém THF (200 ml) a vzniklý roztok byl vychlazen ve směsi suchého ledu a ethanolu na teplotu ca. -78 °C. Injekční stříkačkou bylo přidáno *n*-butyllithium (20.0 ml 2.5 M roztoku v hexanu, 50.0 mmol). Reakční směs byla za stálého chlazení míchána 1 h. Během míchání se z roztoku vyloučila oranžová sraženina. Potom byl injekční stříkačkou do směsi přidán chlor-difenyfosfin (9.9 ml, 55.0 mmol), čímž se oranžová sraženina rozpustila. Reakční směs byla míchána dalších 30 min při teplotě -78 °C. Následně bylo odstaveno chlazení a směs byla míchána při pokojové teplotě přes noc. Do reakční směsi byl přidán adukt boran-dimethylsulfid (6.3 ml, 65.0 mmol) a směs byla míchána 1 h. Nakonec byla reakce ukončena přidáním nasyceného vodného roztoku hydrogenuhličitanu sodného (50 ml) a ethyl-acetátu (50 ml). Vzniklá směs byla převedena do dělicí nálevky a oddělená organická fáze byla protřepána destilovanou vodou (30 ml) a solankou (30 ml). Vodná fáze byla promyta 2× dichlormethanem (30 ml). Organické fáze byly spojeny a sušeny stáním nad síranem hořečnatým v Erlenmayerově baňce. Směs byla přefiltrována přes filtrační papír do 500ml kulaté baňky. Filtrát byl odpařen se silikagelem na rotační vakuové odparce a preadsorbovaná látka byla přenesena na sloupec silikagelu. Nejprve byla použita mobilní fáze dichlormethan/hexan 1:5, kterou byl eluován brom- a 1,1'-dibromferrocen. Následně byla mobilní fáze změněna na čistý dichlormethan a byla jímána tmavě oranžová frakce. Jímaný eluát byl odpařen na rotační vakuové odparce do sucha. Bylo získáno 20.0 g produktu ve formě oranžového prášku. Výtěžek reakce činil 87%.

Charakterizace: ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 1.77–0.68 (br m, 3 H, BH₃), 4.08 (t, *J* = 1.9 Hz, 2 H, fc), 4.33 (t, *J* = 1.9 Hz, 2 H, fc), 4.46 (q, *J* = 1.9 Hz, 2 H, fc), 4.55 (dt, *J* = 1.9,

1.1 Hz, 2 H, fc), 7.51 – 7.38 (m, 6 H, PPh₂), 7.62–7.55 (m, 4 H, PPh₂). ³¹P{¹H} NMR (162 MHz, CDCl₃): δ 15.8 (s). Data odpovídají literatuře.²⁶

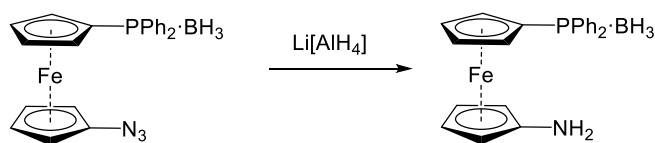
Syntéza 1-(difenylfosfino)-1'-azidoferrocen-boranu (1:1) z 1-(difenylfosfino)-1'-bromferrocen-boranu (1:1)



Do vysušené 500ml trojhrdlé baňky obsahující míchadlo byla vsypána navážka 1-(difenylfosfino)-1'-bromferrocen-boranu (1:1) (9.67 g, 20.0 mmol). Baňka byla vypláchnuta argonem a uzavřena septem. Následně byl výchozí adukt rozpuštěn v suchém THF (200 ml) a baňka byla vychlazena ve směsi suchý led/ethanol na teplotu ca. –78 °C. Injekční stříkačkou bylo přidáno *n*-butyllithium (8.0 ml 2.5 M roztoku v hexanu, 20.0 mmol). Reakční směs byla za chlazení míchána 30 min. Z roztoku se postupně vyloučila oranžová sraženina. Injekční stříkačkou byl posléze přidán *p*-toluensulfonyl azid (3.1 ml, 20.0 mmol) a reakční směs byla míchána při pokojové teplotě 2 h. Barva reakční směsi se změnila na červenou a sraženina se rozpustila. Reakce byla ukončena přidáním destilované vody (20 ml). Směs byla převedena do dělicí nálevky a byla oddělena vodná fáze, která byla dále promyta diethyletherem (3× 60 ml). Organické fáze byly spojeny, protřepány solankou (20 ml) a sušeny stáním nad síranem hořečnatým. Směs byla přefiltrována přes filtrační papír do 500ml kulaté baňky. Filtrát byl odpařen se silikagelem na rotační vakuové odparce. Preadsorbovaná látka byla přenesena na sloupec silikagelu. Byla použita mobilní fáze diethylether/hexan 1:1. Jako první vytékal světle oranžový pás, který nebyl jímán. Byl jímán druhý oranžovo-červený pás. Jímáný eluát byl odpařen do sucha na rotační vakuové odparce. Bylo získáno 6,736 g produktu ve formě oranžového prášku. Výtěžek reakce činil 79%.

Charakterizace: ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 1.77–0.82 (br m, 3 H, BH₃), 4.01 (t, *J* = 2.0 Hz, 2 H, fc), 4.16 (t, *J* = 2.0 Hz, 2 H, fc), 4.53 (q, *J* = 1.9 Hz, 2 H, fc), 4.65 (dt, *J* = 1.9, 1.2 Hz, 2 H, fc), 7.5–7.39 (m, 6 H, PPh₂), 7.62–7.55 (m, 4 H, PPh₂). ³¹P{¹H} NMR (162 MHz, CDCl₃): δ 15.5 (s). Data odpovídají literatuře.²⁶

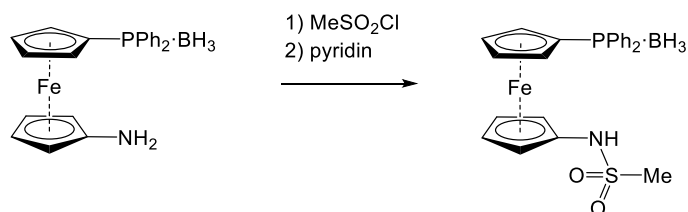
Syntéza 1-(difenylfosfino)-1'-aminoferrocen-boranu (1:1) z 1-(difenylfosfino)-1'-azidoferocen-boranu (1:1)



Do předem vysušené 500ml dvojhrdlé baňky obsahující míchadlo byla vsypána navážka 1-(difenylfosfino)-1'-azidoferocen-boranu (1:1) (7.837 g, 18.4 mmol). Baňka byla vypláchnuta argonem a uzavřena septem. Výchozí látka byla rozpuštěna v suchém THF (250 ml). Do jiné vysušené 500ml trojhrdlé baňky obsahující míchadlo byla vsypána navážka tetrahydridohlinitanu lithného (1.408, 37.0 mmol) a baňka byla vychlazena v ledové lázni. Tetrahydridohlinitan lithný byl rozpuštěn v suchém THF (15 ml) a následně byl k němu převeden roztok 1-(difenylfosfino)-1'-azidoferocen-boranu (1:1). Reakční směs byla míchána přes noc při pokojové teplotě. Potom byla reakce ukončena přidáním 1 M roztoku NaOH (2.5 ml). Roztok byl přidán příliš rychle, a tak směs vykypěla. Reakční směs byla míchána dalších 10 min a poté sušena stáním nad síranem hořečnatým. Pevná fáze byla odfiltrována na fritě s vrstvou křemelinou a promývána etherem do bezbarvého vytékajícího roztoku. Filtrát byl preadsorbován odpařením se silikagelem a byla provedena chromatografie na krátkém sloupci. Nejdříve byla použita mobilní fáze ethyl acetát/hexan 1:3, kterou byly vymyty nečistoty. Mobilní fáze byla následně změněna na ethyl acetát/hexan 1:1 a byl jímán oranžový pás. Jímaný eluát byl odpařen na rotační vakuové odparce do sucha. Bylo získáno 4.654 g produktu jako oranžový krystalický prášek. Výtěžek reakce činil 63%.

Charakterizace: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 1.79–0.84 (br m, 3 H, BH_3), 2.51 (s, 2 H, NH_2), 3.71 (t, $J = 1.9$ Hz, 2 H, fc), 3.97 (t, $J = 1.9$ Hz, 2 H, fc), 4.26 (q, $J = 1.9$ Hz, 2 H, fc), 4.48 (dt, $J = 1.9, 1.2$ Hz, 2 H, fc), 7.49–7.38 (m, 6 H, PPh_2), 7.65–7.57 (m, 4 H, PPh_2). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (162 MHz, CDCl_3): δ 15.9 (s). Data odpovídají literatuře.²⁶

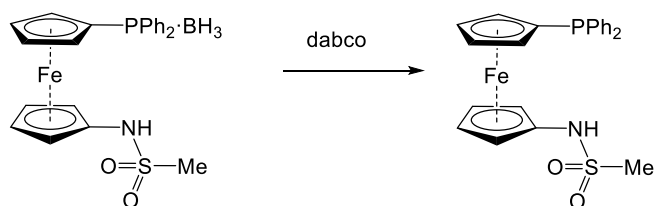
Syntéza 1-(difenyfosfino)-1'-(methylsulfonylamino)ferrocen-boranu (1:1) z 1-(difenyfosfino)-1'-aminoferrocen-boranu (1:1)



Do trojhrdlé 250ml baňky obsahující míchadlo byla vsypána navážka 1-(difenyfosfino)-1'-aminoferrocen-boranu (1:1) (407.2 mg, 1.02 mmol). Baňka byla vypláchnuta argonem a uzavřena septem. Následně byl výchozí adukt rozpuštěn v suchém THF (100 ml). Injekční stříkačkou byl k roztoku přidán pyridin (0.13 ml, 1.53 mmol) a baňka byla vychlazena ve směsi drcený led/voda. Za chlazení byl injekční stříkačkou přikapán methansulfonyl chlorid (0.87 ml, 1.12 mmol). Chlazení bylo odstaveno a směs byla míchána při laboratorní teplotě 3 h. Reakční směs byla odpařena se silikagelem na rotační vakuové odparce a byla provedena sloupcová chromatografie s mobilní fází hexan/ethyl-acetát 1:1. Byl jímán růžový a oranžový pás. Druhý oranžový pás obsahoval žádaný produkt. Eluát byl odpařen a bylo získáno 429.9 mg produktu v podobě světle oranžového prášku. Výtěžek reakce činil 88%.

Charakterizace: ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 1.7–0.8 (br m, 3 H, BH₃), 2.83 (s, 3 H, CH₃), 4.03 (vt, *J* = 2.01 Hz, 2 H, fc), 4.40 (vq, *J* = 1.95, 2 H, fc), 4.42 (vt, *J* = 2.01, 2 H, fc), 4.62 (dvt, *J* = 1.1 Hz, 2 H, fc), 5.58 (s, 1 H, NH), 7.53–7.41 (m, 6 H, PPh₂), 7.64–7.57 (m, 4 H, PPh₂). ³¹P{¹H} NMR (161.9 MHz, CDCl₃): δ 16.0 (d, *J* = 63.0 Hz). ¹³C{¹H} NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ 38.66 (s, CH₃), 66.64 (s, CH v C₅H₄), 67.58 (s, CH v C₅H₄), 69.92 (d, *J* = 68 Hz, C^{ipso} v C₅H₄), 73.28 (d, *J*_{PC} = 7 Hz, CH v C₅H₄), 74.43 (d, *J*_{PC} = 11 Hz, CH v C₅H₄), 94.51 (s, C^{ipso} v C₅H₄), 128.15 (d, *J*_{PC} = 10 Hz, CH^{meta} v PPh₂), 130.69 (d, *J*_{PC} = 60 Hz, C^{ipso} v PPh₂), 130.32 (d, *J*_{PC} = 2 Hz, CH^{para} v PPh₂), 132.63 (d, *J*_{PC} = 10 Hz, CH^{ortho} v PPh₂). ESI+ MS: *m/z* 500 ([M + Na]⁺). IR (nujol, cm⁻¹): 3299 m, 3038 w, 2372 m, 2343 m, 1466 s, 1437 m, 1383 w, 1347 m, 1301 w, 1166 s, 1146 s, 1109 w, 1065 w, 1028 w, 995 w, 936 w, 871 w, 830 w, 810 w, 770 m, 742 w, 704 m, 638 w, 602 w, 533 w, 496 m, 475 w, 446 w, 426 w. Elementární analýza pro C₂₃H₂₅BF₂FeNO₂P (477.1): vypočteno 57.90% C, 5.28% H, 2.94% N; nalezeno 57.47% C, 4.97% H, 2.94% N.

Syntéza 1-(difenylfosfino)-1'-(methylsulfonylamino)ferrocenu z 1-(difenylfosfino)-1'-(methylsulfonylamino)ferrocen–boranu (1:1)



Do vysušené 500ml baňky obsahující míchadlo byla vsypána navážka 1-(difenylfosfino)-1'-(methylsulfonylamino)ferrocen–boranu (1:1) (3.06 g, 6.4 mmol) a 1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktanu (dabco) (1.484, 12.8 mmol). Reaktanty byly rozpuštěny v suchém THF (250 ml) a vzniklý roztok byla za stálého míchání zahříván na 40 °C v olejové lázni přes noc. Barva reakční směsi se přitom změnila z oranžové na hnědou. Reakční směs byla preadsorbována na silikagel odpařením na rotační vakuové odparce a byla provedena sloupcová chromatografie s mobilní fází ethyl-acetát/hexan 1:1. Byl jímán jediný oranžový pás. Odpařením bylo získáno 2.547 g produktu jako oranžový prášek. Výtěžek reakce činil 86%.

Charakterizace: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 2.83 (s, 3 H, CH_3), 4.05 (vt, $J = 1.95$ Hz, 2 H, fc), 4.14 (vq, $J = 1.9$, 2 H, fc), 4.29 (vt, $J = 1.9$, 2 H, fc), 4.45 (vt, $J = 1.8$, 2 H, fc) 5.54 (s, 1 H, NH), 7.37–7.32 (m, 6 H, PPh_2), 7.43–7.37 (m, 4 H, PPh_2). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (161.9 MHz CDCl_3): δ -18.5 (s). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100.6 MHz, CDCl_3): δ 38.77 (s, CH_3), 67.18 (s, CH v C_5H_4), 67.84 (s, CH v C_5H_4), 72.63 (d, $J_{\text{PC}} = 4$ Hz, CH v C_5H_4), 74.66 (d, $J_{\text{PC}} = 14$ Hz, CH v C_5H_4), 76.67 (s, C^{ipso} v C_5H_4), 92.13 (s, C^{ipso} v C_5H_4), 128.18 (d, $J_{\text{PC}} = 7$ Hz, CH^{meta} v PPh_2), 129.02 (s, CH^{para} v PPh_2), 133.43 (d, $J_{\text{PC}} = 20$ Hz, CH^{ortho} v PPh_2), 138.25 (d, $J_{\text{PC}} = 9$ Hz, C^{ipso} v PPh_2). ESI+ MS: m/z 464 ($[\text{M} + \text{H}]^+$), 502 ($[\text{M} + \text{ONa}]^+$). IR (nujol, cm^{-1}): 3255 m, 3092 w, 1466 s, 1437 m, 1340 m, 1326 m, 1312 m, 1163 m, 1154 s, 1089 w, 1037 w, 1029 w, 979 w, 966 w, 940 w, 868 w, 850 w, 821 w, 809 w, 773 w, 747 m, 699 m, 633 w, 606 w, 519 w, 493 m, 462 w. Elementární analýza pro $\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{FeNO}_2\text{PS}$ (477.1): vypočteno 59.63% C, 4.79% H, 3.02% N; nalezeno 59.47% C, 4.63% H, 2.94% N.

5. Seznam použitých zkratek

br	široký
Cg	geometrický střed Cp kruhu
Cp	η^5 -cyklopentadienyl
DMSO	dimethylsulfoxid
dppf	1,1'-bis(difenylfosfino)ferrocen
ESI	ionizace elektrosprejem
FTIR	infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací
HSAB	teorie tvrdých a měkkých kyselin a zásad
Hdpf	kyselina 1-(difenylfosfino)ferrocen-1'-karboxylová
HOMO	nejvyšší obsazený orbital
HPLC	vysokoúčinná kapalinová chromatografie
L ^{NC}	[(2-dimethylamino- κN)methyl]feryl- κC^1
LUMO	nejnižší neobsazený orbital
Me	methyl
MS	hmotnostní spektroskopie
NMR	nukleární magnetická rezonance
Ph	fenyl
THF	tetrahydrofuran

6. Seznam literatury

- 1 H. Guo, Y. C. Fan, Z. Sun, Y. Wu and O. Kwon, *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 10049–10293.
- 2 R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3533–3539.
- 3 E. Cagnola, D. Liprandi, J. Paredes, N. Carrara and M. Quiroga, *Quim. Nova*, **2016**, *39*, 575–580.
- 4 L. Orha, J. M. Tukacs, L. Kollár and L. T. Mika, *Beilstein J. Org. Chem.*, **2019**, *15*, 2907–2913.
- 5 S. Porcel, V. Lopéz-Carrillo, C. García.Yebra and A. M. Echavarren, *Angew. Chem.*, **2008**, *47*, 1883–1886.
- 6 F. Weinhold, C. R. Landis, in *Valency and Bonding: A Natural Bond Orbital Donor-Acceptor Perspective*, **2005**, 452.
- 7 M. P. Mitoraj and A. Michalak, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 578-582.
- 8 C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313–348.
- 9 M. N. Golovin, M. M. Rahman, J. E. Belmote and W. P. Glering, *Organometallics*, **1985**, *4*, 1981–1991.
- 10 C. A. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 2953–2956.
- 11 D. W. Allen and B. F. Taylor, *Dalton Trans.*, **1982**, 51–54.
- 12 P. Štěpnička, *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, *41*, 4273–4305.
- 13 V. A. Stepanova and I. P. Smoliakova *Curr. Org. Chem.*, **2012**, *16*, 2893–2920.
- 14 W. Zhang, S. W. Chien and T. S. A. Hor, *Coordination Chem. Rev.*, **2011**, *255*, 1991–2024.
- 15 C. S. Slone, D. A. Weinberger, C. A. Mirkin, *Progr. Inorg. Chem.*, **2007**, *48*, 233–350.
- 16 T. Hayashi, K. Yamamoto and M. Kumada, *Tetrahedron Lett.*, **1974**, *15*, 4405–4408.
- 17 M. D. Rausch, E. O. Fischer, H. Grubert, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 76–82.
- 18 P. Štěpnička, in *Ferrocenes: Ligands, Material and Biomolecules*, ed. P. Štěpnička, John Wiley and Sons, Ltd, **2008**, pp. 177–204.
- 19 K. Abdur-Rashid, R. Guo, A. J. Lough, R. H. Morris, D. Song, *Adv. Synth. Catal.*, **2005**, *347*, 571–579.
- 20 R. Morris, A. Habtemariam, Z. Guo, S. Parsons and P. J. Sadler, *Inorg. Chim. Acta*, **2002**, *339*, 551–559.
- 21 A. Habtemariam, B. Watchman, B.S. Potter, R. Palmer, S. Parsons, A. Parkin, P.J. Sadler, *J. Chem. Soc.*, **2001**, *8*, 1306.

- 22 R. L. Wingad, P. J. Gates, S. T. G. Street and D. F. Wass, *ACS Catal.*, **2015**, *5*, 5822–5826.
- 23 G. Abarca, K. Brown, S. A. Moya, J. C. Bayón and P. A. Aquirre, *Catal lett.*, **2015**, *145*, 1396–1402.
- 24 K. Ymanaka, Y. Saito, J. Sakiyama, Y. Ohuchi, F. Oseto and N. Noguchi, *RSC Adv.*, **2012**, *2*, 7894–7900.
- 25 I. R. Butler and S. C. Quayle, *J. Organomet. Chem.*, **1998**, *552*, 63–68.
- 26 K. Škoch, I. Císařová, J. Schulz, U. Siemeling and P. Štěpnička, *Dalton Trans.*, **2017**, *46*, 10339–10354.
- 27 P. Štěpnička, H. Solařová and I. Císařová, *J. Organomet. Chem.*, **2011**, *696*, 3727–3740.
- 28 P. Štěpnička, H. Solařová, M. Lamač and I. Císařová, *J. Organomet. Chem.*, **2010**, *695*, 2423–2431.
- 29 D. Hedden, D. M. Roundhill, W. C. Fultz and A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, *106*, 5015–5016.
- 30 R. T. Smith, R. K. Ungar and M. C. Baird, *Trans. Met. Chem.*, **1982**, *7*, 288–289.
- 31 O. M. Parasca, F. Gheată, A. Pânzariu, I. Geangalău and L. Profire, *Rev. Med. Chir.Soc. Med. Nat.*, **2013**, *117*, 558–564.
- 32 Ch. J. Chapman, Ch. G. Frost and M. F. Mahon, *Dalton Trans.*, **2006**, 2251–2262.
- 33 Y. Zhang, Y. Cao, X. Leng, Ch. Chen and Z. Huang, *Organometallics*, **2014**, *33*, 3738–3745.
- 34 J. Bennett, R. J. Doyle, G. Salem and A. C. Willis, *Dalton Trans.*, **2006**, 4614–4622.
- 35 P. Štěpnička and I. Císařová, *Dalton Trans.*, **2013**, *42*, 3373–3389.
- 36 K. J. Donaghy, P. J. Carroll and L. G. Sneddon, *Inorg. Chem.*, **1997**, *36*, 547–553.
- 37 H. P. Klug, *Acta Cryst.*, **1968**, *B24*, 792–802.
- 38 M. Zábanský, I. Císařová and P. Štěpnička, *Dalton Trans.*, **2015**, *44*, 14494–14506.
- 39 K. L. Jayalakshmi and B. Thimme Gowda, *Z. Naturforsch.*, **2004**, *59a*, 491–500.
- 40 Z. G. Fang, T. S. A. Hor, Y. S. Wen, L. K. Liu and T. C. W. Mak, *Polyhedron*, **1995**, *14*, 2403–2409.
- 41 D. P. Day, T. Dann, R. J. Blagg and G. G. Wildgoose, **2014**, *770*, 29–34.
- 42 G. M. Sheldrick, *Acta Cryst. Sect. A*, **2015**, *71*, 3–8.
- 43 G. M. Sheldrick, *Acta Cryst. Sect. C*, **2015**, *71*, 3–8.
- 43 A. L. Spek, *Acta Cryst. Sect. C*, **2015**, *71*, 9–18.