

Přírodovědecká fakulta Univerzity Karlovy v Praze

Katedra anorganické chemie

Bakalářská práce



Příprava *N*-fosfinoferrocenového amidu

The synthesis of an *N*-phosphinoferrocene  
carboxamide

Michal Navrátil

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

Praha 2016

## **Poděkování**

Rád bych poděkoval v první řadě svému školiteli prof. RNDr. Petru Štěpničkovi, Ph.D. za cenné rady a zkušenosti, které mi předal, a za odborné a trpělivé vedení této práce. Dále děkuji RNDr. Karlu Škochovi za jeho rady a ochotu pomoci během experimentální části práce. Dík patří také RNDr. Ivaně Císařové, CSc. za rentgenostrukturní analýzy a laboratoři hmotnostní spektrometrie za měření hmotnostních spekter.

Nakonec bych chtěl poděkovat své rodině a kolektivu laboratoře 316 za příjemné pracovní prostředí a podporu v práci.

## **Prohlášení**

Prohlašuji, že jsem tuto práci vypracoval samostatně a že jsem uvedl veškeré literární prameny, ze kterých jsem při své práci čerpal.

Jsem si vědom toho, že případné použití výsledků, které byly získány v této práci, mimo Univerzitu Karlovu v Praze je možné pouze po písemném souhlasu této univerzity.

V Praze, 15. dubna 2016

Michal Navrátil

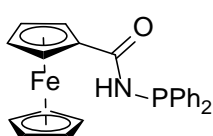
Název práce: Příprava *N*-fosfinoferrocenového amidu

Autor: Michal Navrátil

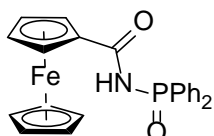
Katedra: Katedra anorganické chemie

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

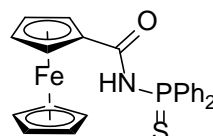
Abstrakt: Náplní této bakalářské práce je příprava *N*-(difenylfosfino)ferrocenkarboxamidu (látko **1**) v optimalizovaném výtěžku a jeho charakterizace. Navíc je v práci charakterizován příslušný fosfinoxid (látko **2**), fosfinsulfid (látko **3**) a fosfinselenid (látko **4**).



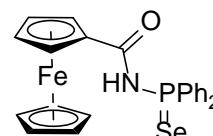
**1**



**2**



**3**



**4**

Těžištěm práce jsou tři různé způsoby přípravy fosfinu **1** z amidu kyseliny ferrocenkarboxylové. Prvním způsobem přípravy je katalyzovaná substituce protonu amidové skupiny za difenylfosfinovou skupinu, při které je jako katalyzátor použit 4-(dimethylamino)pyridin. Ve zbylých dvou případech nejprve výchozí amid reaguje s bis(trimethylsilyl)amidovou bází (lithnou nebo sodnou solí) a poté je do reakční směsi přidán chlordifenylfosfin, což vede ke vzniku látky **1**. Jako vedlejší produkt všech tří způsobů syntézy fosfinu **1** vzniká fosfinoxid **2**. Sloučeniny **3** a **4** byly získány reakcí fosfinu **1** se sírou respektive selenem. Obě látky byly charakterizovány NMR spektroskopií, hmotnostní spektrometrií, infračervenou spektroskopií a elementární analýzou. Pro sloučeniny **2–4** byla navíc rentgenostrukturní analýzou určena krystalová struktura.

Klíčová slova: ferrocen, fosfiny, amidy, syntéza, strukturní charakterizace.

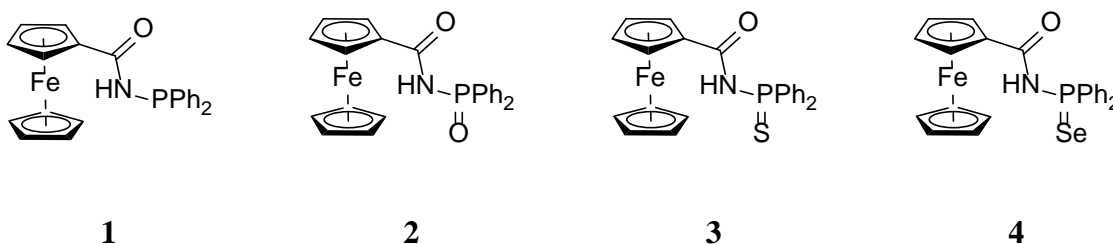
Title: The synthesis of an *N*-phosphinoferrocene carboxamide

Author: Michal Navrátil

Department: Department of Inorganic chemistry

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

Abstract: The topic of this bachelor thesis is the synthesis of *N*-(diphenylphosphino)ferrocene carboxamide (compound **1**) in an optimized yield and characterisation of this compound. The corresponding phosphine oxide (compound **2**), phosphine sulfide (compound **3**) and phosphine selenide (compound **4**) were also synthesized and characterized.



This thesis is centred around three different routes that lead from ferrocenecarboxamide to phosphine **1**. The first preparative method is a base-catalysed substitution of amidic proton for diphenylphosphine group. 4-(Dimethylamino)pyridine is used as the catalyst in this reaction. In the two other cases, the amide firstly reacts with a bis(trimethylsilyl)amide base (either lithium or sodium salt). In the second step, chlorodiphenylphosphine is added to the reaction mixture to afford **1**. All three methods produce also the corresponding phosphine oxide **2** as a minor product. Phosphine sulfide **3** and phosphine selenide **4** were prepared by oxidation of **1** with elemental sulfur and selenium, respectively. All compounds were characterized by NMR spectroscopy, mass spectroscopy, infrared spectroscopy and by elemental analysis. The crystal structures of **2–4** were determined by single-crystal X-ray crystallography.

Keywords: ferrocene, phosphines, amides, synthesis, structure elucidation.

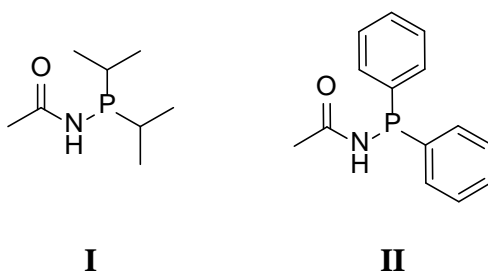
## Obsah

1. Úvod .....	7
1.1. Fosfinoamidy typu $R^1CON(R^2)P(R^3)_2$ .....	7
1.2. Ferrocen .....	12
1.3. Ferrocenkarboxamid .....	13
1.4. Cíle bakalářské práce .....	14
2. Výsledky a diskuze .....	15
2.1. Příprava ferrocenkarboxamidu .....	15
2.2. Příprava fosfinoamidu s použitím DMAP .....	15
2.3. Příprava fosfinoamidu s použitím bis(trimethylsilyl)amidové báze .....	16
2.4. Příprava fosfinsulfidu a fosfinselenidu .....	17
2.5. Spektra NMR .....	17
2.6. Hmotnostní spektrometrie .....	18
2.7. Infračervená spektroskopie .....	19
2.8. Rentgenostrukturní analýza .....	19
3. Závěr .....	26
4. Experimentální část .....	27
4.1. Obecná část .....	27
4.1.1. Použité chemikálie a rozpouštědla .....	27
4.1.2. Popis analytických metod .....	27
4.2. Syntetická část .....	30
4.2.1. Příprava fosfinoamidu s použitím DMAP .....	30
4.2.2. Příprava fosfinoamidu s použitím LiHMDS .....	30
4.2.3. Příprava fosfinamidu s použitím NaHMDS .....	31
4.2.4. Příprava fosfinsulfidu .....	32
4.2.5. Příprava fosfinselenidu .....	33
5. Použité zkratky .....	35
6. Použitá literatura .....	36

# 1. Úvod

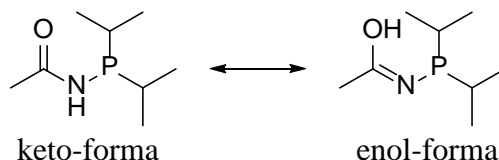
## 1.1. Fosfinoamidy typu $R^1CON(R^2)P(R^3)_2$

Tématem této bakalářské práce je příprava *N*-(difenylfosfino)ferrocenkarboxamidu, pevného *N*-fosfinoamidu odvozeného od ferrocenu. V databázi SciFinder bylo nalezeno pouze několik fosfinoamidů – analogů připraveného ligandu. Ze sloučenin dostupných z alifatických kyselin drtivě převažovaly deriváty kyseliny octové. Nejjednodušší z nich je *N*-(diisopropylfosfino)acetamid (**I**), který byl připraven kondenzací *N*-(trimethylsilyl)acetamidu s diisopropyl-chlorofosfinem za sníženého tlaku a zvýšené teploty. Výtěžek reakce byl 69 %.<sup>1</sup>



**Obrázek 1:** Struktura *N*-(diisopropylfosfino)-acetamidu (**I**) a *N*-(difenylfosfino)-acetamidu (**II**).

Autoři článku se domnívali, že tato látka tautomerizuje. Argumentem pro toto tvrzení byla přítomnost dvou signálů ve fosforovém NMR spektru. V deuterovaném chloroformu byla rovnováha posunuta k enol-formě (80:20), zatímco v deuterovaném acetonu naopak převažovala keto-forma (60:40). Další důkazy byly nalezeny ve vodíkovém NMR spektru a vibračních spektrech. Struktura keto-formy látky byla stanovena rentgenovou difrakcí na monokrystalu.



**Schéma 1:** Tautomerizace ligandu **I**.

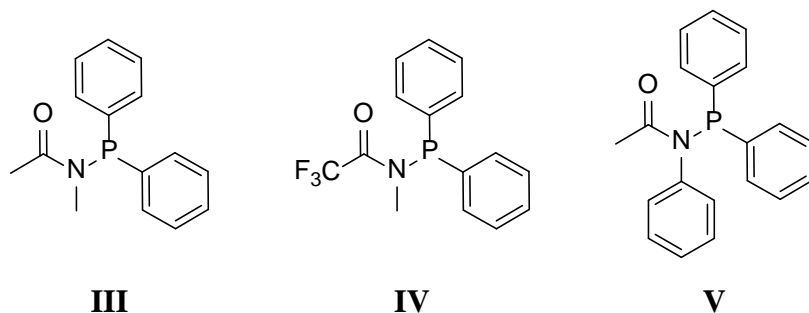
Ligand **I** byl dále koordinován na dvojmocný nikl. Jeho reakcí s hexahdrátem chloridu nikelnatého v přítomnosti ethanolátu sodného (báze) v ethanolu byl připraven chelátový komplex deprotonizovaného ligandu,  $[cis-Ni(L^I)_2]$ , kde  $L^I$  značí  $CH_3CONP^iPr_2$ .

Druhým z řady derivátů kyseliny octové je *N*-(difenylfosfino)acetamid (**II**). Postup přípravy byl stejný jako v případě *N*-(diisopropylfosfino)acetamidu.<sup>1,2</sup> Produkt byl získán ve formě bezbarvých krystalů v celkovém výtěžku 84 %. Z ligandu byly následně připraveny sloučeniny dvojmocného palladia. Reakcí ligandu s  $[\text{Pd}(\text{L}^{\text{NC}})\text{Cl}]_2$  byl například získán komplex  $[\text{Pd}(\text{L}^{\text{NC}})\text{Cl}(\text{II})]$ . Po přidavku trifluoromethylsulfonátu stříbrného ( $\text{AgOTf}$ ) k tomuto komplexu vznikla sloučenina  $[\text{PdL}^{\text{NC}}(\text{II})](\text{OTf})$ , ve které se fosfinoamid **II** koordinuje jako O,P-chelatující donor.

I v případě ligandu **II** NMR spektra ukazují na tautomerizaci. Spektrum  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR v deuterovaném chloroformu ukázalo převahu keto-formy oproti enol-formě v poměru 60:40. V deuterovaném dichlormethanu tento poměr činil 75:25 a v deuterovaném acetonu nebyla keto-forma vůbec detekována. K dispozici jsou také data pořízená vibrační spektroskopií, vodíkovou a uhlíkovou NMR spektroskopií a rentgenovou difrakcí.

Příprava látky velmi podobné sloučenině **II**, *N*-methyl-*N*-(difenylfosfino)acetamidu (**III**), byla odlišná. *N*-methyl-*N*-(trimethylsilyl)acetamid byl nejprve rozpuštěn v dichlormethanu, k roztoku byl přidán chlordinfenylfosfin a vzniklá reakční směs byla ponechána 15 minut míchat. Odpařením těkavých látek vznikly bezbarvé krystaly sloučeniny **III** ve výtěžku 71 %. Látka byla dále charakterizována nukleární magnetickou rezonancí a infračervenou spektroskopií.<sup>2</sup>

Ze sloučeniny **III** byly připraveny komplexy dvojmocného palladia. Stejně jako v případě ligandu **II** byly připraveny sloučeniny  $[\text{Pd}(\text{L}^{\text{NC}})\text{Cl}(\text{III})]$  a  $[\text{Pd}(\text{L}^{\text{NC}})(\text{III})](\text{OTf})$ . Navíc byl reakcí s komplexem  $[\text{PdCl}(\text{Me})(\text{COD})]$  a hexafluorofosforečnanem thallným v acetonitrilu připraven chelát  $[\text{Pd}(\text{Me})(\text{III})(\text{MeCN})]\text{PF}_6$ . Přidáním dalšího ekvivalentu ligandu **III** byl připraven komplex  $[\text{Pd}(\text{Me})(\text{III})_2]\text{PF}_6$ , zatímco po přidání ligandu **II** vznikl směsný komplex obou ligandů  $[\text{Pd}(\text{Me})(\text{II})(\text{III})]\text{PF}_6$ .



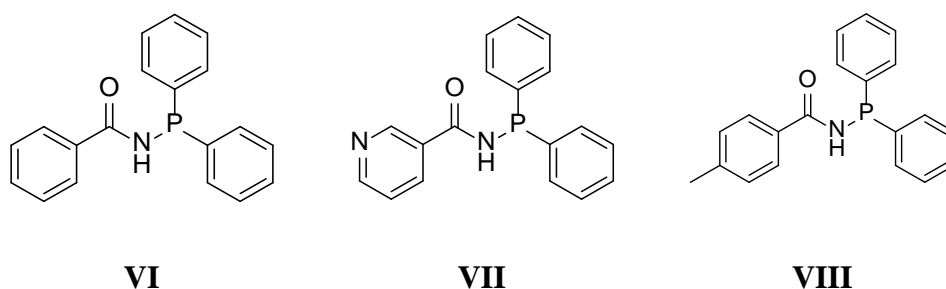
**Obrázek 2:** Struktura *N*-(difenylfosfino)-*N*-methylacetamidu (**III**), *N*-(difenylfosfino)-*N*-methyl-2,2,2-trifluoroacetamidu (**IV**) a *N*-(difenylfosfino)-*N*-fenylacetamidu (**V**).



Tým vědců z Ukrajinské akademie věd se zabýval přípravou *N*-(difenylfosfino)-*N*-methyl-2,2,2-trifluoracetamidu (**IV**). Při syntéze této látky byl roztok *N*-methyl-2,2,2-trifluoracetamidu a triethylaminu v diethyletheru ochlazen na 0 °C a byl k němu pomalu přikapán chlordifenylfosfin. Po přidavku byla směs 12 hodin míchána za laboratorní teploty a poté byl ze směsi odfiltrován pevný chlorid triethylamonný. Z filtrátu bylo odstraněno rozpouštědlo a pevný produkt byl vysušen ve vakuu, čímž byl získán fosfinoamid **IV** ve výtěžku 82 %. Látka byla charakterizována pomocí infračervené spektroskopie a fosforové NMR.<sup>3,4</sup>

Ještě jiný způsob přípravy byl použit k syntéze příbuzného ligandu *N*-(difenylfosfino)-*N*-fenyl-2,2,2-trifluoroacetamidu (**V**). Při ní byl k roztoku *N*-fenyl-*N*-(trimethylsilyl)-2,2,2-trifluoroacetamidu v benzenu přidán chlordifenylfosfin rozpuštěný v témže rozpouštědle. Reakční směs byla míchána několik hodin za zvýšené teploty. Následně bylo odpařeno rozpouštědlo, odparek byl ochlazen a promyt hexanem. Výtěžek reakce činil 87 %.<sup>4</sup> Publikována byla data z fosforové NMR spektroskopie a infračervené spektroskopie.

Na univerzitě v Loughborough se tým J. D. Woollinse zabýval ligandy s obecným vzorcem RCONHPPH<sub>2</sub>, kde R je fenyl, nebo 3-pyridyl. *N*-(difenylfosfino)benzamid (**VI**) byl připraven z benzamidu. Ten byl rozpuštěn v tetrahydrofuranu a k roztoku byl přidán triethylamin, 4-(dimethylamino)pyridin a chlordifenylfosfin. Reakční směs byla refluxována a poté přefiltrována. Filtrát byl odpařen dosucha za vzniku bílého prášku, který byl následně triturován diethyletherem. Produkt byl krystalizován ze soustavy dichlormethan/diethylether. Výtěžek preparace činil pouhých 29 %. Látka byla charakterizována fosforovou NMR spektroskopií a infračervenou spektroskopií.<sup>5</sup>



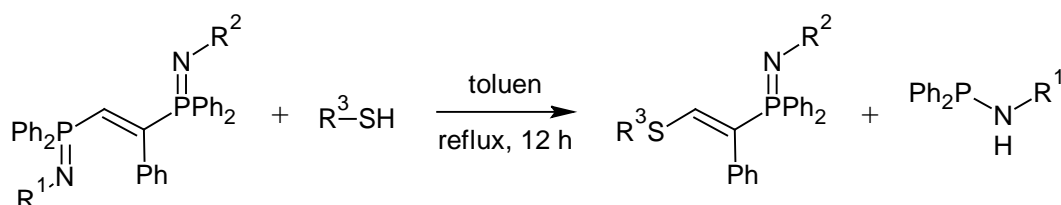
**Obrázek 3:** Struktura *N*-(difenylfosfino)benzamidu (**VI**), *N*-(difenylfosfino)pyridin-3-karboxamidu (**VII**) a *N*-(difenylfosfino)-4-methylbenzamidu (**VIII**).

Druhá látka, *N*-(difenylfosfino)pyridin-3-karboxamid (**VII**), byla připravena a čištěna podobně, jen místo benzamidu byl použit pyridin-3-karboxamid. Výtěžek reakce byl 32 %.<sup>5</sup>

K dispozici jsou opět charakterizační data z fosforové NMR spektroskopie a infračervené spektroskopie.

Fosfinoamidy lze také získat jako vedlejší produkty selektivní substituce imino-fosforanylové skupiny bis(iminofosforanyl)ethenu.<sup>6</sup> Při ní nejprve probíhá adice thiolu  $R^3SH$  na dvojnou vazbu za vzniku tetrasubstituovaného ethanu. Následuje  $\beta$ -eliminace, kdy se odštěpí (difenylfosfino)amid a zbyde trisubstituovaný ethen (**Schéma 2**).

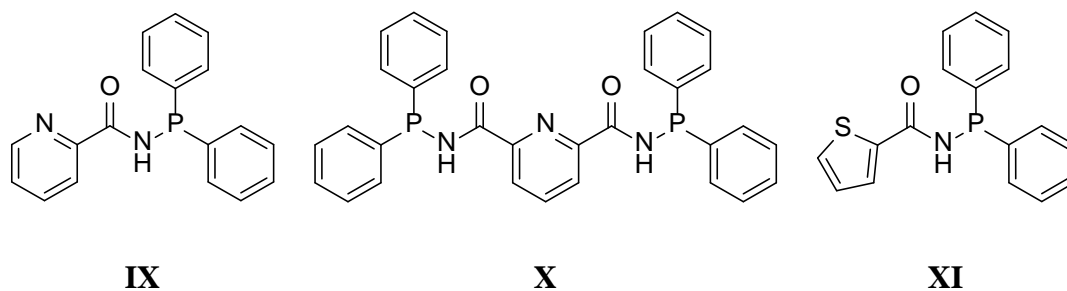
Není jasné, proč se odštěpuje výlučně fosfinoamid, který byl původně navázán na atomu uhlíku, který nese také thiolovou skupinu. Tato skutečnost byla interpretována jako soustava dvou rovnovážných reakcí. Rovnováha reakce, při níž vzniká favorizovaný produkt, je posunuta na stranu produktů. Odebírání společné výchozí látky tak ovlivňuje rovnováhu vzniku druhého produktu.



**Schéma 2:** Selektivní substituce iminofosforanylové skupiny bis(iminofosforanyl)ethenu.

Tato reakce byla na univerzitě v Murcii zkoumána pro  $R^1 = \text{ArCO}$ ,  $\text{ArSO}_2$ ,  $R^2 = \text{Ar}$  a  $R^3 = 4\text{-MeOC}_6\text{H}_4$ . V rámci výzkumu tak byl touto cestou připraven *N*-(difenylfosfino)-4-methylbenzamid (**VIII** v Obrázku 3).

Další z řady fosfinoamidů je *N*-(difenylfosfino)-2-pikolinamid (**IX**). Při jeho přípravě byl do roztoku 2-pikolinamidu v tetrahydrofuranu přidán triethylamin, 4-(dimethylamino)-pyridin a chlordifenylfosfin. Reakční byla refluxována a přefiltrována a filtrát byl odpařen za vzniku světle žluté pevné látky. Výtěžek reakce činil 55%.<sup>7</sup> Produkt byl charakterizován pomocí NMR a vibračních spekter. Krystalová struktura ukázala intramolekulární vodíkovou vazbu mezi dusíkovým atomem pyridinu a protonem amidové skupiny. Ta způsobuje, že kruh tvořený atomy  $\text{NCCNH}$  je v látce **IX** téměř planární.



**Obrázek 4:** Struktura *N*-(difenylfosfino)-2-pikolinamidu (**IX**), *N,N'*-bis(difenylfosfino)-pyridin-2,6-dikarboxamidu (**X**) a *N*-(difenylfosfino)thiopen-2-karboxamidu.

Ligand **IX** byl koordinován k dvojmocnému palladiu, přičemž byly připraveny například látky  $[\text{PdCl}(\eta^3\text{-allyl})(\mathbf{IX})]$  a  $[\text{PdCl}(\text{L}^{\text{IX}})(\mathbf{IX})]$ . Dále byl ligand navázán na iridium, se kterým byl připraven komplex  $[\text{Ir}(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}_2(\mathbf{IX})]$ . Reakcí s  $[\text{AuCl}(\text{tht})]$  byl zase připraven komplex  $[\text{AuCl}(\mathbf{IX})]$ . Další z řady studovaných komplexů je  $[\text{Ru}(p\text{-cymen})\text{Cl}_2(\mathbf{IX})]$ . Reakce tohoto komplexu s butyllithiem poskytla komplex  $[\text{Ru}(p\text{-cymen})\text{Cl}(\text{L}^{\text{IX}})]$ , kde  $\text{L}^{\text{IX}}$  značí  $(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})\text{CONPPH}_2$ , zatímco reakcí s chloristanem stříbrným byla získána látka  $[\text{Ru}(p\text{-cymen})\text{Cl}(\mathbf{IX})]\text{ClO}_4$ .

Analogickou cestou byl připraven i symetrický bidentátní ligand *N,N'*-bis(difenylfosfino)-pyridin-2,6-dikarboxamid (**X**). Výchozí látkou byl v tomto případě pyridin-2,6-dikarboxamid a ostatní činidla byla přidána v dvojnásobném látkovém množství. Výtěžek reakce je 61 %. Látka byla opět charakterizována fosforovou NMR spektroskopií a vibrační spektroskopií.<sup>8</sup> Z koordinačních sloučenin byly reakcí s komplexem chlorido-tetrahydrothiofenzlatným v poměru 1:1 a 1:2 připraveny komplexy  $[\text{AuCl}(\mathbf{X})]$  a  $[\text{Au}_2\text{Cl}_2(\mathbf{X})]$ . Získán byl i dvoujaderný komplex  $[\text{Pd}_2\text{Cl}_2(\eta^3\text{-allyl})_2(\mathbf{X})]$ .

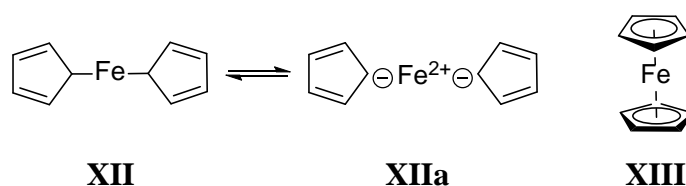
Analogem *N*-(difenylfosfino)-2-pikolinamidu (**IX**) je *N*-(difenylfosfino)-thiopen-2-karboxamid (**XI**). Jeho příprava vychází z thiopen-2-karboxamidu. Činidla a reakční podmínky jsou tytéž jako v případě *N*-(difenylfosfino)-2-pikolinamidu. Výtěžek reakce činí 55 %.<sup>8</sup> Charakterizace byla provedena fosforovou NMR spektroskopií a infračervenou spektroskopií.

Látka **XI** byla koordinována na palladnaté, platnaté a ruthenaté kationty. Byly připraveny sloučeniny analogické komplexům s ligandem **IX**. Navíc byl reakcí s  $[\text{PtCl}(\text{CH}_3)(\text{COD})]$  připraven i komplex  $[\text{PtCl}(\text{CH}_3)(\mathbf{XI})_2]$ . U této sloučeniny byly v pevné fázi nalezeny vodíkové vazby mezi atomem chloru a protony amidových skupin obou ligandů.

## 1.2. Ferrocen

Ferrocen  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$  je pevná, oranžová látka, která patří do skupiny metallocenů. Již z názvu je slyšet, že se ferrocen chová podobně jako benzen. Cyklopentadienylové kruhy mají totiž aromatický charakter a lze tak na nich provádět reakce jako na benzenovém jádře – radikálové a elektrofilní substituce (Friedelovy-Craftsovy reakce, lithiace, merkurace, aj.).<sup>9</sup> Reakce na ferrocenu však nelze provádět v oxidujícím prostředí (např. nitrace a přímé halogenace), neboť se v něm ferrocen oxiduje na ferrocenium  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]^+$ , které dále nereaguje.<sup>10</sup>

Příprava ferrocenu byla popsána na přelomu let 1951 a 1952 dvěma nezávisle pracujícími skupinami.<sup>11</sup> V prosinci 1951 vyšel v časopisu *Nature* článek T. J. Kealyho a P. L. Pausona, kteří se pokoušeli připravit aromatický uhlovodík fulvalen z cyklopentadienylmagnesiumbromidu v přítomnosti chloridu železitého.<sup>10</sup> V lednu 1952 byl publikován článek S. A. Millera, J. A. Tebbotha a J. F. Tremaina.<sup>12</sup> Tato skupina pracovala na přímé syntéze aminů z uhlovodíků a amoniaku v přítomnosti katalyzátoru obsahující železo. Takzvané *dicyklopentadienylželezo* bylo popsáno jako žlutá pevná a velmi stabilní látka rozpustná v organických rozpouštědlech. Ve zředěné kyselině dusičné a koncentrované kyselině sírové se rozpouštělo za vzniku červeného, modře fosforeskujícího roztoku.<sup>10,12</sup> V obou člancích byla shodně navržena struktura nové látky **XII**. Kealy a Pauson navíc navrhli rezonanční strukturu **XIIa**, která obsahovala aromatické cyklopentadienylové anionty. Navrhované struktury ale neodpovídaly vysoké stabilitě sloučeniny a zároveň rozpustnosti v organických rozpouštědlech.



**Obrázek 5:** Původně navrhovaná struktura (**XII**, **XIIa**) a správná sendvičová struktura (**XIII**) ferrocenu.

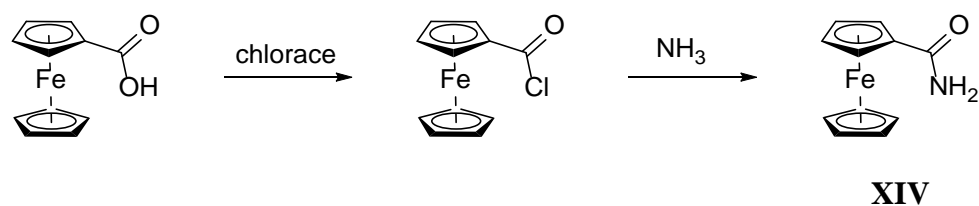
Správná struktura ferrocenu (tzn. sendvičová struktura) byla publikována jen o několik měsíců později, a to opět dvěma různými skupinami. V dubnu 1952 vyšel článek G. Wilkinsona, M. Rosenbluma, M. C. Whitinga a R. B. Woodwarda.<sup>13</sup> Ti navrhli strukturu **XIII** na základě diamagnetismu látky a přítomnosti pouze jednoho typu C–H vibrací

v infračerveném spektru. Navíc popsali ferrocenium – kation modré barvy  $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$  a určili redoxní potenciál  $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+ / [\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$ . E. O. Fischer a W. Pfab navrženou strukturu nezávisle určili na základě krystalografických dat.<sup>14</sup>

Léta 1952 až 1954 se nesla ve znamení syntézy nových metallocenů, sendvičových komplexů typu  $[\text{MCp}_2\text{X}_2]$ ,  $[\text{MCp}_2\text{X}_3]$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ), cyklopentadienylových komplexů lanthanoidů  $[\text{LnCp}_3]$  a komplexů přechodných kovů s jedním cyklopentadienylovým kruhem (tzv. polosendvičové struktury).<sup>11</sup> I zde se jednalo o závod dvou skupin. Nakonec byli v roce 1973 za práci na sendvičových komplexech oceněni vedoucí obou skupin Geoffrey Wilkinson a Ernst Otto Fischer Nobelovou cenou za chemii.

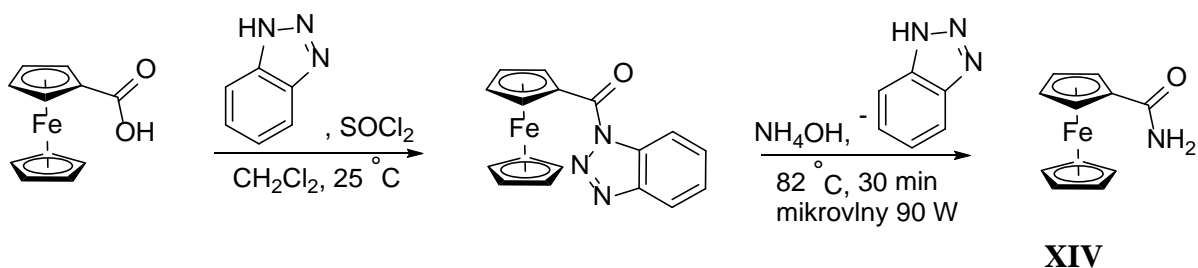
### 1.3. Ferrocenkarboxamid

Amid kyseliny ferrocenkarboxylové (**XIV**) je rovněž stálá, oranžová krystalická látka. Popis jeho syntézy byl poprvé publikován v článku *Derivatives of Dicyclopentadienyliron* z roku 1955 F. S. Arimotem a A. C. J. Havenem.<sup>15</sup> Výchozí látkou této preparace byla kyselina ferrocenkarboxylová. Ta byla nejprve převedena na chlorid kyseliny, který dále reagoval s hydroxidem amonným (vodným amoniakem) a vzniklý amid byl krystalizován. Novější postupy jsou v principu totožné s postupem Arimota a Havena, mění se jen rozpouštědla a chlorační činidlo. Jako chlorační činidlo byly použity kupříkladu oxalylchlorid, chlorid thionylu, chlorid fosforečný, nebo chlorid fosforitý. Při použití oxalylchloridu je výtěžek zhruba 70 % krystalického produktu. Při použití ostatních chloračních činidel se výtěžek reakce pohybuje mezi 10 až 40 %.<sup>16,17,18</sup>



**Schéma 3:** Syntéza ferrocenkarboxamidu s použitím chloračního činidla.

V literatuře byl popsán také dvoukrokový způsob přípravy ferrocenkarboxamidu. Nejprve byl reakcí kyseliny ferrocenkarboxylové s 1*H*-benzotriazolem připraven *N*-ferrocenoylbenzotriazol, který následně zreagoval s hydroxidem amonným na amid kyseliny ferrocenkarboxylové. Druhý krok syntézy probíhal za zvýšené teploty a ozařování mikrovlnným zářením. Souhrnný výtěžek reakce činil 52 %.<sup>19</sup>



**Schéma 4:** Syntéza ferrocenkarboxamidu s použitím 1*H*-benzotriazolu.

Další možností přípravy ferrocenkarboxamidu je hydrolyza kyanoferrocenu peroxidem vodíku v bazickém prostředí.<sup>20</sup> Výtěžek této reakce byl 93 %.

Amid kyseliny ferrocenkarboxylové byl použit jako ligand v koordinačních sloučeninách. Amidová skupina je schopná tvořit můstek mezi dvěma kovy.<sup>21</sup> Reakcí amidu **XIV**, dodekakarboxylu triruthenia a trifenyfosfinu byl připraven komplex  $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\text{XIV})_2(\text{PPh}_3)_2]$ . Dále byly připraveny komplexy, kde se amid vázal na kov pouze prostřednictvím atomu kyslíku.<sup>22</sup> Ferrocenkarboxamid a tetrafluoroboritan kobaltnatý kupříkladu reagovaly za vzniku  $[\text{Co}(\text{XVI})_6](\text{BF}_4)_2$  a  $[\text{Co}(\text{XIV})_6](\text{BF}_4)_2(\text{H}_2\text{O})$ . Reakcí amidu s tetrafluoroboritanem nikelnatým vznikl komplex  $[\text{Ni}(\text{XIV})_6](\text{BF}_4)_2$  a z trifluormethansulfonátu měďnatého byl obdobně připraven komplex  $[\text{Cu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2(\text{XIV})_4](\text{THF})_2$ .

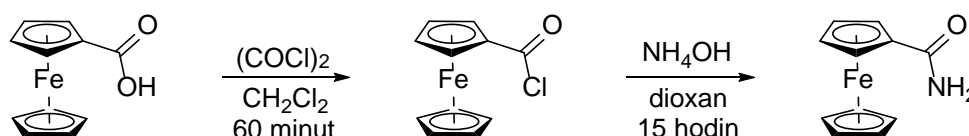
#### 1.4. Cíle bakalářské práce

Cílem této bakalářské práce bylo připravit ferrocenkarboxamid z kyseliny ferrocenkarboxylové a ten dále převést na *N*-(difenyfosfino)ferrocenkarboxamid v optimalizovaném výtěžku. V práci jsou tak popsány tři alternativní postupy syntézy této dosud nepopsané látky a její charakterizace. Diskutována je i charakterizace a struktura obdobného fosfinoxidu, fosfunsulfidu a fosfinselenidu. První z nich byl izolován jako vedlejší produkt v průběhu syntézy cílové látky, zbylé dva byly záměrně připraveny reakcí *N*-(difenyfosfino)ferrocenkarboxamidu s elementární sírou a selenem.

## 2. Výsledky a diskuze

### 2.1. Příprava ferrocenkarboxamidu

Ferrocenkarboxamid byl připraven podle postupu uvedeného v literatuře (**Schéma 5**).<sup>16</sup> Reakcí kyseliny ferrocenkarboxylové rozpuštěné v suchém dichlormethanu s nadbytkem oxalylchloridu byl nejprve připraven chlorid této kyseliny. V druhém kroku byl roztok odpařen do hnědého oleje, který byl ihned rozpuštěn v dioxanu. Surový ferrocenoylchlorid byl reagován s 25% vodným roztokem amoniaku na ferrocenkarboxamid. Produkt byl poté vykrytalizován pomalým ochlazením horkého ethyl-acetátového roztoku amidu smíchaného s hexanem v poměru 1:1. Výtěžek činil 67 % krystalické látky vztaženo na výchozí kyselinu.

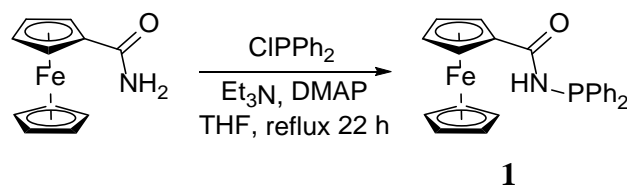


**Schéma 5:** Příprava ferrocenkarboxamidu s použitím oxalylchloridu.

### 2.2. Příprava fosfinoamidu s použitím DMAP

Syntéza *N*-(difenylofosfino)ferrocenkarboxamidu (**1**), která je katalyzována 4-(dimethylamino)pyridinem (DMAP), je jednokroková. Ferrocenkarboxamid rozpuštěný v suchém tetrahydrofuranu reagoval za zvýšené teploty (80 °C) s chlordinodifenylofosfinem v přítomnosti triethylaminu, přičemž byl proton amidové skupiny substituován difenylofosfinovou skupinou. Dále v reakční směsi vznikla bílá pevná látka, pravděpodobně chlorid triethylamonný. Tvorbu fosfinoamidu umožňuje přítomnost katalyzátoru DMAP. Pokud reakce není takto katalyzována, jako hlavní produkt vzniká kyanoferrocen.

Reakční směs byla preadsorbována na silikagel rozdělena na sloupci silikagelu v soustavě hexan/ethyl-acetát 3:1. V první frakci se nacházel kyanoferrocen, v druhé produkt, ve třetí fosfinoxid a ve čtvrté nezreagovaný amid a nepolární nečistoty. Produkt byl po odpaření získán jako oranžová pevná látka v 37% výtěžku. Při pokusu o jeho krystalizaci ze soustavy ethyl-acetát/hexan byl získán příslušný fosfinoxid **2**.



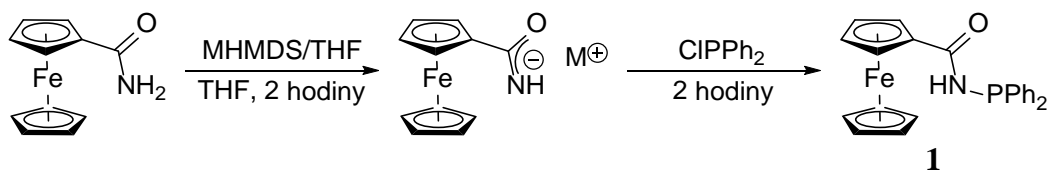
**Schéma 6:** Příprava *N*-(difenylofosfino)ferrocenkarboxamidu s použitím DMAP.

Jak fosfin, tak i fosfinoxid byly charakterizovány měřením  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  a  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  spekter, hmotnostních spekter s ionizací elektrosprejem (MS ESI+) a infračervených spekter v nujolu a Fluorolubu. U obou látek bylo stanoveno elementární složení. Pro fosfinoxid byla navíc určena molekulová struktura monokrytalovou rentgenostrukturní analýzou.

### 2.3. Příprava fosfinoamidu s použitím bis(trimethylsilyl)amidové báze

Tato syntéza je dvoukroková. V prvním kroku reagoval amid kyseliny ferrocenkarboxylové, který byl rozpuštěn v suchém tetrahydrofuranu, s bis(trimethylsilyl)amidovou bází MHMDS, kde M značí lithium nebo sodík, za vzniku silného zákalu. Při této reakci došlo k výměně protonu amidové skupiny za kation báze. Délka této reakce i použitá báze mají vliv na výtěžek reakce. Nejvyšších výtěžků bylo dosaženo s 1M roztokem NaHMDS v THF, který reagoval s amidem po dobu 2 hodin. V druhém kroku byl přidán chlordinodifenylofosfin. Po dvou hodinách byla reakce ukončena přidávkem nasyceného vodného roztoku hydrogenuhličitanu sodného. Produkt zůstal v oranžové organické fázi, zatímco vodná fáze byla bílá a kalná. Z vodné fáze byly ethyl-acetátem vyextrahovány zbytky produktu, spojené organické podíly byly promyty solankou a vysušeny stáním nad síranem hořečnatým.

Reakční směs byla stejně jako v předchozím případě rozdělena na sloupci silikagelu s preadsorpcí. Jako mobilní fáze byla použita směs hexan/ethyl-acetát 3:1. Obsah první frakce nebyl identifikován, v druhé frakci se nacházel produkt, třetí obsahovala fosfinoxid. Ve čtvrté frakci byl nezreagovaný amid a nečistoty. Při použití lithné báze bylo dosaženo výtěžku 30 %, se sodnou bází činil výtěžek 53 %.

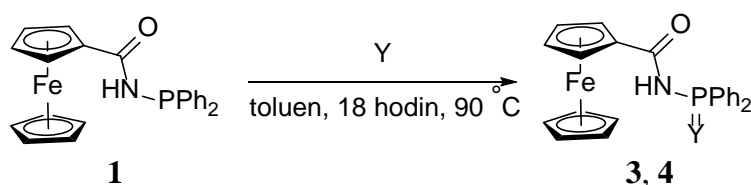


**Schéma 7:** Příprava *N*-(difenylofosfino)ferrocenkarboxamidu s použitím bis(trimethylsilyl)-amidové báze MHMDS (M = Na, Li).



## 2.4. Příprava fosfinsulfidu a fosfinselenidu

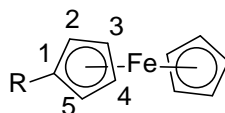
Fosfinsulfid **3** a fosfinselenid **4** byly připraveny podle obecného návodu v literatuře, který byl aplikován na látku **1**.<sup>7</sup> Látky byly připraveny reakcí fosfinu **1** s elementární sírou respektive selenem tak, že toluenový roztok fosfinu byl přes noc míchán s práškovým chalkogenem při teplotě 90 °C. Látky byly přečištěny na sloupci silikagelu, přičemž jako mobilní fáze byl použit čistý dichlormethan. Výtěžek se v obou případech pohyboval kolem 80 %. Krystaly pro rentgenostrukturní analýzu byly získány krystalizací v soustavě horký ethyl-acetát/hexan. Látky byly dále charakterizovány měřením <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} a <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} spekter, hmotnostních spekter s ionizací elektrosprejem (MS ESI+) a infračervených spekter v nujolu a Fluorolubu. Složení bylo potvrzeno elementární analýzou.



**Schéma 8:** Příprava fosfinsulfidu **3** (Y = S) a fosfinselenidu **4** (Y = Se).

## 2.5. Spektra NMR

Ve vodíkových spektrech NMR sloučenin **1–4** mají nejnižší chemický posun signály cyklopentadienylových kruhů ferrocenyly. V oblasti 4 až 5 ppm se nacházejí singlet kruhu C<sub>5</sub>H<sub>5</sub> a dva zdánlivé triplety kruhu C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>. Jeden z těchto tripletů odpovídá atomům vodíku v polohách 2 a 5, druhý patří atomům v polohách 3 a 4 (**Obrázek 6**). Zatímco chemické posuny signálů ferrocenyly jsou pro všechny látky podobné, chemické posuny signálů fenylů a protonu amidové skupiny se liší. Rozdíly jsou zapříčiněny přítomností elektronegativního atomu chalkogenu, který odčerpává elektronovou hustotu k sobě. Signály fenylů jsou dva komplikované multiplety o poměru intenzit 4:6. Pro fosfin se multiplety nachází v rozmezí 7.4 až 7.5 ppm, ale pro fosfinoxid, fosfinsulfid i fosfinselenid je rozmezí daleko širší (7.5 až 8.0 ppm). Rozdíl chemického posunu signálu protonu amidové skupiny je větší než 2 ppm. Hodnota pro fosfin **1** je 6.1 ppm, pro fosfinoxid **2** 8.5 ppm, fosfinsulfid **3** a fosfinselenid **4** 6.6 ppm. Přesné hodnoty chemický posunů jsou uvedeny v Experimentální části této práce (kapitoly 4.2.3 až 4.2.5).



**Obrázek 6:** Číslování poloh na substituovaném kruhu ferrocenylu.

V  $^{13}\text{C}$  NMR spektru patří signály s nejnižším chemickým posunem opět ferrocenylu. Ve spektru fosfinu **1** se v oblasti 69.0 až 75.5 ppm nacházejí čtyři singlety. Jeden signál odpovídá pěti ekvivalentním uhlíkům nesubstituovaného cyklopentadienylového kruhu, zbylé tři signály patří substituovanému kruhu. Nejvyšší chemický posun má uhlík v poloze 1, pro páry uhlíků 2, 5 a 3, 4 nebyly signály přiřazeny. Oblast ferrocenylu v  $^{13}\text{C}$  NMR spektrech fosfinchalkogenidů **2–4** má podobný rozsah a obsahuje tři singlety a jeden dublet. Dublet byl přiřazen uhlíku v poloze 1 na substituovaném kruhu a odráží štěpení signálu tohoto uhlíku atomem fosforu ( $^3J_{\text{PC}} = 7$  Hz pro fosfinoxid **2** a fosfinsulfid **3**, 6 Hz pro fosfinselenid **4**).

V aromatické oblasti 128 až 132 ppm (ve spektru látky **1** až 139 ppm) se nacházejí čtyři signály difenylfosfinové skupiny. Uhlíky v polohách *ipso*, *ortho* a *meta* jsou v obou případech dublety, signál *para*-uhlíku je pro látky **2–4** dublet, zatímco pro fosfin **1** singlet. Ve spektru fosfinu **1** je z těchto čtyř signálů nejméně intenzivní signál *ipso*-uhlíku, který má přibližně poloviční intenzitu než ostatní signály fenylového kruhu. Ostatní signály byly přiřazeny na základě velikosti interakční konstanty  $J_{\text{PC}}$ . Očekávanému poklesu velikosti interakční konstanty  $J_{\text{PC}}$  s rostoucí vzdáleností od atomu fosforu ve sloučenině **1** se vymyká právě signál *ipso*-uhlíku, který má menší interakční konstantu než signál *ortho*-uhlíku. Ve spektrech fosfinoxidu **2**, fosfinsulfidu **3** a fosfinselenidu **4** již velikost interakčních konstant odpovídá očekávanému trendu.

## 2.6. Hmotnostní spektrometrie

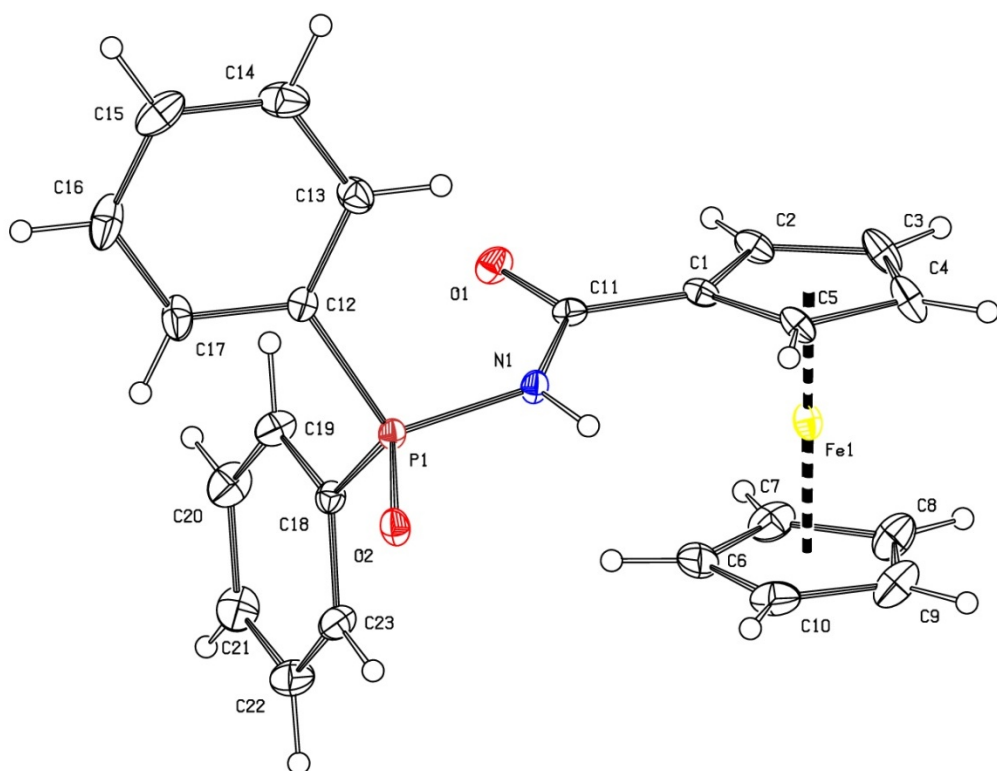
Získané sloučeniny byly dále charakterizovány hmotnostní spektrometrií. Molekuly byly ionizovány tzv. „měkkou“ metodou – elektrosprejem (MS ESI+). Ve spektrech byly pozorovány pouze signály iontů  $[\text{M} + \text{H}]^+$ ,  $[\text{M} + \text{Na}]^+$  a  $[\text{M} + \text{K}]^+$ , které potvrzují navržené struktury látek.

## 2.7. Infračervená spektroskopie

V infračervených spektrech byly pozorovány pásy některých vibrací charakteristických pro amidy.<sup>23</sup> Ve spektru fosfinu **1** byly v oblasti, ve které se nacházejí valenční vibrace vazby C=O, nalezeny dva pásy při vlnočtech 1635 cm<sup>-1</sup> (středně silný) a 1620 cm<sup>-1</sup> (silný). U fosfinoxidu **2** byl pozorován v této oblasti jeden pás při 1661 cm<sup>-1</sup> (středně silný). Jeden silný pás byl pozorován i ve spektrech fosfinsulfidu **3** a fosfinsulfidu **4** při 1655 cm<sup>-1</sup>. Ve spektrech byly nalezeny také pásy odpovídající vibracím vazby NH. Pro fosfin **1** byl nalezen pás při 3207 cm<sup>-1</sup> (silný), zatímco ve spektru látky **2** nebyla tato vibrace pozorována. Látky **3** a **4** v pevném stavu tvoří dimery, ve kterých jsou molekuly vázány jedním vodíkovým můstkem N1–HN1…O2 a druhá amidová skupina je volná, proto byly pozorovány dva pásy vibrací této vazby. Ve spektru fosfinsulfidu odpovídají těmto vibracím pásy při 3375 cm<sup>-1</sup> a 3231 cm<sup>-1</sup>, ve spektru fosfinselenidu se tyto pásy nachází při 3376 cm<sup>-1</sup> a 3228 cm<sup>-1</sup>. V okolí 3100 cm<sup>-1</sup> byly ve všech spektrech pozorovány vibrace C-H vazeb aromatického systému. U látky **1** byl pozorován silný pás při 1414 cm<sup>-1</sup>, který ale nebyl přiřazen žádné vibraci.

## 2.8. Rentgenostrukturní analýza

Při pokusu o krystalizaci fosfinu **1** ze soustavy ethyl-acetát/hexan byly získány krystaly fosfinoxidu **2**. Tato látka krystalizuje v kosočtverečné soustavě se symetrií prostorové grupy *Pbca*. Struktura látky je znázorněna na Obrázku 6 a vybrané geometrické parametry jsou shrnuty v Tabulce 1. Parametry měření a vlastnosti krystalové mříže jsou uvedeny v Experimentální části (**Tabulka 4**).



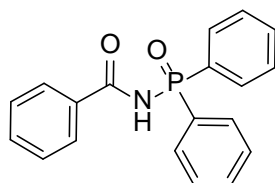
**Obrázek 6:** Molekulová struktura fosfinoxydu **2**. Obrázek byl vytvořen v programu PLATON v zobrazení ORTEP. Elipsoidy teplotního pohybu odpovídají 50% hladině pravděpodobnosti.

Cyklopentadienylové kruhy ferrocenu ve struktuře látky **2** jsou vůči sobě natočené přibližně o  $11.0(2)^\circ$  a vzájemně nakloněny jen o  $1.2(1)^\circ$ . Vzdálenost atomu železa od středu substituovaného (Cg1) a nesubstituovaného kruhu (Cg2) činí  $1.6444(8)$  Å respektive  $1.6471(9)$  Å. Ve výchozím amidu **XIV**<sup>a</sup> mají tyto vazby délku  $1.6500(7)$  Å a  $1.6740(7)$  Å.<sup>16</sup>

Vazba mezi atomy uhlíku C1–C11 je dlouhá  $1.474(2)$  Å. Obdobně dlouhá vazba se nachází i v podobném fosfinoxydu *N*-(difenyfosfinoyl)benzamidu (**XV**)<sup>b</sup>, pro který byla stanovena délka vazby mezi fenylovým kruhem a uhlíkem karbonylové skupiny na  $1.485(5)$  Å.<sup>25</sup> Ve výchozím amidu **XIV** je vzdálenost mezi atomy C1 a C11 o něco delší, tj.  $1.483(2)$  Å.

<sup>a</sup> V literatuře jsou popsány dva polymorfy. Všechny údaje jsou pro polymorf označený v literatuře jako 1a, který je fosfinu **1** podobnější.

<sup>b</sup> Látka krystalizuje ve dvou formách. Údaje patří polymorfu, který je v literatuře označen A.



**Obrázek 7:** Struktura *N*-(difenyfosfinoyl)benzamidu (**XV**).

V amidové skupině se délka vazby C11=O během reakce zkrátila z 1.483(2) Å v amidu **XIV** na 1.224(2) Å ve fosfinoxidu **2**. Pro srovnání obdobná vazba ve fosfinoxidu **XV** je tato vazba dlouhá 1.232(4) Å. Rovina amidové skupiny je v látce **2** vychýlena oproti substituovanému cyklopentadienylovému (Cp1) kruhu o 15.7(2)°. V amidu **XIV** a fosfinoxidu **XV** jsou tyto úhly velké 10.0(2)° respektive 10.8(5)°.

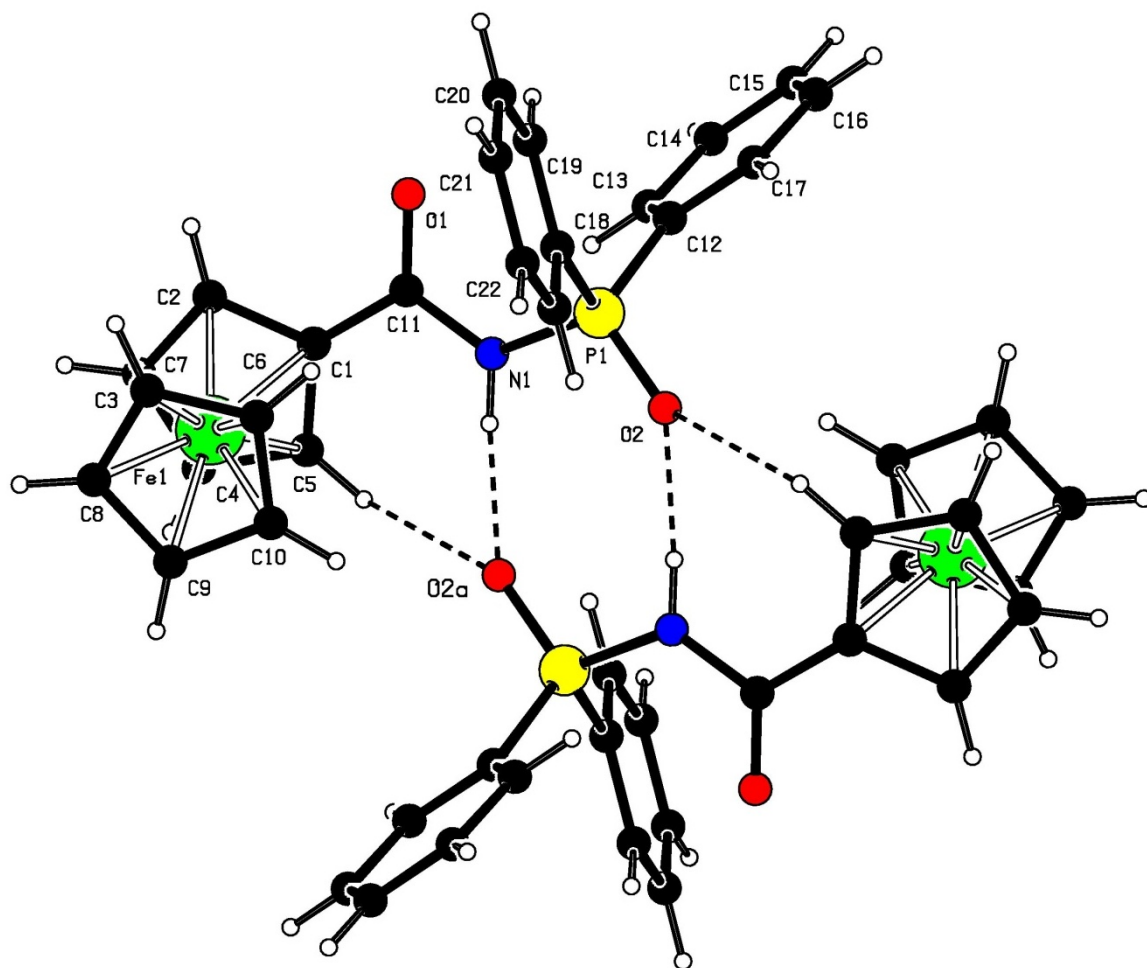
Ve skupině atomů O1–C11–N1–P1–O2 dochází jen k mírné odchylce od rovinného uspořádání. Torzní úhel O1–C11–N1–P1 činí 6.5(2)°, ve skupině C11–N1–P1–O2 je pak tento úhel velký 8.3(2)°. Z atomu fosforu vycházejí čtyři vazby, které přibližně směřují do vrcholů tetraedru. Velikost úhlů mezi těmito vazbami se pohybuje mezi 108.1(1) a 112.4(1)°, přičemž největší úhly se nachází mezi atomem kyslíku a fenylovými skupinami. Vazba P1=O2 má délku 1.484(1) Å, což je podobná délka vazby jako v látce **XV** (1.475(2) Å).

**Tabulka 1:** Délka vybraných vazeb a velikost vybraných úhlů v krystalech fosfinoxidu **2**.<sup>a</sup>

Délka vazby [Å]		Velikost úhlu [°]	
Fe–Cg1	1.644(1)	Cg1 vs. Cg1 (torzní)	11.0(2)
Fe–Cg2	1.647(1)	Cg1 vs. Cg1 (dihedrálční)	1.2(1)
Fe–C(1–10)	2.025(2)–2.052(2)	Cp1 vs. (O1C11N1)	15.7(2)
C1–C11	1.474(2)	O1–C11–N1–P1	6.5(2)
C11=O1	1.224(2)	C11–N1–P1–O2	8.3(2)
P1=O2	1.484(1)	N1–P1–O2	108.2(1)
		N1–P1–C12	108.1(1)
		N1–P1–C18	109.6(1)
		O2–P1–C12	112.4(1)
		O2–P1–C18	110.4(1)
		C12–P1–C18	108.3(1)

<sup>a</sup> Cg1 = C(1–5), Cg2 = C(6–10).

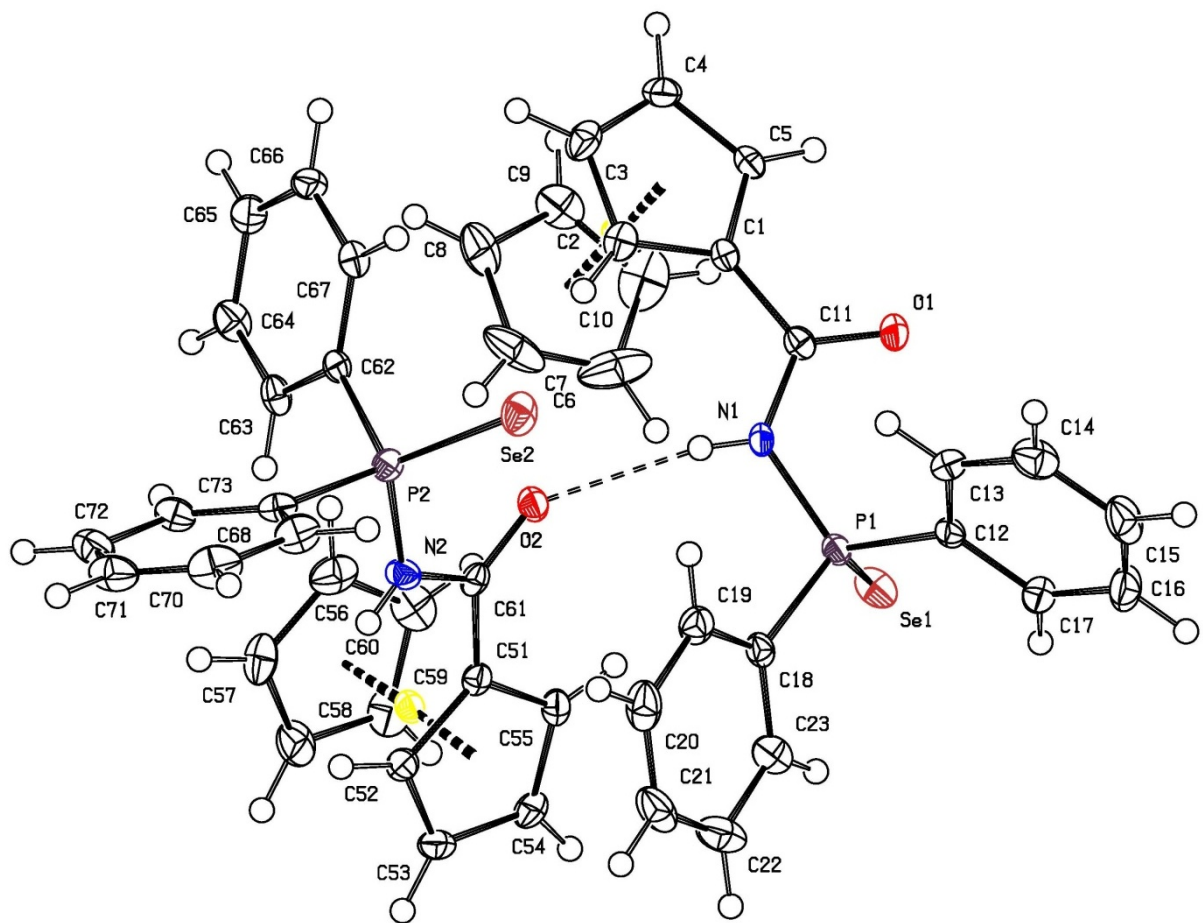
Fosfinoxid **2** ve své krystalové struktuře tvoří dimery (**Obrázek 8**). Dvě molekuly jsou spojeny párem vodíkových vazeb  $N1-H1N\cdots O2^a$ . Poloha ferrocenyly je navíc ovlivněna interakcí  $C5-H\cdots O2^a$ . Dimery fosfinoxidu spolu v buňce dále interagují vazbami  $CH(\text{fenyl})\cdots HC(\text{Cp}2)$ , kde Cp2 značí nesubstituovaný kruh ferrocenu, a  $CH(\text{fenyl})\cdots O1$ .



**Obrázek 8:** Dimer fosfinoxidu **2**. Obrázek byl vytvořen v programu Platon.  $N1\cdots O2^a = 2.789(2)$  Å,  $N1-H1N\cdots O2^a = 174^\circ$ ,  $a = -x, 1-y, 1-z$ .

Fosfinsulfid **3** a fosfinselenid **4** jsou izostrukturní látky. Jejich krystaly byly získány z horkého, nasyceného ethyl-acetátového roztoku. Vlastnosti buněk a parametry měření jsou uvedeny v Experimentální části (**Tabulka 4**).

Obě látky krystalizují v jednodílné soustavě s geometrií prostorové grupy  $P2_1/c$ . Molekuly tvoří dimery spojené jedním vodíkovým můstkem  $N1-H1N\cdots O2$  (**Obrázek 9**). Vazba pouze jedním vodíkovým můstkem způsobuje, že molekuly v dimeru nemají totožný tvar, jako je tomu ve struktuře oxidu **2**, ale dochází k výraznému pootočení difenylfosfinochalkogenidové skupiny.



**Obrázek 9:** Struktura dimeru fosfinselenidu **4**. Obrázek byl vytvořen v programu PLATON v zobrazení ORTEP. Elipsoidy teplotního pohybu odpovídají 50% hladině pravděpodobnosti.  $N1 \cdots O2 = 3.001(3) \text{ \AA}$ ,  $N1-HN1 \cdots O2 = 169^\circ$ .

Ferrocenyl se ve všech molekulách látek **3** a **4** vyskytuje v zákrytové konformaci (úhel natočení je menší než  $3^\circ$ ) s náklonem cyklopentadienylových kruhů menším než  $3.5^\circ$ . Délky vazeb v amidové skupině jsou podobné těm ve fosfinoxidu **2**, ale odchylka roviny amidu od roviny substituovaného kruhu ferrocenu je odlišná, a to i v rámci dimeru. Velké rozdíly se objevují i v torzních úhlech O–C–N–P.

Vazby na atomu fosforu opět směřují přibližně do vrcholů tetraedru, přičemž se v řadě od kyslíku po selen úhly směřující k atomu chalkogenu zvětšují. Stejně tak se prodlužuje délka dvojně vazby k chalkogenu. Délka vazby P=S činí  $1.943(1) \text{ \AA}$  v molekule **1** a  $1.944(1) \text{ \AA}$  v molekule **2**, v selenidu má obdobná vazba délku  $2.096(1) \text{ \AA}$  v molekule **1** a  $2.098(1) \text{ \AA}$  v molekule **2**.

**Tabulka 2:** Délka vybraných vazeb a velikost vybraných úhlů v krystalech fosfinsulfidu **3**.<sup>a</sup>

Délka vazby [Å]		
vazba	<b>3</b> molekula 1	<b>3</b> molekula 2
Fe–Cg1	1.642(1)	1.646(2)
Fe–Cg2	1.647(1)	1.645(2)
Fe–C(1–10)	2.032(2)–2.049(3)	2.033(3)–3.050(3)
C1–C11	1.468(3)	1.466(3)
C11=O1	1.224(3)	1.227(3)
P1=S1	1.943(1)	1.944(1)
můstek N1···O2		3.005(3)

Velikost úhlu [°]		
vazba	<b>3</b> molekula 1	<b>3</b> molekula 2
Cg1 vs. Cg1 (torzní)	2.6(2)	0.9(2)
Cg1 vs. Cg1 (dihedrální)	1.5(2)	3.6(2)
Cp1 vs. (O1C11N1)	18.8(3)	9.6(2)
O1–C11–N1–P1	17.6(3)	1.9(3)
C11–N1–P1–S1	59.7(2)	60.9(2)
N1–P1–S1	115.6(1)	117.3(1)
N1–P1–C12	106.4(1)	103.8(1)
N1–P1–C18	102.3(1)	100.1(1)
S1–P1–C12	113.8(1)	113.8(1)
S1–P1–C18	114.6(1)	113.2(1)
C12–P1–C18	102.8(1)	107.2(1)
můstek N1–H1N···O2		168

<sup>a</sup> Cg1 = C(1–5), Cg2 = C(6–10).



**Tabulka 3:** Délka vybraných vazeb a velikost vybraných úhlů v krystalech fosfinselenidu **4**.<sup>a</sup>

Délka vazby [Å]		
vazba	<b>3</b> molekula 1	<b>3</b> molekula 2
Fe–Cg1	1.640 (1)	1.645(2)
Fe–Cg2	1.645(2)	1.644(2)
Fe–C(1–10)	2.029(3)–2.052(3)	2.029(3)–2.052(3)
C1–C11	1.465(3)	1.464(3)
C11=O1	1.225(3)	1.222(3)
P1=Se1	2.096(1)	2.098(1)
můstek N1···O2		3.001(3)

Velikost úhlu [°]		
vazba	<b>3</b> molekula 1	<b>3</b> molekula 2
Cg1 vs. Cg1 (torzní)	3.0(2)	1.3(2)
Cg1 vs. Cg1 (dihedrální)	1.6(2)	3.3(2)
Cp1 vs. (O1C11N1)	17.6(3)	10.4(3)
O1–C11–N1–P1	16.4(3)	1.8(3)
C11–N1–P1–Se1	60.1(2)	60.9(2)
N1–P1–Se1	115.4(1)	117.5(1)
N1–P1–C12	106.3(1)	103.7(1)
N1–P1–C18	102.8(1)	100.4(1)
Se1–P1–C12	113.8(1)	113.6(1)
Se1–P1–C18	14.3(1)	113.0(1)
C12–P1–C18	102.9(1)	107.1(1)
můstek N1–H1N···O2		169

<sup>a</sup> Cg1 = C(1–5), Cg2 = C(6–10).

### 3. Závěr

Podle literatury byl připraven amid kyseliny ferrocenkarboxylové. Výtěžek byl srovnatelný s použitou literaturou. Cílový *N*-(difenylfosfino)ferrocenkarboxamid byl připraven z tohoto amidu třemi různými způsoby. Nejlepšího výtěžku bylo dosaženo při deprotonaci výchozího amidu bis(trimethylsilyl)amidem sodným a následnou reakcí s chlordifenylfosfinem. Jako vedlejší produkt všech tří způsobů přípravy fosfinu byl izolován příslušný fosfinoxid. Reakcemi *N*-fosfinoamidu se sírou respektive selenem byly připraveny fosfinsulfid a fosfinselenid.

Všechny nově připravené sloučeniny byly charakterizovány pomocí NMR spektroskopie, hmotnostní spektrometrie, infračervené spektroskopie a elementární analýzy. Pro fosfinoxid, sulfid a selenid byla navíc stanovena struktura pomocí difrakce rentgenového záření na monokrystalech.

## 4. Experimentální část

### 4.1. Obecná část

#### 4.1.1. Použité chemikálie a rozpouštědla

Při syntéze byla použita rozpouštědla firem Lachner a Penta. Tetrahydrofuran a dichlormethan byly použity v kvalitě pro vysokotlakou kapalinovou chromatografii. Na jejich vysušení byl použit vysoušeč PureSolv MD5 (Innovative Technology). Toluén byl vysušen stáním nad kovovým sodíkem a predestilován. Ostatní rozpouštědla nebyla nijak upravována.

Výchozí chemikálie byly koupeny od firem Sigma-Aldrich, Fluka a Lachner. Kyselina ferrocenkarboxylová byla připravena v naší laboratoři.<sup>24</sup> Použité chemikálie nebyly dále nijak upravovány.

#### 4.1.2. Popis analytických metod

##### NMR spektroskopie

Spektra nukleární magnetické rezonance byla měřena na přístroji Varian UNITY Inova 400 při teplotě 25 °C. Rezonanční frekvence pro vodík  $^1\text{H}$  byla 399.951 MHz, pro fosfor  $^{31}\text{P}$  161.902 MHz a pro uhlík  $^{13}\text{C}$  100.583 MHz. Látky byly měřeny rozpuštěné v deuterovaném chloroformu s přidávkem 0.2 % tetramethylsilanu. Jako interní standard pro uhlíková a vodíková spektra byl použit tetramethylsilan, fosforová spektra měla jako externí standard 85% roztok kyseliny fosforečné. Chemické posuny  $\delta$  jsou uvedeny v jednotkách ppm.

##### Hmotnostní spektrometrie

Hmotnostní spektra byla změřena na spektrometru Bruker Esquire 3000. Vzorky byly ionizovány elektrosprejem v pozitivním módu. Pevný vzorek fosfinu byl pořízen odpařením ethyl-acetátového roztoku, fosfinoxid byl získán ztuhnutím oleje, který vznikl odpařením dichlormethanového roztoku.

##### Elementární analýza

Elementární analýza byla provedena na automatickém analyzátoru Perkin-Elmer 2400 II. Jako vzorek látky **1** byl použit odparek elutátu z chromatografie reakční směsi v soustavě ethyl-acetát/hexan. Vzorky látek **2**, **3**, a **4** byly získány odpařením dichlormethanového roztoku.

### **Infračervená spektroskopie**

Infračervená spektra byla změřena na spektrometru FT Nicolet Magna 760 v rozsahu vlnočtu 4000 až 400  $\text{cm}^{-1}$ . Vzorčky byly rozetřeny v parafinovém oleji (nujolu) a Fluorolubu a jemná suspenze byla v tenké vrstvě nanášena mezi destičky bromidu draselného. Látky byly měřeny na průchod.

### **Rentgenostrukturní analýza**

Krystalický fosfinoxid **2** byl připraven difúzí hexanu do ethyl-acetátového roztoku fosfinu, který se dlouhým stáním v nevysušeném rozpouštědle zoxidoval. Krystaly fosfinsulfidu **3** a fosfinselenidu **4** byly připraveny difúzí hexanu do horkého ethyl-acetátového roztoku dané látky. Data byla naměřena na přístroji Bruker APEX-II CCD při teplotě 150(2) K. Zdrojem záření byla rentgenová lampa s molybdenovou anodou a grafitovým monochromátorem  $\text{MoK}_\alpha$  ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ). Naměřená data byla analyzována programy Bruker APEX2 a Bruker SAINT. Struktury byly vyřešeny v programu SHELXS-97<sup>26</sup> a upřesněny programem SHELXL-97<sup>27</sup>. Obrázky struktur byly získány v programu PLATON<sup>28</sup>. V témže programu byly stanoveny geometrické parametry molekul. Parametry měření jsou shrnuty v tabulce na následující straně.

**Tabulka 4:** Krystalografická data, parametry měření a upřesnění struktur látek 2–4.

Sloučenina	2	3	4
Vzorec	C <sub>23</sub> H <sub>20</sub> FeNO <sub>2</sub> P	C <sub>23</sub> H <sub>20</sub> FeNO <sub>2</sub> PS	C <sub>23</sub> H <sub>20</sub> FeNO <sub>2</sub> PSe
<i>M</i> [g·mol <sup>-1</sup> ]	429.22	445.28	
Krystalová třída	kosočtverečná	jednoklonná	Jednoklonná
Prostorová grupa	<i>Pbca</i>	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>
<i>a</i> [Å]	19.2553(4)	10.2519(4)	10.2901(4)
<i>b</i> [Å]	10.0804(2)	39.0900(1)	39.0044(2)
<i>c</i> [Å]	20.6915(5)	10.1632(4)	10.20069(4)
$\beta$ [°]		101.743(4)	101.1351(2)
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	4016.2(2)	3987.6(3)	4017.0(3)
<i>Z</i>	8	8	8
<i>D</i> <sub>calc</sub> [g·cm <sup>-3</sup> ]	1.420	1.483	1.628
Celkem měřených difrakcí	24132	53345	54027
<i>R</i> <sub>int</sub> [%] <sup>a</sup>	3.03	2.50	2.10
Nezávislé difrakce	4608	7870	7902
Pozorované difrakce <sup>b</sup>	2835	6957	7095
<i>R</i> (pozorované difrakce) [%] <sup>b,c</sup>	2.85	3.95	2.99
<i>R</i> , <i>wR</i> (všechny difrakce) [%] <sup>c</sup>	3.94, 7.35	5.22, 9.23	3.64, 6.50
$\Delta\rho$ [e·Å <sup>-3</sup> ]	0.41, -0.29	0.46, -0.35	0.48, -0.55

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

<sup>b</sup> Difrakce s  $I_o > 2\Sigma\sigma(I_o)$ .

<sup>c</sup>  $R = \Sigma ||F_o| - |F_c| / \Sigma |F_o|$ ,  $wR = \{\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma w(F_o^2)^2\}^{1/2}$ .

## 4.2. Syntetická část

### 4.2.1. Příprava fosfinoamidu s použitím DMAP

Do malé dvojhrdlé baňky byl nasypán amid kyseliny ferrocenkarboxylové (229 mg, 1.00 mmol), DMAP (12 mg, 0.11 mmol) a bylo vloženo míchadlo. Na baňku byl nasazen zpětný chladič a byla vytvořena argonová atmosféra. Obě látky byly rozpuštěny v 5 ml suchého THF za vzniku červeného roztoku. Do roztoku byl přidán triethylamin (0.15 ml, 1.1 mmol) a chlordifenylfosfin (0.19 ml, 1.1 mol). Po přidání chlordifenylfosfinu vznikla sraženina. Obsah baňky byl za stálého míchání refluxován na olejové lázni při 80 °C po dobu 22 hodin.

Po ukončení refluxování a ochlazení na laboratorní teplotu byla reakční směs přefiltrována přes skládaný filtr; zůstala na něm bílá sraženina. Filtr byl promyt THF a filtrát odpařen do oranžovohnědého oleje. Ten byl naadsorbován na silikagel (ca. 10 ml) a chromatografován na sloupci silikagelu (mobilní fáze hexan/ethyl-acetát 3:1). Oddělily se 4 pásy. Produkt **1** byl v druhé frakci (152 mg, 37 %) a po odpaření byl izolován jako oranžová pevná látka. První frakce obsahovala kyanoferrocen (12 mg, 6 %), třetí frakce *N*-(difenylfosfinoyl)ferrocenkarboxamid (**2**; 50 mg, 12 %) a čtvrtá frakce nezreagovaný amid a další nečistoty.

### 4.2.2. Příprava fosfinoamidu s použitím LiHMDS

Do vysušené 50ml dvojhrdlé baňky byla nasypána navážka amidu kyseliny ferrocenkarboxylové (344 mg, 1.50 mmol) a vloženo míchadlo. V baňce byla vytvořena argonová atmosféra a hrdlo bylo uzavřeno septem. Injekční stříkačkou bylo přidáno 37 ml suchého THF, ve kterém se amid úplně rozpustil na oranžový roztok. Ten byl vychlazen v ledové lázni a za stálého míchání byl k němu pomalu přikapán roztok LiHMDS (1.7 ml 1M v THF, 1.7 mmol). Vznikl přitom světlý zákal. Lázeň byla odstavena a směs byla pomalu míchána při laboratorní teplotě 3 hodiny, během nichž jemné sraženiny přibývalo. Po uplynutí této doby byl přidán chlordifenylfosfin (0.36 ml, 2.0 mmol) a sraženina se rozpustila. Obsah baňky byl ponechán za stálého míchání reagovat 2 hodiny. Opět vznikl silný zákal. Reakce byla ukončena přidáním cca. 10 ml vodného roztoku NaHCO<sub>3</sub>, přičemž sraženina přešla do vodné fáze (bílá) a nad ní zůstala čirá oranžová kapalina.

Vodná fáze byla v dělicí nálevce oddělena a byla dvakrát promyta ethyl-acetátem. Spojené organické podíly byly pak vytřepány solankou a vysušeny stáním nad bezvodým

MgSO<sub>4</sub>. Směs byla přefiltrována, filtrát byl naadsorbován na silikagel (ca. 15 ml) a chromatografován na sloupci silikagelu (mobilní fáze hexan/ethyl-acetát 3:1). Obsah první frakce (ca. 10 mg) nebyl identifikován. Produkt **1** (187 mg, 30 %) byl ve druhé frakci ( $R_f = 0.40$ ). Po odpaření byla získána oranžová pevná látka. Třetí a čtvrtá frakce obsahovala zoxidovaný produkt (tj. **2**; 59 mg, 13 %), respektive nezreagovaný amid a nečistoty.

#### 4.2.3. Příprava fosfinamidu s použitím NaHMDS

Do vysušené 250ml jednohrdlé baňky byla nasypána navážka ferrocenkarbamidu (1135 mg, 5.0 mmol) a bylo vloženo míchadlo. Na baňku byl nasazen nástavec pro přívod inertního plynu s odbočkou pro přidavek kapalin přes septum. V aparatuře byla vytvořena argonová atmosféra a nástavec byl uzavřen septem. Do baňky bylo přes septum přidáno 100 ml suchého THF za vzniku oranžového roztoku. Ten byl ochlazen v ledové lázni a za stálého míchání a chlazení byl pomalu přidán roztok NaHMDS (1M v THF, 6.0 ml, 6.0 mmol). Vznikl silný, žlutý zákal. Ledová lázeň byla odstavena a obsah baňky byl ponechán míchat 2 hodiny za laboratorní teploty. Poté byl přidán chlordifenylfosfin (1.3 ml, 7.0 mmol) a zákal se okamžitě rozpustil za vzniku žlutooranžového roztoku. Roztok byl poté nechán míchat dvě hodiny za laboratorní teploty. Během míchání vznikl opět slabý zákal. Reakce byla ukončena přidavkem ca. 30 ml nasyceného vodného roztoku hydrogenuhličitanu sodného. Vznikla oranžová organická fáze a bílá vodná fáze, která obsahovala sraženinu.

Obě fáze byly odděleny v dělicí nálevce. Vodná fáze byla dvakrát promyta ca. 40 ml ethyl-acetátu a spojené organické podíly byly promyty ca. 50 ml solanky. Oranžový roztok byl vysušen stáním nad bezvodým síranem hořečnatým, suspenze byla přefiltrována a filtrát byl naadsorbován na ca 15 ml silikagelu. Naadsorbovaný filtrát byl chromatografován na sloupci silikagelu v soustavě hexan/ethyl-acetát 3:1. Vznikly čtyři frakce. Obsah první frakce nebyl identifikován, v druhé se nacházel produkt **1** (1114 mg, 53 %), třetí obsahovala *N*-(difenylfosfinoyl)ferrocenkarboxamid **2** a čtvrtá nezreagovaný amid a nečistoty.

**Charakterizace FcCONHPPPh<sub>2</sub>.** <sup>1</sup>H NMR (399.95 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 4.15 (s, 5 H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 4.38 (vt,  $J' = 2.0$  Hz, 2 H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 4.72 (vt,  $J' = 2.0$  Hz, 2 H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 6.06 (d,  $^2J_{PH} = 4.5$  Hz, NH), 7.38-7.44 (m, 6 H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.46-7.53 (m, 4 H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (161.90 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 22.4 (s). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (100.58 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 69.03 (s, CH na C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 70.02 (s, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 71.25 (s, CH na C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 75.52 (s, C<sup>ipso</sup> na C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 129.11 (d,  $^3J_{PC} = 7$  Hz, CH<sup>meta</sup> na Ph), 129.79 (s, CH<sup>para</sup> na Ph), 131.68 (d,  $^2J_{PC} = 21$  Hz, CH<sup>ortho</sup> na Ph), 138.97 (d,  $^1J_{PC} = 15$  Hz, C<sup>ipso</sup> na

Ph), 173.29 (d,  $^2J_{PC} = 13$  Hz, CO). IR (nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu_{\text{max}}$  3207 s, 3097 w, 3086 m, 3056 w, 1635 m, 1620 s, 1571 w, 1275 s, 1225 m, 1187 w, 1149 s, 1105 m, 1098 w, 1069 w, 1029 m, 1000 m, 926 w, 872 w, 851 w, 840 m, 828 m, 773 w, 741 s, 695 s, 617 w, 592 w, 535 m, 501 m, 481 m, 481 m, 458 m, 410 w. IR (Fluorolube,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu_{\text{max}}$  3192 m 1635 m, 1620 s, 1474 s, 1433 m, 1414 s, 1372 w. ESI+ MS:  $m/z$  436 ( $[M + \text{Na}]^+$ ), 452 ( $[M + \text{K}]^+$ ). Elementární analýza vypočtená pro  $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{NFeOP}$  (413.2): C 66.85, H 4.88, N 3.39 %; nalezeno C 66.98, H 4.77, N 3.12 %.

**Charakterizace FcCONHP(O)Ph<sub>2</sub>.**  $^1\text{H}$  NMR (399.95 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  4.04 (s, 5 H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 4.38 (vt,  $J' = 2.0$  Hz, 2 H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 4.93 (vt,  $J' = 2.0$  Hz, 2 H,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 7.56-7.61 (m, 6 H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7.94-8.02 (m, 4 H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 8.48 (d,  $^2J_{\text{PH}} = 4.2$  Hz, 1 H, NH).  $^{31}\text{P}$   $\{^1\text{H}\}$  NMR (161.90 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  28.4 (s).  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  NMR (100.58 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  69.38 (s, CH of  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 69.80 (s,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 71.71 (s, CH of  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 73.96 (d,  $^3J_{PC} = 7$  Hz,  $\text{C}^{\text{ipso}}$  of  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 128.34 (d,  $^2J_{PC} = 14$  Hz,  $\text{CH}^{\text{ortho}}$  of  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 131.19 (d,  $^1J_{PC} = 127$  Hz,  $\text{CH}^{\text{ipso}}$  of  $\text{C}_6\text{H}_5$ ) 132.00 (d,  $^3J_{PC} = 11$  Hz,  $\text{CH}^{\text{meta}}$  of  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 132.46 (d,  $^4J_{PC} = 3$  Hz,  $\text{CH}^{\text{para}}$  of  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 172.57 (s, CO). IR (Nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu_{\text{max}}$  3109 m, 1661 m, 1279 m, 1229 w, 1198 s, 1159 w, 1138 m, 1128 m, 1106 m, 10668 w, 1045 w, 1026 w, 1000 w, 877 m, 837 w, 818 w, 801 w, 749 m, 730 m, 694 m, 537 s, 197 w, 482 w, 429 w. IR (Fluorolube,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu_{\text{max}}$  1471 m, 1436 m, 1420 m, 1378 w, 1343 w. ESI+ MS:  $m/z$  430 ( $[M + \text{H}]^+$ ), 452 ( $[M + \text{Na}]^+$ ), 468 ( $[M + \text{K}]^+$ ). Elementární analýza vypočtená pro  $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{NFeO}_2\text{P}\cdot 0.10\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (437.8): C 63.38, H 4.65, N 3.20 %; nalezeno C 63.26, H 4.62, N 2.93 %.

#### 4.2.4. Příprava fosfinsulfidu

Do vysušené 50ml slzovité baňky byl nasypán *N*-(difenyfosfino)ferrocenkarboxamid **1** (82.5 mg, 0.20 mmol) a bylo vloženo míchadlo. Fosfín byl rozpuštěn v 30 ml suchého toluenu za vzniku oranžového roztoku. K roztoku byla přisypána prášková síra (6.4 mg, 0.20 mmol), na baňku byl nasazen chladič a obsah baňky byl míchán při teplotě 90 °C po dobu 18 hodin. Po uplynutí této doby byl oranžový roztok odpařen do sucha a odparek byl chromatografován na sloupci silikagelu (mobilní fáze  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Produkt **3** byl po odpaření oranžová pevná látka. Celkem bylo získáno 70.4 mg fosfinsulfidu, výtěžek činí 79 %.



**Charakterizace FcCONHP(S)Ph<sub>2</sub>.** <sup>1</sup>H NMR (399.95 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 4.11 (s, 5 H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 4.43 (t, *J'* = 4.0 Hz, 2 H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 4.69 (t, *J'* = 3.9 Hz, 2 H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 6.54 (d, <sup>2</sup>*J*<sub>PH</sub> = 7.6 Hz, 1 H, NH), 7.48-7.58 (m, 6 H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.96-8.02 (m, 4 H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (161.90 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 56.3 (s). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (100.58 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 69.01 (s, CH of C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 69.95 (s, CH of C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 71.90 (s, CH of C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 73.60 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>PC</sub> = 7 Hz, C<sup>ipso</sup> of C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 128.36 (d, <sup>2</sup>*J*<sub>PC</sub> = 14 Hz, CH<sup>ortho</sup> of C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 131.95 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>PC</sub> = 12 Hz, CH<sup>meta</sup> of C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 131.96 (d, <sup>1</sup>*J*<sub>PC</sub> = 103 Hz, C<sup>ipso</sup> of C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>), 132.20 (d, <sup>4</sup>*J*<sub>PC</sub> = 3 Hz, CH<sup>para</sup> of C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 170.74 (d, <sup>2</sup>*J*<sub>PC</sub> = 6 Hz, CO). IR (nujol, cm<sup>-1</sup>): 3447 w, 3375 m, 3230 m, 3112 m, 3080 w, 1655 s, 1269 m, 1179 w, 1130 m, 1104 m, 1071 w, 1045 w, 1028 w, 1000 w, 917 w, 855 m, 845 w, 823 w, 791 w, 769 w, 758 m, 751 w, 739 w, 657 w, 640 m, 613 w, 537 m, 516 w, 500 m, 484 w. IR (Fluorolube, cm<sup>-1</sup>): 2928 m, 2857 m, 1478 w, 1463 s, 1437 m, 1403 s, 1391 m, 1371 w. ESI+ MS: *m/z* 446 ([M + H]<sup>+</sup>), 468 ([M + Na]<sup>+</sup>), 484 ([M + K]<sup>+</sup>). Elementární analýza vypočtená pro C<sub>23</sub>H<sub>20</sub>NFeOPS·0.10CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (453.8): C 61.14, H 4.49, N 3.09 %; nalezeno C 61.51, H 4.40, N 3.09 %.

#### 4.2.5. Příprava fosfinselenidu

Ve vysušené 50ml slzovité baňce byl *N*-(difenylfosfino)ferrocenkarboxamid **1** (82.4 mg, 0.20 mmol) rozpuštěn v 30 ml suchého toluenu. K oranžovému roztoku byl přisypán práškový selen (15.8 mg, 0.20 mmol) a suspenze byla 18 hodin míchána při teplotě 90 °C. Po uplynutí reakční doby byl tmavě oranžový roztok odpařen a odparek byl chromatografován na sloupci silikagelu (mobilní soustava CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). Najímaný roztok byl odpařen do sucha za vzniku oranžové pevné látky. Celkem bylo získáno 82.7 mg produktu **4**, výtěžek činil 84 %.

**Charakterizace FcCONHP(Se)Ph<sub>2</sub>.** <sup>1</sup>H NMR (399.95 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 4.11 (s, 5 H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 4.44 (t, *J'* = 2.1 Hz, 2 H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 4.70 (t, *J'* = 2.0 Hz, 2 H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 6.61 (d, <sup>2</sup>*J*<sub>PH</sub> = 9.0 Hz, 1 H, NH), 7.45-7.57 (m, 6 H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.96-8.04 (m, 4 H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (161.90 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 50.0 (s se <sup>77</sup>Se satelity, <sup>1</sup>*J*<sub>SeP</sub> = 384 Hz). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (100.58 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 69.05 (s, CH of C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 69.96 (s, CH of C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 71.96 (s, CH of C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 73.41 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>PC</sub> = 6 Hz, C<sup>ipso</sup> of C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 128.36 (d, <sup>2</sup>*J*<sub>PC</sub> = 14 Hz, CH<sup>ortho</sup> of C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 131.32 (d, <sup>1</sup>*J*<sub>PC</sub> = 93 Hz, C<sup>ipso</sup> of C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>), 132.24 (d, <sup>4</sup>*J*<sub>PC</sub> = 3 Hz, CH<sup>para</sup> of C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 132.26 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>PC</sub> = 13 Hz, CH<sup>meta</sup> of C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 170.77 (d, <sup>2</sup>*J*<sub>PC</sub> = 7 Hz, CO). IR (nujol, cm<sup>-1</sup>): 3376 m, 3229 m, 3110 w, 3080 w, 3050 w, 1655 s, 1341 w, 1310 w, 1268 m, 1199 m, 1120 s, 1104 s, 1096 m, 1064 w, 1044 m, 1027 w, 999 m, 971 w, 916 w, 854 m, 844 m, 832 w, 823 w, 789 w, 767 w, 757 m, 751 w, 697 m, 648

w, 618 w, 593 w, 559 m, 535 w, 496 w, 461 w. IR (Fluorolube,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2927 m, 2857 m, 1477 m, 1587 w, 1574 w, 1477 m, 1462 s, 1436 m, 1402 s, 1390 m, 1372 m. ESI+ MS:  $m/z$  494 ( $[\text{M} + \text{H}]^+$ ), 516 ( $[\text{M} + \text{Na}]^+$ ), 531 ( $[\text{M} + \text{K}]^+$ ). Elementární analýza vypočtená pro  $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{NFeOPSe}\cdot 0.10\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (500.7): C 55.41, H 3.96, N 2.68 %; nalezeno C 55.54, H 4.01, N 2.80 %.

## 5. Použité zkratky

- R – uhlovodíkový zbytek
- NMR – jaderná magnetická rezonance
- *i*Pr – isopropyl
- Me – methyl
- Fc – ferrocenyl
- THF – tetrahydrofuran
- L<sup>NC</sup> – [2-(dimethylamino-κN)methyl]fenyl-κC<sup>1</sup>
- OTf – trifluoromethylsulfonát
- COD – cyklooktadien
- tht – tetrahydrothiofen
- Cp – cyklopentadienidový anion
- DMAP – 4-dimethylaminopyridin
- LiHMDS (NaHMDS) – bis(trimethylsilyl)amid lithný (sodný)
- AcOEt – ethyl-acetát
- Hx – hexan
- Et – ethyl

## 6. Použitá literatura

1. M. Agostinho, V. Rosa, T. Avilés, R. Welter, P. Braunstein, *Dalton Trans.*, **2009**, 7, 814-822.
2. P. Braunstein, C. Frison, X. Morise, R. D. Adams, *Dalton Trans.*, **2000**, 2205-2214.
3. D. M. Malenko, L. I. Nesterova, S. N. Lukjaněnko, L. V. Randina, A. D. Sinica, *Zh. Obshch. Khim.*, **1993**, 63 (7), 1675-1677.
4. A. A. Šalimov, D. M. Malenko, L. A. Repina, A. D. Sinica, *Zh. Obshch. Khim.*, **2005**, 75 (9), 1376-1378.
5. T. Q. Ly, A. M. Z. Slawin, J. D. Woolins, *Polyhedron*, **1999**, 18, 1761-1766.
6. M. Alajarín, C. López-Leonardo, P. Llamas-Lorente, R. Raja, *Tetrahedron Lett.*, **2007**, 48, 6987-6991.
7. H. L. Milton, M. V. Wheatley, A. M. Z. Slawin, J. D. Woolins, *Polyhedron*, **2004**, 23, 3211-3220.
8. H. L. Milton, M. V. Wheatley, A. M. Z. Slawin, J. D. Woolins, *Polyhedron*, **2004**, 23, 2575-2585.
9. P. Štěpnička, *Ferrocenes: Ligands, Materials and Biomolecules*, John Wiley & Sons, Chichester, **2008**.
10. T. J. Kealy, P. L. Pauson, *Nature*, **1951**, 168, 1039-1040.
11. H. Werner, *Angew. Chem. Int. Edit.*, **2012**, 51, 6052-6058.
12. S. A. Miller, J. A. Tebboth, J. F. Tremaine, *J. Am. Chem. Soc.*, **1952**, 632-635.
13. G. Wilkinson, M. Rosenblum, M. C. Whiting, R. B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.*, **1952**, 74, 2125-2126.
14. E. O. Fischer, W. Phab, *Z. Naturforsch.*, **1952**, 7b, 377-397.
15. F. S. Arimoto, A. C. Haven, *J. Am. Chem. Soc.*, **1955**, 77 (23), 6295-6297.
16. P. Štěpnička, I. Císařová, D. Nižňanský, S. Bakardjieva, *Polyhedron*, **2010**, 29, 134-141.
17. P. T. N. Nonjola, U. Siegert, J. C. Swarts, *J. Inorg. Organomet. P.*, **2015**, 25, 376-385.
18. A. Federman Neto, J. Miller, V. F. de Andrade, S. Yumi Fujimoto, M. M. F. Afonso, F. C. Archanjo, V. A. Darin, M. L. Andrade e Silva, Á. D. L. Borges, G. D. Ponte, *Z. anorg. allg. Chem.*, **2001**, 628, 209-216.
19. S. F. Ekti, D. Hür, *Inorg. Chem. Commun.*, **2008**, 11, 1027-1029.
20. A. N. Nesemjanov, E. G. Perevalova, L. P. Jureva, K. I. Grandberg, *Izv. AN SSSR, Ser. Chim.*, **1963**, 8, 1377-1380.

21. M. Auzias, B. Therrien, G. Labat, H. Stoeckli-Evans, G. Süss-Fink, *Inorg. Chim. Acta*, **2006**, 359, 1012-1017.
22. D. Salazar-Mendoza, S. A. Baudron, M. W. Hosseini, N. Kyritsakas, A. de Cian, *Dalton Trans.*, **2007**, 565-569.
23. R. M. Silverstein, F. X. Webster, D. J. Kiemle, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 7th edition, John Wiley & Sons, **2005**.
24. P. C. Reeves, *Org. Synth.*, **1977**, 56, 28-31.
25. N. S. Kariaka, V. A. Trush, T. Y. Sliva, V. V. Dyakonenko, O. V. Shishkin, V. M. Amirkhanov, *J. Mol. Struct.*, **2014**, 1068, 71-76.
26. G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.*, **2008**, A64, 112.
27. G. M. Sheldrick, *SHELXL97, Program for Crystal Structure Refinement from Diffraction Data*, University of Goettingen: Německo, **1997**.
28. A. L. Spek, *Acta Cryst.*, **2009**, D65, 148-155.