

Univerzita Karlova v Praze
Přírodovědecká fakulta

Studijní program: Anorganická chemie

Studijní obor: Anorganická chemie



Ondřej Bárta

Příprava a katalytické vlastnosti fosfinoferrocenového guanidinu
Synthesis and catalytic properties of phosphinoferrocene guanidine

Diplomová práce

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

Praha, 2016

Prohlášení

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

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

V Praze, 17. května 2016

Tato práce vznikla za podpory Grantové agentury České republiky (projekt č. 13-08890S).

Poděkování

Na tomto místě bych chtěl v první řadě poděkovat svému školiteli prof. RNDr. Petru Štěpničkoví, Ph.D. za jeho vstřícný a trpělivý přístup a nepřeborné množství neocenitelných rad a postřehů, na jejichž základě mohl tento text vůbec vzniknout, a také za naměření NMR spekter. Velký dík patří také RNDr. Ivaně Císařové, CSc. za změření dat rentgenostrukturní analýzy. Děkuji rovněž celému kolektivu laboratoře za přátelskou atmosféru a cenné rady.

Tato práce by samozřejmě nemohla vzniknout bez neutuchající podpory mé rodiny a přátel, kteří mě vždy povzbudili v okamžicích nezdaru.

Obsah

Shrnutí	5
Abstract	6
1. Úvod	7
2. Cíle diplomové práce	15
3. Výsledky a diskuze.....	16
3.1 Syntéza fosfinoguanidinu 3 a jeho komplexů.....	16
3.2 Spektra nukleární magnetické rezonance	18
3.3 Hmotnostní spektrometrie	21
3.4 Infračervená spektroskopie	22
3.5 Rentgenostrukturní analýza	22
3.6 Katalytické testy	27
4. Závěr.....	31
5. Experimentální část	32
5.1 Použité chemikálie.....	32
5.2 Popis analytických metod	32
5.3 Syntetická část	35
5.4 Katalytické experimenty	37
6. Použitá literatura	41

Shrnutí

Název práce: Příprava a katalytické vlastnosti fosfinoferrocenového guanidinu

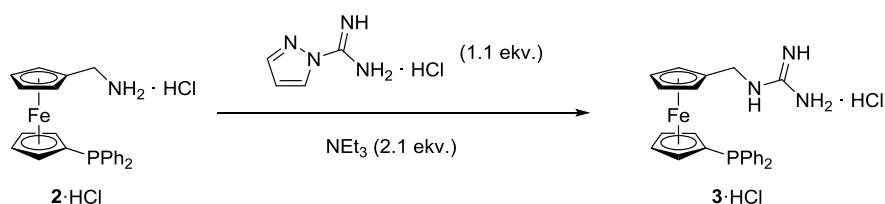
Autor: Ondřej Bárta

Instituce: Přírodovědecká fakulta Univerzity Karlovy v Praze, Katedra anorganické chemie

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

Polární fosfinové ligandy našly uplatnění v celé řadě homogenních i bifázových katalytických procesů. Většina těchto fosfinů je substituována aniontovými funkčními skupinami. Naopak funkcionalizace kationtovými substituenty není zcela běžná, ačkoli jejich zavedení do molekuly může příznivě ovlivnit katalytický účinek daného ligandu. Zejména v případě dusíkatých bazí se může projevit vliv jejich bazicity a schopnosti vytvářet vodíkové vazby.

V rámci této práce byl připraven *N*-[1'-(difenylfosfino)ferrocenylmethyl]guanidin (**3**) ve formě jeho hydrochloridu přímou guanylací 1'-(difenylfosfino)-1-(aminomethyl)ferrocenu (**2**) (viz schéma). Posléze byly připraveny palladnaté komplexy tohoto ligandu, mimo jiné neobvyklý zwitteriontový komplex [PdCl₃(**3H**)], a z rentgenostrukturních dat byla určena jejich krystalová struktura.



Katalytické vlastnosti ligandu **3** a komplexu [PdCl₃(**3H**)] byly studovány v Suzukiho-Miaurově spojovací reakci mezi *para*-substituovanými arylbromidy a bicyklickými triolboráty typu K[MeC(CH₂O)₃BC₆H₄Y] za vzniku bifenyľů. Bylo zjištěno, že reakce poskytuje uspokojivé výsledky v homogenním i bifázovém provedení. Podmínky reakce byly optimalizovány a ukázalo se, že již po 3 hodinách při 80 °C a při použití 0.2% katalyzátoru je dosaženo vynikajících výsledků u většiny studovaných substrátů.

Klíčová slova: ferrocen; fosfinové ligandy; guanidin; syntéza; koordinační chování; katalytické vlastnosti

Abstract

Title: Synthesis and catalytic properties of phosphinoferrocene guanidine

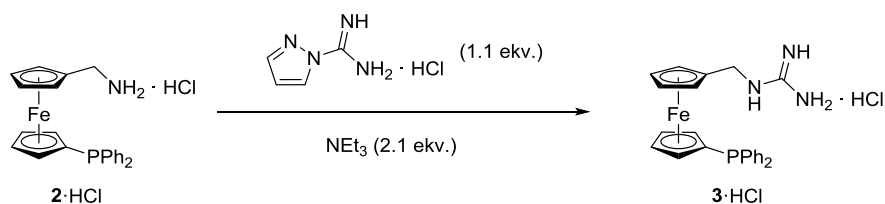
Author: Ondřej Bárta

Institution: Faculty of Science, Charles University in Prague, Department of Inorganic Chemistry

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

Polar phosphine ligands proved to be useful in homogeneous and biphasic catalysis. Most of these phosphines bears anionic functional groups. On the other hand, functionalization of phosphines by cationic substituents is still quite uncommon, although these functional groups possess properties that could improve catalytic performance of the catalyst. In this regard, nitrogenous bases are particularly attractive due to their inherent basicity and the ability to enter into hydrogen bonding interactions.

This thesis describes the synthesis of a novel ferrocene-based phosphine functionalized with guanidine moiety, viz. *N*-[1'-(diphenylphosphino)ferrocenylmethyl]guanidine (**3**). This compound was obtained by direct guanylation of 1'-(diphenylphosphino)-1-(aminomethyl)ferrocene (**2**) (see scheme). Compound **3** was further used to prepare palladium complexes including the unusual zwitterionic complex [PdCl₃(**3H**)]. The molecular structures of the prepared complexes were determined by X-ray diffraction analysis.



Catalytic properties of phosphine **3** and complex [PdCl₃(**3H**)] were evaluated in Suzuki-Miyaura coupling reaction between *para*-substituted aryl bromides and bicyclic triolborates. The reaction was performed in various solvents with satisfactory results. During optimization of the reaction conditions, it was found that the reaction performed at 80 °C with 0.2% of catalyst loading affords excellent results for most of the substrates after only 3 hours.

Keywords: ferrocene; phosphine ligands; guanidine; synthesis; coordination behaviour; catalytic properties

1. Úvod

Vývoj nových katalyzátorů je v posledních dekadách jednou z nejrychleji se rozvíjejících oblastí chemického výzkumu. Tento trend je dán poptávkou chemického průmyslu po zavádění nových reakcí vedoucích k produkci stále rozmanitějšího portfolia chemikálií, které budou snadno dostupné ve velkých množstvích při co nejnižších výrobních nákladech. V současnosti se rovněž klade důraz na snižování ekologické zátěže takovýchto výrob. Navrzení vhodného katalytického systému může zajisté splnit toto zadání.

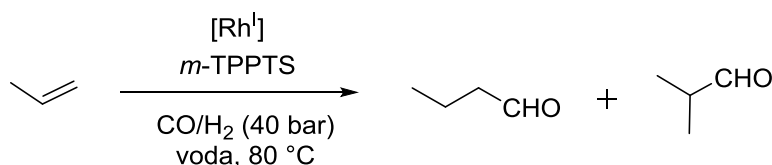
Jedno ze základních dělení katalytických procesů je na katalýzu homogenní a heterogenní. Při homogenní katalýze jsou katalyzátor a substráty (resp. produkty) přítomny v jediné fázi, obvykle kapalně. Naopak při heterogenní katalýze je katalyzátorem často pevná látka katalyzující reakci substrátů v plynné nebo kapalně fázi, obecně se tedy katalyzovaný děj odehrává na rozhraní více fází. Oba tyto přístupy mají své výhody i nevýhody. V průmyslových aplikacích stále převládá heterogenní uspořádání, které má i přes relativně nízkou aktivitu a selektivitu a často nutnost užití tvrdších podmínek značnou výhodu v tom, že katalyzátor lze od produktů snadno oddělit (např. filtrací) a opětovně použít nebo jej dokonce využívat v reaktoru s průtokovým režimem. Homogenní katalyzátory mají naopak nespornou výhodu v tom, že volbou vhodných ligandů lze velmi účinně definovat sterické a elektronické parametry katalyzátoru a tím zvýšit jeho aktivitu a zejména selektivitu v dané reakci za použití mírných podmínek. U homogenně katalyzovaných systémů lze rovněž snáze získat data nutná k formulaci reakčního mechanismu, což může sehrát významnou roli při dalším výzkumu. Ze své podstaty jsou však homogenní katalyzátory velmi obtížně oddělitelné od produktů reakce. Pro jejich separaci je nutno použít náročné extrakční či chromatografické techniky, jež nezdědka vedou k degradaci katalyzátorů, což brání jejich opětovnému využití.¹

Z výše uvedeného vyplývá, že současný výzkum se zaměřuje především na vývoj katalytických systémů, které by propojovaly silné stránky homogenních i heterogenních katalyzátorů. Jednou z možností je heterogenizace homogenního katalyzátoru, která se nejčastěji provádí jeho navázáním na pevný nosič, kterým může být mezoporézní oxid křemičitý, anorganické materiály (např. hydroxyapatit) nebo polymery. Takto modifikovaný katalyzátor je poté možno recyklovat podobně jako klasické heterogenní katalyzátory. Navázáním katalyzátoru na pevný nosič prostřednictvím kovalentních vazeb ovšem může dojít ke změně elektronických poměrů na reaktivním centru katalyzátoru a ztrátě jeho

selektivity či aktivity. Rovněž bylo pozorováno vymývání katalyzátoru do kapalně fáze, čímž se výrazně snižovala jeho účinnost při opakovaném použití.²

Dalším přístupem, který kombinuje výhody homogenní a heterogenní katalýzy, je imobilizace katalyzátoru v kapalně fázi nemísitelné s organickou fází produktů. Takovou fází mohou být například iontové kapaliny,³ přičemž bifázová katalýza v prostředí organická fáze/iontová kapalina se stala metodou, která našla své uplatnění rovněž v průmyslových aplikacích.⁴

Jako vhodné prostředí pro imobilizaci katalyzátoru v bifázovém provedení se jeví voda. Ta byla ovšem v tomto směru poměrně dlouho opomíjena. Důvodem bylo přesvědčení, že organokovové katalyzátory jsou vesměs citlivé už jen na stopy vlhkosti a ve vodném prostředí tudíž zcela nestabilní. Průkopnické práce na poli vodné bifázové katalýzy publikovali Joó⁵ a Manassen.⁶ Zásadní zvýšení zájmu ovšem přineslo zavedení vodné bifázové katalýzy do běžné průmyslové praxe, konkrétně lze zmínit tzv. Ruhrchemie/Rhône-Poulenc oxo-proces (**Obrázek 1.1**).⁷ Využití vody jako fáze, v níž je deponován katalyzátor, s sebou přináší řadu výhod. Voda je snadno dostupná, levná, nehořlavá a ekologicky nezávadná. Pro využití v katalyzovaných procesech jsou výhodné rovněž její vysoká polarita, schopnost tvorby vodíkových vazeb, vysoká tepelná kapacita a nemísitelnost s celou řadou běžně používaných organických rozpouštědel. Rovněž byl pozorován příznivý vliv stop vlhkosti na průběh některých organických reakcí.⁸



Obrázek 1.1: Ruhrchemie/Rhône-Poulenc oxo-proces.

U organokovových katalyzátorů, jejichž katalytický účinek je založen na přechodu mezi oxidačními stavy centrálního kovového iontu v průběhu katalytického cyklu, mají zásadní význam ligandy, které jsou na ion kovu koordinovány. Volbou těchto ligandů lze měnit elektronické parametry kovového centra a zároveň stabilizovat intermediáty katalytického cyklu a tak řídit průběh a selektivitu reakce. Ukázalo se, že velmi významnou třídou ligandů pro homogenně katalyzované reakce jsou fosfiny. Z hlediska Pearsonovy teorie tvrdých a měkkých kyselin a zásad (HSAB teorie)⁹ se jedná o měkké ligandy, které se ochotně

koordinují k měkkým iontům kovů z konce přechodných řad, přičemž právě tyto kovy nachází široké uplatnění v katalyzovaných reakcích.

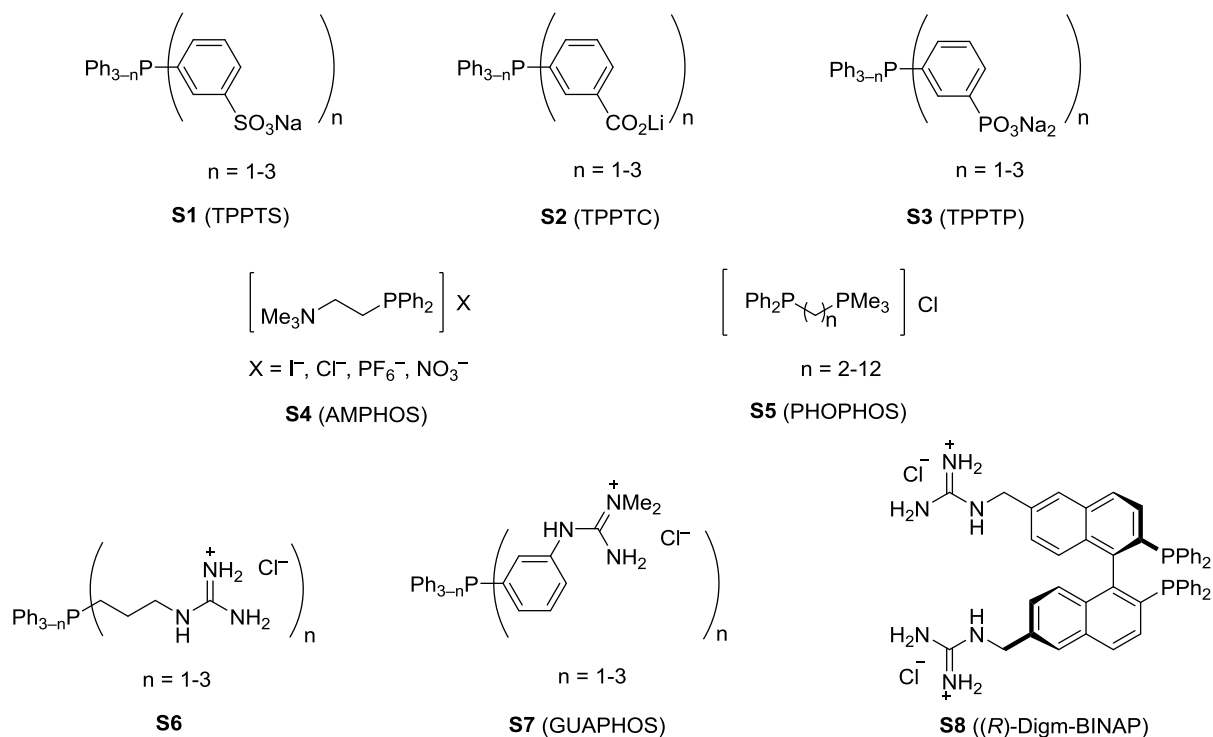
Donorové i sterické vlastnosti fosfinů lze poměrně snadno měnit volbou substituentů na atomu fosforu. Alkylové substituenty dodávají na atom fosforu elektronovou hustotu a proto jsou alkyly substituované fosfiny výbornými σ -donory. Naopak u halogenidů typu PX_3 , kde X je halogenid, a fosfitů typu $P(OR)_3$ je elektronová hustota z atomu fosforu odčerpávána elektronegativnějšími atomy halogenidu, resp. kyslíku, a tyto ligandy jsou pak horšími σ -donory, avšak dobrými π -akceptory. Experimentálně mohou být elektronické vlastnosti fosfinových ligandů posouzeny dle Tolmanova parametru χ , který je definován jako rozdíl mezi vibračními frekvencemi ν_{CO} (A_1) karbonylových ligandů v komplexech $[Ni(CO)_3L]$, kde L je fosfinový ligand, a $[Ni(CO)_3(PtBu_3)]$, který plní roli standardu.¹⁰ Čím vyšších hodnot parametr χ nabývá, tím je daný fosfin lepším π -akceptorem.

Tolman rovněž navrhl parametr, podle kterého je možno posoudit sterické nároky fosfinových ligandů. Tento parametr je označován jako vrcholový (Tolmanův) úhel a je definován jako vrcholový úhel kužele, který má vrchol na vazbě kov-fosfor ve vzdálenosti 2.28 Å od atomu fosforu a jeho stěna se dotýká nejvzdálenějších atomů substituentů ve vzdálenosti jejich van der Waalsových poloměrů.¹¹

Pro uplatnění katalyzátoru ve vodné bifázové katalýze je nutné, aby byl katalyzátor dobře rozpustný ve vodě a prakticky nerozpustný v organické fázi.¹² V homogenní katalýze běžně používané alkyl- a arylfosfiny však tuto podmínku nesplňují a pro tento účel je tedy potřeba do jejich struktury zavést hydrofilní skupiny. Prvním a posléze v průmyslu hojně využívaným hydrofilním fosfinem je tris(3-sulfonatofenyl)fosfin (TPPTS, **Obrázek 1.2**).⁶ Z důvodu snadnosti provedení je sulfonace obecně zřejmě nejpoužívanější metodou pro přípravu hydrofilních fosfinů.² Dalšími aniontovými skupinami, které byly úspěšně vneseny do struktury fosfinů, jsou karboxyláty (např. v *m*-TPPTC¹³) a fosfonáty.¹⁴

Ačkoli fosfiny substituované aniontovými skupinami, zejména potom sulfonáty, tvoří převážnou většinu běžně používaných hydrofilních fosfinů, byly rovněž připraveny a katalyticky testovány fosfiny s kationtovými skupinami. Synteticky nejsnáze dostupné jsou zřejmě kvartérní ammoniové soli, ačkoli jejich přípravu přímou alkylací příslušných aminofosfinů komplikuje skutečnost, že k alkylaci dochází také na fosfinové skupině a reakci tudíž musí předcházet chránění fosfinové skupiny.¹⁵ Na druhou stranu i zavedení kvartérní fosfoniové skupiny do molekuly fosfinu může přispět ke zvýšení rozpustnosti ve vodě.¹⁶ Jedny z nejvíce hydrofilních a nejbazičtějších funkčních skupin představují guanidiny, resp. soli guanidinia. Obzvláště dobrá rozpustnost ve vodě je dána schopností guanidiniových iontů

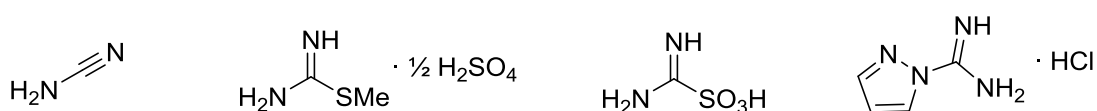
ochotně se zapojovat do vodíkových vazeb. Zároveň se jedná o skupinu plně biokompatibilní, o čemž svědčí její přítomnost v molekule biogenní aminokyseliny argininu. Fosfinoguanidiny jsou obvykle připravovány guanylací příslušných aminofosfinů.^{17,18} Příklady struktur hydrofilních fosfinů diskutovaných v textu uvádí **Obrázek 1.2**.



Obrázek 1.2: Příklady struktur a využití hydrofilních fosfinových ligandů. Sulfonáty využívané v Ruhrchemie/Rhône-Poulenc oxo procesu (**S1**).⁶ Karboxyláty testované v Heckově reakci (**S2**).¹³ Fosfonáty pro karbonylativní katalýzu (**S3**).¹⁴ Trialkylammoniumfosfin AMPHOS využitelný v hydrogenaci a hydroformylaci olefinů (**S4**).¹⁹ Fosfin s fosfoniovým substituentem testovaný v hydrogenaci olefinů (**S5**).¹⁶ Fosfinoguanidiny, jejichž katalytické vlastnosti byly zkoumány v Heckově reakci - (**S6**)¹⁷ a (**S7**).¹⁸ Chirální fosfinoguanidin pro asymetrické hydrogenační reakce (**S8**).²⁰

Pro přípravu guanidinů je obecně klíčová dostupnost příslušného výchozího aminu. Amin lze poté již většinou snadno funkcionalizovat vhodným guanylačním činidlem. Reakce aminu s kyanamidem, resp. substituovaným kyanamidem, může poskytnout cílový guanidin,²¹ ovšem výtěžky nebývají příliš vysoké. Tato reakce navíc vyžaduje energické podmínky a často kyselé prostředí, čímž se stává pro řadu substrátů nevhodnou.²² Činidlem, které se naopak ukázalo jako široce uplatnitelné, je hemisulfát *S*-methylisothiomočoviny.²³ Reakce s primárními aminy v tomto případě probíhá s dobrými výtěžky již za laboratorní teploty, se

sekundárními aminy za teploty zvýšené.²² Zajímavým guanylačním činidlem je amino-(imino)methansulfonová kyselina,²⁴ jež poskytuje uspokojivé výsledky za mírných podmínek již při laboratorní teplotě a je vhodná mimo jiné i pro guanylací aminokyselin.²⁵ Mezi všestranně použitelná guanylační činidla pak patří deriváty pyrazolu, jmenovitě nitrát 3,5-dimethyl-1-guanylpyrazolu²⁶ a hydrochlorid 1*H*-pyrazol-1-karboxamidinu.²⁷ Za laboratorní teploty a bazických podmínek reagují tato činidla s vynikajícími výtěžky jak s primárními, tak se sekundárními aminy, poněkud horších výsledků je dosahováno u aminů s aromatickými substituenty (např. u derivátů anilinu). Struktury diskutovaných guanylačních činidel jsou uvedeny na **Obrázku 1.3**.



Obrázek 1.3: Vybraná běžně používaná guanylační činidla.

Navrhování nových funkcionalizovaných fosfinových ligandů představuje atraktivní odvětví organofosforové chemie, které nabízí řadu syntetických výzev. Skelety organických fosfinů lze někdy velmi obtížně funkcionalizovat, zatímco při opačném přístupu lze narazit na obtíže při vnášení fosfinové skupiny do struktury již obsahující zvolenou funkční skupinu. Pro využití zmíněných ligandů v katalytických procesech je zároveň potřeba zajistit, aby navržený ligand disponoval vlastnostmi (elektronické, sterické, rigidita/flexibilita apod.) vyžadovanými danou reakcí. Velmi dobrým skeletem pro syntézu zmíněných ligandů jsou aromatické systémy, které mohou být díky své chemické struktuře a reaktivitě využity v pestré škále chemických transformací. Totéž platí o anorganickém analogu aromatických systémů, ferrocenu.

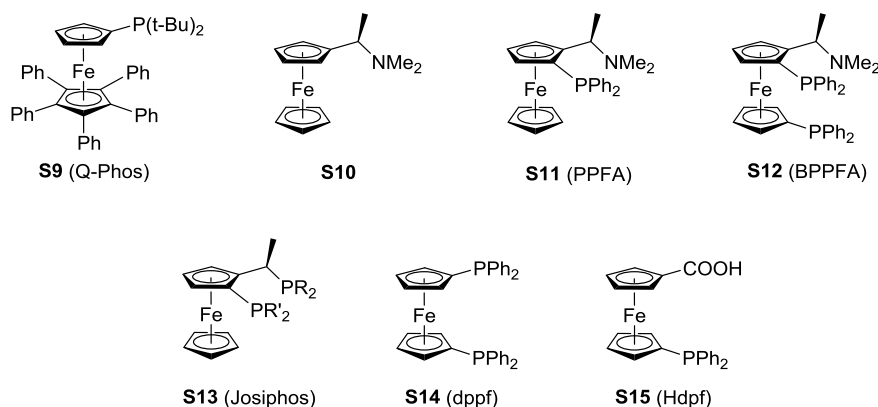
Ferrocen byl objeven na začátku 50. let 20. století nezávisle dvěma výzkumnými skupinami.^{28,29} Mezníkem však bylo až určení jeho struktury,^{30,31} díky němuž se ferrocen stal prvním a dnes již klasickým příkladem metallocenů, komplexů se „sendvičovou“ strukturou. V této struktuře jsou dva rovnoběžné cyklopentadienylové kruhy koordinovány k železnatému kationtu. Energetická bariéra rotace cyklopentadienylových kruhů kolem osy molekuly činí pouhé 4 kJ·mol⁻¹, v plynné fázi či v roztoku je tak možná téměř volná rotace kolem osy a není možno rozlišit mezní případy konformačních izomerů, tj. konformerů v nichž jsou cyklopentadienylové kruhy v zákrytové a nezákrytové konformaci.³² Struktura ferrocenu

naopak není náchylná k naklánění cyklopentadienylových kruhů a ve většině ferrocenových derivátů je zachováno jejich takřka koplanární uspořádání.

Molekula ferrocenu splňuje „osmnáctielektronové pravidlo“, což je jedna z příčin její neobvyklé stability. Další příčinou je aromatický charakter molekuly, z něhož vyplývá, že ferrocen podléhá především reakcím typickým pro organické aromatické sloučeniny, např. Friedel-Craftsově alkylyaci a acylaci, Vilsmeierově formylaci, Mannichově aminomethylaci, silylaci aj.³³ Ferrocen disponuje vysokou elektronovou hustotou a je tak dobrým elektrondonorním substituentem. Molekula ferrocenu ovšem může být sama substituována a použita jako skelet pro stavbu jiných molekul. Nejvíce studovanými deriváty ferrocenu jsou monosubstituované, 1,1'-disubstituované a 1,2-disubstituované deriváty (**Obrázek 1.4**).

Přípravu monosubstituovaných ferrocenových derivátů komplikuje v řadě případů skutečnost, že jako vedlejší produkt často vzniká nezanedbatelné množství derivátu disubstituovaného. Přesto byly nedávno navrženy syntetické postupy vedoucí selektivně k monosubstituovaným ligandům, které byly úspěšně využity jako katalyzátory.³⁴ Mezi katalyticky nejvýznamnější deriváty patří bezesporu ferrocenové fosfiny. Dialkylfosfiny typu $FcPR_2$ byly využity jako katalyzátory pro Baylisovu-Hillmanovu reakci mezi aldehydy a akryláty, přičemž nejvyšší aktivitu vykazoval $FcPEt_2$.³⁵ Pozoruhodným ligandem je 1,2,3,4,5-pentafenyl-1'-(di-*terc*-butylphosphino)ferrocen, zvaný Q-phos (**S9**), který je prakticky univerzálním katalyzátorem pro C–C, C–N i C–O spojovací reakce.³⁶ Příkladem molekuly, kdy fosfinová skupina není na ferrocenový skelet vázána přímo, je $FcCH_2P(t-Bu)_2$, který byl použit jako katalyzátor pro Suzukiho-Miyauraovu a Heckovu spojovací reakci.³⁷

Charakteristickou vlastností 1,2-disubstituovaných ferrocenových derivátů nesoucích dva různé substituenty je planární chiralita těchto molekul, která je předurčuje pro využití v asymetrické katalýze. Ve struktuře se navíc často nachází rovněž další centrum chiralit – centrální na atomu uhlíku, centrální na atomu fosforu nebo axiální. Prvními fosfinovými ligandy tohoto typu byly PPFa (**S11**) a BPPFA (**S12**),^{34,38} které jsou formálně deriváty Ugiho aminu (**S10**).³⁹ Tyto molekuly rovněž obsahují uhlíkový atom s centrální chiralitou. V komerčních chemických procesech se velmi osvědčily ligandy, které se obecně označují jako Josiphos (**S13**).⁴⁰ Škála chemických transformací, které je možno ligandy Josiphos katalyzovat, je velmi široká a zahrnuje například hydrogenace, hydroborace, hydroformylace, hydroaminace, allylové substituce, Michaelovy adice aj.⁴¹ Ligandy odvozené od ligandů Josiphos tvoří značný podíl v současnosti studovaných 1,2-disubstituovaných ferrocenových derivátů. Dalšími typy těchto derivátů jsou ligandy s přemostěnými cyklopentadienylovými kruhy nebo ligandy substituované funkční skupinou, která je schopna hemilabilní koordinace.

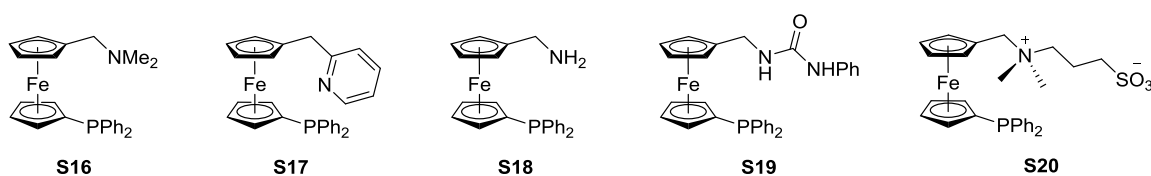


Obrázek 1.4: Struktury vybraných ferrocenových fosfinů.

Mezi 1,1'-substituovanými ferrocenovými ligandy zaujímá výsadní postavení 1,1'-bis(difenylfosfino)ferrocen (dppf, **S14**) a jeho analoga, která našla široké uplatnění v homogenně katalyzovaných procesech, zejména pak v palladiem katalyzovaných spojovacích reakcích.^{34,38} Neméně zajímavou a v poslední době rozvíjející se oblastí je však rovněž chemie 1'-substituovaných ferrocenových fosfinů. Tyto deriváty mohou být použity jako výchozí látky pro další syntézy nebo mohou být samy využity jako ligandy. V řadě případů, zejména pak u substituentů obsahujících heteroatom, se jedná o ligandy schopné hemilabilní koordinace, kdy je kromě atomu fosforu koordinován rovněž další atom. Tato druhá koordinační vazba však bývá většinou slabší a koordinační místo může být snadno uvolněno pro ligand s vyšší afinitou k centrálnímu atomu komplexu. Takovým ligandem může být, mimo jiné, substrát katalyzované reakce. Po proběhnutí katalyzované reakce a uvolnění koordinačního místa je toto místo v důsledku vyšší rychlosti intramolekulárních reakcí a zároveň vlivem chelátového efektu opět obsazeno hemilabilním donorem. Nedochozí tak k vysycení katalyticky aktivního místa molekulami rozpouštědla či inhibitoru, čímž se zvyšuje selektivita a taktéž životnost katalyzátoru. Řada hemilabilně se koordinujících skupin má zároveň polární charakter a zvyšuje tak rozpustnost katalyzátoru v polárních rozpouštědlech. Vedle oblasti katalytických aplikací jsou 1'-substituované ferrocenové fosfiny hojně studovány na poli koordinační a organoprvkové chemie, neboť vynikají pestrostí koordinačních módů, v nichž vystupují ve svých komplexech.

Z polárních 1'-substituovaných ferrocenových fosfinů lze zmínit například 1'-(difenylfosfino)ferrocenkarboxylovou kyselinu (Hdpf, **S15**)⁴² a její funkční deriváty, zejména potom amidy.⁴³ Naopak chemie derivátů, v nichž je polární funkční skupina připojena k fosfinoferrocenovému skeletu přes methylenový můstek, není doposud příliš rozvinuta

(příklady struktur uvádí **Obrázek 1.5**). Prvním takovým ligandem byl zřejmě methylovaný amin **S16**.⁴⁴ K dusíkatým bazím tohoto typu lze řadit rovněž pyridylfosfin **S17**, jehož katalytické vlastnosti byly studovány v Suzukiho spojovací reakci,⁴⁵ a primární amin **S18**.⁴⁶ Z aminu **S18** byla připravena série močoviny, jejímž zástupcem je například **S19**, testovaná v kyanačních reakcích arylbromidů.⁴⁶ Zajímavou sloučeninou je betain **S20**, který může být využit ve ferrocenylmethylačních reakcích jako prekurzor aktivní částice $[\text{Ph}_2\text{PfcCH}_2]^+$, jejíž reakcí s nukleofily lze snadno získat další deriváty diskutovaného typu.⁴⁷



Obrázek 1.5: Struktury vybraných polárních ferrocenových fosfinů.

2. Cíle diplomové práce

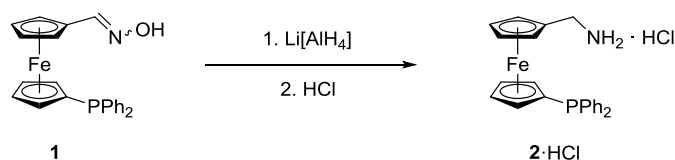
Cílem předkládané práce bylo využít nedávno popsaného 1'-(difenylfosfino)-1-(aminomethyl)ferrocenu v přípravě dosud neznámého redoxně aktivního polárního ligandu *N*-[1'-(difenylfosfino)ferrocenylmethyl]guanidinu. Syntetický postup měl být navržen tak, aby využil některé z komerčně dostupných guanylačních činidel a aby umožnil snadnou a rychlou izolaci cílového produktu a bylo tak sníženo riziko oxidace fosfinové skupiny. Navazujícím cílem bylo studovat koordinační preference připraveného ligandu v katalyticky relevantních palladnatých komplexech. Samozřejmostí byla charakterizace všech nově připravených sloučenin pomocí standardních fyzikálně-chemických spektroskopických metod a v případě získání vhodného monokrystalu rovněž rentgenovou strukturní analýzou.

Zamýšlená sloučenina je potenciálně využitelná pro katalýzu v bifázovém prostředí nebo v prostředí polárních rozpouštědel či dokonce ve vodě. Posouzení jejich katalytických vlastností a aktivity ve vybrané průmyslově významné katalyzované reakci bylo proto dalším z cílů této práce.

3. Výsledky a diskuze

3.1 Syntéza fosfinoguanidinu 3 a jeho komplexů

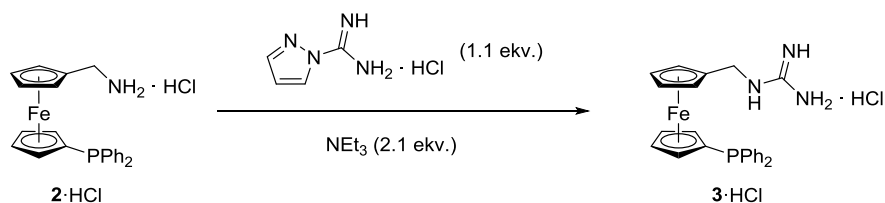
Pro syntézu cílového fosfinoguanidinu **3** byl zvolen postup, v němž výchozí látkou byl již dříve popsán amin **2**,⁴⁶ který byl ponechán reagovat s vhodným guanylačním činidlem. Amin **2** (**Obrázek 3.1.1**) je synteticky snadno dostupný redukcí aldoximu **1**⁴⁸ vhodným redukčním činidlem. Redukce byla provedena tak, že aldoxim **1** byl rozpuštěn v suchém tetrahydrofuranu (THF) a za chlazení přikapán na pětinasobný nadbytek práškového tetrahydridohlinitanu lithného. Oproti původně publikovanému postupu byla reakční doba zkrácena z šesti hodin na tři hodiny a bylo zjištěno, že již tato doba postačuje ke zredukování veškerého aldoximu na amin. Z praktických důvodů byl amin **2**, jenž je ve formě volné báze olejovitou kapalinou, izolován jako pevný hydrochlorid **2**·HCl. Okyselením etherického roztoku aminu **2** methanolovým roztokem chlorovodíku byla získána žlutá hrudkovitá sraženina hydrochloridu **2**·HCl v uspokojivém výtěžku 77 %. Ztráty na výtěžku byly způsobeny zejména tím, že srážení v daném uspořádání nebylo kvantitativní a nezanedbatelná část **2**·HCl tak zůstala rozpuštěna v matečném louhu.



Obrázek 3.1.1: Příprava hydrochloridu **2**·HCl.

Jako guanylační činidlo byl v dalším kroku syntézy zvolen komerčně dostupný hydrochlorid 1*H*-pyrazol-1-karboxamidinu, který je považován za dobré a všestranně použitelné činidlo pro syntézu guanidinů z aminů.²⁷ V přímé guanylační reakci byl hydrochlorid aminu **2**·HCl reagován s mírným nadbytkem hydrochloridu 1*H*-pyrazol-1-karboxamidinu v prostředí suchého THF. Samotná reakce byla prováděna s přidavkem triethylaminu (ekvivalentně na veškerý přítomný HCl) (**Obrázek 3.1.2**). Během reakce dochází k rozpouštění výchozích látek a naopak vylučování bílé sraženiny chloridu triethylammonia, zatímco žádaný produkt zůstává rozpuštěn. Fosfinoguanidin **3** není z reakční směsi možné izolovat ve formě volné báze, nýbrž přímo jako hydrochlorid **3**·HCl. Tato skutečnost je s nejvyšší pravděpodobností způsobena tím, že guanidinová skupina je v dané směsi nejsilnější bazí, a tudíž přednostně váže přítomný HCl. Zbylý chlorovodík je potom

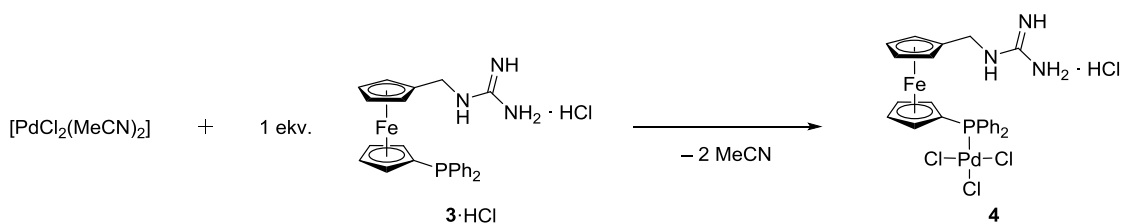
vázán triethylaminem. Toto tvrzení je podpořeno skutečností, že množství hydrochloridu triethylammonia izolované při zpracování reakční směsi je ekvivalentní množství výchozího hydrochloridu aminu **2**·HCl.



Obrázek 3.1.2: Příprava hydrochloridu fosfinoguanidinu **3**·HCl.

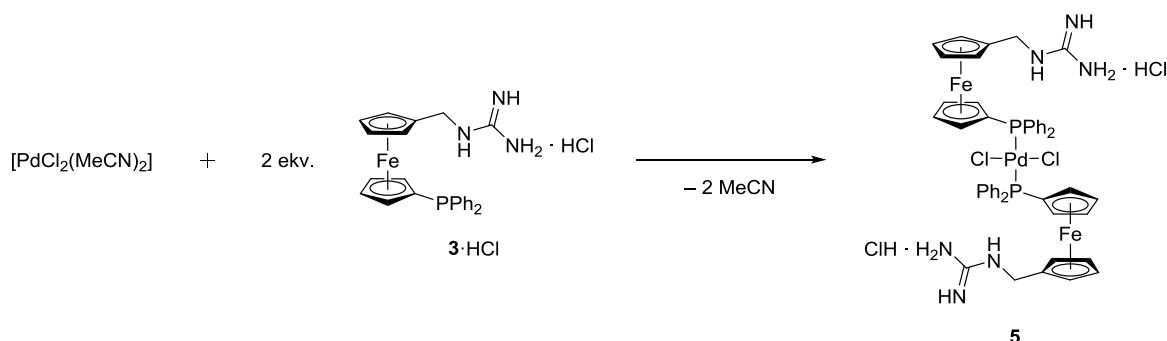
Po odfiltrování vyloučeného $\text{NEt}_3 \cdot \text{HCl}$ byl surový produkt čištěn chromatograficky, čímž byl získán **3**·HCl ve formě oranžovožluté sklovité látky ve výtěžcích dosahujících až 90 %. Takto získaný fosfinoguanidin obsahoval v některých případech malé množství (méně než 5 %) příslušného fosfinoxydu. Tyto látky je vzhledem k jejich chemické povaze velmi obtížné od sebe oddělit chromatograficky, nicméně bylo pozorováno, že fosfinoxyd má ve většině chromatografických soustav nižší retenční faktor než fosfin a je na koloně více zadržován. Proto je možné získat čistý fosfin včasným ukončením jímání chvostujícího pásu **3**·HCl, což ovšem vede k nezanedbatelnému snížení celkového výtěžku.

Jako modelové koordinační sloučeniny pro studium koordinačních preferencí ligandu **3**·HCl byly zvoleny komplexy, v nichž se fosfinová funkce koordinuje jako donor na palladnaté ionty. Prekurzorem pro přípravu těchto komplexů byl bis(acetonitril)-dichloridopalladnatý komplex, v němž slabě koordinované molekuly acetonitrilu snadno podléhají substituci jinými ligandy. Při přímém smíchání roztoků prekurzoru a ligandu v molárním poměru 1:1 došlo k vyloučení červené sraženiny, která byla prakticky nerozpustná ve všech běžně používaných rozpouštědlech. Pokud byla ovšem reakce v uvedeném poměru reaktantů provedena metodou reaktivní difuze, při které byl methanolický roztok ligandu ponechán difundovat do acetonového roztoku palladnatého prekurzoru, došlo k vyloučení oranžovočervených krystalků, které byly metodou rentgenové difrakce identifikovány jako $4 \times \text{Me}_2\text{CO}$ (**Obrázek 3.1.3** a dále kapitola 3.5). Jedná se o neobvyklý zwitteriontový komplex, v němž se studovaný ligand koordinuje v kationtové podobě jako 3H^+ a čtvrté místo v primární koordinační sféře palladnatého iontu zaujímá chloridový ligand původně vystupující jako anion v hydrochloridu **3**·HCl, čímž dochází k lokalizování záporného náboje v okolí palladnatého centra. Právě na základě popsaného rozložení náboje v molekule lze odůvodnit nerozpustnost této látky.



Obrázek 3.1.3: Příprava zwitteriontového komplexu **4**.

Pokud byly palladnatý prekurzor a ligand **3**·HCl smíchány v molárním poměru 1:2, byl získán vínově zbarvený roztok, z něhož bylo po zahuštění možno kvantitativně vysrážet komplex klasického typu $[\text{PdCl}_2\text{L}_2]$, kde $\text{L} = \text{3} \cdot \text{HCl}$ (sloučenina **5**, **Schema 3.1.4**). V reakční směsi byl pozorován výhradně vznik *trans*-izomeru, což lze zřejmě přičítat sterickým nárokům použitého fosfinového ligandu.



Obrázek 3.1.4: Příprava komplexu **5**.

Všechny nově připravené látky byly charakterizovány pomocí NMR spektroskopie, hmotnostní spektrometrie a infračervené spektroskopie. V případě komplexů **4** a **5** byly rovněž získány monokrystaly vhodné pro stanovení struktury rentgenovou difrakcí.

3.2 Spektra nukleární magnetické rezonance

Prvotní metodou pro stanovení struktury a čistoty všech látek připravených v rámci této práce byla NMR spektroskopie. Naměřená spektra aminu **2** odpovídala publikovaným údajům a nebudou proto dále diskutována.⁴⁶ Signály v protonových spektrech látek **3**, **4** a **5** lze z hlediska interpretace rozdělit na tři význačné skupiny, a to oblast signálů příslušejících ferrocenovému skeletu, aromatickou oblast difenylfosfinové skupiny a signály náležející methylenové spojnici a navázané guanidinové skupině.

Ferrocenovému skeletu lze ve spektrech ^1H NMR přiřadit čtyři signály v oblasti chemických posunů δ_{H} 4 až 5 ppm odpovídající čtyřem chemicky neekvivalentním protonům. Difenylfosfinovou skupinou substituovaný cyklopentadienylový kruh dává vzniknout spinovému systému AA'BB'X (A,B = H, X = P), jemuž přísluší dva signály. V případě látky **3**·HCl lze tyto signály popsat jako zdánlivý triplet a zdánlivý kvartet. U látek **4** a **5** jsou tyto signály deformovány v méně symetrické multiplety. Protony cyklopentadienylového kruhu, na který je navázán guanidin obsahující substituent, tvoří spinový systém AA'BB', jemuž rovněž přísluší rovněž dva protonové signály, které lze u látky **3**·HCl popsat jako zdánlivé triplety, přičemž tento charakter signálů je zachován i u sloučenin **4** a **5**. Chemické posuny δ_{H} signálů ferrocenového skeletu guanidinu **3**·HCl jsou srovnatelné s chemickými posuny odpovídajících signálů aminu **2**·HCl.⁴⁶ U látek **4** a **5** dochází vlivem koordinace k posunu těchto signálů k nižšímu poli.

Aromatické protony difenylfosfinového substituentu poskytují v ^1H NMR spektru složité multiplety s chemickými posuny δ_{H} v rozmezí 7.2 až 7.5 ppm. Při koordinaci fosfinu na palladnaté centrum nedochází k výrazné změně chemického posunu ani tvaru těchto signálů.

Signál methylenové spojky lze v ^1H NMR spektru guanidinu **3**·HCl pozorovat při chemickém posunu δ_{H} 3.93 ppm. Ve srovnání s aminem **2**·HCl, v jehož spektru má odpovídající signál chemický posun δ_{H} 3.55 ppm, tedy dochází k odstínění protonů methylenové spojky vlivem sousedící guanidinové skupiny. V důsledku nepřímé interakce protonů methylenové spojky s protonem vázaným na substituovaný dusík guanidinové skupiny je diskutovaný signál rozštěpen na dublet s $^3J_{\text{HH}} = 5.6$ Hz. Toto štěpení nebylo pozorováno v protonovém spektru organického analogu guanidinu **3**·HCl – hydrochloridu *N*-benzylguanidinu, v němž zmíněná interakce vede pouze k rozšíření singletu.⁴⁹ U komplexu **4** dochází k posunu signálu protonů methylenové spojky k nižšímu poli, v případě komplexu **5** je chemický posun tohoto signálu naopak podobný jako u volného ligandu.

Z protonů guanidinové skupiny lze v ^1H NMR spektrech všech studovaných látek jednoznačně přiřadit pouze signál protonu vázaného na substituovaný dusík při δ_{H} kolem 7.7 ppm, jenž je vlivem výše diskutované interakce s protony methylenové skupiny štěpen na triplet. Ve spektru hydrochloridu *N*-benzylguanidinu má odpovídající signál chemický posun δ_{H} 8.15 ppm a není štěpen.⁴⁹ Ostatní protony guanidinové skupiny se ve spektru projeví velmi širokým signálem, který takřka splývá se základní linií spektra. Ve spektrech látek **3** a **5** navíc dochází k překryvu tohoto signálu se signály aromatických vodíků difenylfosfinové skupiny, ve spektru látky **4** je tento signál lokalizován při vyšším poli. Chemický posun a charakter

tohoto signálu je opět srovnatelný se signálem odpovídajících protonů ve spektru hydrochloridu *N*-benzylguanidinu.⁴⁹

Z důvodu poměrně nízké rozpustnosti komplexů **4** a **5** bylo $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spektrum změřeno pouze pro guanidin **3**·HCl. Ferrocenový skelet se ve spektru projeví celkem šesti signály v oblasti δ_{C} 69 až 85 ppm, které náleží jeho šesti chemicky neekvivalentním uhlíkům. Velmi dobře lze rozlišit signály jader uhlíku difenylfosfinem substituovaného kruhu, které jsou vlivem interakce s jádrem fosforu štěpeny na dublety s interakčními konstantami J_{CP} v rozmezí 4 až 15 Hz. Čtyři signály fenylových uhlíků lze pozorovat v oblasti δ_{C} 127 až 139 ppm a s výjimkou signálu C^{para} jsou vlivem interakce s jádrem fosforu štěpeny na dublety s interakčními konstantami J_{CP} v rozmezí 7 až 20 Hz. Signál přiřazený uhlíku methylenové spojky se nachází při chemickém posunu δ_{C} 39.56 ppm a tato hodnota je srovnatelná s odpovídajícím signálem ve spektru aminu **2**·HCl.⁴⁶ Kvartérní uhlík v guanidinové skupině poskytuje charakteristický signál při δ_{C} 156.49 ppm. V uhlíkovém spektru hydrochloridu *N*-benzylguanidinu má odpovídající signál chemický posun δ_{C} 162.8 ppm.⁴⁹

Cennou informaci o čistotě a chemickém složení studovaných látek poskytují $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spektra. Jádra fosforu vázaná ve fosfinové skupině obecně poskytují signál v záporné části spektra, typicky při δ_{P} -16 až -18 ppm. Koordinace k palladnatému kovovému centru se poté projeví posunem fosforového signálu do kladné části spektra, obvykle k δ_{P} 15 až 25 ppm. V souladu s těmito všeobecnými trendy byl fosforový signál guanidinu **3**·HCl pozorován při δ_{P} -17.5 ppm (ostrý singlet) a tato hodnota se prakticky neliší od té nalezené pro amin **2**·HCl (δ_{P} -17.7 ppm).⁴⁶ Signál komplexu **4** se nachází při δ_{P} 24.7 ppm a jedná se o širší singlet. Komplex **5** poskytuje dle očekávání ostrý signál při δ_{P} 17.1 ppm. Chemický posun tohoto signálu svědčí o *trans* uspořádání ligandů na palladnatém iontu a je přibližně srovnatelný s hodnotami naměřenými pro komplexy *trans*-[PdCl₂(Ph₂PfcCH₂X)₂] chemicky podobných ligandů (**Tabulka 3.2.1**).

Tabulka 3.2.1: Srovnání chemických posunů δ_{P} v komplexech *trans*-[PdCl₂(Ph₂PfcCH₂X)₂].

X	δ_{P} [ppm]	lit.
OMe	15.4	50
NMe ₂	15.7	51
pyrid-2-yl	15.9	45
NHC(=O)NPh	16.4	46
NHC(=NH)NH ₂ ·HCl	17.1	tato práce

3.3 Hmotnostní spektrometrie

Struktura všech studovaných sloučenin byla potvrzena rovněž pomocí hmotnostní spektrometrie. Při měřeních byla použita ionizace elektrosprejem, která se řadí mezi měkké ionizační techniky. Měření bylo s ohledem na typ sloučenin provedeno v pozitivním módu, tzn. že byly detekovány pouze kladně nabitě částice.

V hmotnostním spektru guanidinu **3**·HCl lze pozorovat tři intenzivní signály. Signál při m/z 458 náleží pravděpodobně částici $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{fcCH}_2\text{NHC}(\text{NH}_2)_2]^+$, čili kationtu protonizovaného fosfinoxydu. Signál při m/z 442 odpovídá protonizovanému fosfinoguanidinu, tj. iontu $[\mathbf{3} + \text{H}]^+$. Nejintenzivnější signál ve spektru při m/z 383 byl přiřazen částici $[\text{Ph}_2\text{PfcCH}_2]^+$, která vznikla ztrátou guanidinové skupiny. Tento signál je typický pro hmotnostní spektra ferrocenylmethylových derivátů.^{52,53} Stabilita zmíněného karbokationtu je vysvětlována dvěma způsoby – elektronovým přenosem z cyklopentadienylového kruhu na karbokationtové centrum a přímou interakcí α -karkokationtového centra s železnatým iontem ferrocenového skeletu.⁵⁴

Ve hmotnostním spektru komplexu **4** se nachází dva intenzivní signály, které náleží částicím vzniklým fragmentací původní molekuly. Signál při m/z 584 byl identifikován jako $[\text{PdCl}\{\text{Ph}_2\text{PfcCH}_2\text{NHC}(\text{NH})\text{NH}_2\}]^+$, tedy částice vzniklá odštěpením molekuly chlorovodíku a chloridového ligandu. Nejintenzivnější signál ve spektru se ale nachází při m/z 546 a byl přiřazen částici $[\text{Pd}\{\text{Ph}_2\text{PfcCH}_2(\text{CH}_3\text{N}_3)\}]^+$ vzniklé ztrátou dvou molekul chlorovodíku a chloridového ligandu. Pozorován byl rovněž signál iontu $[\text{Ph}_2\text{PfcCH}_2]^+$ při m/z 383.

Ve spektru komplexu **5** se nachází signály několika význačných fragmentů. Signál při m/z 1023 odpovídá částici $[\text{PdCl}\{\text{Ph}_2\text{PfcCH}_2\text{NHC}(\text{NH})\text{NH}_2\}_2]^+$, která vznikla ztrátou dvou molekul chlorovodíku a chloridového ligandu. Odštěpením další molekuly chlorovodíku došlo zřejmě ke vzniku částice $[\text{Pd}\{\text{Ph}_2\text{PfcCH}_2\text{NHC}(\text{NH})\text{NH}_2\}\{\text{Ph}_2\text{PfcCH}_2(\text{CH}_3\text{N}_3)\}]^+$, které lze přiřadit signál při m/z 987. Další signály ve spektru již náleží částicím, jež vznikly eliminací celé molekuly ligandu (**3**·HCl). Signál při m/z 584 tak pravděpodobně odpovídá iontu $[\text{PdCl}\{\text{Ph}_2\text{PfcCH}_2\text{NHC}(\text{NH})\text{NH}_2\}]^+$. Nejintenzivnější signál leží při m/z 546 a byl přiřazen částici $[\text{Pd}\{\text{Ph}_2\text{PfcCH}_2(\text{CH}_3\text{N}_3)\}]^+$, která vznikla odštěpením ligandu **3**·HCl, dvou molekul chlorovodíku a chloridového ligandu.

3.4 Infračervená spektroskopie

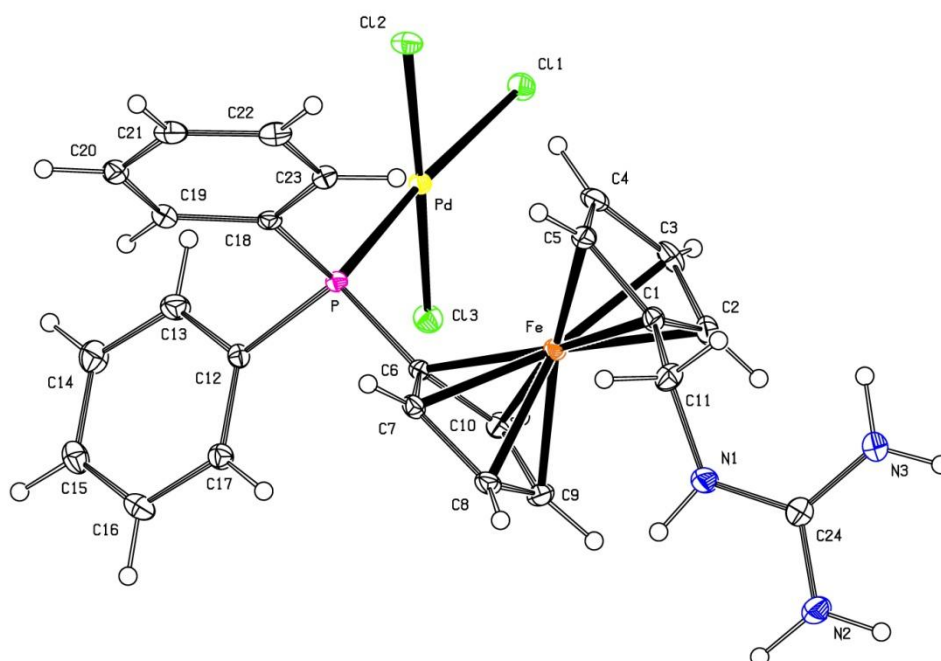
Vzhledem k tomu, že guanidinová skupina absorbuje záření v charakteristické oblasti infračerveného spektra, byly nově připravené sloučeniny studovány rovněž pomocí infračervené spektroskopie. Ve FTIR spektrech všech látek lze pozorovat pásy typické pro guanidinovou skupinu. V oblasti 2800 až 3500 cm^{-1} se nachází velmi široký intenzivní strukturovaný pás valenčních vibrací vazeb NH. Charakteristický je rovněž strukturovaný intenzivní pás v oblasti 1550 až 1750 cm^{-1} , který má původ v deformačních vibracích vazeb NH a valenčních vibracích vazby CN. V této oblasti jsou patrné největší rozdíly mezi spektry studovaných látek. Další pásy lze již řadit do oblasti tzv. otisku prstu. Středně intenzivní pás při asi 1030 cm^{-1} lze přiřadit kombinovanému módu valenčních CN vibrací a kolébavých NH_2 vibrací. Pásy v oblasti 450 až 600 cm^{-1} lze připisat kombinovanému módu kývavých NH_2 vibrací a mimorovinných deformačních CNH vibrací.⁵⁵

3.5 Rentgenostrukturní analýza

Zatímco guanidin **3**·HCl se nepodařilo vykrytalizovat, od obou jeho komplexů **4** a **5** byly získány monokrystaly vhodné pro určení struktury metodou rentgenové difrakce. Komplex **4** vykrytalizoval přímo během jeho přípravy technikou reaktivní difuze (viz kapitoly 3.1 a 5.3.3) jako solvát $4 \times \text{Me}_2\text{CO}$. Pro měření byl vybrán krystal oranžové barvy tvaru destičky o rozměrech $0.29 \times 0.22 \times 0.04 \text{ mm}^3$. Bylo zjištěno, že tento solvát krystalizuje v trojklonné soustavě se symetrií krystalografické prostorové grupy $P-1$, přičemž v elementární buňce jsou uspořádány dvě vzorcové jednotky. Komplex **5** byl vykrytalizován difuzí methyl(*tert*-butyl)etheru do roztoku tohoto komplexu ve vlhkém methanolu jako solvát $5 \times 2\text{MeOH}$. Měřen byl hranolek oranžové barvy o rozměrech $0.25 \times 0.20 \times 0.10 \text{ mm}^3$. I tato látka krystalizuje v trojklonné soustavě a krystalografické prostorové grupě $P-1$. Elementární buňka v tomto případě však obsahuje pouze jednu vzorcovou jednotku. Další krystalografické charakteristiky obou látek shrnuje **Tabulka 5.2.1** v experimentální části této práce.

Struktura komplexu $4 \times \text{Me}_2\text{CO}$ je vyobrazena na **Obrázku 3.5.1** a vybrané geometrické charakteristiky struktury uvádí **Tabulka 3.5.1**. Ferrocenový skelet zaujímá očekávané geometrické uspořádání s prakticky shodnými vzdálenostmi atomu železa k rovinám obou cyklopentadienylových kruhů, které svírají úhel $3.6(1)^\circ$. Atomy guanidinia leží v jedné rovině a atomy dusíku jsou uspořádány do vrcholů přibližně rovnostanného trojúhelníku, o čemž

svědčí velikosti úhlů $\angle\text{NCN}$ blíží se hodnotě 120° . Délky vazeb C24–N v guanidiniu se pohybují v rozmezí 1.32 až 1.34 Å, přičemž vazby k terminálním atomům dusíku N2 a N3 jsou mírně kratší. Tyto hodnoty leží mezi typickými délkami pro jednoduchou a dvojnou vazbu uhlík-dusík, což lze velmi dobře posoudit při srovnání s délkou vazby C11–N1, která je jednoznačně jednoduchá a má délku 1.457(3) Å. Z uvedeného vyplývá, že protonizací dochází k delokalizaci předpokládané dvojně vazby v guanidiniu. Koordinační okolí palladnatého kovového centra je v souladu s očekáváním čtvercové, tj. spojnice palladia a donorových atomů spolu svírají úhly blíží se ideálním 90° . Délka vazby Pd–Cl je pro protilehlé atomy chloru přibližně shodná (2.3083(5) a 2.3170(5) Å), zatímco u atomu chloru ležícího proti atomu fosforu dochází k nezanedbatelnému prodloužení této vazby (2.3849(6) Å). Naopak vazba Pd–P je v porovnání s toutéž vazbou v komplexu $\mathbf{5} \times 2\text{MeOH}$ zřetelně kratší. Tyto vazebné poměry lze pravděpodobně přičíst uplatnění tzv. *trans*-efektu.



Obrázek 3.5.1: Struktura komplexu $\mathbf{4} \times \text{Me}_2\text{CO}$, hladina pravděpodobnosti 30 %. Molekula solvatujícího rozpouštědla je pro přehlednost vynechána.

Na uspořádání molekul v krystalu komplexu $\mathbf{4} \times \text{Me}_2\text{CO}$ se dle předpokladů výrazně podílí guanidiniiová skupina, protože v ní vázané atomy vodíku se snadno zapojují do tvorby vodíkových vazeb. Akceptory těchto atomů vodíku jsou atomy chloru koordinované na palladiu a dále molekuly rozpouštědla (**Obrázek 3.5.2** a **Tabulka 3.5.2**). Klíčovou roli hrají atomy chloru Cl1 a atomy vodíku vázané na atom dusíku N2, jejichž vzájemnou interakcí

dochází k propojování jednotlivých jednotek za vzniku centrosymetických dimerů. Tyto dimery jsou propojeny interakcemi mezi ostatními atomy chloru a atomy vodíku guanidinia. Do struktury jsou navíc zabudovány i molekuly acetonu, které umožňují zapojení všech atomů vodíku guanidiniové skupiny do vodíkových vazeb a zároveň efektivně vyplňují volný prostor ve struktuře.

Tabulka 3.5.1: Vybrané geometrické charakteristiky změřených struktur komplexů $4 \times \text{Me}_2\text{CO}$ a $5 \times 2 \text{MeOH}$.

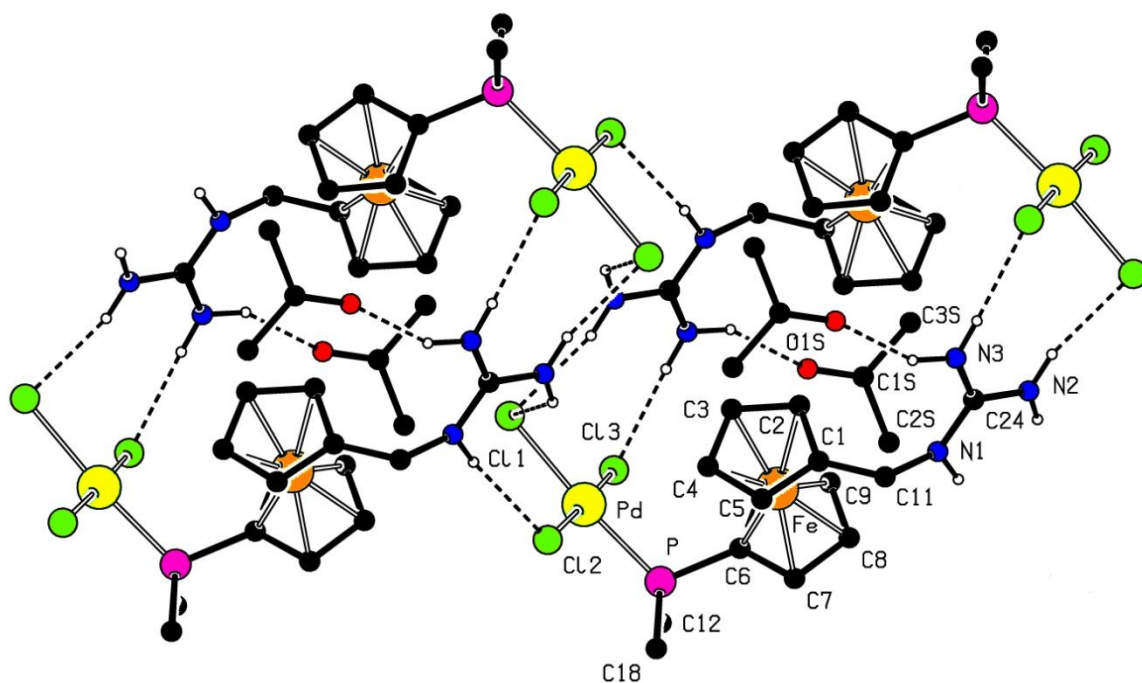
$4 \times \text{Me}_2\text{CO}$		$5 \times 2 \text{MeOH}$	
Parametr	Délka [Å]/Úhel [°]	Parametr	Délka [Å]/Úhel [°]
Pd–P	2.2430(6)	Pd–P	2.3405(2)
Pd–Cl1	2.3849(6)	Pd–Cl1	2.2977(8)
Pd–Cl2	2.3083(5)	P–Pd–Cl1	87.71(3)
Pd–Cl3	2.3170(5)	Cg1–Fe ^a	1.645(1)
P–Pd–Cl2	92.65(2)	Cg2–Fe ^a	1.645(1)
Cl2–Pd–Cl1	89.03(2)	∠Cp1,Cp2 ^b	1.8(2)
Cl1–Pd–Cl3	89.44(2)	C11–N1	1.468(4)
Cl3–Pd–P	89.13(2)	C24–N1	1.332(5)
Cg1–Fe ^a	1.653(1)	C24–N2	1.333(5)
Cg2–Fe ^a	1.653(1)	C24–N3	1.335(5)
∠Cp1,Cp2 ^b	3.6(1)	N1–C24–N2	118.7(3)
C11–N1	1.457(3)	N2–C24–N3	119.5(3)
C24–N1	1.335(3)	N3–C24–N1	121.7(3)
C24–N2	1.324(3)		
C24–N3	1.325(3)		
N1–C24–N2	118.4(2)		
N2–C24–N3	120.4(2)		
N3–C24–N1	121.2(2)		

[a] Jako Cg jsou označeny geometrické středy cyklopentadienylových kruhů.

[b] Kruh Cp1 je definován atomy C1, C2, C3, C4, C5 a kruh Cp2 atomy C6, C7, C8, C9, C10.

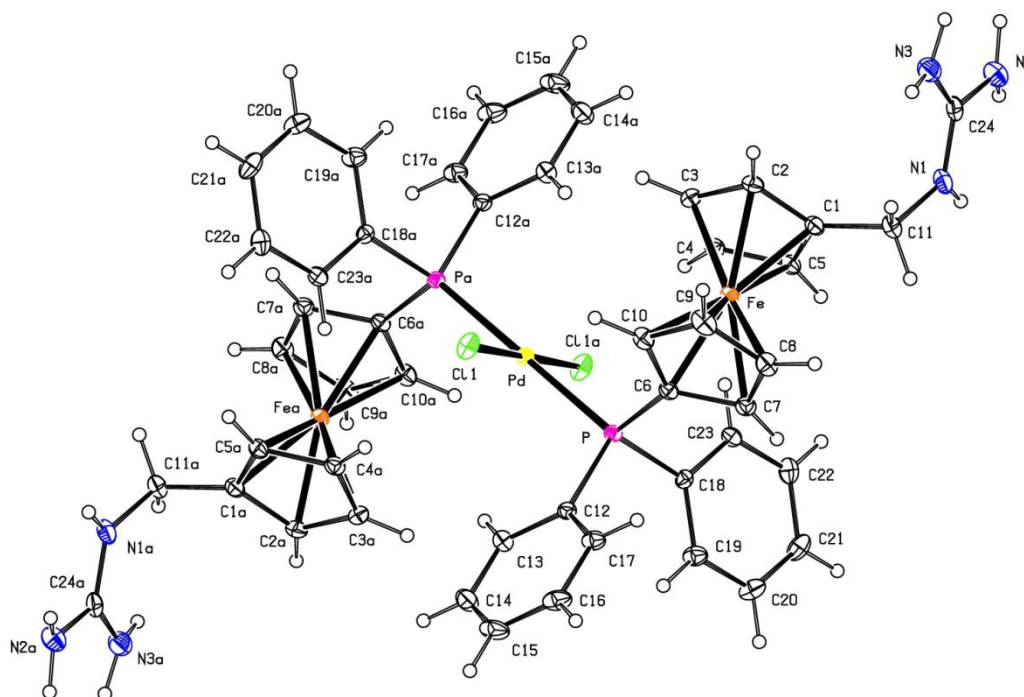
Tabulka 3.5.2: Parametry vodíkových interakcí nalezené programem PLUTON ve struktuře komplexu $4 \times \text{Me}_2\text{CO}$. (D = donor, A = akceptor).

D–H...A	D–H...A [Å]	D–H...A [°]
N1–H1N...Cl2	3.230(2)	164
N2–H2N...Cl1	3.321(2)	137
N2–H3N...Cl1	3.232(2)	160
N3–H4N...Cl3	3.280(2)	177
N3–H5N...O1S	2.882(3)	153



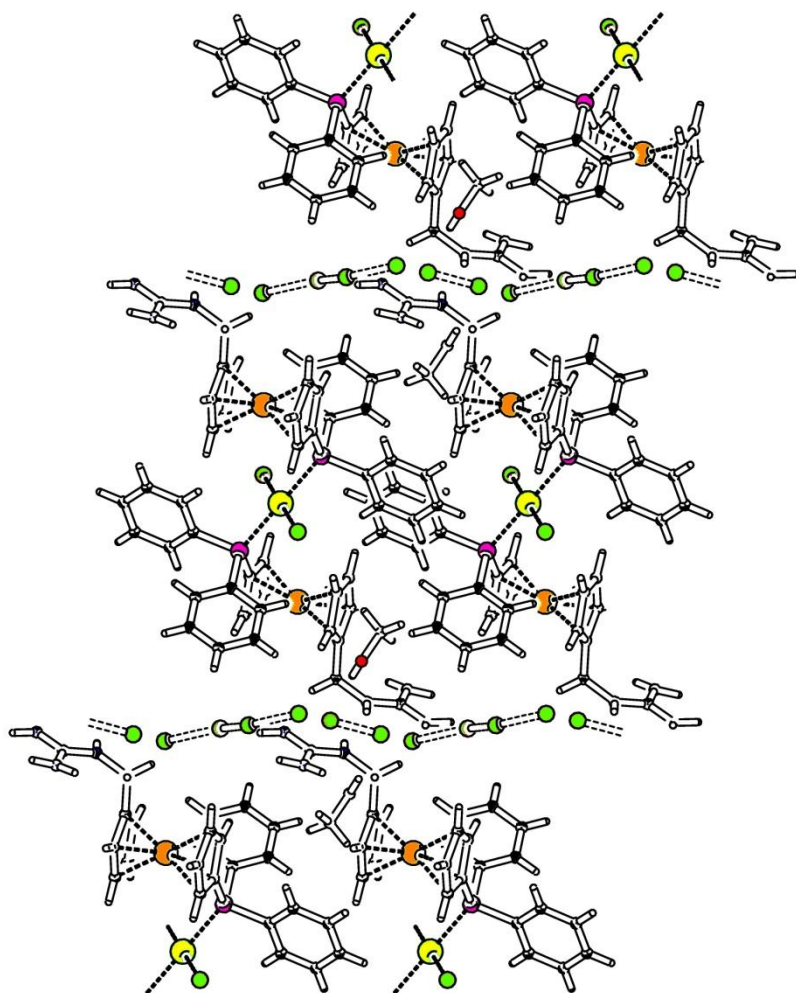
Obrázek 3.5.2: Motiv rozvíjení prostorové struktury komplexu $4 \times \text{Me}_2\text{CO}$ prostřednictvím vodíkových interakcí. Pro přehlednost byly znázorněny pouze vodíkové atomy vazeb N–H a vypuštěny uhlíkové atomy fenylových skupin (kromě C_{ipso}).

Struktura komplexu $5 \times 2\text{MeOH}$ je zachycena na **Obrázku 3.5.3** a vybrané geometrické parametry struktury opět uvádí **Tabulka 3.5.1**. Koordinační okolí centrálního palladnatého iontu je takřka ideálně čtvercové s úhly $87.71(3)^\circ$ a $92.30(3)^\circ$ a zároveň rovinné díky centrosymetrickému uspořádání se středem symetrie na místě palladnatého iontu. Délka vazby Pd–Cl je srovnatelná s délkami vazeb Pd–Cl2, resp. Pd–Cl3 v komplexu $4 \times \text{Me}_2\text{CO}$, tj. vazbami, jež nejsou přímo ovlivněny *trans*-efektem fosfinového ligandu. Geometrické uspořádání ferrocenového skeletu a guanidinia je velmi podobné jako v komplexu $4 \times \text{Me}_2\text{CO}$. Prakticky shodné délky všech tří vazeb C24–N v guanidiniové skupině svědčí o úplné delokalizaci dvojně vazby a příspěvku všech rezonančních forem do celkové struktury.



Obrázek 3.5.3: Struktura kationtové části komplexu $5 \times 2\text{MeOH}$ (hladina pravděpodobnosti 30 %). Disorderované chloridové anionty a molekuly solvatovaného rozpouštědla byly pro přehlednost vynečány.

Supramolekulární struktura komplexu $5 \times 2\text{MeOH}$ má pásový charakter (**Obrázek 3.5.4**). Nepolární difenylfosfinové skupiny vytváří hydrofobní pás, ve kterém jsou sousední molekuly asociovány v důsledku π - π interakcí mezi fenylovými kruhy. Guanidiniové skupiny směřují vně těchto pásů a utváří tak polární hydrofilní pásy. Ve vrstvě mezi sousedními polárními pásy se nachází chloridové anionty, které se pravděpodobně zapojují do vodíkových interakcí s atomy vodíku guanidiniových skupin. Zřejmě v důsledku své malé velikosti ve srovnání s velikostí kationtové části a chybějící predispozice pro pravidelné prostorové uspořádání jsou však chloridové anionty ve svých polohách neuspořádané. Molekuly methanolu se dle všeho do struktury zapojují rovněž pomocí vodíkových interakcí a rovněž vyplňují dutiny ve struktuře.

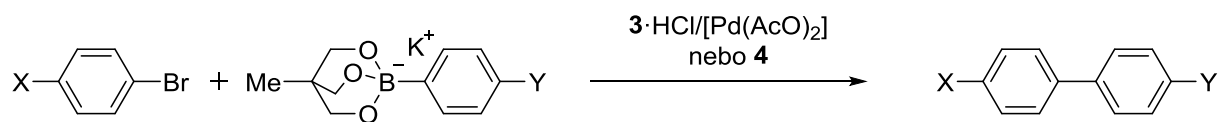


Obrázek 3.5.4: Motiv prostorového uspořádání ve struktuře komplexu $5 \times 2\text{MeOH}$.

3.6 Katalytické testy

Jako modelová reakce pro ověření katalytických vlastností ligandu $3 \cdot \text{HCl}$ a komplexu 4 byla zvolena Suzukiho-Miyauraova spojovací reakce.⁵⁶ Konkrétně byla studována reakce *para*-substituovaných arylbromidů s bicyklickými triolboráty typu $\text{K}[\text{MeC}(\text{CH}_2\text{O})_3\text{BC}_6\text{H}_4\text{Y}]$, kde $\text{Y} = \text{Me}, \text{H}, \text{F}, \text{Ph}$ (**Obrázek 3.6.1**). Tyto aniontové deriváty boronových kyselin byly nedávno popsány Yamamotem a Miyaurou⁵⁷ a představují vhodnou alternativu k běžně používaným boronovým kyselinám. Vyznačují se výjimečnou stabilitou na vzduchu a odolností vůči hydrolyze, zároveň jsou velmi dobře rozpustné jak v organických rozpouštědlech, tak i ve vodě. Ochotně vstupují do transmetalacních reakcí, jak bylo demonstrováno v palladiem katalyzovaných C–C a mědí katalyzovaných C–N spojovacích reakcích, přičemž ve většině případů není vyžadován přídavek další báze.⁵⁸

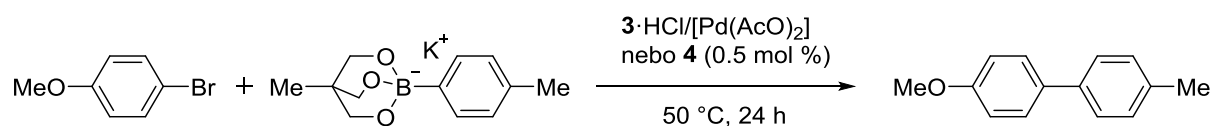
Katalyticky aktivní částice byla do reakční směsi vnesena dvěma způsoby. Prvním přístupem bylo její generování *in situ* z octanu palladnatého a ligandu **3**·HCl (1.1 ekv. s ohledem na [Pd(AcO)₂]). Druhým poté bylo použití definovaného komplexu **4**, u něhož bylo zajímavé zkoumat jeho katalytické vlastnosti v souvislosti s jeho zwitteriontovou povahou.



Obrázek 3.6.1: Obecné schema testované katalyzované reakce.

Pro katalytické testy byla volena polární rozpouštědla, resp. bifázový systém toluen/voda. Vliv rozpouštědla byl zkoumán pro modelovou reakci 4-bromanisolu s mírným nadbytkem K[MeC(CH₂O)₃BC₆H₄Me] při použití 0.5 mol. % katalyzátoru, reakční směs byla zahřívána na 50 °C a reakce probíhala po dobu 24 hodin, což byly reakční podmínky, které vyplynuly z prvotních experimentů. Srovnání výsledků dosažených v jednotlivých rozpouštědlech uvádí **Tabulka 3.6.1**.

Tabulka 3.6.1: Porovnání vlivu rozpouštědla na výsledek modelové katalyzované reakce.



rozpouštědlo	konverze ^{a,b} (izol. výtěžek) [%]	
	3 ·HCl/[Pd(AcO) ₂]	4
ethanol	100 (87)	100 (80)
ethanol/voda 1:1 (v/v)	100 (87)	100 (89)
voda	100 (79)	100 (78)
toluen/voda 1:1 (v/v)	100 (72)	100 (72)

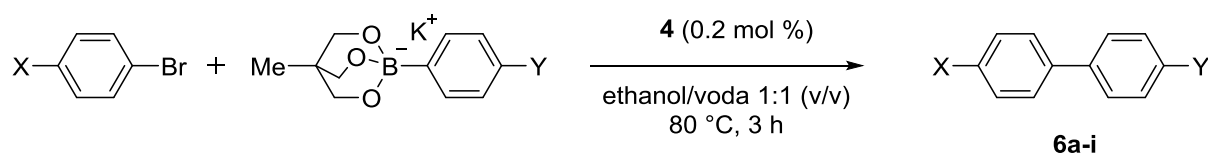
[a] Konverze byla stanovena pomocí NMR spektroskopie porovnáním integrálních intenzit významných signálů substrátu a produktu ve spektrech surového produktu. Pokud nebyly pozorovány signály substrátu, byla reakce vyhodnocena jako kvantitativní (konverze 100 %). [b] Uvedené konverze jsou průměrem dvou nezávislých experimentů.

Jak je patrné, ve všech případech proběhla reakce kvantitativně a lze tak usuzovat, že volba rozpouštědla výsledek zvolené reakce za *daných* podmínek ovlivňuje pouze minimálně. Jako nejvhodnější pro další experimenty byla na základě dosažených izolovaných výtěžků vyhodnocena rozpouštědlová soustava ethanol/voda 1:1 (v/v). Zajímavé je také zjištění, že *in situ* generovaný katalyzátor i komplex **4** vykazují prakticky shodnou katalytickou aktivitu. Následující experimenty byly proto prováděny pouze s komplexem **4**, který poskytoval výhodu snadnější manipulace.

Ačkoli reakce za výše zmíněných podmínek probíhala kvantitativně, reakční čas 24 hodin byl z praktického hlediska poněkud nevhodný. Bylo tedy přistoupeno ke zvýšení reakční teploty a bylo zjištěno, že modelová reakce 4-bromanisolu s $\text{K}[\text{MeC}(\text{CH}_2\text{O})_3\text{BC}_6\text{H}_4\text{Me}]$ při použití 0.5 mol. % komplexu **4** ve směsi ethanol/voda 1:1 (v/v) probíhá při 80 °C kvantitativně již za 3 hodiny. Stejného výsledku bylo dosaženo i při snížení množství katalyzátoru na 0.2 mol. % (platí jak pro komplex **4**, tak pro *in situ* generovaný katalyzátor).

Další experimenty již byly prováděny za optimalizovaných podmínek, tj. ve směsi ethanol/voda 1:1 (v/v) při teplotě 80 °C s přidavkem 0.2 mol. % komplexu **4**, přičemž reakce byla ukončena po 3 hodinách. V rámci těchto experimentů byly studovány reakce s dalšími arylhalogenidy, resp. bicyklickými triolboráty, které v poloze *para* nesly aktivující nebo deaktivující skupiny. Dosažené výsledky shrnuje **Tabulka 3.6.2**. Z výsledků katalytických experimentů vyplývá, že reakce probíhá v případě aktivovaných i deaktivovaných substrátů vesměs kvantitativně. Nižší konverzi v případě reakce vedoucí k produktu **6b** lze odůvodnit horší rozpustností substrátu (1-brom-4-nitrobenzen) ve zvoleném rozpouštědle. Podobně vede nízká rozpustnost arylboronačního činidla $\text{K}[\text{MeC}(\text{CH}_2\text{O})_3\text{BC}_6\text{H}_4\text{Ph}]$ k nižší konverzi reakce poskytující produkt **6h**. Příčiny neúplné konverze reakce, jejímž produktem je **6g**, budou naopak zřejmě elektronické povahy.

Tabulka 3.6.2: Výsledky katalytických experimentů pro vybrané substráty.



produkt	X =	Y =	konverze ^{a,b} (izol. výtěžek) [%]
6a	MeO	Me	100 (90)
6b	NO ₂	Me	92 (85)
6c	CN	Me	100 (88)
6d	Cl	Me	100 (89)
6e	CF ₃	Me	100 (83)
6f	Me	Me	100 (90)
6g	MeO	H	98 (89)
6h	MeO	Ph	94 (71)
6i	MeO	F	100 (89)

[a] Konverze byla stanovena pomocí NMR spektroskopie porovnáním integrálních intenzit význačných signálů substrátu a produktu ve spektrech surového produktu. Pokud nebyly pozorovány signály substrátu, byla reakce vyhodnocena jako kvantitativní (konverze 100 %). [b] Uvedené konverze jsou průměrem dvou nezávislých experimentů.

4. Závěr

Cílová sloučenina, *N*-[1'-(difenylfosfino)ferrocenylmethyl]guanidin (**3**), byla připravena ve formě hydrochloridu přímou guanylací 1'-(difenylfosfino)-1-(aminomethyl)ferrocenu (**2**) pomocí komerčně dostupného hydrochloridu 1*H*-pyrazol-1-karboxamidinu za použití velmi mírných podmínek ve výborném výtěžku. Připravený fosfinoferrocenový guanidin byl využit pro přípravu očekávaného komplexu *trans*-[PdCl₂(**3**)₂] a poněkud netypického komplexu [PdCl₃(**3H**)]. Všechny nově připravené látky byly charakterizovány NMR spektroskopií, hmotnostní spektrometrií a IR spektroskopií. V případě obou komplexů byly získány monokrystaly vhodné pro naměření rentgenostrukturních dat, z nichž byla určena jejich krystalová struktura, která je v obou případech budována především díky zapojení atomů vodíku guanidiniové skupiny do vodíkových vazeb.

Katalytické vlastnosti fosfinu **3** a komplexu [PdCl₃(**3H**)] byly studovány v Suzukiho-Miyaurově reakci mezi *para*-substituovanými arylbromidy a cyklickými triolboráty typu K[MeC(CH₂O)₃BC₆H₄Y]. Bylo zjištěno, že reakce probíhá ve všech testovaných rozpouštědlech s prakticky srovnatelnými výsledky. Naopak se ukázalo, že reakce probíhá výrazně rychleji při zvýšené teplotě. Při 80 °C ve směsi ethanol/voda 1:1 (v/v) a při použití 0.2 mol. % katalyzátoru, což jsou optimalizované podmínky, proběhne reakce kvantitativně u většiny substrátů již za 3 hodiny.

5. Experimentální část

5.1 Použité chemikálie

Při experimentech provedených v rámci této diplomové práce byla použita rozpouštědla firem Lachner (tetrahydrofuran, diethylether, dichlormethan, methanol, ethyl-acetát, aceton, toluen) a Fluka (absolutní ethanol) o deklarované čistotě p.a. Při čistících a separačních operacích, tj. extrakcích, chromatografii a krystalizacích, byla tato rozpouštědla použita bez dalšího čištění. Rozpouštědla pro syntézu byla předem sušena a destilována. Tetrahydrofuran a methanol v HPLC kvalitě byly dodatečně sušeny pomocí systému PureSolv MD-5 (Innovative Technology). Toluén byl destilován od kovového sodíku pod argonovou atmosférou. Aceton byl destilován od K_2CO_3 pod atmosférou argonu.

Použité chemikálie byly dodány firmami Sigma-Aldrich, Alfa-Aesar, Fluka a Wako Chemicals. Triethylamin byl před použitím destilován od kovového sodíku. Ostatní chemikálie byly použity v čistotě deklarované výrobcem. Aldoxim **1** byl připraven postupem uvedeným v literatuře.⁴⁸

5.2 Popis analytických metod

Nukleární magnetická rezonance

NMR spektra **2**·HCl byla měřena na spektrometru Varian UNITY Inova 300 při rezonančních frekvencích 1H : 299.940 MHz a ^{31}P : 121.422 MHz. Spektra nově připravených látek a produktů katalytických experimentů byla pořízena na spektrometru Varian UNITY Inova 400 při rezonančních frekvencích 1H : 399.954 MHz, ^{13}C : 100.583 MHz, ^{31}P : 161.903 MHz a ^{19}F : 376.293 MHz. Chemické posuny δ jsou uváděny v jednotkách ppm, u spekter 1H a ^{13}C NMR jsou vztaženy vůči tetramethylsilanu jako internímu standardu. U spekter ^{31}P NMR byla jako externí standard použita 85% kyselina fosforečná a u spekter ^{19}F NMR byl jako externí standard použit čistý $CFCl_3$. Všechna spektra byla měřena při teplotě 25 °C. Ve výpisech spekter v dalším textu jsou kromě běžných zkratk užití zkratky „vt“ pro zdánlivý triplet, „vq“ pro zdánlivý kvartet a „br s“ značící široký singlet.

Elementární analýza

Stanovení elementárního složení bylo provedeno obvyklou spalovací metodou pomocí automatického analyzátoru PerkinElmer 2400 Series II.

Hmotnostní spektrometrie

Hmotnostní spektra byla pořízena na spektrometru Bruker Esquire 3000 s ionizací elektrosprejem. Rozpouštědlem byl v případě všech látek methanol v kvalitě pro HPLC.

Infračervená spektroskopie

Infračervená spektra byla změřena na FT IR spektrometru Nicolet 6700 s pyroelektrickým detektorem. Měřená látka byla suspendována v malém množství parafinového oleje (nujolu) a nanášena mezi dvě destičky z bromidu draselného. Spektra byla měřena za laboratorní teploty v rozsahu $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ při rozlišení 4 cm^{-1} .

Rentgenová strukturní analýza

Záznam difrakce Rentgenova záření na monokrystalech připravených látek byl pořízen na difraktometru Bruker APEX-II CCD. Měření bylo provedeno při teplotě 150(2) K. Bylo použito záření $\text{Mo K}\alpha$, které bylo monochromatizováno grafitovým monochromátorem, o vlnové délce 0.71073 \AA . Naměřená data byla korigována na absorpci záření prostřednictvím metod, které jsou součástí programového vybavení difraktometru. Fázový problém byl vyřešen přímými metodami pomocí programu SHELXS-97⁵⁹ a struktury byly upřesněny metodou nejmenších čtverců založenou na F_o^2 programem SHELXL-97.⁵⁹ Nevodíkové atomy byly upřesněny s anizotropními teplotními faktory. Vodíkové atomy příslušící vazbám N–H byly nalezeny na mapách rozdílové elektronové hustoty a jejich polohy byly upřesněny s izotropními teplotními faktory. Ostatním vodíkovým atomům byly přiřazeny teoretické polohy a izotropní teplotní faktory těchto atomů byly fixovány na 1.2-násobku izotropních teplotních faktorů jejich vazebných partnerů. Geometrické parametry struktur a grafické výstupy byly získány zpracováním naměřených dat pomocí programu Platon.⁶⁰ Základní krystalografické charakteristiky zkoumaných látek uvádí **Tabulka 5.2.1**.

Tabulka 5.2.1: Základní krystalografická data pro struktury $4 \times \text{Me}_2\text{CO}$ a $5 \times 2\text{MeOH}$.

	$4 \times \text{Me}_2\text{CO}$	$5 \times 2\text{MeOH}$
Vzorec	$\text{C}_{27}\text{H}_{31}\text{Cl}_3\text{FeN}_3\text{OPPd}$	$\text{C}_{50}\text{H}_{58}\text{Cl}_4\text{Fe}_2\text{N}_6\text{O}_2\text{P}_2\text{Pd}$
M [g/mol]	713.12	1196.86
Krystalová soustava	trojklonná	trojklonná
Prostorová grupa	$P-1$ (č. 2)	$P-1$ (č. 2)
a [Å]	10.0157(2)	9.2018(2)
b [Å]	10.0774(2)	9.5400(2)
c [Å]	14.5935(3)	17.0627(3)
α [°]	95.4051(9)	74.0111(7)
β [°]	94.0863(9)	76.4105(8)
γ [°]	108.2048(8)	69.9333(7)
V [Å ³]	1385.09(5)	1336.03(5)
Z	2	1
$F(000)$	720	612
ρ [g/cm ³]	1.710	1.488
μ (Mo $K\alpha$) [mm ⁻¹]	1.547	1.173
Celkový počet difrakcí	17448	20235
Počet nezávislých difrakcí	6351	6121
Počet pozorovaných difrakcí ¹	5361	5135
Počet parametrů	336	332
R (pozorované difrakce) [%] ²	0.0252	0.0376
R (všechny difrakce) [%] ²	0.0347	0.0470
wR (všechny difrakce) [%] ³	0.0563	0.1138
$\Delta\rho$ [e Å ⁻³]	-0.29, 0.43	-0.32, 1.40

¹ $I_o \geq 2\sigma(I_o)$ ² $R(F) = \Sigma(|F_o| - |F_c|) / \Sigma|F_o|$ ³ $wR = \{\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma w(F_o^2)^2\}^{1/2}$, $w = [\sigma^2 F_o^2 + (w_1 P)^2 + w_2 P]^2$, $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$

5.3 Syntetická část

5.3.1 Příprava hydrogenchloridu 1'-(difenylfosfino)-1-(aminomethyl)ferrocenu (2·HCl)

Navážka oximu **1** (1.65 g, 4.0 mmol; směs *E*- a *Z*-izomerů) byla v argonové atmosféře rozpuštěna v 50 mL suchého tetrahydrofuranu a oranžový roztok byl posléze pod argonovou atmosférou, za chlazení v lázni voda/led a stálého míchání, pomalu přikapán na práškový Li[AlH₄] (0.76 g, 20.0 mmol). Po přidání veškerého roztoku oximu byla chladicí lázeň odstavena a reakční směs byla míchána 3 hodiny při laboratorní teplotě. Po této době byla reakční směs vychlazena v lázni voda/led a reakce ukončena postupným přidáním destilované vody (0.75 mL), 3 M vodného roztoku NaOH (1 mL) a dalšího podílu destilované vody (3 mL). Směs byla míchána za chlazení dalších 30 minut, během nichž se směs prakticky vyčeřila. Poté byla směs přefiltrována přes vrstvu křemeliny, křemelina promyta diethyletherem (2× 25 mL). Etherický filtrát byl promyt solankou (25 mL) a sušen stáním nad bezvodým MgSO₄. Po odfiltrování sušidla byla odpařena rozpouštědla a získaný oranžový olejovitý odparek byl rozpuštěn v diethyletheru (50 mL). Po přidání 1.20 M roztoku HCl v methanolu (3.4 mL, 4.0 mmol) došlo k vyloučení žluté sraženiny. Sraženina byla odsáta na jemné fritě, promyta diethyletherem a sušena v evakuovaném exsikátoru nad NaOH. Takto byl získán **2·HCl** v podobě žluté hrudkovité sraženiny (1.34 g, 77 %).

¹H NMR (DMSO-d₆): δ 3.55 (s, 2 H, CH₂), 4.06 (vt, *J'* = 1.9 Hz, 2H, fc), 4.11 (vq, *J'* = 1.9 Hz, 2H, fc), 4.29 (vt, *J'* = 1.9 Hz, 2H, fc), 4.50 (vt, *J'* = 1.9 Hz, 2H, fc), 7.24-7.43 (m, 10 H, Ph), 8.06 (br s, 3 H, NH₃⁺). ³¹P{¹H} NMR (DMSO-d₆): δ -18.7 (s). Data jsou ve shodě s údaji v literatuře.⁴⁶

5.3.2 Příprava hydrochloridu *N*-[1'-(difenylfosfino)ferrocenylmethyl]guanidinu (3·HCl)

Navážky **2·HCl** (871 mg, 2.0 mmol) a hydrochloridu 1*H*-pyrazol-1-karboxamidinu (322 mg, 2.2 mmol) byly v argonové atmosféře suspendovány ve 30 mL suchého tetrahydrofuranu. Ke vzniklé žluté suspenzi byl přidán suchý triethylamin (0.59 mL, 4.2 mmol) a reakční směs byla míchána za laboratorní teploty v temnu do druhého dne. Byl získán oranžový roztok obsahující bílou sraženinu chloridu triethylammonia. Tato sraženina byla odsáta a filtrát byl odpařen na vakuové odparce, čímž byl získán oranžový olejovitý odparek. Tento surový produkt byl čištěn chromatografií na sloupci silikagelu v soustavě dichlormethan-methanol 10:1 (v/v). První nevýrazný tekoucí pás nahnědlé barvy nebyl jímán (rozkladné produkty),

jímán byl druhý hlavní pás oranžovožluté barvy. Tato frakce byla dodatečně přečištěna chromatografií na velmi krátkém sloupci silikagelu v soustavě ethylacetát-methanol 4:1 (v/v). Jímán byl první chvostující se pás oranžovožluté barvy. Po odpaření rozpouštědel byl získán hydrochlorid **3**·HCl jako oranžovožlutá sklovitá látka (893 mg, 93 %).

^1H NMR (DMSO- d_6): δ 3.93 (d, $^3J_{\text{HH}} = 5.6$ Hz, 2 H, CH_2), 3.98 (vt, $J' = 1.8$ Hz, 2 H, fc), 4.12 (vq, $J' = 1.9$ Hz, 2 H, fc), 4.17 (vt, $J' = 1.9$ Hz, 2 H, fc), 4.51 (vt, $J' = 1.7$ Hz, 2 H, fc), 7.28-7.41 (m, 10 H, Ph), 7.81 (t, $^3J_{\text{HH}} = 5.6$ Hz, 1 H, CH_2NH). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (DMSO- d_6): δ 39.56 (s, CH_2), 68.84 (s, CH ve fc), 69.05 (s, CH ve fc), 71.73 (d, $J_{\text{PC}} = 4$ Hz, CH ve fc), 73.10 (d, $J_{\text{PC}} = 15$ Hz, CH ve fc), 75.70 (d, $^1J_{\text{PC}} = 7$ Hz, C-PPh $_2$ ve fc), 84.10 (s, C- CH_2 ve fc), 128.18 (d, $^2J_{\text{PC}} = 7$ Hz, C^{ortho} v PPh $_2$), 128.50 (s, C^{para} v PPh $_2$), 132.91 (d, $^3J_{\text{PC}} = 20$ Hz, C^{meta} v PPh $_2$), 138.61 (d, $^1J_{\text{PC}} = 10$ Hz, C^{ipso} v PPh $_2$), 156.49 (s, C^{ipso} guanidinu). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (DMSO- d_6): δ -17.5 (s). ESI+ MS: m/z 383 (dominantní, $[\text{Ph}_2\text{PfcCH}_2]^+$), 442 ($[\mathbf{3} + \text{H}]^+$), 458 (pravděpodobně $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{fcCH}_2\text{NHC}(\text{NH}_2)_2]^+$). IR (nujol, v/cm^{-1}): 3296 s, 3238 s, 3133 s, 3057 s, 2725 w, 2670 w, 1648 s, 1609 s, 1560 w, 1433 m, 1414 w, 1338 m, 1304 w, 1238 w, 1197 w, 1159 m, 1088 w, 1039 w, 1026 m, 844 w, 832 m, 746 s, 696 s, 580 m, 511 w, 496 s, 487 sh, 451 m.

5.3.3 Příprava komplexu $[\text{PdCl}_3(\mathbf{3H}\text{-}\kappa\text{P})]$ (**4**)

Navážka komplexu $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ (25.9 mg, 0.1 mmol) byla rozpuštěna v 5 mL suchého acetonu a přefiltrována přes filtr (PTFE, velikost pórů 0.45 μm) do uzavíratelné zkumavky. Roztok ve zkumavce byl převrstven suchým acetonem (ca. 10 mL) a následně methanolickým roztokem **3**·HCl připraveným rozpuštěním **3**·HCl (47.8 mg, 0.1 mmol) v 5 mL suchého methanolu. Zkumavka byla uzavřena a ponechána stát ve svislé poloze při laboratorní teplotě. Po dvou dnech byl pozorován vznik temně červených srostlic a došlo k takřka úplnému obarvení roztoku. Vyloučené krystaly byly odsáty na fritě, promyty vychlazeným acetonem a pentanem a sušeny v evakuovaném exsíkátoru nad NaOH. Takto byl získán solvatovaný komplex **4** \times Me $_2$ CO jako temně červená krystalická látka (52.1 mg, 79 %).

^1H NMR (DMSO- d_6): δ 2.09 (s, 6 H, Me $_2$ CO), 4.51 (d, $^3J_{\text{HH}} = 5.7$ Hz, 2 H, CH_2), 4.55 (vq, $J' = 1.9$ Hz, 2 H, fc), 4.61 (vt, $J' = 1.8$ Hz, 2 H, fc), 4.64 (vq, $J' = 1.6$ Hz, 2 H, fc), 4.80 (vt, $J' = 1.8$ Hz, 2 H, fc), 7.40-7.52 (m, 10 H, Ph), 7.60 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.0$ Hz, 1 H, CH_2NH). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (DMSO- d_6): δ 24.7 (s). ESI+ MS: m/z 383 ($[\text{Ph}_2\text{PfcCH}_2]^+$), 546 ($[\text{Pd}\{\text{Ph}_2\text{PfcCH}_2(\text{CH}_3\text{N}_3)\}]^+$), 584 ($[\text{PdCl}\{\text{Ph}_2\text{PfcCH}_2\text{NHC}(\text{NH})\text{NH}_2\}]^+$). IR (nujol, v/cm^{-1}):

3368 s, 3301 s, 3261 s, 3191 s, 3079 m, 2725 w, 1702 s, 1670 s, 1648 s, 1617 s, 1589 m, 1435 m, 1404 w, 1366 m, 1327 m, 1305 w, 1233 m, 1193 w, 1170 m, 1095 m, 1041 w, 1032 m, 1024 sh, 846 w, 828 w, 750 s, 710 m, 690 s, 635 w, 620 w, 549 m, 525 s, 496 s, 473 m. Elementární analýza vypočteno pro $C_{24}H_{25}Cl_3FeN_3PPd \times Me_2CO$ (713.15): C 45.47, H 4.38, N 5.89 %. Nalezeno: C 45.20, H 4.73, N 5.70 %.

5.3.4 Příprava komplexu *trans*-[PdCl₂(3·HCl-κP)₂] (5)

Navážky komplexu [PdCl₂(CH₃CN)₂] (13.0 mg, 0.05 mmol) a 3·HCl (47.8 mg, 0.1 mmol) byly v argonové atmosféře rozpuštěny v 5 mL suchého methanolu a míchány při laboratorní teplotě po dobu 1 hodiny za vzniku roztoku vínové barvy. Roztok byl zahuštěn na vakuové odparce a následně byl přidán nadbytek methyl(*tert*-butyl)etheru (MTBE), čímž okamžitě došlo ke kvantitativnímu vyloučení červené sraženiny. Sraženina byla odsáta, promyta vychlazeným MTBE a sušena v evakuovaném exsikátoru nad NaOH. Takto byl získán komplex **5** jako rezavě červená pevná látka (52.3 mg, 91 %).

¹H NMR (DMSO-d₆): δ 4.08 (d, ³J_{HH} = 5.9 Hz, 2 H, CH₂), 4.47 (vt, J' = 1.8 Hz, 2 H, fc), 4.50 (br s, 2 H, fc), 4.54 (vt, J' = 1.8 Hz, 2 H, fc), 4.64 (vt, J' = 1.8 Hz, 2 H, fc), 7.40-7.59 (m, 10 H, Ph), 7.85 (t, ³J_{HH} = 5.8 Hz, 1 H, CH₂NH). ³¹P{¹H} NMR (DMSO-d₆): δ 17.1 (s). ESI+ MS: m/z 546 ([Pd{Ph₂PfcCH₂(CH₃N₃)}]⁺), 584 ([PdCl{Ph₂PfcCH₂NHC(NH)NH₂}]⁺), 987 ([5 - 3HCl - Cl]⁺), 1023 ([PdCl{Ph₂PfcCH₂NHC(NH)NH₂}₂]⁺). IR (nujol, ν/cm⁻¹): 3308 s, 3132 s, 3049 s, 2725 w, 2671 w, 1663 s, 1648 s, 1620 s, 1436 m, 1341 w, 1303 w, 1266 w, 1195 w, 1164 m, 1098 m, 1072 w, 1029 m, 999 w, 838 m, 746 m, 709 w, 694 s, 624 w, 570 w, 539 m, 516 m, 498 s, 474 m.

5.4 Katalytické experimenty

5.4.1 Obecný postup při katalytických experimentech a izolaci látek 6a – 6i

Do suché Schlenkovy baňky byl navážen příslušný arylbromid (1.0 mmol), triolborát (1.1 mmol) a katalyzátor, tj. octan palladnatý (v závislosti na experimentu 0.5 mol % nebo 0.2 mol %, počítáno vzhledem k arylbromidu) a ligand **3** (1.1 ekvivalentu vůči octanu palladnatému) nebo komplex **4** (v závislosti na experimentu 0.5 mol % či 0.2 mol %, počítáno vzhledem k arylbromidu). Do baňky bylo vloženo míchadlo, zavedena argonová atmosféra a baňka byla uzavřena septem. Bylo přidáno zvolené rozpouštědlo (5 mL) a baňka byla

ponořena do olejové lázně vyhřáté na 50 °C, resp. 80 °C a při této teplotě intenzivně míchána typicky po dobu 24 hodin nebo 3 hodin. Po uplynutí zvolené doby byla do směsi přidána destilovaná voda (5 mL) a získaná směs extrahována diethyletherem (4× 5 mL). Spojené organické fáze byly následně sušeny nad bezvodým MgSO₄. Sušidlo bylo odfiltrováno a získaný roztok byl odpařen v přítomnosti silikagelu za účelem preadsorpce. Surový preadsorbovaný produkt byl posléze chromatografován na sloupci silikagelu v soustavě hexan-ethylacetát 30:1 (v/v). Po odpaření rozpouštědel byl čistý produkt dosušen v evakuovaném exsíkátoru nad H₂SO₄ a byl stanoven jeho izolovaný výtěžek.

V důsledku špatné rozpustnosti 4-methoxy-*p*-terfenylu (**6h**) v diethyletheru byla tato látka izolována odlišným způsobem, než bylo popsáno výše. Po rozložení reakční směsi přidavkem destilované vody (5 mL) byla vzniklá suspenze vyextrahována do toluenu (ca. 100 mL), čímž došlo k rozpuštění pevné složky. Toluenový roztok byl extrahován destilovanou vodou (3× 25 mL) a spojené vodné podíly reextrahovány čistým toluenem (2× 25 mL). Následně byly spojené toluenové frakce promyty solankou (25 mL) a sušeny nad bezvodým MgSO₄. Po odfiltrování sušidla a odpaření rozpouštědel na vakuové odparce byl surový produkt rekrystalizován z vroucího methanolu. Vyloučené drobné bílé krystalky byly odsáty, promyty vychlazeným methanolem, dosušeny v evakuovaném exsíkátoru nad H₂SO₄ a byl stanoven izolovaný výtěžek.

5.4.2 Analytická data pro látky 6a – 6i

4-Methoxy-4'-methylbifenyl (**6a**). ¹H NMR (CDCl₃): δ 2.38 (s, 3 H, CCH₃), 3.83 (s, 3 H, OCH₃), 6.96 (m, 2 H, C₆H₄), 7.19-7.25 (d, *J* = 7.8 Hz, 2 H, C₆H₄), 7.44 (d, *J* = 8.1 Hz, 2 H, C₆H₄), 7.50 (d, *J* = 8.9 Hz, 2 H, C₆H₄). ¹³C{¹H} NMR (CDCl₃): δ 21.05 (s, CCH₃), 55.33 (s, OCH₃), 114.15 (s, CH v bifenylu), 126.58 (s, CH v bifenylu), 127.95 (s, CH v bifenylu), 129.44 (s, CH v bifenylu), 133.75 (s, C^{ipso} v bifenylu), 136.34 (s, C^{ipso}-CH₃ v bifenylu), 137.97 (s, C^{ipso} v bifenylu), 158.94 (s, C^{ipso}-OCH₃ v bifenylu). Data jsou v souladu s dříve publikovanými údaji.⁶¹

4-Methyl-4'-nitrobifenyl (**6b**). ¹H NMR (CDCl₃): δ 2.42 (s, 3 H, CH₃), 7.27-7.33 (m, 2 H, C₆H₄), 7.52 (d, *J* = 8.1 Hz, 2 H, C₆H₄), 7.71 (d, *J* = 9.0 Hz, 2 H, C₆H₄), 8.27 (d, *J* = 9.0 Hz, 2 H, C₆H₄). ¹³C{¹H} NMR (CDCl₃): δ 21.21 (s, CH₃), 124.10 (s, CH v bifenylu), 127.22 (s, CH v bifenylu), 127.48 (s, CH v bifenylu), 129.89 (s, CH v bifenylu), 135.85 (s, C^{ipso}-CH₃

v bifenyly), 139.09 (s, C^{ipso} v bifenyly), 146.85 (s, C^{ipso}-NO₂ v bifenyly), 147.58 (s, C^{ipso} v bifenyly). Data souhlasí s údaji v literatuře.⁶²

4-Kyano-4'-methylbifenyly (**6c**). ¹H NMR (CDCl₃): δ 2.41 (s, 3 H, CH₃), 7.26-7.31 (m, 2 H, C₆H₄), 7.48 (d, *J* = 8.1 Hz, 2 H, C₆H₄), 7.67 (q, *J* = 8.4 Hz, 4 H, C₆H₄). ¹³C{¹H} NMR (CDCl₃): δ 21.18 (s, CH₃), 110.53 (s, C^{ipso}-CN v bifenyly), 119.04 (s, CN), 127.05 (s, CH v bifenyly), 127.45 (s, CH v bifenyly), 129.84 (s, CH v bifenyly), 132.56 (s, CH v bifenyly), 136.25 (s, C^{ipso}-CH₃ v bifenyly), 138.75 (s, C^{ipso} v bifenyly), 145.59 (s, C^{ipso} v bifenyly). Údaje se shodují s literaturou.⁶²

4-Chlor-4'-methylbifenyly (**6d**). ¹H NMR (CDCl₃): δ 2.39 (s, 3 H, CH₃), 7.21-7.26 (m, 2 H, C₆H₄), 7.35-7.40 (m, 2 H, C₆H₄), 7.42-7.51 (m, 4 H, C₆H₄). ¹³C{¹H} NMR (CDCl₃): δ 21.10 (s, CH₃), 126.80 (s, CH v bifenyly), 128.17 (s, CH v bifenyly), 128.84 (s, CH v bifenyly), 129.59 (s, CH v bifenyly), 133.02 (s, C^{ipso}-Cl v bifenyly), 137.10 (s, C^{ipso}-CH₃ v bifenyly), 137.43 (s, C^{ipso} v bifenyly), 139.59 (s, C^{ipso} v bifenyly). Data odpovídají dříve publikovaným údajům.⁶³

4-Methyl-4'-(trifluormethyl)bifenyly (**6e**). ¹H NMR (CDCl₃): δ 2.41 (s, 3 H, CH₃), 7.27 (d, *J* = 7.8 Hz, 2 H, C₆H₄), 7.49 (d, *J* = 8.2 Hz, 2 H, C₆H₄), 7.66 (s, 4 H, C₆H₄). ¹³C{¹H} NMR (CDCl₃): δ 21.15 (s, CH₃), 124.35 (q, ¹*J*_{CF} = 272 Hz, CF₃), 125.65 (q, ³*J*_{CF} = 4 Hz, CH v bifenyly), 127.09 (s, CH v bifenyly), 127.16 (s, CH v bifenyly), 129.03 (q, ²*J*_{CF} = 33 Hz, C^{ipso}-CF₃ v bifenyly), 129.70 (s, CH v bifenyly), 136.88 (s, C^{ipso}-CH₃ v bifenyly), 138.16 (s, C^{ipso} v bifenyly), 144.64 (q, ⁴*J*_{CF} = 1 Hz, C^{ipso} v bifenyly). ¹⁹F NMR (CDCl₃): δ -62.6 (s). Data jsou ve shodě s literaturou.⁶¹

4,4'-Dimethylbifenyly (**6f**). ¹H NMR (CDCl₃): δ 2.38 (s, 3 H, CH₃), 7.23 (d, *J* = 7.9 Hz, 2 H, C₆H₄), 7.47 (d, *J* = 8.1 Hz, 2 H, C₆H₄). ¹³C{¹H} NMR (CDCl₃): δ 21.29 (s, CH₃), 127.00 (s, CH v bifenyly), 129.64 (s, CH v bifenyly), 136.90 (s, C^{ipso}-CH₃ v bifenyly), 138.47 (s, C^{ipso} v bifenyly). Údaje souhlasí s dříve publikovanými daty.⁶⁴

4-Methoxybifenyly (**6g**). ¹H NMR (CDCl₃): δ 3.84 (s, 3 H, OCH₃), 6.97 (d, *J* = 8.9 Hz, 2 H, bifenyly), 7.29 (t, *J* = 7.4 Hz, 1 H, bifenyly), 7.41 (t, *J* = 7.6 Hz, 2 H, bifenyly), 7.50-7.59 (m, 5 H, bifenyly). ¹³C{¹H} NMR (CDCl₃): δ 55.33 (s, OCH₃), 114.20 (s, CH v bifenyly), 126.65 (s, CH v bifenyly), 126.73 (s, CH v bifenyly), 128.15 (s, CH v bifenyly), 128.71 (s, CH

v bifenyly), 133.78 (s, C^{ipso} v bifenyly), 140.82 (s, C^{ipso} v bifenyly), 159.14 (s, C^{ipso}-OCH₃ v bifenyly). Data jsou v souladu s dříve publikovanými údaji.⁶¹

4-Methoxy-*p*-terfenyl (**6h**). ¹H NMR (CDCl₃): δ 3.86 (s, 3 H, OCH₃), 6.99 (d, *J* = 8.9 Hz, 2 H, terfenyl), 7.35 (t, *J* = 7.4 Hz, 1 H, terfenyl), 7.45 (t, *J* = 7.6 Hz, 2 H, terfenyl), 7.58 (d, *J* = 8.9 Hz, 2 H, terfenyl), 7.61-7.68 (m, 6 H, terfenyl). ¹³C{¹H} NMR (CDCl₃): δ 55.36 (s, OCH₃), 114.27 (s, CH v terfenyly), 127.00 (s, CH v terfenyly), 127.04 (s, CH v terfenyly), 127.24 (s, CH v terfenyly), 127.46 (s, CH v terfenyly), 128.06 (s, CH v terfenyly), 128.80 (s, terfenyl), 133.23 (s, C^{ipso} v terfenyly), 139.50 (s, C^{ipso} v terfenyly), 139.74 (s, C^{ipso} v terfenyly), 140.78 (s, C^{ipso} v terfenyly), 159.24 (s, C^{ipso}-OCH₃ v terfenyly). Data jsou ve shodě s literaturou.⁶⁵

4-Fluor-4'-methoxybifenyly (**6i**). ¹H NMR (CDCl₃): δ 3.84 (s, 3 H, OCH₃), 6.96 (d, *J* = 8.9 Hz, 2 H, C₆H₄), 7.09 (dd, *J* = 8.8 Hz, 8.7 Hz, 2 H, C₆H₄), 7.43-7.52 (m, 4 H, C₆H₄). ¹³C{¹H} NMR (CDCl₃): δ 55.35 (s, OCH₃), 114.24 (s, CH v bifenyly), 115.51 (d, ²*J*_{CF} = 21 Hz, CH v bifenyly), 128.01 (s, CH v bifenyly), 128.20 (d, ³*J*_{CF} = 8 Hz, CH v bifenyly), 132.82 (s, C^{ipso} v bifenyly), 136.95 (d, ⁴*J*_{CF} = 3 Hz, C^{ipso} v bifenyly), 159.10 (s, C^{ipso}-OCH₃ v bifenyly), 162.08 (d, ¹*J*_{CF} = 246 Hz, C^{ipso}-F v bifenyly). ¹⁹F NMR (CDCl₃): δ -117.01 (m). Uvedená data jsou v dobré shodě s publikovanými údaji.⁶¹

6. Použitá literatura

1. *Aqueous-Phase Organometallic Catalysis: Concepts and Applications*, B. Cornils, W. A. Herrmann, WILEY-VCH, 2004, kap. 1.
2. K. H. Shaughnessy, *Chem. Rev.*, **2009**, *109*, 643.
3. G. W. Parshall, *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, *94*, 8716.
4. V. I. Pârvulescu, C. Hardacre, *Chem. Rev.*, **2007**, *107*, 2615.
5. F. Joó, M. T. Beck, *React. Kin. Catal. Lett.*, **1975**, *2*, 257.
6. Y. Dror, J. Manassen, *J. Molec. Catal.*, **1977**, *2*, 219.
7. B. Cornils, E. G. Kuntz, *J. Organomet. Chem.*, **1995**, *502*, 177.
8. R. N. Butler, A. G. Coyne, *Chem. Rev.*, **2010**, *110*, 6302.
9. R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, *85*, 3533.
10. C. A. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.*, **1970**, *92*, 2953.
11. C. A. Tolman, *Chem. Rev.*, **1977**, *77*, 313.
12. B. Cornils, W. A. Herrmann, R. W. Eckl, *J. Molec. Catal. A Chem.*, **1997**, *116*, 27.
13. R. Amengual, E. Genin, V. Michelet, M. Savignac, J.-P. Genêt, *Adv. Synth. Catal.*, **2002**, *344*, 393.
14. T. L. Schull, J. C. Fettinger, D. A. Knight, *Inorg. Chem.*, **1996**, *35*, 6717.
15. R. T. Smith, M. C. Baird, *Inorg. Chim. Acta*, **1982**, *62*, 135.
16. E. Renaud, R. B. Russell, S. Fortier, S. J. Brown, M. C. Baird, *J. Organomet. Chem.*, **1991**, *419*, 403.
17. H. Dibowski, F. P. Schmidtchen, *Tetrahedron*, **1995**, *51*, 2325.
18. H. Dibowski, K. Worm, F. P. Schmidtchen, *J. Org. Chem.*, **1997**, *62*, 2362.
19. R. T. Smith, R. K. Ungar, L. J. Sanderson, Michael C. Baird, *Organometallics*, **1983**, *2*, 1138.
20. P. Guerreiro, V. Ratovelomanana-Vidal, J.-P. Genêt, P. Dellis, *Tetrahedron Lett.*, **2001**, *42*, 3423.
21. H. King, I. M. Tonkin, *J. Chem. Soc.*, **1946**, 1063.
22. J. H. Short, U. Biermacher, D. A. Dunnigan, T. D. Leth, *J. Med. Chem.*, **1963**, *6*, 275.
23. R. Phillips, H. T. Clarke, *J. Am. Chem. Soc.*, **1923**, *45*, 1755.
24. K. Kim, Y.-T. Lin, H. S. Mosher, *Tetrahedron Lett.*, **1988**, *29*, 3183.
25. A. E. Miller, J. J. Bischoff, *Synthesis*, **1986**, 777.
26. F. L. Scott, D. G. O'Donovan, J. Reilly, *J. Am. Chem. Soc.*, **1953**, *75*, 4053.

27. M. S. Bernatowicz, Y. Wu, G. R. Matsueda, *J. Org. Chem.*, **1992**, 57, 2497.
28. T. J. Kealy, P. L. Pauson, *Nature*, **1951**, 15, 1039.
29. S. A. Miller, J. A. Tebboth, J. F. Tremaine, *J. Chem. Soc.*, **1952**, 114, 632.
30. G. Wilkinson, M. Rosenblum, M. C. Whiting, R. B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.*, **1952**, 74, 2125.
31. E. O. Fischer, W. Pfab, *Z. Naturforsch.*, **1952**, 7b, 377.
32. *Organometallics*, Ch. Elschenbroich, A. Salzer, VCH, Weinheim, 1989.
33. B. Floris, G. Illuminati, P. E. Jones, G. Ortaggi, *Coord. Chem. Rev.*, **1972**, 8, 39.
34. *Ferrocenes: Ligands, Materials and Biomolecules* (Ed.: P. Štěpnička), Wiley, 2008.
35. S. I. Pereira, J. Adrio, A. M. S. Silva, J. C. Carretero, *J. Org. Chem.*, **2005**, 70, 10175.
36. N. Kataoka, Q. Shelby, J. P. Stambuli, J. F. Hartwig, *J. Org. Chem.*, **2002**, 67, 5553.
37. M. D. Sliger, G. A. Broker, S. T. Griffin, R. D. Rogers, K. H. Shaughnessy, *J. Organomet. Chem.*, **2005**, 690, 1478.
38. *Ferrocenes: Homogeneous catalysis, Organic synthesis, Materials science* (Eds.: A. Togni, T. Hayashi), VCH, 1995.
39. D. Marquarding, H. Klusacek, G. Gokel, P. Hoffmann, I. Ugi, *J. Am. Chem. Soc.*, **1970**, 92, 5389.
40. A. Togni, C. Breutel, A. Schnyder, F. Spindler, H. Landert, A. Tijani, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 4062.
41. H.-U. Blaser, W. Brieden, B. Pugin, F. Spindler, M. Studer, A. Togni, *Top. Catal.*, **2002**, 19, 3.
42. P. Štěpnička, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2005**, 3787.
43. P. Štěpnička, *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, 41, 4273.
44. M. E. Wright, *Organometallics*, **1990**, 9, 853.
45. P. Štěpnička, J. Schulz, T. Klemann, U. Siemeling, I. Císařová, *Organometallics*, **2010**, 29, 3187.
46. K. Škoch, I. Císařová, P. Štěpnička, *Organometallics*, **2015**, 34, 1942.
47. M. Zábranský, I. Císařová, P. Štěpnička, *Dalton Trans.*, **2015**, 44, 14494.
48. K. Škoch, I. Císařová, P. Štěpnička, *Inorg. Chem.*, **2014**, 53, 568.
49. A. Porcheddu, G. Giacomelli, A. Chighine, S. Masala, *Org. Lett.*, **2004**, 6, 4925.
50. P. Štěpnička, I. Císařová, *Dalton Trans.*, **2013**, 42, 3373.
51. P. Štěpnička, M. Zábranský, I. Císařová, *ChemistryOpen*, **2012**, 1, 71.
52. W. Henderson, A. G. Oliver, A. J. Downard, *Polyhedron*, **1996**, 15, 1165.

53. Y. S. Nekrasov, R. S. Skazov, A. A. Simenel, L. V. Snegur, I. V. Kachala, *Russ. Chem. Bull.*, **2006**, *55*, 1368.
54. C. Imrie, T. A. Modro, P. H. van Rooyen, *Polyhedron*, **1994**, *13*, 1677.
55. *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, N. Colthup, L. Daly, S. Wiberley, Third edition, Elsevier, 1990, str. 345.
56. N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.*, **1995**, *95*, 2457.
57. Y. Yamamoto, M. Takizawa, X.-Q. Yu, N. Miyaura, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, *47*, 928.
58. Y. Yamamoto, *Heterocycles*, **2012**, *85*, 799.
59. G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **2008**, *64*, 112.
60. A. L. Spek, *Acta Crystallogr., Sect. D*, **2009**, *65*, 148.
61. L. Ackermann, A. Althammer, *Org. Lett.*, **2006**, *8*, 3457.
62. Y. Wang, D. R. Sauer, *Org. Lett.*, **2004**, *6*, 2793.
63. Z. Xiong, N. Wang, M. Dai, A. Li, J. Chen, Z. Yang, *Org. Lett.*, **2004**, *6*, 3337.
64. C. F. Nising, U. K. Schmid, M. Nieger, S. Bräse, *J. Org. Chem.*, **2004**, *69*, 6830.
65. C.-H. Cho, I.-S. Kim, K. Park, *Tetrahedron*, **2004**, *60*, 4589.