

**Přírodovědecká fakulta University Karlovy**

**Katedra anorganické chemie**



**Bohuslav Drahoš**

**Syntéza a studium koordinačních vlastností  
*gem*-bis(fosfonátových) derivátů trifenylofosfinu**

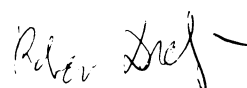
Diplomová práce

Praha 2007

Předložená diplomová práce byla vypracována na katedře anorganické chemie Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy v Praze v rámci grantu GA UK B-CH/321/2005.

Praha, květen 2007

Bohuslav Drahoš



# Obsah

|            |   |           |
|------------|---|-----------|
| <b>1.</b>  | <b>Úvod.....</b>  | <b>5</b>  |
| <b>1.1</b> | <b><i>Princip katalýzy.....</i></b>   | <b>5</b>  |
| <b>1.2</b> | <b><i>Druhy katalýzy .....</i></b>  | <b>7</b>  |
| 1.2.1      | Homogenní .....   | 7         |
| 1.2.2      | Heterogenní .....   | 7         |
| 1.2.3      | Dvojfázová.....   | 8         |
| <b>1.3</b> | <b><i>Hydrofilní fosfiny.....</i></b>   | <b>8</b>  |
| 1.3.1      | Fosfiny s fosfonátovou skupinou.....  | 10        |
| 1.3.2      | Fosfiny s <i>gem</i> -bis(fosfonátovou) skupinou .....  | 13        |
| 1.3.3      | Zavedení fosfonátové a bis(fosfonátové) skupiny do molekuly.....                                    | 14        |
| 1.3.4      | Zavedení difenylfosfanylové funkční skupiny do molekuly .....                                       | 15        |
| <b>1.4</b> | <b><i>Boranové adukty fosfinů .....</i></b>   | <b>17</b> |
| <b>1.5</b> | <b><i>Způsoby koordinace Pt<sup>II</sup>, Pd<sup>II</sup> a Rh<sup>I</sup>.....</i></b>             | <b>21</b> |
| <b>1.6</b> | <b><i>Příprava fosfinových komplexů Pt<sup>II</sup>, Pd<sup>II</sup> a Rh<sup>I</sup> .....</i></b> | <b>24</b> |
| <b>1.7</b> | <b><i>Přehled dříve připravených komplexů fosfanylfosfonátů a fosfanylbis(fosfonátů).....</i></b>   | <b>24</b> |
| 1.7.1      | Komplexy Pt <sup>II</sup> , Pd <sup>II</sup> a Rh <sup>I</sup> .....                                | 24        |
| 1.7.2      | Komplexy ostatních kovů.....  | 27        |
| <b>2.</b>  | <b>Cíl práce .....</b>  | <b>29</b> |
| <b>3.</b>  | <b>Experimentální část .....</b>  | <b>31</b> |
| <b>3.1</b> | <b><i>Seznam chemikálií a rozpouštědel .....</i></b>  | <b>31</b> |
| <b>3.2</b> | <b><i>Metodika.....</i></b>   | <b>34</b> |
| 3.2.1      | Charakterizační metody.....   | 34        |
| 3.2.2      | Práce v inertních podmínkách .....  | 36        |
| <b>3.3</b> | <b><i>Příprava prekurzorů, ligandů a jejich komplexů .....</i></b>                                  | <b>37</b> |
| 3.3.1      | Syntéza prekurzorů.....   | 37        |
| 3.3.2      | Syntéza ligandů.....  | 37        |
| 3.3.3      | Příprava komplexů připravených ligandů <b>L1, L3</b> .....  | 46        |
| 3.3.3.1    | <i>Komplexy Et<sub>4</sub>L1 a Et<sub>4</sub>L3</i> .....   | 46        |
| 3.3.3.2    | <i>Komplexy H<sub>4</sub>L1 a H<sub>4</sub>L3</i> .....   | 50        |

|            |   |           |
|------------|---|-----------|
| 3.3.3.3    | <i>Smíšené platnaté komplexy připravených ligandů Et<sub>4</sub>L1 a Et<sub>4</sub>L3 s difenylfosfinem.....</i>  | 52        |
| 3.3.3.4    | <i>Fotochemická izomerace cis-[PtCl<sub>2</sub>(Et<sub>4</sub>L1-κP)<sub>2</sub>] a cis,cis-[PtCl<sub>2</sub>(μ-Et<sub>4</sub>L3-κ<sup>2</sup>P,P')<sub>2</sub>PtCl<sub>2</sub>] .....</i>  | 53        |
| <b>4.</b>  | <b>Diskuze .....</b>  | <b>55</b> |
| <b>4.1</b> | <b>Ligandy.....</b>   | <b>55</b> |
| 4.1.1      | Syntéza základního řetězce.....   | 55        |
| 4.1.2      | Příprava a „deprotektce“ boranových aduktů.....   | 59        |
| 4.1.3      | Charakterizace ligandů .....  | 59        |
| 4.1.4      | Pokus o přípravu dvojnásobně bis(fosfonovaného) trifenylfosfinu <b>L2</b> .....   | 61        |
| <b>4.2</b> | <b>Komplexní sloučeniny ligandů.....</b>  | <b>63</b> |
| 4.2.1      | Komplexy esterů.....  | 64        |
| 4.2.2      | Komplexy kyselin.....   | 65        |
| 4.2.3      | Charakterizace komplexů .....   | 65        |
| 4.2.4      | Fotochemická izomerace komplexů Pt <sup>II</sup> .....  | 75        |
| <b>5.</b>  | <b>Závěr.....</b>   | <b>76</b> |
| <b>6.</b>  | <b>Přílohy .....</b>  | <b>78</b> |
| <b>6.1</b> | <b>Příloha 1 – <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} a <sup>195</sup>P NMR spektra platnatých komplexů s Et<sub>4</sub>L1 a Et<sub>4</sub>L3 před a po fotochemické izomeraci .....</b>   | <b>78</b> |
| <b>6.2</b> | <b>Příloha 2 – Molekulové struktury boranového aduktu Et<sub>4</sub>L3 a komplexů cis,trans-[PtCl<sub>2</sub>(μ-Et<sub>4</sub>L3-κ<sup>2</sup>P,P')<sub>2</sub>PtCl<sub>2</sub>], trans-[PdCl<sub>2</sub>(Et<sub>4</sub>L1-κP)<sub>2</sub>] .....</b> | <b>80</b> |
| <b>6.3</b> | <b>Příloha 3 – Vazebné délky a úhly v koordinačním okolí Pt<sup>II</sup> a Pd<sup>II</sup> v připravených komplexech.....</b>   | <b>82</b> |
| <b>6.4</b> | <b>Příloha 4 – Tabulka rentgenostrukturních parametrů .....</b>   | <b>83</b> |
| <b>6.5</b> | <b>Příloha 5 – Poster prezentovaný na konferenci v Zaragoze (2006).....</b>   | <b>85</b> |
| <b>7.</b>  | <b>Seznam zkratk .....</b>  | <b>86</b> |
| <b>8.</b>  | <b>Literatura.....</b>  | <b>88</b> |
| <b>9.</b>  | <b>Poděkování.....</b>  | <b>94</b> |



# 1. Úvod

V současné chemii hraje velkou roli snaha o to, aby veškeré reakce probíhaly co nejrychleji, v co největším výtěžku a za co nejpříjemnějších podmínek, a to jak v laboratoři, tak i v průmyslu. Proto během posledních pěti desetiletí nabyly velkého významu tzv. katalyzátory – látky, které ve velmi malém množství dokáží závratným způsobem zrychlit průběh chemické reakce.

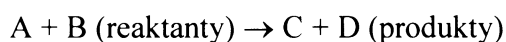
Katalyzátorů existuje široké spektrum a stále jich přibývá. Z hlediska jejich chemické struktury jsou to látky jednoduché (samotné kovy, jejich oxidy, anorganické soli), složitější (komplexy přechodných kovů s anorganickými či organickými ligandy) i velmi složité organické molekuly (enzymy).

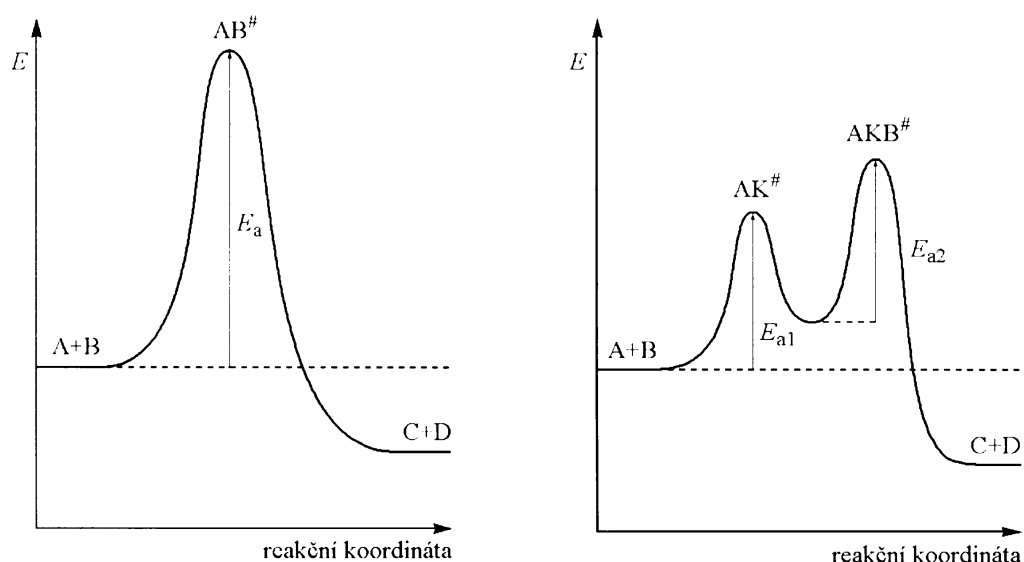
Na laboratorní vývoj katalyzátorů, který je i námětem této diplomové práce, se obrací stále více pozornosti a kladou se stále vyšší požadavky na jejich efektivitu, selektivitu či specifitu a stabilitu.

Pokud má být katalyzátor následně využit v průmyslu, je nutné zvážit optimalizaci celého procesu – zamyslet se nad technikami při jeho použití (některé jsou ve velkém měřítku těžko proveditelné nebo neekonomické), nad volbou rozpouštědla (jeho cena, popř. ekologický dopad) a hlavně nad separací reaktantů od produktů a regenerací použitého katalyzátoru, kterým – pokud mluvíme hlavně o organické syntéze – je většinou komplex přechodného kovu, jehož cena není zanedbatelná {1}.

## 1.1 Princip katalýzy

Pokud budeme uvažovat klasický model chemické reakce a podíváme se na její průběh z energetického hlediska:





**Obrázek 1** - Změna aktivační energie pro reakci nekatalyzovanou a katalyzovanou

potom nejdůležitějším krokem je tvorba aktivovaného komplexu (odpovídá energetickému maximu na reakční koordinátě), při kterém se překonává aktivační energie reakce  $E_a$  (viz **Obrázek 1**). Tuto energetickou bariéru lze snížit právě použitím katalyzátoru, který mění mechanismus reakce tak, že aktivační energie dílčích kroků ( $E_{a1}$ ,  $E_{a2}$ ) jsou menší než ta původní u reakce nekatalyzované.

Důležitá podmínka pro to, aby látka byla katalyzátorem, je její regenerace na konci každého reakčního obratu. Ten má podobu cyklu a dal by se schematicky znázornit **Obrázek 2**. Katalyzátor se tedy během reakce nespotřebovává.

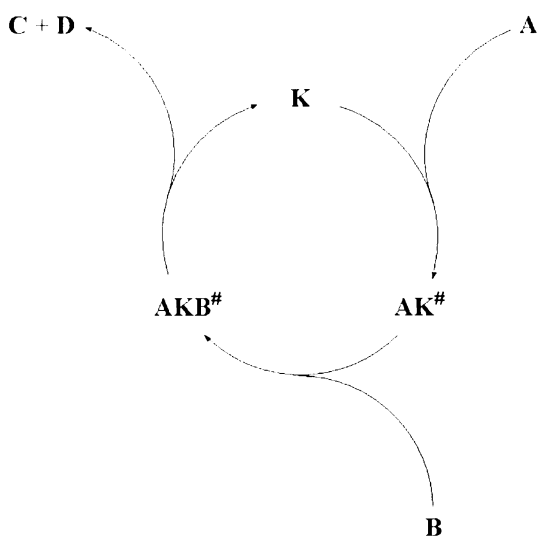
**Obrázek 2** - Reakční obrat s cyklickou povahou – katalytický cyklus

A, B – reaktanty

C, D – produkty

K – katalyzátor

$AK^\#$ ,  $AKB^\#$  – aktivované komplexy



## 1.2 Druhy katalýzy

Katalyzované reakce můžeme klasifikovat dle různých hledisek – např. podle fázového charakteru reakční směsi (homogenní, heterogenní, mezifázová/dvojfázová), podle chemické podstaty katalytického děje (acidobazická, koordinační, enzymová) nebo rozlišování při výběru substrátu, produktu nebo polohových izomerů (stereoselektivní, specifická, regioselektivní). Nejen kvůli regeneraci katalyzátoru je důležité zvážit, v jakém provedení z hlediska fází se reakce uskuteční, protože některá uspořádání se ukázala být vhodnější.

### 1.2.1 Homogenní

V případě homogenní katalýzy se reaktanty a katalyzátor nacházejí v jedné společné fázi (nejefektivnější provedení – reakce probíhá v celém objemu); produkty většinou také, mohou ale vytvářet i samostatné fáze, např. unikat ze směsi jako plyn nebo se srážet – potom je jejich separace z reakční směsi usnadněna. Reakčním prostředím bývá obvykle organické rozpouštědlo, neboť mnoho katalyzovaných reakcí spadá do oblasti organické syntézy (hydroformylace, karbonylace, hydrogenace atd.). Pro takové reakce je klasickým katalyzátorem komplex přechodného kovu s hydrofobními ligandy typu CO nebo fosfin, změnou jejich substituentů dochází ke změně sterických a elektronových vlastností komplexu a tím může být docíleno různého stupně selektivity nebo specifity. Problém nastane, pokud budeme chtít katalyzátor separovat od produktů. Řešení přinesly následující typy provedení katalýzy.

### 1.2.2 Heterogenní

Reaktanty a produkty jsou v jedné fázi, katalyzátor ve fázi druhé. Z hlediska skupenství těchto fází bývá katalyzátor pevnou látkou v kapalině (s/l), či plynu (s/g), nebo bývá rozpuštěn v kapalně fázi, a to v systému omezeně mísitelných kapalin (l/l), nebo systému kapaliny a plynu (l/g).

Pokud je k dispozici pouze homogenní katalyzátor, lze jej vhodně – nejlépe kovalentně – zakotvit na pevný inertní nosič ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ , alumina, organický nebo anorganický polymer); pak se jedná o katalyzátor tzv. heterogenizovaný {2}. Pevný

katalyzátor v provedení (s/l) nebo (s/g) přináší výhodu jednoduchého kontinuálního provedení (průtokový reaktor).

V systému (l/l) bývá nejběžněji katalyzátor rozpuštěn v jedné fázi, reaktanty a vznikající produkty ve fázi druhé. Potom mluvíme o tzv. dvojfázové katalýze.

### 1.2.3 Dvojfázová

Klasické provedení spočívá v rozpuštění katalyzátoru v polární fázi (nejčastěji vodné, z ekonomických i ekologických důvodů) a rozpuštění reaktantů ve fázi nepolární – organické. Nevýhodou tohoto uspořádání je, že reakce probíhá pouze na rozhraní fází (oproti katalýze homogenní, kdy reakce probíhá v celém objemu), což lze částečně zlepšit intenzivním mícháním, použitím povrchově aktivní látky, popř. katalyzátoru fázového přenosu {3}.

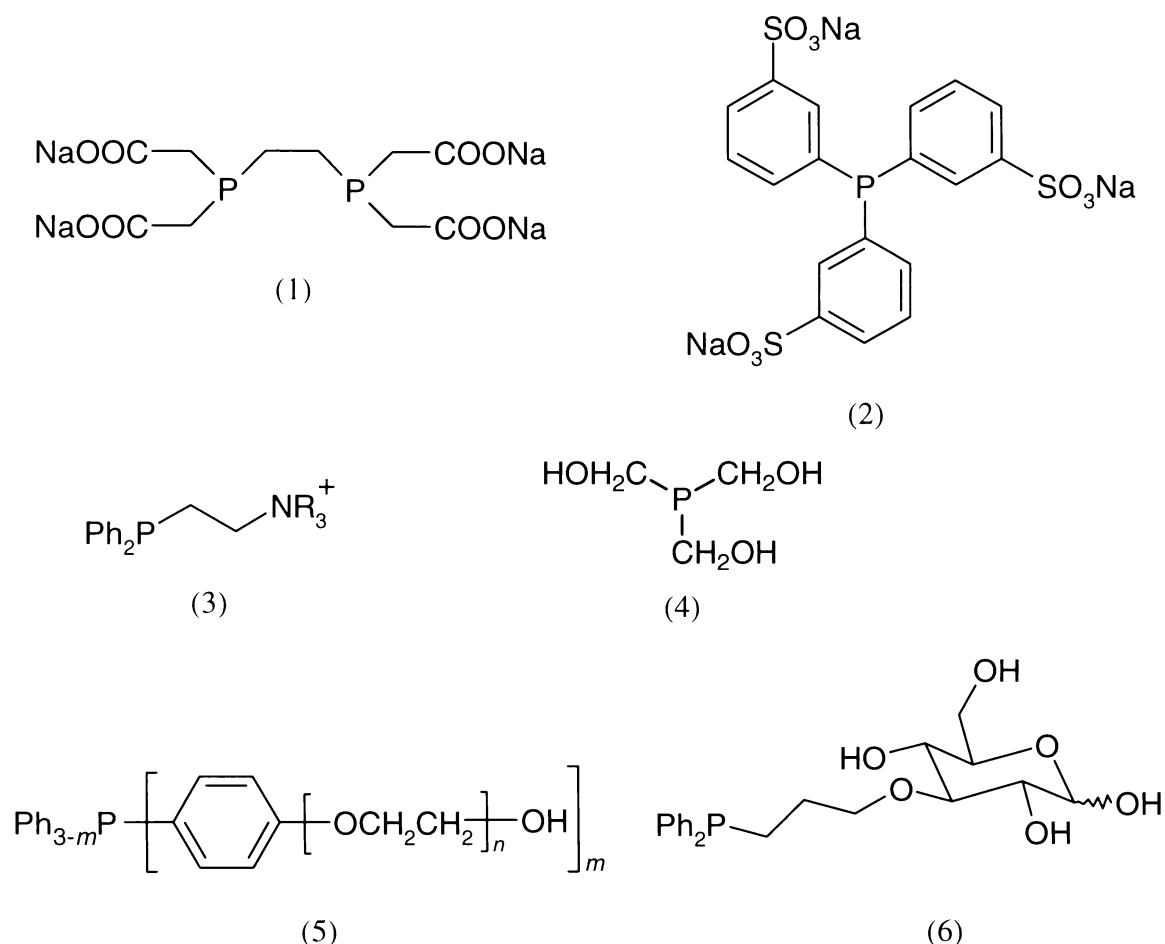
Existují i zajímavější postupy, při kterých se katalyzátor a reaktanty, na začátku v různých fázích, převedou během reakce do fáze jedné a na konci se rozdělí zpět. Toho se dá docílit použitím:

- fluorovaných rozpouštědel, jejichž mísitelnost s vodou i s organickými rozpouštědly silně závisí na teplotě {4}
- katalyzátoru s výraznou teplotní nebo pH závislostí distribučního koeficientu mezi polární (vodnou) a nepolární (organickou) fází {5}
- zakotvením jedné kapalné fáze na pevný nosič (princip rozdělovací chromatografie) {6}
- použití iontové kapaliny nebo superkritického rozpouštědla {1}

## 1.3 Hydrofilní fosfiny

Důležitými katalyzátory v organické syntéze jsou komplexy přechodných (hlavně platinových) kovů s různými ligandy. Z hlediska teorie měkkých a tvrdých kyselin a bází (HSAB) je různě substituovaný fosfin (měkká báze) vhodným ligandem k tvorbě stabilních komplexů s platinovými kovy (měkké kyseliny). Trialkyl a triarylfosfiny jsou látky nepolární (tj. i jejich komplexy jsou hydrofobní) a v případě použití v sofistikovanějších polárních katalytických procesech je nutné je nějakým způsobem „hydrofilizovat“, což se děje nejčastěji navázáním hydrofilní funkční skupiny na alkylovou nebo arylovou část fosfinu. V minulosti byly vyzkoušeny nejrůznější způsoby modifikace (viz **Obrázek 3**) pomocí karboxylátu (1), sulfonátu

(2 – TPPTS = triphenylphospine trisulfonate), amonné soli (3 – AMPHOS = ammoniumphospine) nebo soli fosfonia, hydroxylové (4) nebo polyetherové (5 – PEOTPP = polyethyleneoxide triphenylphospine) skupiny, sacharidu (6) a fosfonátu {5}.



**Obrázek 3** - Příklady fosfinů s hydrofilními skupinami.

Nejznámější a nejpoužívanější se stal trifenylofosfin substituovaný jednou (TPPMS = triphenylphospine monosulfonate) až třemi (TPPTS) sulfonovými skupinami, používaný v komplexu s  $Rh^I$  v heterogenním nebo bifázovém provedení nejrůznějších hydroformylací (obdoba Wilkinsonova katalyzátoru –  $[RhCl(PPh_3)_3]$ ) a dále spíše v laboratorním měřítku také s  $Ni^{II}$  pro Suzukiho „coupling“ a s  $Pd^{II,0}$  pro některé Heckovy reakce {5}.

Pokud je fosfin modifikován vhodnou polyetherovou funkcí (viz **Obrázek 3** odkaz (5)  $m \cdot n \geq 8$  {5}), lze u něj obvykle pozorovat výraznou teplotní závislost rozpustnosti ve vodě – při zvyšující se teplotě dochází ke srážení ligandu z vodného

roztoku a zároveň se zvyšuje rozpustnost v nepolárních aprotických rozpouštědlech. Obě tyto vlastnosti předurčují takové ligandy k použití ve funkci katalyzátorů fázového přenosu v teplotně regulované dvojfázové katalýze.

Kromě sulfonovaných fosfinů se také často používají aminofosfiny a karboxyláty, modifikace sacharidy je méně častá.

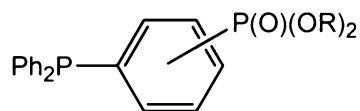
### 1.3.1 Fosfiny s fosfonátovou skupinou

Díky svým výjimečným vlastnostem je fosfonátová skupina zajímavým substituentem pro derivatizaci alkyl či arylfosfinů. Její přítomnost totiž zajišťuje dostatečnou rozpustnost ve vodě a zároveň snadné kovalentní navázání na inertní nosiče, jako jsou  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  či organické nebo anorganické polymery, popřípadě může být zabudována do trojrozměrné vrstevnaté struktury fosfonátů nebo směsných fosfonátů-fosfátů, např. fosfonátu zirkoničitého. Proto jsou fosfanylfosfonáty velmi vhodné pro použití v heterogenní nebo dvojfázové katalýze.

Oproti silně kyselým sulfonovým analogům závisí rozpustnost fosfonových kyselin na pH, kdy pod hodnotou 3 až 5 (závisí na struktuře konkrétního ligandu) jsou spíše nerozpustné, čehož lze využít při separaci ligandů, popř. jejich komplexů, extrakcí nebo srážením.

Hydrofilita připravovaných fosfinů je pozitivně ovlivněna počtem fosfonových skupin v molekule. Přitom vzájemná poloha těchto skupin může hrát významnou roli jak v syntetické dostupnosti ligandu, tak v jeho koordinačních i dalších vlastnostech (sorpce, rozpustnost). V minulosti připravené fosfanylfosfonáty je proto možné rozdělit podle počtu fosfonových skupin v molekule:

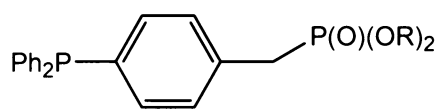
- 1) Jedna fosfonátová skupina
  - a) (TPPMP = triphenylphosphine monophosphonate) – jedna fosfonová skupina je na benzenové jádro trifenylfosfinu navázána přímo v polohách *o*, *m* i *p* {7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15}, nebo prostřednictvím methylenového můstku v *para* poloze {12, 14, 16, 17}:



***o*-L4:** R=Et

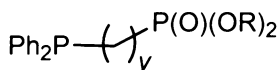
***m*-L4:** R=H

***p*-L4:** R=iPr

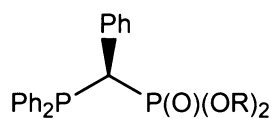


**L5:** R = Et, H

- b) deriváty obsahující difenylfosfanylovou skupinu vázanou na různě dlouhý alkylový řetězec **L6a** ( $y = 1-12$ ) {14, 15, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25} i v chirální podobě **L6b** {26, 27}:

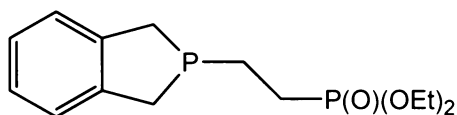


**L6a**

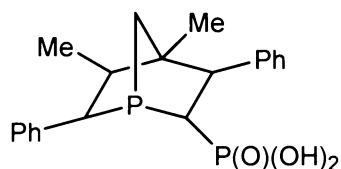


**L6b**

- c) heterocyklické fosfiny typu **L7a** {28} a deriváty 1-fosfanonbornadienu **L7b** {29}:

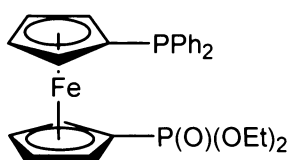


**L7a**



**L7b**

- d) deriváty ferrocenu {30}:

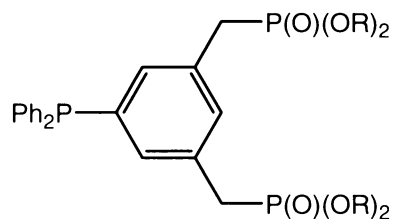


**L8**

- 2) Dvě fosfonátové skupiny

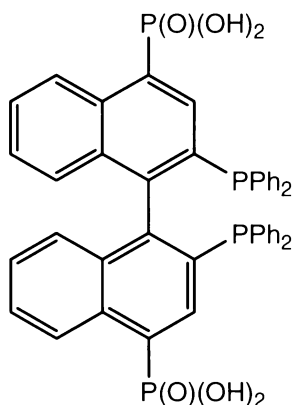
- a) TPPDP (triphenylphosphine diphosphonate) – fosfonová skupina navázána na dvě benzenové jádra trifenylfosfinu {11, 14, 31}

- b) obě fosfonové skupiny vázány na jedno jádro, ale přes methylenový můstek  
(R = Et, H) {17}:

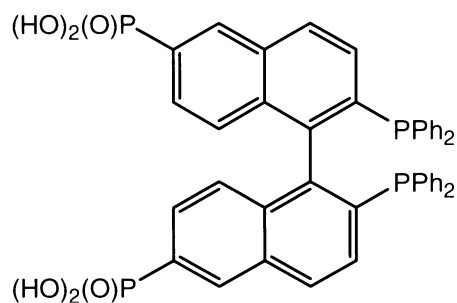


**L9:** R = Et, H

- c) různě substituovaný BINAP (= 2,2'-bis(difenylofosfanyl)-1,1'-binaftyl) např.  
**L10a,b** {32, 33}:

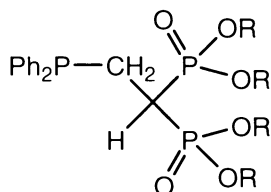


**L10a** {32}



**L10b** {33}

- d) difenylofosfin s *gem*-bis(fosfonátovou) skupinou {14, 24}:



**L11:** R = Et {24}

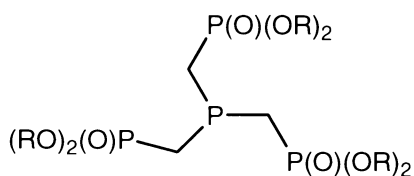
R = Na {14}

- 3) Tři a více fosfonátových skupin

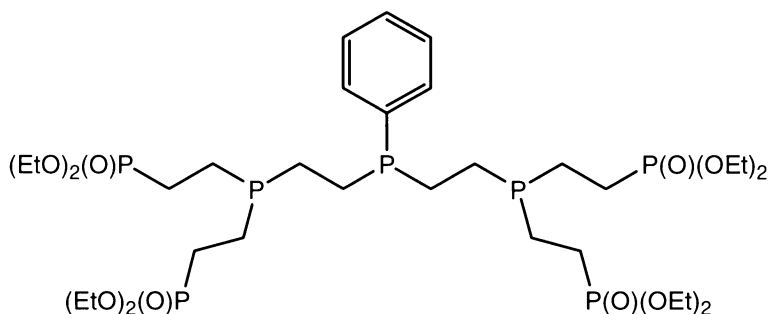
- a) TPPTP (triphenylphosphine triphosphonate) – fosfonová skupina navázána na všechna tři jádra trifenylofosfinu {34, 35, 36}



b) různý počet fosfonových skupin ve fosfinech dendritické struktury {37, 38, 39, 40}:

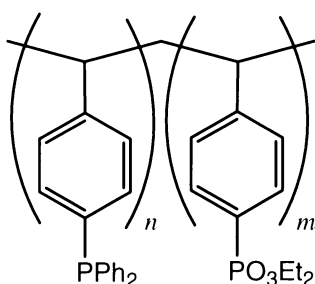


**L12**



**L13**

c) Substituovaný polystyren {41}:



**L14**

Dva nejdůležitější kroky v syntéze fosfanylfosfonátů jsou zavedení fosfonátové a fosfanylové funkce. Přitom je důležité pořadí těchto reakcí, neboť z důvodu citlivosti vůči oxidaci vzdušným kyslíkem je potřeba provádět manipulaci s fosfinem v inertní atmosféře. Proto se fosfanylová skupina většinou zavádí až na konci syntézy (popř. se redukuje připravený fosfinoxid).

### 1.3.2 Fosfiny s *gem*-bis(fosfonátovou) skupinou

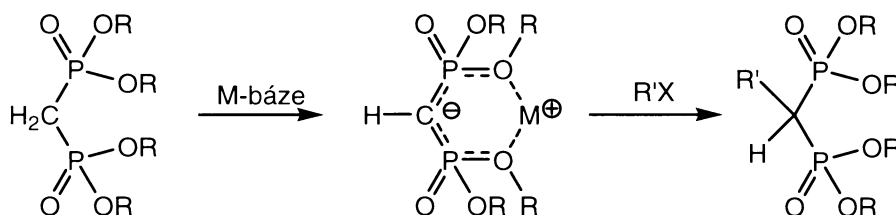
*gem*-Bis(fosfonátová) a fosfonátová skupina si jsou v mnoha ohledech velmi podobné. Vše, co bylo řečeno o fosfonátech, platí i pro *gem*-bis(fosfonáty), jejich vlastnosti však mohou být výhodnější (z hlediska větší hydrofilicity i sorpčních vlastností), postupy syntézy jsou ovšem jiné. Látky obsahující tuto funkční skupinu jsou známé v souvislosti s léčením osteoporózy, neboť se velmi efektivně váží na kostní tkáň. Jednoduché *gem*-bis(fosfonáty) se samy o sobě využívají jako léčiva {42} nebo mohou sloužit jen jako nosiče jiných léčiv {43}. Počet připravených

fosfanylbis(fosfonátů) je oproti fosfonátovým analogům řádově menší. Zatím jediná popsaná sloučenina je **L11** v podobě svého ethylesteru a sodné soli kyseliny (viz kap. 1.3.1 str. 12).

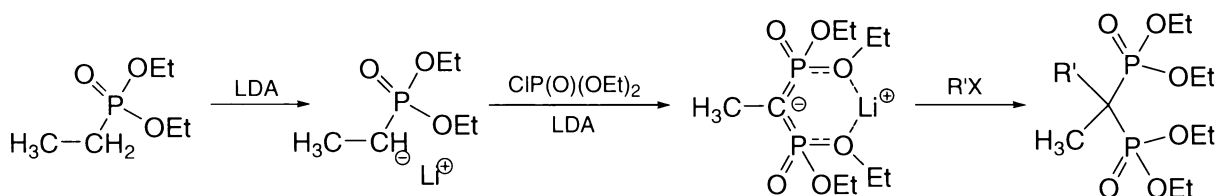
### 1.3.3 Zavedení fosfonátové a bis(fosfonátové) skupiny do molekuly

Postupů pro zavedení fosfonátové skupiny do molekuly je celá řada, obecnější shrnutí viz {17}. Pro zavedení bis(fosfonátové) skupiny mohou být použity následující reakce:

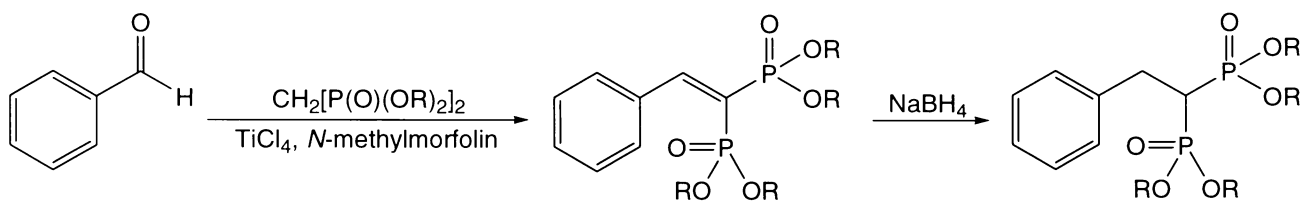
- 1) a) reakce tetraalkyl methylenbis(fosfonátu) s bází – kovový Na {44} a K {45}, NaH {46, 47, 48} nebo TIOEt {49}. Održením kyselého atomu vodíku vzniká příslušná sůl bis(fosfonátu), následnou reakcí s alkylhalogenidem dochází k substituci za vzniku příslušného alkylidenbis(fosfonátu) (analogie malonesterové syntézy):



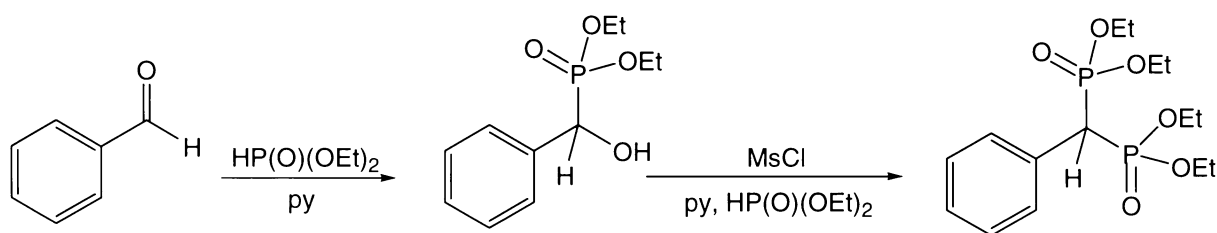
- b) generování lithné soli *in situ* reakcí LDA (*N,N*-diisopropylamid lithný) s diethyl ethylfosfonátem a diethyl chlorofosfátem následované substitucí alkylhalogenidem {50}:



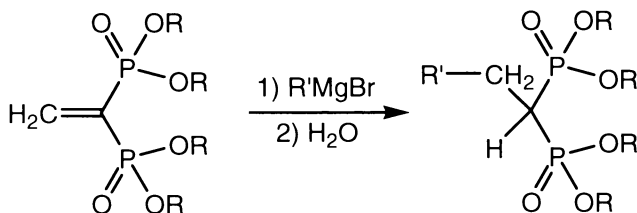
- 2) Knoevenagelova kondenzace arylaldehydu s tetraalkyl methylenbis(fosfonátem) v přítomnosti TiCl<sub>4</sub>, *N*-methylmorfolinu jako báze a následná redukce tetrahydridoboritanem sodným {51, 52}:



- 3) Dvojitá fosfonizace aldehydu diethylfosfitem v přítomnosti pyridinu jako báze {53}:



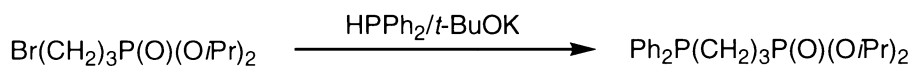
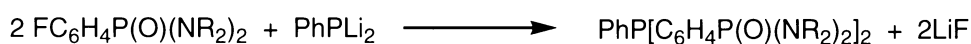
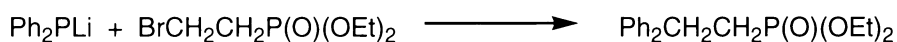
- 4) Michaelova adice Grignardových činidel na tetraalkyl ethylenbis(fosfonát) {54}:



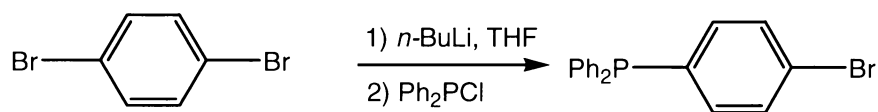
### 1.3.4 Zavedení difenylfosfanylové funkční skupiny do molekuly

Pro zavedení nebo generování fosfanylové skupiny slouží následující reakce:

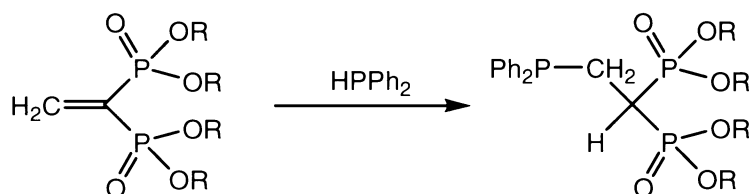
- 1) Nukleofilní substituce dobře odstupujících skupin (halogen, tosylát, aj.) anionty  $\text{Ph}_2\text{P}^-$  a  $\text{PhP}^{2-}$  ve formě solí s  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  {18, 31} nebo v systému  $\text{HPPH}_2$ /báze {20} pro vznik vazeb fosforu s aromatickým i alifatickým atomem uhlíku:



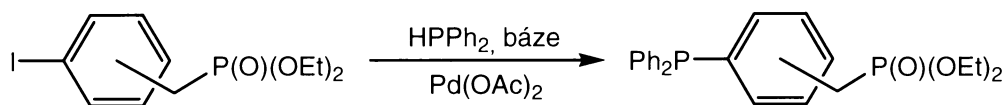
- 2) Substituce organolithné sloučeniny halofosfinem { 15 }:



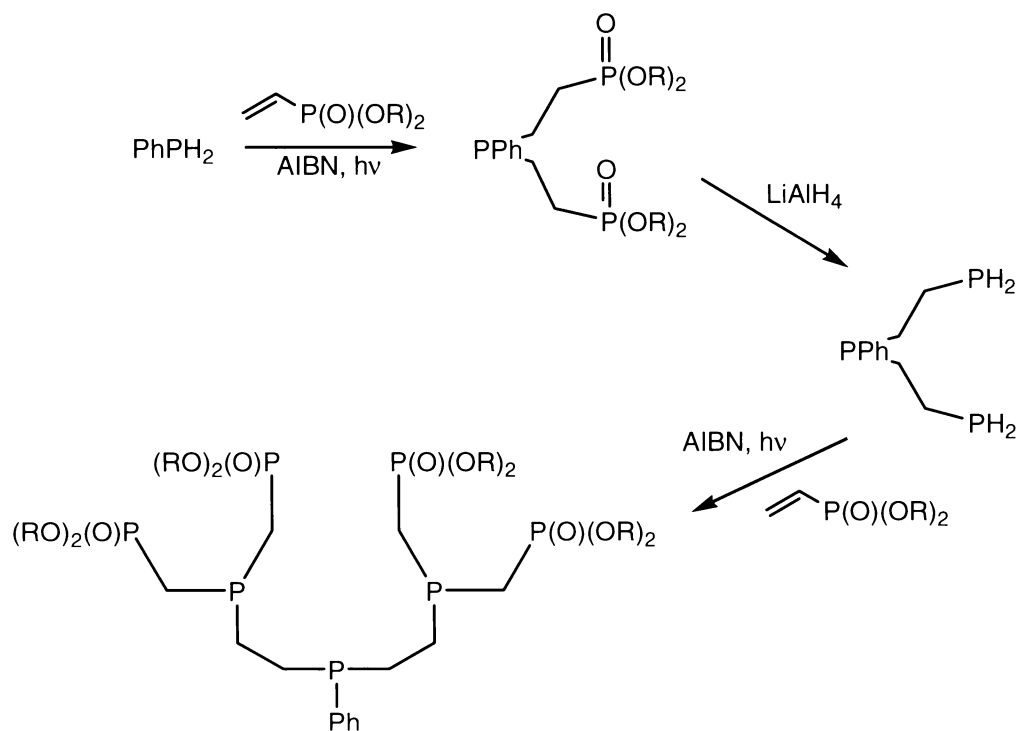
- 3) Bazicky či radikálově katalyzovaná adice primárního nebo sekundárního fosfinu na aktivovanou dvojnou vazbu (v  $\alpha$ -poloze k fosfonátu { 37, 39, 40 } nebo bis(fosfonátu) { 14 }):



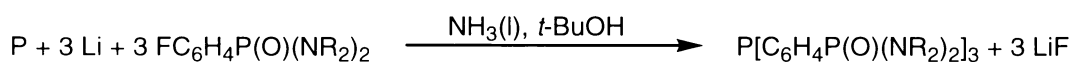
- 4) „Coupling“ aromatického halogenderivátu s látkou obsahující P–H vazbu katalyzovaný např.  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  nebo  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$  { 11, 12 }:



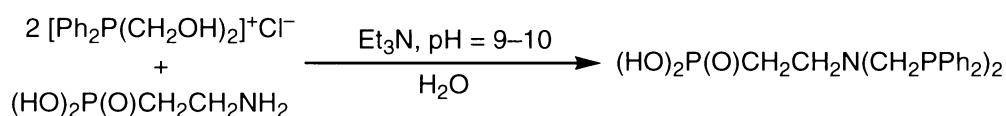
- 5) Redukce fosfonové a fosfinové funkční skupiny nebo fosfinoxidu pomocí  $\text{LiAlH}_4$  { 38, 39, 55, 56 }, fenyلسilanem { 23, 32 } nebo trichlorsilanem { 57 }:



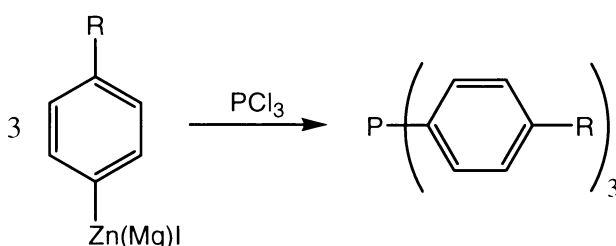
- 6) Reakce aromatických fluoroderivátů s činidlem vzniklým přidáním *t*-BuOH k suspenzi červeného fosforu a kovového Li v kapalném amoniaku {34, 35}:



- 7) Mannichova kondenzace chloridu bis(hydroxymethyl)difenylfosfonia s aminoalkylfosfonovou kyselinou za vzniku *N,N*-bis(difenylfosfanylmethyl)-aminoalkylfosfonové kyseliny {58}:



- 8) Reakce organozinečnatých nebo organohořečnatých sloučenin s halofosfiny {59}:



#### 1.4 Boranové adukty fosfinů

Fosfanylová skupina je v závislosti na substituentech různě citlivá vůči oxidaci. Řešení nabízí příprava stálejších „lewisovských“ aduktů s boranem. Jejich snadná syntéza i následné odstranění dělají z boranu vhodnou chránící skupinu. Manipulace a skladování takových látek je jednodušší – mohou být v této formě také snadno přečištěny (chromatografie, krystalizace).

**Pro jejich přípravu** jsou používány nejrůznější metody:

- 1) Reakce fosfinů

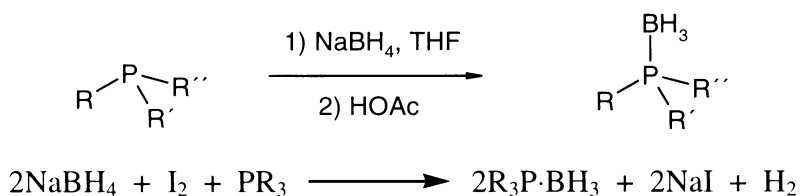
a) s diboranem:

za vzniku např.  $\text{PH}_3 \cdot \text{BH}_3$  {60},  $\text{Ph}_3\text{P} \cdot \text{BH}_3$  {61},  $\text{Ph}_2\text{PH} \cdot \text{BH}_3$  {62}. Reakce byla postupně nahrazena následujícími bezpečnějšími metodami. s boranovými adukty:

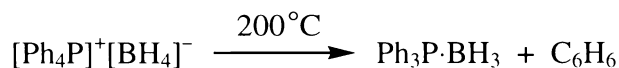
aminů – např.  $\text{Me}_3\text{N}\cdot\text{BH}_3$  {63, 64}, kdy fosfin nahrazuje amin v jeho aduktu. Posun rovnováhy reakce ve prospěch produktů silně závisí na donorových vlastnostech fosfinu, odvíjejících se od typu substituentů, takže většinou vzniká směs produktů, popř. reakce neprobíhá vůbec. Navíc může být obtížné připravený produkt z takové směsi izolovat. Tento problém byl vyřešen použitím labilnějších boranových aduktů jako  $\text{BH}_3\cdot\text{THF}$  nebo  $\text{BH}_3\cdot\text{SMe}_2$ , kdy reakce probíhá téměř kvantitativně za laboratorní teploty (primární {65}, sekundární {66}, terciární fosfiny {67, 68} i halofosfiny {69}).

b) s tetrahydridoboritany:

jako zdrojem  $\text{BH}_3$ . Aby reakce mohla proběhnout, je nutná přítomnost některé z dalších látek, jako jsou  $\text{CO}_2$ , aceton, ethanol, kyselina octová, kyselina chlorovodíková {57,70} nebo jod {71}:

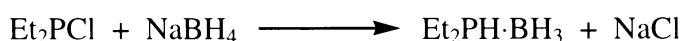


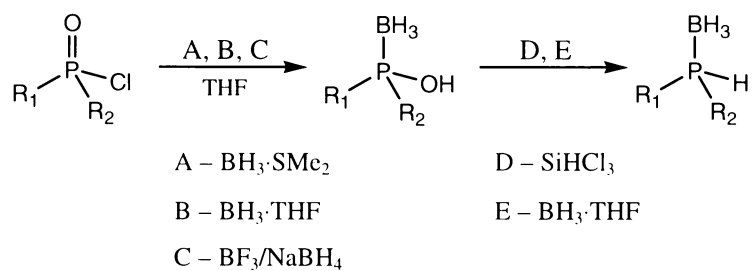
Zajímavá je i příprava tepelným rozkladem tetrahydridoboritanových solí fosfonia, připravovaných substituční reakcí bromidu fosfonia a  $\text{NaBH}_4$  {72, 73}:



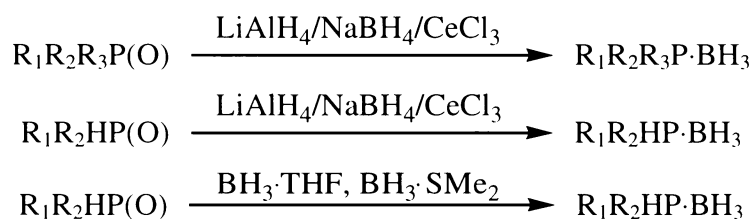
2) Redukce různých stálých fosfinových prekurzorů – z důvodu nesnadné manipulace, snadné oxidovatelnosti a toxicity primárních a sekundárních fosfinů – pomocí  $\text{BH}_4^-$  nebo aduktů s  $\text{BH}_3$ .

a) redukce chlorofosfinů a chloridů fosfinových kyselin {74, 75, 76, 77}:





b) redukce sekundárního nebo terciárního fosfinoxidu {78, 79, 80, 81, 82}:



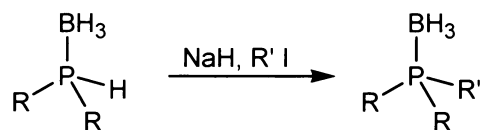
**K regeneraci fosfinů** do původní formy se používá mnoho „deprotekcí“ činidel, která by mohla být rozdělena do následujících skupin:

- 1) Aminy vázající boran. Používá se nadbytek sekundárních aminů jako HNet<sub>2</sub> nebo morfolin {78, 79}; zde však dochází k problémům s rovnováhou reakce popsanou výše (1b). Lepší výsledky poskytují terciární aminy TMEDA (*N,N,N',N'*-tetramethylethyldiamin) a DABCO (1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktan) {83, 84}. Nevýhodou tohoto provedení je přítomnost boranových aduktů aminů, protože jejich odstranění v inertních podmínkách může být složité.
- 2) Reakce s HBF<sub>4</sub>·Me<sub>2</sub>O a následná neutralizace nasyceným vodným roztokem NaHCO<sub>3</sub> poskytující velmi čisté produkty (oproti odstraňování boranu pomocí aminů) {85}.
- 3) Zajímavá alternativa použití 4Å molekulového síta (nutná přítomnost alkoholu) {86}, po skončení reakce se produkt oddělí filtrací.

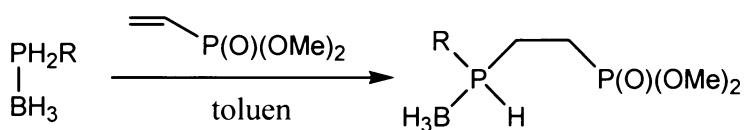
Další výhodou přípravy aduktů boranu s fosfiny je, že podléhají podobným reakcím jako fosfiny samotné {87, 88}, proto se místo nich často používají jako prekurzory (snazší manipulace). Příklady některých takových reakcí:

1) Reakce na aktivované P–H vazbě:

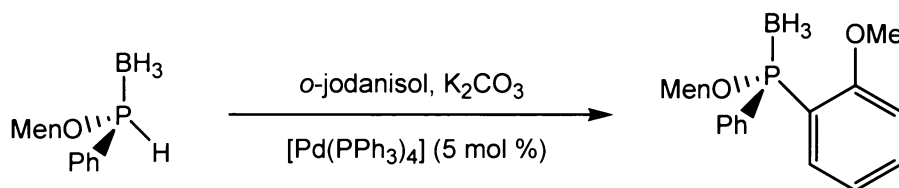
a) odštěpení protonu silnou bází a následná substituce s alkylhalogenidem {28}:



b) adice na aktivovanou dvojnou vazbu {89}:

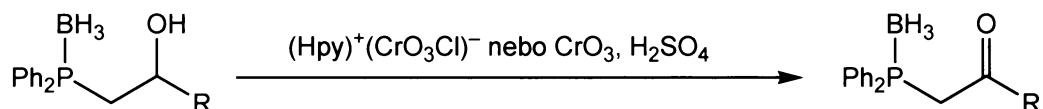


2) „P–C coupling“ s jodarylderivátem {90} (produktem je racemická směs):

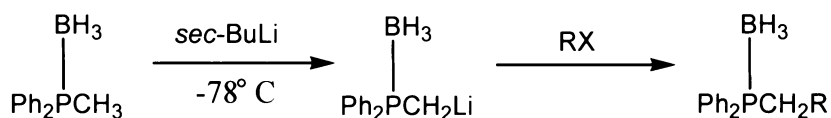


3) Reakce na postranním řetězci fosfinu:

a) oxidace hydroxylové skupiny v postranním řetězci (boranový adukt je odolný i vůči silným oxidačním činidlům) {91}:



b) odštěpení vodíku z methylové skupiny vázané na fosfor pomocí *sec*-BuLi a následná substituce s alkylhalogenidem {92}:





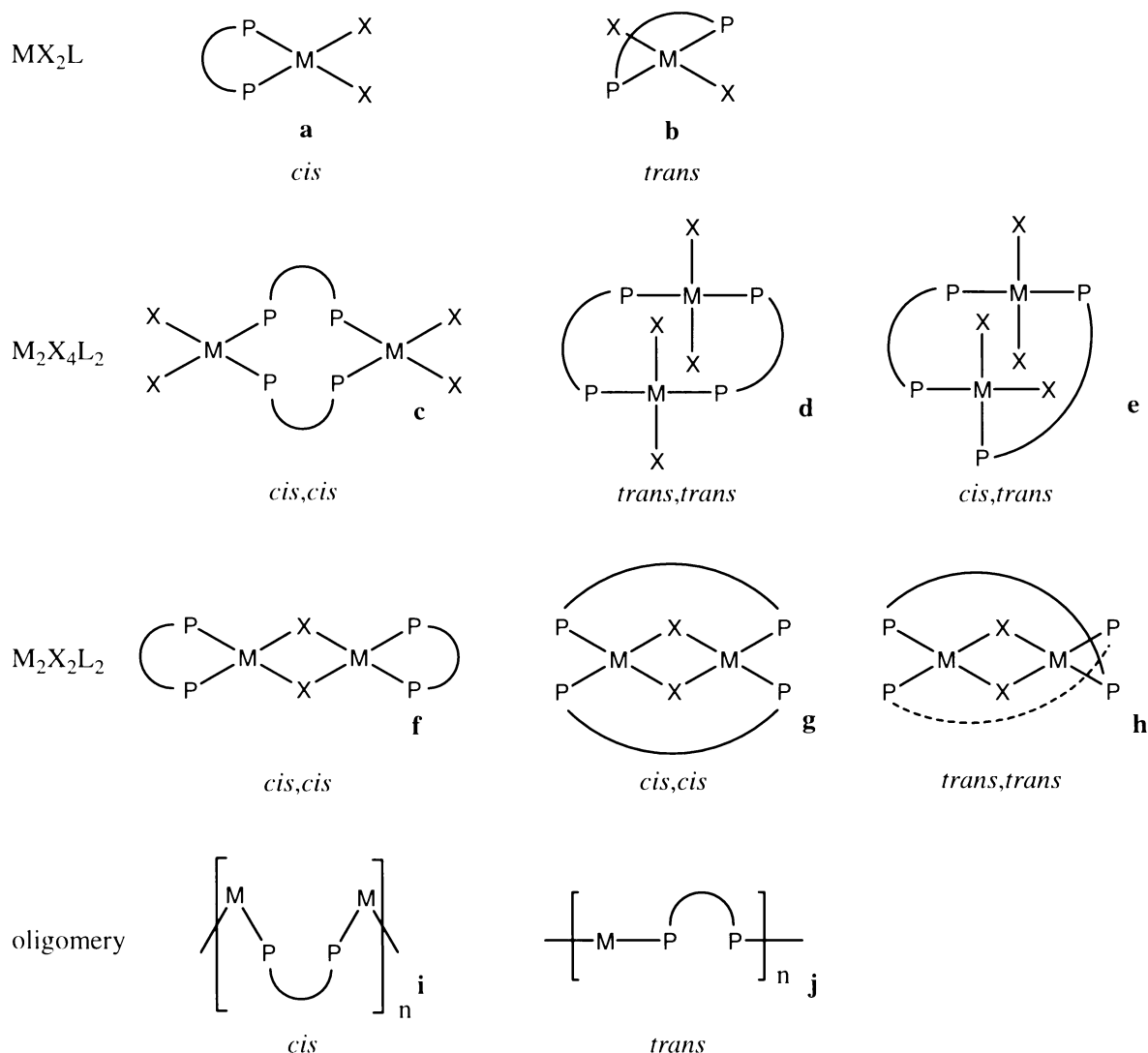
## 1.5 Způsoby koordinace $Pt^{II}$ , $Pd^{II}$ a $Rh^I$

Kovové ionty  $Pt^{II}$ ,  $Pd^{II}$  a  $Rh^I$  mají elektronovou konfiguraci valenční vrstvy  $d^8$  a většinou tvoří čtvercově planární komplexy.

Koordinace chování  $Pt^{II}$  a  $Pd^{II}$  je velmi podobné. Nejběžnější jsou jednojaderné komplexy typu  $[MX_{4-a}L_a]^{a-2}$ , kde X je halogen (i fluorid {93}) nebo pseudohalogen, L neutrální ligand (měkká báze dle HSAB teorie) jako karbonyl, alken nebo fosfin,  $a$  může nabývat hodnoty 1–4. Koordinace čtvrtého neutrálního ligandu L bývá doprovázena snížením oxidačního čísla kovu na 0. Nejčastěji jsou připravovány neutrální komplexy se stechiometrií  $MX_2L_2$ . Takovéto částice mohou vystupovat v podobě dvou polohových izomerů *cis* nebo *trans*, které se liší fyzikálními (spektroskopické projevy, dipólový moment, barva) i chemickými vlastnostmi (rozpuštěnost, reaktivita). U platnatých komplexů jsou známy oba izomery *cis* i *trans* a jejich izomerace v pevném stavu i v roztoku nebývá spontánní – musí se indukovat např. UV zářením. Naopak u palladnatých komplexů je *cis* uspořádání v pevném stavu vzácné a v roztoku existuje dynamická rovnováha mezi *cis* a *trans* izomerem, která je ovlivněna koncentrací, rozpouštědlem, teplotou a také sterickou náročností ligandu.

Z vícejaderných komplexů jsou nejznámější  $[M_2X_2L_4]$  a  $[M_2X_4L_2]$  včetně kombinace obou iontů v jednom komplexu.

U bidentátních ligandů je situace komplikovanější, protože záleží na jejich sterických nárocích (vzdálenost a orientace donorových atomů), což může vést k vytvoření komplexů jednojaderných, dvojjaderných či vícejaderných s konfigurací *cis* nebo *trans*. Může tak vznikat směs špatně dělitelných izomerů i polymerů. Způsoby koordinace mohou být následující (viz **Obrázek 4**):

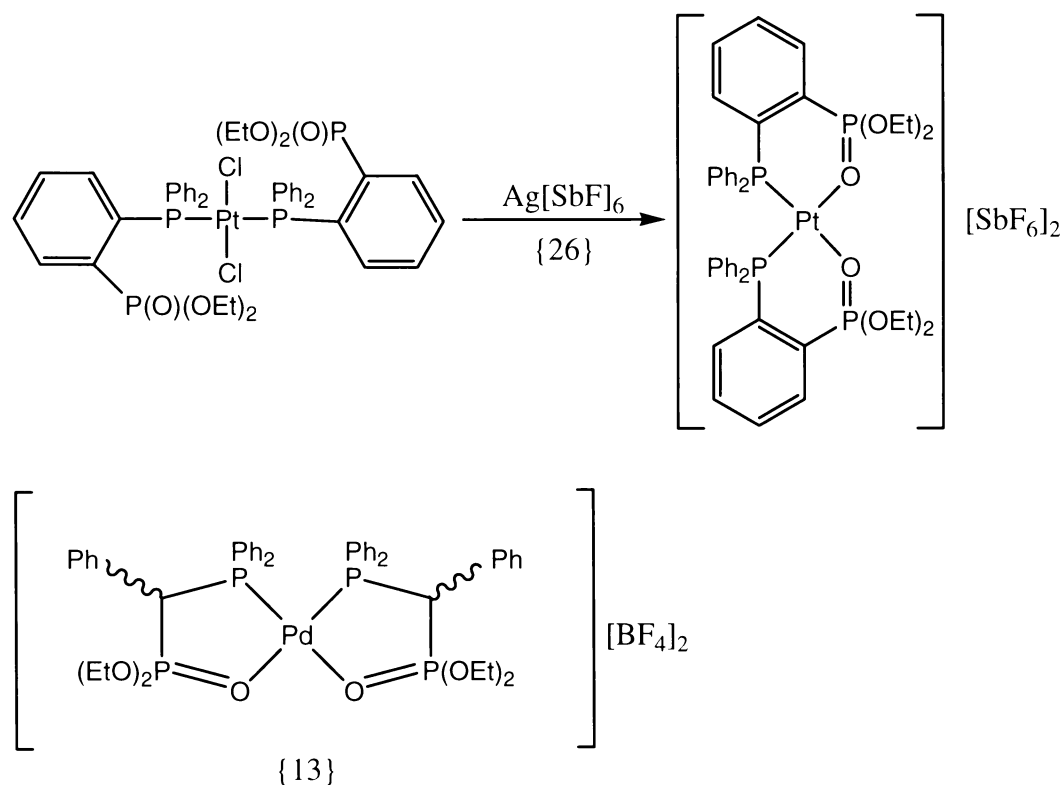


**Obrázek 4** - Teoretické koordinační módy bidentátního fosfinu v komplexech s platinovými kovy

Komplexy s  $\text{Rh}^{\text{I}}$  jsou oproti  $\text{Pt}^{\text{II}}$  a  $\text{Pd}^{\text{II}}$  odlišné. Nejběžnější komplexy s fosfiny jsou  $[(\text{Y})\text{Rh}(\text{X})(\text{L})]$ , kde  $\text{X}$  = halogen,  $\text{L}$  = fosfin a  $\text{Y}$  je jeden ligand obsazující dvě koordinační místa na centrálním atomu většinou cyklookta-1,5-dien (1,5-cod) nebo bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien (nonbornadien = nbd) nebo  $\text{Y}$  symbolizuje dva jednovazné ligandy, např.  $\text{CO}$ . V případě nadbytku fosfinu může dojít k substituci  $\text{Y}$  za vzniku komplexu s třemi koordinovanými fosfinovými ligandy –  $[\text{Rh}(\text{X})(\text{L})_3]$  ( $\text{X}$  =  $\text{Cl}$ ,  $\text{L}$  =  $\text{PPh}_3$  – Wilkinsonův katalyzátor). Oproti  $\text{Pd}^{\text{II}}$  a  $\text{Pt}^{\text{II}}$  má  $\text{Rh}^{\text{I}}$  větší tendenci k tvorbě můstkových komplexů. Příkladem mohou být dimerní sloučeniny obecného typu

$[(Y)Rh(\mu-X)_2Rh(Y)]$  ( $Y$  definováno výše,  $X$  = můstkový halogen), které často slouží jako prekurzory pro přípravu výše uvedených komplexů (štěpení dimeru a koordinace fosfinu).

U fosfonovaných fosfinů ještě přichází v úvahu bidentátní koordinace typu  $P,O$  tehdy, pokud je to stericky možné. Tento typ koordinace je usnadněn chelátovým efektem, kdy vzniká pěti- {26, 27, 31} nebo šestičlenný {13} kruh, a to abstrakcí halogenu přídatkem  $Ag[BF_4]$  {27} nebo  $Ag[SbF_6]$  {13} z komplexu kov-halogen-ligand (platí spíše pro  $Pt^{II}$  a  $Pd^{II}$ ) nebo dekarboxylací komplexu kov-halogen-karbonyl-ligand (hlavně u  $Rh^I$ ), kde je ligand koordinovaný fosfinovou částí (viz **Obrázek 5**).



**Obrázek 5** - Příklady bidentátně  $P,O$  koordinovaných fosfanylfosfonátů na  $Pt^{II}$  {26} a  $Pd^{II}$  {13}

## 1.6 Příprava fosfinových komplexů Pt<sup>II</sup>, Pd<sup>II</sup> a Rh<sup>I</sup>

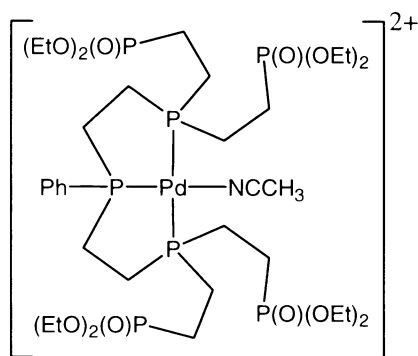
Při přípravě komplexů Pt<sup>II</sup> a Pd<sup>II</sup> se vychází z ligandu a prekursoru příslušného kovu, kterým bývá MX<sub>2</sub>, popř. [MX<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> (X = halogen, převážně Cl nebo Br) nebo komplex o požadované stechiometrii [MX<sub>2</sub>Y<sub>2</sub>], kde jako Y bývá vázán slabě se koordinující a snadno odstupující ligand typu MeCN, THF (někdy také PPh<sub>3</sub>) nebo místo dvou Y např. jeden 1,5-cod. Jako prekursor pro přípravu Rh<sup>I</sup> komplexů slouží buď halogenidy typu RhX<sub>3</sub>, nebo dimerní sloučeniny [( $\eta$ -olefin)Rh( $\mu$ -X)<sub>2</sub>Rh( $\eta$ -olefin)], [(CO)<sub>2</sub>Rh( $\mu$ -X)<sub>2</sub>Rh(CO)<sub>2</sub>] nebo také jednojaderné komplexy [Rh( $\eta$ -nbd)<sub>2</sub>]BF<sub>4</sub>, [Rh(acac)(CO)<sub>2</sub>] (olefin = 1,5-cod nebo nbd, acac = acetylacetonát = pentan-2,4-dionát). Konkrétní způsoby provedení syntézy komplexů se odvíjí od povahy fosfinového ligandu i příslušného prekursoru (hlavně rozpustnost v použitých rozpouštědlech, stereochemie). Lze je rozdělit z hlediska fází na homogenní (ligand i prekursor jsou rozpuštěné v jedné fázi) a heterogenní, zahrnující tři možné systémy:

- 1) kapalina/kapalina – ligand je rozpustný v jedné fázi a prekursor ve druhé (obě fáze jsou nemísitelné, reakce probíhá na rozhraní).
- 2) kapalina/pevná látka – ligand je rozpuštěn v rozpouštědle, ve kterém se prekursor nerozpouští a je přítomen v pevné fázi (popř. naopak). Také tavení ligandu a prekursoru bez rozpouštědla.
- 3) kapalina/pevná látka/pevná látka – ligand ani prekursor nejsou v rozpouštědle rozpustné a jsou přítomny jako pevné fáze.

## 1.7 Přehled dříve připravených komplexů fosfanylfosfonátů a fosfanylbis(fosfonátů)

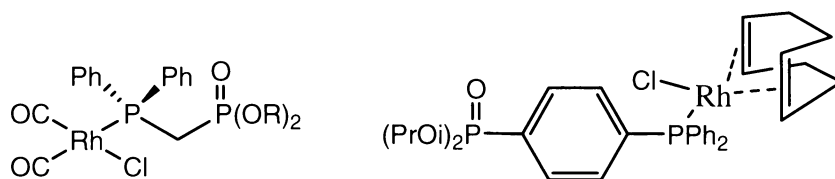
### 1.7.1 Komplexy Pt<sup>II</sup>, Pd<sup>II</sup> a Rh<sup>I</sup>

Byl připraven velký počet různých fosfanylfosfonátů a stejně tak i jejich komplexů s Pt<sup>II</sup> a Pd<sup>II</sup>, a to s ligandy v podobě jak fosfonátových esterů, tak i volných kyselin nebo jejich sodných solí – kompletní shrnutí {17}. Jako příklad může být uveden nevšední komplex tridentátně vázaného dendritického ligandu **L13** s Pd<sup>II</sup> {39} (viz **Obrázek 6**).



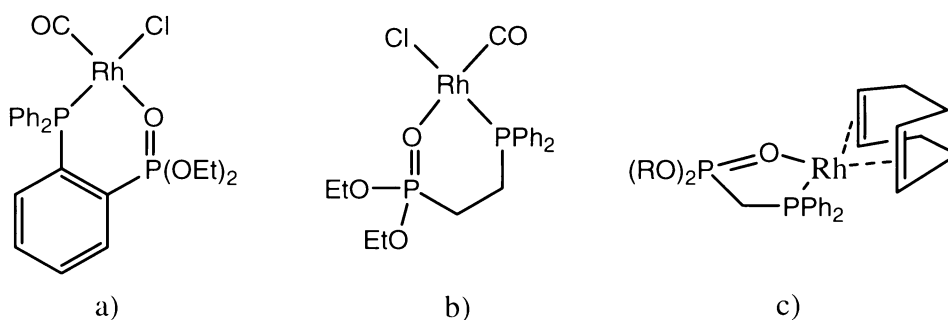
**Obrázek 6** - Kationický komplex  
 $[\text{Pd}(\text{MeCN})(\text{L13-P})]^{2+}$  {39}

1,5-cod, jsou  $[\text{RhCl}(\eta\text{-}1,5\text{-cod})(\text{p-L4-}\kappa\text{P})]$  {9, 21} a dále série komplexů  $[\text{RhCl}(\eta\text{-}1,5\text{-cod})(\text{L6a-}\kappa\text{P})]$ , kde pro **L6a** platí  $y = 1, 2, 3$  (R různé) {19, 20, 21} (viz **Obrázek 7**) a ojedinělý případ  $y = 12$ , R = Na {25}.



**Obrázek 7** - Příklady komplexů  $\text{Rh}^I$  s monodentátně vázanými ligandy **L6a** ( $y = 1$ ) {24} a **p-L4** {9, 21}.

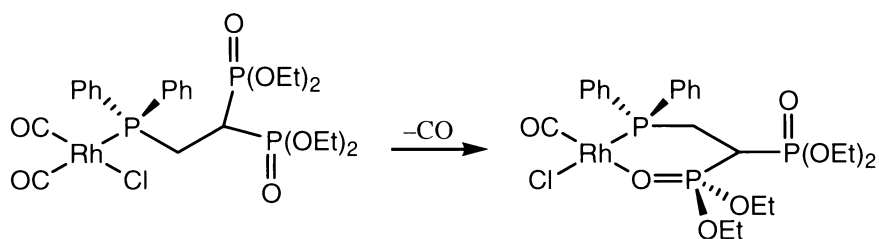
2) Komplexy s ligandy koordinujícími se *P,O*-bidentátně (tj. přes fosfin i fosfonát): Znovu se objevují komplexy s oxidem uhelnatým  $[\text{RhCl}(\text{CO})_2(\text{o-L4-}\kappa^2\text{P,O})]$  {13} a s ligandy **L6a** ( $y = 1$ ) a **L11** v komplexech  $[\text{RhCl}(\text{CO})_2(\text{L-}\kappa^2\text{P,O})]$ , kde Le Gall a spol. zkoumali katalytickou aktivitu při hydroformylaci styrenu v závislosti na velikosti chelátového kruhu {24}. Dále byla připravena série komplexů s 1,5-cod  $[\text{Rh}(\eta\text{-}1,5\text{-cod})(\text{L6a-}\kappa^2\text{P,O})]$  pro **L6a**  $y = 1, 2, 3$ ; R různé {20, 21} (viz **Obrázek 8**).



**Obrázek 8** - Příklady komplexů  $\text{Rh}^{\text{I}}$  s  $P,O$ -bidentátně vázanými ligandy a) ***o*-L4** {13}, b) **L6a** ( $y = 2$ ,  $R = \text{Et}$ ) {24}, c) **L6a** ( $y = 1$ ) {20}, {21}

Tento typ koordinace může být nazván hemilabilní, neboť fosfonát není vázán příliš silně a může být nahrazen, např. nadbytkem CO (reverzibilně). Tato vlastnost je důležitá v katalytických procesech s  $\text{Rh}^{\text{I}}$  (karbonylace methanolu), protože otevření  $P,O$ -chelátového kruhu vede ke vzniku volného koordinačního místa v komplexu s  $\text{Rh}^{\text{I}}$ . Zpětným navázáním fosfonátu na  $\text{Rh}^{\text{III}}$ -intermediát, vniklý oxidativní adicí, se usnadňuje následná redukční eliminace {19, 20, 21, 24}.

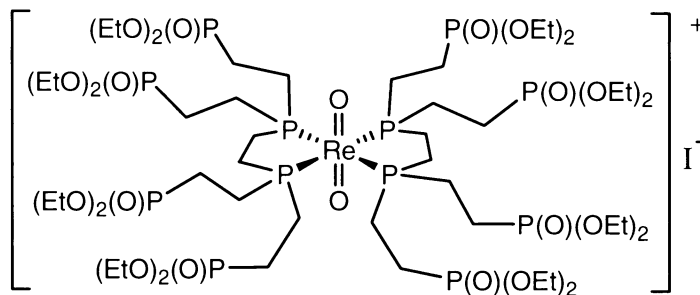
Komplexy  $\text{Rh}^{\text{I}}$  s fosfanylbis(fosfonátem) **L11** jsou popsány pouze dva (viz **Obrázek 9**) – ligand **L11** se koordinuje oběma výše popsány módy (což je umožněno stericky vhodnou polohou fosfonátové skupiny):



**Obrázek 9** – Způsoby koordinace ligandu **L11** v komplexech  $\text{Rh}^{\text{I}}$  {24}

## 1.7.2 Komplexy ostatních kovů

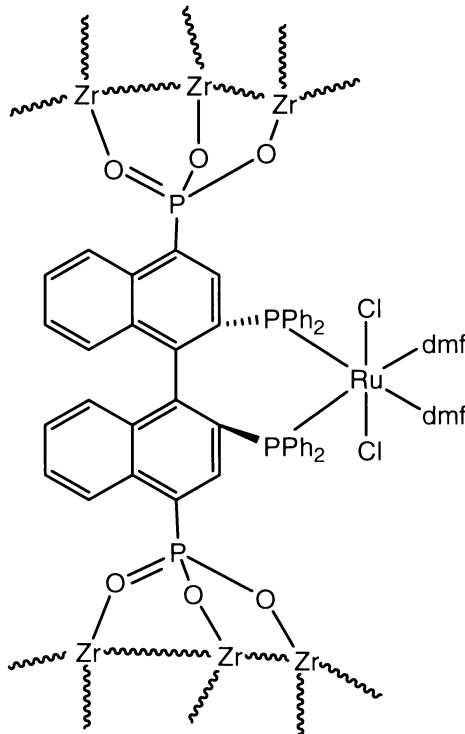
Dalším kovem, s nímž byl připraven komplex tetrakis(fosfonátového) difosfinu, bylo rhenium (viz **Obrázek 10**) v podobě  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{O}_2]^+$  {40}:



**Obrázek 10** - Kationtový komplex  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{O}_2]^+$  s difosfinovým ligandem {40}

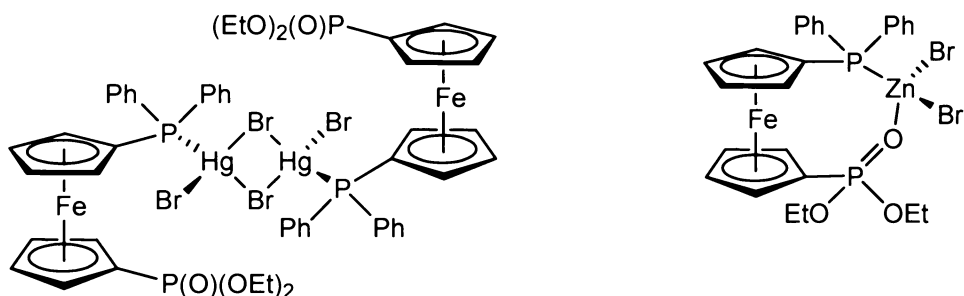
Další popsanou sloučeninou fosfanylfosfonátů byl karbonylový komplex molybdenu  $[\text{Mo}(\text{CO})_5(m\text{-L4-}\kappa\text{P})]$ , který byl fosfonátem navázan na povrch  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ve formě monomolekulární vrstvy {36}.

Také byl připraven komplex ruthenia  $[\text{RuCl}_2(\text{dmf})_2(\text{L10a})]$ , který byl následně vázán pomocí  $\text{Zr}(t\text{-BuO})_4$  do struktury fosfonátu zirkoničitého {33} (viz **Obrázek 11**).



**Obrázek 11** - Ruthenatý komplex ligandu **L10a** zabudovaný do struktury fosfonátu zirkoničitého {33}

Komplexní sloučeniny  $\text{Zn}^{\text{II}}$ ,  $\text{Cd}^{\text{II}}$  a  $\text{Hg}^{\text{II}}$  byly připraveny od fosfanylfosfonovaného ferrocenu **L8** {30}, jenž se koordinoval monodentátně fosfinovou částí i *P,O*-bidentátně (viz **Obrázek 12**).



**Obrázek 12** – Komplexy s ligandem **L8** koordinovaným monodentátně v  $[\text{HgBr}(\mathbf{L8}-\kappa P)(\mu\text{-Br})_2\text{HgBr}(\mathbf{L8}-\kappa P)]$  i bidentátně v  $[\text{ZnBr}_2(\mathbf{L8}-\kappa^2 P,O)]$  {30}



## 2. Cíl práce

Cílem této práce je syntetizovat zatím nepopsané ligandy **L1** a **L2** (ve formě esterů **Et<sub>4</sub>L1**, **Et<sub>4</sub>L2** i kyselin **H<sub>4</sub>L1**, **H<sub>4</sub>L2**), které budou obsahovat bis(fosfonátovou) funkční skupinu na místo skupiny fosfonátové, jako analogy ligandů **L5** a **L9**, připravených P. Holzhauserem a Z. Rohlíkem v rámci jejich diplomových prací {16, 17}. Změna funkční skupiny by měla vylepšit požadované vlastnosti připravených fosfanylbis(fosfonátů) – lepší rozpustnost v polárním prostředí a silnější chemisorpce na povrch oxidických materiálů.

Během syntézy **L1** bylo zjištěno, že může být analogickou metodou připraven bidentátní difosfin **L3**. Kvůli rozšíření možností z hlediska způsobů koordinace bylo rozhodnuto o jeho syntéze, jak ve formě esteru **Et<sub>4</sub>L3**, tak i ve formě kyseliny **H<sub>4</sub>L3** (struktury popsanych derivátů včetně názvů a zkratk, používaných pro jejich označení v dalším textu, viz **Obrázek 13**).

Koordinační vlastnosti připravených ligandů budou zkoumány na komplexech s Pt<sup>II</sup>, Pd<sup>II</sup> a Rh<sup>I</sup>, což jsou typické měkké kyseliny dle HSAB a časté centrální atomy v katalyticky aktivních sloučeninách.



### 3. Experimentální část

#### 3.1 Seznam chemikálií a rozpouštědel

Za názvem chemikálie je uveden typ solvátu, popř. koncentrace v dodaném roztoku, v závorce je napsán název výrobce. Pokud není uvedeno jinak, chemikálie jsou produkty firmy Lachema. V případě, že byla rozpouštědla použita v deoxygenované formě, je v závorce popsána příslušná sušící procedura (tato rozpouštědla byla následně deoxygenována destilací v proudu Ar).

aceton (Penta)

acetonitril

aktivní uhlí (Fluka)

4-aminotoluen (*p*-toluidin)

argon 99,9996 % (Linde)

$\alpha,\alpha'$ -azobis(izobutyronitril) (Fluka)

BH<sub>3</sub>·THF, 1M roztok v THF (Aldrich)

*N*-bromsukcinimid (Acrōs)

*n*-butyllithium, 2M roztok v hexanu (Aldrich)

cyklookta-1,5-dien (1,5-cod)

dibrommethan (Fluka)

diethyl ethylfosfonát (Albright&Wilson, USA)

diethyl chlorofosfát (Albright&Wilson, USA)

*N,N*-dimethylformamid

dusitan sodný

ethanol

ethylacetát

HBF<sub>4</sub>·Me<sub>2</sub>O (Aldrich)

hexan

hydrid sodný, 55 % v minerálním oleji (Fluka)

hydrogenuhličitan sodný

hydroxid draselný

hydroxid sodný

chlorid sodný  
chlorid palladnatý (Strem)  
chlorid platnatý (Strem)  
chloroform  
jodid draselný  
kyselina chlorovodíková, konc. 36 % (Penta)  
kyselina octová, konc. 99 %  
kyselina sírová, konc. 98 % (Penta)  
lithium  
methanol  
4Å molekulové síto (aktivováno 12 h zahřáním na 350 °C a sekurováno Ar, Fluka)  
octan draselný, bezvodý (Acrōs)  
octan palladnatý (Strem)  
[( $\eta$ -1,5-cod)Rh( $\mu$ -Cl)<sub>2</sub>Rh( $\eta$ -1,5-cod)] – dříve připravený v laboratoři  
síran sodný, bezvodý (Penta)  
siřičitan sodný  
triethylfosfit (Fluka)  
tetrachloropalladnatan draselný – připravený regenerací zbytků obsahujících Pd  
tetrachloroplatnatan draselný – připravený regenerací zbytků obsahujících Pt  
thiosíran sodný, pentahydrát  
uhličitan draselný

***Deoxygenovaná rozpouštědla:***

diethylether (Na)  
dichlormethan (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)  
N,N-dimethylacetamid (BaO, vakuová destilace)  
ethanol (Na; bezvodý denaturovaný hexanem)  
HCl, azeotropická 20,2 % (destilovaná)  
tetrahydrofuran (K/benzofenon)  
tetrachlormethan (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)  
toluen (Na,K/benzofenon)  
voda (destilovaná)

***Deuterovaná rozpouštědla:***

$\text{CDCl}_3$  (obsah D 99,8 %, Aldrich)

$\text{CD}_3\text{OD}$  (obsah D 99,8 %, Aldrich)

$\text{D}_2\text{O}$  (obsah D 98 %, Aldrich)

$\text{NaOD}$ , ~0,2M (připravený rozpuštěním kovového Na v  $\text{D}_2\text{O}$ )

## 3.2 Metodika

### 3.2.1 Charakterizační metody

#### *NMR spektroskopie*

Základní metodou pro charakterizaci připravených látek i meziproductů bylo měření  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ,  $^{31}\text{P}$  a  $^{195}\text{Pt}$  NMR spekter na přístroji VARIAN INOVA 400 (PřF UK). Hodnoty rezonančních frekvencí jednotlivých jader a chemických posunů příslušných standardů použitých jako referenčních činidel jsou uvedeny v **Tabulce 1**.

**Tabulka 1** - Měřená jádra, jejich rezonanční frekvence a chemické posuny standardů

| Měřené jádro      | Rezonanční frekvence [MHz] | Chemické posuny příslušných standardů*   |
|-------------------|----------------------------|--|
| $^1\text{H}$      | 399,95                     | TMS (i) $\delta = 0,00$ ppm; $\text{CD}_3\text{OD}$ (i) $\delta = 3,31$ ppm;<br>$t\text{-BuOD}$ (i) = 1,25 ppm |
| $^{13}\text{C}$   | 100,58                     | $\text{CD}_3\text{OD}$ (i) $\delta = 49,0$ ppm; $\text{CDCl}_3$ (i) $\delta = 77,0$ ppm                        |
| $^{31}\text{P}$   | 161,92                     | $\text{H}_3\text{PO}_4$ (5 % roztok v $\text{H}_2\text{O}$ ) (e) $\delta = 0,0$ ppm                            |
| $^{195}\text{Pt}$ | 85,52                      | $\text{K}_2\text{PtCl}_4$ (nasycený roztok v $\text{D}_2\text{O}$ ) (e) $\delta = 1620$ ppm                    |

\*(i) – interní, (e) – externí

Hodnoty chemických posunů  $\delta$  v celém textu jsou udávány v ppm pro  $^1\text{H}$  na dvě desetinná místa, pro  $^{13}\text{C}$  a  $^{31}\text{P}$  na jedno desetinné místo a pro  $^{195}\text{Pt}$  na celé číslo. Hodnoty interakčních („coupling“) konstant jsou zaokrouhleny na jedno desetinné místo, pouze v případě  $^{195}\text{Pt}$  na celé číslo. Měření probíhala za laboratorní teploty 25 °C.

Pro přípravu měřených vzorků byla použita deuterovaná rozpouštědla  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ,  $\text{D}_2\text{O}$ , ~0,2M NaOD, popř. jejich směs (i s nedeuterovanými rozpouštědly). Vzorky kyselin **H<sub>4</sub>L1** a **H<sub>4</sub>L3** a jejich komplexů byly připraveny suspendováním dané látky v  $\text{D}_2\text{O}$  a jejím rozpuštěním přidáváním ~0,2M NaOD až k hodnotě pH 9.

NMR spektra prezentovaná v diskuzi (kap. 4.2.3) a v **Příloze I** byla zpracována v programech MestRe-C Lite {94} a ChemDraw.

### ***Hmotnostní spektrometrie***

Hmotnostní spektra byla naměřena na spektrometru Bruker ESQUIRE 3000 umožňujícím ionizaci elektrosprejem a vybaveným iontovou pastí. Při měření byly jeho detektorem sledovány kladné i záporné ionty, v charakterizacích jednotlivých látek jsou uváděny pouze intenzivní signály, které se podařilo interpretovat.

### ***RTG difrakce***

Rentgenová strukturní analýza byla prováděna na přístroji NONIUS KAPPA CCD. Jako zdroj záření byla použita molybdenová lampa ( $K_{\alpha} = 0,71073$  nm). Vzorky byly měřeny při teplotě 150 K. Struktury byly vyřešeny přímými metodami (SIR92 {95}) a vypřesněny programem SHELX97 {96}.

### ***Infračervená a Ramanova spektroskopie***

Infračervená spektra ve vzdálené IČ oblasti ( $100\text{--}600$   $\text{cm}^{-1}$ , rozlišení  $4$   $\text{cm}^{-1}$ ) byla naměřena na spektrometru FTIR MAGNA 760 NICOLET. Vzorky byly měřeny v podobě polyethylenových tablet při teplotě  $25$  °C a v atmosféře suchého vzduchu.

Měření Ramanových spekter bylo provedeno na stejném přístroji s připojeným modulem NEXUS NICOLET (Nd-YVO<sub>4</sub> laser,  $\lambda = 1064$  nm). U některých vzorků docházelo k degradaci, takže příslušná spektra nemohla být změřena.

### ***Tenkvrstvá chromatografie (TLC)***

K chromatografii na tenké vrstvě byly použity hliníkové fólie s vrstvou silikagelu nebo aluminu impregnované fluorescenčním barvivem a CaSO<sub>4</sub> jako pojivem (silikagel 60 F254, aluminiumoxid 60 F254 neutrální – typ E, Merck). Pro detekci bylo použito zhášení fluorescence pod UV lampou ( $\lambda = 254$  nm, 8W), popř. expozice chromatogramů parami jódu; pro látky obsahující Pt, Pd nebo Rh byl použit nasycený vodný roztok KI.

### ***Elementární analýza***

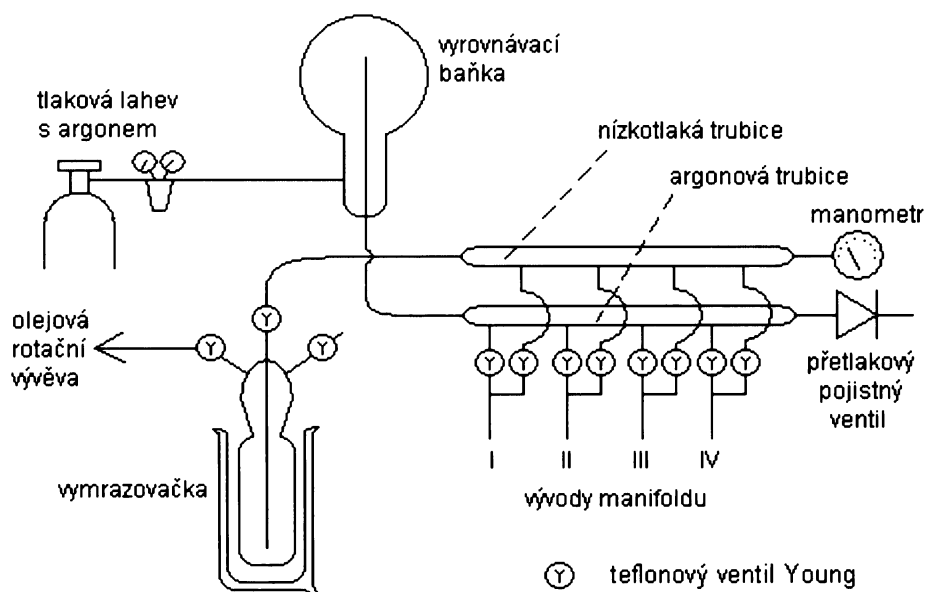
Elementární analýza (stanovení C, H, I, P) byla zajištěna pracovištěm Ústavu makromolekulární chemie Akademie věd ČR.

### ***Gelová permeační chromatografie (GPC)***

Vzorky byly naměřeny na Ústavu makromolekulární chemie Akademie věd ČR. Systém pro GPC obsahoval čerpadlo ECOM (průtok THF 1 ml/min), refraktometrický i UV detektor ( $\lambda = 254$  nm) a kolonu 8×600 mm s polymerem PL100 (Laboratorius Bristol UK). Kolona byla kalibrována na polystyrenové standardy s  $M_r$  580, 1050 a 2200.

#### **3.2.2 Práce v inertních podmínkách**

Jako inertní plyn byl použit argon čistoty 99,9996 % ( $\leq 0,5$  ppm  $H_2O$ ;  $\leq 0,7$  ppm  $O_2$ ) od firmy Linde. Pro práci s látkami méně citlivými vůči oxidaci byla použita klasická septová technika, jinak byly inertní podmínky zajištěny Schlenkovou technikou s použitím vakuum-argonového manifoldu firmy Aldrich s teflonovými ventily firmy Young {97}. Schéma aparatury je znázorněno na **Obrázku 14**. Vakuová trubice byla připojena přes vymrazovačku chlazenou kapalným dusíkem k olejové rotační vakuové vývěvě, tlak v aparatuře byl sledován manometrem VAP 5 (Vacuubrand) s teplotně-vodivostním detektorem. Argonová trubice byla připojena k tlakové argonové láhvi přes klasický redukční ventil a pojistnou baňku o objemu 2 dm<sup>3</sup> (vyrovnání tlakových skoků). Argonová část byla ukončena přetlakovým ventilem firmy Rettberg.



**Obrázek 14** - Schéma argon-vakuové linky (obrázek převzat z {17} se svolením autora)



### 3.3 Příprava prekurzorů, ligandů a jejich komplexů

#### 3.3.1 Syntéza prekurzorů

##### ( $\eta$ -Cyklookta-1,5-dien)-dichloroplatnatý komplex [PtCl<sub>2</sub>( $\eta$ -1,5-cod)] {98}

1,55 g K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> bylo rozpuštěno v 25 ml vody a roztok byl zfiltrován. Dále bylo za míchání přidáno 37 ml ledové kyseliny octové a 1,5 ml cyklookta-1,5-dienu (1,5-cod). Během zahřívání emulze na 90 °C po dobu 60 min se červená barva roztoku změnila na světle žlutou a začala se vylučovat nažloutlá sraženina produktu. Po zchladnutí byla suspenze zahuštěna na RVO na objem asi 20 ml, čímž bylo dokončeno vylučování produktu. Lehce nažloutlý prášek byl odsát na fritě S3, promyt vodou, ethanolem a diethyletherem (à 10 ml) a sušen 1 h při 100 °C v sušárně a několik hodin ve vakuu olejové rotační vývěvy ( $\leq 0,02$  Torr) – výtěžek 1,27 g (91 % na K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>).

NMR (CDCl<sub>3</sub>):

<sup>1</sup>H  $\delta$  2,20 (CH<sub>2</sub>, 4H, m); 2,64 (CH<sub>2</sub>, 4H, m); 5,54 (CH, 4H, s+d, <sup>2</sup>J<sub>PtH</sub> = 66,0 Hz);  
<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}  $\delta$  30,9 (CH<sub>2</sub>, 4C, s); 100,0 (CH, 4C, s+d, <sup>1</sup>J<sub>PtC</sub> = 151,1 Hz); <sup>195</sup>Pt  $\delta$  -111 (s)

TLC (SiO<sub>2</sub>; THF; KI<sub>aq</sub>) R<sub>f</sub> = 0,9

##### ( $\eta$ -Cyklookta-1,5-dien)-dichloropalladnatý komplex [PdCl<sub>2</sub>( $\eta$ -1,5-cod)]

Komplex byl syntetizován podle návodu z {17} bez jakýchkoliv problémů. Z 1,85 g K<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> a 1,00 g 1,5-cod bylo získáno 1,46 g žlutého prášku – výtěžek 61 % na K<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub>.

NMR (CDCl<sub>3</sub>):

<sup>1</sup>H  $\delta$  2,50 (CH<sub>2</sub>, 4H, m); 2,84 (CH<sub>2</sub>, 4H, m); 6,25 (CH, 4H, m); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}  $\delta$  30,6 (CH<sub>2</sub>, 4C, s); 116,5 (CH, 4C, s)

TLC (SiO<sub>2</sub>; THF; KI<sub>aq</sub>) R<sub>f</sub> = 0,9

#### 3.3.2 Syntéza ligandů

##### Tetraethyl methylenbis(fosfonát) – TMBF {99}

Trojhrdlá baňka o objemu 1000 ml opatřená vzdušným zpětným chladičem s bublačkou a zaváděcí trubičkou byla dobře propláchnuta Ar. V protiproudu argonu bylo jedním hrdlem přidáno 100 g (65 ml, 0,57 mol) dibrommethanu a 350 g (366 ml,

2,11 mol) triethylfosfitu. Směs byla pod mírným proudem argonu zahřívána nejprve 24 h na 75 °C a poté dalších 72 h na 155 °C. Posléze byly níževroucí složky z reakční směsi oddestilovány při vakuu membránové vývěvy a teplotě do 150 °C. Produkt byl přečištěn vakuovou destilací (95 °C, 0,06 Torr). Bylo získáno 132,7 g bezbarvé olejovité kapaliny – výtěžek 80 % na výchozí dibrommethan (čistota 98 % dle  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR).

NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):

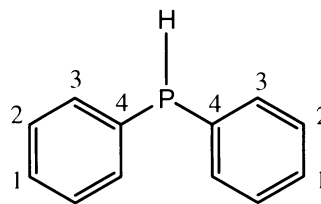
$^1\text{H}$   $\delta$  1,25 ( $\text{CH}_3$ , 12H, t,  $^3J_{\text{HH}} = 7,2$  Hz); 2,35 ( $\text{P}-\text{CH}_2$ , 2H, t,  $^2J_{\text{PH}} = 21,2$  Hz); 4,08 ( $\text{O}-\text{CH}_2$ , 8H, m);  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$   $\delta$  19,6 (s);  $^{31}\text{P}$   $\delta$  19,6 (m);  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$   $\delta$  16,1 ( $\text{CH}_3$ , 4C, m); 25,2 ( $\text{CH}_2$ , 1C, t,  $^1J_{\text{PC}} = 136,7$  Hz); 62,3 ( $\text{O}-\text{CH}_2$ , 4C, m)

### Difenyfosfin – $\text{HPPh}_2$

Difenyfosfin byl syntetizován dle {17}. Vakuovou destilací (63 °C, 0,01 Torr) bylo získáno 26,5 g produktu jako bezbarvé kapaliny – výtěžek 74 % na trifenyfosfin (čistota 99 % dle  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR).

NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):

$^1\text{H}$   $\delta$  3,92 ( $\text{P}-\text{H}$ , 1H, d,  $^1J_{\text{PH}} = 215$  Hz); 5,88–6,11 ( $\text{CH}$ , 10H, m);  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$   $\delta$  128,4 ( $\text{C}_2$ , 4C, d,  $^3J_{\text{PC}} = 7,2$  Hz); 128,5 ( $\text{C}_1$ , 2C, s); 133,9 ( $\text{C}_3$ , 4C, d,  $^2J_{\text{PC}} = 16,8$  Hz); 134,6 ( $\text{C}_4$ , 2C, d,  $^1J_{\text{PC}} = 15,4$  Hz);  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$   $\delta$  -40,5 (s);  $^{31}\text{P}$   $\delta$  -40,5 (d,  $^1J_{\text{PH}} = 218$  Hz)



### 4-Jodtoluen

4-jodtoluen byl syntetizován z *p*-toluidinu podle {16}, surový produkt byl vakuově destilován (45 °C, 0,02 Torr) a poté rekrystalován ze směsi EtOH/voda při -20 °C – výtěžek 29,8 g bílých krystalů (69 % na výchozí *p*-toluidin).

NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):

$^1\text{H}$   $\delta$  2,25 ( $\text{CH}_3$ , 3H, s); 7,20 ( $\text{CH}$ , 4H, AA'BB');  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$   $\delta$  21,0 ( $\text{CH}_3$ , 1C, s); 90,2 ( $\text{C}-\text{I}$ , 1C, s); 131,1 ( $\text{CH}$ , 2C, s); 137,2 ( $\text{CH}$ , 2C, s); 137,4 ( $\text{C}-\text{CH}_3$ , 1C, s)

TLC ( $\text{SiO}_2$ ; hexan; UV detekce)  $R_f = 0,8$

#### 4-(Brommethyl)-1-jodbenzen - IBnBr

Látka byla syntetizována z dvojnásobné navážky 4-jodtolueny podle {16}. Surový produkt byl rekrystalizován ze směsi EtOAc/EtOH 1:10 při  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  v mrazáku. Bylo získáno 23,0 g bílé krystalické látky – výtěžek 57 % na výchozí 4-jodtoluen.

NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):

$^1\text{H}$   $\delta$  4,33 ( $\text{CH}_2\text{Br}$ , 2H, s); 7,31 (CH, 4H, AA'BB');  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$   $\delta$  32,5 ( $\text{CH}_2\text{Br}$ , 1C, s); 94,2 (C–I, 1C, s); 130,8 (CH, 2C, s); 137,4 (C– $\text{CH}_2$ , 1C, s); 137,9 (CH, 2C, s)

TLC ( $\text{SiO}_2$ ; hexan; UV detekce)  $R_f = 0,4$

#### Tetraethyl 4-jodfenetylidenbis(fosfonát) – meziprodukt (1) {46, 47}

Do Schlenkovy baňky o objemu 100 ml s míchadlem bylo naváženo 0,88 g (20,2 mmol, 1,2 ekv.) 55% NaH v minerálním oleji a baňka byla sekurována Ar. Dále bylo do baňky přes septum přidáno 10 ml suchého THF a suspenze byla míchána při  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  (voda/led). Do injekční stříkačky vypláchnuté argonem bylo naváženo 4,85 g (16,8 mmol) TMBF, který byl rovnou ve stříkačce naředěn 10 ml suchého THF. Tento roztok byl během 10 minut přikapán k chlazené suspenzi NaH za živého vývoje vodíku. Reakční směs byla míchána při laboratorní teplotě asi 2 h. Rovnou v injekční stříkačce propláchnuté argonem bylo rozpuštěno 5,00 g (16,8 mmol) IBnBr v 10 ml suchého THF a tento roztok byl přidán najednou do roztoku sodné soli TMBF ve Schlenkově baňce. Ihned začala vznikat bílá sraženina NaBr. Suspenze byla míchána přes noc při laboratorní teplotě. Konec reakce byl potvrzen TLC a NMR. Další operace byly již prováděny na vzduchu. K reakční směsi bylo pomalu přidáno 20 ml vody (rozklad nadbytečného NaH a rozpuštění NaBr) a vzniklá směs byla míchána 5 min. Dále bylo přidáno 25 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  a vše bylo mícháno 10 min. Spodní dichlormethanová fáze byla oddělena a vodná fáze byla promyta třikrát 25 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Spojené organické fáze byly vysušeny bezvodým  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  a odpařeny na RVO.

Získaný produkt obsahoval ještě malá množství **meziproduktu (2)** a TMBF. Tyto látky byly odstraněny sloupcovou chromatografií ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ :THF 2:1). Spojené frakce s produktem byly odpařeny na RVO a produkt byl vysušen ve vakuu rotační olejové vývěvy ( $\leq 0,02$  Torr). Bylo získáno 3,96 g lehce nažloutlého oleje (čistota 98 % dle  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR) – výtěžek 46 % na výchozí IBnBr.

NMR (CDCl<sub>3</sub>):

<sup>1</sup>H δ 1,21 (CH<sub>3</sub>, 12H, td, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7,1 Hz, <sup>4</sup>J<sub>PH</sub> = 3,8 Hz); 2,50 (CH–P, 1H, tt, <sup>2</sup>J<sub>PH</sub> = 23,8 Hz, <sup>3</sup>J<sub>IHH</sub> = 6,4 Hz); 3,11 (CH<sub>2</sub>, 2H, td, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 16,4 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6,4 Hz); 4,03 (O–CH<sub>2</sub>, 8H, m); 7,25 (CH, 4H, AA'BB'); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} δ 16,1 (CH<sub>3</sub>, 4C, m); 30,6 (CH<sub>2</sub>, 1C, t, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 4,8 Hz); 38,7 (CH–P, 1C, t, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 132,8 Hz); 62,4 (O–CH<sub>2</sub>, 4C, m); 91,4 (C–I, 1C, s); 130,8 (CH, 2C, s); 137,0 (CH, 2C, s); 139,1 (C–CH<sub>2</sub>, 1C, t, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 7,6 Hz); <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} δ 22,7 (s); <sup>31</sup>P δ 22,7 (m)

MS (+) 527,0 (M+Na<sup>+</sup>)

(–) 502,8 (M–H<sup>+</sup>)

TLC (SiO<sub>2</sub>; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:THF – 2:1; UV detekce) R<sub>f</sub> = 0,5

Elementární analýza C<sub>16</sub>H<sub>27</sub>O<sub>6</sub>P<sub>2</sub>I, M<sub>r</sub> = 504,24; nalezeno (vypočteno) C 39,00 (38,11); H 5,20 (5,40); I 27,42 (25,17)

#### **Tetraethyl bis(4-jodbenzyl)methylenbis(fosfonát) – meziprodukt (2) {46, 47}**

Postup přípravy byl stejný jako v případě **meziproduktu (1)**.

1,28 g (29,3 mmol, 3,5 ekv.) 55% NaH.

2,42 g (8,4 mmol) TMBF

5,00 g (16,8 mmol) IBnBr

Výsledný produkt po zpracování a odpaření na RVO – lehce nažloutlý olej – byl rozpuštěn v 20 ml hexanu. Třením špachtle o stěnu baňky se začal vylučovat produkt v podobě bílého prášku, který byl odsát na fritě S3 a promyt 10 ml studeného hexanu. Bylo získáno 4,33 g bílého prášku – výtěžek 71 % na IBnBr (čistota 100 % dle <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR).

NMR (CDCl<sub>3</sub>):

<sup>1</sup>H δ 1,16 (CH<sub>3</sub>, 12H, t, <sup>3</sup>J<sub>IHH</sub> = 7,0 Hz); 3,22 (CH<sub>2</sub>, 4H, t, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 16,4 Hz); 4,02 (O–CH<sub>2</sub>, 8H, m); 7,36 (CH, 8H, AA'BB'); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} δ 16,0 (CH<sub>3</sub>, 4C, m); 37,5 (CH<sub>2</sub>, 2C, t, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 4,6 Hz); 48,2 (C–P, 1C, t, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 131,4 Hz); 62,3 (O–CH<sub>2</sub>, 4C, m); 92,1 (C–I, 2C, s); 133,6 (CH, 4C, s); 136,0 (C–CH<sub>2</sub>, 2C, t, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 6,3 Hz); 136,3 (CH, 4C, s); <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} δ 23,7 (s); <sup>31</sup>P δ 23,7 (m)

MS (+) 743,0 (M+Na<sup>+</sup>)

(–) 690,7 (M–Et)

TLC (SiO<sub>2</sub>; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:THF – 2:1; UV detekce) R<sub>f</sub> = 0,7

Elementární analýza C<sub>23</sub>H<sub>32</sub>O<sub>6</sub>P<sub>2</sub>I<sub>2</sub>, M<sub>r</sub> = 720,26; nalezeno (vypočteno) C 38,57 (38,35); H 4,31 (4,48); I 35,24 (34,53)

### Tetraethyl 4-(difenylyfosfany)fenetylidienbis(fosfonát) – Et<sub>4</sub>L1 {11, 12, 17}

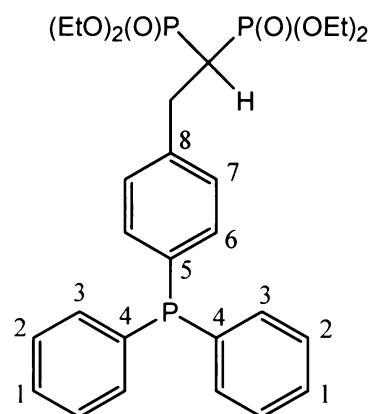
Celá syntéza byla provedena v atmosféře Ar. Do Schlenkovy baňky o objemu 100 ml s míchadlem bylo naváženo 2,92 g (5,8 mmol) **meziprojektu (1)**, baňka byla uzavřena septem a sekurována. Z malé Schlenkovy baňky bylo přisypáno 1,02 g (6,5 mmol) bezvodého KOAc, přes septum bylo injekční stříkačkou přidáno 20 ml suchého toluenu a 1,0 ml (5,9 mmol, 1,02 ekv.) HPPH<sub>2</sub>. Za míchání byl přikapán roztok 2,6 mg Pd(OAc)<sub>2</sub> (12 μmol, 2 mol %) v 1,5 ml suchého *N,N*-dimethylacetamidu (DMAA).

Roztok se okamžitě zbarvil do červena, během 10 min se však zase odbarvil. Reakční směs byla zahřívána v olejové lázni 24 h při 70 °C. Na konci reakce měla směs tmavě fialovou barvu. Po ochlazení na laboratorní teplotu bylo dokončení reakce potvrzeno <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR .

Směs byla 2 h intenzivně míchána s 25 ml deoxygenované vody, po rozdělení emulze byla horní organická vrstva oddělena od spodní červenofialové vodné vrstvy. Organická fáze byla převedena do sekurované Schlenkovy baňky s bezvodým Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a míchána asi 30 min. Po vysušení byl roztok odsát do sekurované a předem zvážené Schlenkovy baňky o objemu 100 ml s míchadlem. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> byl ještě promyt 5 ml bezvodého CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> a spojené organické fáze byly při 50 °C odpařeny *in vacuo*. Bylo získáno 1,91 g **Et<sub>4</sub>L1** jako červenofialového oleje – výtěžek 59 % na výchozí **meziprojekt (1)** (čistota 89 % dle <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR, 11 % HPPH<sub>2</sub>).

NMR (CDCl<sub>3</sub>):

<sup>1</sup>H δ 1,18 (CH<sub>3</sub>, 12C, m); 2,57 (CH–P, 1H, tt, <sup>2</sup>J<sub>PH</sub> = 23,8 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6,4 Hz); 3,17 (CH<sub>2</sub>, 2H, td, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 16,4 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6,4 Hz); 4,02 (O–CH<sub>2</sub>, 8H, m); 7,14–7,26 (CH, 14H, m); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} δ 16,2 (CH<sub>3</sub>, 4C, m); 31,0 (CH<sub>2</sub>, 1C, m); 38,8 (CH–P, 1C, t, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 132,8 Hz); 62,5 (O–CH<sub>2</sub>, 4C, m); 128,4 (C<sub>2</sub>, 4C, d, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 6,8 Hz); 128,6 (C<sub>1</sub>, 2C, s); 129,1 (C<sub>7</sub>, 2C, d, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 7,3 Hz); 133,5 (C<sub>3</sub>, 4C, d, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 18,3 Hz); 133,7 (C<sub>6</sub>, 2C, d, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 20,2 Hz); 135,0 (C<sub>5</sub>, 1C, d, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 10,3 Hz); 137,2 (C<sub>4</sub>, 2C, d, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 10,8 Hz); 140,4 (C<sub>8</sub>, 1C, m); <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} δ –6,1 (P–C, 1P, s); 22,8 (P–O, 2P, s); <sup>31</sup>P δ –6,1 (P–C, 1P, s); 22,8 (P–O, 2P, m)



MS (+) 585,2 (M+Na<sup>+</sup>); 601,2 (M+O+Na<sup>+</sup>)

(-) 533,1 (M-Et); 561,1 (M-H<sup>+</sup>)

### Tetraethyl bis[4-(difenylofosfanyl)benzyl]metylenbis(fosfonát) – Et<sub>4</sub>L3 {11, 12, 17}

Difosfin Et<sub>4</sub>L3 byl syntetizován per analogiam.

4,33 g (6,0 mmol) **meziprojektu (2)**

2,1 g (13,2 mmol) KOAc

2,1 ml (12,3 mmol, 1,02 ekv.) HPPH<sub>2</sub>

6,0 mg (24 μmol, 2 mol %) Pd(OAc)<sub>2</sub> v 3,4 ml DMAA

Bylo získáno 3,67 g Et<sub>4</sub>L3 jako tmavě fialového oleje

– výtěžek 73 % na **meziprojekt (2)** (čistota 88 % dle

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR, 12 % HPPH<sub>2</sub>).

NMR (CDCl<sub>3</sub>):

<sup>1</sup>H δ 1,03 (CH<sub>3</sub>, 12H, t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7,1 Hz); 3,24 (CH<sub>2</sub>, 4H,

t, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 16,2 Hz); 3,90 (O-CH<sub>2</sub>, 8H, m); 7,11–7,33 (CH, 28H, m); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} δ 16,1

(CH<sub>3</sub>, 4C, m); 37,8 (CH<sub>2</sub>, 2C, m); 48,6 (C-P(O), 1C, t, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 131,6 Hz); 62,3 (O-CH<sub>2</sub>,

4C, m); 128,4 (C2, 8C, d, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 6,8 Hz); 128,5 (C1, 4C, s); 131,8 (C7, 4C, d,

<sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 7,2 Hz); 132,9 (C6, 4C, d, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 19,7 Hz); 133,5 (C3, 8C, d, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 19,3 Hz);

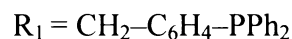
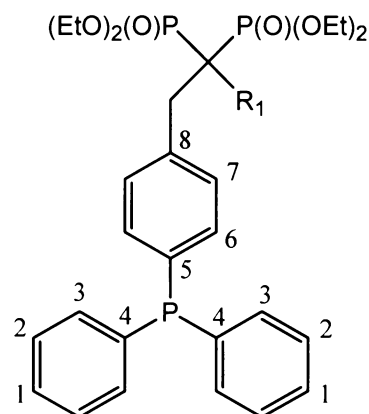
135,1 (C5, 2C, d, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 10,3 Hz); 137,3 (C4, 4C, d, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 10,5 Hz); 137,4 (C8, 2C, m);

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} δ -6,1 (P-C, 2P, s); 24,0 (P-O, 2P, s); <sup>31</sup>P δ -6,1 (P-C, 2P, bs); 24,0 (P-O, 2P,

m)

MS (+) 859,4 (M+Na<sup>+</sup>); 875,3 (M+O+Na<sup>+</sup>)

(-) 807,2 (M-Et)



### Et<sub>4</sub>L1·BH<sub>3</sub> {67, 68}

1,91 g (3,40 mmol) získaného Et<sub>4</sub>L1 bylo ve Schlenkově baňce o objemu 100 ml rozpuštěno v 10 ml suchého THF, za míchání a chlazení na 0 °C (voda/led) bylo přikapáno 3,7 ml (3,7 mmol, 1,1 ekv.) 1M roztoku BH<sub>3</sub>·THF v THF a mícháno při laboratorní teplotě cca 5 h. Rozpouštědlo bylo odpařeno na RVO a získaný surový produkt byl vyčištěn sloupcovou chromatografií (SiO<sub>2</sub>; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:THF – 2:1; UV detekce). Po průchodu žluté čelní vrstvy byl čistý produkt získán promytím kolony cca 200 ml rozpouštědla, které bylo odpařeno na RVO. Bylo získáno 1,30 g lehce

nažloutlého oleje – výtěžek 39 % na **meziprodukt (1)** (čistota 100 % dle  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR).

NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):

Číslování uhlíkových atomů v trifenylfosfinové části molekuly je stejné jako v **Et<sub>4</sub>L1** (viz str. 41).  $^1\text{H}$   $\delta$  1,26 ( $\text{CH}_3$ , 12H, m); 2,64 ( $\text{CH-P}$ , 1H, tt,  $^2J_{\text{PH}} = 24,0$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 6,4$  Hz); 3,28 ( $\text{CH}_2$ , 2H, td,  $^3J_{\text{PH}} = 16,4$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 6,4$  Hz); 4,10 ( $\text{O-CH}_2$ , 8H, m); 7,28–7,59 ( $\text{CH}$ , 14H, m);  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$   $\delta$  16,2 ( $\text{CH}_3$ , 4C, m); 31,1 ( $\text{CH}_2$ , 1C, m); 38,7 ( $\text{CH-P}$ , 1C, t,  $^1J_{\text{PC}} = 133,0$  Hz); 62,6 ( $\text{O-CH}_2$ , 4C, m); 127,1 ( $\text{C}_5$ , 1C, d,  $^1J_{\text{PC}} = 58,7$  Hz); 128,7 ( $\text{C}_2$ , 4C, d,  $^3J_{\text{PC}} = 10,3$  Hz); 129,2 ( $\text{C}_4$ , 2C, d,  $^1J_{\text{PC}} = 57,9$  Hz); 129,4 ( $\text{C}_7$ , 2C, d,  $^3J_{\text{PC}} = 10,7$  Hz); 131,2 ( $\text{C}_1$ , 2C, d,  $^4J_{\text{PC}} = 2,2$  Hz); 133,0 ( $\text{C}_3$ , 4C, d,  $^2J_{\text{PC}} = 9,6$  Hz); 133,1 ( $\text{C}_6$ , 2C, d,  $^2J_{\text{PC}} = 9,3$  Hz); 143,2 ( $\text{C}_8$ , 1C, td,  $^3J_{\text{PC}} = 7,6$  Hz,  $^4J_{\text{PC}} = 2,3$  Hz);  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$   $\delta$  20,0 ( $\text{P-B}$ , 1P, bs); 22,5 ( $\text{P-O}$ , 2P, s);  $^{31}\text{P}$   $\delta$  20,1 ( $\text{P-B}$ , 1P, bs); 22,5 ( $\text{P-O}$ , 2P, bs)

TLC ( $\text{SiO}_2$ ;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ :THF – 2:1; UV detekce)  $R_f = 0,6$

MS (+) 599,2 ( $\text{M}+\text{Na}^+$ ); 563,2 ( $\text{M}+\text{H}^+$ )

Elementární analýza  $\text{C}_{28}\text{H}_{40}\text{O}_6\text{P}_3\text{B}_1$ ,  $M_r = 576,36$ ; nalezeno (vypočteno) C 55,64 (58,35); H 6,72 (7,00)

### **Et<sub>4</sub>L3·2BH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O {67, 68}**

Surový produkt byl syntetizován stejně jako **Et<sub>4</sub>L1·BH<sub>3</sub>**.

3,24 g (3,87 mmol) **Et<sub>4</sub>L3**

8,5 ml (8,5 mmol, 1,1 ekv.) 1M roztoku  $\text{BH}_3\cdot\text{THF}$  v THF

Chromatografie surového produktu: Po odjímání čelních frakcí (žlutá a červená) bylo jímáno cca 250 ml eluátu, který byl odpařen na RVO. Získaná bezbarvá pěna byla rozpuštěna v 20 ml THF a plynnou difúzí hexanu v lednici bylo získáno 1,04 g bezbarvých krystalů – výtěžek 23 % na **meziprodukt (2)** (čistota 100 % dle  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR).

NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):

Číslování uhlíkových atomů v trifenylfosfinové části molekuly je stejné jako v **Et<sub>4</sub>L3** (viz str. 42).  $^1\text{H}$   $\delta$  1,11 ( $\text{CH}_3$ , 12H, t,  $^3J_{\text{HH}} = 7,0$  Hz); 3,34 ( $\text{CH}_2$ , 4H, t,  $^3J_{\text{PH}} = 16,4$  Hz); 4,00 ( $\text{O-CH}_2$ , 8H, m); 7,40–7,60 ( $\text{CH}$ , 28H, m);  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$   $\delta$  16,0 ( $\text{CH}_3$ , 4C, m); 38,2 ( $\text{CH}_2$ , 2C, m); 48,5 ( $\text{C-P(O)}$ , 1C, t,  $^1J_{\text{PC}} = 131,8$  Hz); 62,5 ( $\text{O-CH}_2$ , 4C, m); 127,3 ( $\text{C}_5$ , 2C, d,  $^1J_{\text{PC}} = 58,7$  Hz); 128,7 ( $\text{C}_2$ , 8C, d,  $^3J_{\text{PC}} = 9,9$  Hz); 129,2 ( $\text{C}_4$ , 4C, d,

$^1J_{PC} = 57,9$  Hz); 131,1 (C1, 4C, d,  $^4J_{PC} = 2,3$  Hz); 132,0 (C6, 4C, d,  $^2J_{PC} = 10,7$  Hz); 132,2 (C7, 4C, d,  $^3J_{PC} = 9,9$  Hz); 133,0 (C3, 8C, d,  $^2J_{PC} = 9,5$  Hz); 140,1 (C8, 2C, m);  $^{31}P\{^1H\}$   $\delta$  20,0 (P–B, 2P, bs); 23,4 (P–O, s);  $^{31}P$   $\delta$  20,0 (P–B, 2P, bs); 23,4 (P–O, bs)

TLC (SiO<sub>2</sub>; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:THF – 2:1; UV detekce)  $R_f = 0,7$

MS (+) 888,2 (M+Na<sup>+</sup>)

(–) 835,2 (M–Et)

Elementární analýza C<sub>47</sub>H<sub>60</sub>O<sub>7</sub>P<sub>4</sub>B<sub>2</sub>,  $M_r = 864,50$ ; nalezeno (vypočteno) C 63,94 (63,97); H 6,84 (6,85); P 12,14 (14,04);

### Odstranění BH<sub>3</sub> z boranových aduktů {85}

1,18 g Et<sub>4</sub>L1·BH<sub>3</sub> (2,05 mmol) / 0,90 g Et<sub>4</sub>L3·2BH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O (1,04 mmol) bylo sekurováno ve Schlenkově baňce o objemu 100 ml a rozpuštěno ve 20 ml suchého CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Za míchání a chlazení na –5 °C bylo přikapáno 10 ekvivalentů HBF<sub>4</sub>·Me<sub>2</sub>O: 2,11 ml (20,5 mmol) / 2,15 ml (20,8 mmol) a reakční směs byla míchána 24–36 h při laboratorní teplotě. Roztok byl naředěn 10 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> a bylo přidáno 20 ml deoxygenovaného nasyceného vodného roztoku NaHCO<sub>3</sub> (neutralizace nadbytku kyseliny) a vzniklá emulze byla intenzivně míchána 10 minut. Pro lepší rozdělení fází bylo přidáno 10 ml Et<sub>2</sub>O. Spodní organická vrstva byla oddělena a intenzivně míchána s 10 ml vody několik minut. Po oddělení byla organická fáze vysušena bezvodým Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, ten byl promyt 5 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, spojené organické fáze byly odpařeny *in vacuo* a bylo získáno 1,02 g / 0,77 g ztuhlé bílé pěny – výtěžek 89 / 88 % na Et<sub>4</sub>L1·BH<sub>3</sub> / Et<sub>4</sub>L3·2BH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O (čistota 93 / 95 % dle  $^{31}P\{^1H\}$  NMR).

Spektrální a další charakterizace odpovídá výše popsáním datům pro Et<sub>4</sub>L1 a Et<sub>4</sub>L3 (bez barevných nečistot a HPPH<sub>2</sub>).

#### Et<sub>4</sub>L1

Elementární analýza C<sub>28</sub>H<sub>37</sub>O<sub>6</sub>P<sub>3</sub>,  $M_r = 562,52$ ; nalezeno (vypočteno) C 56,23 (59,79); H 6,66 (6,63)

#### Et<sub>4</sub>L3

Elementární analýza C<sub>47</sub>H<sub>52</sub>O<sub>6</sub>P<sub>4</sub>,  $M_r = 836,83$ ; nalezeno (vypočteno) C 65,82 (67,46); H 6,26 (6,26); P 13,33 (14,81)





### Bis[4-(difenylfosfanyl)benzyl]methylenbis(fosfonová) kyselina – H<sub>4</sub>L<sub>3</sub> {14, 17}

Postup přípravy byl stejný jako u H<sub>4</sub>L<sub>1</sub>.

0,95 g (1,31 mmol) Et<sub>4</sub>L<sub>3</sub>

50 ml deoxygenové azeotropické HCl

0,80 g produktu jako bílé ztuhlé pěny – výtěžek 97 % na výchozí ester (čistota 100 % dle <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR).

NMR (D<sub>2</sub>O+NaOD):

<sup>1</sup>H δ 3,24 (CH<sub>2</sub>, 4H, m); 7,12–7,88 (CH, 28H, m);

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} δ –5,6 (P–C, 2P, s); 25,0 (P–O, 2P, s); <sup>31</sup>P δ –5,6 (P–C, 2P, bs); 25,0 (P–O, bs);

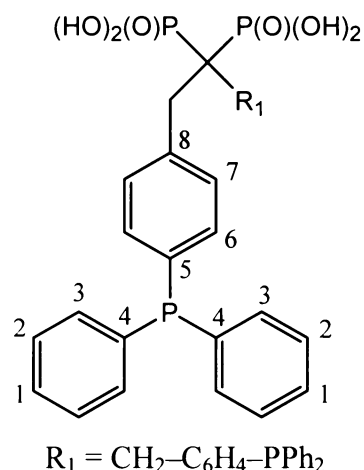
NMR (CD<sub>3</sub>OD):

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} 39,2 (CH<sub>2</sub>, 2C, m); ; 129,6 (C2, 8C, d, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 7,2 Hz); 130,1 (C1, 4C, s); 133,1 (C7, 4C, m); 133,9 (C6, 4C, d, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 19,4 Hz); 134,7 (C3, 8C, d, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 19,1 Hz); 135,4 (C5, 2C, d, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 6,2 Hz); 137,9 (C4, 4C, d, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 6,4 Hz); 139,2 (C8, 2C, t, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 5,3 Hz). Triplet odpovídající signálu C–P(O) byl překryt signálem rozpouštědla.

MS (+) 725,1 (M+H<sup>+</sup>)

(–) 723,1 (M–H<sup>+</sup>)

Elementární analýza C<sub>39</sub>H<sub>36</sub>O<sub>6</sub>P<sub>4</sub>, M<sub>r</sub> = 724,61; nalezeno (vypočteno) C 62,00 (64,65); H 5,13 (5,01); P 15,19 (17,10)



### 3.3.3 Příprava komplexů připravených ligandů L1, L3

Veškeré uváděné výtěžky při přípravách komplexů s L1 a L3 jsou vztaženy na množství výchozích komplexů [PtCl<sub>2</sub>(η-1,5-cod)], [PdCl<sub>2</sub>(η-1,5-cod)] a [(η-1,5-cod)Rh(μ-Cl)<sub>2</sub>Rh(η-1,5-cod)]. Syntézy byly provedeny dle {17, 24, 25}.

#### 3.3.3.1 Komplexy Et<sub>4</sub>L1 a Et<sub>4</sub>L3

##### *cis*-[PtCl<sub>2</sub>(Et<sub>4</sub>L1-κP)<sub>2</sub>]

V odvážené Schlenkově baňce bylo rozpuštěno 122 mg Et<sub>4</sub>L1 (217 μmol) ve 2,5 ml suchého CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Do druhé Schlenkovy baňky bylo odváženo 36,5 mg [PtCl<sub>2</sub>(η-1,5-cod)] (98 μmol, 0,9 ekv.), sekurováno Ar a rozpuštěno v 2,5 ml suchého CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Roztok platinového prekurzoru byl přikapán k roztoku ligandu, baňka byla uzavřena zátkou a zajištěna svorkou. Reakční směs byla míchána 12 h při 40 °C. Další operace

byly již prováděny na vzduchu. Roztok byl odpařen dosucha na RVO. Pevný odparek byl rozpuštěn v 1 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> a dvakrát srážen nadbytkem hexanu (separováno centrifugací) – odstranění zbytků uvolněného 1,5-cod. Získaný produkt byl rozpuštěn ve 2 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> a se 2 ml přidaného hexanu odpařen do sucha na RVO, následně vysušen na rotační olejové vývěvě (≤ 0,02 Torr). Bylo získáno 92 mg lehce nažloutlého prášku (výťažek 68 %).

NMR (CDCl<sub>3</sub>):

<sup>1</sup>H δ 1,19 (CH<sub>3</sub>, 12H, m); 2,52 (CH–P, 1H, tt, <sup>2</sup>J<sub>PH</sub> = 24,0 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6,0 Hz); 3,15 (CH<sub>2</sub>, 2H, td, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 16,4 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6,0 Hz); 4,01 (O–CH<sub>2</sub>, 8H, m); 7,04–7,39 (CH, 14H, m); **P**{<sup>1</sup>H} δ 13,7 (Pt–P, 1P, s+d, <sup>1</sup>J<sub>PtP</sub> = 3675 Hz); 22,6 (P–O, 2P, s); <sup>31</sup>P δ 13,7 (Pt–P, 1P, s+d, <sup>1</sup>J<sub>PtP</sub> = 3674 Hz); 22,6 (P–O, 2P, bs); <sup>195</sup>Pt δ –1197 (t, <sup>1</sup>J<sub>PtP</sub> = 3665 Hz)

MS (+) 585,3 (Et<sub>4</sub>L1+Na<sup>+</sup>); 1318,2 (M–2Cl+H<sup>+</sup>); 1356 (M–Cl);

TLC (SiO<sub>2</sub>; THF; UV detekce) R<sub>f</sub> = 0,3

FAR-IR 296s, 320s; Raman 298s, 320s

### *cis,cis*-[PtCl<sub>2</sub>(μ-Et<sub>4</sub>L3–κ<sup>2</sup>P,P')<sub>2</sub>PtCl<sub>2</sub>]

Postup přípravy byl stejný jako u *cis*-[PtCl<sub>2</sub>(Et<sub>4</sub>L1–κP)<sub>2</sub>].

104 mg (124 μmol) Et<sub>4</sub>L3

41,7 mg (111 μmol, 0,9 ekv.) [PtCl<sub>2</sub>(η-1,5-cod)]

113 mg produktu – lehce nažloutlý prášek (výťažek 92 %).

NMR (CDCl<sub>3</sub>):

<sup>1</sup>H δ 1,02 (CH<sub>3</sub>, 12H, m); 3,16 (CH<sub>2</sub>, 4H, t, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 16,4 Hz); 3,90 (O–CH<sub>2</sub>, 8H, m); 7,03–7,68 (CH, 28H, m); <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} δ 13,7 (Pt–P, 2P, s+d, <sup>1</sup>J<sub>PtP</sub> = 3678 Hz); 23,7 (P–O, 2P, s); <sup>31</sup>P δ 13,7 (Pt–P, 2P, s+d, <sup>1</sup>J<sub>PtP</sub> = 3678 Hz); 23,7 (P–O, 2P, bs); <sup>195</sup>Pt δ –1196 (t, <sup>1</sup>J<sub>PtP</sub> = 3694 Hz)

MS (+) 2134,1 (M–2Cl+H<sup>+</sup>); 2168,9 (M–Cl);

(–) 2175,1 (M–Et)

FAR-IR 296s, 320s; Raman 297s, 321s

### *cis,trans*-[PtCl<sub>2</sub>(μ-Et<sub>4</sub>L3–κ<sup>2</sup>P,P')<sub>2</sub>PtCl<sub>2</sub>]

Hexanový matečný roztok po centrifugaci *cis,cis*-[PtCl<sub>2</sub>(μ-Et<sub>4</sub>L3–κ<sup>2</sup>P,P')<sub>2</sub>PtCl<sub>2</sub>] byl velmi pomalu odpařován v lednici. Bylo získáno několik žlutých krystalů vhodných

pro rentgenostrukturní analýzu. Malé množství získaného produktu umožňovalo pouze naměření  $^1\text{H}$  a  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR spekter a MS spektra.

NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):

$^1\text{H}$   $\delta$  1,05 ( $\text{CH}_3$ , 12H, m); 3,23 ( $\text{CH}_2$ , 4H, t,  $^3J_{\text{PH}} = 16,4$  Hz); 3,92 ( $\text{O}-\text{CH}_2$ , 8H, m); 7,02–7,66 ( $\text{CH}$ , 28H, m);  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$   $\delta$  13,8 (Pt–P<sub>cis</sub>, 1P, s+d,  $^1J_{\text{PtP}} = 3679$  Hz); 20,0 (Pt–P<sub>trans</sub>, 1P, s+d,  $^1J_{\text{PtP}} = 2639$  Hz); 24,0 (P–O, 2P, s);

MS (+) 2170,6 (M–Cl<sup>−</sup>)

### *trans*-[PdCl<sub>2</sub>(Et<sub>4</sub>L1-κP)<sub>2</sub>]

V odvážené Schlenkově baňce o objemu 10 ml bylo rozpuštěno 173 mg **Et<sub>4</sub>L1** (308 μmol) ve 2,5 ml suchého CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Do druhé Schlenkovy baňky bylo odváženo 39,5 mg [PdCl<sub>2</sub>(η-1,5-cod)] (138 μmol, 0,9 ekv.), sekurováno a rozpuštěno v 2,5 ml suchého CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Roztok palladnatého prekurzoru byl přikapán k roztoku ligandu a baňka byla uzavřena zátkou a zajištěna svorkou. Reakční směs byla míchána 12 h při 40 °C. Další operace byly již prováděny na vzduchu. Roztok byl odpařen dosucha na RVO. Pevný odparek byl rozpuštěn v 1 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> a za intenzivního míchání byl přidáván nadbytek hexanu. Vysrážený produkt byl separován centrifugací a následně dvakrát promyt hexanem a centrifugován (odstranění zbytků uvolněného 1,5-cod). Získaný prášek byl vysušen ve vakuu rotační olejové vývěvy (≤ 0,02 Torr). Bylo získáno 117 mg světle žlutého prášku (výtěžek 65 %).

NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):

$^1\text{H}$   $\delta$  1,18 ( $\text{CH}_3$ , 12H, m); 2,57 ( $\text{CH}-\text{P}$ , 1H, tt,  $^2J_{\text{PH}} = 24,0$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 6,0$  Hz); 3,16 ( $\text{CH}_2$ , 2H, td,  $^3J_{\text{PH}} = 16,4$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 6,0$  Hz); 4,01 ( $\text{O}-\text{CH}_2$ , 8H, m); 7,19 – 7,63 ( $\text{CH}$ , 14H, m);  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$   $\delta$  22,7 (P–O, 2P, s); 22,9 (P–Pd, 1P, s);  $^{31}\text{P}$   $\delta$  22,7 (P–O+P–Pd, m);

MS (+) 585,4 (Et<sub>4</sub>L1+Na<sup>+</sup>); 762,9 (Pd(Et<sub>4</sub>L1)Cl<sub>2</sub>+Na<sup>+</sup>); 1324,5 (M+Na<sup>+</sup>);

TLC (SiO<sub>2</sub>; THF; UV detekce)  $R_f = 0,3$

FAR-IR 361s; Raman 307s

### *trans,trans*-[PdCl<sub>2</sub>(μ-Et<sub>4</sub>L3-κ<sup>2</sup>P,P')<sub>2</sub>PdCl<sub>2</sub>]

Postup přípravy dle *trans*-[PdCl<sub>2</sub>(Et<sub>4</sub>L1-κP)<sub>2</sub>].

114 mg (136 μmol) **Et<sub>4</sub>L3**

35,0 mg (123 μmol, 0,9 ekv.) [PdCl<sub>2</sub>(η-1,5-cod)]

112 mg produktu – žlutý prášek (výtěžek 90 %)

NMR (CDCl<sub>3</sub>):

<sup>1</sup>H δ 1,11 (CH<sub>3</sub>, 12H, t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7,0 Hz); 3,31 (CH<sub>2</sub>, 4H, t, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 16,0 Hz); 3,95 (O-CH<sub>2</sub>, 8H, m); 7,34 – 7,73 (CH, 28H, m); <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} δ 22,9 (Pd-P, 2P, m); 23,7 (P-O, 2P, s); <sup>31</sup>P δ 22,9 (Pd-P, 2P, bs); 23,7 (P-O, 2P, m);

MS (+) 1991,9 (M-Cl<sup>-</sup>); 2051,0 (M+Na<sup>+</sup>);

FAR-IR 357s; Raman 303s

### [RhCl(η-1,5-cod)(Et<sub>4</sub>L1-κP)]

Postup přípravy byl stejný jako u *cis*-[PtCl<sub>2</sub>(Et<sub>4</sub>L1-κP)<sub>2</sub>].

102,7 mg (183 μmol) Et<sub>4</sub>L1

40,5 mg (82 μmol, 0,9 ekv.) [(η-1,5-cod)Rh(μ-Cl)<sub>2</sub>Rh(η-1,5-cod)]

Po reakci byl získaný dichlormethanový roztok komplexu odpařen do sucha na RVO. Tento odparek byl rozpuštěn v 2 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, byly přidány 2 ml hexanu a vše odpařeno do sucha na RVO. Produkt byl dosušen ve vakuu rotační olejové vývěvy (≤ 0,02 Torr). Bylo získáno 122,1 mg žlutohnědého prášku (výtěžek 92 %).

NMR (CDCl<sub>3</sub>):

<sup>1</sup>H δ 1,20 (CH<sub>3</sub>, 12H, m); 1,82–2,00 (CH<sub>2</sub>-1,5-cod, 4H, m); 2,32 (CH<sub>2</sub>-1,5-cod, 4H, m); 2,58 (CH-P, 1H, tt, <sup>2</sup>J<sub>PH</sub> = 24,0 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6,0 Hz); 3,06 (CH-1,5-cod *trans* k Cl, 2H, bs); 3,18 (CH<sub>2</sub>, 4H, td, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 16,4 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6,0 Hz); 4,03 (O-CH<sub>2</sub>, 8H, m); 5,48 (CH-1,5-cod *trans* k P, 2H, bs); 7,21–7,65 (CH, 14H, m); <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} δ 22,7 (P-O, 2P, s); 30,6 (Rh-P, 1P, d, <sup>1</sup>J<sub>PRh</sub> = 150,3 Hz); <sup>31</sup>P δ 22,7 (P-O, 2P, s); 30,6 (Rh-P, 1P, d, <sup>1</sup>J<sub>PRh</sub> = 150,3 Hz)

MS (+) 585,4 (L+Na<sup>+</sup>); 601,3 (L+O+Na<sup>+</sup>); 773,2 (M-Cl<sup>-</sup>); 830,8 (M+Na<sup>+</sup>)

### {RhCl(η-1,5-cod)(μ-Et<sub>4</sub>L3-κ<sup>2</sup>P,P')RhCl(η-1,5-cod)}

Postup přípravy stejný jako u *cis*-[PtCl<sub>2</sub>(Et<sub>4</sub>L1-κP)<sub>2</sub>].

98 mg (117 μmol) Et<sub>4</sub>L3

51,9 mg (105 μmol, 0,9 ekv.) [(η-1,5-cod)Rh(μ-Cl)<sub>2</sub>Rh(η-1,5-cod)]

Bylo připraveno 124,0 mg produktu v podobě žlutého prášku (výtěžek 89 %).

NMR (CDCl<sub>3</sub>):

<sup>1</sup>H δ 1,08 (CH<sub>3</sub>, 12H, t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7,0 Hz); 1,81–2,00 (CH<sub>2</sub>-1,5-cod, 4H, m); 2,32 (CH<sub>2</sub>-1,5-cod, 4H, m); 3,07 (CH-1,5-cod *trans* k Cl, 2H, bs); 3,24 (CH<sub>2</sub>, 4H, t, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 16,2); 3,93 (O-CH<sub>2</sub>, 8H, m); 5,48 (CH-1,5-cod *trans* k P, 2H, bs); 7,27–7,68 (CH, 28H, m);

$^{31}\text{P}\{\text{H}\}$   $\delta$  23,8 (P–O, 2P, s); 30,6 (Rh–P, 2P, d,  $^1J_{\text{PRh}} = 150,3$  Hz)  $^{31}\text{P}$   $\delta$  23,8 (P–O, 2P, s); 30,6 (Rh–P, 2P, d,  $^1J_{\text{PRh}} = 150,3$  Hz)

### 3.3.3.2 Komplexy $\text{H}_4\text{L1}$ a $\text{H}_4\text{L3}$

#### *cis,cis*-[PtCl<sub>2</sub>( $\mu$ - $\text{H}_4\text{L3}$ - $\kappa^2\text{P,P}'$ )<sub>2</sub>PtCl<sub>2</sub>]

Ve Schlenkově baňce s míchadlem byl připraven roztok 76,3 mg (105  $\mu\text{mol}$ )  $\text{H}_4\text{L3}$  ve 2,5 ml azeotropické HCl. Do druhé Schlenkovy baňky bylo odváženo 39,4 mg (105  $\mu\text{mol}$ ) [PtCl<sub>2</sub>( $\eta$ -1,5-cod)], sekurováno a rozpuštěno v 2,5 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Takto připravený roztok byl injekční stříkačkou za míchání přikapán k roztoku ligandu. Ihned se vytvořila bílá sraženina. Suspenze byla míchána za laboratorní teploty přes noc. Dichlormethanová fáze se sraženinou byla oddělena od vodné fáze a odpařena do sucha na RVO. Získaný produkt byl třikrát odpařen s 5 ml MeOH dosucha (odstranění HCl), třikrát promyt hexanem (odstranění uvolněného 1,5-cod) a 5 ml dichlormethanu (odstranění nezreagovaného [PtCl<sub>2</sub>( $\eta$ -1,5-cod)]) – při separacích použito centrifugace. Produkt byl dosušen ve vakuu rotační olejové vývěvy ( $\leq 0,02$  Torr). Bylo získáno 79,9 mg bílého prášku (výťažek 92 %).

NMR (D<sub>2</sub>O + NaOD):

$^1\text{H}$   $\delta$  3,14 (CH<sub>2</sub>, 4H, m); 6,89–7,82 (CH, 28H, m);  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$   $\delta$  7,2 (Pt–P, 2P, s); 21,4 (P–O, 2P, m);  $^{31}\text{P}$   $\delta$  7,2 (Pt–P, m); 21,4 (P–O, 2P, m)

FAR-IR 293<sub>s</sub>, 319<sub>s</sub>; Raman 294<sub>m</sub>, 319<sub>s</sub>

#### *cis*-[PtCl<sub>2</sub>( $\text{H}_4\text{L1}$ - $\kappa\text{P}$ )<sub>2</sub>]

Postup přípravy byl stejný jako u *cis,cis*-[PtCl<sub>2</sub>( $\mu$ - $\text{H}_4\text{L3}$ - $\kappa^2\text{P,P}'$ )<sub>2</sub>PtCl<sub>2</sub>].

44,9 mg (100  $\mu\text{mol}$ )  $\text{H}_4\text{L1}$

18,6 mg (50  $\mu\text{mol}$ ) [PtCl<sub>2</sub>( $\eta$ -1,5-cod)]

39,2 mg nažloutlého ztuhlého oleje (výťažek 68 %)

NMR (D<sub>2</sub>O+NaOD):

$^1\text{H}$   $\delta$  2,11 (CH–P, 1H, tt,  $^2J_{\text{PH}} = 22,0$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 6,0$  Hz); 3,14 (CH<sub>2</sub>, 2H, td,  $^3J_{\text{PH}} = 15,6$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 6,0$  Hz); 7,26–7,53 (CH, 14H, m);  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$   $\delta$  7,8 (Pt–P, 1P, s+d,  $^1J_{\text{PtP}} = 3865$  Hz); 20,2 (P–O, 2P, s);  $^{31}\text{P}$   $\delta$  7,8 (Pt–P, 1P, s+d,  $^1J_{\text{PtP}} = 3865$  Hz); 20,2 (P–O, 2P, m)

FAR-IR 287<sub>s</sub>, 316<sub>s</sub>; Raman 287<sub>m</sub>, 316<sub>s</sub>

### **[PdCl<sub>2</sub>(μ-H<sub>4</sub>L3-κ<sup>2</sup>P,P')<sub>2</sub>PdCl<sub>2</sub>]**

Do Schlenkovy baňky bylo odváženo 43,4 mg (60 μmol) **H<sub>4</sub>L3** a rozpuštěno v 2,5 ml azeotropické HCl. Do druhé Schlenkovy baňky bylo odváženo 10,6 mg (60 μmol) PdCl<sub>2</sub>, sekurováno a přidáno 2,5 ml azeotropické HCl. Získaná suspenze PdCl<sub>2</sub> byla přidána do roztoku ligandu za vzniku žluté sraženiny. Suspenze byla míchána při laboratorní teplotě přes noc. Sraženina byla separována centrifugací, promyta 2 ml azeotropické HCl a znovu centrifugována. Sraženina byla vysušena v exsikátoru nad KOH. Bylo připraveno 38,9 mg žlutého prášku (výtěžek 72 %). V pevné fázi bylo pomocí FAR IR spekter nalezeno jak *cis*, tak *trans* upořádání.

NMR (D<sub>2</sub>O+NaOD):

<sup>1</sup>H δ 3,20 (CH<sub>2</sub>, 4H, t, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 15,6 Hz); 7,41–7,71 (CH, 28H, m); <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} δ 20,6 (P–O, 2P, s); 37,8 (Pd–P<sub>cis</sub>, 2P, s); <sup>31</sup>P δ 20,6 (P–O, 2P, m); 37,8 (Pd–P<sub>cis</sub>, 2P, m)

FAR-IR (290, 314)*m*, 355*m*

### ***cis*-[PdCl<sub>2</sub>(H<sub>4</sub>L1-κP)<sub>2</sub>]**

Postup přípravy byl stejný jako u [PdCl<sub>2</sub>(μ-H<sub>4</sub>L3-κ<sup>2</sup>P,P')<sub>2</sub>PdCl<sub>2</sub>], jen byla sraženina navíc promyta 2 ml dichlormethanu a sušena ve vakuu rotační olejové vývěvy (≤ 0,02 Torr).

52,4 mg (116 μmol) **H<sub>4</sub>L1**

10,3 mg (58 μmol) PdCl<sub>2</sub>

Bylo získáno 39,0 mg oranžového prášku (výtěžek 62 %).

NMR (D<sub>2</sub>O + NaOD):

<sup>1</sup>H δ 2,11 (CH–P, 1H, m); 3,07 (CH<sub>2</sub>, 2H, m); 7,23–7,72 (CH, 14H, m); <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} δ 20,0 (P–O, 2P, s); 22,4 (Pd–P<sub>trans</sub>, 1P, m); 34,8 (Pd–P<sub>cis</sub>, 1P, m); <sup>31</sup>P δ 20,0 (P–O, 2P, m); 22,4 (Pd–P<sub>trans</sub>, 1P, m); 34,8 (Pd–P<sub>cis</sub>, 1P, m);

FAR-IR 284*m*, 305*m*; Raman 306*m*

### **{RhCl(η-1,5-cod)(μ-H<sub>4</sub>L3-κ<sup>2</sup>P,P')RhCl(η-1,5-cod)}**

Do Schlenkovy baňky bylo odváženo 45,4 mg (63 μmol) **H<sub>4</sub>L3** a rozpuštěno v 3 ml bezvodého deoxygenovaného EtOH. Ve druhé Schlenkově baňce bylo odváženo 30,9 mg (63 μmol) [(η-1,5-cod)Rh(μ-Cl)<sub>2</sub>Rh(η-1,5-cod)] a byly přidány 3 ml EtOH za vzniku žluté suspenze. Ta byla přidána k roztoku ligandu. Směs byla vyhřátá na 70 °C, došlo k rozpuštění pevné fáze a roztok byl míchán při této teplotě přes noc. Po

vychladnutí byl ethanol odpařen na RVO a produkt dosušen ve vakuu rotační olejové vývěvy ( $\leq 0,02$  Torr). Bylo získáno 61,8 mg žlutého prášku (výtěžek 81 %).

Bohužel díky nerozpustnosti produktu se nepodařilo naměřit ani NMR ani MS spektra.

### **[RhCl( $\eta$ -1,5-cod)(H<sub>4</sub>L1- $\kappa$ P)]**

Postup přípravy viz {RhCl( $\eta$ -1,5-cod)( $\mu$ -H<sub>4</sub>L3- $\kappa^2$ P,P')}RhCl( $\eta$ -1,5-cod)}.

30,0 mg (67  $\mu$ mol) H<sub>4</sub>L1

16,4 mg (33  $\mu$ mol) [( $\eta$ -1,5-cod)Rh( $\mu$ -Cl)<sub>2</sub>Rh( $\eta$ -1,5-cod)]

Bylo získáno 41,1 mg oranžovohnědého prášku (výtěžek 89 %).

NMR (CD<sub>3</sub>OD+CDCl<sub>3</sub>):

<sup>1</sup>H  $\delta$  2,10 (CH<sub>2</sub>-1,5-cod, 4H, m); 2,40 (CH<sub>2</sub>-1,5-cod, 4H, m); 2,53 (CH-P, 1H, m); 3,20 (CH-1,5-cod *trans* k Cl, 2H, bs); 3,27 (CH<sub>2</sub>, 4H, m); 5,44 (CH-1,5-cod *trans* k P, 2H, bs); 7,35–7,79 (CH, 14H, m); <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}  $\delta$  22,1 (P-O, 2P, s); 30,6 (Rh-P, 1P, d, <sup>1</sup>J<sub>PRh</sub> = 149,6 Hz); <sup>31</sup>P  $\delta$  22,1 (P-O, 2P, s); 30,6 (Rh-P, 1P, d, <sup>1</sup>J<sub>PRh</sub> = 149,6 Hz)

### **3.3.3.3 Smíšené platnaté komplexy připravených ligandů Et<sub>4</sub>L1 a Et<sub>4</sub>L3 s difenylfosfinem**

#### ***cis*-[PtCl<sub>2</sub>(HPPH<sub>2</sub>)(Et<sub>4</sub>L1- $\kappa$ P)]**

Do Schlenkovy baňky s magnetickým míchadlem bylo předloženo 107,9 mg (192  $\mu$ mol) Et<sub>4</sub>L1 a rozpuštěno v 5 ml bezvodého CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. K roztoku ligandu bylo Hamiltonovou stříkačkou přidáno 33  $\mu$ l (192  $\mu$ mol) HPPH<sub>2</sub>. Do Schlenkovy baňky o objemu 10 ml bylo odváženo 71,8 mg (192  $\mu$ mol) [PtCl<sub>2</sub>( $\eta$ -1,5-cod)] a baňka byla sekurována. Komplex byl rozpuštěn v 5 ml bezvodého CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Roztok platinového prekursoru byl stříkačkou přidán do roztoku ligandů a reakční směs byla míchána při 40 °C přes noc. Roztok s produktem byl odpařen do sucha na RVO a třikrát odpařen se směsí CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> a hexanu (odstranění uvolněného 1,5-cod) a dosušen ve vakuu rotační olejové vývěvy ( $\leq 0,02$  Torr). Bylo získáno 167,2 mg lehce nažloutlého oleje (výtěžek 86 %).

NMR (CDCl<sub>3</sub>):

<sup>1</sup>H  $\delta$  1,19 (CH<sub>3</sub>, 12H, t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7,2 Hz); 2,55 (CH-P, 1H, tt, <sup>2</sup>J<sub>PH</sub> = 24,0 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6,4 Hz); 3,20 (CH<sub>2</sub>, 2H, td, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 16,4 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6,4 Hz); 4,02 (O-CH<sub>2</sub>, 8H,



m); 4,73 (P–H, 1H, dd,  $^1J_{\text{PH}} = 400,0$  Hz,  $^3J_{\text{PH}} = 12,8$  Hz); 7,27–7,66 (CH, 24H, m);  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$   $\delta -3,1$  (Pt–P–H, 1P, d+dd,  $^1J_{\text{PtP}} = 3567$  Hz,  $^2J_{\text{PP}} = 15,2$  Hz); 14,9 (Pt–P, 1P, d+dd,  $^1J_{\text{PtP}} = 3580$  Hz,  $^2J_{\text{PP}} = 15,2$  Hz); 22,5 (P–O, 2P, s);  $^{31}\text{P}$   $\delta -3,1$  (Pt–P–H, 1P, dm+ddm,  $^1J_{\text{PtP}} = 3558$  Hz,  $^1J_{\text{PH}} = 400,0$  Hz); 14,9 (Pt–P, 1P, bs+dm,  $^1J_{\text{PtP}} = 3591$  Hz); 22,5 (P–O, 2P, m);  $^{195}\text{Pt}$   $\delta -1278$  (t,  $^1J_{\text{PtP}} = 3572$  Hz)

MS (+) 1036,2 (M+Na<sup>+</sup>)

(–) 1013,2 (M–H<sup>+</sup>)

FAR-IR 293s, 317s

### *cis,cis*-[PtCl<sub>2</sub>(HPPPh<sub>2</sub>)( $\mu$ -Et<sub>4</sub>L3- $\kappa^2$ P,P')PtCl<sub>2</sub>(HPPPh<sub>2</sub>)]

Postup syntézy byl stejný jako u předešlého komplexu s HPPPh<sub>2</sub>.

181,5 mg (217  $\mu$ mol) Et<sub>4</sub>L3

76  $\mu$ l (434  $\mu$ mol) HPPPh<sub>2</sub>

162,3 mg (434  $\mu$ mol) [PtCl<sub>2</sub>( $\eta$ -1,5-cod)]

Bylo získáno 344,7 g lehce nažloutlého prášku (výtěžek 92 %).

NMR (CDCl<sub>3</sub>):

$^1\text{H}$   $\delta$  1,04 (CH<sub>3</sub>, 12H, t,  $^3J_{\text{HH}} = 7,2$  Hz); 3,23 (CH<sub>2</sub>, 4H, t,  $^3J_{\text{PH}} = 16,4$  Hz); 3,91 (O–CH<sub>2</sub>, 8H, m); 4,73 (P–H, 2H, dd,  $^1J_{\text{PH}} = 400,3$  Hz,  $J = 12,8$  Hz); 7,19–7,62 (CH, 38H, m);  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$   $\delta -3,0$  (Pt–P–H, 2P, d+dm,  $^1J_{\text{PtP}} = 3572$  Hz,  $^2J_{\text{PP}} = 15,2$  Hz); 14,9 (Pt–P, 2P, d+dm,  $^1J_{\text{PtP}} = 3587$  Hz,  $^2J_{\text{PP}} = 15,2$  Hz); 23,4 (P–O, 2P, s);  $^{31}\text{P}$   $\delta -3,0$  (Pt–P–H, 1P, dm+ddm,  $^1J_{\text{PtP}} = 3565$  Hz,  $^1J_{\text{PH}} = 401,4$  Hz); 14,9 (Pt–P, 1P, bs+d,  $^1J_{\text{PtP}} = 3587$  Hz); 23,4 (P–O, 2P, m);  $^{195}\text{Pt}$   $\delta -1278$  (t,  $^1J_{\text{PtP}} = 3571$  Hz)

FAR-IR 294s, 319s

### 3.3.3.4 Fotochemická izomerace *cis*-[PtCl<sub>2</sub>(Et<sub>4</sub>L1- $\kappa$ P)<sub>2</sub>] a

#### *cis,cis*-[PtCl<sub>2</sub>( $\mu$ -Et<sub>4</sub>L3- $\kappa^2$ P,P')<sub>2</sub>PtCl<sub>2</sub>]

77 mg *cis*-[PtCl<sub>2</sub>(Et<sub>4</sub>L1- $\kappa$ P)<sub>2</sub>] / 133 mg *cis,cis*-[PtCl<sub>2</sub>( $\mu$ -Et<sub>4</sub>L3- $\kappa^2$ P,P')<sub>2</sub>PtCl<sub>2</sub>] bylo v křemenné NMR kyvetě rozpuštěno v 1 ml CDCl<sub>3</sub>. Vzorokly byly ozařovány UV lampou (366 nm, 8W) 24 h. Následně byla změřena  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$  a  $^{195}\text{Pt}$  NMR spektra, která prokázala přítomnost izomerů s *trans* uspořádáním (konverze 62 / 55 %).

NMR(CDCl<sub>3</sub>) po ozařování *cis*-[PtCl<sub>2</sub>(Et<sub>4</sub>L1-κP)<sub>2</sub>]:

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} δ 13,6 (Pt-P*cis*, s+d, <sup>1</sup>J<sub>PtP</sub> = 3687 Hz); 19,8 (Pt-P*trans*, s+d, <sup>1</sup>J<sub>PtP</sub> = 2636 Hz);  
22,6 (P-O, s); <sup>195</sup>Pt δ -817 (Pt-P*trans*, t, <sup>1</sup>J<sub>PtP</sub> = 2625 Hz); -1199 (Pt-P*cis*, t,  
<sup>1</sup>J<sub>PtP</sub> = 3666 Hz)

NMR(CDCl<sub>3</sub>) po ozařování *cis,cis*-[PtCl<sub>2</sub>(μ-Et<sub>4</sub>L3-κ<sup>2</sup>P,P')<sub>2</sub>PtCl<sub>2</sub>]:

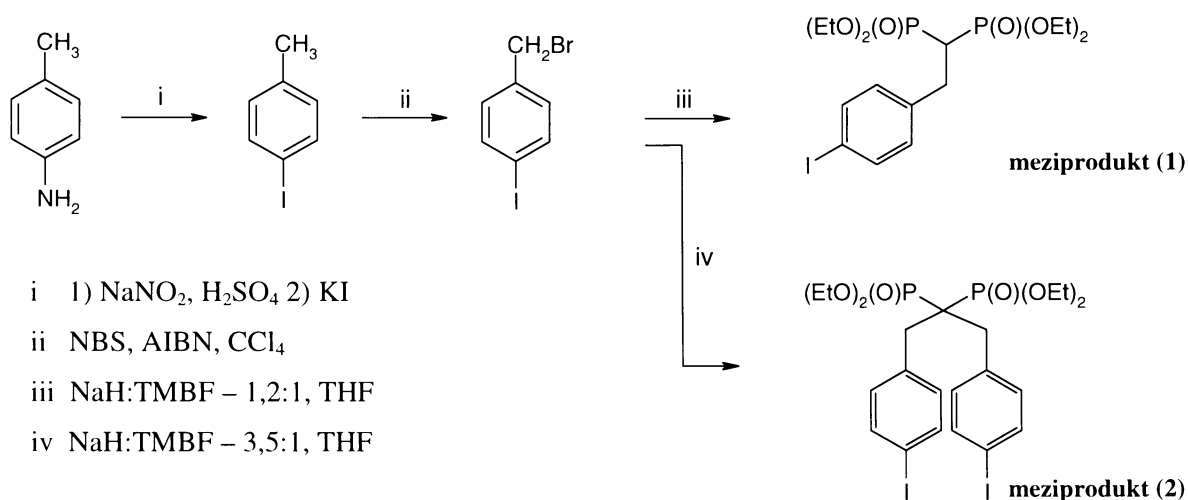
<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} δ 13,5 (Pt-P*cis*, s+d, <sup>1</sup>J<sub>PtP</sub> = 3680 Hz); 19,8 (Pt-P*trans*, s+d, <sup>1</sup>J<sub>PtP</sub> = 2629 Hz);  
23,6 (P-O, s); <sup>195</sup>Pt δ -815 (Pt-P*trans*, t, <sup>1</sup>J<sub>PtP</sub> = 2625 Hz); -1199 (Pt-P*cis*, t,  
<sup>1</sup>J<sub>Pt</sub> = 3664 Hz)

## 4. Diskuze

### 4.1 Ligandy

#### 4.1.1 Syntéza základního řetězce

Příprava ligandů **H<sub>4</sub>L1** a **H<sub>4</sub>L3** probíhala dle **Schémat 1** a **3**. Navržený syntetický postup vychází z dobře dostupných a levných chemikálií (4-aminotoluen, trifenyfosfin, triethylfosfit). Proto, aby probíhala radikálová bromace v patřičném výtěžku (druhý krok v reakčním **Schématu 1**), bylo nutné vakuově předestilovaný 4-jodtoluen ještě rekrystalovat (ethanol/voda). Ve dvou jednoduchých reakčních krocích (dle {16}) byl připraven IBnBr, který byl výchozí látkou pro syntézu **meziproduktů (1)** a **(2)** (viz **Schéma 1**).



**Schéma 1** - Syntéza ligandů **H<sub>4</sub>L1** a **H<sub>4</sub>L3** – 1. část

Při přípravě **meziproduktů (1)** a **(2)** bylo využito reakce analogické malonesterové syntéze, pouze byl použit TMBF místo esteru malonové kyseliny. Atomy vodíku methylenového můstku (který nese dvě fosfonátové skupiny) jsou značně kyselé a mohou být odštěpeny silnou bází (NaH). Dochází ke vzniku příslušné sodné soli (indikace zvýšením chemického posunu <sup>31</sup>P k hodnotě cca 40 ppm), která podléhá následné substituci s IBnBr. Rychlost acidobazické reakce je mnohem větší (ustanovení acidobazické rovnováhy) než rychlost reakce substituční, a protože **meziprodukt (1)**

nese ještě jeden kyselé „methylenový“ atom vodíku, dochází také k jeho odštěpení (buď malým nadbytkem NaH, nebo i samotnou sodnou solí TMBF), takže vždy vzniká směs **meziproduktů (1) a (2)**. Jejich vzájemné množství je možné ovlivnit vhodným poměrem mezi IBnBr, TMBF a NaH. V případě malého nadbytku NaH (1,2 ekvivalentu na TMBF) a poměru TMBF:IBnBr 1:1 vzniká převážně **meziprodukt (1)** (cca 75 % reakční směsi), zbytek tvoří **meziprodukt (2)** a nezareagovaný TMBF. Pokud je použito velkého nadbytku NaH (3,5 ekvivalentu na TMBF) a poměru TMBF:IBnBr 1:2 – vzniká výhradně **meziprodukt (2)** (cca 95 % v reakční směsi).

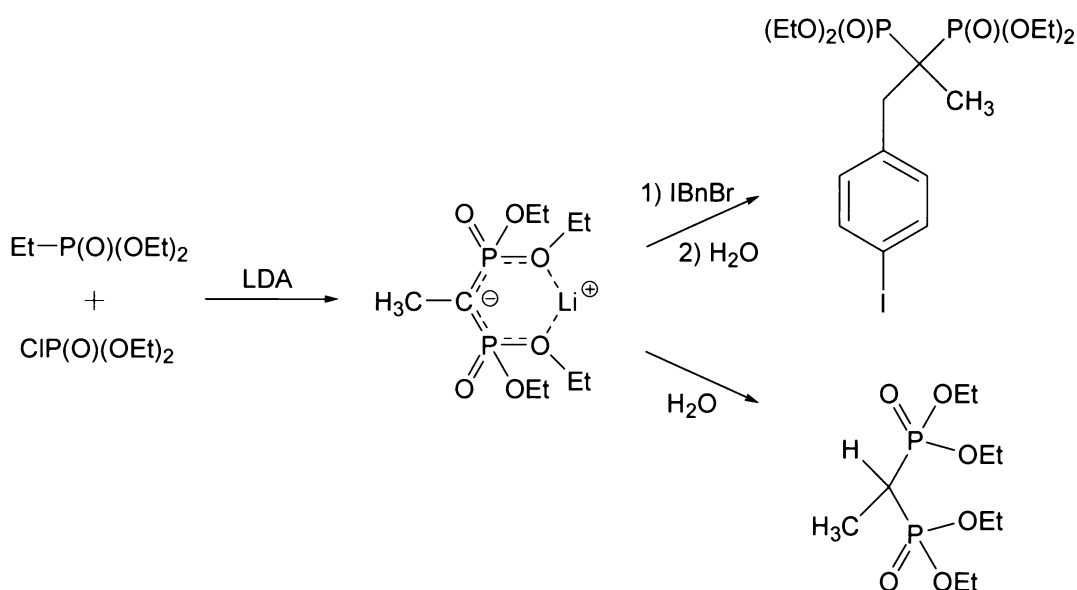
Připravený monosubstituovaný a disubstituovaný **meziprodukt (1) a (2)** je možné od sebe rozdělit sloupcovou chromatografií (silikagel; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:THF 2:1)  $R_{f1} = 0,5$ ,  $R_{f2} = 0,7$ . Na vymytí produktu bylo potřeba použít velké množství rozpouštědla. Nízký výtěžek byl způsoben nedokonalým rozdělením látek při chromatografii. Separace **meziproduktu (2)** byla jednodušší, z hexanového roztoku jej bylo možné získat v podobě bílého prášku.

Substituce methylenových atomů vodíku v TMBF byla velmi dobře sledovatelná pomocí  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR. Jejich postupnou náhradou (vznik **meziproduktů (1) a (2)**) docházelo ke zvyšování hodnot chemického posunu  $^{31}\text{P}$  (viz **Tabulka 2**). Rozdíl u mono- a disubstituovaného bis(fosfonátu) je malý – cca 1 ppm, ale charakteristický.

**Tabulka 2** - Hodnoty  $^{31}\text{P}$  chemického posunů různě substituovaných methylenbis(fosfonátů)

|  | $\delta_{\text{P}}$ (ppm) |
|--|---------------------------|
| TMBF                                       | 19,6                      |
| <b>meziprodukt (1)</b> (monosubstituovaný) | 22,7                      |
| <b>meziprodukt (2)</b> (disubstituovaný)   | 23,7                      |

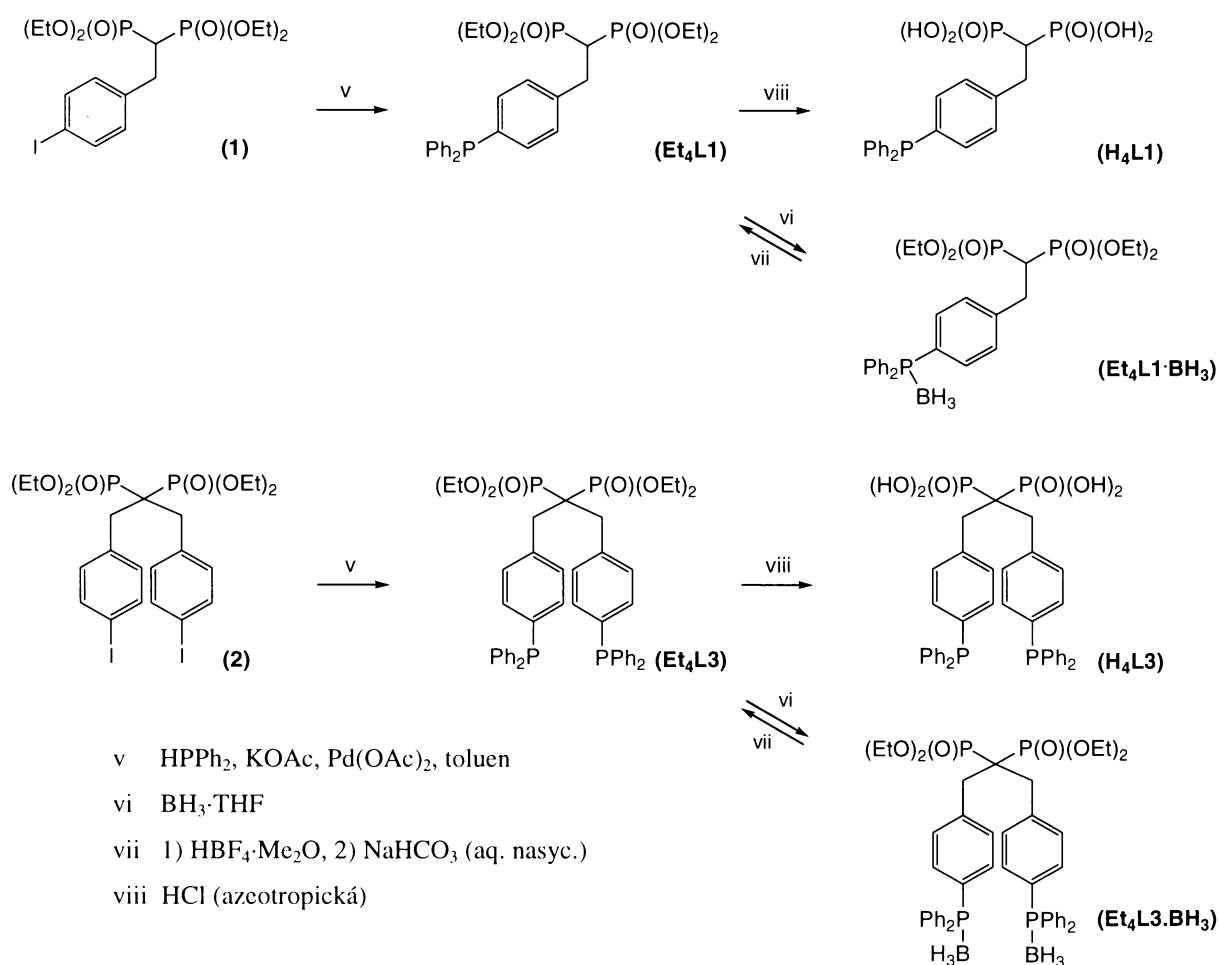
Problém vzniku dvou produktů ve výše popsané reakci měl být vyřešen náhradou TMBF za tetraethyl ethylidenbis(fosfonát), ve kterém je jeden „kyselé“ atom vodíku substituován methylovou skupinou. Jeho lithná sůl (chemický posun  $^{31}\text{P}$  cca 42 ppm) byla generována *in situ* z ethyl diethylfosfonátu a diethyl chlorofosfátu dle {50} (viz **Schéma 2**) a následovala substituční reakce s IBnBr. Přestože byl potvrzen vznik kýženého produktu ( $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  a  $^1\text{H}$  NMR), nepodařilo se jej oddělit od současně vznikajícího tetraethyl ethylidenbis(fosfonátu).



**Schéma 2** - Syntéza tetraethyl (4-jodbenzyl)ethylidenbis(fosfonátu)

Oba **meziprodukty (1) a (2)** byly získány v dostatečné čistotě (98 a 100 % dle  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR) pro provedení následného „couplingu“ s difenylfosfinem (dle {12, 17}, viz **Schéma 3**). V literatuře jsou popsány různé postupy pro zavedení difenylfosfanylové skupiny. Dle zkušeností P. Holzhausera {16} vyvstala obava z použití silně bazických činidel (např. difenylfosfid lithný, *n*-BuLi), která by pravděpodobně reagovala s kyselějšími benzylovými atomy vodíku. Proto byla zvolena mírnější cesta „P–C couplingu“. Výtěžek tohoto reakčního kroku silně závisel na kvalitě vysušení vstupních chemikálií (sušení **meziproduktů (1) a (2)** při 60 °C, bezvodého KOAc a  $\text{Pd(OAc)}_2$  při 90 °C několik hodin ve vakuu rotační olejové vývěvy,  $p \leq 0,02$  Torr), neboť malá přítomnost vlhkosti způsobovala, že reakce probíhala jen v malém výtěžku nebo vůbec. Bylo zjištěno, že přítomnost TMBF reakci nevádí, mohl by být použit i nepřečištěný **meziprodukt (1)** (TMBF byl odstraněn výše popsanou chromatografií, protože by mohl vadit v dalších reakčních krocích). Teplota, při které reakce probíhala, byla snížena z 90 na 70 °C (oproti {17}), protože při vyšších teplotách zůstával po reakci velmi viskózní zbytek, dávající v  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR spektru nepřehlednou směs signálů v oblasti fosfonátových posunů (možná eliminace fosfonátu z bis(fosfonátové) skupiny).

V molekule **meziproduktu (2)** byly bez problémů substituovány oba atomy jodu.



**Schéma 3-** Syntéza ligandů **H<sub>4</sub>L1** a **H<sub>4</sub>L3** – 2. část

Pro hydrolyzu esterové funkce byla použita azeotropická HCl (dobrá dostupnost a reprodukovatelnost v deoxygenované formě – destilace pod Ar, definované množství HCl) dle {14, 17}. V silně kyselém prostředí jsou fosfanylfosfonové kyseliny dobře rozpustné (při pH vyšším než 1–3 dochází k vysrážení ligandů z roztoku) a rozpustný je i příslušný ethylester: tvorba fosfoniové soli se projeví zvýšením hodnoty chemického posunu fosfinu v <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR spektru z asi –5 na +5 ppm. Reakce probíhala 48 h při 90 °C a ve <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR spektru bylo možno pozorovat signály meziproductů příslušející různě hydrolyzovaným formám ligandu. Výtěžky takto provedené hydrolyzy jsou ≥ 95 %.

#### 4.1.2 Příprava a „deprotektce“ boranových aduktů

Hlavním důvodem přípravy boranových aduktů bis(fosfonovaných) fosfinů (viz **Schéma 3**) byla snaha přečistit získané ligandy **Et<sub>4</sub>L1** a **Et<sub>4</sub>L3** od zbytků Pd (produkty měly červenou nebo fialovou barvu) a nezreagovaného difenylfosfinu. Díky dostatečné stálosti boranových aduktů fosfinů na vzduchu mohly být použity čistící operace, který by byly v inertních podmínkách složité (chromatografie), také mohly být takto „ochráněné“ fosfiny jednoduše skladovány na vzduchu. Navíc jejich příprava byla velmi snadná, stejně jako odstranění boranu vedoucí zpět k volnému ligandu (viz také kap. 1.4, str. 17).

Jako zdroj boranu byl vybrán 1M roztok aduktu  $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$  v THF, za použití THF zároveň jako rozpouštědla. V případě **Et<sub>4</sub>L1**· $\text{BH}_3$  byla pro přečištění použita sloupcová chromatografie se silikagelem a směsí  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ :THF 2:1 jako mobilní fází (barevné nečistoty indikovaly čelo). V případě **Et<sub>4</sub>L3**· $2\text{BH}_3$  byla použita také chromatografie – se stejnými parametry, ale navíc bylo použito krystalizace plynnou difúzí hexanu do roztoku aduktu v THF při 5 °C v lednici.

Následná „deprotektce“ pomocí  $\text{HBF}_4 \cdot \text{Me}_2\text{O}$  s sebou přinesla menší komplikaci v podobě dvou neznámých signálů v  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR spektru v oblasti fosfonátových posunů. Proto byl průběh reakce kontrolován  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (po 2 hodinách), který ukázal, že původní reakční doba 12 h byla moc krátká. Jejím prodloužením na 24–36 h a použitím  $\text{Et}_2\text{O}$  místo samotného  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  byl tento problém odstraněn.

#### 4.1.3 Charakterizace ligandů

##### *NMR spektroskopie*

Syntéza meziproduktů i připravených ligandů byla sledována  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  a  $^{31}\text{P}$  NMR spektroskopii.

V  $^1\text{H}$  NMR spektrech **Et<sub>4</sub>L1** lze velmi dobře pozorovat interakci benzylových atomů vodíku a methylenového atomu vodíku mezi sebou a zároveň s oběma atomy fosforu bis(fosfonátové) skupin. Výsledný signál methylenového atomu vodíku je štěpen na triplet tripletů ( $^2J_{\text{PH}} = 23,8$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 6,4$  Hz), benzylovým atomům vodíku odpovídá triplet dubletů ( $^3J_{\text{PH}} = 16,4$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 6,4$  Hz). V případě **Et<sub>4</sub>L3** lze pozorovat pouze triplet odpovídající signálu benzylových atomů vodíku ( $^3J_{\text{PH}} = 16,4$  Hz), které

jsou na obou ramenech ekvivalentní. Pro oba ligandy je oblast aromatických vodíků a v případě esterů i ethylenových skupin v 1D NMR spektrech nerozlišená.

V  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR spektrech byl velmi důležitý chemický posun signálů (hlavně fosfinová část), který je značně ovlivněn jak druhem substituentu na atomu fosforu, tak jejich počtem (viz **Tabulka 3**).

**Tabulka 3** - Hodnoty chemických posunů  $^{31}\text{P}$  fosfinových částí ligandů

| Sloučenina   | Atomy vázané na atomu fosforu | $\delta_{\text{P}}$ [ppm]                       |
|--|-------------------------------|---|
| HPPh <sub>2</sub>  | (C,C,H)                       | - 40,5 (CDCl <sub>3</sub> )                     |
| PPh <sub>3</sub>   | (C,C,C)                       | - 4,7 (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ) { 100} |
| <b>Et<sub>4</sub>L1, Et<sub>4</sub>L3</b>                                | (C,C,C)                       | - 6,1 (CDCl <sub>3</sub> )                      |
| <b>Et<sub>4</sub>L1·BH<sub>3</sub>, Et<sub>4</sub>L3·2BH<sub>3</sub></b> | (C,C,C,B)                     | 20,0 (CDCl <sub>3</sub> )                       |
| <b>[H<sub>5</sub>L1]<sup>+</sup>, [H<sub>5</sub>L3]<sup>+</sup></b>      | (C,C,C,H)                     | ~ 5 (az.HCl)                                    |

Pro srovnání je uvedena i hodnota  $\delta_{\text{P}}$  difenylfosfinu (při „P–C couplingu“ se sleduje úbytek jeho signálu) a trifenylfosfinu (poloha signálů ligandů odpovídá očekávání). Hodnoty posunů bis(fosfonátové) skupiny také závisí na tom, v jaké formě se nachází. Platí  $\delta$  (ethylester)  $\geq$   $\delta$  (kyselina)  $>$   $\delta$  (sůl kyseliny). Vliv rozpouštědel se neuvažuje.

Interpretace  $^{13}\text{C}$  NMR spekter byla složitější – hlavně v oblasti signálů aromatických uhlíků, kde docházelo k jejich částečným překryvům a ke štěpení dvěma neekvivalentními atomy fosforu. V případě interakce  $^{31}\text{P}$ – $^{13}\text{C}$  aromatické části molekuly a atomů fosforu bis(fosfonátové) skupiny nebylo pozorováno štěpení na vzdálenost větší než 3 vazby. Navíc byla intenzita signálů kvartérních uhlíků obecně nízká. Signály byly přiřazeny na základě výsledků práce {17}, ve které byly syntetizovány látky podobné struktury (hlavně co se týče trifenylfosfinového skeletu) a na základě podobnosti spekter kyselin, esterů (hydrolyza esterové funkce neovlivňuje trifenylfosfinový zbytek) a boranových aduktů (rozlišení C5 a C4 – zvýšení  $^1J_{\text{PC}}$  interakční konstanty z cca 10 na cca 60 Hz).

### ***Hmotnostní spektrometrie***

Připravené látky ve formě kyselin, esterů i boranových aduktů byly zkoumány hmotnostní spektrometrií. Detekovány byly hlavně molekulární ionty. V kladném módu docházelo nejčastěji k navázání  $\text{H}^+$  nebo  $\text{Na}^+$ . Záporné ionty nejvíce vznikaly



odštěpením ethylové skupiny nebo  $H^+$ . Během měření docházelo hlavně u volných fosfinů k jejich oxidaci a tak byly nalezeny signály příslušných fosfinoxidů v protonizované či deprotonované formě a jejich aduktů s  $Na^+$ . Popsané navázání sodného kationtu i oxidace fosfinu jsou při analýze pomocí MS běžné.

### ***Rentgenová strukturní analýza***

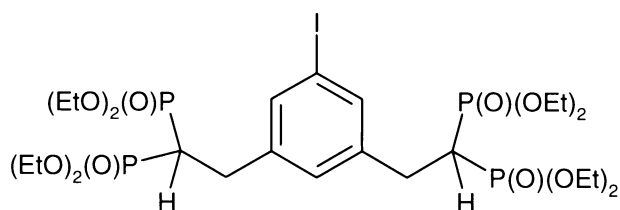
RTG difrakcí byla potvrzena struktura boranového aduktu bidentátního ligandu **Et<sub>4</sub>L3**·2BH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O (viz **Příloha 2, Obrázek 23**). Krystaly vhodné pro RTG analýzu byly připraveny plynnou difúzí hexanu do THF roztoku **Et<sub>4</sub>L3**·2BH<sub>3</sub>. Veškeré vazebné parametry nevykazovaly žádné abnormality včetně délky vazby P–B (1,906(2); 1,907(3) Å) {101}.

### ***Elementární analýza***

Oba připravené ligandy jak v esterové formě (i ve formě boranových aduktů), tak ve formě kyselin byly podrobeny elementární analýze. Výsledky jsou ve shodě s teoretickým předpokladem, pouze u **H<sub>4</sub>L1** je vyšší obsah vodíku, což může být způsobeno zbytky HCl. U všech stanovení obsahu P je jeho obsah systematicky o 10 % nižší. Možným vysvětlením může být systematická chyba metody (fosfiny se v průběhu měření oxidují) nebo vzorky obsahovaly zbytky organických rozpouštědel, což je velmi pravděpodobné v případě esterů, které byly izolovány ve formě viskózních olejů. U krystalického **Et<sub>4</sub>L3**·2BH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O mohlo dojít k částečnému rozkladu (zvětrání).

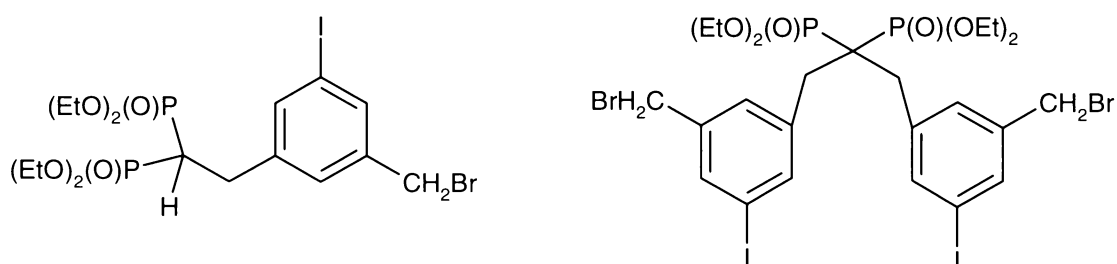
#### **4.1.4 Pokus o přípravu dvojnásobně bis(fosfonovaného) trifenyfosfinu L2**

Během syntézy ligandů **Et<sub>4</sub>L1** a **Et<sub>4</sub>L3** byl učiněn pokus o přípravu derivátu **Et<sub>4</sub>L2** analogickou metodou. Jodarylový prekursor obsahující dvě bis(fosfonátové) funkční skupiny (viz **Obrázek 15**) měl být připraven z 3,5-bis(brommethyl)-1-jodbenzenu reakcí s TMBF v přítomnosti NaH.



**Obrázek 15** - Struktura dvojnásobně bis(fosfonovaného) jodarylového prekursoru pro syntézu **Et<sub>4</sub>L2**

Bohužel se ukázalo, že substituce do druhého stupně neprobíhá a v reakční směsi byly nalezeny následující deriváty (viz **Obrázek 16**):



NMR (CDCl<sub>3</sub>):

<sup>1</sup>H δ 1,24 (CH<sub>3</sub>, 12H, m); 2,55 (CH–P, 1H, tt, <sup>2</sup>J<sub>PH</sub> = 24,0 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6,4 Hz); 3,14 (CH<sub>2</sub>, 2H, td, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 16,4 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6,4 Hz); 4,09 (O–CH<sub>2</sub>, 8H, m); 4,33 (CH<sub>2</sub>Br, 2H, s); 7,23 (CH, 3H, m)

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} δ 23,0 (s)

<sup>31</sup>P δ 23,0 (m)

NMR (CDCl<sub>3</sub>):

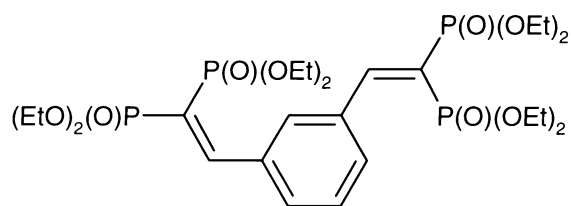
<sup>1</sup>H δ 1,21 (CH<sub>3</sub>, 12H, m); 3,20 (CH<sub>2</sub>, 4H, t, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 16,4 Hz); 4,08 (O–CH<sub>2</sub>, 8H, m); 4,37 (CH<sub>2</sub>Br, 4H, s); 7,54 (CH, 6H, m)

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} δ 24,0 (s)

<sup>31</sup>P δ 24,0 (m)

**Obrázek 16** - Struktura a NMR charakterizace nedosubstituovaných produktů z reakce přípravy dvojnásobně bis(fosfonovaného) jodarylového prekursoru pro syntézu **Et<sub>4</sub>L2**

Proto byla vyzkoušena Knoevenagelova kondenzace TMBF s modelovým isoftalaldehydem (TiCl<sub>4</sub>, *N*-methylmorfolin, THF {52}), pro ověření, zda je stericky možné na jádro navázat dvě bis(fosfonátové) skupiny. Reakce proběhla úspěšně za vzniku meziproduktu znázorněném na **Obrázku 17**.



NMR (CDCl<sub>3</sub>):

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} δ 11,6 (d, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 48,9 Hz); 12,0 (d, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 49,5 Hz); 16,4 (d, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 48,9 Hz); 16,8 (d, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 50,4 Hz)

**Obrázek 17** - Struktura a NMR charakterizace meziproductu vzniklého Knoevenagelovou kondenzací izoftalaldehydu s TMBF

Dvojně vazby byly jednoduše zredukovány NaBH<sub>4</sub> za vzniku kýženého produktu (v <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR spektru singlet u 23,4 ppm) – viz **Obrázek 15** bez atomu jodu. Zároveň byla reakce provedena i s benzaldehydem, který v dobrém výtěžku poskytl jednu bis(fosfonovaný) produkt.

Knoevenagelova kondenzace s TMBF je tedy vhodnou reakcí pro zavádění bis(fosfonátové) funkční skupiny, a to i do druhého stupně. Lze předpokládat, že by reakce probíhala i s jodarylkarbaldehydy, které nebyly jednoduše synteticky dostupné. Proto nebyla příprava ligandů **Et<sub>4</sub>L2** a **Et<sub>4</sub>L1** touto syntetickou cestou uskutečněna.

## 4.2 Komplexní sloučeniny ligandů

Pro zjištění koordinační vlastností syntetizovaných ligandů byly připraveny komplexy s Pt<sup>II</sup>, Pd<sup>II</sup> a Rh<sup>I</sup>.

V případě bidentátního ligandu **Et<sub>4</sub>L3** byla snaha zjistit, zda bude schopen koordinace na jedno kovové centrum nebo bude vystupovat jako můstkový ligand mezi dvěma centrálními kovovými atomy – zda tedy bude schopen tvořit komplexy jednojaderné nebo dvojjaderné (popřípadě vícejaderné). Z. Rohlík ve své diplomové práci syntetizoval ligandy **L5** a **L9** obsahující fosfonátovou skupinu. Přípravou výše uvedených komplexů mohlo být učiněno srovnání týkající se ovlivnění koordinačních schopností trifenyfosfinu substituovaného *gem*-bis(fosfonátovou) skupinou místo skupiny fosfonátové, a to z hlediska sterického a z hlediska vlivu bis(fosfonátové) skupiny na uspořádání v komplexu.

### 4.2.1 Komplexy esterů

Ligandy ve formě esteru **Et<sub>4</sub>L1** a **Et<sub>4</sub>L3** byly dobře rozpustné ve většině organických rozpouštědel, a proto byly pro přípravu komplexů použity prekurzory [PtCl<sub>2</sub>( $\eta$ -1,5-cod)], [PdCl<sub>2</sub>( $\eta$ -1,5-cod)] a [( $\eta$ -1,5-cod)Rh( $\mu$ -Cl)<sub>2</sub>Rh( $\eta$ -1,5-cod)]. Jejich dichlormethanové roztoky byly smíchány v molárním poměru ligand:kov 2:1 (pro Pt<sup>II</sup> a Pd<sup>II</sup>) nebo 1:1 (pro Rh<sup>I</sup>) v případě monodentátního ligandu **Et<sub>4</sub>L1** a v poměru 1:1 (Pt<sup>II</sup>, Pd<sup>II</sup>) nebo 1:2 (Rh<sup>I</sup>) v případě bidentátního ligandu **Et<sub>4</sub>L3**. Přitom došlo ke změně zbarvení – u Pt<sup>II</sup> k lehkému zežloutnutí, u Pd<sup>II</sup> k přechodu ze žluté do oranžové, u Rh<sup>I</sup> zůstal roztok žlutý.

Komplex Pt<sup>II</sup> s **Et<sub>4</sub>L1** byl izolován jako olej, zbylé komplexy ve formě prášků. Produkty bylo možné vysrážet přidávkem nepolárního rozpouštědla (hexanu) a odstranit tak uvolněný 1,5-cod. U Rh<sup>I</sup> komplexů zůstal 1,5-cod koordinovaný (operace srážení hexanem neměla smysl a nebyla prováděna).

Všechny komplexy byly dobře rozpustné (komplexy monodentátního ligandu **Et<sub>4</sub>L1** více než bidentátního **Et<sub>4</sub>L3**) v polárních organických rozpouštědlech (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub>, THF) a méně nebo vůbec v rozpouštědlech nepolárních (toluen, hexan).

Pokud se pro přípravu komplexů použily nepřečištěné ligandy přímo z „couplingu“, objevovaly se v <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR spektrech další signály. Pro potvrzení domněnky, že se jedná o smíšený komplex s nedoreagovaným difenylfosfinem, byly cíleně připraveny (čistý ligand smíchaný s příslušným množstvím difenylfosfinu) platnaté komplexy *cis*-[PtCl<sub>2</sub>(HPPH<sub>2</sub>)(**Et<sub>4</sub>L1**- $\kappa$ P)] a *cis,cis*-[PtCl<sub>2</sub>(HPPH<sub>2</sub>)( $\mu$ -**Et<sub>4</sub>L3**- $\kappa^2$ P,P')PtCl<sub>2</sub>(HPPH<sub>2</sub>)].

Připravené platnaté a palladnaté komplexy s **Et<sub>4</sub>L1** bylo možné přechistit sloupcovou chromatografií (SiO<sub>2</sub>; THF; R<sub>f</sub> = 0,3) – odstranění komplexů s difenylfosfinem, bohužel stále v malém množství přítomný cyklooktadienový prekurzor se nepodařilo odstranit (rozmývá se po celém sloupci). Pro komplexy s **Et<sub>4</sub>L3** se nepodařilo najít vhodnou chromatografickou soustavu (na TLC zůstávaly stále na startu).

Pro objasnění koordinačních módů obou ligandů je nejvhodnější určení struktury v pevném stavu pomocí RTG difrakce. Proto bylo provedeno mnoho krystalizačních pokusů jak plynnou, či kapalnou difúzí méně polárního rozpouštědla (hexan, cyklohexan, diethylether) do roztoku komplexu v rozpouštědle polárním, popř. ve směsi polárních rozpouštědel (základem byl dichlormethan nebo chloroform, ve kterém byly

komplexy nejlépe rozpustné, dále byly vyzkoušeny THF, MeCN, DMF, MeOH, Tol, aceton), tak i pomalým odpařováním roztoků v lednici. Krystalizace byla úspěšná pouze v případě *cis,trans*-[PtCl<sub>2</sub>(μ-Et<sub>4</sub>L3-κ<sup>2</sup>P,P')<sub>2</sub>PtCl<sub>2</sub>] a *trans*-[PdCl<sub>2</sub>(Et<sub>4</sub>L1-κP)<sub>2</sub>].

#### 4.2.2 Komplexy kyselin

Ligandy ve formě kyselin **H<sub>4</sub>L1** a **H<sub>4</sub>L3** byly dobře rozpustné v silně kyselém prostředí (azeotropická HCl – vznik fosfoniové soli) nebo v alkoholech (EtOH, MeOH). Proto se vycházelo z jejich roztoků právě v těchto rozpouštědlech. Pro přípravu platnatých komplexů byl použit [PtCl<sub>2</sub>(η-1,5-cod)] rozpuštěný v CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> a ligand rozpuštěný v azeotropické HCl; reakce probíhala na rozhraní fází (ihned vznikala sraženina). Pro palladnaté komplexy byla použita suspenze PdCl<sub>2</sub> v azeotropické HCl (také okamžitý vznik sraženiny) {17}. U přípravy rhodných komplexů zůstal stejný prekurzor [(η-1,5-cod)Rh(μ-Cl)<sub>2</sub>Rh(η-1,5-cod)], pouze celá reakce probíhala v EtOH.

#### 4.2.3 Charakterizace komplexů

##### *NMR spektroskopie*

Hlavní charakterizační metodou pro komplexy Pt<sup>II</sup>, Pd<sup>II</sup> a Rh<sup>I</sup> s ligandy **L1** a **L3** ve formě esterů i kyselin (v roztoku) byla NMR spektroskopie.

U platnatých komplexů poskytuje <sup>1</sup>H a hlavně <sup>31</sup>P NMR spektrum mnoho cenných informací, navíc je možné měřit i spektra izotopu <sup>195</sup>Pt (*I* = ½, zastoupení 34 % v přírodní směsi izotopů).

V <sup>1</sup>H NMR spektrech nebyl pozorován vliv koordinace, spektra byla stejná jako v případě volných ligandů **Et<sub>4</sub>L1**, **Et<sub>4</sub>L3** a **H<sub>4</sub>L1**, **H<sub>4</sub>L3**.

Chemický posun bis(fosfonátové) skupiny v <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} spektrech byl také stejný jako u volných ligandů – jak ve formě ethylesterů (cca 23 ppm), tak ve formě kyselin (cca 20 ppm). U fosfinové části došlo ke zvýšení chemického posunu (posun k nižšímu poli) díky koordinaci na atom Pt (viz dále koordinační posun u palladnatých komplexů a **Tabulka 5**). Bylo možné pozorovat interakci jader <sup>195</sup>Pt a <sup>31</sup>P (obě *I* = ½) a podle hodnot interakčních konstant <sup>1</sup>J<sub>PtP</sub> (vypovídají o elektronových poměrech v koordinačním okolí Pt) bylo možné určit stereochemii komplexů. V případě, že je v *trans* poloze vůči fosfinu vázán halogen, což odpovídá *cis* uspořádání komplexu, hodnota <sup>1</sup>J<sub>PtP</sub> leží v rozmezí 3000–3500 Hz. Pokud je v *trans* poloze vůči fosfinu koordinován druhý

fosfin, což odpovídá *trans* uspořádání komplexu, její hodnota je kolem 2000–2500 Hz {102}. Ve spektrech lze tedy pozorovat centrální linii (singlet u cca 14 ppm odpovídající fosfinu koordinovanému na NMR neaktivní izotopy Pt) se dvěma satelity (dublet způsobený interakcí  $^{195}\text{Pt}-^{31}\text{P}$ ), jejichž intenzita odpovídá přírodnímu zastoupení izotopu  $^{195}\text{Pt}$  – 17:66:17 (přibližně 1:4:1) – viz **Příloha 1, Obrázek 21 a 22**.

Spektra *cis*-[PtCl<sub>2</sub>(HPPPh<sub>2</sub>)(Et<sub>4</sub>L1-κP)] a *cis,cis*-[PtCl<sub>2</sub>(HPPPh<sub>2</sub>)(μ-Et<sub>4</sub>L3-κ<sup>2</sup>P,P')PtCl<sub>2</sub>(HPPPh<sub>2</sub>)] jsou ještě složitější. Posun koordinovaného ligandu je stejný jako u výše popsaných komplexů, posun koordinovaného HPPPh<sub>2</sub> je asi –3 ppm. Tyto oba centrální signály jsou doprovázeny dvojicemi satelitů a všechny popsané signály jsou štěpeny na dublety s interakční konstantou  $^2J_{\text{PP}} \sim 15$  Hz odpovídající interakci neekvivalentních atomů fosforu přes dvě vazby (P<sub>(ligand)</sub>–Pt–P<sub>(difenylfosfin)</sub>). V  $^{31}\text{P}$  NMR spektru lze pozorovat ještě další rozštěpení signálu HPPPh<sub>2</sub> na dublet (včetně platinových satelitů) díky přítomné P–H vazbě ( $^1J_{\text{PH}} \sim 400$  Hz). Z toho nutně vyplývá strukturní motiv Pt–P–H, ukazující na koordinaci HPPPh<sub>2</sub>.

Všem připraveným platnatým komplexům (kromě [PtCl<sub>2</sub>(μ-H<sub>4</sub>L3-κ<sup>2</sup>P,P')<sub>2</sub>PtCl<sub>2</sub>], který nebyl dostatečně rozpustný) bylo dle velikosti interakční konstanty  $^1J_{\text{PtP}}$  přisouzeno *cis* uspořádání.

Z měření  $^{195}\text{Pt}$  NMR spekter lze také usuzovat na stechiometrii komplexů. Komplex s jedním koordinovaným fosfinem, [MCl<sub>3</sub>(L)], by ve spektru vykazoval dublet (štěpení jedním  $^{31}\text{P}$ ), koordinací tří fosfinových ligandů, [MCl(L)<sub>3</sub>], by byl signál štěpen na triplet dubletů (dva ekvivalentní a jeden neekvivalentní  $^{31}\text{P}$ ). Protože v naměřených spektrech byly pozorovány pouze triplety (štěpení dvěma ekvivalentními atomy fosforu s  $^1J_{\text{PtP}}$  stejnými jako v  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR spektrech nebo dvěma atomy neekvivalentními, ale s velmi podobnou interakční konstantou), mají připravené komplexy stechiometrii [MCl<sub>2</sub>(L)<sub>2</sub>].

Izotop  $^{105}\text{Pd}$  je také NMR aktivní ( $I = 5/2$ , zastoupení 22,2 % v přírodní směsi izotopů), ale díky dalším jaderným parametrům není za běžných podmínek interakce  $^{109}\text{Pd}-^{31}\text{P}$  pozorovatelná.  $^1\text{H}$  NMR spektra odpovídala volným ligandům. V  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR spektrech byl posun fosfonátové skupiny velmi podobný jako u nekoordinovaných fosfinů ať ve formě esterů (cca 23 ppm), tak ve formě kyselin (cca 20 ppm). Fosfinová část byla posunuta k nižšímu poli a objevovalo se více signálů, navíc částečně překrytých. Takové chování je způsobeno rovnováhou mezi *cis* a *trans* izomery v roztoku, která obvykle následuje po rozpuštění jakýchkoliv palladnatých

komplexů s fosfiny (v pevné fázi většinou *trans* izomer). Pro podporu této hypotézy a pro získání informace o stereochemii palladnatých komplexů v roztoku byla studována změna chemického posunu  $^{31}\text{P}$  způsobená koordinací fosfinu na atom Pd nazvaná koordinační posun  $\Delta\delta_{\text{P}}$  a definovaná jako:

$$\Delta\delta_{\text{P}} = \Delta\delta_{\text{P}} (\text{koordinovaný fosfin}) - \Delta\delta_{\text{P}} (\text{volný fosfin}) \quad [1]$$

Z měření palladnatých komplexů stericky nenáročných triakyl a triarylfosfinů  $[\text{PdCl}_2(\text{PR}_3)_2]$  byla vyvozena lineární závislost koordinačního posunu na posunu volného ligandu:

$$\Delta\delta_{\text{P}} = A \cdot \Delta\delta_{\text{P}}(\text{volný ligand}) + B \quad [2]$$

Získané hodnoty koeficientů A a B, které jsou charakteristické pro daný kov a stechiometrii komplexu, jsou uvedeny v **Tabulce 4** { 103 }:

**Tabulka 4** - Hodnoty koeficientů A, B v rovnici [2] pro příslušné  $\text{Pd}^{\text{II}}$  a  $\text{Pt}^{\text{II}}$  komplexy { 103 }

| Komplex                             |              | A            | B            |
|-------------------------------------|--------------|--------------|--------------|
| [PdCl <sub>2</sub> L <sub>2</sub> ] | <i>cis</i>   | -0,315±0,033 | 38,11 ± 0,86 |
|                                     | <i>trans</i> | -0,359±0,023 | 28,01 ± 0,61 |
| [PtCl <sub>2</sub> L <sub>2</sub> ] | <i>cis</i>   | -0,326±0,070 | 18,83 ± 1,82 |
|                                     | <i>trans</i> | -0,481±0,023 | 21,41 ± 0,55 |

Hodnoty B musely být změněny ze záporných na kladné, kvůli změně konvence chemického posunu  $^{31}\text{P}$  v 70. letech minulého století (nižší pole = kladné hodnoty).

Pomocí lineární korelace [2] byly spočítány teoretické hodnoty koordinačních posunů pro  $\text{Pt}^{\text{II}}$  a  $\text{Pd}^{\text{II}}$  komplexy ligandů **Et<sub>4</sub>L1** a **Et<sub>4</sub>L3** ( $\Delta\delta_{\text{P}}(\text{calc})$ ) a porovnány s naměřenými hodnotami ( $\Delta\delta_{\text{P}}(\text{exp})$ ). Spolu s hodnotami chemických posunů ( $\delta_{\text{P}}$ ) jsou získaná data udána v **Tabulce 5**.

**Tabulka 5** - Srovnání vypočtených a experimentálně zjištěných koordinačních posunů  $^{31}\text{P}$  pro palladnaté a platnaté komplexy ligandů **Et<sub>4</sub>L1** a **Et<sub>4</sub>L3** v různých rozpouštědlech.

| Parametr                                 | Rozpouštědlo      | <b>Et<sub>4</sub>L1</b> | <b>Et<sub>4</sub>L3</b> | [PdCl <sub>2</sub> ( <b>Et<sub>4</sub>L1</b> -κP) <sub>2</sub> ] |              | [PdCl <sub>2</sub> (μ- <b>Et<sub>4</sub>L3</b> -κ <sup>2</sup> P,P') <sub>2</sub> PdCl <sub>2</sub> ] |              |
|--|-------------------|-------------------------|-------------------------|--|--------------|---|--------------|
|  |                   |                         |                         | <i>cis</i>   | <i>trans</i> | <i>cis</i>  | <i>trans</i> |
| $\delta_{\text{P}}^*$                    | CDCl <sub>3</sub> | -6,1                    | -6,1                    | 33,2   | 22,9         | 32,5  | 22,9         |
|  | toluen            | -5,6                    | -5,9                    | -  | 23,2         | -   | 23,2         |
|  | methanol          | -5,5                    | -5,6                    | 33,6   | 23,8         | 33,5  | 23,9         |
| $\Delta\delta_{\text{P}}(\text{exp})^*$  | CDCl <sub>3</sub> | -                       | -                       | 39,3   | 29,0         | 38,6  | 29,0         |
|  | toluen            | -                       | -                       | -  | 28,8         | -   | 29,1         |
|  | methanol          | -                       | -                       | 39,1   | 29,3         | 39,1  | 29,5         |
| $\Delta\delta_{\text{P}}(\text{calc})^*$ | CDCl <sub>3</sub> | -                       | -                       | 40,0   | 30,2         | 40,0  | 30,2         |
|  | toluen            | -                       | -                       | 39,9   | 30,0         | 40,0  | 30,1         |
|  | methanol          | -                       | -                       | 39,8   | 30,0         | 39,9  | 30,0         |
| Parametr                                 | Rozpouštědlo      | <b>Et<sub>4</sub>L1</b> | <b>Et<sub>4</sub>L3</b> | [PtCl <sub>2</sub> ( <b>Et<sub>4</sub>L1</b> -κP) <sub>2</sub> ] |              | [PtCl <sub>2</sub> (μ- <b>Et<sub>4</sub>L3</b> -κ <sup>2</sup> P,P') <sub>2</sub> PtCl <sub>2</sub> ] |              |
|  |                   |                         |                         | <i>cis</i>   | <i>trans</i> | <i>cis</i>  | <i>trans</i> |
| $\delta_{\text{P}}^*$                    | CDCl <sub>3</sub> | -6,1                    | -6,1                    | 13,6   | 19,8         | 13,5  | 19,8         |
|  | toluen            | -5,6                    | -5,9                    | 14,3   | 20,3         | 13,9  | 20,4         |
|  | methanol          | -5,5                    | -5,6                    | 13,9   | 20,6         | 14,0  | 20,8         |
| $\Delta\delta_{\text{P}}(\text{exp})^*$  | CDCl <sub>3</sub> | -                       | -                       | 19,7   | 25,9         | 19,6  | 25,9         |
|  | toluen            | -                       | -                       | 19,9   | 25,9         | 19,8  | 26,3         |
|  | methanol          | -                       | -                       | 19,4   | 26,1         | 19,6  | 26,4         |
| $\Delta\delta_{\text{P}}(\text{calc})^*$ | CDCl <sub>3</sub> | -                       | -                       | 20,8   | 24,3         | 20,8  | 24,3         |
|  | toluen            | -                       | -                       | 20,7   | 24,1         | 20,8  | 24,2         |
|  | methanol          | -                       | -                       | 20,6   | 24,1         | 20,7  | 24,1         |

\* chemické posuny jsou udány v ppm

Spektra byla měřena ve třech rozpouštědlech. V závislosti na jejich polaritě se měnila intenzita a chemický posun signálů vzniklých palladnatých *cis* izomerů. V nepolárním toluenu nebyly signály *cis* izomerů vůbec naměřeny. V mírně polárním chloroformu byly pozorovány pouze málo intenzivní signály (po dlouhodobějším stání roztoku), zato v polárním MeOH se jejich intenzita zvýšila a bylo možné je naměřit ihned po rozpuštění (v případě [PdCl<sub>2</sub>(μ-**Et<sub>4</sub>L3**-κ<sup>2</sup>P,P')<sub>2</sub>PdCl<sub>2</sub>] došlo po přidání MeOH ke změně zbarvení ze žluté do tmavě oranžové a dlouhodobějším stáním se komplex z roztoku srážel v podobě žlutého prášku).

Hodnoty naměřených koordinačních posunů jak *cis*, tak *trans* izomerů korespondují s vypočtenými hodnotami. Pomocí výše zmíněné korelace [2] byly signály



palladnatých sloučenin pozorované při nižším poli (cca 33 ppm) přiřazeny jejich *cis* izomerům.

Vzorky palladnatých komplexů s **H<sub>4</sub>L1** a **H<sub>4</sub>L3** byly připraveny přidáváním ~0,2M NaOD k suspenzi komplexu v D<sub>2</sub>O do rozpuštění (které bylo v případě [PdCl<sub>2</sub>(μ-**H<sub>4</sub>L3**-κ<sup>2</sup>P,P')<sub>2</sub>PdCl<sub>2</sub>] jen částečné). Výsledky jsou uvedeny v **Tabulce 6**. Z důvodu velmi malé rozpustnosti komplexů nebylo možné provést měření v nepolárních rozpouštědlech. Připravené vodné roztoky byly stálé do hodnoty pH 9. Dlouhodobým stáním nebo překročením této hodnoty pH docházelo k jejich rozkladu a postupnému hnědnutí až černání.

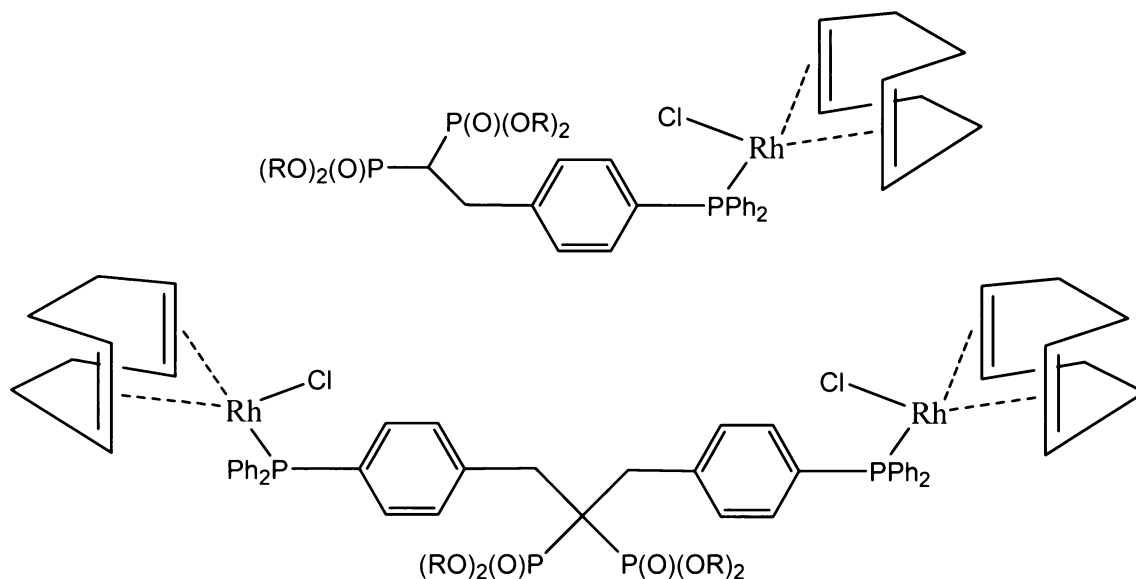
**Tabulka 6** - Hodnoty experimentálně zjištěných a vypočítaných koordinačních chemických posunů pro palladnaté komplexy ligandů **Na<sub>4</sub>L1** a **Na<sub>4</sub>L3**

| Parametr                            | Rozpouštědlo | <b>Na<sub>4</sub>L1</b> | <b>Na<sub>4</sub>L3</b> | [PdCl <sub>2</sub> ( <b>Na<sub>4</sub>L1</b> -κP) <sub>2</sub> ] |              | [PdCl <sub>2</sub> ( <b>Na<sub>4</sub>L3</b> -κ <sup>2</sup> P,P') <sub>2</sub> PdCl <sub>2</sub> ] |              |
|-------------------------------------|--------------|-------------------------|-------------------------|--|--------------|---|--------------|
|                                     |              |                         |                         | <i>cis</i>   | <i>trans</i> | <i>cis</i>  | <i>trans</i> |
| δ <sub>p</sub> <sup>*</sup>         | roztok NaOD  | -7,8                    | -5,6                    | 34,8   | 22,4         | 37,8  | -            |
| Δδ <sub>p</sub> (exp) <sup>*</sup>  | roztok NaOD  | -                       | -                       | 42,6   | 30,2         | 43,4  | -            |
| Δδ <sub>p</sub> (calc) <sup>*</sup> | roztok NaOD  | -                       | -                       | 40,6   | 30,8         | 39,9  | -            |

Z použití výše uvedené lineární korelace [2] i pro vodné prostředí (korelace byla získána z měření v nepolárních rozpouštědlech {103}), při zachování pořadí signálů izomerů  $\delta(cis) \geq \delta(trans)$ , vyplývá *cis* konfigurace komplexů.

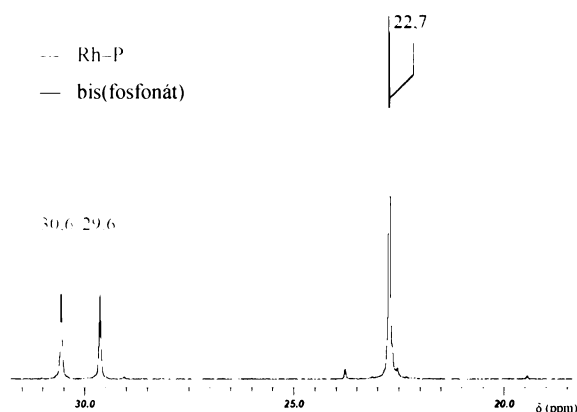
Přestože je izotop <sup>103</sup>Rh NMR aktivní (*I* = ½, zastoupení 100 % přírodního izotopu), velmi nízký gyromagnetický poměr a nízká rezonanční frekvence znesnadňují jeho měření (nelze měřit na přístroji na PřF UK).

V <sup>1</sup>H NMR spektrech lze pozorovat, kromě signálů příslušejícím ligandům (**Et<sub>4</sub>L1**, **Et<sub>4</sub>L3**, **H<sub>4</sub>L1** – stejné jako u volných fosfinů), také signály odpovídající koordinovanému 1,5-cod. Podobně jako u platnatých komplexů, liší se posun CH skupin vázaných *trans* k chloru (~3 ppm) a *trans* k fosfinu (~5 ppm) {104}. Tímto byla potvrzena struktura připravených komplexů – na Rh<sup>I</sup> je koordinovaný 1,5-cod, jeden atom P a jeden atom Cl (viz **Obrázek 18**). Interakce <sup>1</sup>H s <sup>103</sup>Rh přes dvě vazby nebyla pozorována (široké signály).



**Obrázek 18** - Struktura komplexů Rh<sup>I</sup> s ligandy **Et<sub>4</sub>L1**, **Et<sub>4</sub>L3** (R = Et) a **H<sub>4</sub>L1**, **H<sub>4</sub>L3** (R = H)

Posun bis(fosfonátových) skupin je v  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR spektru opět stejný (ester ~23 ppm, kyselina ~23 ppm) jako pro volné fosfíny, koordinovaný atom trojmocného fosforu je posunut k nižšímu poli (cca 30 ppm) a je štěpen na dublet s interakční konstantou  $^1J_{\text{RhP}} \sim 150$  Hz (viz **Obrázek 19**). Pokud byl smíchán dimerní prekurzor s nadbytkem ligandu, byl pozorován stejný dublet se stejným chemickým posunem, doprovázený signály nadbytečného volného ligandu a jeho oxidu.



**Obrázek 19** -  $^{31}\text{P}$  NMR spektrum  $[\text{RhCl}(\text{Et}_4\text{L1}-\kappa\text{P})(\eta\text{-}1,5\text{-cod})]$

Charakterizace připravených komplexů pomocí  $^{13}\text{C}$  NMR nebyla uskutečněna. Měření by si vyžádalo velké množství strojového času a dle zkušeností Z. Rohlíka {17} by pravděpodobně nepřineslo dostatečné informace o poměrech v molekule (koordinace atomu P na Pd<sup>II</sup> a Pt<sup>II</sup> způsobuje rozšíření signálů tak, že zaniká informace o interakčních konstantách P–C a přiřazení signálů není možné).

Připravené fosfanylbis(fosfonáty) se potenciálně mohou koordinovat i hemilabilně (P,O). Žádné projevy takové koordinace ve spektrech nebyly pozorovány

(změna chemických posunů, u Pt<sup>II</sup> a Rh<sup>I</sup> štěpení signálů s interakční konstantou  ${}^2J_{\text{PtP}}$  a  ${}^2J_{\text{RhP}}$ ). Pokud by se na připravené komplexy fosfanylbis(fosfonátů) působilo např. Ag[SbF<sub>6</sub>], pravděpodobně by došlo ke koordinaci kyslíkového atomu bis(fosfonátu). Oproti komplexům popsaným v úvodu na str. 23 a 26 však nelze očekávat stabilizaci chelátovým efektem, spíše by docházelo k intermolekulárním interakcím.

### **IR a Ramanova spektroskopie**

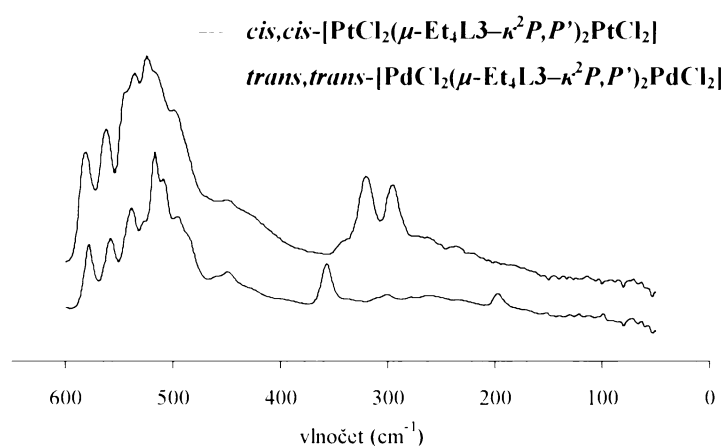
Pro zkoumání stereochemie připravených komplexů v pevném stavu byla zvolena IR spektroskopie ve vzdálené infračervené oblasti (pod 600 cm<sup>-1</sup>; FAR-IR) a Ramanova spektroskopie. Podle počtu pásů valenční vibrace  $\nu_{\text{M-X}}$  (kolem 300 cm<sup>-1</sup>) je možné rozlišit stereochemii čtvercově planárních komplexů [MCl<sub>2</sub>(L)<sub>2</sub>]. Dle teorie vibrační spektroskopie bude symetričtější *trans* izomer vykazovat pouze jeden pás, méně symetrický *cis* izomer se bude projevovat pásy dvěma {105} (viz **Obrázek 20**). Hodnoty naměřených absorpčních maxim udává **Tabulka 7**.

**Tabulka 7** - Hodnoty vlnočtů valenční vibrace  $\nu_{\text{M-X}}$  platnatých a palladnatých komplexů v Ramanových a FAR IR spektrech s přisouzenou stereochemií (dle počtu pásů).

| Komplex  | IR $\nu$ (cm <sup>-1</sup> ) *             | Raman $\nu$ (cm <sup>-1</sup> ) *   | stereochemie     |
|--|--|-------------------------------------|------------------|
| [PtCl <sub>2</sub> (Et <sub>4</sub> L1- $\kappa$ P) <sub>2</sub> ]   | 296 <sub>s</sub> , 320 <sub>s</sub>        | 298 <sub>s</sub> , 320 <sub>s</sub> | <i>cis</i>       |
| [PtCl <sub>2</sub> ( $\mu$ -Et <sub>4</sub> L3- $\kappa^2$ P, P') <sub>2</sub> PtCl <sub>2</sub> ]                             | 296 <sub>s</sub> , 320 <sub>s</sub>        | 297 <sub>s</sub> , 321 <sub>s</sub> | <i>cis</i>       |
| [PtCl <sub>2</sub> (H <sub>4</sub> L1- $\kappa$ P) <sub>2</sub> ]  | 287 <sub>s</sub> , 316 <sub>s</sub>        | 287 <sub>m</sub> , 316 <sub>s</sub> | <i>cis</i>       |
| [PtCl <sub>2</sub> ( $\mu$ -H <sub>4</sub> L3- $\kappa^2$ P, P') <sub>2</sub> PtCl <sub>2</sub> ]                              | 293 <sub>s</sub> , 319 <sub>s</sub>        | 294 <sub>m</sub> , 319 <sub>s</sub> | <i>cis</i>       |
| [PdCl <sub>2</sub> (Et <sub>4</sub> L1- $\kappa$ P) <sub>2</sub> ]   | 361 <sub>s</sub>                           | 307 <sub>s</sub>                    | <i>trans</i>     |
| [PdCl <sub>2</sub> ( $\mu$ -Et <sub>4</sub> L3- $\kappa^2$ P, P') <sub>2</sub> PdCl <sub>2</sub> ]                             | 357 <sub>s</sub>                           | 303 <sub>s</sub>                    | <i>trans</i>     |
| [PdCl <sub>2</sub> (H <sub>4</sub> L1- $\kappa$ P) <sub>2</sub> ]  | 284 <sub>m</sub> , 305 <sub>m</sub>        | 306 <sub>m</sub>                    | <i>cis</i>       |
| [PdCl <sub>2</sub> ( $\mu$ -H <sub>4</sub> L3- $\kappa^2$ P, P') <sub>2</sub> PdCl <sub>2</sub> ]                              | (314, 290) <sub>m</sub> , 355 <sub>m</sub> | –                                   | <i>cis+trans</i> |
| [PtCl <sub>2</sub> (HPPPh <sub>2</sub> )(Et <sub>4</sub> L1- $\kappa$ P)]  | 293 <sub>s</sub> , 317 <sub>s</sub>        | –                                   | <i>cis</i>       |
| [PtCl <sub>2</sub> (HPPPh <sub>2</sub> )( $\mu$ -Et <sub>4</sub> L3- $\kappa^2$ P, P')PtCl <sub>2</sub> (HPPPh <sub>2</sub> )] | 294 <sub>s</sub> , 319 <sub>s</sub>        | –                                   | <i>cis</i>       |

\* *s* – silná, *m* – středně silná

Všem připraveným platnatým komplexům byla přisouzena konfigurace *cis*, v případě palladnatých komplexů  $[\text{PdCl}_2(\text{Et}_4\text{L1}-\kappa\text{P})_2]$  a  $[\text{PdCl}_2(\mu\text{-Et}_4\text{L3}-\kappa^2\text{P},\text{P}')_2\text{PdCl}_2]$  ukazují naměřená spektra na *trans* uspořádání. Navíc *trans* stereochemie byla u  $[\text{PdCl}_2(\text{Et}_4\text{L1}-\kappa\text{P})_2]$  potvrzena rentgenostrukturní analýzou. Ze spektra  $[\text{PdCl}_2(\text{H}_4\text{L1}-\kappa\text{P})_2]$  lze usuzovat na vzácné *cis* uspořádání. Objevily se dva pásy v oblasti odpovídající *cis* uspořádání, ale došlo k jejich částečnému překryvu, takže přisouzení konfigurace *cis* není tak jasné jako v případě platnatých komplexů.  $[\text{PdCl}_2(\mu\text{-H}_4\text{L3}-\kappa^2\text{P},\text{P}')_2\text{PdCl}_2]$  vykazoval ve spektru už jen široký pás v oblasti odpovídající *cis* uspořádání (překryv pásů) a navíc i pás odpovídající *trans* uspořádání – zhruba se stejnými intenzitami. Takové spektrum ukazuje buď na směs izomerů *cis,cis* a *trans,trans*, nebo na smíšený *cis,trans* komplex (předpoklad dvojjaderného komplexu analogického komplexům



**Obrázek 20** - Příklady FAR IR spekter komplexů  $\text{Pt}^{\text{II}}$  a  $\text{Pd}^{\text{II}}$  ligandu  $\text{Et}_4\text{L3}$  s rozdílným uspořádáním

s  $\text{Et}_4\text{L3}$  – výsledky RTG, MS a GPC). Naměřené hodnoty vlnočtů jsou v souladu s údaji popsány v literatuře pro látky podobné struktury {106}. Pro přesné určení konfigurace těchto jak platnatých, tak hlavně palladnatých komplexů, by bylo nutné získat strukturu z difrakce RTG záření na monokrystalu.

### MS spektrometrie

Od komplexů s  $\text{Et}_4\text{L1}$  a  $\text{Et}_4\text{L3}$  byla naměřena hmotnostní spektra. V kladném módu se objevují nejčastěji ionty odpovídající připojení  $\text{H}^+$  nebo  $\text{Na}^+$ , běžně lze také pozorovat odštěpení  $\text{Cl}^-$  za vzniku nabitého komplexu  $[\text{MCl}(\text{L1})_2]^+$  nebo  $[\text{M}_2\text{Cl}_3(\mu\text{-L3})_2]^+$ . V negativním módu se nalézají ionty vzniklé odštěpením ethylové skupiny z bis(fosfonátu).

Měření poskytuje důležitou informaci o strukturách komplexů – jednovazný  $\text{Et}_4\text{L1}$  tvoří dle očekávání jednojaderné komplexy typu  $[\text{MCl}_2(\text{Et}_4\text{L1})_2]$ , zato

u dvojjadného **Et<sub>4</sub>L3** dochází k tvorbě komplexů dvojjaderných (hodnoty *m/z* jsou kolem 2000 odpovídající příslušným *M<sub>r</sub>*) – **Et<sub>4</sub>L3** vystupuje v  $[\text{Cl}_2\text{M}(\mu\text{-Et}_4\text{L3-}\kappa^2\text{P,P}')_2\text{MCl}_2]$  pravděpodobně jako můstkový ligand.

### **RTG analýza**

Krystaly vhodné pro rentgenovou strukturní analýzu byly získány od *trans*- $[\text{PdCl}_2(\text{Et}_4\text{L1-}\kappa\text{P})_2]$  a *cis,trans*- $[\text{PtCl}_2(\mu\text{-Et}_4\text{L3-}\kappa^2\text{P,P}')_2\text{PtCl}_2]$ . Vybrané parametry měření jsou v **Příloze 4 (Tabulka 9)**. **Obrázek 26** znázorňuje koordinační okolí centrálních atomů obou komplexů.

Palladnatý komplex je planární a centrosymetrický (atom Pd leží na krystalografickém centru symetrie), takto byla potvrzena konfigurace jako *trans*. Komplex má nepatrně deformované vazebné úhly v koordinačním okolí kovu (viz **Obrázek 25**), žádné anomální vazebné parametry nebyly pozorovány {101}.

Struktura platnatého komplexu je neobvyklá, protože v jedné molekule obsahuje Pt<sup>II</sup> v *cis* (Pt1) a zároveň v *trans* (Pt2) uspořádání. Okolí Pt<sup>II</sup> je mírně deformované – uspořádání kolem Pt1 jeví slabou tetraedrickou distorzi, kolem Pt2 slabou tetragonálně-pyramidální distorzi (viz **Obrázek 24 a 26**). Vazebný úhel P–Pt1–P je 97,0° (dva vedle sebe vázané fosfiny jsou stericky náročnější). Z dané struktury se lze domnívat, že **Et<sub>4</sub>L3** bude i v dalších komplexech vystupovat jako můstkový ligand mezi dvěma kovovými atomy a tvořit tak dvojjaderné komplexy.

Pokusy o krystalizaci komplexů kyselin nebyly zatím provedeny, na základě zkušeností s komplexy připravenými Z. Rohlíkem {17} je možné předpokládat jejich malou tendenci ke krystalizaci. Provádět krystalizaci z bazického vodného prostředí (roztok NaOH) pravděpodobně není možné – *cis,cis*- $[\text{PtCl}_2(\mu\text{-H}_4\text{L3-}\kappa^2\text{P,P}')_2\text{PtCl}_2]$  se nerozpouští, palladnaté komplexy se časem rozkládají. V úvahu by přicházela krystalizace z vodného prostředí v podobě solí s objemným kationtem podporujícím vznik sítě vodíkových vazeb, např. guanidiniem (připravovaných neutralizací komplexů kyselin uhličitánem guanidinia).

### **Gelová permeační chromatografie (GPC)**

Pro potvrzení, že **Et<sub>4</sub>L3** tvoří dvojjaderné komplexy, byly sloučeniny Pt<sup>II</sup> a Pd<sup>II</sup> s **Et<sub>4</sub>L1** a **Et<sub>4</sub>L3** zkoumány pomocí GPC. Tato metoda (nejdostupnější) byla použita pro porovnání relativních molekulových hmotností, podle kterých by bylo možné rozhodnout o „velikosti“ získaných komplexů.

Látky se průchodem kolonou rozdělí podle svých hydrodynamických objemů (velikost částice, vzniklé upořádáním molekuly v roztoku) a na základě kalibrační přímky kolony může být získána příslušná molekulová hmotnost. Problém metody byl v typu dostupných kolon, které byly kalibrovány pouze na polystyrenové standardy, takže výsledná hodnota molekulové hmotnosti byla relativní. Proto byl jako standard změřen velmi podobný platnatý komplex s trifenylofosfinem *cis*-[PtCl<sub>2</sub>(tpp)<sub>2</sub>], o známé  $M_r$ , vůči kterému byla seškálována kalibrační závislost. Jako mobilní fáze byl použit THF, takže mohly být změřeny pouze komplexy ligandů v esterových formách, neboť komplexy ligandů ve formě kyselin jsou v tomto rozpouštědle velmi málo rozpustné.

**Tabulka 8** - Hodnoty relativních molekulových hmotností teoretických a naměřených pomocí GPC pro komplexy Pt<sup>II</sup> a Pd<sup>II</sup> s **Et<sub>4</sub>L1** a **Et<sub>4</sub>L3**

| Komplex  | Teoretická $M_r$ | Naměřená $M_r$ |
|--|------------------|----------------|
| <i>cis</i> -[PtCl <sub>2</sub> ( <b>Et<sub>4</sub>L1</b> - $\kappa P$ ) <sub>2</sub> ]   | 1391             | 1579           |
| <i>trans</i> -[PdCl <sub>2</sub> ( <b>Et<sub>4</sub>L1</b> - $\kappa P$ ) <sub>2</sub> ]                                       | 1302             | 1567           |
| <i>cis,cis</i> -[PtCl <sub>2</sub> ( $\mu$ - <b>Et<sub>4</sub>L3</b> - $\kappa^2 P, P'$ ) <sub>2</sub> PtCl <sub>2</sub> ]     | 2206             | 2090           |
| <i>trans,trans</i> -[PdCl <sub>2</sub> ( $\mu$ - <b>Et<sub>4</sub>L3</b> - $\kappa^2 P, P'$ ) <sub>2</sub> PdCl <sub>2</sub> ] | 2128             | 2081           |

Výsledky měření zahrnuje **Tabulka 8**. Přestože se naměřená data s teoretickými neshodují přesně (odchylka 5–20 %), je jasně vidět rozdíl mezi hodnotami pro komplexy s **Et<sub>4</sub>L1** (hodnoty odpovídají jednojaderným částicím) a komplexy s **Et<sub>4</sub>L3** (hodnoty odpovídají výše popsaným dimerům). Z toho vyplývá, že **Et<sub>4</sub>L3** opravdu vytváří dvojjaderné komplexy.

#### **Elementární analýza**

Od elementární analýzy připravených komplexů bylo upuštěno. Dle zkušeností Z. Rohlíka v rámci jeho diplomové práce [17], elementární analýza pro tento typ komplexů neposkytuje směrodatné výsledky (pravděpodobně špatná spalitelnost vzorků obsahujících platinové kovy a fosfor).

#### 4.2.4 Fotochemická izomerace komplexů Pt<sup>II</sup>

Protože mají všechny připravené platnaté komplexy *cis* uspořádání, byla pro přípravu *trans* izomerů vyzkoušena jednoduchá fotochemická izomerace (několikahodinové ozařování *cis* izomeru v roztoku UV zářením  $\lambda = 366$  nm) popsaná pro přípravu *trans*-[PtX<sub>2</sub>(L)<sub>2</sub>] (X = Cl, Br, L = PPh<sub>3</sub>, py) v nepolárním rozpouštědle {107}.

Po 24 h ozařování vzorků *cis*-[PtCl<sub>2</sub>(Et<sub>4</sub>L1- $\kappa$ P)<sub>2</sub>] a *cis,cis*-[PtCl<sub>2</sub>( $\mu$ -Et<sub>4</sub>L3- $\kappa^2$ P,P')<sub>2</sub>PtCl<sub>2</sub>] byla naměřena <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} a <sup>195</sup>Pt NMR spektra (viz **Příloha 1**, **Obrázek 21a 22**). V <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR spektrech obou směsí se vedle původního signálu *cis* izomeru objevil nový signál s posunem 19,8 ppm doprovázený „platinovými satelity“, z jejichž posunů byly určeny interakční konstanty <sup>1</sup>J<sub>PtP</sub> = 2635 Hz pro první, <sup>1</sup>J<sub>PtP</sub> = 2639 Hz pro druhý komplex (obě o ~1000 Hz menší než původní <sup>1</sup>J<sub>PtP</sub> před ozařováním odpovídající *cis* izomeru). Poměr *cis:trans* izomerů ve směsi byl spočítán z integrálních intenzit výše popsaných <sup>31</sup>P signálů a pro komplex s Et<sub>4</sub>L1 byl ~ 2:3, pro komplex s Et<sub>4</sub>L3 byl ~ 4:5. V obou <sup>195</sup>Pt NMR spektrech se objevil nový triplet u -815 / -817 ppm s interakční konstantou <sup>1</sup>J<sub>PtP</sub> = 2625 Hz, stejnou pro oba komplexy (odpovídající konstantě z <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} spektra). Přítomnost nových signálů ve spektru s příslušnými interakčními konstantami <sup>1</sup>J<sub>PtP</sub> prokazují vznik *trans* izomerů (v případě dvojjaderné částice s Et<sub>4</sub>L3 vzniká pravděpodobně i smíšený *cis,trans* izomer).

## 5. Závěr

V rámci této práce byly připraveny monodentátní fosfiny **Et<sub>4</sub>L1** a **H<sub>4</sub>L1** (forma esteru i kyseliny) jako bis(fosfonátové) analogy v naší skupině dříve studovaného ligandu **L5** {16, 17}. Stejnou metodou byly také syntetizovány bidentátní difosfiny **Et<sub>4</sub>L3** a **H<sub>4</sub>L3**. Připravené deriváty byly chromatograficky přečištěny v podobě svých boranových aduktů, reakce převádějící je zpět do podoby volných fosfinů byla optimalizována.

Pro objasnění koordinačních možností a vlastností připravených fosfinů byly syntetizovány komplexy s Pt<sup>II</sup>, Pd<sup>II</sup> a Rh<sup>I</sup>. Dle očekávání tvoří **Et<sub>4</sub>L1** i **H<sub>4</sub>L1** jednojaderné komplexy, ligand **Et<sub>4</sub>L3** (a pravděpodobně i **H<sub>4</sub>L3**) se chová jako můstkový a tvoří komplexy dvojjaderné (není schopen koordinace na jeden centrální atom). Na takové chování lze usuzovat z výsledků spekter MS, záznamů GPC a také ze struktur *trans*-[PdCl<sub>2</sub>(**Et<sub>4</sub>L1**-κP)<sub>2</sub>] a *cis,trans*-[PtCl<sub>2</sub>(μ-**Et<sub>4</sub>L3**-κ<sup>2</sup>P,P')<sub>2</sub>PtCl<sub>2</sub>] v pevném stavu určených pomocí rentgenostrukturní analýzy.

Všem připraveným platnatým komplexům bylo prisouzeno *cis* uspořádání (jak v pevné fázi, tak v roztoku), přechod na *trans* izomer může být vyvolán UV zářením. U palladnatých komplexů ligandů ve formě esterů v pevné fázi bylo zjištěno upořádání *trans*, v případě komplexů kyselin převažovalo vzácnější uspořádání *cis* (pravděpodobně díky intra- nebo intermolekulárním interakcím bis(fosfonátové) funkční skupiny). V roztoku docházelo k různě rychlé *cis/trans* izomeraci s větším zastoupením toho izomeru, který byl přítomen jako hlavní složka ve fázi pevné. V komplexech Rh<sup>I</sup> zůstával koordinovaný 1,5-cod, což způsobovalo, oproti derivátům Pt<sup>II</sup> a Pd<sup>II</sup>, vyšší rozpustnost (v případě komplexů ligandů v podobě esterů) v nepolárních rozpouštědlech.

Popsané chování v roztoku bylo zjišťováno měřením multinukleárních NMR spekter, stereochemie v pevné fázi byla potvrzena absorpčními spektry ve vzdálené IČ oblasti a difrakcí RTG na monokrystalech *trans*-[PdCl<sub>2</sub>(**Et<sub>4</sub>L1**-κP)<sub>2</sub>] a *cis,trans*-[PtCl<sub>2</sub>(μ-**Et<sub>4</sub>L3**-κ<sup>2</sup>P,P')<sub>2</sub>PtCl<sub>2</sub>]. Rozpustnost komplexů ligandů **Et<sub>4</sub>L1**, **H<sub>4</sub>L1** byla obecně větší než jejich analogů s **Et<sub>4</sub>L3**, **H<sub>4</sub>L3**.

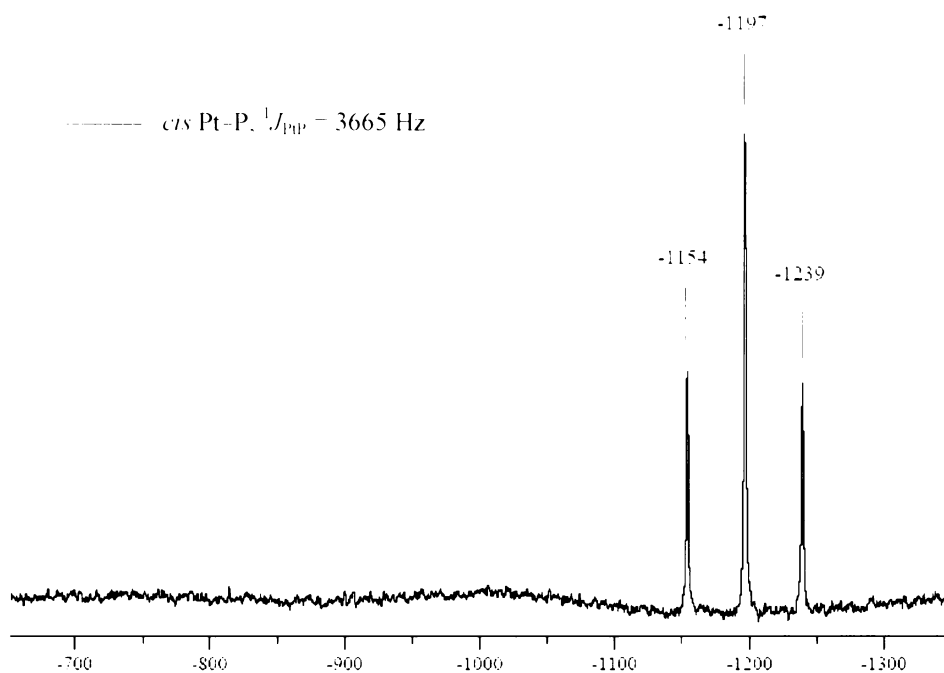
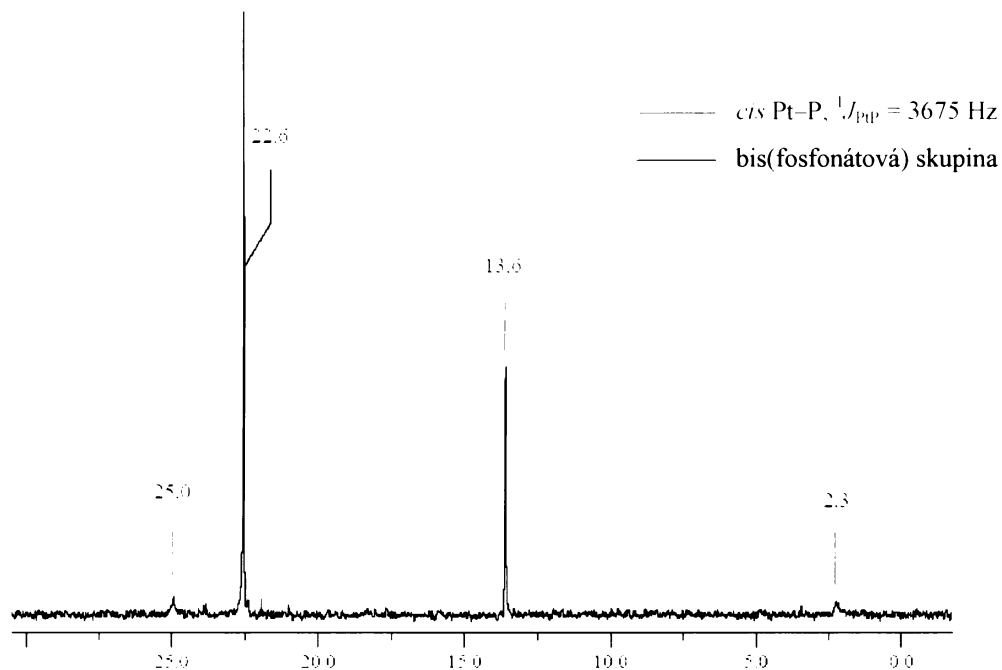
Téma diplomové práce bylo formou posteru prezentováno na konferenci organometalické chemie konané v červnu 2006 v Zaragoze (viz **Příloha 5**).



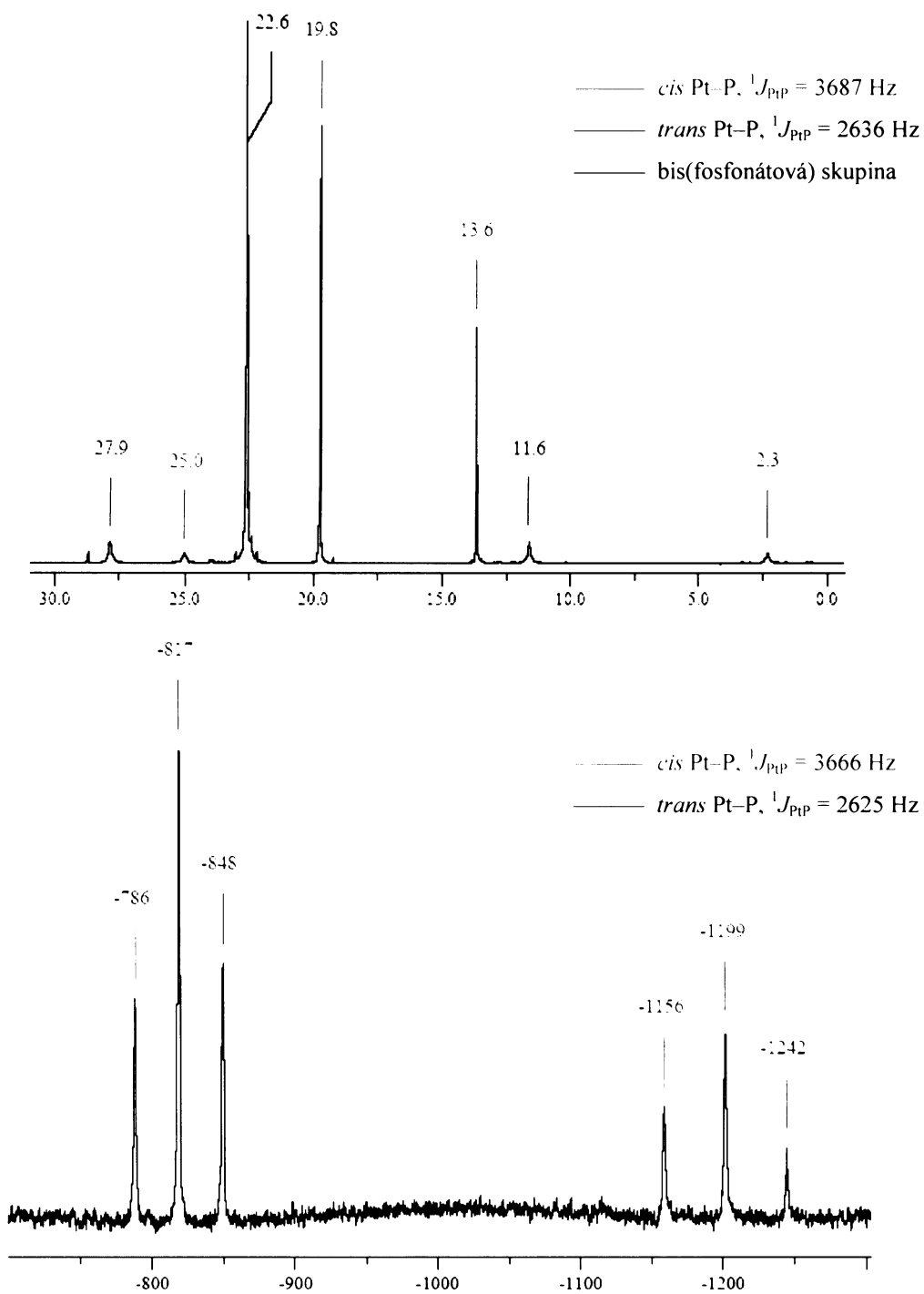
Syntéza ligandu **L2** se nezdařila, ale byla vyzkoušena modelová Knoevenagelova reakce, kterou se podařilo zavést dvě bis(fosfonátové) skupiny vázané přes methylenový můstek na benzenové jádro. Následný „coupling“ s obdobně připraveným jodarylovým prekurzorem by měl vést k požadovanému fosfinu **L2**, jehož syntéza bude předmětem dalšího zkoumání.

## 6. Přílohy

### 6.1 Příloha 1 – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ a $^{195}\text{P}$ NMR spektra platnatých komplexů s $\text{Et}_4\text{L1}$ a $\text{Et}_4\text{L3}$ před a po fotochemické izomeraci

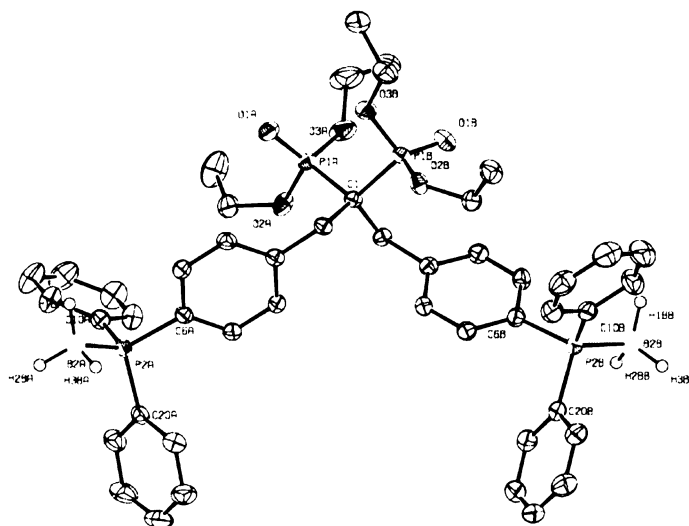


Obrázek 21 -  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  a  $^{195}\text{Pt}$  NMR spektra  $\text{cis}[\text{PtCl}_2(\text{Et}_4\text{L1-}\kappa\text{P})_2]$  před izomerací, zpracovaná v programu MestRe-C a ChemDraw (škála uvedena v ppm).

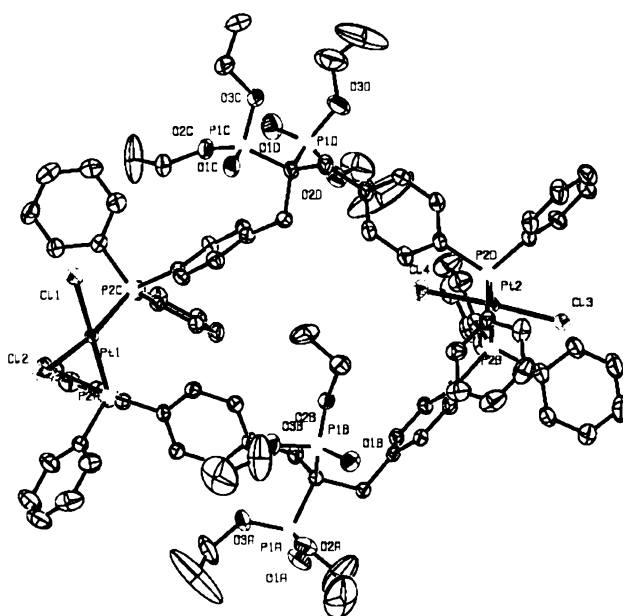


**Obrázek 22** -  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  a  $^{195}\text{Pt}$  NMR spektra *cis*-[PtCl<sub>2</sub>(Et<sub>4</sub>L1-κP)<sub>2</sub>] po izomeraci, zpracovaná v programu MestRe-C a ChemDraw (škála uvedena v ppm).

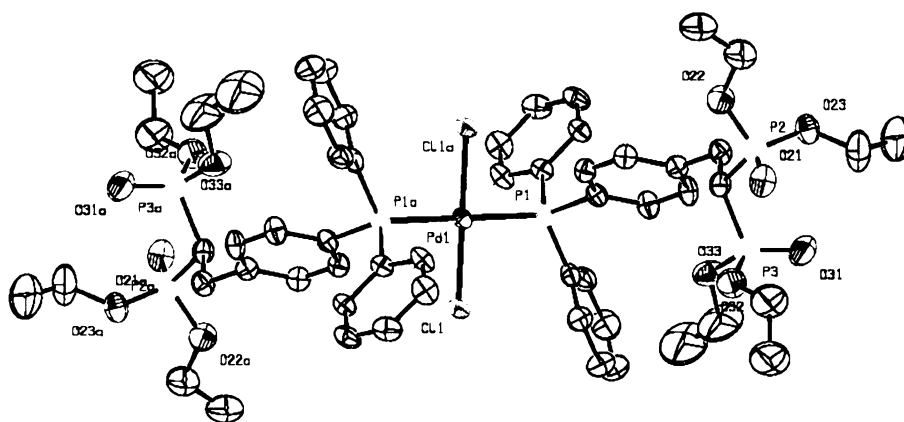
6.2 Příloha 2 – Molekulové struktury boranového aduktu  $\text{Et}_4\text{L3}$  a komplexů  $\text{cis,trans-[PtCl}_2(\mu\text{-Et}_4\text{L3-}\kappa^2\text{P,P}')_2\text{PtCl}_2]$ ,  $\text{trans-[PdCl}_2(\text{Et}_4\text{L1-}\kappa\text{P})_2]$



Obrázek 23 - Molekulová struktura  $\text{Et}_4\text{L3}\cdot 2\text{BH}_3$  nalezená v krystalové struktuře



Obrázek 24 – Molekulová struktura  $\text{cis,trans-[PtCl}_2(\mu\text{-Et}_4\text{L3-}\kappa^2\text{P,P}')_2\text{PtCl}_2]$  nalezená v krystalové struktuře  $\text{cis,trans-[PtCl}_2(\mu\text{-Et}_4\text{L3-}\kappa^2\text{P,P}')_2\text{PtCl}_2]\cdot 7\text{CH}_2\text{Cl}_2^\dagger$

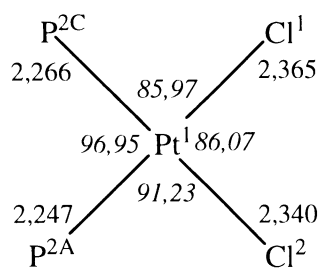


**Obrázek 25** – Struktura molekuly *trans*-[PdCl<sub>2</sub>(Et<sub>4</sub>L1-κP)<sub>2</sub>] získaná z krystalové struktury *trans*-[PdCl<sub>2</sub>(Et<sub>4</sub>L1-κP)<sub>2</sub>·2CHCl<sub>3</sub>†

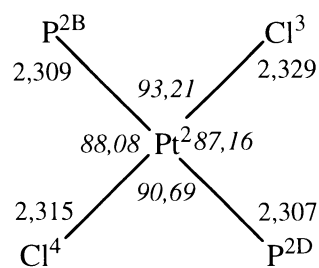
---

† Vodíkové atomy nejsou z důvodu přehlednosti zobrazeny (s výjimkou těch, které jsou vázané na atomy boru v Et<sub>4</sub>L3·2BH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O).

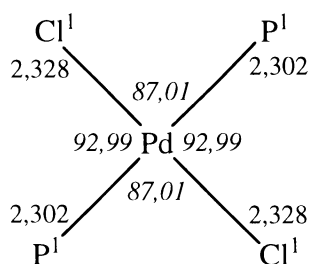
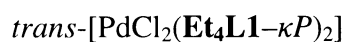
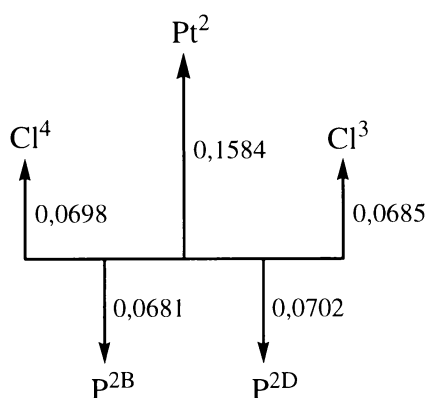
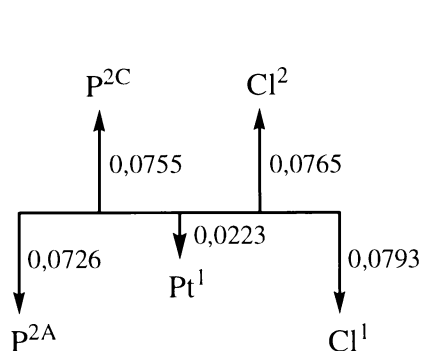
### 6.3 Příloha 3 – Vazebné délky a úhly v koordinačním okolí Pt<sup>II</sup> a Pd<sup>II</sup> v připravených komplexech



*cis*



*trans*



**Obrázek 26** - Popis koordinačního okolí Pt<sup>II</sup> a Pd<sup>II</sup> v připravených komplexech.

Vazebné délky jsou popsány stojatě (Å), vazebné úhly kurzívou (°) a odchylky od planarity jsou vyznačeny jako kolmé vzdálenosti (Å) od roviny proložené donorovými atomy ligandů. Uvedené hodnoty jsou zaokrouhleny, chyby měření se pohybují u vzdáleností na třetím a čtvrtém, u úhlů na druhém des. místě.

## 6.4 Příloha 4 – Tabulka rentgenostrukturních parametrů

**Tabulka 9** - Vybrané hodnoty parametrů rentgenostrukturní analýzy

| Parametr  | <b>Et<sub>4</sub>L3·2BH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O</b>                       | <i>cis,trans</i> -[PtCl <sub>2</sub> (μ-Et <sub>4</sub> L3-κ <sup>2</sup> P,P') <sub>2</sub> PtCl <sub>2</sub> ]<br>·7CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> |
|---|--|---|
| Vzorec  | C <sub>47</sub> H <sub>60</sub> B <sub>2</sub> O <sub>7</sub> P <sub>4</sub> | C <sub>101</sub> H <sub>118</sub> Cl <sub>18</sub> O <sub>12</sub> P <sub>8</sub> Pt <sub>2</sub>   |
| <i>M<sub>r</sub></i>                                    | 882,45   | 2799,98   |
| Rozměry/mm  | 0,28×0,30×0,45   | 0,20×0,28×0,30  |
| Tvar a barva  | bezbarvý hranolek  | světle žlutý hranolek   |
| Soustava  | jednoklonná  | trojklonná  |
| Prostorová grupa  | P2 <sub>1</sub> /c (No.14)   | P-1 (No.2)  |
| <i>a</i> /Å   | 23,2795(2)   | 17,5897(2)  |
| <i>b</i> /Å   | 14,6939(1)   | 18,3345(3)  |
| <i>c</i> /Å   | 14,2210(3)   | 20,9857(3)  |
| α/°   | 90   | 84,3179(7)  |
| β/°   | 105,9901(6)  | 68,7386(9)  |
| γ/°   | 90   | 69,7078(9)  |
| <i>V</i> /Å <sup>3</sup>                                | 4676,32(9)   | 5912,99(15)   |
| <i>Z</i>  | 4  | 2   |
| <i>D<sub>c</sub></i> /g·cm <sup>-3</sup>                | 1,253  | 1,573   |
| μ/mm <sup>-1</sup>                                      | 0,210  | 2,933   |
| <i>F</i> (000)  | 1872   | 2804  |
| Rozsah θ/°  | 1,66 – 27,49   | 1,26 – 27,58  |
| Rozsah indexů ( <i>hkl</i> )                            | -30, 30; -19, 19; -18, 18  | -22, 22; -23, 23; -27, 27   |
| Data, omezení, parametry                                | 10721, 0, 573  | 26966, 0, 1270  |
| G-o-f   | 1,018  | 1,025   |
| <i>R</i> , <i>wR</i> (všechna data)                     | 0,0603; 0,1197   | 0,0704; 0,1518  |
| <i>R'</i> , <i>wR'</i><br>[ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ) ] | 0,0445; 0,1084   | 0,0521; 0,1361  |

**Tabulka 9** - Vybrané hodnoty parametrů rentgenostrukturní analýzy

| Parametr  | <i>trans</i> -[PdCl <sub>2</sub> (Et <sub>2</sub> L1-κP) <sub>2</sub> ]·2CHCl <sub>3</sub> |
|---|--|
| Vzorec  | C <sub>58</sub> H <sub>76</sub> Cl <sub>8</sub> O <sub>12</sub> P <sub>6</sub> Pd          |
| <i>M<sub>r</sub></i>                                    | 1541,01  |
| Rozměry/mm  | 0,04×0,08×0,50   |
| Tvar a barva  | bezbarvá jehlička  |
| Soustava  | trojklonná   |
| Prostorová grupa  | P-1 (No.2)   |
| <i>a</i> /Å   | 8,2868(3)  |
| <i>b</i> /Å   | 10,5786(3)   |
| <i>c</i> /Å   | 21,4686(7)   |
| <i>α</i> /°   | 103,0091(15)   |
| <i>β</i> /°   | 92,2351(16)  |
| <i>γ</i> /°   | 107,8208(18)   |
| <i>V</i> /Å <sup>3</sup>                                | 1733,86(10)  |
| <i>Z</i>  | 1  |
| <i>D<sub>c</sub></i> /g·cm <sup>-3</sup>                | 1,476  |
| <i>μ</i> /mm <sup>-1</sup>                              | 0,770  |
| <i>F</i> (000)  | 792  |
| Rozsah <i>θ</i> /°                                      | 1,96 – 27,08   |
| Rozsah indexů ( <i>hkl</i> )                            | -10,10; -12, 13; -27, 27   |
| Data, omezení,<br>parametry                             | 7631, 0, 353   |
| G-o-f   | 1,036  |
| <i>R</i> , <i>wR</i> (všechna data)                     | 0,0868; 0,1226   |
| <i>R'</i> , <i>wR'</i><br>[ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ) ] | 0,0504; 0,1106   |



## 6.5 Příloha 5 – Poster prezentovaný na konferenci v Zaragoze (2006)



### SYNTHESIS OF BIS(PHOSPHONATE)-SUBSTITUTED TRIPHENYLPHOSPHINES AS HIGHLY HYDROPHILIC LIGANDS FOR BIPHASIC OR HETEROGENEOUS CATALYSIS

B. Drahoš, Z. Rohlík, P. Hermann\*, I. Lukeš

Department of Inorganic Chemistry, Charles University in Prague, Hlavova 2030, 128 43 Prague 2, Czech Republic  
\*petrh@natur.cuni.cz

#### 1. INTRODUCTION

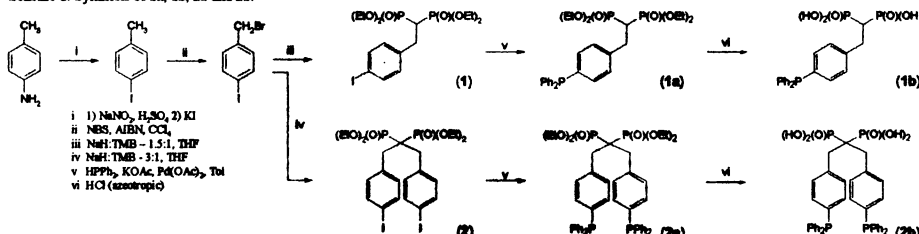
Transition metal phosphine complexes are well known catalysts for various organic transformations. Their use in heterogeneous or biphasic catalysis (with all benefits – e.g. better product separation and easy catalyst recovery – and drawbacks – e.g. reaction kinetics) is generally limited by their hydrophobicity. However, this problem can be overcome by modifying the phosphine with various hydrophilic moieties [1].

Recently, we have contributed to this field by adding new triphenylphosphine ligands modified by phosphonate/ethyl moieties to the list of known phosphanyl phosphonates [2].

The phosphonate group has been chosen for its unique combination of usability in both aqueous-phase and solid-supported catalysis.

To develop our ideas further, we decided to introduce geminal bis(phosphonate) group instead of simple phosphonate, because of expected higher hydrophilicity and stronger binding to potential catalyst carrier (TiO<sub>2</sub>, layered Zr-phosphonate/phosphate). Here we would like to present the report of the progress made so far, especially the synthesis of the target ligands (1a, 1b, 2a, 2b) and a preliminary study of their coordination properties towards Pd(II) and Pt(II).

Scheme 1: Synthesis of 1a, 1b, 2a and 2b.



#### 2. RESULTS AND DISCUSSION

##### 2.1 Ligands

###### Synthesis

Synthesis of the ligands is outlined in Scheme 1. 4-bromomethyl-1-iodobenzene (BIB) - obtained from *p*-toluidine by Sandmeyer reaction followed by radical bromination - was reacted with sodium salt of tetramethyl methylenbis(phosphonate) - NaTMB (generated by NaH from TMB) in THF [3]. Distribution of products in this reaction is dependent on the molar ratio of NaH to TMB. When 1.5-fold molar excess of NaH is used (BIB to NaTMB 1:1), a mixture of 1 and 2 results (separation by column chromatography on silica gel, eluent CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/THF - 2:1, R<sub>10</sub> = 0.5, R<sub>20</sub> = 0.7). Three-fold molar excess of NaH (BIB to NaTMB 2:1) ensures total conversion to the disubstituted product 2 (purified by recrystallization from THF/hexane at -20 °C).

Introduction of the diphenylphosphanyl moiety was achieved by Pd-catalysed P-C cross-coupling reaction under inert atmosphere [4]. The products were obtained as reddish oils well soluble in polar organic solvents and in strongly acid aqueous solutions.

The last reaction step - hydrolysis of the ester groups - was done by azeotropic aqueous HCl.

###### NMR characterization

<sup>1</sup>H and <sup>31</sup>P NMR spectra of the compounds are consistent with our expectations. Chemical shift of bis(phosphonate) group in the mono derivative 1a is typically around 23 ppm, in the bis derivative 2a somewhat higher (around 24 ppm). The phosphine chemical shift is around -5 ppm. After the hydrolysis of the ester moiety both shifts of the phosphine and the bis(phosphonic) acid remain unchanged.

###### Models

Figure 1 and 2 shows the Hyperchem models of the compounds 1a and 2a (hydrogen atoms omitted for clarity). We were unable to obtain single crystals suitable for X-ray diffraction analysis so far, but we hope to succeed in crystallization of the phosphines as their oxides, sulfides or borane adducts (which have generally higher tendency to crystallize than the phosphine itself).

###### References:

- [1] M. Pineschi, D. W. Brown, *Coord. Chem. Rev.* **341** (2005) 1; B. Cornils, W.A. Herrmann, *Aqueous-Phase Organometallic Catalysts*, Wiley-VCH 1998; F.R. Bentley, *Supported Metal Complexes - A New Generation of Catalysts*, D. Reidel Publishing Company 1988; T.L. Socoli, D.A. Knight, *Coord. Chem. Rev.* **245** (2004) 1209.
- [2] Z. Rohlík et al., *J. Organomet. Chem.* **651** (2004) 2409.
- [3] L.M. Nguyen et al., *J. Mol. Catal.* **30** (1987) 1424; M.P. Tivada et al., *J. Organomet. Chem.* **304(2)** (1990) 253; B.R. Bays, T.J. Logan, *J. Org. Chem.* **31**(10) (1966) 3201.
- [4] C. Liak et al., *Eur. Chem. Soc.* **54** (1999) 1332; O. Bied et al., *J. Organomet. Chem.* **522** (1996) 69.
- [5] R.V. Parish, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Mol. Cryst. Liq. Cryst. Spectroscopy in Inorganic Chemistry*, Ellis Horwood 1996, 61-69.

##### 2.2 Pd(II) and Pt(II) complexes

Coordination chemistry of the monophosphine bis(phosphonate) 1a is similar to that of triphenylphosphine and the phosphanyl phosphonates already reported [2] and if crystallographic data are obtained, they will be useful for comparison of steric demands of the phosphine, the role of hydrogen bonding in the crystal packing and solubility as well.

In the contrary, the diphosphine bis(phosphonate) 2a as a ligand with large distance between the two diphenylphosphanyl moieties (surprisingly, the first example of a bisphosphine with the backbone Ph<sub>2</sub>P-(*p*-Ph)-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-(*p*-Ph)-PPh<sub>2</sub> as far as we know) can act in many coordination modes resulting in mononuclear, oligonuclear or polymeric complexes, e.g.:

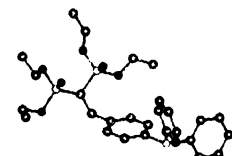


Figure 1: Model of 1a

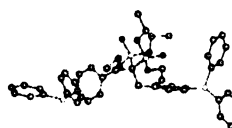
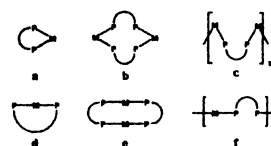


Figure 2: Model of 2a



We have made preliminary studies of its coordination behaviour. According to the first results (<sup>31</sup>P NMR), in the case of Pd(II), the ligands coordinate *trans* (probably a mixture of e, d, f modes), whereas Pt(II) adopts the *cis* configuration (b, c; a is expected to be quite strained), as shown by the value of  $J_{\text{PtP}} = 3675$  Hz, which is typical for halogen *trans* to phosphine. Photochemical isomerization produces (for details see [2]) produces the *trans* isomer, in which  $J_{\text{PtP}} = 2649$  Hz. This corresponds with the well-known stereochemical preferences of both ions and their NMR characteristics [5]. The exact analysis of the coordination modes is now in progress.

#### 3. SUMMARY

We have synthesized new bis(phosphonated) derivatives of triphenylphosphine and started to study their coordination properties. The ligands 1b and 2b and their complexes are expected to be very well soluble in water or able to bind strongly to common catalyst carriers and could be therefore useful in heterogeneous and aqueous-phase catalysis.

#### Acknowledgement:

This project is financially supported by the Grant Agency of Charles University (B-CE021/2005). We would like to thank to Dr. J. Pleštil and Dr. J. Kralík for their valuable advice and comments during this work. This work is a part of Master thesis of Mgr. Drahoš.

This poster was presented at the International Conference on Organometallic Chemistry ICOMC 2004, Zaragoza, Spain, 23-28 July 2004.

## 7. Seznam zkratek

|   |   |
|---|---|
| 1,5-cod .....   | cyklookta-1,5-dien                          |
| AIBN.....   | $\alpha,\alpha'$ -azobis(izobutyronitril)   |
| AMPHOS.....   | „ammoniumphosphine“                         |
| BuLi .....  | buthyllithium                               |
| DABCO .....   | 1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktan                |
| DMAA .....  | <i>N,N</i> -dimethylacetamid                |
| DMF.....  | dimethyl formamid                           |
| Et.....   | ethyl                                       |
| FAR-IR .....  | vzdálená infračervená oblast                |
| GPC.....  | gelová permeační chromatografie             |
| HSAB.....   | „Hard and soft acids and bases“             |
| IBnBr .....   | 4-(brommethyl)-1-jodbenzen                  |
| IR, IČ .....  | infračervený                                |
| LDA .....   | <i>N,N</i> -diisopropylamid lithný          |
| Me .....  | methyl                                      |
| MeCN .....  | acetonitril                                 |
| Men .....   | menthyl                                     |
| MS.....   | hmotnostní spektrometrie                    |
| MsCl .....  | mesyl chlorid                               |
| nbd .....   | nonbornadien = bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien |
| NBS.....  | <i>N</i> -bromsukcinimid                    |
| NMR .....   | nukleární magnetická rezonance              |
| PEOTPP.....   | „polyethyleneoxide triphenylphosphine“      |
| Py .....  | pyridin                                     |
| (Hpy) <sup>+</sup> (CrO <sub>3</sub> Cl) <sup>-</sup> ..... | pyridinium chlorochromát                    |
| RVO.....  | rotační vakuová odparka                     |
| THF .....   | tetrahydrofuran                             |
| TLC.....  | tenkovrstvá chromatografie                  |
| TMBF .....  | tetraethyl methylenbis(fosfonát)            |
| TMEDA .....   | <i>N,N,N',N'</i> -tetramethylethylendiamin  |

Tol..... toluen  
tpp ..... trifenylfosfin  
TPPMP.....„triphenylphosphine monophosphate“  
TPPDP .....„triphenylphosphine diphosphate“  
TPPTP.....„triphenylphosphine triphosphate“  
TPPTS.....„triphenylphosphine trisulphonate“

## 8. Literatura

- {1} D. Cole-Hamilton, R. Tooze (Eds.); *Catalyst Separation, Recovery and Recycling Chemistry and Process Design*, Springer , Dordrecht, **2006**
- {2} F. R. Hartley; *Supported Metal Complexes – A New Generation of Catalysts*, D. Riedel Publishing Copany, Dordrecht, **1985**
- {3} B. Cornils, W. A. Herrmann; *Aqueous-Phase Organometallic Catalysis* , Wiley-WCH **1998**, str. 207–241
- {4} I. T. Horvath; *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 641; E. G. Hope, A. M. Stuart; *J. Fluorine Chem.* **1999**, *100*, 75; M. Cavazzini, F. Montanari, G. Pozzi, S. Quici; *J. Fluorine Chem.* **1999**, *94*, 183; M. L. Clarke; *J. Fluorine Chem.* **2003**, *665*, 65
- {5} N. Pinault, D. W. Bruce; *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *214*, 1; S. Liu, J. Xiao; *J. Mol. Cat. A: Chem.*, **2007**, *270*, 1
- {6} B. Kiel; *Laboratorní technika organické chemie*, ČSAV, Praha, **1963**
- {7} A. Weigt, S. Bischoff; *Phosphorus Sulfur Silicon Rel. Elem.* **1995**, *102*, 91
- {8} T. L. Schull, J. C. Fettinger, D. A. Knight; *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 6717
- {9} A. Köckritz, A. Weigt, M. Kant; *Phosphorus Sulfur Silicon Rel. Elem.* **1996**, *117*, 287
- {10} D. Villemin, P. A. Jaffres, B. Nechab, F. Courivaud; *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 6581
- {11} P. Machnitzki, T. Nickel, O. Stelzer, C. Landgrafe; *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, *7*, 1029
- {12} C. Liek, P. Machnitzki, T. Nickel, S. Schenk, M. Tepper, O. Stelzer; *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1999**, *54b*, 1532
- {13} D. D. Ellis, G. Harrison, A. G. Orpen , H. Phetmung , P. G. Pringle , J. G. deVries , H. Oevering ; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, *5*, 671
- {14} S. Bischoff, A. Köckritz, M. Kant; *Top. Catal.* **2000**, *13*, 327
- {15} G. Guerrero, P. H. Mutin, F. Dahan, A. Vioux; *J. Organomet. Chem.* **2002**, *649*, 113
- {16} P. Holzhauser; *Diplomová práce*, PŘF Univerzita Karlova, Praha, **2002**

- {17} Z. Rohlík; *Diplomová práce*, PřF Univerzita Karlova, Praha, **2004**; Z. Rohlík, P. Holzhauser, J. Kotek, J. Rudovský, I. Němec, P. Hermann, I. Lukeš; *J. Organomet. Chem.* **2006**, 691, 2409
- {18} S. Ganguly, J. T. Mague, D. M. Roundhill; *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 3500
- {19} J. Freiberg, A. Weigt; *J. Prakt. Chem.* **1993**, 335, 337
- {20} A. Weigt, S. Bischoff; *Phosphorus Sulfur Silicon Rel. Elem.* **1995**, 102, 91
- {21} S. Bischoff, A. Weigt, H. Miessner, B. Lucke; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1996**, 107, 339
- {22} S. Bischoff, A. Weigt, M. Kant, U. Schulke, B. Lucke; *Catal. Today* **1997**, 36, 273
- {23} J. Gloede, S. Ozegowski, A. Köckritz, I. Keitel; *Phosphorus Sulfur Silicon Rel. Elem.* **1997**, 131, 141
- {24} I. Le Gall, P. Laurent, E. Soulier, J. Y. Salaun, H. des Abbayes; *J. Organomet. Chem.* **1998**, 567, 13
- {25} T. L. Schull, L. R. Olano, D. A. Knight; *Tetrahedron* **2000**, 56, 7093
- {26} X. Morise, P. Braunstein, R. Welter; *C. R. Chim.* **2003**, 6, 91
- {27} N. Oberbeckmann-Winter, X. Morise, P. Braunstein, R. Welter; *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 1391
- {28} E. Soulier, J. J. Yaouanc, P. Laurent, H. des Abbayes, J. C. Clement; *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 20, 3497
- {29} S. Lelievre, F. Mercier, F. Mathey; *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 3531
- {30} P. Štěpnička, I. Císařová, R. Gyepes; *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 926
- {31} M. Kant, S. Bischoff; *Z. Anorg. All. Chem.* **1999**, 625, 707
- {32} M. Kant, S. Bischoff, R. Siefken, E. Grundemann, A. Köckritz; *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 3, 477
- {33} A. Hu, H. L. Ngo, W. Lin; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, 42, 6000
- {34} W. J. Dressick, C. George, S. L. Brandow, T. L. Schull, D. A. Knight; *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 5059
- {35} T. L. Schull, S. L. Brandow, W. J. Dressick; *Tetrahedron Lett.* **2001**, 42, 5373
- {36} B. A. Harper, D. A. Knight, C. George, S. L. Brandow, W. J. Dressick, C. S. Dalcey, T. L. Schull; *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 516
- {37} L. Maier; *U.S. Pat. 3617574*, **1971** (CA 1972, 49804)

- {38} A. Miedaner, C. J. Curtis, R. M. Barkeley, D. L. Dubois; *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 5482
- {39} A. M. Herring, B. D. Steffey, A. Miedaner, S. A. Wander, D. L. Dubois; *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 1100
- {40} V. S. Reddy, K. V. Katti, W. A. Volkert; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 4459
- {41} T. B. Carmichel, S. J. Vella, A. Afzali; *Langmuir* **2004**, *20*, 5593
- {42} H. Fleisch; *Bisphosphonates in Bone Diseases*, Academic press, New York, **2000**
- {43} S. Zhang., G. Gangal, H. Uludag; *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 507
- {44} J. D. Baldeschwieler, F. A. Cotton, B. D. Nageswara Rao, R. A. Schunn; *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 4454
- {45} M. G. Kosolapoff; *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 1500
- {46} L. M. Nguyen, E. Niesor, C. L. Bentzen; *J. Med. Chem.* **1987**, *30*, 1426
- {47} H. R. Hays, T. J. Logan; *J. Org. Chem.* **1966**, *31*, 3391
- {48} O. T. Quimby, J. D. Curry, D. A. Nicholson, J. B. Prentice, C. H. Roy; *J. Organomet. Chem.* **1968**, *13*, 199
- {49} D. W. Hutchinson, G. Semple; *J. Organomet. Chem.* **1985**, *291*, 145
- {50} M. P. Teulade, P. Savignac, E. E. Aboujaoude, S. Lietge, N. Collignon; *J. Organomet. Chem.* **1986**, *304*, 283
- {51} L. M. Nguyen, E. J. Niesor, C. L. Bentzen, H. T. Phan; *Curr. Med. Chem. – Immunol. Endocrin. & Metab. Agents* **2002**, *2*, 205
- {52} W. Lehnert; *Tetrahedron* **1974**, *30*, 301
- {53} Ch. Li, Ch. Yuan; *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 1515
- {54} M. L. Lolli, L. Lazzarato, A. Di Stilo, R. Fruttero, A. Gasco; *J. Organomet. Chem.* **2002**, *650*, 77
- {55} R. B. King, J. C. Cloyd, P. N. Kapoor; *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1973**, 2226
- {56} R. B. King, J. C. Cloyd; *J. Chem. Soc.* **1975**, *9*, 46
- {57} I. P. Beletskaya, A. V. Chuchuryukin, G. van Koten, H. P. Dijkstra, G. P. M. van Klink, A. N. Kashin, S. E. Nefedov, I. L. Eremenko; *Russ. J. Org. Chem.* **2003**, *39*, 1268
- {58} X. Ma, X. Fu, L. Li; *Synth. Commun.* **2002**, *32*, 539

- {59} F. Langer, P. Knochel; *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 4591
- {60} E. L. Gamble, P. Gilmont; *J. Am. Chem. Soc.* **1940**, 62, 717
- {61} M. A. Frisch, H. G. Heal, H. Mackle, I. O. Madden; *J. Chem. Soc.* **1965**, 899
- {62} W. Gee, J. B. Holden, R. A. Shaw, B. C. Smith; *J. Chem. Soc.* **1965**, 3171
- {63} T. Reetz; *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 5039
- {64} W. A. G. Graham, R. G. A. Stone; *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1957**, 3, 164
- {65} K. Bourumeau, A. C. Gaumont, J. M. Denis; *J. Organomet. Chem.* **1997**, 529, 205
- {66} B. Mohr, D. M. Lynn, R. H. Grubbs; *Organometallics* **1996**, 15, 4317
- {67} U. Schmidt, B. Riedl, H. Griesser, C. Fitz; *Synthesis* **1991**, 655
- {68} A. Börner, J. Ward, W. Ruth, J. Holz, A. Kless, D. Keller, H. B. Kagan; *Tetrahedron* **1994**, 50, 10419
- {69} D. Enders, T. Berg, G. Raabe, J. Runsink; *Helv. Chim. Acta* **1996**, 79, 118
- {70} J. McNulty, Y. Zhou; *Tetrahedron Lett.* **2004**, 45, 407
- {71} M. K. Das, S. Roy; *Synt. React. Inorg. Met. – Org. Chem.* **1986**, 16, 67
- {72} H. G. Heal; *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1961**, 16, 208
- {73} P. A. Chopard, R. F. Hudson; *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1963**, 25, 801
- {74} A. B. Burg, P. J. Slota; *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 2145
- {75} E. Wiberg, H. Nöth; *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1957**, 12b, 125
- {76} N. T. Kuznetsov; *Zh. Neorg. Khim* **1964**, 9, 1817
- {77} M. Stankevič, K. M. Pietrusiewicz; *Synlett* **2005**, 1279
- {78} T. Imamoto, T. Kusumoto, N. Suzuki, K. Sato; *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 5301
- {79} T. Imamoto, T. Oshiki, T. Onozawa, T. Kusumoto, K. Sato; *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 5244
- {80} T. Imamoto; *Pure Appl. Chem.* **1963**, 65, 655
- {81} M. Stankevič, K. M. Pietrusiewicz; *Synlett* **2003**, 1012
- {82} M. Stankevič, G. Andrijewski, K. M. Pietrusiewicz; *Synlett* **2004**, 311
- {83} H. Bisset, Y. Gourdel, P. Pellon, M. Le Corre; *Tetrahedron* **1993**, 34, 4523
- {84} T. Imamoto, H. Tsuruta, Y. Wada, H. Masudaa, K. Yamaguchi; *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 8271

- {85} L. McKinstry, T. Livinghouse; *Tetrahedron* **1995**, *51*, 7655; Z. Chen, Q. Jinag, G. Zhu, D. Xiao, P. Cao, Ch. Guo, X. Zhang; *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 4521
- {86} M. Schroder, K. Nozaki, T. Hiyama; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2004**, *77*, 1931
- {87} J. M. Brunel, B. Faure, M. Maffei; *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *178–180*, 655
- {88} B. Carboni, L. Monnier; *Tetrahedron* **1999**, *55*, 1197
- {89} K. Bourumeau, A. C. Gaumont, J. M. Denis; *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 1923
- {90} T. Oshiki, T. Imamoto; *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3975
- {91} P. Pellon; *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 4451
- {92} T. Imamoto, T. Oshiki, T. Onozawa, T. Kusumoto, K. Sato; *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5244
- {93} A. Yahav, I. Goldberg, A. Vigalok; *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 1547
- {94} MestRe-C Lite, *Program for data processing, visualization and analysis of NMR data*, MestreLab Research, Spain
- {95} A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, G. Cascarano, C. Giacavazzo, A. Guagliardi, G. Polidori; *J. Appl. Crystallogr.* **1994**, *27*, 435
- {96} G. M. Sheldrick; *SHELXL97, Program for Crystal Structure Refinement from Diffraction Data*, University of Göttingen, Göttingen, **1997**
- {97} D. F. Shiver, M. A. Drezdson; *Manipulation with Air-Sensitive Compounds*, 2<sup>nd</sup> Ed., Wiley, USA, **1986**
- {98} W. A. Hermann; *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry – Vol. 1*, **1996**, str. 168
- {99} V. Kubíček; *osobní sdělení*
- {100} J. C. Tebby; *CRC Handbook of Phosphorus-31 NMR Data*, CRC Press **1991**, str. 160
- {101} *International Tables for Crystallography, Vol. C*, Ed. Wilson A. J. C., Kluwer, **1995**
- {102} R. V. Parish; *NMR, NQR, EPR and Mössbauer Spectroscopy in Inorganic Chemistry*, Ellis Horwood Ltd., London, **1990**
- {103} B. E. Mann, B. L. Masters, R. M. Slade, R. E. Stainbank; *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1971**, *7*, 881; S. Berger, S. Braun, H. O. Kalinowski; *NMR Spectroscopy of the Non-Metallic Elements*, J. Wiley & Sons, **1996**, str. 707–715
- {104} J. Tiburcio, S. Bernes, H. Torresn; *Polyhedron* **2006**, *25*, 1549



- {105} R. D. Gillard, M. F. Pilbrow; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 2320; D. M. Adams, J. Chatt, J. Gerratt, A. D. Westland; *J. Chem. Soc.* **1964**, 734; P. L. Goggin, R. J. Goodfellow; *J. Chem. Soc. (A)* **1966**, 1462; R. J. Goodfellow, J. G. Evans, P. L. Goggin, D. A. Duddell; *J. Chem. Soc. (A)* **1968**, 1604; F. G. Mann, D. Purdie; *J. Chem. Soc.* **1935**, 1549; S. H. Mastin; *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 1003
- {106} S. O. Grim, R. L. Keiter; *Inorg. Chim. Acta* **1970**, *4*, 56
- {107} S. H. Mastin, P. Haake; *Chem. Comm.* **1970**, 202

## 9. Poděkování

V první řadě bych rád poděkoval všem, díky nimž jsem se vůbec k chemii dostal a tak vlastně mohl vypracovat tuto práci.

Dále bych rád poděkoval těm, kteří přispěli ke vzniku této práce:

hlavně svým rodičům za stálou finanční i duševní podporu v průběhu celého mého dosavadního studia

svému školiteli doc. Petru Hermannovi za ochotu a pomoc jak při vedení této práce, tak při jejím sepisování

svému školiteli-konzultantovi dr. Zbyňku Rohlíkovi za neocenitelné rady a zkušenosti ohledně tématu, za zasvěcení do tajů inertních technik a celkovou pomoc při tvorbě i dokončování této práce

prof. Ivanu Lukešovi jako vedoucímu naší pracovní skupiny za zajištění potřebného pracovního prostředí

doc. Róbertu Gyepesovi za ochotu tuto práci oponovat

dr. Jakubu Rudovskému za trpělivost při zaučování na NMR spektrometru

dr. Ivě Rudovské za měření  $^{195}\text{Pt}$  NMR spekter

dr. Janu Plutnarovi za pomoc při ovládnutí nejrůznějších chemických i jiných programů.

dr. Ivaně Císařové za změření krystalových struktur.

dr. Honzovi Kotkovi za vyřešení a vypřesnění získaných krystalových struktur  
a za pečlivou kontrolu stále se objevujících překlepů

dr. Vojtovi Kubíčkoví a mgr. Tomáši Vithovi za měření MS spekter

dr. Ivanu Němecovi za pomoc s měřením FAR-IR a Ramanových spekter

ing. Petru Hollerovi z Ústavu makromolekulární chemie AVČR za měření  
GPC

osazenstvu laboratoře „19“ za vytvoření příjemného pracovního prostředí a  
toleranci k nepořádku na mém pracovním stole