

**Univerzita Karlova  
Přírodovědecká fakulta**

Studijní program: Chemie

Studijní obor: BCHEM



**Jana Řežábková**

**Syntéza a koordinační chování 3-(difenylofosfino)propanamidu  
Synthesis and coordination behaviour of 3-(diphenylphosphino)propanamide**

Bakalářská práce

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

Praha, 2018

**Prohlášení:**

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

V Praze, 24. 5. 2018

Podpis

**Poděkování:**

Ráda bych poděkovala svému školiteli prof. RNDr. Petru Štěpničkoví, Ph.D., DSc. za odborné vedení této práce a veškeré rady, poznatky a zkušenosti, které mi poskytl. Dále chci poděkovat Mgr. Ondřeji Bártovi za předání praktických zkušeností při práci v laboratoři a ochotu poradit a pomoci. Poděkování patří i RNDr. Ivaně Císařové, CSc. za provedení rentgenostrukturní analýzy. Nakonec bych chtěla poděkovat své rodinně za podporu ve studiu a celému kolektivu laboratoře 316/317 za vytvoření příjemného prostředí pro práci.

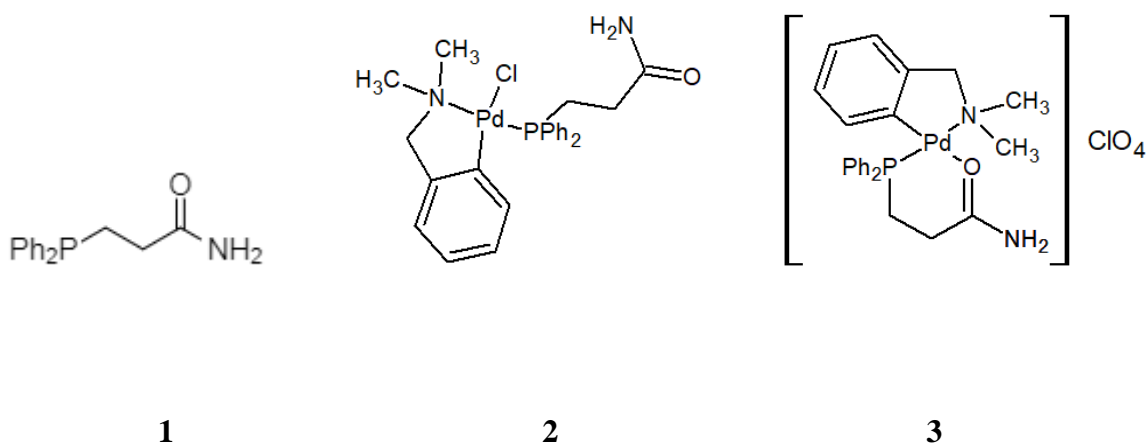
Název práce: Syntéza a koordinační chování 3-(difenylfosfino)propanamidu

Autorka: Jana Řežábková

Katedra: Katedra anorganické chemie

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

Abstrakt: V této bakalářské práci je popsána syntéza 3-(difenylfosfino)propanamidu (látka **1**) a následná příprava dvou palladnatých komplexů, ve kterých látka **1** vystupuje jako ligand. Na připravených komplexech je diskutováno koordinační chování připraveného ligandu. V komplexu  $[\text{PdCl}(\text{L}^{\text{NC}})(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{NH}_2-\kappa\text{P})]$  (látka **2**) se fosfinoamid **1** koordinuje *P*-monodentátně, zatímco v komplexu  $[\text{Pd}(\text{L}^{\text{NC}})(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{NH}_2-\kappa^2\text{O},\text{P})]\text{ClO}_4$  (látka **3**) se váže jako bidentátní *O,P*-chelatující ligand. ( $\text{L}^{\text{NC}} = 2\text{-}[(\text{dimethyl-amino-}\kappa\text{N})\text{methyl}]\text{fenyl-}\kappa\text{C}^1$ ).



Pro syntézu ligandu byla zvolena bazicky katalyzovaná adice fosfinu na dvojnou vazbu akrylamidu. Komplexy byly připraveny z kovového prekurzoru  $[\text{PdCl}(\text{L}^{\text{NC}})]_2$ . Všechny látky byly charakterizovány běžnými analytickými metodami, konkrétně NMR spektroskopií, hmotnostní spektrometrií, infračervenou spektroskopií a elementární analýzou. Oba komplexy byly krystalizovány a jejich krystalová struktura určena pomocí RTG analýzy.

Klíčová slova: fosfinové ligandy; amidy; koordinační sloučeniny; strukturní analýza

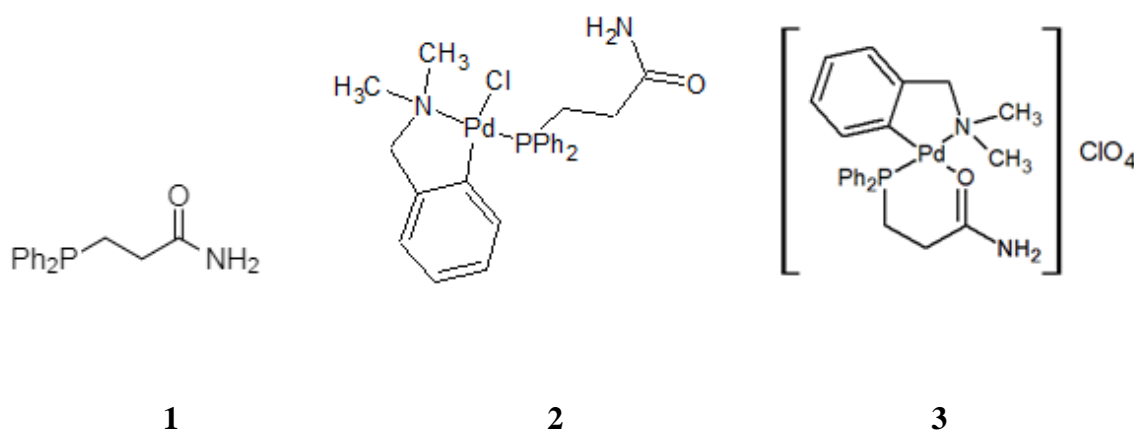
Title: Synthesis and coordination behaviour of 3-(diphenylphosphino)propanamide

Author: Jana Řežábková

Department: Department of inorganic chemistry

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

Abstract: This bachelor thesis describes the synthesis of 3-(diphenylphosphino)propanamide (compound **1**) and subsequent preparation of two palladium(II) complexes with the synthesized phosphinoamide ligand. The coordination behaviour of 3-(diphenylphosphino)propanamide is discussed. In complex  $[\text{PdCl}(\text{L}^{\text{NC}})(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{NH}_2-\kappa\text{P})]$  (compound **2**) the phosphinoamide **1** exhibits *P*-monodentate coordination, whereas in the cationic complex  $[\text{Pd}(\text{L}^{\text{NC}})(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{NH}_2-\kappa^2\text{O},\text{P})]\text{ClO}_4$  (compound **3**) it binds as a *P,O*-chelating bidentate ligand. ( $\text{L}^{\text{NC}} = 2\text{-}[(\text{dimethylamino}-\kappa\text{N})\text{methyl}]\text{phenyl}-\kappa\text{C}^1$ ).



The ligand was synthesized by base-catalysed addition of diphenylphosphine across the double bond of acrylamide. Both complexes were prepared from  $[\text{PdCl}(\text{L}^{\text{NC}})]_2$  as metal precursor. All substances were characterised by common analytical methods, specifically by NMR spectroscopy, mass spectrometry, infrared spectroscopy and elemental analysis. Crystals of both complexes were obtained and their crystal structure was determined using X-ray crystallography.

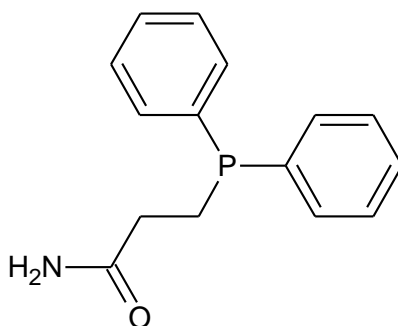
Keywords: Phosphine ligands; Amides; Coordination compounds; Structure elucidation

# Obsah

1. Úvod.....	7
1.1. Cíl práce.....	12
2. Výsledky a diskuze .....	13
2.1. Příprava 3-(difenylfosfino)propanamidu .....	13
2.2. Příprava komplexů s fosfinoamidem jako ligandem .....	13
2.3. NMR spektroskopie .....	15
2.4. IR spektroskopie .....	17
2.5. Hmotnostní spektrometrie .....	18
2.6. RTG analýza .....	18
3. Závěr .....	27
4. Experimentální část.....	28
4.1. Obecná část.....	28
4.1.1. Použité chemikálie a rozpouštědla.....	28
4.1.2. Využité analytické metody .....	28
4.2. Syntetická část .....	31
4.2.1. Příprava 3-(difenylfosfino)propanamidu .....	31
4.2.2. Příprava komplexu $[\text{PdCl}(\text{L}^{\text{NC}})(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{NH}_2-\kappa\text{P})]$ .....	32
4.2.3. Příprava komplexu $[\text{Pd}(\text{L}^{\text{NC}})(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{NH}_2-\kappa^2\text{O},\text{P})]\text{ClO}_4$ .....	33
5. Použité zkratky.....	35
6. Literatura.....	36

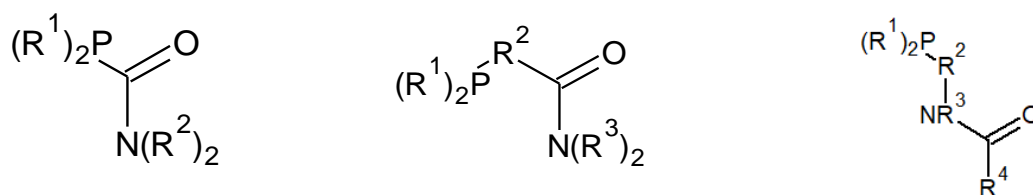
# 1. Úvod

Tato bakalářská práce se zabývá syntézou a následným zkoumáním koordinačních vlastností 3-(difenylfosfino)propanamidu (**1**). Tato sloučenina patří do širší skupiny fosfino-karboxamidů, tedy látek obsahujících zároveň amidovou a fosfinovou skupinu. Fosfino-karboxamidy jsou z pohledu koordinačního chování velmi proměnlivé ligandy, neboť obsahují tři různá koordinační centra. Jako typické hybridní ligandy se mohou koordinovat jak měkkým (fosfor), tak i tvrdým (kyslík, dusík) donorovým atomem.<sup>1</sup> To předurčuje jejich potenciál pro katalytické využití. Chelatující fosfino-karboxamidy nacházejí uplatnění v biomedicině.<sup>1</sup> Přítomnost amidové skupiny rovněž nabízí možnosti tvorby supramolekulárních struktur a to zejména skrze intermolekulární vodíkové vazby.<sup>1</sup> Všechny výše zmíněné vlastnosti fosfino-karboxamidů z nich činí sloučeniny s rozsáhlým využitím, a proto je důležité v rámci základního výzkumu prozkoumat jejich chemii.



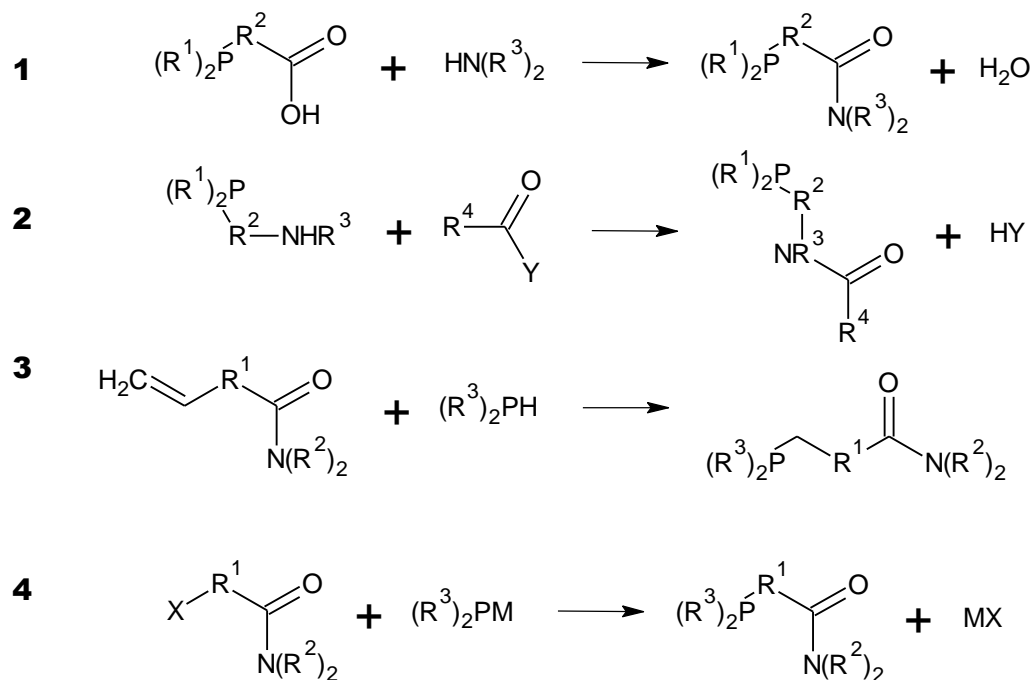
**Obrázek 1:** 3-(difenylfosfino)propanamid (**1**).

Fosfino-karboxamidy se dají rozdělit na dvě základní skupiny podle přítomnosti či nepřítomnosti spojovací skupiny mezi amidovou a fosfinovou částí jejich molekuly (obr. 2).<sup>1</sup> Do první skupiny, v níž je atom fosforu přímo napojen na amidovou skupinu, patří například  $\text{Ph}_2\text{PC(O)NH}_2$ . Tato sloučenina byla připravena již v šedesátých letech reakcí difenylfosfinu s kyselinou isokyanatou v suchém benzenu se 75% výtěžkem.<sup>2</sup> Druhá skupina, do níž patří i zmíněný 3-(difenylfosfino)propanamid, je díky existenci spojovací skupiny strukturně mnohem stálejší a flexibilnější a tím pádem i zajímavější pro další studium.



**Obrázek 2:** Typy fosfino-karboxamidů.

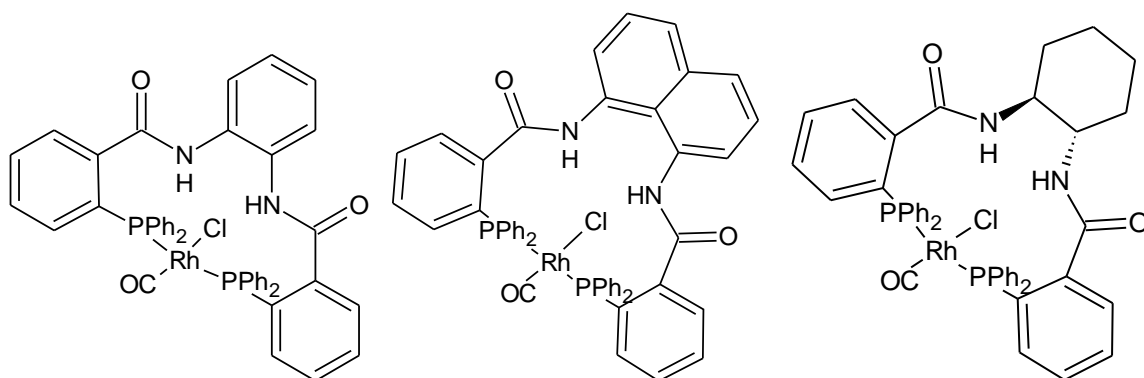
Syntézu fosfino-karboxamidů lze provést mnoha způsoby, které jsou založeny na značně odlišných, ale základních principech organické syntézy (Schéma 2). Při syntéze se využívají i poznatky získané při zkoumání peptidů.<sup>1</sup> První možností je reakce fosfinkarboxylové kyseliny s jiným než terciárním aminem. Tato reakce snadno probíhá za přítomnosti karbodimidů, které aktivují karboxylovou kyselinu, přičemž vzniká reaktivní intermediát *O*-acylisomočovina, která následně reaguje s aminem za vzniku amidu. Nevýhodou této reakce je možný přesmyk *O*-acylisomočoviny na stabilní *N*-acylmočovinu, který však lze vhodnými podmínkami potlačit.<sup>3</sup> Principiálně stejně vznikají fosfino-karboxamidy i reakcí fosfinoaminu a karboxylové kyseliny, případně jejího derivátu (anhydridu či chloridu). Další možností je adice fosfinů s P-H vazbou na nenasycené amidy nebo alkylace halogenamidů pomocí fosfidových aniontů.<sup>1</sup>



**Schéma 1:** Obecné možnosti syntézy fosfino-karboxamidů. R je libolný uhlíkatý řetězec, X je halogenid, Y je halogenid, alkoxy nebo hydroxy skupina, M je alkalický kov.



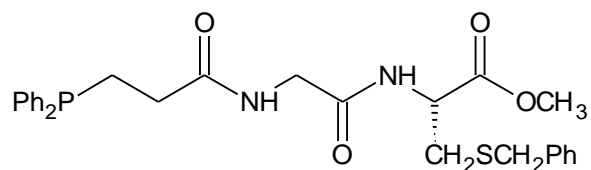
Jak již bylo zmíněno, využití nacházejí fosfino-karboxamidy především v katalýze. Zde se právě uplatňuje schopnost jejich hemilabilní koordinace k měkkým přechodným kovům. Atom fosforu se jako měkký donor v tomto případě koordinuje pevnou vazbou, naopak tvrdý donor se koordinuje vazbou o poznání slabší. V neutrálním prostředí se jako tvrdý donor primárně koordinuje kyslík, po deprotonaci pak i amidový dusík.<sup>4</sup> Tato slabší vazba se může rozpojit a na uvolněné místo se naváže ligand s vyšší afinitou k centrálnímu atomu. V rámci katalýzy bývá tento ligand substrátem, který se po proběhnutí katalyzované reakce od kovového centra odpojí a dojde k obnovení hemilabilní vazby. Tento princip je výhodný, protože katalytické centrum je chráněno před deaktivací dalšími potenciálními donory přítomnými v reakční směsi, čímž se zvyšuje stabilita a potažmo i životnost samotného katalyzátoru.<sup>5</sup> Konkrétním příkladem katalytického využití jsou sloučeniny zobrazené na obrázku 3, které byly zkoumány týmem z Neuchâtelské univerzity. Karboxylace methanolu na kyselinu octovou je reakce katalyzovaná planárním komplexem Rh(I). Zkoumané sloučeniny tvořily s Rh(I) čtvercově planární komplexy, které zvyšovaly účinnost karboxylace methanolu až 2,5x oproti originálně používanému komplexu  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ . Tvořily totiž rigidní *trans* komplexy, které zlepšily tepelnou stabilitu Rh(I) katalyzátoru, který pak lépe odolával podmínkám karboxylace.<sup>6</sup>



**Obrázek 3:** Katalyzátory připravené pro katalýzu karboxylace methanolu.

Fosfino-karboxamidy našly uplatnění i v biomedicině. Radionuklid  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  je jako gama zářič hojně používán v radiodiagnostice k zobrazování orgánů. Snadno dostupný  $^{99\text{m}}\text{TcO}_4^-$  se redukuje a chelatuje, především ve formě  $[\text{}^{99\text{m}}\text{TcO}]^{3+}$ .<sup>1,7</sup> Vůbec první takový karboxamidový

chelatající ligand pro  $^{99m}\text{Tc}$ , *N*-[3-(difenylfosfino)-1-oxopropyl]glycyl-*S*-benzyl-*L*-cystein methyl ester, byl syntetizován již v roce 1995.<sup>1</sup>

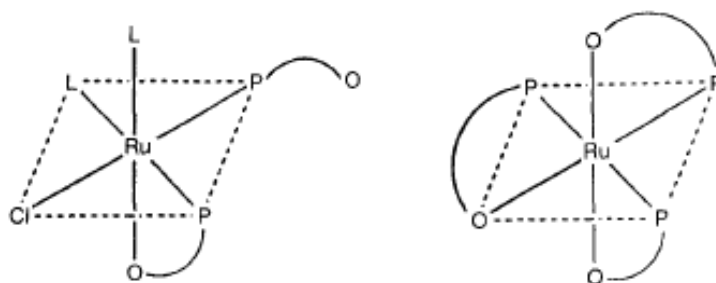


**Obrázek 4:** *N*-[3-(difenylfosfino)-1-oxopropyl]glycyl-*S*-benzyl-*L*-cystein methyl ester, látka s využitím v biomedicíně.

Paleta látek obsahujících jak fosfinovou, tak i amidovou skupinu je opravdu široká. Byly připraveny sloučeniny chirální i achirální, heterocyklické, v nichž je atom dusíku nebo fosforu součástí kruhu, či různě imobilizované sloučeniny. Díky tak rozličným metodám přípravy, které tolerují velké množství funkčních skupin, je možné syntetizovat prakticky libovolný fosfino-amidový ligand a vytvářet tak na míru sloučeniny pro danou aplikaci.<sup>5</sup> Protože cílem této práce je charakterizace 3-(difenylfosfino)propanamidu, soustředí se zbytek teoretického úvodu pouze na výzkum, který byl proveden na sloučeninách jemu podobných.

Skupina vědců z Osmania University v Indii publikovala roku 1994 článek, v němž popisovala výsledky své práce o sloučeninách typu  $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{C}(\text{O})\text{NHR}$  ( $\text{R} = \text{H}, \text{Me}, \text{Ph}$ ).<sup>4</sup> Syntetizovali uvedené sloučeniny a zkoumali jejich koordinační chování tvorbou  $\text{Ru}(\text{II})$  komplexů. 2-(Difenylfosfino)acetamid, který se liší od 3-(difenylfosfino)propanamidu pouze zkrácením spojovací skupiny o jednu  $-\text{CH}_2-$  jednotku připravili postupem číslo 4 (Schéma 1), tedy alkylací. Do horké suspenze dioxanu a draslíku přidali  $\text{PPh}_3$  a po třiceti minutách míchání, následném hodinovém stání za pokojové teploty a rozkladu vzniklého  $\text{KPh}$  pomocí pevného  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , reakční směs zchladili na  $5^\circ\text{C}$ . Při této teplotě za míchání postupně přidali  $\text{ClCH}_2\text{C}(\text{O})\text{NH}_2$  v dioxanu. Barva suspenze se změnila z oranžové na bílou. Dále ze směsi methanolem odstranili přebytek draslíku, přelili směs do ledové vody a přes noc nechali stát. Organickou fází sušili bezvodým síranem sodným. Výsledkem byl 91% výtěžek žádané sloučeniny ve formě bílé pevné látky.<sup>4</sup> Ruthenate komplexy, které pomocí ligandu *L* získali, zahrnují  $[\text{RuCl}(\text{DMSO})_2\text{L}_2]\text{Cl}$  a  $[\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2\text{L}_2]\text{Cl}$ . Při koordinačních reakcích nechávali reagovat vhodný kovový prekurzor ( $[\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_4]$  a  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ ) se třemi ekvivalenty ligandu v methanolu. Reakční směs refluxovali tři hodiny. Výsledný produkt čistili srážením

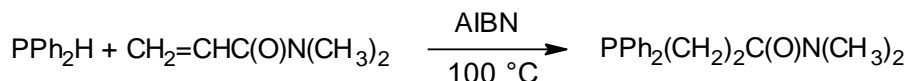
petroletherem z chloroformového roztoku. Strukturální analýza produktů ukázala na oktaedrické komplexy, kdy predominantním uspořádáním bylo následující: jeden ligand centrální atom chelatuje (atomy P a O) a druhý se váže pouze pomocí atomu fosforu, tj.  $[\text{RuCl}(\text{DMSO})_2(\text{L}-\kappa\text{P})(\text{L}-\kappa^2\text{O},\text{P})]\text{Cl}$  a  $[\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{L}-\kappa\text{P})(\text{L}-\kappa^2\text{O},\text{P})]\text{Cl}$ . Jako minoritní nečistoty se vyskytovaly i jiné formy, například komplex obsahující třikrát chelatovaný centrální atom, tj.  $[\text{Ru}(\text{L}-\kappa^2\text{O},\text{P})_3]\text{Cl}_2$ .<sup>4</sup> Stejný tým svůj výzkum následně rozšířil o komplexy Rh(I), Ir(I), Pd(II) a Pt(II). V tomto případě ale nenechávali kovový prekurzor reagovat s nadbytkem ligandu jako v článku prvním.<sup>8</sup> Analýzy fosforových a vodíkových spekter potvrdily, že komplexy jsou velmi citlivé na vzdušnou oxidaci.<sup>7</sup> Probíhá oxidace fosfinové skupiny na fosfinoxid.



**Obrázek 5:** Geometrie ruthenových komplexů s koordinovaným 2-(difenylfosfino)acetamidem. Zde L značí DMSO/ $\text{PPh}_3$ , P a O atom fosforu, respektive kyslíku molekuly ligandu.<sup>4</sup>

Výhodou při syntéze 3-(difenylfosfino)propanamidu oproti zmíněné syntéze 2-(difenylfosfino)acetamidu je možnost přípravy cestou 3, tedy adicí difenylfosfinu na dvojnou vazbu akrylamidu. Touto cestou se vydal Stephen E. Jacobson, který si nechal patentovat fosfino-karboxamidový katalyzátor hydroformylace formaldehydu na glykolaldehyd. Jacobson syntetizoval  $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{CH}_3)_2$  radikálovou adicí difenylfosfinu na *N,N*-dimethylakrylamid v přítomnosti AIBN při 100 °C (Schéma 2).<sup>9</sup> Tato reakční cesta byla popsána i dalšími autory jako jednoduchá, rychlá a funkční pro syntézu polydentátních ligandů z fosfinů a vinylových derivátů.<sup>10</sup> Je zřejmé, že příprava cestou 3 je vhodná pro 3-(difenylfosfino)propanamid, neboť oproti cestě 4 prezentované na 2-(difenylfosfino)acetamidu je přímočařejší a všechny výchozí sloučeniny jsou lehce dostupné. Radikálová adice je obecně využitelná metoda s vysokými výtěžky (85-99 %).<sup>10</sup> Alternativou volnoradikálové adice je bazicky katalyzovaná adice, která byla využita

pro syntézu v této práci. Další výhodou přípravy ligandu metodou adice je práce v homogenní směsi (v roztoku).



### Schéma 2: Syntéza $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{CH}_3)_2$ radikálovou adicí

Zejména tři vlastnosti fosfino-karboxamidů jako polydentálních ligandů způsobují, že se stále investuje do jejich výzkumu. Za prvé jejich komplexy mají lépe předpověditelné koordinační číslo díky stabilizačnímu chelatačnímu efektu. Za druhé z elektronového hlediska tyto ligandy zvyšují nukleofilitu koordinačního centra.<sup>10</sup> A za třetí sterické efekty spojené s chelatací nahrávají již zmíněnému uplatnění v katalýze.

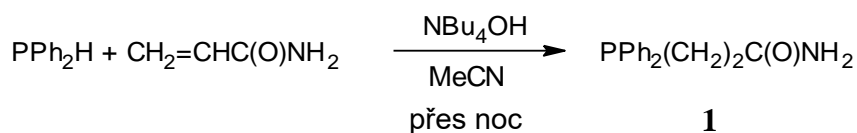
## 1.1 Cíl práce

Cílem této bakalářské práce je připravit 3-(difenylfosfino)propanamid a prozkoumat jeho koordinační chování v sérii palladnatých komplexů. Vybraná dvojice komplexů  $[\text{PdCl}(\text{L}^{\text{NC}})(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{NH}_2-\kappa P)]$  a  $[\text{Pd}(\text{L}^{\text{NC}})(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{NH}_2-\kappa^2 O, P)]\text{ClO}_4$ , kde  $\text{L}^{\text{NC}}$  značí doplňující ligand 2-[(dimethylamino- $\kappa N$ )methyl]fenyl- $\kappa C^1$ , si klade za cíl ukázat jak monodentátní, tak bidentátní možnost koordinace syntetizovaného fosfinoamidu, který obsahuje tři klasická koordinační centra. Součástí práce je charakterizace všech připravených sloučenin.

## 2. Výsledky a diskuze

### 2.1. Příprava 3-(difenylfosfino)propanamidu

Fosfinoamid **1** byl připraven bazicky katalyzovanou adicí difenylfosfinu na dvojnou vazbu akrylamidu. Difenylfosfin byl přidáván v 10% molárním nadbytku oproti akrylamidu. Tato cesta byla zvolena s ohledem na syntézu methyl 3-(difenylfosfino)propanoátu popsanou v literatuře<sup>11</sup>. Postup pro syntézu propanoátu byl přitom zkombinován s postupem pro přípravu (*R*)-3-(difenylfosfino)-*N*-(1-fenylethyl)propan-1-aminu prezentovaného v jiném článku<sup>12</sup>. Pro tuto jednokrokovou syntézu prováděnou v suchém acetonitrilu pod argonovou atmosférou byl jako katalyzátor použit NBu<sub>4</sub>OH.



**Schéma 3:** Syntéza 3-(difenylfosfino)propanamidu

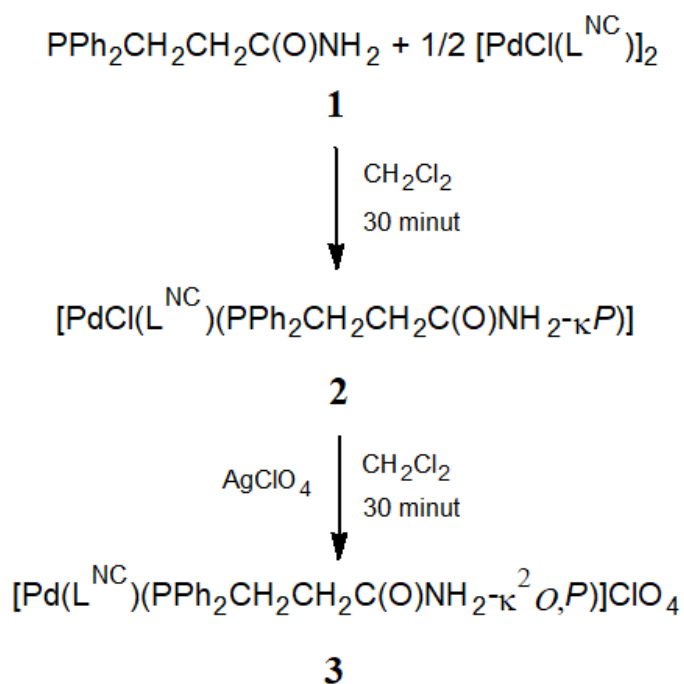
Reakční směs byla ponechána reagovat přes noc. Po odpaření a rozpuštění v dichlormethanu byl produkt třikrát extrahován vodou a jedenkrát solankou. Poté byl roztok produktu sušen stáním nad bezvodým síranem hořečnatým a nakonec po zahuštění chromatografován na silikagelu s mobilní fází dichlormethan, methanol v poměru 10:1. Přítomnost produktu v jednotlivých frakcích byla detekována UV zářením. Tímto způsobem byla po odpaření do sucha získána bílá práškovitá látka. Výtěžek reakce činil 90 %. U syntéz, z nichž se vycházelo při tvorbě reakce, byl zaznamenán 87% výtěžek propanoátu<sup>11</sup> a 82% výtěžek propanaminu<sup>12</sup>. Látka **1** se nepodařilo krystalizovat. Při stání v roztoku se totiž typicky oxidovala na příslušný fosfinoxid. Tento fosfinoxid krystalizoval ze soustavy chloroform-cyklohexen.

### 2.2. Příprava komplexů s fosfinoamidem jako ligandem

Pro zkoumání koordinačního chování připraveného fosfinoamidu **1** byly syntetizovány dva palladnaté komplexy s ním jako ligandem. Jako kovový prekurzor pro oba komplexy byl použit [PdCl(L<sup>NC</sup>)]<sub>2</sub>, k němuž bylo přidáno stechiometrické množství fosfinoamidu **1**.

Syntéza byla prováděna v suchém dichlormethanu pod argonovou atmosférou. Po třiceti minutách míchání byla reakční směs odpařena do sucha a tak byl získán komplex  $[\text{PdCl}(\text{L}^{\text{NC}})(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{NH}_2\text{-}\kappa\text{P})]$  (**2**) ve formě žlutého prášku. Surový produkt byl přečištěn krystalizací ze soustavy ethylacetát-hexan. Celkový výtěžek světle žlutých krystalků přitom činil 70 %.

Druhý komplex byl připraven tak, že na rozdíl od přípravy prvního komplexu nebyla reakční směs zpracována, ale bylo k ní přidáno stechiometrické množství chloristanu stříbrného pro odtržení koordinovaného atomu chloru. Reakční směs byla za míchání ponechána reagovat dalších třicet minut. V baňce byl zřetelně pozorovatelný bílý zákal způsobený vzniklým chloridem stříbrným. Odtržení atomu chloru mělo za následek chelataci atomu palladia fosfinoamidem a tedy vznik komplexu  $[\text{Pd}(\text{L}^{\text{NC}})(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{NH}_2\text{-}\kappa^2\text{O,P})]\text{ClO}_4$  (**3**). Po ukončení reakce byla směs přefiltrována přes teflonový filtr pro odstranění  $\text{AgCl}$  a filtrát byl odpařen do sucha. Získaný žlutý prášek byl poté přečištěn krystalizací ze soustavy dichlormethan-ether. Výsledným produktem byly světle žluté krystalky. Celkový výtěžek této dvoukrokové reakce činil 64 %.



**Schéma 3:** Syntéza komplexů

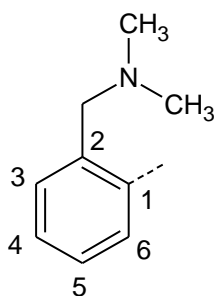
Všechny připravené látky byly charakterizovány pro obor standardními analytickými metodami:  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  a  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR spektroskopii, infračervenou spektroskopii metodou měření suspenze v parafinovém oleji (nujolu), hmotnostní spektrometrií s ionizací elektrosprejem a elementární analýzou. Pro oba komplexy byla navíc provedena rentgenostrukturní analýza jejich monokrystalů.

### 2.3. NMR spektroskopie

Přiřazení všech signálů s uvedenými chemickými posuny a hodnotami interakčních konstant je uvedeno v experimentální části práce.

Ve vodíkovém NMR spektru 3-(difenylfosfino)propanamidu (**1**) se mezi 2,24 a 2,40 ppm nacházejí dva rozlišitelné multiplety příslušející vodíkům dvou různých  $\text{CH}_2$  skupin. Na vyšším posunu přitom leží multiplet blíže amidovému uhlíku díky odčerpávání elektronové hustoty elektronegativními atomy. V komplexech jsou  $^1\text{H}$  NMR signály odpovídající těmto vodíkům díky donaci elektronového páru atomem fosforu posunuty k vyšším chemickým posunům. Signál vodíků z  $\text{CH}_2$  skupiny blíže atomu fosforu se v obou komplexech nachází okolo 2,45 ppm. V komplexu **2** začíná druhý multiplet na 2,75 ppm, naopak v komplexu **3** s chelatujícím ligandem částečně splývá tento signál s prvním multipletem, přičemž vzniká jeden nerozlišený multiplet. Vodíky fenylových kruhů fosfinoamidu **1** tvoří dva multiplety nacházející se na posunu 7,30-7,45 ppm. Multiplety mají poměr intenzit 6:4. Stejně multiplety se nacházejí i ve spektrech komplexů **2** a **3**. Zde jsou opět posunuty trochu výše. Hlavním rozdílem je ale výrazně zvětšená vzdálenosti mezi nimi. Z 0,05 ppm ve volném ligandu se navýšila na 0,3 ppm v každém z komplexů. Koordinace způsobuje, že se vodíky na *ortho* pozicích posouvají výrazně výše. Multiplet s intenzitou 6 H se u komplexů zřetelně dělí na dva multiplety o poměru intenzit 4:2.

Signály vodíků patřících doplňujícímu ligandu  $\text{L}^{\text{NC}}$  nezaznamenávají změnu posunu při přechodu mezi komplexem **2** a **3**, chelatace fosfinoamidu na ně má, co do chemického posunu, zanedbatelný vliv. Dublet  $\text{CH}_2$  skupiny se nachází okolo 4,1 ppm. Dublet methylové skupiny o intenzitě 6 H na 2,8 ppm. Vodíky benzenového jádra jsou rozděleny do tří skupin signálů. Vodíky 6 a 3 jsou přitom o zhruba 0,4 ppm výše než multiplet vodíků v polohách 4 a 5 (obr. 6).



**Obrázek 6:** Číslování benzenového jádra na molekule  $L^{NC}$

Spektra získaná  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR spektroskopii dobře dokumentují změnu chemického okolí atomu fosforu v molekulách sloučenin **1** až **3**. Ve spektru sloučeniny **1** je signál atomu fosforu na chemickém posunu -15,1 ppm reflektující okolí složené jen z uhlovodíkových substituentů. Fosforový signál ve spektru sloučeniny **2** vykazuje hodnotu 39,1 ppm a ve spektru sloučeniny **3** pak 37,8 ppm. Těmto hodnotám se blíží velmi málo intenzivní signál přítomné stopy fosfinoxidu sloučeniny **1** (34,0 ppm).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR spektrum 3-(difenylfosfino)propanamidu začíná při nejnižších posunech signály  $\text{CH}_2$  uhlíků. Obdobně jako u vodíkového spektra je výše uhlík vázaný na amidovou skupinu. Oba signály jsou štěpeny na dublety interakcí s atomem fosforu. První dublet se nachází při 23 a druhý při 32 ppm. Tyto dva signály jsou na přibližně shodných posunech v obou komplexech. Koordinace ligandu **1** způsobuje téměř trojnásobné zvýšení interakční konstanty  $^1J_{\text{PC}}$  a výrazné zmenšení štěpení signálu uhlíku vázaného na amidový uhlík ( $\text{CH}_2\text{C}(\text{O})$ ). Tento signál je u komplexu **3** měřitelný pouze jako singlet.

Amidový uhlík způsobuje nejvýše položený signál, a to dublet až okolo 175 ppm. V komplexu **2** leží tento dublet na téměř shodné hodnotě, naopak v komplexu **3** je posunutý až k 180 ppm. Hlavní rozdílem mezi signály tohoto dubletu v rámci obou komplexů je hodnota interakční konstanty  $^3J_{\text{PC}}$ . V komplexu **2** dosahuje až 19 Hz, v komplexu **3**, v němž se atom kyslíku karbonylu koordinuje na atom palladia, se zmenší na pouhý 1 Hz.

Signály uhlíků na fenylovém kruhu fosfinové skupiny se nacházejí v rozmezí chemických posunů 128 až 138 ppm (nejvýše je *ipso* uhlík). Čím blíže je uhlík atomu fosforu, tím výše je posunut. Výjimku tvoří signál *para* a *ortho* uhlíku, kdy signál *para* uhlíku je o méně než 0,5 ppm výše než signál *ortho* uhlíku. Tyto dva signály byly přiřazeny na základě velikosti interakčních konstant  $J_{\text{PC}}$ . Signál vzdáleného *para* uhlíku je singlet, všechny zbylé signály



tvorí dublety. Velikost interakční konstanty se se vzdáleností od atomu fosforu zmenšuje. To neplatí pro dublet *ipso* uhlíku, který má interakční konstantu menší než *ortho* uhlíky. V komplexech **2** a **3** jsou odpovídající uhlíky schované mezi signály uhlíků z L<sup>NC</sup>. Signály uhlíků fenylového kruhu v komplexech byly přiřazeny podle hodnoty interakční konstanty  $J_{PC}$ , pro jejíž hodnotu je očekáván pokles současně s tím přes kolik vazeb působí. Nejpatrnější je nárůst hodnoty interakční konstanty pro *ipso* uhlík díky koordinaci fosfinoamidu skrze atom fosforu. Z 12 Hz u sloučeniny **1** se navyšuje na 46 a 50 Hz u sloučeniny **2**, respektive **3**. Současně dochází k posunu signálu *ipso* uhlíku dolů přibližně o 8 ppm. Zbylé signály zachovávají stejné pořadí signálů jako ve spektru sloučeniny **1**. Signály se nacházejí v rozmezí 129 až 136 ppm a všechny, i signál *para* uhlíku ( $^4J_{PC} = 2$  Hz), vytváří dublety.

Sloučeniny **2** a **3** mají ve svých spektrech také signály náležící ligandu L<sup>NC</sup>. V obou případech se jedná o šest signálů uhlíků aromatického jádra v oblasti 120-150 ppm a dva signály, z nichž jeden přísluší uhlíkům methylových skupin a druhý uhlíku skupiny CH<sub>2</sub>. Tyto dva signály jsou dublety a v obou spektrech jsou na téměř shodných posunech (CH<sub>3</sub> uhlíky na 50 ppm a CH<sub>2</sub> uhlík na 72 ppm) a zároveň mají stejnou hodnotu interakční konstanty. Signály uhlíků 4, 5 a 3 z aromatického jádra (obr. 6) mají svůj odpovídající signál ještě pod signály uhlíků z fenylového kruhu. Nacházejí se na posunech 122-127 ppm a jsou to až na jeden málo štěpený dublet singlety. Tyto tři signály, stejně jako signály zbylých tří uhlíků aromatického kruhu, mají v komplexu **2** o 2 ppm nižší posun oproti odpovídajícím signálům ve spektru komplexu **3**. Signály uhlíků 2, 1 a 6 (obr. 6), které se ve spektrech nachází naopak nad fenylovými uhlíky (137-151 ppm), byly přiřazeny na základě velikosti interakční konstanty. Signál C<sup>1</sup> s nejvyšší hodnotou interakční konstanty, je vzdálen od atomu fosforu přes nejméně vazeb. Trendu posunutí odpovídajících si signálů ve spektrech látek **2** a **3** o 2 ppm se vymyká signál uhlíku 2, který je ve spektru látky **2** překvapivě o 6 ppm výše než ve spektru látky **3**.

## 2.4. IR spektroskopie

Ve spektrech naměřených metodou infračervené spektroskopie jsou patrné absorpční pásy typické pro amidy. Zřejmé jsou zejména signály vibrace vazby C=O a signály patřící vibracím skupiny NH<sub>2</sub>. U sloučeniny **1** leží silné pásy N-H vibrací na 3146 a 3315 cm<sup>-1</sup>, u sloučeniny **2** na 3309 a 3436 cm<sup>-1</sup>. Sloučenina **3**, tedy chelatovaný komplex, je

v krystalickém tvaru tvořena dvěma nezávislými jednotkami, které jsou propojené skrze chloristanové protiionty vodíkovými vazbami N--H..O (viz dále). V infračerveném spektru se skupina NH<sub>2</sub> projevuje čtyřmi signály pro vibraci N-H na vlnočtech 3225, 3277, 3335 a 3414 cm<sup>-1</sup>.

Silná vibrace vazby C=O dává pro sloučeninu **1** pás na 1652 cm<sup>-1</sup>, pro sloučeninu **2** při vlnočtu 1676 cm<sup>-1</sup> a pro sloučeninu **3** při 1654 cm<sup>-1</sup>. Signál na vlnočtu 3181 cm<sup>-1</sup> ve spektru sloučeniny **2** by mohl být „overtone“ C=O vibrace. Zmíněné amidové vibrace jsou pro volný ligand širší než pro ligand koordinovaný. Ve spektrech všech tří látek se nacházely pásy vibrační příslušejících aromatickému systému okolo vlnočtu 1400 cm<sup>-1</sup> mísící se s absorpčními pásy nujolu. Ve spektru sloučeniny **3** se nacházejí pásy odpovídající oběma IR aktivním módům nekoordinovaného chloristanového aniontu. Pásy typicky pozorovatelné v oblastech blízko 1100 a 620 cm<sup>-1</sup> (ref. <sup>13</sup>) se ve spektru komplexu **3** nacházejí na vlnočtech 1081 cm<sup>-1</sup> (s) a 624 cm<sup>-1</sup> (m).

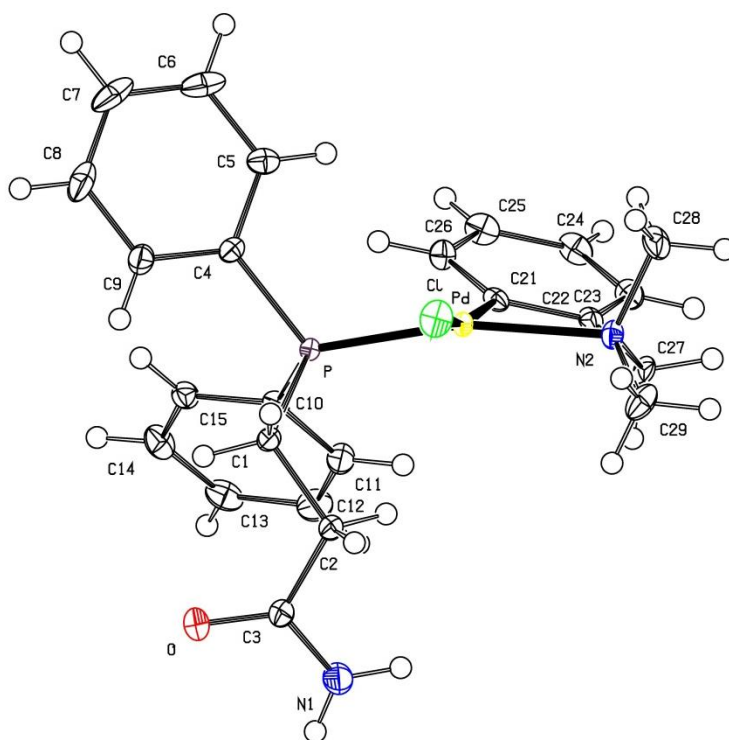
## 2.5. Hmotnostní spektrometrie

Analýza pomocí hmotnostní spektrometrie, pomohla potvrdit strukturu sloučenin **1-3**. Protože byla použita technika měkké ionizace elektrosprejem v pozitivním módu, bylo ve spektrech přítomno pouze několik základních fragmentů. Pro sloučeninu **1** byly pozorovány píky odpovídající iontům [M + H]<sup>+</sup>, [M + Na]<sup>+</sup> a [M + K]<sup>+</sup>. Sloučenina **2** ztrácela atom chloru (fragment [M - Cl]<sup>+</sup>), a sloučenina **3** odštěpovala chloristanový protiiont za vzniku izobarického fragmentu [M - ClO<sub>4</sub>]<sup>+</sup>. Žádné další intenzivní signály nebyly ve spektrech pozorovány.

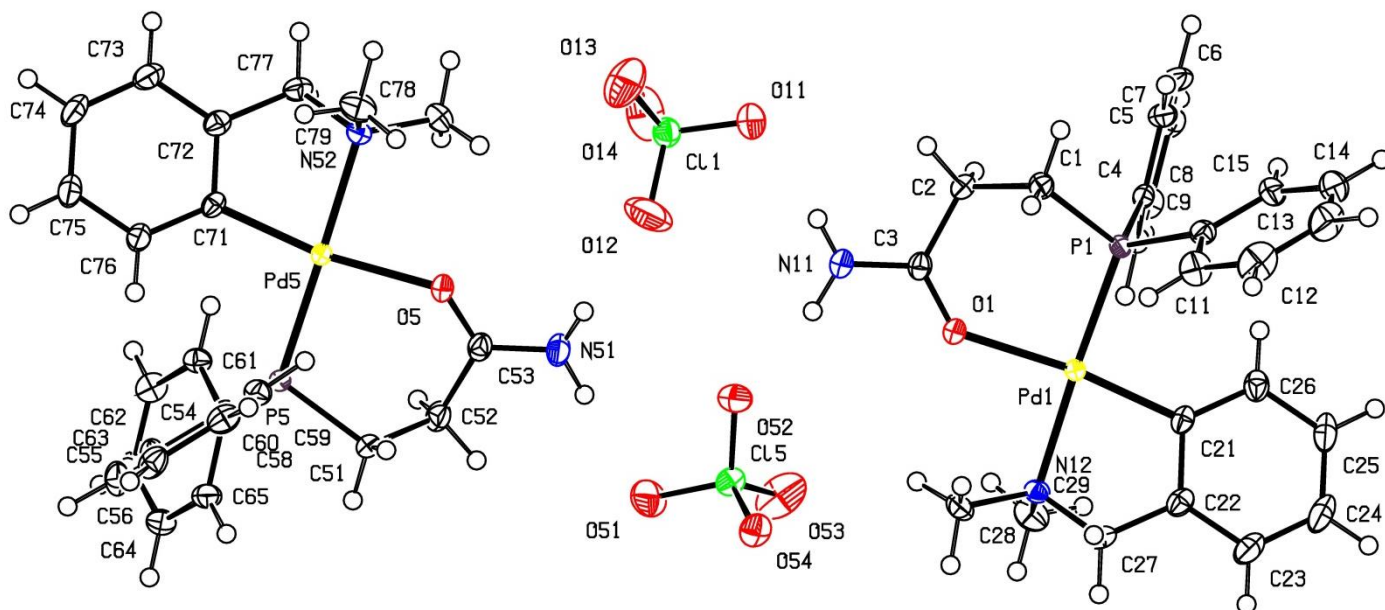
## 2.6. RTG analýza

Krystaly byly získány pro látky **2** a **3**. Komplex **2** krystalizoval ze soustavy ethylacetát-hexan. Jeho krystaly se řadí do jednoklonné krystalové třídy s prostorovou grupou C2/c. Krystaly komplexu **3** byly získány krystalizací ze soustavy dichlormethan-ether. Na rozdíl od komplexu **2** krystalizuje komplex **3** v soustavě trojklonné. Symetrie jeho prostorové grupy je P-1. Krystaly komplexu **3** jsou tvořeny dvojicí symetricky nerovnocenných molekul. Molekulová struktura obou komplexů je zobrazena na následujících stranách na obrázcích 7 a 8. Parametry měření, stejně jako parametry krystalové

mřížky jsou uvedeny v experimentální části v tabulce 3. Vybrané geometrické parametry, kterými jsou délky důležitých vazeb a velikosti vazebných úhlů, získané zpracováním dat vypočítaných v programu PLATON, jsou uvedeny v tabulce 1 a 2 na konci této sekce. Při diskuzi struktury komplexu **3** je molekulou 1 myšlena struktura s nižšími číselnými lokanty jednotlivých atomů a molekula 2 s lokanty vyššími. Při popisu délek vazeb a úhlů mezi atomy je kvůli zjednodušení i pro molekulu 2 bráno odpovídající číslování molekuly 1.



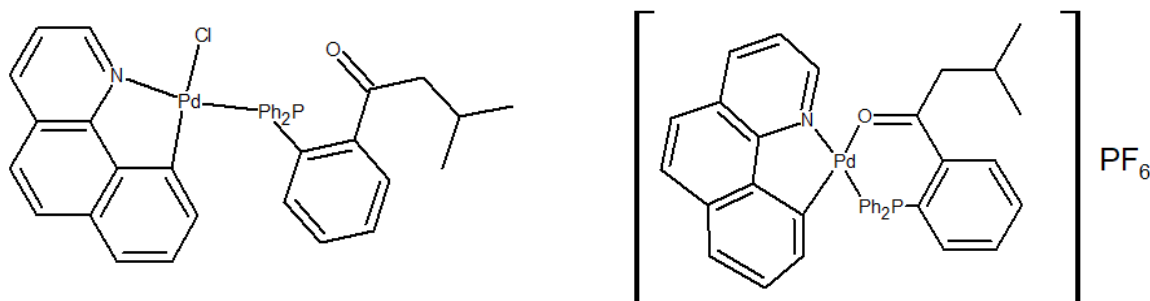
**Obrázek 7:** Molekulová struktura komplexu **2** v zobrazení ORTEP získaná z programu PLATON. Elipsoidy teplotního pohybu odpovídají 50% hladině pravděpodobnosti.



**Obrázek 8:** Molekulová struktura komplexu **3** v zobrazení ORTEP získaná z programu PLATON. Elipsoidy teplotního pohybu odpovídají 50% hladině pravděpodobnosti.

Oba palladnaté komplexy jsou čtvercově planární. V komplexu **2** jsou koordinované atomy uhlíku a dusíku z ligandu  $L^{NC}$ , atom chloru a nakonec atomem fosforu koordinovaný fosfinoamid. V komplexu **3** je namísto atomu chloru druhým atomem, kyslíkem, koordinovaný fosfinoamid, čímž vzniká druhý chelátový kruh. Všechny délky dativních vazeb jsou v komplexu **2** delší než v každé z nezávislých molekul komplexu **3**. Nejkratší vazba Pd–C21 má v komplexu **2** délku 2,004(3) Å, vazba Pd–N2 je dlouhá 2,150(3) Å, vazba Pd–P 2,2421(9) Å a suverénně nejdelší je vazba Pd–Cl s délkou 2,4215(8) Å. V komplexu **3** dochází ke zkrácení délek těchto vazeb. Vazba Pd–C21 má v molekule 1 délku 1,9897(15) Å a v molekule 2 1,9950(15) Å. Vazba Pd–O1 nahrazující vazbu Pd–Cl se stává druhou nejkratší při délce 2,1285(11) Å, respektive 2,1221(11) Å. Vazba Pd–N12 dosahuje v komplexu **3** délky 2,1365(15), respektive 2,1296(15) Å. Vazba Pd–P je zkrácena na 2,2210(5) Å v molekule 1 a na 2,2274(5) Å v molekule 2. Z údajů je patrné, že v komplexu **3** je molekula 1 prodloužena po jedné uhlopříčce čtverce (N12, P) a molekula 2 zase po té druhé (C21, O1). Podobné hodnoty délek dativních vazeb lze nalézt i v palladnatých komplexech připravených vědci na univerzitě v Murcii.<sup>14</sup> Ti připravili dvojice komplexů s pomocným fosfinoketonovým ligandem a různými *C,N*-chelatujícími ligandy. První z dvojice komplexů obsahoval fosfinoamid jako *P*-chelatující ligand a čtvrtým koordinovaným atomem byl atom chloru. Druhý z dvojice měl fosfinoamid jako *O,P*-chelatující ligand. Délky vazeb pro dvojici

sloučenin na obrázku 9 kopírují trendy zjištěné pro komplexy **2** a **3**, včetně odpovídajícího zkrácení při přechodu od vazby Pd-Cl k vazbě Pd-O1.<sup>14</sup>



**Obrázek 9:** Dvojice komplexů s podobnou strukturou a stejnými koordinovanými atomy jako komplexy **2** a **3**.

Odchylka od ideálního čtvercově planárního uspořádání ve sloučeninách **2** a **3** je demonstrována jak rozdílnými délkami dativních vazeb, tak i vazebnými úhly mezi koordinovanými atomy. Nejmenší úhel svírají atomy N2-Pd-C21 v komplexu **2** a to 82,42(11)°. Tento úhel má u komplexu **3** v rámci směrodatné odchylky téměř totožnou hodnotu 82,61(6)°, respektive 82,59(6)°. Pětičlenný kruh, kterého je tento úhel součástí, je tedy u atomu palladia značně sevřený. Chelatace fosfinoamidu na tento úhel nemá vliv. Úhel P-Pd-C21 v komplexu **2** má hodnotu 95,91(9)° a je ze všech čtyř úhlů největší. Je to dáno sterickými důvody, neboť fenylové skupiny substituující atom fosforu jsou náročné na prostor. V komplexu **3** má odpovídající úhel v molekule 1 hodnotu 95,09(5)° a v molekule 2 96,33(5)°. Zvětšení úhlu v molekule 2 je kompenzováno zmenšením úhlu O1-Pd1-N12 oproti molekule 1. Bidentátní koordinace fosfinoamidu v komplexu **3** má za následek změnu velikosti úhlu O1-Pd-N12 oproti odpovídajícímu úhlu Cl-Pd-N2 v komplexu **2**. Ten má velikost 93,70(8)°, stejný úhel s kyslíkem má v komplexu **3** velikost 90,35(5)°, respektive 88,35(5)°. Pro úhel P-Pd-Cl v komplexu **2** byla změřena hodnota 90,73(3)°. Tento úhel je v komplexu upraven pro potřebu vzniklého šestičlenného kruhu. Úhel P1-Pd1-O1 má velikost 91,96(4)°, respektive 92,74(4)°.

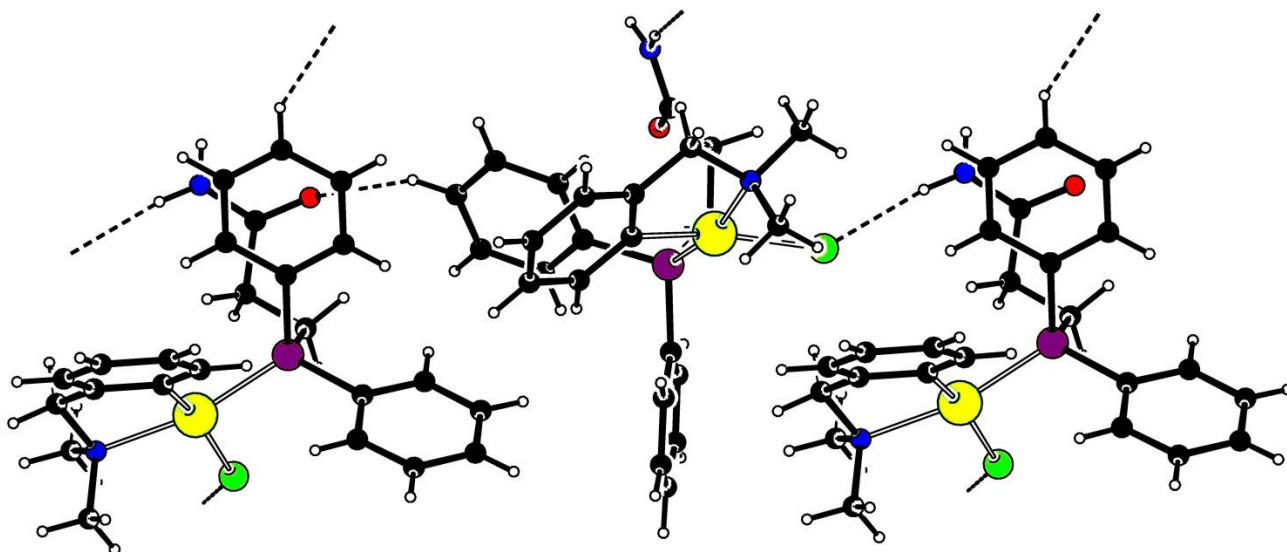
Odchýlení od celkové planarity je dobře patrné z dihedrálních úhlů změřených pro rovinu danou atomy O1-Pd1-P1 (Cl-Pd-P) proti rovinám, které jsou popsány atomy Pd1-P1-C21 (Pd-P-C21) a Pd1-O1-N12 (Pd-Cl-N2). Žádný z nich se nerovná 180°, což by ukazovalo na přesnou planaritu. Komplex **2** je více vypouklý s torzními úhly Cl-Pd-P-C21 168,84(9)°

a P-Pd-Cl-N2 167,07(9)°. Oproti tomu v komplexu **3** nabývá torzní úhel O1-Pd1-P1-C21 hodnot 179,83(6)°, respektive 175,68(6)° a torzní úhel P1-Pd1-O1-N12 -177,35(4)°, respektive -179,97(6)°. Vysvětlení tkví v existenci dvou chelátových kruhů v komplexu **3**. Stericky nejvýhodnější uspořádání je zřejmě to, kdy vůči sobě tyto kruhy svírají přímý úhel, neboť v každé polorovině se ocitne jeden fenylový kruh. Naopak u komplexu **2** je třeba brát v úvahu natočení amidové skupiny. Vzdálenost Pd-O je u komplexu **2** 5,726(3) Å.

Koordinací kyslíku dochází k prodloužení karbonylové vazby. Délka vazby C3=O je v komplexu **2** jen 1,227(4) Å. V komplexu **3** se stejná vazba prodlouží na 1,245(2) Å v molekule 1 a 1,250(2) Å v molekule 2.

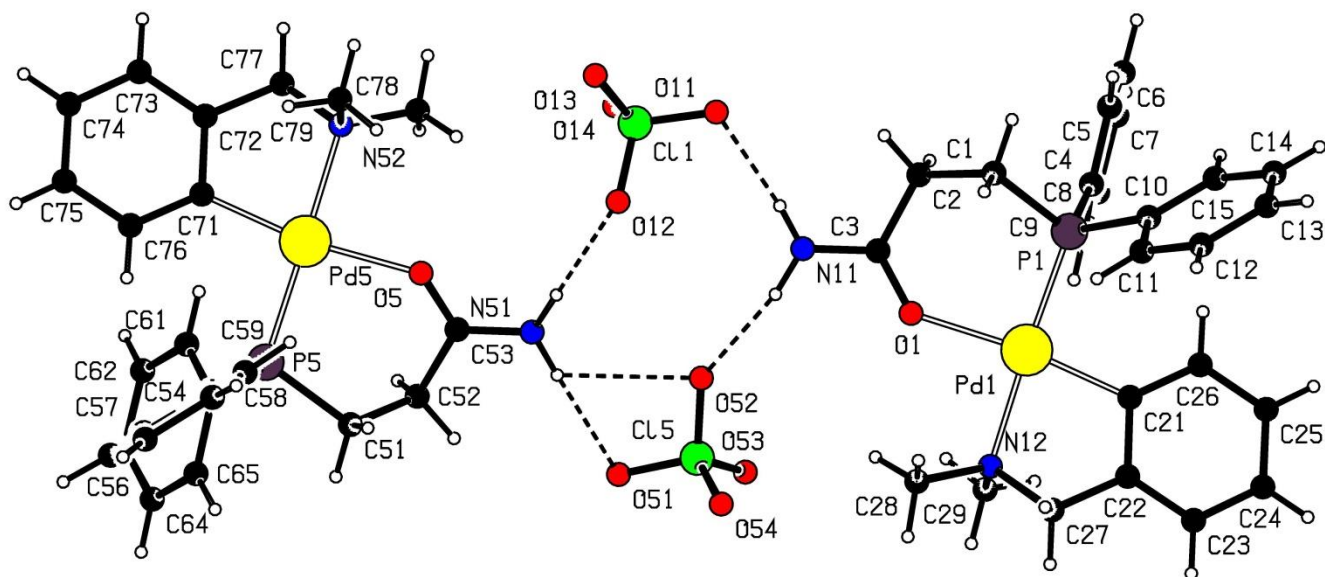
Fosfor substituující fenylové kruhy jsou vůči sobě natočeny v komplexu **3** o 55,84(9)°, respektive 55,26(8)°. V komplexu **2** je úhel pootočení mnohem větší, 75,36(16)°. Čtyři vazby, které z atomu fosforu vycházejí, vytvářejí přibližně tetraedr. Ten je však mírně zkosený, protože ze sterických důvodů je zvětšen úhel Pd-P-C10 na hodnotu okolo 117°. Jako kompenzace je zmenšen úhel C1-Pd-C4. V případě komplexu **3**, molekuly 2 svírají tyto tři atomy úhel jen 102,13(8)°. U komplexu **2** je úhel C1-Pd-C4 velký 106,04(14)°. Zvětšení úhlu Pd-P-C10 je u komplexu **2** vyrovnáno především zmenšením úhlu C10-Pd-C4 na 105,20(13)°. U komplexu **3** nabývá tento úhel přibližně tetraedrické hodnoty. To vysvětluje potřebu většího úhlu pootočení mezi fenylovými kruhy u komplexu **2**.

Strukturu molekuly a její uspořádání v krystalu pomáhají utvářet vodíkové vazby (obr. 10). U komplexu **2** dochází k propojování molekul komplexu intermolekulárními vodíkovými vazbami N1--H2N..Cl. Vodík amidového dusíku tvoří můstek s atomem chloru v další molekule pod úhlem 170°. Délka můstku (N1..Cl) je 3,303(3) Å. V jiném směru dochází k upevnění uspořádání pomocí vodíkové vazby C13--H13..O o délce 3,260(4) Å, která svírá úhel 148°. Program Platon předpovídá i intramolekulární vodíkové vazby mezi vodíky vázanými na uhlík C1 a kyslíkem, respektive chlorem. Ty by určovaly prostorovou pozici řetězce s amidovou skupinou v rámci molekuly.



**Obrázek 10:** Struktura komplexu **2** s vyznačenými vodíkovými vazbami v zobrazení PLUTON získaná z programu PLATON.

V komplexu **3** propojují vodíkové vazby skrze chloristanové protiionty obě strukturně nezávislé molekuly krystalu (obr. 11). Propojení vodíkovými vazbami typu N--H..O je znázorněno na obrázku 11. Délka můstku (N..O) se pohybuje od 2,958(2) Å do 3,096(2) Å. Program Platon předpovídá i intermolekulární vodíkové vazby typu C--H..O, v nichž atom O náleží jiné dvojici molekul. Údaje pro tyto můstky jsou vypsány v tabulce 2. V komplexu **3** jsou přítomny intramolekulární vodíkové vazby mezi vodíkem na uhlíku methylové skupiny a kyslíkem, konkrétně jde o můstky C28--H28A..O1 a C78--H78C..O5. Tyto můstky pomáhají fixovat pozici obou chelátových kruhů vůči sobě. Délka můstků (C..O) činí 2,978(2) Å, respektive 2,969(2) Å. Úhel uhlík-vodík-kyslík dosahuje v prvním případě 104° a v druhém případě 110°.



**Obrázek 11:** Struktura komplexu **3** s vyznačenými vodíkovými vazbami v zobrazení PLUTON získaná z programu PLATON.



**Tabulka 1:** Vybrané geometrické parametry vazeb látky 2.

<b>Délka vazby (Å)</b>			
vazba			
	Pd-P	2,2421(9)	
	Pd-Cl	2,4215(8)	
	Pd-N2	2,150(3)	
	Pd-C21	2,004(3)	
	C3=O	1,227(4)	
	Pd-O	5,726(3)	
<b>Velikost úhlu (°)</b>			
vazebné úhly			
	P-Pd-Cl	90,73(3)	
	Cl-Pd-N2	93,70(8)	
	P-Pd-C21	95,91(9)	
	N2-Pd-C21	82,42(11)	
	Pd-P-Cl	108,69(10)	
	C1-P-C4	106,04(14)	
	C4-P-C10	105,20(13)	
	C4-P-Pd	117,09(10)	
dihedrální úhly			
	Cl-Pd-P-C21	168,84(9)	
	P-Pd-Cl-N2	167,01(9)	
<b>Vodíkové vazby</b>			
Typ	Donor--H..Akceptor	vzdálenost D..A (Å)	úhel D--H..A (°)
inter	N1--H2N..Cl	3,303(3)	170
	C13--H13..O	3,260(4)	148
intra	C1--H1A..Cl	3,343(3)	114
	C1--H1B..O	2,878(4)	108
	C29--H29C..Cl	3,354(4)	117

**Tabulka 2:** Vybrané geometrické parametry vazeb látky 3.

Délka vazby (Å)			Velikost úhlu (°)		
vazba	molekula 1	molekula 2	vazebné úhly	molekula 1	molekula 2
Pd1-P1	2,2210(5)	2,2274(5)	P1-Pd1-O1	91,96(4)	92,74(4)
Pd1-O1	2,1285(11)	2,1221(11)	O1-Pd1-N12	90,35(5)	88,35(5)
Pd1-N12	2,1365(15)	2,1296(15)	P1-Pd1-C21	95,09(5)	96,33(5)
Pd1-C21	1,9897(15)	1,9950(15)	N12-Pd1-C21	82,61(6)	82,59(6)
C3=O1	1,245(2)	1,250(2)	Pd1-P1-C1	108,69(5)	108,22(6)
			C1-P1-C4	104,72(7)	102,13(8)
			C4-P1-C10	108,61(7)	106,60(7)
			C10-P1-Pd1	116,90(6)	118,33(6)
			dihedrální úhly		
			O1-Pd1-P1-C21	179,83(6)	175,68(6)
			P1-Pd1-O1-N12	-177,35(4)	-179,97(6)

**Vodíkové vazby**

Typ	molekula	Donor--H..Akceptor	vzdálenost D..A (Å)	úhel D--H..A (°)
inter	1	N11--H1N..O11	2,974(2)	165
	1	N11--H2N..O52	2,958(2)	164
	2	N51--H5N..O51	3,096(2)	178
	2	N51--H5N..O52	3,0932(19)	120
	2	N51--H6N..O12	3,045(3)	177
	1	C8--H8..O53	3,241(2)	126
	1	C11--H11..O54	3,489(2)	170
	1	C13--H13..O51	3,409(3)	154
	1	C27--H27B..O1	3,532(3)	171
intra	1	C28--H28A..O1	2,978(2)	104
	2	C78--H78C..O5	2,969(2)	110

### 3. Závěr

Byl připraven 3-(difenylfosfino)propanamid. K jeho syntéze byla vybrána bázi katalyzovaná adice difenylfosfinu na akrylamid. Koordinační schopnosti připraveného amidu byly zkoumány na palladnatých komplexech. Byla připravena dvojice komplexů s podpůrným ligandem  $L^{NC}$ . V prvním z komplexů se amid koordinoval *P*-monodentátně, v druhém bidentátně jako *O, P*-chelatující donor.

Všechny připravené sloučeniny byly charakterizovány pomocí analytických metod. Konkrétně byla využita hmotnostní spektrometrie, NMR spektroskopie, IR spektroskopie a elementární analýza. Oba komplexy byly vykrytalizovány. Krystaly obou komplexů byly podrobeny rentgenostrukturní analýze.

## 4. Experimentální část

### 4.1. Obecná část

#### 4.1.1. Použité chemikálie a rozpouštědla

Použité chemikálie byly zakoupeny u firmy Sigma-Aldrich. Akrylamid byl vyroben firmou Lachema Brno. Všechny chemikálie byly použity bez dalších úprav.

Rozpouštědla byla zakoupena u firem Penta a Lachner. Dichlormethan pro syntézu byl sušen na přístroji Innovative Technology PureSolv MD5. Acetonitril byl destilován od hydridu vápenatého. Zbylá rozpouštědla byla použita v originálním stavu.

#### 4.1.2. Využité analytické metody

##### **NMR spektroskopie:**

NMR spektra byla naměřena na přístroji Varian UNITY Inova 400. Vodíková spektra  $^1\text{H}$  byla měřena při rezonanční frekvenci 399,952 MHz,  $^1\text{H}$  dekaplovaná  $^{13}\text{C}$  uhlíková spektra při rezonanční frekvenci 100,583 MHz a  $^{31}\text{P}$  fosforová spektra při 161,902 MHz. Jako rozpouštědlo byl pro sloučeniny **1** a **2** použit deuterovaný chloroform, pro sloučeninu **3** deuterovaný methanol, oba obsahující 0,2 % tetramethylsilanu, který byl zároveň referencí při měření vodíkových a uhlíkových spekter. Při měření fosforových spekter byla jako externí reference použita 85% kyselina fosforečná. Všechna spektra byla naměřena při teplotě 25 °C.

##### **IR spektroskopie:**

Při měření infračervených spekter byl použit přístroj FT Nicolet Magna 760. Rozmělněné pevné vzorky byly suspendovány v nujolu a nanесeny v tenké vrstvě mezi sklíčka vyrobená z bromidu draselného. Následné měření probíhalo průchodem záření v rozpětí vlnočtů 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ . Každé měření bylo provedeno na 32 skenů.

##### **Hmotnostní spektrometrie:**

Hmotnostní spektra byla naměřena pomocí přístroje Bruker Esquire 3000. Byla využita technika měkké ionizace elektrosprejem v pozitivním módu ESI+.

**Elementární analýza:**

Elementární analýza byla provedena na přístroji Perkin-Elmer 2400 II. Byl stanovován obsah uhlíku, vodíku a dusíku.

**RTG analýza:**

Pro stanovení krystalových struktur v rámci rentgenostrukturní analýzy byl využit přístroj Bruker APEX-II CCD. Měření bylo prováděno při teplotě 150(2) K. Jako zdroj záření byla použita rentgenová lampa s anodou z molybdenu. Záření  $\text{MoK}\alpha$  o vlnové délce 0,71073 Å bylo monochromatizováno grafitovým monochromatizátorem. Krystalové struktury byly analyzovány v programech Bruker APEX2 a Bruker SAINT. Řešení struktur bylo provedeno nejprve přímými metodami v programu SHELXS-97<sup>15</sup> a následně bylo upřesněno pomocí metody nejmenších čtverců v programu SHELXL-97<sup>16</sup>. Pro získání geometrických parametrů a grafického znázornění struktur byl využit program PLATON<sup>17</sup>. Tabulka 3 na následující straně shrnuje vybrané parametry měření.

**Tabulka 3:** Parametry měření jednotlivých krystalových struktur

Sloučenina	2	3
Vzorec	C <sub>24</sub> H <sub>28</sub> ClN <sub>2</sub> OPPd	C <sub>24</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> OPPd, ClO <sub>4</sub>
<i>M</i> (g mol <sup>-1</sup> )	533,30	597,30
Krystalová třída	jednoklonná	trojklonná
Prostorová grupa	C -2yc	-P 1
<i>a</i> (Å)	9,9124(3)	13,2463(5)
<i>b</i> (Å)	25,1047(8)	14,2494(5)
<i>c</i> (Å)	10,0523(3)	15,6556(5)
$\alpha$ (°)		107,5640(10)
$\beta$ (°)	111,6820(10)	101,6750(10)
$\gamma$ (°)		107,8370(10)
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	2324,51(12)	2536,41(16)
<i>Z</i>	4	4
<i>D</i> <sub>calc</sub> (g cm <sup>-3</sup> )	1,524	1,564
Celkem měřených difrakcí	10633	106377
<i>R</i> <sub>int</sub> (%) <sup>a</sup>	1,81	2,31
Nezávislé difrakce	5249	11659
Pozorované difrakce <sup>b</sup>	5124	10775
<i>R</i> (pozorované difrakce) (%) <sup>b,c</sup>	1,90	2,12
<i>R</i> , <i>wR</i> (všechny difrakce) (%) <sup>c</sup>	2,01; 4,55	2,40; 5,61
$\Delta\rho$ (e Å <sup>-3</sup> )	0,238; -0,734	0,570; -0,879

<sup>a</sup>  $R_{\text{int}} = \frac{\sum |F_0^2 - \langle F_0^2 \rangle|}{\sum F_0^2}$ , kde  $\langle F_0^2 \rangle$  značí průměrnou intenzitu symetricky ekvivalentních difrakcí.

<sup>b</sup> Difrakce s  $I_0 > 2\sigma(I_0)$ .

$$^c R = \frac{(|F_0| - |F_C|)}{\sum |F_0|}, wR = \sqrt{\frac{\sum [w(F_0^2 - F_C^2)]^2}{\sum w(F_0^2)^2}}.$$

## 4.2. Syntetická část

### 4.2.1. Příprava 3-(difenylfosfino)propanamidu (1)

Do vysušené 50ml baňky s postranním vývodem bylo vloženo míchadlo a přidána navážka akrylamidu (0,3554 g, 5,000 mmol). Baňka byla uzavřena septem. V baňce byla vytvořena argonová atmosféra. Dále byl z injekční stříkačky do baňky přidán 10% nadbytek difenylfosfinu (0,957 ml, 5,50 mmol). Poté byl do baňky injekční stříkačkou přidán 1,5M roztok  $\text{NBu}_4\text{OH}$ , v množství odpovídajícím 10 molárním procentům vloženého amidu (0,33 ml, 0,50 mmol). Nakonec bylo přidáno 10 ml destilovaného MeCN.

Reakční směs byla za stálého míchání a laboratorní teploty ponechána reagovat přes noc. Potom byl obsah odpařen do sucha na vakuové odparce. Odparek byl rozpuštěn v dichlormethanu a extrahován třikrát vodou v dělicí nálevce. Zachovávala se spodní organická fáze. Nakonec byla jedenkrát k extrakci použita solanka. Přebytečná voda se z organické fáze vysušila v Erlenmeyrově baňce pomocí bezvodého síranu hořečnatého. Roztok byl následně přefiltrován a odpařen na vakuové odparce.

Odparek byl chromatografován na silikagelu. Jako mobilní fáze byla využita soustava  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , MeOH v poměru 10:1. Bezbarvý eluovaný roztok byl sbírán do zkumavek. Přítomnost produktu ve zkumavce byla testována pomocí TLC s UV detekcí. Frakce obsahující produkt byly odpařeny dosucha na vakuové odparce. Tak bylo získáno 1,029 g bílé látky. Výtěžek činil 90 %.

**Charakterizace  $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{C(O)NH}_2$ :**  $^1\text{H}$  NMR (399,95 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  2,24-2,31 (m, 2 H,  $\text{PCH}_2$ ), 2,33-2,40 (m, 2 H,  $\text{C(O)CH}_2$ ), 5,48 (s, 1 H,  $\text{NH}_2$ ), 5,73 (s, 1 H,  $\text{NH}_2$ ), 7,31-7,35 (m, 6 H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7,40-7,45 (m, 4 H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (161,90 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  -15,1 (s).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (100,58 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  23,19 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 12$  Hz,  $\text{PCH}_2$ ), 31,93 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 18$  Hz,  $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{C(O)}$ ), 128,54 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 7$  Hz,  $\text{CH}^{\text{meta}}$  na  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 128,83 (s,  $\text{CH}^{\text{para}}$  na  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 132,69 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 19$  Hz,  $\text{CH}^{\text{ortho}}$  na  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 137,73 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 12$  Hz,  $\text{C}^{\text{ipso}}$  na  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 174,69 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 14$  Hz,  $\text{C(O)}$ ). IR (nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3315 s, 3146 s, 3067 w, 1652 s, 1480 w, 1460 m, 1434 m, 1415 m, 1378 w, 1304 w, 1276 w, 1175 m, 1154 m, 1121 w, 1098 w, 1069 w, 1027 m, 999 w, 952 w, 748 w, 738 m, 696 m, 595 w, 539 w, 510 m, 474 m, 434 w. ESI+ MS:  $m/z$  258 ( $[\text{M} + \text{H}]^+$ ), 280 ( $[\text{M} + \text{Na}]^+$ ), 296 ( $[\text{M} + \text{K}]^+$ ). Elementární analýza vypočtená pro

C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>NOP (257,3): C 70,03 %, H 6,27 %, N 5,45 %; nalezeno C 69,74 %, H 6,06 %, N 5,45 %.

#### 4.2.2. Příprava komplexu [PdCl(L<sup>NC</sup>)(Ph<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C(O)NH<sub>2</sub>-κP)] (2)

Do 50ml baňky s postranním vývodem bylo vloženo magnetické míchadlo a navážky dřívě připraveného ligandu 3-(difenylfosfino)propanamidu (0,0515 g, 0,200 mmol) a kovového prekurzoru [PdCl(L<sup>NC</sup>)]<sub>2</sub> (0,0552 g, 0,100 mmol). Kovový prekurzor byl přitom navažován skleněnou kapilárou. Baňka byla uzavřena septem a uvnitř ní byla ustavena argonová atmosféra. Injekční stříkačkou bylo do baňky přidáno 5 ml předestilovaného CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Baňka byla obalena alobalem pro zamezení přístupu světla. Za míchání byly látky ponechány reagovat 30 minut.

Následně byl roztok odpařen na vakuové odparce dosucha. Vzniklý světle žlutý prášek byl krystalizován ve zkumavce v soustavě ethylacetát-hexan. Žluté krystalky komplexu 2 byly dosušeny v exsikatoru nad hydroxidem sodným. Bylo získáno 0,0747 g produktu, což odpovídá 70% výtěžku.

**Charakterizace [PdCl(L<sup>NC</sup>)(Ph<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C(O)NH<sub>2</sub>-κP)]:** <sup>1</sup>H NMR (399,95 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 2,48-2,55 (m, 2 H, PCH<sub>2</sub>), 2,75-2,83 (m, 2 H, C(O)CH<sub>2</sub>), 2,85 (d, <sup>4</sup>J<sub>PH</sub> = 2,6 Hz, 6 H, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 4,06 (d, <sup>4</sup>J<sub>PH</sub> = 2,1 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>N), 5,27 (s, 1 H, NH<sub>2</sub>), 6,38-6,46 (m, 2 H, CH<sup>5</sup>CH<sup>4</sup> na C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 6,81- 6,86 (m, 2 H, CH<sup>3</sup> na C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> a NH<sub>2</sub>), 6,99 (dd, J = 7,4; 1,2 Hz, 1 H, CH<sup>6</sup> na C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 7,37-7,49 (m, 6 H, 2 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7,87-7,80 (m, 4 H, 2 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (161,90 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 39,2 (s). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (100,58 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 28,87 (d, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 34 Hz, PCH<sub>2</sub>), 32,67 (d, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 3 Hz, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>C(O)), 50,42 (d, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 3 Hz, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 72,82 (d, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 3 Hz, CH<sub>2</sub>N), 122,58 (s, C<sup>4</sup> na C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 124,22 (s, C<sup>5</sup> na C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 125,41 (d, <sup>4</sup>J<sub>PC</sub> = 6 Hz, C<sup>3</sup> na C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 128,67 (d, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 10 Hz, CH<sup>meta</sup> na C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 129,25 (d, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 46 Hz, C<sup>ipso</sup> na C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 131,12 (d, <sup>4</sup>J<sub>PC</sub> = 2 Hz, CH<sup>para</sup> na C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 134,08 (d, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 12 Hz, CH<sup>ortho</sup> na C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 137,32 (d, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 12 Hz, C<sup>1</sup> na C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 148,24 (d, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 2 Hz, C<sup>6</sup> na C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 149,00 (s, C<sup>2</sup> na C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 175,29 (d, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 19 Hz, C(O)). IR (nujol, cm<sup>-1</sup>): 3436 s, 3309 s, 3181 m, 3067 w, 2924 s, 1676 s, 1605 m, 1576 w, 1463 s, 1447 m, 1437 s, 1419 w, 1393 m, 1378 m, 1314 w, 1283 m, 1246 w, 1176 w, 1104 m, 1095 w, 1026 w, 990 w, 885 w, 850 w, 792 w, 750 s, 731 m, 700 s, 537 m, 515 m, 487 m, 453 w, 432 w. ESI+ MS: m/z



497 ( $[M - Cl]^+$ ). Elementární analýza vypočtená pro  $C_{24}H_{28}N_2ClOPd$  (533,3): C 54,05 %, H 5,29 %, N 5,25 %; nalezeno C 54,04 %, H 5,15 %, N 4,89 %.

### 4.2.3. Příprava komplexu $[Pd(L^{NC})(Ph_2PCH_2CH_2C(O)NH_2-\kappa^2O,P)]ClO_4$ (3)

Do 50ml baňky s postranním vývodem bylo vloženo magnetické míchadlo a navážky dříve připraveného ligandu 3-(difenylfosfino)propanamidu (0,0515 g, 0,200 mmol) a kovového prekursoru  $[PdCl(L^{NC})]_2$  (0,0552 g, 0,100 mmol). Kovový prekursor byl navažován skleněnou kapilárou. Baňka byla uzavřena septem a uvnitř ní byla ustavena argonová atmosféra. Injekční stříkačkou bylo do baňky přidáno 5 ml predestilovaného  $CH_2Cl_2$ . Baňka byla obalena alobalem pro zamezení přístupu světla. Za míchání byly látky ponechány reagovat 30 minut.

Do malé zkumavky byl odvážen molární ekvivalent  $AgClO_4$  (0,0415 g, 0,200 mmol). Bylo k němu přidáno 5 ml  $CH_2Cl_2$ . Vzniklý roztok byl pak injekční stříkačkou přidán do reakční směsi. Se stříbrnou solí bylo manipulováno v zatemněné místnosti. Reakce byla ponechána za stálého míchání reagovat dalších 30 minut v temnu.

Následně byl roztok přefiltrován přes teflonový filtr pro odstranění chloridu stříbrného. Získaný filtrát byl odpařen na vakuové odparce dosucha. Vzniklý světle žlutý prášek byl krystalizován ve zkumavce v soustavě dichlormethan-ether. Světle žluté krystalky byly dosušeny v exsikátoru nad hydroxidem sodným. Bylo získáno 0,0753 g produktu, což odpovídá 64% výtěžku.

**Charakterizace  $[Pd(L^{NC})(Ph_2PCH_2CH_2C(O)NH_2-\kappa^2O,P)]ClO_4$ :**  $^1H$  NMR (399,95 MHz,  $CD_3OD$ ):  $\delta$  2,45-2,56 (m, 4 H,  $PCH_2CH_2$ ), 2,82 (d,  $^4J_{PH} = 2,6$  Hz, 6 H,  $N(CH_3)_2$ ), 3,31 (t,  $^4J_{HH} = 1,7$  Hz, 2 H,  $NH_2$ ), 4,09 (d,  $^4J_{PH} = 2,1$  Hz, 2 H,  $CH_2N$ ), 6,36-6,46 (m, 2 H,  $CH^5CH^4$  na  $C_6H_4$ ), 6,87 (dt,  $J = 7,3; 1,3$  Hz, 1 H,  $CH^3$  na  $C_6H_4$ ), 7,04 (dd,  $J = 7,5; 1,3$  Hz, 1 H,  $CH^6$  na  $C_6H_4$ ), 7,51-7,64 (m, 6 H, 2  $C_6H_5$ ), 7,91-7,98 (m, 4 H, 2  $C_6H_5$ ).  $^{31}P\{^1H\}$  NMR (161,90 MHz,  $CD_3OD$ ):  $\delta$  37,8 (s).  $^{13}C\{^1H\}$  NMR (100,58 MHz,  $CD_3OD$ ):  $\delta$  23,71 (d,  $^1J_{PC} = 31$  Hz,  $PCH_2$ ), 29,74 (s,  $\underline{C}H_2C(O)$ ), 49,73 (d,  $^3J_{PC} = 3$  Hz,  $N(CH_3)_2$ ), 71,76 (d,  $^3J_{PC} = 3$  Hz,  $CH_2N$ ), 124,32 (s,  $C^4$  na  $C_6H_4$ ), 126,15 (s,  $C^5$  na  $C_6H_4$ ), 126,77 (s,  $C^3$  na  $C_6H_4$ ), 128,70 (d,  $^1J_{PC} = 50$  Hz,  $C^{ipso}$  na  $C_6H_5$ ), 130,78 (d,  $^3J_{PC} = 11$  Hz,  $CH^{meta}$  na  $C_6H_5$ ), 133,27 (d,  $^4J_{PC} = 2$  Hz,  $CH^{para}$  na  $C_6H_5$ ), 135,58 (d,  $^2J_{PC} = 13$  Hz,  $CH^{ortho}$  na  $C_6H_5$ ), 138,78 (d,

$^2J_{PC} = 13$  Hz,  $C^1$  na  $C_6H_4$ ), 143,05 (d,  $^3J_{PC} = 2$  Hz,  $C^2$  na  $C_6H_4$ ), 150,54 (d,  $^3J_{PC} = 2$  Hz,  $C^6$  na  $C_6H_4$ ), 179,97 (d,  $^2J_{PC} = 1$  Hz, C(O)). IR (nujol,  $cm^{-1}$ ): 3414 w, 3335 m, 3277 m, 3225 w, 3058 w, 1654 s, 1601 m, 1579 m, 1456 s, 1439 s, 1424 m, 1377 m, 1311 w, 1276 w, 1198 w, 1184 m, 1081 s, 1026 m, 997 m, 973 w, 932 w, 889 w, 864 w, 847 w, 790 m, 751 m, 741 s, 701 m, 692 m, 624 m, 584 w, 523 m, 487 m, 436 w. ESI+ MS:  $m/z$  497 ( $[M - ClO_4]^+$ ). Elementární analýza vypočtená pro  $C_{24}H_{28}N_2ClO_5PPd$  (597,3): C 48,26 %, H 4,72 %, N 4,69 %; nalezeno C 48,18 %, H 4,55 %, N 4,40 %.

## 5. Použité zkratky

AIBN	azobisisobutyronitril
DMSO	dimethylsulfoxid
L <sup>NC</sup>	[2-(dimethylamino-κN)methyl]fenyl-κC <sup>1</sup>
MeCN	acetonitril
NBu <sub>4</sub> OH	hydroxid tetrabutylamonný
NMR	nukleární magnetická rezonance
[PdCl(L <sup>NC</sup> ) <sub>2</sub> ]	di-μ-chloro-bis{2-[(dimethylamino-κN)methyl]fenyl-κC <sup>1</sup> }dipalladium(II)
R	uhlovodíkový zbytek
TLC	chromatografie na tenké vrstvě

## 6. Literatura

- 1: Štěpnička, Petr. "Phosphino-Carboxamides: the Inconspicuous Gems." *Chemical Society Reviews*, vol. 41, no. 11, 2012, p. 4273, doi:10.1039/c2cs00001f.
- 2: Vaughan, L. G. and Lindsey, R. V. "Reactions of Carbamoylidiphenylphosphine." *The Journal of Organic Chemistry*, vol. 33, no. 8, 1968, pp. 3088–3089, doi:10.1021/jo01272a015.
- 3: Mojaradi, Hotan. "Coupling of substances containing a primary amine to hyaluronan via carbodiimide-mediated amidation". Thesis. Uppsala Universitet, 2010, ISSN 1650-8297.
- 4: Satyanarayana, T. and Kadaruveera R. "Platinum Group Metal Functionalized Phosphine Complexes. Part 1: Phosphinoamide Ruthenium(II) Complexes." *Transition Metal Chemistry*, vol. 19, no. 3, 1994, pp. 283–289, doi:10.1007/bf00139093.
- 5: Štěpnička, Petr. "Coordination and Catalytic Chemistry of Phosphinoferrrocene Carboxamides." *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 353, 2017, pp. 223–246, doi:10.1016/j.ccr.2017.10.003.
- 6: Burger, S., Therrien, B. and Süß-Fink, G. "Square-Planar Carbonylchlororhodium(I) Complexes Containing *trans*-Spanning Diphosphine Ligands as Catalysts for the Carbonylation of Methanol." *Helvetica Chimica Acta*, vol. 88, no. 3, 2005, pp. 478–486, doi:10.1002/hlca.200590032.
- 7: Banerjee, S., Ambikalmajan Pillai, M. R. and Ramamoorthy, N. "Evolution of Tc-99m in Diagnostic Radiopharmaceuticals." *Seminars in Nuclear Medicine*, vol. 31, no. 4, 2001, pp. 260–277, doi:10.1053/snuc.2001.26205.
- 8: Satyanarayana, T. and Kadaruveera R. "Platinum Group Metal Functionalized Phosphine Complexes. Part 2. Phosphinoamide Rhodium(I), Iridium(I), Palladium(II) and Platinum(II) Complexes." *Transition Metal Chemistry*, vol. 19, no. 3, 1994, pp. 373–378, doi:10.1007/bf00139117.
- 9: Jacobson, S. E. "Formaldehyde Hydroformylation to Glycol Aldehyde via Rhodium Phosphine-Amine and Phosphine-Amide Catalysts." *Journal of Molecular Catalysis*, vol. 41, no. 1-2, 1987, pp. 163–183, doi:10.1016/0304-5102(87)80026-3.

- 10: Meek, D. W., Dubois, D. L. and Tiethof, J. "Structure and Reactivity Patterns of Polyphosphine Ligands and Their Complexes of Rhodium and Cobalt(I)." *Inorganic Compounds with Unusual Properties, Advances in Chemistry*, 1976, pp. 335–357, doi:10.1021/ba-1976-0150.ch028.
- 11: Blinn, D., Button, R., Farazi, V., Neeb, M., Tapley, C., Trehearne, T., West, S., Kruger, T. and Storhoff, B. "Addition of diphenylphosphine to Michael-type olefins: the preparation of phosphine-nitrile and phosphine-ester ligands." *Journal of Organometallic Chemistry*, 393(1), 1990, pp.143-152.
- 12: Khong, S. and Kwon, O. "Chiral Aminophosphines as Catalysts for Enantioselective Double-Michael Indoline Syntheses." *Molecules*, 17(5), 2012, pp. 5626-5650.
- 13: Lewis, D., Estes, E. and Hodgson, D. "The infrared spectra of coordinated perchlorates." *Journal of Crystal and Molecular Structure*, 5(1), 1975, pp.67-74.
- 14: Sánchez, G., García, J., Meseguer, D., Serrano, J., García, L., Pérez, J. and López, G. "Synthesis and characterisation of cyclometallated palladium(ii) complexes with phosphine–carboxylate and phosphine–amide ligands." *Dalton Trans.*, (24), 2003, pp.4709-4717.
- 15: Sheldrick G. M., *Acta Cryst.*, 2008, A64, 112.
- 16: Sheldrick G. M., *SHELXL97, Program for Crystal Structure Refinement from Diffraction Data*, University of Goettingen: Německo, 1997.
- 17: Spek A. L., *Acta Cryst.*, 2009, D65, 148-155.