

**UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE**

**Přírodovědecká fakulta**

Studijní program: Anorganická chemie



**Zdeněk Leitner**

**KOORDINAČNÍ VLASTNOSTI FOSFINOGUANIDINOVÉHO LIGANDU**

Coordination properties of a phosphinoguanidine ligand

Diplomová práce

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

Praha 2022

## **Prohlášení**

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

V Praze, 13.6.2022

## **Poděkování**

Tímto bych rád poděkoval všem, kteří se přímo či nepřímo podíleli na vzniku této práce. Svému školiteli, profesoru Petru Štěpničkovi za množství užitečných rad, lidský přístup, a především za obrovskou porci trpělivosti. Dále paní doktorce Ivaně Císařové za naměření rentgenostrukturních analýz. A také celému kolektivu laboratoře za množství užitečných tipů, rad a celkově za příjemnou atmosféru na pracovišti. Závěrem pak děkuji celé své rodině za veškerou jejich podporu.

## Shrnutí

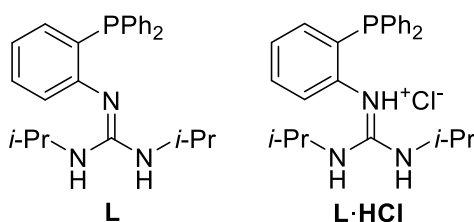
Název práce: Koordinační vlastnosti fosfinoguanidinového ligandu

Autor: Bc. Zdeněk Leitner

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

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

Polární aniontové fosfinové ligandy našly uplatnění v široké škále homogenních i bifázových katalytických procesů. V minulosti tak byl proveden rozsáhlý výzkum i na poli kationtových fosfinových ligandů, konkrétně fosfinoguanidiniových solí. Od nich odvozené neutrální fosfinoguanidiny byly však dosud převážně opomíjeny a zejména jejich koordinační chování nebylo dosud uspokojivě prozkoumáno. Přitom kombinace měkkého fosfinového a tvrdšího dusíkatého donoru může přinášet zajímavé vlastnosti z hlediska hemilabilní koordinace, či protonací říditelné koordinace guanidinové funkční skupiny. Tyto vlastnosti mohou mít pozitivní vliv na průběh katalytických dějů, v nichž se uplatňuje tvorba vodíkových můstků, nebo přítomnost bazické funkční skupiny.



Obsahem této práce je studie koordinačních vlastností dříve připraveného fosfinoguanidinového ligandu **L** a od něj odvozené fosfinoguanidiniové soli **L·HCl** v reakcích s prekurzory kovů 11. přechodné skupiny. Připravené koordinační sloučeniny byly charakterizovány a byla určena jejich krystalová struktura metodou difrakce rentgenového záření na monokrystalu. Připraven byl taktéž neobvyklý dimerní zlatný komplex  $[\text{Au}_2\text{L}_2][\text{SbF}_6]_2$ , v jehož struktuře se nachází aurofilní interakce.

Připravené zlatné komplexy byly posléze testovány v katalytické intramolekulární cyklizaci *N*-propargylbenzylamidu za vzniku substituovaného methylidenoxazolinu. Nejlepších výsledků bylo dosaženo při použití dimerního komplexu  $[\text{Au}_2\text{L}_2][\text{SbF}_6]_2$  v přítomnosti nekoordinující kyseliny HNTf<sub>2</sub>. Přítomná kyselina slouží k rozštěpení stabilního komplexu, čímž je generována katalyticky aktivní částice. Jde o atraktivní alternativu aktivace katalyzátoru k tradiční abstrakci chloridu z komplexů  $[\text{LAuCl}]$ .

**Klíčová slova:** fosfinové ligandy, guanidin, koordinační vlastnosti, katalytické vlastnosti, komplexy 11. skupiny

## Abstract

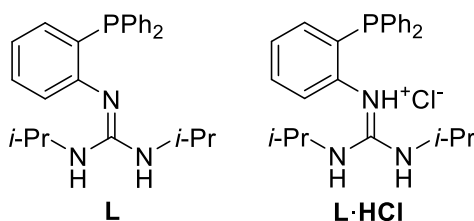
Title: Coordination properties of phosphinoguanidine ligand

Author: Bc. Zdeněk Leitner

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

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

Polar phosphine ligands have found use in variety of homogenous and biphasic catalytic processes. In the past, extensive research has been performed also on cationic phosphines, namely phosphinoguanidinium salts. However, neutral phosphinoguanidines have been mostly neglected and their coordination chemistry has not been described to a satisfactory extent, even though the combination of soft phosphorous and harder nitrogen Lewis base could exhibit interesting properties, mainly hemilabile coordination, as well as protonation-controlled nitrogen coordination. These properties could have a positive impact on catalytical performance of this ligand in systems, which benefit from hydrogen bonding or the presence of basic guanidine group.



The aim of this work was to study coordination properties of an earlier prepared ligand **L** and the corresponding phosphinoguanidine salt **L·HCl** in reactions with Group 11 metal precursors. New compounds were characterized, and their crystal structures were determined. In addition to conventional compounds, an uncommon dimeric complex  $[\text{Au}_2\text{L}_2][\text{SbF}_6]_2$  containing an aurophilic interaction was also prepared.

Gold complexes were tested in catalytic intramolecular cyclisation of *N*-propargylbenzylamide, yielding substituted methylideneoxazoline. The best results were achieved using the dimeric complex  $[\text{Au}_2\text{L}_2][\text{SbF}_6]_2$  with an addition of non-coordinating acid HNTf<sub>2</sub>. The acid cleaves the dimer, generating the catalytically active species. It is an attractive silver-free route of catalyst activation.

**Klíčová slova:** phosphine ligands, guanidine, coordination properties, catalytic properties, Group 11 complexes

# Obsah

<b>Shrnutí</b> .....	4
<b>Abstract</b> .....	5
<b>1. Úvod</b> .....	7
<b>1.1 Katalýza</b> .....	7
<b>1.2 Oxo-proces</b> .....	8
<b>1.3 Fosfinové ligandy</b> .....	8
<b>1.4 Heteroditopické fosfinové ligandy</b> .....	9
<b>1.5 Guanidinový motiv</b> .....	10
<b>1.6 Hydrofilní fosfinové ligandy</b> .....	11
<b>1.7 Neutrální fosfinoguanidinové ligandy</b> .....	13
<b>2. Cíle práce</b> .....	16
<b>3. Výsledky a diskuse</b> .....	17
<b>3.1 Příprava a charakterizace měďných a stříbrných komplexů</b> .....	17
3.1.1 <i>Syntéza měďných a stříbrných komplexů</i> .....	17
3.1.2 <i>NMR spektra Cu<sup>I</sup> a Ag<sup>I</sup> komplexů</i> .....	18
3.1.3 <i>Hmotnostní spektrometrie komplexů Cu<sup>I</sup> a Ag<sup>I</sup></i> .....	20
3.1.4 <i>Rentgenostrukturní analýza komplexů Cu<sup>I</sup> a Ag<sup>I</sup></i> .....	20
<b>3.2 Příprava a charakterizace zlatných komplexů</b> .....	28
3.2.1 <i>Syntéza zlatných komplexů</i> .....	28
3.2.2 <i>NMR spektra zlatných komplexů</i> .....	29
3.2.3 <i>Hmotnostní spektra zlatných komplexů</i> .....	31
3.2.4 <i>Rentgenostrukturní analýza zlatných komplexů</i> .....	32
3.2.5 <i>Katalytická aplikace připravených komplexů</i> .....	41
<b>4. Závěr</b> .....	45
<b>5. Experimentální část</b> .....	46
<b>5.1 Použité chemikálie</b> .....	46
<b>5.2 Popis analytických metod</b> .....	46
<b>5.3 Syntetická část</b> .....	51
<b>6. Použitá literatura</b> .....	56

# 1. Úvod

## 1.1 Katalýza

Postupem času je čím dál více akcentována snaha o minimalizaci dopadů lidského konání na životní prostředí. V důsledku opatření, majících za cíl transformaci průmyslu závislého na fosilních zdrojích, na průmysl udržitelný, dochází k nezadržitelnému růstu cen energií a strategických surovin. V souladu s pravidly tržní ekonomiky se toto zdražování v konečném důsledku nevyhnutelně dotýká především koncového zákazníka. Zatímco dříve byla minimalizace výrobních nákladů motivována převážně snahou o navýšení zisku producentů, pozvolna se přesouvá do roviny snahy o zachování životní úrovně, na kterou jsme si během let blahobytu navykli, abychom si i nadále mohli dovolit požívat výdobytků moderní civilizace. Průmyslovým odvětvím, které je vysoce citlivé na cenu energie, je chemický průmysl. Pro dosahování příslušných teplot a tlaků, které jsou nezbytné pro příznivý průběh mnoha procesů, je spotřebováváno velké množství fosilních paliv a elektrické energie. Cena těchto komodit se přímo promítá do cen produktů chemického průmyslu, snižování energetických nároků chemických výrob je tak vysoce žádoucí. Jednou z cest, jak umožnit průběh chemických reakcí za nižších teplot a tlaků, s méně reaktivními a méně toxickými činidly a v neposlední řadě také za použití environmentálně šetrnějších rozpouštědel, je bezesporu katalýza. Není tedy překvapením, že toto odvětví již desítky let patří k progresivním chemickým oborům a design nových katalytických systémů je předmětem čilého zájmu výzkumných skupin po celém světě.

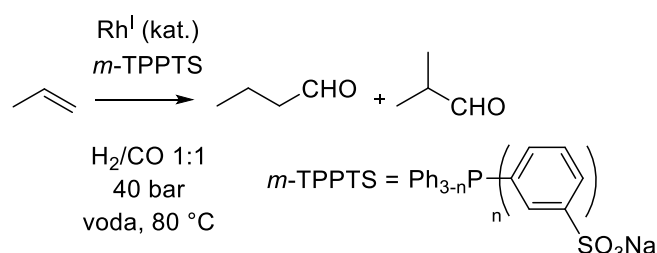
V průmyslu je dosud běžnější katalýza heterogenní, kdy k chemické přeměně dochází na rozhraní dvou fází, a to obvykle na povrchu pevného katalyzátoru, který je v kontaktu se substrátem rozpuštěným v plynné nebo kapalně fázi. Nespornou výhodou pevných heterogenních katalyzátorů je jejich chemická stálost. Dále jsou tyto katalyzátory oblíbené díky snadné separaci katalytického média od ostatních složek reakční směsi, kupříkladu prostou filtrací, případně je lze využít v průtokových reaktorech. Mezi nevýhody naopak patří jen malá flexibilita změny jejich vlastností, například za účelem katalýzy přeměny chemicky příbuzného leč odlišného substrátu pomocí stejného systému. Tuto nevýhodu do jisté míry řeší povrchově funkcionalizované systémy, kdy jsou katalyticky aktivní centra deponována na povrchu pevného nosiče, například porézní siliky, či keramických materiálů.

Druhou kategorií tvoří homogenní katalyzátory. V homogenním systému se katalyticky aktivní centra (typicky komplexní sloučeniny přechodných kovů, nebo organické molekuly) nachází ve stejné fázi jako substrát, z čehož vyplývá výhoda v podobě průběhu reakce v celém objemu reakční směsi, na rozdíl od heterogenních systémů, kde k reakci dochází pouze na

rozhraní fází. Zároveň tato skutečnost ale implikuje zásadní nevýhodu, totiž že k oddělení produktu od ostatních složek reakční směsi je často potřeba využít separačních technik, jako například chromatografie nebo destilace, což samozřejmě celý výrobní proces prodražuje. Navíc je obtížné zařídit, aby byl drahý katalyzátor recyklován k dalšímu použití, nebo snad dokonce zajistit kontinuální provoz v průtokovém reaktoru.<sup>1</sup> Jako možné řešení se nabízí takzvaná bifázová katalýza – příkladem budiž rhodiem katalyzovaná hydroformylace propenu v německém Ruhrchemie (Oberhausen). Jde o historicky první aplikaci bifázové katalýzy v průmyslu.

## 1.2 Oxo-proces

Rhodný katalyzátor je při bifázové hydroformylaci rozpuštěn ve vodném roztoku, který obsahuje padesátinásobný nadbytek hydrofilního fosfinového ligandu TPPTS (**Obr.1.1**). Reakční směs je za intenzivního míchání probubláván propen ve směsi se syntézním plynem (CO a H<sub>2</sub>) v poměru 1:1:1. Vznikající surový produkt, který není rozpustný ve vodě, tvoří oddělenou organickou vrstvu na povrchu vodné fáze, ve které se nachází katalyticky aktivní komplex. Separace směsi kapalných produktů pro následné čištění je pak vskutku jednoduchá. Díky vysokému nadbytku fosfinového ligandu, který je extrémně hydrofilní, prakticky vůbec nedochází k vymývání rhodia z vodného roztoku – pouze v řádu jednotek ppb po dobu životnosti katalyzátoru.<sup>2</sup>



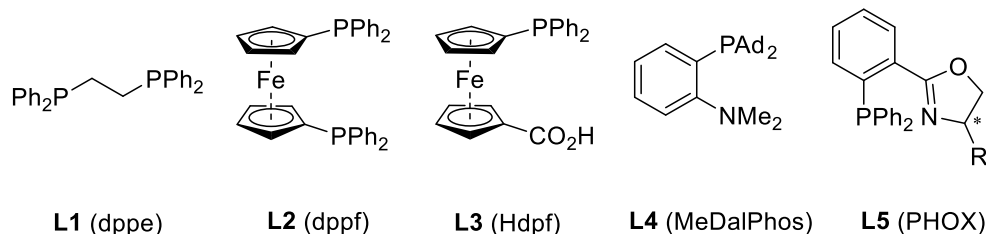
**Obrázek 1.1:** Rhône–Poulenc oxo-proces/Ruhrchemie – katalytická formylace propenu

## 1.3 Fosfinové ligandy

Organické deriváty fosfanu patří v koordinační chemii přechodných kovů i v katalýze k velmi oblíbeným ligandům. Vyznačují se dobrou laditelností z pohledu sterické náročnosti a elektronových donor-akceptorních vlastností. Dle Pearsonovy teorie HSAB<sup>3</sup> řadíme fosfinové donory mezi měkké Lewisovy báze, které preferují koordinaci k měkkým Lewisovým kyselinám, jako jsou například ionty Pd<sup>II</sup>, Pt<sup>II</sup>, nebo Au<sup>I</sup>. Prostorovou náročnost ligandu kvantifikujeme pomocí Tolmanova vrcholového úhlu, což je úhel svíraný pláštěm kužele, který je vymezen substituenty a jehož vrchol se nachází 2.28 Å od atomu fosforu.<sup>4,5</sup> Elektronové vlastnosti poté popisujeme pomocí Tolmanova parametru  $\chi$ , který se experimentálně získává porovnáním frekvence valenční vibrace  $\nu_1$  vazby CO pomocí IČ spektroskopie pseudo-C<sub>3v</sub> symetrických komplexů [LNi<sup>(0)</sup>(CO)<sub>3</sub>], kde L značí fosfinový ligand, s referenčním komplexem. Jako standard



pro porovnání vibračních frekvencí slouží  $[\text{Ni}(\text{CO})_3(\text{Pt-Bu}_3)]$ .<sup>6</sup> Právě díky své laditelnosti a variabilitě si komplexy přechodných kovů nesoucí fosfinové ligandy vydobily vysokou oblibu v homogenní katalýze prováděné v laboratorním i průmyslovém měřítku.



**Obrázek 1.2:** Vybrané bidentátní difosfinové a heteroditopické fosfinové ligandy.

#### 1.4 Heteroditopické fosfinové ligandy

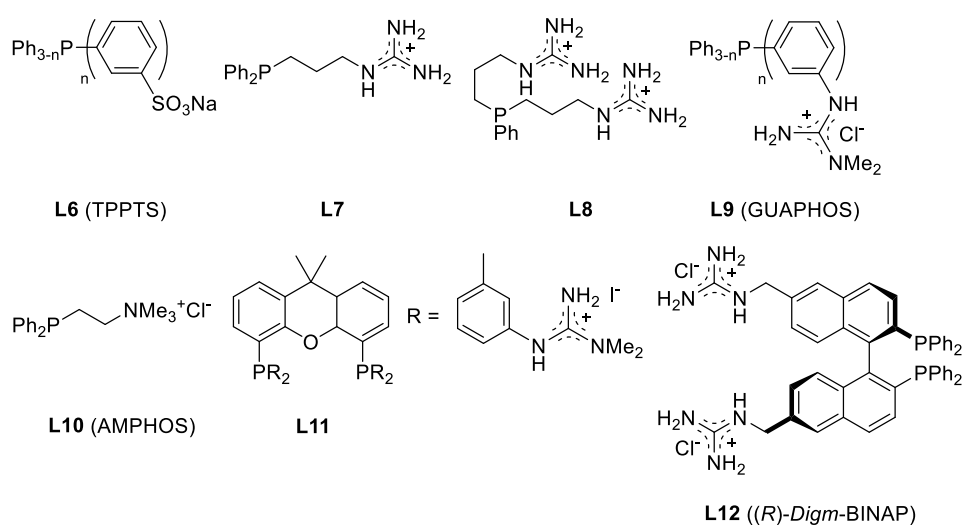
Vedle oblíbených mono- a polydentátních fosfinových ligandů (na **Obrázku 1.2**) se obzory poznání rozšiřují především prostřednictvím zavádění dalších donorových skupin, obsahujících některý z prvků p-bloku periodické tabulky. Hybridní ligandy kombinující měkký a tvrdý donorový atom jsou zajímavé z hlediska potenciálního hemilabilního chování – jeden z donorových atomů je k iontu kovu koordinován pevněji, zatímco druhý může svou přítomností maskovat případnou koordinační vakanci, která je v pravý čas obsazena například substrátem chemické reakce. Stejně tak může být produkt reakce, probíhající na kovovém centru, po jejím uskutečnění vypuzen zpětnou koordinací slaběji vázaného donoru, což je žádoucí pro případnou aplikaci v katalýze. Dále může druhý z donorů sloužit k transportu malých molekul do blízkosti aktivního místa katalyzátoru, či naopak stabilizovat vznikající reaktivní intermediát.<sup>7,8</sup> Krom kombinací jako P,O-, P,S-, či exotičtějších P,Sb-, jsou velmi populární P,N-donorové ligandy. Dusíkatý donor se může vyskytovat v podobě mnoha funkčních skupin. Široce zkoumané jsou fosfinové aminy, zastoupené komerčně úspěšnými ligandy typu DalPhos (**Obr.1.2**), které sestávají z *ortho*-substituovaného fenylenového skeletu, které nese objemný diadamantylfosfin a terciární amin. Tato skupina ligandů našla uplatnění v palladiem katalyzovaných spojovacích reakcích mezi arylhalogenidy a  $\text{NH}_3$ ,<sup>9</sup> hydrazinem, nebo acetonem,<sup>10</sup> případně se využívají při zlatem katalyzovaných hydroaminacích alkynů.<sup>11</sup> Další široká skupina hybridních P,N-donorových ligandů, jsou fosfinooxazoliny (**L5**).<sup>12</sup> Jde o *ortho*-substituované deriváty trifenylfosfinu, tentokrát se však donorový atom dusíku nachází v oxazolinovém heterocyklu, který je dále substituován, což PHOX ligandy činí chirálními a umožňuje tak jejich aplikaci v asymetrické katalýze.<sup>13</sup> Jejich struktura je navíc vysoce modulární a lze tak změnou substituentů obou donorových skupin vyhovět požadavkům konkrétní katalytické aplikace, respektive

substrátu.<sup>14</sup> Zajímavou a dosud překvapivě opomíjenou skupinou P,N-donorových ligandů jsou fosfinoguanidiny.

### 1.5 Guanidinový motiv

Guanidinový motiv se v přírodě nalézá například v postranním řetězci nejbazičtější aminokyseliny argininu, z čehož vyplývá, že jde o funkční skupinu biogenní, silně hydrofilní a také extrémně bazickou.<sup>15</sup> Bazicita guanidinů je vysvětlována vícero způsoby – protonací vzniklé guanidiniové ionty se dobře stabilizují prostřednictvím tvorby intermolekulárních vodíkových můstků a také jsou svým způsobem aromatické. Jsou planární, součty vnitřních úhlů mezi substituenty jsou blízké 360° a vazebné délky mezi atomy dusíku a centrálním atomem uhlíku jsou stejné (na pomezí mezi délkou jednoduché a dvojně vazby), na rozdíl od neutrálních guanidinů, v jejichž struktuře je jasně patrný rozdíl ve vazebných délkách, odpovídajících dvojně a dvěma jednoduchým vazbám. V souvislosti s guanidiniovémi ionty se též zavádí pojem Y-aromaticita, odkazující na jejich tvar.<sup>16</sup>

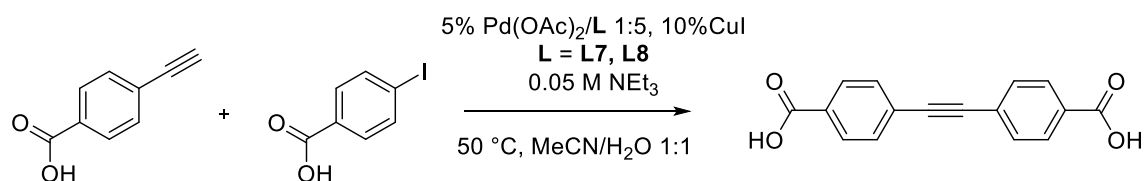
Koordinační chemie guanidinů je vcelku bohatá, nicméně silně závisí na jejich náboji. Zatímco guanidiniové ionty jsou nekoordinující, neutrální guanidiny jsou dobrými monodentátními ligandy, záporně nabitě, jednou či dvakrát deprotonované guanidináty, se chovají jako chelatující ligandy, schopné vícenásobné koordinace k jednomu iontu kovu, případně umožňující vznik vícejaderných komplexů.<sup>17,18,19</sup> Většina dosud publikovaných článků se věnuje neutrálním fosfinoguanidinům jen okrajově jakožto meziproductům při syntéze kationických hydrofilních guanidiniovéch solí.



**Obrázek 1.3:** Hydrofilní fosfinové ligandy

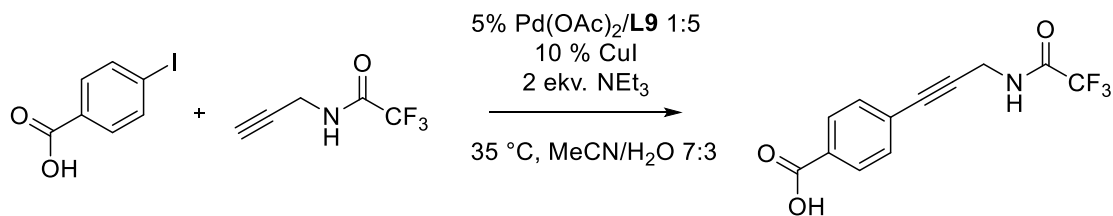
## 1.6 Hydrofilní fosfinové ligandy

Motivace připravit fosfinoguanidiniové soli (**L7** a **L8**) pramenila z požadavku syntetizovat kationtové fosfiny pro palladiem katalyzované spojovací reakce prováděné ve vodném prostředí a to se zvláštním zřetelem na biologicky relevantní substráty nesoucí aniontové funkční skupiny (karboxyláty, fosfáty). Kladně nabitá hydrofilní skupina na rozdíl od aniontových hydrofilních skupin TPPTS (**L6**)<sup>(20)</sup> nemá předpoklad působit inhibiční repulzi mezi ligandy a záporně nabitým substrátem, a v porovnání s kvartérními amoniovými solemi (**L10**) nabízejí guanidiniové ionty lepší rozpustnost ve vodě. Jako modelová reakce pro testování vlastností ligandů, byla vybrána reakce mezi 4-jodbenzoovou kyselinou a *p*-karboxyfenylacetylenem (na **Obrázku 1.4**). Oba nové guanidiniové ligandy byly porovnány s TPPTS, kterému zvládají sekundovat z hlediska rychlosti průběhu reakce, avšak chemoselektivita kationtových fosfinů je značně horší, neboť v porovnání s TPPTS vede použití guanidiniových analogů ke vzniku řádově většího množství nežádoucího produktu tzv. homocouplingu, vzniklého spojením dvou *p*-karboxy-fenylacetylenových jednotek.<sup>21</sup>



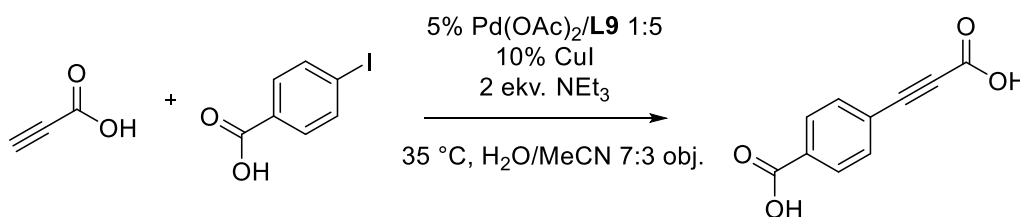
**Obrázek 1.4:** Spojovací reakce *p*-karboxyfenylacetylenu a 4-jodbenzoové kyseliny

Nižší aktivita těchto kationtových fosfinů byla připsána přílišné flexibilitě trimethylenových ramen. Proto byla práce rozvíjena přípravou přímých analogů *m*-TPPTS, tedy fosfinů s guanidiniovou skupinou poutanou na rigidním *m*-fenylenovém skeletu (**L9**). Tyto ligandy byly prověřeny v Castro–Stephensově reakci<sup>22</sup> mezi kyselinou 4-jodbenzoovou a *N*-(trifluoroacetyl)propargylaminem ve vodném prostředí. Tyto kationtové guanidiniové ligandy svou aktivitou výrazně předčí aniontový TPPTS. Ani 500 mol.% nadbytek substrátu, nesoucího trojnou vazbu, nevede k tvorbě produktu homo-couplingu a pozorován je výhradně vznik produktu spojovací reakce. Použití propargylaminu jako substrátu tedy eliminuje potíže pozorované při reakci arylhalogenidu s deriváty fenylacetylenu (na **Obrázku 1.5**).<sup>23</sup>



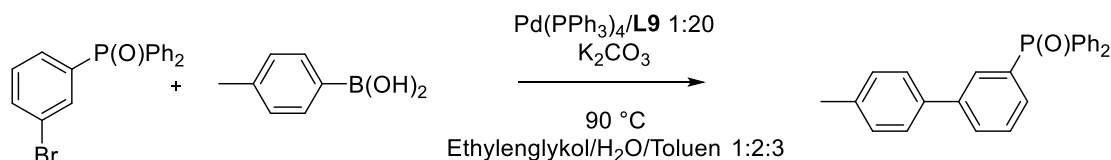
**Obrázek 1.5:** Castro-Stephensova spojovací reakce mezi 4-jodbenzoovou kyselinou a (trifluoracetyl)propargylaminem

Stejné ligandy byly použity pro katalýzu Sonogashirovy reakce mezi propiolovou kyselinou a *p*-jodbenzoovou kyselinou (na **Obrázku 1.6**).<sup>24,25</sup>



**Obrázek 1.6:** Sonogashirova spojovací reakce mezi kyselinou propiolovou a 4-jodbenzoovou

Dosud zmíněné reakce byly prováděny ve vodném médiu, avšak pouze v jedné fázi (homogenní směsi voda/dimethylformamid, voda/acetonitril), další výzkum tedy logicky vedl k použití kationtových fosfinů ve vodné bifázové katalýze. Jako vzorová reakce tentokrát posloužila bifázová Suzukiho reakce,<sup>26,27</sup> která vede k nesymetricky funkcionalizovaným biarylům (na **Obrázku 1.7**). V průběhu reakce je díky přítomnosti báze guanidiniový kation deprotonován, ligand koordinován na palladium a přenesen do organické fáze, kde se uskutečňuje samotný katalyzovaný děj. Reakce je ukončena přidávkem zředěné kyseliny chlorovodíkové, čímž je maximálně využito potenciál kationtových fosfinů ve smyslu snadné separace ligandu a katalyticky aktivního komplexu, které jsou převedeny do vodné fáze, zatímco produkt reakce zůstává v organické vrstvě.<sup>28</sup>



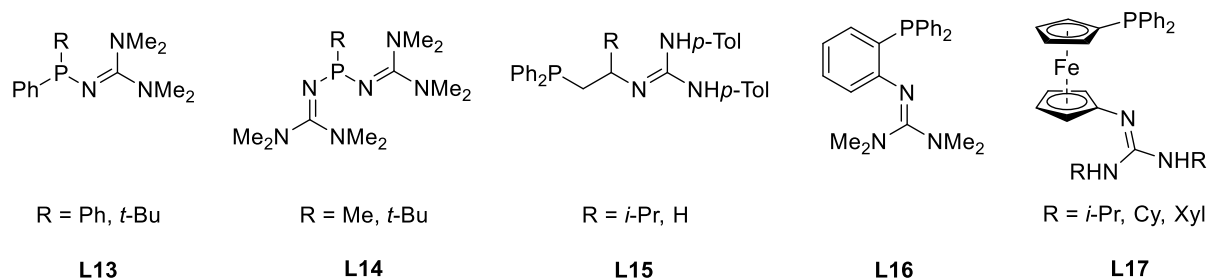
**Obrázek 1.7:** Suzukiho spojovací reakce mezi (3-bromofenyl)difenylofosfinoxidem a *p*-tolylboronovou kyselinou

Dále byl studován kationtový analog (**L11**) ligandu XANTPHOS, který je známý svou specifickou geometrií, velkou hodnotou tzv. bite-angle, a z toho pramenící *trans*-koordinací Pd<sup>II</sup> iontů.<sup>29</sup> Výchozí XANTPHOS byl derivatizován na všech čtyřech fenylech -PPh<sub>2</sub> skupin

guanylací v *meta*-poloze. Následně byl takovýto ligand s úspěchem testován v bifázové, rhodium katalyzované hydroformylaci 1-oktenu. Katalyzátor je ligandem imobilizován v iontové kapalině [BMIM][PF<sub>6</sub>] a produkt reakce se odděluje ve formě organické fáze.<sup>30</sup> Katalytický systém se ukázal být jako vysoce účinný – ačkoliv TON v porovnání s jednoduššími deriváty PPh<sub>3</sub> bylo o řád nižší, ligand **L11** vykázal výrazně vyšší preferenci k tvorbě lineárních produktů hydroformylace.<sup>31</sup>

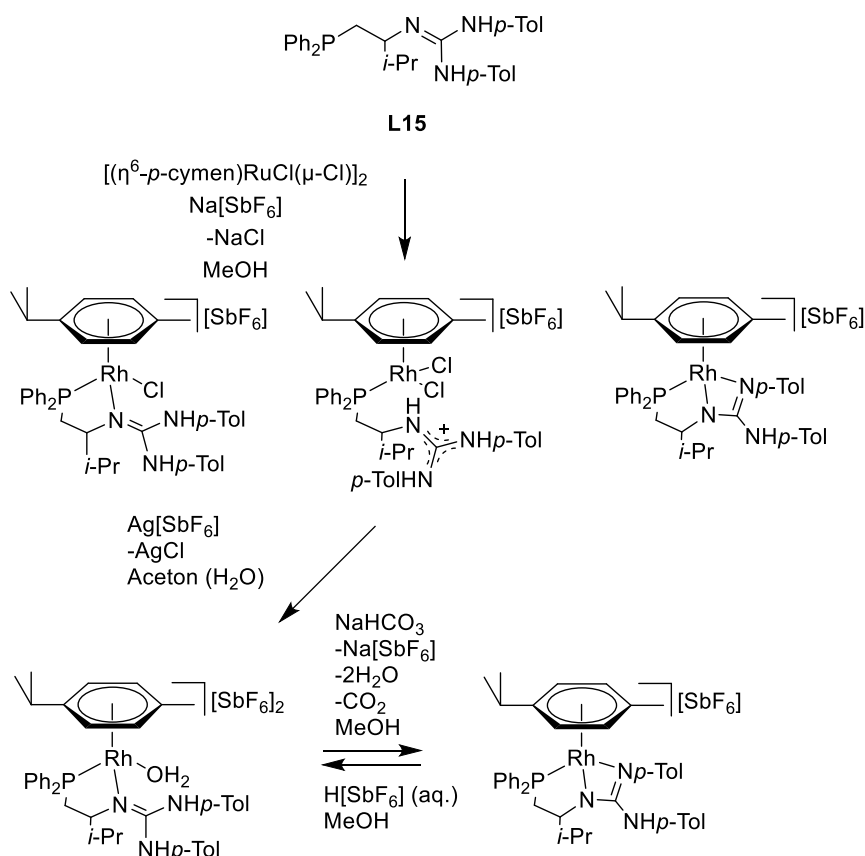
V asymetrických hydrogenačních reakcích  $\beta$ -ketoesterů byly použity ruthenaté komplexy ligandu **L12**, pro hydrogenace alkenů pak Rh<sup>I</sup> komplexy téhož ligandu.<sup>32</sup>

### 1.7 Neutrální fosfinoguanidinové ligandy



**Obrázek 1.8:** Neutrální fosfinoguanidinové ligandy

Koordinační chování neutrálních fosfinoguanidinů bylo studováno v polosendvičových ruthenatých komplexech, z nichž některé vykázaly zajímavé vlastnosti. Krom očekávané  $\kappa^2N,P$  koordinace ligandu **L15** byla u jednoho z komplexů (**L15**, R = *i*-Pr) pozorována vzájemná autoprotolýza dvou molekul  $\kappa^2N,P$  komplexu za vzniku  $\kappa^3N,N',P$  fosfinoguanidinátového chelátu a  $\kappa P$  komplexu s protonovanou guanidiniovou funkcí, která se dle očekávání nekoordinuje.



**Obrázek 1.9:** Koordinační chování a změna vazebných módů ligandu **L15**

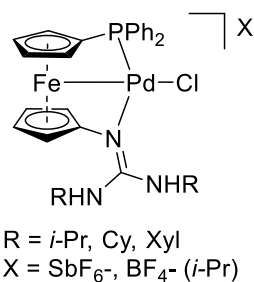
Z chloridových komplexů byly připraveny odpovídající aquakomplexy abstrakcí chloridu stříbrnou solí – k nahrazení vzniklé vakance postačuje stopové množství vody v acetonu, který byl použit jako rozpouštědlo. Reakce směsi komplexů vzniklých autoprotolýzou vede k témuž produktu. Aquakomplexy byly podrobeny deprotonaci stechiometrickým množstvím hydrogenuhličitanu sodného v methanolu, čímž byly připraveny příslušné  $\kappa^3N,N',P$  chelátové fosfinoguanidinátové komplexy, reakcí s vodným roztokem  $\text{H}[\text{SbF}_6]$  byly regenerovány výchozí aquakomplexy.<sup>33</sup>

Jako potenciální materiály pro katalýzu Fischerovy-Tropschovy syntézy<sup>34</sup> byly testovány karbonylové komplexy  $\text{Re}^I$  s fosfinovými ligandy, funkcionalizovanými vysoce bazickou funkční skupinou, mj. guanidinovou (**L16**). Očekávaným koordinačním módem při reakci standardního prekursoru  $[\text{Re}^I(\text{CO})_5\text{Br}]$  s neutrálním fosfinoguanidinem by byla tvorba  $\kappa^2N,P$  chelátu. Proto byl jako výchozí materiál použit reaktivnější kationtový  $[\text{Re}^I(\text{CO})_5][\text{BF}_4]$ , který poskytl požadovaný fosfinový  $\kappa P$  komplex s volnou guanidinovou skupinou, schopnou protonace. Přenosem hydridu byl připraven příslušný formylový derivát, který byl následně protonován za vzniku nestabilního komplexu, který podléhá rozkladu doprovázenému ztrátou CO, nebo  $\text{H}_2$  (která je přibližně dvakrát rychlejší).<sup>35</sup>

Flexibilní fosfinoguanidin (**L15**, R = H) poskytuje reakcí s  $[(\eta^5\text{-Cp}^*\text{Rh}^{\text{III}}\text{Cl})_2(\mu\text{-Cl})_2]$  očekávaný  $\kappa^2N,P$  komplex, který po deprotonaci NaOH dává vzniknout  $\kappa^3N,N',P$  fosfinoguanidinátovému chelátu, který má schopnost heterolyticky štěpit molekulu  $\text{H}_2$  za vzniku rhoditého hydridového komplexu s ligandem koordinovaným opět v  $\kappa^2N,P$  módu. Dále je tento komplex schopen aktivovat molekulu vody, což bylo pozorováno prostřednictvím probíhající deuterace  $\text{CH}_3$ - skupin  $\text{Cp}^*$  ligandu.<sup>36</sup>

Tentýž ligand byl použit pro přípravu polosendvičových  $(\eta^6\text{-}p\text{-cymen})\text{Os}^{\text{II}}$  komplexů, které byly aplikovány v katalýze Friedelovy-Craftsovy alkylace *N*-methyl-2-methylindolu  $\beta$ -nitrostyrenem.<sup>37</sup>

Koordinační chování neutrálních, kationtových i aniontových ferrocenových 1,1'-fosfinoguanidinových ligandů bylo studováno v reakcích s platnatými a palladnatými prekurzory.<sup>38</sup> Jde o první ferrocenové ligandy s dvěma odlišnými donorovými skupinami, u nichž byla pozorována tvorba dativní vazby  $\text{Fe}\rightarrow\text{Pd}$  (na **Obrázku 1.10**).<sup>39</sup>



**Obrázek 1.10:** Komplex s ferrocenovým ligandem koordinovaným dativní vazbou  $\text{Fe}\rightarrow\text{Pd}$

## 2. Cíle práce

Cílem předkládané diplomové práce bylo prozkoumat koordinační vlastnosti dříve připraveného neutrálního fosfinoguanidinového ligandu 2-[2-(difenylfosfino)fenyl]-1,3-diisopropylguanidinu a od něj odvozeného hydrochloridu vůči vybraným prekurzorům kovů 11. skupiny. Měly být identifikovány a popsány produkty příslušných reakcí a optimalizována syntéza nových komplexů. Tyto komplexy měly být charakterizovány obvyklými fyzikálně-chemickými analytickými metodami a pokud možno, měla být určena krystalová struktura nově připravených látek.

Jelikož je ligand potenciálně vhodný k použití v katalýze, měly být nově připravené zlatné komplexy otestovány v relevantní katalytické reakci. Dále měly být podmínky tohoto katalytického systému optimalizovány.

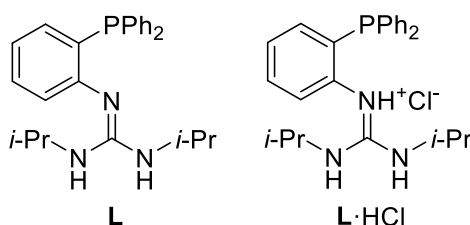


### 3. Výsledky a diskuse

#### 3.1 Příprava a charakterizace měďných a stříbrných komplexů

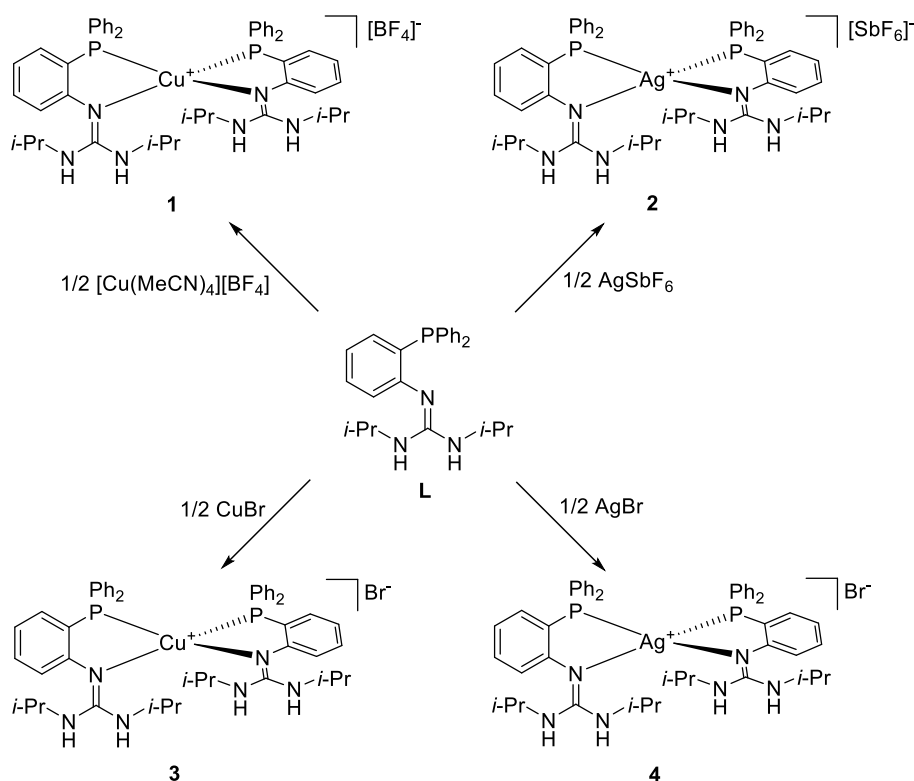
##### 3.1.1 Syntéza měďných a stříbrných komplexů

Diskutovaný fosfinoguanidinový ligand **L**, jehož syntéza byla nedávno popsána v literatuře,<sup>40</sup> byl ponechán reagovat s měďnými a stříbrnými prekurzory, které obsahují koordinující či nekoordinující anion. Jako prekurzory kovu s koordinujícími anionty byly použity bromidy zmíněných kovů. Jako zdroj měďného iontu s nekoordinujícím aniontem posloužil tetrafluoridoboritan tetrakis(acetonitril)měďný, jehož čtyři koordinované molekuly acetonitrilu velmi ochotně opouští koordinační sféru, je-li k dispozici vhodnější ligand. Zdrojem stříbrného iontu s nekoordinujícím aniontem byl hexafluoridoantimoničnan stříbrný.



**Obrázek 3.1.1:** Struktura studovaného fosfinoguanidinového ligandu **L** a od něj odvozené fosfinoguanidiniové soli **L·HCl**.

Komplexy byly připraveny smísením suspenze (v případě bromidů obou kovů) či roztoku (v případě solí s nekoordinujícími anionty) kovového prekurzoru v dichlormethanu a roztoku dvou ekvivalentů **L** v témž rozpouštědle. Zatímco produkty reakce ligandu s kovovými prekurzory s nekoordinujícím aniontem jsou dobře rozpustné, v případě bromidových prekurzorů vznikají produkty spíše špatně rozpustné (stříbrný komplex je v běžných organických rozpouštědlech prakticky nerozpustný). Produktem těchto reakcí jsou komplexy s centrálním atomem koordinovaným dvěma ligandy, tvar koordinačního okolí kovového iontu má tvar zploštělého tetraedru. Všechny reakce byly také provedeny v poměru kov/ligand 1:1, ovšem vždy za vzniku stejných, tetraedricky koordinovaných komplexů se stechiometrií  $[\text{ML}_2]^+$ .



**Obrázek 3.1.2:** Reakční schéma přípravy měďných a stříbrných komplexů **1 – 4** a jejich struktury.

### 3.1.2 NMR spektra $\text{Cu}^I$ a $\text{Ag}^I$ komplexů

Prvotní metodou charakterizace a ověření čistoty látek připravených v této práci byla NMR spektroskopie. Vzhledem k nerozpustnosti komplexů  $[\text{ML}_2]\text{Br}$  (**3** a **4**) v běžných deuterovaných rozpouštědlech se nepodařilo změřit jejich NMR spektra. Komplexy  $[\text{CuL}_2][\text{BF}_4]$  a  $[\text{AgL}_2][\text{SbF}_6]$  však rozpustné jsou a je tedy možné jejich NMR spektra vzájemně porovnat i je srovnat se spektry volného ligandu.<sup>40</sup>

Signály nalezené v  $^1\text{H}$  NMR komplexů a ligandu lze rozdělit do tří kategorií, do první z nich spadá dvojice signálů alifatických isopropylových vodíků, druhá odpovídá NH vodíkům a rozsah jejich chemických posunů je velmi variabilní. Třetí kategorií jsou signály v aromatické oblasti, tj. signály difenylfosfinové skupiny a také fenylenového skeletu ligandu.

Nejnižší chemický posun mají signály v alifatické oblasti. Koordinací ligandu na ion kovu dochází k poklesu chemického posunu výrazného dubletu, příslušejícího isopropylovým methylům, z  $\delta_{\text{H}}$  okolo 1 ppm, k přibližně 0.7 ppm. Velikost štěpení způsobeného sousedním CH vodíkem se po koordinaci nemění a zůstává na hodnotě okolo  $^3J_{\text{HH}} = 6.4$  Hz. Stejně tak posun CH vodíků zůstává přibližně totožný, u obou komplexů **1** a **2** i ligandu se pohybuje okolo 3.6 ppm. Zatímco

ve spektru ligandu a stříbrného komplexu **2** lze pozorovat i očekávané štěpení šesti methylovými a jedním NH vodíkem na dublet septetů, v případě komplexu **1** se tento konkrétní signál slévá ve zdánlivý kvartet.

NH vodíky se, díky své schopnosti interakce s okolními molekulami rozpouštědla prostřednictvím vodíkových můstků, vyznačují širokou oblastí možného výskytu signálu. Už spektra volného ligandu ukazují nezanedbatelný rozdíl v hodnotách  $\delta_{\text{H}}(\text{NH})$  4.27 (aceton- $d_6$ ) a 3.45 ( $\text{CDCl}_3$ ). Zatímco  $\delta_{\text{H}}(\mathbf{2})$  s hodnotou 3.74 spadá do tohoto regionu, posun NH vodíků ve spektru komplexu **1** je dokonce 4.86 ppm. Štěpící konstanty jsou ve všech případech přibližně 8.4 Hz.

Komplikovanější je přiřazení signálů v aromatické oblasti, neboť nezdánlivě dochází k překryvu mezi signály fenylenového skeletu a fenylových kruhů difenylfosfinového substituentu, které jsou jinak ve spektrech volného ligandu dobře separovány a lze je tedy snadno přiřadit. Zatímco ve spektru komplexu **1** je alespoň jeden signál fenylenového skeletu odlišen a další dva společně tvoří multiplet, ve spektru stříbrného komplexu **2** se již aromatická oblast redukuje na dva multiplety, z nichž jeden obsahuje tři ze čtyř fenylenových signálů, ve druhém multipletu se nachází zbývající CH signál spolu se všemi signály CH vodíků difenylfosfinové skupiny.

Uhlíková NMR spektra obou komplexů jsou složitější než v případě volného ligandu. Vlivem dvojnásobné koordinace **L** na kovový ion dochází u uhlíkových signálů kromě štěpení způsobenému přítomností NMR aktivního atomu fosforu v molekule **L** i k dodatečnému štěpení způsobenému atomem fosforu druhé molekuly ligandu, který není vzhledem k první molekule ekvivalentní. Namísto očekávaných dubletů má většina signálů multiplicitu vyšší a označili bychom je jako zdánlivý triplet. Takováto struktura signálů je způsobena interakcemi vyšších řádů a není vzhledem ke geometrii komplexů překvapivá.<sup>41</sup> Ještě komplikovanější je situace ve spektru komplexu **2**, který obsahuje  $\text{Ag}^{\text{I}}$  centrální atom. Stříbro má dva běžně se vyskytující izotopy, a to  $^{107}\text{Ag}$  a  $^{109}\text{Ag}$ , z nichž první jmenovaný má v přírodě nepatrně vyšší zastoupení (52 versus 48%). Díky přítomnosti NMR aktivního stříbra tak má většina signálů multiplicitu zdánlivého tripletu dubletů. Jediným signálem, který vykazuje větší rozdíl v chemických posunech, je ten, který přísluší kvartérnímu uhlíku guanidinové funkční skupiny. Jeho posun se z původních 148.86 ppm u volného ligandu přesouvá k 160.55 ppm u **1**, respektive 154.93 ppm u **2**.

Cennou metodou pro posouzení čistoty výsledného produktu, jsou  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR spektra. Signál nekoordinované difenylfosfinové skupiny se běžně vyskytuje v záporné oblasti chemických posunů, okolo  $\delta_{\text{P}}$  -10 až -20 ppm. Koordinací ke kovovému centru například k iontu  $\text{Pd}^{\text{II}}$  se signál posouvá do kladné oblasti okolo 45  $\delta_{\text{P}}$  ppm.<sup>40</sup> Nikoliv však v případě komplexů

s kovy 11. skupiny. Ve spektru ligandu lze nalézt jediný úzký singlet při  $\delta_P$  -13.8 ppm, koordinací ligandu na měď dochází k posunu směrem k nižším hodnotám, signál se nachází až u  $\delta_P$  -17.8 ppm a oproti signálu volného ligandu je značně rozšířen. Ještě dramatičtější změna se odehraje po koordinaci ligandu ke stříbrnému iontu – signál se tentokrát posouvá opačným směrem k  $\delta_P$  -5.5 ppm a je rozštěpen na dvojici koncentrických dubletů o štěpících konstantách  $^1J_{AgP} = 503$  ( $^{109}Ag$ ) a  $436$  ( $^{107}Ag$ ) Hz. Toto štěpení je opět způsobené přítomností dvou NMR aktivních jader  $^{107}Ag$  a  $^{109}Ag$  se spinem  $I = \frac{1}{2}$ , která obě štěpí signál fosforu na dublet, ovšem s odlišnou hodnotou štěpící konstanty. Poměr obou štěpících konstant odpovídá poměru gyromagnetických momentů jader  $^{107}Ag$  a  $^{109}Ag$ .

### 3.1.3 Hmotnostní spektrometrie komplexů $Cu^I$ a $Ag^I$

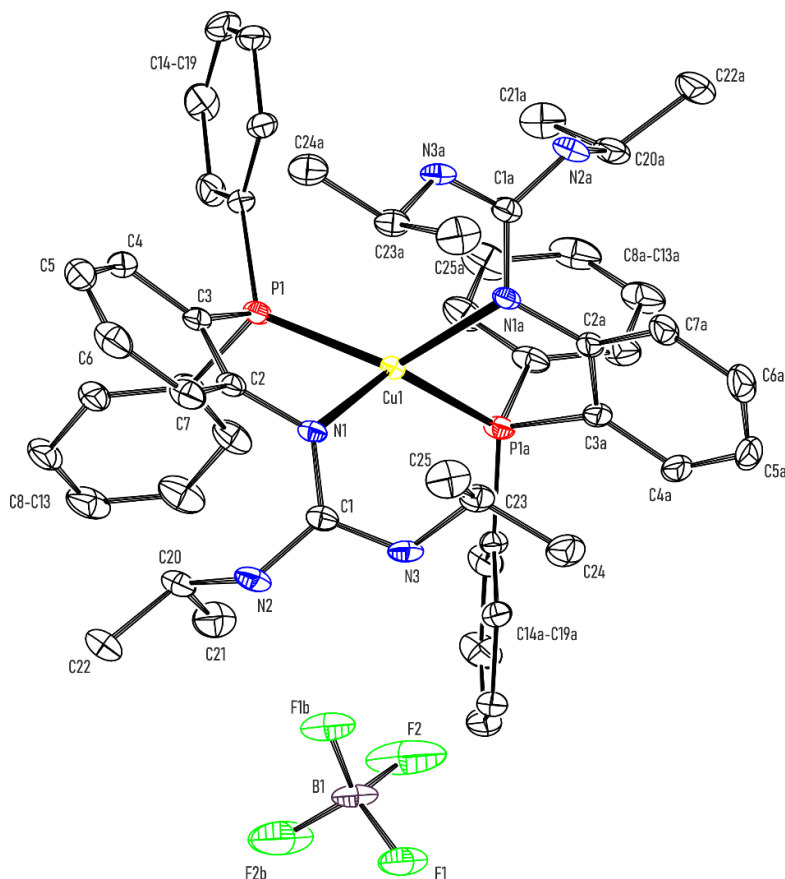
Komplexy **1–3** byly charakterizovány také prostřednictvím hmotnostní spektrometrie. V případě spekter měďných komplexů **1** a **3** se v ESI+ spektru bez potíží podařilo identifikovat kation o  $m/z$  869.4, který odpovídá hmotnosti komplexního protiiontu v těchto sloučeninách, tedy  $[CuL_2]^+$ . Dále se ve spektrech obou komplexů nachází také píky odpovídající protonovanému ligandu  $[LH]^+$  ( $m/z$  404.2) a odpovídajícímu fosfinoxidu  $[LH + O]^+$  ( $m/z$  420.2). Spektrum komplexu **3** také obsahuje pík o  $m/z$  466.1, který hmotnostně odpovídá fragmentu vzniklému ztrátou bromidového aniontu a jedné molekuly ligandu. V ESI+ spektru stříbrného komplexu **2** se však podobný pík kationtu s nábojem +1 odpovídající  $[AgL_2]^+$  hmotnosti odpovídající součtu hmotností dvou molekul ligandu a stříbrného iontu najít nepodařilo. Proto byla pro charakterizaci tohoto komplexu použita odlišná technika ionizace, konkrétně MALDI-TOF. V získaném spektru se již podařilo identifikovat hledaný kation o  $m/z$  913.3 a mimo jiné i kladně nabitý ion o  $m/z$  510.1, který vznikl ztrátou hexafluoridoantimoničnanového protiiontu a odštěpením jedné molekuly ligandu, v analogii s měďným komplexem **3**. Hmotnostní spektrum stříbrného komplexu **4** opět obsahuje pík při  $m/z$  404.2, tedy opět fragment protonovaného ligandu  $[L + H]^+$ , dále pak fragment odpovídající ztrátě bromidu  $[M - Br]^+$  ( $m/z$  915.3) a překvapivě také pík, který vznikl protonací molekuly  $[M + H]^+$  ( $m/z$  995.3).

### 3.1.4 Rentgenostrukturní analýza komplexů $Cu^I$ a $Ag^I$

Pro obě dvojice komplexů měďných a stříbrných se podařilo připravit monokrystaly vhodné pro určení struktury metodou difrakce rentgenového záření, avšak data získaná měřením stříbrného komplexu  $[AgL_2]Br$  byla dostatečná pouze k vyřešení fázového problému a tedy k identifikaci produktu, nikoliv však k upřesnění struktury metodou nejmenších čtverců do stavu vhodného k její publikaci. Krystalek komplexu **1** byl připraven převrstvením roztoku látky v 1,2-dichlorethanu vrstvou heptanu. Komplex krystalizuje ve formě solvátu s 1,2-dichlorethanem  $1 \times DCE$ . Pro měření byla vybrána bezbarvá destička o rozměrech  $0.39 \times 0.32 \times 0.08$  mm<sup>3</sup>. Solvát

krystalizuje v jednoklonné soustavě v krystalografické prostorové grupě  $C2$  a v elementární buňce se nachází dvě vzorcové jednotky. Sloučenina **2** byla vykrystalizována difuzí cyklohexanu do roztoku komplexu v dichlormethanu a krystalizuje bez přítomnosti molekul rozpouštědla v krystalové struktuře. Pro určení struktury byl vybrán bezbarvý hranol o rozměrech  $0.16 \times 0.15 \times 0.08 \text{ mm}^3$ . Tato látka také krystalizuje v jednoklonné soustavě, avšak v krystalografické prostorové grupě  $P2_1/c$ ; v elementární buňce se nachází čtyři vzorcové jednotky. Krystalek látky **3** byl připraven difuzí cyklohexanu do roztoku komplexu v dichlormethanu. Pro difrakci rentgenového záření byl vybrán bezbarvý hranol o rozměrech  $0.14 \times 0.13 \times 0.05 \text{ mm}^3$ . Z naměřených dat bylo zjištěno, že látka krystalizuje ve formě solvátu s dichlormethanem  $3 \times \text{DCM}$  v jednoklonné krystalové soustavě se symetrií krystalografické prostorové grupy  $Cc$ . V elementární buňce se nachází čtyři vzorcové jednotky solvátu. Důležité krystalografické parametry těchto látek shrnuje **Tabulka 5.2.1** v experimentální části práce.

Struktury komplexů  $1 \times \text{DCE}$ , **2** a  $3 \times \text{DCM}$  jsou vyobrazeny na **Obrázcích 3.1.4.1–3.1.4.3** a vybrané geometrické parametry jsou shrnuty v **Tabulce 3.1.4.1**.



**Obrázek 3.1.4.1:** Struktura komplexu  $1 \times \text{DCE}$ , elipsoidy teplotního pohybu vyobrazeny na hladině pravděpodobnosti 30%. Molekula solvatujícího rozpouštědla a vodíkové atomy byly kvůli přehlednosti vynechány. Zobrazena je také pouze jedna ze dvou možných poloh fenylů  $\text{PPh}_2$  skupiny.

Ve všech připravených komplexech je centrální ion kovu obklopen deformovaným tetraedrickým okolím dvou molekul ligandu. Takový výsledek je očekávatelný, neboť ionty  $\text{Cu}^{\text{I}}$   $\text{Ag}^{\text{I}}$ , oba s konfigurací  $d^{10}$ , nedisponují žádnou stabilizací ligandovým polem. Míru deformovanosti koordinačního okolí v tetrakoordinovaných komplexech popisuje deskriptor  $\tau_4$ . Hodnota indexu se získá výpočtem dle **Rovnice 3.1.4.1**, kde proměnné  $\alpha$  a  $\beta$  značí hodnoty dvou největších úhlů svírané vazbami kov-ligand v tetrakoordinované částici. Tento index nabývá hodnot v oboru od nuly do jedné, přičemž jednička odpovídá dokonale tetraedrická geometrie, nula naopak značí čtvercově planární koordinační okolí. Další mezní hodnotou je 0.85 příslušící trigonálně-pyramidálnímu uspořádání.<sup>42</sup>

$$\tau_4 = \frac{360^\circ - (\alpha + \beta)}{141^\circ}$$

**Rovnice 3.1.4.1:** Předpis pro výpočet hodnot indexu  $\tau_4$ , kde proměnné  $\alpha$  a  $\beta$  značí hodnoty dvou největších úhlů svíraných centrálním iontem kovu a dvojicí vazebných partnerů.

Zdokonalením parametru  $\tau_4$  by měl být index označován jako  $\tau'_4$ , který na rozdíl od  $\tau_4$  rozlišuje mezi úhly  $\alpha$  a  $\beta$ , kdy platí nerovnost  $\beta > \alpha$ . Výhodou tohoto indexu je jeho zvýrazněný odchylky od tetraedrického uspořádání. Index  $\tau'_4$  se vypočítá dle **Rovnice 3.1.4.2**, jeho hodnota je vždy menší či rovná  $\tau_4$ . Další významnou hodnotou je 0.24, která odpovídá tvaru houpačky.<sup>43</sup>

$$\tau'_4 = \frac{\beta - \alpha}{360^\circ - \theta} + \frac{180^\circ - \beta}{180^\circ - \theta}$$

**Rovnice 3.1.4.2:** Předpis pro výpočet inovovaného indexu  $\tau'_4$ , proměnné  $\alpha$  a  $\beta$  odpovídají velikostem dvou největších úhlů svíraných mezi vazebnými partnery kovového centra.  $\theta$  označuje referenční hodnotu  $109.5^\circ$ , která přísluší ideálnímu tetraedrickému uspořádání.

**Tabulka 3.1.4.1:** Vybrané geometrické parametry krystalových struktur komplexů Cu<sup>I</sup> a Ag<sup>I</sup>

Sloučenina	1 × DCE	2	3 × DCM
Parametr	Vzdálenost [Å]/Úhel [°]		
N1 – M	2.121(2)	2.599(2)/2.476(2)	2.126(2)/2.130(2)
P – M	2.2402(1)	2.401(1)/2.418(1)	2.2392(7)/2.2366(7)
C1 – N1	1.332(4)	1.307(4)/1.310(4)	1.330(3)/1.332(3)
C1 – N2	1.353(4)	1.357(4)/1.353(4)	1.350(3)/1.349(3)
C1 – N3	1.346(5)	1.369(4)/1.378(4)	1.357(3)/1.354(3)
N1 – C2	1.406(5)	1.408(3)/1.412(3)	1.415(3)/1.410(3)
P – C3	1.806(3)	1.811(3)/1.809(3)	1.808(2)/1.818(2)
P – C8	1.838(4)	1.821(3)/1.817(3)	1.836(2)/1.834(2)
P – C14	1.825(6)	1.825(3)/1.818(3)	1.818(2)/1.824(2)
$\tau_4$	0.75	0.57	0.71
$\tau'_4$	0.73	0.57	0.69
$\sphericalangle$ P-M-P'	125.12(4)	139.41(2)	124.23(3)
$\sphericalangle$ N-M-N'	111.48(9)	101.98(8)	111.97(7)
$\sphericalangle$ P-M-N	83.13(7)	74.50(6)/71.95(6)	82.82(5)/83.33(5)
$\sphericalangle$ P'-M-N	129.68(7)	132.25(5)/139.65(6)	127.53(6)/132.49(6)
Rovina N - C1	0.011(3)	0.006(3)/0.019(3)	0.009(2)/0.007(2)
$\Theta$ P1-C2-C3-N1	7.1(4)	4.9(3)/9.8(3)	4.2(3)/7.9(3)
$\sum \sphericalangle$ PR <sub>3</sub>	315.75	316.55/314.05	313.99/312.58

Z hodnot parametru  $\tau_4$  ( $\tau'_4$ ) vypočítaného pro všechny diskutované komplexy vyplývá, že jejich deformace oproti ideálnímu tetraedru je značná, ovšem nikoliv směrem k jednomu ze dvou (tří) mezních tvarů (čtvercově planární, trigonální pyramida, houpačka). Vlivem rigidního 1,2-fenylenového skeletu dochází k přiblížení mezi donorovými atomy pocházejícími od stejné molekuly ligandu, ovšem stericky náročné fenylové a isopropylové substituenty donorových skupin již nedovolují vzájemnou rotaci všech donorových atomů do společné roviny.

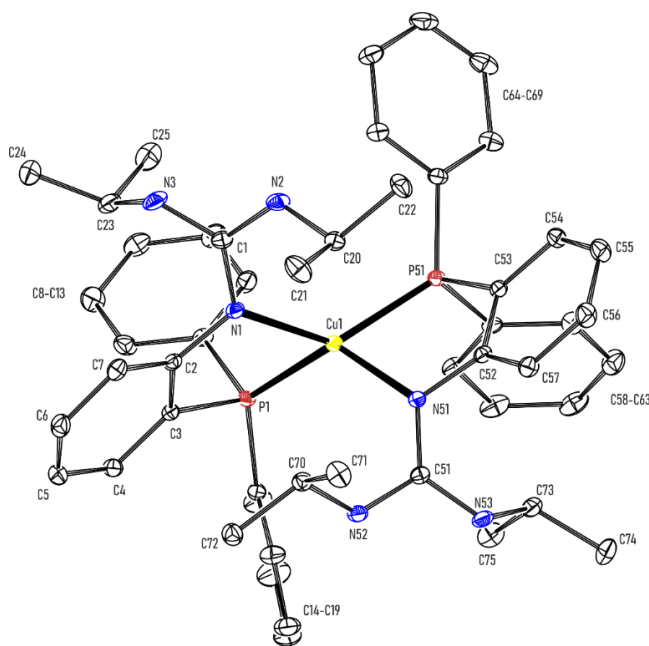
Guanidinová funkční skupina je dle očekávání téměř dokonale planární jen s minimální odchylkou C1 od roviny tvořené dusíky N1 – N3, největší odchylka se nachází v komplexu **2**, a to 0.019(3) Å. Délka vazeb C – N se ovšem liší – ve všech třech diskutovaných komplexech je nejkratší vazba C1 – N1, zbylé dvě vazby pak mají přibližně stejnou délku. Lze tedy usuzovat, že

nedochází k plné delokalizaci elektronů v rámci guanidinového fragmentu, neboť vazba C1 – N1 má vzhledem délce částečně charakter vazby dvojně, ostatní dvě vazby jsou spíše vazby jednoduché. Zatímco ve struktuře měďných komplexů **1** a **3** je rozdíl v délkách vazeb pouze okolo 0.02 Å, ve stříbrném komplexu je rozdíl násobný, a to 0.05 – 0.07 Å.

Vzdálenost donorových atomů dusíku i fosforu od centrálního atomu kovu je dle očekávání větší v případě stříbrného komplexu **2**, jelikož stříbrný ion má větší iontový poloměr nežli ion měďný. Rozdíl však není pro obě donorové skupiny totožný, zatímco dusík N1 je od stříbrného iontu dále zhruba o 0.4 Å než v měďných komplexech, rozdíl ve vzdálenosti fosfinových skupin je menší, a to přibližně 0.15 Å.

Geometrie fosfinové skupiny zůstává napříč všemi třemi komplexy prakticky totožná, součet vnitřních úhlů mezi aromatickými substituenty se ve všech třech případech pohybuje okolo hodnoty 315°, stejně tak délky vazeb P – C jsou ve všech případech téměř totožné.

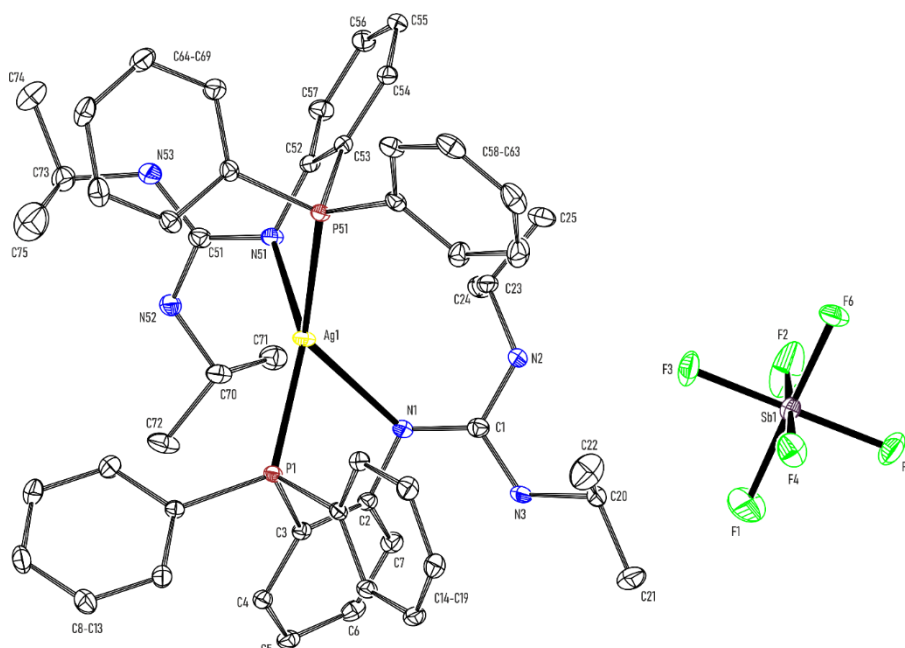
Podobná je i hodnota torzního úhlu svíraného oběma donorovými skupinami na fenylenovém skeletu, tento úhel je ve všech případech menší než 10°. Skupiny substituentů si tedy na rigidním 1,2-fenylenovém skeletu výrazně nepřekáží a nedochází k jejich velkému odklonění od roviny tvořené aromatickým kruhem.



 Br1

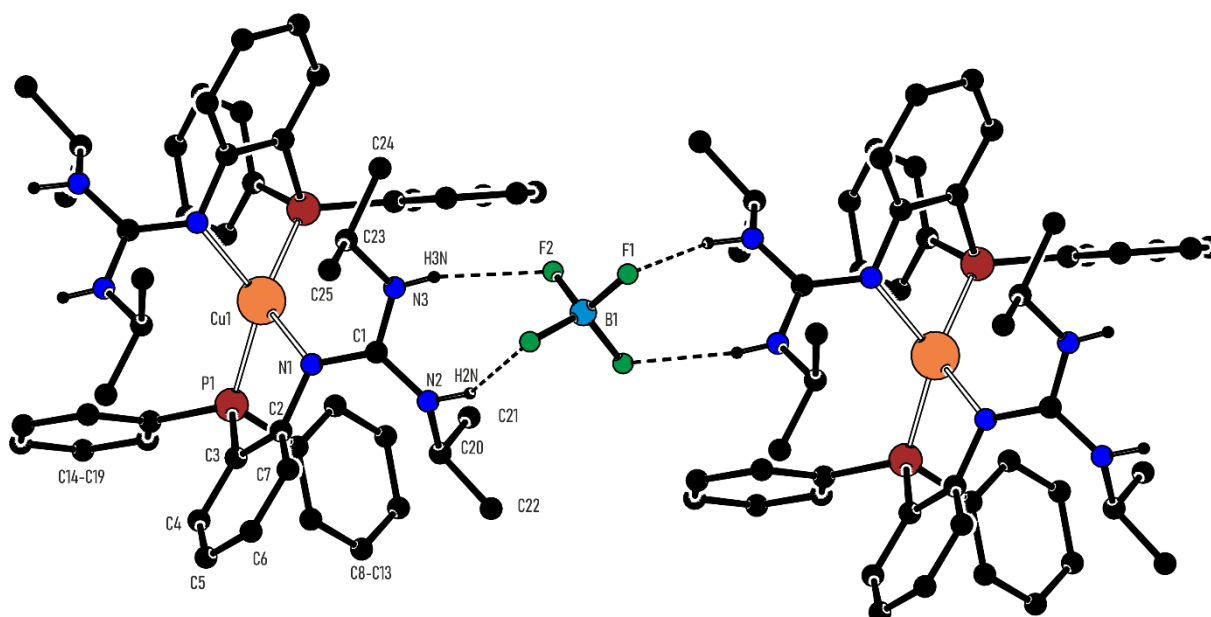
**Obrázek 3.1.4.2:** Krystalová struktura stříbrného komplexu **2**. Elipsoidy teplotního pohybu vyobrazeny na hladině 30%, vodíkové atomy byly kvůli přehlednosti vynechány.





**Obrázek 3.1.4.3:** Krystalová struktura komplexu  $3 \times \text{DCM}$ , elipsoidy teplotního pohybu zobrazeny na hladině pravděpodobnosti 30%. Molekula rozpouštědla a vodíkové atomy byly pro přehlednost vynechány.

Společným rysem struktur všech připravených komplexů je přítomnost vodíkových vazeb. Guanidinová skupina ligandu obsahuje dva vodíkové atomy navázané na elektronegativní dusíkový atom, je tedy vhodným donorem pro tvorbu vodíkové vazby. Jako akceptor ve všech diskutovaných komplexech slouží atomy halogenů koordinujícího či nekoordinujícího protiiontu. Struktury intermolekulárních interakcí v diskutovaných látkách jsou znázorněny na **Obrázcích 3.1.4.4–3.1.4.6**. Vodíková vazba se nejčastěji popisuje parametrem její délky, což je vzdálenost mezi atomem donoru a akceptoru. Její hodnota se nejčastěji pohybuje v rozmezí 2.8 až 3.2 Å.<sup>44</sup> Dále vodíkovou vazbu popisuje úhel svíraný donorem, vodíkovým atomem a atomem akceptoru, přičemž ideální hodnoty 180° dosahuje spíše výjimečně. Důležité parametry vodíkových interakcí jsou shrnuty v **Tabulce 3.1.4.2**.

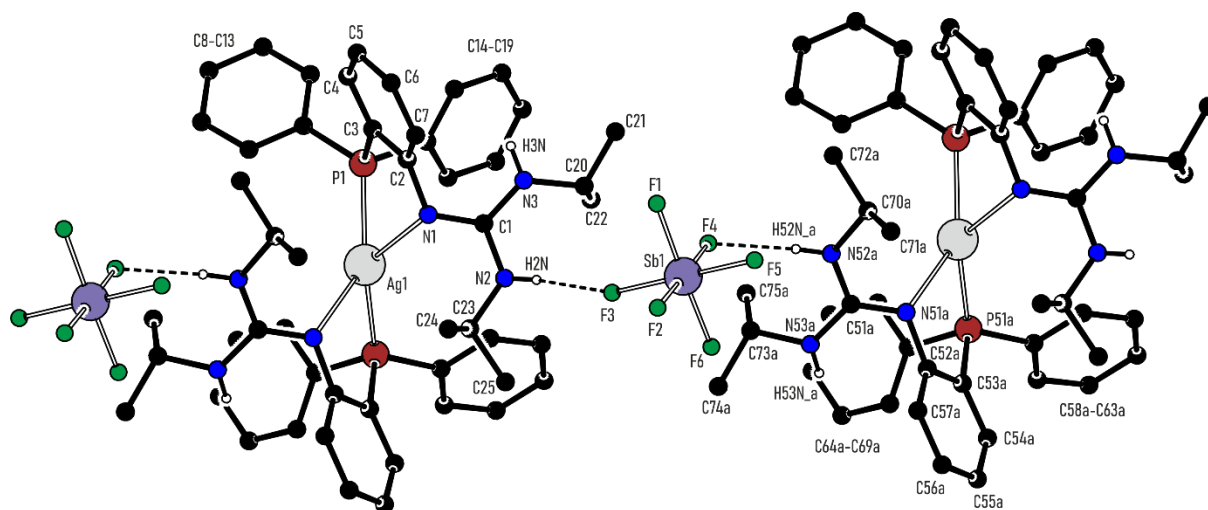


**Obrázek 3.1.4.4:** Znázornění systému vodíkových interakcí ve struktuře komplexu  $1 \times$  DCE. Pro zjednodušení byla vynechána molekula solvatujícího rozpouštědla a zobrazeny jsou jen vodíkové atomy účastnící se vodíkové interakce. Zajímavá je symetrie komplexu, neboť měďný ion se nachází na dvojitě rotační ose (ve směru osy *b*), stačí pro popis asymetrické jednotky pouze polovina molekuly komplexu.

**Tabulka 3.1.4.2:** Parametry vodíkových interakcí, které byly nalezeny programem Platon ve struktuře připravených komplexů.

Sloučenina	$1 \times$ DCE	<b>2</b>	$3 \times$ DCM
Parametr	Vzdálenost [Å]/Úhel [°]		
N2 – H ... A	3.043(4)	3.089(3)/3.106(3)	3.525(2)/3.527(2)
$\sphericalangle$ N2 – H ... A	144	151/164	162/158
N3 – H ... A	3.024(5)	–	3.460(2)/3.420(2)
$\sphericalangle$ N3 – H ... A	159	–	168/159

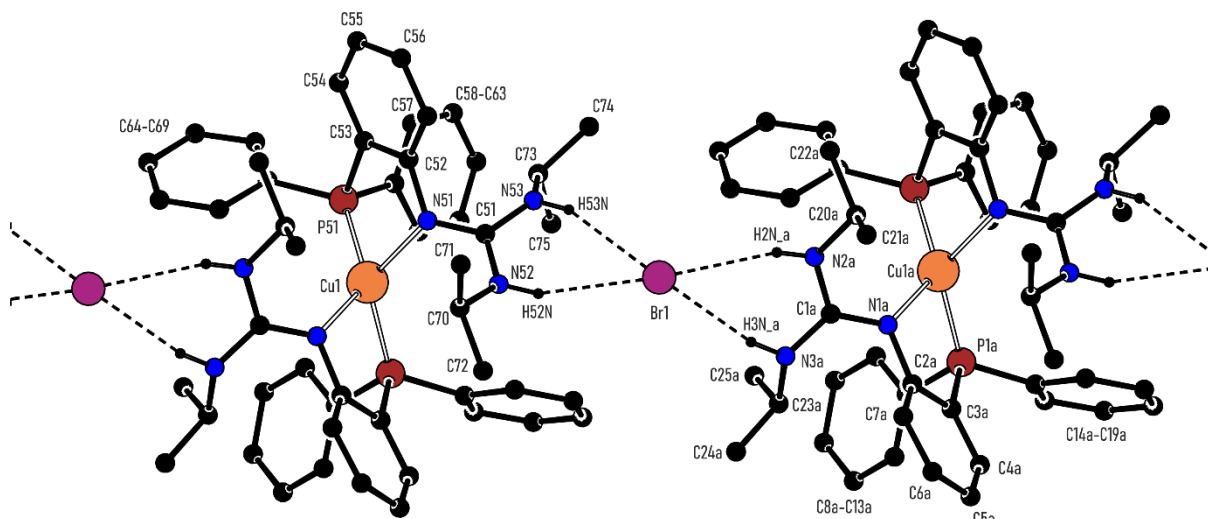
Z trojice připravených komplexů vybočuje stříbrný komplex **2**, v jehož struktuře jsou guanidinové vodíky orientovány ve vzájemné poloze „anti“, kdežto v měďných komplexech míří oba stejným směrem a váží se ke stejnému iontu akceptoru.



**Obrázek 3.1.4.5:** Obrázek znázorňující systém vodíkových vazeb ve struktuře komplexu **2**.

Zobrazeny jsou jen vodíkové atomy zapojené do vodíkové interakce.

Svou délkou se z očekávaného rozsahu 2.8–3.2 Å vymykají vodíkové interakce v měďném komplexu **3** × DCM. Vzdálenost guanidinových dusíků od bromidového aniontu je neobvykle dlouhá (3.42 – 3.52 Å), tuto skutečnost však lze přisoudit velkému iontovému poloměru bromidového akceptoru a síle vodíkové vazby.



**Obrázek 3.1.4.6:** Systém vodíkových vazeb ve struktuře komplexu **3** × DCM. Pro přehlednost jsou zobrazeny jen vodíkové atomy účastníci se intermolekulárních interakcí.

### 3.2 Příprava a charakterizace zlatných komplexů

#### 3.2.1 Syntéza zlatných komplexů

Jako zdroj zlatného iontu pro reakce se studovaným ligandem **L** posloužil komplex  $[\text{AuCl}(\text{Me}_2\text{S})]$  obsahující dobře odstupující dimethylsulfidový ligand a koordinující chloridový anion, a také komplex  $[\text{Au}(\text{tht})_2][\text{SbF}_6]$ , který slouží jako zdroj „obnaženého“ zlatného iontu, neboť je koordinován dvěma molekulami dobře odstupujícího tetrahydrothiofenového ligandu a jeho náboj je kompenzován nekoordinujícím hexafluoridoantimoničnanovým aniontem. V reakci s oběma prekurzory se ligand **L** chová jako čistý P-donor. S prvním jmenovaným poskytuje lineární komplex  $[\text{LAuCl}]$  (**5**), při reakci s druhým prekurzorem dochází ke koordinaci dvou molekul ligandu za vzniku taktéž lineárního komplexu  $[\text{L}_2\text{Au}][\text{SbF}_6]$  (**6**). Dále byla studována reakce soli ligandu **L**·HCl s prekurzorem  $[\text{AuCl}(\text{Me}_2\text{S})]$ , jejímž produktem je komplex  $[(\text{LH})\text{AuCl}]\text{Cl}$  (**7**), který je analogický komplexu **5**, avšak s protonovanou guanidinovou funkční skupinou. Vzhledem k tomu, že se i neutrální ligand chová vůči zlatnému iontu jako P-donor, protonace guanidinové funkce nemá na koordinační mód ligandu žádný vliv.

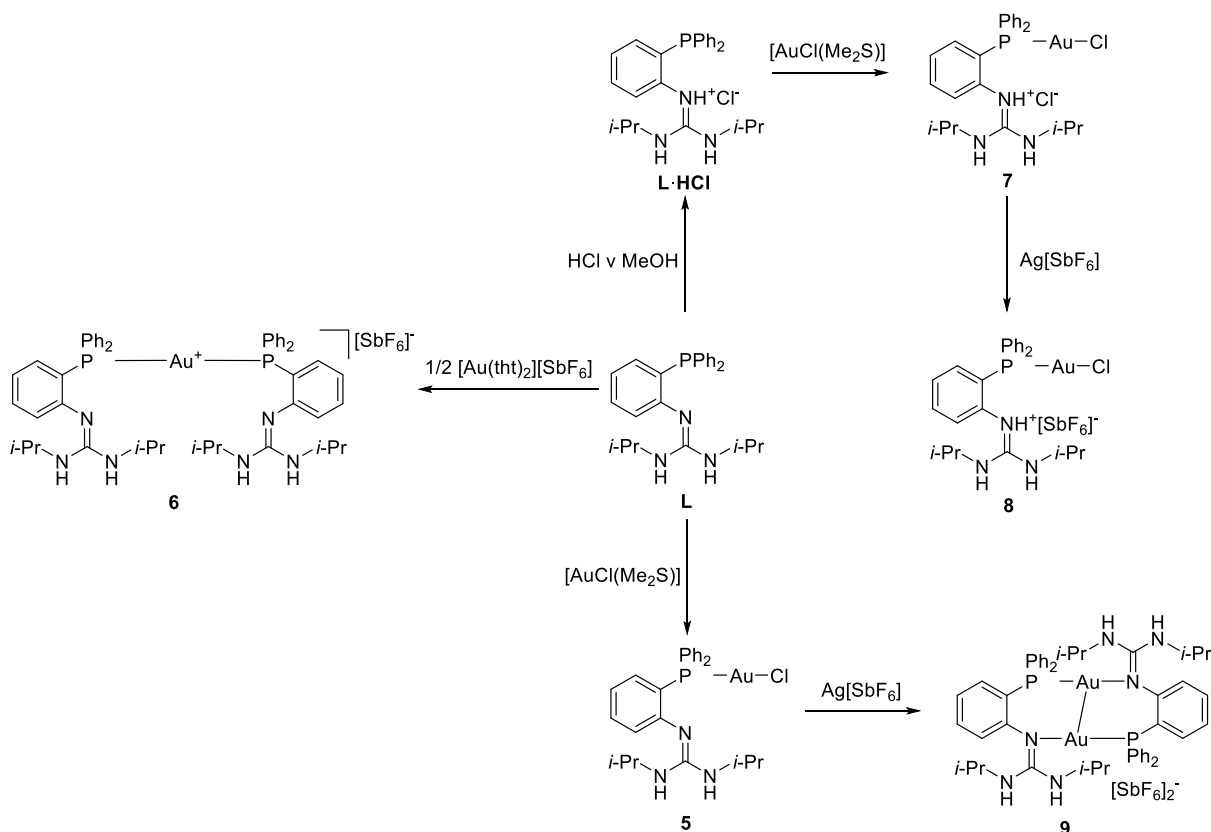


Schéma 3.2.1.1: Reakční schéma přípravy zlatných komplexů **4** – **8**

Dále byly studovány reakce komplexů **7** a **5** se stříbrnou solí  $\text{Ag}[\text{SbF}_6]$  se stechiometrií 1:1, při které dochází k odtržení chloridového iontu za vzniku nerozpustného chloridu stříbrného. Produktem první reakce je komplex s vyměněným protiiontem kompenzujícím náboj guanidiniové skupiny, a to komplex  $[(\text{LH})\text{AuCl}][\text{SbF}_6]$  (**8**). Abstrakce chloridu z komplexu **5** dává vzniknout zajímavějšímu produktu – jelikož je tentokrát odtržen chlorid z koordinační sféry zlatného iontu, vzniká koordinační vakance, která je zaplněna koordinací druhé guanidinového dusíku druhé molekuly komplexu. Vzniká tak dvojjaderný dimer  $[\text{L}_2\text{Au}_2][\text{SbF}_6]_2$  (**9**), ve kterém se ligand chová jako můstkující P,N-donor a mezi zlatnými ionty dochází ke geometricky vynucené aurofilní interakci. Původním záměrem bylo připravit acetonitrilový adukt  $[\text{LAu}(\text{MeCN})][\text{SbF}_6]$ , proto byla reakce provedena za přítomnosti nadbytku acetonitrilu. Ačkoliv by se dalo očekávat, že v přítomnosti donorového rozpouštědla dojde ke stabilizaci zlatného iontu molekulou acetonitrilu, zdá se, že z důvodu příznivé geometrie je nakonec preferována tvorba dimeru, ve kterém dochází ke koordinaci guanidinového dusíku (který je na poměry dusíkatých donorů relativně měkkým donorem) za současné stabilizace prostřednictvím zmíněné aurofilní interakce.

### 3.2.2 NMR spektra zlatných komplexů

Všechny připravené zlatné komplexy byly charakterizovány pomocí NMR spektroskopie. Naměřené hodnoty jsou shrnuty v **Tabulce 3.2.2.1**. Vzhledem k rozdílné rozpustnosti komplexů nebylo možné je rozpustit v témž deuterovaném rozpouštědle, což hlavně v případě protonovaných komplexů **7** a **8** vysvětluje obrovský rozdíl v chemických posunech NH a  $\text{NH}^+$  protonů, které jsou známé svou závislostí posunu na interakci s použitým rozpouštědlem. Velký rozdíl v posunu methylových protonů isopropylového přívěsku je mezi kationickým komplexem **6**, s hodnotou  $\delta_{\text{H}}$  0.75 ppm a ostatními komplexy, jejichž posuny se pohybují v rozmezí  $\delta_{\text{H}}$  1.04 – 1.21 ppm a jejich methylové protony jsou tak více elektronicky odstíněny. Překvapivě málo se však liší posun sousedních CH protonů komplexů **5** a **6**, které mají prakticky totožnou hodnotu.

**Tabulka 3.2.2.1:** Hodnoty vybraných chemických posunů v NMR spektrech zlatných komplexů

Látka (Rozpouštědlo)	<b>5</b> (CDCl <sub>3</sub> )	<b>6</b> (CDCl <sub>3</sub> )	<b>7</b> (Aceton)	<b>8</b> (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	<b>9</b> (Aceton)
<b><sup>1</sup>H NMR</b>	$\delta$ (ppm)				
CH <sub>3</sub>	1.04	0.75	1.18	1.21	1.12
CH	3.57	3.59	4.03	3.63	4.16
NH	3.82	3.73	8.03	5.25	5.53
NH <sup>+</sup>	–	–	9.97	6.73	–
<b><sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR</b>					
CH <sub>3</sub>	23.61	23.05	23.18	22.79	23.37
CH	43.12	42.84	46.38	46.23	47.09; 47.18
C <sup>ipso</sup> Guanidin	149.13	150.12	154.99	152.1	158.76
C-P	121.63	121.83	–	–	125.65
C-N	153.95	153.69	140.84	139.29	148.67
<b><sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR</b>					
PPh <sub>2</sub>	26.2	37.4	24.72	24.21	23.84

Stejný signál ve spektrech komplexů **7** a **9**, měřených v deuterovaném acetonu, je posazený přibližně o 0.5 ppm výše, než ve spektrech komplexů měřených v chlorovaných rozpouštědlech. Zdá se tedy, že posun isopropylových CH protonů závisí spíše na použitém rozpouštědle, než na koordinačním módu a protonaci guanidinové skupiny.

Chemický posun již zmíněných NH protonů závisí na obou těchto parametrech – u komplexů **5** a **6** s nenabitou guanidinovou skupinou, jejichž spektra byla získána měřením roztoku v deuterovaném chloroformu, se signál příslušející amidickým vodíkům nachází na podobných  $\delta_{\text{H}}$  3.82 (**5**) a 3.73 (**6**) ppm. Spektra látek **7** a **8** s nabitou guanidiniovou skupinou obsahují navíc signál NH<sup>+</sup> protonu. Ve spektru látky **7** měřené v acetonu, se signál dvojice NH vodíků nachází při  $\delta_{\text{H}}$  8.03 ppm a NH<sup>+</sup> proton dokonce při 9.97 ppm. Oba signály jsou pak v případě komplexu **8**, který byl měřen v deuterovaném dichlormethanu, položeny přibližně o 3 ppm níže, tedy u  $\delta_{\text{H}}$  5.25 a 6.73 ppm. Ve spektru dimeru **9** se pak signál nachází při  $\delta_{\text{H}}$  5.53 ppm, což je o 2 ppm výše, než u komplexů **5** a **6**, nicméně rozdíl lze nejspíš připsat primárně acetonu, jakožto použitému rozpouštědлу.

Signály isopropylových CH<sub>3</sub> a CH uhlíků ve <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR spektrech všech komplexů se nachází na obvyklých hodnotách a vzájemně se polohou příliš neliší. Totéž lze říci i o signálech kvarterního uhlíku C-P fenylenového skeletu, který však se však ve spektrech protonovaných komplexů **7** a **8** nepodařilo nalézt. Nejvyšší hodnotu posunu guanidinového C<sup>ipso</sup> (δ<sub>C</sub> 158.76 ppm) vykazuje spektrum dimeru **9**, v němž je guanidinová funkce prostřednictvím iminového dusíku koordinována ke zlatnému iontu. Posuny C-N kvarterního uhlíku fenylenového skeletu lze pak rozdělit do třech skupin, dvojice komplexů **5** a **6** s neutrální guanidinovou skupinou s posuny okolo δ<sub>C</sub> 154 ppm, protonované komplexy **7** a **8** při nižších 140 ppm a dimer **9** na půl cesty při δ<sub>C</sub> 148.67 ppm.

Ve fosforovém NMR spektru dochází oproti volnému ligandu (δ<sub>P</sub> -13.8 ppm) po koordinaci ve všech případech ke změně směrem ke kladným hodnotám chemického posunu. Všechny komplexy se stechiometrií L: Au 1:1 se pohybují v rozmezí posunů δ<sub>P</sub> 23.8 – 26.2 ppm. Z celé série se tak vymyká komplex se dvěma molekulami ligandu koordinovanými ke zlatnému iontu, jehož chemický posun fosfinové skupiny je 37.4 ppm. Podobný trend v rozdílu chemických posunů fosfinové skupiny vykazují i spektra analogických komplexů [AuCl(PPh<sub>3</sub>)] (δ<sub>P</sub> 32.6 ppm)<sup>45</sup> a [Au(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (δ<sub>P</sub> 45.0 ppm),<sup>46</sup> v nichž jako ligand vystupuje trifenylofosfin, jehož atom fosforu je v porovnání s ligandem **L** elektronově chudší.<sup>40</sup>

### 3.2.3 Hmotnostní spektra zlatných komplexů

Od všech připravených zlatných komplexů byla získána hmotnostní spektra, a to technikou ionizace elektrosprejem v kladném módu detekce. Ve spektrech neutrálního komplexu **5** a protonovaných komplexů **7** a **8** byl identifikován pík při *m/z* 636, který přísluší částici [AuCl(LH)]<sup>+</sup>. Ve všech třech případech k jeho vzniku dochází odlišným mechanismem, zatímco u komplexu **5** dochází k ionizaci prostřednictvím protonace guanidinové skupiny, komplexy **7** a **8** se ionizují ztrátou protiiontu, tedy chloridu, respektive hexafluoridoantimoničnanu.

Pík o *m/z* 1003 je pozorován ve spektrech dvojnásobně koordinovaného komplexu **6** a dimeru **9**. Mechanismem ionizace komplexu **6** za vzniku tohoto iontu je opět očekávaná ztráta hexafluoridoantimoničnanového protiiontu. Naproti tomu přítomnost pozorovaného píku ve spektru komplexu **9** je spíše překvapením, neboť mechanismus jeho vzniku je výrazně složitější a zahrnuje mimo odštěpení obou hexafluoridoantimoničnanových aniontů i ztrátu jednoho z dvojice zlatných jader. Lze jen spekulovat, zda se v případě obou komplexů jedná o totožnou částici s oběma molekulami **L** koordinovanými prostřednictvím fosfinové skupiny, jako je očekávané u komplexu **6**, či je fragment vzniklý rozštěpením dimeru **9** izomerem s jednou molekulou ligandu koordinovanou prostřednictvím guanidinového dusíku.

### 3.2.4 Rentgenostrukturní analýza zlatných komplexů

Od všech pěti nových zlatných komplexů se podařilo připravit krystalky vhodné k analýze prostřednictvím difrakce rentgenového záření na monokrystalu. Krystalek komplexu **5** byl vypěstován z roztoku připraveného smísením ligandu a zlatného prekursoru o příslušné stechiometrii v dichlormethanu a následným převrstvením této reakční směsi hexanem. Pro měření byl vybrán bezbarvý hranolek o rozměrech  $0.12 \times 0.09 \times 0.09 \text{ mm}^3$ . Látka krystalizuje v jednoklonné soustavě  $P2_1/c$ , elementární buňka obsahuje čtyři vzorcové jednotky a nenacházejí se v ní molekuly rozpouštědla. Komplex **6** byl krystalizován obdobným způsobem, tedy převrstvením reakční směsi rozpuštěné v dichlormethanu hexanem. Získány byly čiré krystalky, z nichž byl vybrán hranolek o rozměrech  $0.10 \times 0.09 \times 0.06 \text{ mm}^3$ , jehož měřením byla určena struktura komplexu, bez přítomnosti solvatujících molekul rozpouštědla. Látka krystalizuje v jednoklonné krystalové soustavě, elementární buňka obsahuje čtyři vzorcové jednotky. Prostorová grupa je  $P2_1/n$ . Monokrystal kationtového komplexu **7** byl připraven rozpuštěním amorfního komplexu v dichlormethanu a následným převrstvením heptanem. Po několika dnech došlo k prokrystalizování směsi, z připravených krystalků byl vybrán bezbarvý hranol o rozměrech  $0.10 \times 0.08 \times 0.06 \text{ mm}^3$ . V elementární buňce se nachází dvě vzorcové jednotky komplexu, látka krystalizuje v trojklonné soustavě s prostorovou grupou  $P-1$ . Ve struktuře látky se nachází dutiny, které jsou střídavě zaplňovány molekulami vody, pocházející z vlhkosti obsažené v použitých rozpouštědlech, a také chloridovými ionty, které kompenzují náboj guanidiniové skupiny komplexu. Ve struktuře se dále nachází jedna molekula solvatujícího dichlormethanu na každou molekulu komplexu. Monokrystal se podařilo připravit i srážením z roztoku v 1,2-dichlorethanu, nicméně data získaná jeho měřením nebyla dostatečně kvalitní pro určení struktury. Látka **8** byla vykrystalizována převrstvením roztoku komplexu v 1,2-dichlorethanu heptanem. Pro určení struktury byl vybrán jehlicovitý čirý krystalek o rozměrech  $0.19 \times 0.13 \times 0.05 \text{ mm}^3$ . Bylo zjištěno, že komplex krystalizuje v trojklonné krystalové soustavě se symetrií prostorové grupy  $P-1$ . V základní buňce se kromě dvou vzorcových jednotek komplexu nachází jedna molekula 1,2-dichlorethanu. Krystal zlatného dimeru, který by byl vhodný k difrakci rentgenového záření, byl připraven převrstvením roztoku vzniklého rozpuštěním komplexu v dichlormethanu cyklohexanem. Po několika dnech se v kyvetě objevily čiré krystalky, z nichž byl vybrán hranolek o rozměrech  $0.17 \times 0.06 \times 0.06 \text{ mm}^3$ . Bylo určeno, že látka krystalizuje v jednoklonné soustavě, její symetrie odpovídá prostorové grupě  $P2_1/n$  a v elementární buňce se nachází dvě vzorcové jednotky, a navíc čtyři molekuly solvatujícího dichlormethanu. Veškeré důležité krystalografické parametry jsou shrnuty v **Tabulce 5.2.1**, která se nachází v experimentální části práce.

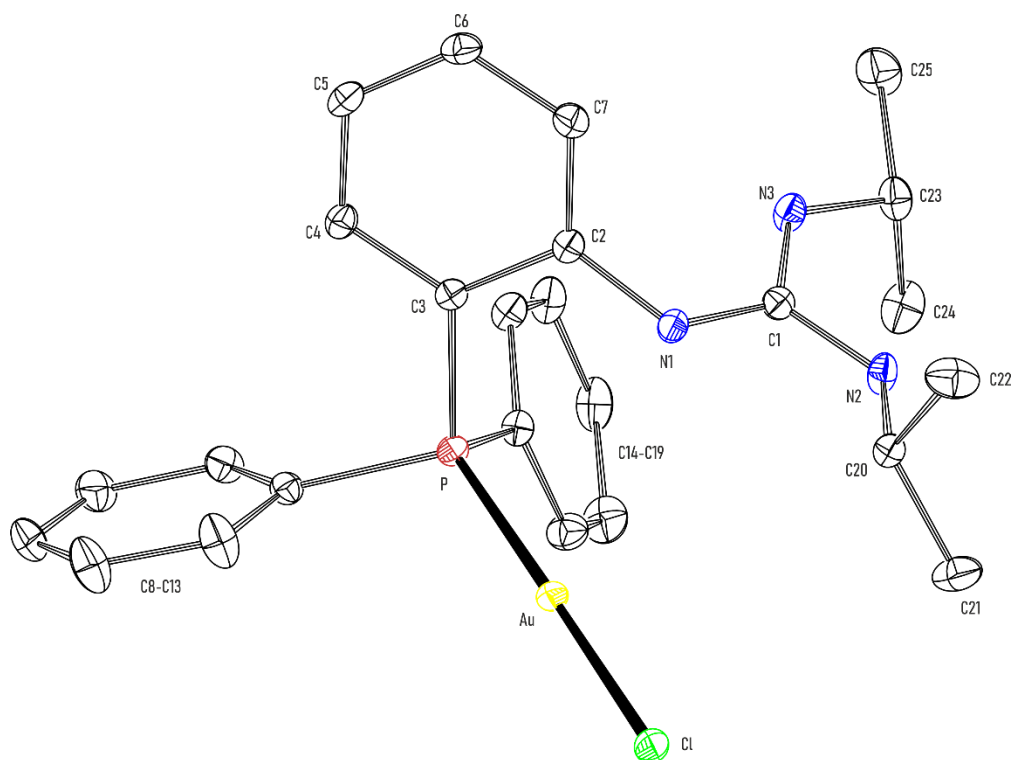


**Tabulka 3.2.4.1:** Vybrané geometrické parametry Au<sup>I</sup> komplexů **5-9** a referenčních látek

Sloučenina	<b>5</b> [AuCl(PPh <sub>3</sub> )]	<b>6</b> [Au(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ][BF <sub>4</sub> ]	<b>7</b> × H <sub>2</sub> O × DCM	<b>8</b> × ½ DCE	<b>9</b> × 2 DCM
Parametr	Vzdálenost [Å]/Úhel [°]				
Au – P	2.2287(5) (2.2314(4))	2.3007(6)/2.3035(6) (2.321(3)/2.322(3))	2.2276(7)	2.2279(8)	2.2491(8)
Au – Cl	2.2960(6) (2.2903(4))	–	2.2821(7)	2.2968(9)	–
C1 – N1	1.301(2)	1.315(2)/1.304(2)	1.358(3)	1.355(4)	1.340(3)
C1 – N2	1.356(2)	1.353(2)/1.357(2)	1.335(3)	1.337(1)	1.358(3)
C1 – N3	1.366(2)	1.367(3)/1.372(3)	1.321(3)	1.277(8)	1.336(3)
N1 – C2	1.391(2)	1.392(2)/1.391(2)	1.443(3)	1.434(5)	1.431(3)
P – C3	1.807(2) (1.810(1))	1.804(2)/1.800(2) (1.800(9)/1.801(9))	1.822(3)	1.821(3)	1.823(3)
P – C8	1.820(2) (1.810(1))	1.821(2)/1.815(2) (1.823(9)/1.815(9))	1.815(3)	1.811(3)	1.814(3)
P – C14	1.817(2) (1.813(1))	1.811(2)/1.811(2) (1.79(1)/1.789(9))	1.816(3)	1.811(3)	1.804(3)
∠P-Au-Cl	178.84(2) (179.24(1))	–	176.35(3)	177.38(3)	–
Rovina N – C1	0.008 (2)	0.007(2)/0.020(2)	0.017(2)	0.038(3)/0.042(3)	0.003(2)
∠ P1-C2-C3-N1	11.7(2)	8.1(2)/2.6(2)	3.6(3)	4.8(4)	1.9(3)

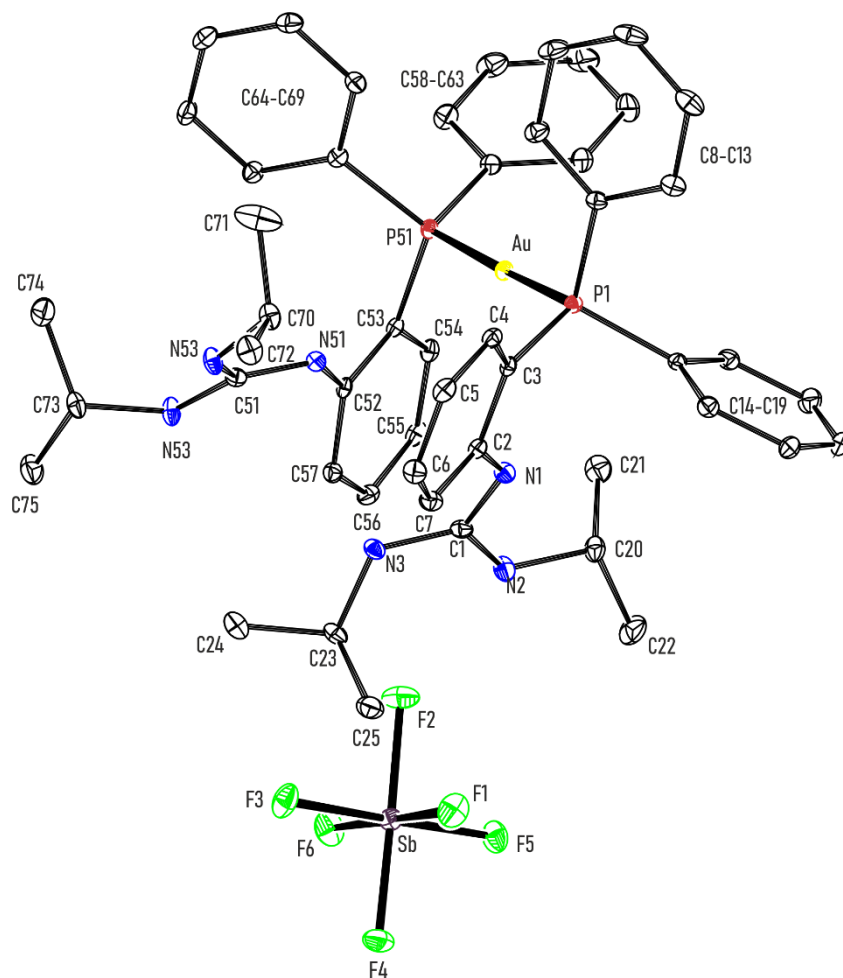
Parametrem unikátním pro komplex **6**, je úhel ∠P-Au-P s hodnotou 175.84(3)° – srovnatelný komplex 167.3(1)°. V komplexu **9** × 2 DCM lze navíc určit úhel ∠P-Au-N 174.77(7)°, vzdálenost Au – N 2.072(2) Å a Au – Au 2.9003(4) Å.

Na rozdíl od iontů  $\text{Cu}^{\text{I}}$  a  $\text{Ag}^{\text{I}}$  má ion  $\text{Au}^{\text{I}}$  se stejnou elektronovou konfigurací vlivem relativistických efektů větší snahu tvořit lineárně koordinované komplexy, kde má centrální částice koordinační číslo 2. Struktura všech diskutovaných komplexů je v souladu s tímto očekáváním, neboť úhel svíraný mezi ligandy se vždy blíží hodnotě  $180^\circ$ , tedy ideálnímu lineárnímu uspořádání. Struktury všech nových komplexů jsou vyobrazeny na **Obrázcích 3.2.4.1–3.2.4.5**.



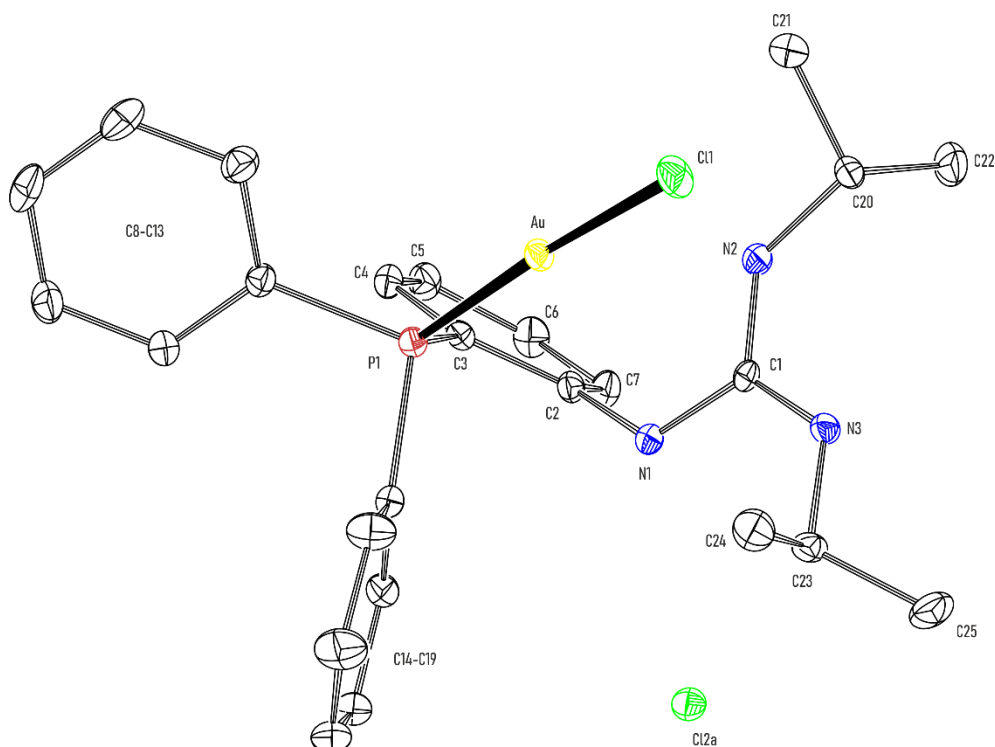
**Obrázek 3.2.4.1:** Struktura zlatného komplexu **5**. Elipsoidy teplotního pohybu vyobrazeny na hladině pravděpodobnosti 30%. Pro přehlednost byla molekula vyobrazena bez atomů vodíku.

Délkou vazby Au – P z celé série vybočuje jen komplex **6**, jehož vzdálenost ligandu od centrálního iontu kovu je oproti ostatním komplexům přibližně o 0.07 Å delší. Tento rozdíl je analogický tomu, jenž lze pozorovat mezi krystalovými strukturami dvojice komplexů [AuCl(PPh<sub>3</sub>)] a [Au(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][BF<sub>4</sub>], kde vazba Au – P komplexu s dvěma trifenyfosfinovými ligandy je delší 0.09 Å.<sup>47,48</sup> Vzdálenost Au – Cl ve struktuře komplexů se vzorcem [LAuCl] je ve všech látkách prakticky totožná a velice blízká referenční hodnotě komplexu [AuCl(PPh<sub>3</sub>)].



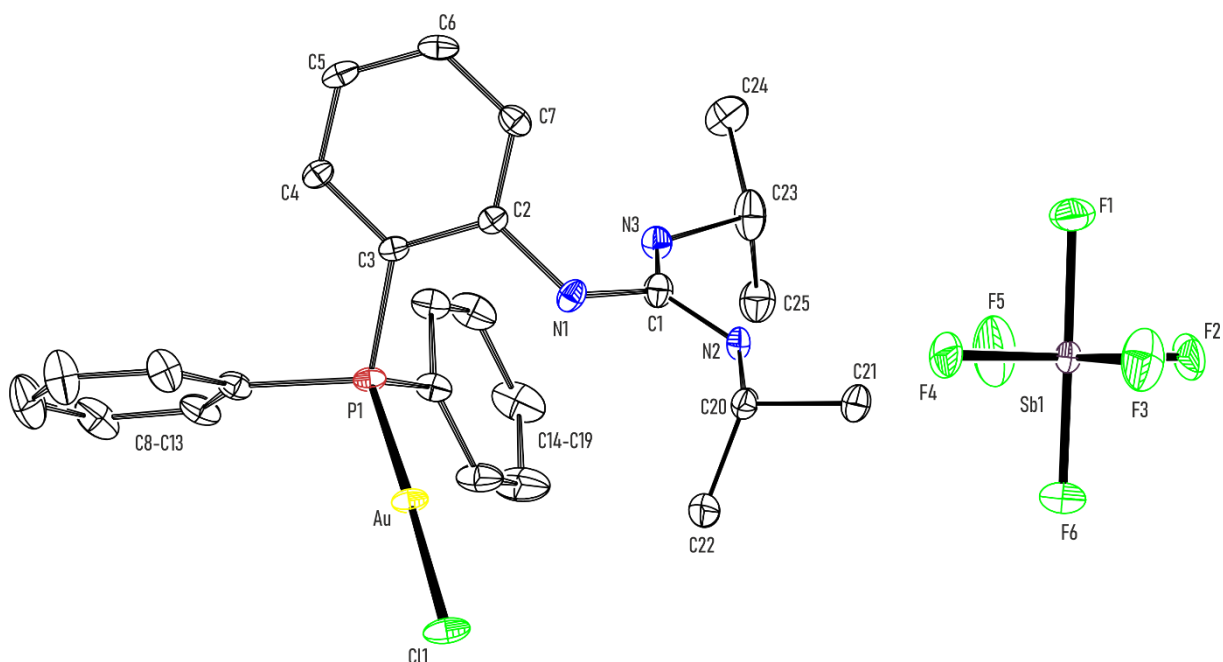
**Obrázek 3.2.4.2:** Struktura komplexu **6**. Elipsoidy teplotního pohybu vyobrazeny na hladině pravděpodobnosti 30%. Pro větší přehlednost je molekula vykreslena bez přítomnosti vodíkových atomů.

Zatímco v komplexech **5** a **6**, které obsahují koordinovaný nenabitý fosfinoguanidinový ligand **L**, se nejkratší vazba P – C nachází mezi atomem fosforu a uhlíkem 1,2-fenylenového kruhu, v komplexech **7** a **8** s kationtovým ligandem (**LH**)<sup>+</sup> je vazba P – C3 naopak nejdelší z trojice. Obdobné poměry panují ve struktuře zlatného dimeru **9**, jehož dusík N1 je koordinován na zlatný ion, který se chová podobně jako proton, v tomto smyslu lze tedy hovořit o jisté analogii s komplexy **7** a **8**.



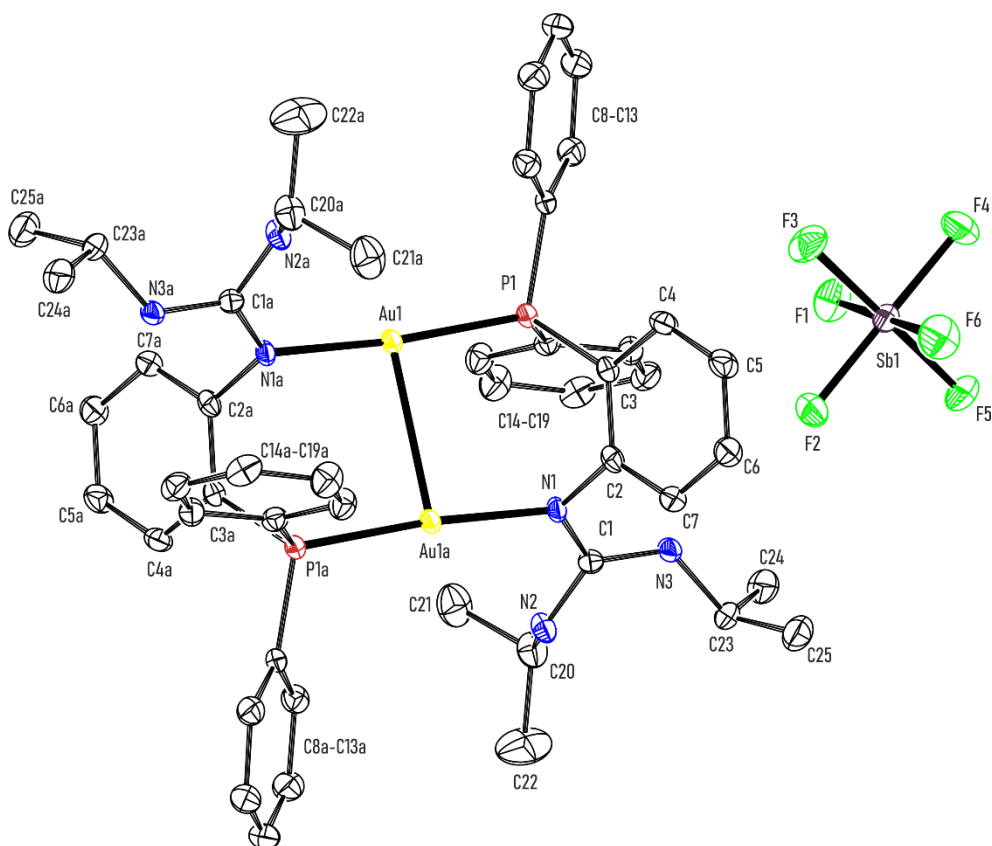
**Obrázek 3.2.4.3:** Struktura zlatného fosfinoguanidiniového komplexu **7**. Elipsoidy teplotního pohybu jsou vyobrazeny na hladině pravděpodobnosti 30%. Molekuly solvatující vody a 1,2-dichlorethanu byly pro přehlednost vynechány, komplex je taktéž vyobrazen bez vodíkových atomů.

Co se týče vazebných poměrů v guanidinové, potažmo guanidiniové funkční skupině, protonace má dle očekávání značný vliv na délku vazeb C – N. V komplexech **5** a **6** je vazba C1 – N1 o 0.04 – 0.07 Å delší než zbylá dvojice vazeb C1 – N2/N3. To odpovídá očekávání, že vazba mezi kvartérním uhlíkem a iminovým dusíkem je dvojná, zatímco zbylé dvě vazby jsou jednoduché. Protonací guanidinové skupiny se situace dramaticky promění a ve strukturách obou nabitých komplexů **7** i **8**, když vazba C1 – N1 je naopak nejdelší z celé trojice a s délkou okolo 1.355 Å se dostává na úroveň jednoduchých vazeb v komplexech nesoucích neutrální ligand. Naopak dochází ke zkrácení obou vazeb C1 – N2/N3, a to zhruba na půl cesty mezi délkou dvojně a jednoduchých vazeb v komplexech **5** a **6**, tedy na hodnotu okolo 1.336 Å. K výraznému zkrácení dochází u vazby C1 – N3 ve struktuře látky **8**, tj. na 1.277(8) Å. V dimerním komplexu **9** je rozdíl v délkách jednotlivých vazeb C1 – N nejmenší a pohybuje se mezi 1.336(3) a 1.358(3) Å, tedy zhruba v půlce intervalu mezi délkami jednoduchých a dvojně vazby v komplexech **5** a **6**, což překvapivě nejlépe odpovídá představě o Y-aromaticitě guanidiniových iontů a vzniku uspořádání s delokalizovanými vazbami o řádu 1.5, které by však bylo intuitivnější v případě protonovaných komplexů **7** a **8**.<sup>49,16</sup>



**Obrázek 3.2.4.4:** Struktura kationového komplexu **7**. Elipsoidy teplotního pohybu jsou vyobrazeny na hladině pravděpodobnosti 30%. Vodíkové atomy nejsou z důvodu přehlednosti zobrazeny.

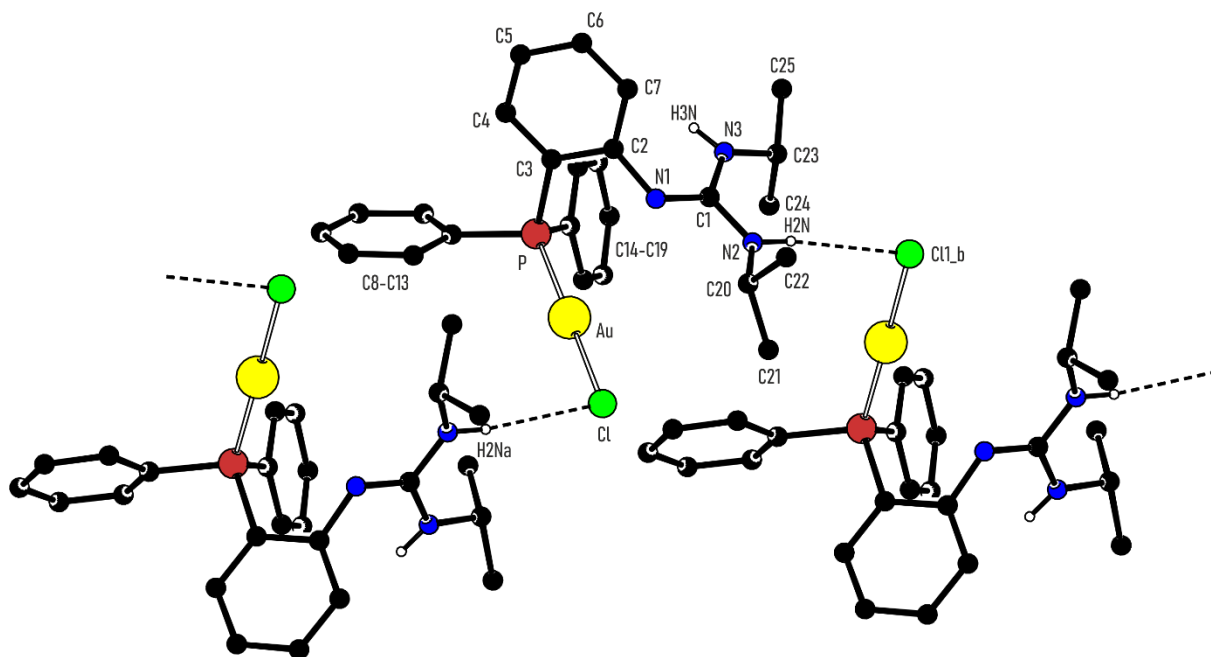
Guanidinová/guanidiniová funkce je ve všech případech veskrze planární s odchylkou kvartérního uhlíku C1 od roviny tvořené trojicí dusíkových atomů v řádu tisícín až nízkých setin Å, vliv protonace tedy není pozorovatelný. Překvapivě největší odchylku lze nalézt ve struktuře kationového komplexu **8**, a to 0.038(3)/0.042(3) Å. Odchylka však může být způsobena nepřesností modelu struktury, v níž dochází k disorderu guanidiniové funkce a při upřesňování modelu byla skupina atomů umístěna do dvou krajních poloh. Na co však protonace (či koordinace k Au<sup>I</sup>) pozorovatelný vliv má, je vzdálenost guanidinového dusíku N1 a kvartérního uhlíku C2, kterým se guanidinová funkce váže k 1,2-fenylenevému skeletu. Z téměř identických 1.391(2) Å v komplexech **5** a **6** dochází k jejímu prodloužení na 1.431(3) Å v dimerním komplexu **9** až na 1.443(3) Å v kationickém komplexu **7**.



**Obrázek 3.2.4.5:** Struktura zlatného dimeru **9**. Elipsoidy teplotního pohybu jsou zobrazeny na hladině pravděpodobnosti 30%. Struktura látky je pro přehlednost zobrazena bez vodíkových atomů.

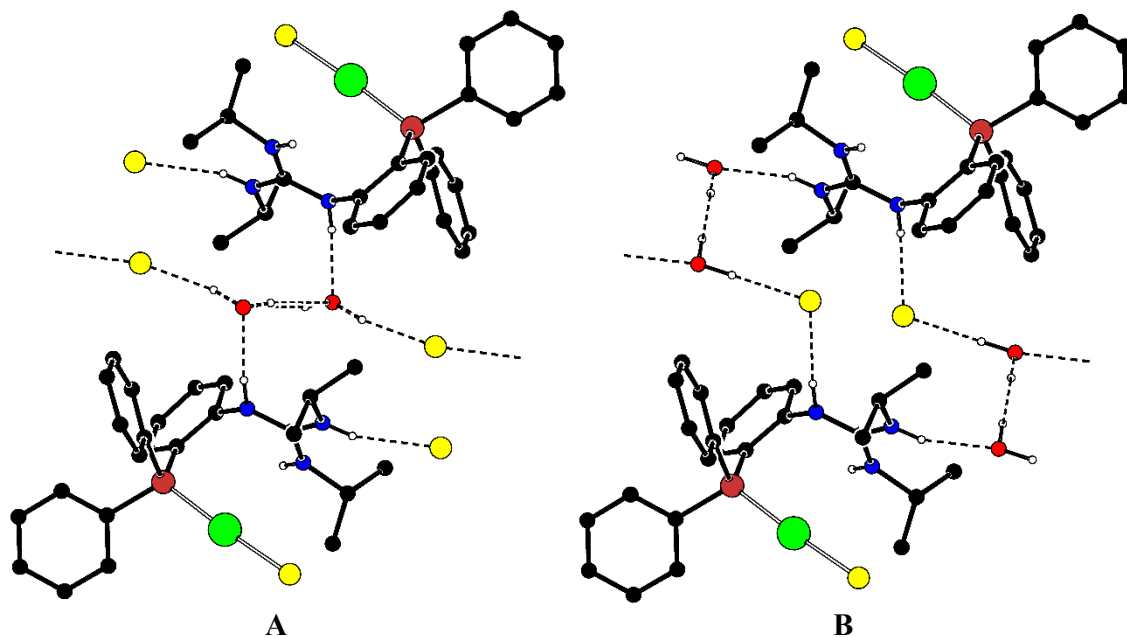
Díky přítomnosti guanidinové (resp. guanidiniové) funkční skupiny se ve struktuře většiny zlatných komplexů vyskytuje systém vodíkových interakcí. Například krystalová struktura sloučeniny **5** je protkána řetězci molekul propojených prostřednictvím vodíkových interakcí mezi jedním z amidických vodíků a chloridem, který je koordinován na zlatný ion, jak je ukázáno na **Obrázku 3.2.4.6**.

Vodíková interakce byla programem nalezena také ve krystalové struktuře komplexu **6**. Zde se však jedná pouze o vazbu spojující komplexní kation s anionem. Jako obvykle je donorem NH dusík guanidinové funkce a akceptorem je fluoridový atom hexafluoridoantimoničnanového aniontu. Vazba má délku 3.253(2) Å a svírá úhel 147°.



**Obrázek 3.2.4.6:** Vizualizace lineárního systému vodíkových vazeb nalezených programem Platon ve struktuře komplexu **5**. Vzdálenost donoru od akceptoru je 3.487(1) Å s úhlem na vodíku 168°. Pro přehlednost jsou zobrazeny jen vodíkové atomy guanidinové skupiny.

Komplikovaný systém vodíkových interakcí se nachází ve struktuře protonovaného komplexu  $7 \times \text{H}_2\text{O} \times \text{DCM}$ . Jelikož struktura obsahuje dutiny, jež jsou obsazovány buďto solvatujícími molekulami vody, nebo chloridovými anionty. V závislosti na tom, jakým způsobem je dvojice skupin obsazena, nachází se ve struktuře dva různé systémy vodíkových vazeb, které však v obou případech formují žebříkovité lineární řetězce. Jak vidno z **Obrázků 3.2.4.7A** a **3.2.4.7B**, dutiny mohou být zaplněny dvěma vzájemně inverzními způsoby, nicméně pozice ostatních atomů jsou na způsobu obsazení dutin akceptory vodíkových interakcí nezávislé. Molekuly vody plní dvojí roli, jelikož se zároveň chovají jako akceptor vodíkové interakce s guanidiniovou skupinou, tak jako donor ve vodíkové vazbě s chloridovým iontem.



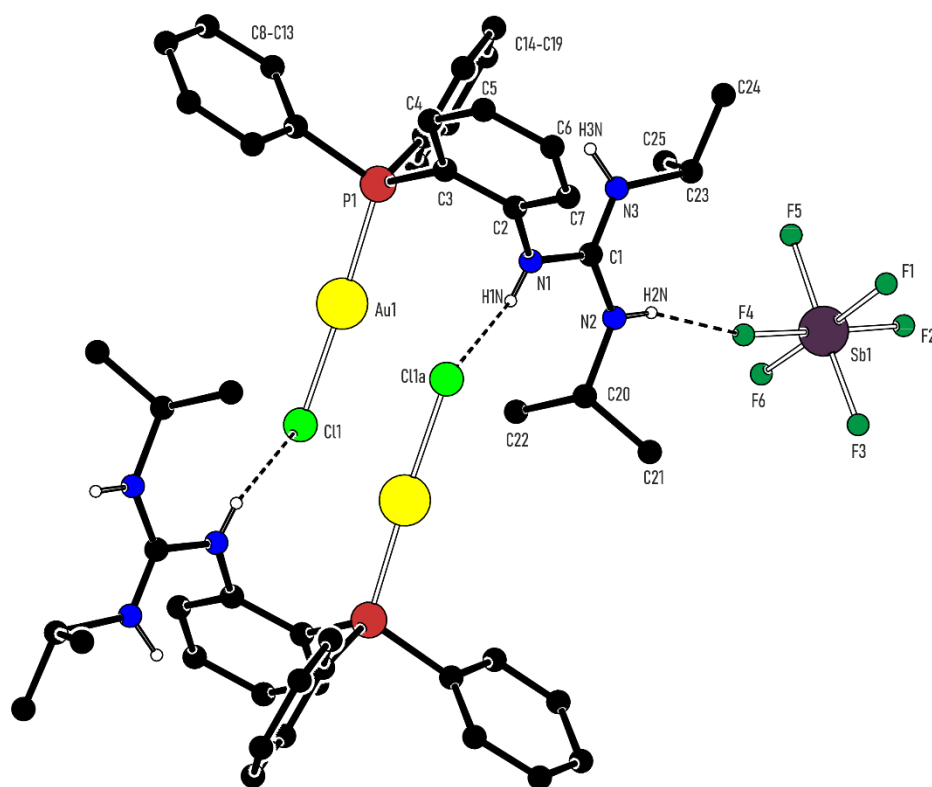
**Obrázky 3.2.4.7A a B:** Obrázky znázorňující oba vzájemně inverzní způsoby zaplnění dutin ve struktuře protonovaného komplexu  $7 \times \text{H}_2\text{O} \times \text{DCM}$ . Struktury jsou zobrazeny bez solvatujících molekul dichlormethanu a bez vodíkových atomů, které neparticipují na vodíkových interakcích.

Zajímavým způsobem jsou realizovány vodíkové interakce ve struktuře komplexu  $8 \times \frac{1}{2} \text{DCE}$ . Jednotlivé molekuly komplexu jsou uspořádány do dimerních jednotek prostřednictvím interakce mezi protonovaným dusíkem N1 a chloridem, jenž je koordinován na zlatný ion druhé molekuly. Vzdálenost donoru od akceptoru je 3.221(3) Å a úhel na vodíkovém atomu je 134°. Druhá vazba o délce 2.98(1) Å spojuje komplexní kation s aniontem  $[\text{SbF}_6]^-$ . Jako partner k donorovému dusíku N2 slouží opět fluoridový atom, analogicky jako ve struktuře komplexu 5. Úhel svíraný mezi donorem, vodíkovým atomem a atomem akceptoru je 163°. Dimer vzájemně svázaný vodíkovými vazbami je zobrazen na **Obrázku 3.2.4.8**.

Situace ohledně vodíkových vazeb v komplexu  $9 \times 2 \text{DCM}$  je analogická té ve struktuře komplexu 6. Vodíková interakce se uplatňuje pouze mezi guanidinovou skupinou a  $[\text{SbF}_6]^-$  aniontem.



Dalším typem vazby, která se vyskytuje v komplexu  $9 \times 2$  DCM, je aurofilní interakce. O aurofilní interakci hovoříme v případě, že vzdálenost mezi zlatnými ionty je menší, než odpovídá součtu Van der Waalsových poloměrů těchto iontů (3.7 Å), nejčastěji se však uvažuje vzdálenost okolo 3 Å.<sup>50</sup> Ve studovaném komplexu je vzdálenost obou iontů 2.9003(4) Å, nicméně přítomnost této vazby je podpořena geometrií komplexu, kdy rigidní 1,2-fenylenový skelet a z jeho vlastností plynoucí malá vzdálenost obou donorových skupin, indukují tvorbu aurofilní interakce.



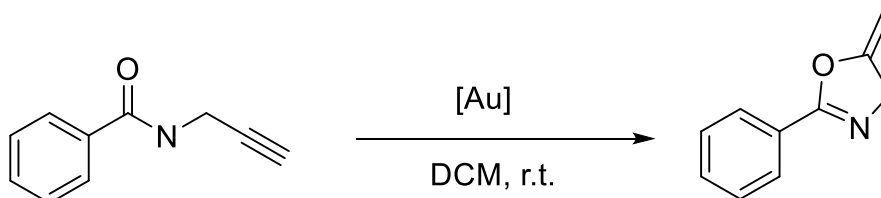
**Obrázek 3.2.4.8:** Dimer tvořený dvěma molekulami protonovaného komplexu **8**. Pro přehlednost jsou zahrnuty pouze vodíkové atomy guanidiniové skupiny, která participuje na vodíkových vazbách. Je zobrazena jen jedna ze dvou mezních poloh, ve kterých se nachází disorderovaná guanidiniová skupina.

### 3.2.5 Katalytická aplikace připravených komplexů

Jedním z možných využití zlatných komplexů je homogenní katalýza. Zlatné komplexy jsou obzvláště vhodné pro uskutečňování přeměn na organických substrátech, které obsahují násobné (zejména trojně) vazby. Zatímco se silnými nukleofily, jako jsou alkoholáty, alkyny ochotně reagují, vůči slabým nukleofilům jsou nereaktivní. Komplexy obsahující měkký  $Au^I$  ion se k měkké násobné vazbě koordinují, čímž dochází k přesunu části elektronové hustoty ze substrátu

směrem ke zlatnému komplexu, což aktivuje násobnou vazbu vůči nukleofilním atakům a umožňuje tak průběh reakce i za použití méně reaktivního nukleofilu.<sup>51</sup>

Jako modelová reakce byla zvolena intramolekulární cyklizace terminálního propargylamidu za vzniku methylenoxazolinu (**Schéma 3.2.5.1**). Reakce je potenciálně zajímavá z farmakologického hlediska, neboť alkylenoxazoliny lze použít pro syntézu substituovaných oxazolů, například prostou oxidací vzdušným kyslíkem, za vzniku odvozených hydroperoxidů, které lze jednoduše redukovat na příslušné alkoholy.<sup>52</sup> Oxazolový motiv se pak nachází ve struktuře mnoha biologicky aktivních látek, ať již přírodního, či umělého původu, z nichž některé vykazují zajímavé antibakteriální, antimikrobiální, cytotoxické, případně antidiabetické vlastnosti.<sup>53,54,55</sup>



**Schéma 3.2.5.1:** Zlatem katalyzovaná intramolekulární cyklizace *N*-propargylbenzylamidu za vzniku příslušného methylenoxazolinu.

Všech pět nově připravených komplexů bylo podrobena katalytickým testům a jelikož lze průběh reakce pohodlně sledovat pomocí vodíkových NMR spekter, byl jako rozpouštědlo použit deuterovaný dichlormethan. Sledován byl kvartet patřící dvěma  $\alpha$ -vodíkům substrátu a triplet odpovídající dvěma vodíkům *exo*-methylenové skupiny produktu. Přímou integrací obou signálů lze tedy determinovat aktuální konverzi reakce, jelikož není předpokládán vznik bočných produktů.

Nejprve byly provedeny experimenty s komplexy **5–8** bez přídavku jakýchkoliv aditiv. Jelikož však výsledky nebyly uspokojivé, byl proveden pokus připravit abstrakci chloridu od komplexu **5** v přítomnosti acetonitrilu kationtový komplex  $[LAu(MeCN)][SbF_6]$ . Předpokládaná katalyticky aktivní částice by totiž měla disponovat koordinační vakancí na zlatném iontu, pro jejíž vznik je tedy potřeba disociace jednoho z ligandů, ke které zřejmě v přítomnosti silně koordinovaného chloridového ligandu v dostatečné míře nedochází. Obvyklým řešením je *in situ* abstrakce chloridového iontu z koordinační sféry prekatalyzátoru stříbrnou solí, nebo právě příprava komplexu s velmi slabě vázaným ligandem, jako je například molekula donorového rozpouštědla. Trendem ve zlatné katalýze je ústup od aktivace prostřednictvím abstrakce chloridů stříbrnými solemi. Kromě vyloučení vlivu kooperativity  $Ag^I-Au^I$  iontů v katalytickém ději,<sup>56</sup> je důvodem oprostění se od komplikací spojených s inherentně heterogenní reakční směsí spojenou

s tímto způsobem aktivace, dále také odpovídají komplikace spojené se světelnou stabilitou,<sup>57</sup> proto byla zvolena cesta přípravy aduktu s acetonitrilem. Jak bylo zmíněno v oddílu věnujícímu se syntéze zlatných komplexů, výsledkem tohoto experimentu nebyla očekávaná molekula, nýbrž dimer **9**. Vzniklý komplex vzbuzoval značné očekávání, jelikož u něj bylo po vzoru podobných dimerních komplexů<sup>58,59</sup> možné předpokládat hemilabilní chování guanidinové skupiny, která může potenciálně dekoordinovat v přítomnosti substrátu a následně urychlovat reakci zpětnou koordinací za současného vypuzení produktu z koordinační sféry zlatného iontu. Zdá se však, že k takovému chování nedochází, pravděpodobně z důvodu značné stabilizace struktury aurofilní interakcí, jejíž stabilizační efekt (33 – 105 kJ/mol) je srovnatelný se silnou vodíkovou vazbou.<sup>60</sup>

**Tabulka 3.2.5.1:** Výsledky katalytických testů<sup>a</sup>

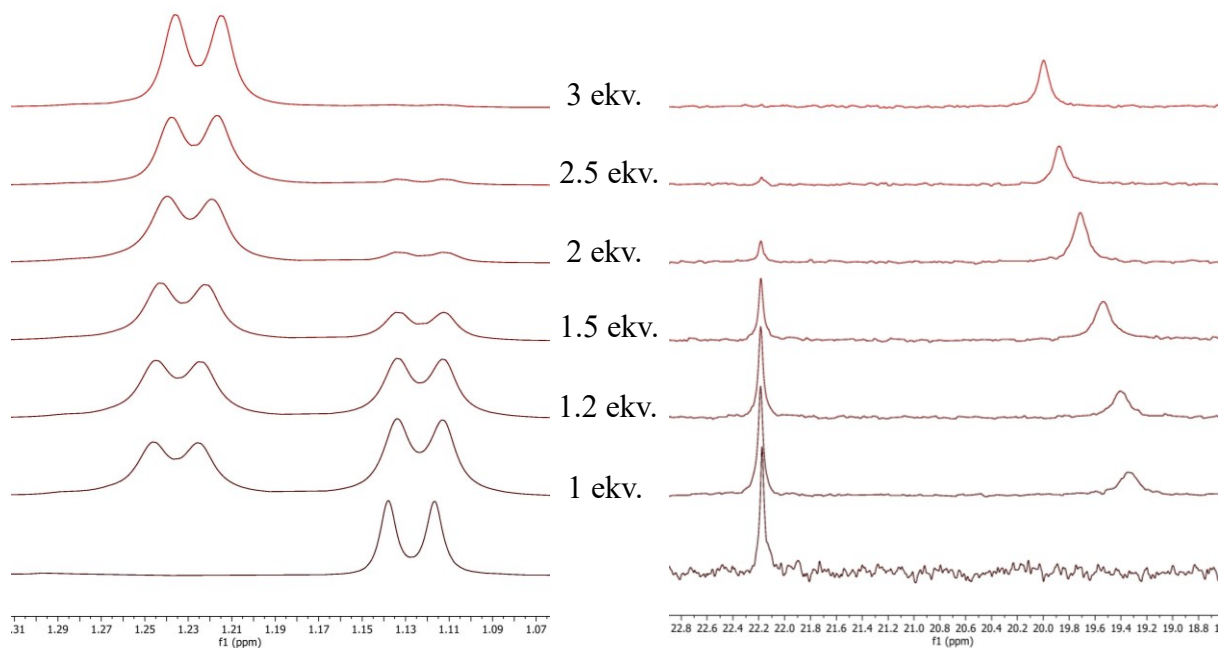
[Au] komplex	1 h	3 h	6 h
<b>5</b>	0 %	1 %	2 %
<b>6</b>	0 %	0 %	0 %
<b>7</b>	3 %	8 %	14 %
<b>8</b>	0 %	0 %	0 %
<b>9</b>	4 %	6 %	10 %
<b>9</b> + 1 ekv. HNTf <sub>2</sub>	44 %	89 %	100 %
<b>9</b> + 2 ekv. HNTf <sub>2</sub>	48 %	99 %	100 %

<sup>a</sup>Konverze získané integrací <sup>1</sup>H NMR spekter reakčních směsí, která byla měřena za laboratorní teploty v časech 1, 3 a 6 hodin od začátku reakce. Jako rozpouštědlo byl použit deuterovaný dichlormethan, množství použitého katalyzátoru odpovídá 1 mol. % [Au] vztaženo na výchozí propargylamid.

Neochota dimeru disociovat se zdá být kamenem úrazu a důvodem, proč jeho výsledná katalytická aktivita zůstala daleko za očekáváním, když konverze po 6 hodinách dosahovala hodnoty o 4 procentní body nižší než u protonovaného komplexu **7**, který obsahuje pevně koordinovaný chloridový ligand. Proto byl k reakční směsi přidán 1 ekvivalent (vztaženo na Au<sup>I</sup>) HNTf<sub>2</sub> (trifluormethansulfonimid), komerčně dostupné superkyseliny, která po deprotonaci tvoří nekoordinující anion NTf<sub>2</sub><sup>-</sup>. Působením triflimidu dochází k protonaci guanidinové funkční skupiny a její nucené dekoordinaci, která vede k rozštěpení dimeru a generuje katalyticky aktivní částici. Takto byl testován přírůstek jednoho, dvou, tří a pěti ekvivalentů HNTf<sub>2</sub> a bylo zjištěno, že více než dva ekvivalenty Brønstedovy kyseliny nevedou k dalšímu urychlení průběhu reakce.

Jelikož je stechiometrie přidaného triflimidu vztažena na látkové množství zlatných iontů, respektive koordinovaného ligandu **L**, nabízí se otázka, proč již přidáním jednoho ekvivalentu

silné kyseliny nedochází k protonaci bazické guanidinové funkční skupiny a navýšení katalytické aktivity na maximum potenciálu. Za účelem získání odpovědi byl zkoumaný komplex v NMR škále podroben definovaným přídávkům roztoku HNTf<sub>2</sub>, kdy byl po každém přídávku naměřen pár <sup>1</sup>H a <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR spekter. Sledována byla změna chemického posunu dubletu isopropylových CH<sub>3</sub> vodíků a fosfinové skupiny ligandu. Příslušné série spekter jsou vyobrazeny na **Obrázku 3.2.5.1**.



**Obrázek 3.2.5.1:** <sup>1</sup>H a <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR studie vlivu stechiometrie přídávku HNTf<sub>2</sub> ke komplexu **9** na chemické posuny CH<sub>3</sub> skupin (vlevo) a fosfinové skupiny ligandu (vpravo).

Jak lze z naměřených spekter vypožorovat, s přídávky kyseliny dochází k přelivu intenzity signálu - ve vodíkovém spektru se objevuje signál s vyšším chemickým posunem (o přibližně 0.1 ppm) a fosforový signál protonované látky se pohybuje o asi 2–3 ppm níže, než signál původní. Ke kompletnímu zániku signálů neprotonovaného dimeru dochází až při přídávku tří ekvivalentů kyseliny. Rozdíl oproti optimálním dvěma ekvivalentům potřebným k dosažení maximální katalytické aktivity v cyklizační reakci patrně pramení z rozdílnosti rozpouštědla použitého pro reakci a pro měření NMR spekter. Zatímco katalytická reakce je prováděna v dichlormethanu, NMR spektra byla z důvodu lepší rozpustnosti komplexu naměřena v acetonu, který může sám být protonován. Odolnost komplexu vůči protonaci lze nejspíše přičíst dvěma efektům, totiž stabilizačnímu příspěvku aurofilní interakce a snížené bazicitě guanidinové funkční skupiny, která část své elektronové hustoty věnuje koordinačně kovalentní vazbě vůči zlatnému iontu.

## 4. Závěr

Reaktivita dříve připraveného 2-[2-(difenylfosfino)fenyl]-1,3-diisopropylguanidinu (ligandu **L**) byla otestována reakcemi s měďnými a stříbrnými prekurzory, které obsahovaly buďto koordinující (CuBr, AgBr), či nekoordinující aniont ([Cu(MeCN)<sub>4</sub>][BF<sub>4</sub>], Ag[SbF<sub>6</sub>]) v poměrech **L**:M 1:1 a 2:1, za vzniku tetraedricky koordinovaných komplexů **1-4** o stechiometrii [ML<sub>2</sub>]X. Dále byla prozkoumána reaktivita komplexu **L** a od něj odvozené fosfinoguanidiniové soli **L**·HCl na reakcích se zlatným prekurzorem [AuCl(Me<sub>2</sub>S)], čímž byly připraveny chloridové komplexy [LAuCl] (**5**) a [(L·HCl)AuCl] (**7**). Reakcí ligandu **L** s prekurzorem [Au(tht)<sub>2</sub>][SbF<sub>6</sub>] v příslušné stechiometrii byl připraven kationtový komplex [L<sub>2</sub>Au][SbF<sub>6</sub>]. Abstrakcí chloridu od sloučenin **5** a **7** byl připraven neobvyklý dimerní komplex [L<sub>2</sub>Au<sub>2</sub>][SbF<sub>6</sub>]<sub>2</sub> (**9**), jehož struktura obsahuje aurofilní interakci, a také komplex [(LH)AuCl][SbF<sub>6</sub>] (**8**). Všechny nově připravené látky, vyjma špatně rozpustných komplexů **3** a **4**, byly charakterizovány metodami nukleární magnetické rezonance, hmotnostní spektrometrie a elementární analýzy. Od všech nově připravených látek s výjimkou komplexu **4**, se podařilo připravit monokrystal vhodný k difrakci rentgenového záření a vyřešit jejich krystalovou strukturu.

Katalytické vlastnosti zlatných komplexů **5-9** byly testovány v intramolekulární cyklizační reakci *N*-propargylbenzylamidu za vzniku substituovaného methylenoxazolinu. Nejvyšší katalytickou aktivitu vykazoval dimerní komplex **9** v přítomnosti dvou ekvivalentů kyseliny HNTf<sub>2</sub>. Dále byla prověřena závislost štěpení dimerního komplexu na množství přidané kyseliny a tím vysvětlena závislost rychlosti průběhu katalytické reakce na koncentraci kyseliny.

## 5. Experimentální část

### 5.1 Použité chemikálie

Rozpouštědla použitá k provedení experimentů v této diplomové práci byla dodána firmou Lachner (dichlormethan, 1,2-dichlorethan, cyklohexan, hexan, heptan, diethylether) o deklarované čistotě p.a. Suchý a deoxygenovaný dichlormethan byl získán dodatečným sušením rozpouštědla v HPLC kvalitě pomocí systému PureSolv MD-5 (Innovative Technology). Suchý acetonitril byl připraven destilací od hydridu vápenatého v atmosféře dusíku.

Použité chemikálie pocházely z produkce firem Sigma-Aldrich (Merck), Alfa Aesar a TCI a byly použity v čistotě deklarované výrobcem. Zlatý prekurzor  $[\text{Au}(\text{tht})_2][\text{SbF}_6]$  byl připraven postupem popsáním v literatuře.<sup>61</sup> *N*-propargylbenzylamid pro katalytickou reakci byl také připraven podle literatury.<sup>59</sup>

### 5.2 Popis analytických metod

#### *Nukleární magnetická rezonance*

Všechna NMR spektra nově připravených látek byla měřena na spektrometru Varian UNITY Inova 400 při rezonančních frekvencích  $^1\text{H}$ : 399.951 MHz,  $^{13}\text{C}$ : 100.583 MHz a  $^{31}\text{P}$ : 161.903 MHz. Chemické posuny  $\delta$  jsou uváděny v jednotkách ppm a ve spektrech  $^1\text{H}$  a  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR jsou vztažena k tetramethylsilanu, jakožto vnitřnímu standard. Ve spektrech  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR je hodnota chemického posunu vztažena vůči 85% kyselině fosforečné, která byla použita jako externí standard. Všechna spektra byla naměřena při 25 °C. Ve výpisech spekter byla krom obvyklých zkratkou použita zkratka „br s“ značící široký singlet.

#### *Elementární analýza*

Stanovení prvkového složení bylo provedeno spalovací metodou pomocí automatického analyzátoru PE 2400 Series II CHNS/O. Přítomnost případného solvatujícího rozpouštědla byla ověřena pomocí NMR.

#### *Hmotnostní spektrometrie*

Hmotnostní spektra byla zaznamenána na spektrometru Bruker Compact Q-TOF s ionizací elektrosprejem, případně přístrojem Bruker MALDI TOF/TOF Ultraflex v případě ionizace metodou MALDI. Vzorky byly rozpuštěny v methanolu v HPLC kvalitě.

### *Rentgenová strukturální analýza*

Záznam difrakce rentgenového záření na monokrystalech nově připravených látek byl získán pomocí difraktometru Bruker D8 VENTURE Kappa Duo. Měření probíhalo za chlazení (Oxford Cryosystems) na teplotu 120(2) K. Použito bylo záření Mo K $\alpha$  o vlnové délce 0.71073 Å, které bylo monochromatizováno monochromátorem s vícevrstvou optikou. Naměřená data byla korigována na absorpci záření prostřednictvím výpočetních metod obsažených v balíčku, který je součástí programového vybavení difraktometru. Fázový problém byl vyřešen přímými metodami pomocí programu SHELXT 2018<sup>62</sup> a upřesněn metodou nejmenších čtverců pomocí SHELXL-2017<sup>63</sup> s ohledem na  $F^2$ . Nevodíkové atomy byly upřesněny s anizotropními teplotními faktory. Vodíky NH skupin byly nalezeny na mapách elektronové hustoty a jejich polohy byly upřesněny s izotropními teplotními faktory. Ostatním vodíkovým atomům byly přiřazeny teoretické polohy a izotropní teplotní faktory byly fixovány na 1.2-násobku izotropních teplotních faktorů jejich vazebných partnerů. Geometrické parametry struktur a veškeré grafické výstupy byly získány na základě zpracování naměřených dat programem Platon.<sup>64,65</sup> Základní krystalografické parametry připravených látek jsou uvedeny v **Tabulce 5.2.1**.

**Tabulka 5.2.1**

Látka	1 × DCE	2	3 × DCM
Vzorec	C <sub>52</sub> H <sub>64</sub> BCl <sub>2</sub> CuF <sub>4</sub> N <sub>6</sub> P <sub>2</sub>	C <sub>50</sub> H <sub>60</sub> AgF <sub>6</sub> N <sub>6</sub> P <sub>2</sub> Sb	C <sub>51</sub> H <sub>60</sub> BrCl <sub>2</sub> CuN <sub>6</sub> P <sub>2</sub>
<i>M</i> [g/mol]	1056.28	1150.60	1035.35
Krystalová soustava	monoklinická	monoklinická	monoklinická
Prostorová grupa	<i>C</i> 2	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>C</i> <i>c</i>
<i>T</i> (K)	120(2)	120(2)	120(2)
<i>a</i> [Å]	11.4904(6)	9.0246(3)	11.3528(5)
<i>b</i> [Å]	20.768(13)	13.8102(4)	22.421(1)
<i>c</i> [Å]	12.5771(7)	41.589(1)	20.7154(8)
<i>α</i> [°]	90	90	90
<i>β</i> [°]	115.248(2)	94.617(1)	101.490(2)
<i>γ</i> [°]	90	90	90
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	2714.7(3)	5166.4(3)	5167.3(4)
<i>Z</i>	2	4	4
<i>F</i> (000)	1104	2336	2152
<i>ρ</i> [g/cm <sup>3</sup> ]	1.292	1.479	1.331
<i>μ</i> (MoK <sub>α</sub> ) [mm <sup>-1</sup> ]	0.613	1.025	1.401
Celkový počet difrakcí	62555	76434	43114
Počet nezávislých difrakcí	6241	11855	5797
Počet pozorovaných difrakcí <sup>a</sup>	6219	11298	5070
Počet parametrů	321	603	577
<i>R</i> (pozorované difrakce) [%] <sup>b</sup>	3.12	3.72	2.59
<i>R</i> <sup>c</sup> , <i>wR</i> <sup>d</sup> (všechna data) [%]	3.14, 7.95	3.94, 7.35	2.82, 6.01
<i>Δρ</i> [e Å <sup>-3</sup> ]	0.512, -0.304	1.693, -1.239	0.549, -0.539

<sup>a</sup>*I*<sub>0</sub> > 2σ(*I*<sub>0</sub>)

$${}^b R_{\text{int}} = \frac{\sum |F_0^2 - F_c^2|}{\sum F_0^2}$$

$${}^c R = \frac{\sum ||F_0| - |F_c||}{\sum |F_0|}$$

$${}^d wR = \{ \sum [w(F_0^2 - F_c^2)^2] / \sum (F_0^2)^2 \}^{1/2}, w = [\sigma^2 F_0^2 + (w_1 P)^2 + w_2 P]^{-1}, \text{kde } P = (F_0^2 + 2F_c^2) / 3$$



Látka	5	6	7 × H <sub>2</sub> O × DCM
Vzorec	C <sub>25</sub> H <sub>30</sub> AuClN <sub>3</sub> P	C <sub>50</sub> H <sub>60</sub> AuF <sub>6</sub> N <sub>6</sub> P <sub>2</sub> Sb	C <sub>26</sub> H <sub>35</sub> AuCl <sub>4</sub> N <sub>3</sub> OP <sub>2</sub>
<i>M</i> [g/mol]	635.90	1239.69	775.30
Krystalová soustava	monoklinická	monoklinická	triklinická
Prostorová grupa	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>P</i> -1
<i>T</i> (K)	120(2)	120(2)	150(2)
<i>a</i> [Å]	8.9997(3)	11.2205(2)	8.5896(3)
<i>b</i> [Å]	20.4818(7)	20.5943(4)	9.5972(3)
<i>c</i> [Å]	14.2314(4)	21.9857(5)	19.1254(5)
<i>α</i> [°]	90	90	85.717(1)
<i>β</i> [°]	107.334(1)	91.710(1)	81.756(1)
<i>γ</i> [°]	90	90	84.901(1)
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	2504.1(1)	5078.2(2)	1551.09(8)
<i>Z</i>	4	4	2
<i>F</i> (000)	1248	2464	764
<i>ρ</i> [g/cm <sup>3</sup> ]	1.687	1.622	1.660
<i>μ</i> (MoK <sub>α</sub> ) [mm <sup>-1</sup> ]	6.062	3.543	5.162
Celkový počet difrakcí	72057	54360	29187
Počet nezávislých difrakcí	5764	11660	7106
Počet pozorovaných difrakcí <sup>a</sup>	5601	10688	6974
Počet parametrů	284	603	309
<i>R</i> (pozorované difrakce) [%] <sup>b</sup>	1.11	1.81	1.93
<i>R</i> <sup>c</sup> , <i>wR</i> <sup>d</sup> (všechna data) [%]	1.17, 2.71	2.20, 3.76	1.98, 4.72
<i>Δρ</i> [e Å <sup>-3</sup> ]	0.424, -0.418	0.449, -0.404	1.058, -1.223

Látka	$8 \times \frac{1}{2}$ DCE	$9 \times 2$ DCM
Vzorec	$C_{26}H_{32}AuCl_2F_6N_3PSb$	$C_{52}H_{64}Au_2Cl_4F_{12}N_6P_2Sb_2$
$M$ [g/mol]	921.13	1842.26
Krystalová soustava	triklinická	monoklinická
Prostorová grupa	$P-1$	$P2_1/n$
$T$ (K)	120(2)	120(2)
$a$ [Å]	9.8737(3)	8.1541(4)
$b$ [Å]	11.1820(3)	16.2447(8)
$c$ [Å]	15.0194(5)	23.836(1)
$\alpha$ [°]	75.100(1)	90
$\beta$ [°]	86.198(1)	97.106(2)
$\gamma$ [°]	85.197(1)	90
$V$ [Å <sup>3</sup> ]	1595.15(8)	3133.1(3)
$Z$	2	2
$F(000)$	884	1768
$\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ]	1.918	1.953
$\mu$ (MoK $\alpha$ ) [mm <sup>-1</sup> ]	5.714	5.818
Celkový počet difrakcí	32034	38524
Počet nezávislých difrakcí	7286	7172
Počet pozorovaných difrakcí <sup>a</sup>	6966	6751
Počet parametrů	410	365
$R$ (pozorované difrakce) [%] <sup>b</sup>	2.27	1.91
$R^c, wR^d$ (všechna data) [%]	2.42, 5.19	2.10, 4.39
$\Delta\rho$ [e Å <sup>-3</sup> ]	1.661, -1.768	1.156, -0.768

### 5.3 Syntetická část

#### 1 – [CuL<sub>2</sub>][BF<sub>4</sub>]

Do 25ml baňky byl navážen měďný prekurzor [Cu(MeCN)<sub>4</sub>][BF<sub>4</sub>] (31.5 mg, 0.10 mmol) a rozpuštěn ve 2 ml dichlormethanu. Následoval přidavek roztoku ligandu (80.7 mg, 0.20 mmol) ve 2 ml dichlormethanu a směs byla míchána 30 minut. Poté bylo rozpouštědlo odpařeno na rotační vakuové odparce, odparek rozpuštěn v minimálním množství dichlormethanu (asi 0.5 ml) a precipitován přidavkem k ledovému pentanu. Sraženina byla ponechána stát při 5 °C, supernatant dekantován, sraženina byla odfiltrována na jemné fritě a dosušena přes noc v exsikátoru. Izolováno bylo 89 mg bílé sraženiny, výtěžek reakce 93%.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 0.72 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.4 Hz, 24 H, CHMe<sub>2</sub>), 3.55 (zdánlivý kvartet, J = 6.4 Hz, 4 H, CHMe<sub>2</sub>), 4.86 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.3 Hz, 4 H, NH), 6.85-6.91 (m, 2 H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 7.05 (dtdd, J = 8.2, 2.9, 1.1, 0.5 Hz, 2 H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 7.19-7.40 (m, 24 H, 4 C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> + PPh<sub>2</sub>). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (101 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 22.58 (s, 8 C, CHMe<sub>2</sub>), 44.81 (s, 4 C, CHMe<sub>2</sub>), 121.26 (zdánlivý triplet, J<sub>PC</sub> = 2 Hz, 2 C, CH C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 121.50 (s, 2 C, CH C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 125.07 (zdánlivý triplet, J<sub>PC</sub> = 20 Hz, 2 C, C-P C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 129.07 (zdánlivý triplet, J<sub>PC</sub> = 5 Hz, 8 C, CH PPh<sub>2</sub>), 130.16 (s, 4 C, CH<sup>para</sup> PPh<sub>2</sub>), 131.92 (s, 2 C, CH C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 133.73-133.88 (m, 10 C, 2 CH C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> + 8 CH PPh<sub>2</sub>), 155.66 (zdánlivý triplet, J<sub>PC</sub> = 12 Hz, 2 C, C-N C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 160.55 (s, 2 C, C<sup>ipso</sup> guanidin). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (162 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ -17.77 (br s). ESI+MS: m/z 869.3 ([M – BF<sub>4</sub>]<sup>+</sup>), 420.2 ([LO + H]<sup>+</sup>), 404.2 ([L + H]<sup>+</sup>). Elementární analýza vypočtena pro C<sub>50</sub>H<sub>60</sub>BCuF<sub>4</sub>N<sub>6</sub>P<sub>2</sub> (957.37): C 62.73, H 6.32, N 8.78 %. Nalezeno: C 62.63, H 6.15, N 8.41%.

#### 2 – [AgL<sub>2</sub>][SbF<sub>6</sub>]

Do zkumavky opatřené magnetickým míchadlem byla navážena stříbrná sůl Ag[SbF<sub>6</sub>] (17.2 mg, 0.050 mmol) a zalita 2 ml dichlormethanu. Následně byl přidán roztok ligandu (40 mg, 0.10 mmol) v 1 ml dichlormethanu a směs byla 5 minut míchána ve tmě. Následně bylo vyňato míchadlo a směs převrstvena cyklohexanem a umístěna do temna. Po prokrytalizování směsi byly krystalky odfiltrovány na fritě, promyty ledovým pentanem a dosušeny v exsikátoru. Izolováno bylo 40 mg malých čirých krystalků, výtěžek reakce po krystalizaci byl 70%.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 0.73 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.3 Hz, 24 H, CHMe<sub>2</sub>), 3.60 (dublet septetů, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.8, 6.5 Hz, 4 H, CHMe<sub>2</sub>), 3.74 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.1 Hz, 4 H, NH), 6.95-7.02 (m, 6 H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 7.38-7.52 (m, 22 H, 2 C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> + PPh<sub>2</sub>). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (101 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 22.05 (s, 8 C, CHMe<sub>2</sub>), 44.09 (s, 4 C, CHMe<sub>2</sub>), 122.27 (zdánlivý triplet, J<sub>PC</sub> = 3 Hz, 2 C, CH C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 123.64 (zdánlivý triplet, J<sub>PC</sub> = 2 Hz, 2 C, CH C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 125.05 (zdánlivý triplet, J<sub>PC</sub> = 22 Hz, 2 C, C-P C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 129.55 (zdánlivý triplet, J<sub>PC</sub> = 5 Hz, 8 C, CH PPh<sub>2</sub>), 131.24 (s, 4 C, CH<sup>para</sup> PPh<sub>2</sub>), 131.80

(zdánlivý triplet dubletů,  $J_{PC} = 16$  Hz,  $^2J_{AgC} = 5$  Hz, 4 C,  $C^{ipso}$  PPh<sub>2</sub>), 132.53 (s, 2 C, CH C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 133.56 (zdánlivý triplet dubletů,  $J_{PC} = J_{AgC} = 1.5$  Hz, 2 C, CH C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 134.42 (zdánlivý triplet dubletů,  $J_{PC} = 9$  Hz,  $^3J_{AgC} = 2$  Hz, 8 C, CH<sup>ortho</sup> PPh<sub>2</sub>), 153.50 (zdánlivý triplet dubletů,  $J_{PC} = 8$  Hz,  $^2J_{AgC} = 1$  Hz, 2 C, C-N C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 154.93 (s, 2 C,  $C^{ipso}$  guanidin).  $^{31}P\{^1H\}$  NMR (162 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  -5.51 (pár dubletů,  $^1J_{AgP} = 503$  ( $^{109}Ag$ ), 436 ( $^{107}Ag$ ) Hz). MALDI TOF:  $m/z$  913.2 ([M – SbF<sub>6</sub>]<sup>+</sup>), 510.1 ([M – L – SbF<sub>6</sub>]<sup>+</sup>). Elementární analýza vypočtena pro C<sub>50</sub>H<sub>60</sub>AgF<sub>6</sub>N<sub>6</sub>P<sub>2</sub>Sb (1150.64): C 52.19, H 5.26, N 7.30%. Nalezeno: C 52.18, H 5.09, N 7.36%.

### 3 – [CuL<sub>2</sub>]Br

Do zkumavky opatřené magnetickým míchadlem byl navážen CuBr (7.2 mg, 0.050 mmol) a zalit 2 ml dichlormethanu. K vzniklé suspenzi byl přidán roztok ligandu (40 mg, 0.10 mmol) v 1 ml dichlormethanu a směs byla 20 minut míchána za laboratorní teploty, přičemž došlo k rozpuštění kovového prekursoru. Poté bylo míchadlo odstraněno, rozpouštědlo odpařeno na vakuové odparce a produkt dosušen přes noc v exsikátoru. Izolováno bylo 41.4 mg solvátu [CuL<sub>2</sub>]Br × 1/5 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, ve formě bílého prášku, výtěžek reakce po krystalizaci je 85%.

ESI + MS:  $m/z$  869.4 ([M – Br]<sup>+</sup>), 466.1 ([M – L – Br]<sup>+</sup>), 420.2 ([LO + H]<sup>+</sup>), 404.2 ([L + H]<sup>+</sup>). Elementární analýza vypočtena pro (C<sub>50</sub>H<sub>68</sub>BrCuN<sub>6</sub>P<sub>2</sub>)·1/5 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (975.50): C 62.32, H 6.29, N 8.69%. Nalezeno: C 62.41, H 6.62, N 8.23%. Produkt částečně desolvatuje.

### 4 – [AgL<sub>2</sub>]Br

Do slzovité 25ml baňky byl navážen čerstvě rozetřený bromid stříbrný (9.4 mg, 0.05 mmol) a ligand (40.4 mg, 0.10 mmol). Do baňky bylo přidáno 5 ml 1,2-dichlorethanu a směs byla ponechána v temnu míchat do druhého dne za laboratorní teploty. Mezitím došlo k rozpuštění veškerého AgBr. Směs byla přefiltrována přes PTFE filtr do zkumavky, kde byla převrstvena cyklohexanem. Směs byla ponechána krystalizovat v temnu. Izolováno bylo 34 mg bílých krystalků, výtěžek reakce je 68%.

ESI + MS:  $m/z$  995.3 ([M + H]<sup>+</sup>), 915.3 ([M – Br]<sup>+</sup>), 404.2 ([L + H]<sup>+</sup>). Elementární analýza vypočtena pro (C<sub>50</sub>H<sub>60</sub>AgBrN<sub>6</sub>P<sub>2</sub>)·C<sub>6</sub>H<sub>12</sub> (1078.95): C 62.34, H 6.73, N 7.79%. Nalezeno: C 61.78, H 6.39, N 7.63%.

### 5 – [LAuCl]

Do 25ml baňky byl navážen zlatný prekursor [AuCl(Me<sub>2</sub>S)] (294.6 mg, 1.0 mmol) a ligand (403.5 mg, 1.0 mmol). Obě látky byly rozpuštěny v 10 ml dichlormethanu a směs byla míchána přes noc za laboratorní teploty. Poté bylo rozpouštědlo odpařeno na rotační vakuové odparce. Odparek byl rozpuštěn v minimálním množství dichlormethanu a přikapán do směsi

pentan/ether 1/1. Během 3 hodin v lednici vykrytalizovaly bílé jehlicovité krystalky, které byly odsáty na fritě, promyty ledovým pentanem a dosušeny v exsikátoru. Izolováno bylo 564 mg čirých jehlicovitých krystalků, výtěžek reakce po krystalizaci byl 88%.

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  1.04 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.4$  Hz, 12 H,  $\text{CHMe}_2$ ), 3.57 (dublet septetů,  $^3J_{\text{HH}} = 7.7, 6.5$  Hz, 2 H,  $\text{CHMe}_2$ ), 3.82 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.4$  Hz, 2 H, NH), 6.65 (ddd,  $J = 11.8, 7.8, 1.4$  Hz, 1 H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 6.82 (ddt,  $J = 7.7, 2.4, 1.1$  Hz, 1 H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 6.96 (ddd,  $J = 8, 5.2, 0.7$  Hz, 1 H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 7.36-7.61 (m, 11 H, 1  $\text{C}_6\text{H}_4$  +  $\text{PPh}_2$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  23.61 (s, 4 C,  $\text{CHMe}_2$ ), 43.12 (s, 2 C,  $\text{CHMe}_2$ ), 120.26 (d,  $J_{\text{PC}} = 10$  Hz, 1 C, CH  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 121.63 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 71$  Hz, 1 C, C–P  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 121.95 (d,  $J_{\text{PC}} = 6$  Hz, 1 C, CH  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 128.62 (d,  $J_{\text{PC}} = 12$  Hz, 4 C, CH  $\text{PPh}_2$ ), 130.16 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 63$  Hz, 2 C,  $\text{C}^{\text{ipso}}$   $\text{PPh}_2$ ), 130.95 (d,  $^4J_{\text{PC}} = 2$  Hz, 2 C,  $\text{CH}^{\text{para}}$   $\text{PPh}_2$ ), 132.77 (d,  $J_{\text{PC}} = 2$  Hz, 1 C, CH  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 133.70 (d,  $J_{\text{PC}} = 8$  Hz, 1 C, CH  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 149.13 (s, 1 C,  $\text{C}^{\text{ipso}}$  guanidin), 153.95 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 8$  Hz, 1 C, C–N  $\text{C}_6\text{H}_4$ ).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (161.90 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  26.2 (s). ESI+MS:  $m/z$  636 ( $\text{M}^+$ ). Elementární analýza vypočtena pro  $\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{AuClN}_3\text{P}$  (635.93): C 47.22, H 4.76, N 6.61%. Nalezeno: C 47.29, H 4.58, N 6.90%.

## 6 – $[\text{L}_2\text{Au}][\text{SbF}_6]$

Do 25ml baňky byl navážen zlatný prekurzor  $[\text{Au}(\text{tht})_2][\text{SbF}_6]$  (30.5 mg, 0.050 mmol) a ligand (40 mg, 0.10 mmol). Obě látky byly rozpuštěny v 10 ml dichlormethanu a 30 minut míchány za laboratorní teploty. Poté bylo rozpouštědlo odpařeno na rotační vakuové odparce, odparek suspendován v diethyletheru a sonifikován, supernatant dekantován. Tento postup byl proveden celkem dvakrát. Po dosušení sraženiny na vakuové odparce a v exsikátoru bylo izolováno 50.2 mg bílého prášku, výtěžek reakce 82%.

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  0.75 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.3$  Hz, 24 H,  $\text{CHMe}_2$ ), 3.59 (septet,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, 4 H,  $\text{CHMe}_2$ ), 3.73 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.9$  Hz, 4 H, NH), 6.71 (dtd,  $J = 7.2, 5.6, 1.5$  Hz, 2 H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 6.87 (dtd,  $J = 7.6, 2.5, 1.3$  Hz, 2 H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 7.03 (dtd,  $J = 8.2, 2.8, 0.6$  Hz, 2 H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 7.42-7.60 (m, 22 H, 2  $\text{C}_6\text{H}_4$  +  $\text{PPh}_2$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  23.05 (s, 8 C,  $\text{CHMe}_2$ ), 42.84 (s, 4 C,  $\text{CHMe}_2$ ), 120.57 (zdánlivý triplet,  $J_{\text{PC}} = 5$  Hz, 2 C, CH  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 121.61 (rozšířený triplet, 2 C, CH  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 121.69 (zdánlivý triplet,  $J_{\text{PC}} = 34$  Hz, C–P  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 129.15 (zdánlivý triplet,  $J_{\text{PC}} = 6$  Hz, 8 C, CH  $\text{PPh}_2$ ), 129.83 (zdánlivý triplet,  $J_{\text{PC}} = 30$  Hz, 4 C,  $\text{C}^{\text{ipso}}$   $\text{PPh}_2$ ), 131.58 (s, 4 C,  $\text{CH}^{\text{para}}$   $\text{PPh}_2$ ), 133.30 (s, 2 C, CH  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 133.76 (zdánlivý triplet,  $J_{\text{PC}} = 4$  Hz, CH  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 133.99 (zdánlivý triplet,  $J_{\text{PC}} = 8$  Hz, 8 C, CH  $\text{PPh}_2$ ), 150.12 (s, 2 C,  $\text{C}^{\text{ipso}}$  guanidin), 153.69 (zdánlivý triplet,  $J_{\text{PC}} = 5$  Hz, 2 C, C–N  $\text{C}_6\text{H}_4$ ).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (161.90 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  37.4 (s). ESI+MS:  $m/z$  1003.4 ( $[\text{M} - \text{SbF}_6]^+$ ). Elementární analýza vypočtena pro  $\text{C}_{50}\text{H}_{60}\text{AuF}_6\text{N}_6\text{P}_2\text{Sb}$  (1239.72): C 48.44, H 4.88, N 6.78%. Nalezeno: C 48.58, H 4.91, N 6.68%.

## 7 – [(LH)AuCl]Cl

Do zkumavky opatřené magnetickým míchadlem byl navážen zlatný prekurzor [AuCl(Me<sub>2</sub>S)] (29.5 mg, 0.10 mmol) a hydrochlorid ligandu (44 mg, 0.10 mmol). Obsah zkumavky byl rozpuštěn v 5 ml 1,2-dichlorethanu a směs byla 5 minut míchána. Míchadlo bylo vyňato a směs převrstvena cyklohexanem. Po prokrytalizování směsi byly krystalky odfiltrovány na fritě, promyty Et<sub>2</sub>O a dosušeny v exsikátoru. Izolováno bylo 70.6 mg bílých jehlic, výtěžek 81% (7 × H<sub>2</sub>O × DCE).

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, aceton): δ 1.18 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.4 Hz, 12 H, CHMe<sub>2</sub>), 4.03 (br s, 2 H, CHMe<sub>2</sub>), 7.06 (dd, J = 11.5, 7.8 Hz, 1 H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 7.50 (br t, J = 7.4 Hz, 1 H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 7.56 – 7.68 (m, 11 H, 1 C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> + 10 PPh<sub>2</sub>), 7.76 (br t, J = 7.4 Hz, 1 H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 8.03 (br s, 2 H, NH), 9.97 (br s, 1 H, NH<sup>+</sup>). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (101 MHz, aceton): δ 23.18 (s, 4 C, CHMe<sub>2</sub>), 46.38 (d, J<sub>PC</sub> = 9 Hz, 2 C, CHMe<sub>2</sub>), 129.25 (d, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 64 Hz, 2 C, C<sup>ipso</sup> PPh<sub>2</sub>), 129.39 (d, J<sub>PC</sub> = 10 Hz, 1 C, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 130.56 (d, J<sub>PC</sub> = 12 Hz, 4 C, CH PPh<sub>2</sub>), 133.16 (d, J<sub>PC</sub> = 3 Hz, 2 C, CH<sup>para</sup> PPh<sub>2</sub>), 134.68 (d, J<sub>PC</sub> = 2 Hz, 1 C, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 135.33 (d, J<sub>PC</sub> = 14 Hz, 4 C, CH PPh<sub>2</sub>), 135.87 (d, J<sub>PC</sub> = 6 Hz, 1 C, C-N C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 140.84 (s, 1 C, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 154.99 (s, 1 C, C<sup>ipso</sup> guanidin). Signál příslušející kvartérnímu uhlíku C-P C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> nebyl nalezen. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (162 MHz, aceton): δ 24.72 (s). ESI+MS: m/z 636.2 ([M – Cl]<sup>+</sup>). Elementární analýza vypočtena pro C<sub>25</sub>H<sub>31</sub>AuCl<sub>2</sub>N<sub>3</sub>P × H<sub>2</sub>O × C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> (789.35): C 41.08, H 4.72, N 5.32%. Nalezeno: C 40.73, H 4.27, N 5.21%.

## 8 – [LHAuCl][SbF<sub>6</sub>]

Do 25ml baňky byla navážena stříbrná sůl Ag[SbF<sub>6</sub>] (34.4 mg, 0.10 mmol) a zalita 3 ml suchého dichlormethanu. Ve vialce byl rozpuštěn zlatý komplex 7 (67.2 mg, 0.10 mmol) a vzniklý roztok přikapán ke stříbrné soli. Po přidavku, během něhož došlo k vysrážení AgCl, byla směs ponechána míchat 2 hodiny v temnu za laboratorní teploty. Poté byla staženina odstraněna filtrací přes PTFE filtr a rozpouštědlo odpařeno na rotační vakuové odparce. Odparek byl rozpuštěn v 1 ml suchého dichlormethanu a přes PTFE filtr přefiltrován do 20 ml směsi pentan/ether 1/1, přičemž došlo k precipitaci bílé sraženiny. Ta byla ponechána sbalit v lednici, supernatant byl dekantován, zbytek rozpouštědla odstraněn na vakuové odparce a sraženina dosušena v exsikátoru. Izolováno bylo 84 mg bílého prášku, výtěžek reakce 96%.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 1.21 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.2 Hz, 12 H, CHMe<sub>2</sub>), 3.63 (zdánlivý kvartet, J = 6.2 Hz, 2 H, CHMe<sub>2</sub>), 5.25 (br, 2 H, NH), 6.73 (br, 1 H, NH<sup>+</sup>), 7.00 (dd, J = 11.4, 7.6 Hz, 1 H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 7.53 (zdánlivý triplet, J = 7.4 Hz, 1 C, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 7.56-7.70 (m, 11 H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> + 10 PPh<sub>2</sub>), 7.80 (zdánlivý triplet, J = 7.4 Hz, 1 H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (101 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 22.79 (s, 4 C, CHMe<sub>2</sub>), 46.23 (s, 2 C, CHMe<sub>2</sub>), 126.32 (d, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 65 Hz, 2 C, C<sup>ipso</sup> PPh<sub>2</sub>), 130.55 (d a br s, J<sub>PC</sub> =

12 Hz, 5 C, CH C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> + 4 CH PPh<sub>2</sub>), 133.66 (d, <sup>4</sup>J<sub>PC</sub> = 2 Hz, 2 C, CH<sup>para</sup> PPh<sub>2</sub>), 134.84 (d, J<sub>PC</sub> = 14 Hz, 4 C, CH PPh<sub>2</sub>), 135.06 (s, 1 C, CH C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 135.50 (d, J<sub>PC</sub> = 6 Hz, 1 C, CH C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 139.29 (br s, 1 C, C-N C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 152.10 (s, 1 C, C<sup>ipso</sup> guanidin). Jeden signál C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> a signál náležící C-P nebyly nalezeny. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (162 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 24.21 (s). ESI+MS: *m/z* 636.2 ([M – SbF<sub>6</sub>]<sup>+</sup>). Elementární analýza vypočtena pro C<sub>25</sub>H<sub>31</sub>AuClF<sub>6</sub>N<sub>3</sub>PSb (872.68): C 34.41, H 3.58, N 4.82%. Nalezeno: C 34.56, H 3.39, N 4.55%.

## 9 – [Au<sub>2</sub>L<sub>2</sub>][SbF<sub>6</sub>]

Do 50ml baňky byla navážena stříbrná sůl Ag[SbF<sub>6</sub>] (172 mg, 0.50 mmol) a zalita 3 ml suchého acetonitrilu. Ve vialce byl rozpuštěn zlatý komplex **5** (318 mg, 0.50 mmol) v 7 ml suchého dichlormethanu a vzniklý roztok byl přikapán ke stříbrné soli. Po přidavku, během něhož došlo k vysrážení bílé sraženiny AgCl byla směs ponechána 30 minut míchat v temnu za laboratorní teploty. Poté byla sraženina odstraněna filtrací přes PTFE filtr a rozpouštědlo odpařeno na vakuové odparce. Oranžový odparek byl rozpuštěn v minimálním množství suchého dichlormethanu, bylo k němu přidáno aktivní uhlí a vzniklá směs byla přefiltrována přes vrstvičku Celitu v injekční stříkačce přes PTFE filtr. Stále ještě oranžový roztok byl odpařen na vakuové odparce, odparek byl opět rozpuštěn v dichlormethanu, bylo k němu přidáno aktivní uhlí a směs byla přes PTFE flitr přikapána ke směsi diethylether/pentan 1/1. Okamžitě došlo k vyloučení bílé sraženiny, která byla ponechána sbalit v lednici. Následně byl supernatant dekantován, zbytek rozpouštědla odstraněn na vakuové odparce a produkt byl dosušen v exsíkátoru. Izolováno bylo 285 mg bílého prášku, výtěžek reakce byl 68%.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, aceton): δ 1.12 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.4 Hz, 24 H, CHMe<sub>2</sub>), 4.16 (br s, 4 H, CHMe<sub>2</sub>), 5.53 (br s, 4 H, NH), 6.86 (ddd, *J* = 12.8, 7.9, 1.5 Hz, 2 H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 7.36 (dddd, *J* = 15.3 ≈ 15.3, 1.5 ≈ 1.4 Hz, 2 H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 7.61 (ddd, *J* = 8, 5, 1.2 Hz, 2 H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 7.65 – 7.88 (m, 22 H, 2 H C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> + 20 H, PPh<sub>2</sub>). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (101 MHz, aceton): δ 23.37 (s, 8 C, CHMe<sub>2</sub>), 47.09; 47.18 (d, J<sub>PC</sub> = 9 Hz, CHMe<sub>2</sub>), 125.65 (d, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 65 Hz, 2 C, C-P C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 127.84 (d, J<sub>PC</sub> = 10 Hz, 2 C, CH C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 128.06 (d, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 66 Hz, 4 C, C<sup>ipso</sup> PPh<sub>2</sub>), 130.29 (vyplněný d, *J* = 6 Hz, 2 C, CH C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 130.83 (vyplněný d, *J* = 13 Hz, 8 C, CH PPh<sub>2</sub>), 133.88 (vt, *J* = 1 Hz, CH<sup>para</sup> PPh<sub>2</sub>), 135.37 (vyplněný d, *J* = 15 Hz, 8 C, CH PPh<sub>2</sub>), 135.44 (s, 2 C, CH C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 135.74 (d, J<sub>PC</sub> = 7 Hz, 2 C, CH C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 148.67 (d, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 5 Hz, C-N C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 158.76 (d, <sup>4</sup>J<sub>PC</sub> = 5 Hz, C<sup>ipso</sup> guanidin). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (162 MHz, aceton): δ 23.84 (s). ESI + MS: *m/z* 1003.5 ([M – Au – 2 SbF<sub>6</sub>]<sup>+</sup>). Elementární analýza vypočtena pro: C<sub>50</sub>H<sub>60</sub>Au<sub>2</sub>F<sub>12</sub>N<sub>6</sub>P<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub> (1672.45): C 35.91, H 3.62, N 5.03%. Nalezeno: C 35.78, H 3.45, N 4.77%.

## 6. Seznam použitých zkratek

Ad	adamantyl
Cp*	pentamethylcyklopentadienyl
Cy	cyklohexyl
DCE	1,2-dichlormethan
DCM	dichlormethan
ESI	ionizace elektrosprejem
HNTf <sub>2</sub>	trifluoromethylsulfonimid (triflimid)
HPLC	vysokoúčinná kapalinová chromatografie
HSAB	teorie měkkých a tvrdých kyselin a zásad
IČ	infračervená spektroskopie
<i>i</i> -Pr	isopropyl
MALDI-TOF	laserová desorpce/ionizace za účasti matrice – detektor doby letu
Me	methyl
MeCN	acetonitril
NEt <sub>3</sub>	triethylamin
NMR	nukleární magnetická rezonance
OAc	octan
Ph	fenyl
<i>p</i> -Tol	<i>para</i> -tolyl
<i>t</i> -Bu	<i>terc</i> -butyl
tht	tetrahydrothiofen
TON	turn over number – počet konverzí substrátu na mol katalyzátoru
Xyl	2,6-xylyl



## 7. Použitá literatura

- 1 B. Cornils and W. A. Herrmann, in *Aqueous-Phase Organomet. Catal.*, WILEY-VCH Verlag GmbH&Co. KGaA, Weinheim, Second Edi., 2004, pp. 3–19.
- 2 C. W. Kohlpaintner, R. W. Fischer, B. Cornils, *Appl. Catal. A: Gen.*, 2001, **221**, 219–225.
- 3 R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1963, **85**, 3533–3539.
- 4 C. A. Tolman, *Chem. Rev.*, 1977, **77**, 313–348.
- 5 T. L. Brown, K. J. Lee, *Coord. Chem. Rev.*, 1993, **128**, 89–116.
- 6 C. A. Tolman, W. C. Seidel, L. W. Gosser, *J. Am. Chem. Soc.*, 1974, **96**, 53–60.
- 7 C. S. Slone, D. A. Weinberger, C. A. Mirkin, *Prog. Inorg. Chem.*, 1999, **48**, 233–350.
- 8 A. Bader, E. Lindner, *Coord. Chem. Rev.*, 1991, **108**, 27–110.
- 9 R. J. Lundgren, B. D. Peters, P. G. Alsabeh, M. Stradiotto, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2010, **49**, 4071–4074.
- 10 K. D. Hesp, R. J. Lundgren, M. Stradiotto, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 5194–5197.
- 11 K. D. Hesp, M. Stradiotto, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 18026–18029.
- 12 P. von Matt, A. Pfaltz, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1993, **32**, 566–568.
- 13 O. Loiseleur, P. Meier, A. Pfaltz, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1996, **35**, 200–202.
- 14 G. Helmchen, A. Pfaltz, *Acc. Chem. Res.*, 2000, **33**, 336–345.
- 15 C. Dardonville, B. A. Caine, M. Navarro De La Fuente, G. Martín Herranz, B. Corrales Mariblanca, P. L. A. Popelier, *New J. Chem.*, 2017, **41**, 11016–11028.
- 16 K. B. Wiberg, *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, **112**, 4177–4182.
- 17 L. Menéndez-Rodríguez, E. Tomás-Mendivil, J. Francos, P. Crochet, V. Cadierno, A. Antiñolo, R. Fernández-Galán, F. Carrillo-Hermosilla, *Organometallics*, 2015, **34**, 2796–2809.
- 18 M. P. Coles, *J. Chem., Soc. Dalton Trans.*, 2006, **8**, 985–1001.
- 19 P. J. Bailey, S. Pace, *Coord. Chem. Rev.*, 2001, **214**, 91–141.
- 20 B. Cornils, E. G. Kuntz, *J. Organomet. Chem.*, 1995, **502**, 177–186.

- 21 H. Dibowski, F. P. Schmidtchen, *Tetrahedron*, 1995, **51**, 2325–2330.
- 22 R. D. Stephens, C. E. Castro, *J. Org. Chem.*, 1963, **28**, 3313–3315.
- 23 A. Hessler, O. Stelzer, H. Dibowski, K. Worm, F. P. Schmidtchen, *J. Org. Chem.*, 1997, **62**, 2362–2369.
- 24 H. Dibowski, F. P. Schmidtchen, *Tetrahedron Lett.*, 1998, **39**, 525–528.
- 25 K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagira, *Tetrahedron Lett.*, 1975, **16**, 4467–4470.
- 26 A. Suzuki, *Pure Appl. Chem.*, 1991, **63**, 419–422.
- 27 N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.*, 1995, **95**, 2457–2483.
- 28 P. Machnitzki, M. Tepper, K. Wenz, O. Stelzer, E. Herdtweck, *J. Organomet. Chem.*, 2000, **602**, 158–169.
- 29 P. W. N. M. Van Leeuwen, P. C. J. Kamer, J. N. H. Reek, *Pure Appl. Chem.*, 1999, **71**, 1443–1452.
- 30 Y. Chauvin, L. Mussmann, H. Olivier, *Angew. Chem.*, 1995, **107**, 2941–2943.
- 31 P. Wasserscheid, H. Waffenschmidt, P. Machnitzki, K. W. Kottsieper, O. Stelzer, *Chem. Commun.*, 2001, 451–452.
- 32 P. Guerreiro, V. Ratovelomanana-Vidal, J. P. Genêt, P. Dellis, *Tetrahedron Lett.*, 2001, **42**, 3423–3426.
- 33 E. T. Wilkinson, F. Viguri, R. Rodríguez, J. A. López, P. García-Orduña, F. J. Lahoz, P. Lamata, D. Carmona, *Helv. Chim. Acta*, 2021, **104**, e2100044.
- 34 H. Schulz, *Appl. Catal. A: Gen.*, 1999, **186**, 3–12.
- 35 T. S. Teets, J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *Organometallics*, 2013, **32**, 5530–5545.
- 36 M. Carmona, J. Ferrer, R. Rodríguez, V. Passarelli, F. J. Lahoz, P. García-Orduña, L. Cañadillas-Delgado, D. Carmona, *Chem. Eur. J.*, 2019, **25**, 13665–13670.
- 37 A. Parker, P. Lamata, F. Viguri, R. Rodríguez, J. A. López, F. J. Lahoz, P. García-Orduña, D. Carmona, *Dalton Trans.*, 2020, **49**, 13601–13617.
- 38 O. Bárta, I. Císařová, P. Štěpnička, *Dalton Trans.*, 2021, **50**, 14662–14671.
- 39 O. Bárta, R. Gyepes, I. Císařová, A. Alemayehu, P. Štěpnička, *Dalton Trans.*, 2020, **49**, 4225–4229.

- 40 Z. Leitner, I. Císařová, P. Štěpnička, *New J. Chem.*, 2022, **46**, 1060–1071.
- 41 Hersh, W. H., *J. Chem. Educ.*, 1997, **74**, 1485–1488.
- 42 L. Yang, D. R. Powell, R. P. Houser, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2007, 955–964.
- 43 A. Okuniewski, D. Rosiak, J. Chojnacki, B. Becker, *Polyhedron*, 2015, **90**, 47–57.
- 44 P. A. Sigala, E. A. Ruben, C. W. Liu, P. M. B. Piccoli, E. G. Hohenstein, T. J. Martínez, A. J. Schultz, D. Herschlag, *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, **137**, 5730–5740.
- 45 F. Della Sala, E. R. Kay, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2015, **54**, 4187–4191.
- 46 A. Zhdanko, M. Ströbele, M. E. Maier, *Chem. Eur. J.*, 2012, **18**, 14732–14744.
- 47 A. O. Borissova, A. A. Korlyukov, M. Y. Antipin, K. A. Lyssenko, *J. Phys. Chem. A*, 2008, **112**, 11519–11522.
- 48 J. C. Wang, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, 1996, **52**, 611–613.
- 49 A. Gobbi, G. Frenking, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, **4**, 2362–2372.
- 50 H. Schmidbaur, *Gold Bull.*, 2000, **33**, 3–10.
- 51 A. Stephen, K. Hashmi, *Gold Bull.*, 2003, **36**, 3–9.
- 52 A. S. K. Hashmi, M. C. Blanco Jaimes, A. M. Schuster, F. Rominger, *J. Org. Chem.*, 2012, **77**, 6394–6408.
- 53 S. Kakkar, B. Narasimhan, *BMC Chem.*, 2019, **13**, 1–24.
- 54 T. H. Corbett, R. E. Moore, G. M. L. Patterson, T. H. Corbett, F. A. Valeriotte, *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, **112**, 8195–8197.
- 55 Y. Kato, N. Fusetani, S. Matsunaga, K. Hashimoto, *J. Am. Chem. Soc.*, 1986, **108**, 2780–2781.
- 56 D. Wang, R. Cai, S. Sharma, J. Jirak, S. K. Thummanapelli, N. G. Akhmedov, H. Zhang, X. Liu, J. L. Petersen, X. Shi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 9012–9019.
- 57 H. Schmidbaur, A. Schier, *Z. Naturforsch.*, 2011, **66**, 329–350.
- 58 B. Michelet, D. Lebœuf, C. Bour, K. Škoch, F. Horký, P. Štěpnička, V. Gandon, *ChemPlusChem*, 2017, **82**, 442–448.
- 59 O. Bárta, I. Císařová, J. Schulz and P. Štěpnička, *New J. Chem.*, 2019, **43**, 11258–11262.

- 60 W. Wang, C. L. Ji, K. Liu, C. G. Zhao, W. Li, J. Xie, *Chem. Soc. Rev.*, 2021, **50**, 1874–1912.
- 61 K. Škoch, I. Císařová, P. Štěpnička, *Chem. Eur. J.*, 2015, **21**, 15998–16004.
- 62 G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.*, 2015, **71**, 3–8.
- 63 G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.*, 2015, **71**, 3–8.
- 64 A. L. Spek, *Acta Crystallogr., Sect. D: Biol. Crystallogr.*, 2009, **65**, 148–155.
- 65 A. L. Spek, *J. Appl. Crystallogr.*, 2003, **36**, 7–13.