

UNIVERZITA KARLOVA
Přírodovědecká fakulta
Katedra anorganické chemie

Studijní program: Chemie



Tomáš Lávička

KOORDINAČNÍ CHOVÁNÍ
MULTIDONOROVÉHO FOSFINOAMIDU

Coordination Behaviour of a Multidonor Phosphinoamide

Bakalářská práce

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

Praha, 2024

Poděkování

Na prvním místě bych rád vyjádřil své upřímné poděkování prof. RNDr. Petrovi Štěpničkovi, Ph.D., DSc., za to, že mě uvedl do fascinujícího světa koordinační chemie a umožnil mi tak pracovat s novými zajímavými látkami. Velké uznání si zaslouží jako vedoucí mé bakalářské práce, zejména za inspirativní odborné rady, trpělivost a cennou pomoc po celou dobu zpracování bakalářského projektu. Srdečně mu děkuji za jeho čas, ochotu osobních konzultací a také za naměření NMR spekter a pomoc s jejich interpretací.

Dále bych chtěl poděkovat RNDr. Michalu Navrátilovi, Ph.D., za jeho přínos k rozvoji mých praktických dovedností v odborné laboratorní práci. Svě díky věnuji i celému výzkumnému týmu laboratoře 316/317 za příjemné pracovní prostředí. Speciální poděkování pak patří RNDr. Ivaně Císařové za naměření rentgenostrukturních dat a RNDr. Martinu Štíchovi, Ph.D., za naměření spekter hmotnostních.

V neposlední řadě bych rád vyjádřil vděčnost mé rodině a mým blízkým přátelům za podporu a povzbuzení nejen při samotném vypracovávání této práce, ale během celého studia.

Prohlášení

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

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

V Praze dne 17. dubna 2024


.....

Název práce: Koordinační chování multidonorového fosfinoamidu
Autor: Tomáš Lávička
Katedra: Katedra anorganické chemie
Vedoucí bakalářské práce: prof. RNDr. Petr Štěpnička, Ph.D., DSc.

Abstrakt:

Předložená bakalářská práce se zabývá syntézou *N*-2-((difenylfosfino)fenyl)pikolinamidu kondenzační reakcí kyseliny pikolinové s 2-(difenylfosfino)anilinem. Dále je zkoumáno koordinační chování této látky vůči dvojmocným kovům 10. skupiny (nikl, palladium, platina) s ohledem na možnou koordinaci dusíku amidové vazby, a to i v prostředí s nadbytkem vodíkových kationtů. Daný ligand i připravené komplexy byly charakterizovány pomocí NMR, infračervených a hmotnostních spekter, metodou rentgenové difrakce a pomocí elementární analýzy.

Klíčová slova: fosfiny; amidy; kovy 10. skupiny; koordinační sloučeniny; strukturní analýza

Title: Coordination Behaviour of a Multidonor Phosphinoamide
Author: Tomáš Lávička
Department: Department of Inorganic Chemistry
Supervisor: prof. RNDr. Petr Štěpnička, Ph.D., DSc.

Abstract:

The Bachelor thesis describes the synthesis of *N*-2-((diphenylphosphino)phenyl)picolinamide via the condensation reaction of picolinic acid with 2-(diphenylphosphino)aniline. The coordination behaviour of this compound was examined towards group 10 transition metals (nickel, palladium and platinum) in oxidation state II. The possible coordination of the amide nitrogen atom for the last two metals was noted also in the presence of hydrogen cations. The ligand and the prepared complexes were characterized by NMR, infrared and mass spectroscopy, X-ray diffraction, and elemental analysis.

Key words: phosphines; amides; group 10 metals; coordination compounds; structure determination

Obsah

1 Úvod	6
1.1 Teorie HSAB	6
1.2 Bidentátní fosfinoaminové ligandy	8
1.3 Chemie amidů a fosfinoamidů	9
1.4 Koordinační chování Ni ²⁺ , Pd ²⁺ a Pt ²⁺	11
1.5 Cíle bakalářské práce	13
2 Výsledky a diskuse	16
2.1 Příprava ligandu 1	16
2.2 Příprava komplexů, vliv koncentrace vodíkových kationtů	19
2.3 Spektroskopická charakterizace	21
2.3.1 NMR spektra	21
2.3.2 IR spektra	23
2.4 Rentgenostrukturní analýza	24
3 Závěr	28
4 Experimentální část	29
4.1 Obecná část	29
4.2 Syntetická část	30
4.2.1 Syntéza 2-(difenylfosfino)anilinu	30
4.2.2 Syntéza ligandu <i>N</i> -2-((difenylfosfino)fenyl)pikolinamid (1)	31
4.2.3 Syntéza komplexu 2	32
4.2.4 Syntéza komplexu 3	33
4.2.5 Syntéza komplexu 4	34
Seznam použitých zkratk	36
Literatura	37

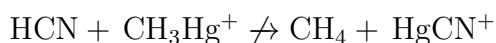
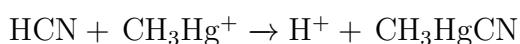
Úvod

1.1 Teorie HSAB

Podstatnou část chemických dějů lze popsat s využitím termínů kyseliny/zásady, nukleofily/elektrofilu a donory/akceptory. Přestože jsou užívány s rozdílnou preferencí v závislosti na popisovaném chemickém procesu, všechny jsou inherentně spjaté s elektronovou hustotou, respektive s jejím přenosem. Rozšíření původního pojetí, že kyseliny a zásady jsou látky disociující a asociující vodíkové kationty ve vodném prostředí, přináší známá teorie německého fyzikálního chemika Gilberta N. Lewise roku 1923 (viz [1]). Silná Lewisova kyselina je dobrý elektronový akceptor, má vysokou relativní tendenci vázat elektrony; silná báze je naopak dobrý elektronový donor.

Roku 1911 přináší švýcarský chemik Alfred Werner nový pohled na vazebné možnosti látek ve své práci [2]. V moderním pojetí ligandy „donují“ elektronové páry svých donorových atomů do volných elektronových orbitalů atomů akceptorů. Tato vazba, jíž vznikají takzvané *komplexy*, *koordinační sloučeniny*, je dnes popisována interakcí Lewisových zásad (ligandů) s Lewisovými kyselinami (centrálními atomy).

Výše uvedené teorie jsou však nedostačující při interakcích dvou kyselin (či zásad) o podobné síle, například dle [3]:



Dalším příkladem je různá vazba Lewisovy zásady s více donorovými atomy v závislosti na Lewisově kyselině. Konkrétně se SCN^- koordinuje k Hg^{2+} přes elektronový pár na atomu síry a ke Cr^{3+} naopak pomocí elektronového páru na atomu dusíku.

Parametr vysvětlující dané chování popisuje americký fyzikální chemik Ralph Pearson ve svém díle [4], v němž pro něj zavádí označení *chemická tvrdost*. Tvrdé zásady vážou ochotně tvrdé kyseliny; měkké zásady naopak vážou kyseliny měkké. Chemická tvrdost narůstá u atomu s jeho elektronovou hustotou (tedy s vyšším nábojem na menším prostoru) a klesá s mírou polarizovatelnosti (lze říci deformovatelností této hustoty vnějším elektrickým polem). Naopak měkký atom má nízkou elektronovou hustotu a je vysoce polarizovatelný. Označujeme tedy teorii kyselin a zásad za Pearsonovu, či častěji teorii *Hard and Soft Acids and Bases* – HSAB.

Výše uvedené kvalitativní charakteristiky je možné modelovat matematicky na základě kvantově-mechanických výpočtů *Density Functional Theory* (DFT). Sílu Lewisových kyselin a zásad lze popsat pomocí energie E v závislosti na elektronové hustotě, respektive elektronového chemického potenciálu μ představujícího změnu této energie vůči změně počtu elektronů N při konstantním externím potenciálu V (jakožto funkce polohového vektoru \mathbf{r}) udávající energii obsaženou v geometrickém uspořádání částic tvořících systém:

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{V(\mathbf{r})},$$

přičemž platí

$$\mu_{\text{silná kyselina}} < \mu_{\text{slabá kyselina}} < \mu_{\text{slabá zásada}} < \mu_{\text{silná zásada}} < 0,$$

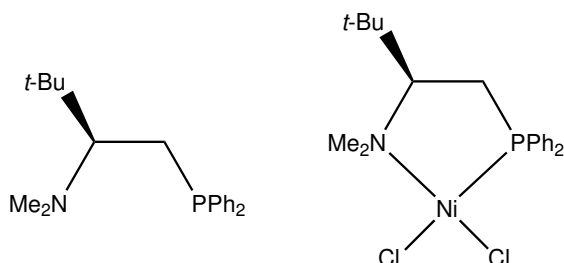
viz [5]. Pearson zároveň výpočetně charakterizuje chemickou tvrdost η jakožto druhou derivaci energie podle počtu elektronů:

$$\eta = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right)_{V(\mathbf{r})},$$

avšak určení korelace tohoto vztahu s prvotní definicí tvrdosti je obtížné (viz [6, 7]). V této práci se nebudeme výpočetními postupy dále zabývat a vystačíme si pouze s kvantitativní HSAB.



Obrázek 1.1: Pyramidální struktura fosfinů a aminů s volným elektronovým párem (R značí uhlíkový řetězec či vodík).



Obrázek 1.2: (*R*)-*t*-Leuphos (vlevo), jeho dichloronikelnatý komplex (vpravo). Me značí methylovou skupinu, Ph fenylovou a *t*-Bu skupinu *terc*-butylovou.

1.2 Bidentátní fosfinoaminové ligandy

Za *bidentátní* se označují takové ligandy, jež nesou dva donorové atomy. V této práci budou zkoumány ligandy bidentátní koordinující se volným elektronovým párem skupiny fosfinové PR_3 a aminové NR_3 , kde R značí uhlíkový řetězec nebo vodík.

Nejjednodušší fosfinoaminy obsahují přímou vazbu dusík-fosfor (viz [8, 9]). Podobně jako u příkladu SCN^- je možné při vzniku koordinační vazby teoreticky určit dle HSAB donorový atom, který se bude koordinovat na daný centrální atom (zda N či P), vzhledem k jeho chemické tvrdosti. Dusík má relativně vysokou elektronovou hustotu a je méně polarizovatelný, tedy představuje tvrdou zásadu; fosfor je naopak s ohledem na nižší elektronovou hustotou a vysokou polarizovatelnost zásadou měkkou.

U malých fosfinoaminů dochází ke koordinační vazbě pouze přes jeden donorový atom (viz [10]). Jsou-li však ligandy větší a donorové atomy v nich dostatečně vzdálené, může dojít ke koordinaci obou ke stejnému centrálnímu atomu. Takovéto komplexy jsou označovány za *cheláty* (a ligandy za *chelatuující*) dle práce britských chemiků sira Gilberta T. Morgana a Harryho D. K. Drewa z roku 1920 [11].

Chelatuující fosfinoaminy, na rozdíl od bidentátních ligandů majících stejné donorové atomy, vytváří v komplexu asymetrii svojí rozdílnou elektronovou hustotou a prostorovým rozložením atomů. Tento jev je velice významný pro *organokovovou katalýzu*. Jedno z prvních využití daných vlastností pochází z práce japonských chemiků Hyashiho a Kumady z let 1980 a 1983, [12, 13], kteří pomocí nikelnatého komplexu s chirálním ligandem triviálního názvu (*R*)-*t*-Leuphos (viz obrázek 1.2) katalyzovali reakci dle schématu 1.1 s 83% selektivitou pro jeden enantiomer.

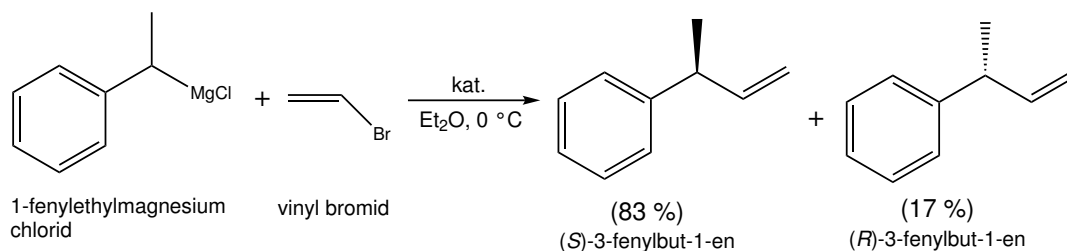


Schéma 1.1: Reakce katalyzovaná nikelnatým komplexem z obrázku 1.2. Procenta značí podíl enantiomerních produktů, nikoliv výtěžky.

Mimo enantioselektivitu mají zmíněné fosfinoaminové komplexy i vysokou účinnost – fosfinová skupina jakožto měkká zásada stabilizuje centrální kov v nízkém oxidačním stavu (tedy měkkou kyselinu), zatímco tvrdší zásada aminoskupiny navyšuje jeho susceptibilitu k oxidativní adici. Oxidativní adice je součástí většiny organokovových katalytických procesů. Jedná se o děj, při němž centrální kov koordinuje reaktant za současného navýšení svého oxidačního a koordinačního čísla o dvě. Výzkum asymetrické katalýzy je velmi rozsáhlý, článek [14] shrnuje významné objevy do roku 2004.

K přechodným kovům, jež jsou užívány jakožto centra i hlavní atomy komplexů katalyzátorů, se nejprve váže díky své chemické měkkosti právě fosfor, a to i za velmi mírných podmínek (viz [15, 16]). Aminoskupina se dále koordinuje při příhodném sterickém uspořádání. V této práci budeme spolu s palladnatými a platnatými komplexy dále pracovat i s nikelnatými. Ni^{2+} je sice řazen do skupiny přechodně tvrdých kyselin – nachází se na pomezí mezi tvrdými a měkkými – lze však očekávat prvotní koordinaci k fosforu i u něj. Koordinace fosfinu je velmi stabilní, jelikož se jedná o π -akceptor (viz [17]) a zároveň byla také zjištěna jemná preference nikelnatých iontů k zásadám měkkým dle [18].

1.3 Chemie amidů a fosfinoamidů

Nachází-li se volný elektronový pár aminové skupiny v konjugovaném systému, není vazebně dostupný. Nejčastěji to nastává při přítomnosti dvojné vazby sousedního uhlíku s prvkem 16. skupiny, přičemž nejjednodušší a nejvíce prozkoumaný je z nich kyslík neboli karbonylová skupina, viz [19]. Tento systém je významný ve struktuře proteinů (proto nese i označení „peptidová vazba“ kvůli inherentní spjatosti s bílkovinami jakožto polypeptidy). Vzniká kondenzační reakcí převážně primárních aminů dle schématu 1.2, viz [20], a tedy vznikající peptidová vazba obsahuje vodík. Deprotonace tohoto systému probíhá dle např. [21] ochotně kvůli zmíněné konjugaci systému, jež stabilizuje dle schématu 1.3 záporný náboj. Vzhledem k tomuto náboji je místo aminové skupiny používáno označení *amidová*.

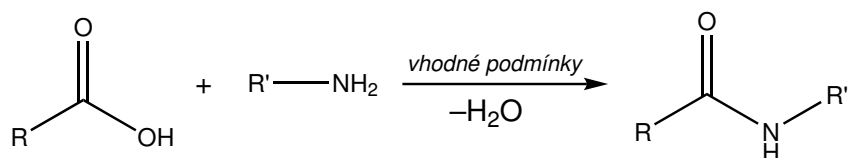


Schéma 1.2: Kondenzační reakce karboxylové kyseliny s primárním aminem. Znázorněná reakce nepoběží samovolně, ale pouze za speciálních podmínek. R a R' značí uhlíkový řetězec či vodík.

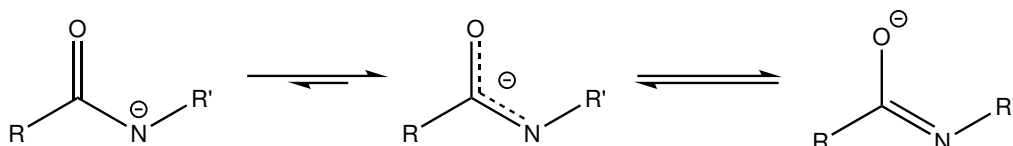
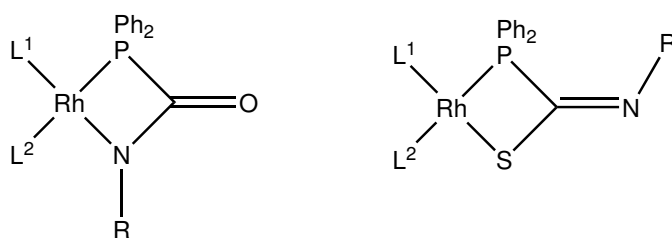


Schéma 1.3: Rezonanční struktury deprotonované amidové vazby. Kyslík kvůli vyšší elektronegativitě nese vyšší hustotu záporného náboje (vzrůstající směrem doprava). R a R' značí uhlíkový řetězec či vodík.

Daná deprotonace za vzniku iontové vazby neprobíhá. Energeticky výhodnější je nukleofilní útok aniontu na karbonylový uhlík, což vede k zániku peptidové vazby (v přítomnosti vody, konkrétně formou bazické hydrolyzy), viz [22]. Peptidová skupina je sice schopna se koordinovat přes kyslík jakožto tvrdou zásadu, avšak při vhodné struktuře polydentátního ligandu spolu s použitím přechodně tvrdého či měkkého kationtu kovu dochází dle [23, 24] k ochotné deprotonaci amidu a koordinaci takto uvolněného elektronového páru na atomu dusíku.

Záporný náboj takto vzniklý na dusíku navýší jeho chemickou tvrdost, což je pro ligand nesoucí zároveň fosfinovou skupinu výhodné z důvodů uvedených v podkapitole 1.2, tudíž jsou spíše než fosfinoaminy rozsáhleji zkoumány *fosfinoamidy*. Toto označení je konvenčně užíváno pro amidy jakožto deriváty karboxylových kyselin (karboxamidy), přestože je teoreticky možné uvažovat amid sousedící s uhlíkem dvojité vázající těžší prvek 16. skupiny – u daných prvků však narůstá chemická měkkost a dochází k rozdílné koordinaci dle [25] znázorněné v obrázku 1.3.



Obrázek 1.3: Preference koordinace měkké Lewisovy kyseliny Rh^+ ke karboxamidu (vlevo) a k obdobnému thioamidu (vpravo). L^1 a L^2 značí ligandy, R značí uhlíkový řetězec.

Fosfinoamidy lze studovat i při jejich vhodném sterickém uspořádání jakožto O,P-chelatující ligandy například dle [26, 27]. V posledních letech byla rozsáhle zkoumána příprava *N*-difenyfosfinoamidů (tedy ligandů s přímou vazbou P-N), přičemž značný podíl patří francouzskému výzkumnému týmu pod vedením Pierra Braunsteina, jenž popisuje koordinaci přímo přes volný elektronový pár na peptidovém kyslíku (viz [28]) i po zmíněné deprotonaci (viz [29]), znázorněno ve schématu 1.4.

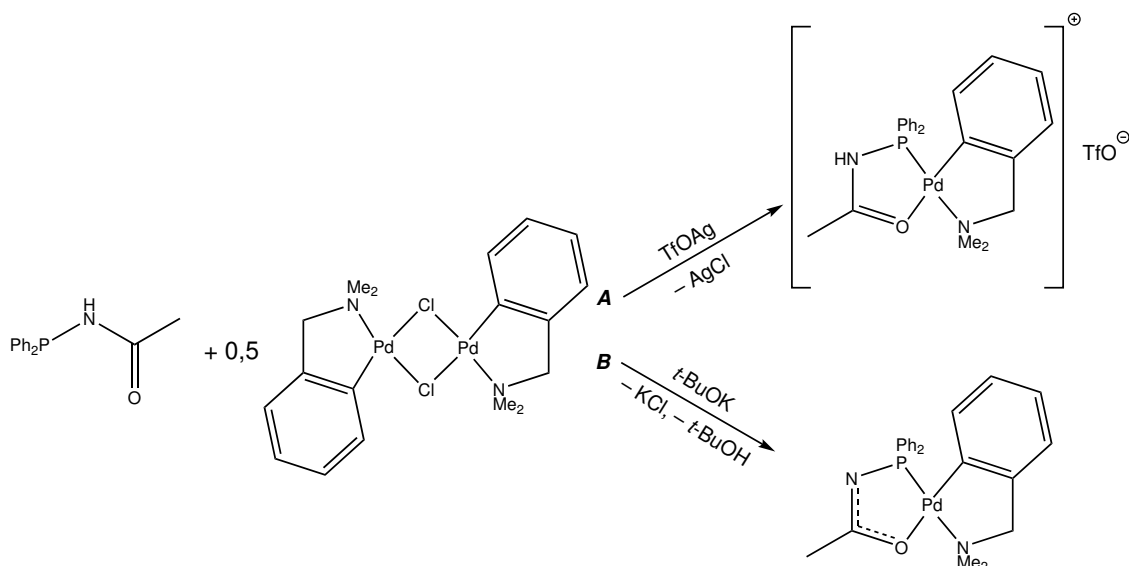


Schéma 1.4: Příprava O,P-chelatujícího fosfinoamidu z palladnatého prekursoru přímo (cesta **A**), či při deprotonaci ligandu silnou bází (cesta **B**).

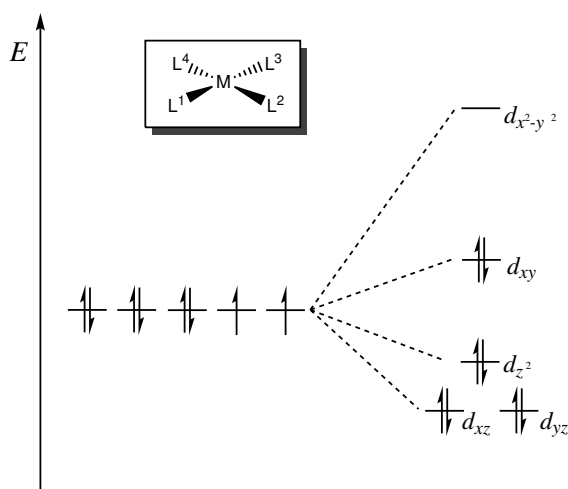
V této práci bude zkoumáno chování pouze P,N-chelatujícího fosfinoamidu. Existují způsoby vázání fosfinové skupiny na acylamid metodou elektrofilní či nukleofilní substituce (viz [30–32]), *cross-coupling* reakcí (viz [33]), popřípadě ortho-lithiací aromatického kruhu za následné elektrofilní substituce (viz [34]). Nejčastěji jsou však fosfinoamidy dle [35] syntetizovány výše uvedenou kondenzační reakcí (schéma 1.2), kdy jeden uhlíkový řetězec již nese i fosfinovou skupinu.

1.4 Koordinační chování Ni^{2+} , Pd^{2+} a Pt^{2+}

V této práci budou připraveny komplexy kationtů nikelnatých, palladnatých a platnatých, tedy centrálních kovů o oxidačním čísle II, majících 8 elektronů ve valenčním orbitalu *d*. Stechiometrii komplexů vznikajících koordinací ligandů s tímto orbitalem lze modelovat *Teorií krystalového pole* (*Crystal field theory*, CFT) (popisována ve velké řadě odborné naučné literatury, např. [36, 37]; prvně použita v práci německého fyzika Hanse Betheho roku 1929, viz [38]).

Tento model, který uvažuje pouze elektrostatické interakce mezi záporně nabitými ligandy a kladným centrálním atomem, se používá převážně na popis spektroskopických a magnetických vlastností komplexů. Pro přesnější matematickou charakterizaci vazeb s ligandy by bylo nutné uvažovat i Teorii molekulových orbitalů, a tedy užít kombinovanou *Teorii ligandového pole* (LFT), prvně použitou britskými chemiky Johnem S. Griffithem a Leslie Orgelem, viz [39].

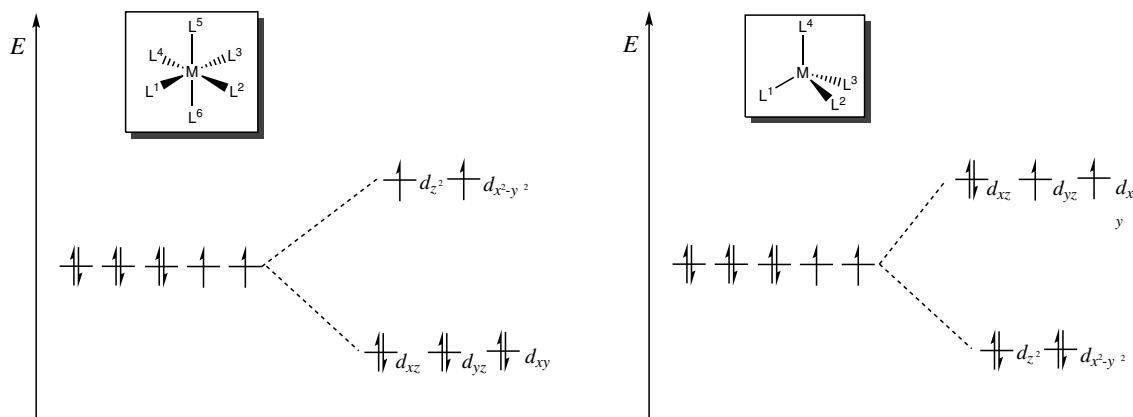
Pro teoretickou představu preferované geometrie Ni^{2+} , Pd^{2+} a Pt^{2+} komplexů je však dostačující pouze CFT. Valenční orbital d je v krystalovém poli štěpen a rozdíl nově vzniklých energetických hladin je závislý na ligandech. Pro palladium a platinu je však i pro nejslaběji štěpící ligandy tento rozdíl dostatečně veliký, aby byla vždy pro osmielektronové uspořádání preferována geometrie čtverce, viz obrázek 1.4.



Obrázek 1.4: Štěpení valenčního d^8 orbitalu kovu M (Pd^{2+} , Pt^{2+} ; Ni^{2+}) v silném krystalovém poli. Ligandy L^1 až L^4 přistupují podél os x a y a zaujímají geometrii čtverce.

Nikl, respektive nikelnaté ionty potřebují pro čtvercové uspořádání silně štěpící ligandy, jež ochotně donují elektronovou hustotu (viz [40]), jelikož pro dané uspořádání je stabilizace obsazeného orbitalu d_{z^2} dána vysokou destabilizací neobsazeného orbitalu $d_{x^2-y^2}$. U ligandů pouze středně štěpících preferují nikelnaté ionty geometrii oktaedrickou (viz [41]) a při vázání málo štěpících ligandů, které odtahují elektronovou hustotu, dochází ke vzniku geometrie tetraedru (viz [42, 43]), znázorněno na obrázku 1.5. Dle [44] existuje i neobvyklé uspořádání trigonální bipyramidy pro Ni^{2+} , avšak k tomu je nutno použít vhodné ligandy.

Planární bidentátní fosfinoaminový ligand bude tudíž pravděpodobně ležet v rovině se zbylými dvěma koordinačními vazbami daných kovů. To je významné kvůli stechiometrické dostupnosti případného třetího koordinačního místa na daném ligandu. Uspořádání

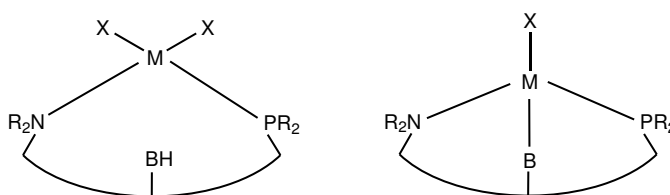


Obrázek 1.5: Štěpení valenčního d^8 orbitalu kovu M. Ni^{2+} s vhodnými středně štěpicími ligandy L^1 až L^6 zaujímá geometrii oktaedru (vlevo), ligandy přistupují podél os x , y , a z . Ni^{2+} se slabě štěpicími ligandy L^1 až L^4 zaujímá geometrii tetraedru (vpravo), ligandy přistupují mezi osami x , y , a z .

čtvercové není pro Ni^{2+} výhradní, tedy při předpokládané ochotné krystalizaci zmíněných komplexů bude stechiometrie potvrzena metodou rentgenové difrakce.

1.5 Cíle bakalářské práce

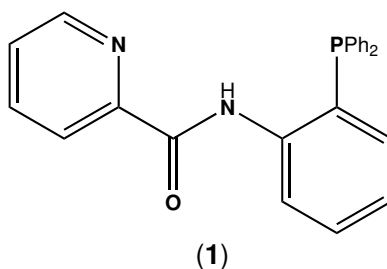
V této práci bude připraven planární bidentátní fosfinoaminový ligand, mezi jehož koordinujícími atomy dusíku a fosforu se nachází třetí značně tvrdá zásada. Tato skupina teoreticky ochotněji váže vodíkové kationty jakožto tvrdé kyseliny. Při přidání silné tvrdé zásady však lze teoreticky předpokládat, že bude převažovat chelatační efekt a dojde ke tridentátní koordinaci ligandu, viz obrázek 1.6.



Obrázek 1.6: Znázornění koordinace fosfinoaminového ligandu s třetí skupinou tvrdé báze B ke tetrakoordinovanému kovu M. X značí koordinované halogenidy. Převaha afinity skupiny B k vodíkovému kationtu jakožto tvrdé kyselině (vlevo), převaha chelatačního efektu (vpravo).

Konkrétně bude detailně zkoumán ligand *N*-2-((difenylofosfino)fenyl)pikolinamid (**1**), viz obrázek 1.7, a to z pohledu svých koordinačních vlastností. Volný elektronový pár dusíku pyridinového kruhu leží rovnoběžně s aromatickým cyklem a je tedy přístupný pro koordinující se kov. Elektronový pár amidového dusíku musí nejdříve disociovat vodíkový

kation a vzniklý záporný náboj navyšuje chemickou tvrdost. Ligand lze proto přesněji označit za multidonorový fosfinoamidový.



Obrázek 1.7: *N*-2-((difenylfosfino)fenyl)pikolinamid. Tučně jsou vyznačeny Lewisovsky zásadité atomy schopné koordinace. Volný elektronový pár na kyslíku není stericky dostupný při prvotní vazbě kovu s fosfinovou skupinou.

S daným ligandem pracovala již skupina indických chemiků, kterou vedla Samanta Yadav, při zkoumání katalytického chování ruthenitých komplexů (jakožto přenašečů vodíku při hydrogenačních a hydrolytických procesech) v pracích [45, 46]. Daný komplex byl připraven refluxováním ligandu s ruthenitým prekurzorem a ligand se pro vznikající oktaedrický komplex choval jako tridentátní v deprotonované podobě. Toto naznačuje sílu chelatačního vlivu i pro měkké kationty kovů.

V této práci budeme pracovat s prekurzory Ni^{2+} , Pd^{2+} a Pt^{2+} , jejichž ligandy ochotně odstupují i za mírných podmínek laboratorní teploty a jsou běžně komerčně dostupné – $[\text{NiCl}_2(\text{dme})]$, $[\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2]$ a $[\text{PtCl}_2(\text{cod})]$, kde dme, MeCN a cod značí 1,2-dimethoxyethan, acetonitril a cyklookta-1,5-dien (v tomto pořadí). Z nich budou syntetizovány a charakterizovány komplexy s ligandem **1**.

Pokud bude stále preferována tridentátní koordinace, jak naznačují výše citované práce (přestože se u nich jednalo o oktaedr a v této práci bude pracováno s komplexy čtvercovými), bude sledován jev zpětný, tj. zda-li je amidový dusík protonován u komplexů palladnatých a platnatých při vystavení vysoké koncentraci vodíkových kationtů po vzniku tridentátního ligandu, případně i při vzniku (viz schéma 1.5).

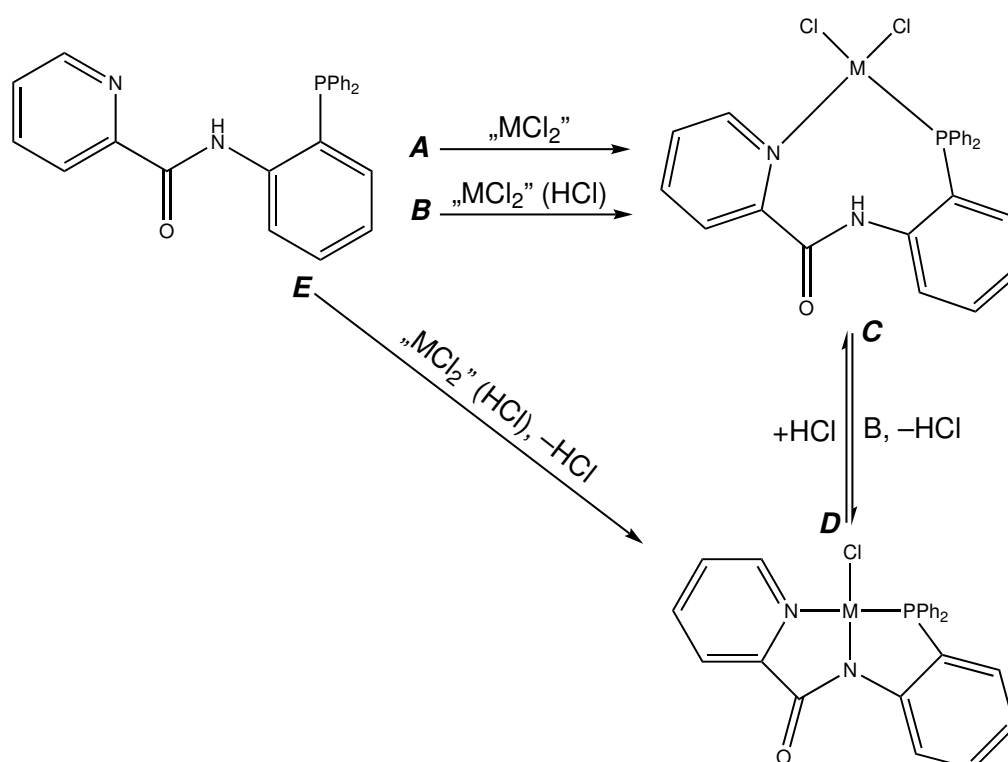


Schéma 1.5: Možnosti koordinace ligandu **1** – bidentátní koordinace s prekurzorem kovu **M** za neutrálních podmínek (cesta **A**), či za nadbytku HCl (cesta **B**); přechod ligandu z bidentátního na tridentátní působením báze **B** (cesta **C**), či reakce zpětná působením nadbytku HCl (cesta **D**); koordinace ligandu přímo jako tridentátní i za působení nadbytku HCl (cesta **E**).

Výsledky a diskuse

2.1 Příprava ligandu 1

Výchozí látkou pro syntézu sloučeniny **1** byl 2-(difenylfosfino)anilin. Přípravu tohoto arylfosfinu spojovací reakcí arylhalogenidu s difenylfosfinem, jež je katalyzovaná přechodným kovem, uvádí již práce [47]. Katalyzátorem je zde jodid měďný tvořící *in situ* komplex s přidaným *N,N'*-dimethylethylendiaminem (DMEDA). V této bakalářské práci jsme při syntéze 2-(difenylfosfino)anilinu postupovali dle inovovaného postupu z článku [48], který se inspiroval podobnými reakcemi katalyzovanými palladnatými komplexy, viz [49]. Použitím daného katalyzátoru namísto měďného totiž dochází za stejných (nebo i příhodnějších) podmínek k maximální konverzi za kratší čas, viz schéma 2.1.

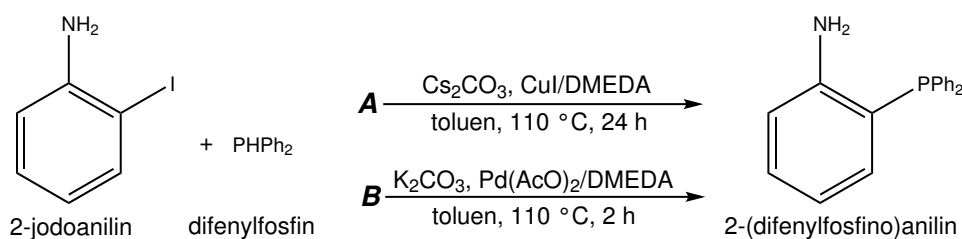


Schéma 2.1: Syntéza 2-(difenylfosfino)anilinu. Katalýza měďným komplexem, čas a podmínky maximální konverze (cesta **A**). Katalýza palladnatým komplexem, čas a podmínky maximální konverze (cesta **B**, použita v této práci).

Ligand **1** byl dále připraven kondenzační reakcí NH₂ skupiny výše připraveného substituovaného anilinu s kyselinou pikolinovou. Při dané reakci je nutné, aby acyl této kyseliny nesl vhodnou odstupující skupinu. Nejjednodušším příkladem je acyl-halogenid. Nejprve byla reakce provedena s pikolinchloridem, respektive kvůli zásaditému charakteru dusíku v heterocyklu bylo nutné vycházet z pikolinchlorid hydrochloridu.

Ten byl spolu s 1 molárním ekvivalentem 2-(difenylfosfino)anilinu rozpuštěn v suchém dichlormethanu. Ke směsi byl přidán nadbytek triethylaminu (TEA) pro zachytání vznikajícího HCl a byla ponechána míchat 3 dny. Reakční směs změnila barvu z tyrkysové na světle žlutou, avšak po zpracování této směsi byl $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spektry nalezen jen výchozí anilin. Změna zbarvení byla tedy zapříčiněna přechodem pikolinchloridu z hydrochloridu na neutrální molekulu, popřípadě jinou vedlejší reakcí, a tudíž reakce dle schématu 2.2 neprobíhala. K reakci nedošlo nejspíše kvůli rozdílné rozpustnosti a reaktivitě kladně nabitě (protonované) formy a neutrální formy chloridu kyseliny pikolinové.

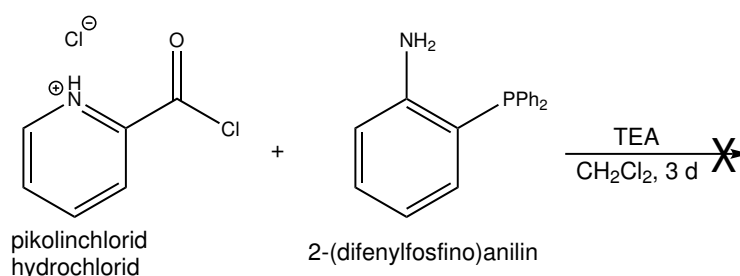
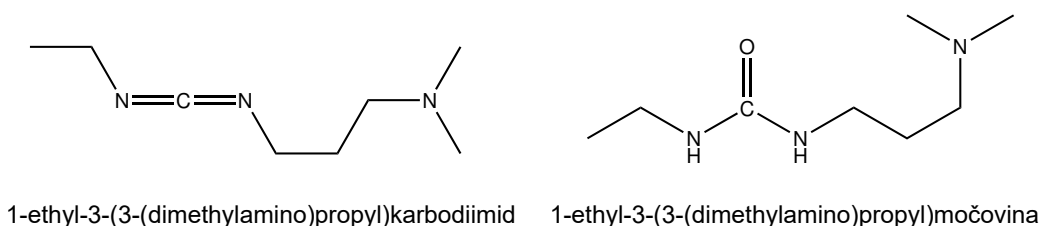
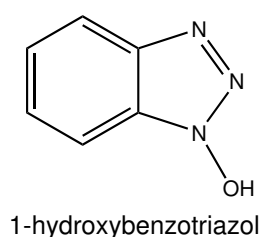


Schéma 2.2: Kondenzace pikolinchlorid hydrochloridu s 2-(difenylfosfino)anilinem. Daná reakce *neprobíhá*.



Obrázek 2.1: Amidační činidlo EDC (vlevo). Derivát močoviny z něj vzniklý (vpravo).

Takzvaná amidační činidla (viz [50]) byla zprvu užívána pro kondenzaci aminokyselin, dnes je lze nalézt při prakticky jakékoli kondenzaci za vzniku peptidové vazby. Často používanými činidly jsou reaktivní *karbodiimidy*. Při syntéze ligandu **1** jsme konkrétně použili 1-ethyl-3-(3-(dimethylamino)propyl)karbodiimid (EDC). Ten aktivuje karboxyskupinu vznikem meziprojektu *O*-acylisomočoviny a posouvá rovnováhu reakce k adici aminoskupiny pomocí současné eliminace derivátu močoviny vzniklého z daného karbodiimidu, viz obrázek 2.1.



Obrázek 2.2: Derivát triazolu HOBt jako aditivum pro amidační reakce.

Tato reakce probíhá vícero cestami znázorněnými ve schématu 2.3, přičemž jedna z nich končí již nereaktivní *N*-acylmočovinou přesmykem prvotně vznikající *O*-acylisomočoviny. Pro zabránění tomuto nežádoucímu přesmyku se k činidlům přidávají aditiva formy HOXt (vesměs deriváty triazolů). Konkrétně jsme v našem případě použili 1-hydroxybenzotriazol (HOBt), respektive jeho monohydrát, jež je oproti samotné látce není výbušný, viz obrázek 2.2.

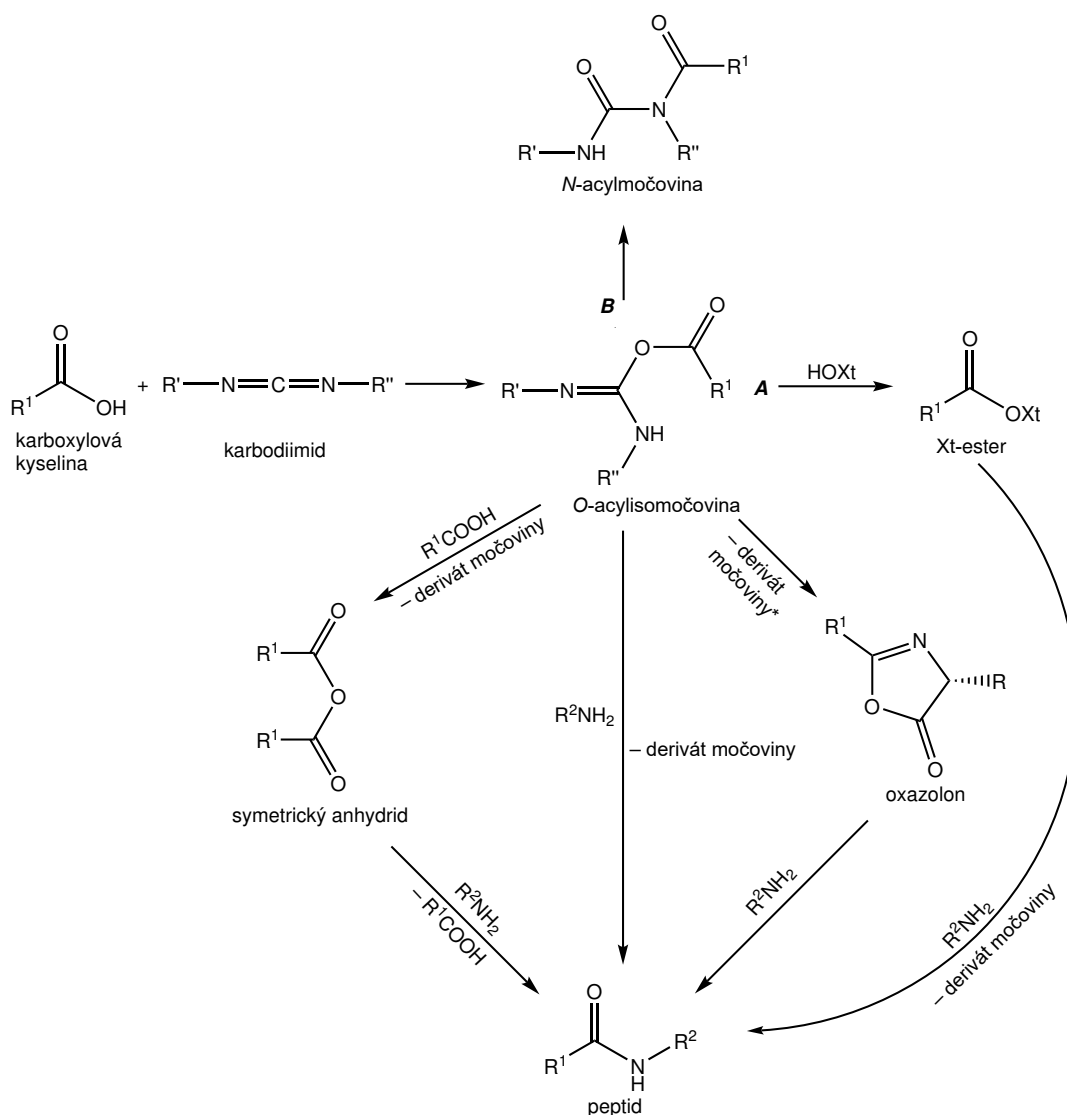


Schéma 2.3: Aktivace karboxylové kyseliny karbodiimidem jakožto amidačním činidlem a následné reakce vedoucí k vzniku peptidové vazby. Podstatná část kyseliny je spotřebována na vznik nereaktivního produktu cestou *B*, čemuž lze zabránit přidavkem derivátu triazolu HOXt, jenž tvoří s aktivovanou kyselinou ester cestou *A*. R^1 , R^2 , R' a R'' značí uhlíkové řetězce. Při vzniku oxazolonu je odstupující derivát močoviny rozdílný od ostatních u jiných cest; R zde značí řetězec R'' o jeden uhlík kratší (jelikož je součástí vzniklého cyklu).

Při nově navrženém postupu byla kyselina pikolinová rozpuštěna v suchém dichlormethanu a při chlazení v ledové lázni (kvůli exotermní povaze reakce) byla aktivována

1,1 molárním ekvivalentem EDC a monohdrátem HOBt. Po ustálení rovnováhy bylo přidáno 0,9 molárního ekvivalentu 2-(difenylfosfino)anilinu. Směs byla chlazená dalších 30 minut, načež byla ponechána za stálého míchání reagovat 24 h při laboratorní teplotě. Takto vznikla sytě žlutá směs.

Surový produkt získaný po odpaření byl čištěn sloupcovou chromatografií na silikagelu. Mobilní fáze cyklohexan:dichlormethan (3:7) odstranila nezreagované edukty, načež čistý produkt byl eluován promytím samotným dichlormethanem. Výtěžek činil 47%. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spektrum bylo potvrzeno vznikem nového fosfinu, jež byl dle charakterizace uvedené v podkapitole 2.3 potvrzen jakožto ligand **1**.

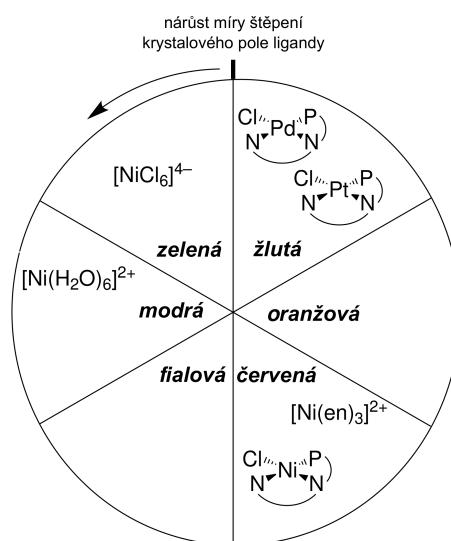
Tato amidační reakce probíhá obvykle ochotněji v přítomnosti báze, proto byla daná reakce provedena i se 1,2 molárním ekvivalentem TEA. Po uplynutí reakční doby byla však reakční směs zcela černá. Analýza pomocí TLC ukázala vznik řady vedlejších produktů podobné polaritě a při zpracování byl sice izolován i **1**, avšak s výtěžkem pouze okolo 3%. Mimoto i při pouhém navýšení koncentrace vstupních látek (z přibližně 6 mmol dm⁻³) došlo i přes zachování poměrů vstupních látek ke stejnému zčernání směsi. Pravděpodobně při navýšení rychlosti reakce, a tedy i koncentrace reaktivních meziproductů (viz schéma 2.3), dochází kvůli složitému reakčnímu mechanismu k posunutí rovnováhy směrem k nežádoucím látkám.

Jak bylo zmíněno v podkapitole 1.5, v pracích [45,46] byl již daný ligand syntetizován. Autoři však vycházeli z 2-(difenylfosfino)anilinu, jenž byl připraven dle indického patentu [51]. V této bakalářské práci jsme vycházeli z komerčně dostupných látek.

2.2 Příprava komplexů, vliv koncentrace vodíkových kationtů

Ligand **1** byl ve třech separátních baňkách rozpuštěn v dichlormethanu pod dusíkovou atmosférou a smíchan s 1 molárním ekvivalentem kovového prekurzoru $[\text{NiCl}_2(\text{dme})]$, $[\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2]$ a $[\text{PtCl}_2(\text{cod})]$. Vždy vznikl světle žlutý roztok, avšak intenzita zbarvení platinového prekurzoru byla znatelně menší. Po 16 hodinách míchání došlo ke vzniku sytější zbarvených roztoků komplexů palladia a platiny; roztok komplexu niklu získal červené zbarvení. Po odpaření rozpouštědla byly všechny vzniklé látky překryštalizovány v soustavě dichlormethan:pentan. Dle charakterizace v kapitolách 2.3 a 2.4 byl potvrzen vznik *tridentálních* (tedy deprotonovaných) komplexů. Nižší výtěžek platinového komplexu (59%) oproti nikelnatému a palladnatému (86%, 89%) lze vysvětlit jeho nižší rozpustností v dichlormethanu.

Červená barva připraveného nikelnatého komplexu je již indikací jeho koordinační geometrie (viz [52]). Dle CFT popsané v podkapitole 1.4 dochází v případě čtvercového uspořádání k největšímu štěpení orbitalů d , a proto pro excitaci ze vzniklé nižší energetické hladiny na vyšší je nutná absorpce elektromagnetického záření o vyšší frekvenci. To znamená, že v odraženém záření bude převažovat komplementární vlnová délka. Obrázek 2.3 udává rozvržení komplementárních barev spolu s příklady nikelnatých komplexů. Obdobnou úvahou lze odhadovat dle žlutého zbarvení palladnatých a platinových komplexů jejich vysoké štěpení z důvodu absorpce komplementárního záření v oblastech frekvence fialové.



Obrázek 2.3: Přibližné rozvržení komplementárních barev viditelného spektra nikelnatých komplexů vzhledem k míře štěpení krystalového pole ligandy, spolu s připraveným komplexem nikelnatým, platnatým a palladnatým. Barva, kterou komplex odráží, odpovídá absorpci záření v oblasti nacházející se přes střed v daném diagramu.

Vzniklé komplexy byly znovu rozpuštěny v dichlormethanu a byly přidány 2 molární ekvivalenty chlorovodíku v methanolu. Roztoky byly ponechány míchat 24 h, načež po odpaření rozpouštědel nenalezla ^1H a $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spektra jiné než výchozí komplexy. Dále byla provedena reakce prekurzorů kovů s **1**, tentokrát již v prostředí dvojnásobného nadbytku chlorovodíku v methanolu. Opět nebyly v ^1H a $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spektrech nalezeny jiné signály než pro tridentátní komplexy.

Chelatační efekt ligandu **1** tedy převládá nad afinitou tvrdé zásady amidového dusíku k vodíkovému kationtu jakožto tvrdé kyselině, a to *přímo při vzniku daného komplexu*. Dle schématu 1.5 tudíž probíhá reakce výhradně cestou *E*, kde M v komplexu značí Ni^{2+} (látko dále značena **2**), Pd^{2+} (**3**) a Pt^{2+} (**4**).

Sílu této chelatace indikuje i ochota centrálního kovu platiny k upravení svého prostorového uspořádání. Komplex byl zprvu připravován s $[\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2]$ a posléze i s analogem $[\text{PtCl}_2(\text{MeCN})_2]$. Ochotně odstupující acetonitrily uvolňují místo pro koordinaci ligandu

1, ale pro ni musí dojít k izomerizaci chloridových ligandů z polohy *trans* na *cis*. Platina je však oproti palladiu kineticky pomalá, a tedy s tímto platnatým prekurzorem ani nedocházelo ke vzniku komplexu. Při odstupu cyklooktadienu ze [PtCl₂(cod)] jsou chloridy již v poloze *cis*, a proto jednoduše dochází ke vzniku komplexu s **1**. Avšak jakmile k takovéto koordinaci dojde, je nyní platina již ochotná přejít do tridentátní koordinace tak, že původní bidentátní komplex není po reakční době detekován, viz schéma 2.4.

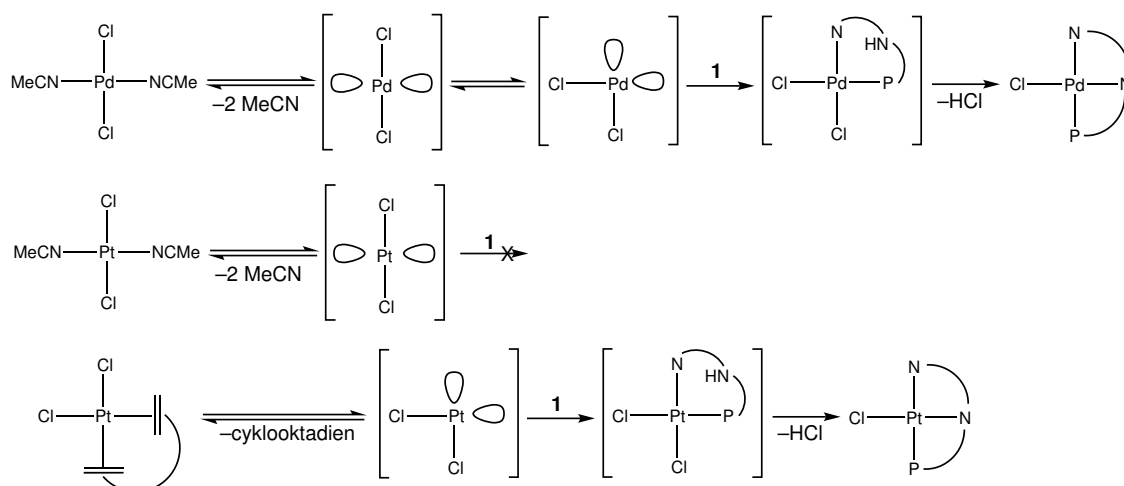


Schéma 2.4: Odstup koordinovaného acetonitrilu z palladnatého prekurzoru, jeho následná izomerizace a vazba na ligand **1** (nahore). Po odstupu acetonitrilu z analogického platínového prekurzoru nedochází k této izomerizaci, a tedy nedochází ke vzniku komplexu s **1** (uprostřed). Při použití platnatého prekurzoru s cyklooktadienem není izomerizace nutná, tedy ke vzniku komplexu dochází (dole). Meziprodukt bidentátně vázaného **1** přechází na tridentátní i při vazbě na kineticky pomalou platinu.

2.3 Spektroskopická charakterizace

2.3.1 NMR spektra

Z naměřených NMR spekter **2**, **3** a **4** lze stanovit, že se jedná o diamagnetické látky. Jak je vyznačeno v obrázcích 1.4 a 1.5, diamagnetický charakter d^8 komplexů (spárování všech elektronů) nastává pouze při geometrii čtverce, tedy je možné i toto prostorové uspořádání přiřadit Ni^{2+} komplexu (spolu s Pd^{2+} a Pt^{2+}).

Kvůli vysokému zastoupení aromatických systémů v ligandu nemají ¹H NMR spektra zásadní výpovědní hodnotu. Vznikající multiplety v aromatické oblasti ligandu obsahují překrývající se signály 12 vodíků fenylové skupiny vázané na amid, pyridinového heterocyklu i fenyly vázaných na fosfin (dále pouze difenylfosfinová skupina). U komplexů však dochází k značné separaci signálů čtyř chemicky ekvivalentních vodíků na této difenylfosfinové skupině. U **2** odtahuje nikelnatý kation jakožto tvrdá kyselina nejvíce elektronové

hustoty z fosforu, tedy jsou blízké vodíky i nejméně stíněné (a nastává nejvyšší chemický posun multpletu δ_{H} 7,89–7,95 ppm). U **3** a **4** mají tyto signály navzájem podobné, nižší posuny: Pd^{2+} (δ_{H} 7,78–7,84 ppm) a Pt^{2+} (δ_{H} 7,79–7,87 ppm).

Ve spektru látky **1** je pozorován signál amidového vodíku při $\delta_{\text{H}} = 10,85$ ppm. Jedná se o široký signál kvůli kyselosti tohoto vodíku, respektive vodíkového kationtu, a tedy i jeho rychlému vyměňování s H^+ chloroformu rozpouštědla. Přestože se daný signál nenachází ve spektrech **2**, **3** a **4**, nelze přímo prohlásit, že tento vodík v komplexech již není. Při jeho dostatečně rychlém vyměňování by i přes svoji existenci mohl být jeho signál neměřitelný (příliš široký) v protickém rozpouštědle.

Téměř všechny signály ve $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR jsou štěpeny na dublety fosforem fosfinové skupiny. Při koordinaci odtahuje kov elektronovou hustotu z amidového dusíku, která je u nevázaného ligandu v resonanci s keto skupinou. Z tohoto důvodu má karbonylový uhlík volného ligandu nižší hodnotu $\delta_{\text{C}} = 162,09$ ppm než u komplexů, přičemž chemický posun narůstá s mírou měkkosti centrálního kovu (168,87 ppm pro **2**, 169,00 ppm pro **3** a 169,14 ppm pro **4**).

V pyridinovém kruhu dochází při koordinaci k největšímu nárůstu chemického posunu uhlíku na pozici 2, tedy terciárního (z $\delta_{\text{C}} = 149,92$ ppm pro **1** na $\delta_{\text{C}} = 154,78$, 156,53, 156,48 ppm pro **2** až **4**) a dvou uhlíků na pozicích 3 a 6, tedy nejbližší tomuto terciárnímu uhlíku nebo koordinujícímu se dusíku (z $\delta_{\text{C}} = 137,32$ ppm pro **1** na $\delta_{\text{C}} = 140,11$, 140,14, 140,30 ppm pro **2** až **4**; dále z $\delta_{\text{C}} = 140,04$ ppm pro **1** na $\delta_{\text{C}} = 146,47$, 146,33, 144,84 ppm pro **2** až **4**). Naopak chemické posuny dvou vzdálených uhlíků (v pozicích 4 a 5) jsou jen nepatrně navýšeny.

Na difenylfosfinové skupině **1** je signál *para* uhlíku singlet, což odpovídá nesubstituovanému trifenylfosfinu, viz [53]. Zároveň se s těmito daty shoduje pořadí chemických posunů na uhlících dle poloh *meta* > *para* \gg *ortho* > *ipso*. Při koordinaci fosforu nastává u všech komplexů značný relativní pokles elektronové hustoty (respektive nárůst chemického posunu) na *ipso* uhlíku, tedy pořadí přechází na *ipso* > *meta* > *para* \gg *ortho*. Zároveň je *para* uhlík již štěpen na doublet, a to konstantou $^4J_{\text{PC}} = 3$ Hz pro všechny komplexy.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spektra **1** mají chemický posun pro nevázaný fosfin očekávatelně v záporné oblasti $\delta_{\text{P}} = -19,1$ charakteristický pro tuto skupinu, což je obdobná hodnota s 2-(difenylfosfino)anilinem ($\delta_{\text{P}} = -19,7$, viz [48]). Pro komplexy při vazbě volného elektronového páru na fosfor přechází chemický posun k hodnotám kladným. Pořadí signálů nesleduje chemickou tvrdost kovů. K největšímu stínění dochází u **4** ($\delta_{\text{P}} = 14,7$), avšak **3** ($\delta_{\text{P}} = 44,4$ ppm) > **2** ($\delta_{\text{P}} = 28,7$ ppm).

Níže uvedená data zastoupení izotopů kovů jsou ze zdroje [54]. Nejvíce zastoupené izotopy niklu mají jaderný spin $I = 0$ (^{58}Ni představující 68,1%, ^{60}Ni 26,2%, ^{62}Ni 3,63%). Proto obsahují $^3\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spektra pro **2** pouze singletový signál. Nejvíce zastoupený izotop s nenulovým spinem ^{61}Ni ($I = 3/2$) představuje pouze 1,14% a není u daného měření patrný. Pro palladium je rozložení NMR neaktivních izotopů $I = 0$: ^{106}Pd 27,3%, ^{108}Pd 26,5%, ^{110}Pd 11,7%, ^{104}Pd 11,1% a nejvíce zastoupený aktivní $I = 5/2$: ^{105}Pd 22,3%. Jedná se sice o relativně běžný izotop palladia, ale jeho vysoký jaderný spin způsobuje štěpení do mnoha linií a jejich rozšíření v důsledku kvadrupólového efektu.

Pro platinu mají $I = 0$ izotopy: ^{194}Pt 32,9%, ^{196}Pt 25,2%, ^{198}Pt 7,36%. Významně je zastoupen i izotop ^{195}Pt s $I = 1/2$ (33,8%). Tento poslední izotop je proto ve fosforových spektrech **4** patrný vznikem satelitů (dubletu) kolem hodnoty $\delta_{\text{P}} = 14,7$ ppm (signál náležící NMR neaktivním jádrům) a vzniklý dublet má štěpící konstantu $^1J_{\text{PtP}} = 3784$ Hz. Z tohoto důvodu představuje obsah plochy pod píky těchto satelitů přibližně 34 % všech signálů ve fosforovém spektru daného komplexu (centrální signál spolu se satelity).

2.3.2 IR spektra

Přiřazení vibračních pásů v IR spektru připravených látek vychází ze zdroje [55] a je shrnuto v tabulce 2.1. Absorpční pík **1** s nejvyšší energií se nalézá při vlnočtu 3235 cm^{-1} , což odpovídá charakteristickému pásu valenčních vibrací N–H sekundárního amidu. Tento pík se u **2**, **3** a **4** již nenachází, což opět naznačuje deprotonaci dusíku v komplexech. Obdobně lze pouze u **1** nalézt silný pík při 1514 cm^{-1} odpovídající deformační vibraci této skupiny. Středně intenzivní pík valenční vibrace C–N amidu je možné nalézt pro **1**, **2**, **3** i **4** při 1112, 1100, 1102 a 1104 cm^{-1} (v tomto pořadí).

Obdobně lze přiřadit všem látkám pík odpovídající C–H valenční vibraci aromatických kruhů činící 3043 cm^{-1} pro **1** až **3** a 3038 cm^{-1} pro **4**. Ligand má silný pás valenční vibrace C=O amidové vazby při 1687 cm^{-1} , přičemž obdobný pás se u komplexů nachází při nižších energiích 1623, 1627 a 1631 cm^{-1} (pro **2** až **4**), což přibližně odpovídá vibraci vazby C=O vázaných terciárních amidů.

Všechny látky mají očekávatelně podobné oblasti valenční vibrace P–C (přestože jsou dané signály jemně kryty absorpčními pásy nujolu), a to 1438, 1436, 1439 a 1437 cm^{-1} (pro **1** až **4**); C–N valenční vibrace aromatických heterocyklů 1301, 1300, 1296 a 1296 cm^{-1} (pro **1** až **4**); popřípadě řadu slabších signálů nižších vlnočtů odpovídajících vibračním deformacím C–H a C=C vazeb arenů v závislosti na jejich substituci.

Pro komplexy lze nalézt i středně intenzivní píky při 1605, 1599, 1597 cm^{-1} nebo při 1351, 1350 a 1345 cm^{-1} (pro **2** až **4**), jež opět nemají u ligandu obdobu. Pravděpodobně se

Tabulka 2.1: Vlnočty vibrací charakteristických skupin [cm^{-1}] ligandu **1** a komplexů **2**, **3** a **4** (ν značí valenční vibrace, δ vibrace deformační).

Vibrace skupiny	1	2	3	4
$\nu(\text{N-H})$	3235	–	–	–
$\delta(\text{N-H})$	1514	–	–	–
$\nu(\text{C-N})$ amidu	1112	1100	1102	1104
$\nu(\text{C=O})$ amidu	1687	1623	1627	1631
$\nu(\text{C-P})$	1438	1436	1439	1437
$\nu(\text{C-N})$ pyridinu	1301	1300	1296	1296
$\nu(\text{C-H})$ arenu	3043	3043	3043	3038
$\nu(\text{C=C})$ arenu	1571	1578	1577	1580

jedná o vibrace náležící vazbě kov–N či kov–P, neboť vazba M–Cl má vibrace v oblastech vlnočtů nižších než je rozsah měření.

2.4 Rentgenostrukturní analýza

Struktury komplexů **2**, **3** a **4**· $\frac{1}{2}\text{CH}_2\text{Cl}_2$ byly stanoveny difrakcí rentgenových paprsků na monokrystalu. Krystaly byly připravené z roztoků dichlormethanu převrstvením pentanem. Difrakční data ($\pm h \pm k \pm l$, $\theta_{\text{max}} = 27,5^\circ$) byla naměřena na difraktometru Brunker D8 VENTURE Kappa Duo. Bylo použito záření Mo $K\alpha$ o vlnové délce 0,71073 Å.

Analyzovány byly červený krystal **2** o rozměrech $0,21 \times 0,25 \times 0,41 \text{ mm}^3$ a parametrech krystalové mřížky $a = 15,6209(8) \text{ Å}$, $b = 8,6079(4) \text{ Å}$ a $c = 16,9668(8) \text{ Å}$, dále žlutý krystal **3** o $0,10 \times 0,22 \times 0,46 \text{ mm}^3$ a $a = 15,9993(7) \text{ Å}$, $b = 8,5054(4) \text{ Å}$ a $c = 17,2067(8) \text{ Å}$. Dané krystaly patří do jednoklonné krystalové třídy, a to do prostorové grupy $P2_1/c$. Pro komplex **4**· $\frac{1}{2}\text{CH}_2\text{Cl}_2$ byl vybrán žlutý krystal $0,02 \times 0,10 \times 0,17 \text{ mm}^3$ s parametry $a = 14,3617(6) \text{ Å}$, $b = 9,6329(3) \text{ Å}$ a $c = 16,4798(7) \text{ Å}$, jenž krystalizoval jako hemisolvát dichlormethanu. Tento krystal patřil do jednoklonné krystalové třídy, avšak k prostorové grupě $C2$. Zbýlé významné strukturní parametry jsou uvedeny v tabulce 2.2.

Struktury byly vypočteny programem SHELXT-2018 (viz [56]) a upřesněny metodou nejmenších čtverců založené na druhé mocnině strukturních faktorů F^2 programem SHELXL-2017 (viz [57]). Všechny nevodíkové atomy byly upřesněny s anizotropními faktory teplotního pohybu. Vodíky byly doplněny do svých teoretických pozic.

Struktury všech komplexů jsou podobné, proto je v obrázku 2.4 znázorněna pouze struktura komplexu **3**. Vybrané parametry všech struktur jsou shrnuty v tabulce 2.3. Komplex **2** koordinující nejmenší centrální kation nikelnatý má i nejkratší vazebné délky

Tabulka 2.2: Krystalografická data, parametry měření a struktury připravených komplexů **2**, **3** a **4** · $\frac{1}{2}$ CH₂Cl₂

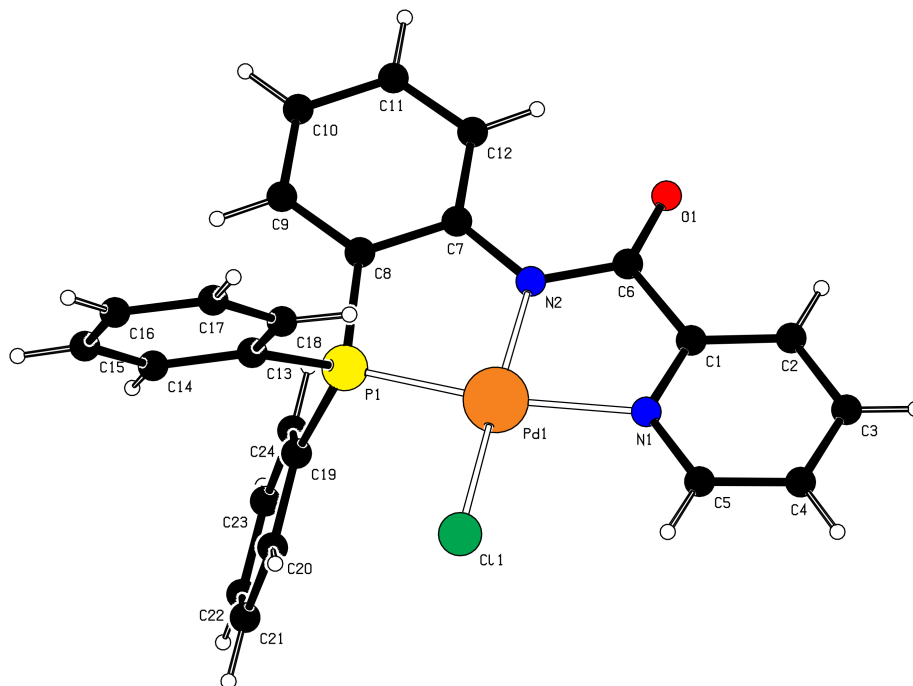
Látka	2	3	4 · $\frac{1}{2}$ CH ₂ Cl ₂
Sumární vzorec	C ₂₄ H ₁₈ N ₂ PONiCl	C ₂₄ H ₁₈ N ₂ POPdCl	C ₂₄ H ₁₈ N ₂ POPtCl · $\frac{1}{2}$ CH ₂ Cl ₂
<i>M</i> [g mol ⁻¹]	474,02	523,99	696,00
Krystalová třída	jednoklonná	jednoklonná	jednoklonná
Prostorová grupa	<i>P2₁/c</i>	<i>P2₁/c</i>	<i>C2</i>
<i>T</i> [K]	120(2)	150(2)	150(2)
<i>a</i> [Å]	15,6209(8)	15,9993(7)	14,3617(6)
<i>b</i> [Å]	8,6079(4)	8,5054(4)	9,6329(3)
<i>c</i> [Å]	16,9668(8)	17,2067(8)	16,4798(7)
α [°]	90	90	90
β [°]	166,637(2)	117,079(1)	93,993(2)
γ [°]	90	90	90
<i>V</i> [Å ³]	2039,3(2)	2084,8(2)	2274,4(2)
<i>Z</i>	4	4	4
<i>F</i> (000)	976	1048	1260
$\mu(\text{MoK}\alpha)$ [mm ⁻¹]	1,180	1,114	6,495
Celkem měřených difrakcí	76188	93428	31723
<i>R</i> _{int} [%] ^a	2,39	3,21	3,02
Nezávislé difrakce	4658	4788	5230
Pozorované difrakce ^b	4608	4547	5100
<i>R</i> (pozorované difr.) [%] ^{b, c}	1,98	1,94	1,26
<i>R</i> ; <i>wR</i> (všechny difr.) [%] ^c	2,00; 5,39	2,09; 5,37	1,35; 2,97
$\Delta\rho$ [e Å ⁻³]	0,43; -0,26	0,96; -0,60	0,52; -0,47

^a $R_{\text{int}} = \sum |F_0^2 - \bar{F}_0^2| / \sum F_0^2$, kde \bar{F}_0 značí průměrnou intenzitu symetricky ekvivalentních difrakcí.

^b Difrakce s $I_0 > 2\sigma(I_0)$.

^c $R = \sum ||F_0| - |F_c|| / \sum |F_0|$, $wR = \sqrt{\sum \{w(F_0^2 - F_c^2)^2\} / \sum w(F_0^2)^2}$

k donorovým atomům. Látky **3** a $4 \cdot \frac{1}{2} \text{CH}_2\text{Cl}_2$ mají tyto vazebné délky již navzájem podobné. Koordinační sféry látek jsou sice přibližně čtvercové, avšak od této geometrie mají znatelné odchylky. Úhly P1-M1-N2 a N1-M1-N2 jsou podstatně menší než 90° . Naopak úhly mezi vnějšími donorovými atomy jsou větší než pravé, vyjma **2**, kde Ni^{2+} jako tvrdá kyselina znatelně více přitahuje atom fosforu, a tudíž úhel P1-M1-N2 nabývá velikosti $92,25(2)^\circ$.



Obrázek 2.4: Molekulární struktura **3** sestavená programem PLATON.

Vazby fosforu ke všem třem uhlíkům (C8, C13, C19) mají přibližně stejné délky, a to $\sim 1,81 \text{ \AA}$ pro **3** i $4 \cdot \frac{1}{2} \text{CH}_2\text{Cl}_2$, přičemž P1-C8 je pouze nepatrně kratší o $\sim 0,005 \text{ \AA}$. U komplexu **2** jsou tyto vazby komparativně mírně kratší o dalších $\sim 0,005 \text{ \AA}$, tedy má jeho P1-C8 vazba délku $\sim 1,80 \text{ \AA}$. Pro nesubstituovaný trifenylofosfin činí hodnoty délky P-C vazeb přibližně $1,83\text{--}1,84 \text{ \AA}$ (viz [58]). Karbonylová skupina z důvodu zániku konjugace s amidovým dusíkem po jeho deprotonaci při koordinaci má nižší řád, čemuž mimo snížení energie C=O vazby popsané v podkapitole 2.3.2 napovídá i její mírné prodloužení. Vzdálenost C6-O1 činí $\sim 1,23\text{--}1,24 \text{ \AA}$ pro všechny komplexy, přičemž *N*-fenylpikolinamid, analog **1** neobsahující difenylofosfinovou skupinu, jehož krystalografická data jsou dostupná například ze zdroje [59], má délku vazby C6-O1 $\sim 1,22 \text{ \AA}$. Zároveň dochází i ke značnému prodloužení N2-C6 vazby vůči této referentní látce (z $\sim 1,34 \text{ \AA}$ na $\sim 1,36 \text{ \AA}$ pro **2** až $4 \cdot \frac{1}{2} \text{CH}_2\text{Cl}_2$). Vazba N2-C7, jež původně nebyla v konjugaci s keto skupinou ($\sim 1,41 \text{ \AA}$ pro *N*-fenylpikolinamid), má přibližně stejnou délku pro **2** a **3**, a je pouze mírně delší u $4 \cdot \frac{1}{2} \text{CH}_2\text{Cl}_2$ ($\sim 1,42 \text{ \AA}$).

Jemně je narušena i planarita koordinační sféry, což ovlivňuje hodnota τ_4 indexu činící $0,11$ pro $4 \cdot \frac{1}{2} \text{CH}_2\text{Cl}_2$ a **2**, dále $0,12$ pro **3**. Daný parametr pro tetrakoordinované

Tabulka 2.3: Meziatomové vzdálenosti [\AA] a vazebné úhly [$^\circ$] vybraných atomů látek **2**, **3** a $4 \cdot \frac{1}{2}\text{CH}_2\text{Cl}_2$.

Vazebné vzdálenosti atomů	2	3	$4 \cdot \frac{1}{2}\text{CH}_2\text{Cl}_2$
M1-C11	2,1670(4)	2,3074(6)	2,3091(9)
M1-P1	2,1302(5)	2,1993(6)	2,2029(9)
M1-N1	1,930(1)	2,076(2)	2,075(3)
M1-N2	1,887(1)	2,012(1)	2,007(3)
C6-O1	1,233(7)	1,234(4)	1,237(6)
Vazebné úhly mezi atomy			
C11-M1-P1	92,25(2)	96,12(2)	97,24(4)
C11-M1-N1	96,53(3)	96,86(4)	95,13(8)
P1-M1-N2	86,83(4)	95,56(5)	56,35(9)
P1-M1-N1	168,15(3)	165,78(4)	167,61(9)
N1-M1-N2	84,79(5)	81,62(6)	81,3(1)

komplexy byl prvně použit roku 2007 skupinou amerického chemika Roberta P. Housera v práci [60]. S využitím výsledků z této práce lze τ_4 určit pomocí největších valenčních úhlů koordinačního centra θ_1 , θ_2 následovně:

$$\tau_4 = \frac{360^\circ - (\theta_1 + \theta_2)}{360^\circ - 2 \arccos\left(-\frac{1}{3}\right)},$$

přičemž pro ideálně čtvercový komplex dostáváme $\tau_4 = 0$ (a pro tetraedrické uspořádání pak hodnotu $\tau_4 = 1$). Centrální kovy připravených komplexů jsou mírně vychýleny z roviny dané chelátovými kruhy směrem ke chloridu. To naznačují i úhly P1-M1-N1 činící $168,15(3)^\circ$, $165,78(4)^\circ$ a $167,61(9)^\circ$ pro **2** až $4 \cdot \frac{1}{2}\text{CH}_2\text{Cl}_2$. P1 atom je také vychýlen mimo rovinu chelátových kruhů, pravděpodobně proto, že nese objemné fenylové skupiny, a to mírně o vzdálenost $0,007(1) \text{\AA}$ pro $4 \cdot \frac{1}{2}\text{CH}_2\text{Cl}_2$ a výrazněji o $0,370(1) \text{\AA}$ a $0,269(1) \text{\AA}$ pro **2** a **3** (v tomto pořadí).

Závěr

Cílem bakalářské práce byla příprava planárního multidonorového fosfinoamidu, konkrétně *N*-2-((difenylfosfino)fenyl)pikolinamidu (**1**), jenž se po deprotonaci amidového dusíku koordinuje i tridentátně jako P,N,N-donor. Výchozí 2-(difenylfosfino)anilin byl syntetizován dle inovované metody palladnaté katalýzy z článku [48] substitucí jodu 2-jodanilinu za difenylfosfinovou skupinu přímo z difenylfosfinu. Tento amin byl použit pro přípravu **1** reakcí s kyselinou pikolinovou za použití amidačního činidla EDC s přídavkem HOBt. Byly nalezeny optimální podmínky daného reakce.

Amid **1** byl použit jako ligand pro reakci s nikelnatým, palladnatým a platnatým prekurzorem, tedy se třemi d^8 kovy. Bylo zkoumáno koordinační chování a potvrzena výhradní preference tridentátního vázání ligandu ke kovům nezávisle na koncentraci vodíkových kationtů v systému, a to i pro relativně tvrdou Lewisovu kyselinu – nikelnatý kation. Zároveň pro něj bylo určeno čtvercové geometrické uspořádání. Reakce vždy probíhala cestou *E* znázorněnou ve schématu 1.5, nehledě na centrální kov.

Připravená látka **1** a Ni^{2+} , Pd^{2+} a Pt^{2+} komplexy z ní připravené byly charakterizovány nukleární magnetickou resonancí, infračervenými a hmotnostními spektry a stanovením elementárního složení. Struktury komplexů byly popsány metodou rentgenové difrakce na monokrystalu.

Experimentální část

4.1 Obecná část

Použité chemikálie

Suché rozpouštědlo pro syntézu látek (dichormethan) bylo získáno ze sušícího zařízení PureSolv MD5 (Innovative Technology, USA). Ostatní rozpouštědla (cyklohexan, dichlormethan, pentan), jež byla použita při chromatografii a krystalizaci, spolu s kyselinou chlorovodíkovou byla zakoupená od společnosti Lach-Ner a nebyla dále čištěna. Kovové prekurzory byly koupeny od společnosti TCI, zbylé chemikálie od Sigma-Aldrich (Merck) a nebyly dále upravené. 2-(Difenyfosfino)anilin byl připraven dle publikace [48].

Charakterizační údaje

Při výpisu charakterizačních údajů připravených látek jsou použity desetinné tečky namísto desetinných čárek.

NMR spektroskopie

Spektra připravených látek byla měřena na přístroji Varian UNITY Inova 400 při 25 °C. Resonanční frekvence pro vodík ^1H činila 399,95 MHz, pro uhlík ^{13}C 100,58 MHz a pro fosfor ^{31}P 161,90 MHz. Vnitřním standardem ^1H a $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spekter byl tetramethylsilan přítomný v deuterovaném rozpouštědle, pro $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spektra byla externí referenční látkou 85% kyselina fosforečná. Chemické posuny δ jsou uvedeny v jednotkách ppm.

Infračervená spektroskopie

Infračervená spektra byla měřena na přístroji Thermo Nicolet 6700 FTIR v rozsahu 4000 až 400 cm^{-1} . Látky byly rozetřeny v těžkém parafinovém oleji a měřeny na průchod mezi destičkami KBr.

Hmotnostní spektroskopie

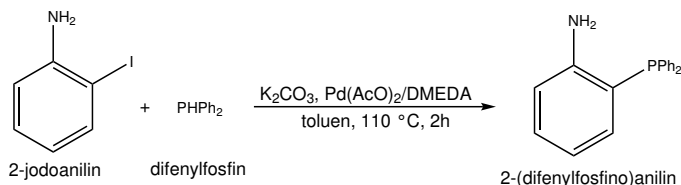
Hmotnostní spektra byla naměřena na přístroji Q-TOF (Bruker) metodou ionizačního elektrospreje (ESI). Detekovány byly vždy kladně nabitě ionty.

Elementární analýza

Elementární složení připravených látek bylo stanovené spalovací metodou na přístroji Perkin Elmer 2400 Series II. Přítomnost případného solvatujícího rozpouštědla byla ověřená NMR analýzou.

4.2 Syntetická část

4.2.1 Syntéza 2-(difenylofosfino)anilinu



2-Jodoanilin (2,19 g, 10,0 mmol) a uhličitán draselný (1,38 g, 10,0 mmol) byly pod dusíkovou atmosférou rozpuštěny v suchém toluenu (10 ml) v 25ml Schlenkové baňce opatřené míchadlem. Byl přidán difenylofosfin (1,79 ml, 10 mmol) a DMEDA (0,108 ml, 1,00 mmol) spolu s roztokem octanu palladnatého (2,2 ml roztoku v toluenu o koncentraci 1 mg ml^{-1} , 0,010 mmol). Baňka byla vložena do 110 $^\circ\text{C}$ olejové lázně a ponechána míchat 2 h.

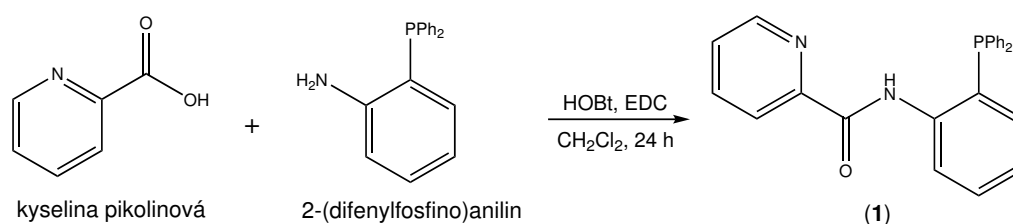
Směs byla poté zchlazena na laboratorní teplotu a naředěna ~ 10 ml vody. Organická fáze byla oddělena a promyta ~ 20 ml solanky. Vodné fáze byly promyty dvakrát ~ 20 ml ethyl-acetátu a spojené organické fáze byly vysušeny bezvodným síranem hořečnatým.

Po filtraci byl roztok odpařen na vakuové odparce a byl získán oranžovo-hnědý olej. Ten byl čištěn sloupcovou silikagelovou chromatografií mobilní fází dichlormethan:hexan

(1:10) pro odstanění nezreagovaného difenylfosfinu, načež byl produkt jímán fází dichlormethan:hexan (6:4). Odpařením na vakuové odparce byl získán 2-(difenylfosfin)anilin ve formě bílého jemného prášku. Výtěžek: 2,03 g (86%).

Charakterizace: ^1H NMR (399.95 MHz, CDCl_3): δ 4.01 (br s, 1 H, NH_2), 6.54-6.57 (m, 3 H, C_6H_4) 7.04-7.11 (m, 1 H, C_6H_4), 7.21-7.23 (m, 10 H, PPh_2). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (161.90 MHz, CDCl_3): δ -19.6 (s). Data se shodují s literaturou [48].

4.2.2 Syntéza ligandu *N*-2-((difenylfosfino)fenyl)picolinamid (1)



Kyselina pikolinová (27,4 mg, 0,22 mmol) a 1-hydroxybenzotriazol monohydrát (HOBt, 26,7 mg, 0,24 mmol) byly pod dusíkovou atmosférou rozpuštěny v suchém dichlormethanu (10 ml) v 25ml Schlenkově baňce opatřené míchadlem. Směs byla míchána v ledové lázni 15 minut, načež byl přidán *N*-ethyl-*N'*-(3-(dimethylamino)propyl)karbodiimid (EDC, 0,060 ml, 0,2 mmol). Takto došlo k rozpuštění všech pevných látek ve směsi, jež získala jemně žluté zbarvení. Po míchání směsi při 0 °C po dobu 30 min byl přidán pevný 2-(difenylfosfino)anilin (55,6 mg, 0,20 mmol) a byla takto ponechána dalších 15 min. Baňka byla vyjmuta z ledové lázně a reakce probíhala 24 h při laboratorní teplotě.

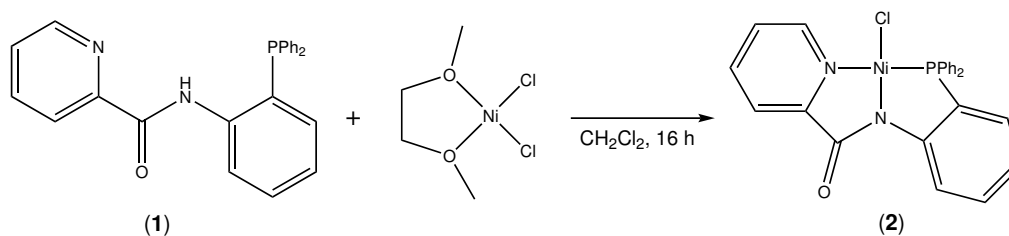
Směs měla nyní sytě žluté zbarvení. Reakce byla ukončena přilítím ~10 ml vody a směs převedena do 50ml dělicí nálevky, načež byla promyta ~10 ml koncentrovaného roztoku hydrogenuhličitanu sodného, ~10 ml solanky a získané vodné fáze byly extrahovány dvakrát ~10 ml dichlormethanu. Spojené organické fáze byly sušeny bezvodným síranem hořečnatým.

Po filtraci sušidla byl roztok odpařen na vakuové odparce. Surový produkt byl čištěn sloupcovou silikagelovou chromatografií nejdříve mobilní fází cyklohexan:dichlormethan (3:7) pro odstranění nezreagovaných eduktů a poté čistým dichlormethanem, jímž byl jímán produkt. Odpařením na vakuové odparce byl získán **1** jakožto bílý jemný prášek. Výtěžek: 39,1 mg (47%). Produkt obsahuje zbytkový dichlormethan, jehož přítomnost byla potvrzena NMR analýzou.

Charakterizace: ^1H NMR (399.95 MHz, CDCl_3): δ 6.95 (ddd, $J = 7.7, 4.7, 1.6$ Hz, 1 H, C_6H_4), 7.08 (td, $J = 7.5, 1.2$ Hz, 1 H, C_6H_4), 7.31-7.46 (m, 12 H, $\text{PPh}_2 + \text{C}_6\text{H}_4 + \text{C}_5\text{H}_4\text{N}$),

7.82 (td, $J = 7.7, 1.7$ Hz, 1 H, C₅H₄N), 8.19 (dt, $J = 7.8, 1.1$ Hz, 1 H, C₅H₄N), 8.46 (ddd, $J = 8.2, 4.6, 1.2$ Hz, 1 H, C₆H₄), 8.55 (dm, $J = 4.8$ Hz, 1 H, C₅H₄N), 10.85 (br d, $J = 5.3$ Hz, 1 H, NH). ³¹P{¹H} NMR (161.90 MHz, CDCl₃): $\delta -19.1$ (s). ¹³C{¹H} NMR (100.58 MHz, CDCl₃): δ 121.45 (d, $J_{PC} = 2$ Hz, CH of C₆H₄), 122.20 (s, CH of C₅H₄N), 124.62 (d, $J_{PC} = 1$ Hz, CH of C₆H₄), 126.20 (s, CH of C₅H₄N), 127.45 (d, $J_{PC} = 12$ Hz, C^{ipso} of C₆H₄), 128.61 (d, $^3J_{PC} = 7$ Hz, CH^{meta} of PPh₂), 129.08 (s, CH^{para} of PPh₂), 130.10 (s, CH of C₆H₄), 133.69 (d, $J_{PC} = 1$ Hz, CH of C₆H₄), 133.95 (d, $^2J_{PC} = 20$ Hz, CH^{ortho} of PPh₂), 134.80 (d, $^1J_{PC} = 7$ Hz, C^{ipso} of PPh₂), 137.32 (s, CH of C₅H₄N), 140.84 (d, $J_{PC} = 19$ Hz, C^{ipso} of C₆H₄), 148.04 (s, CH of C₅H₄N), 149.92 (s, C^{ipso} of C₅H₄N), 162.09 (d, $^4J_{PC} = 2$ Hz, CO). IR (Nujol, cm⁻¹): ν_{\max} 3235 (w), 3043 (w), 1959 (w), 1927 (w), 1896 (w), 1817 (w), 1687 (s), 1584 (w), 1571 (s), 1528 (s), 1438 (s), 1301 (m), 1276 (m), 1265 (w), 1233 (m), 1184 (w), 1160 (w), 1146 (w), 1112 (m), 1093 (w), 1086 (w), 1060 (w), 1042 (m), 998 (m), 895 (w), 764 (s), 699 (s), 622 (w), 689 (w), 543 (w), 518 (m), 496 (w), 473 (m), 425 (w). ESI+ MS: m/z 383 ([M + H]⁺), 405 ([M + Na]⁺), 421 ([M + K]⁺). Anal. Calc. for C₂₄H₁₉N₂PO·0.1CH₂Cl₂ (390.9): C 74.05, H 4.95, N 7.17%. Found: C 73.70, H 4.85, N 6.97%.

4.2.3 Syntéza komplexu 2



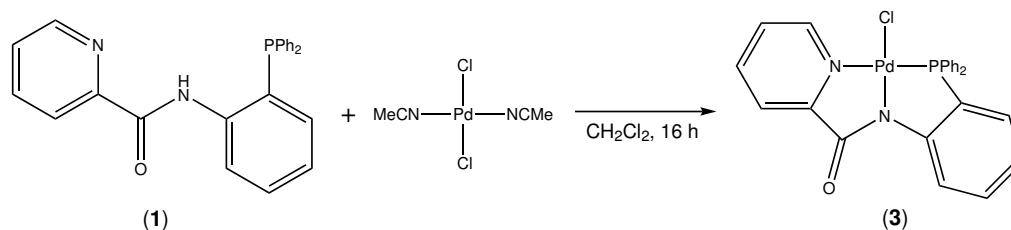
Látka **1** (19,1 mg, 0,050 mmol) a [NiCl₂(dme)] (11,0 mg, 0,050 mmol) byly rozpuštěny v suchém dichlormethanu (5 ml) ve 10ml kulaté baňce a vzniklá žlutá směs byla míchána za laboratorní teploty odstíněna od světla alobalem po dobu 16 h. Reakční směs, jež získala červené zbarvení, byla odpařena na vakuové odparce.

Získaná červená látka byla krystalizována rozpuštěním v 1 ml dichlormethanu a pře-
vrstvením ~24 ml pentanu. Červené krystalky, jež vznikly po uplynutí 4 dnů, byly odfiltró-
vány a vysušeny ve vakuovém exsikátoru. Takto byl připraven sytě červený krystalický
komplex **2**. Výtěžek: 20,5 mg (86%). Produkt obsahuje zbytkový dichlormethan, jehož
přítomnost byla potvrzena NMR analýzou.

Charakterizace: ¹H NMR (399.95 MHz, CDCl₃): δ 7.01 (dddd, $J = 14.8, 7.4, 1.7, 1.0$, 1 H, C₅H₄N), 7.19 (dddd, $J = 10.1, 7.6, 1.5, 0.5$ Hz, 1 H, C₆H₄), 7.43 (dt, $J = 7.2, 1.7$ Hz, 1 H, C₆H₄), 7.45-7.59 (m, 7 H, PPh₂ + C₆H₄), 7.89-7.95 (m, 4 H, PPh₂), 8.00-8.05 (m, 2

H, C₅H₄N), 8.78-8.80 (m, 1 H, C₅H₄N), 9.09 (dddd, $J = 8.6, 4.9, 1.0, 0.6$ Hz, 1H, C₆H₄). ³¹P{¹H} NMR (161.90 MHz, CDCl₃): δ 28.7 (s). ¹³C{¹H} NMR (100.58 MHz, CDCl₃): δ 123.00 (d, $J_{PC} = 11$ Hz, CH of C₆H₄), 123.49 (d, $J_{PC} = 7$ Hz, C of C₆H₄), 123.94 (s, CH of C₅H₄N), 124.27 (d, $J_{PC} = 51$ Hz, C of C₆H₄), 126.39 (d, $J_{PC} = 2$ Hz, CH of C₅H₄N), 128.69 (d, $^1J_{PC} = 56$ Hz, C^{ipso} of PPh₂), 128.95 (d, $^3J_{PC} = 11$ Hz, CH^{meta} of PPh₂), 131.43 (d, $^4J_{PC} = 3$ Hz, CH^{para} of PPh₂), 132.87 (d, $J_{PC} = 97$ Hz, CH of C₆H₄), 133.41 (d, $J_{PC} = 12$ Hz, CH of C₆H₄), 133.53 (d, $^2J_{PC} = 10$ Hz, CH^{ortho} of PPh₂), 140.11 (s, CH of C₅H₄N), 146.47 (s, CH of C₅H₄N), 154.78 (d, $J_{PC} = 2$ Hz, C of C₅H₄N), 155.73 (d, $J_{PC} = 20$ Hz, C of C₆H₄), 168.87 (d, $^4J_{PC} = 2$ Hz, CO). IR (Nujol, cm⁻¹): ν_{\max} 3043 (w), 1632 (m), 1605 (m), 1578 (w), 1436 (s), 1351 (s), 1300 (m), 1266 (m), 1100 (m), 1063 (w), 1049 (w), 942 (w), 764 (m), 713 (m), 692 (m), 681 (m), 606 (w), 538 (m), 505 (m), 491 (m), 449 (w), 438 (w). ESI+ MS: m/z 439 ([M - Cl]⁺), 474 ([M]⁺). Anal. Calc. For C₂₄H₁₈N₂PONiCl·0.1CH₂Cl₂ (482.4): C 59.80, H 3.79, N 5.79%. Found: C 59.98, H 3.69, N 5.48%.

4.2.4 Syntéza komplexu 3



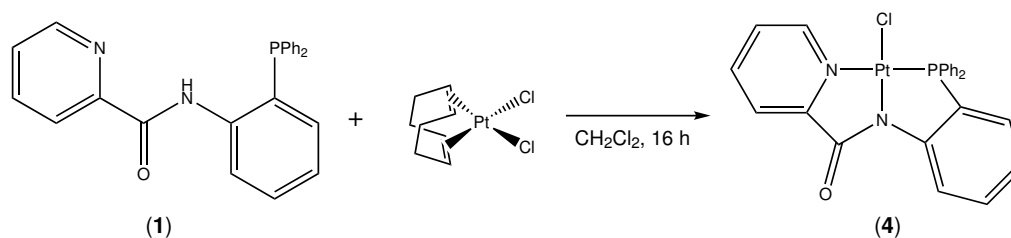
Látka **1** (19,1 mg, 0,050 mmol) a [PdCl₂(MeCN)₂] (13,0 mg, 0,050 mmol) byly rozpuštěny v suchém dichlormethanu ve 10ml kulaté baňce a vzniklá světle žlutá směs byla míchána za laboratorní teploty odstíněna od světla alobalem 16 h. Reakční směs, jež získala syté žluté zbarvení, byla odpařena na vakuové odparce.

Získaná žlutá látka byla krystalizována rozpuštěním v 1 ml dichlormethanu a převrstvením ~24 ml pentanu. Žluté krystalky, jež vznikly po uplynutí 4 dnů, byly odfiltrovány a vysušeny ve vakuovém exsikátoru. Takto byl připraven žlutý krystalický komplex **3**. Výtěžek: 23,6 mg (89%). Produkt obsahuje zbytkový dichlormethan, jehož přítomnost byla potvrzena NMR analýzou.

Charakterizace: ¹H NMR (399.95 MHz, CDCl₃): δ 7.09 (ddd, $J = 7.0, 2.0, 1.1$, 1 H, C₅H₄N), 7.27 (dddd, $J = 11.6, 7.7, 1.5, 0.5$ Hz, 1 H, C₆H₄), 7.43-7.61 (m, 8 H, PPh₂ + C₆H₄ + C₅H₄N), 7.79-7.87 (m, 4 H, PPh₂), 8.07 (td, $J = 7.7, 1.6$ Hz, 1 H, C₅H₄N), 8.18 (dm, $J = 7.9$, 1 H, C₅H₄N), 8.97 (m, 1 H, C₅H₄N), 9.27 (ddm, $J = 8.7, 5.0$ Hz, 1 H, C₅H₄N). ³¹P{¹H} NMR (161.90 MHz, CDCl₃): δ 44.4 (s). ¹³C{¹H} NMR (100.58 MHz, CDCl₃): δ 123.50 (d, $J_{PC} = 13$ Hz, CH of C₆H₄), 123.97 (d, $J_{PC} = 53$ Hz, C^{ipso} of C₆H₄), 124.04 (d,

$J_{\text{PC}} = 6$ Hz, CH of $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$), 126.08 (d, $J_{\text{PC}} = 1$ Hz, CH of $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$), 126.74 (d, $J_{\text{PC}} = 3$ Hz, CH of C_6H_4), 128.86 (d, $^1J_{\text{PC}} = 58$ Hz, C^{ipso} of PPh_2), 129.01 (d, $^3J_{\text{PC}} = 9$ Hz, CH^{meta} of PPh_2), 131.81 (d, $^4J_{\text{PC}} = 3$ Hz, CH^{para} of PPh_2), 133.39 (s, CH of C_6H_4), 133.47 (d, $J_{\text{PC}} = 28$ Hz, CH of C_6H_4), 133.67 (d, $^2J_{\text{PC}} = 12$ Hz, CH^{ortho} of PPh_2), 140.14 (s, CH of $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$), 146.33 (s, CH of $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$), 156.35 (d, $^1J_{\text{PC}} = 17$ Hz, C^{ipso} of C_6H_4), 156.53 (d, $J_{\text{PC}} = 3$ Hz, C^{ipso} of $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$), 169.00 (s, CO). IR (Nujol, cm^{-1}): ν_{max} 3043 (w), 1627 (m), 1599 (m), 1577 (w), 1439 (s), 1350 (m), 1296 (m), 1265 (m), 1102 (m), 1061 (w), 1046 (w), 1024 (w), 994 (w), 943 (w), 871 (w), 845 (w), 762 (m), 746 (s), 714 (m), 692 (m), 681 (m), 656 (w), 603 (w), 540 (m), 504 (m), 493 (s), 448 (w). ESI+ MS: m/z 574 ($[\text{M} + \text{K}]^+$). Anal. Calc. for $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{POPdCl} \cdot 0.11\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (532.6): C 54.37, H 3.45, N 5.26 %. Found: C 54.08, H 3.32, N 4.82 %.

4.2.5 Syntéza komplexu 4



Látka **1** (19,1 mg, 0,050 mmol) a $[\text{PtCl}_2(\text{cod})]$ (19,1 mg, 0,050 mmol) byly rozpuštěny v suchém dichlormethanu ve 10ml kulaté baňce a vzniklá světle žlutá směs byla míchána za laboratorní teploty odstíněna od světla alobalem 16 h. Reakční směs, jež získala syté žluté zbarvení, byla odpařena na vakuové odparce.

Získaná žlutá látka byla krystalizována rozpuštěním v 1 ml dichlormethanu a převrstvením ~ 24 ml pentanu. Žluté krystalky, jež vznikly po uplynutí 4 dnů, byly odfiltrovány a vysušeny ve vakuovém exsikátoru. Takto byl připraven žlutý krystalický komplex **4**· CH_2Cl_2 . Výtěžek: 20,5 mg (59%). Produkt je monosolvát dichlormethanu, což bylo potvrzeno rentgenovou difrakcí.

Charakterizace: ^1H NMR (399.95 MHz, CDCl_3): δ 7.09 (dddd, $J = 11.7, 7.1, 2.0, 1.1$ Hz, 1 H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$), 7.36 (dddd, $J = 11.4, 7.7, 1.5, 0.5$ Hz, 1 H, C_6H_4), 7.48-7.54 (m, 7 H, $\text{PPh}_2 + \text{C}_6\text{H}_4$), 7.67-7.71 (m, 1 H, C_6H_4), 7.78-7.84 (m, 4 H, PPh_2), 8.13-8.21 (m, 1 H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$), 9.22-9.25 (m, 1 H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}$), 9.33 (ddm, $J = 8.7, 5.1$ Hz, 1 H, C_6H_4). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (161.90 MHz, CDCl_3): δ 14.7 (s with ^{195}Pt satellites, $^1J_{\text{PtP}} 3784$ Hz). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100.58 MHz, CDCl_3): δ 122.78 (d, $J_{\text{PC}} = 10$ Hz, CH of C_6H_4), 124.24 (d, $J_{\text{PC}} = 9$ Hz, CH of $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$), 124.95 (d, $J_{\text{PC}} = 62$ Hz, C^{ipso} of C_6H_4), 126.69 (d, $J_{\text{PC}} = 2$ Hz, CH of $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$), 126.98 (d, $J_{\text{PC}} = 3$ Hz, CH of C_6H_4), 128.85 (d, $^1J_{\text{PC}} = 66$ Hz, C^{ipso} of PPh_2), 128.88 (d,

$^3J_{\text{PC}} = 12$ Hz, CH^{meta} of PPh₂), 131.55 (d, $^4J_{\text{PC}} = 3$ Hz, CH^{para} of PPh₂), 133.32 (d, $J_{\text{PC}} = 6$ Hz, CH of C₆H₄), 133.38 (d, $J_{\text{PC}} = 1$ Hz, CH of C₆H₄), 133.51 (d, $^2J_{\text{PC}} = 12$ Hz, CH^{ortho} of PPh₂), 140.30 (s, CH of C₅H₄N), 144.84 (s, CH of C₅H₄N), 156.26 (d, $^1J_{\text{PC}} = 3$ Hz, C^{ipso} of C₆H₄), 156.48 (d, $J_{\text{PC}} = 13$ Hz, C^{ipso} of C₅H₄N), 169.14 (s, CO). IR (Nujol, cm⁻¹): ν_{max} 3038 (w), 1678 (w), 1631 (m), 1597 (m), 1580 (w), 1437 (m), 1345 (m), 1296 (m), 1268 (w), 1159 (w), 1104 (m), 1051 (w), 997 (w), 958 (w), 803 (w), 751 (m), 723 (w), 693 (w), 692 (m), 607 (w), 553 (m), 509 (m). ESI+ MS: m/z 635 ([M + Na]⁺). Anal. Calc. for C₂₄H₁₈N₂POPtCl·CH₂Cl₂ (696.0): C 43.09, H 2.89, N 4.02%. Found: C 43.92, H 2.81, N 3.84%.

Seznam použitých zkratk

AcO	acetát
CFT	<i>Crystal field theory</i>
cod	cyklookta-1,5-dien
dme	1,2-dimethoxyethan
DMEDA	1,2-dimethylethylendiamin
EDC	1-ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)karbodiimid
DMEDA	<i>N,N'</i> -dimethylethylendiamin
HSAB	teorie <i>Hard and Soft Acids and Bases</i>
HOBt	1-hydroxybenzotriazol monohdrát
Me	methyl
MeCN	acetonitril
Ph	fenyl
<i>t</i> -Bu	<i>tert</i> -butyl
TEA	triethylamin
TfO	trifluoromethansulfonát
TLC	tenkovrstvá chromatografie

Literatura

- [1] Lewis, G.: *Valence and the Structure of Atoms and Molecules*. ACS monograph, Chemical Catalog Company, Incorporated, 1923, ISBN 9780598985408.
- [2] Werner, A.: Zur Kenntnis des asymmetrischen Kobaltatoms. I. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, ročník 44, č. 2, 1911: s. 1887–1898.
- [3] Ayers, P. W.: The physical basis of the hard/soft acid/base principle. *Faraday Discussions*, ročník 135, 2007: s. 161–190.
- [4] Pearson, R. G.: Hard and soft acids and bases. *Journal of the American Chemical Society*, ročník 85, č. 22, 1963: s. 3533–3539.
- [5] Parr, R. G.; Donnelly, R. A.; Levy, M.; aj.: Electronegativity: The density functional viewpoint. *The Journal of chemical physics*, ročník 68, č. 8, 1978: s. 3801–3807.
- [6] Gázquez, J. L.; Mendez, F.: The Hard and Soft Acids and Bases Principle: An Atoms in Molecules Viewpoint. *The Journal of Physical Chemistry*, ročník 98, č. 17, 1994: s. 4591–4593.
- [7] Gázquez, J. L.: Bond Energies and Hardness Differences. *The Journal of Physical Chemistry A*, ročník 101, č. 49, 1997: s. 9464–9469.
- [8] Becke-Goehring, M.; Schulze, J.: Über Phosphor-Stickstoffverbindungen, IX. Über Amide und Imide der metaphosphorigen Säure. *Chemische Berichte*, ročník 91, č. 6, 1958: s. 1188–1195.
- [9] Goubeau, J.; Pantzer, R.: Alkali-phosphamide. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, ročník 390, č. 1, 1972: s. 25–30.
- [10] Gopalakrishnan, J.: Aminophosphines: their chemistry and role as ligands and synthons. *Applied Organometallic Chemistry*, ročník 23, č. 8, 2009: s. 291–318.
- [11] Morgan, G. T.; Drew, H. D. K.: CLXII.—Researches on residual affinity and coordination. Part II. Acetylacetones of selenium and tellurium. *Journal of the Chemical Society, Transactions*, ročník 117, 1920: s. 1456–1465.
- [12] Hayashi, T.; Fukushima, M.; Konishi, M.; aj.: Chiral β -dimethylaminoalkylphosphines. Highly efficient ligands for a nickel complex

- catalyzed asymmetric grignard cross-coupling reaction. *Tetrahedron Letters*, ročník 21, č. 1, 1980: s. 79–82.
- [13] Hayashi, T.; Konishi, M.; Fukushima, M.; aj.: Chiral (β -aminoalkyl) phosphines. Highly efficient phosphine ligands for catalytic asymmetric Grignard cross-coupling. *The Journal of Organic Chemistry*, ročník 48, č. 13, 1983: s. 2195–2202.
- [14] Guiry, P. J.; Saunders, C. P.: The development of bidentate P, N ligands for asymmetric catalysis. *Advanced Synthesis & Catalysis*, ročník 346, č. 5, 2004: s. 497–537.
- [15] Arun Luiz, T.; Sudheendra Rao, M.; Varghese, B.: Synthesis and X-ray Structural Characterization of (Diisopropylamino)(Morpholino)(Phenyl)Phosphine and its Dimeric Copper(I). *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*, ročník 37, č. 9, 2007: s. 669–675.
- [16] Stepanova, V. A.; Smoliakova, I. P.: Synthesis of aminophosphines and their applications in catalysis. *Current Organic Chemistry*, ročník 16, č. 24, 2012: s. 2893–2920.
- [17] Marynick, D. S.: π -Accepting abilities of phosphines in transition-metal complexes. *Journal of the American Chemical Society*, ročník 106, č. 14, 1984: s. 4064–4065.
- [18] Puszyńska-Tuszkánová, M.; Daszkiewicz, M.; Maciejewska, G.; aj.: HSAB principle and nickel(II) ion reactivity towards 1-methylhydantoin. *Polyhedron*, ročník 30, č. 12, 2011: s. 2016–2025.
- [19] Brown, R.: *Studies in amide hydrolysis: The acid, base, and water reactions*. Wiley-Interscience, New York, NY, USA, 2000.
- [20] Lehninger, A. L.; Nelson, D. L.; Cox, M. M.; aj.: Principles of Biochemistry (2nd edn). *Trends in Biochemical Sciences-Library Compendium*, ročník 18, 1993: s. 354–354.
- [21] Böhm, S.; Exner, O.: Acidity of hydroxamic acids and amides. *Organic & biomolecular chemistry*, ročník 1, č. 7, 2003: s. 1176–1180.
- [22] East, A. L.: On the hydrolysis mechanisms of amides and peptides. *International Journal of Chemical Kinetics*, ročník 50, č. 10, 2018: s. 705–709.
- [23] Clement, O.; Rapko, B.; Hay, B.: Structural aspects of metal–amide complexes. *Coordination chemistry reviews*, ročník 170, č. 1, 1998: s. 203–243.
- [24] Sigel, H.; Martin, R. B.: Coordinating properties of the amide bond. Stability and structure of metal ion complexes of peptides and related ligands. *Chemical Reviews*, ročník 82, č. 4, 1982: s. 385–426.
- [25] Thewissen, D.; Ambrosius, H.; Van Gaal, H.; aj.: The chemistry of hetero-allene and -allylic derivatives with rhodium and iridium II. Rhodium(I)- and iridium(i)-phosphine complexes of hetero-allylic ligands of the type $[\text{Ph}_2\text{PC}(\text{x})\text{NR}]^-$ ($\text{X} = \text{S}, \text{NR}, \text{O}$) and $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{W})\text{C}(\text{S})\text{NR}]^-$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{O}$). Synthesis and ^{31}P -NMR. *Journal of Organometallic Chemistry*, ročník 192, č. 1, 1980: s. 101–113.

- [26] Satyanarayana, T.; Reddy, K. V.: Platinum group metal functionalized phosphine complexes. Part 1: Phosphinoamide ruthenium(II) complexes. *Transition Metal Chemistry*, ročník 19, 1994: s. 283–289.
- [27] Issleib, K.; Thomas, G.: Basizitäts-, IR-und NMR-Untersuchungen an Carboxylkylphosphinen und deren Derivaten. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, ročník 330, č. 5-6, 1964: s. 295–308.
- [28] Braunstein, P.; Frison, C.; Morise, X.; aj.: Coordination properties of novel hemilabile acetamide-derived *P,O* phosphine ligands. Crystal structures of $\text{Ph}_2\text{PNHC(O)Me}$ and $[\text{PdMe}\{\text{PPh}_2\text{NHC(O)Me}\}\{\text{PPh}_2\text{NHC(O)Me}\}][\text{O}_3\text{SCF}_3]$. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 2000: s. 2205–2214.
- [29] Oberbeckmann-Winter, N.; Braunstein, P.; Welter, R.: Palladium Phosphino-Iminolate Complexes as Metalloligands for Coinage Metals: A Versatile, Ambivalent Behavior. *Organometallics*, ročník 24, č. 13, 2005: s. 3149–3157.
- [30] DuBois, D. L.; Myers, W. H.; Meek, D. W.: Synthesis of polytertiary phosphines and 'mixed' phosphorus–sulphur and 'mixed' phosphorus–nitrogen polydentate ligands via free-radical catalysis. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*.
- [31] Meek, D. W.; DuBois, D. L.; Tiethof, J.: *Structure and reactivity patterns of polyphosphine ligands and their complexes of rhodium and cobalt(I)*. ACS Publications, 1976.
- [32] Oehme, H.; Thamm, R.: Synthese und Reaktionsverhalten der (3-Aminopropyl)-phenylphosphine. *Journal für Praktische Chemie*, ročník 315, č. 3, 1973: s. 526–538.
- [33] Kraatz, H.-B.; Pletsch, A.: P–C bond formation: synthesis of phosphino amino acids by palladium-catalysed cross-coupling. *Tetrahedron: Asymmetry*, ročník 11, č. 7, 2000: s. 1617–1621.
- [34] De Silva, S.; Reed, J.; Billedeau, R.; aj.: Directed ortho metalation of *n,n*-diethyl benzamides. Methodology and regiospecific synthesis of useful contiguously tri- and tetra-substituted oxygenated aromatics, phthalides and phthalic anhydrides. *Tetrahedron*, ročník 48, č. 23, 1992: s. 4863–4878.
- [35] Štěpnička, P.: Phosphino-carboxamides: the inconspicuous gems. *Chemical Society Reviews*, ročník 41, č. 11, 2012: s. 4273–4305.
- [36] Housecroft, C.; Sharpe, A.: *Inorganic Chemistry*. Pearson Prentice Hall, 2005, ISBN 9780130399137.
- [37] Atkins, P.: *Shriver and Atkins' Inorganic Chemistry*. OUP Oxford, 2010, ISBN 9780199236176.
- [38] Bethe, H.: Term aufspaltung in Kristallen. *Annalen der Physik*, ročník 395, č. 2, 1929: s. 133–208.
- [39] Griffith, J.; Orgel, L.: Ligand-field theory. *Quarterly Reviews, Chemical Society*, ročník 11, č. 4, 1957: s. 381–393.

- [40] Erkizia, E.; Conry, R. R.: Synthesis and Characterization of Square Planar Nickel(II)-Arylthiolate Complexes with the Biphenyl-2,2'-dithiolate Ligand. *Inorganic Chemistry*, ročník 39, č. 8, 2000: s. 1674–1679.
- [41] Zahner, J.; Drickamer, H.: Effect of Pressure on Crystal-Field Energy and Covalency in Octahedral Complexes of Ni^{2+} , Co^{2+} , and Mn^{2+} . *The Journal of Chemical Physics*, ročník 35, č. 4, 1961: s. 1483–1490.
- [42] Ullrich, K.; Locmelis, S.; Binnewies, M.; aj.: An Optical Spectroscopy Study of Ionic Defects: Ni^{2+} Ions in Tetrahedral Coordination. *Phase Transitions: A Multinational Journal*, ročník 76, č. 1-2, 2003: s. 103–116.
- [43] Tetteh, S.: Coordination Behavior of Ni^{2+} , Cu^{2+} , and Zn^{2+} in Tetrahedral 1-Methylimidazole Complexes: A DFT/CSD Study. *Bioinorganic Chemistry and Applications*, 2018.
- [44] Georgiev, M.; Chamati, H.: Fine Structure and the Huge Zero-Field Splitting in Ni^{2+} Complexes. *Molecules*, ročník 27, č. 24, 2022: str. 8887.
- [45] Yadav, S.; Vijayan, P.; Yadav, S.; aj.: Ruthenium complexes of phosphine–amide based ligands as efficient catalysts for transfer hydrogenation reactions. *Dalton Transactions*, ročník 50, č. 9, 2021: s. 3269–3279.
- [46] Yadav, S.; Gupta, R.: Hydration of Nitriles Catalyzed by Ruthenium Complexes: Role of Dihydrogen Bonding Interactions in Promoting Base-Free Catalysis. *Inorganic Chemistry*, ročník 61, č. 39, 2022: s. 15463–15474.
- [47] Gelman, D.; Jiang, L.; Buchwald, S. L.: Copper-Catalyzed C–P Bond Construction via Direct Coupling of Secondary Phosphines and Phosphites with Aryl and Vinyl Halides. *Organic Letters*, ročník 5, č. 13, 2003: s. 2315–2318.
- [48] Leitner, Z.; Císařová, I.; Štěpnička, P.: Coordination behaviour of a hybrid phosphinoguanidine ligand. *New Journal of Chemistry*, ročník 46, č. 3, 2022: s. 1060–1071.
- [49] Herd, O.; Heßler, A.; Hingst, M.; aj.: Water soluble phosphines VII. Palladium-catalyzed P–C cross coupling reactions between primary or secondary phosphines and functional aryl iodides — a novel synthetic route to water soluble phosphines. *Journal of organometallic chemistry*, ročník 522, č. 1, 1996: s. 69–76.
- [50] El-Faham, A.; Albericio, F.: Peptide Coupling Reagents, More than a Letter Soup. *Chemical reviews*, ročník 111, č. 11, 2011: s. 6557–6602.
- [51] Kumar, S.; Kishan, R.; Gupta, R.: *Indian Patent*. 309321, 2019.
- [52] Ravera, M.; Nucera, A.; Gabano, E.: Freshening up Old Methods for New Students: A Colorful Laboratory Experiment to Measure the Formation Constants of Ni(II) Complexes Containing Ethane-1,2-Diamine. *Journal of Chemical Education*, ročník 99, č. 3, 2022: s. 1473–1478.

- [53] Schraml, J.; Čapka, M.; Blechta, V.: ^{31}P and ^{13}C NMR spectra of cyclohexylphenylphosphines, tricyclohexylphosphine and triphenylphosphine. *Magnetic resonance in chemistry*, ročník 30, č. 6, 1992: s. 544–547.
- [54] Kondev, F.; Wang, M.; Huang, W.; aj.: The NUBASE2020 evaluation of nuclear physics properties. *Chinese Physics C*, ročník 45, č. 3, 2021: str. 030001.
- [55] Socrates, G.: *Infrared and Raman characteristic group frequencies: tables and charts*. John Wiley & Sons, 2004.
- [56] Sheldrick, G. M.: SHELXT—Integrated space-group and crystal-structure determination. *Acta Crystallographica Section A: Foundations and Advances*, ročník 71, č. 1, 2015: s. 3–8.
- [57] Sheldrick, G. M.: Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Crystallographica Section C: Structural Chemistry*, , č. 1, 2015: s. 3–8.
- [58] Kooijman, H.; Spek, A. L.; Van Bommel, K.; aj.: A triclinic modification of triphenylphosphine. *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications*, ročník 54, č. 11, 1998: s. 1695–1698.
- [59] Zhuang, Y.-G.; Jiang, H.-J.; Hong, Z.; aj.: N-Phenylpyridine-2-carbamide. *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online*, ročník 64, č. 10, 2008: s. o1904–o1904.
- [60] Yang, L.; Powell, D. R.; Houser, R. P.: Structural variation in copper(I) complexes with pyridylmethanamide ligands: structural analysis with a new four-coordinate geometry index, τ_4 . *Dalton Transactions*, , č. 9, 2007: s. 955–964.