

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ
KATEDRA OBECNÉ A ANORGANICKÉ CHEMIE

**Organozlatné deriváty chelátujících ligandů
jako transmetalací činidla**

Bakalářská práce

2011

Autor: Martin Hejda

Vedoucí práce: Ing. Libor Dostál, Ph.D.

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2010/2011

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Martin HEJDA**
Osobní číslo: **C08098**
Studijní program: **B2802 Chemie a technická chemie**
Studijní obor: **Chemie a technická chemie**
Název tématu: **Organozlatné deriváty chelátujících ligandů jako transmetalací čidla.**
Zadávací katedra: **Katedra obecné a anorganické chemie**


Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

1. Literární rešerše zaměřená na organozlatné sloučeniny, které našli využití jako transmetalací čidla.
2. Syntéza nových organozlatných sloučenin obsahující chelátujících ligandy.
3. Případně studium jejich reaktivity se sloučeninami platiny a paladia.


Rozsah grafických prací:
Rozsah pracovní zprávy:
Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**
Seznam odborné literatury:

Vedoucí bakalářské práce: **Ing. Libor Dostál, Ph.D.**
Katedra obecné a anorganické chemie

Datum zadání bakalářské práce: **8. února 2011**
Termín odevzdání bakalářské práce: **24. června 2011**


prof. Ing. Petr Lošťák, DrSc.
děkan

L.S.


prof. Ing. Ladislav Koudelka, DrSc.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 8. února 2011

Prohlašuji:

Tuto práci jsem vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byl jsem seznámen s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Souhlasím s prezenčním zpřístupněním své práce v Univerzitní knihovně.

V Pardubicích dne 15. 6. 2011

Martin Hejda

Chtěl bych touto cestou poděkovat mému vedoucímu práce Ing. Liboru Dostálovi Ph.D. za skvělý přístup ke mně jako studentovi, za jeho odbornou pomoc a také za trpělivost kterou se mnou za dobu 2 let práce měl. Také bych chtěl poděkovat jeho doktorandovi Ing. Tomáši Svobodovi, který zastával tuto roli v době, kdy vedoucí práce nebyl přítomen. Dále bych chtěl poděkovat Katedře obecné a anorganické chemie na Fakultě chemicko-technologické za poskytnutí veškerých prostředků. Děkuji také mé rodině za všechnu její podporu.

ANOTACE

Práce se zabývá popisem dosud známých organozlatných komplexů chelátujících ligandů (tzv. pincerových ligandů) sloužících jako transmetalací činidla. Dále se zabývá přípravou a studií transmetalacích vlastností nových organozlatných komplexů pincerových ligandů typu NCN, OCO a NCO a chelátujícího CN ligandu, stabilizovaných trifenylofosfinem.

KLÍČOVÁ SLOVA

Organokovové sloučeniny, chelátující ligandy, zlato, platina, paladium, transmetalace

TITLE

Organogold(I) compounds containing chelating ligands as transmetallating agents.

ANNOTATION

The work deals with description until now known organogold(I) complexes of chelating ligands (so-called pincer ligands) serving as transmetallating agents. It further addresses by preparation and study of transmetallating properties of new organogold(I) complexes with NCN, OCO and NCO pincer-type ligands and chelating CN ligand, stabilized by triphenylphosphine.

KEYWORDS

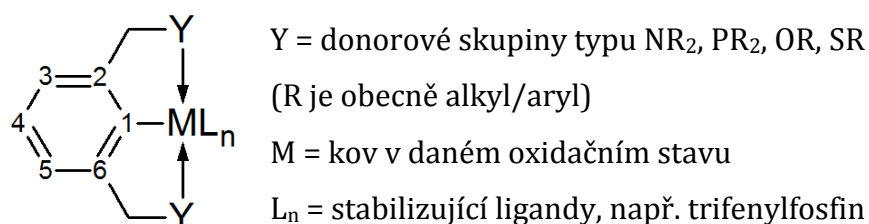
Organometallic compounds, chelating ligands, gold, platinum, palladium, transmetallation

OBSAH

1. Úvod	7
2. Teoretická část	8
2.1 Obecné principy	8
2.2 Organozlatné deriváty pincerových ligandů typu NCN jako transmetalací činitel 10	
2.2.1 Deriváty [2,6-(CH ₂ NMe ₂) ₂ C ₆ H ₃] ⁻	10
2.2.2 Derivát chirálního asymetrického NCN pincerového ligandu	18
2.2.3 Deriváty NCN pincerových ligandů ze skupiny Phebox ligandů.....	19
2.3 Cíle a záměr bakalářské práce	26
3. Experimentální část	27
3.1 Použité chemikálie	27
3.2 Přehled připravených sloučenin a použitého označení	29
3.3 Příprava Au ^I derivátů použitých ligandů	30
3.3.1 Příprava [L ^{NCN} Au(PPh ₃)] (1).....	30
3.3.2 Příprava [L ^{CN} Au(PPh ₃)] (2)	31
3.3.3 Příprava [L ^{OCO} Au(PPh ₃)] (3).....	31
3.3.4 Příprava [L ^{NCO} Au(PPh ₃)] (4).....	32
3.4 Transmetalací reakce připravených činitel	33
3.4.1 Příprava [L ^{NCN} PtCl] (1a).....	33
3.4.2 Příprava [L ^{NCN} PdCl] (1b).....	34
3.4.3 Příprava [L ^{CN} PtCl(Et ₂ S)] (2a).....	35
3.4.4 Příprava [(L ^{CN} PdCl) ₂] (2b).....	35
3.4.5 Příprava [L ^{OCO} PtCl(Et ₂ S) ₂] (3a)	36
3.4.6 Příprava [L ^{NCO} PtCl(PPh ₃)] (4a).....	37
4. Diskuse výsledků a závěr	38
5. Použitá literatura	41

1. Úvod

Tato bakalářská práce přímo navazuje na práci kolektivu prof. G. van Kotena z Univerzity Utrecht (Nizozemí), jež se objevila v roce 2002 v časopise *Organometallics*. V této publikaci byla poprvé popsána nová metoda transmetalace chelátujícího ligandu typu NCN (tzv. NCN pincerového ligandu patřícího do YCY chelátujících ligandů), konkrétně 2,6-bis[(N,N-dimethylamino)methyl]fenylu, využitím jeho zlatného derivátu stabilizovaného trifenylofosfinem, reakcí s halogenidem kovu jehož komplex má být připraven¹. Připravený Au^I derivát NCN pincerového ligandu tedy slouží jako prostředek k vytváření vazby mezi uhlíkem číslo 1 NCN pincerového ligandu a kovem v daném oxidačním stavu. Obecná struktura YCY pincerových ligandů společně se způsobem číslování uhlíků aromatického jádra je zobrazena na níže uvedeném obrázku:



Od té doby, co byla zmiňovaná práce publikována, byly připraveny organozlatné deriváty i dalších pincerových ligandů typu NCN sloužící jako transmetalací činná činidla. Důvody proč jsou připravovány další a další sloučeniny tohoto typu se dají shrnout v těchto bodech:

- v žádané transmetalaci poskytují vysoký stupeň konverze
- nabízejí dobré vlastnosti při izolaci vedlejšího produktu z reakční směsi
- díky inertnosti zlata v oxidačním stavu +I se otevírají možnosti připravovat pincerové komplexy s kovovými centry v méně stálých oxidačních stavech

Tato bakalářská práce je rozdělena na tři části. První z nich je literární rešerš a shrnuje dosud známé sloučeniny tohoto typu sloužící jako transmetalací činná činidla s odkazy na primární literaturu. Ve druhé, experimentální části, je popsána příprava nových organozlatných transmetalacích činidel včetně provedených transmetalacích reakcí. Třetí část shrnuje dosažené výsledky.

2. Teoretická část

2.1 Obecné principy

Transmetalace je obecně výměna ligandů mezi dvěma kovovými centry (Schéma 1). Běžné metody transmetalace jsou obvykle založeny na použití organolithných² nebo organohořečnatých³ činidel.

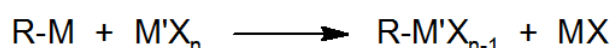


Schéma 1: M(M') je obecně kov a R jsou organické substituenty s vazbou C-M(M'),

X je obecně halogenid

Při transmetalaci za použití organolithných nebo organohořečnatých činidel však může působit velké potíže jejich vysoká citlivost ke vzdušné vlhkosti a vzdušnému kyslíku. Tyto nežádoucí vlastnosti způsobují problémy nejen při skladování, ale také při manipulaci s těmito sloučeninami. V některých případech může být jejich použití dokonce nevhodné, např. pro jejich redukční schopnosti. Pak je možné místo nich použít činidla organocínčitá, organothalná nebo organortuťnatá. Nicméně pro značnou toxicitu těchto sloučenin a vedlejších produktů vznikajících po reakci se v poslední době projevuje tendence podobná činidla omezovat.

S ohledem na isolobální vztah mezi (Au^IL)⁺ (kde L je neutrální 2 e⁻ donorový ligand) a Li⁺ a inertností oxidačního stavu Au^I ^{4a,b} bylo předpokládáno, že díky transmetalacím vlastnostem organozlatných sloučenin typu [(YCY)Au^IL] (kde YCY je pincerový ligand, přičemž Y jsou heteroatomy nesoucí volné elektronové páry schopné donace a L je stabilizující ligand - nejčastěji jím bývá trifenylyfosfin), by tyto sloučeniny mohly nahradit organolithné deriváty v transmetalacích reakcích s halogenidem kovu a vytvářet tak vazby C-M (M = kov) novým způsobem. Nutno však podotknout, že k úplnému vyhnutí se lithiace nedochází, neboť právě přes organolithný derivát daného pincerového ligandu se organozlatný derivát připravuje.

Pro názornost je vhodné uvést srovnání transmetalace za použití organolithných a organozlatných činidel. V případě dnes již klasického použití lithných derivátů

pincerových ligandů probíhá transmetalace dle *Schématu 2* – lithný komplex reaguje přímo s halogenidem kovu:

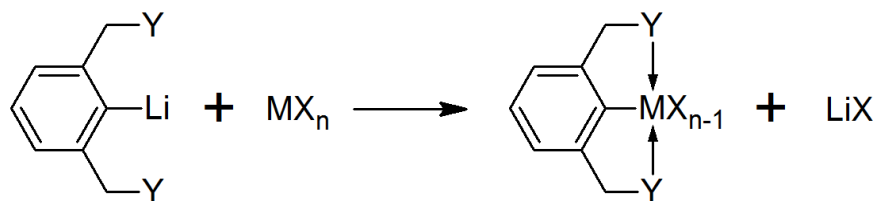


Schéma 2: Obecná reakce transmetalace lithné sloučeniny s halogenidem kovu

naproti tomu při použití Au^I analogu probíhá transmetalace dle *Schématu 3*:

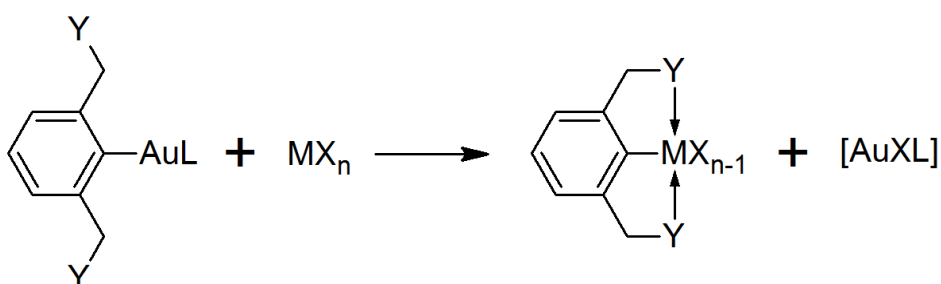


Schéma 3: Použití Au^I derivátu jako transmetalacího činidla

Tento nový přístup vytváří vazby mezi kovem a uhlíkem s vysokými až kvantitativními výtěžky a s výhodnou vlastností recyklovatelnosti vedlejšího produktu [AuXL], který lze následovně snadno převést na výchozí organozlatné činidlo reakcí s výchozím [(YCY)Li]¹ (*Schéma 4*).

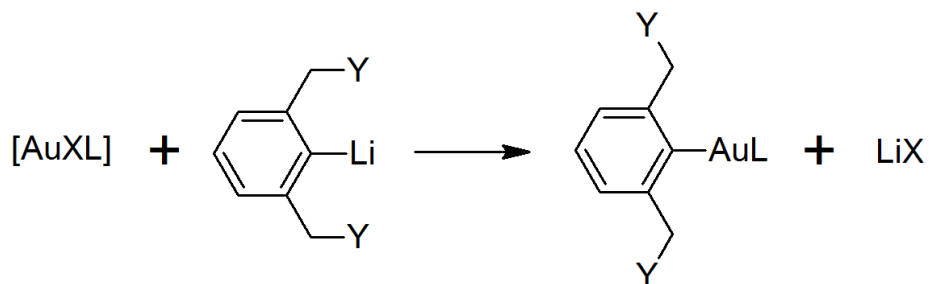


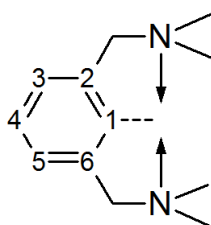
Schéma 4: Recyklace vedlejšího produktu [AuXL] a příprava nového transmetalacího činidla

Navíc požadovaná reakce probíhá velmi selektivně, na rozdíl od přímé metody, kdy přímo reaguje [(YCY)Li] s halogenidy kovů⁵.

2.2 Organozlatné deriváty pincerových ligandů typu NCN jako transmetalací činnidla

2.2.1 Deriváty [2,6-(CH₂NMe₂)₂C₆H₃]⁻

Jak bylo uvedeno již v úvodu, první typ chelátujícího ligandu, u kterého bylo zjištěno jak výhodné vlastnosti mají Au^I deriváty pincerových ligandů při transmetalaci, je 2,6-bis[(N,N-dimethylamino)methyl]fenyl, označovaný [2,6-(CH₂NMe₂)₂C₆H₃]⁻. Tento chelátující ligand patří do skupiny pincerových ligandů s označením NCN, kde N značí atomy dusíku jako donory elektronů a C značí, že kov je vázán kovalentní vazbou s uhlíkem číslo 1 aromatického jádra a celkově se tedy ke kovovému centru může vázat tzv. tridentátním způsobem. Pincerový ligand [2,6-(CH₂NMe₂)₂C₆H₃]⁻ je uveden na Obr. 1.



Obr. 1: Struktura diskutovaného pincerového ligandu typu NCN

Tento typ pincerového ligandu a jeho komplexy s kovy prvně představil prof. G. van Koten⁶. V závislosti na výběru kovu již například posloužily ke katalýze aldolové kondenzace, avšak našly i mnoho dalších využití⁷.

Vzhledem k tomu, že Au^I deriváty 2,6-bis[(N,N-dimethylamino)methyl]fenylu byly prvními činnidly vykazující zmiňované transmetalací vlastnosti, bude v následujících odstavcích vedle postupu přípravy popsána také jejich struktura a mechanismus transmetalace s využitím [(2,6-(CH₂NMe₂)₂C₆H₃)AuL] a to s obecnou platností i pro ostatní dále popsaná Au^I činnidla dalších pincerových ligandů.

Příprava sloučenin s obecným vzorcem [(2,6-(CH₂NMe₂)₂C₆H₃)AuL] probíhá ve dvou krocích. Nejprve 1,3-bis[(N,N-dimethylamino)methyl]benzen reaguje s *n*-butyllithiem za vzniku [(2,6-(CH₂NMe₂)₂C₆H₃)Li] (krok **a**, schéma 5). Po uplynutí reakční doby se přímo do reakční směsi, bez nutnosti izolace produktu, přidá ekvimolární množství [AuXL] (krok **b**, schéma 5). Vzniklý [(2,6-(CH₂NMe₂)₂C₆H₃)AuL] se již izoluje.

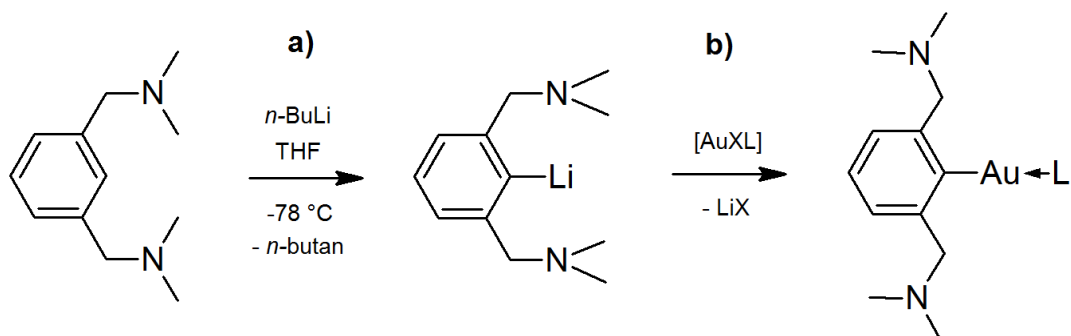
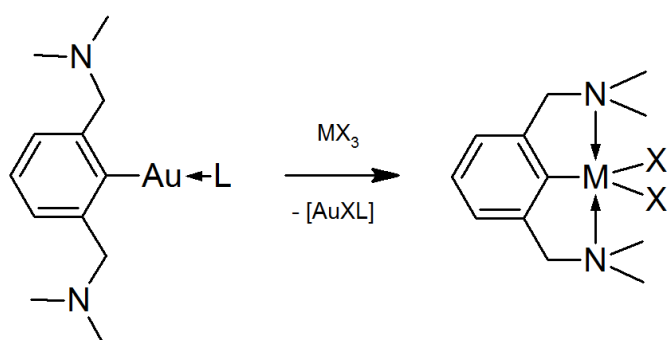


Schéma 5

Zajímavá je struktura vzniklého činidla. Pomocí rentgenostrukturní analýzy bylo zjištěno, že ani jedna z obou donorových skupin $-\text{CH}_2\text{NMe}_2$ v polohách *ortho* na aromatickém jádře není koordinována k centrálnímu atomu zlata¹, koordinace nastane až k vyměněnému atomu kovu² a stabilizující ligand (L) je zde ke zlatu *trans*-koordinován oproti vazbě C-Au (mezivazebný úhel činí takřka 180°) (viz. Schéma 6),



příklad, kdy kov (M) v halogenidu kovu je v oxidačním stavu +III

Schéma 6

Mechanismus transmetalace se dá vystihnout v těchto třech krocích:

- 1) nejprve nastane koordinace jedné z donorových skupin k atomu kovu v halogenidu (krok a, Schéma 7)
- 2) dochází ke vzniku vazby mezi uhlíkem NCN pincerového ligandu a kovem M a dále vzniká vazba Au^{I} – halogenid a současně zaniká vazba mezi uhlíkem NCN pincerového ligandu a atomem Au^{I}
- 3) koordinace donorových skupin vede ke stabilizaci kovového centra, což je hnací silou reakce

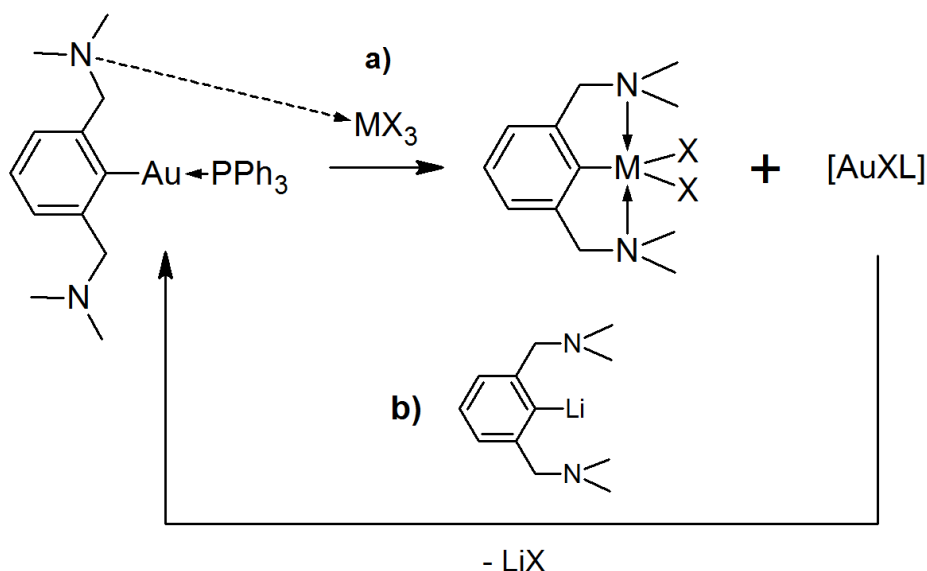
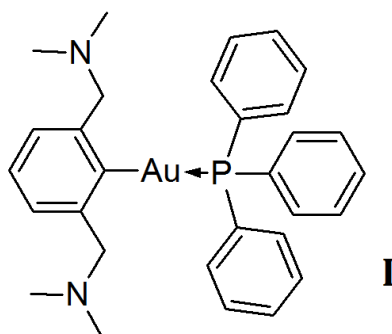


Schéma 7

Při transmetalaci (krok **a**, Schéma 7) vzniká jako vedlejší produkt [AuXL], jenž se recykluje a slouží k přípravě nového transmetaláčného činidla [(2,6-(CH₂NMe₂)₂C₆H₃)AuL] (krok **b**, Schéma 7).

Konkrétní Au^I transmetaláčné činidlo, jenž je derivátem 2,6-bis[(N,N-dimethylamino)methyl]fenylu stabilizovaného trifenyfosfinem (PPh₃) je sloučenina **I** (Obr. 2).



Obr. 2

Sloučenina **I** je stálá na vzduchu, je netoxická, není citlivá na světlo, transmetaláčné reakce se dají uskutečňovat v milimolárním měřítku a činidlo lze skladovat po dobu několik měsíců bez jakýkoliv známek rozkladu¹, reakce s halogenidem kovu je dokonce uskutečnitelná při pokojové teplotě a pokud

je i vznikající sloučenina stálá na vzduchu, pak je možné provést dokonce celou transmetalaci na vzduchu bez použití inertní atmosféry. Při reakci s chloridem kovu vzniká jako vedlejší produkt výchozí $[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)]$, který je velmi málo rozpustný v diethyletheru a lze ho tedy snadno odfiltrovat a po reakci s původním $[(2,6-(\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{Li}]$ tak znovu připravit výchozí transmetaláčnické činidlo.

Sloučenina **I** byla první organozlatná sloučenina využitelná k přenosu NCN pincerových ligandů na kovová centra s konfigurací d^0 , d^5 , d^8 nebo d^{10} (např. Ti^{IV} , Mn^{II} , Ni^{II} , Hg^{II})⁹.

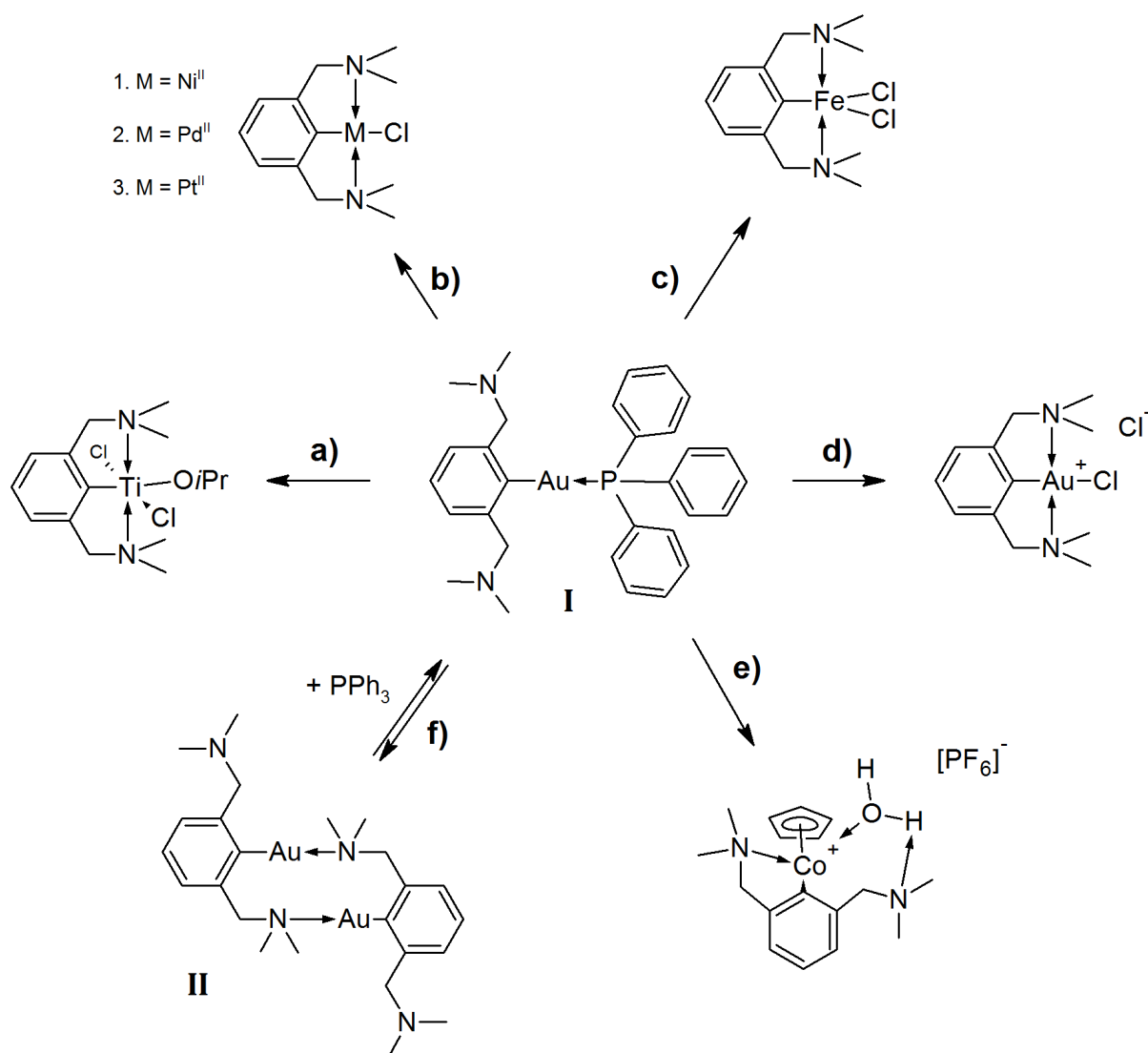


Schéma 8: Dosavadní využití sloučeniny **I**

Popis ke Schématu 8:

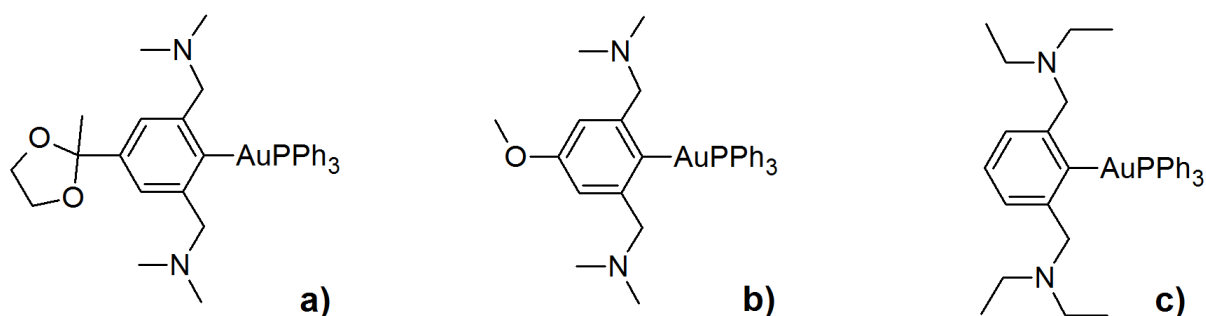
- a) $\text{TiCl}_3(\text{OiPr})$, THF, -78°C , výtěžek $[(2,6-(\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{TiCl}_2(\text{OiPr})]$ je 65% ¹
- b) $[\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$, toluen, lab. teplota, výtěžek $[(2,6-(\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{NiCl}]$ je 93%; $[\text{PdCl}_2(\text{Et}_2\text{S})_2]$ - (Et_2S = diethylthioether), toluen, lab. teplota, výtěžek $[(2,6-(\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{PdCl}]$ je 96%; $[\text{PtCl}_2(\text{Et}_2\text{S})_2]$, toluen, mírný reflux 2 hod., výtěžek reakce není uveden ¹
- c) b. v. FeCl_3 , toluen, lab. teplota, výtěžek $[(2,6-(\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{FeCl}_2]$ je 79% ¹
- d) $[\text{AuCl}_3(\text{tht})]$ (tht = tetrahydrothiofen), - tht, toluen, lab. teplota, výtěžek $[(2,6-(\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{AuCl}]\text{Cl}$ je 95% ¹
- e) $\frac{1}{2} [\text{CpCoI}_2]_2$ (Cp = cyklopentadienyl), 1. toluen, 2. H_2O + KPF_6 , výtěžek $[(2,6-(\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{Co}(\text{Cp})\text{H}_2\text{O}][\text{PF}_6]$ je 60% ⁵
- f) $[\text{AuCl}(\text{tht})]$, toluen, 0°C , výtěžek reakce není uveden ¹

Nutno podotknout, že sloučeniny $[(\text{NCN})\text{NiCl}]$, $[(\text{NCN})\text{PdCl}]$ a $[(\text{NCN})\text{PtCl}]$ ($\text{NCN} = 2,6-(\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3$) již byly připraveny přímou reakcí $[(2,6-(\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{Li}]$ a halogenidů těchto kovů¹⁰, avšak v případě použití nově zmiňované metody s využitím sloučeniny **I** se dají připravit vysoce čisté produkty bez vedlejších redoxních dějů^{1,5}. Příkladem může být příprava $[(2,6-(\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{FeCl}_2]$, který se připraví reakcí bezvodého FeCl_3 rozpuštěného v toluenu se sloučeninou **I** za laboratorní teploty, kdy oproti přímé reakci $[(2,6-(\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{Li}]$ s FeCl_3 nevznikají nežádoucí zredukované vedlejší produkty. Tato metoda tedy také slouží ke snadnému získání vazby C-Fe^{III}. Dalším příkladem je příprava aryl-Au^{III} sloučenin, neboť použitím klasických metod (organolithná činidla) probíhá redukce Au^{III} na Au^I.

Jiné využití sloučeniny **I** bylo již nalezeno i při přípravě aniontových kobaltoreceptorů⁵ (viz Schéma 8, reakce **e**), kdy tento postup umožnil jejich přípravu ve vysoké čistotě.

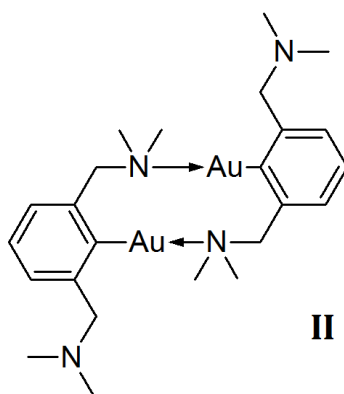
Další připravená transmetalaci čidla jsou odvozená od sloučeniny **I**. Tyto sloučeniny mají v poloze 4 aromatického jádra NCN pincerového ligandu další substituent, který může sloužit k integraci těchto komplexů do větších struktur, jako jsou polymery či dendrimery⁵ (Obr. 3; sloučeniny **a,b**).

Další možností je, že pincerový ligand není dále substituovaný, ale místo toho má obsaženy jiné donorové skupiny místo původních -CH₂NMe₂ skupin. Nicméně výměnou methylů v těchto skupinách za *tert*-butylové či cyklobutylové skupiny bylo dosaženo podstatně horších výsledků než vykazuje původní sloučenina **I**. Tyto sloučeniny jsou nestálé a po transmetalaci se produkty obtížně čistí. Jediné akceptovatelné výsledky vykazuje derivát, který má methylové skupiny zaměněny za skupiny ethylové⁵ (Obr. 3, sloučenina **c**).



Obr. 3

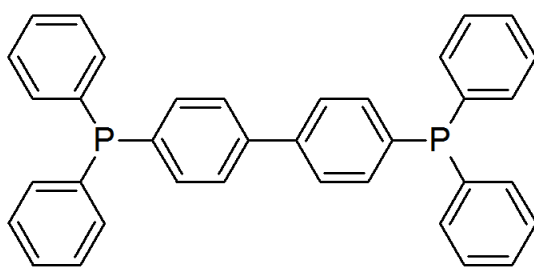
Připravena byla také sloučenina $[[(2,6-(\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{Au}]_2]$ (**II**), jenž je dimerem $(2,6-(\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{Au}^I$ bez dalšího stabilizujícího ligandu, kdy vždy atom dusíku z jedné skupiny -CH₂NMe₂ jednoho pincerového ligandu stabilizuje svým volným elektronovým párem Au^I vázané na druhý pincerový ligand a vzniká tak dimerní struktura (Obr. 4).



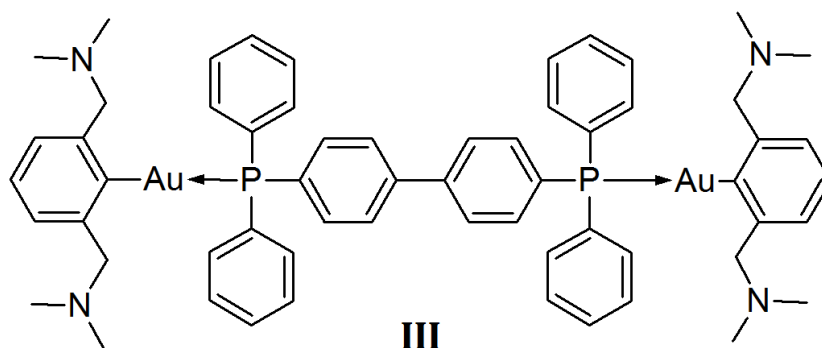
Obr. 4

Sloučenina **II** byla připravena jako jedna z prvních u níž byl předpoklad, že bude jevit vhodné transmetalaci vlastnosti. Sloučenina **II** je však velmi nestálá na světle, pokud je rozpuštěna v benzenu, toluenu nebo diethyletheru a je málo stálá v pevném stavu, kdy se už po několika hodinách rozkládá a zbarvuje se do žluté až šedé barvy. Navíc je nutno se sloučeninou **II** manipulovat při teplotě pod 0°C, při vyšší teplotě se začíná autokatalyticky rozkládat⁸. I přes to, že počáteční výsledky při reakcích s paladnatými a nikelnatými sloučeninami byly slibné, reakce však byly doprovázeny vznikem nežádoucích produktů, a proto bylo od této sloučeniny upuštěno a další výzkum již tedy neprobíhal¹.

Kromě PPh₃ se ke stabilizaci fragmentu (2,6-(CH₂NMe₂)₂C₆H₃)Au^I dají použít i jiné ligandy. Stabilizující ligand 4,4'-bis(difenylyfosfino)bifenyl (dppbp) má strukturu zobrazenou na Obr. 5. Tímto ligandem je stabilizovaná i sloučenina [[[2,6-(CH₂NMe₂)₂C₆H₃)Au]₂(dppbp)] (**III**), která obsahuje dva, na sobě zcela nezávislé, centrální atomy zlata s mocenstvím +I (Obr. 6).



Obr. 5: (dppbp) stabilizující ligand



Obr. 6: [[[2,6-(CH₂NMe₂)₂C₆H₃)Au]₂(dppbp)]

Sloučenina **III** má oproti sloučenině **I** zlepšené transmetalací vlastnosti, neboť vedlejší produkt transmetalace je sloučenina $[(\text{AuCl})_2(\text{dppbp})]$ a ta je ještě více nerozpustná v diethyletheru než $[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)]$ (vedlejší produkt transmetalace sloučeniny **I**). Takže reakce probíhají s většími výtěžky a následná recyklace $[(\text{AuCl})_2(\text{dppbp})]$ je výhodnější, neboť nedochází k takovým ztrátám. Stabilita sloučeniny **III** je ve všech ohledech stejná jako u sloučeniny **I**.

Výhody použití sloučeniny **III** jako transmetalací činidla lze dokumentovat na následující reakci. V literatuře⁹ je uvedena reakce sloučeniny **III** s $\text{TiCl}_3(\text{O}i\text{Pr})$ (kde *iPr* je isopropyl), tato reakce je uvedena jako *Schéma 9*. Výtěžek reakce je v tomto případě 84% $[(2,6-(\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{TiCl}_2(\text{O}i\text{Pr})]$.

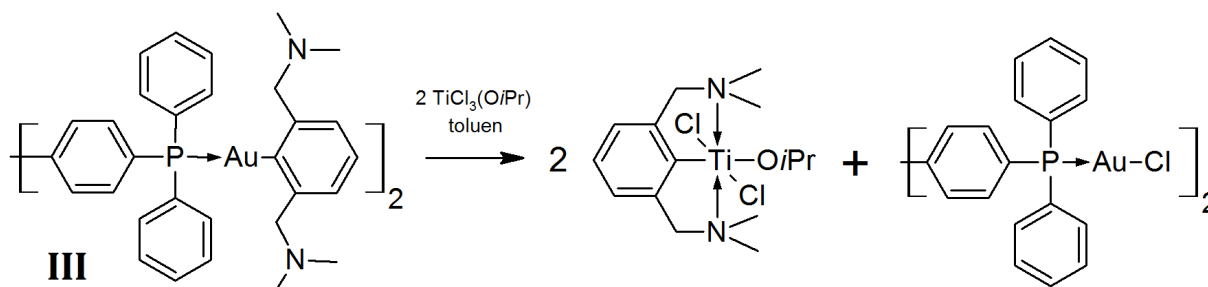
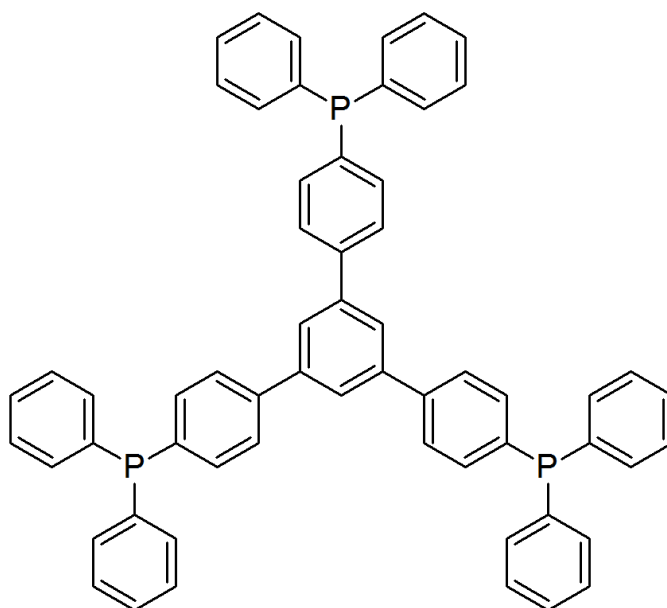


Schéma 9

Reakce sloučeniny **III** s $\text{TiCl}_3(\text{O}i\text{Pr})$ je však stále nutné provádět v inertní atmosféře, neboť vznikající titaničitý komplex na vzduchu hydrolyzuje. Použití sloučeniny **III** vede u této reakce také k většímu výtěžku oproti transmetalaci s použitím sloučeniny **I** (výtěžek se sloučeninou **III** je 84% oproti 65% se sloučeninou **I** - viz *Schéma 8*), což je, jak již bylo uvedeno, způsobeno nižší rozpustností vedlejšího produktu $[(\text{AuCl})_2(\text{dppbp})]$ oproti $[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)]$.

Navíc při použití přímé metody, kdy spolu reaguje $[(2,6-(\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{Li}]$ s $\text{TiCl}_3(\text{O}i\text{Pr})$ vzniká velké množství nežádoucích produktů, neboť vzniklý lithný komplex má redukční účinky. Použitím sloučeniny **III** se těmto vedlejším reakcím zabrání a to díky inertnosti centrálního atomu zlata.

Roli stabilizujícího ligandu by také mohl plnit ligand označovaný jako (tdpppb), což je 1,3,5-tris[4-(difenylfosfino)fenyl]benzen (*Obr. 7*).



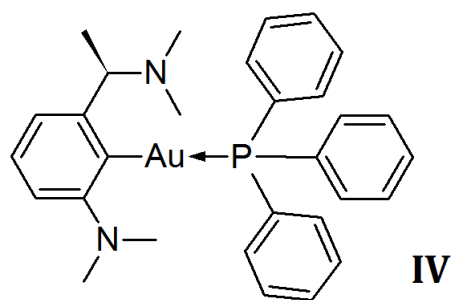
Obr. 7: (tdpppb) stabilizující ligand

Od tohoto ligandu však byla pouze připravena sloučenina $[(\text{AuCl})_3(\text{tdpppb})]$ a to reakcí (tdpppb) s $[\text{AuCl}(\text{tht})]$ (tht = tetrahydrothiofen) s prakticky kvantitativním výtěžkem reakce. Tato sloučenina je stabilní na vzduchu a je odolná dokonce vůči vodě a také vykazuje neobvykle vysokou hodnotu rozpustnosti v dichlormethanu.

Reakce, při které by případně vzniklo transmetalací činidlo $[(2,6\text{-}(\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{Au}]_3(\text{tdpppb})$ reakcí $[(\text{AuCl})_3(\text{tdpppb})]$ s $[(2,6\text{-}(\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{Li}]$, však nebyla studována⁹.

2.2.2 Derivát chirálního asymetrického NCN pincerového ligandu

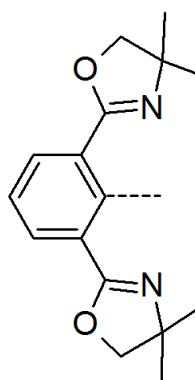
V dnešní době bylo studium rozšířeno i na chirální ligandy. Příprava zlatných derivátů chirálních asymetrických ligandů je analogická s přípravou $[(2,6\text{-}(\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{AuL}]$ (viz. Schéma 5). Tímto způsobem byla připravena sloučenina **IV** (Obr. 8), která je dosud jediným Au^{I} derivátem chirálního asymetrického NCN ligandu, jenž by mohl sloužit jako transmetalací činidlo. Vzhledem k tomu, že literatura popisuje pouze jeho přípravu¹¹, nejsou dosud známy případné transmetalací vlastnosti, avšak předpokládá se analogie se sloučeninou **I**.



Obr. 8

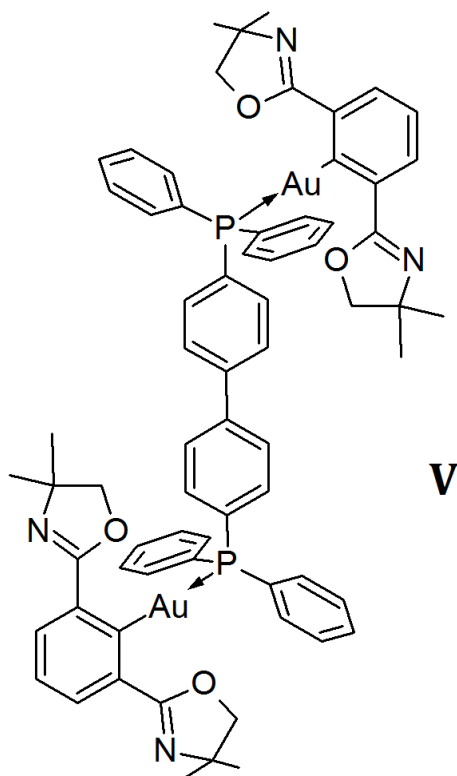
2.2.3 Deriváty NCN pincerových ligandů ze skupiny Phebox ligandů

Vedle chemie 2,6-bis[[N,N-dimethylamino)methyl]fenylu jsou studovány i jiné pincerové ligandy typu NCN s potenciálem použití jako transmetalacních činidel. Takzvané Phebox pincerové ligandy obsahují jako donory elektronů atomy dusíků, jež jsou součástí oxazolových cyklů. Základním Phebox pincerovým ligandem je 2,6-bis(oxazol-2'-yl)fenyl. Odvozený 2,6-bis(4',4'-dimethyloxazol-2'-yl)fenyl, tzv. Me,Me-Phebox, jenž patří do této skupiny, je uveden na Obr. 9.



Obr. 9: Me,Me-Phebox je taktéž pincerový ligand typu NCN

Od Me,Me-Phebox pincerového ligandu byl připraven⁹ Au^I derivát stabilizovaný (dppbp) ligandem - [((Me,Me-Phebox)Au)₂(dppbp)], jenž je dále označen jako sloučenina V (Obr. 10).



Obr. 10: $[[(\text{Me,Me-Phebox})\text{Au}]_2(\text{dppbp})]$

Sloučenina **V** má všechny uvedené výhodné vlastnosti jako sloučenina **I**, navíc je však oproti ní rozpustná ve většině rozpouštědlech (toluen, diethylether, acetonitril, dichlormethan)⁹.

Co se týče transmetaláčnických vlastností, literatura⁹ dosud uvádí pouze jedinou reakci sloučeniny **V** a to reakci s $[\text{PdCl}_2(\text{Et}_2\text{S})_2]$ (kde Et_2S je diethylthioether) (Schéma 10). Při této reakci, která probíhá naprosto kvantitativně, vzniká jako vedlejší produkt sloučenina $[(\text{AuCl})_2(\text{dppbp})]$, jenž má již zmiňované vynikající recyklovatelné vlastnosti.

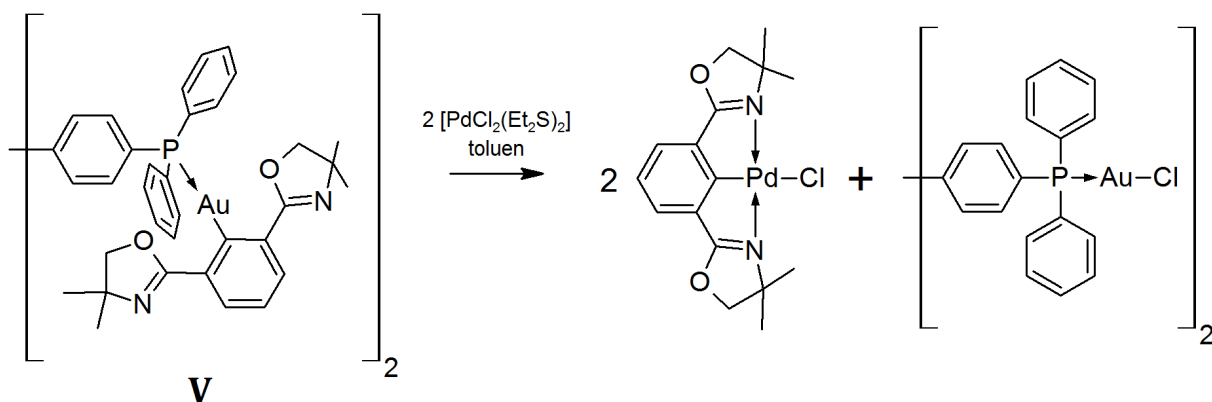
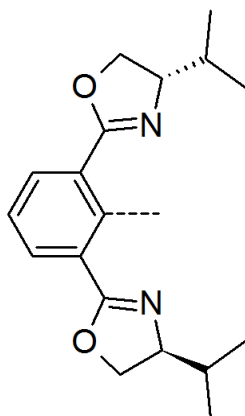


Schéma 10

Tato reakce může být dokonce uskutečnitelná i na vzduchu, na rozdíl od přímé metody, kdy by spolu reagoval $[(\text{Me},\text{Me-Phebox})\text{Li}]$ s $[\text{PdCl}_2(\text{Et}_2\text{S})_2]$. Touto metodou také probíhá reakce s větším výtěžkem než při přímé reakci.

Teprve nedávno (duben 2011) byly publikovány Au^{I} deriváty chirálního *iPr,H-Pheboxu* ((*S,S*)-2,6-bis(4'-isopropylloxazol-2'-yl)fenyl), dalšího NCN pincerového ligandu ze skupiny Phebox pincerových ligandů, které jsou stabilizované pomocí PPh_3 , ale také pomocí (dppbp)¹². *iPr,H-Phebox* je uveden na *Obr. 11*.



Obr. 11: *iPr,H-Phebox*

Sloučenina $[(iPr,H-Phebox)\text{Au}(\text{PPh}_3)]$ (**Vla**) byla připravena reakcemi dle *Schématu 11*, výtěžek reakce je 77%. Sloučenina $[(iPr,H-Phebox)\text{Au}]_2(\text{dppbp})$ (**VII**) byla připravena analogickými reakcemi uvedenými ve *Schématu 12*, výtěžek reakce 88%. Sloučenina **VII** byla rekrystalizována z benzenu a pomocí rentgenostrukturní analýzy bylo zjištěno, že krystalizuje jako solvát **VII**· C_6H_6 .

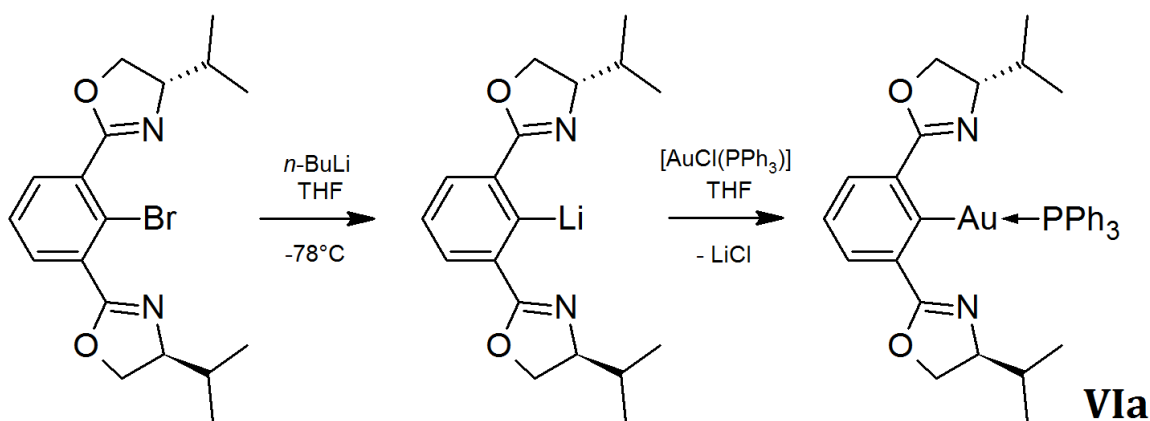


Schéma 11

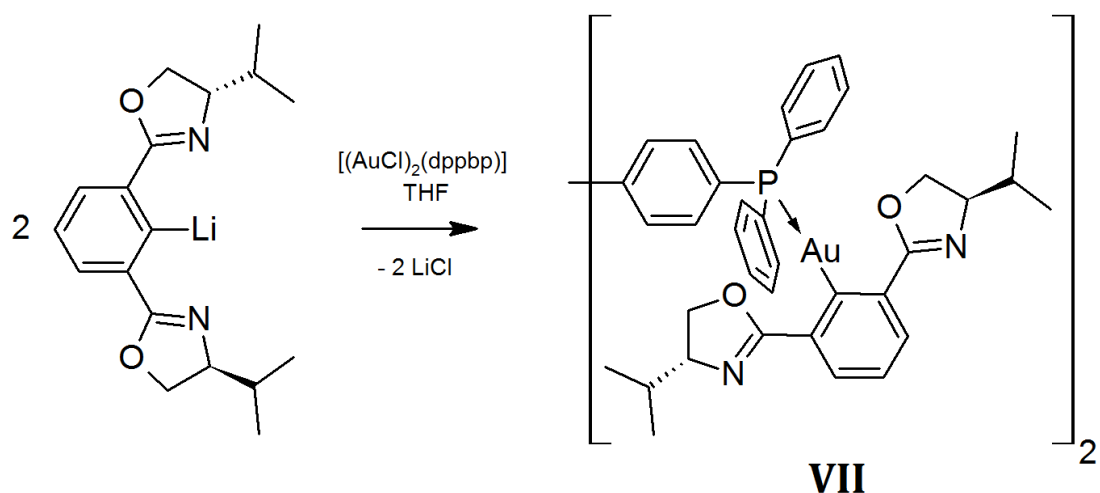
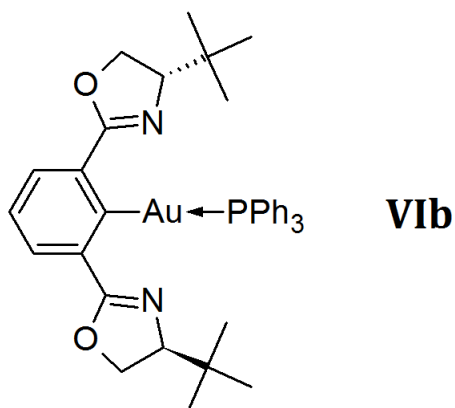


Schéma 12

Lithiace výchozího ligandu (*i*Pr,H-Phebox)Br pomocí *n*-BuLi byla provedena v THF při -78°C (reakční čas 10 minut), výtěžek [(*i*Pr,H-Phebox)Li] je 99%. Vyzkoušena byla také lithiace v pentanu, která probíhala 4 hodiny od -78°C do postupného ohřevu na laboratorní teplotu, výtěžek [(*i*Pr,H-Phebox)Li] je 96%. Při lithiaci v pentanu ovšem došlo k částečné racemizaci původního *S,S* izomeru pincerového ligandu, proto bylo již nadále jako rozpouštědlo výhradně použito THF.

V této práci¹² autoři popsali také přípravu [(*t*Bu,H-Phebox)Au(PPh₃)] (**Vib**), jejíž struktura je zobrazena na Obr. 12. Sloučenina **Vib** se oproti sloučenině **Via** liší *terc*-butylovými skupinami namísto isopropylovými skupinami v polohách 4' na oxazolových cyklech. Výtěžek reakce, která je analogická s přípravou sloučeniny **Via** (Schéma 11), je 72%. Pozornost sloučenině **Vib** však nebyla dále věnována.



Obr. 12: [(*t*Bu,H-Phebox)Au(PPh₃)]

Již v minulosti byly připraveny komplexy Phebox pincerového ligandu ([Phebox]- oproti [*i*Pr,H-Phebox]- postrádá obě isopropyl skupiny v polohách 4' na oxazolových cyklech) s přechodnými kovy, většinou pomocí přímé cyklometalace^{13a} nebo transmetalací - reakcí korespondujících organolithných^{13b} nebo organocíníčitých^{13c,d} prekurzorů. Ve většině případů však nebylo dosaženo komplexů s kovovými centry ve vyšších oxidačních stavech, neboť zmiňovanými metodami vznikaly zredukované vedlejší produkty.

Výzkum ukázal, že sloučenina **VII**·C₆H₆ snadno reaguje s chloridy přechodných kovů již za laboratorní teploty a to s absencí vedlejších redukčních reakcí. Těto skutečnosti bylo využito pro přípravu komplexů s centrálními atomy Ti^{IV}, Zr^{IV}, Hf^{IV}, V^{IV}, Nb^V a Cr^{III}. Reakce jsou uvedeny ve *Schématu 13*.

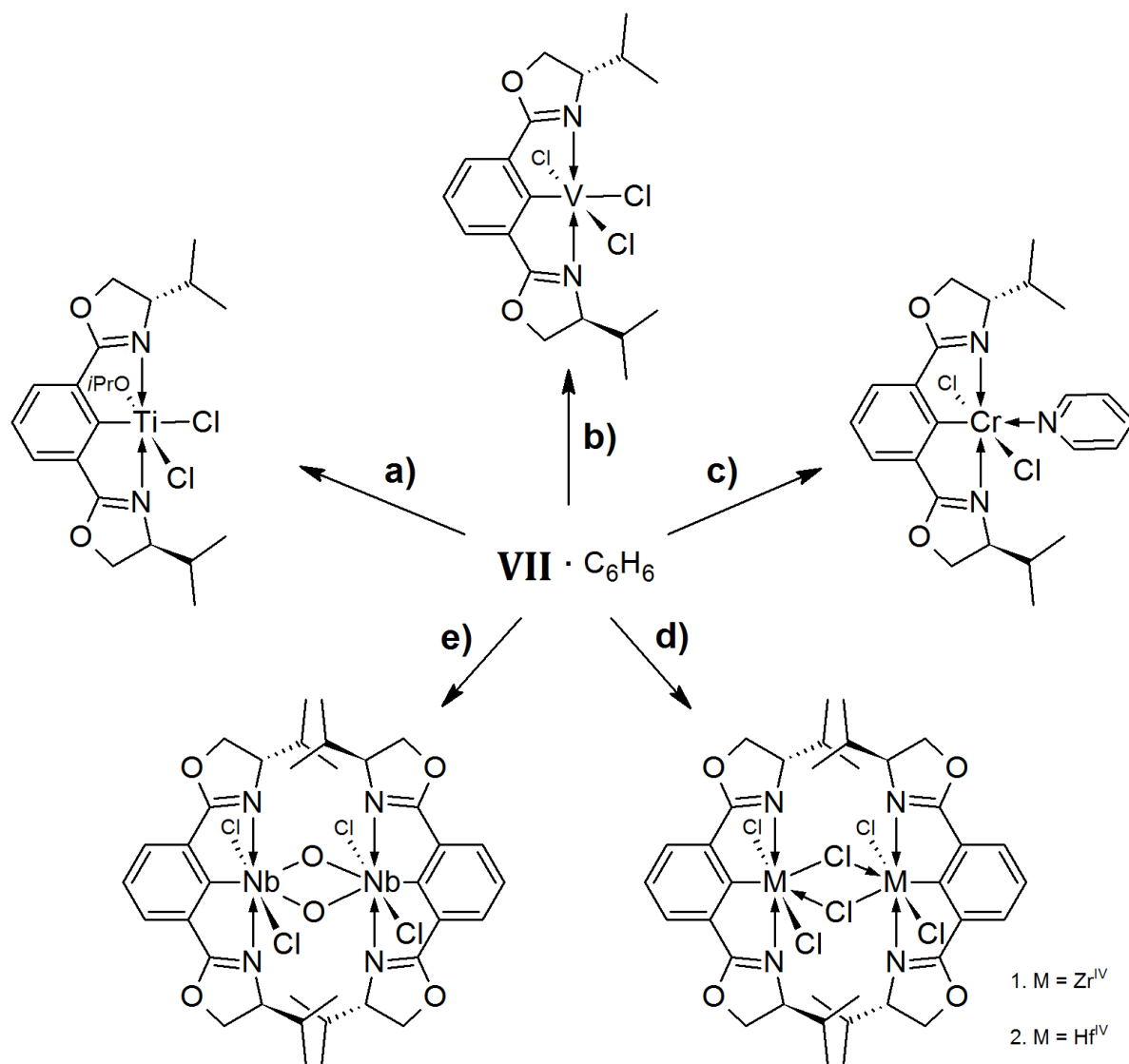


Schéma 13

Popis ke Schématu 13:

- a) $\text{TiCl}_3(\text{OiPr})$, THF, 16 hodin lab. teplota, výtěžek $[(i\text{Pr},\text{H-Phebox})\text{TiCl}_2(\text{OiPr})]$ je 73%. Geometrie produktu je podobná $[(2,6-(\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{TiCl}_2(\text{OiPr})]$ – produkt transmetalace sloučeniny **III** (viz. Schéma 9). Vyzkoušená byla také reakce sloučeniny **VII**· C_6H_6 s TiCl_4 , bylo však zjištěno, že TiCl_4 , jakožto velmi silná Lewisova kyselina, štěpí oxazolové cykly *iPr*-Pheboxu ¹².
- b) VCl_4 , benzen, 16 hodin lab. teplota, výtěžek $[(i\text{Pr},\text{H-Phebox})\text{VCl}_3] \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ je 82%. Vyzkoušená byla také reakce sloučeniny **VII**· C_6H_6 s $[\text{VCl}_3(\text{THF})_3]$ v THF, reakce byla doprovázena produkty disproportionace z V^{III} na V^{II} a V^{IV} ¹².
- c) $[\text{CrCl}_3(\text{THF})_3]$, THF, 16 hodin lab. teplota, po přidání pyridinu výtěžek $[(i\text{Pr},\text{H-Phebox})\text{CrCl}_2(\text{Py})]$ 75% ¹².
- d) 1. ZrCl_4 , THF, 16 hodin lab. teplota, po extrakci benzenem, výtěžek $[(i\text{Pr},\text{H-Phebox})\text{ZrCl}_3]_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ je 82% ¹².
2. HfCl_4 , THF, 40 hodin lab. teplota, po extrakci benzenem, výtěžek $[(i\text{Pr},\text{H-Phebox})\text{HfCl}_3]_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ je 83% ¹².
- e) NbCl_5 , THF, 16 hodin lab. teplota, sloučenina vznikla při pokusu o syntézu heptakoordinovaného tetrachlorniobičného *iPr*,H-Phebox komplexu, NbCl_5 však zreagoval s THF na NbCl_3O a následnou transmetalací s **VII**· C_6H_6 a po rekrystalizaci ze směsi benzen/pentan tak vznikla dimerní sloučenina $[(i\text{Pr},\text{H-Phebox})\text{NbCl}_2\text{O}]_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_6 \cdot \text{pentan}$. Výtěžek reakce 76% ¹².

Ze schématu 13 vyplývá jak výhodné je použití Au^{I} derivátu *iPr*,H-Pheboxu jako transmetalčního činidla oproti lithnému analogu, neboť pokaždé dochází k přesunu pouze jedné *iPr*,H-Phebox skupiny na jedno kovové centrum. Tato skutečnost je dobře prezentována reakcí **a**) ve Schématu 13, kdy vzniká pouze mono *iPr*,H-Phebox titaničitý komplex, kdežto použití $[(i\text{Pr},\text{H-Phebox})\text{Li}]$ vede k mono, di a tri *iPr*,H-Phebox titaničitému komplexu ¹².

Velice zajímavý výsledek přinesla reakce **VII**· C_6H_6 s bezvodým FeCl_3 v benzenu. Bylo zjištěno, že při laboratorní teplotě nedochází k žádné reakci. Avšak při zahřívání reakční směsi po dobu 6 hodin na bod varu benzenu dochází k oxidativnímu spojení dvou *iPr*,H-Phebox ligandů a vzniká zcela nový ligand vázající dvě molekuly FeCl_2 (Schéma

14). K podobnému výsledku, mimo vznik $[(\text{AuCl})_2(\text{dppbp})]$, došlo při přímé reakci $[(i\text{Pr},\text{H-Phebox})\text{Li}]$ s FeCl_3 při -78°C a následnému ohřevu na laboratorní teplotu¹².

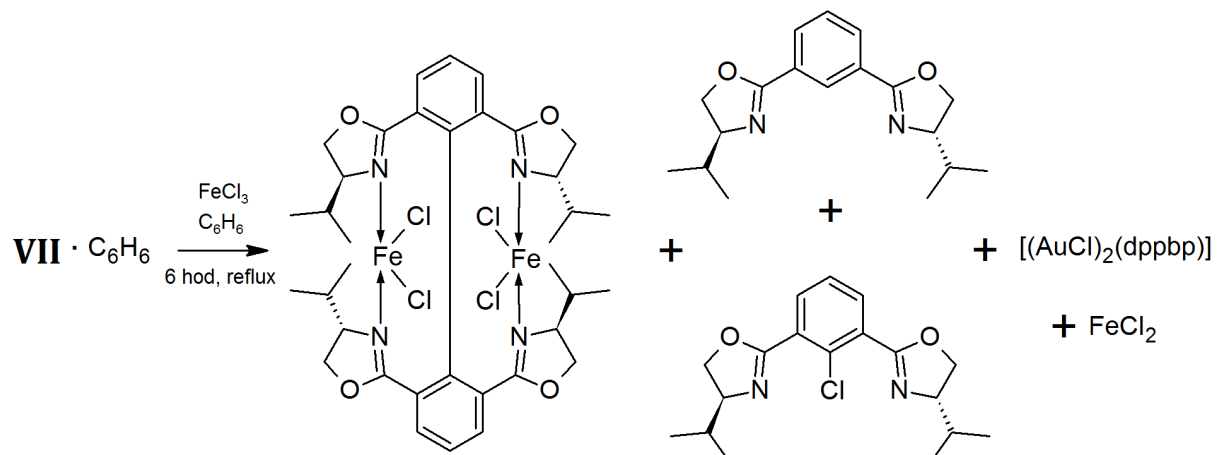
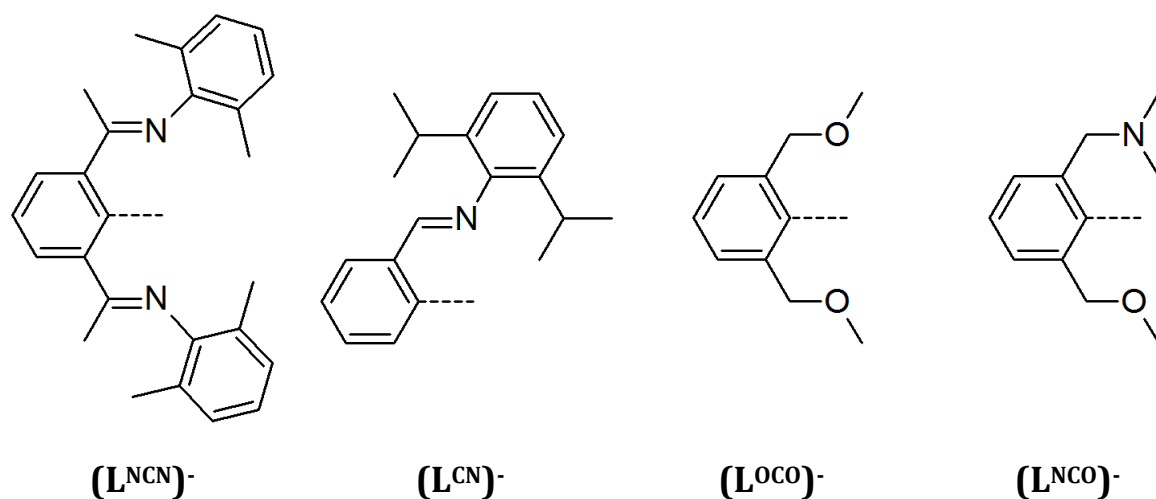


Schéma 14

2.3 Cíle a záměr bakalářské práce

Jak vyplývá z teoretické části této bakalářské práce, organozlatné deriváty chelátujících ligandů typu NCN jsou snadno dostupné a stabilní sloučeniny mající výhodné transmetalaci vlastnosti doložené na mnohých reakcích.

Záměrem této bakalářské práce bylo v první fázi připravit nové organozlatné deriváty odvozené od pincerových ligandů se kterými pracujeme na našem pracovišti, tedy tridentátně vázatelných typu NCN, OCO a NCO a organozlatný derivát odvozený od bidentátně vázatelného ligandu typu CN. Struktury a označení použité v experimentální části jsou uvedeny na *Obr. 13*. Ke stabilizaci připravených komplexů byl jako donorový ligand vybrán trifenylyfosfin, neboť výchozí $[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)]$ je komerčně dostupná sloučenina.



Obr. 13

V druhé fázi bylo naším záměrem provést transmetalaci reakce připravených Au^{I} činidel s $[\text{PtCl}_2(\text{Et}_2\text{S})_2]$ a $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ a také ověřit, zda-li budou nově připravené organozlatné deriváty námi použitých pincerových ligandů jevit stejně tak výhodné transmetalaci vlastnosti jako ty uvedené v teoretické části.

3. Experimentální část

3.1 Použité chemikálie

Použitá rozpouštědla

acetonitril (CH ₃ CN):	ACROS Organics, použít bez úprav
benzen:	p.a., PENTA, použít bez úprav
diethylether (Et ₂ O):	p.a., PENTA, použít jak bez úprav, tak vysušen a zbaven peroxidů varem s LiAlH ₄ . Pod inertní atmosférou argonu zahříván k varu se sodíkem a oddestilován.
hexan:	p.a., PENTA, použít jak bez úprav, tak vysušen varem s LiAlH ₄ a stáním se sodíkovým drátem, poté pod inertní atmosférou argonu zahříván k varu se sodíkem a oddestilován.
dichlormethan:	p.a., PENTA, použít bez úprav

Použité výchozí sloučeniny

[AuCl(PPh₃)] – 99,9%, Sigma-Aldrich

n-BuLi – 1,6M roztok v hexanu, Sigma-Aldrich

[PtCl₂(Et₂S)₂] – 99,99%, *cis* izomer, Sigma-Aldrich

[PdCl₂(CH₃CN)₂] – 99%, výrobcem nedefinovaná *cis/trans* konfigurace, Sigma-Aldrich

trifenylfosfin (PPh₃) – 98,5%, Fluka

1-brom-2,6-bis{1-[(2,6-dimethylfenyl)imino]ethyl}benzen (označovaný jako L^{N^{CN}}Br)
– ze zásob laboratoře, připraven dle literatury^{14a}

1-brom-2-[[2,6-diisopropylfenyl)imino]methyl}benzen (označovaný jako L^{CN}Br)
– ze zásob laboratoře, připraven dle literatury^{14b}

1-brom-2,6-bis(methoxymethyl)benzen (označovaný jako L^{OC⁰}Br)
– ze zásob laboratoře, připraven dle literatury^{14c}

1-(*N,N*-dimethylamino)methyl-3-(methoxymethyl)benzen (označovaný jako L^{N^{COH}})
– ze zásob laboratoře, připraven dle literatury^{14d}

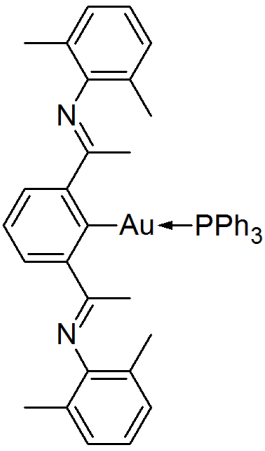
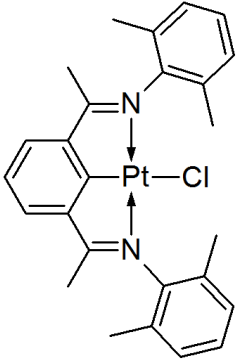
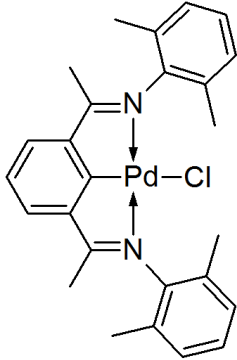
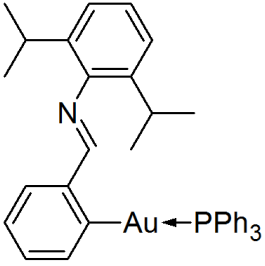
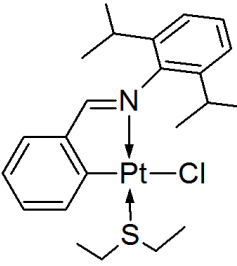
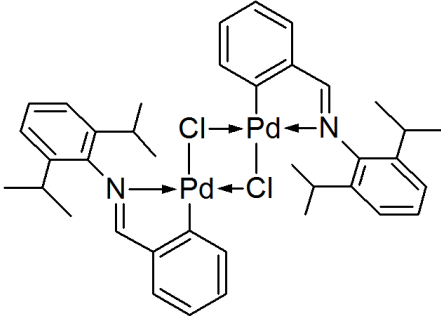
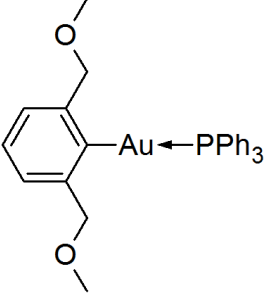
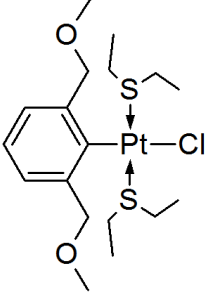
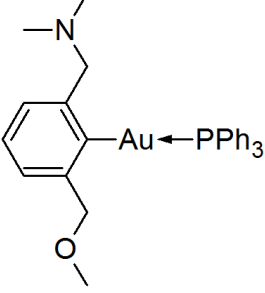
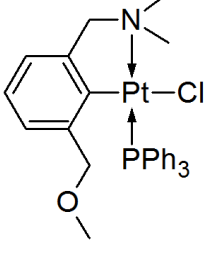
Li[AlH₄] - Sigma-Aldrich, použit k sušení rozpouštědel

sodík – ze zásob katedry, použit k sušení rozpouštědel

argon – Linde Gas a.s., použit jako ochranná atmosféra

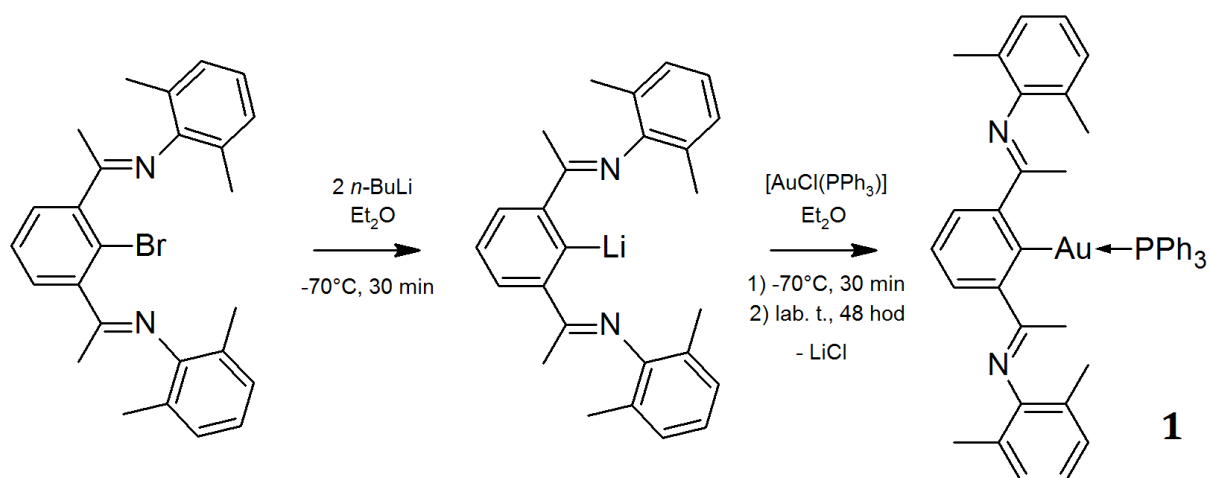
Celit – ze zásob katedry

3.2 Přehled připravených sloučenin a použitého označení

 <p>[L^{NCN}Au(PPh₃)] (1)</p>	 <p>[L^{NCN}PtCl] (1a)</p>	 <p>[L^{NCN}PdCl] (1b)</p>
 <p>[L^{CN}Au(PPh₃)] (2)</p>	 <p>[L^{CN}PtCl(Et₂S)] (2a)</p>	 <p>[(L^{CN}PdCl)₂] (2b)</p>
 <p>[L^{OCO}Au(PPh₃)] (3)</p>	 <p>[L^{OCO}PtCl(Et₂S)₂] (3a)</p>	
 <p>[L^{NCO}Au(PPh₃)] (4)</p>	 <p>[L^{NCO}PtCl(PPh₃)] (4a)</p>	

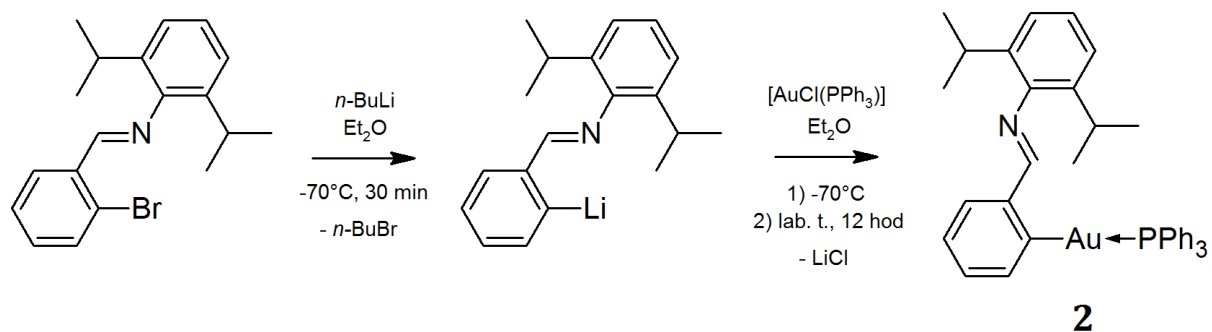
3.3 Příprava Au^I derivátů použitých ligandů

3.3.1 Příprava [L^{NCN}Au(PPh₃)] (**1**)



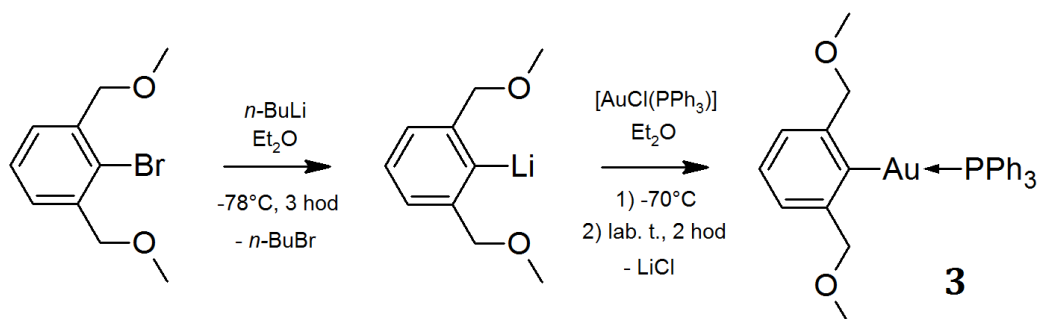
Reakce byly prováděny pod inertní atmosférou argonu. Navážka 522 mg (1,17 mmol) L^{NCN}Br byla rozpuštěna ve 20 ml diethyletheru a tento roztok byl zchlazen na -70°C. Do tohoto roztoku bylo za míchání po kapkách přidáno 1,5 ml (2,34 mmol) 1,6M *n*-BuLi v hexanu. Reakční směs byla míchána při teplotě -70°C po dobu 30 minut. Po této době, kdy došlo k lithiaci L^{NCN} ligandu, byla ke vzniklé suspenzi přikapána suspenze obsahující 578 mg (1,17 mmol) [AuCl(PPh₃)] ve 20 ml diethyletheru. Reakční směs byla míchána 30 minut stále při dané teplotě, poté byla míchána 48 hodin již za laboratorní teploty. Po této době byla zrzavá suspenze stále pod inertní atmosférou zfiltrována a filtrát byl zahuštěn na polovinu původního objemu. Získaný roztok byl převrstven hexanem a poté byl ponechán ke krystalizaci při 5°C. Vzniklé krystaly byly oddekantovány a usušeny ve vakuu rotační olejové vývěvy. Výtěžek reakce je 815 mg (84,5%) medově žlutých krystalků sloučeniny **1** stálých v inertní atmosféře, ale podléhajících rozkladu na vzduchu a s bodem tání 208°C.

3.3.2 Příprava [L^{CN}Au(PPh₃)] (2)



Reakce byly prováděny pod inertní atmosférou argonu. Navážka 1,397 g (4,06 mmol) L^{CN}Br byla rozpuštěna ve 20 ml diethyletheru a tento roztok byl zchlazen na -70°C . Do tohoto roztoku bylo za míchání po kapkách přidáno 2,5 ml (4,06 mmol) 1,6M $n\text{-BuLi}$ v hexanu. Reakční směs byla míchána při teplotě -70°C po dobu 30 minut. Po této době, kdy došlo k lithiaci L^{CN} ligandu, byla ke vzniklé suspenzi přikapána suspenze obsahující 2,007 g (4,06 mmol) $[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)]$ ve 30 ml diethyletheru. Reakční směs byla míchána 15 minut stále při dané teplotě, poté byla míchána 12 hodin již za laboratorní teploty. Po této době byla oranžová suspenze na vzduchu zfiltrována a filtrát byl zahuštěn na třetinu původního objemu. Získaný roztok byl převrstven hexanem a poté byl ponechán ke krystalizaci při 5°C . Vzniklé krystaly byly oddekantovány a usušeny ve vakuu rotační olejové vývěvy. Výtěžek reakce je 2,501 g (85,2%) světle žlutých krystalků sloučeniny **2** stálých na vzduchu s bodem tání 82°C .

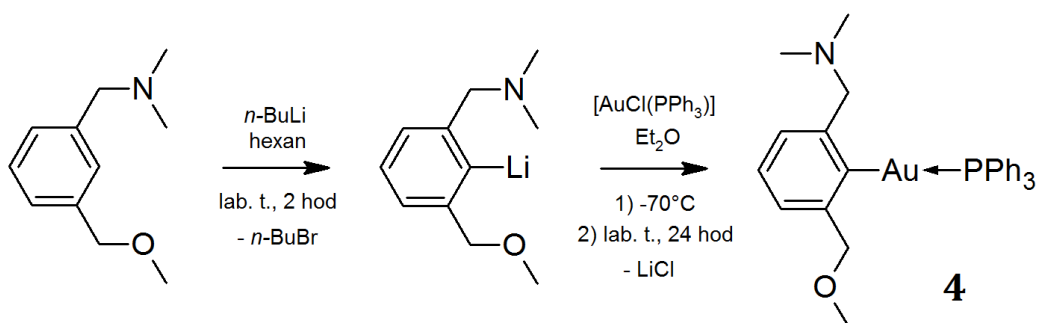
3.3.3 Příprava [L^{OC₀}Au(PPh₃)] (3)



Reakce byly prováděny pod inertní atmosférou argonu. Navážka 749 mg (3,06 mmol) L^{OC₀}Br byla rozpuštěna ve 20 ml diethyletheru a zchlazena na -78°C . Do tohoto

roztoku bylo za míchání po kapkách přidáno 1,9 ml (3,06 mmol) 1,6M *n*-BuLi v hexanu. Reakční směs byla míchána při teplotě -70°C po dobu 3 hodin. Po této době, kdy došlo k lithiaci L^{OCO} ligandu, byla ke vzniklé suspenzi přikapána suspenze obsahující 1,511 g (3,06 mmol) [AuCl(PPh₃)] ve 20 ml diethyletheru. Reakční směs byla míchána 15 minut stále při dané teplotě, poté byla míchána 2 hodiny již za laboratorní teploty. Po této době byla žlutá suspenze na vzduchu extrahována diethyletherem a zfiltrována. Filtrát byl zahuštěn na polovinu objemu, převrstven hexanem a poté byl ponechán ke krystalizaci při 5°C. Vzniklé krystaly byly oddekantovány a usušeny ve vakuu rotační olejové vývěvy. Výtěžek reakce je 965 mg (50,6%) nažloutlých krystalků sloučeniny **3** stálých na vzduchu s bodem tání 118°C.

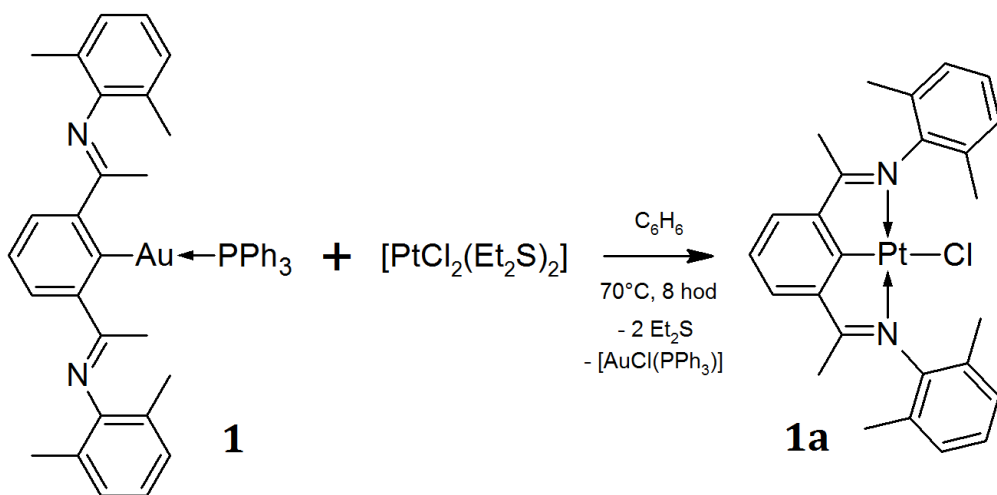
3.3.4 Příprava [L^{NCO}Au(PPh₃)] (**4**)



Reakce byly prováděny pod inertní atmosférou argonu. Navážka 708 mg (3,95 mmol) L^{NCO}H byla rozpuštěna ve 20 ml hexanu a za laboratorní teploty k ní bylo za míchání přikapáno 2,47 ml (3,95 mmol) 1,6M *n*-BuLi v hexanu. Po dvou hodinách, kdy došlo k lithiaci L^{NCO} ligandu, byla za teploty -70°C ke vzniklému oranžovému roztoku za míchání přikapána suspenze obsahující 1,954 g (3,95 mmol) [AuCl(PPh₃)] ve 30 ml diethyletheru. Reakční směs byla míchána 24 hod při laboratorní teplotě a po této době byla krémová suspenze obsahující produkt na vzduchu přefiltrována přes vrstvu Celitu na fritě. Filtrační koláč byl propláchnut diethyletherem a filtrát byl ponechán ke krystalizaci volným odpařováním. Získané krystaly byly propláchnuty hexanem z důvodu odstranění stop zbylého výchozího L^{NCO}H a byly rekrystalizovány z diethyletheru. Vzniklé krystaly byly oddekantovány a usušeny ve vakuu rotační olejové vývěvy. Výtěžek reakce je 1,409 g (56,0%) krystalků barvy slonové kosti sloučeniny **4** stálých na vzduchu s bodem tání 124°C.

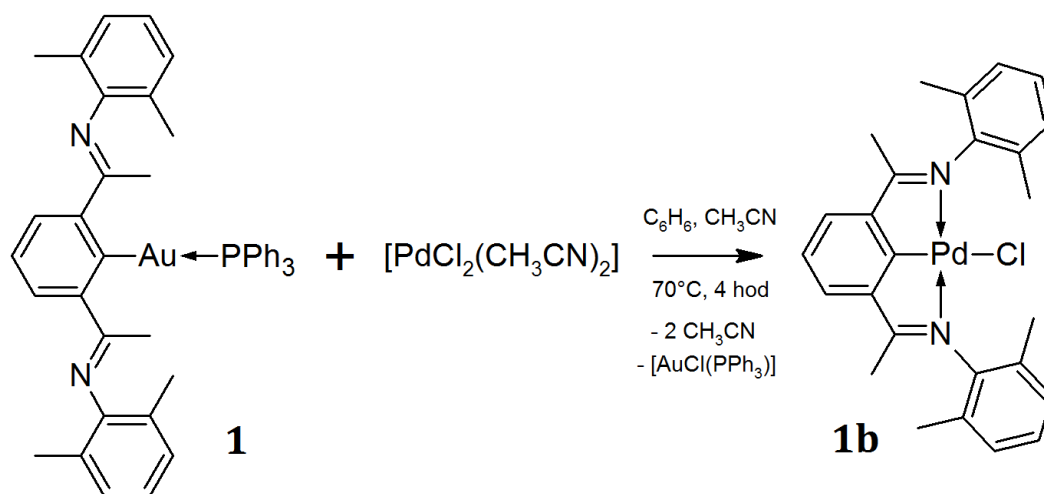
3.4 Transmetalací reakce připravených činidel

3.4.1 Příprava $[L^{NCN}PtCl]$ (**1a**)



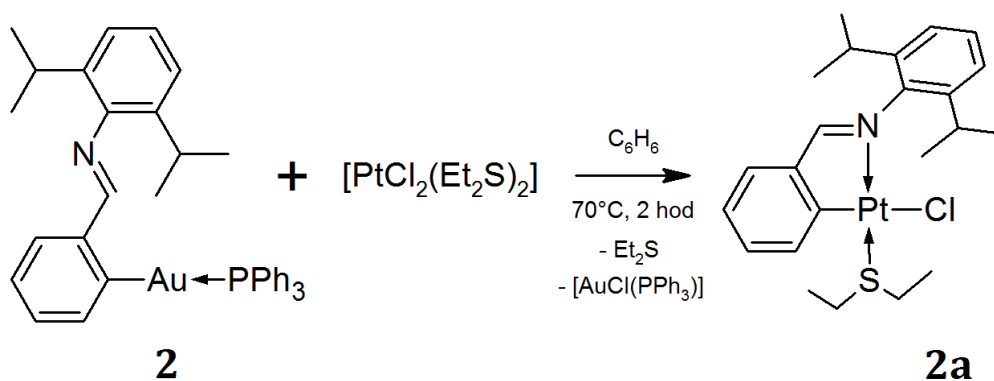
Reakce byla prováděna na vzduchu v malé kulové baňce. Navážka 111 mg (0,13 mmol) sloučeniny **1** byla rozpuštěna ve 20 ml benzenu. Do tohoto roztoku byl přidán roztok obsahující 60 mg (0,13 mmol) [PtCl₂(Et₂S)₂], jenž byl rozpuštěn v dalších 15 ml benzenu. Reakční směs byla za míchání zahřívána na teplotu 70°C na olejové lázni po dobu 8 hodin. Po této době byl vzniklý medově zbarvený roztok odpařen na rotační odparce do sucha a odparek byl dosušen ve vakuu rotační olejové vývěvy. Tento odparek byl charakterizován pomocí ¹H a ³¹P NMR spektroskopie a na základě toho bylo prokázáno, že reakce proběhla kvantitativně. Produkt **1a** byl izolován následujícím způsobem. Odparek byl extrahován diethyletherem, stejně jako v postupech uvedených v teoretické části¹. Bylo ovšem prokázáno, že produkt **1a** se v diethyletheru nerozpouští. Proto byl původní odparek extrahován směsí dichlormethan/hexan (10:1). Nerozpustný materiál byl odfiltrován a rozpustný podíl byl ponechán ke krystalizaci volným odpařováním. Získané krystaly byly oddekantovány a usušeny ve vakuu rotační olejové vývěvy. Izolovaný výtěžek reakce je 49 mg (61,0%) medově žlutých krystalků sloučeniny **1a** stálých na vzduchu s bodem rozkladu 205°C.

3.4.2 Příprava [L^{NCN}PdCl] (**1b**)



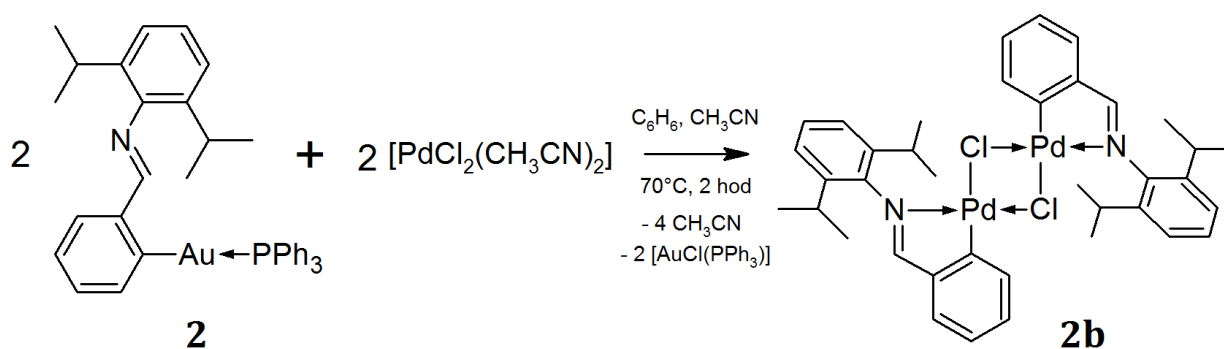
Reakce byla prováděna na vzduchu v malé kulové baňce. Navážka 111 mg (0,14 mmol) sloučeniny **1** byla rozpuštěna ve 20 ml benzenu. Do tohoto roztoku byl přidán roztok obsahující 35 mg (0,14 mmol) $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$, jenž byl rozpuštěn v 15 ml acetonitrilu. Reakční směs byla za míchání zahřívána na teplotu 70°C na olejové lázni po dobu 4 hodin. Po této době byl vzniklý žlutošedý roztok odpařen na rotační odparce do sucha a odparek byl dosušen ve vakuu rotační olejové vývěvy. Tento odparek byl charakterizován pomocí ^1H a ^{31}P NMR spektroskopie a na základě toho bylo prokázáno, že reakce proběhla kvantitativně. Produkt **1b** byl izolován následujícím způsobem. Odparek byl extrahován pomocí diethyletheru. Bylo ovšem prokázáno, že se produkt **1b** stejně jako produkt **1a** v diethyletheru nerozpouští. Proto byl původní odparek extrahován směsí dichlormethan/hexan (10:1). Nerozpustný materiál byl odfiltrován a rozpustný podíl byl ponechán ke krystalizaci volným odpařováním. Získané krystaly byly oddekantovány a usušeny ve vakuu rotační olejové vývěvy. Izolovaný výtěžek reakce je 38 mg (55,5%) světle žlutých krystalků sloučeniny **1b** stálých na vzduchu s bodem rozkladu 294°C .

3.4.3 Příprava [L^{CN}PtCl(Et₂S)] (2a)



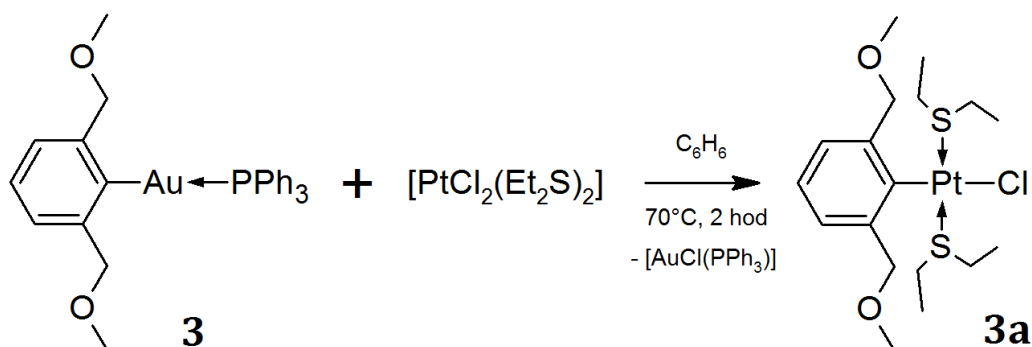
Reakce byla prováděna na vzduchu v malé kulové baňce. Navážka 209 mg (0,29 mmol) sloučeniny **2** byla rozpuštěna ve 20 ml benzenu. Do tohoto roztoku byl přidán roztok obsahující 129 mg (0,29 mmol) [PtCl₂(Et₂S)₂], jenž byl rozpuštěn v dalších 15 ml benzenu. Reakční směs byla za míchání zahřívána na teplotu 70°C na olejové lázni po dobu 2 hodin. Po této době byl vzniklý oranžový roztok odpařen na rotační odparce do sucha a odparek byl dosušen ve vakuu rotační olejové vývěvy. Tento odparek byl charakterizován pomocí ¹H a ³¹P NMR spektroskopie a na základě toho bylo prokázáno, že reakce proběhla kvantitativně. Produkt **2a** byl izolován následujícím způsobem. Odparek byl extrahován pomocí diethyletheru a poté byl zfiltrován. Filtrát byl zahuštěn, převrstven hexanem a byl ponechán ke krystalizaci volným odpařováním. Získané krystaly byly oddekantovány a usušeny ve vakuu rotační olejové vývěvy. Izolovaný výtěžek reakce je 100 mg (77,6%) medově zbarvených krystalků sloučeniny **2a** stálých na vzduchu s bodem rozkladu 200°C.

3.4.4 Příprava [(L^{CN}PdCl)₂] (2b)



Reakce byla prováděna na vzduchu v malé kulové baňce. Navážka 183 mg (0,25 mmol) sloučeniny **2** byla rozpuštěna ve 20 ml benzenu. Do tohoto roztoku byl přidán roztok obsahující 66 mg (0,25 mmol) $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$, jenž byl rozpuštěn v 15 ml acetonitrilu. Reakční směs byla za míchání zahřívána na teplotu 70°C na olejové lázni po dobu 2 hodin. Po této době byl vzniklý žlutozelený roztok odpařen na rotační odparce do sucha a odparek byl dosušen ve vakuu rotační olejové vývěvy. Tento odparek byl charakterizován pomocí ^1H a ^{31}P NMR spektroskopie a na základě toho bylo prokázáno, že reakce proběhla kvantitativně. Produkt **2b** byl izolován následujícím způsobem. Odparek byl extrahován pomocí diethyletheru. Bylo ovšem prokázáno, že se produkt **2b** stejně jako produkt **1a** a **1b** v diethyletheru nerozpouští. Proto byl původní odparek extrahován směsí dichlormethan/hexan (10:1). Nerozpustný materiál byl odfiltrován a rozpustný podíl byl ponechán ke krystalizaci volným odpařováním. Získané krystaly byly oddekantovány a usušeny ve vakuu rotační olejové vývěvy. Izolovaný výtěžek reakce je 31 mg (30,2%) zrzavě žlutých krystalků sloučeniny **2b** stálých na vzduchu s bodem rozkladu 205°C .

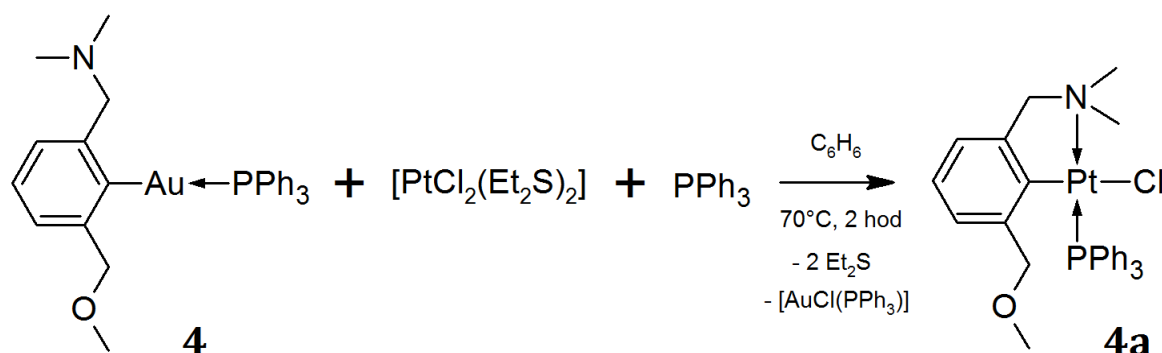
3.4.5 Příprava $[\text{L}^{\text{OC0}}\text{PtCl}(\text{Et}_2\text{S})_2]$ (**3a**)



Reakce byla prováděna na vzduchu v malé kulové baňce. Navážka 302 mg (0,48 mmol) sloučeniny **3** byla rozpuštěna ve 20 ml benzenu. Do tohoto roztoku byl přidán roztok obsahující 216 mg (0,48 mmol) $[\text{PtCl}_2(\text{Et}_2\text{S})_2]$, jenž byl rozpuštěn v dalších 15 ml v benzenu. Reakční směs byla za míchání zahřívána na teplotu 70°C na olejové lázni po dobu 2 hodin. Po této době byl vzniklý světle zrzavý roztok odpařen na rotační odparce do sucha a odparek byl dosušen ve vakuu rotační olejové vývěvy. Tento odparek byl charakterizován pomocí ^1H a ^{31}P NMR spektroskopie a na základě toho bylo

prokázáno, že reakce proběhla kvantitativně. Produkt **3a** byl izolován následujícím způsobem. Odparek byl extrahován pomocí diethyletheru a poté byl zfiltrován. Filtrát byl zahuštěn, převrstven hexanem a poté byl ponechán ke krystalizaci při 5°C. Získané krystaly byly oddekantovány a usušeny ve vakuu rotační olejové vývěvy. Izolovaný výtěžek reakce je 220 mg (79,0%) tmavě zrzavých krystalků sloučeniny **3a** stálých na vzduchu s bodem tání 88°C.

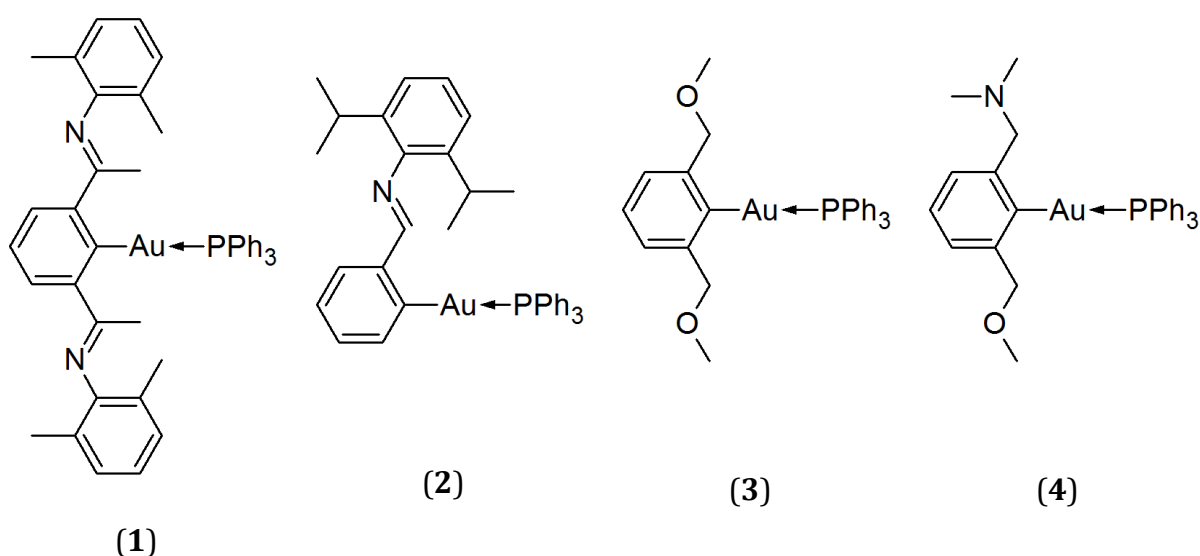
3.4.6 Příprava [L^{NCO}PtCl(PPh₃)] (**4a**)



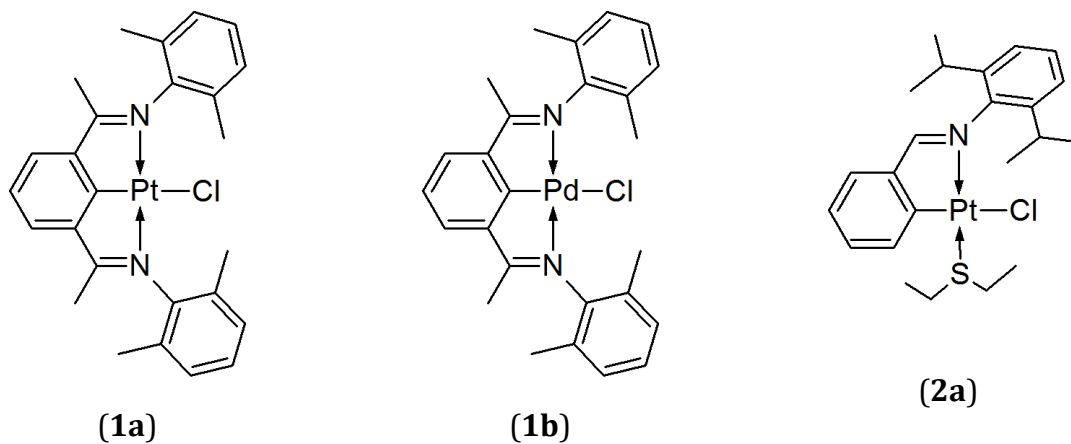
Reakce byla prováděna na vzduchu v malé kulové baňce. Navážka 333 mg (0,52 mmol) sloučeniny **4** byla rozpuštěna ve 20 ml benzenu. Do tohoto roztoku byl přidán roztok obsahující 233 mg (0,52 mmol) [PtCl₂(Et₂S)₂], jenž byl rozpuštěn v dalších 15 ml v benzenu. Nakonec byla přisypána navážka 137 mg (0,52 mmol) PPh₃. Reakční směs byla za míchání zahřívána na teplotu 70°C na olejové lázni po dobu 2 hodin. Po této době byla vzniklá světle zrzavá suspenze odpařena na rotační odparce do sucha a odparek byl dosušen ve vakuu rotační olejové vývěvy. Tento odparek byl charakterizován pomocí ¹H a ³¹P NMR spektroskopie a na základě toho bylo prokázáno, že reakce proběhla kvantitativně. Produkt **4a** byl izolován následujícím způsobem. Odparek byl extrahován pomocí diethyletheru. Bylo ovšem prokázáno, že se produkt **4a** v diethyletheru nerozpouští (viz. **1a**, **1b** a **2b**), proto byl roztok nad nerozpustným materiálem oddekantován. Nerozpustný materiál byl usušen ve vakuu rotační olejové vývěvy, poté byl extrahován benzenem a suspenze byla zfiltrována. Po filtraci bylo zjištěno, že v nerozpustné části zbyl pouze vedlejší produkt [AuCl(PPh₃)] a rozpustná část (světle zrzavý roztok) obsahovala již jen produkt **4a**. Tento roztok byl ponechán ke krystalizaci volným odpařováním. Získané krystaly byly oddekantovány a usušeny ve vakuu rotační olejové vývěvy. Izolovaný výtěžek reakce je 241,3 mg (68,9%) medově zbarvených krystalků sloučeniny **4a** stálých na vzduchu s bodem rozkladu 180°C.

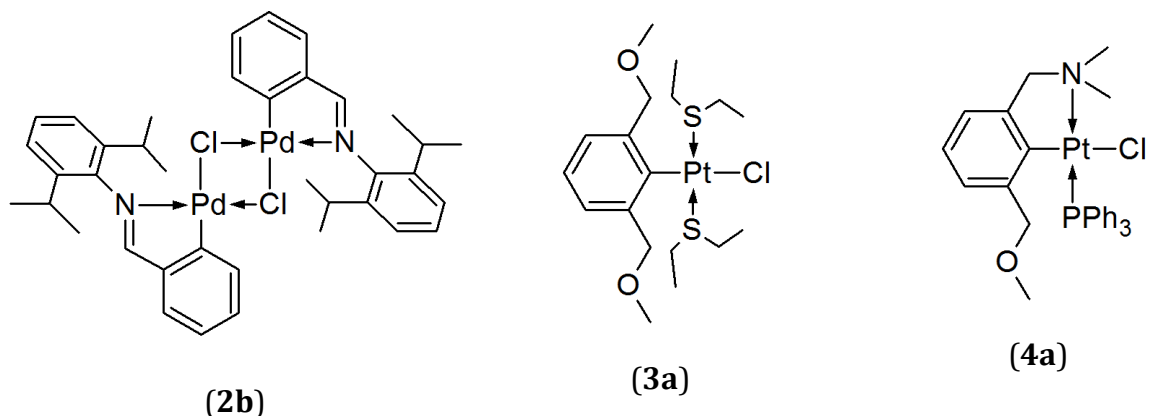
4. Diskuse výsledků a závěr

V rámci bakalářské práce byly připraveny organozlatné deriváty všech použitých pincerových ligandů a to typu NCN (**1**), OCO (**3**) a NCO (**4**) a chelátujícího ligandu typu CN (**2**), stabilizované trifenylofosfinem. Pomocí rentgenostrukturní analýzy bylo zjištěno, že donorové skupiny v polohách *ortho* na aromatických jádrech všech použitých ligandů nejsou koordinovány k centrálnímu atomu zlata v oxidačním stavu +I a stabilizující PPh₃ je ke zlatu *trans*-koordinován oproti vazbě C-Au^I. Tyto skutečnosti jsou v souladu informacemi uvedenými v teoretické části (Schéma 6 na str. 11).



Transmetalace připravených činidel s [PtCl₂(Et₂S)₂] a [PdCl₂(CH₃CN)₂] vedla ke vzniku nových Pd^{II} a Pt^{II} komplexů. U všech těchto komplexů má koordinační sféra tvar planárního čtverce, v některých případech lehce deformovaného, což je typické pro komplexy těchto kovů v oxidačních stavech +II s elektronovou konfigurací d⁸.





Transmetalací sloučenin **1** a **2** se podařilo připravit komplexy s oběma použitými kovy, přičemž produkty jsou stabilní a izolovatelné sloučeniny. Sloučeniny **1a** a **1b** jsou monomerní struktury, na jedno kovové centrum je vždy navázán jeden pincerový ligand. Sloučenina **2b** připravená reakcí sloučeniny **2** s $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ je dimerní struktury, naproti tomu sloučenina **2a** připravená reakcí sloučeniny **2** s $[\text{PtCl}_2(\text{Et}_2\text{S})_2]$ je monomerní struktury, neboť Et_2S je silnějším ligandem než CH_3CN , pevněji se tak váže na centrální kov a při transmetalaci z něj neodstupuje.

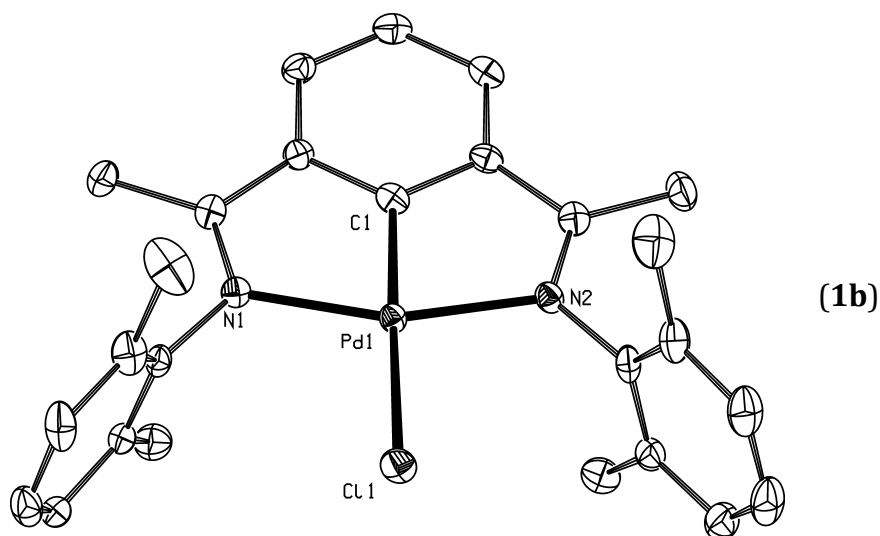
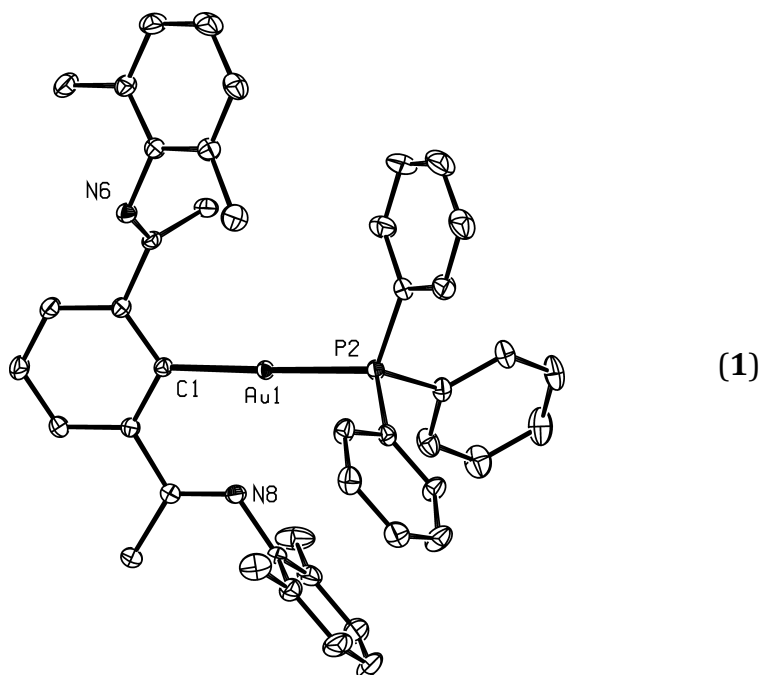
Transmetalace sloučenin **3** a **4** nevedla ke vzniku stabilních Pd^{II} komplexů. Z posunů v ^1H a ^{31}P NMR spektrech je vidět, že transmetalace probíhá, jediným produktem obsahující atom fosforu je $[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)]$. Avšak vzniklé paladnaté komplexy jsou nestabilní, rozkládají se a nedají se izolovat.

Při reakci sloučeniny **3** s $[\text{PtCl}_2(\text{Et}_2\text{S})_2]$ vzniká sloučenina **3a**, přičemž donorové skupiny $-\text{CH}_2\text{OCH}_3$ nejsou k centrálnímu atomu Pt^{II} koordinovány. Donor-akceptorová vazba mezi kyslíky těchto skupin a Pt^{II} není evidentně dostatečně silná na to, aby se uplatnil chelátový efekt, a proto oba ligandy Et_2S zůstávají poutány na Pt^{II} .

Při transmetalaci reakci sloučeniny **4** s $[\text{PtCl}_2(\text{Et}_2\text{S})_2]$ vzniká směs produktů, přičemž se z ní podařilo izolovat sloučeninu **4a** v nízkém výtěžku. V tomto případě transmetalace probíhá nejspíše tak, že po vytvoření vazby mezi uhlíkem L^{NCO} pincerového ligandu a Pt^{II} dochází vedle koordinace dusíku ze skupiny $-\text{CH}_2\text{NMe}_2$ i ke koordinaci kyslíku z $-\text{CH}_2\text{OCH}_3$ skupiny k centrálnímu atomu Pt^{II} , avšak donor-akceptorová vazba mezi kyslíkem této skupiny a Pt^{II} není tak silná a proto se tento komplex stabilizuje odtržením PPh_3 z vedlejšího produktu $[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)]$. Proto byla provedena analogická reakce s přidávkou ekvivalentního množství PPh_3 z důvodu

posouvání rovnováhy ve prospěch sloučeniny **4a**. Tato reakce již dle ^1H a ^{31}P NMR spekter poskytuje sloučeninu **4a** v kvantitativním výtěžku.

Závěrem lze říci, že připravená transmetalacní činidla **1** - **4** jeví dobré transmetalacní vlastnosti i s ohledem na následující izolaci produktu, přičemž produkty vznikají prakticky v kvantitativním výtěžku.



Vybrané molekulové struktury připravených sloučenin

5. Použitá literatura

- 1) Contel, M.; Stol, M.; Casado, M. A.; van Klink, G. P. M.; Ellis, D. E.; Spek, A. L.; van Koten, G. *Organometallics* **2002**, *21*, 4556-4559
- 2) Wakefield, B. J. *Best Synthetic Methods, Organolithium Methods*, Academic Press, London, **1988**
- 3) *Grignard Reagents, New Developments*, ed. Richey, H. G., Wiley, Chichester, UK, **2000**
- 4) a) Lauher, J. W.; Wald, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 7648-7650
b) Kudo, H. *Nature* **1992**, *355*, 432-434
- 5) Robitzer, M.; Bouamaïed, I.; Sirlin, C.; Chase, P. A.; van Koten, G.; Pfeffer, M. *Organometallics* **2005**, *24*, 1756-1761
- 6) van Koten, G. *Pure Appl. Chem.* **1989**, *61*, 1681
- 7) Gorla, F.; Togni, A.; Venanzi, L. M.; Albinati, A.; Lianza, F. *Organometallics* **1994**, *13*, 1607
- 8) Contel, M.; Nobel, D.; Spek, A. L.; van Koten, G. *Organometallics* **2000**, *19*, 3288-3295
- 9) Stol, M.; Snelders, D. J. M.; Kooijman, H.; Spek, A. L.; van Klink, G. P. M.; van Koten, G. *Dalton Trans.* **2007**, 2589-2593
- 10) Grove, D. M.; van Koten, G.; Louwen, J. N.; Noltes, J. G.; Spek, A. L.; Ubbels, H. J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 6609-6616
- 11) Dieng, P. S.; Sirlin, C.; Pfeffer, M. *C. R. Chimie* **2009**, *12*, 560-564
- 12) Chuchuryukin, A. V.; Huang, R.; Lutz, M.; Chadwick, J. C.; Spek, A. L.; van Koten, G. *Organometallics* **2011**, *30*, 2819-2830
- 13) a) Fossey, J. S.; Richards, C. J. *Organometallics* **2004**, *23*, 367-373
Fossey, J. S.; Richards, C. J. *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 3056-3059
Denmark, S. E.; Stavenger, R. A.; Faucher, A.-M.; Edwards, J. P. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 3375-3389

- b) Stark, M. A.; Jones, G.; Richards, C. J. *Organometallics* **2000**, *19*, 1282-1291
- c) Stol, M.; Snelders, D. J. M.; de Pater, J. J. M.; van Klink, G. P. M.; Kooijman, H.; Spek, A. L.; van Koten, G. *Organometallics* **2005**, *24*, 743-749
- d) Motoyama, Y.; Kawakami, H.; Shimozone, K.; Aoki, K.; Nishiyama, H. *Organometallics* **2002**, *21*, 3408-3416
- Motoyama, Y.; Shimozone, K.; Aoki, K.; Nishiyama, H. *Organometallics* **2002**, *21*, 1684-1696
- Motoyama, Y.; Koga, Y.; Kobayashi, K.; Aoki, K.; Nishiyama, H. *Chem.-Eur. J.* **2002**, *8*, 2968-2975
- Motoyama, Y.; Mikami, Y.; Kawakami, H.; Aoki, K.; Nishiyama, H. *Organometallics* **1999**, *18*, 3584-3588
- Motoyama, Y.; Makihara, N.; Mikami, Y.; Aoki, K.; Nishiyama, H. *Chem. Lett.* **1997**, 951-952
- 14) a) Stol, M.; Snelders, D. J. M.; Godbole, M. D.; Havenith, R. W. A.; Haddleton, D.; Clarkson, G.; Lutz, M.; Spek, A. L.; van Klink, G. P. M.; van Koten, G. *Organometallics* **2007**, *26*, 3985-3994
- b) Zhao, D.; Gao, W.; Mu, Y.; Ye, L. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 4394-4401
- c) Jambor, R.; Dostál, L.; Růžička, A.; Císařová, A.; Brus, J.; Holčapek, M.; Holeček, J. *Organometallics* **2002**, *21*, 3996-4004
- d) Vrána, J.; Jambor, R.; Růžička, A.; Holeček, J.; Dostál, L. *Collect. Czech. Chem. Commun.* **2010**, *75*, 10, 1041-1050