

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

Syntéza nových *N,N,P*-chelatujících ligandů

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

2023

Autor: Michal Sochůrek

Vedoucí: Ing. Miroslav Novák, Ph.D.

UNIVERSITY OF PARDUBICE
FACULTY OF CHEMICAL TECHNOLOGY

Synthesis of new *N,N,P*-chelating ligands

BACHELOR THESIS

2023

Author: Michal Sochůrek

Supervisor: Ing. Miroslav Novák, Ph.D.

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2022/2023

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Michal Sochůrek**
Osobní číslo: **C20125**
Studijní program: **B0531A130025 Chemie**
Téma práce: **Syntéza nových N,N,P-chelatujících ligandů**
Zadávající katedra: **Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek**

Zásady pro vypracování

1. Literární rešerše zaměřená na syntézu a využití N,P-chelatujících ligandů v chemii přechodných a nepřechodných kovů.
2. Syntéza nových N,N,P-chelatujících ligandů.
3. Využití nových N,N,P-chelatujících ligandů pro přípravu komplexů přechodných kovů.

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

Seznam doporučené literatury:

1. D. Morales-Morales, Pincer Compounds: Chemistry and Applications
2. D. Morales-Morales, C. M. Jensen, The Chemistry of Pincer Compounds

Vedoucí bakalářské práce: **Ing. Miroslav Novák, Ph.D.**
Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek

Školitel specialista bakalářské práce: **prof. Ing. Roman Jambor, Ph.D.**
Katedra obecné a anorganické chemie

Datum zadání bakalářské práce: **23. prosince 2022**

Termín odevzdání bakalářské práce: **30. června 2023**

prof. Ing. Petr Němec, Ph.D. v.r.
děkan

L.S.

doc. Ing. David Veselý, Ph.D. v.r.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 22. února 2023

Prohlašuji:

Práci s názvem Syntéza nových *N,N,P*-chelatuujících ligandů 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., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon), ve znění pozdějších předpisů, 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.

Beru na vědomí, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, a směrnicí Univerzity Pardubice č. 7/2019 Pravidla pro odevzdávání, zveřejňování a formální úpravu závěrečných prací, ve znění pozdějších dodatků, bude práce zveřejněna prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 26. 6. 2023

Michal Sochůrek

Na tomto místě bych chtěl poděkovat především mému vedoucímu bakalářské práce Ing. Miroslavu Novákovi Ph.D. za odbornou pomoc, ochotu a zasvěcení do laboratorní praxe. Další poděkování patří prof. Ing. Romanu Jamborovi Ph.D. za uvedení do problematiky a za pomoc při měření vzorků. Nakonec bych chtěl poděkovat svým rodičům za celkovou podporu při studiu.

Anotace

V rámci této bakalářské práce byla vypracována literární rešerše zaměřená na přípravu různých *N,P*-chelataujících ligandů, které mají díky přítomnosti dvou různých heteroatomů charakter hemilabilních ligandů. Tyto hemilabilní ligandy pak mají velké uplatnění v organické katalýze, kdy jejich komplexy jsou schopny katalyzovat velké množství chemických transformací. Největší pozornost byla věnována komplexům přechodných kovů, zejména rutheniu. V experimentální části byly připraveny dva nové *N,N,P*-chelataující ligandy: 1-[6-difenylfosfanyl]pyridin-2-yl]-*N,N*-diethylmethanamin a 1-[6-difenylfosfanyl]pyridin-2-yl]-*N,N*-diisopropylmethanamin, které byly využity na přípravu jejich ruthenatých a cínatých komplexů.

Klíčová slova

Katalýza, *N,P*-chelataující ligand, ruthenium, cín

Annotation

In this bachelor thesis, a review of literature focusing on synthesis of various N,P chelating ligands, their complexes and their use was developed. The greatest attention was paid to transition metal complexes, especially ruthenium. These complexes show high catalytic activity, but due to their instability in air, these complexes are not promising for industrial use.

In the experimental part, two new N,P chelating ligands were prepared: 1-[6-difenylfosfanyl]pyridine-2-yl]-*N,N*-diethylmethanamine and 1-[6-difenylfosfanyl]pyridine-2-yl]-*N,N*-diisopropylmethanamine which were used to prepare their ruthenium and tin complexes.

Key words

Catalysis, *N,P*-chelating ligand, ruthenium, tin

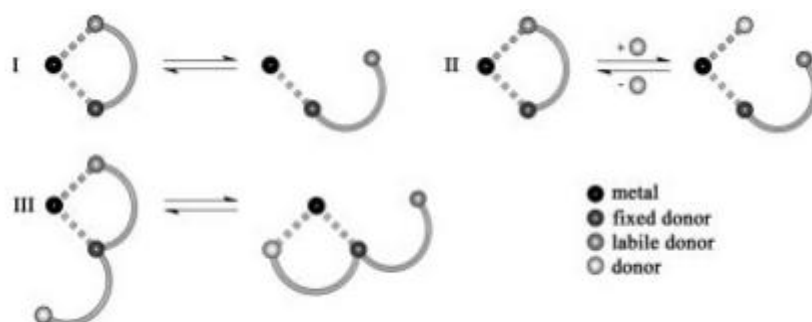
Obsah

Úvod.....	9
1. Teoretická část	11
1.1. Syntéza <i>N,P</i> -chelatuujících hemilabilních ligandů	11
1.1.1. Syntéza bidentátních <i>N,P</i> -chelatuujících hemilabilních ligandů	11
1.1.2. Syntéza tridentátních <i>N,N,P</i> - a <i>P,N,P</i> -chelatuujících hemilabilních ligandů	14
1.2. Syntéza a využití Ru-komplexů stabilizovaných hemilabilním <i>P,N,P</i> -chelatuujícím ligandem L4	17
1.2.1. Syntéza a vlastnosti komplexu [(L4)RuHCl(CO)]	17
1.2.2. Aminace primárních alkoholů a deaminace primárních aminů	19
1.2.3. Selektivní dehydrogenace alkoholů na acetyly	20
1.2.4. Syntéza thioesterů z alkoholu a thiolu	21
1.2.5. Kapalné organické nosiče H ₂	22
1.2.6. Oxidativní deaminace aminů na karboxylové kyseliny	24
1.2.7. Tvorba N-heteroaromatických sloučenin z alkoholů a amoniaku	24
2. Cíle a záměry	26
3. Experimentální část	27
3.1. Použité chemikálie	27
3.2. Syntéza	28
3.3. Syntéza <i>N,N,P</i> -chelatuujících ligandů.....	29
3.3.1. Syntéza [2-(<i>N,N</i> -diethylaminomethyl)-6-brom]pyridinu [N,N ^{Et2} Br].....	29
3.3.2. Syntéza 1-[6-(difenylfosfanyl)pyridin-2-yl]- <i>N,N</i> -diethylmethaminu (L ¹).....	29
3.3.3. Syntéza [2-(<i>N,N</i> -diisopropylaminomethyl)-6-brom]pyridinu [N,N(<i>i</i> Pr) ₂ Br].....	30
3.3.4. Syntéza 1-[6-difenylfosfanyl)pyridin-2-yl]- <i>N,N</i> -diisopropylmethaminu (L ²)	30
3.4. Syntéza komplexů na bázi nových <i>N,N,P</i> ligandů	31
3.4.1. Syntéza komplexu [L ¹ SnCl][SnCl ₃] (K ¹).....	31
3.4.2. Syntéza komplexu [L ² SnCl][SnCl ₃] (K ²).....	31
3.4.3. Syntéza komplexu [L ¹ →Ru(Cl ₂)-η ⁶ -(<i>p</i> -Cy)] (K ³)	32
3.4.4. Syntéza komplexu [L ² →Ru(Cl ₂)-η ⁶ -(<i>p</i> -(Cy))] (K ⁴)	33
3.4.5. Syntéza komplexu [L ² SnCl→Ru(Cl ₂)-η ⁶ -(<i>p</i> -Cy)][SnCl ₃] (K ⁵)	33
4. Diskuse	35
5. Použitá literatura.....	36

Úvod

Vývoj nových efektivních katalyzátorů je prakticky nemožné bez důmyslné stavby ligandů. Je pozoruhodné, že i malé změny ve stavbě ligandu můžou změnit výtěžky, selektivitu či efektivitu katalyzátoru. Díky tomu je syntéza a optimalizace nových katalyzátorů i v dnešní době empirickou vědou. Ligand však musí dostatečně stabilizovat aktivní centrum, aby se zabránilo rozkladu komplexu. Na druhou stranu, ligand zároveň nesmí blokovat toto aktivní centrum, což by způsobilo deaktivaci katalyzátoru. Těchto podmínek lze dosáhnout použitím tzv. hemilabilních ligandů. Termín hemilability poprvé publikovali Jeffrey a Rauchfuss v roce 1979 při popisu koordinačních možností ligandů na bázi *ortho*-substituovaných difenylanisolů.^[1] Tento koncept je založen na přítomnosti dvou donorových atomů ve struktuře ligandu, které se liší v Pearsonově tvrdosti,^[2] což má za následek různou sílu vazby s centrálním atomem kovu, kdy jeden donorový atom je vázán pevně a druhý labilně.

Hemilabilní ligandy lze rozdělit do tří skupin (Obrázek 1). První typ je založen na spontánním štěpení labilní vazby donor-kov, zatímco ve druhém případě je labilně vázaný donor nahrazen v koordinační sféře kovu jinou donorovou funkcí přítomnou např. ve vstupním organickém substrátu. Podobná situace je pak nalezena u hemilabilních ligandů typu III, kde labilně vázaný donor soutěží s jiným postranním ramenem ligandu. Na základě výše uvedeného hrají hemilabilní ligandy typu II dominantní roli v katalýze. Konzistentní architektura těchto ligandů umožnila stabilizaci komplexů, zejména přechodných kovů^[3], které našly uplatnění v procesech, jako je karbonylace^[4], alkylace^[5], aminace^[6], cross-coupling^[7], metatéza olefinů^[8] a další^[9].



Obrázek 1. Možnosti hemilability

Na základě výše uvedeného je syntéza nových hemilabilních ligandů velmi populární oblastí jednak z hlediska akademického, ale také průmyslového. Konceptu hemilability se

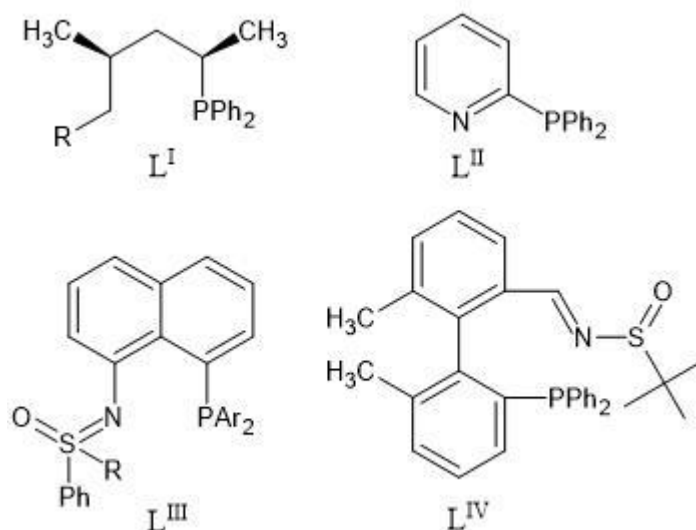
nejvíce přibližují *N,P*- chelatující ligandy obsahující právě dva donorové ligandy lišící se odlišnou Pearsonovou tvrdostí.

1. Teoretická část

1.1. Syntéza *N,P*-chelatuujících hemilabilních ligandů

1.1.1. Syntéza bidentátních *N,P*-chelatuujících hemilabilních ligandů

Nejjednodušší *N,P*-chelatuující ligandy mají bidentátní charakter a obsahují právě a pouze atom dusíku a fosforu v oxidačním stavu +III, oba s volným elektronovým párem schopným koordinace jednak na atom přechodného, ale také nepřechodného prvku. Atom fosforu je v těchto ligandech začleněn převážně do trialkylfosfinové jednotky, zatímco vazné možnosti atomu dusíku jsou mnohem více variabilní. Doposud bylo připraveno několik takových *N,P*-chelatuujících ligandů, ve kterých je atom dusíku součástí alkylaminové (**L^I**), pyridinové (**L^{II}**), sulfoxidiminové (**L^{III}**) nebo sulfoximinové (**L^{IV}**) skupiny (Obrázek 2).



Obrázek 2. Příklady výše zmíněných typů ligandů

Syntéza alkylaminofosfinových ligandů typu L^I spočívá v reakci (4*R*,6*R*)-4,6-dimethyl-1,3,2-dioxasthiane-2,2-dioxidu s primárním aminem R-NH₂ za poskytnutí odpovídajícího alkylaminosulfátu. Výsledného alkylaminofosfinového ligandu se následně dosáhne reakcí s 3 ekvivalenty difenylfosfidu lithného (LiPPh₂), viz. Schéma 1.^[10]

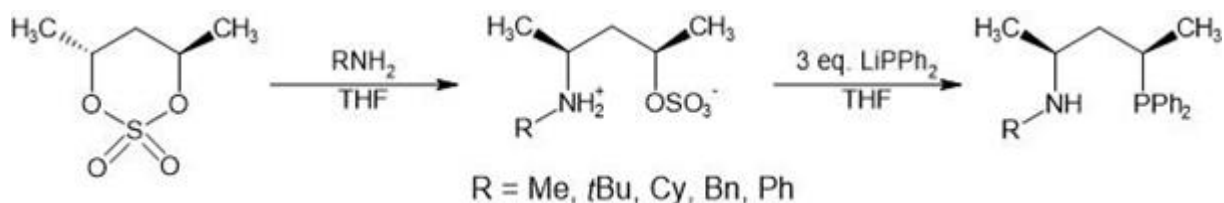


Schéma 1. Rovnice syntézy alkylaminofosfinového ligandu typu L^I

Další velmi významnou skupinou bidentálních *N,P*-chelátujících ligandů jsou sloučeniny odvozené od difenylpyridinu.^[11] Jejich syntéza se liší v závislosti na substituci pyridinového skeletu. Nesubstituovaný difenylpyridin je možné připravit substituční reakcí 2-chloropyridinu s NaPPh₂ generovaným *in situ* reakcí Na s PPh₃ v kapalném amoniaku (Schéma 2A). Naopak alkyl-substituované difenylpyridiny lze elegantně syntetizovat reakcí opět 2-chloropyridinu, nýbrž tentokrát s difenylfosfidem lithným (LiPPh₂), viz. Schéma 2B. Výhodou této metody je absence použití kapalného amoniaku. Tyto alkyl-substituované deriváty difenylpyridinu následně umožňují další reakční sekvence. Podobným způsobem byly připraveny ligandy odvozené od 2-(difenylfosfin)pyridinu, jenž mají na pozici 4 navázanou methylovou skupinu. Vycházelo se z 2-chloro-4-methylpyridinu a stejnou reakcí, jako je 2B. Tato reakce poskytla 2-(difenylfosfin)-4-methylpyridin. Tento produkt se dá brát jako výsledný ligand, který se dá dále modifikovat na methylové skupině viz. Schéma 2C. Tyto modifikace pomocí LDA (diisopropylamid lithný) a halogenovaného uhlovodíku (R¹X) mají vliv na rozpustnost finálního ligandu a jeho komplexů v rozpouštědlech, jako je toluen, xylen nebo chlorbenzen.^[11]

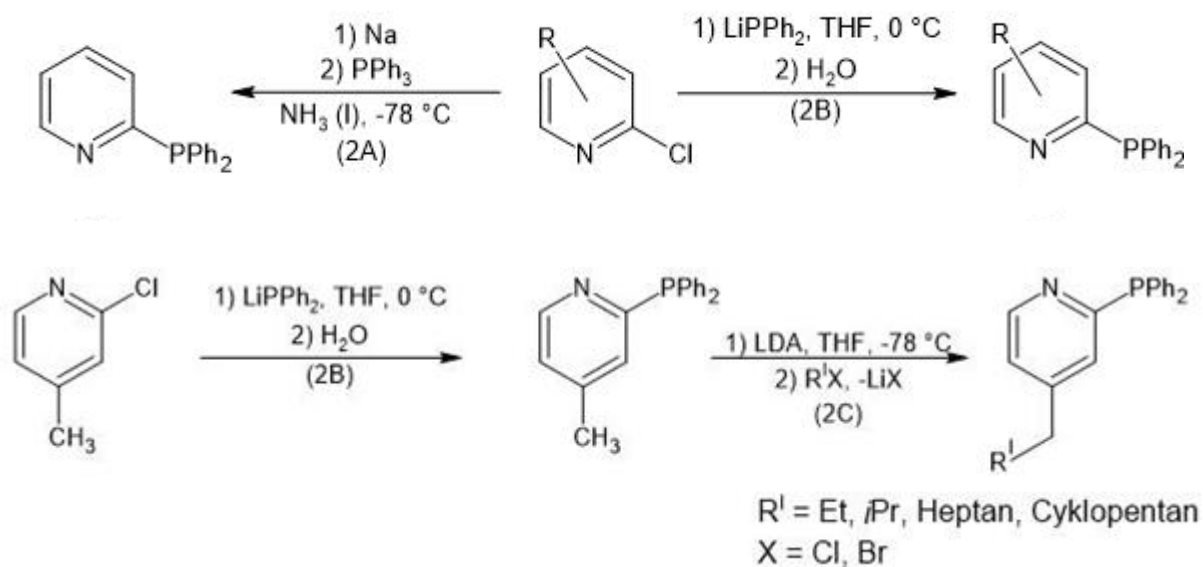


Schéma 2. Rovnice přípravy difenylfosfinopyridinových ligandů typu L^{II}

Jak již bylo řečeno, donorový atom dusíku může být součástí sulfoxidiminové skupiny. Zástupcem této třídy *N,P*-chelátujících ligandů je ligand L^{III} znázorněn na Obrázku 2. Rovnici přípravy takového ligandu popisuje Schéma 3. V prvním kroku dochází k syntéze diarylfosfin-oxidem substituovaného naftalenu, a to reakcí příslušného 8-jodonaftalenidu lithného s difenylchlorofosfinem (Ph₂PCl) s následnou oxidací peroxidem vodíku. Tento

meziprodukt byl následně využit v cross-couplingové reakci s S-alkyl-S-fenylsulfoximidem za poskytnutí 1-S-alkyl-S-fenylsulfoximido-8-difenylfosfinaftalenu. Poslední krok syntézy tohoto ligandu pak zahrnuje redukci diarylfosfin-oxidové funkční skupiny na diarylfosfinovou, a to pomocí směsi $\text{HSiCl}_3/\text{Et}_3\text{N}$ jako redukčního činidla.^[12]

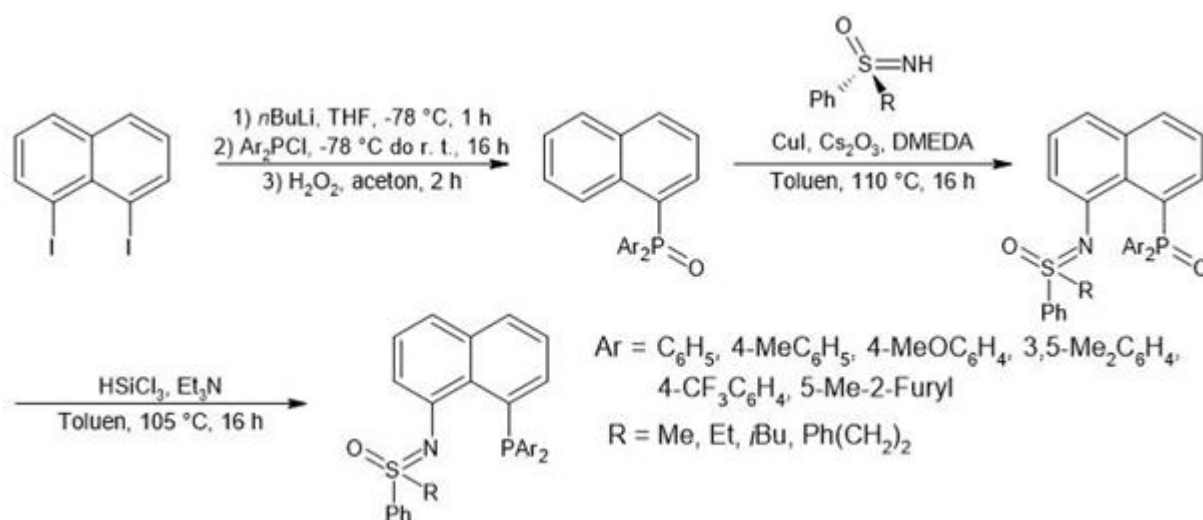


Schéma 3. Rovnice přípravy 1-S-alkyl-S-fenylsulfoximido-8-difenylfosfinaftalenu jako příkladů ligandů typu L^{III}

Posledním typem bidentátního *N,P*-chelatujícího ligandu uvedeným v této práci je ligand obsahující difenylfosfinovou a zároveň sulfoxid-iminovou skupinu. Výchozí sloučeninou pro syntézu tohoto ligandu je 2'-jodo-6,6'-dimethylbifenyl-2-karbaldehyd, který poskytuje cross-couplingovou reakcí s difenylfosfanem (Ph_2PH) za přítomnosti mikrovlnného záření odpovídající 2'-difenylfosfino-6,6'-dimethylbifenyl-2-karbaldehyd. Použití mikrovln je nezbytné pro zkrácení času reakce. Tento meziprodukt následně reaguje s *S-tert*-butylsulfoximinem, čímž byl získán konečný difenylfosfin-sulfoximinový ligand (Schéma 4).^[13]

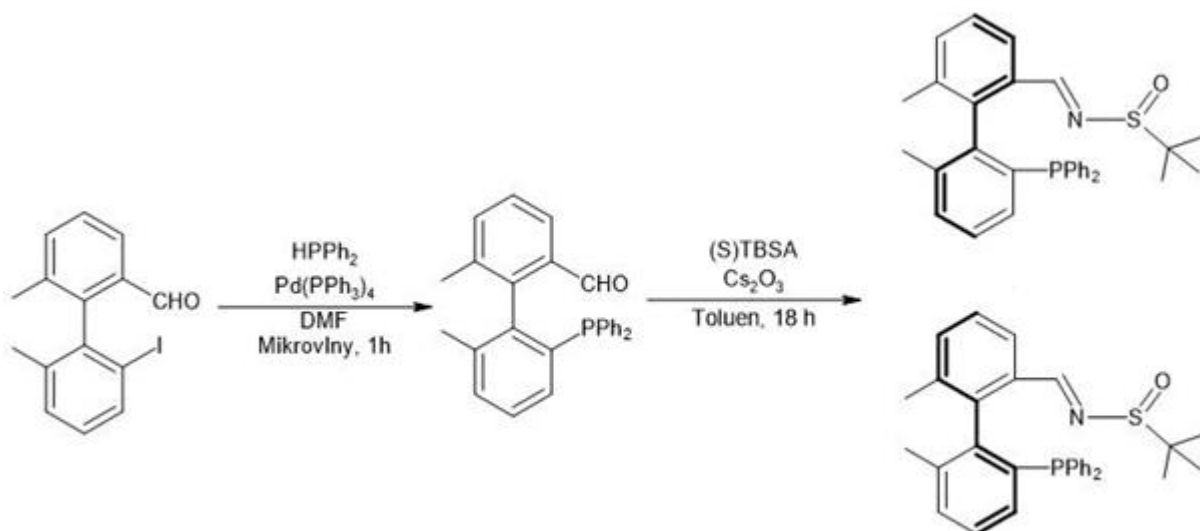
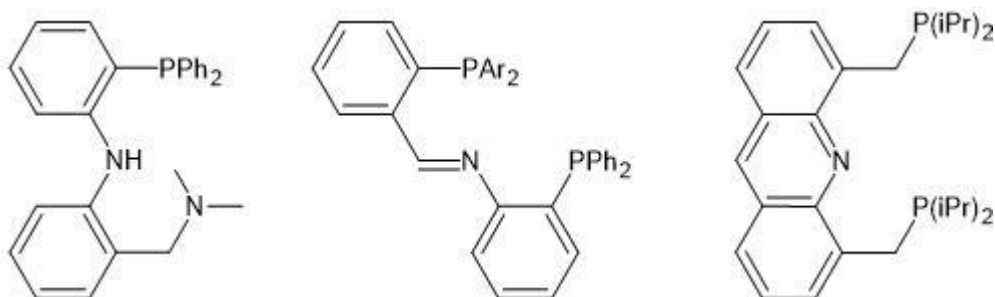


Schéma 4. Rovnice přípravy difenylfosfin-sulfoximinového ligandu jako příkladu ligandu L^{IV}

1.1.2. Syntéza tridentátních N,N,P - a P,N,P -chelatuujících hemilabilních ligandů

Kromě výše uvedených bidentátních ligandů se pozornost syntetických chemiků také orientovala na využití ligandů obsahujících ve své struktuře další donorový atom. Tímto dalším donorovým atomem může být mimo jiné druhý atom dusíku nebo fosforu. Potom můžeme mluvit o tridentátních N,N,P - (L^V) a N,P,P -chelatuujících (L^{VI}) ligandech. Tyto ligandy mají velké uplatnění pro přípravu katalyzátorů na bázi přechodných kovů, kdy další donorový atom ještě efektivněji stabilizuje aktivní centrum za současného zachování konceptu hemilability. V případě obou typů těchto ligandů je atom fosforu začleněn opět do dialkyl nebo diarylfosfinové funkční skupiny. Atom dusíku pak může být nejčastěji aminového, iminového nebo pyridinového charakteru (Obrázek 3).



Obrázek 3. Strukturální znázornění tridentátních N,N,P - a N,P,P -chelatuujících hemilabilních ligandů

Prvními uvedenými *N,N,P*-chelataujícími ligandy (L^V) v této práci jsou N^2 -[2-(difenylfosfanyl)fenyl]- N^1,N^1 -dimethylbenzen-1,2-diamin (**L1a**) a 2-[(dimethylamino)methyl]- N -[2-(difenylfosfanyl)-fenyl]anilin (**L1b**). Pro syntézu ligandu **L1a** byla využita reakce dvou prekurzorů, a to 2-jodo- N,N -dimethylanilinu a 2-bromopyridinu, jejichž vzájemnou reakcí za katalýzy $Pd_2(dba)_3/dppf$ [(trisbenzylidenaceton)dipalladium/1,1'-bis(difenylfosfino)ferocen] byl připraven meziproduct N^2 -(2-bromofenyl)- N^1,N^1 -dimethylbenzen-1,2-diamin. K získání konečného produktu byla využita substituční reakce za využití *n*BuLi a $ClPPh_2$, která poskytla cílený ligand **L1a**.

Podobným způsobem byl připraven ligand **L1b**, který vycházel z reakce 2-[(dimethylamino)methyl]anilinu a 1-bromo-2-jodobenzenu. Stejným způsobem, jako u přípravy ligandu **L1a** byl získán meziproduct 2-bromo- N -{2-[(dimethylamino)methyl]phenyl}anilin, který za použití stejných reaktantů, jako u ligandu **L1a** poskytl žádaný ligand **L1b**. Rovnici přípravy obou ligandů znázorňuje Schéma 5. [12]

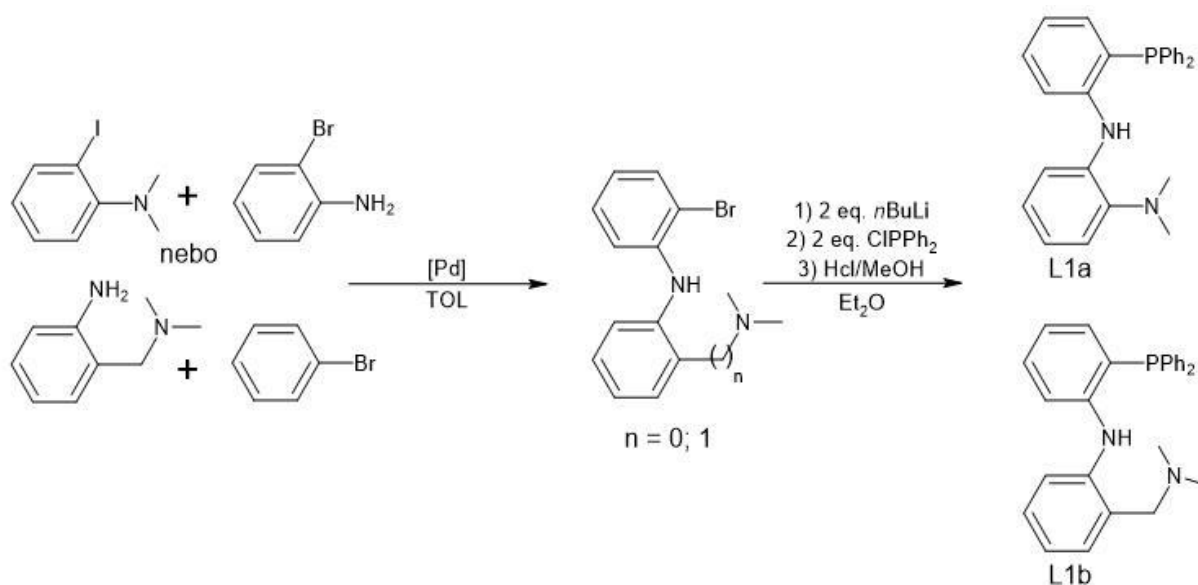


Schéma 5. Rovnice přípravy N^2 -[2-(difenylfosfanyl)fenyl]- N^1,N^1 -dimethylbenzen-1,2-diaminu (**L1a**) a 2-[(dimethylamino)methyl]- N -[2-(difenylfosfanyl)-fenyl]anilin (**L1b**)

Posledním vybraným *N,N,P*-chelataujícím ligandem je N^2 -[2-(difenylfosfanyl)fenyl]- N^1,N^1 -diethylethan-1,2,-diamin (**L2**), jehož postup přípravy popisuje Schéma 6. První krok reakce zahrnuje kondenzační reakci 1-fluoro-2-jodobenzenu s N^1,N^1 -diethylethan-1,2-diaminem za katalýzy komplexy palladia. Následnou substituční reakcí s použitím $KPPh_2$ za přítomnosti mikrovlňného záření, jenž je nezbytné pro zkrácení reakční doby, poskytlo cílený ligand **L2**. [12]

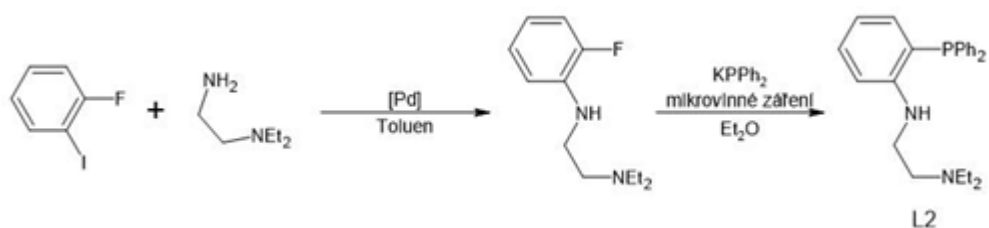


Schéma 6. Rovnice přípravy N^2 -[2-(difenylfosfanyl)fenyl]- N^1,N^1 -diethylethan-1,2,-diaminu (L2)

Prvním *N,P,P*-chelatuujícím ligandem v této práci je (E)-1-[2-(diarylfosfanyl)fenyl]-N-[2-(difenylfosfanyl)fenyl]methanimin (L3). Ke kondenzační reakci byl použit příslušný 2-(diarylfosfanyl)benzaldehyd a 2-(difenylfosfanyl)anilin. Reakce probíhá za katalýzy toluen-4-sulfonové kyseliny (*p*-TSOH) v refluxujícím toluenu. Přípravu této Schiffovy báze popisuje Schéma 7.^[13]

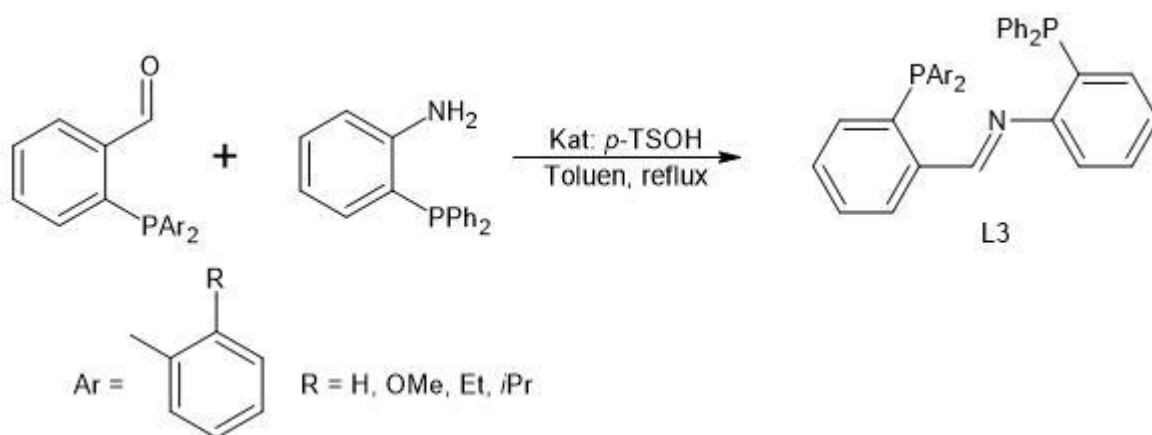


Schéma 7. Rovnice přípravy (E)-1-[2-(arylfosfanyl)fenyl]-N-[2-(difenylfosfanyl)fenyl]methaniminu (L3)

Posledním a nejdůležitějším ligandem, který bude v následujících kapitolách popisován z hlediska jeho koordinačních možností v chemii ruthenatých komplexů, je 4,5-bis[(diisopropyl-fosfanyl)methyl]akridin (L4). Jeho příprava spočívá v jednoduché reakci, kdy jsou atomy bromu v 4,5-bis(bromomethyl)akridinu substituovány za diisopropylfosfinové funkční skupiny (Schéma 8).^[14]

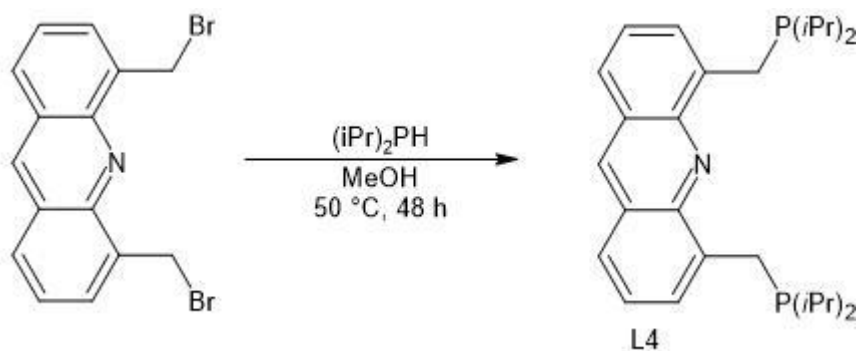


Schéma 8. Rovnice přípravy 4,5-bis[(diisopropyl-fosfanyl)methyl]akridinu (L4)

1.2. Syntéza a využití Ru-komplexů stabilizovaných hemilabilním *P,N,P*-chelatuujícím ligandem L4

V rámci této bakalářské práce bude popisována zejména syntéza, vlastnosti, reaktivita a katalytická aktivita ruthenátého komplexu [(L4)RuHCl(CO)].

1.2.1. Syntéza a vlastnosti komplexu [(L4)RuHCl(CO)]

Syntéza komplexu [(L4)RuH(CO)Cl] spočívá v reakci výše uvedeného ligandu L4 s chlorokarbonylhydridotris(trifenylfosfino)ruthenátým komplexem [RuHCl(CO)(PPh₃)₃] (Schéma 9).

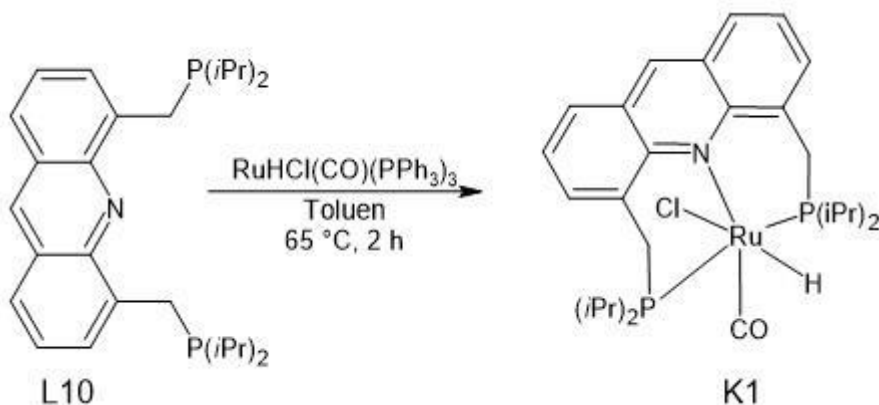


Schéma 9. Rovnice přípravy komplexu K1.

Připravený a izolovaný komplex hnědé barvy byl charakterizován pomocí NMR a rentgenostrukturní analýzy. Výhodou komplexu je jeho relativně dobrá stabilita na vzduchu a jeho tepelná stabilita (až 160 °C).

Komplex je schopný dearomatizace za určitých podmínek v prostředním kruhu akridinové struktury pomocí několika reaktantů (viz Schéma 10). Je zajímavé, že i

dearomatizovaná forma je stabilní. Nevýhodou je, že tato reakce je v akridinových systémech na rozdíl od analogických komplexů na bázi pyridinu ireversibilní, kde reversibilita hraje klíčovou roli při katalýzách.

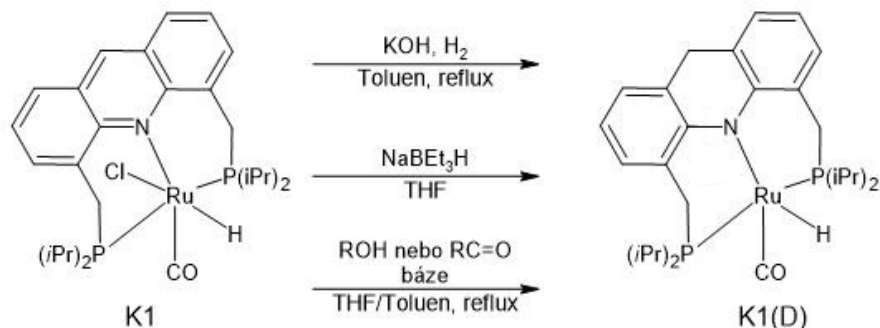


Schéma 10. Možnosti získání dearomatizovaného komplexu K1(D)

Další unikátní vlastností komplexu je jeho reaktivita s karboxylovými kyselinami nebo thioley. Jiné komplexy (např. komplexy na bázi pyridinu se při reakci s těmito činidly zdeaktivují (Schéma 11a). Tato vlastnost v případě komplexu K1(D) neplatí. Díky velmi slabě bazickému dusíku v akridinové struktuře se proton uvolněný z těchto protických sloučenin na atom dusíku nenaváže a komplex se tak nezdeaktivuje. Molekula karboxylové kyseliny nebo thiolu je v tomto případě schopna se vázat na atom ruthenia a v některých případech se uvolní vodík (Schéma 11b).^[14]

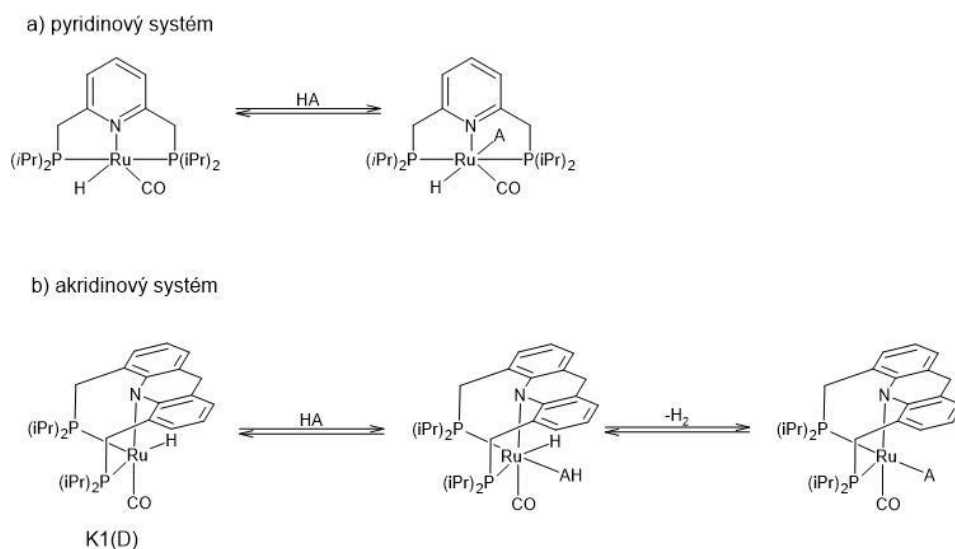


Schéma 11. Porovnání reakcí pyridinového a akridinového systému s kyselinou (HA = RCOOH, RSH)

Velmi podobně je na tom reakce komplexu K1(D) s vodou. Voda bývá při podobných reakcích nežádoucí z důvodu tvorby hydroxy-komplexů, které většinou způsobují deaktivaci komplexů. Systémy na bázi akridinu (K1(D)) se s tímto problémem nepotýkají, protože hydroxy-komplex je stále katalyticky aktivní. Tato skutečnost byla využita k vyvinutí dalších reakcí, kde se voda využila jako (co)solvent a zároveň jako oxidant. Další studie ukazují, že značné množství vody zlepšuje aktivitu katalyzátoru při dehydrogenacích aminů. Reakce komplexu K1(D) s vodou popisuje Schéma 12. ^[15]

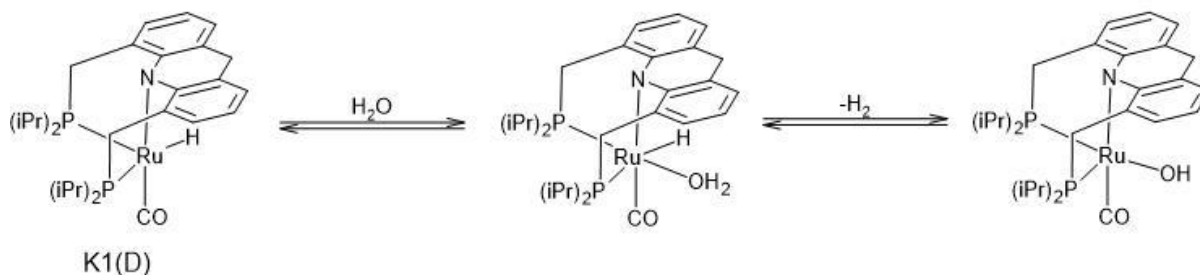


Schéma 12. Reakce K1(D) s vodou

Komplex K1 se ukázal být velmi vhodným katalyzátorem pro řadu organických syntéz, jako jsou aminace primárních alkoholů, deaminace primárních aminů, selektivní dehydrogenace alkoholů na acetal, tvorba N-heteroaromátů z alkoholu a NH₃ a hydrogenace.

1.2.2. Aminace primárních alkoholů a deaminace primárních aminů

Aminace primárních alkoholů byla prováděna pomocí amoniaku (aq.) za katalýzy 0,1 mol% K1. Zde se uplatňuje výše zmíněná interakce K1 s vodou, která je v tomto případě využita jako (co)solvent. Mechanismus reakce zahrnuje čtyři fáze (Schéma 13). Nicméně nejdůležitějším krokem, který předchází tomuto katalytickému cyklu, je předešlá dearomatizace K1 pomocí primárního alkoholu přímo v reakci (viz schéma 10). Dalším krokem je pak dehydrogenace primárního alkoholu za použití K1(D) (krok I), následovaná aminací vzniklého aldehydu amoniakem (krok II). Tato reakce poskytne nestabilní meziprodukt hemiaminal, ze kterého se eliminuje molekula vody (krok III) za vytvoření iminu, jenž je následně hydrogenován předešle uvolněným H₂ z dehydrogenace za katalýzy K1(D) (krok IV).^[16]

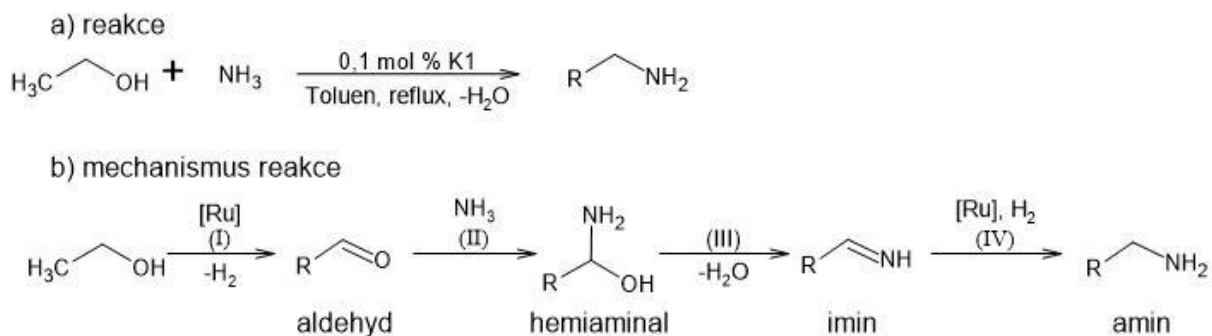


Schéma 13. Aminace primárních alkoholů za katalýzy K1

Bylo zjištěno, že lze provést i opak výše uvedené reakce, a to deaminaci primárních aminů na alkoholy. Reakce se dá provést pouhým zahřátím primárního aminu v prostředí dioxanu/vody a za kontinuálního odstraňování uvolněného amoniaku. Reakci popisuje schéma 14. Zde byla opět využita unikátní interakce K1 s vodou, a navíc termická stabilita K1. Reakce poskytne příslušný primární alkohol a amoniak. Mechanismus reakce popisuje Schéma 13b, nicméně v opačném pořadí jednotlivých kroků.

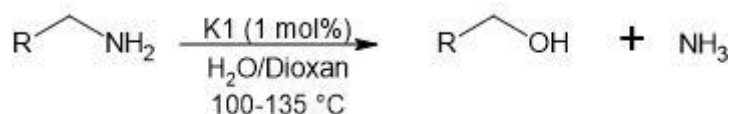


Schéma 14. Deminace primárních aminů za katalýzy K1

Pro tento typ reakce byla studována i deaminace alifatického diaminu (např. butan-1,4-diamin), přičemž během této reakce dochází k cyklizaci a produktem této deaminace je příslušná heterocyklická sloučenina. Reakci popisuje Schéma 15. ^[17]

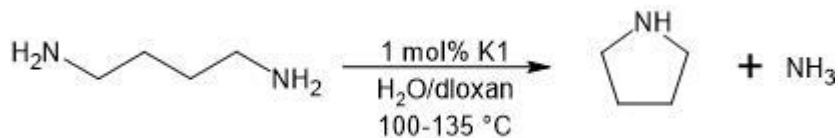


Schéma 15. Deminace alifatických diaminů za katalýzy K1

1.2.3. Selektivní dehydrogenace alkoholů na acetaly

Další reakcí katalyzovanou K1 je selektivní dehydrogenace alkoholů na acetaly, které jsou pro většinu katalyzátorů nevyhovující. Reakce často poskytují estery místo acetalů. V případě K1 se tato problematika dá ovlivňovat katalytickým množstvím báze (např KOH),

jako (co)katalyzátoru. Reakce bez báze stabilně poskytují acetaly, kdežto reakce s bázi poskytují estery (schéma 16).

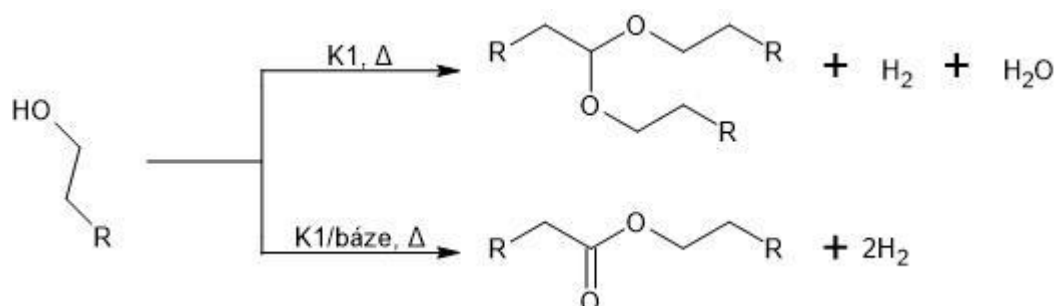


Schéma 16. Porovnání katalýz dehydrogenace primárních alkoholů

Mechanismus reakce probíhá ve čtyřech krocích. Prvním krokem je dehydrogenace vstupního alkoholu na aldehyd. Druhým krokem je vznik hemiacetalu, jenž vznikl kondenzací vstupního alkoholu s aldehydem připraveným v prvním kroku. V třetím kroku se využije nestability hemiacetalu, který eliminuje vodu a poskytne enol-ether. Na enol-ether se v posledním kroku naváže vstupní alkohol za poskytnutí acetalu. Celý mechanismus popisuje Schéma 17. ^[18]

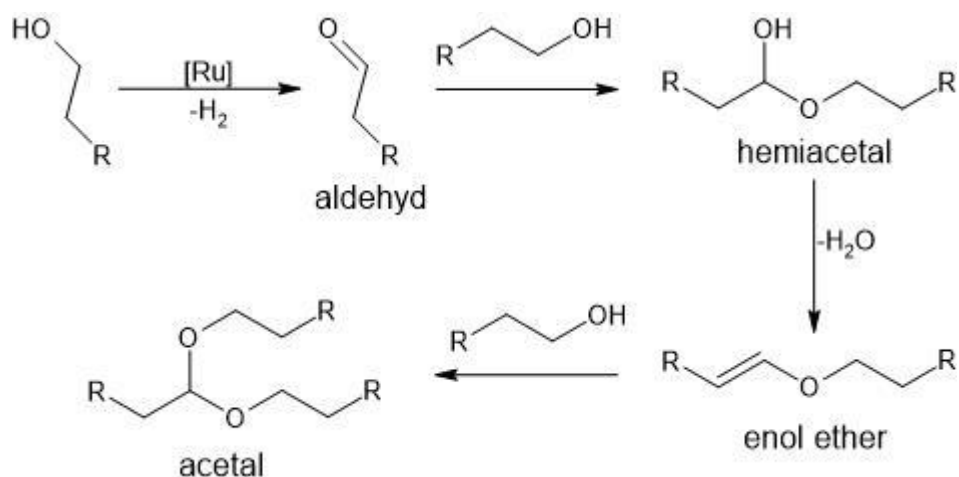


Schéma 17. Mechanismus selektivní dehydrogenace primárních alkoholů na acetaly

1.2.4. Syntéza thioesterů z alkoholu a thiolu

Přímou reakcí alkoholu s thiolem byla získána příslušná sloučenina thioesteru (Schéma 18). Reakce probíhá na principu dehydrogenativního couplingu alkoholu a thiolu za katalýzy dearomatizovaného komplexu K1(D). Tato reakce je složitě proveditelná za katalýzy komplexů,

kteře nejsou odolné vůči kyselinám, proto se předešle thioestery získávaly především acylací thiolů. Thioestery často bývají základní blok při syntézách heteroaromatických sloučenin a dalších pokročilých materiálů.

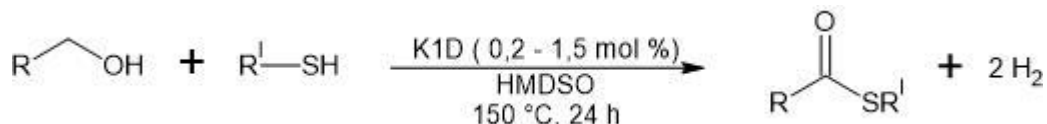


Schéma 18. Reakce alkoholů s thioley

Mechanismus reakce probíhá podle Schéma 19. Nejprve thiol interaguje s komplexem K1(D), za současného uvolnění molekuly vodíku a vzniku intermediátu K1(D)SR^I. Tento intermediát dále reaguje s alkoholem za poskytnutí intermediátu K1(D)ROHSR^I. Tento intermediát eliminuje aldehyd, jenž reaguje se vstupním thiolem za poskytnutí RC(OH)SR^I, který se naváže na K1(D)SR^I, z něhož se odštěpí finální sloučenina thioesteru.^[19]

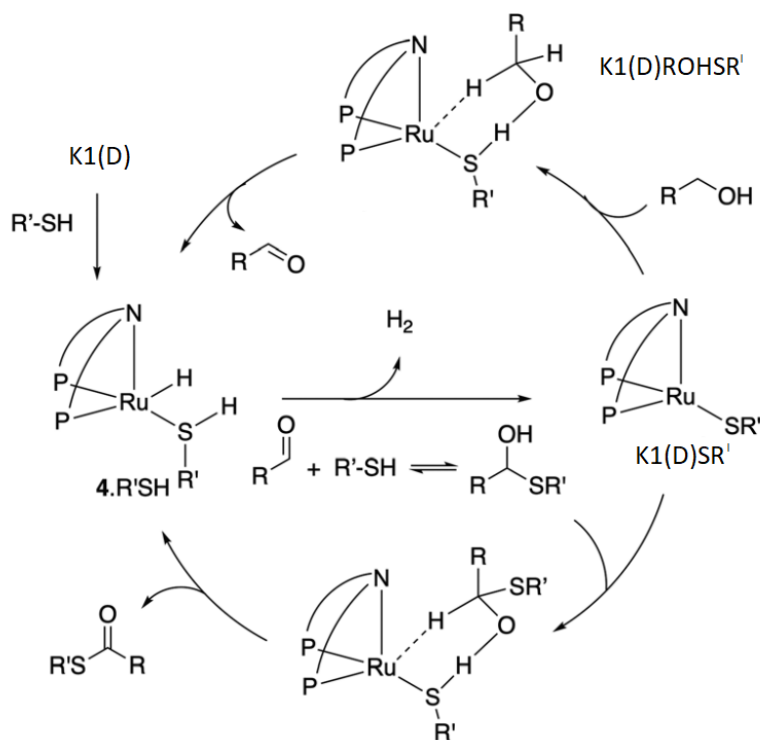


Schéma 19. Mechanismus reakce alkoholů s thioley za katalýzy K1(D)

1.2.5. Kapalně organické nosiče H₂

Organické nosiče H₂ jsou látky, které za určitých podmínek uvolňují molekulu vodíku. Několik organických sloučenin bylo vyzkoušeno pro tyto dehydrogenace za katalýzy komplexu K1(D), konkrétně ethylglykol, kyselina mravenčí a methanol.

Ethylenglykol byl vyzkoušen samotný a ve směsi s ethanolem. Reakce popisuje Schéma 20. Samotný ethylenglykol se při dehydrogenaci za katalýzy komplexu K1(D) coupluje sám na sebe, přičemž vzniká oligomer a vodík. Reakce směsi ethylenglykolu s ethanolem při 150 °C poskytuje směs různých esterů a molekulu vodíku. Obě reakce jsou vratné za zvýšeného tlaku vodíkové atmosféry (40–50 barů).^[20]

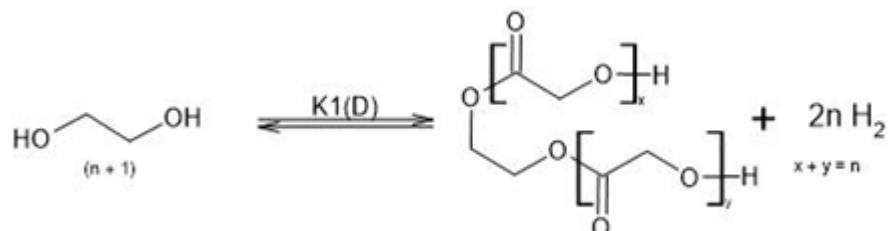


Schéma 20. Dehydrogenace ethylenglykolu

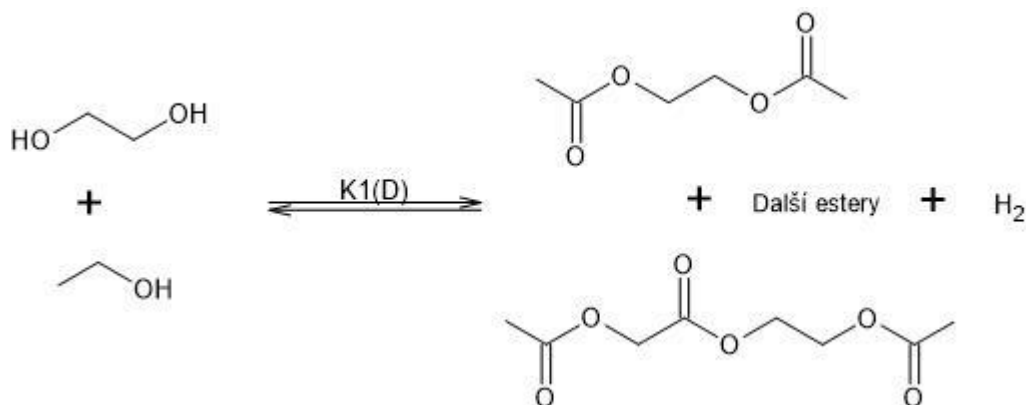


Schéma 21. Dehydrogenace směsi ethylenglykolu s ethanolem

Dehydrogenace kyseliny mravenčí (Schéma 21) byla provedena při 95 °C za katalýzy komplexem K1(D). Komplex K1(D) je na dehydrogenaci kyseliny mravenčí vhodný, na rozdíl od většiny katalyzátorů, pro které je nutné přidávat různá aditiva či rozpouštědla, jenž snižují praktické použití. Reakce poskytuje molekulu oxidu uhličitého a vodíku. Při reakci zároveň vzniká velmi malé množství oxidu uhelnatého (>20 ppm).^[21]

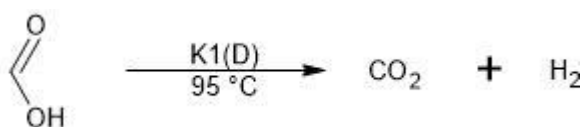


Schéma 22. Dehydrogenace HCOOH

Dehydrogenace methanolu (Schéma 22) byla provedena při 150 °C v přítomnosti komplexu K1(D) a katalytického množství thiolového aditiva (Hexanthiol). Samotný komplex K1(D) má malou aktivitu při dehydrogenaci, ale v přítomnosti katalytického množství HexSH vzniká thiolový komplex, který snadno iniciuje dehydrogenaci. Pro reakci se může použít i vodný roztok methanolu. Dehydrogenace methanolu napřed poskytuje formaldehyd, který je opět dehydrogenován za poskytnutí kyseliny mravenčí, která je nakonec dehydrogenována na oxid uhličitý, přičemž každý krok poskytne jednu molekulu vodíku.^[22]

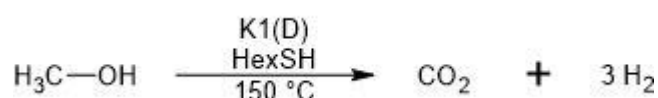


Schéma 23. Dehydrogenace CH₃OH

1.2.6. Oxidativní deaminace aminů na karboxylové kyseliny

Oxidativní deaminace jsou v biologických systémech dobře známé procesy, jež jsou katalyzovány enzymy aminodehydrogenázy či aminooxidázy na bázi mědi. Implementace těchto reakcí do syntetické chemie náročná, kdy jsou často vyžadovány silné stechiometrické oxidanty. Komplexy K1 i jeho dearomatizovaná forma K1(D) byly pro tyto reakce studovány (Schéma 23), přičemž jako oxidant byla použita voda. Reakce poskytla příslušnou karboxylovou kyselinu, molekulu amoniaku a vodíku. Navržený mechanismus reakce je zahajován dehydrogenací aminu na imin a následnou hydratací iminu na aldehyd, jenž je v posledním kroku oxidován na karboxylovou kyselinu.^[23]

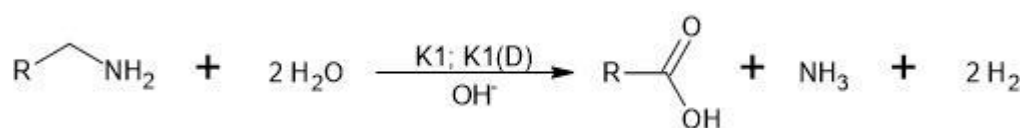


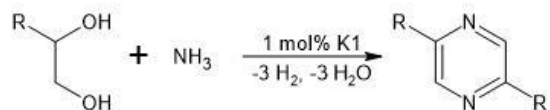
Schéma 24. Oxidativní deaminace aminů na karboxylové kyseliny

1.2.7. Tvorba N-heteroaromatických sloučenin z alkoholů a amoniaku

Poslední katalyzovanou reakcí je tvorba N-heteroaromatických sloučenin z alkoholů a amoniaku. Pro syntézu pyrazinů byly použity dva ekvivalenty diolu a dva ekvivalenty plynného amoniaku, jejichž reakce za katalýzy K1 poskytla příslušný pyrazin (Schéma 24a). Mechanismus reakce probíhá ve čtyřech krocích, které znázorňuje Schéma 24b. Nejprve probíhá výše zmíněná aminace alkoholu, která poskytne aminoalkohol. Aminoalkohol je dehydrogenován za poskytnutí β-aminoketonu. Kondenzací dvou molekul β-aminoketonu za současného odštěpení vody vzniká intermediát, který je následně katalyticky dehydrogenován

pomocí K1(D) za poskytnutí příslušného pyrazolu. Reakce funguje i pro směsi diolů s primárními alkoholy, jejichž aminací plynným amoniakem se dají získat pyrroly. [24]

a) formace pyrazinů z diolu a amoniaku:



b) mechanismus reakce:

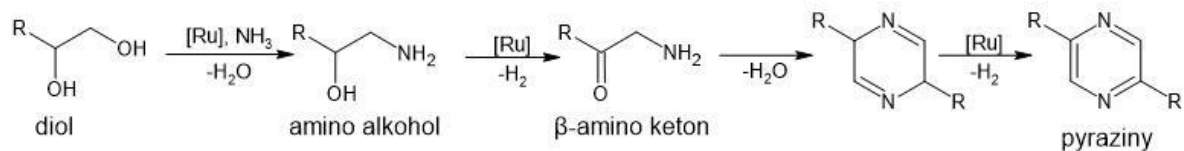
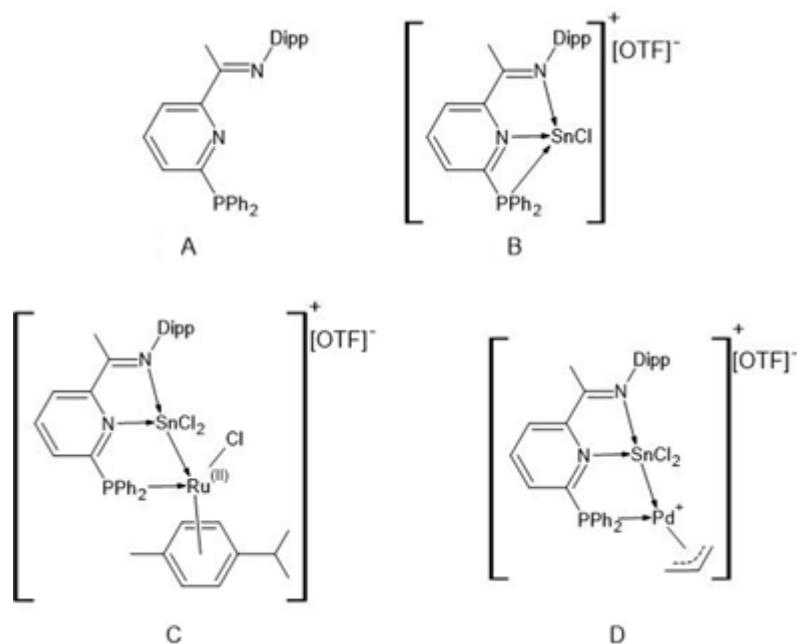


Schéma 25. Syntéza N-heteroaromatických sloučenin z alkoholů a amoniaku

2. Cíle a záměry

Z literární rešerše vyplývá, že syntéza nových ligandů a jejich komplexů je dnes hojně studovaným tématem. Vhodná stavba komplexů dokáže výrazně zvýšit jejich katalytickou aktivitu. Dalším způsobem, jak zvýšit katalytickou aktivitu je použití bimetalických komplexů, tj. komplexů, které ve své struktuře obsahují dva různé typy kovových atomů.

V nedávné době byl na našem pracovišti vyvinut unikátní hemilabilní *N,N,P*-chelatující ligand 2-(C(Me)=N(C₆H₃-2,6-*i*Pr₂))-6-(PPh₂)C₅H₃N (Obrázek 4. A), který je právě schopen stabilizovat bimetalické komplexy. Pomocí tohoto ligandu byl připraven *N,N,P*-chelatovaný stannilyumylden (Obrázek 4. B), který byl využit v reakcích s $[\eta^6\text{-}(p\text{-Cy})\text{RuCl}_2]_2$ a $[\eta^3\text{-}(\text{allyl})\text{PdCl}]_2$. Tyto reakce poskytovaly zajímavé bimetalické komplexy (Obrázek 4. C a Obrázek 4. D).



Obrázek 4. Sloučeniny A, B, C a D

Cílem této bakalářské práce bylo tedy rozšířit tuto studii o další *N,N,P*-chelatující ligandy a porovnat jejich koordinační schopnost s výše uvedeným ligandem.

Cíle této bakalářské práce tedy jsou:

- Syntéza nových *N,N,P*-chelatujících ligandů
- Syntéza nových *N,N,P*-chelatovaných stannilyumyldenů
- Využití těchto stannilyumyldenů pro syntézu odpovídajících bimetalických Ru-komplexů.

3. Experimentální část

Přípravy všech uvedených ligandů a komplexů byly prováděny v inertní atmosféře argonu (Linde, 99,999%) technikou Schlenkových baňek. K ověření jednotlivých produktů a meziproductů byla využita nukleární magnetická rezonance (NMR – spektroskopie).

3.1. Použité chemikálie

Rozpouštědla

Tetrahydrofuran (p.a., Lach-Ner, s.r.o., Neratovice; sušen pomocí zařízení PureSolv–Innovative Technology)

Dichlormethan (p.a., Lach-Ner, s.r.o., Neratovice; sušen pomocí zařízení PureSolv–IT)

Hexan (p.a., Lach-Ner, s.r.o., Neratovice; sušen pomocí zařízení PureSolv–IT)

Benzen (p.a., Lach-Ner, s.r.o., Neratovice; sušen pomocí zařízení PureSolv–IT)

Diethylether (PENTA s.r.o)

Benzen-D6 (Sigma-Aldrich, 99,8 %)

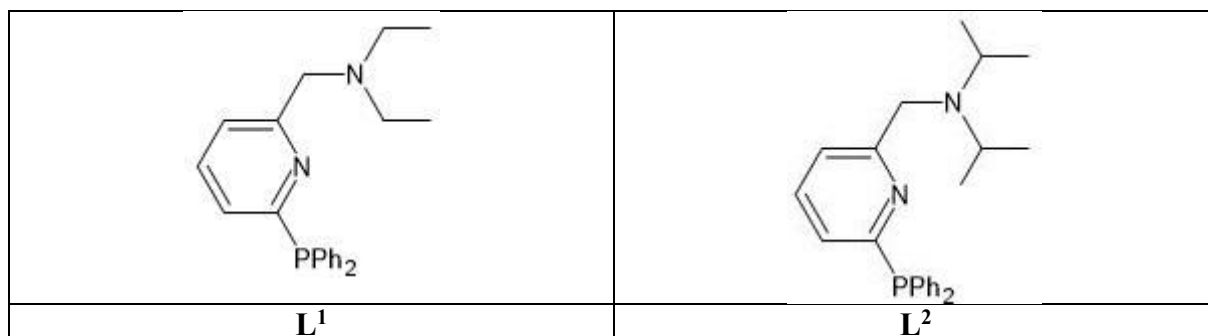
Chloroform-D1 (Sigma-Aldrich, 99,8 %)

Chemikálie

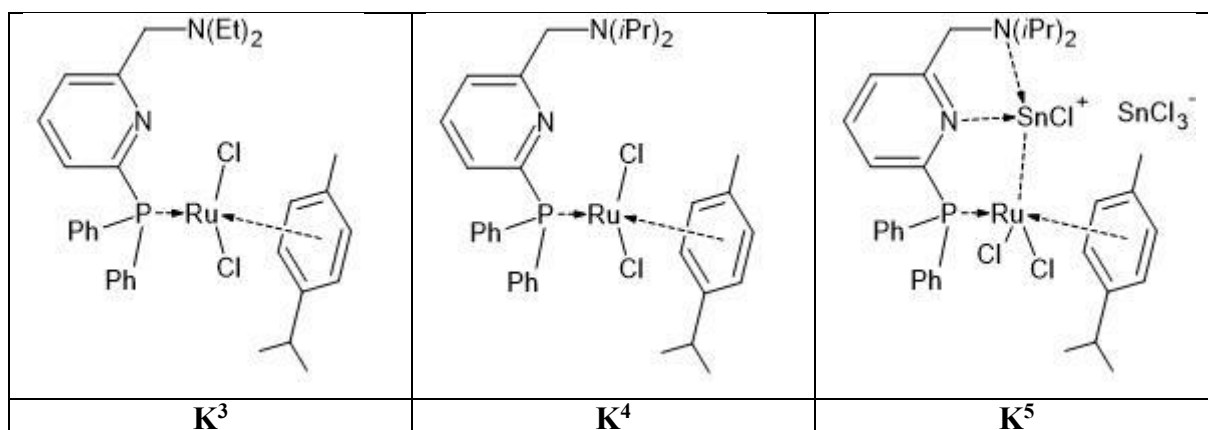
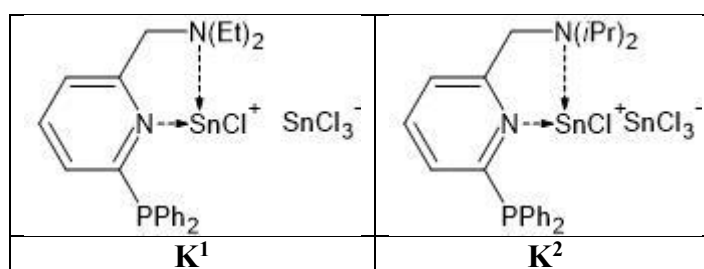
SnCl ₂ 99,9999%	Zásoby fakulty
[RuCl ₂ η-(<i>p</i> -Cy)] ₂ 98%	Apollo Scientific
6-bromo-2-formylpyridin 99,24%	Sigma Aldrich
Diethylamin ≥ 99.5%	Sigma Aldrich
Diisopropylamin ≥ 99%	Sigma Aldrich
Na[BH(OAc) ₃] 97%	Sigma-Aldrich
NaOtBu 97%	Zásoby fakulty
Pd(OAc) ₂ 98%	Fluorochem
1,1'-Bis(fenylfosfino)ferrocen 98%	Fluorochem
Difenylfosfin 98%	Sigma-Aldrich

3.2. Syntéza

Přehled připravených ligandů

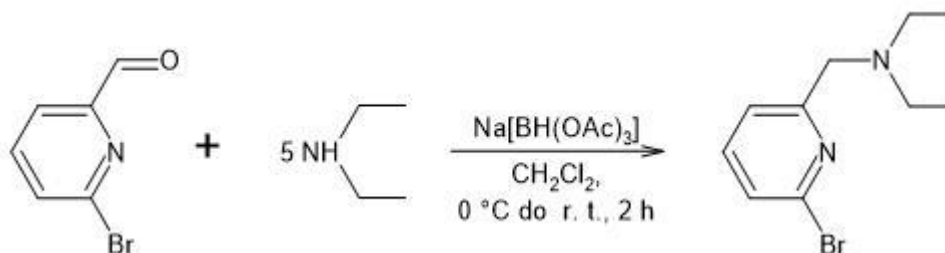


Přehled připravených komplexů



3.3. Syntéza *N,N,P*-chelatuujících ligandů

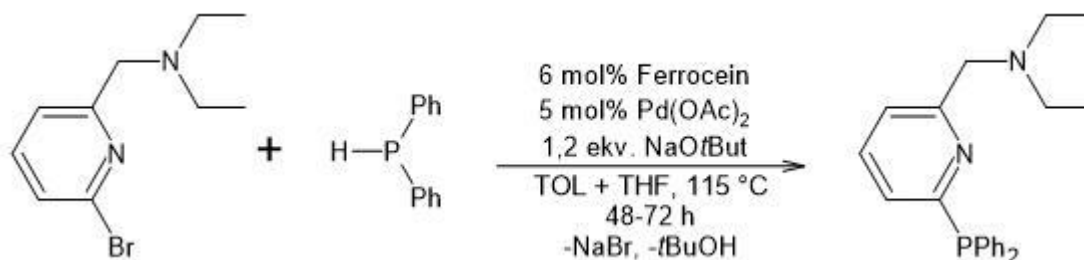
3.3.1. Syntéza [2-(*N,N*-diethylaminomethyl)-6-brom]pyridinu [$N,N^{Et_2}Br$]



Pracovní postup: 2-formyl-6-bromopyridin (1,49 g; 8,02 mmol) byl rozpuštěn v CH_2Cl_2 a do tohoto roztoku byl přidán 1 ekvivalent $\text{Na}[\text{BH}(\text{OAc})_3]$ (1,70 g; 8,02 mmol). Poté bylo do reakční směsi přidáno 5 ekvivalentů Et_2NH (4,16 ml; 40 mmol) při teplotě 0°C . Reakční směs byla míchána 2 hodiny při pokojové teplotě. Po této době byl do reakční směsi přidán Et_2O (75 ml) a organická fáze byla třikrát promyta 20 ml 10% roztokem NaOH . Organická fáze byla vysušena pomocí Na_2SO_4 a odpařena za sníženého tlaku za poskytnutí žlutého olejovitého materiálu (0,8 g; 41 %) charakterizovaného pomocí ^1H NMR spektroskopie jako $N,N^{Et_2}Br$

Charakterizace: Všechna analytická data jsou v souladu s těmi uvedenými v literatuře.^[25]

3.3.2. Syntéza 1-[6-(difenylofosfanyl)pyridin-2-yl]-*N,N*-diethylmethaminu (L^1)

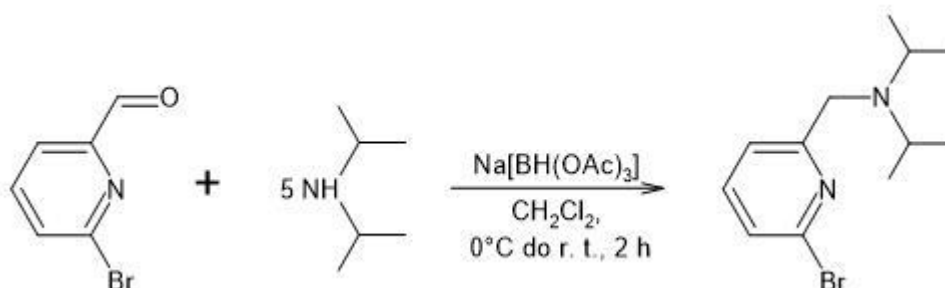


Pracovní postup: $N,N^{Et_2}Br$ (0,50 g; 2,05 mmol) byl rozpuštěn v toluenu (20 ml). K tomuto roztoku bylo postupně přidáno 5 mol% $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (22 mg; 0,10 mmol), 6 mol% 1,1'-bis(difenylofosfino)ferrocenu (68 mg, 0,12 mol). Následně byl přidán NaOtBu (0,23 g; 2,46 mmol) a 2 ml THF. Takto připravená reakční směs byla degasována 45 minut v ultrazvukové lázni. Po této době byl do reakční směsi přidán Ph_2PH (0,36 ml; 2,05 mmol) a směs byla zahřívána při teplotě 115°C po dobu 3 dnů. Následně byly všechny těkavé složky za sníženého tlaku odpařeny a získaný zbytek byl extrahován hexanem. Odpařením hexanového filtrátu byl získán nahnědlý olejovitý produkt (0,33 g 46 %), který byl charakterizován ^1H a ^{31}P NMR spektroskopii jako ligand L^1

Charakterizace: $M = 348,42 \text{ g/mol}$. ^1H NMR (C_6D_6 , 500,13 MHz): δ (ppm) 0,88 (t, 6H, $\text{CH}_3(\text{Et})$), $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 5,0 \text{ Hz}$, 2,38 (q, 4H, $\text{CH}_2(\text{Et})$), $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 5,0 \text{ Hz}$, 3,68 (s, 2H, CH_2N),

6,96 (d, 1H, Ar-H, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 10,0$ Hz), 7,05-7,09 (m, 10H, Ar-H), 7,30 (d, 1H, Ar-H, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 10,0$ Hz), 7,52 (t, 1H, Ar-H, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 10,0$ Hz). ^{31}P NMR (C_6D_6 , 202,40 MHz): δ (ppm) -5,4.

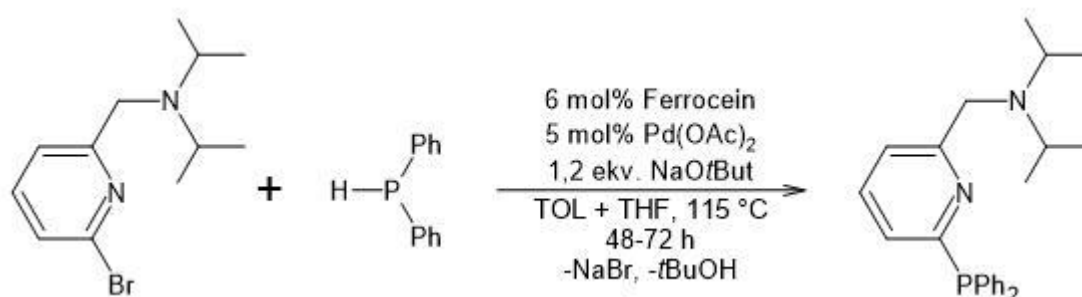
3.3.3. Syntéza [2-(*N,N*-diisopropylaminomethyl)-6-brom]pyridinu [*N,N*(*i*Pr) $_2$ Br]



Pracovní postup: 2-formyl-6-bromopyridin (4,53 g, 24,33 mmol) byl rozpuštěn v CH_2Cl_2 a do tohoto roztoku byl přidán 1,2 ekvivalentů $\text{Na}[\text{BH}(\text{OAc})_3]$. Následně bylo do roztoku přidáno 5 ekvivalentů $(i\text{Pr})_2\text{NH}$ (17,19 ml, 121,65 mmol) při teplotě 0°C . Reakční směs byla míchána 2 hodiny při pokojové teplotě. Po této době bylo do reakční směsi přidáno malé množství 10% NaOH . Poté bylo do reakční směsi přidáno 150 ml Et_2O a organická fáze byla 3x promyta 40 ml 10% NaOH . Organická fáze byla vysušena pomocí Na_2SO_4 a odpařena za sníženého tlaku za poskytnutí žluto-oranžové pevného materiálu. Pevný materiál byl rekrystalizován v Et_2O při -20°C , přičemž byly získány bezbarvé krystaly $\text{N,N}^{i\text{Pr}}_2\text{Br}$ (3,25 g, 55%), který byl charakterizován pomocí ^1H NMR spektroskopie.

Charakterizace: Všechna analytická data jsou v souladu s těmi uvedenými v literatuře. [26]

3.3.4. Syntéza 1-[6-difenylfosfanyl]pyridin-2-yl]-*N,N*-diisopropylmethaminu (L^2)



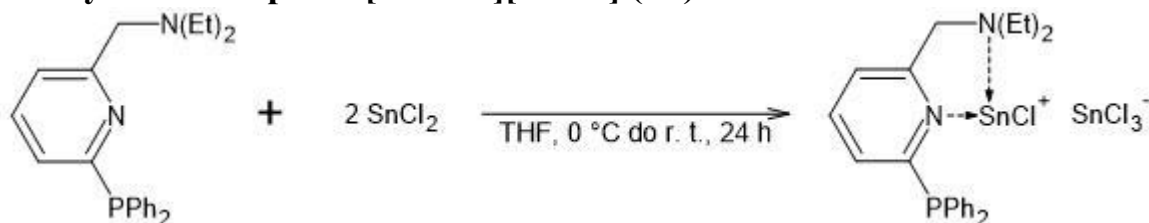
Pracovní postup: $\text{N,N}^{i\text{Pr}}_2\text{Br}$ (0,495 g; 1,83 mmol) byl rozpuštěn v toluenu (20 ml). K tomuto roztoku bylo postupně přidáno 5 mol% $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (20,49 mg; 0,09 mmol), 6 mol% 1,1'-bis(difenylfosfino)ferrocenu (60,87 mg, 0,11 mmol). Následně byl přidán NaOtBu (0,21 g, 2,20 mmol) a 2 ml THF. Takto připravená reakční směs byla degasována 45 minut v ultrazvukové lázni. Po této době byl do reakční směsi přidán Ph_2PH (0,32 ml; 1,83 mmol) a směs byla

zahřívána při teplotě 115 °C po dobu 3 dnů. Následně byly všechny těkavé složky za sníženého tlaku odpařeny a získaný zbytek byl extrahován hexanem. Odpařením hexanového filtrátu byl získán nahnědlý olejovitý produkt (0,508 g 73,91 %), který byl charakterizován ^1H a ^{31}P NMR spektroskopii jako ligand L^2 .

Charakterizace: $M = 376,47 \text{ g/mol}$. ^1H NMR (C_6D_6 , 500,13 MHz): δ (ppm) 0,865 (d, 12H, $\text{CH}_3(i\text{Pr})$, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 5,0 \text{ Hz}$), 2,88 (t, 2H, $\text{CH}(i\text{Pr})$, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 5,00 \text{ Hz}$), 3,74 (s, 2H, CH_2N), 6,94 (d, 1H, Ar-H, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 5,0 \text{ Hz}$), 7,04-7,09 (m, 10H, Ar-H), 7,35 (d, 1H, Ar-H, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 5,0 \text{ Hz}$), 7,52 (t, 1H, Ar-H, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 5,0 \text{ Hz}$). ^{31}P NMR (C_6D_6 , 202,40 MHz): δ (ppm) -5,4.

3.4. Syntéza komplexů na bázi nových N,N,P ligandů

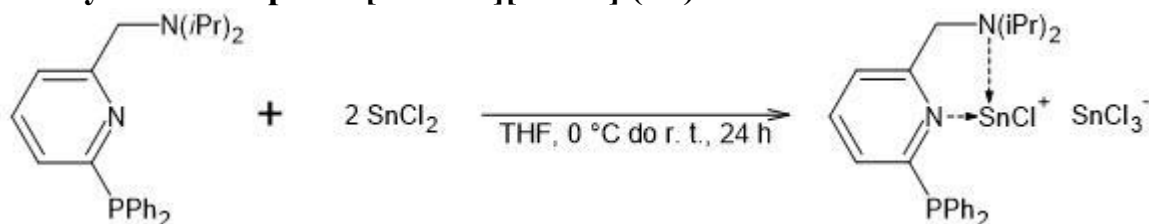
3.4.1. Syntéza komplexu $[\text{L}^1\text{SnCl}][\text{SnCl}_3] (\text{K}^1)$



Pracovní postup: Ligand L^1 (0,15 g; 0,44 mmol) byl rozpuštěn v THF (10 ml) a tento roztok byl za míchání a po kapkách přidán do roztoku SnCl_2 (0,17 g; 0,88 mmol) v THF (10 ml) při teplotě 0 °C. Takto připravená reakční směs byla míchána přes noc. Poté byly všechny těkavé složky odpařeny za sníženého tlaku, zbytek byl promyt hexanem (20 ml) a vysušen za poskytnutí červeného práškovitého materiálu charakterizovaného ^1H a ^{31}P NMR spektroskopii jako $[\text{L}^1\text{SnCl}][\text{SnCl}_3]$. Výtěžek reakce nebyl stanoven.

Charakterizace: $M = 538,04 \text{ g/mol}$. ^1H NMR (C_6D_6 , 500,13 MHz): δ (ppm) 1,23 (t, 6H, $\text{CH}_3(\text{Et})$, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 5,0 \text{ Hz}$), 1,81 (d, 4H, $\text{CH}_2(\text{Et})$, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 5,00 \text{ Hz}$), 4,81 (s, 2H, CH_2N), 7,20 (d, 1H, Ar-H, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 5,0 \text{ Hz}$), 7,39-7,43 (m, 10H, Ar-H), 7,43 (d, 1H, Ar-H, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 5,0 \text{ Hz}$), 7,71 (t, 1H, Ar-H, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 5,0 \text{ Hz}$). ^{31}P NMR (C_6D_6 , 202,40 MHz): δ (ppm) -0,3. ^{119}Sn NMR (CDCl_3 , 186,36 MHz): δ (ppm) -134,3.

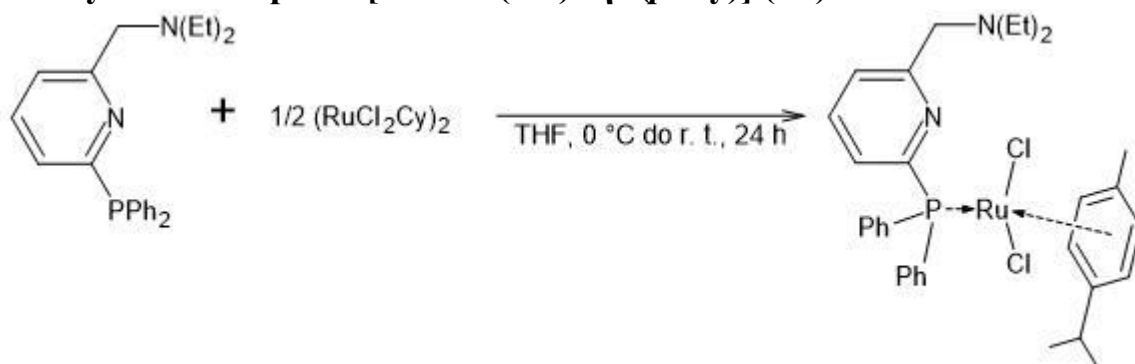
3.4.2. Syntéza komplexu $[\text{L}^2\text{SnCl}][\text{SnCl}_3] (\text{K}^2)$



Pracovní postup: Ligand L^2 (0,15 g; 0,44 mmol) byl rozpuštěn v THF (10 ml) a tento roztok byl za míchání a po kapkách přidán do roztoku SnCl_2 (0,17 g; 0,88 mmol) v THF (10 ml) při teplotě $0\text{ }^\circ\text{C}$. Takto připravená reakční směs byla míchána přes noc. Poté byly všechny těkavé složky odpařeny za sníženého tlaku, zbytek byl promyt hexanem (20 ml) a vysušen za poskytnutí červeného práškovitého materiálu charakterizovaného ^1H a ^{31}P NMR spektroskopii jako $[\text{L}^1\text{SnCl}][\text{SnCl}_3]$. Výtěžek reakce nebyl stanoven.

Charakterizace: $M = 791,16\text{ g/mol}$. ^1H NMR (CDCl_3 , 500,13 MHz): δ (ppm) 1,025 (d, 6H, $\text{CH}_3(i\text{Pr})$, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 5,00\text{ Hz}$), 1,08 (d, 6H, $\text{CH}(i\text{Pr})$, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 5,00\text{ Hz}$), 3,625 (d, 2H, $\text{CH}(i\text{Pr})$, 4,61 (s, 2H, CH_2N), 7,28-7,34 (m, 10H, Ar-H), 7,32 (d, 1H, Ar-H, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 5,0\text{ Hz}$), 7,68 (d, 1H, Ar-H, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 5,0\text{ Hz}$), 7,88 (s, 1H, Ar-H). ^{31}P NMR (CDCl_3 , 202,40 MHz): δ (ppm) -1,4. ^{119}Sn NMR (CDCl_3 , 186,36 MHz): δ (ppm) -91,2.

3.4.3. Syntéza komplexu $[\text{L}^1 \rightarrow \text{Ru}(\text{Cl}_2) - \eta^6-(p\text{-Cy})] (\text{K}^3)$

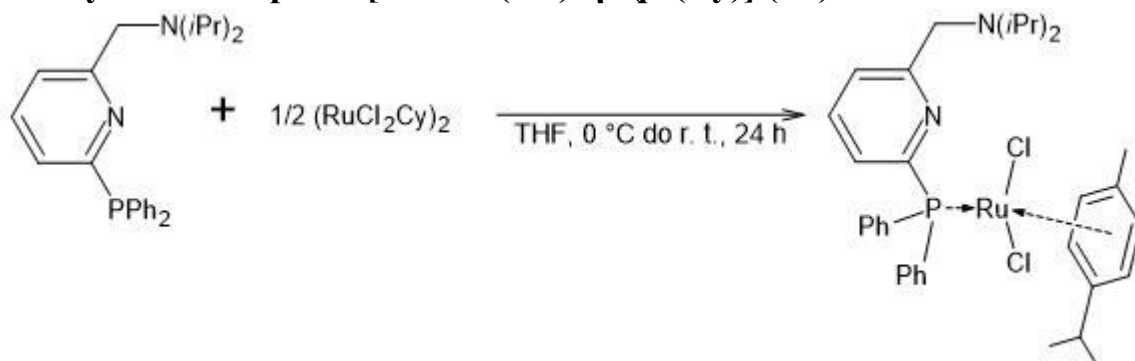


Pracovní postup: Ligand L^1 (0,18 g; 0,52 mmol) byl rozpuštěn v THF (20 ml) a tento roztok byl za míchání a po kapkách přidán do roztoku $[\eta^6-(p\text{-Cy})\text{RuCl}_2]_2$ (0,16 g, 0,26 mmol) v THF (10 ml) při teplotě $0\text{ }^\circ\text{C}$. Reakční směs byla míchána přes noc. Poté byly všechny těkavé složky odpařeny za sníženého tlaku a zbytek byl extrahován toluenem. Po odpaření toluenu byl pevný zbytek promyt hexanem (5 ml) za poskytnutí oranžového práškovitého materiálu charakterizovaného ^1H a ^{31}P NMR spektroskopii jako $[\text{L}^1 \rightarrow \text{Ru}(\text{Cl}_2) - \eta^6-(p\text{-Cy})] (\text{K}^3)$. Totální struktura této sloučeniny byla dále určena rentgenovou strukturální analýzou, kdy vhodný monokrystalický materiál byl získán ochlazením nasyceného toluen-hexanového roztoku sloučeniny K^3 na teplotu $-20\text{ }^\circ\text{C}$.

Charakterizace: $M = 654,61\text{ g/mol}$. ^1H NMR (CDCl_3 , 500,13 MHz): δ (ppm) 0,77 (s, 3H, $\text{CH}_3(\text{Et})$), 0,97 (s, 3H, $\text{CH}_3(\text{Et})$), 1,48 (s, 3H, $\text{CH}_3(\text{cy})$), 2,52 (s, 4H, $\text{CH}_2(\text{Et})$), 3,57 (s, 1H, $\text{CH}(i\text{Pr-cy})$), 3,75 (s, 2H, CH_2N), 5,21 (s, 2H, Ar-H(cy)), 5,37 (s, 2H, Ar-H(cy)), 7,40-7,50 (m,

10H, Ar-H), 6,78 (s, 1H, Ar-H), 7,68 (s, 1H, Ar-H), 8,03 (t, 1H, Ar-H, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 10,00$ Hz).
 ^{31}P NMR (CDCl_3 , 202,40 MHz): δ (ppm) 18,9.

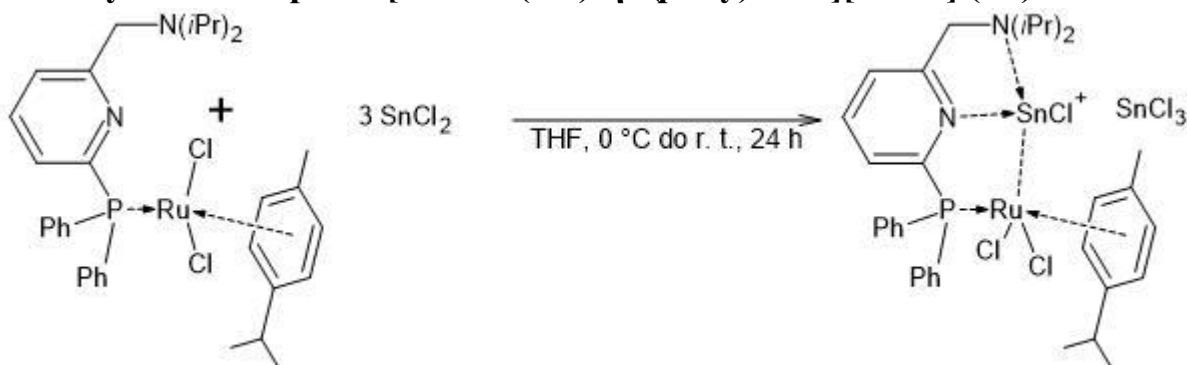
3.4.4. Syntéza komplexu $[\text{L}^2 \rightarrow \text{Ru}(\text{Cl}_2)\text{-}\eta^6\text{-}(p\text{-Cy})] (\text{K}^4)$



Pracovní postup: Ligand L^2 (0,27 g, 0,72 mmol) byl rozpuštěn v THF (20 ml) a tento roztok byl následně za míchání přidán po kapkách do roztoku $[\eta^6\text{-}(p\text{-Cy})\text{RuCl}_2]_2$ (0,22 g, 0,36 mmol) v THF (10 ml) při teplotě 0 °C. Reakční směs byla míchána přes noc. Poté byly všechny těkavé složky odpařeny za sníženého tlaku a zbytek byl promyt hexanem (10 ml) za poskytnutí oranžového práškového materiálu (0,478 g, 97,7 %) charakterizovaného ^1H a ^{31}P NMR spektroskopii jako $[\text{L}^2 \rightarrow \text{Ru}(\text{Cl}_2)\text{-}\eta^6\text{-}(p\text{-Cy})] (\text{K}^4)$.

Charakterizace: $M = 681,66$ g/mol. ^1H NMR (CDCl_3 , 500,13 MHz): δ (ppm) 0,86 (d, 6H, $\text{CH}_3(i\text{Pr-cy})$, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 5,00$ Hz), 1,05 (d, 12H, $\text{CH}_3(i\text{Pr-cy})$, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 5,00$ Hz), 1,55 (s, 3H, $\text{CH}_3(\text{cy})$), 2,51 (t, 1H, $\text{CH}(i\text{Pr-cy})$, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 5$ Hz), 3,07 (t, 2H, $\text{CH}(i\text{Pr})$, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 5$ Hz), 3,89 (s, 2H, (CH_2N)), 5,26 (d, 2H, $\text{Ar-H}(\text{cy})$, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 5$ Hz), 5,45 (d, 2H, $\text{Ar-H}(\text{cy})$, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 5$ Hz), 6,78-7,77 (m, 13H, Ar-H). ^{31}P NMR (CDCl_3 , 202,40 MHz): δ (ppm) 19,6.

3.4.5. Syntéza komplexu $[\text{L}^2 \rightarrow \text{Ru}(\text{Cl}_2)\text{-}\eta^6\text{-}(p\text{-Cy})\text{SnCl}][\text{SnCl}_3] (\text{K}^5)$



Pracovní postup: Komplex K^4 (0,25 g; 0,35 mmol) byl rozpuštěn v THF (10 ml) a tento roztok byl po kapkách a za míchání přidán do roztoku SnCl_2 (0,20 g; 1,05 mmol) v THF (10 ml) při teplotě 0 °C. Reakční směs byla míchána přes noc. Po této době byl nerozpustný materiál

odfiltrován a THF filtrát odpařen za sníženého tlaku. Pevný zbytek byl promyt hexanem a vysušen za poskytnutí oranžového práškovitého materiálu charakterizovaného ^1H a ^{31}P NMR spektroskopii jako $[\text{L}^1\text{SnCl} \rightarrow \text{Ru}(\text{Cl}_2) - \eta^6\text{-}(p\text{-Cy})][\text{SnCl}_3] (\text{K}^5)$.

Charakterizace: $M = 1060,89 \text{ g/mol}$. ^1H NMR (CDCl_3 , 500,13 MHz): δ (ppm) 0,66 (d, 3H, $\text{CH}_3(i\text{Pr})$, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 5,00 \text{ Hz}$), 0,96 (d, 3H, $\text{CH}_3(i\text{Pr})$, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 5,00 \text{ Hz}$), 1,17 (d, 3H, $\text{CH}_3\text{CH}_3(i\text{Pr})$, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 5,00 \text{ Hz}$), 1,26 (t, 9H, $\text{CH}_3(i\text{Pr-cy}) + \text{CH}_3(i\text{Pr})$, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 5 \text{ Hz}$), 1,46 (s, 3H, $\text{CH}_3(\text{cy})$), 2,54 (d, 2H, $\text{CH}(i\text{Pr-cy})$, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 5,00 \text{ Hz}$), 3,38 (d, 2H, $\text{CH}(i\text{Pr})$, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 5 \text{ Hz}$), 3,68 (d, 2H, $\text{CH}(i\text{Pr})$, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 5 \text{ Hz}$), 4,49-4,55 (AB sys., 2H, CH_2N , $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 5 \text{ Hz}$), 5,16 (d, 2H, $\text{Ar-H}(\text{cy})$, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 5 \text{ Hz}$), 5,70 (d, 1H, $\text{Ar-H}(\text{cy})$, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 5 \text{ Hz}$), 6,00 (d, 1H, $\text{Ar-H}(\text{cy})$, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 5 \text{ Hz}$), 7,21-7,74 (m, 13H, Ar-H). ^{31}P NMR (CDCl_3 , 202,40 MHz): δ (ppm) 38,3. ^{119}Sn NMR (CDCl_3 , 186,36 MHz): δ (ppm) -51,5 (SnCl_3^-), -202,7 (SnCl^+ , $^2J(^{31}\text{P}, ^{119}\text{Sn}) = 726,8 \text{ Hz}$).

4. Diskuse a Závěr

V rámci této bakalářské práce byla vypracována rešerše popisující přípravu různých bidentátních *N,P*-chelatujících ligandů a tridentátních *N,N,P* a *P,N,P*-chelatujících ligandů. Velký důraz byl dán syntéze, vlastnostem a reaktivitě komplexu [(L4)RuH(CO)Cl], na němž byla znázorněna široká škála katalýz.

V experimentální části byly úspěšně syntetizovány a charekterizovány dva nové *N,N,P*-chelatující ligandy: 1-[6-(difenylfosfanyl)pyridin-2-yl]-*N,N*-dimethylmethamin (**L**¹) a 1-[6-(difenylfosfanyl)pyridin-2-yl]-*N,N*-diisopropylmethamin (**L**²). Tyto připravené ligandy byly s cílem syntézy bimetalických komplexů napřed použity na přípravu stannylumylidenů. Reakce ligandů **L**¹ a **L**² s dvěma ekvivalenty SnCl₂ vedla k úspěšné syntéze odpovídajících stannylumylidenů [L¹→SnCl][SnCl₃] (**K**¹) a [L²→SnCl][SnCl₃] (**K**²). Připravené stannylumylideny **K**¹ a **K**² byly následně využity v reakci [η⁶-(*p*-Cy)RuCl₂]₂ s cílem získat Sn-Ru bimetalické komplexy. Nicméně se ukázalo, že tato reakce poskytuje pouze směs produktů, ze které nebylo možné izolovat chemické individuuum. Z tohoto důvodu byla studována opačná cesta, kdy byly nejprve připraveny ruthenaté komplexy [L¹→Ru(η⁶-(*p*-Cy))Cl₂] (**K**³) a [L²→Ru(η⁶-(*p*-Cy))Cl₂] (**K**⁴). Následně byla tedy studována reaktivita těchto komplexů **K**³ a **K**⁴ v reakcích se SnCl₂. Bylo zjištěno, že zatímco reakce komplexu **K**³ vede opět do směsi neidentifikovatelných produktů, reakce komplexu **K**⁴ s třemi ekvivalenty SnCl₂ poskytla bimetalický komplex [L²→Ru(Cl₂)-η⁶-(*p*-Cy)SnCl][SnCl₃] (**K**⁵).

Získané výsledky budou podkladem pro další možné studium tohoto bimetalického komplexu **K**⁵, zejména v organické katalýze.

5. Použitá literatura

- [1] J.C. Jeffrey, T.B. Rauchfuss, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 2658.
- [2] a) R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3533. b) R. G. Parr, R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 7512.
- [3] C. S. Slone, D. A. Weinberger, C. A. Mirkin. *Progress in Inorg. Chem.* **1999**, *48*, 233.
- [4] a) K. W. Dong, R. Sang, Z. H. Wei, J. Liu, R. Duhren, A. Spannenberg, H. J. Jiao, H. Neumann, R. Jackstell, R. Franke, M. Beller, *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 2510. b) K. Tanaka, W. R. Ewing, J. Q. Yu, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 15494.
- [5] P. M. P. Garcia, P. Ren, R. Scopelliti, X. L. Hu, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 1164.
- [6] M. V. Jimenez, J. J. Perez-Torrente, M. I. Bartolome, F. J. Lahoz, L. A. Oro, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 5322.
- [7] a) S. Handa, J. D. Smith, M. S. Hageman, M. Gonzalez, B. H. Lipshutz, *ACS Catal.* **2016**, *6*, 8179. b) Z. Q. Weng, S. H. Teo, T. S. A. Hor, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 676.
- [8] C. S. Higman, D. L. Nascirrento, B. J. Ireland, S. Audorsch, G. A. Bailey, R. McDonald, D. E. Fogg, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 1604.
- [9] a) H. F. Cheng, A. I. d'Aquino, J. Barroso-Flores, C. A. Mirkin, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 14590. b) E. B. Hulley, M. L. Helm, R. M. Bullock, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 4729. c) M. S. Rosen, C. L. Stern, C. A. Mirkin, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 4193.
- [10] G. Farkas, Z. Császár, S. Balogh, I. Tóth, J. Bakos, *Tetrahedron Letters.* **2014**, *55*, 4120.
- [11] D. M. Zink, M. Bächle, T. Baumann, M. Nieger, M. Kühn, C. Wang, W. Klopffer, T. Hofbeck, H. Yersin, S. Bräse, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 2292.
- [12] R. Lindner, B. Bosch, M. Lutz, J. N. H. Reek, J. I. Vlugt, *Organometallics* **2011**, *30*, 499.
- [13] J. Hou, W. Sun, S. Zhang, H. Ma, Y. Deng, X. Lu, *Organometallics* **2006**, *25*, 236.
- [14] S. Kar, D. Milstein, *Chem. Commun.* **2022**, *58*, 3731.
- [15] S. Tang, M. Rauch, M. Montag, Y. Diskin-Posner, Y. Ben-David, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 20875.
- [16] D. Pinggen, Ch. Müller, D. Vogt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8130.
- [17] J. R. Khusnutdinova, Y. Ben-David, D. Milstein, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 6269.
- [18] Ch. Gunanathan, L. J. W. Shimon, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3146.
- [19] J. Luo, M. Rauch, L. Avrat, Y. Diskin-Posner, G. Shmul, Y. Ben-David, D. Milstein, *Nat. Catal.* **2020**, *3*, 887.
- [20] Y. Zou, N. Wolff, A. Anaby, Y. Xie, D. Milstein, *Nat. Catal.* **2019**, *2*, 415.
- [21] S. Kar, M. Rauch, G. Leitius, Y. Ben-David, D. Milstein, *Nat. Catal.* **2021**, *4*, 193.

- [22] J. Luo, S. Kar, M. Rauch, M. Montag, Y. Ben-David, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 17284.
- [23] S. Tang, M. Rauch, M. Montag, Y. Diskin-Posner, Y. Ben-David, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 20875.
- [24] P. Daw. Y. Ben-David, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 11931.
- [25] D. Gong, W. Liu, T. Chen, Z. Chen, K. Huang, *J. Mol. Catal. A Chem.* **2014**, *395*, 100.
- [26] L. Le, J. Liu, T. He, D. Kim, E. J. Lindley, T. N. Cervarich, J. C. Malek, J. Pham, M. R. Buck, A. R. Chianese, *Organometallics*. **2018**, *37*, 3286.