

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ
KATEDRA OBECNÉ A ANORGANICKÉ CHEMIE

**Nové možnosti přípravy monoanionických
N,P,N-chelatuujících ligandů**

Matouš Humplík

Bakalářská práce

2017

UNIVERSITY OF PARDUBICE
FACULTY OF CHEMICAL TECHNOLOGY
DEPARTMENT OF GENERAL AND INORGANIC CHEMISTRY

**New possibilities of preparation monoanionic
N,P,N-chelating ligands**

Matouš Humplík

Bachelor thesis

2017

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2016/2017

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Matouš Humplík**
Osobní číslo: **C14072**
Studijní program: **B2830 Farmakochemie a medicínální materiály**
Studijní obor: **Farmakochemie a medicínální materiály**
Název tématu: **Nové možnosti přípravy monoanionických N,P,N-chelatujících ligandů**
Zadávající katedra: **Ústav organické chemie a technologie**

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 možnosti přípravy N,P,N-chelatujících ligandů neobsahující další substituent na atomu fosforu tzn. $[RN=P-NR]^-$.
2. Příprava nezbytných prekurzorů pro přípravu výše uvedených ligandů v souladu s literární rešerší.
3. Hledání alternativních cest přípravy výše uvedených systémů $[RN=P-NR]^-$.
4. Výsledky zpracujte formou závěrečné zprávy.

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy:

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

Všechna dostupná chemická literatura.

Vedoucí bakalářské práce:

doc. Ing. Libor Dostál, Ph.D.

Katedra obecné a anorganické chemie

Datum zadání bakalářské práce:

28. února 2017

Termín odevzdání bakalářské práce:

3. července 2017



prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

L.S.



prof. Ing. Miloš Sedlák, DrSc.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 28. února 2017

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.

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. 9/2012, bude práce zveřejněna v Univerzitní knihovně a prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích 27. 6. 2018

Matouš Humplík

Chtěl bych poděkovat především doc. Ing. Liboru Dostálovi, Ph.D. za odbornou pomoc, ochotu a trpělivost v průběhu celé práce. Dále bych rád poděkoval Ing. Janu Vránovi, Ph.D. a Ing. Martinovi Hejdovi, Ph.D. za pomoc při vypracování experimentální části. V neposlední řadě bych rád také poděkoval své rodině, přítelkyni a všem, kteří mi byli po celou dobu studia velkou oporou.

ANOTACE

V této bakalářské práci byla vypracována literární rešerše o bis(imido)fosfinátech (nebo jejich možných derivátech) a jejich reaktivitě s kovy především 1. skupiny periodického systému, popisu jejich vlastností, struktury a možností syntézy.

Experimentální část se zabývá přípravou výše uvedených bis(imido)fosfinátů pomocí jednodušších postupů a jejich využití v následných reakcích s triorganocíníčitými sloučeninami, pro ověření jejich budoucího využití pro přípravu komplexů jiných kovů.

KLÍČOVÁ SLOVA

Bis(imido)fosfináty, lithné sloučeniny, organocíníčité sloučeniny, N,P,N-chelatující ligandy

ANNOTATION

This bachelor thesis includes a literature search focused on bis(imido)phosphinates (or their related derivatives) and their reactivity with metals, especially from the 1st group of the periodic system, description of their properties, structures and possibilities of their synthesis.

The experimental part deals with the preparation of the bis(imido)phosphinates using simplified procedures and their use in subsequent reactions with triorganotin(IV) compounds, to prove their potential for future synthesis of other metal complexes.

KEYWORDS

Bis(imido)phosphinates, lithium compounds, organotin(IV) compounds, N,P,N-chelating ligands

OBSAH

1. ÚVOD.....	11
2. TEORETICKÁ ČÁST	14
2.1. Chemie bis(imido)fosfinátových ligandů.....	14
2.2. Chemie těžších analogů bis(imido)fosfinátových ligandů.....	19
2.3. Problematika studovaná na našem pracovišti a cíle a záměry bakalářské práce.....	24
3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	26
3.1. Seznam použitých chemikálií	26
3.1.1. Použitá rozpouštědla	26
3.1.2. Použité výchozí sloučeniny	26
3.2. Seznam připravených sloučenin.....	27
3.3. Přípravy sloučenin.....	28
3.3.1. Příprava [$\{t\text{BuN(H)P}(\mu\text{-NtBu})_2\}$] (1).....	28
3.3.2. Příprava [$\{t\text{BuNP}(\mu\text{-NtBu})_2\text{Li}_2(\text{THF})_2\}$] (2)	28
3.3.3. Příprava [$(t\text{BuN})_2\text{PLi}(\text{TMEDA})$] (3)	29
3.3.4. Příprava [$(t\text{BuN})_2\text{PSnMe}_3$] (4).....	30
3.3.5. Příprava [$(t\text{BuN})_2\text{PSnPh}_3$] (5).....	30
3.3.6. Příprava $t\text{BuP}[\text{N(H)Dipp}]_2$ (6).....	31
3.3.7. Příprava [$(\text{DippN})_2\text{PLi}(\text{TMEDA})$] (7)	32
3.3.8. Příprava [$(\text{DippN})_2\text{PSnMe}_3$] (8).....	33
3.3.9. Příprava [$(\text{Dipp})_2\text{PSnPh}_3$] (9).....	34
4. DISKUZE VÝSLEDKŮ	35
5. ZÁVĚR.....	38
6. POUŽITÁ LITERATURA	39

Seznam použitých zkratek

Me	methyl
<i>t</i> Bu	<i>tert</i> -butyl
Dipp	2,6-diisopropylfenyl
<i>n</i> BuLi	butyllithium
MeLi	methyllithium
Ter	2,6-bis-(2',4',6'-trimethylfenyl)fenyl
Mes*	2,4,6-(<i>t</i> Bu) ₃ C ₆ H ₂
Mes	2,4,6-Me ₃ C ₆ H ₂
<i>i</i> Pr	isopropyl
THF	tetrahydrofuran
Ph	fenyl
Et ₂ O	diethylether
Et ₃ N	trimethylamin
tmeda	tetramethylethylendiamin
M	obecně kov

1. ÚVOD

V moderní, organokovové a koordinační chemii se stále více používají amidináty a guanidináty (**Schéma 1A,B**) jako ligandy bohaté na π -elektrony. Tyto ligandy byly často studovány pro jejich schopnost tvořit komplexy skoro se všemi kovy periodického systému za tvorby poměrně napnutých chelatových kruhů, což vede často k jejich zajímavé reaktivitě.^[1]

Amidináty $[\text{RC}(\text{NR})_2]^-$ jsou formálně dvou vazné ligandy, které mohou být snadno modifikovány na jejich N-substituentech, což umožňuje vyladit chemické a fyzikální vlastnosti komplexů dle potřeby podobně jako tomu je např. u β -diketiminátů (**Schéma 1C**), od kterých se ovšem liší tím, že nemají 3 páteřní uhlíky, ale pouze jeden. Tento fakt po koordinaci kovu vede k tvorbě výše zmíněného 4-členného kruhu, ve kterém kov svírá s donorovými atomy dusíku úhel N-M-N okolo 65° . V těchto komplexech je poté logicky kovové centrum potenciálně přístupnější pro další reakce případně katalytické procesy.^[2] Nicméně kromě tohoto způsobu vazby, tzn. jako chelatující (η^2 , **Schéma 2A**), se může amidinát vázat i jako monodentátní (η^1 , **Schéma 2B**), nebo můstkový (μ - η^1 - η^1 , **Schéma 2C**) ligand mezi dvěma centrálními atomy.^[3]

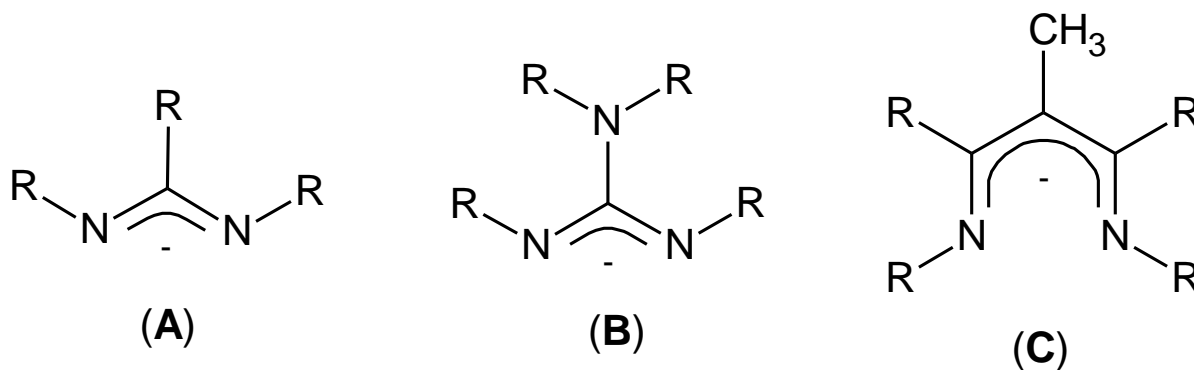


Schéma 1. Struktura diskutovaných ligandů: amidinát (**A**), guanidinát (**B**), β -diketiminát (**C**)

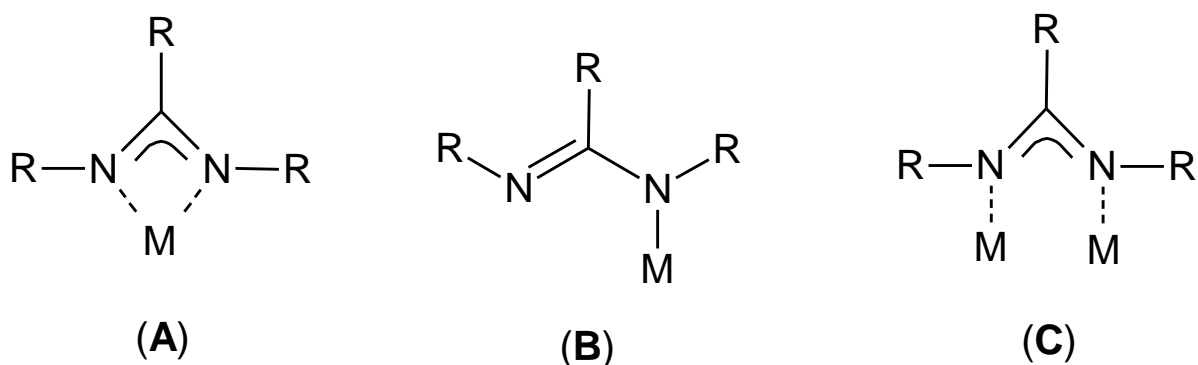


Schéma 2. Obecné koordinační způsoby vyskytující se u amidinátových ligandů

Guanidinátové ligandy (**Schéma 1B**) jsou strukturně a geometricky velmi podobné ligandům amidinátovým, pouze se mírně liší v elektronových vlastnostech kvůli třetímu atomu dusíku vázaném na centrální atom uhlíku. Příjem elektronové hustoty od dusíku zvyšuje bazicitu ligandu, čímž potenciálně zvyšuje sílu interakce s Lewisovou kyselinou (centrálním atomem kovu) a také celkovou stabilitu vznikajících komplexů.^[2]

Jako konkrétní uplatnění amidinátů a guanidinátů lze uvést jejich komplexy s kovy vzácných zemin. Tyto komplexy jsou součástí mnoha technologií, především pro jejich specifické magnetické, optické a chemické vlastnosti. Využívají se i jako homogenní katalyzátory např. pro polymeraci olefinů a dienů. Síla amidinátových, guanidinátových respektive od nich odvozených ligandů spočívá v možnosti tvořit takřka neomezené variace a to substitucí nejen na atomech dusíku, ale i přímo náhradou centrálního atomu uhlíku jiným heteroatomem (**Schéma 3**). Vznikají tak různé ligandy s podstatně odlišným chováním.^[4]

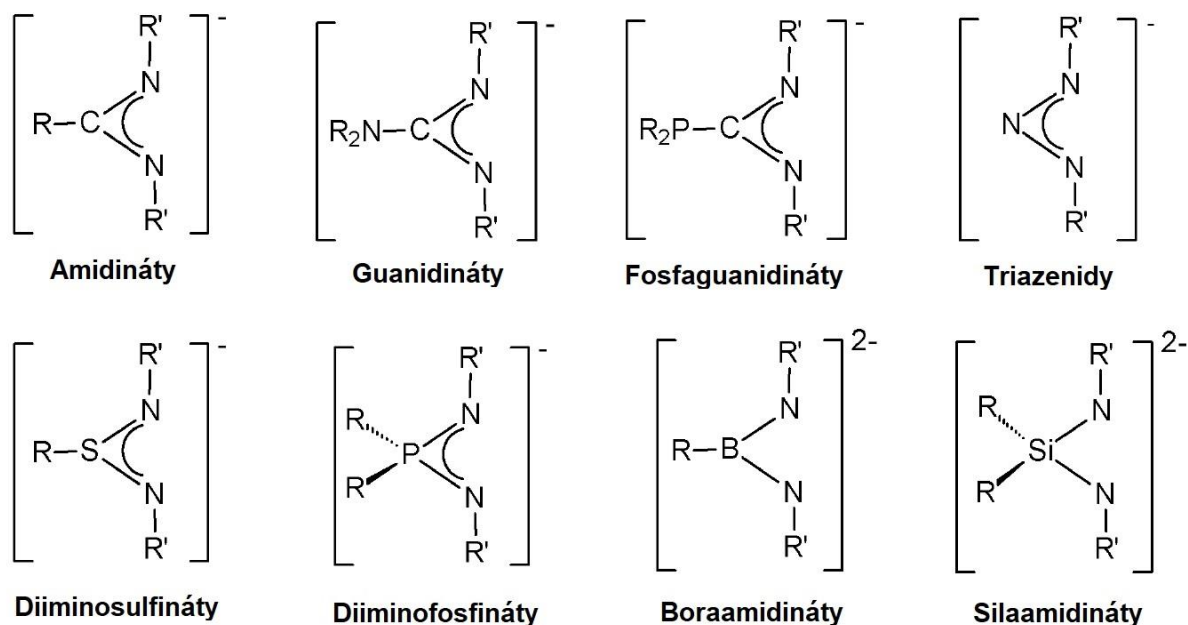
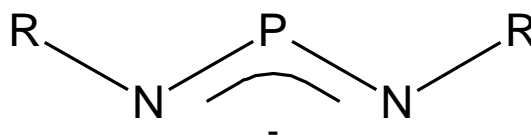


Schéma 3. Amidinátové, guanidinátové a jejich příbuzné ligandy*

Tato bakalářská práce se soustředí na jeden typ těchto ligandů, a to konkrétně tzv. bis(imido)fosfinát (Obr. 1). Následující teoretická část shrnuje dosud nejvýznamnější výsledky dosažené v oblasti přípravy a použití těchto ligandů. Je nutno podotknout, že při srovnání s chemií výše uvedených amidinátů a guanidinátů, je jejich chemie podstatně chudší a méně rozvinutá. Jedná se většinou o deriváty elektropozitivních kovů 1. skupiny periodického systému. Jsou ovšem zmíněny i ligandy odvozené od níže uvedeného skeletu například nahrazením fosforu či dusíku jiným prvkem 15. skupiny.



Obr. 1: Bis(imido)fosfinát

* Zde i dále ve zbytku práce použité názvy jsou triviální a v odborné chemii a literatuře běžně používány. I když neodpovídají systematickému názvosloví, jsou zde použity pro zjednodušení textu.

2. TEORETICKÁ ČÁST

2.1. Chemie bis(imido)fosfinátových ligandů

V posledních letech je patrný značný zájem o různé aniontové ligandy obsahující ve své struktuře těžší prvky 15. skupiny, zejména tedy fosfor. Některé z nejvíce zkoumaných tříd, i ve vztahu k tématu této práce, jsou uvedeny na **Schéma 4**. Jako příklad lze uvést monoanionické $[(RN)_2P]^-$, i dianionické ligandy typu $[\{RNP(\mu-NR)\}_2]^{2-}$ které jsou schopny koordinovat celou řadu kovových iontů při zachování jejich dimerních jednotek P_2N_2 . Ve **Schéma 4** jsou tyto sloučeniny uvedeny s odpovídajícími protonovanými ligand-prekurzory.^[5]

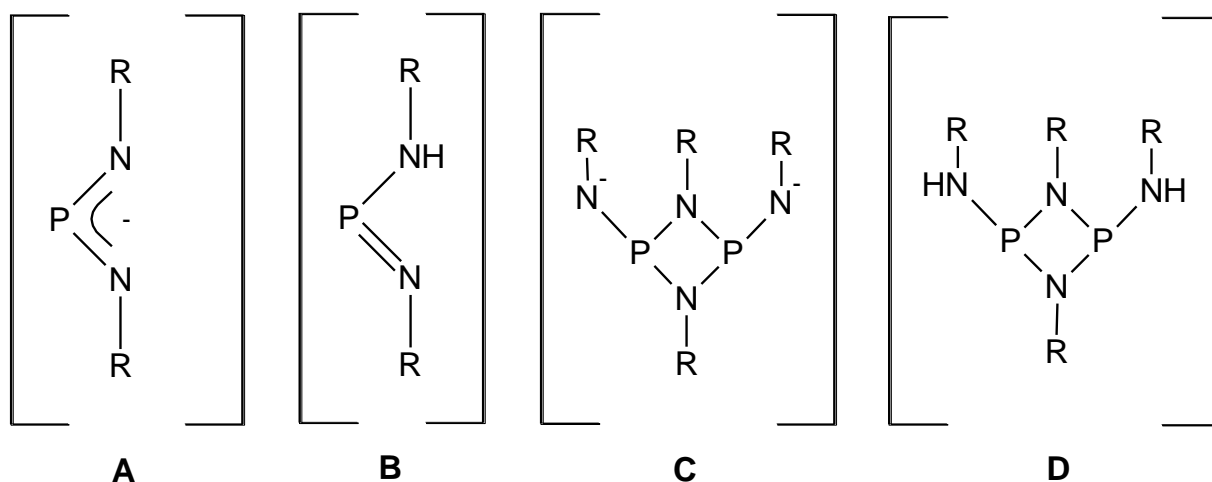


Schéma 4. Obecné struktury ligandů. **A** – monoanionického skeletu $[(RN)_2P]^-$; **B** – protonovaný ligand-prekurzor $[RN(H)PNR]$; **C** – dianionický dimer $[\{RNP(\mu-NR)\}_2]^{2-}$; **D** – protonovaný dimerní ligand-prekurzor $[\{RN(H)P(\mu-NR)\}_2]$

Již v roce 1894 izolovali Michaelis a Schroeter první fosfo-dusíkatý heterocyklus a to reakcí hydrochloridu anilinu s přebytkem PCl_3 . Předpokládali, že připravili monomer $C_6H_5-N=P-Cl$, ale již tehdy spekovali o možnosti tvorby dimeru typu $[ClP(\mu-NR)]_2$. Nyní je již známo, že dimery jsou stabilní formou a hrají velkou roli v přípravě polycyklických anorganických a organokovových sloučenin.^[6] Tyto ligandy sice nejsou primárním zájmem této bakalářské práce, neboť těmi jsou, jak již bylo zmíněno výše, tzv. bis(imido)fosfináty (**Obr. 1**). Nicméně již pohledem na výše uvedené cyklické dimery $[\{RNP(\mu-NR)\}_2]^{2-}$ je jasné,

že jejich štěpením mohou právě vznikat požadované bis(imido)fosfináty (**Schéma 5**). Z tohoto důvodu tvoří tyto cyklické sloučeniny atraktivní prekurzory právě pro přípravu bis(imido)fosfinátů.^[5]

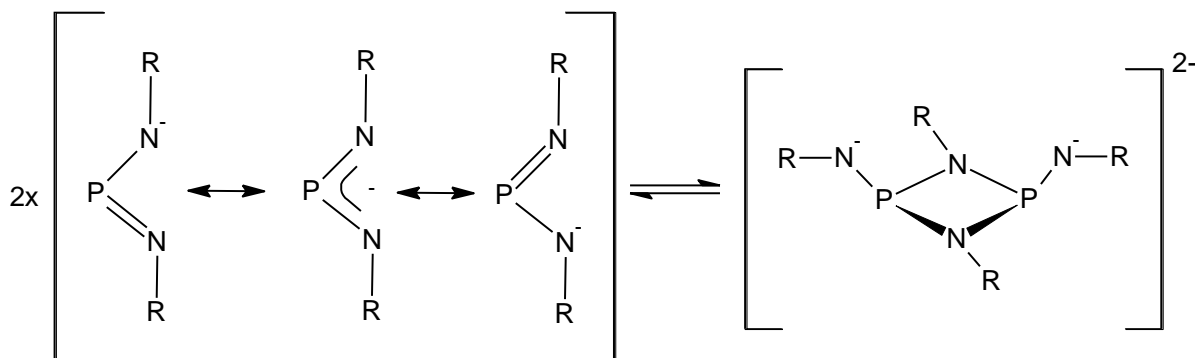


Schéma 5. Rovnováha mezi monomerním anionem $[(RN)_2P]^-$ a dimerním anionem $[\{RNP(\mu-NR)\}_2]^{2-}$

Přípravu těchto bis(amido)cyklodifosfazanů (**Schéma 6B**) lze uskutečnit různými cestami. Ta, která poskytuje poměrně dobré výtěžky, je založena na reakci chloro prekurzoru $[ClP(\mu-N^tBu)]_2$ (**Schéma 6A**) s příslušnými substituovanými aminy za přítomnosti triethylaminu jako báze pro záchyt vznikajícího HCl v tetrahydrofuranu (**Schéma 6**).^[7]

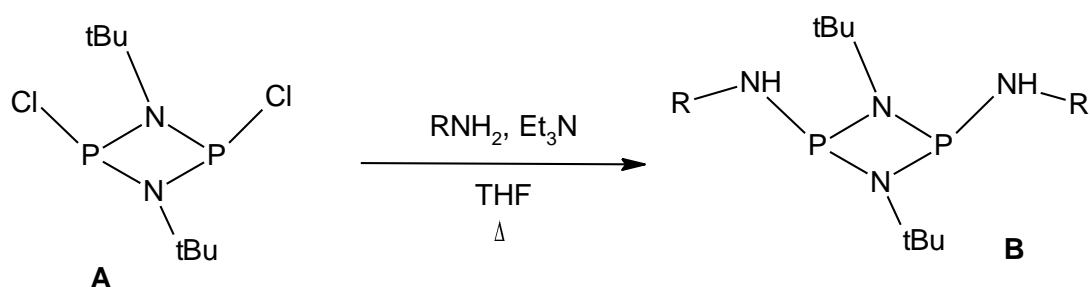


Schéma 6. Příprava bis(amido)cyklodifosfazanů

Příprava derivátů kovů odvozených od bis(amido)cyklodifosfazanů většinou spočívá v reakci výchozích amino-derivátů s různými organokovovými deprotonačními činidly, např. *n*BuLi. Tyto reakce jsou většinou neúspěšné za laboratorní teploty (zejména u stericky náročnějších derivátů). Z tohoto důvodu se využívá např. záhřevu v toluenu, nebo prodloužení reakční doby. Je nutné podotknout, že tyto látky jsou velice náchylné na vlhkost, a je nutné pracovat pod inertní atmosférou a s čerstvě sušenými rozpouštědly.^[5]

Jako typický příklad lze uvést reakci ve **Schéma 7**. Příprava vychází z [*t*BuN(H)P(μ -N*t*Bu)]₂ (**Schéma 7A**), který byl rozpuštěn v tetrahydrofuranu a pomocí *n*BuLi převeden na odpovídající lithnou sloučeninu. Po zpracování reakční směsi byly izolovány bezbarvé kosočtverečné krystaly lithného derivátu [*t*BuNP(μ -N*t*Bu)]₂Li₂(THF)₂ (**Schéma 7B**), který si zachovává svoji dimerní strukturu.^[8]

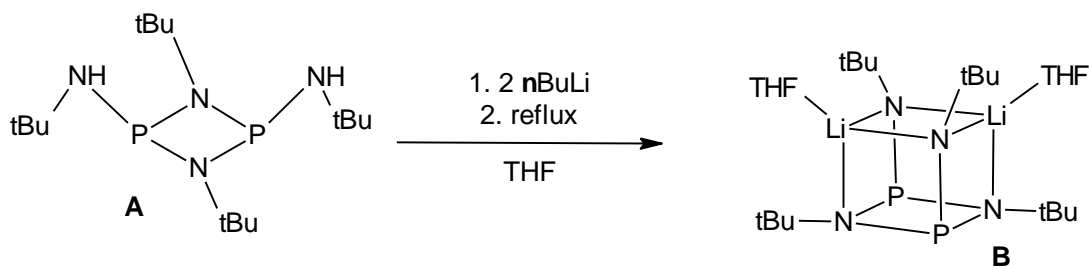
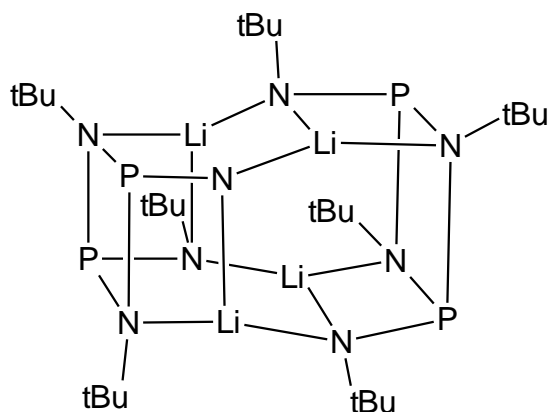


Schéma 7. Syntéza lithného derivátu [*t*BuNP(μ -N*t*Bu)]₂Li₂(THF)₂,

Komplikovanost syntézy obdobných sloučenin lze dále dokumentovat na **Obr. 2**, kde je znázorněna struktura [*t*BuNP(μ -N*t*Bu)]₂Li₄, což je v podstatě dimer výše uvedené lithné sloučeniny (**Schéma 7B**), který ve své struktuře nemá molekuly tetrahydrofuranu. Ve struktuře jsou dva čtyřčlenné kruhy P₂N₂ spojené pomocí několika vazeb Li-N. Tato sloučenina byla přitom opět připravena z roztoku stejného ligand prekurzoru [*t*BuN(H)P(μ -N*t*Bu)]₂ ovšem tentokrát v toluenu, do kterého byly přidány 2 ekvivalenty *n*BuLi, přičemž byly získány bezbarvé krystaly produktu s dobrým výtěžkem.^[9] Nicméně ani v jednom z výše uvedených příkladů (**Schéma 6** a **Obr. 2**) nedochází k tvorbě monomerních bis(imido)fosfinátů (**Schéma 5**) a zůstává zachována struktura s centrálním P₂N₂ cyklem.



Obr. 2. Struktura sloučeniny $[[t\text{BuNP}(\mu\text{-N}t\text{Bu})]_2]_2\text{Li}_4$

Právě dimerizace monoaniontů $[(\text{RN})_2\text{P}]^-$ na dianionty $[\{\text{RNP}(\mu\text{-NR})\}_2]^{2-}$ závisí na různých faktorech a logicky jedním z nejdůležitějších je sterické hledisko tedy objemnost organických substituentů (R). Jak je patrné ze **Schéma 8**, tak komplex $[[t\text{BuNP}(\mu\text{-N}t\text{Bu})]_2]_2\text{Li}_4$ (**Schéma 8A**) obsahuje dimerní dianion $[\{\text{RNP}(\mu\text{-NR})\}_2]^{2-}$, zatímco $[(\text{RN})(\text{MesN})\text{PLi}]_2$ (**Schéma 8B**) (Mes = 2,4,6-Me₃C₆H₂; R = 1-adamantyl, *t*Bu) obsahuje již monomerní ionty $[(\text{RN})(\text{MesN})\text{P}]^-$. Další možností stabilizace monomerních komplexů je dodatečná koordinace centrálního atomu kovu pomocí např. molekul rozpouštědel (**Schéma 8C**). Z těchto faktů je patrné, že izolace monomerních $[(\text{RN})_2\text{P}]^-$ aniontů není zcela jednoduchá.

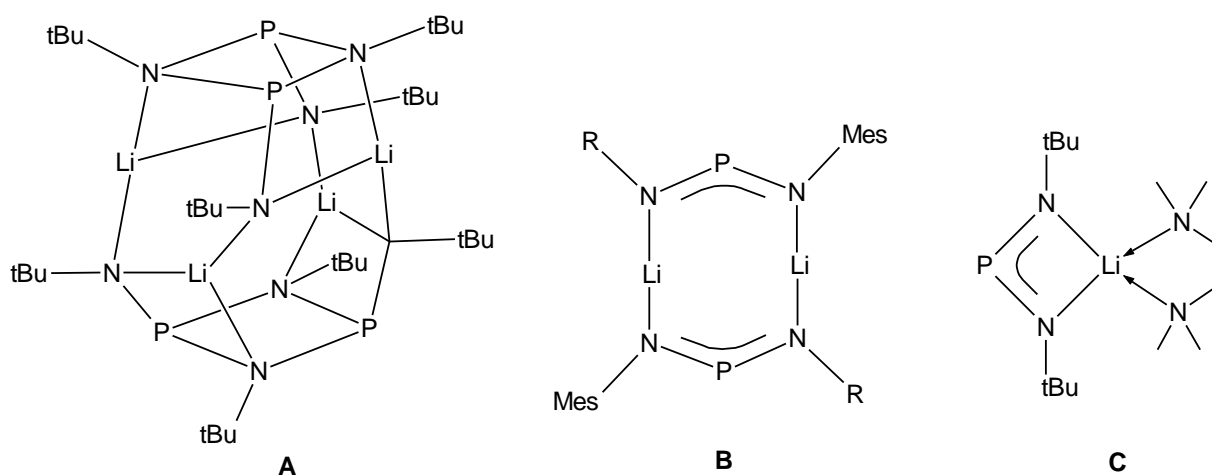


Schéma 8. **A** – Struktura $[[t\text{BuNP}(\mu\text{-N}t\text{Bu})]_2]_2\text{Li}_4$; **B** - struktura $[(\text{RN})(\text{MesN})\text{PLi}]_2$; **C** – Struktura $[(t\text{BuN})_2\text{PLi}(\text{TMEDA})]$ stabilizovaná donorovým rozpouštědlem,

Nutnost přítomnosti stericky objemného substituentu lze dále dokumentovat i u dalších derivátů alkalických kovů například u níže uvedeného draselného derivátu. Jeho příprava (**Schéma 9**) vychází z tzv. terfenylem (Ter = 2,6-bis-(2',4',6'-trimethylfenyl)fenyl) substituovaného amino-derivátu, který s přebytkem draslíku poskytuje draselnou sůl [(TerN)₂PK] (**Schéma 9B**) v dobrých výtěžcích okolo 70% za současného odštěpení vodíku.^[10]

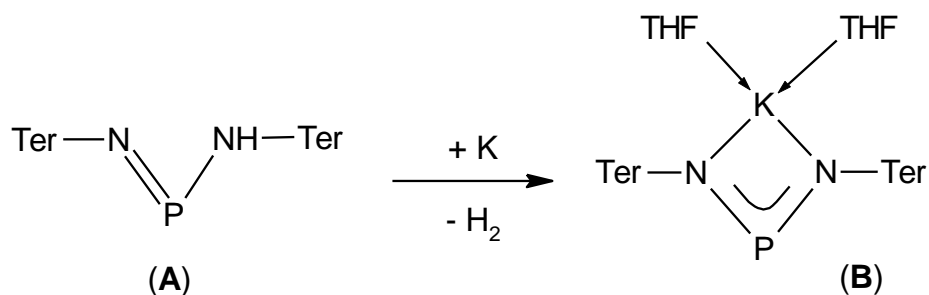


Schéma 9. Příprava [(TerN)₂K(THF)₂]

Alternativní cesta vedoucí k stabilizaci monoaniontů [(RN)₂P]⁻ byla poměrně náhodně objevena při studiu polymeračních reakcí. Jednou z možných aplikací amidinátových komplexů (jak bylo zmíněno výše) představuje jejich využití jako katalyzátorů pro polymeraci či oligomeraci α -olefinů. Obdobné studie byly prováděny u analogických ligandů na bázi fosforu tedy bis(imido)fosfinátů.^[5]

Bylo zjištěno, že deprotonací nám již známého základního dimerního ligand-prekurzoru [{*t*BuN(H)P(μ -N*t*Bu)}₂] (**Schéma 10A**) za vytvoření odpovídajícího dilithného derivátu a jeho následnou reakcí s CrCl₂ v tetrahydrofuranu, vzniká komplex [(*t*Bu)NPN(*t*-Bu)]₂Cr (**Schéma 10B**).^[11,12] Tento komplex ve své struktuře obsahuje hned dva bis(imido)fosfináty vázané na centrální atom chromu.

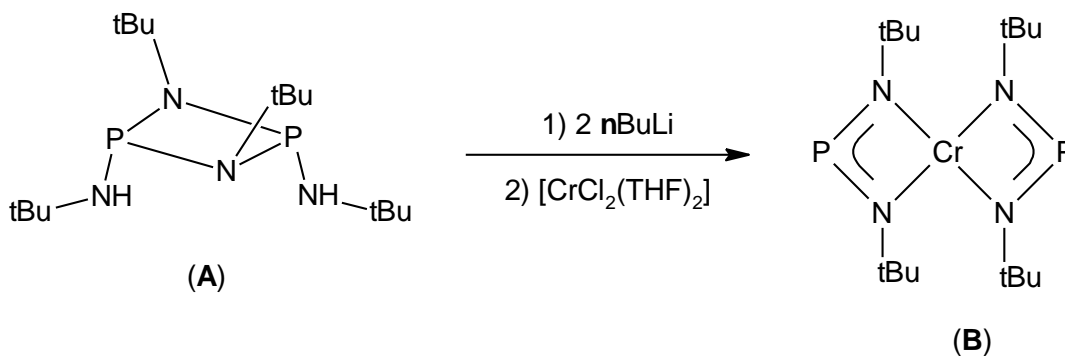
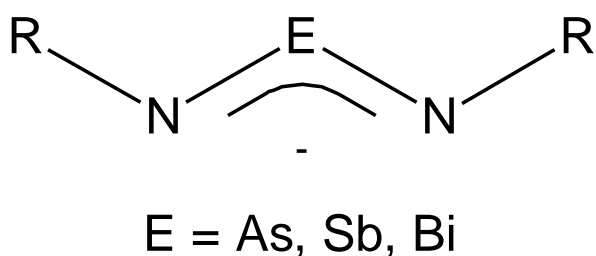


Schéma 10. Syntéza komplexu [(*t*Bu)NPN(*t*Bu)]₂Cr

Navíc bylo prokázáno, že k získání selektivního katalytického systému je nutné kontrolovat oxidační stav chromu (tzn. ovlivnění reakce od polymerace, přes oligomeraci až trimerizaci). A právě bis(imido)fosfinátové ligandy vázané v těchto komplexech chromu umožňují v závislosti na aktivačních podmínkách polymerace kontrolovat její průběh.^[13]

2.2. Chemie těžších analogů bis(imido)fosfinátových ligandů

Jak vyplývá z předchozích odstavců, není chemie bis(imido)fosfinátových ligandů příliš rozšířenou oblastí. O to zajímavější je, že byly nedávno v literatuře popsány i jejich těžší analoga, kdy je centrální atom fosforu, nahrazen těžšími prvky 15. skupiny, jak je možné vidět na **Obr. 3**.



Obr. 3. Obecné schéma analogů s těžšími prvky 15. skupiny

Sloučeniny obsahující arsen mohou být připraveny například deprotonací substituovaného anilinu (DipNH_2) (**Schéma 11A**) methyllithiem a následnou reakcí s chloridem arsenitým. Vzniká tak sloučenina (**Schéma 11B**), kterou lze považovat za protonovaný ligand-prekurzor. Tento prekurzor lze poté reakcí s amidy kovů 12. skupiny převést i na sloučeniny obsahující $[(\text{DipN})_2\text{As}]^-$ anionty. Reakcí sloučeniny (**Schéma 11B**) s $\text{M}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2$, (kde $\text{M} = \text{Zn}$ nebo Cd) vznikají stabilní oranžové komplexy (**Schéma 11C**).^[14]

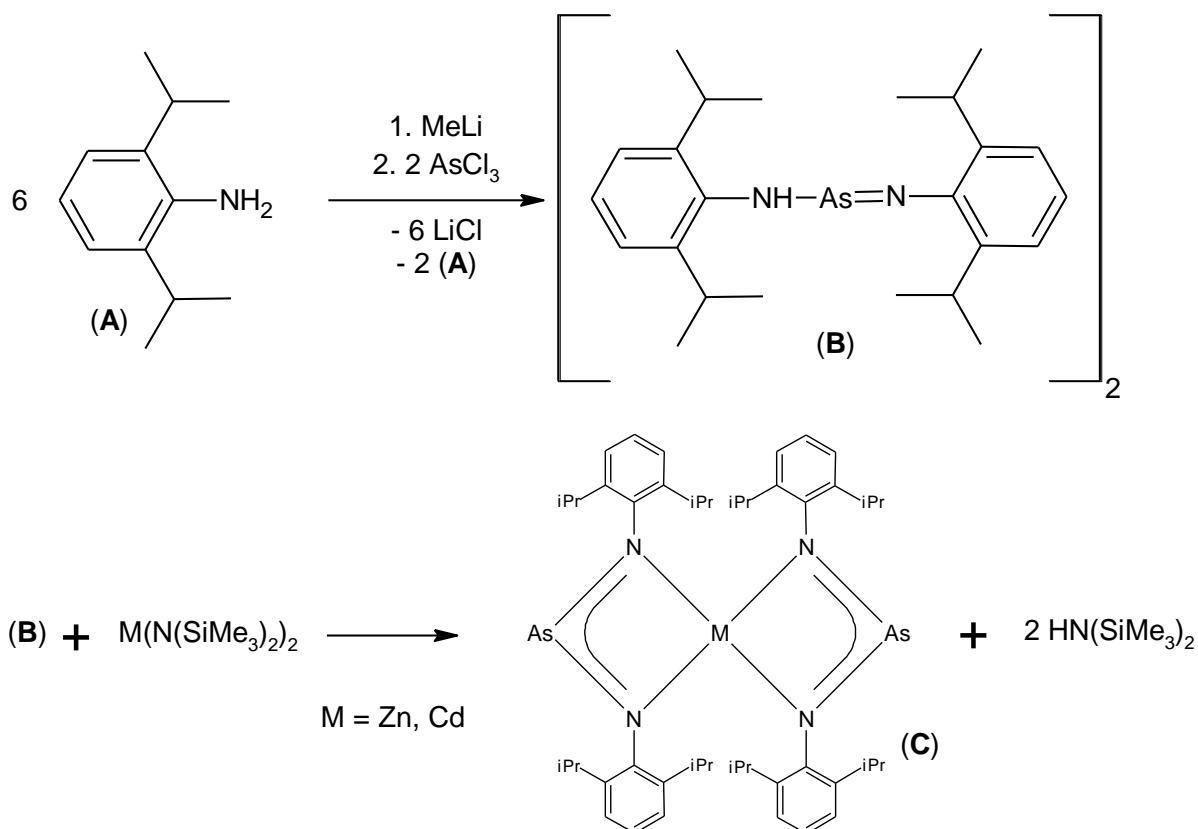


Schéma 11. Syntéza derivátů $[(\text{DipN})_2\text{As}]^-$ aniontu.

Dalším zajímavým příkladem je systém $[(\text{RN})(\text{RP})\text{As}]^-$, který obsahuje dokonce tři různé prvky 15. skupiny. K úspěšné stabilizaci této sloučeniny je nejprve třeba připravit prekurzor $\text{Mes}^*\text{N(H)AsPMes}^*$ (**Schéma 12B**) ($\text{Mes}^* = 2,4,6\text{-}(t\text{-Bu})_3\text{C}_6\text{H}_2$), a to relativně komplikovanou cestou z reaktivních výchozích látek. Za zmínku stojí zejména časová náročnost přípravy výchozího Mes^*NAsCl (**Schéma 12A**), a také její konverze s derivátem fosforu poskytuje výtěžky okolo 30%. Nicméně derivát $\text{Mes}^*\text{N(H)AsPMes}^*$ je dále možné převést na lithnou sloučeninu (**Schéma 12C**), představující tak unikátní aniont $[(\text{Mes}^*\text{N})(\text{Mes}^*\text{P})\text{As}]^-$.^[15]

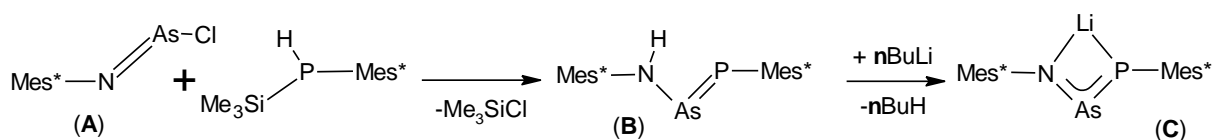


Schéma 12. Syntéza aniontu $[(\text{Mes}^*\text{N})(\text{Mes}^*\text{P})\text{As}]^-$

V případě těžších homologů je možnost připravit produkty, které na centrálním atomu obsahují atom chloru. Na **Schéma 13** je znázorněna reakce $\text{TerN}(\text{H})\text{AsCl}_2$ (**Schéma 13A**), který v reakci s $\text{Me}_3\text{SiP}(\text{H})\text{Ter}$ v dichlormethanu poskytuje $\text{TerN}(\text{H})\text{AsClP}(\text{H})\text{Ter}$ (**Schéma 13B**) v relativně dobrém výtěžku. Tento produkt lze dále zahřívat za vzniku bicyckického systému (**Schéma 13C**), nebo pomocí báze, např. Et_3N , převést na cyklickou sloučeninu obsahující dva atomy As s navázanými chlory (**Schéma 13D**). Při této reakci vzniká více produktů a jeden z nich byl pospán i jako protonovaný $[(\text{TerNH})(\text{TerP})\text{As}]$, nebylo ho ovšem možné izolovat.^[16]

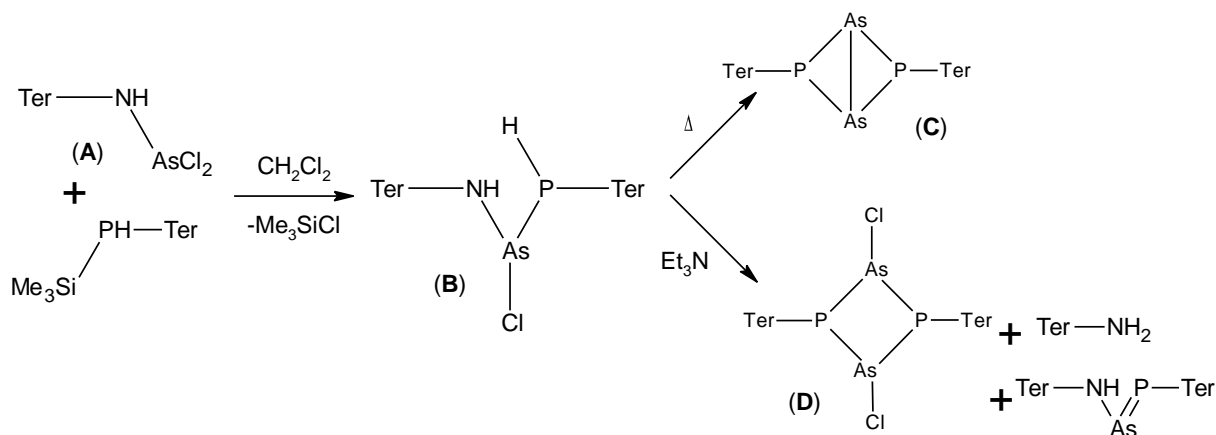


Schéma 13. Reakce vedoucí k různým sloučeninám obsahující P-As vazbu.

K přípravě podobných sloučenin obsahující arsen, lze využít i výše popsaného prekurzoru $[(\text{TerN})_2\text{PK}]$ (**Schéma 9B**), který reakcí s AsCl_3 poskytuje cyklickou sloučeninu obsahující dusík, arsen i fosfor (**Schéma 14A**), kterou lze navíc dále redukovat.^[10]

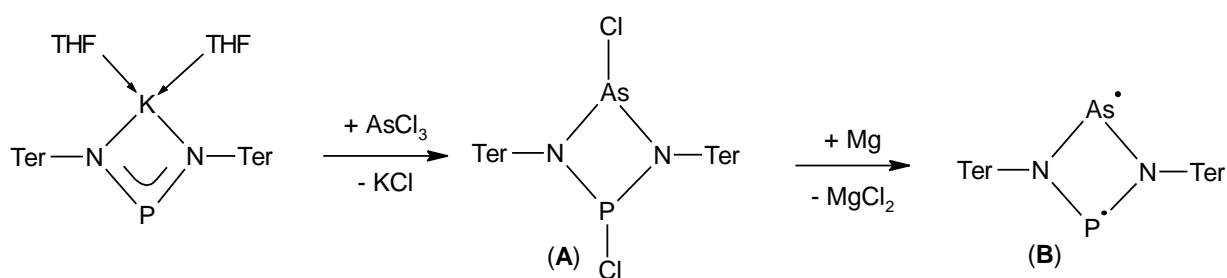


Schéma 14. Syntéza heterocyklů obsahující tři různé prvky 15 skupiny

Obdobné reakce, jako jsou znázorněny na **Schéma 13**, fungují i pro těžší analoga prvků 15. skupiny, tzn. pro Sb a Bi. V obou případech se vychází z analogických výchozích látek jako při syntéze derivátů arsenu (**Schéma 15**).^[16]

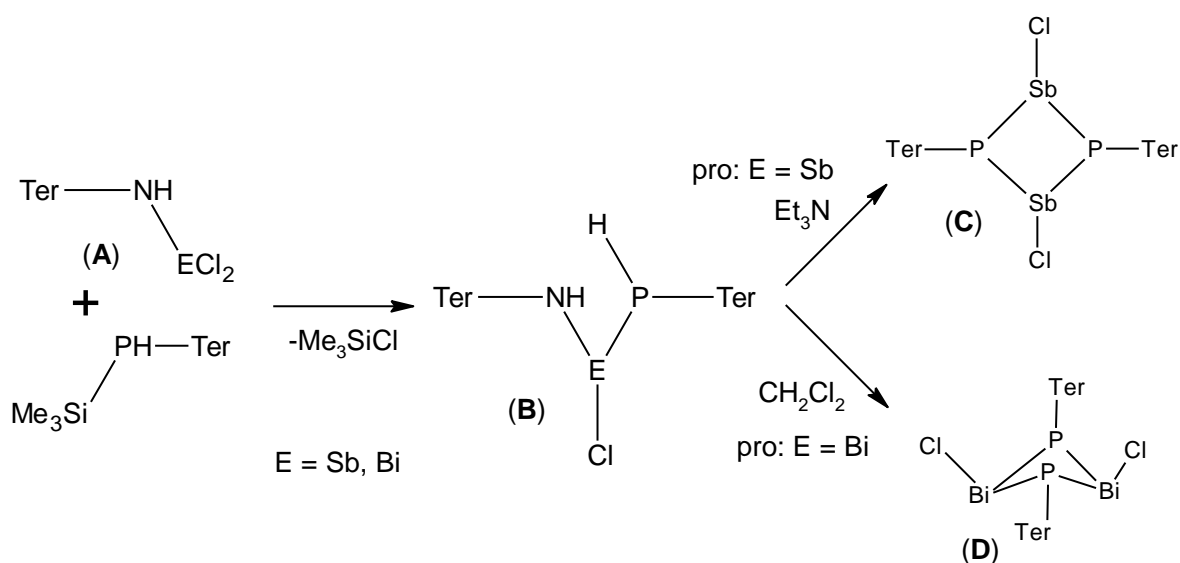


Schéma 15. Příprava heterocyklických sloučenin na bázi Sb a Bi.

Produkty **(C)** a **(D)** ze **Schéma 15** se dají dále použít při přípravě jejich hořčnatých solí. To jsou látky velmi citlivé na vzduch i vodu. Jejich příprava (**Schéma 16**) vychází z $[\text{ClSb}(\mu\text{-N-Ter})_2]_2$ a $[\text{ClBi}(\mu\text{-N-Ter})_2]_2$ pomocí hořčíku v tetrahydrofuranu nebo KC_8 v toluenu či

benzenu. Po redukcí vzniká tmavě modrý $[(\text{TerN})_2\text{SbMgCl}(\text{THF})]$ a tmavě zelený $[(\text{TerN})_2\text{BiMgCl}(\text{THF})]$, to znamená první a jedinečné příklady sloučenin obsahující vlastně $[(\text{TerN})_2\text{E}]^-$ anionty ($\text{E} = \text{Sb}$, nebo Bi).^[17,18] Tyto sloučeniny tak doplňují řadu diskutovaných $[(\text{TerN})_2\text{E}]^-$ ($\text{E} = \text{P}$, As , Sb a Bi) aniontů.

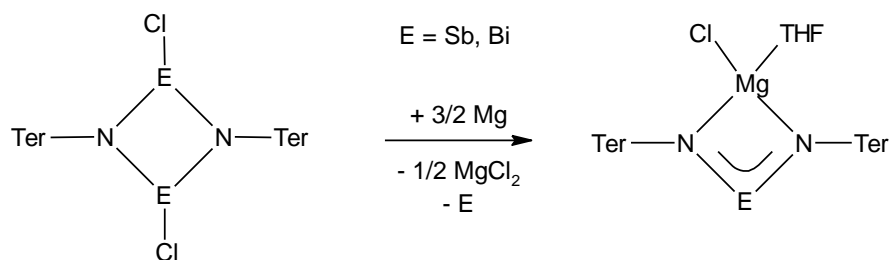


Schéma 16. Syntéza $[(\text{Ter-N})_2\text{EMgCl}(\text{THF})]$, $\text{E} = \text{Sb}$ nebo Bi

Jen pro úplnost musí být zmíněny i anionty typu $[(\text{RN})_2\text{N}]^-$. Příprava lithného $[(\text{TerN})_2\text{NLi}(\text{OEt}_2)]$ ($\text{Ter} = 2,6\text{-bis}(2,4,6\text{-trimethylfenyl})\text{fenyl}$) (**Schéma 17A**) probíhá reakcí TerLi spolu s azidem TerN_3 v diethyletheru. Tento lithný produkt prokázal svoji užitečnost i při konverzi na další deriváty 15. skupiny např. v reakcích s ECl_3 ($\text{E} = \text{P}$, As , Sb , Bi) a následných redukcích na cyklické sloučeniny (**Schéma 17B, C**).^[19]

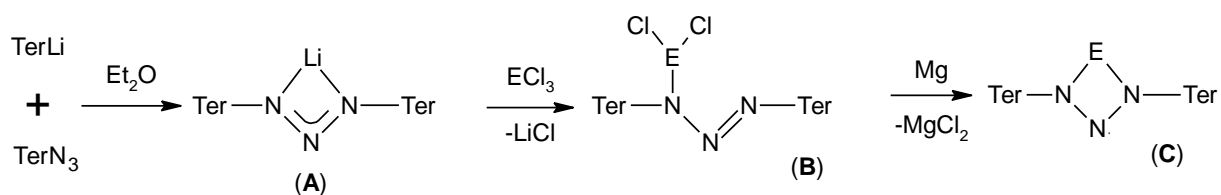


Schéma 17. Příprava derivátů $[(\text{TerN})_2\text{N}]^-$ aniontu

2.3. Problematika studovaná na našem pracovišti a cíle a záměry bakalářské práce

Naše pracovní skupina se nedávno začala zabývat chemií výše diskutovaných ligandů na bázi fosforu. Mimo jiné se nám podařilo připravit i dva lithné bis(imido)fosfináty [(*t*BuN)₂PLi(TMEDA)] (**Schéma 18C**) a [(DippN)₂PLi(TMEDA)] (**Schéma 19D**). Jejich příprava vychází z podobných výchozí látek [*t*BuP(NHR)₂], kde R je buď *t*Bu nebo Dipp.^[20]

Bylo tedy prokázáno, že pokud byla monolithná sloučenina (**Schéma 18B**) zahřívána s dalším ekvivalentem *n*BuLi na 90 °C po dobu jednoho týdne dochází ke štěpení vazby P-C a tvorbě požadovaného lithného komplexu (**Schéma 18C**). Pro prokázání obecnosti tohoto postupu, byl učiněn i pokus o přípravu [(DippN)₂PLi(TMEDA)], který je znázorněn na **Schéma 19**. Jako prekurzor slouží dilithný derivát (**Schéma 19C**), který zahřátím na 90 °C po dobu 2h v toluenu dochází k odštěpení *t*BuLi a tmedy a krystalizací z diethyletheru je možné opět získat požadovaný lithný bis(imido)fosfinát (**Schéma 19D**).

I když se tedy podařilo připravit lithné bis(imido)fosfináty [(*t*BuN)₂PLi(TMEDA)] (**Schéma 18C**) a [(DippN)₂PLi(TMEDA)] (**Schéma 19D**), postup jejich přípravy je poměrně komplikovaný. Cílem a záměr této bakalářské práce je tedy pokus o hledání jednodušších cest jejich přípravy, a to i s využitím výchozích dimerních bis(amido)cyklodifosfazanů. Dále prověřit potenciál těchto připravených lithných komplexů jako výchozích látek pro přípravu komplexů jiných kovů. Jako modelové sloučeniny by měly být využity triorganocíníčitě deriváty R₃SnCl.^[20]

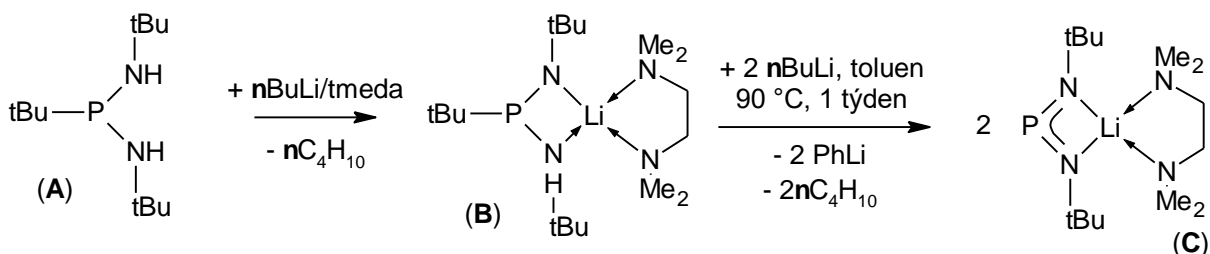


Schéma 18. Syntetická cesta přípravy [(*t*BuN)₂PLi(TMEDA)]

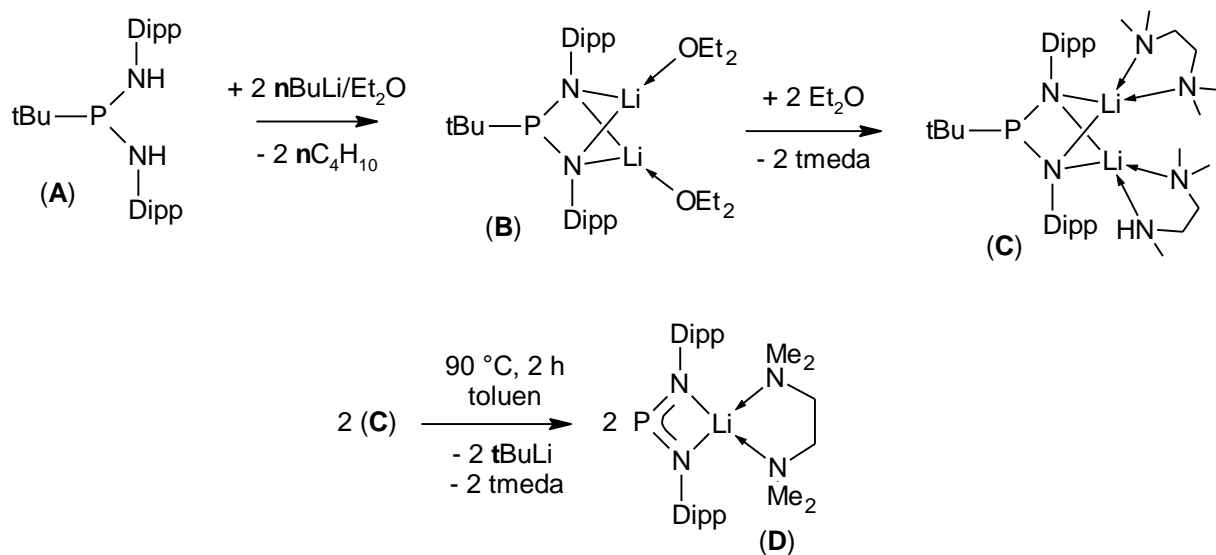


Schéma 19. Syntetická cesta přípravy [(DippN)₂PLi(TMEDA)]

3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Všechny postupy popsané v experimentální části byly prováděny v inertní atmosféře argonu. Bylo pracováno pomocí techniky Schlenkových baněk. Pro ověření struktur studovaných sloučenin z chemických experimentů a pro ověření jejich čistoty byla použita zejména spektrální metoda nukleární magnetické rezonance (NMR – spektroskopie). Použité zkratky v NMR spektrech: s – singlet, d – dublet, t – triplet, hep – heptet, m – multiplet, roz. – rozšířený signál. NMR spektra byla měřena v deuterovaném benzenu (C_6D_6) na přístroji Bruker Ascend 500, nebo Bruker Ultrashield 400.

3.1. Seznam použitých chemikálií

3.1.1. Použitá rozpouštědla

Všechna použitá rozpouštědla byla použita v čistotě p.a. a byla dále vzhledem k citlivosti studovaných sloučenin na vodu sušena pomocí průtočných kolon v přístroji PureSolv MD 7 - Innovative Technology. Poté byla převedena do zásobníku s teflonovými kohouty a zde byla skladována pod atmosférou argonu. V rámci práce byl přímo využit hexan, pentan, toluen a diethylether (Et_2O).

3.1.2. Použitá výchozí sloučeniny

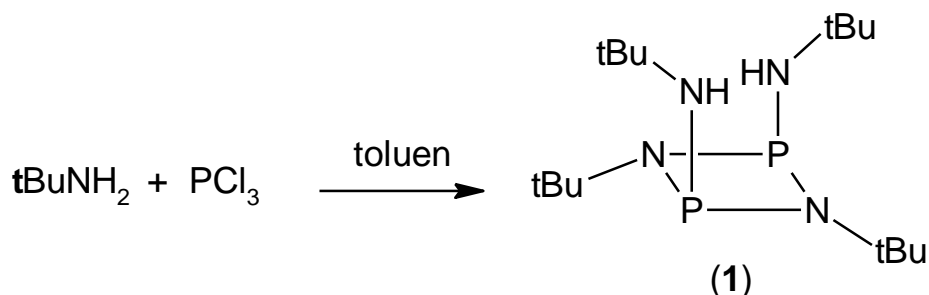
<i>n</i> BuLi	Sigma-Aldrich, 1,6M roztok v hexanu
<i>t</i> -butylamin	Sigma-Aldrich, 99,5%
2,6-diisopropylanilin	ze zásob katedry
PCl_3	Sigma-Aldrich, 99%
tmeda	Sigma-Aldrich, 99,5%
Me_3SnCl	ze zásob katedry
Ph_3SnCl	ze zásob katedry
<i>t</i> Bu PCl_2	Sigma-Aldrich, 1M roztok v Et_2O
Argon	Linde-Gas, 99,99%, inertní atmosféra

3.2. Seznam připravených sloučenin

Sloučenina	Vzorec	Sloučenina	Vzorec
1		2	
3		4	
5		6	
7		8	
9			

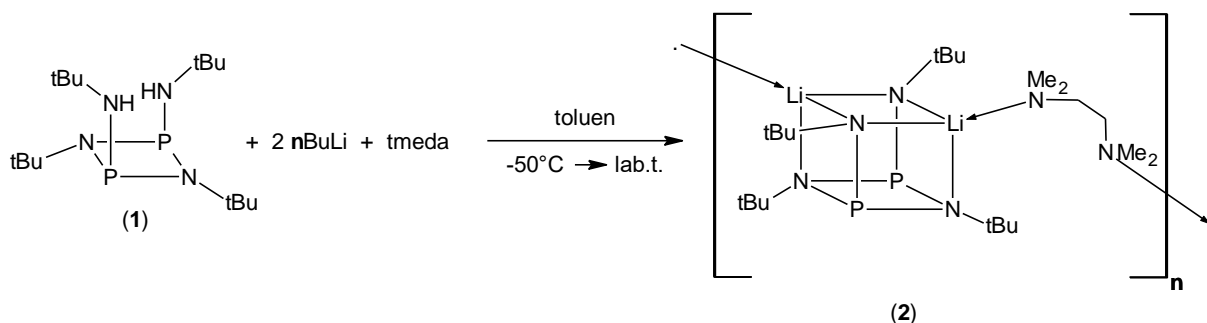
3.3. Přípravy sloučenin

3.3.1. Příprava [$\{t\text{BuN(H)P}(\mu\text{-N}t\text{Bu})\}_2$] (1)



Práce byla prováděna pod inertní atmosférou a dle literatury.^[8] K 70 ml (0,67 mol) $t\text{BuNH}_2$ bylo přidáno 150 ml toluenu. K tomuto roztoku byl za intenzivního míchání v ledové lázni přikapáván roztok 5,08 ml (0,06 mol) PCl_3 v 150 ml toluenu. Poté byla reakční směs ponechána pozvolně ohřát na laboratorní teplotu. Následně byla v olejové lázni zahřívána k refluxu po dobu 4 hodin. Poté byla teplota nastavena na 80 °C a reakční směs byla dále míchána po dobu 12 hodin. Výsledná směs byla zfiltrována, získaný filtrát byl zahuštěn a krystalizován při -30 °C. Bylo obdrženo 7,44 g produktu (výtěžek 71%). NMR data odpovídala literárním pramenům.^[8]

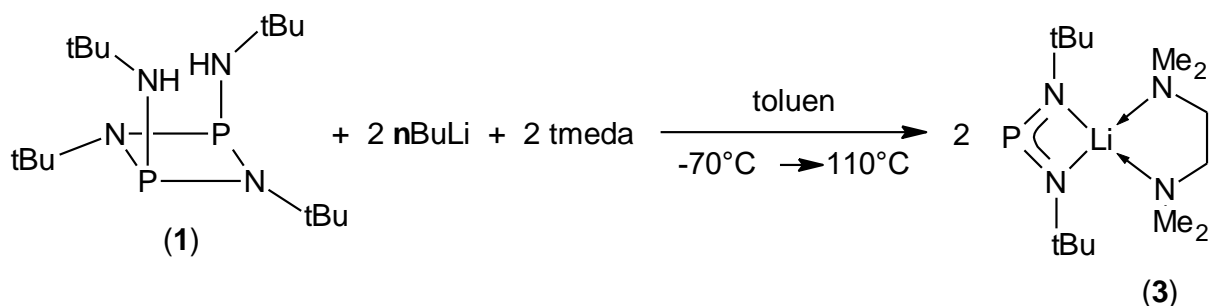
3.3.2. Příprava [$\{t\text{BuNP}(\mu\text{-N}t\text{Bu})\}_2\text{Li}_2(\text{THF})_2$] (2)



2,37 ml 1,6M roztoku $n\text{BuLi}$ (5,9 mmol) v hexanu bylo pomalu přikapáno k míchanému roztoku 1,03 g sloučeniny **1** (3 mmol) a 0,44 ml tmeda (3 mmol) v 10 ml toluenu

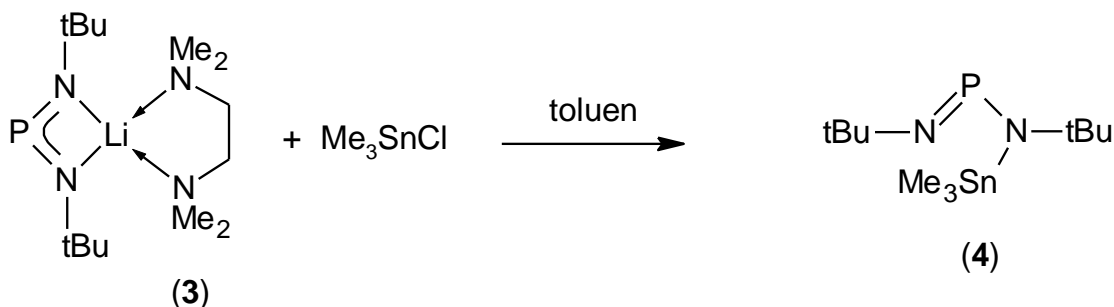
za teploty $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$. Reakční směs byla následně míchána 1 hodinu za laboratorní teploty. Bezbarvá suspenze byla zfiltrována a získaný pevný podíl byl vysušen za sníženého tlaku. Bylo získáno 1,27g produktu – sloučeniny **2** s výtěžkem 90% a bodem tání 145°C . Získaná sloučenina vykazuje velice omezenou rozpustnost v běžných rozpouštědlech. Monokrystaly vhodné pro rentgenovou difrakční analýzu byly získány z nasyceného toluenového roztoku. ^{31}P CP/MAS NMR: δ 154.8 and 153.5.

3.3.3. Příprava $[(t\text{BuN})_2\text{PLi}(\text{TMEDA})]$ (**3**)



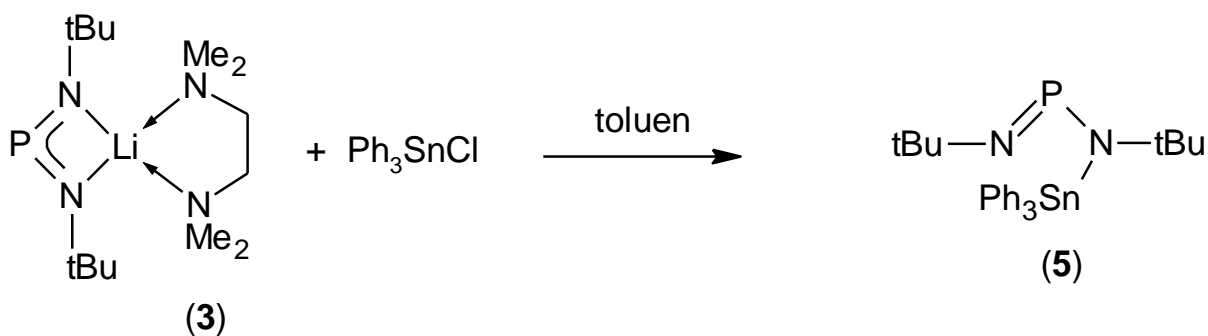
0,452g (1,29 mmol) sloučeniny **1** bylo rozpuštěno v 10 ml toluenu. Za intenzivního míchání a laboratorní teploty bylo přidáno 0,39 ml tmeda (2,6 mmol). Poté byla reakční směs zchlazena na -70°C a přidáno 1,62 ml 1,6M roztoku $n\text{BuLi}$ (2,6 mmol). Směs byla pomalu ohřívána na laboratorní teplotu a následně zahřívána 1 hodinu na 110°C , kdy postupně došlo k rozpuštění suspenze (sloučenina **2** viz výše) na bezbarvý roztok. Ten byl poté za sníženého tlaku odpařen a byl získán bezbarvý olej, který byl charakterizován na základě shodných NMR spekter s literaturou^[20] jako sloučenina **3**. Výtěžek byl 0,746g (97 %). Takto *in situ* připravená sloučenina **3** byla používána i v dalších reakcích (viz níže).

3.3.4. Příprava [(tBuN)₂PSnMe₃] (4)



Roztok sloučeniny **3** připravený *in situ* z 0,51 g (1,45 mmol) výchozí sloučeniny **1** a 1,83 ml 1,6M roztoku *n*BuLi (2,9 mmol) a 0,44 ml tmeda (2,9 mmol) byla za chladu (-30 °C) pomalu přikapán do roztoku 0,58 g (2,9 mmol) Me₃SnCl v 10 ml toluenu. Směs byla nechána míchat 12 hodin za laboratorní teploty. Poté byl toluen odpařen za sníženého tlaku a odparek byl rozpuštěn v 10 ml hexanu. Vzniklá suspenze byla zfiltrována a získaný bezbarvý extrakt byl poté odpařen za sníženého tlaku. Bylo získáno 0,452 g bezbarvého oleje, charakterizovaného jako sloučenina **4** s výtěžkem 92 %. ¹H NMR (500 MHz, C₆D₆, 298 K): δ 0.45 (s, ²J_{SnH} = 55.5 Hz, 9H, Sn(CH₃)₃), 1.30 (s, 18H, C(CH₃)₃). ¹³C{¹H} NMR (125.76 MHz, C₆D₆, 298 K): δ 3.6 (s, ¹J_{119SnC} = 400.0 Hz, ¹J_{117SnC} = 382.2 Hz, Sn(CH₃)₃), 35.0 (d, ³J_{PC} = 12.0 Hz, C(CH₃)₃), 55.5 (d, ²J_{PC} = 13.4 Hz, C(CH₃)₃). ³¹P{¹H} NMR (202.46 MHz, C₆D₆, 298 K): δ 320.9. ¹¹⁹Sn{¹H} NMR (149.2 MHz, C₆D₆, 298 K): δ -12.7.

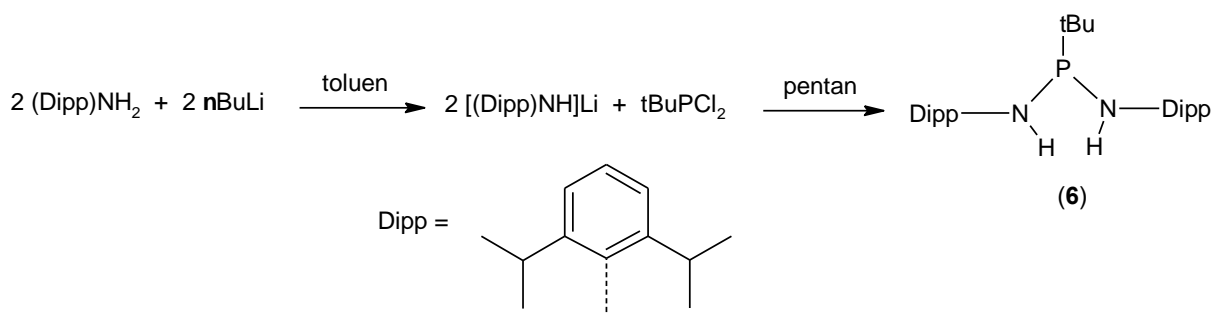
3.3.5. Příprava [(tBuN)₂PSnPh₃] (5)



Roztok sloučeniny **3** připravený *in situ* z 0,42 g (1,2 mmol) výchozí sloučeniny **1** a 1,5 ml 1,6M roztoku *n*BuLi (2,4 mmol) a 0,36 ml tmeda (2,4 mmol) byl za chladu (0 °C) pomalu

přikapán do roztoku 0,93g (2,4mmol) Ph_3SnCl v 10 ml toluenu. Poté byla směs 1 hodinu míchána za laboratorní teploty a následně zahřívána na $50\text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 12 hodin. Toluén byl ze směsi odpařen za sníženého tlaku a odparek znovu rozpuštěn v 15 ml hexanu. Suspenze byla následně zfiltrována, zahuštěna na krystalizační stupeň a krystalizována při $-30\text{ }^\circ\text{C}$. Bylo získáno 1,16 g produktu (výtěžek 91 %) s bodem tání $57\text{ }^\circ\text{C}$. ^1H NMR (500 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 1.10 (s, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 7.19 (m, 9H, Sn-Ph-CH), 7.69 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 6.9\text{ Hz}$, $^3J_{119\text{SnH}} = 49.9\text{ Hz}$, $^3J_{117\text{SnH}} = 64.3\text{ Hz}$, Sn-Ph-CH). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125.76 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 35.0 (d, $^3J_{\text{PC}} = 11.1\text{ Hz}$, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 56.2 (d, $^2J_{\text{PC}} = 11.3\text{ Hz}$, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 128.8 (s, *p*-PhC), 128.9 (s, $^3J_{\text{SnC}} = 12.7\text{ Hz}$, *m*-PhC), 137.3 (s, $^2J_{\text{SnC}} = 45.2\text{ Hz}$, *o*-PhC), 147.7 (s, $^1J_{119\text{SnC}} = 619.0\text{ Hz}$, $^1J_{117\text{SnC}} = 591.0\text{ Hz}$, *ipso*-PhC). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (202.46 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 321.0. $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ NMR (149.2 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ -183.3.

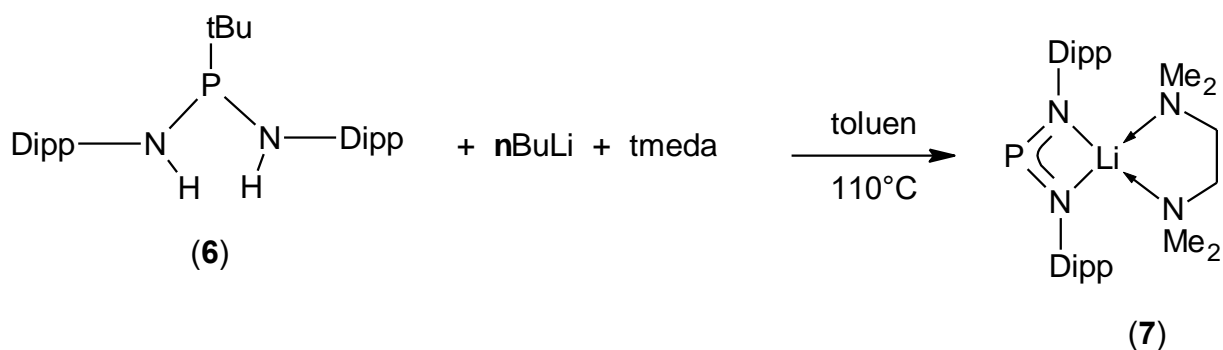
3.3.6. Příprava $t\text{BuP}[\text{N}(\text{H})\text{Dipp}]_2$ (6)



Na vzduchu bylo naváženo 15,12 g (0,085 mol) 2,6-diisopropylanilinu a rozpuštěno v 125 ml pentanu, k tomuto, v ledové lázni podchlazenému, roztoku bylo přidáno 53,3 ml 1,6M roztoku $n\text{BuLi}$. Během přidávání vznikla bílá suspenze, která byla následně pomalu přikapávána do roztoku 40,6 ml 1M roztoku $t\text{BuPCl}_2$ v pentanu. Směs byla míchána tři hodiny a poté byla ponechána 24 hodin sedimentovat kvůli přítomnosti špatně filtrovatelné žluté sraženiny. Tato směs byla následně zfiltrována a čirý žlutý roztok byl odpařen na více jak polovinu, naočkována krystaly produktu (jinak velmi obtížně krystalizuje) a ponechán

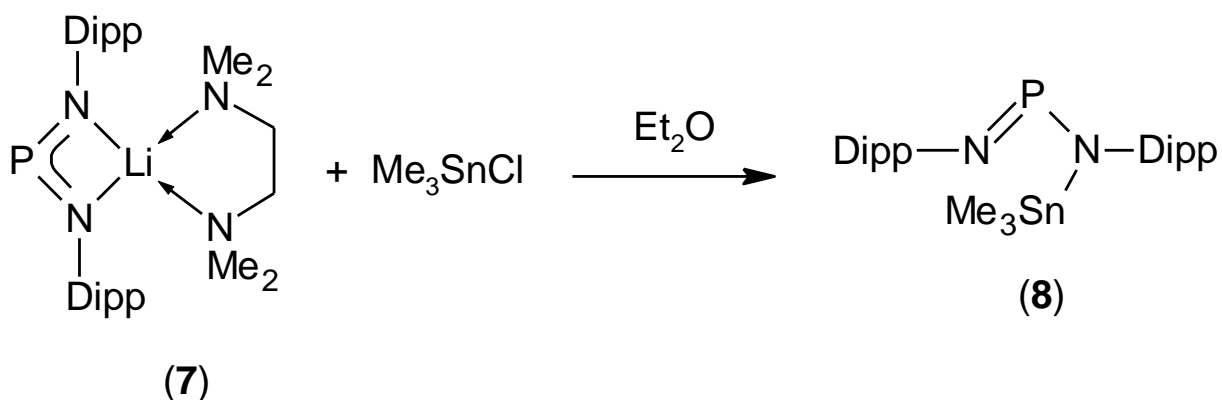
krystalizovat. Bylo získáno 15,03 g produktu (výtěžek 80 %). Produkt byl charakterizován na základě shodných NMR spekter s literaturou^[21]

3.3.7. Příprava [(DippN)₂PLi(TMEDA)] (7)



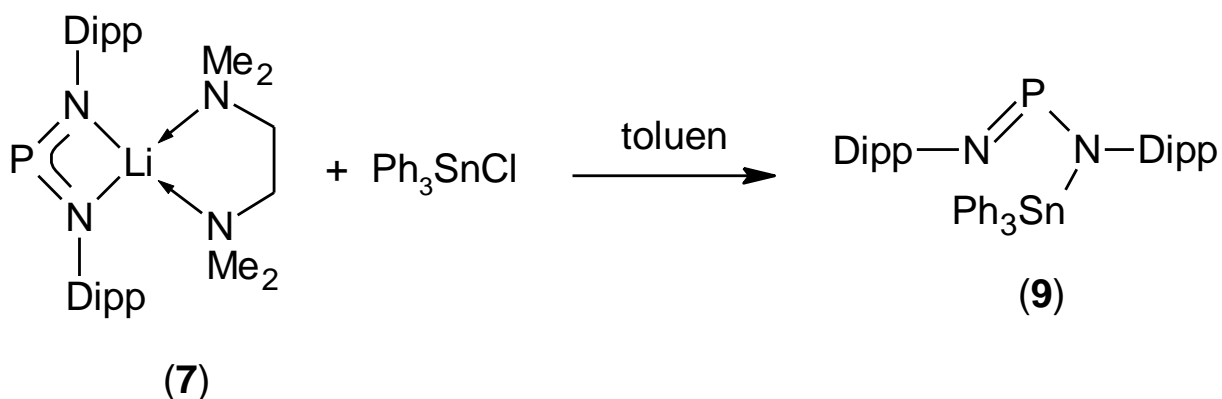
0,45g (1,02 mmol) sloučeniny **6** bylo rozpuštěno v 20 ml toluenu. Poté byl roztok podchlazen na -80°C a bylo k němu pomalu přikapáno 0,64 ml 1,6M roztoku *n*BuLi (1,02 mmol). Směs byla převedena na laboratorní teplotu a bylo přidáno 155 μl tmeda (1,03 mmol). Okamžitě vzniká žlutá sraženina. Směs byla poté zahřívána na 110°C po 12-16 hodin (přičemž byla monitorována pomocí ^{31}P NMR spektroskopie). Toluén byl odpařen za sníženého tlaku a zbytek rozpuštěn ve vroucím Et_2O a ponechán krystalizovat volným chladnutím za lab. teploty. Bylo získáno 0,34g sloučeniny **7** (výtěžek 66 %). NMR data dopovídala těm publikovaným.^[20]

3.3.8. Příprava [(DippN)₂PSnMe₃] (8)



0,35 g (0,69 mmol) sloučeniny **7** bylo rozpuštěno v 10 ml Et₂O a za nízké teploty (-30 °C) byl přidán roztok 0,14g (0,7 mmol) Me₃SnCl rozpuštěného v 10 ml Et₂O. Poté byla směs převedena na laboratorní teplotu a míchána 12 hodin. Následně byla směs zfiltrována, zahuštěna a ponechána krystalizovat při -30 °C. Bylo získáno 0,21g sloučeniny **8** s výtěžkem 55 % a bodem tání 195 °C. ¹H NMR (500 MHz, C₆D₆, 298 K): δ 0.36 (s, ²J_{SnH} = 55.6 Hz, 9H, Sn(CH₃)₃), 1.27 (d, 24H, ³J_{HH} = 7.7 Hz, CH(CH₃)₂), 3.49 (h, 4H, ³J_{HH} = 7.7 Hz, CH(CH₃)₂), 7.08 (m, 2H, Dipp-Ar-CH), 7.14 (d, 4H, ³J_{HH} = 7.5 Hz, Dipp-Ar-CH). ¹³C{¹H} NMR (125.76 MHz, C₆D₆, 298 K): δ -2.6 (s, ¹J_{119SnC} = 391.4 Hz, ¹J_{117SnC} = 373.4 Hz, Sn(CH₃)₃), 24.8 (s, CH(CH₃)₂), 28.9 (s, CH(CH₃)₂), 123.9 (s, Dipp-Ar-CH), 124.9 (s, Dipp-Ar-CH), 140.3 (d, ²J_{PC} = 14.3 Hz, Dipp-Ar-CH), 142.6 (d, ³J_{PC} = 5.5 Hz, Dipp-Ar-CH). ³¹P{¹H} NMR (202.46 MHz, C₆D₆, 298 K): δ 311.6. ¹¹⁹Sn{¹H} NMR (149.2 MHz, C₆D₆, 298 K): δ 56.7.

3.3.9. Příprava [(Dipp)₂PSnPh₃] (9)



0,33 g (0,65 mmol) sloučeniny **7** bylo rozpuštěno v 10 ml toluenu a k vzniklému roztoku byl při 0 °C přidán roztok 0,25 g (0,65 mmol) Ph₃SnCl rozpuštěného v 20 ml toluenu. Po dosažení laboratorní teploty byla směs zahřívána na 60 °C po 12 hodin. Poté byla směs zfiltrována, toluenový filtrát byl odpařen a odparek byl znovu rozpuštěn v 15 ml hexanu a ponechán krystalizovat při -30 °C. Bylo získáno 0,29 g produktu s výtěžkem 61 % a bodem tání 222 °C. ¹H NMR (500 MHz, C₆D₆, 298 K): δ 1.15 (d, 24H, ³J_{HH} = 7.0 Hz, CH(CH₃)₂), 3.38 (h, 4H, ³J_{HH} = 7.0 Hz, CH(CH₃)₂), 7.09 (m, 15H, Dipp-Ar-CH + Sn-Ph-CH), 7.69 (d, 6H, ³J_{HH} = 7.0 Hz, Sn-Ph-CH). ¹³C{¹H} NMR (125.76 MHz, C₆D₆, 298 K): δ 25.1 (s, CH(CH₃)₂), 28.9 (s, CH(CH₃)₂), 124.1 (s, Dipp-Ar-CH), 125.4 (s, Dipp-Ar-CH), 129.2 (s, Sn-Ph-CH), 130.1 (s, ³J_{SnC} = 13.4 Hz, Sn-Ph-CH), 137.8 (s, ²J_{SnC} = 43.9 Hz, Sn-Ph-CH), 140.0 (s, ¹J_{119SnC} = 612.0 Hz, ¹J_{117SnC} = 584.0 Hz, Sn-Ph-CH), 140.1 (d, ²J_{PC} = 12.8 Hz, Dipp-Ar-CH), 143.4 (d, ³J_{PC} = 5.0 Hz, Dipp-Ar-CH). ³¹P{¹H} NMR (202.46 MHz, C₆D₆, 298 K): δ 311.6. ¹¹⁹Sn{¹H} NMR (149.2 MHz, C₆D₆, 298 K): δ -129.6.

4. DISKUZE VÝSLEDKŮ

Jak bylo uvedeno výše cílem této bakalářské práce bylo připravit bis(imido)fosfináty, respektive jejich lithné komplexy, a hlavně pokusit se zjednodušit jejich přípravu. Následně otestovat jejich reaktivitu s cínčitými sloučeninami.

Prvním cílem bylo připravit lithný komplex $[(t\text{BuN})_2\text{PLi}(\text{TMEDA})]$ (**3**). Jeho příprava byla popsána již v teoretické části (**Schéma 18**), kdy bylo třeba reakční směs zahřívat po dobu jednoho týdne, což samozřejmě není ideální. V rámci této práce se dle našeho názoru povedlo její syntézu zjednodušit. Při její přípravě se vycházelo z výše popsaného a relativně velmi dobře dostupného prekurzoru $[\{t\text{BuN}(\text{H})\text{P}(\mu\text{-N}t\text{Bu})\}_2]$ (**1**), který byl ponechán reagovat se dvěma ekvivalenty $n\text{BuLi}$ v přítomnosti jednoho ekvivalentu tmeda. Tento postup sice poskytl polymerní a nerozpustnou sloučeninu $[\{t\text{BuNP}(\mu\text{-N}t\text{Bu})\}_2\text{Li}_2(\text{tmeda})_2]_n$ (**2**), kterou bylo ovšem možné záhřevem s dalším ekvivalentem tmeda převést na finální požadovaný produkt **3**.

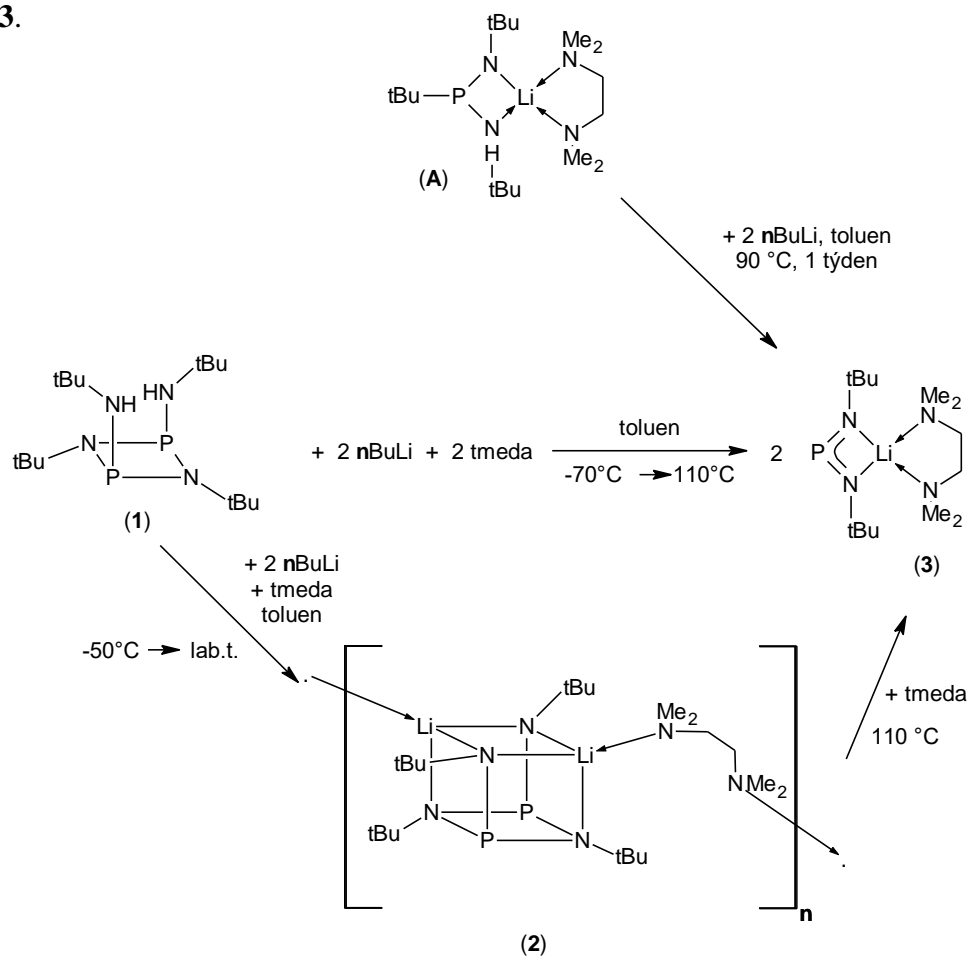


Schéma 20. Různé možnosti přípravy lithného komplexu $[(t\text{BuN})_2\text{PLi}(\text{TMEDA})]$ (**3**)

Důležité je, že oba tyto kroky lze uskutečnit najednou. Lze nechat reagovat prekurzor **1** se dvěma ekvivalenty *n*BuLi a tmeda a po zahřátí v toluenu vzniká *in situ* námi kýžený lithný komplex **3** v prakticky kvantitativních výtěžcích. Celý postup je znázorněn na **Schéma 20**.

V literatuře^[22] je možno najít i další způsob přípravy komplexu **3** a to z monolithné sloučeniny (**Schéma 20A**) zahřátím v toluenu na 24h. Jelikož dalším cílem této práce byla syntéza lithného komplexu [(DippN)₂PLi(TMEDA)] (**7**) a navíc není možné připravit prekurzor [{DippN(H)P(μ-NDipp)}₂] tzn. analog sloučeniny **1** musela být hledána jiná cesta přípravy. Právě reakce uvedená na **Schéma 20A** se zdála být slibnou cestou. Jako prekurzor zde byl tedy použit [*t*BuP[N(H)Dipp]₂] (**6**), který byl nechán reagovat s jedním ekvivalentem *n*BuLi a tmeda a zahříván v toluenu 12h. Tento postup opravdu vedl ke vzniku požadovaného produktu [(DippN)₂PLi(tmeda)] (**7**) (**Schéma 21**), který bylo možné získat i v krystalické formě, a to rekrystalizací z diethyletheru.

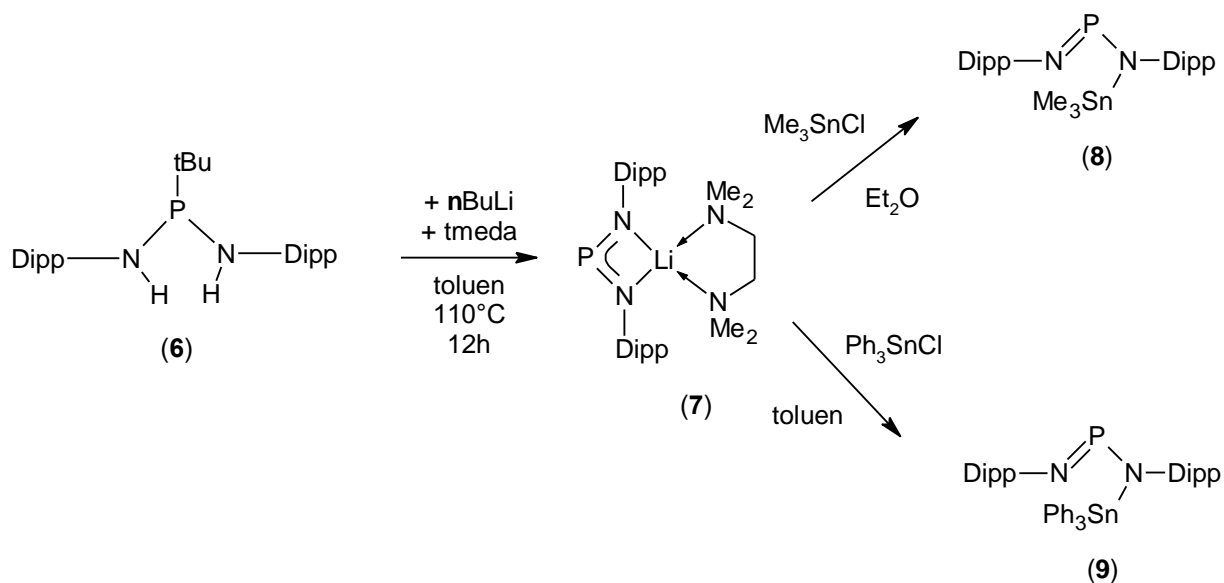


Schéma 21. Příprava komplexu **7** a triorganocíníčitých derivátů **8** a **9**

Oba produkty **3** i **7** byly charakterizovány pomocí NMR spektroskopie a bylo možné je tedy dále využívat. Dalším cílem byly tedy reakce obou lithných derivátů **3** a **7** s cínčitými sloučeninami Ph_3SnCl a Me_3SnCl . Východí lithný komplex **3** s oběma cínčitými sloučeninami reaguje velmi ochotně v toluenu, přičemž u stericky náročnějšího derivátu bylo nutné směs zahřívát na 50°C po 12h. Vzniklé triorganocínčité deriváty **4** a **5** (Schéma 22) byly izolovány ve velmi slušných výtěžcích ve formě oleje, respektive krystalické látky.

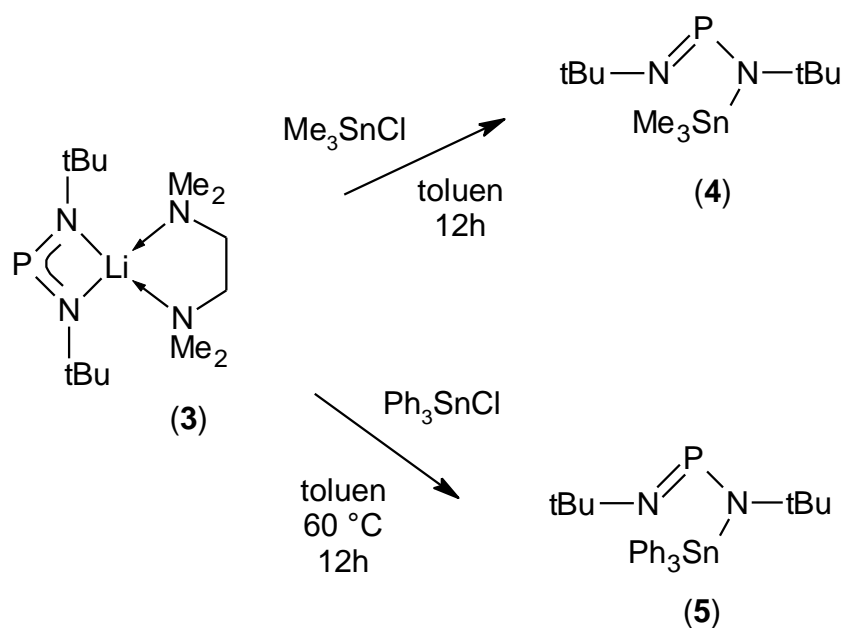


Schéma 22. Přípravy triorganocínčitých derivátů **4** a **5**

Obdobně reaguje i druhý lithný komplex **7** se stejnými organocínčitými sloučeninami. Přičemž vznikali triorganocínčité deriváty **8** a **9** (Schéma 21) v uspokojivých výtěžcích. Tyto reakce potvrzují, že oba komplexy **3** a **7** lze využít v budoucnu pro syntézu komplexů dalších kovů.

5. ZÁVĚR

Závěrem lze konstatovat, že byly vyvinuty zjednodušené postupy pro přípravu lithných komplexů bis(imido)fosfinátů, $[(t\text{BuN})_2\text{PLi}(\text{TMEDA})]$ (**3**) a $[(\text{DippN})_2\text{PLi}(\text{TMEDA})]$ (**7**). Dále byla studována reaktivita těchto sloučenin s triorganocíníčitými sloučeninami typu R_3SnCl ($\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$). Ve všech případech bylo možné bez problémů izolovat očekávané komplexy cíničité, tj. $[(t\text{BuN})_2\text{PSnR}_3]$ ($\text{R} = \text{Me}$ (**4**) a Ph (**5**)) a $[(\text{DippN})_2\text{PSnR}_3]$ ($\text{R} = \text{Me}$ (**8**) a Ph (**9**)). Tím bylo ověřeno, že deriváty **3** a **7** budou pravděpodobně v budoucnu použitelné i pro přípravu komplexů jiných kovů.

6. POUŽITÁ LITERATURA

- [1] CHLUPATÝ, Tomáš a RŮŽIČKA, Aleš. Hybrid amidinates and guanidates of main group metals. *Coordination Chemistry Reviews*. **2016**, 314, 103-113
- [2] GREEN, Ross, WALKER, Alicia C., BLAKE, Matthew P. a MOUNTFORD, Philip. Synthesis, characterisation and structural studies of amidinate and guanidinate alkaline earth-transition metal bonded complexes. *Polyhedron*. **2016**, 116, 64-75
- [3] LYHS, Benjamin, SCHULZ, Stephan, WESTPHAL, Ulrich, BLÄSER, Dieter, BOESE Roland a BOLTE Michael. Heteroleptic Amidinate Complexes of Heavy Group 15 Elements - Synthesis, X-ray Crystal Structures and Theoretical Calculations. *European Journal of Inorganic Chemistry*. **2009**, 15, 2247-2253
- [4] EDELMANN, Frank T. Lanthanide amidinates and guanidates in catalysis and materials science: a continuing success story. *Chemical Society Reviews*. **2012**, 41, 7657-7672
- [5] BOND, Andrew D., DOYLE, Emma, GARCÍA, L. Felipe et al. Thermodynamic/Kinetic Control in the Isomerization of the $[\{t\text{BuNP}(\mu\text{-NtBu})\}_2]^{2-}$ Ion. *Chemistry - A European Journal*. **2004**, 10, 2271-2276
- [6] BEWERIES, Torsten, KUZORA, Rene, ROSENTHAL, Uwe, SCHULZ Axel a VILLINGER Alexander. $[\text{P}(\mu\text{-Nter})_2]$: A Biradicaloid That Is Stable at High Temperature. *Angewandte Chemie International Edition*. **2011**, 50, 8974-8978
- [7] AXENOV, Kirill V., V. KOTOV, Vasily, KLINGA, Martti, LESKELÄ, Markku a REPO, Timo. New Bulky Bis(amino)cyclodiphosph(III)azanes and Their Titanium(IV) Complexes: Synthesis, Structures and Ethene Polymerization Studies. *European Journal of Inorganic Chemistry*. **2004**, 2004, 695-706
- [8] SCHRANZ, Ingo, STAHL, Lothar a STAPLES, Richard J. Polycyclic Bis(tert - butylamido)cyclodiphosph(III)azane Complexes of Lithium and Magnesium: Their Syntheses, Molecular Structures, and Relationships to Isoelectronic Cyclodisilazane Derivatives. *Inorganic Chemistry*. **1998**, 37, 1493-1498

- [9] BRASK, Justin K., CHIVERS, Tristram, KRAHN, Mark L. a PARVEZ, Masood. $\{Li[P(N^tBu)_2]\}_4 \cdot 0.25P_4(N^tBu)_6$: Solvent and Substituent Effects on the Structures and Reactivity of 1,3-Diaza-2-phosphaallyllithium Complexes. *Inorganic Chemistry*. **1999**, 38, 290-295
- [10] HINZ, Alexander, SCHULZ, Axel a VILLINGER, Alexander. A Mixed Arsenic-Phosphorus Centered Biradicaloid. *Angewandte Chemie International Edition*. **2014**, 54, 668-672
- [11] ALBAHILY, Khalid, KOÇ, Ece, AL-BALDAWI, Danya, SAVARD, Didier, GAMBAROTTA, Sandro, BURCHELL Tara J. a DUCHATEAU Robbert. Chromium Catalysts Supported by a Nonspectator NPN Ligand: Isolation of Single-Component Chromium Polymerization Catalysts. *Angewandte Chemie International Edition*. **2008**, 47, 5816-5819
- [12] ALBAHILY, Khalid, SHAIKH, Yacoob, SEBASTIAO, Elena, GAMBAROTTA, Sandro, KOROBKOV Ilia a GORELSKY Serge I. Vinyl Oxidative Coupling as a Synthetic Route to Catalytically Active Monovalent Chromium. *Journal of the American Chemical Society*. **2011**, 133, 6388-6395
- [13] ALBAHILY, Khalid, FOMITCHEVA, Valeria, SHAIKH, Yacoob, SEBASTIAO, Elena, GORELSKY, Serge I., GAMBAROTTA, Sandro, KOROBKOV Ilia a DUCHATEAU, Robbert. New Self-Activating Organochromium Catalyst Precursor for Selective Ethylene Trimerization. *Organometallics*. **2011**, 30, 4201-4210
- [14] WIRRINGA, Uwe, ROESKY, Herbert W., NOLTEMEYER, Mathias a SCHMIDT, Hans-Georg. The First Heteroallyl Metal Complexes of Arsenic with the Coordination Number 2. *Angewandte Chemie International Edition in English*. **1993**, 32, 1628-1630
- [15] HINZ, Alexander, SCHULZ, Axel a VILLINGER, Alexander. Synthesis of a Molecule with Four Different Adjacent Pnictogens. *Chemistry - A European Journal*. **2016**, 22, 12266-12269
- [16] HINZ, Alexander, SCHULZ, Axel a VILLINGER, Alexander. Synthesis of Heavy Cyclodipnictadiphosphanes $[ClE(\mu-P-Ter)]_2$ [E = P, As, Sb, or Bi; Ter = 2,6-bis(2,4,6-trimethylphenyl)phenyl]. *Inorganic Chemistry*. **2016**, 55, 3692-3699

- [17] HINZ, Alexander, SCHULZ, Axel a VILLINGER, Alexander. Accessing heavy allyl-analogous $[(\text{TerN})_2\text{E}]^-$ (E = Sb, Bi) ions and their reactivity towards ECl_3 . *Chemical Communications*. **2015**, 51, 11437-11440
- [18] HINZ, Alexander, ROTHE, Julia, SCHULZ, Axel a VILLINGER, Alexander. Reduction of dichloro(diaza-phospha)stibanes – isolation of a donor-stabilized distibonium dication. *Dalton Transactions*. **2016**, 45, 6044-605
- [19] HINZ, Alexander, SCHULZ, Axel a VILLINGER, Alexander a WOLTER Jan-Martin. Cyclo -Pnicta-triazanes: Biradicaloids or Zwitterions?. *Journal of the American Chemical Society*. **2015**, 137, 3975-3980
- [20] VRÁNA, Jan, KETKOV, Sergey, JAMBOR, Roman, RŮŽIČKA, Aleš, LYČKA, Antonín a DOSTÁL Libor. Germylenes and stannylenes stabilized within N_2PE rings (E = Ge or Sn): combined experimental and theoretical study. *Dalton Transactions*. **2016**, 45, 10343-10354
- [21] BAUER, Tillmann, SCHULZ, Stephan a NIEGER, Martin. Bisaminophosphane – Synthese, Struktur und Reaktivität. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. **2001**, 627, 266-270.
- [22] VRÁNA, Jan, JAMBOR, Roman RŮŽIČKA, Aleš a DOSTÁL, Libor. New synthetic strategies leading to $[\text{RNPNR}]^-$ anions and the isolation of the $[\text{P}(\text{N}t\text{-Bu})_3]^{3-}$ trianion. *Dalton Transactions*. **2018**, v tisku, DOI: 10.1039/C8DT02141

ÚDAJE PRO KNIHOVNICKOU DATABÁZI

Název práce	Nové možnosti přípravy monoanionických N,P,N-chelatujících ligandů
Autor práce	Matouš Humplík
Obor	Farmakochemie a medicínální materiály
Rok obhajoby	2018
Vedoucí práce	doc. Ing. Libor Dostál, Ph.D
Anotace	<p>V této bakalářské práci byla vypracována literární rešerše o bis(imido)fosfinátech (nebo jejich možných derivátech) a jejich reaktivitě s kovy především 1. skupiny periodického systému, popisu jejich vlastností, struktury a možností syntézy.</p> <p>Experimentální část se zabývá přípravou výše uvedených bis(imido)fosfinátů pomocí jednodušších postupů a jejich využití v následných reakcích s triorganocíníčitými sloučeninami, pro ověření jejich budoucího využití pro přípravu komplexů jiných kovů.</p>
Klíčová slova	Bis(imido)fosfináty, lithné sloučeniny, organocíníčité sloučeniny, N,P,N-chelatující ligandy