

STŘEDOŠKOLSKÁ ODBORNÁ ČINNOST

Reakce difosfinoazinů se sloučeninami Cr(III) a Pt(II)

Autoři:

Jan Rezek

Škola:

**Masarykova střední škola chemická
Praha**

Studijní obor:

28 - 44 - M/01 Aplikovaná chemie

Konzultant:

doc. Ing. Jan Čermák, CSc.

Praha 2012

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem svou práci vypracoval samostatně pod vedením pana doc. Ing. Jana Čermáka, CSc. a použil jsem pouze podklady uvedené v přiloženém seznamu.

Nemám závažný důvod proti zpřístupňování této práce v souladu se zákonem č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) v platném znění.

V dne podpis:

Děkuji panu doc. Ing. Janu Čermákovi, CSc. za velmi obětavou pomoc, podnětné připomínky a užitečné rady, které mi během práce poskytoval. Dále děkuji Ing. Lucii Červenkové, PhD za pomoc při změření spekter

Obsah

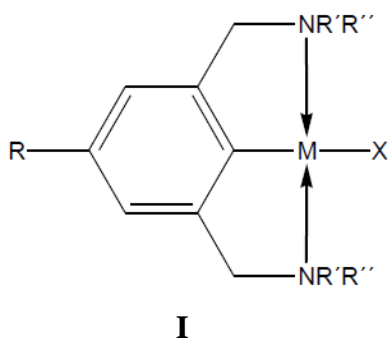
Teoretická část	1-3
Úvod.....	1
Azinové komplexy.....	2
Cíl práce	3
Experimentální část	4-21
Seznam použitých chemikálií.....	4
Obecné postupy.....	5
Instrumentální metody.....	5
Příprava výchozích látek	6
Reakce difosfinoazinů s $\text{PtCl}_2(\text{n}^4\text{-C}_8\text{H}_{12})$	7
Reakce difosfinoazinů s $\text{PtCl}_2(\text{n}^4\text{-C}_8\text{H}_{12})$ a s NEt_3	12
Reakce difosfinoazinových komplexů Pt(II) s $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Ag}$ a s $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$	16
Reakce difosfinoazinů s a $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{THF}$	20
Výsledky a diskuze	22-31
Závěr	32
Seznam použitých zkratk	33
Seznam použité literatury	34

Teoretická část

Úvod

V moderní organokovové chemii se často zkoumají syntézy nových, více sofistikovanějších homogenních katalyzátorů, díky kterým lze provádět organické reakce chemo-, regio- a nebo stereoselektivněji za mírných podmínek a s vysokými výtěžky. Kvůli těmto požadavkům se začali zkoumat komplexy přechodných kovů s terdentátními ligandy X-Y-Z. Existuje celá škála ligandů obsahující postranní měkké donorové atomy a centrální uhlíkový atom, který vytváří pevnou vazbu s kovem. Tyto ligandy se v literatuře nazývají „pincer“ ligandy. Tyto látky se staly jedním z nejméně studovaných odvětví organokovové chemie pro svoje výjimečné vlastnosti. Typ ligandu **I** se např. využívá k přípravě niklových komplexů, které jsou katalyticky aktivní při Kharaschově adici halogenmetanů na alkeny. Komplex Mg(II) může být použit jako katalyzátor cross-couplingu Grignardových činidel s alkylbromidy.

Dále existují podobné komplexy s P,C,P (katalýza dehydrogenačních reakcí, Heckova reakce, aktivace pevných vazeb); P,C,N; O,C,O; S,C,S; P,O,P nebo a P,N,P ligandovou kostrou. Všechny tyto „pincer“ ligandy mají společnou vlastnost, a to je tvorba dvou stejně velkých, častěji pětičlenných metalacyklů. Dále existuje druhá skupina terdentátních ligandů, které obsahují jen tři koordinující se donorové atomy (např. N,N,N)

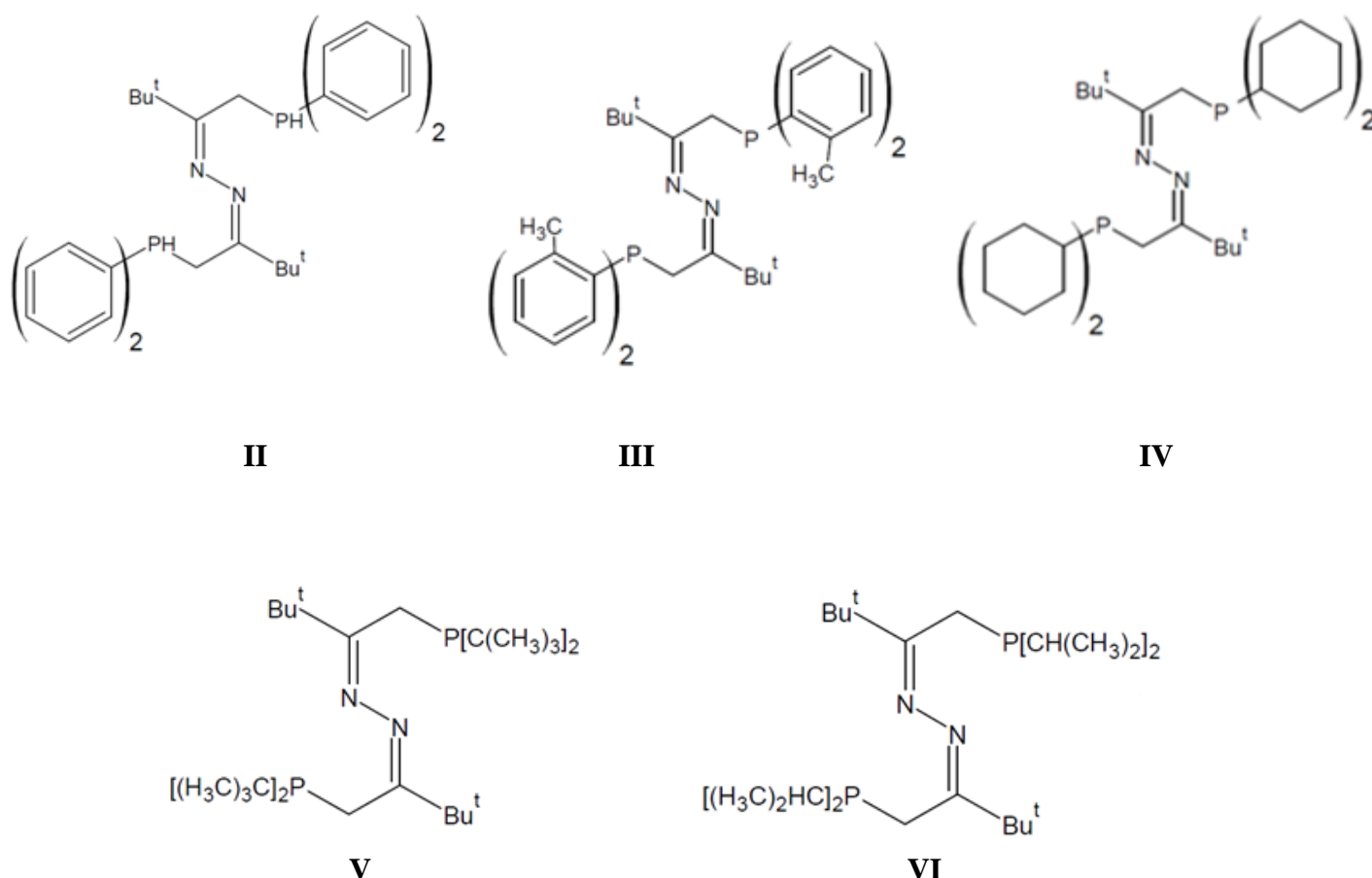


Obr. I Obecná struktura N,C,N „pincer“ komplexu

Azinové komplexy

Difosfinoaziny jsou látky (nejvíce podobné s P,N,P ligandy), které se mohou koordinovat třemi heteroatomy. Koordinují se centrálním atomem dusíku a dvěma atomy fosforu na konci uhlíkového řetězce. Oproti „pincer“ ligandů se difosfinoaziny koordinují k centrálnímu atomu kovu tak, že vznikají dva jinak velké cyklické kruhy s rozdílnou silou vazby mezi fosforem a kovem. K různé koordinaci také přispívá nízká energetická bariéra izomerie na C=N vazbě. Tato energie je srovnatelná s energií bariéry rotace v hydrazinech.

Doposud je známo 5 různých difosfinoazinových ligandů – **II**, **III**, **IV**, **V**, **VI**. **II** byl objeven týmem Shawa roku 1992 a později roku 2001 Čermák a jeho kolektiv publikovali syntézu ligandů s dalšími fosfinovými skupinami (**II**, **III**, **IV**, **V**). Ty se koordinují k centrálnímu atomu kovu monodentátně, bidentátně, nebo terdentátně. V komplexech s terdentátně koordinovaným difosfinoazinovým ligandem jsou nesterjně dlouhá fosfinová ramena, která mohou mít různé koordinační vlastnosti a tím tak mohou ovlivňovat katalytickou aktivitu konečných komplexů.



Moje práce navazuje např. na dizertační práci Pošty [1], který připravil difosfinoazinové komplexy rhodia a iridia, dále na ročníkovou práci Storcha [2], který pracoval na komplexech halogenidů niklu s difosfinoaziny, dále na ročníkovou práci Vojtíka [3], který pracoval na kondenzaci ketofosfinů s fosfinohydrazony, na práci Gruse [4], který se zabýval syntézami difosfinoazinů s komplexy Pd(II), a na další práce.

Jsou známy syntézy difosfinoazinů se sloučeninami Mo, W, Rh, Ir, Ni, Pd, Cu, Ag a Au. Dále byl připraven deprotonovaný komplex Pt(II) ligandu BDPA. Já jsem se pokusil o některé syntézy komplexů Cr(III) a Pt(II) s difosfinoaziny.

Cíl práce

Cílem práce bylo syntetizovat a charakterizovat difosfinoazinové komplexy Cr(III) a Pt(II).

Experimentální část

Seznam použitých chemikálií

Název:	Strukturní vzorec:
Bis(difenylofosfino)pinakolonazin	$\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{C}^t\text{Bu}=\text{N} - \text{N}=\text{C}^t\text{BuCH}_2\text{PPh}_2$
Bis(dicyklohexylfosfino)pinakolonazin	$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{CH}_2\text{C}^t\text{Bu}=\text{N} - \text{N}=\text{C}^t\text{BuCH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2$
Bis(diisopropylfosfino)pinakolonazin	$\text{P}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]_2\text{CH}_2\text{C}^t\text{Bu}=\text{N} - \text{N}=\text{C}^t\text{BuCH}_2\text{P}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]_2$
Bis(diterc-butylfosfino)pinakolonazin	$\text{P}[\text{C}(\text{CH}_3)_3]_2\text{CH}_2\text{C}^t\text{Bu}=\text{N} - \text{N}=\text{C}^t\text{BuCH}_2\text{P}[\text{C}(\text{CH}_3)_3]_2$
Bis(di- <i>o</i> -tolylfosfino)pinakolonazin	$(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_2\text{PCH}_2\text{C}^t\text{Bu}=\text{N} - \text{N}=\text{C}^t\text{BuCH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_2$
(1,5-cyklooktadien)dichloroplatnatý komplex	$\text{PtCl}_2(\text{n}^4\text{-C}_8\text{H}_{12})$
Chlorid chromitý tris(tetrahydrofuranát)	$\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{THF}$
Triethylamin	$\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$
Trifluormethansulfonát stříbrný	$\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Ag}$
Kyselina trifluormethansulfonová	$\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$
Tetrachloroplatnatan draselný	K_2PtCl_4
Hexachloroplatičitan draselný	K_2PtCl_6

Rozpouštědla:

Název:	Sumární vzorec:
Tetrahydrofuran	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$
Dichlormethan	CH_2Cl_2
Chloroform	CHCl_3
Methanol	CH_3O
Diethylether	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$

Obecné postupy

Schlenkova technika

Cílem Schlenkovy techniky je bezpečná práce s látkami citlivými na vzduchu (látky reagující s kyslíkem, vodní parou, popř. i dusíkem). Technika práce využívá kombinace vakua a proudu inertního plynu (vysoce čistého dusíku nebo argonu, čistota nejméně 99,9995 %, obsah H₂O a O₂ <1 ppm). Při této metodě se využívá speciální laboratorní nádobí (Schlenkovy baňky), které má nejméně dva otvory (kohout, zábrus) umožňující evakuaci a následné napuštění inertním prostředím.

Základním nástrojem pro používání Schlenkovské metody je tzv. vakuum-argonový manifold (označovaný jako „vakuová linka“). Tato linka je složena ze dvou trubic spojených s aparaturou pomocí vakuových hadic. Jedna trubice je napojena přes vymrazovačku na olejovou vývěvu a druhá trubice je napojena na inertní plyn. Vymrazovačka slouží k ochraně olejové vývěvy před korozivními plyny a částečně před aerosoly. Při práci s vývěvou je vymrazovačka ponořena do chladicí lázně z kapalného dusíku o teplotě $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$, popř. do lázně z ethanolu, který je ochlazen suchým ledem.

Filtrace (ve Schlenkově technice)

Ve Schlenkově technice máme několik způsobů jak filtrovat. Jedním ze způsobů je fritra s kohoutem, která se dá naplnit inertním prostředím a druhou možností je tzv. filtrace přes kanylu, kde se využívá přetlaku jedné z baněk. Kanyla je ocelová s ocelovým zakončením válcovitého tvaru, kde vnitřek je kuželový. Zakončení se omotá teflonovou páskou kvůli těsnění, a pak se překryje filtračním papírem.

Instrumentální metody

NMR Nukleární magnetická resonance

Příprava výchozích látek

1. Redukce K_2PtCl_6 na K_2PtCl_4 [5]

Do 200 mL kuželové baňky jsem nasypal 1,035 g $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ a 7,5 g K_2PtCl_6 . Látky jsem rozpustil v 60 mL H_2O . Tento roztok jsem zahříval horkovzdušnou pistolí na bod varu H_2O . Na začátku reakce (dosažení teploty varu vody) unikal plyn, který po cca 3 min přestal. Dále jsem roztok zahříval po dobu 13 – 15 min. Po 10 min stání jsem přidal 15 mL H_2O , což zapříčinilo vyloučení zeleného prášku. Nechal jsem reagovat 20 min a poté jsem roztok zfiltraval přes papír. Filtrát jsem nechal odpařit na vodní lázni (odpařeno 90 – 95 %). Provedl jsem filtraci na Buchnerově nálevce a tmavočervené krystaly jsem nejprve promyl malým množstvím H_2O , pak EtOH a na závěr Et_2O . Sušení bylo provedeno na vzduchu.

$$m = 5 \text{ g} \Rightarrow 79 \%$$

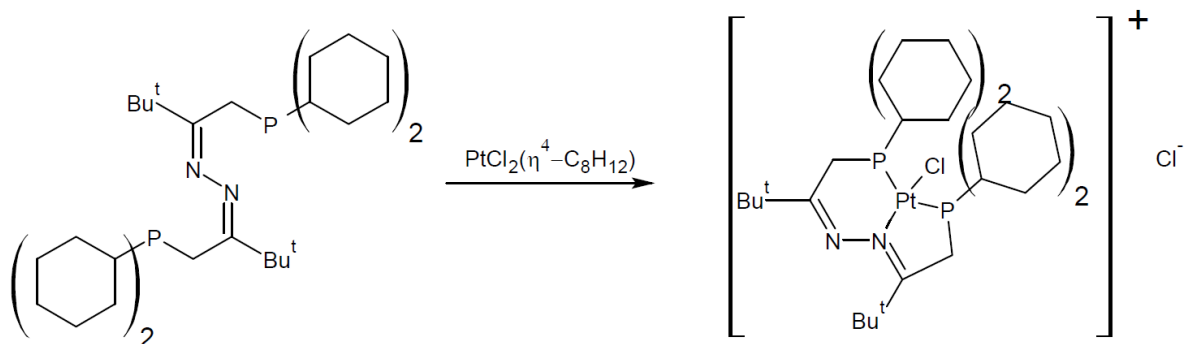
2. Příprava $\text{PtCl}_2(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})$ [6]

Do Schlenkovy baňky jsem nasypal 5 g K_2PtCl_4 . Látku jsem rozpustil v 80 mL H_2O a pak jsem přidal 120 mL CH_3COOH a na závěr 5 mL C_8H_{12} . Za stálého míchání jsem nechal látky reagovat 30 min při 90°C (začaly vypadávat nažloutlé krystaly). Roztok jsem odpařil ve vakuu na 1/3 a poté jsem zfiltraval.

$$m = 4 \text{ g} \Rightarrow 87 \%$$

Reakce difosfinoazinů s $\text{PtCl}_2(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})$

3. Příprava $[\text{Pt}(\text{BDCPA})\text{Cl}]^+ \text{Cl}^-$ z BDCPA a $\text{PtCl}_2(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})$

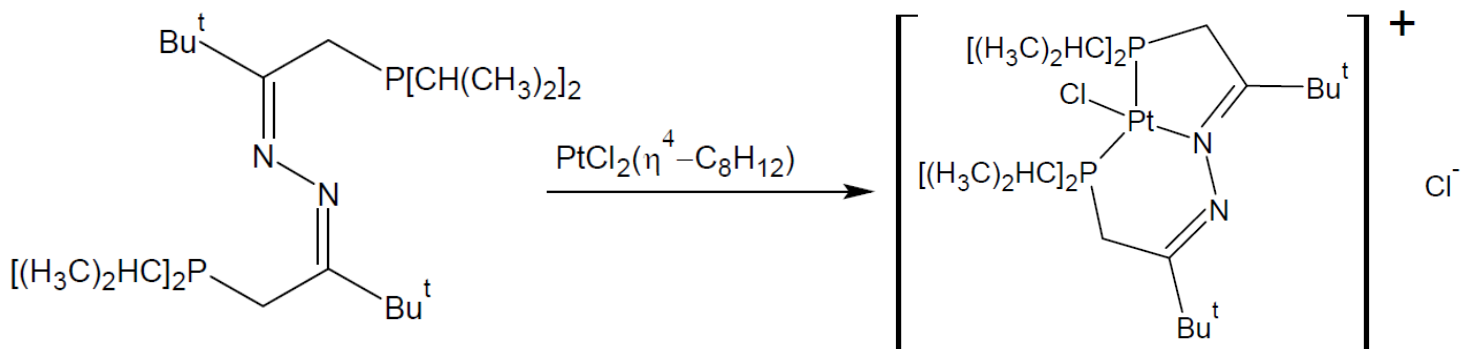


Navážil jsem 0,40 g BDCPA a 0,25 g $\text{PtCl}_2(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})$. Látky jsem nasypal do Schlenkovy baňky naplněné inertním plynem a opatřeném míchadlem. Směs jsem rozpustil v 5 mL CH_2Cl_2 a začal jsem míchat. Nechal jsem míchat 3 – 4 hodiny (pozoroval jsem zbarvení mírně do oranžova). Zfiltroval jsem přes kanylu do baňky a filtrát jsem odpařil ve vakuu do sucha → vakuová pěna (oranžovohnědá barva). Za předpokladu, že se látka na vzduchu nerozkládá, jsem dál pracoval na vzduchu. Snažil jsem se vypěstovat čisté krystaly, proto jsem produkt rozpustil v 1 mL CH_2Cl_2 a přidal jsem 3 mL CH_3OH . Nechal jsem týden stát. Po týdnu nevytáhlo nic. Zfiltroval jsem roztok přes filtrační papír do baňky a znovu jsem nechal odpařit produkt do sucha ve vakuu. Vakuovou pěnu jsem opět rozpustil v 1 mL CH_2Cl_2 a přidal jsem 3 mL diethyletheru. Po 7 dnech jsem pozoroval malou změnu (vypadlo malé množství produktu). Přidal jsem pro větší výtěžek ještě 1,5 mL diethyletheru a nechal jsem látku stát týden v mrazáku. Přidání diethyletheru nepomohlo. Opět jsem odpařil do sucha. Produkt jsem rozpustil v 0,6 ml CH_2Cl_2 a přidal jsem místo diethyletheru pentan. Po týdnu jsem mohl pozorovat vypadnutí krystalů v amorfní látce. Dekantoval jsem supernatant a amorfní látku, kde se ukázalo, že krystaly nevytáhly, jsem odpařil do sucha → vakuová pěna.

- Výtěžek: $m \{[\text{Pt}(\text{BDCPA})\text{Cl}]^+ \text{Cl}^-\} = 0,27 \text{ g} \Rightarrow 41 \%$

^1H NMR (CDCl_3): 1.1-2.4 (44H, bm), 1.29 (9H, s), 1.47 (9H, s), 2.83 (2H, dd, $^2\text{J}(\text{PH}) = 11.2 \text{ Hz}$, $^4\text{J}(\text{PH}) = 3.1 \text{ Hz}$), 3.81 (2H, dd, $^2\text{J}(\text{PH}) = 9.5 \text{ Hz}$, $^4\text{J}(\text{PH}) = 4.8 \text{ Hz}$); ^{31}P NMR (CDCl_3): 62.6 (P_1), 51.2 (P_2), $^2\text{J}(\text{PP}) = 392 \text{ Hz}$, $^1\text{J}(\text{PtP}_1) = 2607 \text{ Hz}$, $^1\text{J}(\text{PtP}_2) = 2357 \text{ Hz}$; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): 13.45 (d, $^1\text{J}(\text{PC}) = 18 \text{ Hz}$, CH_2P), 25.39 (s, CH_2), 26.16 (s, CH_2), 26.29 (s, CH_2), 26.58 (s, CH_2), 26.74 (s, CH_2), 27.33 (s, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 27.78 (s, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 29.19 (s, CH_2), 31.64 (d, $^1\text{J}(\text{PC}) = 25.8 \text{ Hz}$, PCH), 33.25 (d, $^1\text{J}(\text{PC}) = 27.5 \text{ Hz}$, PCH), 33.84 (d, $^1\text{J}(\text{PC}) = 25.6 \text{ Hz}$, CH_2P), 41.43 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 41.79 (d, $^3\text{J}(\text{PC}) = 5.1 \text{ Hz}$, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 175.66 (s, $\text{C}=\text{N}$), 194.87 (s, $\text{C}=\text{N}$).

4. Příprava $[\text{Pt}(\text{BDIPA})\text{Cl}]^+ \text{Cl}^-$ z BDIPA a $\text{PtCl}_2(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})$

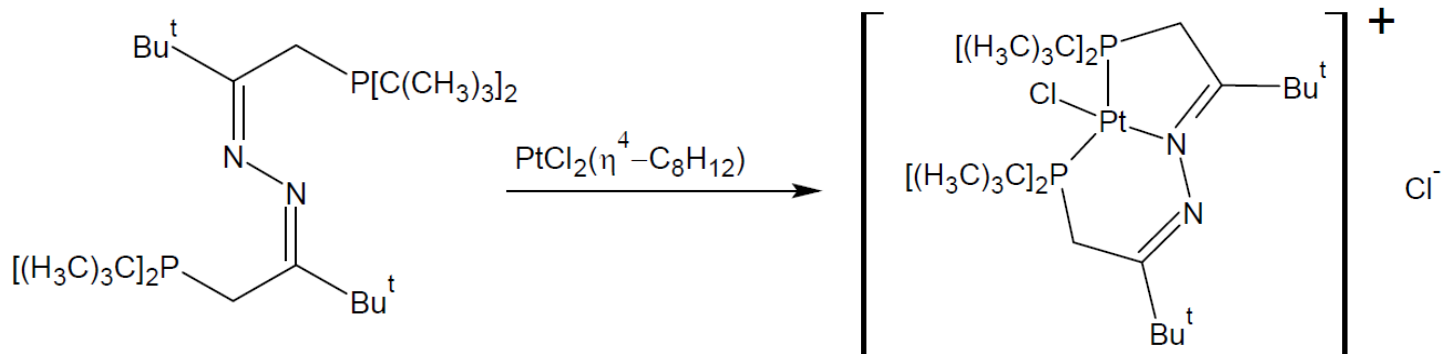


Navážil jsem 0,4002 g BDIPA v Glove-boxu kvůli podezření, že BDIPA se rychleji na vzduchu rozkládá. Po vytažení Schlenkovy baňky jsem přidal 0,35 g $\text{PtCl}_2(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})$. Směs jsem rozpustil v 5 mL CH_2Cl_2 a začal jsem míchat. Nechal jsem míchat 3 – 4 hodiny. Zfiltroval jsem roztok přes kanylu do Schlenkovy baňky a odpařil jsem filtrát do sucha ve vakuu → vakuová pěna (do oranžova). Snažil jsem se vypěstovat čisté krystaly, proto jsem produkt rozpustil v 1 mL CH_2Cl_2 a přidal jsem 3 mL CH_3OH . Metanol se však ukázal jako nevhodný a tak jsem roztok zfiltroval přes papír a opět jsem nechal odpařit do sucha. Vakuovou pěnu jsem rozpustil v 1 mL CH_2Cl_2 a přidal jsem 3 mL diethyletheru. Po týdnu jsem mohl pozorovat vypadnutí krystalů. Zbýlý roztok jsem odstranil kanylou a produkt jsem odpařil do sucha.

- Výtěžek: $m \{[\text{Pt}(\text{BDIPA})\text{Cl}]^+ \text{Cl}^-\} = 0,26 \text{ g} \Rightarrow 34 \%$

^1H NMR (CDCl_3): 1.18-1.39 (24H, m), 1.20 (9H, s), 1.36 (9H, s), 2.5 – 2.65 (4H, bm), 2.72 (2H, dd, $^2\text{J}(\text{PH}) = 11.7 \text{ Hz}$, $^4\text{J}(\text{PH}) = 3.7 \text{ Hz}$), 3.69 (2H, dd, $^2\text{J}(\text{PH}) = 9.2 \text{ Hz}$, $^4\text{J}(\text{PH}) = 4.4 \text{ Hz}$); ^{31}P NMR (CDCl_3): 71.4 (P_1), 60.1 (P_2), $^2\text{J}(\text{PP}) = 385 \text{ Hz}$, $^1\text{J}(\text{PtP}_1) = 2606 \text{ Hz}$, $^1\text{J}(\text{PtP}_2) = 2375 \text{ Hz}$; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): 12.42 (d, $^1\text{J}(\text{PC}) = 16.9 \text{ Hz}$, CH_2P), 17.40 (s, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$), 17.57 (d, $^2\text{J}(\text{PC}) = 2.1 \text{ Hz}$, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$), 17.90 (s, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$), 18.67 (d, $^2\text{J}(\text{PC}) = 2.0 \text{ Hz}$, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$), 22.98 (dd, $^1\text{J}(\text{PC}) = 27.0 \text{ Hz}$, $^3\text{J}(\text{PC}) = 3.5 \text{ Hz}$, CH), 23.61 (d, $^1\text{J}(\text{PC}) = 25.5 \text{ Hz}$, CH), 27.19 (s, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 28.60 (s, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 33.28 (d, $^1\text{J}(\text{PC}) = 26.3 \text{ Hz}$, CH_2P), 41.31 (d, $^3\text{J}(\text{PC}) = 1.5 \text{ Hz}$, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 41.84 (d, $^3\text{J}(\text{PC}) = 5.3 \text{ Hz}$, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 175.36 (s, C=N), 195.05 (s, C=N).

5. Příprava $[\text{Pt}(\text{BDBPA})\text{Cl}]^+ \text{Cl}^-$ z BDBPA a $\text{PtCl}_2(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})$



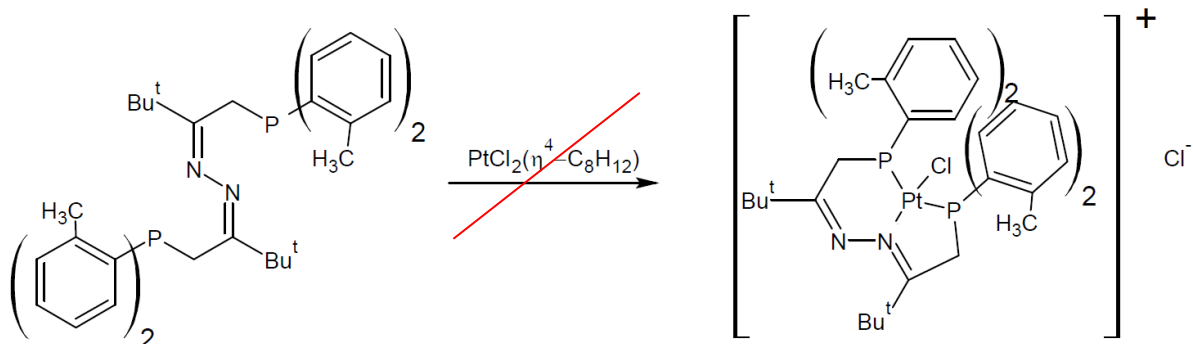
Navážil jsem 0,40 g BDBPA a 0,263 g $\text{PtCl}_2(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})$. Látky jsem nasypal do Schlenkovy baňky naplněné inertním plynem a opatřené míchadlem. Směs jsem rozpustil v 6 mL CH_2Cl_2 a začal jsem míchat. Nechal jsem míchat 3 – 4 hodiny. Po týdnu nic nevypadlo, tak jsem roztok zahustil na polovinu a přidal jsem 3,5 mL diethyletheru. Po týdnu vypadlo malé množství prášku (žlutého). Abych podpořil další vypadnutí látky, opět jsem roztok zahustil na polovinu. Odfiltroval jsem roztok a promýval jsem produkt diethyletherem, který jsem hned odfiltroval. Ve filtrátu jsem mohl pozorovat vypadnutí další látky → dekantoval jsem a produkt jsem odpařil do sucha jako druhou frakci.

- Výtěžek: $m \{[\text{Pt}(\text{BDBPA})\text{Cl}]^+ \text{Cl}^- \} = 0,1 \text{ g} \Rightarrow 17 \%$

$$m \{[\text{Pt}(\text{BDCPA})\text{Cl}]^+ \text{Cl}^- \} = 0,12 \text{ g} \Rightarrow 19 \%$$

^1H NMR (CDCl_3): 1.43 (9H, s), 1.51 (9H, s), 1.55 (18H, d, $^3\text{J}(\text{PH}) = 2.6 \text{ Hz}$), 1.60 (18H, d, $^3\text{J}(\text{PH}) = 1.8 \text{ Hz}$), 3.04 (2H, dd, $^2\text{J}(\text{PH}) = 10.3 \text{ Hz}$, $^4\text{J}(\text{PH}) = 2.6 \text{ Hz}$), 5.5 (2H, b); ^{31}P NMR (CDCl_3): 73.5 (P_1), 67.7 (P_2), $^2\text{J}(\text{PP}) = 376 \text{ Hz}$, $^1\text{J}(\text{PtP}_1) = 2586 \text{ Hz}$, $^1\text{J}(\text{PtP}_2) = 2386 \text{ Hz}$; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): 13.0 (b, J not resolved, CH_2P), 28.83 (s, $(\text{CH}_3)_3\text{CP}$), 29.29 (s, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 37.42 (dd, $^1\text{J}(\text{PC}) = 18.1 \text{ Hz}$, $^3\text{J}(\text{PC}) = 4.6 \text{ Hz}$, $\text{PC}(\text{CH}_3)_3$), 38.74 (dd, $^1\text{J}(\text{PC}) = 16.7 \text{ Hz}$, $^3\text{J}(\text{PC}) = 4.0 \text{ Hz}$, $\text{PC}(\text{CH}_3)_3$), 43.04 (d, $^1\text{J}(\text{PC}) = 21.9 \text{ Hz}$, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 179.52 (s, $\text{C}=\text{N}$), 196,17 (bs, $\text{C}=\text{N}$).

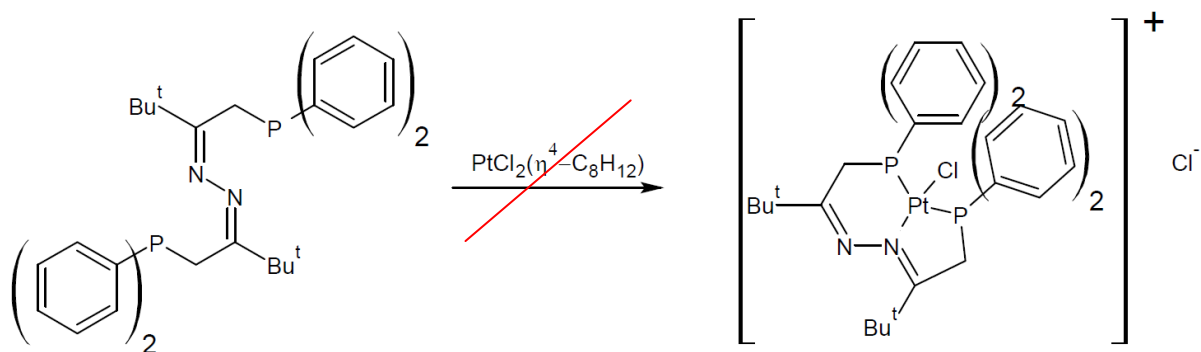
6. Pokus o přípravu $[\text{Pt}(\text{BDOTPA})\text{Cl}]^+ \text{Cl}^-$ z BDOTPA a $\text{PtCl}_2(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})$



Navážil jsem 0,40 g BDOTPA a 0,244 g $\text{PtCl}_2(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})$. Látky jsem nasypal do Schlenkovy baňky naplněné inertním plynem a opatřené míchadlem. Směs jsem rozpustil v 5 mL CH_2Cl_2 a začal jsem míchat. Nechal jsme míchat 3 – 4 hodiny. Po týdnu jsem zfiltróval roztok přes kanylu a filtrát jsem odpařil do sucha. Pro přečištění jsem rozpustil produkt v 1 mL CH_2Cl_2 a přidal jsem 3 mL diethyletheru. Pro lepší výtěžek jsem směs nechal týden v mrazáku (-30°C). Po týdnu jsem pozoroval malé množství vypadnutého produktu, proto jsem přidal 1 mL diethyletheru a další týden jsem roztok ponechal v mrazáku. Po týdnu jsem pozoroval vypadnutí amorfnní látky. Pokusil jsem se jí rozpustit a tak jsem roztok zahřál na 50°C . Rozpustilo se malé množství a tak jsem roztok zfiltróval přes kanylu. Filtrát jsem dal opět do mrazáku. Po 5 dnech jsem zpozoroval vypadnutí amorfnní látky. Kanylou jsem odtáhl roztok a amorfnní látku jsem odpařil do sucha → vakuová pěna (naoranžovělá). Filtrát jsem také odpařil do sucha. Z filtrátu vypadnul nažloutlý prášek.

- Výtěžek: $m \{[\text{Pt}(\text{BDOTPA})\text{Cl}]^+ \text{Cl}^-\} = 0,1 \text{ g} \Rightarrow 16 \%$
 $m \{[\text{Pt}(\text{BDOTPA})\text{Cl}]^+ \text{Cl}^-\} = 0,25 \text{ g} \Rightarrow 39 \%$

7. Pokus o přípravu $[\text{Pt}(\text{BDPA})\text{Cl}]^+ \text{Cl}^-$ z BDPA a $\text{PtCl}_2(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})$

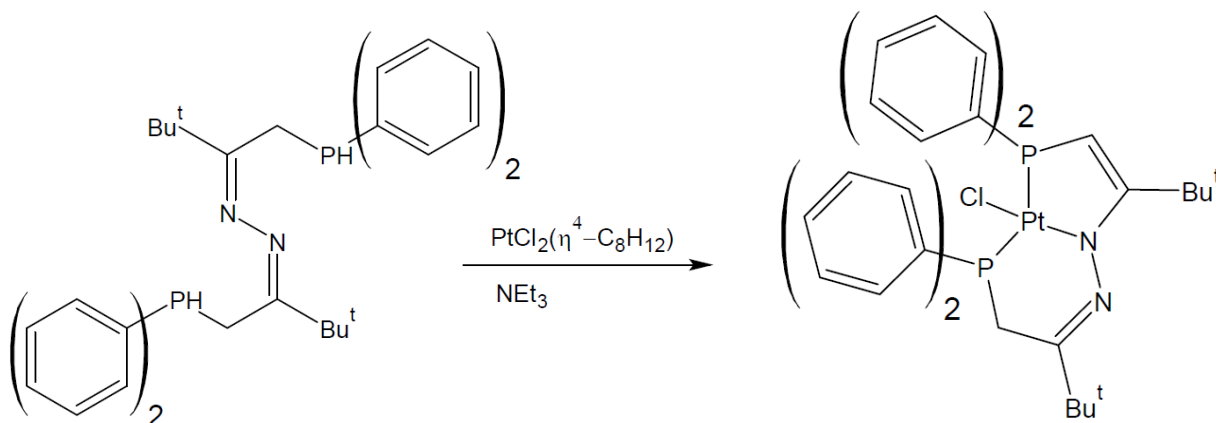


Navážil jsem 0,40 g BDPA a 0,266 g $\text{PtCl}_2(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})$. Látky jsem nasypal do Schlenkovy baňky naplněné inertním plynem a opatřené míchadlem. Směs jsem rozpustil v 5 mL CH_2Cl_2 a začal jsem míchat. Nechal jsme míchat 3 – 4 hodiny. Po týdnu jsem odpařil roztok do sucha a látku jsem rozpustil v 1 mL CH_2Cl_2 a poté jsem přidal 1,5 mL diethyletheru a 1,5 mL pentanu. Po jednom dni jsem zpozoroval velké množství vypadnutého produktu. Zfiltroval jsem přes kanylu a roztok jsem odpařil do sucha.

- Výtěžek: $m \{[\text{Pt}(\text{BDPA})\text{Cl}]^+ \text{Cl}^- \} = 0,44 \text{ g} \Rightarrow 66 \%$

Reakce difosfinoazinů s $\text{PtCl}_2(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})$ a s NEt_3

8. Reakce $\text{PtCl}_2(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})$ s BDPA a s triethylaminem [7]



Do Schlenkovy baňky jsem nasypal 0,601 g (1,6 mmol) $\text{PtCl}_2(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})$ a 0,90 g (1,6 mmol) BDPA. Látky jsem rozpustil ve 20 mL CHCl_3 a nechal jsem 3 hodiny refluxovat ($75 - 80^\circ\text{C}$). Po 3 hodinách jsem přidal 0,5 mL NEt_3 a nechal jsem roztok refluxovat dalších 30 min. Provedl jsem filtraci přes kanylu a pak jsem filtrát odpařil ve vakuu cca na 5 mL. Přidal jsem 10 mL MeOH, aby mi vypadly krystaly (pro podpoření krystalizace jsem roztok dal do mrazáku). Po 3 dnech v mrazáku vypadly žluté mikrokrystaly, tak jsem roztok zfiltraval a filtrát jsem opět vložil do mrazáku. Žluté krystaly^a jsem vysušil ve vakuu (pravděpodobně znečištěné Pt). Ve filtrátu mi opět vypadly krystaly (žlutooranžové). Provedl jsem filtraci za studena a krystaly^b jsem vysušil. Filtrát jsem nechal odpařit do sucha ve vakuu (oranžový prášek).

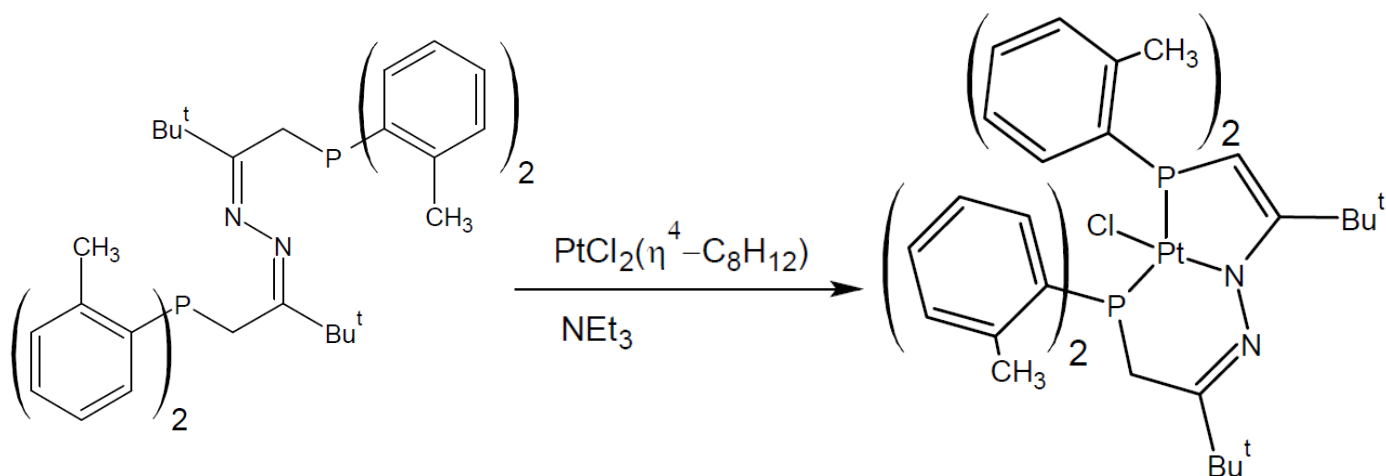
$$m^a = 0,20 \text{ g} \Rightarrow 16 \%$$

$$m^b = 0,1 \text{ g} \Rightarrow 8 \%$$

1. frakce byla znečištěna Pt – BDPA mohl být znečištěn látkou, který rozkládal produkt

^1H NMR (CDCl_3): 0.77 (9H, s), 1.36 (9H, s), 3.06 (2H, dd, $^2\text{J}(\text{PH}) = 9.3 \text{ Hz}$, $^4\text{J}(\text{PH}) = 3.1 \text{ Hz}$), 4.61 (1H, dd, $^2\text{J}(\text{PH}) = 4.6 \text{ Hz}$, $^4\text{J}(\text{PH}) = 4.6 \text{ Hz}$); ^{31}P NMR (CDCl_3): 55.1 (P_1), 26.9 (P_2), $^2\text{J}(\text{PP}) = 434 \text{ Hz}$, $^1\text{J}(\text{PtP}_1) = 4694 \text{ Hz}$, $^1\text{J}(\text{PtP}_2) = 4415 \text{ Hz}$; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): 19.83 (d, $^2\text{J}(\text{PC}) = 24.9 \text{ Hz}$, CH_2P), 28.25 (s, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 30.93 (s, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 38.93 (d, $^3\text{J}(\text{PC}) = 6.6 \text{ Hz}$, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 39.04 (d, $^3\text{J}(\text{PC}) = 5.0 \text{ Hz}$, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 77.70 (d, $^2\text{J}(\text{PC}) = 64.1 \text{ Hz}$, CH_2P), 154.38 (d, $^2\text{J}(\text{PC}) = 2.7 \text{ Hz}$, $\text{C}=\text{N}$), 191.07 (d, $^2\text{J}(\text{PC}) = 5.0 \text{ Hz}$, $\text{C}=\text{N}$).

9. Reakce $\text{PtCl}_2(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})$ s BDOTPA a s triethylaminem

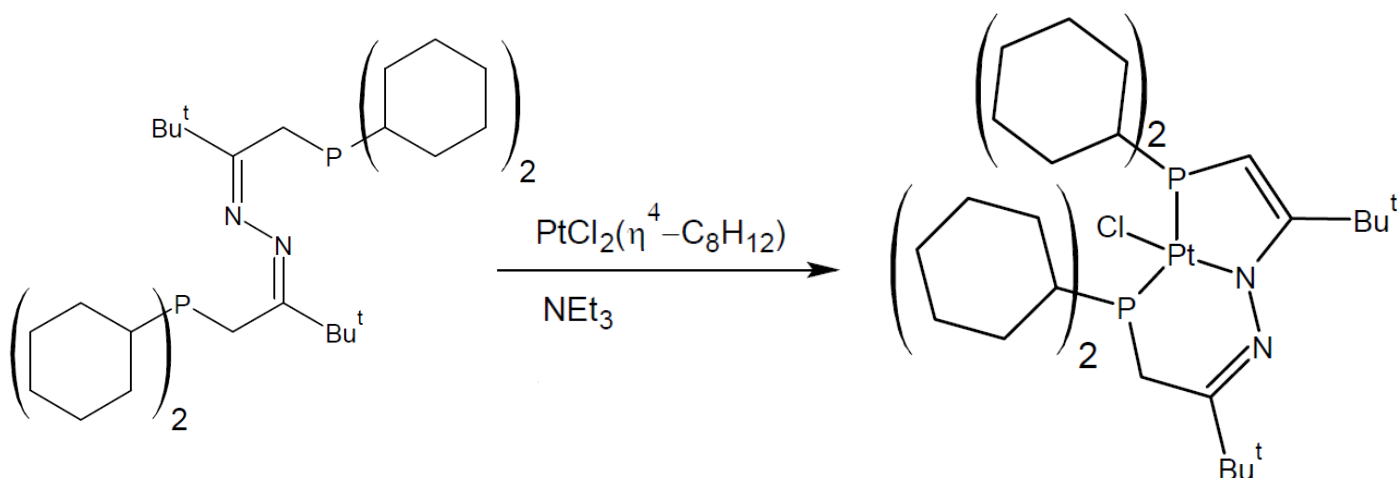


Do Schlenkovy baňky jsem nasypal 0,30 g $\text{PtCl}_2(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})$ a 0,497 g BDOTPA. Látky jsem rozpustil v 10 mL CHCl_3 a nechal jsem 2 hodiny refluxovat ($75 - 80^\circ\text{C}$). Po 2 hodinách jsem přidal 4 mL CHCl_3 a 0,25 mL NEt_3 a nechal jsem roztok refluxovat dalších 30 min. Provedl jsem filtraci přes kanylu a pak jsem filtrát odpařil ve vakuu cca na 2,5 - 3 mL. Na závěr jsem přidal 5,5 mL MeOH, aby mi vypadly krystaly.

$$m = 0,47 \text{ g} \Rightarrow 60 \%$$

^1H NMR (CDCl_3): 0.77 (9H, s), 1.35 (9H, s), 2.46 (3H, s), 2.55 (3H, s), 3.21 (2H, dd, $^2\text{J}(\text{PH}) = \text{ca } 11.5 \text{ Hz}$, $^4\text{J}(\text{PH}) = 3.1 \text{ Hz}$), 4.57 (1H, dd, $^2\text{J}(\text{PH}) = 5.5 \text{ Hz}$, $^4\text{J}(\text{PH}) = 5.5 \text{ Hz}$); ^{31}P NMR (CDCl_3): 49.7 (P_1), 26.9 (P_2), $^2\text{J}(\text{PP}) = 426 \text{ Hz}$, $^1\text{J}(\text{PtP}_1) = 2822 \text{ Hz}$, $^1\text{J}(\text{PtP}_2) = 2700 \text{ Hz}$; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): 18.63 (d, $^2\text{J}(\text{PC}) = 25.4 \text{ Hz}$, CH_2P), 22.37 (d, $^2\text{J}(\text{PC}) = 5.5 \text{ Hz}$, $\text{CH}_3\text{C}=\text{CP}$), 23.36 (d, $^2\text{J}(\text{PC}) = 4.4 \text{ Hz}$, $\text{CH}_3\text{C}=\text{CP}$), 28.48 (s, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 30.73 (s, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 38.61 (d, $^3\text{J}(\text{PC}) = 14.4 \text{ Hz}$, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 39.14 (d, $^3\text{J}(\text{PC}) = 3.0 \text{ Hz}$, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 78.00 (d, $^2\text{J}(\text{PC}) = 61.7 \text{ Hz}$, CH_2P), 151.96 (d, $^2\text{J}(\text{PC}) = 2.5 \text{ Hz}$, $\text{C}=\text{N}$), 187.71 (d, $^2\text{J}(\text{PC}) = 17.7 \text{ Hz}$, $\text{C}=\text{N}$).

10. Reakce $\text{PtCl}_2(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})$ s BDCPA a s triethylaminem

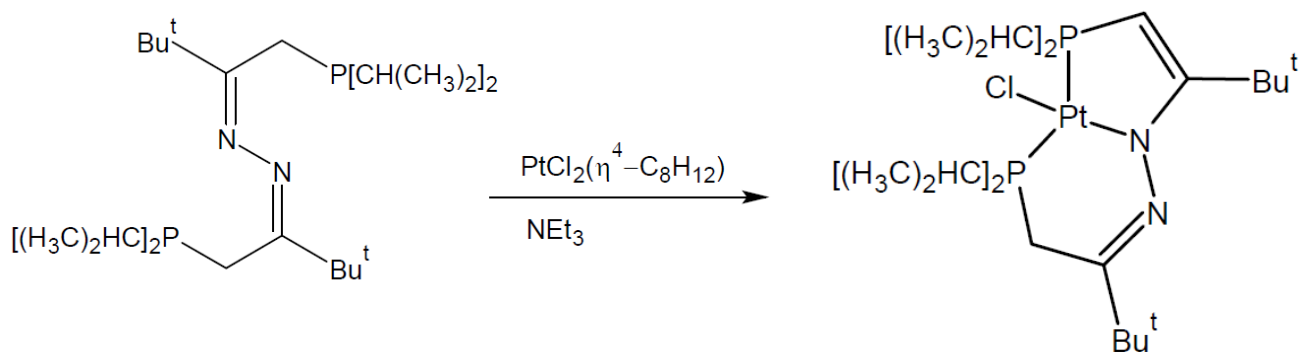


Do Schlenkovy baňky jsem nasypal 0,60 g $\text{PtCl}_2(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})$ a 0,945 g BDCPA. Látky jsem rozpustil ve 20 mL CHCl_3 a nechal jsem 2 hodiny refluxovat ($75 - 80^\circ\text{C}$). Po 2 hodinách jsem přidal 0,5 mL NEt_3 a nechal jsem roztok refluxovat dalších 30 min. Provedl jsem filtraci přes kanylu a pak jsem filtrát odpařil ve vakuu cca na 5 mL. Přidal jsem 10 mL MeOH, aby mi vypadly krystaly. Po týdnu nevypadla žádná látka, tak jsem dal roztok do mrazáku (-30°C). Po dalším týdnu jsem nepozoroval změnu, tak jsem roztok zfiltraval přes kanylu a odpařil do sucha.

^1H a ^{13}C NMR spektra neinterpretovatelná, nečistota s ethylovou skupinou.

^{31}P NMR (CDCl_3): 72.6 (P_1), 67.2 (P_2), $^2\text{J}(\text{PP}) = 378$ Hz, $^1\text{J}(\text{PtP}_1) = 2599$ Hz, $^1\text{J}(\text{PtP}_2) = 2389$ Hz

11. Reakce $\text{PtCl}_2(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})$ s BDIPA a s triethylaminem

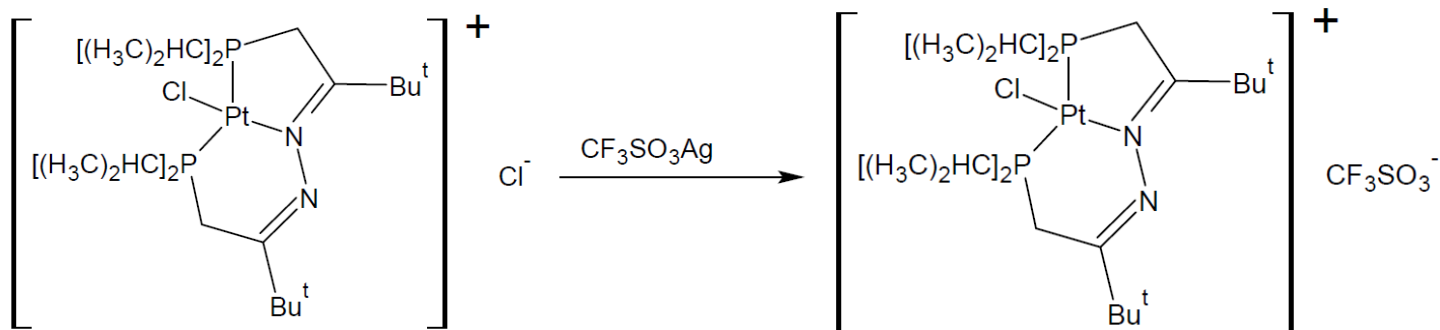


Do Schlenkovy baňky jsem nasypal 0,30 g $\text{PtCl}_2(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})$ a 0,343 g BDIPA. Látky jsem rozpustil ve 20 mL CHCl_3 a nechal jsem 1 hodinu refluxovat ($75 - 80^\circ\text{C}$). Po 1 hodině jsem přidal 0,25 mL NEt_3 a nechal jsem roztok refluxovat dalších 30 min. Provedl jsem filtraci přes kanylu a pak jsem filtrát odpařil ve vakuu cca na 1/4. Přidal jsem 5 mL MeOH , aby mi vypadly krystaly. Po týdnu nic nevypadlo, tak jsem roztok zfiltraval přes kanylu a odpařil do sucha.

^1H NMR (CDCl_3): 1.1-1.4 (24H, m), 1.13 (9H, s), 1.24 (9H, s), 2.2 – 2.5 (4H, bm), 2.19 (2H, dd, $^2\text{J}(\text{PH}) = 11.4$ Hz, $^4\text{J}(\text{PH}) = 3.2$ Hz), 3.83 (1H, dd, $^2\text{J}(\text{PH}) = 5.0$ Hz, $^4\text{J}(\text{PH}) = 5.0$ Hz); ^{31}P NMR (CDCl_3): 68.2 (P_1), 46.7 (P_2), $^2\text{J}(\text{PP}) = 386$ Hz, $^1\text{J}(\text{PtP}_1) = 2753$ Hz, $^1\text{J}(\text{PtP}_2) = 2638$ Hz; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): 8.25 (d, $^1\text{J}(\text{PC}) = 20.4$ Hz, CH_2P), 17.49 (s, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$), 17.51 (d, $^2\text{J}(\text{PC}) = 2.4$ Hz, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$), 18.07 (d, $^2\text{J}(\text{PC}) = 1.8$ Hz, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$), 18.23 (s, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$), 23.15 (d, $^1\text{J}(\text{PC}) = 27.8$ Hz, CH), 24.17 (d, $^1\text{J}(\text{PC}) = 32.9$ Hz, CH), 28.87 (s, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 31.18 (s, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 38.64 (d, $\text{J}(\text{PC}) = 13.0$ Hz, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$?), 39.88 (s, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 71.47 (d, $^1\text{J}(\text{PC}) = 53.8$ Hz, CH_2P), 148.38 (s, $\text{C}=\text{N}$), 191.10 (s, $\text{C}=\text{N}$).

Reakce difosfinoazinových komplexů Pt(II) s $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Ag}$ a $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$

12. Reakce $[\text{Pt}(\text{BDIPA})\text{Cl}]^+\text{Cl}^-$ s $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Ag}$

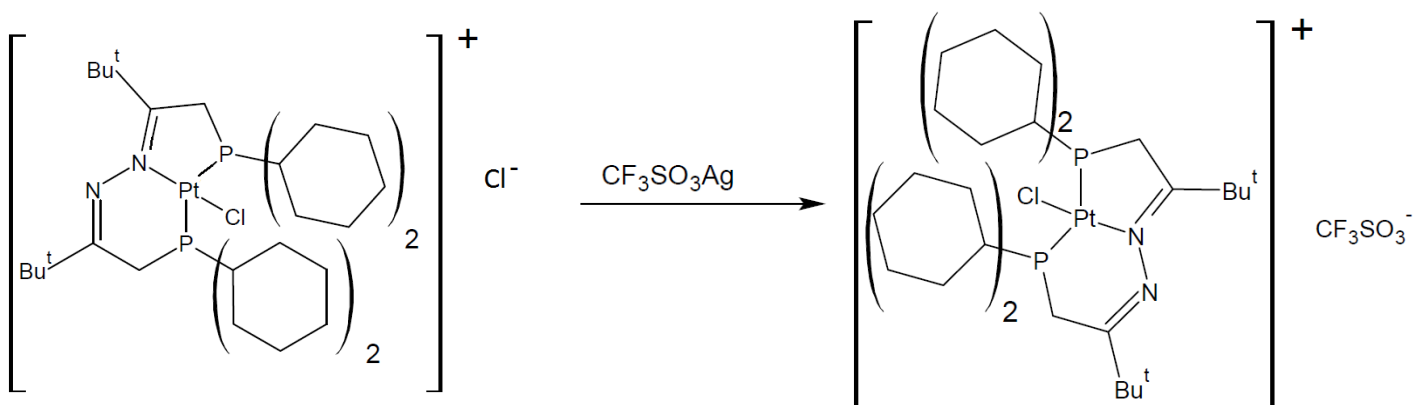


Do Schlenkovy baňky jsem nasypal 0,142 g $[\text{Pt}(\text{BDIPA})\text{Cl}]^+\text{Cl}^-$ a 0,055 g $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Ag}$. Látky jsem rozpustil ve 2 mL CH_2Cl_2 . Roztok jsem nechal 2 h míchat (pozoroval jsem barevnou změnu, oranžová \rightarrow růžová, vylučoval se AgCl). Provedl jsem filtraci přes kanylu a filtrát jsem odpařil do sucha ve vakuu.

$$m = 0,08 \text{ g} \Rightarrow 41 \%$$

^1H NMR (CDCl_3): 1.2-1.45 (24H, m), 1.27 (9H, s), 1.39 (9H, s), 2.45 – 2.7 (4H, bm, overlapped), 2.69 (2H, overlapped, dd, $^2\text{J}(\text{PH}) = 11.9$ Hz, $^4\text{J}(\text{PH}) = 3.5$ Hz), 3.38 (2H, dd, $^2\text{J}(\text{PH}) = 8.8$ Hz, $^4\text{J}(\text{PH}) = 4.4$ Hz); ^{31}P NMR (CDCl_3): 71.4 (P_1), 60.1 (P_2), $^2\text{J}(\text{PP}) = 385$ Hz, $^1\text{J}(\text{PtP}_1) = 2606$ Hz, $^1\text{J}(\text{PtP}_2) = 2375$ Hz; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): 12.12 (d, $^1\text{J}(\text{PC}) = 17.0$ Hz, CH_2P), 17.30 (s, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$), 17.58 (d, $^2\text{J}(\text{PC}) = 2.3$ Hz, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$), 17.82 (s, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$), 18.71 (d, $^2\text{J}(\text{PC}) = 2.0$ Hz, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$), 23.74 (dd, $^1\text{J}(\text{PC}) = 25.6$ Hz, $^3\text{J}(\text{PC}) = 2.6$ Hz, CH), 23.09 (dd, $^1\text{J}(\text{PC}) = 26.8$ Hz, $^3\text{J}(\text{PC}) = 3.7$ Hz, CH), 27.25 (s, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 28.48 (s, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 32.43 (d, $^1\text{J}(\text{PC}) = 26.2$ Hz, CH_2P), 41.46 (d, $^3\text{J}(\text{PC}) = 1.7$ Hz, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 41.90 (d, $^3\text{J}(\text{PC}) = 5.2$ Hz, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 175.86 (d, $^2\text{J}(\text{PC}) = 1.4$ Hz, C=N), 194.60 (d, $^2\text{J}(\text{PC}) = 2.3$ Hz, C=N).

13. Reakce $[\text{Pt}(\text{BDCPA})\text{Cl}]^+\text{Cl}^-$ s $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Ag}$

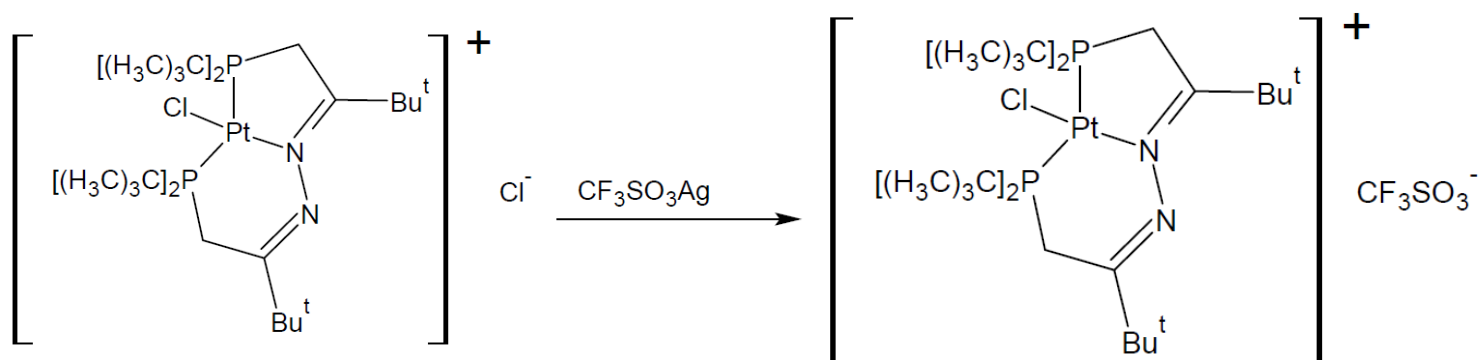


Do Schlenkovy baňky jsem nasypal 0,139 g $[\text{Pt}(\text{BDCPA})\text{Cl}]^+\text{Cl}^-$ a 0,045 g $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Ag}$. Látka jsem rozpustil ve 2 mL CH_2Cl_2 . Roztok jsem nechal 1,5 h míchat (roztok měl světle hnědou barvu, vylučoval se AgCl). Provedl jsem filtraci přes kanylu a filtrát jsem odpařil do sucha ve vakuu.

$$m = 0,03 \text{ g} \Rightarrow 18 \%$$

^1H NMR (CDCl_3): 1.1-2.4 (44H, bm), 1.27 (9H, s), 1.39 (9H, s), 2.67 (2H, dd, $^2\text{J}(\text{PH}) = 11.5$ Hz, $^4\text{J}(\text{PH}) = 3.5$ Hz), 3.38 (2H, dd, $^2\text{J}(\text{PH}) = 8.8$ Hz, $^4\text{J}(\text{PH}) = 4.4$ Hz); ^{31}P NMR (CDCl_3): 63.0 (P_1), 51.3 (P_2), $^2\text{J}(\text{PP}) = 376$ Hz, $^1\text{J}(\text{PtP}_1) = 2608$ Hz, $^1\text{J}(\text{PtP}_2) = 2341$ Hz; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): 13.20 (d, $^1\text{J}(\text{PC}) = 17.3$ Hz, CH_2P), 25.53 (s, CH_2), 26.19 (s, CH_2), 26.39 (s, CH_2), 26.46 (s, CH_2), 26.66 (s, CH_2), 26.82 (s, CH_2), 27.38 (s, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 28.58 (s, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 29.29 (s, CH_2), 32.10 (d, $^1\text{J}(\text{PC}) = 26.3$ Hz, $^3\text{J}(\text{PC}) = 3.8$ Hz, PCH), 33.40 (d, $^1\text{J}(\text{PC}) = 25.2$ Hz, $^3\text{J}(\text{PC}) = 2.8$ Hz, PCH), 32.95 (d, $^1\text{J}(\text{PC}) = 26.7$ Hz, CH_2P), 41.49 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 41.76 (d, $^3\text{J}(\text{PC}) = 4.9$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 176.03 (s, $\text{C}=\text{N}$), 194.167 (s, $\text{C}=\text{N}$).

14.Reakce $[\text{Pt}(\text{BDBPA})\text{Cl}]^+\text{Cl}^-$ s $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Ag}$

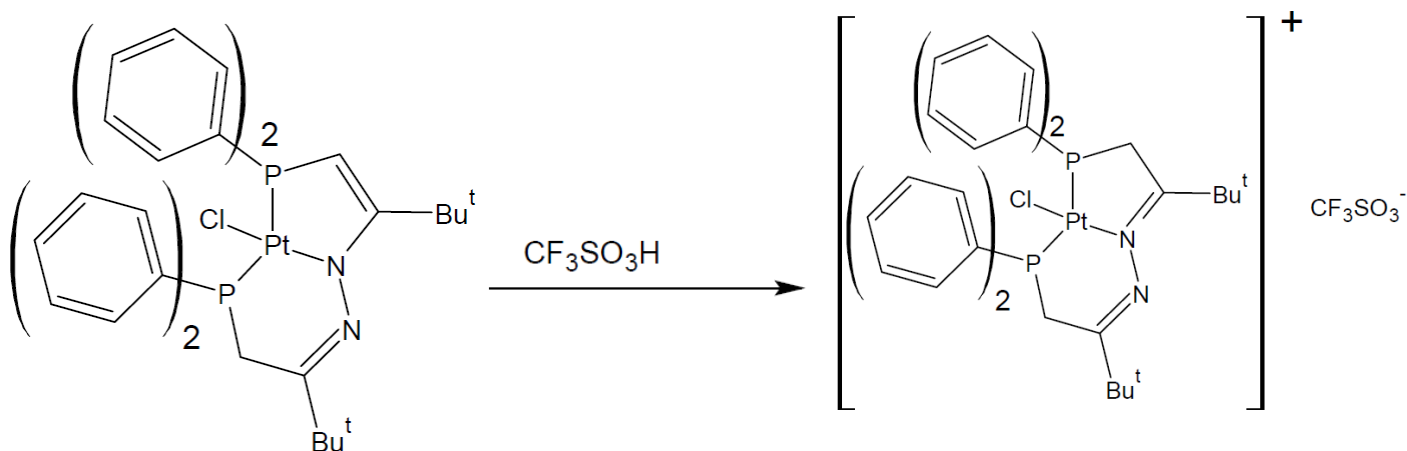


Do Schlenkovy baňky jsem nasypal 0,116 g $[\text{Pt}(\text{BDBPA})\text{Cl}]^+\text{Cl}^-$ a 0,041 g $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Ag}$. Látky jsem rozpustil ve 2 mL CH_2Cl_2 . Roztok jsem nechal 1,5 h míchat (po hodině se vylučoval AgCl). Provedl jsem filtraci přes kanylu a filtrát (žlutý roztok) jsem odpařil do sucha ve vakuu.

$m = 0,12 \text{ g} \Rightarrow 80 \%$

^1H NMR (CDCl_3): 1.33 (9H, s), 1.39 (9H, s), 1.43 (9H, d, $^3\text{J}(\text{PH}) = 1.8\text{ Hz}$), 1.46 (9H, s), 1.49 (9H, s), 1.51 (9H, s), 2.61 (2H, dd, $^2\text{J}(\text{PH}) = 10.1 \text{ Hz}$, $^4\text{J}(\text{PH}) = 2.4 \text{ Hz}$), 3.45 (2H, dd, $^2\text{J}(\text{PH}) = 7.3 \text{ Hz}$, $^4\text{J}(\text{PH}) = 4.0 \text{ Hz}$); ^{31}P NMR (CDCl_3): 72.6 (P_1), 67.2 (P_2), $^2\text{J}(\text{PP}) = 378 \text{ Hz}$, $^1\text{J}(\text{PtP}_1) = 2599 \text{ Hz}$, $^1\text{J}(\text{PtP}_2) = 2389 \text{ Hz}$; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): 12.09 (d, $^2\text{J}(\text{PC}) = 15.0 \text{ Hz}$, CH_2P), 28.47 (s, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 28.72 (s, $(\text{CH}_3)_3\text{CP}$), 28.93 (s, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 29.60 (s, $(\text{CH}_3)_3\text{CP}$), 34.02 (d, $J = 23.0 \text{ Hz}$, CH_2P), 36.59 (dd, $^1\text{J}(\text{PC}) = 17.0 \text{ Hz}$, $^3\text{J}(\text{PC}) = 4.7 \text{ Hz}$, $\text{PC}(\text{CH}_3)_3$), 37.93 (dd, $^1\text{J}(\text{PC}) = 15.9 \text{ Hz}$, $^3\text{J}(\text{PC}) = 4.2 \text{ Hz}$, $\text{PC}(\text{CH}_3)_3$), 41.94 (d, $^3\text{J}(\text{PC}) = 4.7 \text{ Hz}$, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 42.36 (d, $^3\text{J}(\text{PC}) = 2.0 \text{ Hz}$, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 178.02 (s, $\text{C}=\text{N}$), 194,09 (s, $\text{C}=\text{N}$); ^{19}F NMR (CDCl_3): -78.25 (s).

15. Reakce Pt(BDPA)Cl s CF₃SO₃H



Připravil jsem si roztok (0,05 mL CF₃SO₃H; 10 mL CH₂Cl₂). 0,067 g Pt(BDPA)Cl jsem rozpustil v 0,5 mL CH₂Cl₂ ve Schlenkově baňce a přidal jsem 1,53 mL připraveného roztoku. Nechal jsem hodinu reagovat a pak jsem roztok odpařil ve vakuu.

$$m = 0,07 \Rightarrow 90 \%$$

¹H NMR (CDCl₃): 0.78 (9H, s), 1.29 (9H, s), 3.66 (2H, dd, ²J(PH) = ca 13.5 Hz, ⁴J(PH) = ca 3 Hz), 4.26 (2H, dd, ²J(PH) = 10.4 Hz, ⁴J(PH) = 4.6 Hz); ³¹P NMR (CDCl₃): 52.2 (P₁), 39.9 (P₂), ²J (PP) = 456 Hz, ¹J (PtP₁) = 2864 Hz, ¹J (PtP₂) = 2514 Hz; ¹³C{¹H} NMR (CDCl₃): 21.88 (d, ²J(PC) = 23.5 Hz, CH₂P), 26.68 (s, (CH₃)₃C), 27.81 (s, (CH₃)₃C), ca 41 (d, overlapped, CH₂P), 40.47 (d, ³J(PC) = 1.6 Hz, C(CH₃)₃), 41.21 (d, ³J(PC) = 5.0 Hz, C(CH₃)₃), 174.95 (s, C=N), 190,20 (s, C=N).

16. Pokus o přípravu [Pt(BDOTPA)Cl]⁺CF₃SO₃⁻

Připravil jsem si roztok (0,05 mL CF₃SO₃H; 10 mL CH₂Cl₂). 1 g Pt(BDOTPA)Cl jsem rozpustil v 1 mL CH₂Cl₂ ve Schlenkově baňce a přidal jsem 2,12 mL připraveného roztoku. Nechal jsem hodinu reagovat a pak jsem roztok odpařil ve vakuu.

$$m = 0,11 \Rightarrow 92 \%$$

Reakce difosfinoazinů s $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{THF}$

17. Reakce BDCPA s $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{THF}$

Navážil jsem 0,2550 g $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{THF}$ a 0,8015 g BDCPA. Látky jsem nasypal do Schlenkovy baňky naplněné inertním plynem a opatřené míchadlem. Směs jsem rozpustil v 10 mL THF. Roztok jsem nechal míchat 2 – 3 hodiny (tmavě zelená). Po týdnu vypadl zelený prášek, tak jsem zfiltraval přes kanylu. Sraženinu jsem odpařil do sucha (zelená) a rozpustil jsem jí ve 4 mL CH_2Cl_2 a přidal jsem 8 mL CH_3OH . Baňku jsem vložil do mrazáku (-30°C), ale nevypadly žádné krystaly. Filtrát jsem odpařil do sucha ve vakuu → zelený prášek.

- Výtěžek: m (zelený prášek) = 0,9 g => 85 %

18. Reakce BDBPA s $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{THF}$

Navážil jsem 0,2278 g $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{THF}$ a 0,294 g BDBPA. Látky jsem nasypal do Schlenkovy baňky naplněné inertním plynem a opatřené míchadlem. Směs jsem rozpustil v 10 mL THF. Roztok jsem nechal míchat 2 – 3 hodiny (hnědá až načervenalá barva). Pozoroval jsem, že v baňce zůstal nezreagovaný $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{THF}$, proto jsem přidal 0,294 g BDBPA (reakce 1:2). Nechal jsem míchat 2 – 3 hodiny (tmavě červený roztok). Po týdnu vypadla červená sraženina, tak jsem zfiltraval přes kanylu a sraženinu jsem odpařil do sucha (růžová). Filtrát jsem vložil do mrazáku (-30°C), ale nevypadly žádné krystaly, proto jsem odpařil roztok do sucha ve vakuu → vakuová pěna (zlatá)

- Výtěžek: m (růžový prášek) = 0,49 g => 94 %

19. Reakce BDPA s $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{THF}$

Navážil jsem 0,2416 g $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{THF}$ a 0,7282 g BDPA. Látky jsem nasypal do Schlenkovy baňky naplněné inertním plynem a opatřené míchadlem. Směs jsem rozpustil v 10 mL THF. Roztok jsem nechal míchat 2 – 3 hodiny (zelenomodrá). Po týdnu vypadl prášek, tak jsem zfiltraval přes kanylu. Sraženinu jsem odpařil do sucha a rozpustil jsem jí ve 4 mL CH_2Cl_2 a přidal jsem 6 mL CH_3OH . Baňku jsem vložil do mrazáku (-30°C), ale nevypadly žádné krystaly. Filtrát jsem odpařil do sucha ve vakuu → zelený prášek.

- Výtěžek: m (růžový prášek) = 0,49 g => 94 %

20.Reakce BDIPA s $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{THF}$

Navážil jsem 0,2309 g $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{THF}$ a 0,526 g BDIPA. Látky jsem nasypal do Schlenkovy baňky naplněné inertním plynem a opatřené míchadlem. Směs jsem rozpustil v 10 mL THF. Roztok jsem nechal míchat 2 – 3 hodiny (zelený roztok). Po týdnu vypadl zelený prášek, tak jsem provedl filtraci přes kanylu. Filtrát jsem vložil do mrazáku (-30°C), kde po týdnu vypadly nesymetrické krystaly.

- Výtěžek: m (zelené krystaly) = 0,65 g => 98 %

Výsledky a diskuze

1. Příprava výchozích látek:

a) Redukce K_2PtCl_6 na K_2PtCl_4



Pro přípravu výchozího platinového komplexu jsem nejprve musel provést redukcí K_2PtCl_6 na K_2PtCl_4 . Reakce proběhla velmi dobře. Praktický výtěžek činil 6,3 g (79%) tmavočervených krystalů.

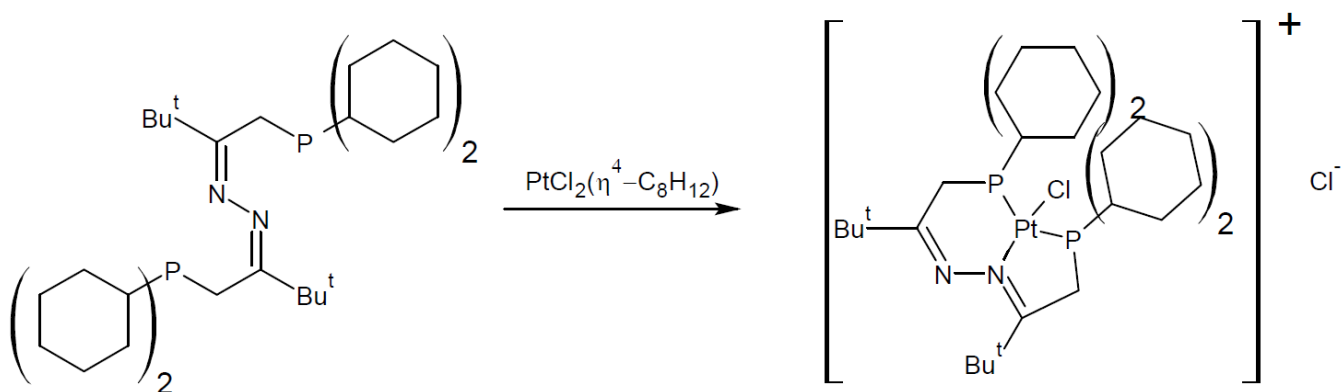
b) Příprava $PtCl_2(\eta^4-C_8H_{12})$



Příprava komplexu $PtCl_2(\eta^4-C_8H_{12})$ byla úspěšná s praktickým výtěžkem 3,94 g, což odpovídá 88 %. Připravené mikrokrytaly měly lehce nažloutlou barvu.

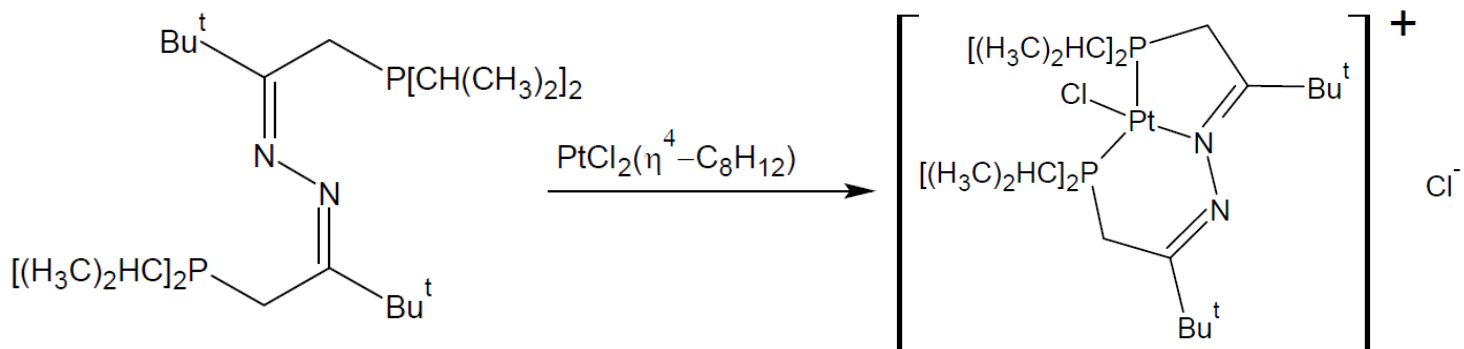
2. Příprava komplexů reakcí difosfinoazinů s $PtCl_2(\eta^4-C_8H_{12})$

a) Příprava $[Pt(BDCPA)Cl]^+ Cl^-$ z BDCPA a $PtCl_2(\eta^4-C_8H_{12})$



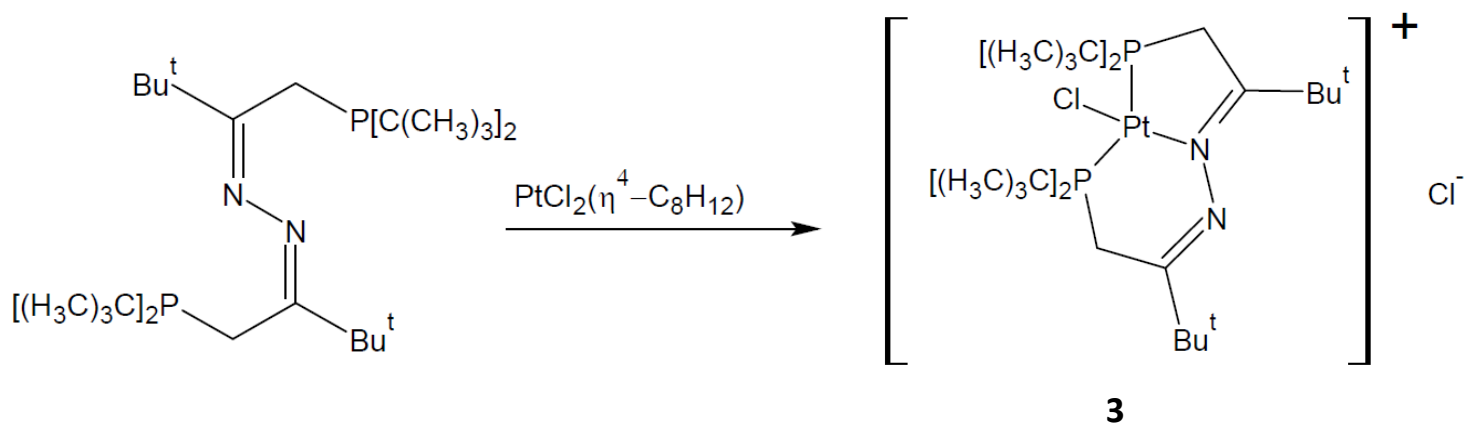
Příprava komplexu **1** se zdála být z počátku obtížná, krystalizace a rekrystalizace nebyla úspěšná. Produkt vypadl z roztoku ve formě amorfni látky, i přesto bylo změřené kvalitní spektrum na NMR s pár nečistotami. Výtěžek byl 0,27 g, což odpovídá 41 %.

b) Příprava $[\text{Pt}(\text{BDIPA})\text{Cl}]^+ \text{Cl}^-$ z BDIPA a $\text{PtCl}_2(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})$



Příprava komplexu **2** byla úspěšná s praktickým výtěžkem 0,26 g, což odpovídá 34 %. Krystalizace proběhla dobře. Vypadly oranžové mikrokrystaly.

c) Příprava $[\text{Pt}(\text{BDBPA})\text{Cl}]^+ \text{Cl}^-$ z BDBPA a $\text{PtCl}_2(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})$



Příprava komplexu **3** byla úspěšná s praktickým výtěžkem 0,10 g, což odpovídá 17,1 %. Vypadl žlutý prášek. Vodíkové NMR spektrum ukázalo nečistoty

d) Pokus o přípravu $[\text{Pt}(\text{BDOTPA})\text{Cl}]^+ \text{Cl}^-$ z BDOTPA a $\text{PtCl}_2(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})$

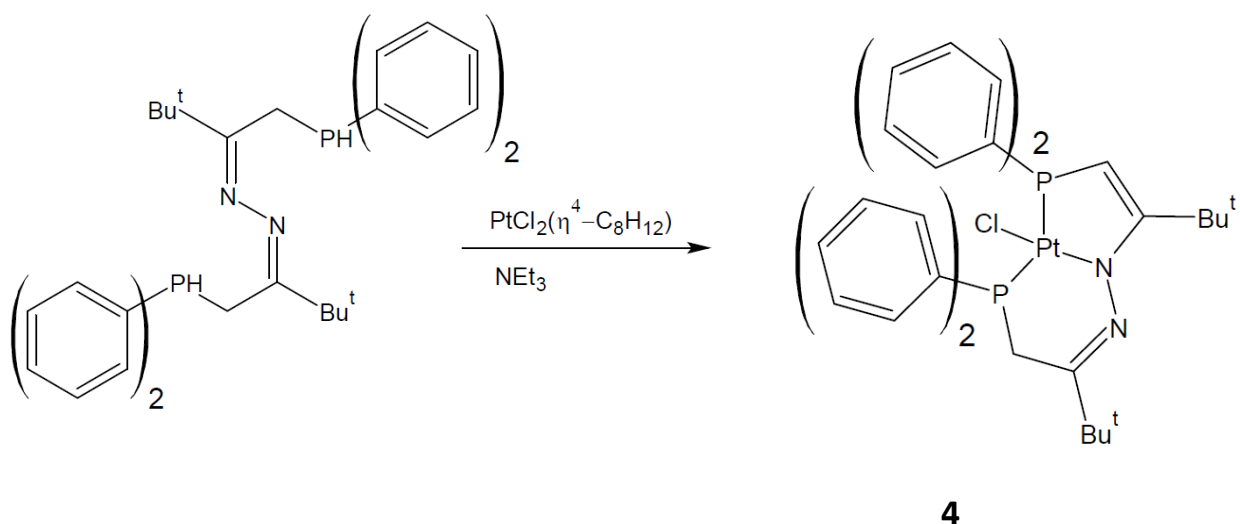
Příprava komplexu $[\text{Pt}(\text{BDOTPA})\text{Cl}]^+ \text{Cl}^-$ byla neúspěšná. NMR frakce vysušené amorfnní látky ukázala mnoho nečistot a široké píky na protonovém spektru. Frakce vysušeného filtrátu obsahovala více nečistot a opět široké píky v protonovém spektru.

e) Pokus o přípravu $[\text{Pt}(\text{BDPA})\text{Cl}]^+ \text{Cl}^-$ z BDPA a $\text{PtCl}_2(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})$

Příprava komplexu $[\text{Pt}(\text{BDPA})\text{Cl}]^+ \text{Cl}^-$ byla neúspěšná i přes velké očekávání. Tato reakce probíhala bez problémů s viditelným vysokým výtěžkem. Přesto NMR ukázala směs látek, které se nedali jasně identifikovat.

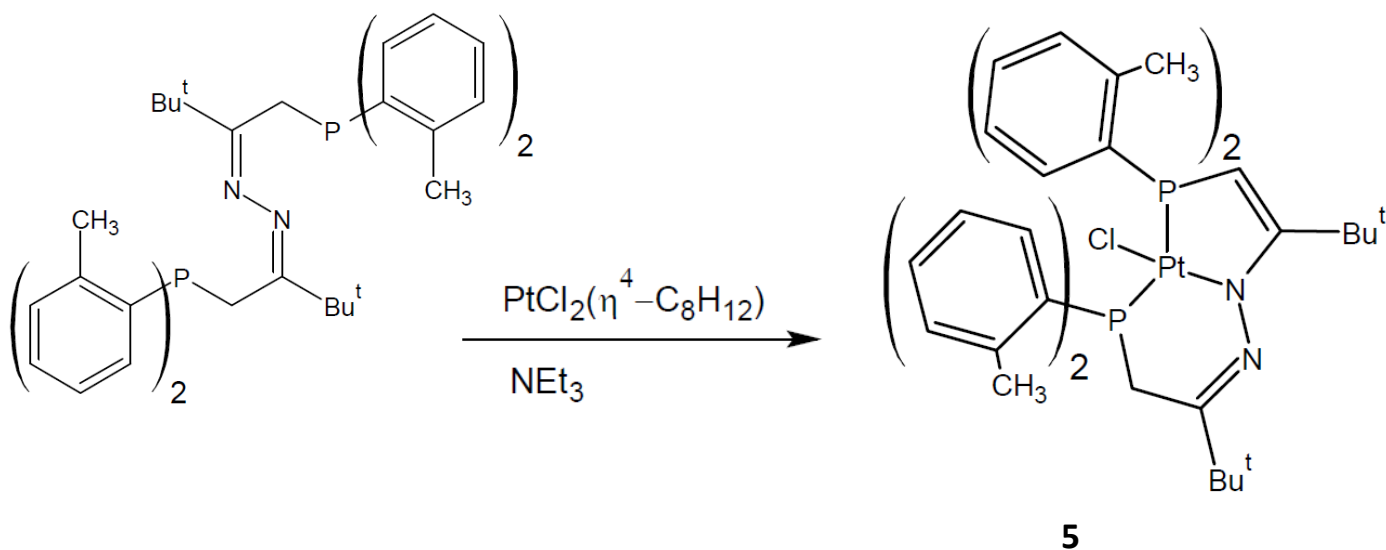
3. Reakce difosfinoazinů s $\text{PtCl}_2(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})$ a s NEt_3

a) Reakce $\text{PtCl}_2(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})$ s BDPA a s triethylaminem



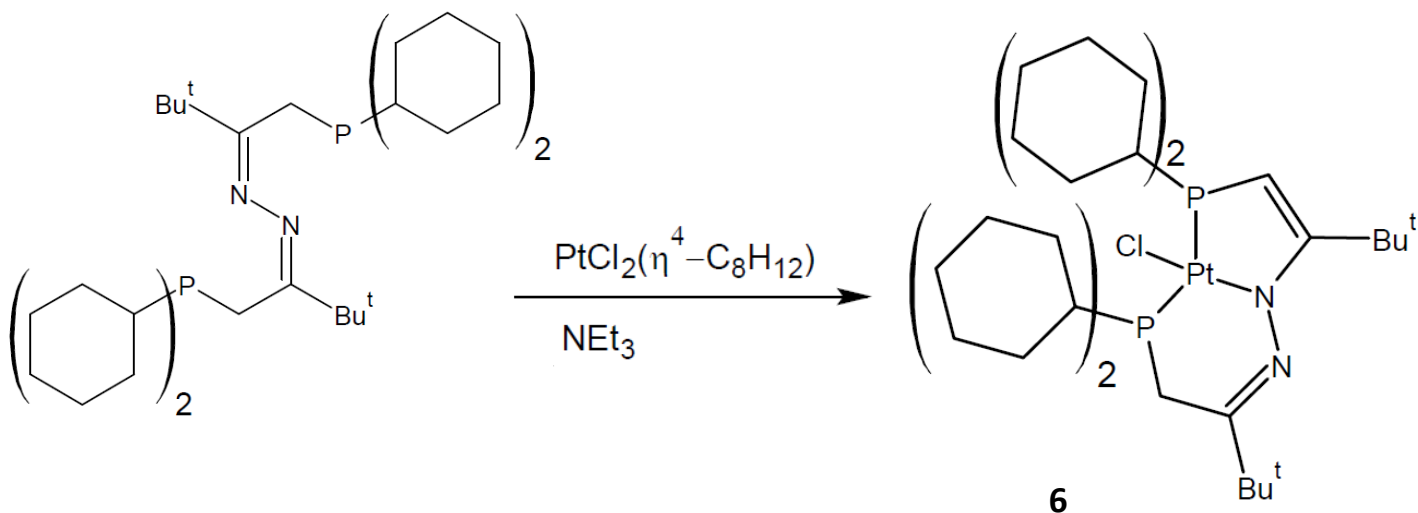
Příprava deprotonovaného komplexu **4** byla úspěšná s praktickým výtěžkem 0,2 g, což odpovídá 16 %. Vypadly žluté mikrokrystaly znečištěné kovovou Pt. To mohlo být zapříčiněno znečištěním BDPA látkou, která rozkládala produkt. Druhá frakce nebyla změřena, takže se nedá s jistotou říci, jestli druhá frakce obsahovala nějaký produkt.

b) Reakce $\text{PtCl}_2(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})$ s BDOTPA a s triethylaminem



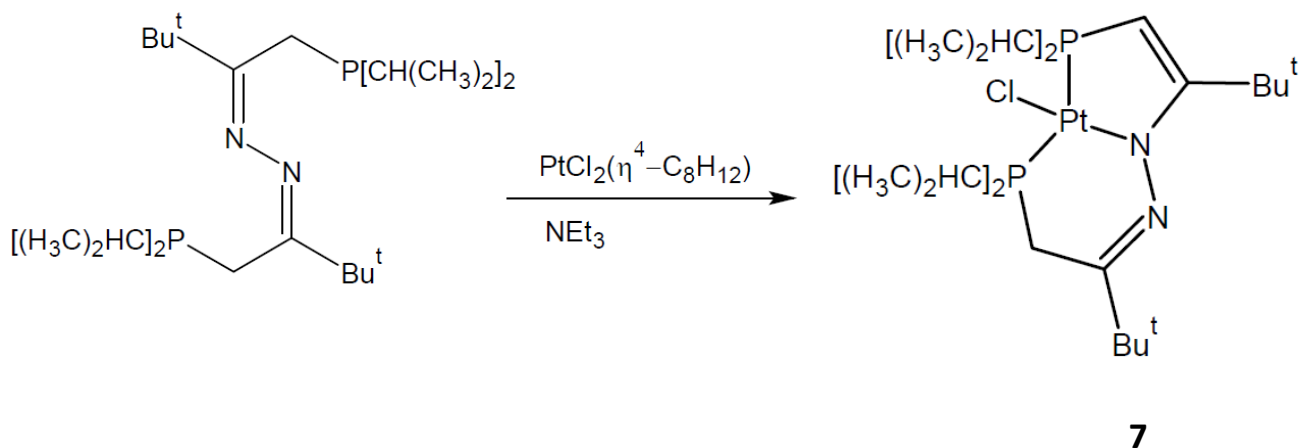
Příprava deprotonovaného komplexu **5** byla velmi úspěšná s praktickým výtěžkem 0,47 g, což odpovídá 60 %. Vypadly velké tmavočervené krystaly. Spektra MNR byla čistá.

c) Reakce $\text{PtCl}_2(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})$ s BDCPA a s triethylaminem



Příprava deprotonovaného komplexu **6** byla úspěšná. Produkt reakce byl znečištěn cyklooktadienem, neboť se nezdařila izolace produktu. NMR spektra byla znečištěná ethylovými skupinami.

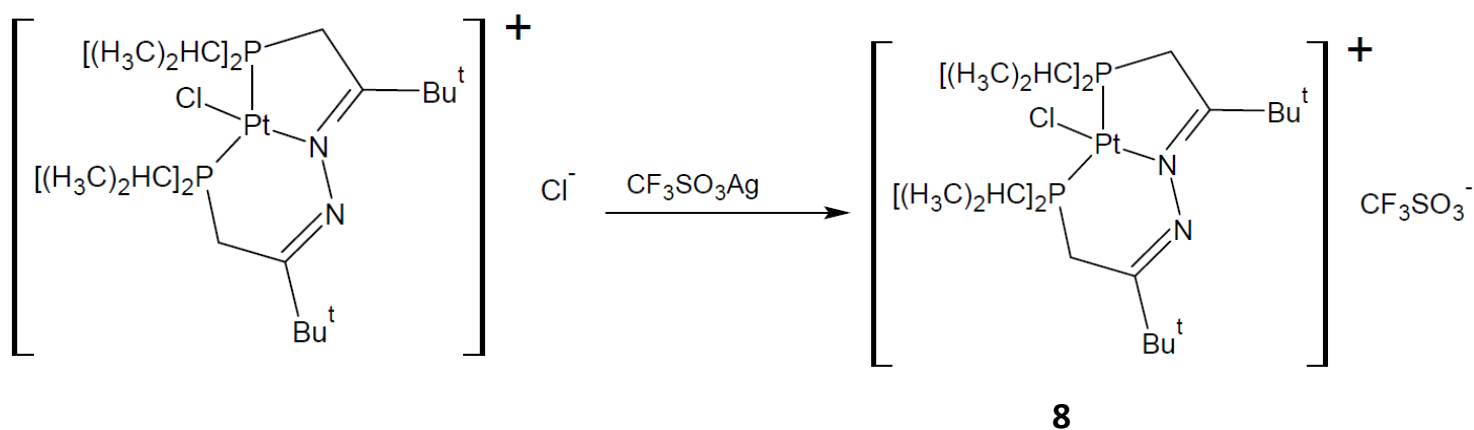
d) Reakce $\text{PtCl}_2(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})$ s BDIPA a s triethylaminem



Příprava deprotonovaného komplexu **7** byla úspěšná. Produkt reakce byl znečištěn cyklooktadienem, neboť se nezdařila izolace produktu. NMR spektra se dala lépe číst, nežli to bylo u předchozího komplexu **6**.

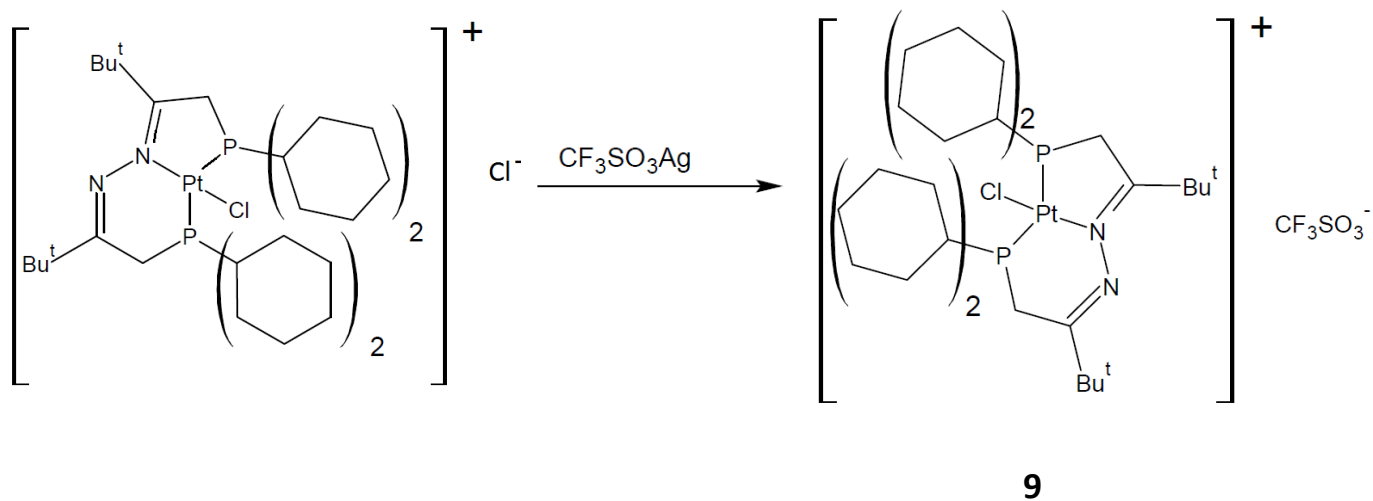
4. Reakce komplexů s $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Ag}$ a s $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$

a) Reakce $[\text{Pt}(\text{BDIPA})\text{Cl}]^+\text{Cl}^-$ s $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Ag}$



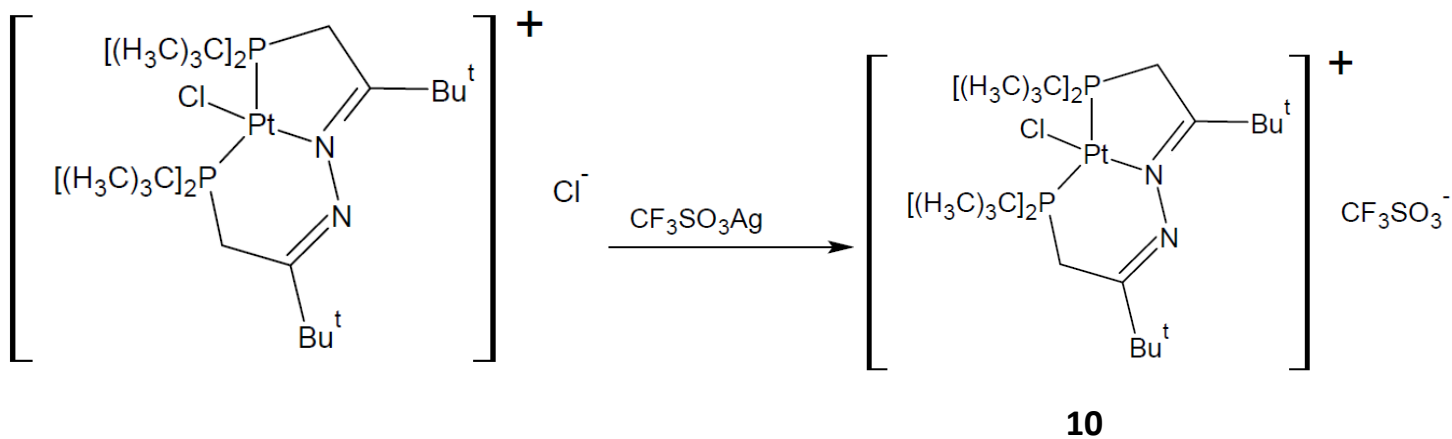
Příprava komplexu **8** byla úspěšná s praktickým výtěžkem 0,08 g, což odpovídá 41 %. Vypadl růžový prášek.

b) Reakce $[\text{Pt}(\text{BDCPA})\text{Cl}]^+\text{Cl}^-$ s $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Ag}$



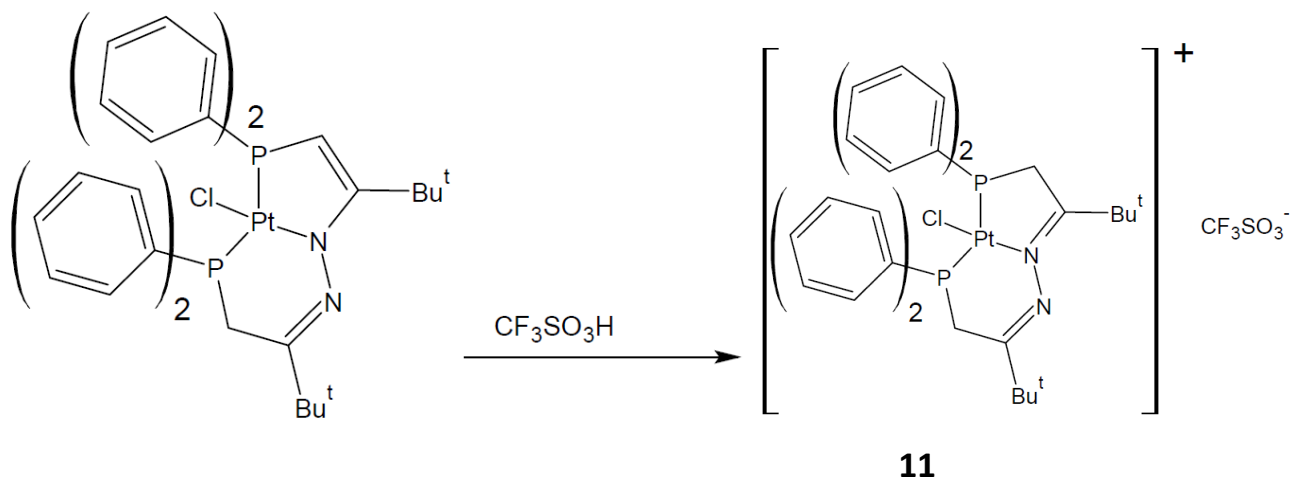
Příprava komplexu **9** byla úspěšná s praktickým výtěžkem 0,03 g, což odpovídá 18 %. Vypadl hnědý prášek. První frakce byla izolována a druhá frakce nebyla změřena.

c) Reakce $[\text{Pt}(\text{BDBPA})\text{Cl}]^+\text{Cl}^-$ s $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Ag}$



Příprava komplexu **10** byla úspěšná s praktickým výtěžkem 0,12 g, což odpovídá 80 %. Vypadl růžový prášek.

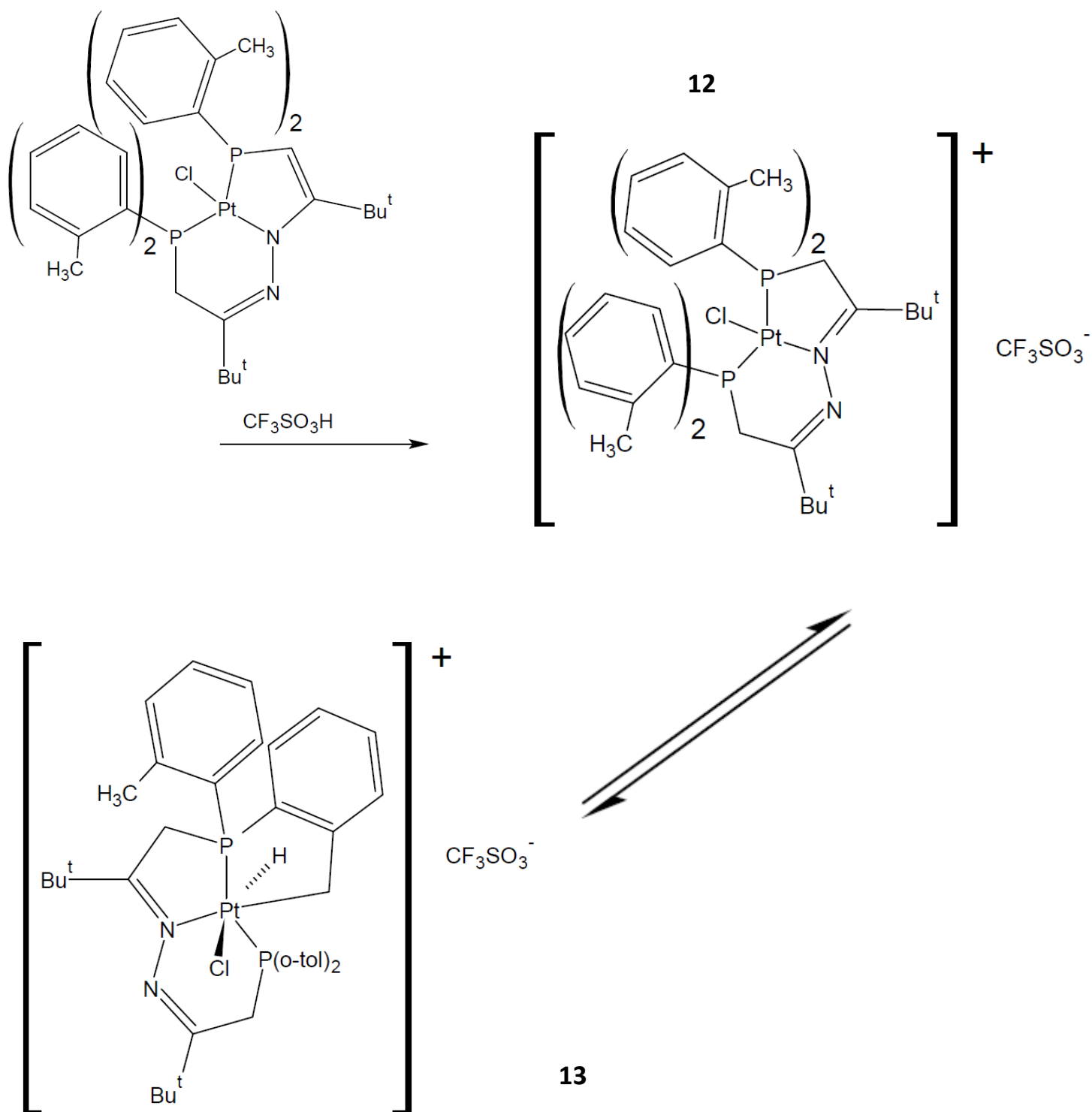
d) Reakce Pt(BDPA)Cl s $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$



Příprava komplexu **11** byla úspěšná s praktickým výtěžkem 0,07 g, což odpovídá 90 %. Vypadl žlutý prášek znečištěný šedou látkou.

e) Pokus o přípravu $\text{Pt}(\text{BDOTPA})\text{O}_3\text{SCF}_3$

Příprava komplexu $\text{Pt}(\text{BDOTPA})\text{O}_3\text{SCF}_3$ byla neúspěšná, protože látka nešla měřit na NMR, neboť vodíkové spektrum ukázalo fluxionální (dynamické) chování látky. Mohl jsem pozorovat, že komplex **12** je v rovnováze s komplexem **13**, kde patrně dochází k orthometalaci.



5. Reakce difosfinoazinů a $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{THF}$

Připravené komplexy z difosfinoazinů a z $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{THF}$ byly neměřitelné na NMR, neboť látky vykazovaly paramagnetické chování. Reakce probíhaly rychle s vysokým výtěžkem.

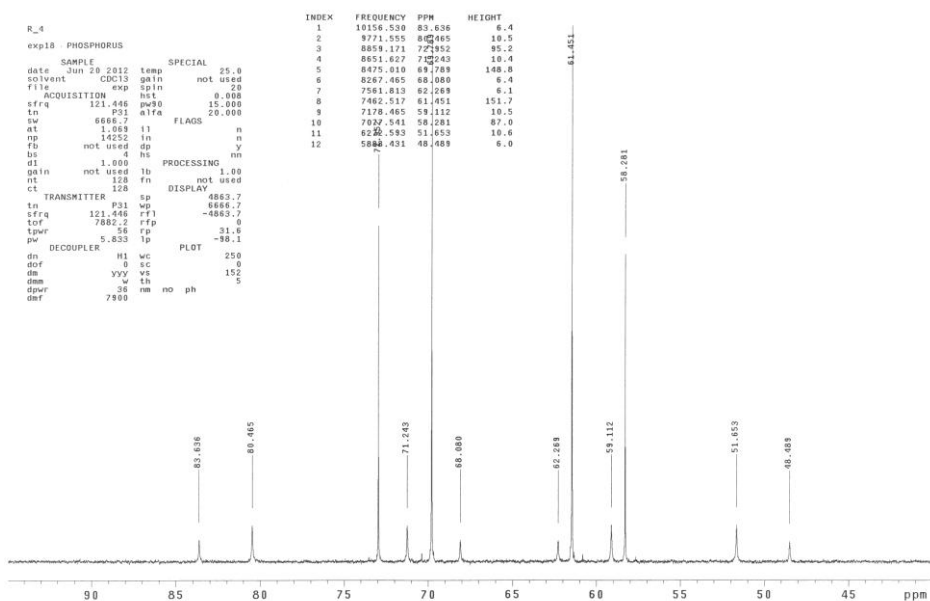
Přehled výtěžků

Reakce	Praktický výtěžek [g]	Procenta [%]
Redukce K_2PtCl_6 na K_2PtCl_4	5,002	79
Příprava $\text{PtCl}_2(\text{n}^4\text{-C}_8\text{H}_{12})$	3,94	87
BDCPA + $\text{PtCl}_2(\text{n}^4\text{-C}_8\text{H}_{12})$	0,265	41
BDBPA + $\text{PtCl}_2(\text{n}^4\text{-C}_8\text{H}_{12})$	0,103	13
BDIPA + $\text{PtCl}_2(\text{n}^4\text{-C}_8\text{H}_{12})$	0,257	34
BDOTPA + $\text{PtCl}_2(\text{n}^4\text{-C}_8\text{H}_{12})$		
BDPA + $\text{PtCl}_2(\text{n}^4\text{-C}_8\text{H}_{12})$		
BDOTPA + $\text{PtCl}_2(\text{n}^4\text{-C}_8\text{H}_{12}) + \text{Net}_3$	0,474	60
BDPA + $\text{PtCl}_2(\text{n}^4\text{-C}_8\text{H}_{12}) + \text{Net}_3$	0,196	16
BDCPA + $\text{PtCl}_2(\text{n}^4\text{-C}_8\text{H}_{12}) + \text{Net}_3$	nezměřen	nezměřen
BDIPA + $\text{PtCl}_2(\text{n}^4\text{-C}_8\text{H}_{12}) + \text{Net}_3$	nezměřen	nezměřen
$[\text{Pt}(\text{BDCPA})\text{Cl}]^+ \text{Cl}^- + \text{CF}_3\text{SO}_3\text{Ag}$	0,033	18
$[\text{Pt}(\text{BDBPA})\text{Cl}]^+ \text{Cl}^- + \text{CF}_3\text{SO}_3\text{Ag}$	0,124	80
$[\text{Pt}(\text{BDIPA})\text{Cl}]^+ \text{Cl}^- + \text{CF}_3\text{SO}_3\text{Ag}$	0,079	41
$\text{Pt}(\text{BDOTPA})\text{Cl} + \text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$		
$\text{Pt}(\text{BDPA})\text{Cl} + \text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$	0,072	90
BDCPA + $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{THF}$		
BDBPA + $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{THF}$		
BDPA + $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{THF}$		
BDIPA + $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{THF}$		

Simulace fosforových NMR spekter

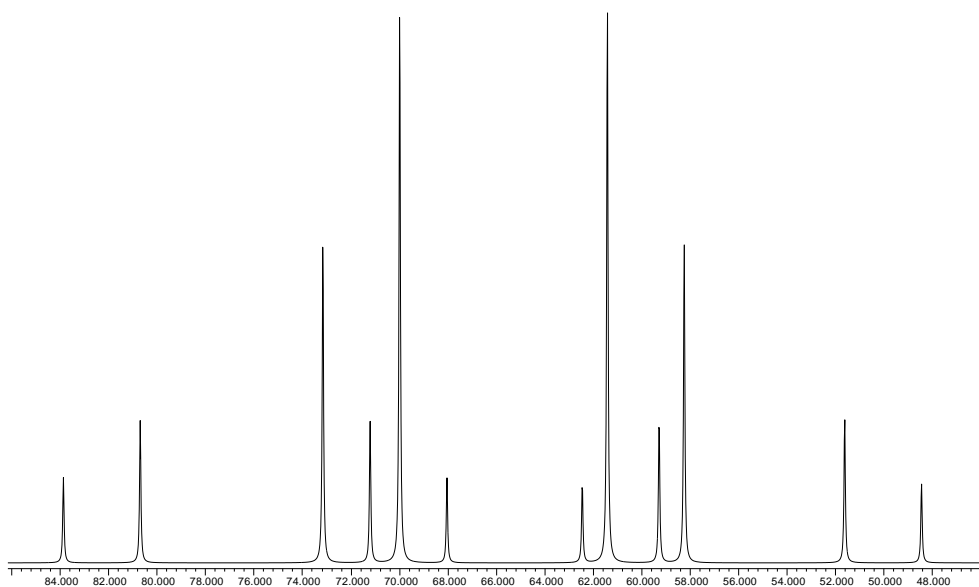
Každý komplex obsahoval 2 fosfory, ale díky ^{195}Pt se pokaždé na fosforovém NMR spektru objevovali 2 fosfory jako 3 AB systémy. Spektra jsem simuloval v programu gNMR v.4.1.0, Cherwell Scientific Publishing, 1995-1999. Bylo zapotřebí posoudit reálné spektra s teorií. Během měření bylo zaznamenáno 4 různé uspořádání AB systémů. V práci jsou uváděny vypočtené hodnoty ze simulace.

^{31}P změřené spektrum – příklad komplexu $[\text{Pt}(\text{BDIPA})\text{Cl}]^+\text{CF}_3\text{SO}_3^-$



^{31}P nasimulované spektrum

Tue Oct 09 21:16:46 2012; F:\Dokument\Publikace\Staz_MSSCH_2011\Simulace_fosforu_Honza_Rezek\I4.dta
W1: 31P Axis = ppm Scale = 183.23 Hz/cm



Závěr

Úspěšně jsem připravil 11 nových látek. Byly připraveny 3 čtvercově planární komplexy platiny (II) s difosfinoaziny koordinovanými jako nesymetrické klešťové (pincer) P,N,P ligandy (dicyklohexyl-, isopropyl- a *terc*-butyl-) a pak s těmito komplexy byly provedeny reakce s $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Ag}$.

Přímé reakce bis(dicyklohexylfosfino)pinakolonazinu, bis(diisopropylfosfino)pinakolonazinu, bis(diterc-butylfosfino)pinakolonazinu s $\text{PtCl}_2(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})$ proběhly dobře s dobrými výtěžky tak jako následné reakce produktů těchto reakcí s $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Ag}$.

Přímá reakce bis(di-*o*-tolylfosfino)pinakolonazin s $\text{PtCl}_2(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})$ neproběhla stejně jako reakce bis(difenylyfosfino)pinakolonazin s $\text{PtCl}_2(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})$. Tak jsem provedl reakce, kde reagovali difosfinoaziny s komplexy Pt(II) a s NEt_3 . Tyto reakce byly úspěšné. Touto metodou jsem připravil komplexy s deprotonovanými ligandy Pt(BDPA)Cl, Pt(BDOTPA)Cl, Pt(BDCPA)Cl a Pt(PDIPA)Cl. Syntéza s BDPA neproběhla dobře [Pt(BDPA)Cl byl znečištěn kovovou Pt. Dostal jsem malý výtěžek (16 %). To mohlo být způsobeno znečištěním BDPA látkou, která rozkládala produkt. V syntézách BDCPA a BDIPA mi nevypadl po přidání MeOH produkt, tak jsem měřil látky s cyklooktadienem. Nejlépe dopadla reakce s BDOTPA, neboť jsem měl relativně vysoký výtěžek (60 %) čisté látky. Po přidání MeOH mi produkt vykrytalizoval do červených krystalů.

Reakce deprotonovaného komplexu [Pt(BDPA)Cl s $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ poskytla kationtový komplex, který nebyl získán přímou reakcí s $\text{PtCl}_2(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})$. Vodíkové spektrum produktu reakce Pt(BDOTPA)Cl s $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ ukázalo fluxionální (dynamické) chování látky.

Dále jsem se pokusil o přípravu látek, kde reagovaly stejné difosfinoaziny jako u reakcí u Pt (II) s $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{THF}$, ale tyto produkty byly paramagnetické, tak jsem je nemohl změřit na NMR. Produkty se zdáli být čisté.

Seznam použitých zkratek:

BDPA	bis(difenylofosfino)pinakolonazin
BDCPA	bis(dicyklohexylofosfino)pinakolonazin
BDIPA	bis(diisopropylofosfino)pinakolonazin
BDBPA	bis(diterc-butylfosfino)pinakolonazin
BDOTPA	bis(di- <i>o</i> -tolylfosfino)pinakolonazin
THF	tetrahydrofuran
Bu ^t	terc-butyl
NEt ₃	triethylamin
<i>o</i> -tol	orthotolyl

Seznam použité literatury

1. Pošta M.: Difosfinoazinové komplexy rhodia a iridia, dizertační práce, VŠCHT v Praze, 2006.
2. Storch J.: Komplexy halogenidů niklu s difosfinoaziny, ročníková práce, MSŠCH Praha, 1998.
3. Vojtík J.: Kondenzace ketofosfinů s fosfinohydrazony, ročníková práce, MSŠCH Praha, 2000.
4. Grus M.: Některé reakce difosfinoazinů s komplexy Pd(II) – reprodukovatelná příprava nového chirálního komplexu s (*E,E*) konfigurací, práce SOČ, MSŠCH Praha, 2004.
5. Auerová K.: nepublikované výsledky.
6. Herrmann W.A. (Ed.): Synthetic methods of organometallic and inorganic chemistry, Georg Thieme Verlag, 1996, Vol. 1, p. 168.
7. Perera, S. D.; Shaw, B. L.; Thornton-Pett, M. : Deprotonation and Substitution of the Backbone of Some Azine Diphosphine Complexes of Palladium and Platinum, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 3311.