

C6190 Pokročilá anorganická chemie - praktikum

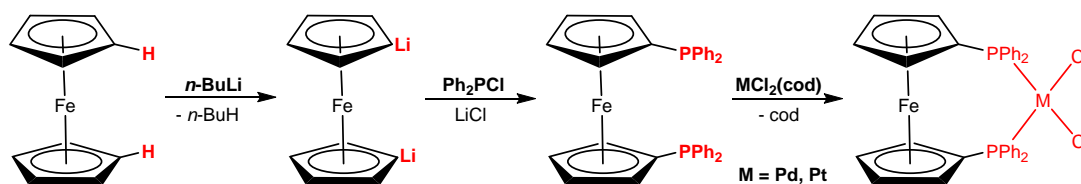
Úloha 5. Příprava bis(difenyfosfino)ferrocenu (dppf) (Dr. M. Sojka, doc. M. Nečas)

Úloha 6. Příprava komplexů dppf (Dr. M. Sojka, doc. M. Nečas)

1,1'-bid(difenyfosfino)ferrocen (dppf) a jeho koordinační chemie.

Cílem tohoto cvičení je získat vzhled do praktické koordinační chemie tak, jak se s ní často setkáváte. V tomto experimentu připravíte užitečný organokovový ligand, který dále použijete pro přípravu koordinačních sloučenin. Téměř všechny operace budete provádět v inertní atmosféře N_2 , což bude velmi užitečná zkušenost pro vaši budoucí práci. Přesto, že je organokovová chemie známa více než 100 let, stala se jednou z nejintenzivněji studovaných oborů současnosti. Jedním z milníků v její historii byl objev ferrocenu, nezávisle Pausonem, Kealym a Millerem, a pozdější popis jeho neobvyklých vazebných poměrů Wilkinsonem a Fischerem. Byl to první příklad sendvičové sloučeniny, ve které je železo vázáno na 10 ekvivalentních atomů uhlíku dvou aromatických cyklopentadienylových kruhů (η^5).

Chemii ferrocenu dominují jeho elektrofilní aromatické substituční reakce a v tomto ohledu je 10^5 krát reaktivnější než například benzen. Protože jednotlivé cyklopentadienylové kruhy ve ferrocenu jsou drženy odděleně v konstantní vzdálenosti, představuje ferrocen atraktivní prekurzor pro přípravu ligandů schopných tvorby chelátových komplexů (viz násobná substituce ferrocenu, **Obr. 1**).

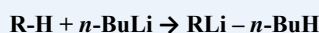


Obrázek 1. Schématické znázornění průběhu syntézy bis(difenyfosfino)ferrocenu a Pt(II) komplexu.

Zvláštní bezpečnostní opatření:

Před zahájením tohoto experimentu si musíte přečíst bezpečnostní listy výrobců chemikálií, které budete používat, během laboratorní práce je třeba používat plášť, ochranné rukavice a ochranné brýle.

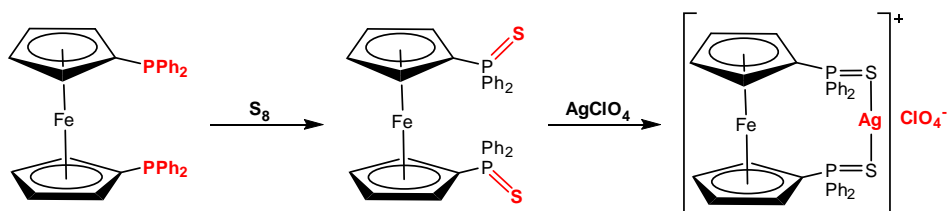
1. *Roztoky n-butyllithia v hexanu.* Při tomto experimentu používáte roztoky butyllithia, které jsou běžnými činidly na bázi lithia v organických i anorganických laboratořích. Typickou reakci n-butyllithia shrnuje rovnice:



kde H je relativně kyselý proton. Roztoky butyllithia jsou extrémně hořlavé, nebezpečí však lze významně snížit správnou manipulací. Reakce *n*-BuLi s vodou je obzvláště prudká, proto je důležité, aby všechny nástroje a vybavení, které budete používat, byly naprosto suché. Kromě toho musí být všechna rozpouštědla předsušena.

2. *Ostatní činidla.* N,N,N',N'-tetramethylethylendiamin, difenylchlorfosfan, a dimethylformamid (DMF) jsou vysoce toxické látky a všechny operace s nimi by měly být prováděny v digestoři. Ferrocen a $PtCl_2(cod)$ jsou také toxické a mělo by se s nimi pracovat se zvýšenou opatrností.
3. *Rozpouštědla.* Hexan, toluen, diethylether a methanol jsou vysoce hořlavé a musí být udržovány mimo zdroje plamene. Dichlormethan a deuterovaný chloroform jsou toxické při vdechování nebo kontaktu a mělo by se s nimi zacházet velmi opatrně.
4. *Stříkačky a jehly.* Při použití stříkačky vždy dbejte na to, aby nedošlo k náhodnému bodnutí či poranění. Při používání stříkaček k přenosu kapalných reaktantů je nezbytné, aby byly co nejdříve po použití vyčištěny vhodným způsobem, který opovídá transportovanému reaktantu.
5. *Zbytky.* Všechny zbytky by měly být zlikvidovány ve vhodných nádobách na odpad.

V rámci experimentu nejprve provedete lithiaci ferrocenu a následně do skeletu dilithioferrocenu zavedete dvě difenyfosfanylové skupiny.^{1,2} Poté budete z části produktu připravovat koordinační sloučeninu Pt(II) (**Obr. 1**), ze zbytku pak dithio-derivát a s ním koordinační sloučeninu Ag(I) (**Obr. 2**).³



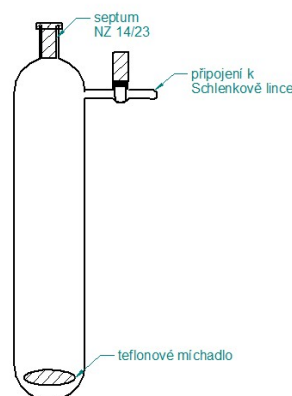
Obrázek 2. Oxidace dppf ligandu elementární sírou a následná příprava komplexu Ag(I).

Lithiace ferrocenu

Tato část experimentu musí být prováděna v atmosféře suchého dusíku s využitím Schlenkovy linky a Schlenkových nádob, které musí být předem vysušeny a zaplněny dusíkem. Ferrocen (1,86 g, 10 mmol) se umístí do Schlenkovy baňky o objemu 250 mL. Baňku opakovaně (2 – 3x) evakuujte a znovu naplňte dusíkem, poté přidejte suchý *n*-hexan (40 mL) a reakční směs 3x degasujte. Baňku uzavřete septem a pomocí injekční stříkačky přes septum přikapejte za stálého míchání roztok *n*-butyllithia v *n*-hexanu (2,5 M, 8,32 mL), který odeberete ze zásobní lahve dle následujícího postupu:

Odběr n-butyllithia. Připravte si zásobní lahev *n*-BuLi tak, aby byla naprosto stabilní, k používané aparatuře si nachystejte kádinku s *n*-hexanem (25 mL). Stříkačku s nasazenou jehlou naplňte dusíkem umístěním špičky jehly do hrdla Schlenkovy nádoby. Poté vytáhněte stříkačku s jehlou, vytlačte dusík a postup opakujte (2 – 3x). Naposledy naplňte stříkačku nepatrně větším objemem dusíku, než je objem roztoku, který budete potřebovat (přibližně 16 mL) a dusík tentokrát nevypuzujte. Zaveďte opatrně jehlu septem na horní část láhve, držte špičku jehly nad hladinou a vstříkněte dusík v injekční stříkačce do láhve. Pak zasuňte špičku injekční jehly pod hladinu kapaliny a odeberte 13 mL roztoku *n*-BuLi. Pomalu vyjměte jehlu a okamžitě přeneste *n*-BuLi do Schlenkovy nádoby a jehlou propíchněte septum. Potom uzavřete zásobní lahev *n*-BuLi.

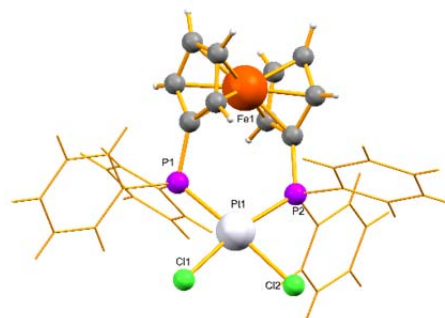
Výplach použité jehly a stříkačky. Stříkačku a jehlu po přidání veškerého *n*-BuLi je třeba vypláchnout s nasazenou stříkačkou ze Schlenkovy baňky a ihned špičku jehly zaveďte do kádinky s hexanem opakovaným (3 – 4x) natahováním plného objemu stříkačky. Vyjměte píst stříkačky komponenty opláchněte technickým EtOH a následně destilovanou vodou. Do *n*-hexanu v kádince opláchněte technický EtOH.



K červenému roztoku přidejte suchý tetramethylethylendiamin (TMEDA; 1,2 g, přibližně 30 mmol). Schlenkovu nádobu uzavřete a reakční směs nechte míchat přes noc, přičemž se ujistěte, že butan vznikající při reakci může unikat. Po míchání roztoku přes noc budete pozorovat vznik světle oranžové sraženiny 1,1'-dilithioferrocenu·TMEDA. Jedná se o pyroforickou pevnou látku, a proto budete pokračovat v reakci přímo bez její izolace. Ochlaďte Schlenkovou baňku v ledové lázni a poté injekční stříkačkou za stálého míchání přikapejte difenylchlorfosfan (4,6 g, 21 mmol). Vznikne oranžovohnědá sraženina. Dekantujte hexanovou vrstvu supernatantu nebo odeberte hexanovou vrstvu supernatantu injekční stříkačkou a pevnou látku promyjte MeOH (2 x 10 mL) a *n*-hexanem (3 x 30 mL). Nakonec rozpusťte pevnou látku v přibližně 20 mL horkého toluenu (přibližně 80 °C) a přidávejte horký hexan, dokud se roztok nezakalí. Roztok následně ochlaďte na laboratorní teplotu, vzniklé jemné oranžové krystaly produktu izolujete filtrací na Schlenkově fritě a vysušte. Zaznamenejte hmotnost a výtěžek celé reakce. Odeberte vzorek na teplotu tání, připravte vzorky v $CDCl_3$ pro 1H a ^{31}P NMR analýzu a interpretujte spektra.

Příprava komplexu cis-PtCl₂(dppf)

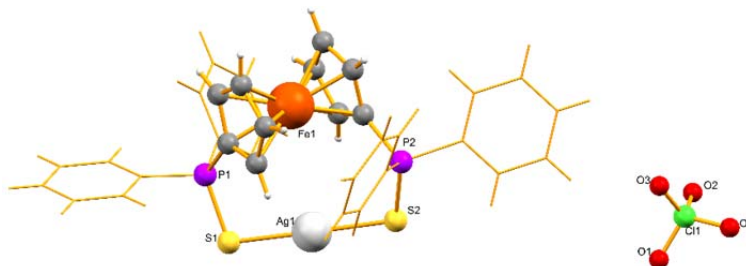
Připravte si suchou Schlenkovu baňku, kterou opakovaně evakuujte a zaplňte dusíkem. Do baňky přidejte CH_2Cl_2 (20 – 30 mL) a baňku 3x degasujte. Do dvou Schlenkových baněk navažte zvlášť 0,28 g difenylfosfinoferrocenu (dppf) a 0,19 g $PtCl_2(cod)$ a připravte z nich roztoky přidávkem připraveného CH_2Cl_2 , přičemž roztok $PtCl_2(cod)$ ještě 1x degasujte. Roztok $PtCl_2(cod)$ přikapejte za stálého míchání injekční stříkačkou k roztoku dppf a reakční směs nechte míchat při laboratorní teplotě 3 hodiny. Po 3 hodinách



odeberte vzorek reakční směsi na ^{31}P NMR analýzu. Pokud reakce proběhla kvantitativně, roztok reakční směsi zahustěte na rotační vakuové odparce na 5 – 8 mL a k zchlazenému roztoku přidávejte postupně diethylether, dokud se bude srážet pevná látka. Vzniklou pevnou látku odfiltrujte, promyjte diethyletherem a vysušte ve vakuu. Zznamenejte hmotnost produktu a výtěžek komplexotvorné reakce. Odeberte vzorek na teplotu tání, změřte ^1H , ^{31}P a ^{195}Pt NMR spektra a interpretujte je. Proveďte krystalizaci připraveného Pt(II) komplexu plynou a kapalinovou difuzí vhodného srážedla do roztoku komplexu.

Oxidace dppf elementární sírou – příprava dppf(S)₂

Ve Schlenkově baňce připravte roztok síry (0,10 g, 3 mmol) v 25 mL *n*-butanolu, který degasujte. V druhé Schlenkově baňce degasujte přibližně 50 mL *n*-butanolu a připravte v něm roztok dppf (0,60 g, 0,95 mmol). Oba připravené roztoky smíchejte a směs refluxujte po dobu 30 minut. Po ochlazení reakční směs zfiltrujte a přidávejte postupně *n*-pentan (60 mL), dokud se bude srážet žlutý krystalický produkt, který odfiltrujte na filtračním papíře a vysušte. Zznamenejte hmotnost produktu a výtěžek reakce. Odeberte vzorek pro stanovení teploty tání, změřte ^1H a ^{31}P NMR spektra a porovnejte je s hodnotami změřenými pro dppf.



Příprava komplexu Ag(I) s dppf(S)₂

K roztoku dppf(S)₂ (0,124 g, 0,2 mmol) v dichlormethanu (25 mL) přidejte AgClO₄ (0,042 g, 0,2 mmol) a směs nechte míchat po dobu 1 hodiny při laboratorní teplotě. Zahustěte opatrně reakční směs přibližně na 5 mL a za stálého míchání přidávejte diethylether, dokud se bude srážet žlutá pevná látka. Zznamenejte hmotnost produktu a výtěžek reakce. Odeberte vzorek na teplotu tání, změřte ^1H a ^{31}P NMR spektra a porovnejte je s neměřenými hodnotami pro dppf, dppf(S)₂ a cis-PtCl₂(dppf).

Průběh 1. cvičení:

1. Připravte dilithnou sůl ferrocenu
2. Proveďte oxidaci dppf sírou
3. Připravte complex Ag(I) s dppf(S)₂

Průběh 2. cvičení:

1. Proveďte fosfanylaci dilithioferrocenu
2. Izolujte dppf
3. Připravte complex Pt(II) s dppf

Otázky:

1. Naměřená ^{31}P NMR spektra dppf a PtCl₂(dppf) porovnejte a pozorování vysvětlete.
2. Navrhněte přípravu nesymetrických bidentátních ligandů na bázi ferrocenu.
3. Vysvětlete, proč se do práce s připraveným dppf zařazuje degasování.

1. *Inorganic experiments*; Woollins, J. D., Ed.; 3rd, rev. ed ed.; Wiley-VCH: Weinheim, **2010**.
2. Bishop, J. J.; Davison, A.; Katcher, M. L.; Lichtenberg, D. W.; Merrill, R. E.; Smart, J. C. *J. Organomet. Chem.* **1971**, *27*, 241.
3. Gimeno, M. C.; Jones, P. G.; Laguna, A.; Sarroca, C. *J Chem Soc Dalton Trans* **1995**, 3563.