

Laboratorní cvičení oboru „anorganická a bioanorganická chemie“

1. ročník magisterského studie - zimní semestr

CHEMIE ORGANOKOVOVÝCH SLOUČENIN

Obsah: Úlohy – 2. část:

16. Příprava nikellocenu

17. Příprava vanadocendichloridu

18. Příprava zirkonocendichloridu.

19. Příprava substituovaných silylcyklopentadienidů

19.1. Příprava trimethylsilylcyklopentadienu

19.2. Příprava karbomethoxy-trimethylsilylcyklopentadienu

19.3. Příprava pentafluorfenyl-trimethylsilylcyklopentadienu

19.4. Příprava trichlorsilyl-trimethylsilylcyklopentadienu

20. Příprava monocyklopentadienidových komplexů titanu.

20.1. Příprava komplexu (η^5 -cyklopentadienyl)-trichlorotitaničitého

20.2. Příprava jodidu boritého

20.3. Příprava komplexů Cp^*MBr_3 a Cp^*MI_3

20.4. Příprava trimethylstannylfluoridu

20.5. Příprava komplexu Cp^*MF_3

21. Příprava derivátů terc.butylcíničitých.

21.1. Příprava terc.butylchloridu

21.2. Příprava terc.butylmagnesiumchloridu

21.3. Příprava bis(terc.butyl)stannylchloridu

22. Příprava derivátů 3-methoxypropylcíničitých.

22.1. Příprava 3-methoxy-1-chlorpropanu.

22.2. Příprava 3-methoxypropylmagnesiumchloridu a $(MeOPr)_4Sn$

22.3. Příprava $(MeOPr)_3SnCl$ a $(MeOPr)_2SnCl_2$

23. Příprava výchozích látek pro syntézu chelátujících ligandů.

23.1. Příprava 1,3-bis(brommethyl)benzenu bromací m-xylenu.

23.2. Příprava 1,3-bis[(N,N-dimethylamino)methyl]benzenu.

23.3. Příprava 1,3-bis(tert.butoxymethyl)benzenu.

23.4. Příprava 1,3-bis(2',4',6'-trimethylfenoxymethyl)benzenu.

24. Příprava N,C- ligandů a jejich komplexů.

- 24.1. Příprava $L^{NC}Li$, 2-(N,N-dimethylaminomethyl)fenyllithia
- 24.2. Příprava $L^{NC}Bu_2SnCl$,
2-(N,N-dimethylaminomethyl)fenyl-dibutylstannylchloridu
- 24.3. Příprava $L^{NC}Ph_2SnCl$,
2-(N,N-dimethylaminomethyl)fenyl-difenylstannylchloridu
- 24.4. Příprava $L^{NC}PhSnCl_2$,
2-[(N,N-methylaminomethyl)]fenyl-fenylstannyldichloridu
- 24.5. Příprava $(L^{CN})n-BuSnCl_2$,
[2-(N,N-dimethylaminomethyl)fenyl]-*n*-butylstannyldichloridu

25. Příprava organocínicích derivátů O,C,O – chelátujících ligandů.

- 25.1. Příprava [2,6-bis(methoxymethyl)fenyl]fenylstannyldichloridu.
- 25.2. Příprava [2,6-bis(methoxymethyl)fenyl]difenylstannylchloridu a
trifluormethylsíranu.

26. Příprava vybraných organohlinitých derivátů O,C,O – chelátujících ligandů.

- 26.1. Příprava 2,6-bis(tert.butoxymethyl)fenyl-diisobutylaluminia.
- 26.2. Příprava 2,6-bis(2',4',6'-trimethylfenoxymethyl)fenyl-dimethylaluminia.

27. Příprava vybraných organoantimonitých derivátů Y,C,Y – chelátujících ligandů.

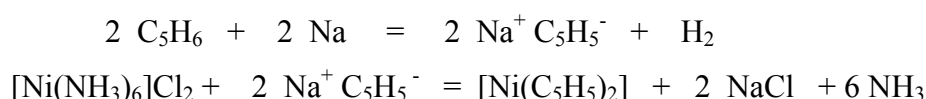
- 27.1. Příprava 2,6-bis(tert.butoxymethyl)fenyl-dichlorstibanu.
- 27.2. Příprava 2,6-bis(metoxymethyl)fenyl-dichlorstibanu.
- 27.3. Příprava 2,6-bis(dimethylaminomethyl)fenyl-dichlorstibanu.

Soubor úloh sestavili:

- Ing. Libor Dostál, Ph.D.
- Ing. Milan Erben, Ph.D.
- Doc.Ing. Milan Nádvorník, CSc.
- Doc.Ing. Aleš Růžička, Ph.D.

16. Příprava nikellocenu

Při přípravě nikellocenu, bis(η^5 -cyklopentadienyl)nikelnatého komplexu se jako výchozí látka používá chlorid hexaamminnikelnatý. Ten se připravuje postupem popsáním v literatuře dostupné v bakalářském stupni studia (Handlíř K., Nádvorník M., Vlček M.: Laboratorní cvičení z anorganické chemie. Skriptum Univerzity Pardubice, Pardubice 2007. 4. vydání. Úloha 5.4.A1, str.20). Pro přípravu nikellocenu lze s výhodou využít dosušené preparáty připravené v rámci předmětu „laboratorní cvičení z obecné a anorganické chemie II.“



V inertní atmosféře se postupem popsáním v úloze 9., příprava titanocendichloridu, připraví ve 400 ml suchého THF za chlazení v lázni voda-led z 12 g Na-písku (ca 0,5 mol) a odpovídajícího objemu čerstvě oddestilovaného monomerizovaného cyklopentadienu (úloha 8. – příprava ferrocenu) roztok cyklopentadienu sodného. Vznikající vodík se odvádí do digestoře. K připravenému roztoku se přisype 85 g chloridu hexaamminnikelnatého a teplota reakční směsi se postupně zvyšuje. Při 35-40 °C se začne uvolňovat amoniak, který se přes zpětný chladič odvádí do digestoře. Roztok se barví temně zeleně. V průběhu pomalého zvyšování teploty se amoniak postupně uvolní všechny a směs se posléze pro dokončení konverze zahřívá 2 hod na teplotu 65 °C. Po obezřetném odstranění rozpouštědla, nejlépe oddestilováním za sníženého tlaku, se odparek může zpracovat jedním ze dvou následujících způsobů:

- a) přesype se do sublimátoru (manipulace i sublimace v inertní atmosféře) a sublimuje za nízkých tlaků při teplotách 60 – 200 °C,
- b) přesype se do extrakční patry (lze využít tzv. „prezervativovou“ techniku), přenese se do Soxhletova extraktoru a podrobí se v inertní atmosféře extrakci pentanem, petroléterem nebo éterem. Extrakt se zahustí oddestilováním rozpouštědla a produkt vykryštalizuje ochlazením (až na -70 °C); po odlití matečného louhu se usuší za sníženého tlaku.

Výtěžek se pohybuje od 90 do 96 % teorie.

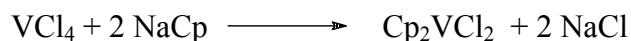
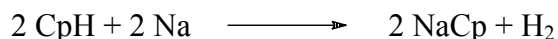
Bis(η^5 -cyklopentadienyl)nikelnatý komplex krystalizuje v zelených jehličkách o b.t. 172-173 °C (za rozkladu). Čistý nikellocen je údajně na vzduchu relativně (i několik dní) stálý.

Literatura: (1) Cordes J.F.: Chem. Ber. **95**(1962)3084-5.

(2) Knox G.R. et al: J. Chem. Soc. **1961**, 4619-24.

17. Příprava vanadocendichloridu [podle lit. 1]

Pro přípravu vanadocendichloridu (VDC) se používá cyklopentadienová metoda.



Do tříhrdlé Schlenkovy baňky o objemu 500 ml se předloží 12 g Na (0,52 mol) a 200 ml suchého xyleny. Baňka se opatří kovovým spirálovým míchadlem a v topném hnízdě se její obsah zahřeje na teplotu tání sodíku (98 °C). Ohřev se ukončí a roztavený sodík se rozšlehá míchadlem na drobné kuličky. Po vychladnutí se xylen oddekantuje, sodíkový písek se promyje 20 ml suchého, deoxygenovaného THF a po opatrné dekantaci se sodík suspenduje v 250 ml THF. Po nasazení zpětného chladiče a děličky obsahující směs 46 ml čerstvě monomerizovaného cyklopentadienu (0,56 mol ; $\rho = 0,8 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) a stejného objemu suchého THF se baňka ochladí na 0°C. Roztok cyklopentadienu (CpH) je nutno přidávat takovým tempem, aby reakční směs nadměrně nepěníla vznikajícím vodíkem. Po přidání veškerého roztoku CpH se roztok míchá tak dlouho, až se téměř všechn sodík rozpustí. Roztok činidla se zfiltruje přes smotek skelné vaty do Schlenkovy děličky.

Do tříhrdlé baňky o objemu 1000 ml opatřené zpětným kuličkovým chladičem se předloží 54 g (0,28 mol) VCl_4 ve 150 ml suchého toluenu. Poté se pomalu přidává za důkladného míchání a chlazení na 0 °C připravený roztok cyklopentadienu sodného v THF. Po přidání veškerého cyklopentadienu (60 minut) se reakční směs vytemperuje na laboratorní teplotu a ještě 60 minut míchá. Poté se odpařena rozpouštědla za sníženého tlaku (je nutno zařadit vymrazovací prst o dostatečném objemu!) a zelený odparek byl rozmíchán v 200 ml chloroformu nasyceného chlorovodíkem*. Chloroform se oddestiluje za sníženého tlaku na vodní vývěvě nebo lépe na rotační vakuové odparce. Surový produkt se čistí extrakcí dichlormethanem (1000 ml) v přiměřeně objemném Soxhletově extraktoru pod inertní atmosférou, doba extrakce je až 30 hodin. Z extraktu se ochlazením suchým ledem získají tmavě zelené krystalky produktu, které se odsají na fritě, promyjí diethyletherem a vysuší za sníženého tlaku. Získá se 36,7 g VDC (bod tání 205°C za rozkladu), což činí 52 % teoretického výtěžku. Druhý podíl méně čistého produktu lze získat odpařením většiny rozpouštědla z matečného louhu a ochlazením zahuštěného roztoku na -80°C. Tento produkt však není vhodný pro další preparace a před použitím musí být ještě rekrystalován nebo jej lze při opakované přípravě vanadocendichloridu přidat do extrakční patrony Soxhletova extraktoru.

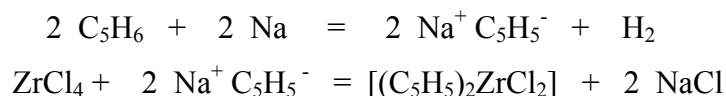
Vanadocendichlorid tvoří zelené jehlicovité krystalky v pevném stavu stálé na vzduchu, rozpustné v chloroformu, dichlormethanu a ve vodě, nerozpustný je v toluenu, benzenu či etheru. Roztoky VDC nejsou (s výjimkou velmi kyselých vodných roztoků) na vzduchu stálé.

***Poznámky:**

- Chloroform nasycený HCl připravíme v dělicí nálevce z 250 ml CHCl₃ a 75 ml koncentrované HCl. Po důkladném protřepání (nutno používat rukavice a ochranné brýle) pečlivě oddělíme **dolní** organickou vrstvu a ihned ji použijeme pro extrakci. Organická fáze po oddělení **nesmí** obsahovat vodné kapky.
- Odparek reakční směsi je zpravidla světle zelený, tmavá barva (modrozelená, modrá až fialová) je způsobena nedodržením stechiometrie reakce, kdy vznikají vanadité a vanadnaté sloučeniny Cp₂VCl a Cp₂V. Tyto látky jsou na vzduchu pyroforické a proto je nutno vždy s odparem surové reakční směsi pracovat v inertní atmosféře. Reakce s chloroformem a HCl přeměňuje uvedené sloučeniny na vanadocendichlorid, který je v pevné fázi na vzduchu stálý.

Literatura: (1) Wilkinson G., Birmingham J.M.: J. Am. Chem. Soc. **76**, 4281-4284 (1954).

18. Příprava zirkonocendichloridu



Postup přípravy podle lit.(3) modifikuje dřívější postupy (lit. 1,2):

Připraví se roztok cyklopentadienu sodného (viz úlohy 9., 16., 17.) v THF reakcí 7 g sodíku a 20,1 g monomerizovaného cyklopentadienu (0,3 mol). V průběhu 1,5 hod se za stálého míchání přidá 35 g bezvodého chloridu zirkoničitého. Po vakuovém odpaření rozpouštědla se tuhý zbytek extrahuje chloroformem v atmosféře plynného chlorovodíku. Extrakt obsahující produkt vedle značného množství tmavých smolovitých příměsí se míchá a zahřívá s aktivním uhlím, po filtraci se z roztoku odpaří většina rozpouštědla a vyloučená bezbarvá sraženina se promyje petroléterem a sirouhlíkem a za sníženého tlaku se usuší. Získá se 4,1 g produktu. Opakovanými extrakcemi reakční směsi se postupně získá dalších 25 g produktu, celkem 29,1 g (66% teorie). Látka taje při teplotě 243-244 °C (za rozkladu), po překrystalování z benzenu má teplotu tání 244,5 – 245 °C.

Podle lit.(4) se k přípravě zirkonocendichloridu používá cyklopentadienid lithný namísto sodného.

Literatura: (1) Wilkinson G., Pauson P.L. et al: J. Amer. Chem. Soc. **75**(1953)1011.

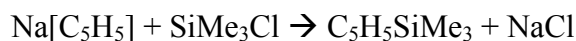
(2) Wilkinson G., Birmingham J.M.: J. Amer. Chem. Soc. **76**(1954)4281.

(3)Freidlina R. Ch., Brainina E.M., Něsmejanov A.N.: DAN SSSR **137**(1961)1369-72.

(4) Samuel E., Setton: Compt. Rend. **254**(1962)308-9 (francouzsky).

19. Přípravy substituovaných silylcyklopentadienů

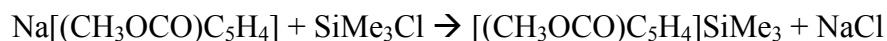
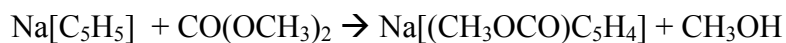
19.1 1-Trimethylsilylcyklopentadien^[1]



Reakcí 12 g Na (0,52 mol) písku s tetrahydrofuranovým roztokem (1:1) 42 ml monomerního cyklopentadienu (0,51 mol) ve 150 ml THF připravíme roztok cyklopentadienu sodného (viz úlohy 9., 16., 17.). Roztok činidla se zfiltruje přes smotek skelné vaty do Schlenkovy baňky opatřené výkonným magnetickým míchadlem. K takto připravenému roztoku Na[C₅H₅] po kapkách přidáme 63,1 ml chlorotrimethylsilanu za chlazení v lázni voda-led. Chladicí lázeň po 30 minutách odstraníme a reakční směs mícháme další 2 hodiny. Během reakce dochází k vylučování NaCl a směs výrazně zhoustne. Zbytek preparace již není nutno provádět v inertní atmosféře.

Kašovitou bílou směs po částech vlijeme do kádinky s 200 ml destilované vody, vodnou vrstvu nasýtíme pevným NaCl a organickou fází oddělíme v dělicí nálevce. Po vysušení bezvodým Na₂SO₄ je surový produkt vakuově destilován z aparatury NZ14 s použitím krátké vpichové kolony. Výtěžek je 38 g bezbarvé kapaliny (54%, b.v. 40-45°C / 25 mm Hg). Trimethylsilylcyklopentadien je nutno skladovat v temnu při teplotě nižší než 10°C, jinak dochází ke žloutnutí v důsledku postupné polymerace!

19.2 1-Karbomethoxy-1-trimethylsilylcyklopentadien^[2,3]

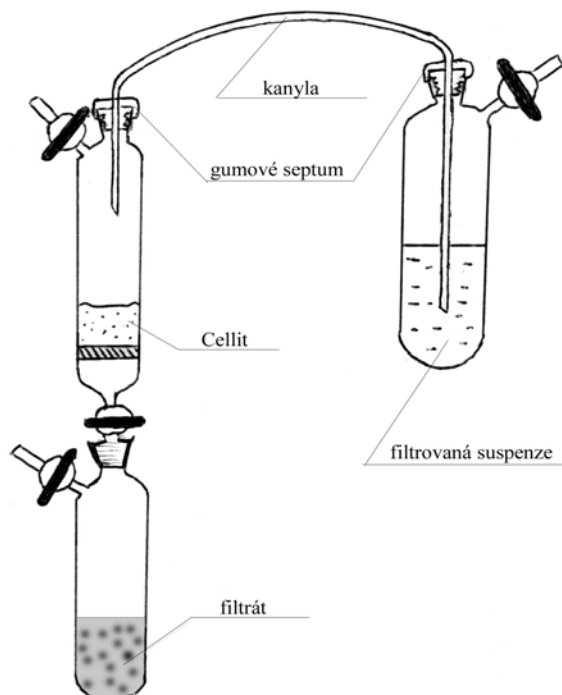


1-Karbomethoxy-1-trimethylsilylcyklopentadien se připravuje syntézou popsanou výše uvedenými rovnicemi. Nejprve je nutné izolovat meziprodukt, sodnou sůl karbomethoxycyklopentadienu, která v dalším kroku reakcí s chlorotrimethylsilanem dává konečný produkt ve výtěžcích okolo 60% (vztaženo na výchozí C₅H₆).

Připraví se tetrahydrofuranový roztok cyklopentadienu sodného (ze 6 g sodíkového písku a 21 ml monomerního cyklopentadienu ve 100 ml deoxygenovaného THF, viz výše). Činidlo zfiltrujeme přes smotek skelné vaty do Schlenkovy baňky opatřené magnetickým

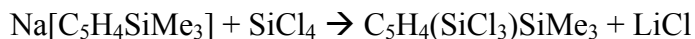
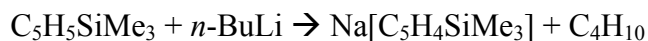
míchadlem a namísto zátky použijeme gumové septum. Injekční stříkačkou přidáme za míchání během 15 minut celkem 23,1 g (21,6 ml) dimethylkarbonátu. Vzniklou reakční směs červené barvy mícháme 20 minut za laboratorní teploty, gumové septum nahradíme zpětným chladičem a zahříváme k varu 12 hodin. Po skončení reakce odpaříme rozpouštědlo za sníženého tlaku (vznikne červenohnědá voskovitá hmota) a zbytek rozmícháme v 50 ml suchého, deoxygenovaného diethyletheru. Vyloučenou světlou sraženinu sodné soli odfiltrujeme na Schlenkově fritě a promýváme dávkami etheru o objemu 15 ml dokud filtrát není téměř bezbarvý (maximálně 4x). Produkt usušíme ve vakuu a přesypeme do zváženého Schlenkova zásobníku. Při správném provedení preparace má produkt téměř bílou barvu, výtěžek 32 g (86% na cyklopentadien). S produktem je možné manipulovat pouze v inertní atmosféře!

Do Schlenkovy baňky s magnetickým míchadlem předložíme 6,1 g $\text{Na}[(\text{CH}_3\text{OCO})\text{C}_5\text{H}_4]$ a 60 ml deoxygenovaného pentanu a baňku uzavřeme gumovým septem. Po ochlazení ledovou lázní přidáme naráz injekcí 4,6 g (5,4 ml) SiMe_3Cl a mícháme 20 minut. Poté odstraníme chladicí lázeň a pokračujeme v míchání nejméně dalších 12 hodin za laboratorní teploty (vznikne jasně oranžový roztok a červená sraženina). Směs zfiltrujeme přes 1 cm vrstvu Cellitu (uloženého na Schlenkově fritě, viz obrázek), pevný podíl promyjeme 2x25 ml pentanu. Je-li filtrát zakalený, je třeba jej zfiltrovat ještě přes smotek skelné vaty. Rozpouštědlo odpaříme ve vakuu a oranžový olej destilujeme při 95-100°C / 1 mm Hg. Produkt je téměř bezbarvá kapalina stálá na vzduchu, která ochlazením v lednici tuhne na voskovitou hmotu. Výtěžek 6,5 g (79%, vztaženo na $\text{Na}[(\text{CH}_3\text{OCO})\text{C}_5\text{H}_4]$).



Obrázek 1: Aparatura pro filtraci přes vrstvu Cellitu pod inertní atmosférou.

19.3 1-Trichlorsilyl-1-trimethylsilylcyklopentadien⁴

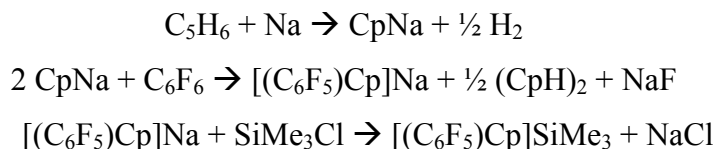


Ve Schlenkově baňce opatřené silným magnetickým míchadlem rozpustíme 10,51 g (12,3 ml) trimethylsilylcyklopentadienu ve 150 ml suchého hexanu, směs ochladíme v ledové lázni a po kapkách přidáme 47,5 ml 1,6 M-(*n*-butyllithia) v hexanu. Během reakce se uvolňuje plynný *n*-butan. Po přidání celého množství činidla vzniklou bílou suspenzi lithné soli mícháme ještě dvě hodiny za laboratorní teploty.

Směs opět ochladíme v ledové lázni a poté přes septum přidáme za intenzivního míchání během 10 minut ve třech dávkách 12,91 g chloridu křemičitého. Po dalších 20 minutách ledovou lázeň odstraníme a reakční směs mícháme 12 hodin. Vzniklý chlorid lithný necháme v baňce usadit a roztok produktu zfiltrujeme s použitím Schlenkovy frity přes vrstvu Cellitu vysokou 1 cm. Sraženinu LiCl promyjeme 2x20 ml hexanu a čirý žlutý filtrát odpaříme za sníženého tlaku. Vzniklou žlutou olejovitou kapalinu destilujeme za sníženého tlaku přes krátkou vpichovou kolonu v aparatuře NZ14. Jímáme bezbarvou frakci 39-43°C/1 Pa tuhnoucí během skladování při -15°C na bílou hmotu (14,67g, 71%). 1-trichlorsilyl-1-

trimethylsilylcyklopentadien účinkem vzdušné vlhkosti uvolňuje velké množství HCl, a proto je nutno jej uchovávat pod inertní atmosférou.

19.4 1-Pentafluorfenyl-1-trimethylsilylcyklopentadien⁵



Nejprve si připravíme roztok cyklopentadienu sodného (z 1,85 g Na písku a 6,4 ml CpH v 50 ml THF) a činidlo zfiltrujeme přes smotek skelné vaty do Schlenkovy baňky opatřené magnetickým míchadlem a gumovým septem. Baňku ochladím v lázni voda-led a během 10 minut přidáme injekční stříkačkou 7,5 g hexafluorbenzenu. Barva roztoku se ihned změní na temně fialovou. Po přidání celkového množství C₆F₆ odstraníme chladicí lázeň a pokračujeme v míchání dalších 12 hodin. Rozpouštědlo odpaříme za sníženého tlaku, voskovitý zbytek promyjeme 20 ml pentanu a znovu vysušíme ve vakuu (tímto způsobem odstraníme THF solvatovaný v produktu). Tento postup (promytí 20 ml pentanu a vysušení) opakujeme dokud nevznikne sypký fialový produkt, který přesypeme do Schlenkova zásobníku.

9,4 g připravené sodné soli rozpustíme v 50 ml čerstvého, deoxygenovaného THF a naráz přidáme 5,2 ml (4,45 g) Me₃SiCl. Směs mícháme 4 hodiny, kdy se barva roztoku změní z fialové na oranžovou, rozpouštědlo odpaříme ve vakuu (max. 30 °C/1 mm Hg) a zbytek extrahujeme hexanem (150 ml). Po zfiltrování přes skelnou vatu odpaříme hexan ve vakuu a zbytek destilujeme při 50°C / 1 Pa. Vznikne 4,8 g bezbarvého oleje (41%, vztaženo na výchozí CpH). Produkt je stálý na vzduchu.

Literatura: (1) Cardoso, A. M.; Clark, R. J. H.; Moorhouse, S. *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions* **1980**, 1156-1160.

(2) Barry, S.; Kucht, A.; Kucht, H.; Rausch, M. D. *Journal of Organometallic Chemistry* **1995**, 489, 195-199.

(3) Hart, W. P.; Shihua, D.; Rausch, M. D. *Journal of Organometallic Chemistry* **1985**, 282, 111-121.

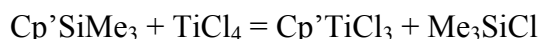
(4) Erben, M.; Merna, J.; Hermanova, S.; Cisarova, I.; Padelkova, Z.; Dusek, M. *Organometallics* **2007**, 26, 2735-2741.

(5) Maldanis, R. J.; Chien, J. C. W.; Rausch, M. D. *Journal of Organometallic Chemistry* **2000**, 599, 107-111.

20. Přípravy monocyklopentadienylových komplexů titanu.

20.1 Příprava komplexů typu Cp^*TiCl_3 ^[1]

Monocyklopentadienylové komplexy přechodných kovů 4.-6. skupiny lze připravit několika způsoby, z nichž nejpoužívanější je tzv. trimethylsilylová metoda. Pro přenos cyklopentadienylového ligandu se zde používá trimethylsilylsubstituovaný cyklopentadien. Vedlejší produkt, trimethylchlorosilan, lze spolu s nadbytečným chloridem titaničitým snadno odstranit oddestilováním ve vakuu.

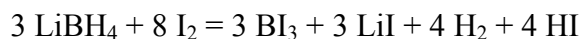


Do Schlenkovy baňky s magnetickým míchadlem uzavřené gumovým septem bylo předloženo 12,5 g TiCl_4 a 40 ml benzenu. Do míchané směsi byl naráz přidán trimethylsilylcyklopentadien (9,1 g), septum bylo nahrazeno zábrusovou zátkou a směs byla míchána 2 hodiny při laboratorní teplotě. Během této doby se barva změnila na intenzivně oranžovou až červenou a začnou se vylučovat krystaly produktu. Poté se benzen, nadbytečný TiCl_4 a vzniklý Me_3SiCl oddestiluje ve vakuu na vodní lázni. Je-li vzniklý odparek lepivý, je možné jej rozmíchat v 15 ml ledového pentanu, žlutý roztok odsát injekční stříkačkou a sraženinu vysušit ve vakuu. Surový produkt může být rekrystalován z hexanu (na Soxhletově extraktoru) nebo z dichloromethanu (rušená krystalizace) s přidávkou karborafinu. Velmi efektivní způsob čištění je sublimace ve vakuu při 120 °C / 1 Pa. Výtěžek 13,3 g (92%) jasně žlutých krystalů. V tabulce jsou uvedeny navážky pro další komplexy typu Cp^*TiCl_3 .

Komplex	Cp^*SiMe_3 [g]	TiCl_4 [g]	Benzen [ml]	Výtěžek [g / %]	Sublimace [°C / Pa]	barva
$\text{CH}_3\text{CpTiCl}_3$	8,3	11,4	40	11,1 / 87	90 / 10^{-1}	žlutooranžová
$(\text{CH}_3)_4\text{CpTiCl}_3$	6,5	6,4	60	5,1 / 55	120 / 1	červená
$(\text{CH}_3\text{Si})\text{CpTiCl}_3$	5,0	4,9	20	5,8 / 83	120 / 1	žlutá
Cp^*TiCl_3	2,3	2,3	20	2,6 / 81	120 / 1	červená

Tabulka 1 Přípravy komplexů Cp^*TiCl_3 .

20.2 Příprava jodidu boritého ^[2]

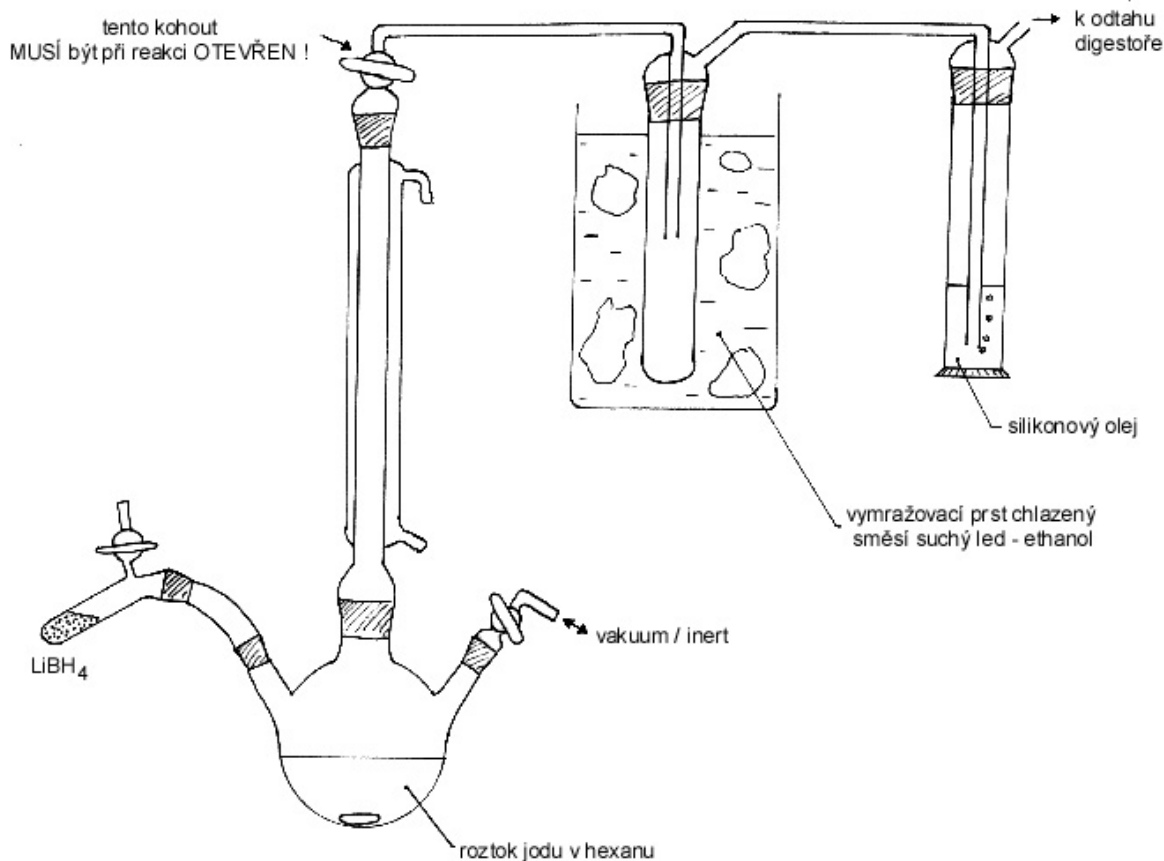


Aparatura¹⁾ pro přípravu jodidu boritého se sestává z tříhrdlé baňky s magnetickým míchadlem o objemu 500 ml opatřené zpětným chladičem (NZ 29), na nějž je nasazen zábrusový kohout. Jedno z hrdel NZ14 je uzavřeno zátkou a druhé kohoutem NZ14, který slouží pro přívod inertního plynu. Plyny uvolňované během reakce jsou zavedeny skrz vymrazovací prst (-80°C) a přes promývačku se silikonovým olejem do odtahu digestoře. Nejprve se nahradí vzduch v aparatuře inertním plynem (kohout na chladiči je uzavřen!) a poté se do tříhrdlé baňky předloží 28,2 g sublimovaného jodu a 250 ml sušeného hexanu. Do pečlivě vysekurovaného Schlenkova zásobníku odvážíme 1,2 g LiBH₄ a zásobník připojíme na reakční baňku namísto zátky NZ14 (je nutné dát pozor, aby nedošlo k přisypání LiBH₄ do roztoku jodu – je možné použít i mezikus NZ14, viz nákres aparatury). Před samotným zahájením reakce je nutné mírným proudem (cca 2 minuty) inertního plynu vytlačit ze zbylé části aparatury vzduch při otevřeném kohoutu na zábrusu chladiče. Během provádění reakce **MUSÍ BÝT KOHOUT NA CHLADIČI OTEVŘEN** aby nedošlo k přetlakování aparatury vznikajícími plyny. Reakci zahájíme přisypáním malého množství LiBH₄ do baňky s míchaným roztokem I₂, kdy je ihned patrný vývoj plynů a reakční směs se začne zahřívat. Po nastartování reakce pomalu a po částech přidáváme zbylý hydridoboritan a po přidávku celého množství ještě pokračujeme v míchání reakční směsi. Reakce je ukončena když je roztok nanejvýše slabě růžový.

Směs necháme vychladnout v mírném proudě inertního plynu, chladič nahradíme zátkou²⁾ a směs zfiltrujeme přes smotek skelné vaty do Schlenkovy baňky. Vznikne čirý, růžový roztok BI₃ v hexanu. Rozpouštědlo odpaříme ve vakuu (je **NUTNÉ** zařadit vymrazovací prst o dostatečném objemu) a surový produkt čistíme sublimací při 70 °C / 1 Torr. Výtěžek³⁾ činí 14,9 g slabě narůžovělých krystalů (94% na jod) o bodu tání 43°C.

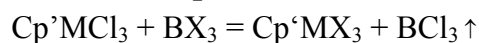
Poznámky:

- 1) Vzhledem k vysoké reaktivitě BI₃ je nutné používat kvalitní silikonový tuk na mazání zábrusů, případně je možné použít i teflonovou pásku.
- 2) BI₃ i LiBH₄ reagují exotermicky (explozivně!) s vodou a proto je bezpodmínečně nutné se vyvarovat jakéhokoliv kontaktu reakční směsi s vodou. Pozor je třeba dát zvláště při odstraňování chladiče z reakční baňky, aby nedošlo ke kápnutí chladicí vody do směsi.
- 3) Na vzduchu silně dýmající produkt je nutno uchovávat pod argonem ve Schlenkově zásobníku, který je opatřen teflonovým kohoutem nebo zatavený v ampulích.



Aparatura pro přípravu jodidu boritého

20.3 Příprava komplexů $\text{Cp}'\text{MBr}_3$ ^[3] a $\text{Cp}'\text{MI}_3$ ^[4]



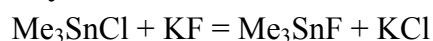
Při preparaci vzniká reaktivní BCl_3 , a proto musí být linka vakuum-inert chráněna zařazením vymrazovacího prstu (suchý led – ethanol) za baňku, ve které probíhá reakce! K benzenovému či dichlormethanovému roztoku chloridového derivátu $\text{Cp}'\text{MCl}_3$ ve Schlenkově baňce se za míchání naráz přidá BX_3 ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$; nadbytek 5-10%). Po 2 hodinách se reakční směs za sníženého tlaku odpaří do sucha a odparek se sublimuje ve vakuu. Navážky, výtěžky (po sublimaci) a barva produktů jsou uvedeny v tabulce 3, všechny sloučeniny uvedené v tabulce jsou velmi citlivé na vzdušnou vlhkost a musí být skladovány v ochranné atmosféře.

Stejným způsobem je možno připravit z odpovídajících chloridových komplexů i sloučeniny typu $\text{Cp}'_2\text{MX}_2$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}, \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}$; $\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) nebo $\text{Cp}'\text{NbX}_4$ a další.

Komplex	Cp'MCl ₃ [g]	BBr ₃ [g]	Rozpouštědlo [ml]	Výtěžek [g / %]	Sublimace [°C / Pa]	barva
CpTiBr ₃	6,30	12,4	150 ^B	5,7 / 56	100 / 1	oranžová
CpTiI ₃	1,70	3,80	20 ^D	3,3 / 86	120 / 10 ⁻¹	hnědá
CH ₃ CpTiBr ₃	0,60	1,85	10 ^B	0,42 / 89	110 / 1	oranžová
CH ₃ CpTiI ₃	1,24	3,50	50 ^D	2,4 / 89	140 / 1	černá
Cp*TiBr ₃	0,31	0,53	10 ^D	0,34 / 75	110 / 10 ⁻¹	červená
Cp*TiI ₃	0,14	0,28	10 ^D	0,34 / 75	110 / 3	hnědočervená
CpVBr ₃	0,83	2,90	25 ^D	1,2 / 88	105 / 10 ⁻⁴	tmavě zelená

Tabulka 2 Přípravy komplexů Cp'MBr₃ a Cp'MI₃ (^D dichlormethan, ^B benzen).

20.4 Příprava trimethylstannylfluoridu ⁵



Vzhledem ke značné jedovatosti Me₃SnCl je nutné používat rukavice a brýle po celou dobu preparace a přípravu provádět v dobře táhnoucí digestoři!

V Erlenmayerově baňce se rozpustí 19,9 g Me₃SnCl (0,1 mol) ve 40 ml ethanolu a za míchání se pomalu přilije roztok 8,7 g KF (0,15 mol) ve 40 ml H₂O. Po 30 minutovém míchání na magnetické míchačce se sraženina produktu odfiltruje na fritě, důkladně promyje postupně 20 ml H₂O, 20 ml studeného EtOH, 20 ml etheru a vysuší v exsikátoru. Výtěžek 18,2 g bílého Me₃SnF (b.t. 375°C v zatavené kapiláře) je kvantitativní. Před použitím je činidlo nutno sublimovat při 110°C/10⁻¹ Pa a poté skladovat při -20°C. Skladováním při laboratorní teplotě klesá rozpustnost sublimovaného Me₃SnF (vznik polymerů).

20.5 Příprava komplexů Cp'MF₃ ⁵

Vzhledem ke značné jedovatosti Me₃SnCl je nutné používat rukavice a brýle po celou dobu preparace a přípravu provádět v dobře táhnoucí digestoři!

Ve Schlenkově baňce s magnetickým míchadlem se v toluenu rozpustí chloridový komplex Cp'MX₃. Poté se přisype čerstvě sublimovaný Me₃SnF (ekvimolární množství) a směs se míchá dokud nevznikne homogenní roztok (1-5 dní). Rozpouštědlo a vzniklý Me₃SnCl se oddestiluje za sníženého tlaku na vodní lázni při 80 °C. Odparek se promývá studeným hexanem až do vymizení zápachu Me₃SnCl a poté se vysuší za sníženého tlaku. Pro

získání velmi čistého produktu lze použít sublimaci. Navážky, výtěžky a barvy produktů jsou uvedeny v následující tabulce.

Komplex	Cp'MCl ₃ [g]	Me ₃ SnF [g]	toluen [ml]	Výtěžek [g / %]	Sublimace [°C / Pa]	barva
CpTiF ₃	1,35	3,38	100	0,78 / 75	130 / 10 ⁻¹	žlutooranžová
CH ₃ CpTiF ₃	1,19	2,60	50	0,78 / 89	120 / 10 ⁻¹	červenooranžová
(CH ₃ Si)CpTiF ₃	1,30	2,46	50	1,0 / 92	110 / 10 ⁻¹	červená
Cp*TiF ₃	0,85	1,61	80	0,66 / 93	110 / 1	oranžová

Tabulka 3: Přípravy fluoridových komplexů Cp'TiF₃.

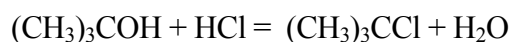
Literatura:

- (1) A. Cardoso, R. C., S. Moorhouse *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 1156.
- (2) W.C. Schumb, E. L. G., M.D. Banus *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, *71*, 3228.
- (3) T. Klapötke, H. K., P. Gowik *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1988**, 1529-1531.
- (4) Pastor, A. *J. Organomet. Chem.* **1997**, *528*, 65-67.
- (5) A. Herzog, F. L., H.W. Roesky, A. Demsar, K. Keller, M. Noltemayer, F. Pauer *Organometallics* **1994**, *13*, 1251-1256.

21. Příprava derivátů terc.butylcínitých.

21.1. Příprava terc.butylchloridu ^[podle lit. 1]

Látka se připravuje reakcí terc.butanolu s koncentrovanou kyselinou chlorovodíkovou:



150 ml terc.butanolu (0,5 mol) se smíchá se 410 ml 36% HCl (1,5 mol) a směs se několik minut intenzivně míchá nebo protřepává, poté se nechá 15 až 20 min stát, aby se oddělily fáze. Vodná fáze se odstraní a organická fáze se promyje 2 až 3krát ledovou vodou a bez zbytečného prodloužení se protřepe se studeným 5% roztokem NaHCO₃, až je organická vrstva neutrální na navlhčený pH papírek. Produkt se opakovaně suší bezvodým (vyžihaným a v exsikátoru vychladlým) rozetřeným uhličitanem draselným. Produkt lze skladuje až po důkladném vysušení, protože snadno hydrolyzuje. Po oddělení použitého sušiva se produkt obezřetně predestiluje, je-li první podíl kalný, oddělí se, dosuší a destiluje znovu. Jímá se frakce v rozmezí bodů varu 49 – 51 °C. Výtěžek činí 125 g produktu (85% teorie).

2-chlor-2-methylpropan (terc.butylchlorid) je bezbarvá kapalina o bodu varu 50,7 °C, o hustotě 0,8457 g/cm³ a indexu lomu $n_D^{20} = 1,3856$. Molární hmotnost $M = 92,57$ g/mol.

21.2. Příprava terc.butylmagnesiumchloridu ^[podle lit. 2,3]

Do tříhrdlé litrové baňky opatřené zpětným chladičem, účinným míchadlem a děličkou se předloží 24,3 g hořčkových hoblin (1 mol) a malé množství elementárního jodu, jímž se po zahřevu hořčík aktivuje. Připraví se směs 1 mol terc.butylchloridu (92,5 g) a 125 ml suchého éteru, 10 ml připravené směsi se přidá k aktivovanému hořčíku. Reakce „nastartuje“ většinou bez prodlení, výjimečně do 15 minut. Start pomocí dibromethanu, butylbromidu nebo methyljodidu nebývá nutný. Po nastartování se přímo do reakční směsi přidá 50 ml suchého éteru a pokračuje se za intenzivního míchání v přidávání zbytku směsi terc.butylchloridu a suchého éteru, a to velmi zvolna (ne rychleji než 1 kapka za sec). Směs samovolně destiluje pod zpětným chladičem, není třeba použít vnější chlazení. Po přidání činidla není třeba směs zahřívat, nicméně v míchání se ještě 1 hod pokračuje. Po stanovení koncentrace připraveného činidla acidimetrickou titrací podle Gilmana ^[lit.4] se baňka s Grignardovým činidlem uzavře a nechá přes noc sedimentovat k úplnému oddělení suspendovaných částic. Výtěžek Grignardova činidla činí obvykle 80%.

Pozn.:

1) Příprava terc.butylmagnesiumchloridu byla s výtěžkem 95% popsána s použitím směsi toluen – tetrahydrofuran ^[lit.5] při molárním poměru terc.butylchlorid : THF= 1:1, ale relativně vysokovroucí toluen by byl pro další použití v úloze 21.3. nepříliš vhodný.

2) Výše uvedený postup je zřejmě použitelný též pro přípravu terc.butylmagnesiumchloridu v THF.

21.3. Příprava bis(terc.butyl)stannyldichloridu ^[lit. 6]

Grignardovo činidlo připravené z terc.butylchloridu (92,5 g – 1 mol), hořčíku (24,3 g – 1 mol) a THF (1 litr) se po kapkách přidává k roztoku chloridu cíničitého (104 g – 0,4 mol) v heptanu (1 litr). Probíhá bouřlivá reakce a vylučuje se chlorid hořečnatý. Po skončení přidávání se směs ještě 4 hod zahřívá pod zpětným chladičem. Po ochlazení a zpracování reakční směsi získáme žlutě zbarvený olejovitý produkt. Jeho destilací za sníženého tlaku získáme produkt jako čirý snadno tuhnutí olej ve výtěžku 70 g (58% teorie), bod tání 42-43 °C, bod varu 66 °C/3 Torr, chemický posun $\delta(^1\text{H-NMR})$ 1,45 ppm (singlet).

Literatura: (1) Panchartek J., Večeřa M.: Laboratorní příručka organické chemie, str.54-55. SNTL, Praha 1987.

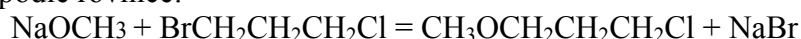
(2) Whitemore F.C., Badertscher D.E.: J. Amer. Chem. Soc. **55**, 1559(1933).

- (3) Gilman H. and co-workers: J. Amer. Chem. Soc. **50**, 425(1928).
- (4) Gilman H., Wilkinson P.D., Fishel W.P. and Meyers C.H.: J. Amer. Chem. Soc. 1932, **45**, 150.
- (5) Leight T.: Chemistry and Industry **1965**(March 6), 426-427
- (6) Kandil S.A., Alfred A.L.: J. Chem. Soc. (A), **1970**, 2987-2992.

22. Příprava derivátů 3-methoxypropylcínicitých ^[podle lit.1,2] .

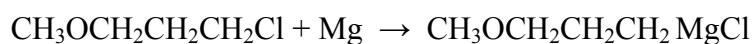
22.1. Příprava 3-methoxy-1-chlorpropanu.

Připravuje se podle rovnice:

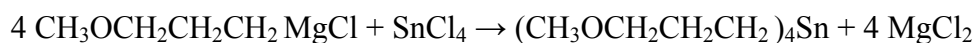


250 ml roztoku methanolátu sodného o látkové koncentraci $c=5$ mol/litr, připraveného postupným rozpuštěním vypočteného množství sodíku v methanolu, se přikapává k 1-brom-3-chlorpropanu (196,75 g; 1,25 mol) za stálého míchání po dobu 2 h, poté se tato směs míchá ještě po dobu 24 h. Reakční směs se zředí dvojnásobným množstvím vody, organická fáze se oddělí a vodní fáze se 3x extrahuje 100 ml etheru. Spojené organické extrakty se suší bezvodým síranem sodným. Roztok se zahustí na rotační vakuové odparce na poloviční objem. Další rozpouštědlo se pak již odděluje s použitím účinné destilační kolony. Oddělí se též další frakce, představující nezreagovanou výchozí látku ($\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$) (bod varu 142-145 °C) a produkt následné reakce ($\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$). Jako hlavní produkt se získá ca 46 g čiré kapaliny (výtěžek 33%) s b.v. 110-112 °C) .

22.2. Příprava 3-methoxypropylmagnesiumchloridu a $(\text{MeOPr})_4\text{Sn}$



Pod inertní atmosférou se k hořčíku (11,35 g; 0,47 mol) iniciovaného jodem přidá 200 ml suchého THF. Následně se jednorázově přidá 20% z celkového množství směsi 3-methoxypropylchloridu (50,14 g; 0,46 mol) v suchém THF v poměru 1:1. Po nastartování reakce se reakční směs stále udržuje při refluxu přikapáváním zbývajících roztoku činidla. Po přidání veškerého roztoku se směs udržuje zahřevem při refluxu po dobu 30 min. Reakční směs se pak ochladí na -50 °C a přidá se, nejlépe injekční stříkačkou přes septum, chlorid cínicitý (27,10 g, 0,109 mol). Probíhá reakce:



Směs se postupně zahřeje na laboratorní teplotu a poté zahřívá k bodu varu pod zpětným chladičem po dobu 5 h. Nadbytek Grignardova činidla se hydrolyzuje 10 ml destilované vody. Vzniklá sraženina se na vzduchu odfiltruje a promyje 200 ml horkého toluenu. Z filtrátu se pak zcela odpaří rozpouštědlo. Produkt se za velmi nízkého tlaku předestiluje, přičemž se získá 31,6 g čiré kapaliny (výtěžek 73% teorie) o b.v. 110-115 °C/1-2 Pa nebo 120-126 °C/3-4 Pa .

22.3. Příprava (MeOPr)₃SnCl a (MeOPr)₂SnCl₂

Sloučeniny se připravují Kočeškovovou reakcí (MeOPr)₄Sn s chloridem cíničitým v odpovídajícím stechiometrickém poměru.

Směs tetrakis(3-methoxypropyl)stannanu (6,27 g; 15,27 mmol) a chloridu cíničitého (1,33 g; 5,11 mmol) se zahřívá v hliníkovém bloku na teplotu 220 °C po dobu 3 h. Poté se směs za nízkého tlaku předestiluje. Získá se 5,60 g (výtěžek 74%) (MeOPr)₃SnCl , čiré kapaliny o b.v. 114-116 °C/1-2 Pa.

Směs tetrakis(3-methoxypropyl)stannanu (10,0 g; 24,3 mmol) a chloridu cíničitého (6,52 g; 25,03 mmol) se zahřívá v hliníkovém bloku na teplotu 220 °C po dobu 3 h. Poté se směs za nízkého tlaku předestiluje. Po vychladnutí předestilovaná látka krystalicky ztuhne na bezbarvý produkt, který se přečistí krystalizací ze směsi CH₂Cl₂/hexan v poměru 1:1. Získá se 14,72 g bílé krystalické látky (b.v. 128-132 °C/7 Pa, b.t. 80-83 °C), výtěžek (MeOPr)₂SnCl₂ činí asi 90 %.

Literatura: (1) Lébl T., Smička A., Brus J., Bruhn C.: Eur. J. Inorg. Chem. (2003), 143.

(2) Zoufalá P.: Organocíničité sloučeniny s C,Y-chelátujícími ligandy. Disertační práce. Univerzita Pardubice 2006.

23. Příprava výchozích látek pro syntézu chelátujících ligandů.

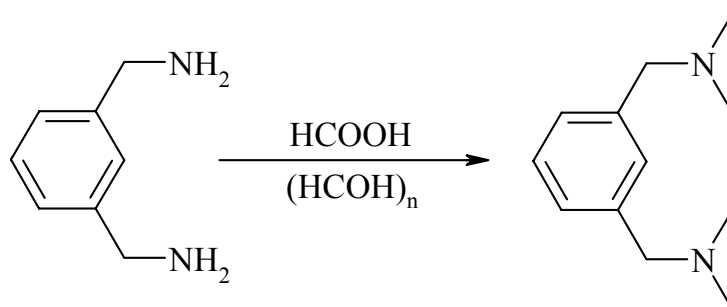
23.1. Příprava 1,3-bis(brommethyl)benzenu bromací m-xylynu.

14 g (0,13 mol) m-xylynu spolu s 51,3 g (0,29 mol) N-bromsukcinimidu a 1 g benzoylperoxidu se předloží do křemenné reakční nádoby a doplní 150 ml ethylacetátu. Reakční nádoba se opatří

kuličkových chladičem a umístí do olejové lázně na magnetické míchače. Reakční směs se zahřívá k reflexu za intenzivního míchání a ozařování UV-lampou po dobu 6 hodin. Následně se reakční směs ochladí na teplotu místnosti a zfiltruje. Filtrát se zcela odpaří a zbylý produkt se promyje malým množstvím pentanu. Získané krystaly se přečistí extrakcí hexanem v Soxhletově extraktoru. Získaný produkt se suší na vzduchu, získá se 15,5 g 1,3-bis(brommethyl)benzenu ve formě nažloutlých krystalů. **Produkt reakce je látka značně dráždivá, proto se snažíme pracovat v digestoři a používáme ochranné rukavice!!**

23.2. Příprava 1,3-bis[(N,N-dimethylamino)methyl]benzenu.

1,3-bis[(N,N-dimethylamino)methyl]benzen se připravuje reakcí α,α' -diamino-m-xylynu s kyselinou mravenčí a paraformaldehydem podle rovnice:

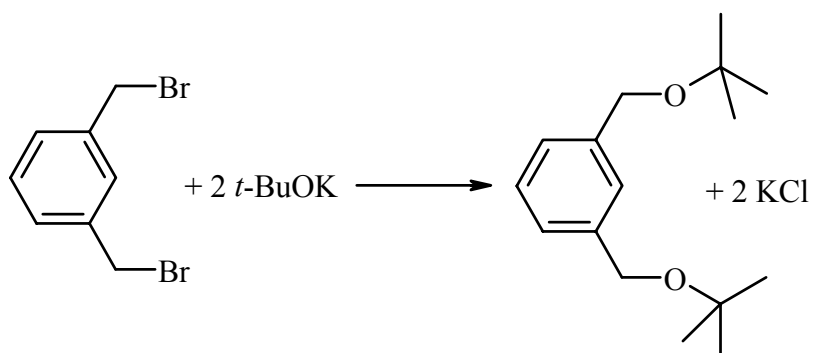


Do dvouhrdlé baňky o objemu 2 l umístěné v chladicí lázni s ledovou vodou se předloží 105 ml 90% kyseliny mravenčí (2,39 mol), ke které bylo pomalu přidáno 75 ml α,α' -diamino-m-xylynu (0,57 mol). Do reakční směsi se následně přidá suspenze 68,25 g paraformaldehydu (2,27 mol) v 1 l vody. Reakční směs se poté na olejové lázni zahřívá pod zpětným chladičem na 90 - 100 °C. Po deseti minutách se z reakční směsi začne uvolňovat oxid uhličitý. Baňka se neprodleně vyjme z olejové lázně, a to až do chvíle, kdy přestane oxid uhličitý unikat. Následně se baňka opět umístí do olejové lázně a zahřívá ještě 8 hodin pod zpětným chladičem k mírnému refluxu. Po ochlazení se reakční směs alkalizuje přidávkou roztoku KOH. Výsledná směs se extrahuje 3 x 300 ml benzenu a získaná organická fáze se suší bezvodým K₂CO₃. Po oddestilování benzenu se surový produkt rozpustí se 100 ml bezvodého diethyletheru a předloží do dvouhrdlé baňky, do níž se přidá katalyzátor CHEROX (1% Pd na 5 g aktivního uhlí). Poté se baňka uzavře a za stálého míchání se přivádí vodík. Po pěti dnech je redukce surového produktu ukončena. Reakční směs se zfiltruje a zbaví etheru oddestilováním. Surový produkt se za sníženého tlaku predestiluje, bod varu činí 61- 64°C/60

Pa (lit. 70-72°C/0,5 mmHg). Výtěžek čistého 1,3-bis[(dimethylamino)methyl]benzenu obnáší okolo 89 g, což je 82 % teorie.

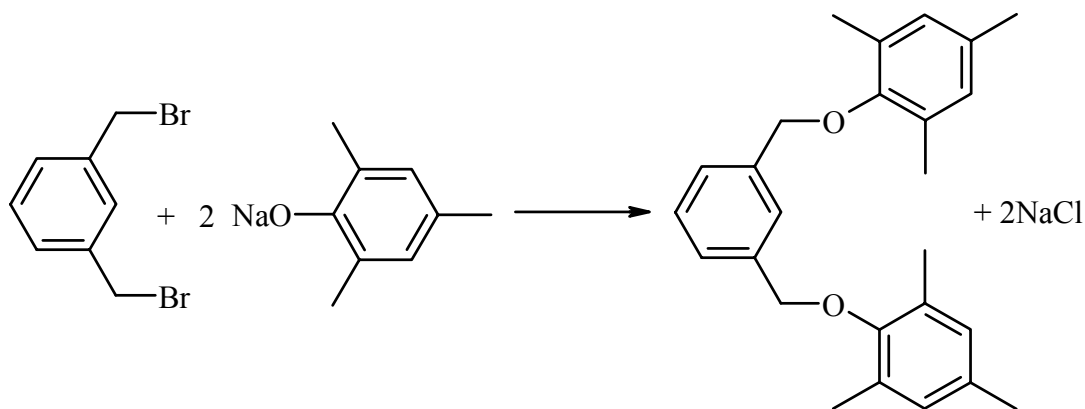
Literatura: Yamamoto, Yoshisuke, *J. Amer. Chem. Soc.*, **117**, 3922 (1995).

23.3. Příprava 1,3-bis(tert.butoxymethyl)benzenu.



Roztok 20 g (0,076 mol) 1,3-bis(bromomethyl)benzenu v 60 ml toluenu se přikapává k suspenzi 18,8 g (0,16 mol) terc.butanolátu draselného ve 100 ml toluenu. Výsledná směs se míchá 12 hodin za laboratorní teploty. Následně se reakční směs hydrolyzuje přidavkem 10 ml vody. Organická fáze se oddělí, suší bezvodým síranem sodným a odpařením zbaví rozpouštědla. Získaný olejovitý produkt se za sníženého tlaku předestiluje a produktem je bezbarvá kapalina o hmotnosti 14,5 g (75%).

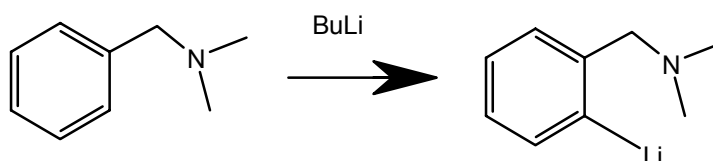
23.4. Příprava 1,3-bis(2',4',6'-trimethylfenoxymethyl)benzenu.



1,42 g (0,06 mol) NaH se spolu s 50 ml sušeného THF předloží do Schlenkovy baňky, k vzniklé suspenzi se přikape za míchání roztok 7,7 g (0,056 mol) 2,4,6 – trimethylfenolu ve 20 ml THF (při reakci se uvolňuje vodík – operaci provádíme v digestoři). Po přidání veškerého fenolu se reakční směs míchá ještě dalších 60 minut a poté se roztok vzniklého fenolátu sodného odfiltruje do dvouhrdlé baňky. K tomuto roztoku se při teplotě 0 °C přidá roztok 7,2 g (0,027 mol) 1,3-bis(brommethyl)benzenu v 30 ml THF. Reakční směs byla míchána dalších 12 hodin za laboratorní teploty. Následně se odfiltruje vyloučený NaCl a filtrát se za sníženého tlaku odpaří do sucha. Vzniklé krystaly se rozpustí v hexanu (případný další podíl nerozpustného NaCl se opět odfiltruje). Hexanový roztok se ponechá krystalizovat několik hodin při teplotě -30°C. Vzniklé bezbarvé krystaly produktu se za studena rychle odfiltrují a usuší za sníženého tlaku. Získá se asi 7,5 g produktu o bodu tání 78-81°C.

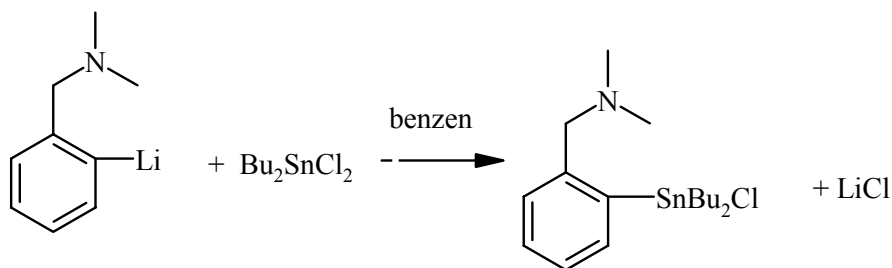
24. Příprava N,C-ligandů a jejich komplexů.

24.1. Příprava $L^{NC}Li$, 2-(N,N-dimethylaminomethyl)fenyllithia ^[lit.1].



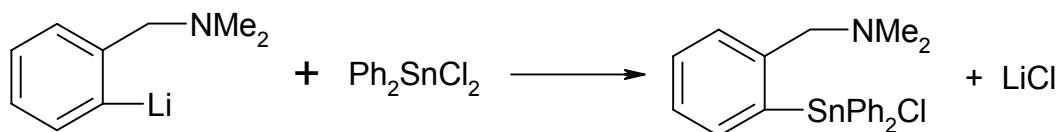
N,N-dimethylbenzylamin (20 g, 0,148 mol) se v tříhrdlé baňce o objemu 250 ml pod inertem smíchá se suchým hexanem. K roztoku N,N-dimethylbenzylaminu se za míchání postupně přilije roztok 60 ml 2,5M-BuLi v hexanu. Vznikne oranžový roztok. Reakční směs se ponechá míchat celý týden na magnetické míchačce za účelem dosažení vyššího výtěžku. Postupně se vyloučí krystaly $L^{NC}Li$. Hexan se poté oddekantuje. Krystaly se promyjí suchým hexanem, který se poté opět oddekantuje a jeho zbytky se za sníženého tlaku odpaří. Výtěžek produktu se pohybuje okolo 97% . Vysušený produkt se ponechá v baňce pod inertem pro další syntézy.

24.2. Příprava $L^{NC}Bu_2SnCl$ ^[lit.1].



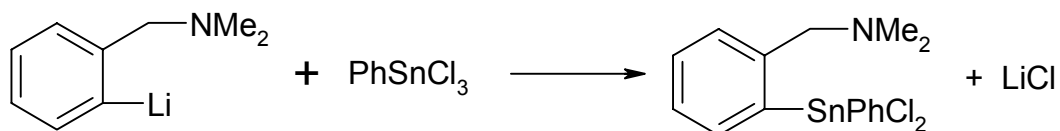
K roztoku Bu_2SnCl_2 (20 g, 0,066 mol) v benzenu se postupně za míchání přidává suspenze $\text{L}^{\text{NC}}\text{Li}$ (9,32g, 0,066mol) v benzenu. Reakční směs se míchá do druhého dne. Následující operace lze provádět na vzduchu. Reakční směs se zfiltruje přes vrstvu křemeliny, filtrační koláč se promyje chloroformem a filtrát se zahustí na vakuové rotační odparce. Vyloučené krystaly produktu se za sníženého tlaku dosuší. Výtěžek $\text{L}^{\text{CN}}\text{nBu}_2\text{SnCl}$ se pohybuje okolo 87% .

24.3. Příprava $\text{L}^{\text{NC}}\text{Ph}_2\text{SnCl}$.



K roztoku Ph_2SnCl_2 (12,03g, 0,035mol) v benzenu se postupně za míchání přidává suspenze $\text{L}^{\text{NC}}\text{Li}$ (5 g, 0,035 mol) v benzenu. Reakční směs se míchá do druhého dne. Následující operace lze provádět na vzduchu. Reakční směs se zfiltruje přes vrstvu křemeliny, filtrační koláč promyje chloroformem a filtrát se zahuští na vakuové rotační odparce. Vyloučené krystaly produktu se dosuší za sníženého tlaku.

24.4. Příprava $\text{L}^{\text{NC}}\text{PhSnCl}_2$, 2-[(N,N-methylaminomethyl)]fenyldichlorstannanu ^[lit.2]



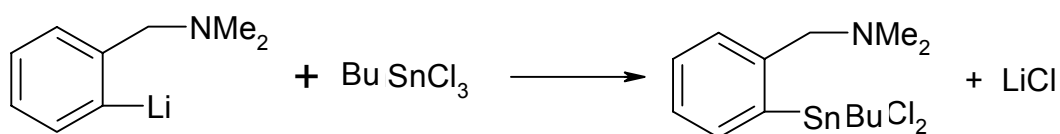
K roztoku PhSnCl_3 (10,70g, 0,035mol) v benzenu se postupně za míchání a chlazení v ledové lázni přidává suspenze $\text{L}^{\text{NC}}\text{Li}$ (5 g, 0,035 mol) v benzenu. Reakční směs se míchá do druhého

dne. Následující operace lze provádět na vzduchu. Reakční směs se zfiltruje přes vrstvu křemeliny, filtrační koláč se promyje chloroformem a filtrát se zahustí na vakuové rotační odparce. Vyloučené krystaly produktu se dosuší za sníženého tlaku. Výtěžek $L^{CN}PhSnCl_2$ se pohybuje okolo 72%, bod tání činí 145-147 °C.

24.5. Příprava [2-(*N,N*-dimethylaminomethyl)fenyl]-*n*-butylstannyldichloridu



[2-(*N,N*-dimethylaminomethyl)fenyl]-*n*-butylstannyldichlorid byl připraven z 2-(*N,N*-dimethylaminomethyl)fenyllithia(**1**) reakcí s *n*-butylstanyltrichloridem dle rovnice:



K roztoku 2,438 g *n*-butylstanyltrichloridu (8,6 mmol) v 50 ml suchého toluenu se postupně za míchání při teplotě $-30^{\circ}C$ přidá suspenze 1,22 g **1** (8,64 mmol) v 30 ml suchého toluenu (doba přidávání 20 minut). Poté se reakční směs vytemperuje na laboratorní teplotu a míchá dalších 60 minut. Následující operace lze provádět na vzduchu. Reakční směs se zfiltruje přes vrstvu křemeliny, filtrační koláč se promyje 2x20 ml chloroformu a filtrát se zahustí na vakuové rotační odparce. Surový produkt se rekrystalizuje ze směsi chloroform/hexan (1:5). Získá se 2,76 g nažloutlých krystalů **3**, což představuje výtěžek 84%. Bod tání $59-63^{\circ}C$.

Literatura:

(1) Růžička A., Pejchal V., Holeček J., Lyčka A., Jacob K.:

Collect. Czech Chem. Commun., **63**, 997 (1998).

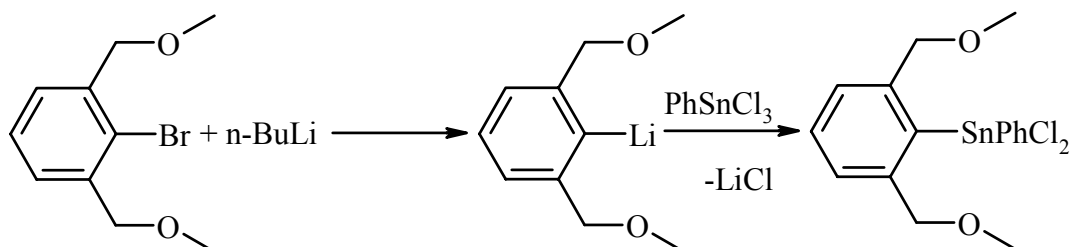
(2) Novák P., Padělková Z., Kolářová L., Brus J., Císařová I., Růžička A., Holeček J.:

Appl. Organomet. Chem., **19**, 1101-1108 (2005).

25. Příprava organocínitých derivátů

O,C,O – chelátujících ligandů.

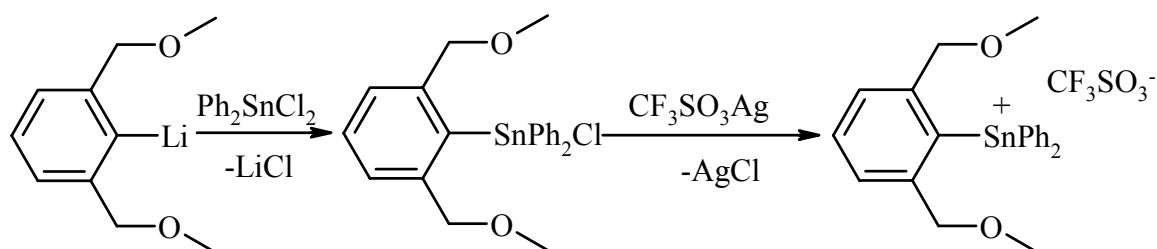
25.1. Příprava [2,6-bis(methoxymethyl)fenyl]fenylstannyldichloridu.



1,47 g (6 mmol) 2,6-bis(methoxymethyl)-1-brombenzenu se předloží do Schlenkovy baňky, rozpustí v 15 ml diethyletheru a podchladí na -80°C , následně se k tomuto roztoku přidá 3,3 ml 2M-(n-butyllithia). Získaný žlutý roztok se míchá při této teplotě další dvě hodiny. Připravený roztok meziprojektu se poté přikape k suspenzi 1,82 g (6 mmol) PhSnCl_3 v hexanu ochlazené rovněž na -80°C . Reakční směs se ponechá volně vytemperovat na laboratorní teplotu a míchá se další 2 hodiny. Následně se reakční směs odpaří za sníženého tlaku a extrahuje 30 ml chloroformu. Nerozpustný podíl se odfiltruje a filtrát odpařením zahustí. Produkt krystalizuje malými přídávky pentanu. Získají se 2,4 g (92%) produktu ve formě bílých krystalů, b.t. $188\text{--}191^\circ\text{C}$.

Literatura: Jambor R. et al. *Organometallics*, **21**, 3996 (2002).

25.2. Příprava [2,6-bis(methoxymethyl)fenyl]difenylstannylochloridu a trifluormethylsírany



Roztok 2,6-bis(methoxymethyl)fenyllithia se připraví obdobně jako v úloze 25.1. z 1,47 g (6 mmol) 2,6-bis(brommethyl)-1-brombenzenu v diethyletheru (-80°C). Tento roztok se přikape k suspenzi 2 g (6 mmol) Ph_2SnCl_2 v hexanu ochlazené rovněž na -80°C . Reakční směs se ponechá vytemperovat na laboratorní teplotu a míchá se další 2 hodiny. Poté se reakční směs odpaří a extrahuje 30 ml chloroformu. Nerozpustný podíl se odfiltruje a filtrát se zahustí. Produkt vykrytalizuje malými přídávky pentanu. Získají se 2,3 g (81%) produktu ve formě bílých krystalů o bodu tání $185\text{--}190^\circ\text{C}$.

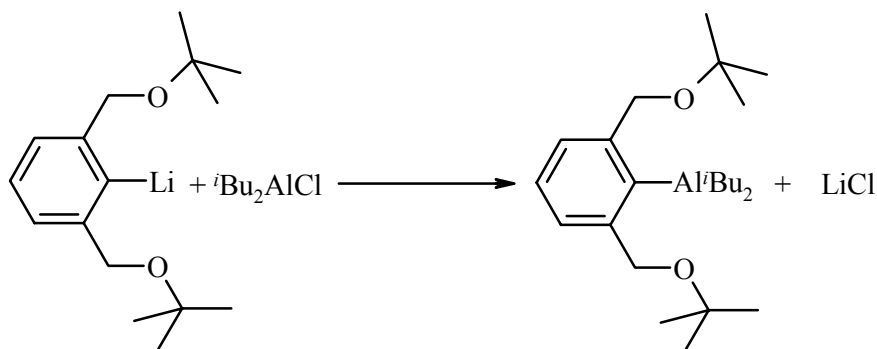
Literatura: Jambor R. et al. *Organometallics*, **21**, 3996 (2002).

0,1 g (0,2 mmol) [2,6-bis(metoxymethyl)fenyl]difenylstanylchloridu se předloží do Schlenkovy baňky a rozpustí ve 20 ml CH_2Cl_2 . Následně se najednou přidá 0,06 g (0,3 mmol) krystalického AgO_3SCF_3 (OTfAg – triflát stříbrný) a výsledná reakční směs se míchá za nepřístupu světla 12 hodin. Vyloučený AgCl se odfiltruje pomocí filtrační kanyly a roztok se zbaví rozpouštědla odpařením za sníženého tlaku. Vzniklý surový produkt se dvakrát promyje 5 ml pentanu. Produkt představuje bílý prášek o hmotnosti 0,095 g (70% teorie), bod tání 164-170°C. **Výsledná sloučenina je na vzduchu nestálá – je nutno pracovat po celou dobu v inertní atmosféře!!!**

Literatura: Kašná B. et al., *Organometallics* **23**, 5300 (2004).

26. Příprava vybraných organohlinitých derivátů O,C,O – chelátujících ligandů.

26.1. Příprava 2,6-bis(tert.butoxymethyl)fenyl-diisobutylaluminia.

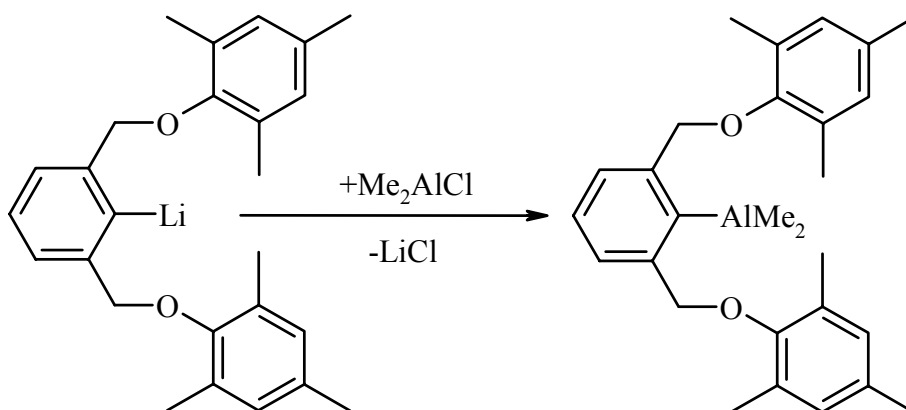


Do Schlenkovy baňky se ze Schlenkova zásobníku předloží 0,6 g (2,30 mmol) 2,6-bis(tert.-butoxymethyl)phenyllithia a rozpustí ve 30 ml hexanu přečerpaného pomocí kanyly. Výsledný roztok se intenzivně míchá a následně se k němu opět za pomoci kanyly přidá hexanový roztok (30 ml) 0,4 g (2,30 mmol) $i\text{-Bu}_2\text{AlCl}$. Výsledná suspenze se míchá dalších 12 hodin. Nerozpustný podíl se odfiltruje pomocí filtrační kanyly a reakční směs se za

sníženého tlaku odpaří na objem 10 ml. Krystalizací při -10°C vzniknou bezbarvé krystaly sloučeniny [2,6-bis(tert.-butoxymethyl)fenyl]-diisobutylaluminium, která se izoluje filtrací. Získá se 0,84 g (93 % teorie), bod tání $130\text{-}135^{\circ}\text{C}$. **Výsledná sloučenina je na vzduchu nestálá – je nutno s ní manipulovat výhradně v inertní atmosféře!!!**

Literatura: Dostál L. et al., *Appl. Organomet. Chem.* **19**, 797 (2005).

26.2. Příprava 2,6-bis(2',4',6'-trimethylfenoxymethyl)fenyl-dimethylaluminia.

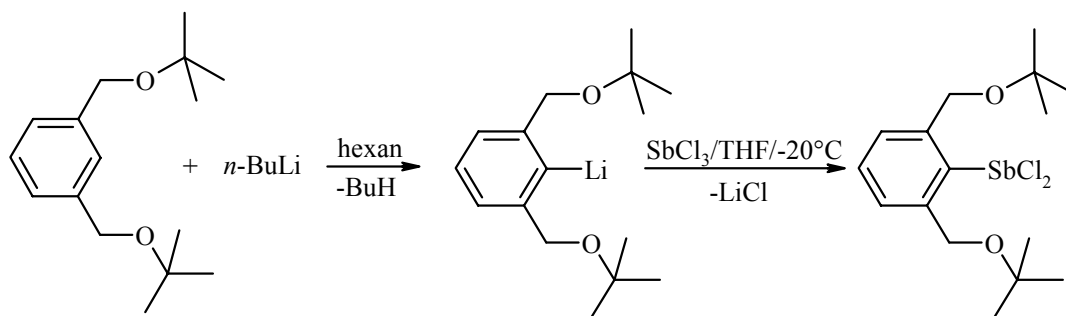


Do Schlenkovy baňky se ze Schlenkova zásobníku předloží 0,66 g (1,8 mmol) 2,6-bis(2',4',6'-trimethylfenoxymethyl)fenyllithia a rozpustí ve 30 ml toluenu. Výsledný roztok se ochladí na teplotu 0°C a za intenzivního míchání k němu pomocí Hamiltonovy mikropipety přidá 1,8 ml 1M- Me_2AlCl roztoku v hexanu. Výsledná suspenze se míchá dalších 12 hodin při laboratorní teplotě. Nerozpustný podíl se odfiltruje pomocí filtrační kanyly a čirá reakční směs se odpařuje do počátku vylučování produktu ve formě bílé sraženiny. Poté se odpařování ukončí a roztok se ponechá krystalizovat po dobu 12 hodin při teplotě -10°C . Vzniklé bezbarvé krystaly produktu se odfiltrují a usušeny za sníženého tlaku. Získá se okolo 0,48 g produktu (65% teorie). **Výsledná sloučenina je na vzduchu nestálá – veškeré manipulace s ní je třeba provádět v inertní atmosféře!!!**

27. Příprava vybraných organoantimonitých derivátů

Y,C,Y – chelátujících ligandů.

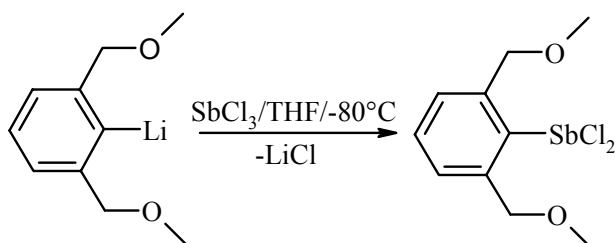
27.1. Příprava 2,6-bis(terc.butoxymethyl)fenyl-dichlorstibanu.



K roztoku 2,7 g (10,78 mmol) 1,3-bis(terc.butoxymethyl)benzenu ve 40 ml hexanu se za míchání přikape 5,9 ml (11,85 mmol; 10% nadbytek) 2M-(n-butyllithia). Získaný oranžově červený roztok se míchá 24 hodin za laboratorní teploty. Roztok se za sníženého tlaku odpaří a výsledná směs se promyje 5 ml hexanu při teplotě -80°C . Získá se 2,19 g (8,5 mmol; 79% teorie) 2,6-bis(terc.butoxymethyl)fenyllithia. Ve 30 ml THF se rozpustí 1,94 g (8,5 mmol) SbCl_3 a ochladí na teplotu -20°C . K tomuto roztoku se přikape roztok připraveného 2,6-bis(terc.butoxymethyl)fenyllithia ve 40 ml THF. Výsledná směs se míchá 24 hodin za laboratorní teploty. Další práce již lze provádět na vzduchu. Po odpaření THF a přidání 50 ml chloroformu se vyloučený LiCl odfiltruje. Chloroform se odpaří a získaná olejovitá suspenze zkrystalizuje přidávkem 50-70 ml hexanu. Produkt se odfiltruje a vysuší za sníženého tlaku. Získá se 1,85 g produktu (39% teorie), bod tání $119-121^{\circ}\text{C}$.

Literatura: Dostál et al., *Organometallics*. **25**, 4366 (2006).

27.2 Příprava 2,6-bis(metoxymethyl)fenyl-dichlorostibanu.

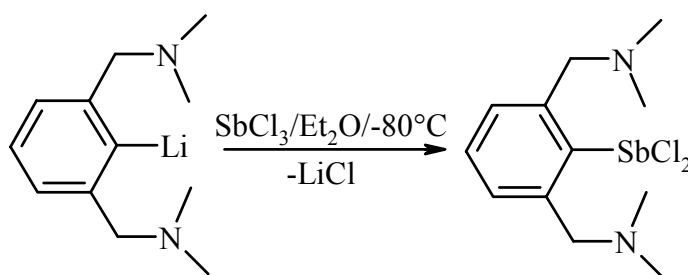


1,5 g (6,13 mmol) 2,6-(CH_3OCH_2) $_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}$ se rozpustí ve 30 ml THF a roztok se ochladí na teplotu -80°C . K tomuto roztoku se za míchání přikape 3,1 ml (6,13 mmol) 2M-(n-butyllithia). Reakční směs obsahující 2,6-(CH_3OCH_2) $_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Li}$ se míchá při teplotě -80°C ještě 5 hodin a poté se tento roztok přikape při teplotě -80°C k roztoku 1,4 g (6,13 mmol)

SbCl₃ ve 30 ml THF. Získaná směs se míchá 24 hodin za laboratorní teploty. Další práce již lze provádět na vzduchu. Po odpaření THF a přidání 50 ml dichlormethanu se vyloučený LiCl odfiltruje. Dichlormethan se odpaří a získaná olejovitá suspenze zkrystalizována přidávkem 50-70 ml pentanu. Produkt se rekrystalizuje ze směsi chloroform/hexan. Produkt se odfiltrován a vysušen. Získá se okolo 1,3 g 2,6-(CH₃OCH₂)₂C₆H₃SbCl₂ (59 % teorie), bod tání 185-188°C.

Literatura: Dostál L. et al., *Organometallics*. **25**, 4366 (2006).

27.3. Příprava 2,6-bis(dimethylaminomethyl)fenyl-dichlorstibanu.



1,4 g (7,5 mmol) 2,6-bis[(N,N-dimethylamino)methyl]fenyllithia se předloží do Schlenkovy baňky a rozpustí ve 30 ml diethyletheru. Vzniklý roztok se přikape k podchlazenému (-80°C) roztoku 1,68 g (7,4 mmol) SbCl₃ v 50 ml diethyletheru. Vzniklá suspenze se míchá dalších 12 hodin za laboratorní teploty. Reakční směs se za sníženého tlaku odpaří a extrahuje přiměřeným množstvím chloroformu. Po odpaření extraktu se produkt rekrystalizuje z toluenu. Získá se okolo 1,6 g produktu (56 % teorie), bod tání 210°C (za rozkladu).

Literatura: Atwood et al., *Inorg. Chim. Acta*. **198-200**, 271 (1992).