

UNIVERZITA PARDUBICE

Fakulta chemicko-technologická

Ústav organické chemie a technologie

**PŘÍPRAVA A REAKCE
PYRAZOLYLBORÁTOVÝCH KOMPLEXŮ TITANU**

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Autor práce: Zdenka Maťová

Vedoucí práce: Ing. Milan Erben, Ph.D

2012

UNIVERSITY OF PARDUBICE

Faculty of Chemical Technology

Institute of Organic Chemistry and Technology

**SYNTHESIS AND REACTIVITY OF
(PYRAZOLYLBORATE)TITANIUM COMPLEXES**

BACHELOR WORK

Author: Zdenka Maťová

Supervisor: Ing. Milan Erben, Ph.D

2012

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Zdenka Maťová**
Osobní číslo: **C09246**
Studijní program: **B2830 Farmakochemie a medicínální materiály**
Studijní obor: **Farmakochemie a medicínální materiály**
Název tématu: **Příprava a reakce pyrazolylborátových komplexů titanu**
Zadávající katedra: **Ústav organické chemie a technologie**

Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

1. Zpracujte literární rešerši o přípravě a reaktivitě tris(pyrazolyl)borátových komplexů titaničitých.
2. Připravte chloridové komplexy typu $\text{Tp}'\text{TiCl}_3$, kde Tp' je tris(pyrazolyl)borátový, tris(3-methylpyrazolyl)borátový a tris(3,5-dimethylpyrazolyl)borátový ligand. Tyto sloučeniny připravte v množství 2-5 gramů.
3. Prozkoumejte reakce sloučenin typu $\text{Tp}'\text{TiCl}_3$ s transhalogenačními činidly BBr_3 a Me_3SnF .
4. Připravené látky včetně syntetizovaných meziproduktů charakterizujte, získaná data porovnejte s literárními údaji.
5. Výsledky zpracujte formou bakalářské práce.

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy:

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

Všechna dostupná chemická literatura.

Vedoucí bakalářské práce:

Ing. Milan Erben, Ph.D.

Katedra obecné a anorganické chemie

Datum zadání bakalářské práce: **24. února 2012**

Termín odevzdání bakalářské práce: **22. června 2012**



prof. Ing. Petr Lošťák, DrSc.

děkan

L.S.



prof. Ing. Miloš Sedlák, DrSc.

vedoucí katedry

V Pardubicích dne 24. února 2012

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto práci vypracovala samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využila, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byla jsem seznámena s tím, že se na moji práci vztahují práva povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Souhlasím s prezenčním zpřístupněním své práce v Univerzitní knihovně.

V Pardubicích dne 22. června 2012

Zdenka Maťová

Poděkování

Na tomto místě bych velmi ráda poděkovala svému vedoucímu panu Ing. Milanu Erbenovi, Ph.D za všestrannou pomoc při vytvoření této práce. Rovněž bych chtěla poděkovat Ing. Martinu Křížanovi za pomoc při mých laboratorních začátcích. Dále mi dovolu poděkovat mé rodině a přátelům za podporu při studiu.

Souhrn

Teoretická část této bakalářské práce představuje literární rešerši zabývající se chemickými vlastnostmi tris(pyrazolyl)borátových komplexů titanu, jejich objevem, možnými způsoby přípravy a reaktivitou. V experimentální části jsou popsány provedené syntézy komplexů TpTiCl_3 (Tp- hydrido-tris(pyrazol-1-yl)borátový ligand), Tp^*TiCl_3 (Tp^* - hydrido-tris(3,5-dimethylpyrazol-1-yl)borátový ligand) a nového komplexu $\text{Tp}'\text{TiCl}_3$ (Tp' - hydrido-tris(3-methylpyrazol-1-yl)borátový ligand). Jsou zde popsány i experimenty popisující reaktivitu těchto látek vůči BBr_3 a Me_3SnF .

Při přípravě sodné soli NaTp^* bylo zjištěno, že se jedná o ekvimolární směs sodné soli a protonovaného aniontu Tp^{*+} . Postupy syntézy komplexů Tp^xTiCl_3 popsané v literatuře byly modifikovány (odstranění volné kyseliny HTp^x a H_2O reakcí s NaH), což vedlo ke zvýšení čistoty připravených titaničitých derivátů. Byla stanovena molekulová struktura sloučeniny $\text{NaTp}^* \cdot \text{HTp}^*$.

Summary

Theoretical part of this work deals with the properties, reactivity and synthesis of tris(pyrazolyl)borate complexes of titanium. Experimental part describes the synthesis of TpTiCl_3 , $\text{Tp}'\text{TiCl}_3$ and Tp^*TiCl_3 , that were achieved within the framework of this bachelor work. The reactivity of these compounds toward BBr_3 and Me_3SnF has been also studied.

Crystallization of sodium salt NaTp^* gave material suitable for X-ray diffraction analysis, which confirmed its structure as a co-crystal of NaTp^* with free acid HTp^* . Thus, the literature procedures for the preparation of titanium(IV) complexes were modified (HTp^x and H_2O were removed by the reaction with NaH), that significantly improved the yield and purity of synthesised complexes Tp^xTiCl_3 .

Seznam použitých zkratek

Cp	cyklopentadienylový ligand
i-Pr	isopropyl
pz	pyrazolyl
pz [*]	3,5-dimethylpyrazolyl
pz'	3-methylpyrazolyl
pz ^x	pyrazolylová skupina
t-Bu	<i>tert</i> -butyl
THF	tetrahydrofuran
Tp	hydrido-tris(pyrazol-1-yl)borátový ligand nesubstituovaný
Tp [*]	hydrido-tris(3,5-dimethylpyrazol-1-yl)borátový ligand
Tp'	hydrido-tris(3-methylpyrazol-1-yl)borátový ligand
Tp ^x	obecný hydrido-tris(pyrazol-1-yl)borátový ligand
OTf	anion (OSO ₂ CF ₃) ⁻

Obsah

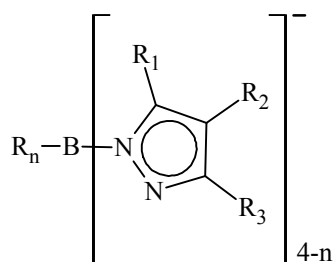
TEORETICKÁ ČÁST	11
1. Úvod	11
2. Vlastnosti poly(pyrazolyl)borátů	13
2.1. Objev poly(pyrazolyl)borátů	13
2.3. Chemické vlastnosti poly(pyrazolyl)borátů	15
2.3.1. Acidobazické vlastnosti	15
2.3.2. Stabilizace ligandu rezonancí	16
2.3.3. Vliv substituce na pyrazolylových kruzích	16
3. Syntéza výchozích látek	17
3.1. Syntéza alkalické soli $M[HB(pz)_3]$	17
3.1.1. Problematika syntézy 3-substituovaných poly(pyrazolyl)borátů	18
3.2. Tris(pyrazolyl)borátové komplexy titanu	19
3.2.1. Syntéza komplexů trichloro-tris(pyrazolyl)boratotitaničitých	21
3.2.2. $[Tp^*SnClBu_2]$ jako výchozí sloučenina pro syntézu	21
4. Reaktivita Tp^x komplexů titanu	22
4.1. Tp^x sloučeniny titanu obsahující vazbu Ti-N	22
4.2. Tp^x sloučeniny titanu obsahující vazbu Ti-O	23
4.3. Tp^x sloučeniny titanu obsahující vazbu Ti-C	23
4.4. Tp^x sloučeniny titanité a titanaté	24
5. Příprava a vlastnosti BBr_3 a Me_3SnF	25
5.1. Me_3SnF jako fluorační činidlo	25
5.2. Bromid boritý BBr_3 jako bromační činidlo	26
EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	27
6. Použité chemikálie	27

6.1. Použitá rozpouštědla	27
6.2. Použité výchozí sloučeniny	27
7. Příprava sloučenin	28
7.1. Příprava alkalických solí tris(pyrazolyl)borátů	28
7.1.1. Příprava KTp	28
7.1.2. Příprava KTp'	28
7.1.3. Příprava KTp*	29
7.1.4. Příprava NaTp*	29
7.2. Příprava Me ₃ SnF	29
7.3. Příprava komplexů trichloro-tris(pyrazolyl)boratotitaničitých	29
7.3.1. Příprava TpTiCl ₃	30
7.3.2. Příprava Tp'TiCl ₃	30
7.3.3. Příprava Tp*TiCl ₃	30
7.3.4. Příprava TpTiCl ₃ (modifikovaný postup)	31
7.3.5. Příprava Tp'TiCl ₃ (modifikovaný postup)	31
7.3.6. Příprava Tp*TiCl ₃ (modifikovaný postup)	31
7.4. Reakce Tp ^x TiCl ₃ s BBr ₃	32
7.4.1. Příprava TpTiBr ₃	32
7.4.2. Příprava Tp'TiBr ₃	32
7.4.3. Příprava Tp*TiBr ₃	33
7.5. Reakce Tp ^x TiCl ₃ s Me ₃ SnF	33
7.5.1. Příprava Tp'TiF ₃	33
7.5.2. Příprava Tp*TiF ₃	34
7.6. Příprava Tp*TiCl ₂ F	34
8. Diskuze výsledků a závěr	35
9. Použitá literatura	38

TEORETICKÁ ČÁST

1. Úvod

Studie zabývající se poly(pyrazolyl)borátovými sloučeninami¹ byly započaty před více jak 40 lety. V roce 1966 popsal sloučeniny obsahující pyrazolylové substituenty koordinačně vázané k atomu boru ukrajinský chemik Dr. Swiatoslaw Trofimenko. V současnosti se využití těchto ligandů významně rozšířilo, byly připraveny jejich komplexy s většinou kovů periodického systému, a tak zcela právem zaujímají významné postavení v koordinační chemii. Dnes se tyto látky používají pro vývoj nových enzymů² či jako katalyzátory oligomeračních a polymeračních³ reakcí.



Obr. 1: Obecná struktura poly(pyrazolyl)borátového aniontu⁴

(n = 0, 1, 2; R = vodík, alkyl, aryl, substituovaný aryl; R₁, R₂ a R₃ = alkyl, aryl, heteroaryl, halogenid, kyano, atd.)

Nejznámější skupinou poly(pyrazolyl)borátů jsou tris(pyrazolyl)boráty (Tp^x). Tyto ligandy byly v minulosti často spojovány a srovnávány s cyklopentadienylovými ligandy (Cp).⁵ Oba typy ligandů se chovají jako aniontové, uninegativní systémy a donory 6 elektronů. Dle schopnosti poskytovat elektrony centrálnímu atomu byla sestavena řada ligandů Tp^{*} > Tp ~ Cp^{*} > Cp. V literatuře byl rovněž popsán i opačný jev, kdy se komplex Cp^{*}(PMe₃)Ir(Me)OTf (Cp^{*} = C₅Me₅) jeví elektronově bohatší než sloučenina Tp^{*}(PMe₃)Ir(Me)OTf.⁶ Elektronové vlastnosti poly(pyrazolyl)borátů se mění s povahou vázaného kovu, jeho oxidačním stavem, ale i s přítomností dalších ligandů v systému. Tp^x ligandy jsou tvrdé σ-donorové ligandy, na rozdíl od Cp ligandů, které

mají vlastnosti π -donorů a π -akceptorů.⁷ Tp^x ligandy také poskytují více možností modifikací svého sterického a elektronického charakteru pomocí substituce na pyrazolových kruzích i na boru, což dohromady čítá patnáct možných substitučních pozic.²

2. Vlastnosti poly(pyrazolyl)borátů

2.1. Objev poly(pyrazolyl)borátů

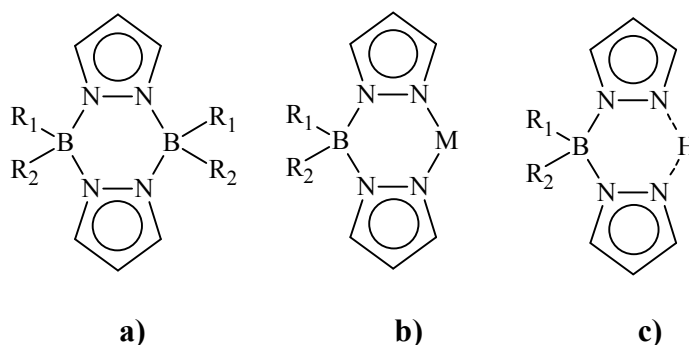
V roce 1966 Swiatoslaw Trofimenko popsal stabilní sloučeniny obsahující B-N vazbu - tzv. poly(pyrazolyl)boráty, které mohou vystupovat jako ligandy vůči dalším částicím.

Základní strukturální jednotku všech poly(pyrazolyl)borátových komplexů tvoří šestičlenný kruh $\mathbf{B(pz)_2Z}$ (Obr. 2).⁷

\mathbf{Z} může představovat:

- druhou $-\text{BR}_2-$ skupinu; vznikají neutrální heterocyklické sloučeniny - pyrazoboly (Obr. 2a)
- kov (M); vzniká nová skupina, tzv. poly(pyrazolyl)borátové komplexy (Obr. 2b),
- vodík, který vytváří vodíkový můstek a vznikají tak volné kyseliny (Obr. 2c).

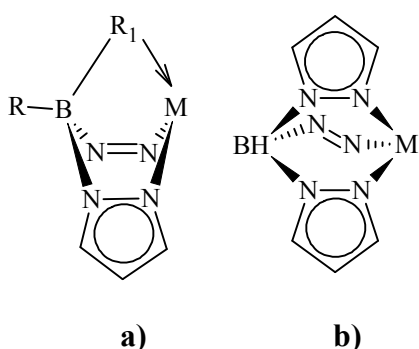
Substituenty R_1 a R_2 představují alkylovou, arylovou, NR_2 , ArS , pz^x skupinu (pz^x je pyrazol-1-yl nebo substituovaný pyrazol-1-yl) či další jednovazný substituent. Vzhledem k vazebným úhlům a vzdálenostem zaujímá tento šestičlenný kruh vždy vaničkovou konformaci.¹



Obr. 2: Obecné způsoby koordinace poly(pyrazolyl)borátů⁷

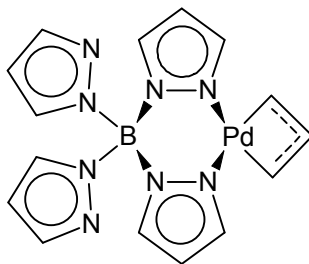
Poly(pyrazolyl)boráty mohou vystupovat jako polydentátní a chelatující ligandy. V době jejich objevení byl tento typ sloučenin znám pouze ve formě solí, avšak koordinační vlastnosti vůči přechodným kovům nebyly popsány.⁸

Pro lepší představu o prostorovém uspořádání Tp^x ligandů použil Trofimenko analogii s tělem škorpióna. Dvě pyrazolylové skupiny jsou koordinovány ke kovovému iontu M prostřednictvím dusíkových atomů a vytváří tak „klepítka“. Obsahuje-li substituent R_1 donorový atom, může být tento využit pro vytvoření další vazby ke kovu. Tato skupina tak vytváří tzv. „žihadlo“ (z angl. sting), (Obr. 3a).¹ Je-li substituentem R_1 další pyrazolylový kruh, pak hovoříme o „homoškorpiónátech“, které se obvykle ke kovům váží prostřednictvím tří dusíkových atomů pyrazolylových kruhů [N,N',N'' - κ^3 vazba je typická pro tris(pyrazolyl)borátové ligandy], (Obr. 3b).



Obr. 3: (a) Asymetrický a (b) symetrický (κ^3) způsob vazby ligandu⁴

V některých komplexech (např.: čtvercové komplexy Pd^{2+}) zůstává skupina R_1 nekoordinována a poly(pyrazolyl)borátový ligand je ke kovu vázán pouze bidentátně (Obr. 4).²



Obr. 4: Bidentátní vazba tetrakis(pyrazolyl)borátového ligandu v (η^3 -allyl)palladnatém komplexu

2.3. Chemické vlastnosti poly(pyrazoly)borátů

Na rozdíl od iontových solí Cp ligandů, které se v přítomnosti vzdušného kyslíku ihned oxidují, jsou poly(pyrazoly)borátové soli stálejší, avšak vzhledem k existenci B-H a B-C vazeb mohou podléhat hydrolytickým či oxidačním reakcím. Jejich reaktivita se zvětšuje s počtem těchto vazeb.

Přítomnost B-H i B-C vazeb výrazně ovlivňuje oxidační a hydrolytickou stabilitu částice. Odolnost vůči oxidaci manganistanem draselným roste s klesajícím počtem vodíků, které jsou vázány na atom boru:

- sůl aniontu $\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2^-$ se v přítomnosti vodného roztoku KMnO_4 oxiduje okamžitě,
- anion $\text{HB}(\text{pz})_3^-$ se KMnO_4 za laboratorních podmínek oxiduje pomalu,
- $\text{B}(\text{pz})_4^-$ se vodným roztokem manganistanu neoxiduje.

Stejný trend je možné pozorovat, mluvíme-li o stabilitě roztoků alkalických solí. Roztok $\text{B}(\text{pz})_4^-$ můžeme skladovat po neomezenou dobu za laboratorních podmínek, roztoky $\text{HB}(\text{pz})_3^-$ a $\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2^-$ solí podléhají hydrolyze a oxidaci již během několika dnů. Naopak skladovat tyto látky v pevném stavu je možné i po dobu několika let.⁷

2.3.1. Acidobazické vlastnosti

Jsou známy stabilní, izolovatelné, hydratované formy volných kyselin typu $\text{H}[\text{BR}_n\text{R}'_{n-4}]$, kde R je pyrazolylový kruh a R' představuje alkylovou, arylovou, NR_2 , ArS, pz^x skupinu či další jednovazný substituent.⁷

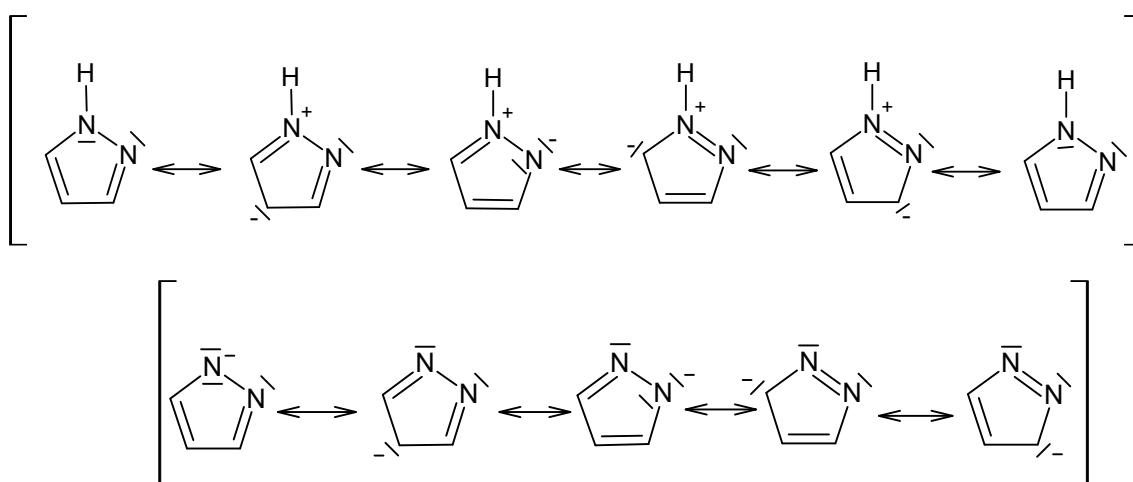
Lze je získat opatrným okyselením vodných roztoků solí kyselinou octovou, a to ve formě ve vodě nerozpustných pevných látek. Zpětným převedením kyseliny na příslušnou sůl titrací alkalickým hydroxidem bylo dokázáno, že anion $[\text{H}_n\text{B}(\text{pz})_{4-n}]^-$ zůstává zachován i ve volné kyselině.

Kyseliny $\text{H}[\text{BR}_n\text{R}'_{n-4}]$ reagují se solemi přechodných kovů a odštěpením protonu vznikají odpovídající Tp^x komplexy.

2.3.2. Stabilizace ligandu rezonancí

Pyrazolyborátové ligandy vykazují zvýšenou stabilitu, což je přisuzováno stabilizaci pyrazolylového aniontu rezonancí.⁹ Takový substituent pak vystupuje jako heteroaromatický systém.

Na obr. 5 jsou pro zjednodušení zobrazeny rezonanční struktury pyrazolu a pyrazolylového aniontu. Podobný heteroaromatický systém se nachází i v Tp^x ligandech.



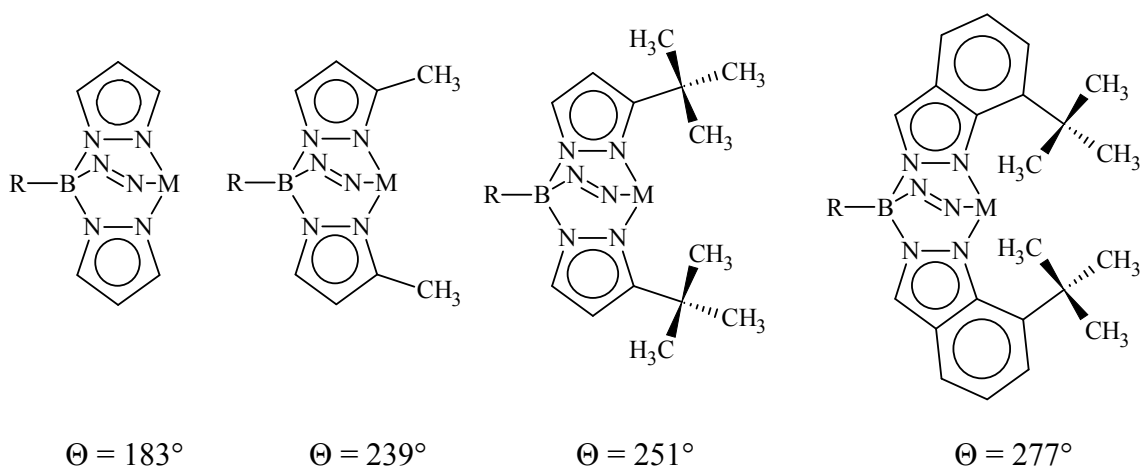
Obr. 5: Rezonanční struktury pyrazolu a pyrazolylového aniontu

Tris(pyrazolyl)borátové ligandy se obvykle koordinují ke kovům symetricky prostřednictvím tří dusíkových atomů pyrazolylů (κ^3 -způsob vazby) a komplexy typu $(\text{Tp}^x)_2\text{M}$ jsou zpravidla oktaedrické.¹⁰ Je-li v pozici 3- pyrazolového kruhu přítomen objemný substituent (např. *tert*-butyl skupina), zabraňuje vzniku oktaedrického uspořádání a systém potom vytváří tetraedr jako například v kobaltnatém komplexu $\{\text{Co}\{\text{HB}[3\text{-}(\text{t-Bu})\text{pz}]_3\}(\text{NCS})\}$.¹¹

2.3.3. Vliv substituce na pyrazolylových kruzích

Vzhledem ke své objemnosti jsou tris(pyrazolyl)borátové ligandy schopné účinně bránit koordinační okolí vázaného kovu.¹²

K posuzování prostorové náročnosti ligandů je obvykle používána Tollmanova metoda kuželového úhlu θ .¹³ Tato metoda popisuje míru sterického bránění kovu účinkem vázaného ligandu. Tris(pyrazolyl)borátové ligandy lze považovat za stericky velmi náročné (Obr. 6). Pro srovnání jsou uvedeny hodnoty θ ligandů PPh_3 ¹⁴ a Cp^{15} , které jsou v rozmezí $145^\circ - 150^\circ$, dle způsobu vazby ke kovu. Zvýšená stabilita komplexů objemnými Tp^x ligandy může být připsána právě jejich účinnému sterickému bránění centrálního atomu kovu.



Obr. 6: Vliv substituentu na hodnotu θ v tris(pyrazolyl)borátových ligandech⁵

(-N=N- představuje další pyrazolový kruh)

3. Syntéza výchozích látek

3.1. Syntéza alkalických solí $M[\text{HB}(\text{pz})_3]$

Nejpoužívanější metoda přípravy $\text{MHB}(\text{pz})_3$ vychází z původní Trofimenkovy práce.⁶

Reakce MBH_4 (kde $\text{M} = \text{K}, \text{Na}, \text{Li}$) s nadbytkem čistého pyrazolu za zvýšené teploty vede k uvolňování vodíku a ke vzniku produktu s vazbou B-N. Reakce může být provedena i v rozpouštědle s vysokým bodem varu (toluen, anisol, methylanisol), parafinovém oleji či v samotné tavenině pyrazolu.⁷

Při zahřívání směsi na $90 - 110^\circ\text{C}$ se uvolní množství H_2 odpovídající substituci vodíků dvěma pyrazolovými anionty a vzniká sloučenina $\text{MH}_2\text{B}(\text{pz})_2$. Je-li

směs zahřívána na vyšší teplotu (180 – 210 °C), uvolní se další H₂ a vzniká tris(pyrazolyl)borátová sůl MHB(pz)₃. Výtěžek reakce je cca 80 %, avšak produkt je znečištěn nadbytečným pyrazolem, který se odstraní sublimací či krystalizací. Draselná sůl KHB(pz)₃ taje při 188 - 189 °C po rekrystalizaci z anisolu.^{12,7} Při déletrvajícím zahřívání (několik hodin) nad teplotu 220 °C se uvolní další H₂ a vzniká MB(pz)₄.⁷

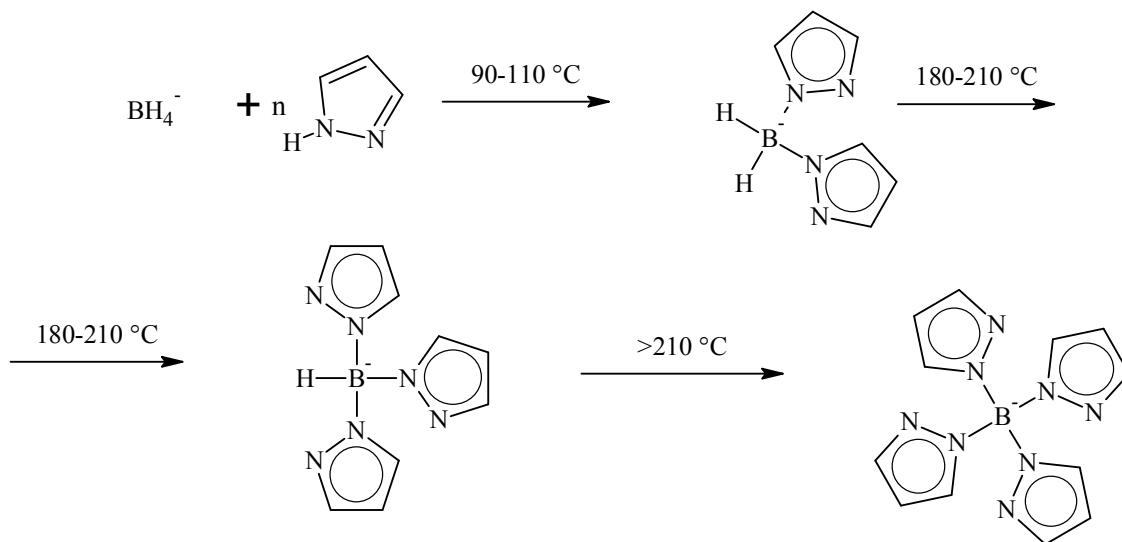


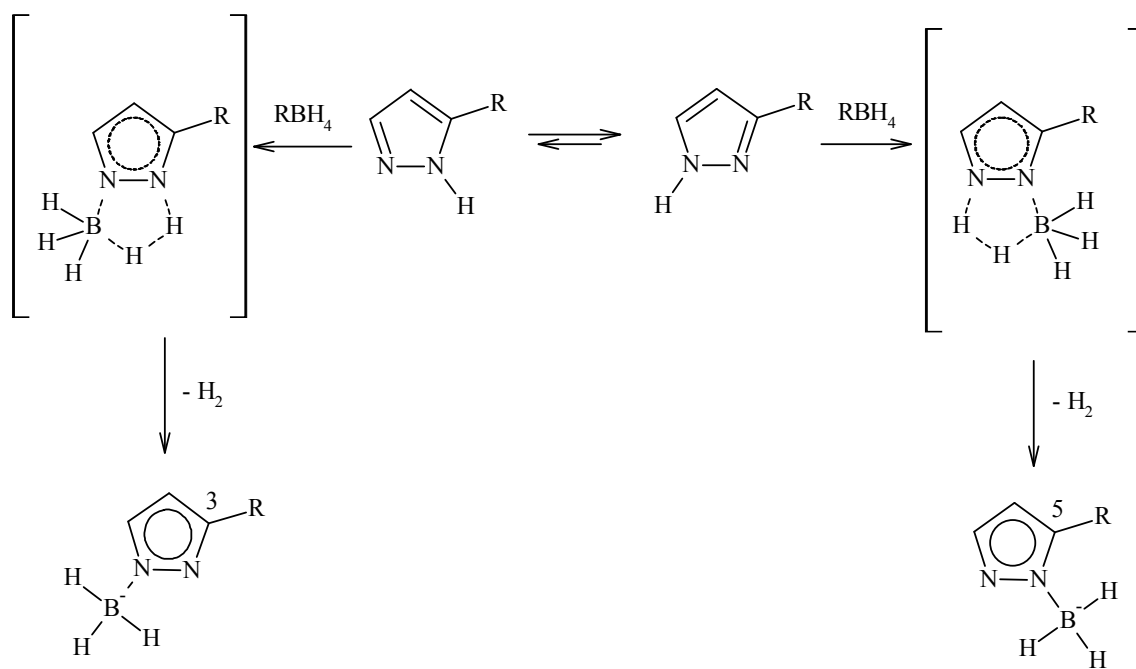
Schéma 1: Příprava poly(pyrazolyl)borátů⁷

Podobný způsob přípravy je používán i pro substituční deriváty pyrazolu. Při použití 3-methylpyrazolu a KBH_4 vzniká KTp' ve výtěžku 93 %. Bod tání soli je $244 - 246\text{ }^\circ\text{C}$.¹⁶ Jsou-li výchozími látkami 3,5-dimethylpyrazol a KBH_4 , vzniká KTp^* ve výtěžku 85 %. Bod tání této soli je $287\text{ }^\circ\text{C}$.¹⁷

3.1.1. Problematika syntézy 3-substituovaných poly(pyrazolyl)borátů

Problém přípravy poly(pyrazolyl)borátových ligandů můžeme pozorovat u těch ligandů, které jsou získány z pyrazolů, jež jsou substituovány na pozici 3. To se projevuje v průběhu reakce na regioselektivě vznikající vazby B-N.¹²

Při těchto reakcích zpravidla vznikají pyrazolylboráty s atomem boru vázaným k dusíku, jenž je více vzdálen od substituentu (Schéma 2). Substituent tedy zůstává v poloze 3 vzhledem ke vznikající vazbě B-N.



preferovaný produkt

Schéma 2: Regioselektivita tvorby B-N vazby v 3-substituovaných pyrazolylborátech

3.2. Tris(pyrazolyl)borátové komplexy titanu

Za posledních 30 let bylo připraveno obrovské množství pyrazolylborátových komplexů přechodných i nepřechodných kovů. Tato bakalářská práce je zaměřena na Tp^x sloučeniny titanu.

V literatuře již byly popsány následující typy sloučenin, (Tabulka 1).

Druh ligandu	Obecný vzorec	Strukturní typ sloučenin	Substituent
Tp	TpTiX ₄	[Et ₄ N] ⁺ [TpTi(CO) ₄] ⁻ ¹⁸	
	TpTiX ₃	TpTiCl ₃ ¹⁹	
		(R-Tp)TiCl ₃ ²⁰	R = [3-(2,4,6-trimethylfenyl)]
		TpTi(NMe) ₃ ²¹	
	TpTiX ₂ Y	TpTiCl ₂ (Me ₂ NNMe) ²²	
		TpTiCl ₂ (PhNNH ₂) ²²	
		TpTiCl ₂ (OAr) ²⁰	Ar = Ph, 2-iPrC ₆ H ₄ , C ₆ F ₅ , 2,6-Ph ₂ C ₆ H ₃
		TpTiMe ₂ (OAr) ²⁰	Ar = Ph
		TpTiCl ₂ (LL) ²³	LL = 2,2,6,6-tetramethyl-1-oxypiperidyl
		TpTiCl ₂ R ²³	R = -OC ₄ H ₈
		TpTiCl ₂ Cp ²⁴	
	TpTiX ₂	TpTiCp ₂ ²⁴	
	(Tp ^x) ₂ Ti	Tp ₂ Ti ²⁵	
Tp ^ˆ	Tp ^ˆ TiX ₃	Tp ^ˆ TiCl ₃	
Tp*	Tp*TiX ₃	Tp*TiCl ₃ ¹⁹	
		Tp*TiCl ₃ (3,5-Me ₂ pz) ²⁶	
		Tp*Ti(OR) ₃ ²⁷	
		Tp*Ti(NMe) ₃ ²¹	
	Tp*TiX ₂ Y	Tp*TiCl ₂ (OR) ²⁷	
		Tp*TiCl ₂ (OAr) ²⁰	Ar = Ph
		Tp*TiCl ₂ (LL) ²³	LL = 2,2,6,6-tetramethyl-1-oxypiperidyl
		Tp*TiCl ₂ R ²³	R = -OC ₄ H ₈
		Tp*TiMe ₂ (OR) ²⁷	
		Tp*TiMe ₂ (OAr) ³	Ar = O-2,6-Me ₂ C ₆ H ₃ , O-2,6-i-PrC ₆ H ₃ , 2-tBuC ₆ H ₅ , Ph ²⁰
	Tp*TiXY ₂	Tp*TiMe(OR) ₂ ²⁷	
Tp*Ti(OR)CH ₂ SiMe ₃ ²⁷			
Tp*TiX	Tp*TiCp ²⁴		

Tabulka 1: Komplexy titanu s Tp^x ligandy popsané v literatuře

3.2.1. Syntéza komplexů trichloro-tris(pyrazolyl)boratotitaničitých

Chemie přechodných kovů Tp^x ligandů je v mnoha ohledech podobná chemii ligandů cyklopentadienylových. Chlorokomplexy typu Tp^xTiCl_3 slouží jako výchozí sloučeniny pro celou řadu dalších Tp^x derivátů titanu.

Komplex $TpTiCl_3$ vzniká téměř analogickým způsobem jako $CpTiCl_3$, a to reakcí KTp s $TiCl_4$. KTp je rozpuštěn v THF (tetrahydrofuran). Směs je ochlazená na $0\text{ }^\circ\text{C}^{19}$ ($-10\text{ }^\circ\text{C}^{23}$) a po kapkách je přidáván $TiCl_4$. Okamžitě se vylučuje žlutá sraženina produktu. Žlutá směs je míchána a zahřívána k varu po dobu 12 hodin, produkt je po ochlazení oddělen filtrací, promyt hexanem a vysušen ve vakuu. Sublimací se získají žluté krystalky $TpTiCl_3$. Výtěžek reakce je 53 %.¹⁷

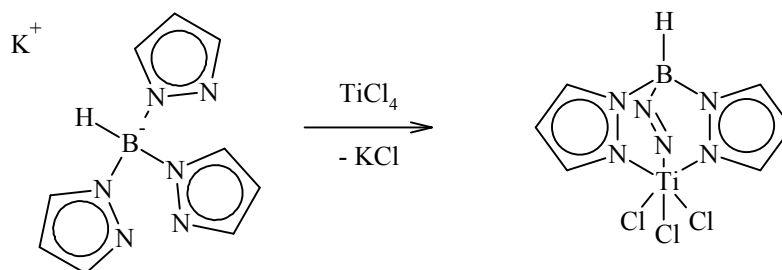


Schéma 3: Syntéza $TpTiCl_3$

(-N=N- je další pyrazolylový kruh)

Substituovaný komplex Tp^*TiCl_3 lze připravit podobným způsobem, tj. reakcí alkalické soli s $TiCl_4$ v THF. Oranžové krystalky Tp^*TiCl_3 jsou před vakuovou sublimací extrahovány benzenem, výtěžek po sublimaci je 64 %. Substituovaný Tp^*TiCl_3 je dobře rozpustný v THF, chloroformu a toluenu²¹, zatímco $TpTiCl_3$ je pouze částečně rozpustný v THF. Příprava sloučeniny Tp^*TiCl_3 nebyla v literatuře dosud popsána.

3.2.2. $[Tp^*SnClBu_2]$ jako výchozí sloučenina pro syntézu Tp^*TiCl_3

V chemii cyklopentadienylových sloučenin je k přípravě derivátů $CpTiX_3$ velmi často používána tzv. trimethylsilylová metoda poskytující vysoké výtěžky. K přípravě Tp^xTiCl_3 však nelze použít organokřemičité deriváty poly(pyrazolyl)borátů²⁸, neboť tyto jsou tepelně nestabilní. Pro přípravu Tp^*TiCl_3 může být použita sloučenina

[Tp^{*}SnClBu₂].¹¹ Je zde dosahováno vyššího výtěžku (až 89 %) a především vyšší čistoty připraveného komplexu Tp^{*}TiCl₃. Výhodou je také to, že reakce probíhá v homogenním systému.

K roztoku TiCl₄ v toluenu je za laboratorní teploty přidán roztok [Tp^{*}SnClBu₂]. Ihned vznikající červená suspenze je míchána po dobu 12 hodin za laboratorní teploty. Směs je zfiltrována, promyta toluenem a hexanem, a poté rekrystalizována ze směsi dichlormethan/hexan. [Tp^{*}SnClBu₂] lze podobně využít i pro syntézy komplexů niobu, tantalů a zirkonia.²⁹

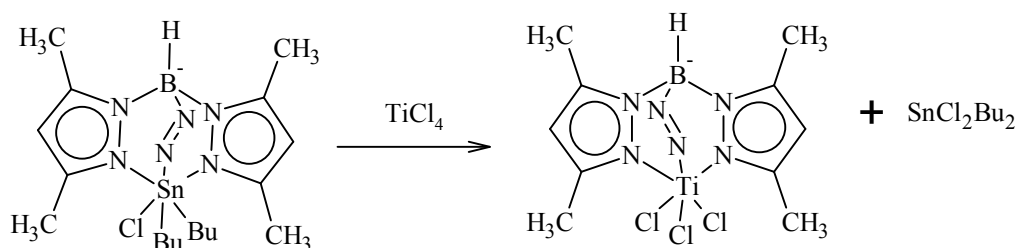


Schéma 4: Syntéza Tp^{*}TiCl₃

(-N=N- představuje další pyrazolylový kruh)

4. Reaktivita Tp^x komplexů titanu

Tp^xTiCl₃ jsou používány jako výchozí látky, ve kterých jsou chloridové atomy nahrazovány ligandy, které obsahují dusíkové, kyslíkové nebo uhlíkové donorové atomy. V literatuře již byly popsány i sloučeniny titanité, titanaté i komplexy s atomem titanu v oxidačním stavu 0.

4.1. Tp^x sloučeniny titanu obsahující vazbu Ti-N

Tp^xTiCl₃ snadno reagují s hydraziny, i když při těchto reakcích nevznikají nové vazby Ti-N. Zatímco TpTiCl₃ se reakcí se substituovaným hydrazinem redukuje na titanitý anion a vzniká sůl [NHMe₂NHMe]⁺[TpTiCl₃]⁻, Tp^{*}TiCl₃ se redukuje na pseudooktaedrický komplex Tp^{*}TiCl₂(3,5-Me₂pz).²²

Byly připraveny i amidoderiváty, a to postupnou reakcí TiCl_4 s LiNMe_2 , ke kterým je poté přidán NaTp^* (popř. KTp^*), (Schéma 5). Červenohnědý tris(amidový) komplex byl izolován v 70 % výtěžku.¹⁵

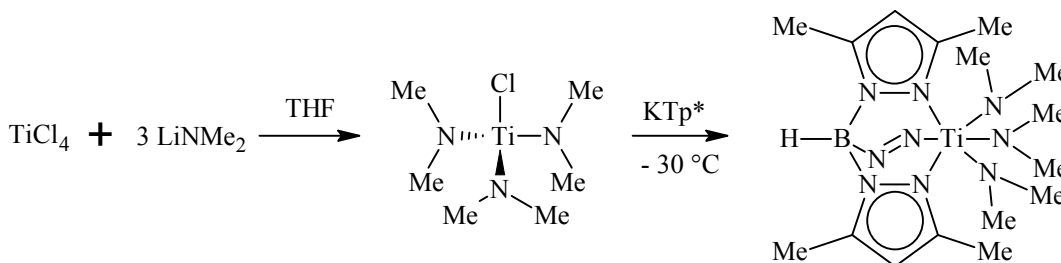


Schéma 5

4.2. Tp^x sloučeniny titanu obsahující vazbu Ti-O

Známé jsou rovněž alkoxyderiváty typu $\text{Tp}^x\text{Ti}(\text{OR})_n\text{Cl}_{(3-n)}$ ($n = 1, 2, 3$), (Schéma 6).¹⁶ Tyto sloučeniny vykazují katalytickou aktivitu pro polymeraci ethyleny za přítomnosti methyaluminoxanu.²⁰

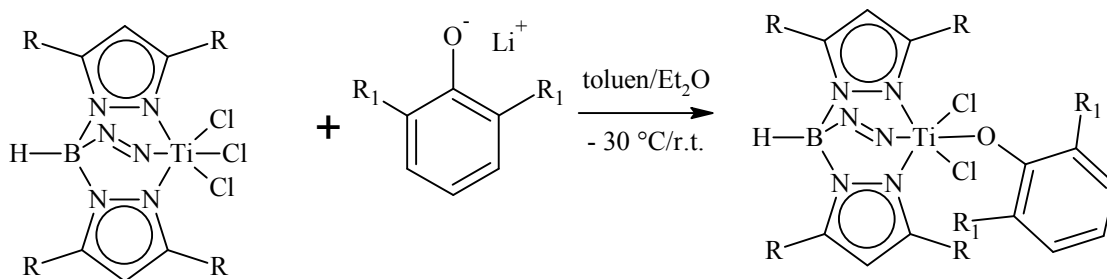
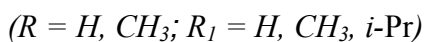


Schéma 6



4.3. Tp^x sloučeniny titanu obsahující vazbu Ti-C

Jsou popsány komplexy typu $\text{Tp}^x\text{TiX}_n\text{R}_{(3-n)}$, kde $X = \text{Cl}$, $R = \text{methyl}$ a $n = 1, 2$, které lze připravit náhradou chloridů v odpovídajících komplexech $\text{Tp}^x\text{TiX}_n\text{Cl}_{(3-n)}$ účinkem methylithia.²⁰ Je známa i molekulová struktura těchto sloučenin s pseudooktaedricky koordinovaným atomem titanu.

V roce 1988 byla popsána syntéza soli $[\text{NEt}_4][\text{TpTi}(\text{CO})_4]$ reakcí $\text{K}[\text{HB}(\text{pz})_3]$ s $\text{Ti}(\text{CO})_5(\text{dmpe})$, kde dmpe je $\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2$ (Schéma 7).¹⁸ Anion $[\text{HB}(\text{pz})_3]\text{Ti}(\text{CO})_4^-$ je formálně Tp derivátem neexistujícího karbonylu $\text{Ti}(\text{CO})_7$. Reakce byla provedena za laboratorní teploty pod atmosférou oxidu uhelnatého.

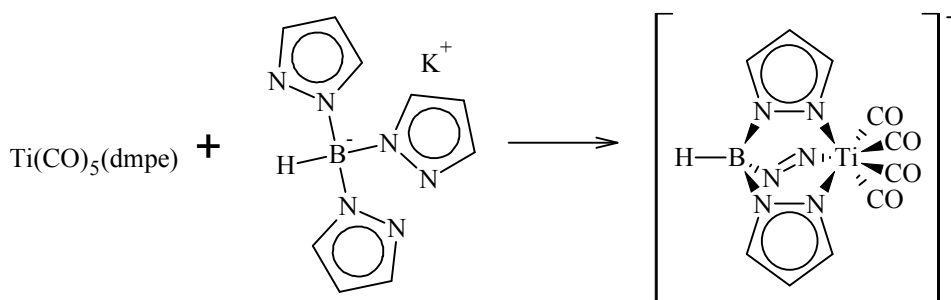


Schéma 7

4.4. Tp^x sloučeniny titanité a titanaté

Existují také Tp^x sloučeniny, ve kterých je titanový atom trojmocný, respektive dvojmocný.

Sloučeniny $\text{Tp}^x\text{TiCl}_2(\text{THF})$, které obsahují titanitý kation, byly připraveny redukcí příslušných komplexů Tp^xTiCl_3 pomocí Li_3N (Schéma 8). Tato reakce poskytuje zelené krystalky $\text{TpTiCl}_2(\text{THF})$ ve výtěžku 80 % a modré krystalky $\text{Tp}^*\text{TiCl}_2(\text{THF})$ ve výtěžku 78 %.²³

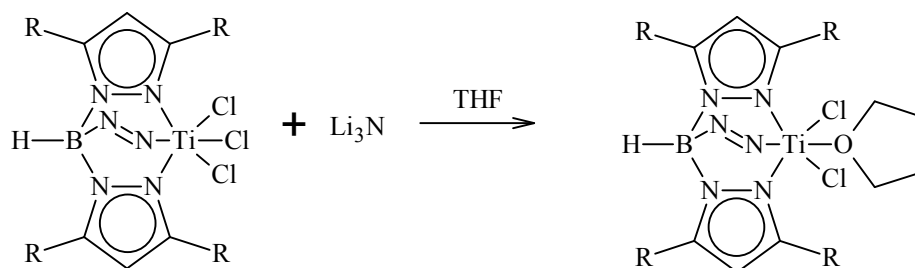


Schéma 8

($R = \text{H}, \text{CH}_3$)

V literatuře byl popsán oktaedrický komplex Tp_2Ti , ve kterém je titanový atom formálně dvojmocný (Schéma 9).²⁵ Oxidací této látky stříbrnou solí vzniká žlutý

komplexní kation titanytý $[\text{Tp}_2\text{Ti}]^+$. Reakce s kyslíkem poskytuje dimerní titanytý komplex, zatímco elementární síra nebo selen oxidují titan až na oxidační stav 4+.

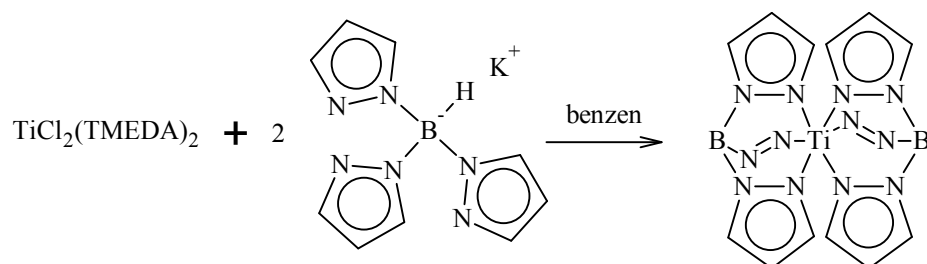


Schéma 9

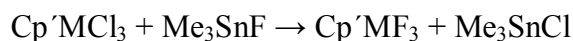
(*TMEDA* = *N,N,N',N'*-tetramethylethyldiamin)³⁰

5. Příprava a vlastnosti BBr_3 a Me_3SnF

5.1. Me_3SnF jako fluorační činidlo

K přípravě Me_3SnF lze využít solvolýzu:³¹ $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$ i $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ ³² reagují s HF při teplotě 25 °C za vzniku Me_3SnF a příslušných vedlejších produktů reakce CH_4 , resp. HCl . Tato metoda není praktická, protože vazba Sn-C se může použitím HF rozpadnout. Jestliže zvýšíme teplotu na 130 °C, vzniká jako produkt směs Me_3SnF a Me_2SnF_2 . Častěji používaný postup je reakce Me_3SnCl s nadbytkem alkalického fluoridu v ethanolu.³³ Me_3SnF je oligomerní látka málo rozpustná v organických rozpouštědlech, při použití těchto látek při syntézách je mít nutno na paměti také vysokou toxicitu sloučeniny Me_3SnCl .

Me_3SnF bylo jako fluorační činidlo úspěšně využito při záměně $\text{Cl} \rightarrow \text{F}$ u komplexů obsahujících cyklopentadienylové ligandy.³³ Reakce probíhá v toluenu a poskytuje vysoké výtěžky.



($\text{Cp}' = \text{C}_5\text{Me}_5, \text{C}_5\text{Me}_4\text{Et}, \text{C}_5\text{H}_4\text{Me}; \text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$)

Reakci lze uskutečnit i u celé řady bis(cyklopentadienylových) komplexů přechodných kovů.

5.2. Bromid boritý BBr_3 jako bromoční činidlo

Bromid boritý je bezbarvá tekutina, kterou je nutné skladovat pod inertní atmosférou, protože prudce reaguje s Lewisovskými bázemi, jakými jsou voda nebo aminy.³⁴

BBr_3 se používá jako bromoční činidlo schopné nahrazovat hydroxylové skupiny v organických substrátech atomem bromu. V organokovové chemii pak slouží jako činidlo pro záměnu $Cl \rightarrow Br$ v komplexech přechodných kovů. Substituce chloridových iontů za bromité byla provedena a popsána u substituovaných i nesubstituovaných metallocendichloridů kovů 3., 4. a 5. skupiny periodického systému (Schéma 10).³⁵⁻³⁷

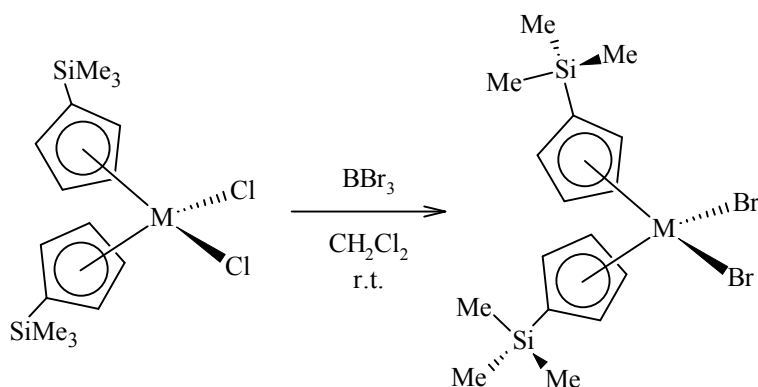


Schéma 10: Záměna $Cl \rightarrow Br$ účinkem bromidu boritého.

($M = Ti, Zr$)

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

6. Použité chemikálie

6.1. Použitá rozpouštědla

anisol	p.a., Sigma Aldrich
benzen	p.a., PENTA, použit vysušen, destilován od sodíku
dichlormethan	p.a., PENTA, použit vysušen, destilace od CaH_2
diethylether	p.a., PENTA, po předsušení LiAlH_4 destilován od sodíku/benzofenonu
hexan	p.a., PENTA, destilace od sodíku
THF	p.a., PENTA, po předsušení LiAlH_4 destilován od sodíku/benzofenonu
toluen	p.a., PENTA, destilace od sodíku

6.2. Použité výchozí sloučeniny

KBH_4	$\geq 98 \%$, Sigma Aldrich
NaBH_4	$\geq 96 \%$, Sigma Aldrich
pyrazol	98 %, Sigma Aldrich
3-methylpyrazol	98 %, Sigma Aldrich
3,5-dimethylpyrazol	99 %, Sigma Aldrich
TiCl_4	98 %, Fluka
BBr_3	$\geq 99,99 \%$, Sigma Aldrich

7. Příprava sloučenin

7.1. Příprava alkalických solí tris(pyrazolyl)borátů

Výchozí alkalické soli byly připraveny postupem, který byl popsán v kapitole 3.1.

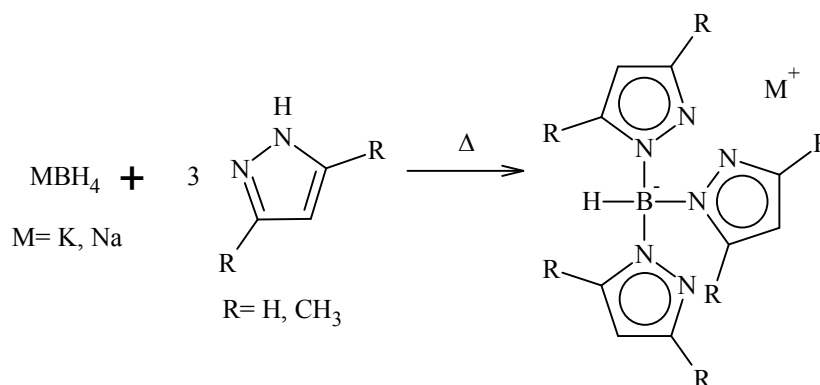


Schéma 11: Příprava alkalických solí MTP^x

7.1.1. Příprava KTp

4,014 g (0,0745 mol) KBH_4 a 15,22 g (0,2235 mol) pyrazolu bylo postupně zahříváno na teplotu 185 °C. Při této teplotě byla směs míchána dalších 12 hodin. Vzniklá sůl KTp byla zfiltrována, promyta toluenem a rekrystalizována z anisolu. Výtěžek reakce je 10,14 g (54 %) bílých krystalků. Teplota tání je 186 - 189 °C, v literatuře popsán bod tání v intervalu 185 - 190 °C.⁸ IR (ATR diamant): 3606m cm^{-1} (ν_{NH}), 2426s, 2399m, 2389s cm^{-1} (ν_{BH}).

7.1.2. Příprava KTp'

4,104 g (0,076 mol) KBH_4 a 25 g (0,228 mol) 3-methylpyrazolu bylo postupně zahříváno na teplotu 200 °C. Při stejné teplotě byla směs míchána dalších dvanáct hodin. Vzniklá sůl KTp' byla zfiltrována a promyta toluenem. Výtěžek reakce je 9,5 g (43 %) bílých krystalků, které tají při teplotě 246 - 247 °C (v literatuře popsán bod tání v rozmezí 244 - 246 °C).¹⁶ IR (ATR diamant): 2401s cm^{-1} (ν_{BH}).

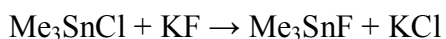
7.1.3. Příprava KTp^*

2,5 g (0,046 mol) KBH_4 a 18,4 g (0,139 mol) 3,5-dimethylpyrazolu bylo postupně zahřáno na teplotu 230 °C. Při stejné teplotě byla směs míchána po dobu dvanácti hodin. Vzniklá sůl KTp^* byla zfiltrována a promyta toluenem. Výtěžek reakce je 14,2 g (91 %) bílých krystalků. Sůl taje při 287 - 290 °C (v literatuře popsán bod tání při 287 °C).¹⁷ IR (ATR diamant): 3426w cm^{-1} (ν_{NH}), 2433s cm^{-1} (ν_{BH}).

7.1.4. Příprava $NaTp^*$

1 g (0,0264 mol) $NaBH_4$ a 15 g (0,156 mol) 3,5-dimethylpyrazolu bylo postupně zahřáno na teplotu 250 °C.³⁸ Při stejné teplotě byla směs míchána další hodinu. Po ochlazení směsi byla provedena sublimace. Sůl $NaTp^*$ byla rekrystalizována ze směsi THF/ether při -30 °C za vzniku 5,4 g (64 %) bílých krystalků tajících při 195 - 198 °C (v literatuře popsán bod tání 197 - 198 °C).³⁹ IR (ATR diamant): 3270m cm^{-1} (ν_{NH}), 2513s cm^{-1} (ν_{BH}).

7.2. Příprava Me_3SnF



6,86 g (0,0344 mol) Me_3SnCl bylo rozpuštěno v 15 ml ethanolu a za míchání byl pomalu přidán roztok 1,97 g (0,0344 mol) KF v 15 ml vody. Po 30 minutovém míchání byla sraženina zfiltrována, promyta 20 ml vody, 20 ml ethanolu a 20 ml etheru, a vysušena v exsikátoru. Výtěžek 5,54 g bílého Me_3SnF je téměř kvantitativní. Před užitím byla provedena sublimace při 110 °C/10⁻¹ Pa. Látka byla skladována při teplotě -20 °C.

7.3. Příprava komplexů trichloro-tris(pyrazolyl)boratotitaničitých

Komplexy Tp^xTiCl_3 byly připraveny způsobem popsáním v kapitole 3.2.1. dle literatury¹⁹. Reakce byly prováděny pod inertní atmosférou argonu.

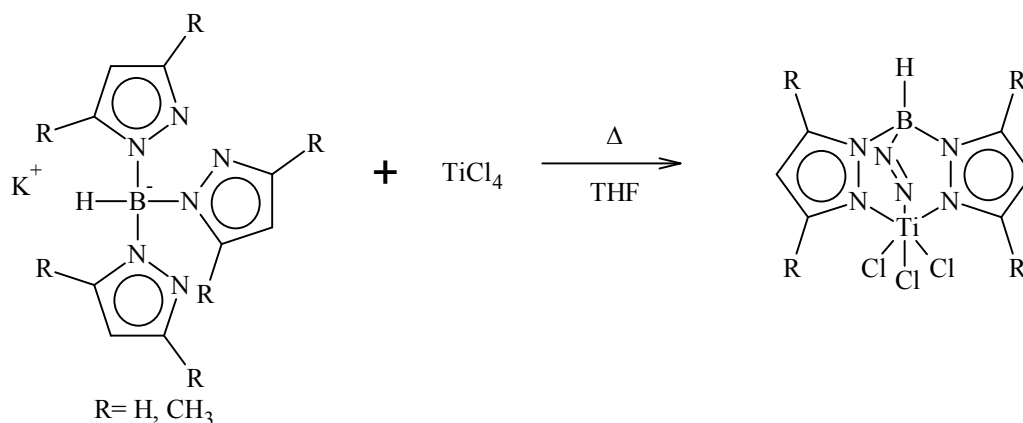


Schéma 12: Příprava komplexů trichloro-tris(pyrazolyl)boratotitaničitých

7.3.1. Příprava $TpTiCl_3$

5,2 g (20,6 mmol) KTp bylo rozpuštěno ve 100 ml THF. Roztok byl ochlazen na 0 °C a za míchání k němu bylo po kapkách přidáno 2,3 ml (20,6 mmol) $TiCl_4$. Okamžitě vznikající žlutá suspenze byla míchána a zahřívána k varu po dobu dvanácti hodin. Suspenze byla zfiltrována, promyta hexanem a vysušena ve vakuu. Po sublimaci bylo získáno 3,2 g (42 % na KTp) žluté látky $TpTiCl_3$ s bodem tání 269 - 271 °C (v literatuře popsán bod tání 264,6 °C).⁴⁰ IR (ATR diamant): 2516 cm^{-1} (ν_{BH}).

7.3.2. Příprava $Tp'TiCl_3$

4,45 g (15 mmol) KTp' bylo rozpuštěno ve 100 ml THF. Roztok byl zchlazen na 0 °C a za míchání k němu bylo po kapkách přidáno 1,7 ml (15 mmol) $TiCl_4$. Ihned vznikající tmavě oranžová suspenze byla míchána a zahřívána k varu po dobu dvanácti hodin. Na vzduchu byla suspenze zfiltrována, promyta hexanem a vysušena. Extrakcí benzenem bylo získáno 2,54 g (41 % na KTp') žlutooranžové látky $Tp'TiCl_3$ s bodem tání 278 - 282 °C. IR (ATR diamant): 2513 cm^{-1} (ν_{BH}).

7.3.3. Příprava Tp^*TiCl_3

5 g (14,9 mmol) KTp* bylo rozpuštěno ve 100 ml THF. Roztok byl zchlazen na 0 °C a za míchání k němu bylo po kapkách přidáno 1,6 ml (14,9 mmol) $TiCl_4$. Ihned vznikající oranžová suspenze byla míchána a zahřívána k varu po dobu dvanácti hodin. Na vzduchu byla suspenze zfiltrována, promyta hexanem a vysušena. Extrakcí

benzenem na Soxhletově extraktoru bylo po ochlazení získáno 2,15 g (32 % na KTp^{*}) oranžové látky Tp^{*}TiCl₃ s bodem tání 297 - 301 °C. IR (ATR diamant): 3214w cm⁻¹ (ν_{NH}), 2556s cm⁻¹ (ν_{BH}).

7.3.4. Příprava TpTiCl₃ (modifikovaný postup)

1,32 g soli KTp (7,9 mmol) bylo rozpuštěno v 80 ml THF a do směsi byl přisypán NaH (ve formě 69 % suspenze NaH v minerálním oleji, 0,3 g NaH, 8,6 mmol). Během bouřlivé reakce docházelo k uvolňování bublinek vodíku, roztok byl zahříván na 50 °C po dobu 30 minut, a poté byl ochlazen na laboratorní teplotu a zfiltrován. Vzniklý roztok byl ochlazen na 0 °C a naráz bylo přidáno 0,95 ml TiCl₄ (1,64 g, 8,6 mmol). Vznikl žlutý roztok, z něhož se během několika minut vyloučila žlutá sraženina produktu. Směs byla dále míchána za laboratorní teploty 12 hodin a poté bylo rozpouštědlo odpařeno ve vakuu. Odparek byl promyt toluenem (3 x 20 ml), vysušen ve vakuu a sublimován při 10⁻³ Pa / 180 °C (sublimovanou látku je nutné přikrýt vrstvou skelné vaty, jinak dojde ke znečištění sublimátu). Výtěžek reakce je 1,57 g (54 % na KTp) žlutých krystalů. IR (ATR diamant): 2516s cm⁻¹ (ν_{BH}).

7.3.5. Příprava Tp'TiCl₃ (modifikovaný postup)

1,53 g soli KTp' (5,2 mmol) bylo rozpuštěno ve 40 ml THF a tento roztok byl pomalu přikapán k suspenzi 0,3 g NaH (ve formě 69 % suspenze NaH v minerálním oleji, 7,8 mmol). Během reakce docházelo k uvolňování bublinek vodíku, roztok byl zahříván na 50 °C po dobu 30 minut, a poté byl ochlazen na laboratorní teplotu a zfiltrován. Vzniklý čirý, bezbarvý roztok soli byl ochlazen na 0 °C a naráz byl přidán TiCl₄ (1,05 g, 0,60 ml, 5,5 mmol). Ihned vznikala světle oranžová suspenze produktu, která byla míchána za laboratorní teploty 12 hodin, a poté bylo rozpouštědlo odpařeno ve vakuu. Odparek byl promyt hexanem (3 x 20 ml) a vysušen ve vakuu. Extrakce suchým dichlormethanem na Soxhletově přístroji (500 ml, 12 dní) poskytla 1,13 g žlutooranžového Tp'TiCl₃ (53 % na KTp'). IR (ATR diamant): 2514m cm⁻¹ (ν_{BH}).

7.3.6. Příprava Tp^{*}TiCl₃ (modifikovaný postup)

1,7 g krystalické soli NaTp^{*}·HTp^{*} (2,76 mmol) bylo rozpuštěno ve 40 ml THF a tento roztok byl pomalu přikapán k suspenzi 0,15 g NaH (ve formě 69 % suspenze

NaH v minerálním oleji, 3,9 mmol). Během reakce docházelo k uvolňování bublinek vodíku, roztok byl zahříván na 50 °C po dobu 30 minut, poté byl ochlazen na laboratorní teplotu a zfiltrován přes smotek skelné vaty. Vzniklý čirý, bezbarvý roztok soli NaTp* byl ochlazen na 0 °C a během 10 minut byl přidán TiCl₄ (1,1 g, 0,64 ml, 5,8 mmol). Ihned vznikala oranžová suspenze produktu, která byla míchána za laboratorní teploty 12 hodin, a poté bylo rozpouštědlo odpařeno ve vakuu. Odparek byl promyt hexanem (3 x 20 ml) a vysušen ve vakuu. Následná extrakce benzenem na Soxhletově přístroji (250 ml, 4 dny) poskytla 1,55 g jasně oranžového Tp*TiCl₃ (62 % na NaTp*·HTp*). IR (ATR diamant): 2556 cm⁻¹ (ν_{BH}).

7.4. Reakce Tp^xTiCl₃ s BBr₃

Všechny reakce byly prováděny pod inertní atmosférou argonu.

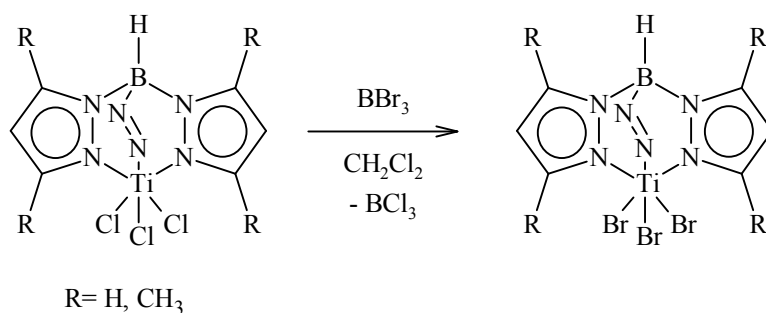


Schéma 13: Příprava Tp^xTiBr₃

7.4.1. Příprava TpTiBr₃

0,244 g ($6,65 \cdot 10^{-4}$ mol) TpTiCl₃ bylo rozpuštěno v 50 ml CH₂Cl₂. K tmavě žlutému roztoku bylo přidáno 0,063 ml ($6,65 \cdot 10^{-4}$ mol) BBr₃. Během míchání směsi po dobu 1 hodinu za laboratorní teploty došlo ke změně barvy na červenohnědou. Poté byla směs odpařena do sucha. Odparek byl rozpuštěn v THF, zfiltrován a zahuštěn na polovinu obsahu. K filtrátu bylo po kapkách přidáno malé množství hexanu a poté byl ponechán ke krystalizaci při -30 °C. Vzniklo velmi malé množství světle žlutých krystalků. IR (ATR diamant): 3377 cm⁻¹ (ν_{NH}), 2606 cm⁻¹ (ν_{BH}).

7.4.2. Příprava Tp'TiBr₃

0,113 g ($2,76 \cdot 10^{-4}$ mol) Tp'TiCl₃ bylo rozpuštěno v 40 ml CH₂Cl₂. K světle oranžovému roztoku bylo přidáno 0,026 ml ($2,76 \cdot 10^{-4}$ mol) BBr₃. Vzniklá, tmavě

oranžová směs byla míchána 1 hodinu za laboratorní teploty, a pak byla odpařena do sucha. Odparek byl promyt hexanem a za zvýšené teploty byl rozpuštěn v malém množství THF. Poté byl ponechán ke krystalizaci při 5 °C. Vzniklo malé množství žluté látky. IR (ATR diamant): 2515s cm^{-1} (ν_{BH}).

7.4.3. Příprava $\text{Tp}^* \text{TiBr}_3$

0,34 g $\text{Tp}^* \text{TiCl}_3$ ($7,54 \cdot 10^{-4}$ mol) bylo rozpuštěno v 35 ml CH_2Cl_2 . K oranžovému roztoku bylo přidáno 0,07 ml ($7,54 \cdot 10^{-4}$ mol) BBr_3 . Během míchání za laboratorní teploty trvajících 1 hodinu vznikla hnědočervená směs, která byla odpařena do sucha. Odparek byl promyt hexanem a poté byl krystalizován ze směsi THF/hexan při 5 °C. IR (ATR diamant): 3370m cm^{-1} (ν_{NH}), 2567m cm^{-1} (ν_{BH}).

7.5. Reakce $\text{Tp}^x \text{TiCl}_3$ s Me_3SnF

Všechny reakce byly prováděny pod inertní atmosférou argonu.

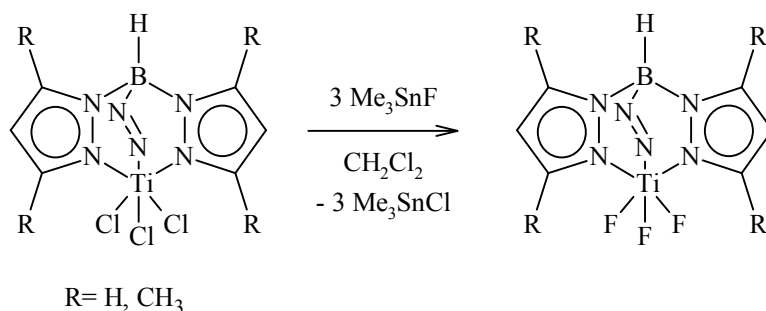


Schéma 14: Příprava $\text{Tp}^x \text{TiF}_3$

7.5.1. Příprava $\text{Tp}' \text{TiF}_3$

0,12 g ($2,934 \cdot 10^{-4}$ mol) $\text{Tp}' \text{TiCl}_3$ bylo rozpuštěno v 40 ml CH_2Cl_2 . K roztoku bylo přidáno 0,161 g ($8,8 \cdot 10^{-4}$ mol) Me_3SnF . Zatímco byla směs míchána po dobu 3 hodin za laboratorní teploty, došlo postupně k odbarvení z oranžové na mléčně bílou barvu. Vzniklá směs byla odpařena do sucha a několikrát promyta hexanem. Při této reakci byla získána pouze lepkavá hmota, kterou se krystalizací nepodařilo vyčistit. V IR spektru nebyly nalezeny pásy B-H vibrace.

7.5.2. Příprava Tp^*TiF_3

0,2 g ($4,43 \cdot 10^{-4}$ mol) Tp^*TiCl_3 bylo rozpuštěno v 35 ml CH_2Cl_2 . K roztoku bylo přidáno 0,24 g ($1,33 \cdot 10^{-3}$ mol) Me_3SnF . Zatímco byla směs míchána po dobu 3 hodin za laboratorní teploty, došlo k odbarvení z tmavě oranžové na mléčně bílou barvu. Vzniklá směs byla odpařena do sucha a několikrát promyta hexanem. Po krystalizaci ze směsi THF/hexan při -20 °C vznikla bílá krystalická látka ve výtěžku 0,11 g (60 % na Tp^*TiCl_3). IR (ATR diamant): $3243m\text{ cm}^{-1}$ (ν_{NH}), $2544s$, $2518w\text{ cm}^{-1}$ (ν_{BH}).

7.6. Příprava Tp^*TiCl_2F

Reakce byla prováděna pod inertní atmosférou argonu.

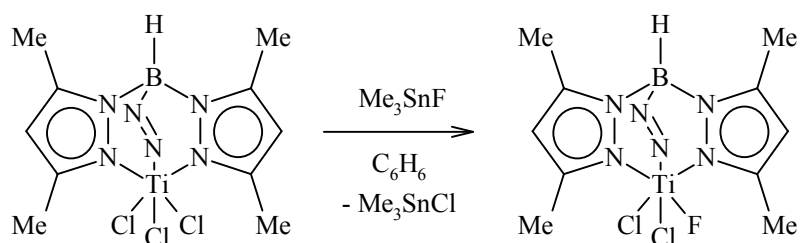


Schéma 15: Příprava Tp^*TiCl_2F

0,2 g ($4,43 \cdot 10^{-4}$ mol) Tp^*TiCl_3 bylo rozpuštěno v 35 ml benzenu. K oranžovému roztoku bylo přidáno 0,087 g ($4,43 \cdot 10^{-4}$ mol) Me_3SnF . Směs byla za laboratorní teploty míchána po dobu dvanácti hodin, poté byla odpařena a promyta hexanem. Část vzniklé, bílé směsi bylo rozpuštěno v benzenu a část v CH_2Cl_2 . Oba roztoky byly ponechány ke krystalizaci při 5 °C. Reakce ale nevedly ke vzniku krystalického materiálu.

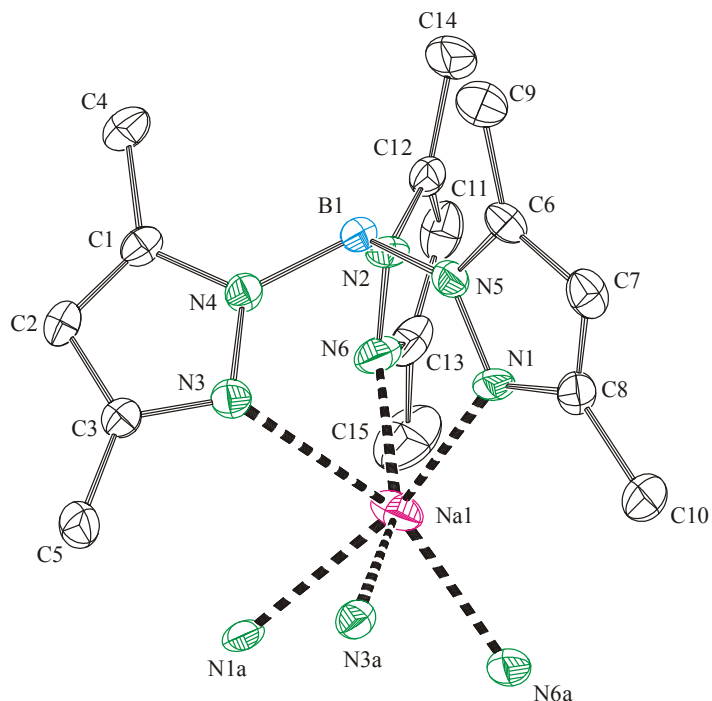
8. Diskuze výsledků a závěr

Byly připraveny výchozí chloridové komplexy TpTiCl_3 a Tp^*TiCl_3 dle literatury z odpovídajících draselných solí.¹⁹ Látky byly charakterizovány bodem tání a infračervenou spektroskopií. Podobným postupem byl nově připraven chloridový komplex $\text{Tp}'\text{TiCl}_3$, který byl charakterizován bodem tání a infračervenou spektroskopií. Žlutooranžově zbarvený $\text{Tp}'\text{TiCl}_3$ může být čištěn sublimací nebo extrakcí dihlormethanem na Soxhletově extraktoru. Je dobře rozpustný v THF, částečně rozpustný v toluenu a chlorovaných rozpouštědlech a zcela nerozpustný v hexanu.

Popsané přípravy chloridových derivátů Tp^xTiCl_3 byly obtížně reprodukovatelné. I přesto, že postupy byly provedeny přesně podle literatury, se nám nepodařilo získat odpovídající množství titaničitých komplexů (v některých případech byl konečný výtěžek až o polovinu menší, než uvádí literatura). To bylo pravděpodobně způsobeno nečistotami, které jsou obsaženy ve výchozích draselných solích, jejichž přítomnost byla potvrzena i spektroskopicky. Nečistoty ve výchozích draselných solích ani v titaničitých derivátech se nepodařilo odstranit opakovanou krystalizací, sublimací či změnou reakčních podmínek. Všechny připravené Tp^x sloučeniny byly znečištěny látkami s N-H vazbami, neboť v IR spektrech je přítomný pás valenční vibrace N–H při 3400 cm^{-1} .

V literatuře⁷ bylo popsáno, že alkalické soli v pevném stavu nereagují se vzdušným kyslíkem ani vodní parou, a je tedy možné je skladovat i po dobu několika let. V průběhu experimentů jsme zjistili, že soli nechráněné inertní atmosférou podléhají hydrataci a jejich rozpustnost v organických rozpouštědlech klesá. Proto je nutné připravovat titaničité komplexy nejlépe z čerstvě připravených alkalických solí.

Z tohoto důvodu byla připravena i sodná sůl NaTp^* dle literatury³⁸, kde bylo popsáno, že tuto sůl je možné velmi snadno krystalizovat ze směsi THF/ Et_2O a získat ji ve vysoce čistém stavu. Po provedené krystalizaci NaTp^* byly získány krystaly v kvalitě postačující pro RTG difrakční analýzu, která prokázala, že tato sloučenina je ve skutečnosti směsí sodné soli NaTp^* s volnou kyselinou HTp^* .



Obr. 7: Molekulová struktura sodné soli NaTp*

(vodíkové atomy a část tris(pyrazolyl)borátového ligandu nejsou pro přehlednost zobrazeny)

V molekule NaTp*·HTp* (Obr. 7) je sodný kation koordinován dvěma Tp* ligandy, záporný náboj částice je kompenzován protonem. Jedná se tedy o směsný krystal sodné soli a protonovaného aniontu tris(3,5-dimethylpyrazolyl)borátového.

Přítomnost volné kyseliny, molekul vody či pyrazolu v připravených alkalických solích může vysvětlovat významné snížení výtěžků při reakcích s TiCl₄ i následné znečištění titaničitých komplexů rozkladnými produkty reakcí. Proto byly literární postupy příprav komplexů Tp^xTiCl₃ modifikovány tak, že nejprve byla provedena reakce připravené alkalické soli KTp^x nebo NaTp^x s hydridem sodným v THF. Při reakci se bouřlivě uvolňuje vodík, přítomná voda přechází na nerozpustný NaOH a kyselina HTp^x se přemění na sodnou sůl. Po filtraci byl získán zcela čirý roztok obsahující alkalické soli tris(pyrazolyl)borátu, který lze následně použít pro reakci s TiCl₄. Tak lze získat deriváty Tp^xTiCl₃ ve vysoké čistotě, což bylo potvrzeno IR spektroskopii (nepřítomnost pásů při 3400 cm⁻¹).

Připravené chloridové komplexy byly podrobeny reakci s halogenačními činidly BBr_3 a Me_3SnF . Během reakcí byla pozorována barevná změna a produkty byly charakterizovány bodem tání, jehož hodnota v některých případech odpovídala hodnotě bodu tání odpovídajícího pyrazolu, případně IR spektroskopii. V IR spektrech derivátů Tp^xTiBr_3 (Tp , Tp' a Tp^*) i Tp^*TiF_3 byly nalezeny pásy vibrace odpovídající vazbě B–H. V případě komplexů TpTiBr_3 , Tp^*TiBr_3 a Tp^*TiF_3 byly v IR spektrech také absorpční pásy vibrace vazby N–H. To ukazuje na znečištění těchto látek volným pyrazolem či kyselinou HTp^x . Pro srovnání byly rovněž provedeny i reakce draselných solí s bromidem titaničitým ($\text{TiBr}_4 \cdot 2\text{THF}$) a výsledné produkty byly charakterizovány pomocí IR spektroskopie. Látky měly IR spektra podobná jako sloučeniny izolované z reakcí odpovídajících chloridových derivátů s BBr_3 . Ani tyto komplexy však neodpovídaly strukturně očekávaným tribromidovým derivátům Tp^xTiBr_3 . Při přípravě komplexů typu Tp^xTiBr_3 výše uvedenými způsoby zřejmě dochází k rozkladu tris(pyrazolyl)borátového ligandu a vzniká obtížně dělitelná směs sloučenin.

9. Použitá literatura

- (1) Trofimenko, S. *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 943-980.
- (2) Trofimenko, S. *J. Chem. Educ.* **2005**, *82*, 1715-1720.
- (3) Murtuza, S.; Casagrande, O. L.; Jordan, R. F. *Organometallics* **2002**, *21*, 1882-1890.
- (4) Trofimenko, S. *Scorpionates: The Coordination Chemistry of Polypyrazolborate Ligands*; Imperial College Press, 1999.
- (5) Pettinari, C.; Trofimenko, S. *Scorpionates Two*; Imperial College Press, 2008.
- (6) Tellers, D. M.; Bergman, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 954-955.
- (7) Smith, J. *Comment Inorg. Chem.* **2008**, *29*, 189-233.
- (8) Trofimenko, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 3170-&.
- (9) McMurry, J.; BrnÄ›, V. u. e. t. v. *Organická chemie*; VUTIUM, 2007.
- (10) Trofimenko, S. *Chem. Rev.* **1972**, *72*, 497-&.
- (11) Trofimenko, S.; Calabrese, J. C.; Thompson, J. S. *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 1507-1514.
- (12) Oshiki, T.; Mashima, K.; Kawamura, S.; Tani, K.; Kitaura, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2000**, *73*, 1735-1748.
- (13) Santini, C.; Pellei, M.; Lobbia, G. G.; Papini, G. *Mini-Rev. Org. Chem.* **2010**, *7*, 84-124.
- (14) Tolman, C. A. *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313-348.
- (15) Tellers, D. M.; Skoog, S. J.; Bergman, R. G.; Gunnoe, T. B.; Harman, W. D. *Organometallics* **2000**, *19*, 2428-2432.
- (16) Niedenzu, K.; Niedenzu, P. M.; Warner, K. R. *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 1604-1606.
- (17) Malbosc, F.; Chauby, V.; Serra-Le Berre, C.; Etienne, M.; Daran, J. C.; Kalck, P. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 2689-2697.
- (18) Chi, K. M.; Frerichs, S. R.; Stein, B. K.; Blackburn, D. W.; Ellis, J. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 163-171.
- (19) Kouba, J. K.; Wreford, S. S. *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 2313-2314.
- (20) Itagaki, K.; Kakinuki, K.; Katao, S.; Khamnaen, T.; Fujiki, M.; Nomura, K.; Hasumi, S. *Organometallics* **2009**, *28*, 1942-1949.
- (21) Cai, H.; Lam, W. H.; Yu, X. H.; Liu, X. Z.; Wu, Z. Z.; Chen, T. N.; Lin, Z. Y.; Chen, X. T.; You, X. Z.; Xue, Z. L. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 3008-3015.
- (22) Hughes, D. L.; Leigh, G. J.; Walker, D. G. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1989**, 1413-1416.
- (23) Gazzì, R.; Perazzolo, F.; Sostero, S.; Ferrari, A.; Traverso, O. *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 2071-2077.

- (24) Manzer, L. E. *J. Organomet. Chem.* **1975**, *102*, 167-174.
- (25) Kayal, A.; Kuncheria, J.; Lee, S. C. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* **2001**, *222*, U588-U588.
- (26) Hughes, D. L.; Leigh, G. J.; Walker, D. G. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1988**, 1153-1157.
- (27) Ipaktschi, J.; Sulzbach, W. *J. Organomet. Chem.* **1992**, *426*, 59-70.
- (28) Dungan, C. H.; Maringgele, W.; Meller, A.; Niedenzu, K.; Noth, H.; Serwatowska, J.; Serwatowski, J. *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 4799-4806.
- (29) Mashima, K.; Oshiki, T.; Tani, K. *Organometallics* **1997**, *16*, 2760-2762.
- (30) Edema, J. J. H.; Duchateau, R.; Gambarotta, S.; Hynes, R.; Gabe, E. *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 154-156.
- (31) Levchuk, L. E.; Sams, J. R.; Aubke, F. *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 43-&.
- (32) Johnson, W. *J. Org. Chem.* **1960**, *25*, 2253-2254.
- (33) Herzog, A.; Liu, F. Q.; Roesky, H. W.; Demsar, A.; Keller, K.; Noltemeyer, M.; Pauer, F. *Organometallics* **1994**, *13*, 1251-1256.
- (34) Doyaguez, E. G. *Synlett* **2005**, 1636-1637.
- (35) Deck, P. A.; Fisher, T. S.; Downey, J. S. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* **1997**, *213*, 95-INOR.
- (36) Deck, P. A.; Cheng, X.; Stoebenau, E. J.; Slebodnick, C.; Billodeaux, D. R.; Fronczek, F. R. *Organometallics* **2000**, *19*, 5404-5409.
- (37) Gourier, D.; Vivien, D.; Samuel, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 7418-7423.
- (38) Protasiewicz, J. D.; Theopold, K. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5559-5569.
- (39) Satish, C. D.; Gururaj, M. V.; Bajgur, C. S. *Indian J. Chem. Sect A-Inorg. Bio-Inorg. Phys. Theor. Anal. Chem.* **2000**, *39*, 446-449.
- (40) Karam, A.; Pastran, J.; Casas, E.; Mendez, B. *Polym. Bull.* **2005**, *55*, 11-17.

ÚDAJE PRO KNIHOVNICKOU DATABÁZI

Název práce	Příprava a reakce poly(pyrazolyl)borátových komplexů titanu
Autor práce	Zdenka Mařová
Obor	Farmakochemie a medicínální materiály
Rok obhajoby	2012
Vedoucí práce	Ing. Milan Erben, PhD.
Anotace	V rámci bakalářské práce byly připraveny chloridové komplexy TpTiCl_3 , Tp^*TiCl_3 postupy popsány v literatuře. Nově byla připravena sloučenina $\text{Tp}'\text{TiCl}_3$. Pro zvýšení čistoty připravených titaničitých komplexů je nutné provést reakci alkalické soli tris(pyrazolyl)borátu s hydridem sodným. Byla popsána reaktivita titaničitých komplexů TpTiCl_3 , Tp^*TiCl_3 a $\text{Tp}'\text{TiCl}_3$ vůči BBr_3 a Me_3SnF . Pomocí RTG analýzy byla stanovena molekulová struktura směsného krystalu $\text{NaTp}^*\cdot\text{HTp}^*$.
Klíčová slova	Poly(pyrazolyl)boráty, titan, halogenidy