

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

2018

Monika Cachová

Univerzita Pardubice

Fakulta chemicko-technologická

Katedra obecné a anorganické chemie

Syntéza a reaktivita 4-ethyl-5-methyl-2*H*-[1,2,3]-diazafosfolu

Bakalářská práce

Monika Cachová

2018

University of Pardubice

Faculty of Chemical Technology

Department of General and Inorganic Chemistry

**Synthesis and reactivity of 4-ethyl-5-methyl-2*H*-[1,2,3]-
diazaphosphole**

Bachelor work

Monika Cachová

2018

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Monika Cachová**
Osobní číslo: **C15061**
Studijní program: **B2802 Chemie a technická chemie**
Studijní obor: **Chemie a technická chemie**
Název tématu: **Syntéza a reaktivita 4-ethyl-5-methyl-2H-[1,2,3]diazafosfolu**
Zadávající katedra: **Katedra obecné a anorganické chemie**

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 vlastnostech [1,2,3]diazafosfolů.
2. Připravte 4-ethyl-5-methyl-2H-[1,2,3]diazafosfol v množství nejméně 10 gramů.
3. Z připraveného heterocyklu syntetizujte bis(4-ethyl-5-methyl-[1,2,3]diazafosfol-2-yl)-dimethylsilan a prozkoumejte jeho koordinační schopnosti vůči přechodným kovům 6. skupiny PS.

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy:

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

Podle pokynů vedoucího práce.

Vedoucí bakalářské práce:

doc. Ing. Milan Erben, Ph.D.

Katedra obecné a anorganické chemie

Datum zadání bakalářské práce: **28. února 2018**

Termín odevzdání bakalářské práce: **4. července 2018**



prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

L.S.



prof. Ing. Zdeněk Černošek, CSc.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 25. června 2018

Prohlášení

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

Beru na vědomí, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, a směrnicí Univerzity Pardubice č. 9/2012, bude práce zveřejněna v Univerzitní knihovně a prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 26. června 2018

Monika Cachová

Poděkování

Ráda bych na tomto místě poděkovala vedoucímu bakalářské práce doc. Ing. Milanovi Erbenovi, Ph.D. za odborné vedení práce, věcné připomínky, dobré rady a vstřícnost při konzultacích a vypracování bakalářské práce. V neposlední řadě bych chtěla poděkovat také rodině a blízkým za podporu, kterou mi věnovali během celého studia.

Souhrn

Tato práce se zabývá přípravou, vlastnostmi a reaktivitou 1,2,3-diazafosfolů. Teoretická část shrnuje informace dostupné v literatuře, část experimentální popisuje syntézy provedené v rámci této bakalářské práce. Byl připraven a charakterizován nový heterocyklus 4-ethyl-5-methyl-2*H*-1,2,3-diazafosfol a z něj byl získán bis(4-ethyl-5-methyl-1,2,3-diazafosfol-2-yl)-dimethylsilan (**L**), u něhož byly zkoumány koordinační schopnosti vůči přechodným kovům 6. skupiny. Byly připraveny dva komplexy typu $[M(\kappa^2\text{-}P,P\text{-}L)(CO)_4]$ ($M = Mo, W$), kde se silan **L** chelátově váže k centrálnímu kovu prostřednictvím fosforových atomů. Naproti tomu v chelátovém komplexu $[Co(\kappa^2\text{-}N,N\text{-}L)Br_2]$ je ligand vázán dvěma dusíkovými donory.

Klíčová slova

diazafosfol, polydentátní ligand, chelát, heterocykly, koordinační schopnosti

Summary

This work deals with preparation, properties and reactivity of 1,2,3-diazaphosphole derivatives. The first part summarizes data published in the literature; experimental part describes syntheses performed within the frame of this bachelor work. The new heterocycle 4-ethyl-5-methyl-2*H*-1,2,3-diazaphosphole has been prepared and subsequently used for the synthesis of bis(4-ethyl-5-methyl-1,2,3-diazaphosphol-2-yl)-dimethylsilane (**L**). Coordination abilities of this compound toward selected transition metals have been studied. In two complexes of the formula $[M(\kappa^2\text{-}P,P\text{-}L)(CO)_4]$ ($M = Mo, W$), the silane **L** behaves as phosphorus-bonded chelator, whereas in cobalt(II) compound $[Co(\kappa^2\text{-}N,N\text{-}L)Br_2]$ is bonded to the central metal *via* two nitrogen donors.

Keywords

diazaphosphole, polydentate ligand, chelate, heterocycles, coordination properties

Obsah

Úvod	9
1 Teoretická část	10
1.1 Struktura a vlastnosti	10
1.1.1 Triazoly	10
1.1.2 Diazafosfoly	10
1.2 Syntéza 1,2,3-diazafosfolů	11
1.2.1 Cykloadice hydrazonů s PCl_3	11
1.2.2 Cykloadice azinů s PCl_3	12
1.2.3 Reakce benzothiadifosfolu s azoalkeny	13
1.2.4 Reakce halogenidů α -diazokarboxylových kyselin s $\text{P}(\text{SiMe}_2)_3$	13
1.2.5 Cykloadice diazosloučenin s fosfaalkyny	14
1.2.6 Cykloadice metalofosfaalkenů s diazoacetátem	14
1.3 Reaktivita 1,2,3-diazafosfolů	15
1.3.1 Adice na dvojnou $\text{P}=\text{C}$	15
1.3.2 N-substituce	15
1.3.3 Koordinace ke kovům	16
1.3.4 Další reakce	17
2 Experimentální část	18
2.1 Příprava pentan-3-on hydrazonu (<i>I</i>)	18
2.2 Příprava hydrochloridu 4-ethyl-5-methyl-2 <i>H</i> -1,2,3-diazafosfolu (<i>2-HCl</i>)	18
2.3 Příprava 4-ethyl-5-methyl-2 <i>H</i> -1,2,3-diazafosfolu (<i>2</i>)	19
2.4 Příprava lithné soli 4-ethyl-5-methyl-1,2,3-diazafosfolu (<i>Li-2</i>)	19
2.5 Příprava bis(4-ethyl-5-methyl-1,2,3-diazafosfol-2-yl)-dimethylsilanu (<i>L</i>)	20
2.6 Příprava komplexu $[\text{W}(\kappa^2\text{-P,P-L})(\text{CO})_4]$	20
2.7 Příprava $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{pip})_2]$	21
2.7.1 Příprava komplexu $[\text{Mo}(\kappa^2\text{-P,P-L})(\text{CO})_4]$	21
2.8 Příprava $[\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{pip})_2]$	22
2.8.1 Reakce ligandu <i>L</i> s $[\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{pip})_2]$	22
2.9 Příprava komplexu $[\text{CoBr}_2(\kappa^2\text{-N,N-L})]$	22

3 Výsledky a diskuse	23
4 Závěr	26
5 Literatura	27

Seznam použitých zkratek

THF	tetrahydrofuran
Et ₃ N	triethylamin
Me	methyl-
Et	ethyl-
Ph	fenyl-
NMR	nukleární magnetická rezonance
cod	cyklookta-1,5-dien
nbd	bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien
Cp	η^5 -cyklopentadienyl-
Cp*	η^5 -pentamethyl-cyklopentadienyl-
LDA	diisopropylamid lithný
dap	1,2,3-diazafosfol
pip	piperidin
TMS	trimethylsilyl-

Úvod

Diazafosfoly jsou nenasycené pětičlenné heterocyklické sloučeniny, které ve své struktuře obsahují dva dusíkové a jeden fosforový atom. Podle vzájemné polohy těchto heteroatomů můžeme odlišit celou řadu izomerních diazafosfolů, z nichž osm již bylo syntetizováno a popsáno v literatuře. Tato práce je zaměřena na syntézu a vlastnosti derivátů 2*H*-1,2,3-diazafosfolu, který byl poprvé připraven již v roce 1967. Sloučeniny 1,2,3-diazafosfolů jsou pevné či kapalné látky s charakteristickým dráždivým zápachem. Snadno hydrolyzují, a proto je nutné s nimi pracovat s vyloučením vzdušné vlhkosti, nejlépe v atmosféře inertního plynu. Atom fosforu v těchto heterocyklech nepodléhá oxidaci kyslíkem ani chalkogeny, dvojná vazba P=C je stabilizována konjugací a v porovnání s acyklickými fosfalkeny je výrazně méně reaktivní. Diazafosfoly a jejich deriváty mohou také vystupovat jako ligandy v komplexních sloučeninách a je známa řada komplexů, v nichž je donor-akceptorová vazba realizována prostřednictvím dusíkového nebo fosforového atomu.

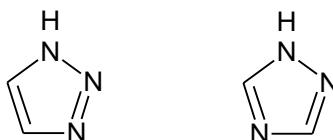
Hlavním cílem této práce byl připravit nový heterocyklus 4-ethyl-5-methyl-1,2,3-diazafosfol a z něj dále syntetizovat bis(4-ethyl-5-methyl-1,2,3-diazafosfol-2-yl)-dimethylsilan. Tato dosud nepopsaná sloučenina ve své struktuře obsahuje dva diazafosfolové kruhy uspořádané tak, že jejich heteroatomy mohou vytvářet chelátové cykly s přechodnými kovy. Vazebné možnosti nového ligandu byly testovány na vybraných sloučeninách přechodných kovů.

1 Teoretická část

1.1 Struktura a vlastnosti

1.1.1 Triazoly

Diazafosfoly lze formálně považovat za deriváty triazolu, v nichž je jeden dusíkový atom nahrazen fosforem. Triazoly jsou pětičlenné heterocyklické kruhy, které ve své struktuře obsahují tři atomy dusíku, dva atomy uhlíku a dvě konjugované dvojně vazby (Obrázek 1).



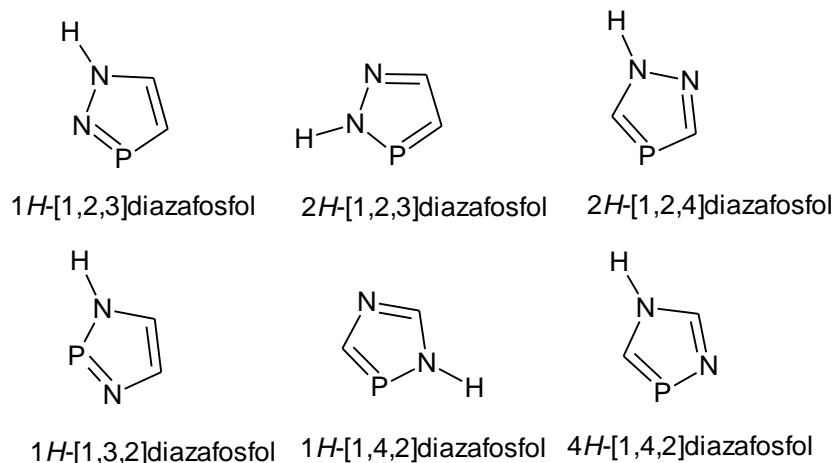
Obrázek 1. Struktura 1,2,3-triazolu a 1,2,4-triazolu.

1,2,3-Triazol má v porovnání s jinými organickými látkami obsahující tři atomy dusíku vedle sebe velmi stabilní strukturu. Je to nízko tající (23-25°C) bezbarvá látka s bodem varu 203°C, dobře rozpustná ve vodě. Používá se v syntéze jako stavební blok pro složitější chemické sloučeniny a ve farmacii.^[1] Izomerní 1,2,4-triazol je bílá pevná sloučenina s bodem tání 120°C. Je to hořlavá látka se slabým zápachem. Ve vodě je také velmi dobře rozpustný. Při zahřívání na vzduchu se rozkládá, produkuje oxidy dusíku a způsobuje explozi – teplota jeho vzplanutí je 170°C. Je uveden v seznamu karcinogenních a mutagenních látek, a proto je jeho používání ve farmacii již zakázáno. Používá se však jako přísada do hnojiv a jako meziprodukt pro přípravu fungicidů. Triazolové deriváty, jako je například nitrotriazolon, se používají jako moderní necitlivé výbušniny nahrazující TNT v dělostřelecké munici.^[2]

1.1.2 Diazafosfoly

Diazafosfoly mají podobnou strukturu jako triazoly, jen s tím rozdílem, že jeden atom dusíku je nahrazen atomem fosforu. Lze na ně také pohlížet jako na deriváty pyrazolu, kde je skupina $-\text{CH}=\text{}$ nahrazena dvojným fosforem $-\text{P}=\text{}$. Podle vzájemné polohy tří heteroatomů v pětičlenném kruhu je možné odvodit 6 monocyklických diazofosfolových systémů, které jsou znázorněny na Obrázku 2.^[3] Nejstabilnější formou 1,2,3-diazafosfolu je 2*H*-izomer, který je hlavním produktem většiny syntéz tohoto heterocyklu. Naopak 1*H*-izomer vykazuje

výrazně nižší stabilitu a vzniká výjimečně, spíše jen jako vedlejší produkt některých reakcí. Izomer s vodíkem vázaným na fosfor nebyl dosud syntetizován. Důvodem je zřejmě nižší elektronegativita fosforu.^[4]



Obrázek 2. Struktura diazafosfolů.

Látky se strukturou 1,2,3-diazafosfolu lze obecně charakterizovat jako bezbarvé, případně světle žluté kapaliny nebo krystalické pevné látky. Fosforový atom v těchto cyklech je odolný vůči oxidaci vzdušným kyslíkem i elementární sírou. Dvojná vazba P=C je stabilizovaná a nereaguje, až na několik výjimek, s alifatickými ani aromatickými aldehydy a ketony. Snadno však podléhají hydrolyze či alkoholýze, kdy vzniká mateřský hydrazon a kyselina fosforitá nebo její estery. Proto je nutné vyloučit kontakt s vlhkostí a přípravu i manipulaci s těmito látkami provádět nejlépe v inertní atmosféře.^[5] Některé deriváty 1,2,3-diazafosfolů mohou vystupovat jako dienofily nebo dipolarofily v cykloadičních reakcích a jsou také schopny koordinovat přechodné kovy.

1.2 Syntéza 1,2,3-diazafosfolů

1.2.1 Cykloadice hydrazonů s PCl_3

Monocyklické 1,2,3-diazafosfoly se dají snadno připravit kondenzací čtyřčlenného fragmentu $-\text{C}_2\text{N}_2-$ v hydrazonech nebo v azoalkanech s chloridem fosforitým, viz Schéma 1. Výhodou této reakce je, že se provádí v roztoku (např. v benzenu či toluenu), vedlejší produkty lze snadno oddělit a výtěžky jsou vysoké.^[6] Dle povahy substituentu R^3 vzniká produkt ve formě kovalentní (např. $\text{R}^3 = \text{Ph}, \text{MeCO}$), nebo je ve formě iontové, kdy vznikne hydrochlorid 1,2,3-diazafosfolu.^[7] Poslední krok této reakce, kdy se odštěpí třetí molekula

HCl, je reverzibilní a je nutné podpořit zahřátím nebo přidavkem báze. Vyšších výtěžků je dosahováno při reakcích acetylhydrazidů s PCl_3 (Schéma 1, $\text{R}^3 = \text{MeCO}$).^[3]

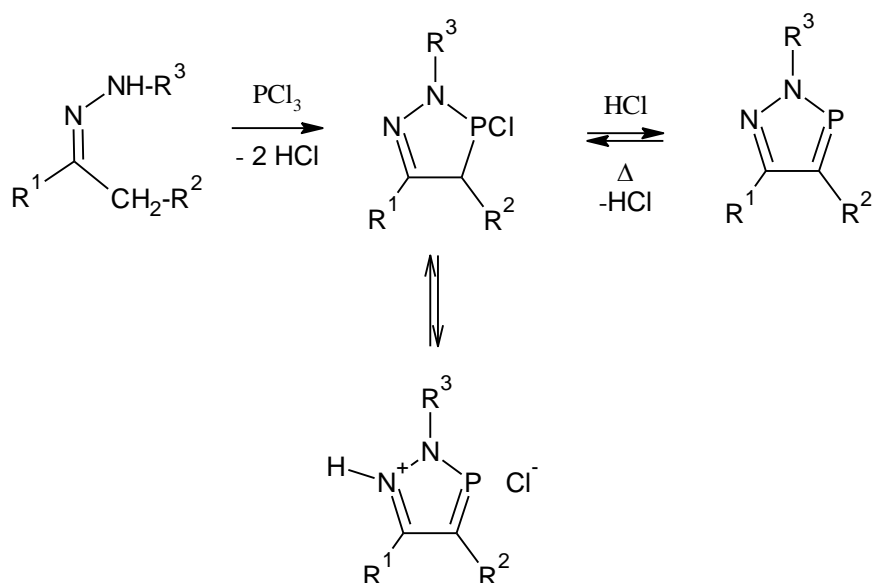


Schéma 1: Kondenzace hydrazonů s PCl_3 .

Méně stabilní $1H$ -isomery vznikají pouze v některých případech jako vedlejší produkty při syntéze $2H$ -1,2,3-diazafosfolů. Derivát $1H$ -1,2,3-diazafosfolu lze připravit cyklokondenzací jodidu 2-alkyl-1-aminopyridinia s chloridem fosforitým v přítomnosti Et_3N (Schéma 2).

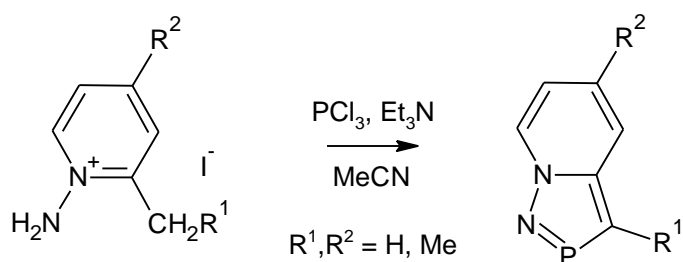


Schéma 2: Syntéza derivátů $1H$ -1,2,3-diazafosfolu.

1.2.2 Cykloadice azinů s PCl_3

Obdobnou reakcí je použití azinu jako dusíkaté komponenty namísto hydrazonu, viz Schéma 3. Azin zde reaguje s chloridem fosforitým, dochází k cyklizaci a přesmyku za vzniku 1,2,3-diazafosfolového kruhu.^[8]

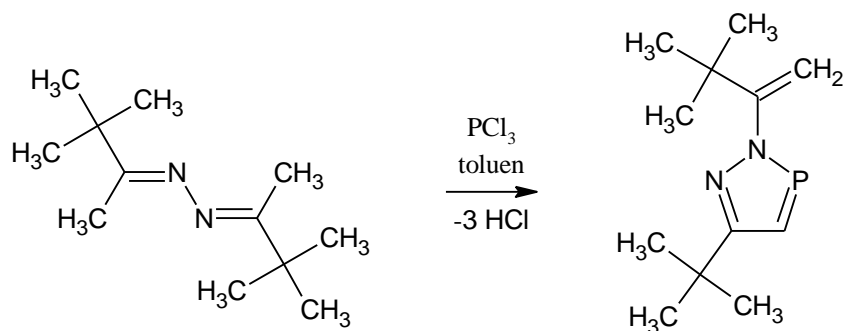


Schéma 3. Vznik 1,2,3-diazafosfolu z azinu.

1.2.3 Reakce benzothiadi-fosfolu s azoalkeny

Deriváty 1,2,3-diazafosfolů substituované na dusíku v poloze 2 fenylovou skupinou lze jen obtížně získat kondenzací odpovídajících hydrazonů s PCl_3 . Proto byl vyvinut jiný způsob syntézy, a to s použitím benzothiadi-fosfolu jako zdroje fosforu a konjugovaného fenylozoalkenu (Schéma 4). Touto reakcí vznikne 2-fenyl-1,2,3-diazafosfol rozkladem spirocyklického meziprojektu.^[3]

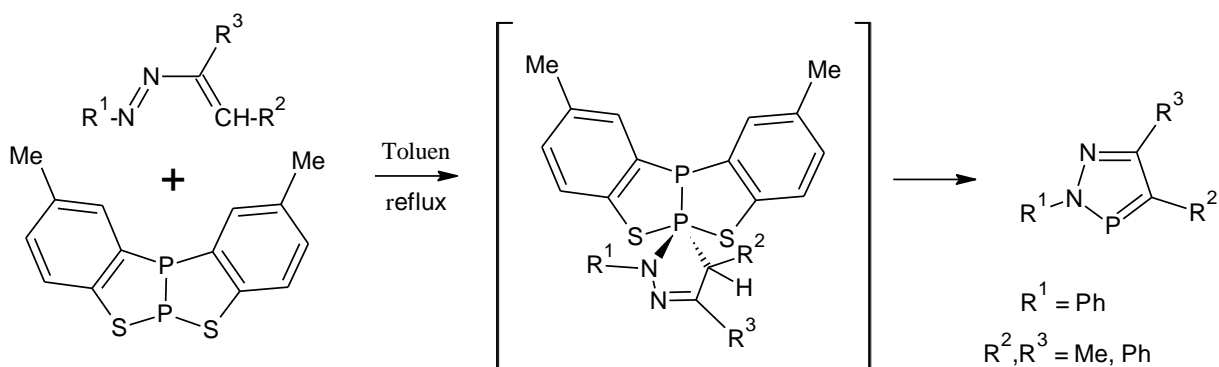


Schéma 4. Vznik 2-fenyl-1,2,3-diazafosfolu.

1.2.4 Reakce halogenidů α -diazokarboxylových kyselin s $\text{P}(\text{SiMe}_2)_3$

Použitím tris(trimethylsilyl)fosfinu jako činidla přenos fosforu v kondenzační reakci s chloridy α -diazokarboxylových kyselin (Schéma 5) lze získat 2-trimethylsilyl-1,2,3-diazafosfoly s velmi dobrými výtěžky.^[3]

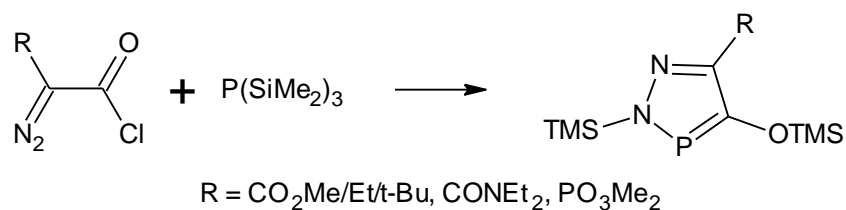


Schéma 5: Syntéza derivátů 2-trimethylsilyl-1,2,3-diazafosfolu.

1.2.5 Cykloadice diazosloučenin s fosfaalkyny

Dalším způsobem přípravy diazofosfolů je 1,3-dipolární cykloadiční reakce diazoalkanů s fosfaalkeny nebo fosfaalkyny. Tímto způsobem se obvykle získávají 1,2,4-diazafosfoly, je však pozorováno, že jako vedlejší produkty mohou vznikat i 1,2,3-diazafosfoly ve výtěžcích 2-15%. Byla zkoumána i reakce perfluor-2-fosfopropenu s řadou diazosloučenin, kdy tyto reakce vedly přednostně ke vzniku 1,2,3-diazafosfolů na úkor 1,2,4 izomerů.^[9] Reakce probíhá podle obecného schématu:

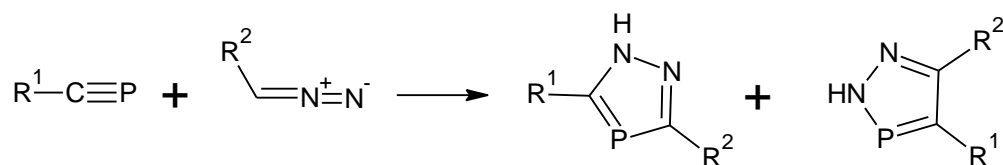


Schéma 6. Obecná reakce diazosloučenin s fosfaalkyny.

1.2.6 Cykloadice metalofosfaalkenů s diazoacetátem

Podobně při reakcích metalofosfaalkenů s diazoacetáty byla pozorována také „obrácená“ regioselektivita kde, po eliminaci dimethylaminu, dochází k sigmatropnímu 1,2-přesmyku organokovového fragmentu na atom dusíku za vzniku 1,2,3-diazafosfolu, viz Schéma 7.^[3]

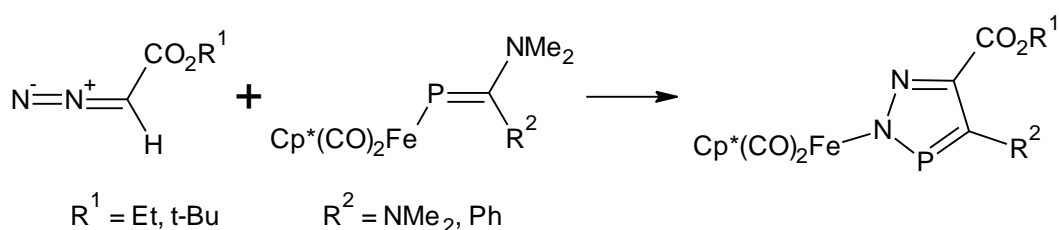


Schéma 7: Vznik 1,2,3-diazafosfolu koordinovaného k přechodnému kovu.

1.3 Reaktivita 1,2,3-diazafosfolů

Vlastnosti a reaktivita derivátů 1*H*-1,2,3-diazafosfolu není v literatuře popisována, vzhledem k nestabilitě tohoto izomeru. Naproti tomu jsou vlastnosti 2*H*-formy popsány v řadě nejrůznějších reakcí.^[5] V acyklických fosfaalkenech je vazba P=C velmi reaktivní a podléhá snadno oxidačním i adičním reakcím. Naproti tomu v diazafosfolech je tato vazba stabilizována díky delokalizaci elektronů v rámci aromatického cyklu.^[10] Proto reaktivita 1,2,3-diazafosfolu připomíná spíše chemii heterocyklů než klasických sloučenin fosforu, jako jsou například fosfiny, fosfaalkeny a jejich deriváty.

1.3.1 Adice na dvojnou P=C

Příkladem adice na heterocyklickém systému 1,2,3-diazafosfolu je jeho reakce s alkoholy, viz Schéma 8. Nukleofil, v tomto případě alkoholátová skupina se váže na atom fosforu a vodíkový atom přechází na uhlík v poloze 4. Podle povahy substituentu R vázaného na atom dusíku 2 může být tato reakce rovnovážná. V nadbytku alkoholu dochází k úplnému rozkladu cyklu a vzniká hydrazon spolu s esterem kyseliny fosforité. Působením složitějších alkoholů může docházet i k různým přesmykům, které vedou až k porušení původní struktury heterocyklu.^[3]

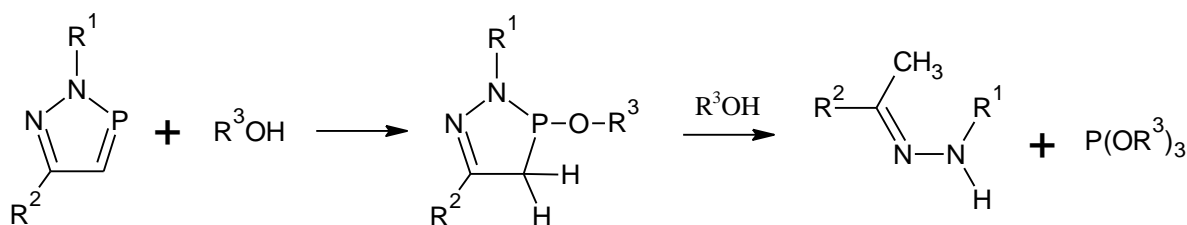


Schéma 8. Reakce s alkoholy.

Reakcí s halogenvodíky HX vzniká 3-halo-4-hydro-diazafosfol. Produkt je v rovnováze s iontovou sloučeninou (hydrohalogenid 1,2,3-diazafosfolu), viz kap. 1.2.1. V některých případech je adice na vazbu P=C doprovázena eliminačními reakcemi, což vede například při reakci 1,2,3-diazafosfolu s bromem ke vzniku 4-bromo-1,2,3-diazafosfolu. Reakce s organolithnými sloučeninami může vést k 3-hydro-4-lithio derivátu (adice) nebo pouze k lithiaci v poloze 4 (deprotonace).^[11]

1.3.2 N-substituce

Alkylhalogenidy s diazafosfoly nereagují, je však možné provést metylaci na dusíku 1

účinkem $[\text{Me}_3\text{O}][\text{BF}_4]$ nebo dimethylsulfátu. Obdobným způsobem probíhá i adice Lewisových kyselin, jako je například BF_3 .^[3]

1.3.3 Koordinace ke kovům

Vzhledem k přítomnosti tří heteroatomů v cyklu, které mohou vůči kovům vystupovat jako donory lze očekávat pestrou a různorodou koordinační chemii diazafosfolů (*dap*), což potvrzuje i řada prací publikovaných v posledním desetiletí.^[3]

V sérii experimentů s karbonyly kovů 6 skupiny byly připraveny sloučeniny obecného vzorce $[\text{M}(\textit{dap})(\text{CO})_5]$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$), kde se diazafosfolový ligand váže prostřednictvím fosforového atomu heterocyklu.^[11,12] Podobný způsob vazby byl nalezen i v komplexech s rozličně substituovanými diazafosfoly: $[\text{Mn}(\textit{dap})\text{Cp}(\text{CO})_2]$, $[\text{Fe}(\textit{dap})(\text{CO})_4]$, $[\text{Pt}(\textit{dap})(\text{PPh}_3)_3]$, $[\text{Rh}(\textit{dap})(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}]$.^[12, 13, 14] Pro kovy 10 a 11 skupiny periodického systému byly popsány komplexy, v nichž *dap* ligand může vystupovat jako P- nebo N- donor (dusík v poloze 1).^[15-19] Tato koordinace může být i reverzibilní. Pro reakce se často používají sloučeniny $\text{ClAu}(\text{CO})$ a $[(\text{CH}_3)_2\text{AuCl}]_2$, protože jsou snadno dostupné, vykazují vynikající rozpustnost v inertních rozpouštědlech a zplodiny reakcí jsou plynné (CO). Deriváty diazafosfolů 1-3, viz Schéma 9, reagují s $[(\text{CH}_3)_2\text{AuCl}]_2$ za laboratorní teploty za vzniku bílých, krystalických látek. Tyto sloučeniny byly zkoumány jako potenciální léčiva v moderní chrysoterapii (léčba solemi zlata).^[15]

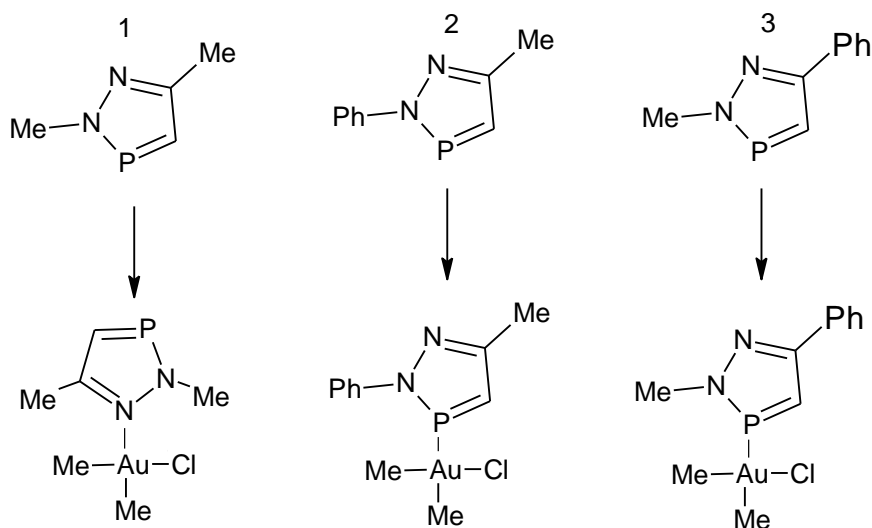


Schéma 9. Reakce derivátů diazafosfolů s $[(\text{CH}_3)_2\text{AuCl}]_2$.

V některých případech byla popsána i vazba přechodný kov–*dap* prostřednictvím dusíkového atomu v poloze 2, jako například ve železnatém komplexu $[\text{FeCp}^*(\text{CO})_2(\textit{dap})]$. Zde se však

nejedná o neutrální molekulu diazafosfolu, ale o aniontový, aromatický 1,2,4-diazafosfolid.^[20,21]

Vybrané platnaté a palladnaté komplexy poskytují s 4-(difluorofosfino)-2,5-dimethyl-2*H*-1,2,3-diazafosfolem (dále v textu L^F) čtvercové komplexy typu $[M(L^F)_2X_2]$. V některých případech vznikají redoxní reakcí stabilní komplexy $[M^0(L^F)_4]$. Například $[Pd(cod)Cl_2]$ poskytuje směs komplexů s Pd^0 a Pd^{2+} . Naproti tomu reakce s $[Pt(cod)Cl_2]$ dává čtvercový platnatý komplex $[Pt(L^F)_2Cl_2]$, viz Schéma 10. Reakcí s $(cod)Pt(Me)Cl$ vzniká platnatý komplex $[(L^F)_2Pt(Me)Cl]$, který je nadbytkem L^F redukován za vzniku $[Pt(L^F)_4]$. Ve všech uvedených případech je přechodný kov koordinován výhradně exocyklickou fosfinovou skupinou.^[22]

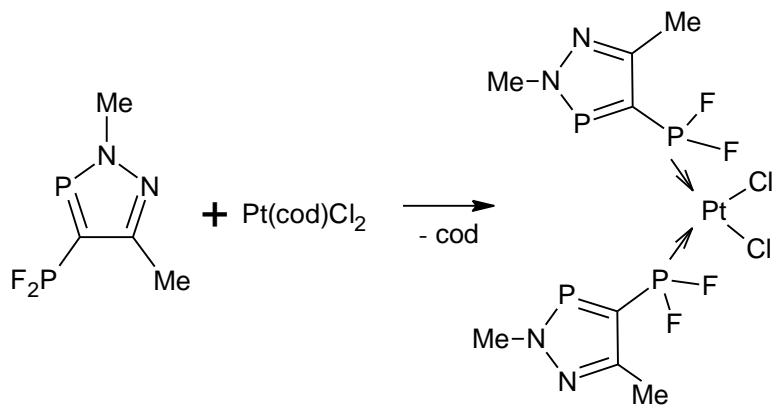


Schéma 10. Reakce s $[Pt(cod)Cl_2]$.

1.3.4 Další reakce

Diazafosfoly nereagují s amoniakem ani s primárními či sekundárními aminy. Mohou však podléhat Dielsovým-Alderovým reakcím, protože v řadě cykloadičních reakcí vystupují jako dienofily. Při reakci dochází k cykloadici na dvojnou vazbu $P=C$ a vzniká celá řada polycyklických nebo i spirocyklických sloučenin.^[3]

2 Experimentální část

Všechny hlavní reakce byly prováděné na lince vakuum-inert. Jako inertní plyn byl použit argon.

2.1 Příprava pentan-3-on hydrazonu (*I*)

44 ml pentan-3-onu (53,9 g; 627 mmol) bylo smícháno se 100 ml hydrátu hydrazinu. Směs byla zahřívána pod zpětným chladičem k varu 6 hodin a poté byla ochlazena na 0°C. Horní vrstva byla oddělena, vysušena bezvodým MgSO₄ a zfiltrována. Vzniklo 39,04 g (94%) bezbarvého olejovitého pentan-3-on hydrazonu (*I*), který byl ihned použit pro další reakce. Látka byla charakterizována pomocí NMR spektroskopie, data byla shodná s literaturou. ¹H-NMR (CDCl₃, ppm): 0,67 (6H, 2CH₃), 1,80 (4H, 2CH₂), 4,77 (2H, NH₂).

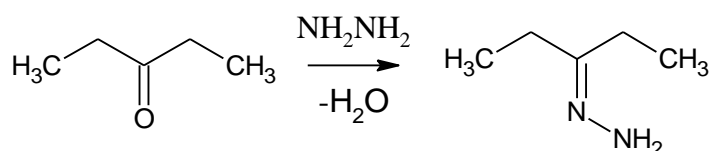


Schéma 11

2.2 Příprava hydrochloridu 4-ethyl-5-methyl-2*H*-1,2,3-diazafosfolu (*2-HCl*)

39 g (0,39 mol) hydrazonu *I* bylo rozpuštěno ve 200 ml toluenu. Poté bylo pomalu, po kapkách přidáno 59,7 g (38 ml; 0,43 mol) PCl₃ při teplotě 0°C. Směs byla za míchání a pod zpětným chladičem zahřívána po dobu 12 hodin, kdy unikal plynný HCl. Rozpouštědlo a přebytek PCl₃ byl odstraněn ve vakuu, žluto-oranžový zbytek byl promyt petroletherem (2x80 ml) a poté vysušen ve vakuu. Nakonec byla provedena vakuová sublimace při 100-130°C a tlaku 10 Pa. Bylo získáno 39,9 g (62%) nažloutlé pevné látky dráždivého zápachu (*2-HCl*). ¹H-NMR (CDCl₃, ppm): 11,7 (2H, NH₂⁺), 2,91 (2H, CH₂) 2,31 (3H, CH₃), 1,24 (3H, CH₃). ³¹P-NMR: 215,2 ppm.

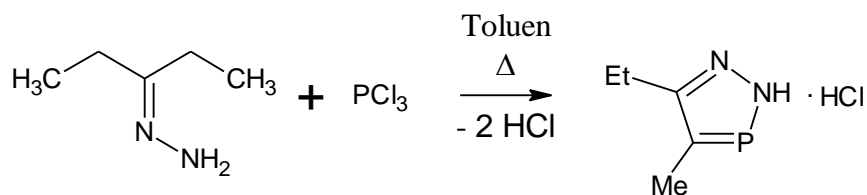


Schéma 12

2.3 Příprava 4-ethyl-5-methyl-2H-1,2,3-diazafosfolu (2)

Ve 100 ml THF bylo suspendováno 2,995 g (18,2 mmol) **2-HCl**. K míchané suspenzi byl pomalu přidán 2M roztok LDA (9,0 ml, 18 mmol) a směs byla dále míchána 12 hodin. Čirý světle žlutý roztok byl odpařen ve vakuu, extrahován n-pentanem a zfiltrován. Filtrát byl odpařen ve vakuu a olejovitý zbytek byl destilován ve vakuu na krátké vpichové koloně (52-53°C / 18 Pa), Bylo získáno 1,28 g (55%) diazafosfolu **2** v podobě nažloutlého oleje. ¹H-NMR (CDCl₃, ppm): 11,6 (1H, NH), 2,72 (2H, CH₂) 2,27 (3H, CH₃), 1,18 (3H, CH₃). ³¹P-NMR: 214,9 ppm.

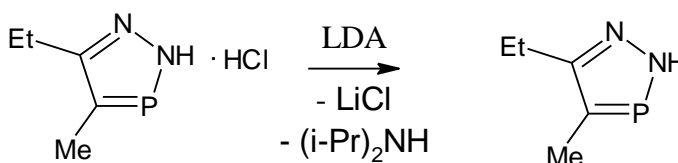


Schéma 13

2.4 Příprava lithné soli 4-ethyl-5-methyl-1,2,3-diazafosfolu (*Li-2*)

K suspenzi 580 mg (3,52 mmol) **2-HCl** v 30 ml THF byl přidán 2M roztok 3,52 ml LDA (7,05 mmol) při 0°C. Směs byla míchána po dobu 1 hodiny. Bezbarvý roztok byl odpařen ve vakuu, odparek extrahován n-pentanem. Objem filtrátu byl redukován na 5 ml a ochlazen na -20°C. Byl získán výtěžek 440 mg (93%) bílého **Li-2**. ¹H-NMR (CDCl₃, ppm): 2,83 (2H, CH₂) 2,26 (3H, CH₃), 1,13 (3H, CH₃). ³¹P-NMR: 242,5 ppm.

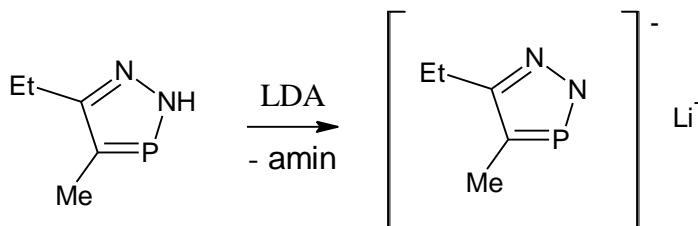


Schéma 14

2.5 Příprava bis(4-ethyl-5-methyl-1,2,3-diazafosfol-2-yl)-dimethylsilanu (*L*)

Do Schlenkovy baňky bylo předloženo 9,66 g **2-HCl** (58,7 mmol) a směs THF s Et₃N. Nejdříve bylo přidáno 150 ml THF, poté byla umístěna do ledové lázně a za míchání byl přidán Et₃N (50 ml). Do vychlazené směsi bylo po kapkách přidáno 3,78 g (29,3 mmol) Me₂SiCl₂. Vzniklá suspenze byla zahřívána k varu pod zpětným chladičem po dobu 72 hodin. Po ochlazení byla sůl Et₃N·HCl odfiltrována, na fritě promyta petroletherem (3x40 ml). Rozpouštědlo ze spojených filtrátů bylo odpařeno ve vakuu při teplotě 40°C. Surový produkt (zakalený olej) byl zfiltrován přes injekční PTFE filtr a destilován na krátké vpichové koloně. Byla jímána frakce při 90-110°C a tlaku 10 Pa. Následnou destilací při teplotě 102-103°C a tlaku 10 Pa byl získán analyticky čistý, bezbarvý silan **L** v množství 4,27 g (47%). ¹H NMR (CDCl₃): 2,85 (4H, CH₂), 2,40 (CH₃), 1,34 (6H, CH₃), 1,01 (6H, Si(CH₃)₂). ³¹P NMR: 247,8.

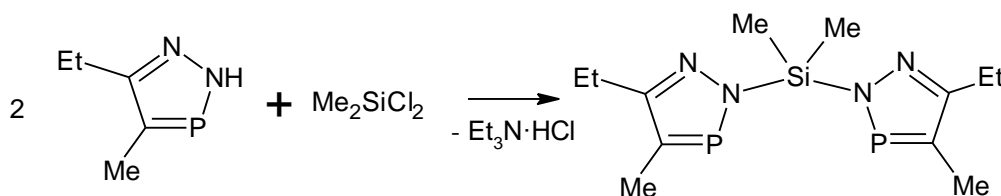


Schéma 15

2.6 Příprava komplexu [W(κ^2 -P,P-*L*)(CO)₄]

V 50 ml THF bylo rozpuštěno 350 mg [W(CO)₄(cod)] (0,866 mmol) a naráz byl přidán ligand **L** (271 mg, 249 μ l, 868 mmol). Směs byla míchána a zahřívána k varu po dobu 12 hodin. Po odpaření rozpouštědla ve vakuu byl odparek rozpuštěn v malém množství horkého hexanu (za přídavku aktivního uhlí) a zfiltrován kanylou. Poté byl objem filtrátu ve vakuu snížen na 2 ml a ochlazen na -20°C. Byly získány žluté krystaly komplexu [W(κ^2 -P,P-**L**)(CO)₄] v množství 373 mg což je 71%. Komplex byl charakterizován NMR spektroskopii a připravené monokrystaly byly podrobeny RTG difrakční analýze. ¹H NMR (CDCl₃): 0,81 (6H, Si(CH₃)₂), 1,31 (6H, CH₂CH₃), 2,40 (CH₃), 2,80 (CH₂CH₃). ³¹P NMR: 202,1.

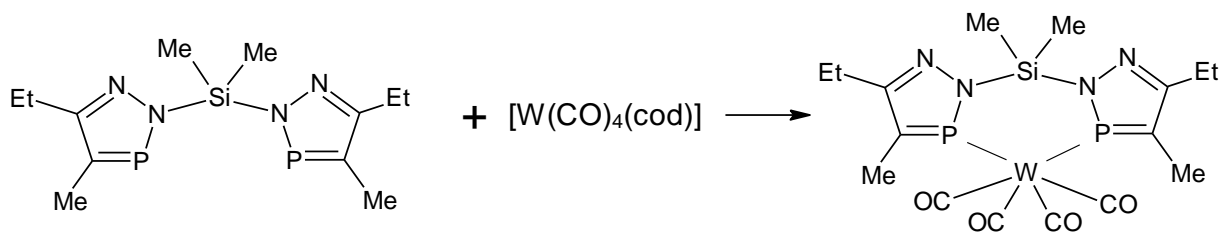


Schéma 16

2.7 Příprava $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{pip})_2]$

Sloučenina byla připravena dle modifikovaného postupu z literatury.^[23] Do směsi 5 ml piperidinu a 24 ml heptanu byly přidány 2 g $\text{Mo}(\text{CO})_6$ (0,758 mmol). Tato směs byla zahřívána pod zpětným chladičem po dobu 4 hodin. Během této doby se vysrážel z roztoku jasně žlutý produkt. Reakční směs byla zfiltrována za horka, aby se odstranil i v horkém heptanu rozpustný $\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{pip})$. Izolovaná žlutá pevná látka byla na fritě promyta studeným heptanem a vysušena ve vakuu, čímž byl získán čistý $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{pip})_2]$ 2,2 g (77%). Spektroskopické údaje připravené sloučeniny byly shodné s literaturou.

2.7.1 Příprava komplexu $[\text{Mo}(\kappa^2\text{-P,P-L})(\text{CO})_4]$

262 mg (0,693 mmol) $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{pip})_2]$ bylo rozmícháno ve 20 ml CH_2Cl_2 a k hnědožluté suspenzi byl přidán ligand *L* (200 μl , 0,695 mmol). Směs byla míchána při laboratorní teplotě po dobu 12 hodin, kdy vznikl čirý žlutý roztok. Rozpouštědla byla odstraněna ve vakuu a odparek byl rekrystalován z n-pentanu. Po ochlazení na -20°C vznikly světle žluté monokrystaly $[\text{Mo}(\kappa^2\text{-P,P-L})(\text{CO})_4]$ v množství 246 mg (68%). Komplex byl charakterizován NMR spektroskopií a připravené monokrystaly byly podrobeny RTG difrakční analýze. ^1H NMR (CDCl_3): 0,81 (6H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 1,32 (6H, CH_2CH_3), 2,41 (6H, CH_3), 2,81 (4H, CH_2CH_3). ^{31}P NMR: 234,4.

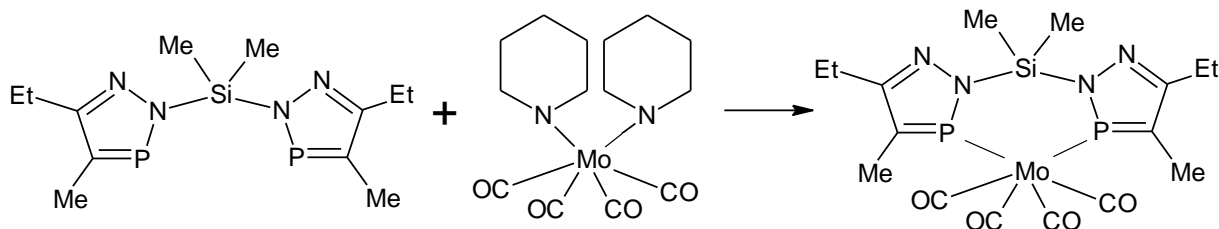


Schéma 17

2.8 Příprava $[\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{pip})_2]$

Sloučenina byla připravena dle publikovaného postupu.^[24] Množství 2,02 g (9,18 mmol) $\text{Cr}(\text{CO})_6$ bylo zahříváno s 20 ml n-heptanu a 4,5 ml piperidinu k varu pod zpětných chladičem po dobu 96 hodin. Vyloučený kanárkově žlutý produkt byl odfiltrován, promyt heptanem a vysušen ve vakuu. Výtěžek $[\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{pip})_2]$ byl 2,39 g (78%). Spektroskopické údaje byly shodné s literaturou.

2.8.1 Reakce ligandu *L* s $[\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{pip})_2]$

161 mg (0,482 mmol) $[\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{pip})_2]$ bylo rozpuštěno ve 20 ml CH_2Cl_2 a za laboratorní teploty byl přidán ligand *L* (137 μl , 151 mg, 0,483 mmol). Okamžitě došlo ke změně barvy ze žlutozelené na oranžovou, směs byla míchána při laboratorní teplotě po dobu 12 hodin. Rozpouštědla byla odstraněna ve vakuu a odparek byl rozpuštěn v minimálním množství n-pentanu, zfiltrován a ochlazen na -20°C . Protože se z reakční směsi nepodařilo získat krystalickou látku, byl roztok odpařen a surový produkt byl analyzován pomocí NMR spektroskopie. Bylo zjištěno, že při této reakci vznikala směs několika produktů, které nebylo možné oddělit krystalizací.

2.9 Příprava komplexu $[\text{CoBr}_2(\kappa^2\text{-N,N-L})]$

Ve 40 ml THF bylo rozpuštěno 460 mg (2,1 mmol) bezvodého CoBr_2 . Ligand *L* byl přidán v množství 690 mg (2,21 mmol, 635 μl). Tato směs byla míchána při teplotě 50°C . Po 4 hodinách byla směs ochlazená na -20°C , kdy vznikly modré monokrystaly, které byly dekantovány, promyty n-pentanem a vysušeny ve vakuu. Výtěžek reakce činil 665 mg (60%).

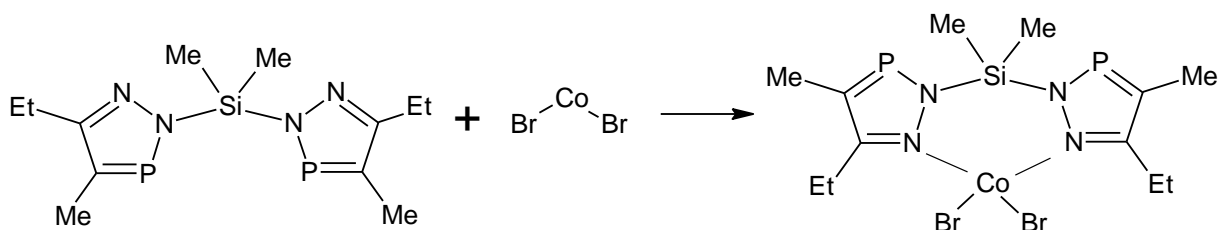
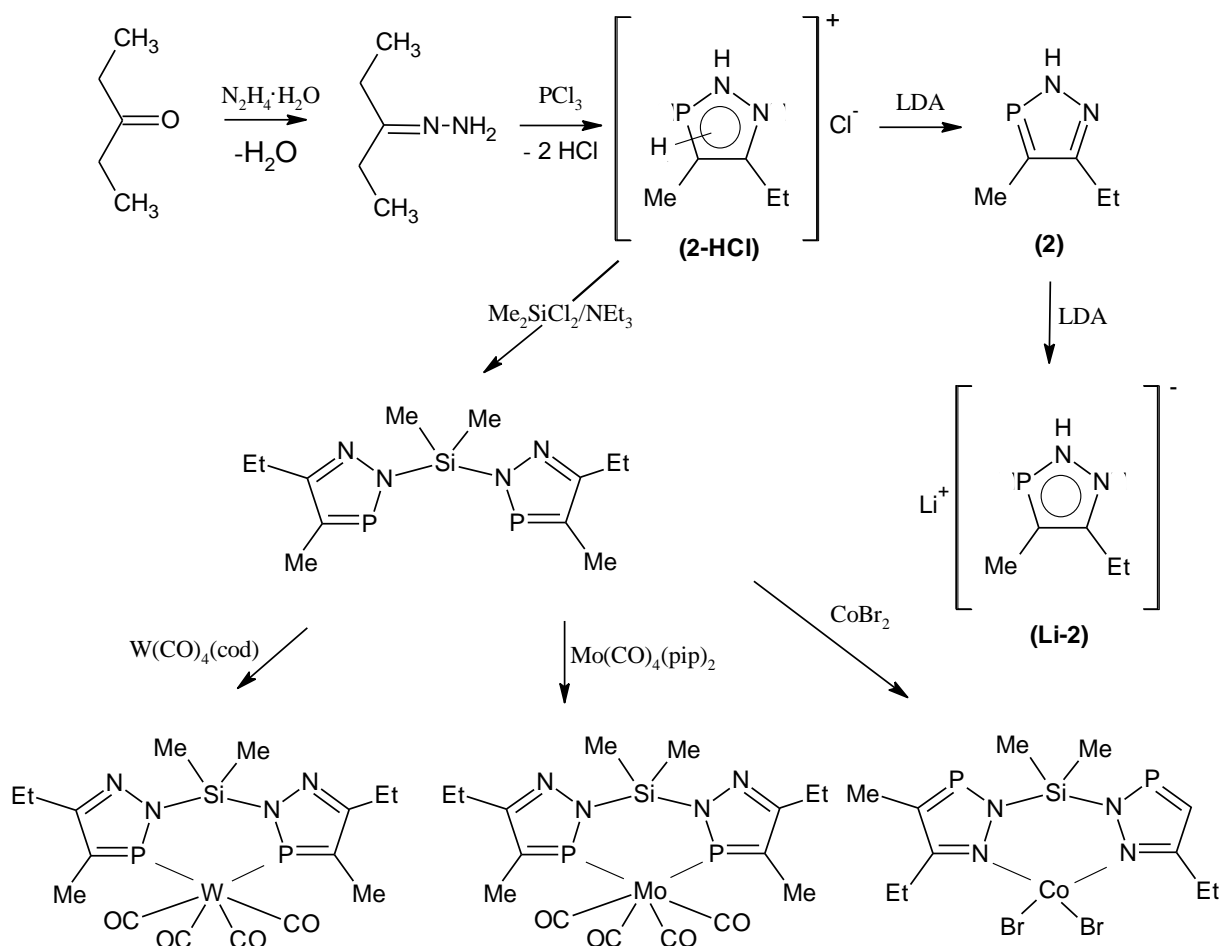


Schéma 18

3 Výsledky a diskuse

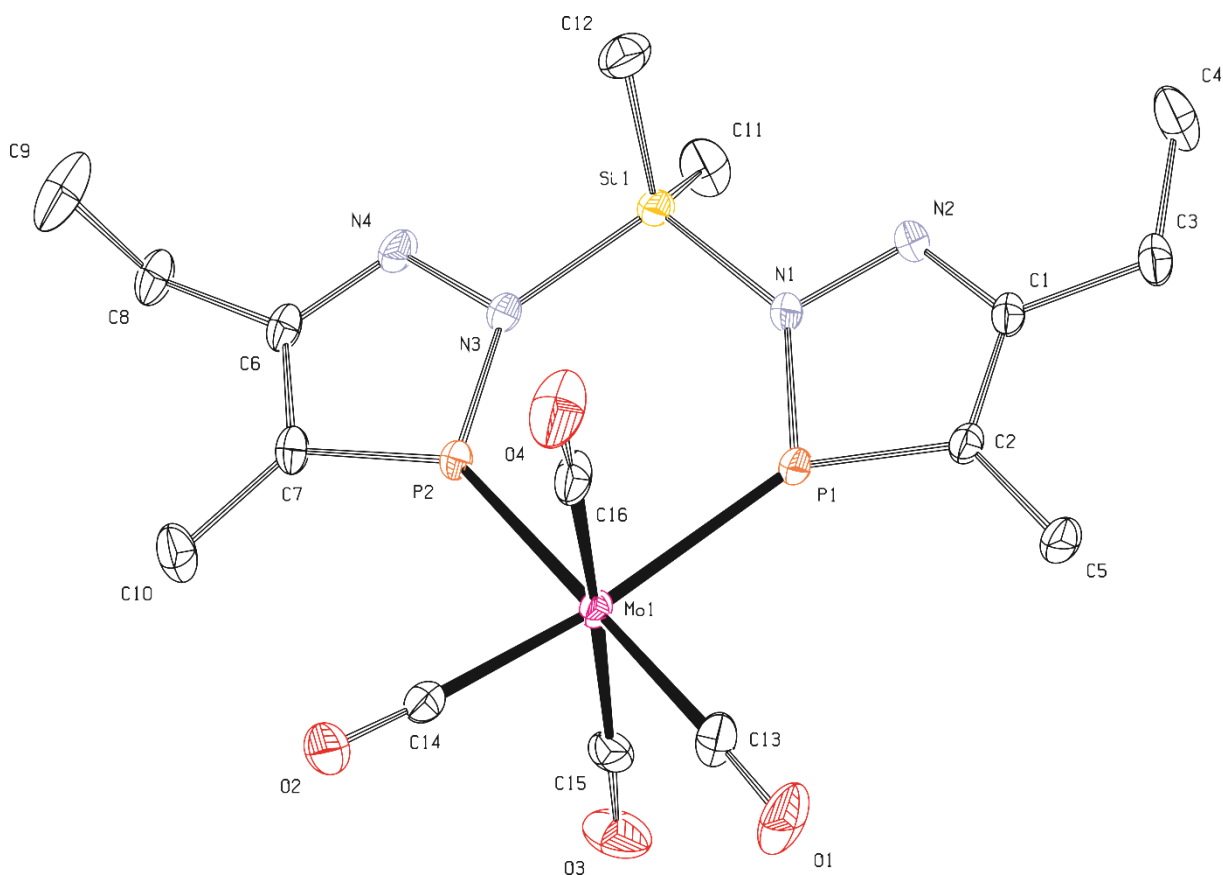
Hlavním úkolem této práce bylo připravit doposud nepopsaný heterocyklus 4-ethyl-5-methyl-2*H*-1,2,3-diazafosfol. Nejprve byl syntetizován výchozí propan-3-on hydrazon reakcí hydrazinu s komerčně dostupným ketonem. Derivát požadovaného diazafosfolu lze připravit reakcí hydrazonu s PCl_3 v toluenu. Při reakci však nevzniká neutrální heterocyklus, ale adukt s chlorovodíkem (**2-HCl**). Pokud chceme získat čistý 4-ethyl-5-methyl-2*H*-1,2,3-diazafosfol, je nutné provést deprotonaci pomocí diisopropylamidu lithného. Pokud ke sloučenině **2-HCl** přidáme dva ekvivalenty LDA, vzniká lithná sůl odpovídajícího diazafosfolidu. Všechny připravené sloučeniny byly charakterizovány pomocí spektroskopických metod.



Obrázek 3. Schéma reakcí.

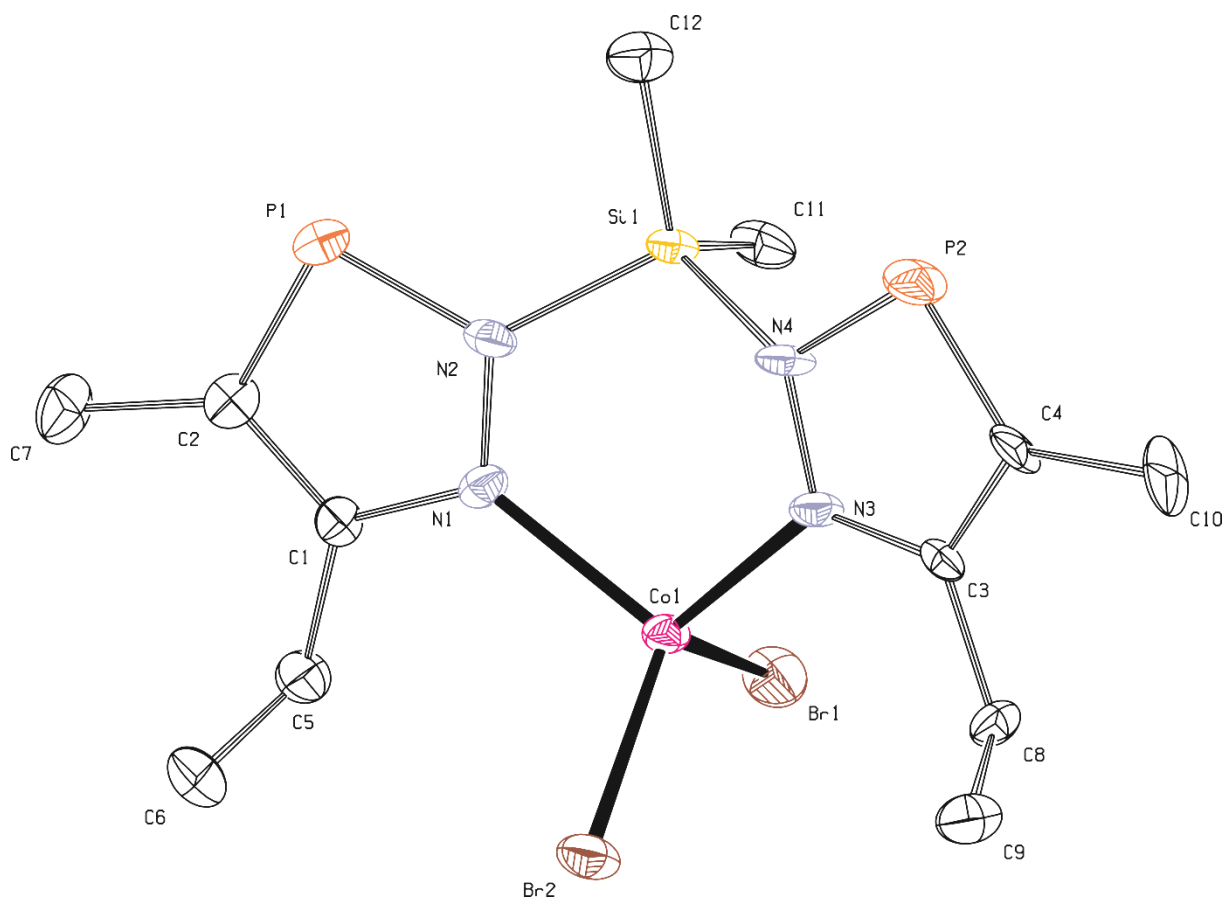
Hydrochlorid **2-HCl** v prostředí NEt_3/THF reaguje s Me_2SiCl_2 za vzniku bis(4-ethyl-5-methyl-1,2,3-diazafosfol-2-yl)-dimethylsilanu (**L**). Tato sloučenina je olej, na vzduchu zvolna hydrolyzující, který lze čistit vakuovou destilací. Silan **L** obsahuje dva

fosforové a dva dusíkové atomy, u kterých lze předpokládat schopnost koordinovat přechodné kovy. Proto byly provedeny reakce silanu *L* se zdroji fragmentu $M(\text{CO})_4$ ($M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$). Z reakčních směsí se podařilo izolovat a charakterizovat chelátové komplexy typu $[M(\kappa^2\text{-P,P-}L)(\text{CO})_4]$, ve kterých je ligand *L* symetricky vázán dvěma fosforovými atomy ke kovu 6 skupiny v oxidačním stavu 0 (Obrázek 3). V případě reakce *L* s $[\text{Cr}(\text{pip})_2(\text{CO})_4]$ vznikla směs produktů, u kterých nebylo možné zjistit způsob vazby ligandu vůči atomu chromu.



Obrázek 4. Molekulová struktura připraveného komplexu $[\text{Mo}(\text{P,P-}L)(\text{CO})_4]$

Nad rámec zadání bakalářské práce byla také provedena reakce ligandu s bezvodým CoBr_2 , kdy v reakční směsi vznikly modré krystaly, jež byly rentgenostrukturní analýzou charakterizovány jako tetraedrický chelátový komplex $[\text{Co}(\kappa^2\text{-N,N-}L)\text{Br}_2]$, viz Obrázek 5.



Obrázek 5. Molekulová struktura komplexu $[CoBr_2(N,N-L)]$.

4 Závěr

V rámci této práce byl připraven zcela nový heterocyklus 4-ethyl-5-methyl-1,2,3-diazafosfol. Bylo zjištěno, že tato sloučenina vzniká v podobě aduktu s HCl, který může být z molekuly odstraněn účinkem LDA. Použitím dvou ekvivalentů LDA vzniká lithná sůl diazafosfolidu. Diazafosfol nebo i jeho hydrochlorid, může být použit pro syntézu bis(4-ethyl-5-methyl-1,2,3-diazafosfol-2-yl)-dimethylsilanu. U tohoto nového polydentátního ligandu byly zkoumány jeho schopnosti koordinace ke kovům. Byla prováděna reakce s karbonylovými komplexy molybdenu, wolframu a chromu. Byly připraveny a charakterizovány sloučeniny $[M(\kappa^2\text{-P,P-L})(\text{CO})_4]$ ($M = \text{Mo}, \text{W}$), kde je ligand chelátově vázán dvěma atomy fosforu. Při reakci ligandu s CoBr_2 naopak vznikl N,N -chelát $[\text{Co}(\kappa^2\text{-N,N-L})\text{Br}_2]$.

5 Literatura

1. *1,2,4-Triazol*, edit. 2018, Dostupné z: <https://de.wikipedia.org/wiki/1,2,4-Triazol>
2. *1,2,3-Triazole*, edit. 2017, Dostupné z: <https://en.wikipedia.org/wiki/1,2,3-Triazole>
3. Gupta, Neelima. Recent Advances in the Chemistry of Diazaphospholes. *Phosphorus Heterocycles II*, 2010, s. 176-206
4. L. S. Khaikin, L. V. Vilkov, J. E. Boggs. Molecular structure and conformation of 2-acetyl-5-methyl-1,2,3-diazaphosphole: the use of ab initio calculations in an electron diffraction study. *Journal of Molecular Structure*. 1988. s. 241-253
5. A. Schmidpeter. *Phosphorus-Carbon Heterocyclic Chemistry: 4.3 – Heterophospholes*. 2001, 363-461
6. A. Schmidpeter, R. K. Bansal, K. Karaghiosoff, F. Steinmüller & C. Spindler. Azaphospholes^{1,2}: State and Advances. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 1990, 349-354
7. P. Friedrich, G. Huttner, J. Luber, A. Schmidpeter. Vier – und fünfgliedrige Phosphorheterocyclen, 24: 1,2,3 σ ²-Diazaphospholium-chloride, Struktur des 2,5-dimethyl-Derivats. *Organische Chemie*. 1978. s. 1558-1563
8. F. Armbruster, U. Klingebiel, M. Noltemeyer. *Zeitschrift für Naturforschung: Von Ketazinen zu 1,2-Diaza-3-phospha-cyclopent-5-enen, -penta-3,5-dienen, 1,5-Diaza-2,6-diphospha-bicyclo[3.3.0]octa-3,7-dien und einem Cyclohexaphosphan*. 2006, 225-236
9. E. P. O. Fuchs, M. Hermesdorf, W. Schnurr, W. Rösch, H. Heydt, M. Regitz, P. Binger; *Journal of organometallic chemistry*. 1988, 329-34
10. A. Schmidpeter. *Phosphorus and Sulfur and the Related Elements: Synthetic routes to five-membered aromatic phosphorus heterocycles*. 1986, 71-89
11. J. H. Weinmaier, G. Brunnhuber, A. Schmidpeter. Four- and five- membered phosphorus heterocycles. 1,2,3 σ ²-diazaphosphole chemistry 4-phosphino and 4-phosphoryl derivatives. *Chemische Berichte*, 1980, 113(6), 2278-2290
12. J. H. Weinmaier, J.H., et al. Four- and five- membered phosphorus heterocycles. Transition metal carbonyl complexes of di- and triaza- σ ²-phospholes. *J. Organomet. Chem.*, 1980, 185(1), 53-68
13. Kraaijkamp, J.G., et al. Phosphorus coordination of di- and triazaphospholes in platinum(0) complexes: X-ray molecular structure of tris(triphenylphosphine)-1,5-

- dimethyl-1,2,4,3-triazaphosphole platinum (0). *J. Organomet. Chem.*, 1983, 256(2), 375-389
14. Romanenko, V.D., et al. Synthesis and ligand properties of a new P-(2,5-dimethyl-2H-1,2,3-diazaphosphol-4-yl)aryliminophosphine. *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1993, 130(5), 726-732
 15. Dash, K.C., H. Schmidbauer A. Schmidpeter. Nitrogen- or phosphorus- coordination in di- and triazaphosphole gold complexes. *Inorganica Chimica Acta.* 1980, 46(4), 167-170
 16. Ignatova, N.P., N.N. Melnikov and N.I. Shvetsov-Shilovskii. Reaction products of phenylhydrazones with phosphorus chloride. *Khim. Geterotsykl. Soedin.* 1967(4), 753-755
 17. Kraaijkamp, J.G., et al. ¹H, ³¹P and ¹⁹⁵Pt NMR characterization, and x-ray molecular structures of five- and six-membered platinum(II) and palladium(II) metallacycles from the alcoholysis of di- and triazaphosphole complexes. *Inorganica Chimica Acta.* 1997, 265(1-2), 47-57
 18. Kraaijkamp, J.G., et al. Bonding mode variations in palladium(II) and platinum(II) azaphosphole complexes. Identification by hydrogen, phosphorus-31, and platinum-195 NMR of N- and P-coordination, Pt-Cl addition to P, and dimerization. *Inorganic Chemistry.* 1988, 27(15), 2612-2617
 19. Kraaijkamp, J.G., et al. Formation of novel phosphine metallacycles via selective ring opening of platinum(II)- or palladium(II)-coordinated tri- and diazaphospholes. *Inorganica Chimica Acta.* 1984, 85(1), L33-L34
 20. Weber, L., et al. Transition-Metal-Substituted Acylphosphanes and Phosphaalkenes. Synthesis and Structural of the 2-Metallo-1,2,3-diazaphospholes. *Organometallics.* 1995, 14(2), 581-583
 21. Weber, L., et al. Azodicarboxylates and diazoacetates as reactants with the ferriphosphaalkene. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2002, 628(4), 810-814
 22. M. D. Mikoluk, R. McDonald, and R. G. Cavell. *Inorganic Chemistry.* 1999, 4056-4063
 23. Donald J. Darensbourg and Robin L. Kump. *Inorganic Chemistry*, 1978, 2680
 24. Martha Höhne, Bernd H. Müller, Normen Peulecke, Anke Spannenberg, Haijun Jiao and Uwe Rosenthal. *Metal-Mediated Insertion Reactions: Highly Selective Chromium-Mediated Insertion of Nitriles into a Nonpolar P-P Bond of a Substituted Hexahydro-1,4-diaza-2,3,5,6-tetraphosphorine.* 2017, 3008-3014