

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

2023

Pavel Novák

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická

Reaktivita pincerových komplexů antimonu a bismutu se stericky náročným hydridem
Pavel Novák

Bakalářská práce
2023

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2022/2023

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Pavel Novák**
Osobní číslo: **C20065**
Studijní program: **B0531A130016 Anorganické a bioanorganické materiály**
Téma práce: **Reaktivita pincerových komplexů antimonu a bismutu se stericky náročným hydridem**
Téma práce anglicky: **Reactivity of antimony(III) and bismuth(III) pincer complexes with sterically demanding hydride**
Zadávající katedra: **Katedra obecné a anorganické chemie**

Zásady pro vypracování

1. Literární rešerše zaměřená na reaktivitu analogických sloučenin antimonu a bismutu s hydridy.
2. Syntéza výchozích chloro-komplexů dle literatury.
3. Studium reaktivity výchozích sloučenin s $K[Et_3BH]$.
4. Charakterizace produktů pomocí NMR spektroskopie a rentgenové difrakční analýzy.
5. Diskuze získaných výsledků s ohledem na použitý centrální atom a ligand.

Rozsah pracovní zprávy:
Rozsah grafických prací:
Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**

Seznam doporučené literatury:

Dle pokynů vedoucího práce.

Vedoucí bakalářské práce: **doc. Ing. Libor Dostál, Ph.D.**
Katedra obecné a anorganické chemie

Datum zadání bakalářské práce: **24. února 2023**
Termín odevzdání bakalářské práce: **30. června 2023**

prof. Ing. Petr Němec, Ph.D. v.r.
děkan

L.S.

prof. Ing. Roman Jambor, Ph.D. v.r.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 28. února 2023

Prohlášení

Práci s názvem reaktivita pincerových komplexů antimonu a bismutu se stericky náročným hydridem jsem vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byl jsem seznámen s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon), ve znění pozdějších předpisů, 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. 7/2019 Pravidla pro odevzdávání, zveřejňování a formální úpravu závěrečných prací, ve znění pozdějších dodatků, bude práce zveřejněna prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

Poděkování

Na tomto místě bych rád poděkoval všem, kteří mi pomohli při tvorbě této bakalářské práce, především doc. Ing. Liboru Dostálovi, PhD. za odborné vedení, dohled a poskytnutí potřebných informací a rad. Také bych rád poděkoval mé rodině za podporu během studia.

Anotace

Tato bakalářská práce se zabývá reaktivitou organokovových sloučenin 15. skupiny obsahující pincerové ligandy. Teoretická část popisuje přípravu výchozích látek a dosud známých nesymetricky substituovaných derivátů pincerových komplexů antimonu a bismutu. V experimentální části se věnuje přípravě nových sloučenin a především jejich reaktivitou, respektive reakcemi se stericky objemným hydridem $K[B(Et_3)H]$.

Klíčová slova

Antimon, bismut, pincerové komplexy, hydridy

Title

Reactivity of antimony(III) and bismuth(III) pincer complexes with sterically demanding hydride

Annotation

This bachelor thesis deals with the reactivity of organometallic compounds containing metals from 15th group and pincer ligands. The theoretical part describes the preparation of the starting compounds and preparation of asymmetrically substituted derivatives of pincer complexes of antimony and bismuth known so far. In the experimental part, it deals with the preparation of new compounds and, above all, their reactivity, i.e. reactions with sterically demanding hydride $K[B(Et_3)H]$.

Keywords

Antimony, bismuth, pincer complexes, hydrides

Obsah

Úvod.....	9
1 Teoretická část.....	12
1.1 Příprava výchozích antimonitých a bismutitých derivátů.....	12
1.2 Reakce chloridů s hydridy.....	13
1.3 Cíle a záměry	17
2 Experimentální část.....	18
2.1 Použitá technika	18
2.2 Použité chemikálie	18
2.3 Použitá rozpouštědla	19
2.4 Studované sloučeniny.....	20
2.5 Syntézy připravených sloučenin	22
2.5.1 Syntéza [2,6 –(DippN=CH) ₂ C ₆ H ₃]Sb(Np ^{Si})OTf (2-Sb).....	22
2.5.2 Syntéza [2,6 –(DippN=CH) ₂ C ₆ H ₃]Sb(Np ^{Si})OTf (2-Bi).....	22
2.5.3 Syntéza [2-(DippNCH ₂)-6-(DippN=CH) ₂ C ₆ H ₃]Sb(Np ^{Si}) (6-Sb)	23
2.5.4 Syntéza [2-(DippNCH ₂)-6-(DippN=CH) ₂ C ₆ H ₃]Bi(Np ^{Si}) (6-Bi)	23
2.5.5 Syntéza [2,6-(Me ₂ NCH ₂) ₂ C ₆ H ₃]Sb(Np ^{Si})OTf (4-Sb).....	24
2.5.6 Syntéza [2,6-(Me ₂ NCH ₂) ₂ C ₆ H ₃]Sb(Me)I (5-Sb).....	24
2.5.7 Syntéza [2,6-(Me ₂ NCH ₂)C ₆ H ₃]Sb(Np ^{Si})H (9-Sb).....	25
2.5.8 Syntéza [2,6-(Me ₂ NCH ₂)C ₆ H ₃]Sb(Me)H (10-Sb).....	25
2.5.9 Syntéza {[2,6-(Me ₂ NCH ₂) ₂ C ₆ H ₃]Sb(Np ^{Si})} ₂ (7-Sb).....	26
2.5.10 Syntéza {[2,6-(Me ₂ NCH ₂) ₂ C ₆ H ₃]Bi(Np ^{Si})} ₂ (7-Bi).....	26
3 Diskuse výsledků.....	27
4 Závěr.....	31
5 Seznam použité literatury	32

Úvod

Organokovové sloučeniny jsou charakteristické přítomností více či méně polární vazby mezi atomem uhlíku a kovem či polokovem obecně: $C^{\delta-}-M^{\delta+}$. Při vzniku této vazby dojde k vytvoření parciálního záporného náboje na uhlíku a kladného parciálního náboje na kovu. Polarita této vazby je silně ovlivněna kovem, který je vázaný na příslušný atom uhlíku. V organokovových sloučeninách vykazují velkou variabilitu ve vazebných možnostech. Kov může tvořit s uhlíkem σ i π vazbou, a speciálním druhem vazeb je tzv. více-středová vazba typická například u sloučenin boru a hliníku.

Tyto molekuly tedy obsahují dvě základních stavební jednotky a to kladně nabitý iont kovu a záporně nabitý organického fragment, který má charakter karbaniontu, což předurčuje i jeho reaktivitu. Obě tyto složky mají poté vliv na reaktivitu či stabilitu dané organokovové sloučeniny.

- Kov vázaný ve sloučenině ovlivňuje reaktivitu především svou elektronegativitou. Ta definuje charakter vazby mezi uhlíkem a kovem. Čím je vazba více iontová, tím více je organokovová sloučenina bazičtější a čím vykazuje vazba vyšší míru kovalence, tím je organokovová sloučenina nukleofilnější.
- Organické ligandy slouží ke stabilizaci centrálního kovu. Stabilita je zaručena elektronovou konfigurací elektronové osmnáctky, nebo elektronové dvacítky^[1].

Organické ligandy můžeme dělit podle jejich způsobu vazby na centrální atom na σ -donory, π -donory, speciální chování pak vykazují tzv. σ -donory π -akceptory.

- Ligandy označené jako σ -donory mají volný elektronový pár, který poskytnou na koordinační vazbu s centrálním atomem kovu, který má vakantní atomové orbitály.
- π -donory mají stejnou povahu jako sigma donory, pouze daná interakce je zprostředkována přes elektrony z π -vazby
- σ -donory π -akceptory vedle sigma vazby zároveň akceptují π - elektronovou hustotu z kovu.^[2]

Při posuzování vlastností organokovových sloučenin je velice důležité rozlišovat mezi termodynamickými (stabilita, nestabilita) a kinetickými (netečnost, labilita) faktory.

Stabilita organokovových sloučenin

Porovnáním vazby M-C s běžnými vazbami M-N, M-O či M-X (kde X = F, Cl, Br, I) zjistíme, že vazba M-C bude považována za slabou, čímž je dáno i využití těchto sloučenin v syntézách. Při posuzování síly vazby se využívá znalost změny enthalpie ΔH_f^0 , neboť změna entropie není známá pro všechny organokovové molekuly. Rozhodujícím faktorem, který předurčuje hodnotu vazebné enthalpie je centrální prvek, pro patnáctou skupinu platí následující tabulka.

Tabulka 1

Hodnoty pro sloučeniny MMe_3 , kde M jsou prvky 15. skupiny (N, P, As, Sb, Bi)					
M	N	P	As	Sb	Bi
ΔH_f^0 [kJ/mol]	-24	-100	13	32	194
Vazebná enthalpie [kJ/mol]	314	276	229	214	141

Labilita organokovových sloučenin

Předpovědi termodynamického chování organokovových sloučeniny odvíjí se od standardní enthalpie nebyly úplně přesné, protože se tyto sloučeniny nerozkládají na své elementární složky, ale rozklad probíhá podle více komplikovaných principů jako je homolytické štěpení nebo β -eliminace.

β -eliminace je nadále omezená pouze na molekuly obsahující vodík v β pozici. Další podmínkou je dostupnost prázdného valenčního orbitalu na centrálním kovu, který by mohl reagovat s elektronovým párem ve vazbě C-H. Pokud má organokovová sloučenina volné koordinační místo jsme schopni β -eliminace potlačit vytvořením aduktů s Lewisovou bází, čím se zvýší termická stabilita molekuly.

Jako dobrý příklad porovnání labilitu organokovových sloučenin je třeba jejich reaktivity s O_2 či H_2O . Pokud vezmeme jednoduché organokovové sloučeniny substituované methylovými substituenty vykazují, poměrně vysokou reaktivitu zejména pokud je centrální atom elektronově bohatý či naopak deficitní (nesplňuje formálně oktetové pravidlo), viz tabulka. Naopak v případě cínu je na centrální atomu oktet a navíc vazby Sn-C nejsou příliš polární a sloučenina je stabilní.

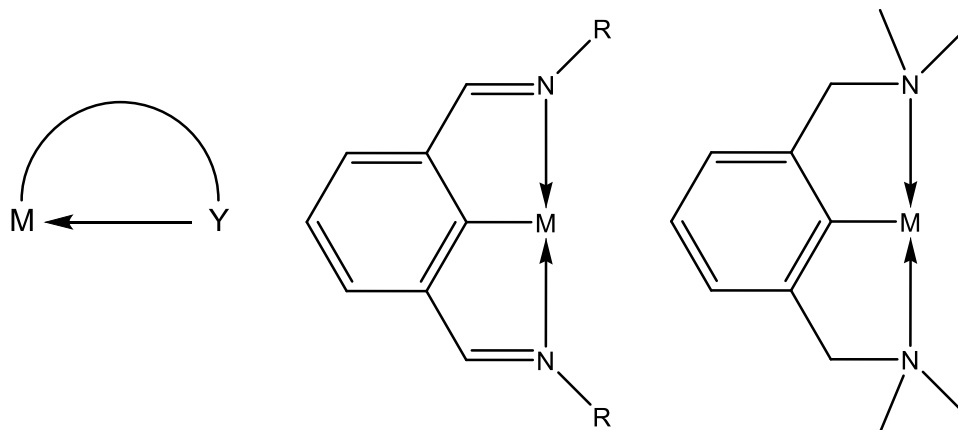
Tabulka 2

	Na vzduchu	Ve vodě	Relevantní faktory
Me_3In	Pyroforický	Hydrolyzuje	Vysoká polarita vazby a elektronový deficit na centrálním atomu
Me_4Sn	Inertní	Inertní	Cín je stericky chráněn a vzniklá vazba je málo polární
Me_3Sb	Pyroforický	Inertní	Volný elektronový pár na Antimonu

Z výše uvedeného je patrné, že organokovové sloučeniny je třeba stabilizovat. Jednou z možností je použít větší ligandy, například Ph_3Sb je na rozdíl od Me_3Sb látka na vzduchu stabilní^[1].

Další v dnešní době velice populární metodou pro zvýšení stability organokovových sloučeniny je využití chelatujících ligandů. Chelatace je proces, kdy na sebe kovové kationty váží organické ligandy dvěma nebo více vazbami za vzniku tzv. chelátových kruhů. Tento chelátový efekt zvyšuje stabilitu

sloučenin, které ho obsahují. Zcela speciální a populární třídu ligandů v tomto ohledu tvoří ligandy pincerového typu. Ty jsou totiž schopny tvořit dva velmi stabilní 5-členné chelatové cykly na jeden centrální atom^[3]. V této bakalářské práci bude nejvíce nahlíženo na N,C,N pincerové ligandy, které jsou vystavěny jako *ortho,ortho* disubstituované aryle obsahující dusík jako donor elektronů, který svým volným elektronovým párem koordinují centrální atom^[4]. V našem případě jeden z ligandů obsahuje iminové a druhý aminové funkční skupiny.



Obrázek 1: Příklady chelatujících a pincerových ligandů

1 Teoretická část

1.1 Příprava výchozích antimonitých a bismutitých derivátů

Obdobně jako u většiny sloučenin obsahující těžší p-prvky, vyžaduje jejich navázání na skelet ligandu přípravu vhodných prekurzorů. Příprava výchozích chloridů antimonitého a bismutitého v případě obsahující pincerový ligand s aminovými funkcemi probíhala přes lithný prekurzor, který je u sloučenin tohoto typu, tj. $[2,6-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3]\text{Li}$, izolovatelný a následnou reakcí s chloridy daných kovů poskytuje organokovové sloučeniny $[2,6-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3]\text{ECl}_2$ ve formě bílých prášků stabilních na vzduchu (Schéma 1).^[5]

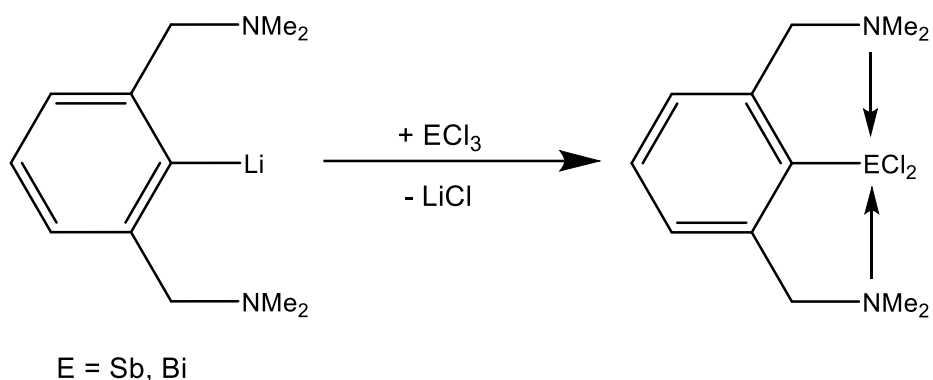


Schéma 1

Avšak v případě sloučeniny obsahující iminové skupiny, nebylo možné izolovat $[2,6-(\text{DippN}=\text{CH})_2\text{C}_6\text{H}_3]\text{Li}$ jako lithný prekurzor, a proto je nutné celou reakci provést *in situ* (podle Schéma 2), kdy v prvním kroku vzniká výše zmíněná organolithná sloučenina, která následně reaguje s chloridem daného kovu. Vznikají sloučeniny $[2,6-(\text{DippN}=\text{CH})_2\text{C}_6\text{H}_3]\text{ECl}_2$ ve formě žlutých krystalických sloučenin, které jsou opět stabilní na vzduchu.^[6]

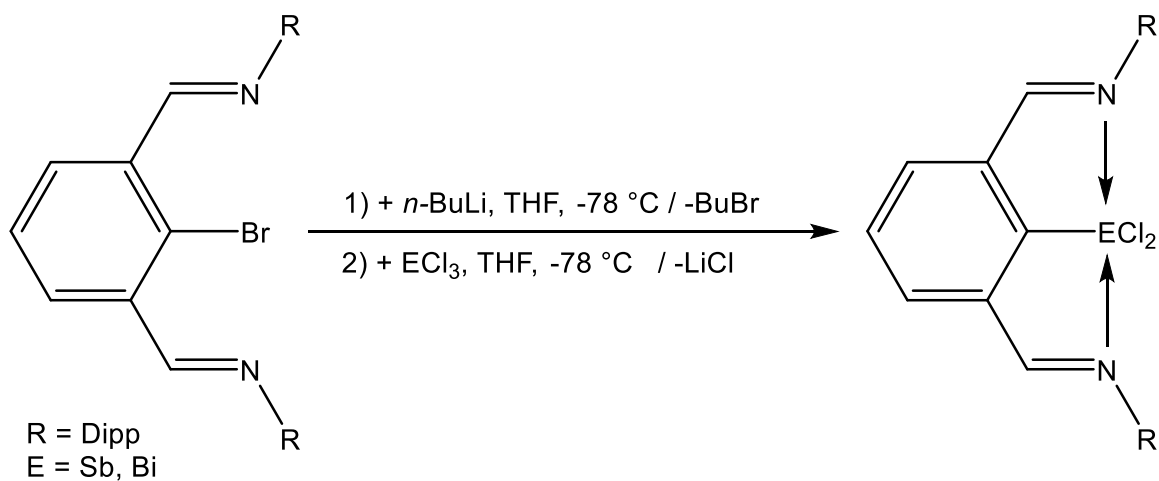
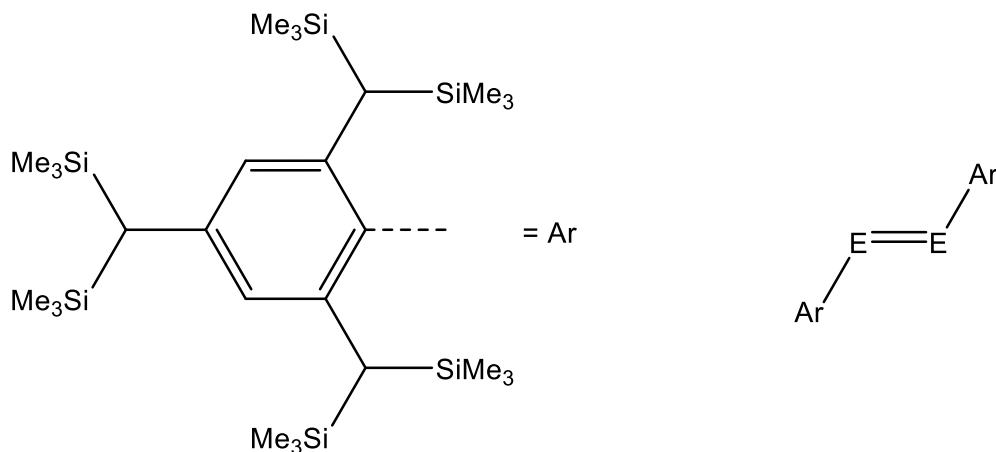


Schéma 2

1.2 Reakce chloridů s hydridy

Již dlouho je studována reaktivita organokovových sloučenin 15. skupiny v závislosti na různých ligandech vázaných na centrální atom kovu. Jako zajímavé se ukázaly sloučeniny obsahující kovy 15. skupiny v jejich nízkých oxidačních stavech např. +I, které jsou nestabilní z důvodu jejich vysoké reaktivity, a proto je nutná jejich stabilizace stericky objemnými ligandy, například: 2,4,6-tris[bis(trimetylsilyl)methyl]fenylem, nebo různé variace terfenylových ligandů (Obrázek 2).



Obrázek 2: Příklad objemného ligandu 2,4,6-tris[bis(trimetylsilyl)methyl]fenyl

Využití těchto ligandů umožnilo izolaci dimerních látek typu ArEEAr, kde Ar označuje zvolený ligand a E představuje kov 15. skupiny, ale monomerní molekuly typu ArE tímto postupem nebyly možné izolovat. Ovšem tyto sloučeniny lze stabilizovat použitím N,C,N-pincerových ligandů, zajímavé je, že byly získány reakcí výše uvedených chloro- prekurzorů s hydridy. Tyto reakce poskytují kromě sloučenin typu ArE i jiné látky podle typu ligandů vázaných na centrální atom, reakční doby a druhu samotného hydridu. V experimentální části se tato práce bude zaměřovat pouze na pincerové sloučeniny dvou typů a to přesněji na ligandy [2,6-(Me₂NCH₂)₂C₆H₃]⁻ a [2,6-(DippN=CH)₂C₆H₃]⁻, z tohoto důvodu jim bude nyní věnována pozornost.^[7]

Reakce [2,6-(Me₂NCH₂)₂C₆H₃]SbCl₂ s dvěma ekvivalenty K[B(*s*Bu)₃H], v prostředí THF při 0 °C poskytovala v závislosti na reakčním čase dva typy produktů (Schéma 3). Pokud byl reakční čas deset minut vzniklá směs obsahovala dva produkty, tetramer Sb₄Ar₄ a klastr Sb₅Ar₃, který postupem času přecházel na stabilnější tetramer. Reakční směs po dvaceti čtyřech hodinách již obsahovala pouze zmíněný tetramer^[7].

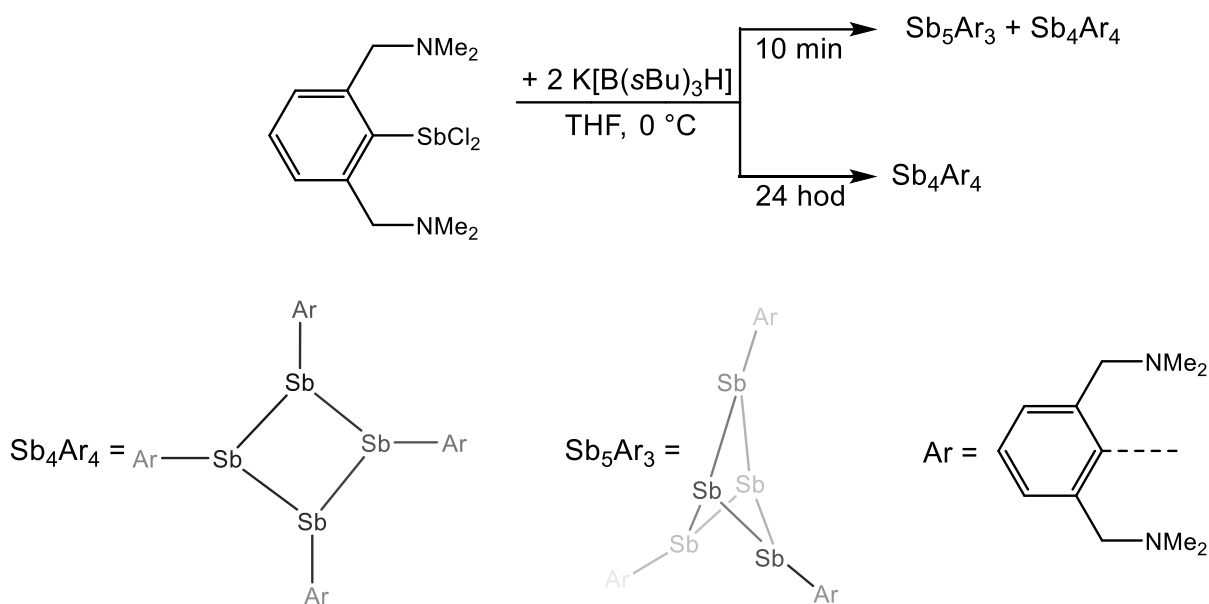


Schéma 3

Oproti tomu reakce $[2,6-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3]\text{BiCl}_2$ s dvěma ekvivalenty vybraného hydridu, v tomto případě $\text{K}[\text{B}(\text{sBu})_3\text{H}]$, v prostředí THF při -70°C poskytuje sloučeninu $[2,6-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3]\text{Bi}$, která reaguje s difenyldichalkogenidy za vzniku sloučeniny $[2,6-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3]\text{Bi}(\text{ChPh})_2$ (kde **Ch** = S, Se, Te) (Schéma 4). Takto byla ověřena přítomnost silně reaktivního meziprojektu $[2,6-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3]\text{Bi}$, který ovšem není možné izolovat, neboť se při postupném ohřívání rozpadá na elementární bismut a volný organický substrát $2,6-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4$. Sloučenina $[2,6-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3]\text{Bi}(\text{ChPh})_2$ je již dostatečně stabilní, aby mohla být izolována.^[8] Tato skutečnost nám dovolila uvažovat nad možností přípravy nesymetricky substituovaných sloučenin, které by měly vzorec $[2,6-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3]\text{BiR}^1\text{R}^2$ a zkoumat jejich reaktivitu (viz další diskuze).

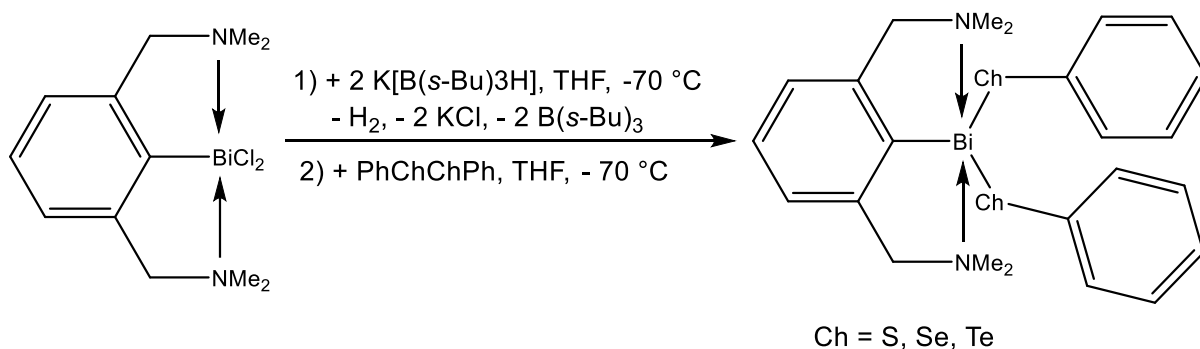


Schéma 4

U druhé skupiny pincerových ligandů je jejich reaktivita závislá na substituentu navázaném na dusíku a na samotném kovu, který je základem celé molekuly. První studie navíc pracovala s ketiminy místo aldiminů. Výchozí chloridy jsou připraveny pomocí výše zmíněných lithných prekurzorů. K těmto

chloridům byl následně přidán $K[B(iBu)_3H]$. V reakční směsi vzniká vysoce nestabilní molekula $[2,6-(RN=CMe)_2C_6H_3]EH_2$, která prakticky okamžitě odštěpuje H_2 za vzniku sloučenin $[2,6-(RN=CMe)_2C_6H_3]E$, které představují první příklady monomerních sloučenin ArE (Schéma 5).^[9]

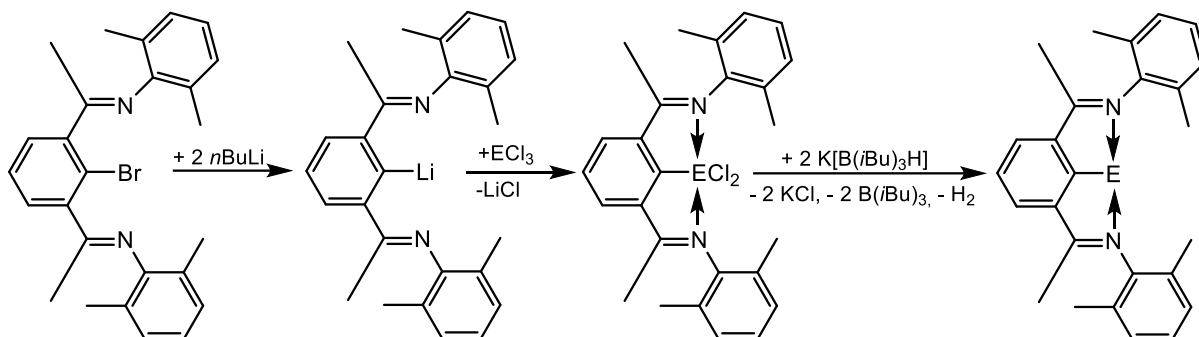


Schéma 5

Reaktivita $[2,6-(RN=CH)_2C_6H_3]ECl_2$ obsahující aldiminovou funkční se značně liší podle centrální kovu. Pro bismut máme jednoznačný produkt při této reakci, nehledě na substituenty na dusíku a redukční činidlo, vždy dostaneme sloučeninu $[2,6-(RN=CH)_2C_6H_3]Bi$.^[10] (Schéma 6)

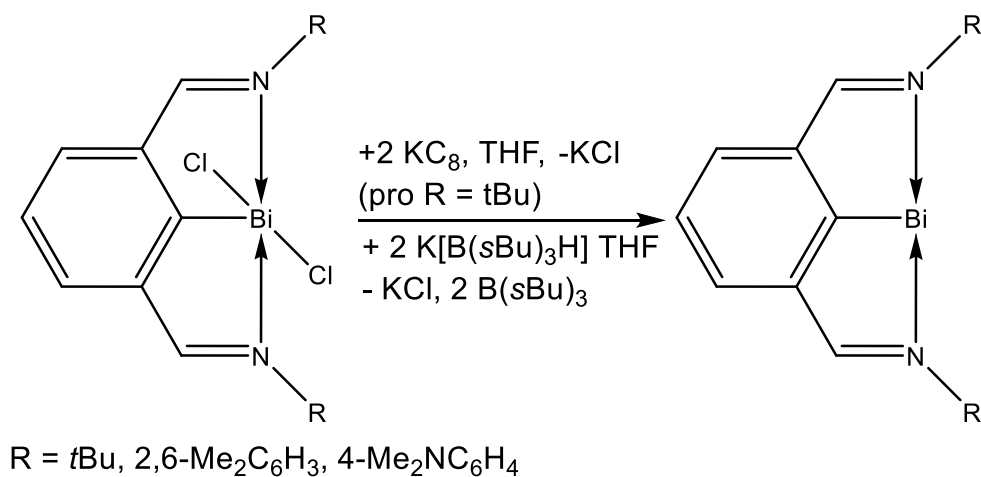


Schéma 6

Oproti tomu reakce $[2,6-(RN=CH)_2C_6H_3]SbCl_2$ s redukčními činidly poskytuje různé produkty v závislosti na substituentu na dusíku. Sloučenina s menšími substituenty, například *t*Bu, fenyl, reaguje s redukčními činidly analogickou reakcí jako bismut a vzniká tedy sloučenina $[2,6-(RN=CH)_2C_6H_3]Sb$.^[11] (schéma 7)

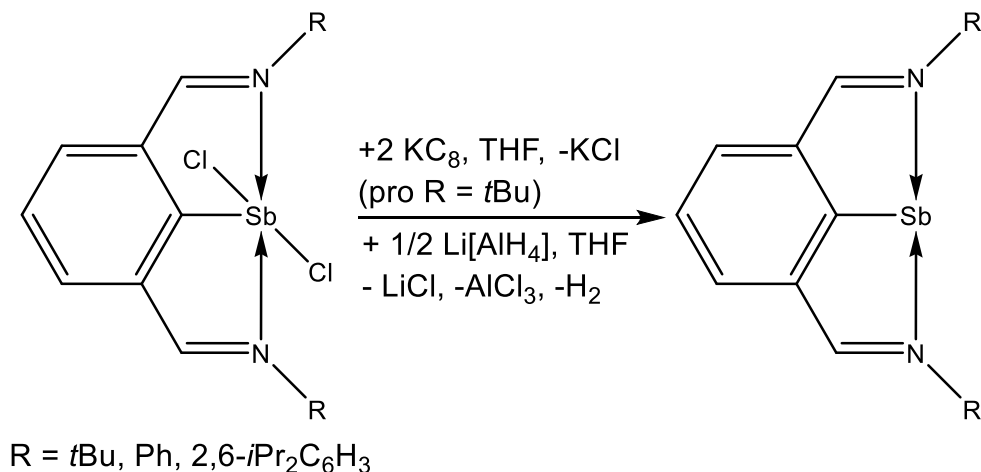


Schéma 7

Pokud však bude výchozí látkou $[2,6-(DippN=CH)_2C_6H_3]SbCl_2$ vzniká při reakci s dvěma ekvivalenty stericky náročného komplexního hydridu, v tomto případě $K[B(sBu)_3H]$ v prostředí THF, dochází k redukcí jedné iminové funkce a vzniká sloučenina ve formě fialových krystalů (Schéma 8).

[11]

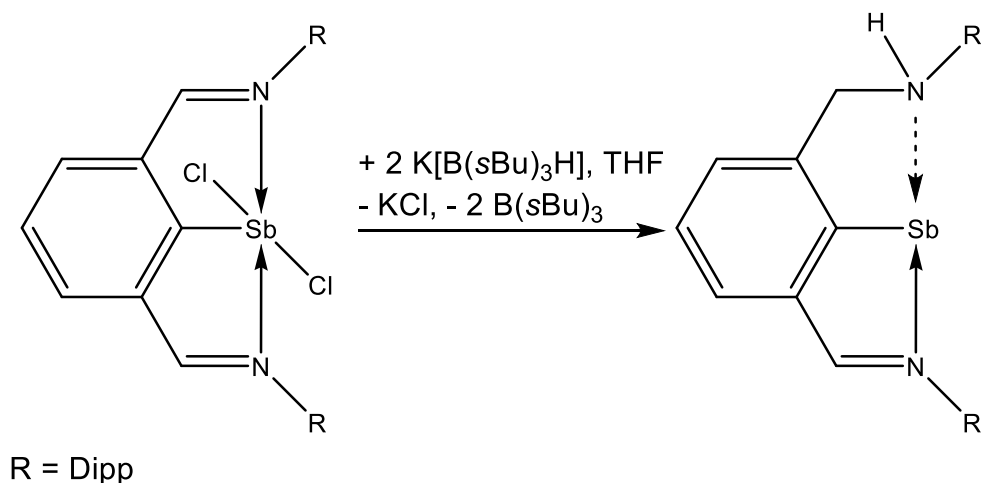


Schéma 8

Jak již bylo zmíněno výše, izolované sloučeniny ArE, lze využít pro přípravu nesymetricky substituovaných sloučenin na bázi pincerových ligandů. V literatuře je velké množství článků zaměřeno především na symetrické molekuly, jmenovitě tedy na chloridy, přičemž jednoduchou oxidativní adicí výše uvedených sloučenin, které obsahují kov v mocenství +I, se dá získat velké množství zatím nezkoumaných látek. V literatuře se vyskytují reakce, kde RX představuje např. MeI, MeOTf, CF₃CH₂I,

*t*BuI, aj ^[12] a právě těmito reakcemi lze získat sloučeniny nesymetricky substituované na centrálním atomu a především jejich reaktivitou se bude zabývat tato bakalářská práce.

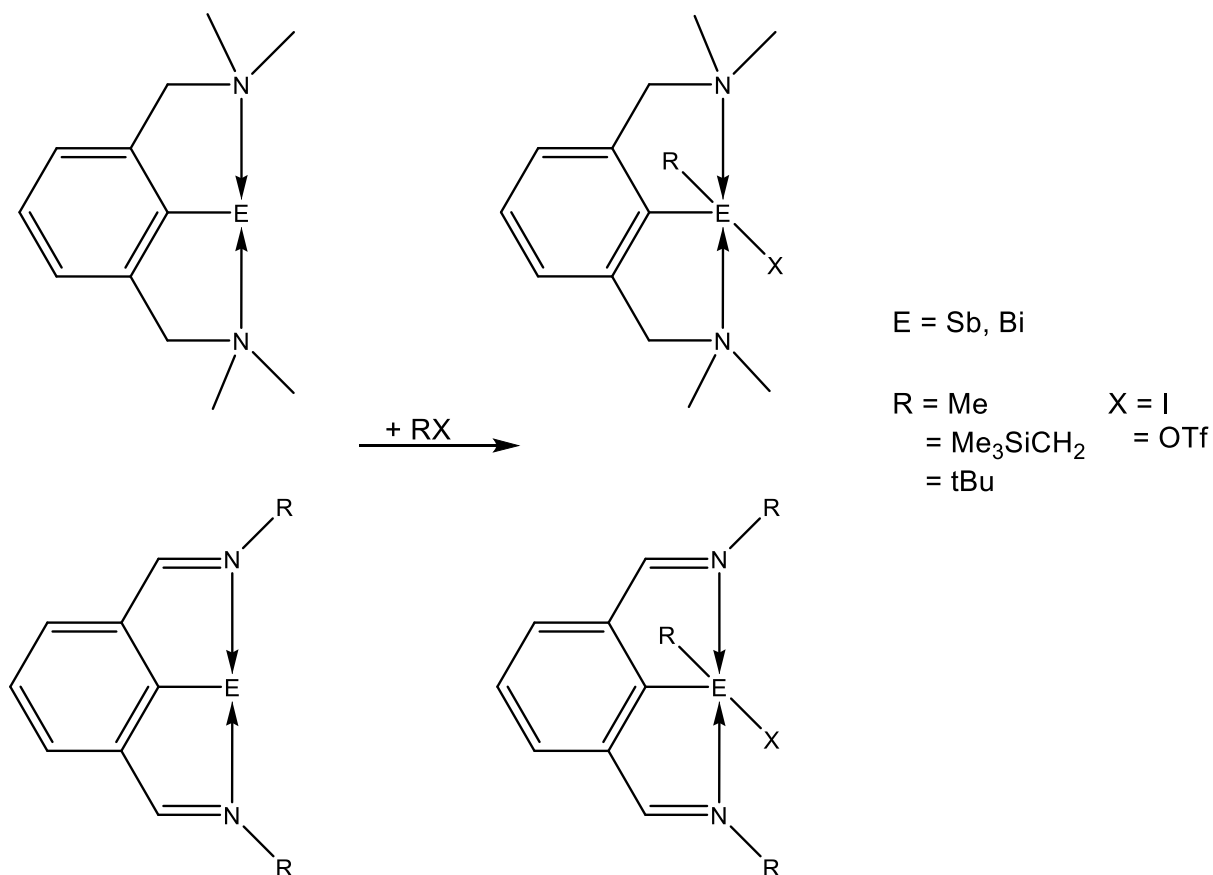


Schéma 9

1.3 Cíle a záměry

Jak bylo nastíněno výše, vykazují N,C,N-pincerové sloučeniny antimonité a bismutité poměrně zajímavou reaktivitu vůči komplexním hydridům. Tato reaktivita byla ovšem omezena pouze na sloučeniny, které obsahovaly na centrálním atomu kromě ligandu dva halogeny. Cílem této bakalářské práce je rozšířit studium na sloučeniny nesymetricky substituované na centrálním atomu. Jednotlivé úkoly se dají tedy formulovat následovně:

- 1) Příprava vhodných prekurzorů obsahující nesymetricky substituovaný atom antimonu či bismutu a to pro oba N,C,N pincerové ligandy zmíněny výše, tj. [2,6-(Me₂NCH₂)₂C₆H₃]⁻ a [2,6-(DippN=CH)₂C₆H₃]⁻ a to oxidativní adicí vhodných substrátů jak je uvedeno ve schématu 9.
- 2) Studium reakce těchto sloučenin s jedním ekvivalentem K[B(*s*Bu)₃H], přičemž sledovat závislost na použitém ligandu a kovu.
- 3) Izolace a charakterizace vznikajících produktů.

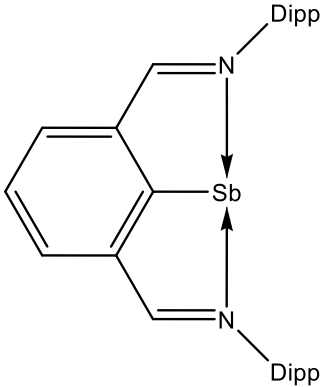
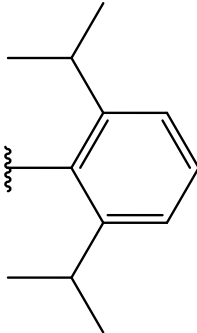
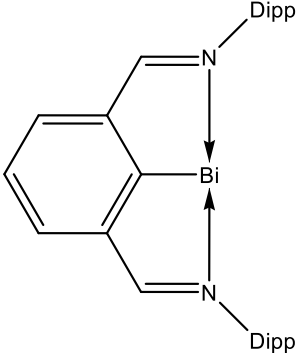
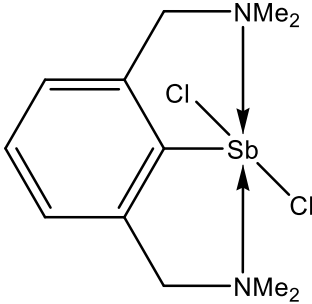
2 Experimentální část

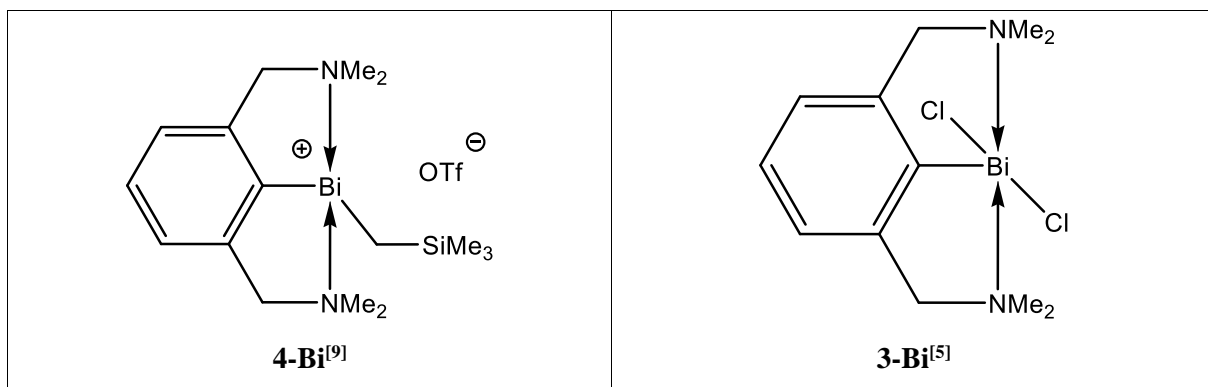
2.1 Použitá technika

Některé operace jsou citlivé na kyslík a vzdušnou vlhkost, proto byly prováděny pod inertní atmosférou argonu. Všechny sloučeniny byly připravovány za použití Schlenkovy techniky.

2.2 Použité chemikálie

Tabulka 3: Seznam použitých chemikálií

Argon	Inertní atmosféra (99,999%, Linde technoplyn a.s.)
K[BEt ₃ H] 1M roztok v THF	Sigma-Aldrich
Me ₃ SiCH ₂ OTf (Np ^{Si} OTf, OTf = CF ₃ SO ₃)	Sigma-Aldrich
MeI	99,5%, stabilizovaný mědí Sigma-Aldrich
 1-Sb^[11]	 Dipp =
 1-Bi^[10]	 3-Sb^[5]



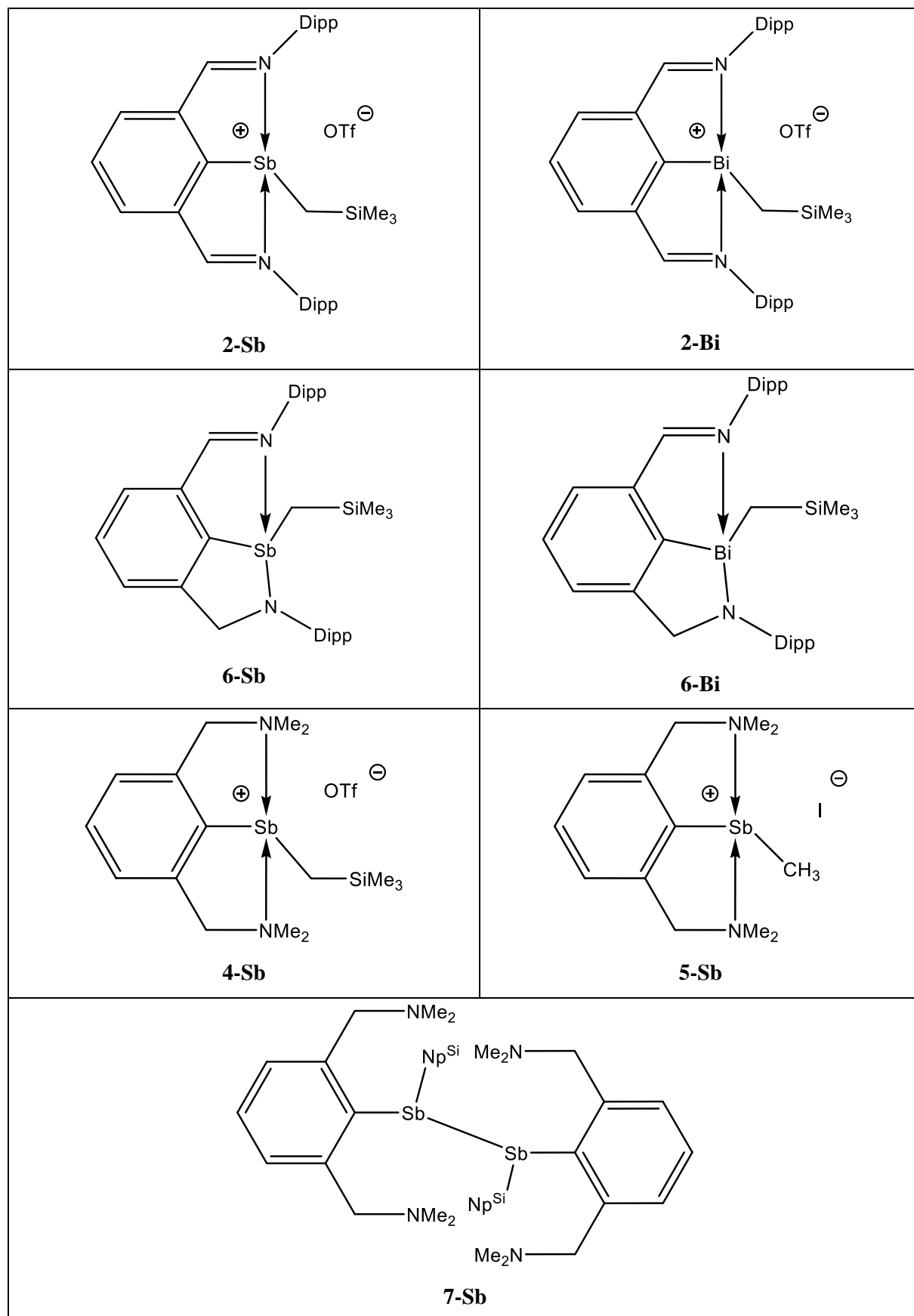
2.3 Použitá rozpouštědla

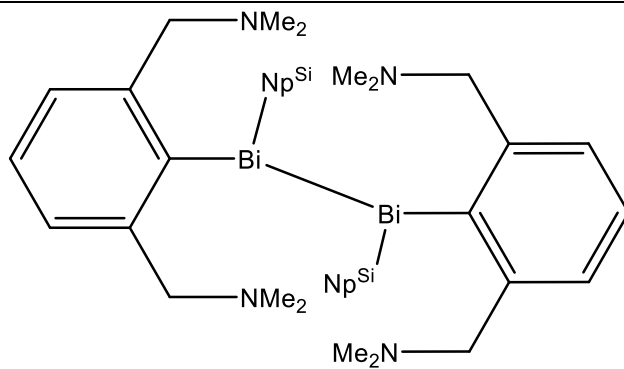
Z důvodu vysoké citlivosti studovaných sloučenin, bylo nutné použít sušená rozpouštědla pro syntézu i pro identifikaci pomocí NMR spektroskopie. Pro syntetické potřeby byly využity rozpouštědla sušená komerčně dostupným systémem PureSolv MD 7 od firmy InnovativeTechnology. Dále byly transferovány do zásobníků a skladovány pod inertní atmosférou argonu. V případě, kdy to povaha rozpouštědel dovoluje, bylo v nádobách napařeno sodíkové či draslíkové zrcátko.

Deuterovaná rozpouštědla byla sušena standardní destilací pod inertní atmosférou v přítomnosti vhodného sušiva jako CaH_2 pro CD_2Cl_2 a CDCl_3 nebo draslík (sodík) pro C_6D_6 . Deuterovaný acetonitril byl vysušen stáním nad molekulovými síty.

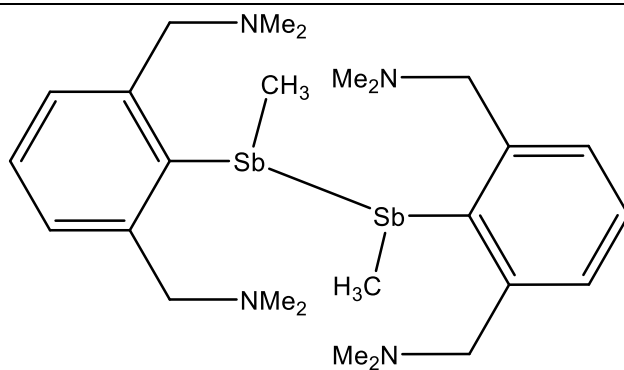
2.4 Studované sloučeniny

Tabulka 4: Seznam připravených sloučenin

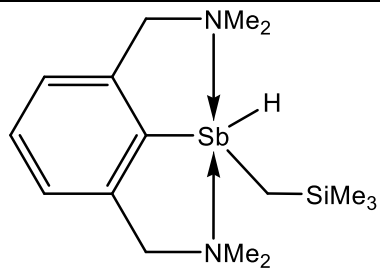




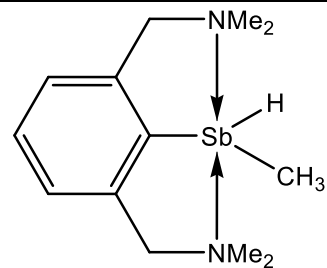
7-Bi



8-Sb



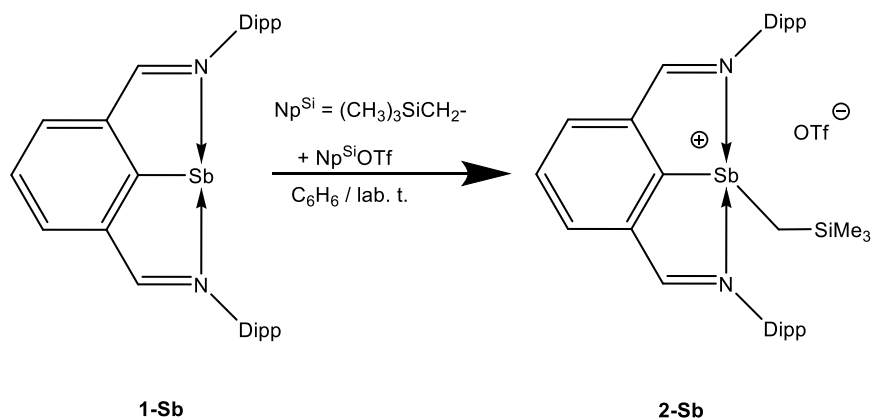
9-Sb



10-Sb

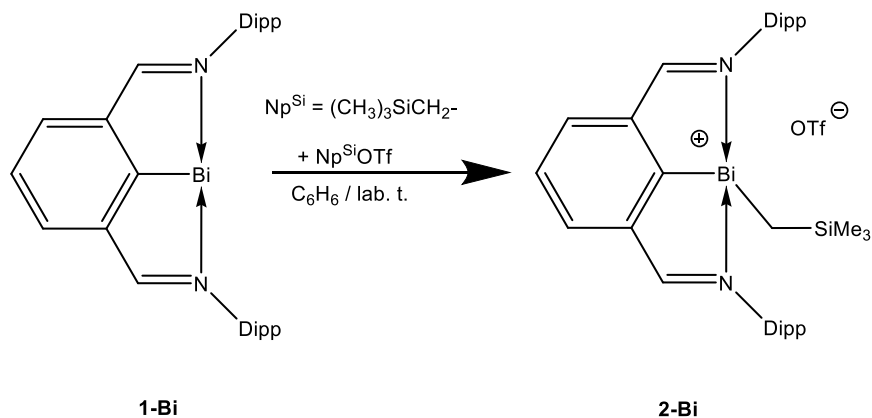
2.5 Syntézy připravených sloučenin

2.5.1 Syntéza [2,6-(DippN=CH)₂C₆H₃]Sb(Np^{Si})OTf (2-Sb)



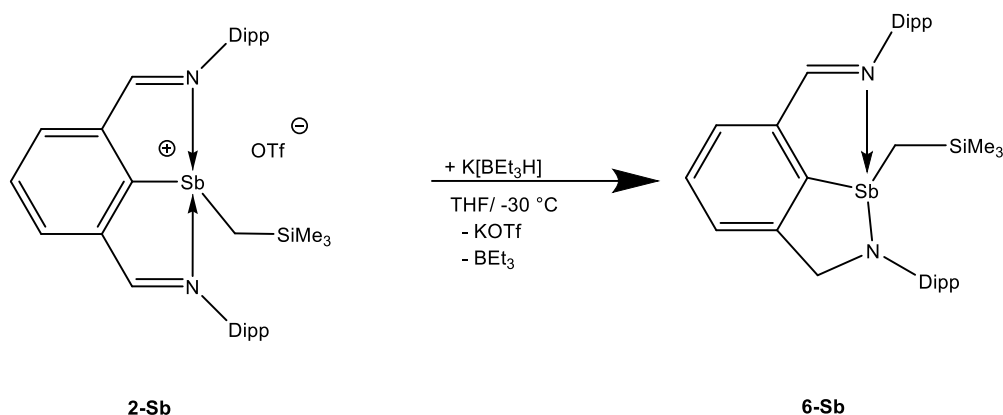
Do Schlenkovy nádoby bylo pod inertní atmosférou naváženo 0,779 g (1,36 mmol) **1-Sb**, který byl následně rozpuštěn v benzenu. K tomuto roztoku bylo přidáno 0,27 ml (1,36 mmol) $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{OTf}$. Vzniklá reakční směs byla míchána 12 hodin za laboratorní teploty. Poté byla reakční směs odpařena za sníženého tlaku do sucha. Vzniklý odparek byl promyt hexanem, který byl následně odstraněn dekantací. Zbytky hexanu byly odpařeny za sníženého tlaku. Sloučenina **2-Sb** byla získána ve formě bílého prášku. Bylo získáno 0,842 g, výtěžek 77 %. B.t. = 240 – 244 °C.

2.5.2 Syntéza [2,6-(DippN=CH)₂C₆H₃]Sb(Np^{Si})OTf (2-Bi)



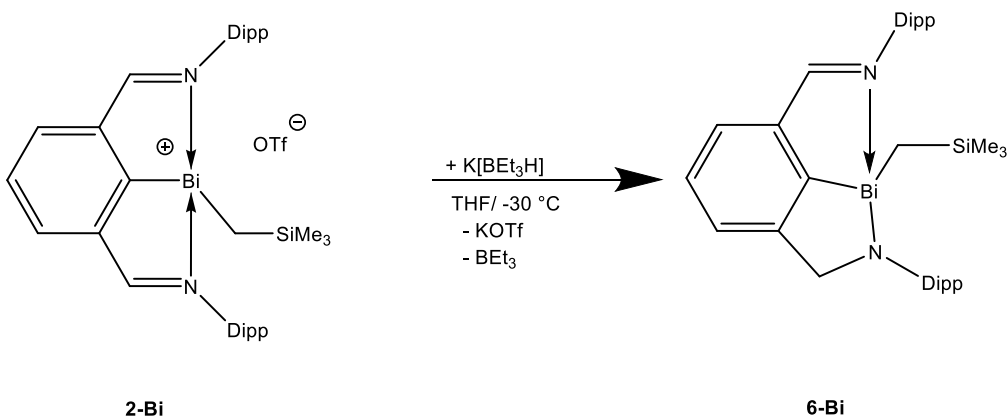
Do Schlenkovy nádoby bylo pod inertní atmosférou naváženo 0,826 g (1,25 mmol) **1-Bi**, který byl následně rozpuštěn v benzenu. K tomuto roztoku bylo přidáno 0,25 ml (1,25 mmol) $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{OTf}$. Vzniklá reakční směs byla míchána 12 hodin za laboratorní teploty. Poté byla reakční směs odpařena za sníženého tlaku do sucha. Vzniklý odparek byl promyt hexanem, který byl následně odstraněn dekantací. Zbytky hexanu byly odpařeny za sníženého tlaku. Sloučenina **2-Bi** byla získána ve formě bílého prášku. Bylo získáno 0,800 g, výtěžek 71 %. B.t. = 190 – 192 °C.

2.5.3 Syntéza [2-(DippNCH₂)-6-(DippN=CH)₂C₆H₃]Sb(Np^{Si}) (6-Sb)



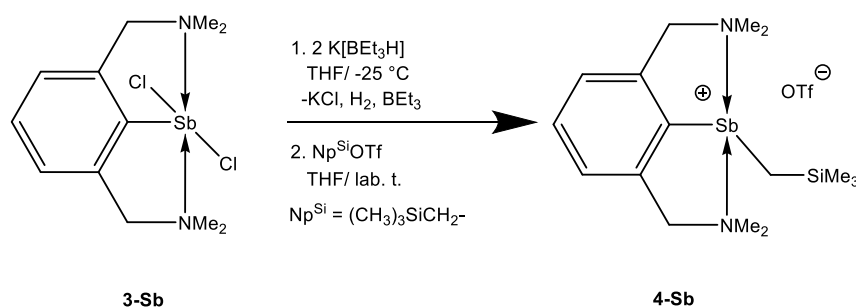
Do Schlenkovy nádoby bylo na vzduchu naváženo 0,450 g (0,56 mmol) **2-Sb**, který byl následně rozpuštěn v inertní atmosféře v tetrahydrofuranu a ochlazen na -30 °C. Následně bylo k tomuto roztoku přidáno 0,56 ml (0,56 mmol) 1M roztoku K[BEt₃H] v tetrahydrofuranu. Vzniklý žlutý roztok byl míchán 20 minut při -30 °C a následně dvě hodiny při laboratorní teplotě. Poté byla reakční směs odpařena za sníženého tlaku do sucha. Vzniklý odparek byl extrahován pentanem (30 ml) a extrakt byl následně zahuštěn a ponechány krystalizovat při -30°C. Sloučenina **6-Sb** byla získána ve formě žlutých krystalů. Bylo získáno 0,220 g, výtěžek 60 %. B.t. = 167 – 168 °C.

2.5.4 Syntéza [2-(DippNCH₂)-6-(DippN=CH)₂C₆H₃]Bi(Np^{Si}) (6-Bi)



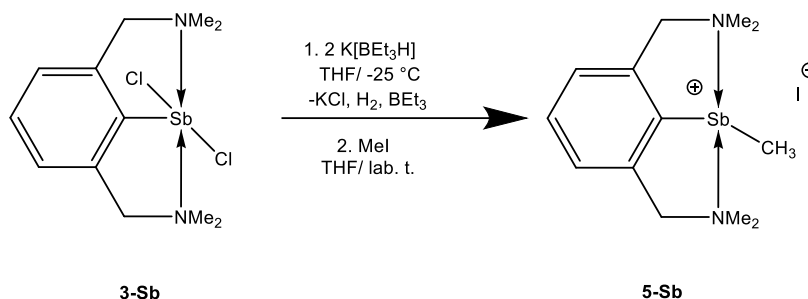
Do Schlenkovy nádoby bylo na vzduchu naváženo 0,650 g (0,72 mmol) **2-Bi**, který byl následně rozpuštěn v inertní atmosféře v tetrahydrofuranu a ochlazen na -30 °C. Následně bylo k tomuto roztoku přidáno 0,72 ml (0,72 mmol) 1M roztoku K[BEt₃H] v tetrahydrofuranu. Vzniklý žlutý roztok byl míchán 20 minut při -30 °C a následně dvě hodiny při laboratorní teplotě. Poté byla reakční směs odpařena za sníženého tlaku do sucha. Vzniklý odparek byl extrahován hexanem (30 ml) a extrakt byl následně zakoncentrován a ponechány krystalizovat při -30 °C. Sloučenina **6-Bi** byla získána ve formě žlutých krystalů. Bylo získáno 0,280 g, výtěžek 52 %. B.t. = 112 – 114 °C.

2.5.5 Syntéza [2,6-(Me₂NCH₂)₂C₆H₃]Sb(Np^{Si})OTf (4-Sb)



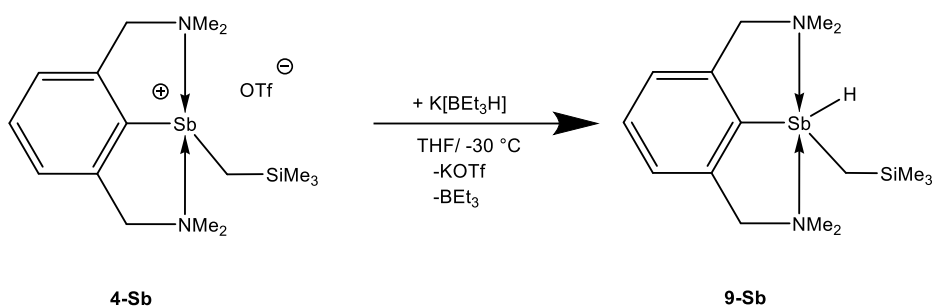
Do Schlenkovy nádoby bylo na vzduchu naváženo 1,002 g (2,61 mmol) **3-Sb**, který byl následně v inertní atmosféře rozpuštěn v tetrahydrofuranu a ochlazen na -25 °C. Následně bylo k tomuto roztoku přidáno 5,22 ml (5,22 mmol) 1M roztoku K[BEt₃H] v tetrahydrofuranu. Vzniklý žlutý roztok byl míchán 10 minut při -25 °C a následně dalších 30 minut za laboratorní teploty. Poté bylo do reakční směsi přidáno 0,52 ml (2,61 mmol) Me₃SiCH₂OTf. Reakční směs byla míchána přibližně 1 hodinu. Žlutý roztok byl odpařen za sníženého tlaku do sucha a směs byla promyta hexanem, který byl následně odstraněn dekantací. Vzniklý odparek byl extrahován acetonitrilem (30 ml) a extrakt byl následně odpařen. Vzniklý produkt byl promyt hexanem a usoušen ve vakuu. Sloučenina **4-Sb** byla získána ve formě bílého prášku. Bylo získáno 0,592 g, výtěžek 42 %. B.t. = 132 – 137 °C.

2.5.6 Syntéza [2,6-(Me₂NCH₂)₂C₆H₃]Sb(Me)I (5-Sb)



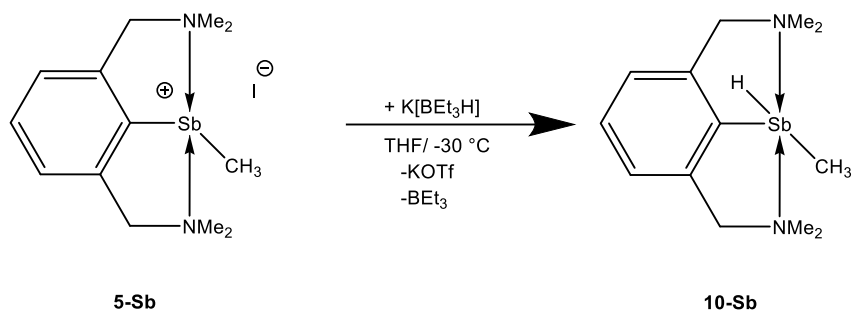
Do Schlenkovy nádoby bylo na vzduchu naváženo 2,189 g (5,70 mmol) **3-Sb**, který byl následně v inertní atmosféře rozpuštěn v tetrahydrofuranu a ochlazen na -25 °C. Následně bylo k tomuto roztoku přidáno 11,40 ml (11,40 mmol) 1M roztoku K[BEt₃H] v tetrahydrofuranu. Vzniklý oranžový roztok byl míchán 10 minut při -25 °C a následně dalších 20 minut za laboratorní teploty. Poté bylo do reakční směsi přidáno 0,36 ml (5,70 mmol) MeI. Reakční směs byla míchána přibližně 1 hodinu. Vzniklý roztok byl odpařen za sníženého tlaku do sucha a směs byla dvakrát promyta hexanem, který byl následně odstraněn dekantací. Vzniklý odparek byl extrahován acetonitrilem (30 ml) a extrakt byl následně odpařen. Vzniklý produkt byl promyt hexanem a usoušen ve vakuu. Sloučenina **5-Sb** byla získána ve formě bílého prášku. Bylo získáno 1,532 g, výtěžek 59 %. B.t. = 227 – 230 °C.

2.5.7 Syntéza [2,6-(Me₂NCH₂)C₆H₃]Sb(Np^{Si})H (9-Sb)



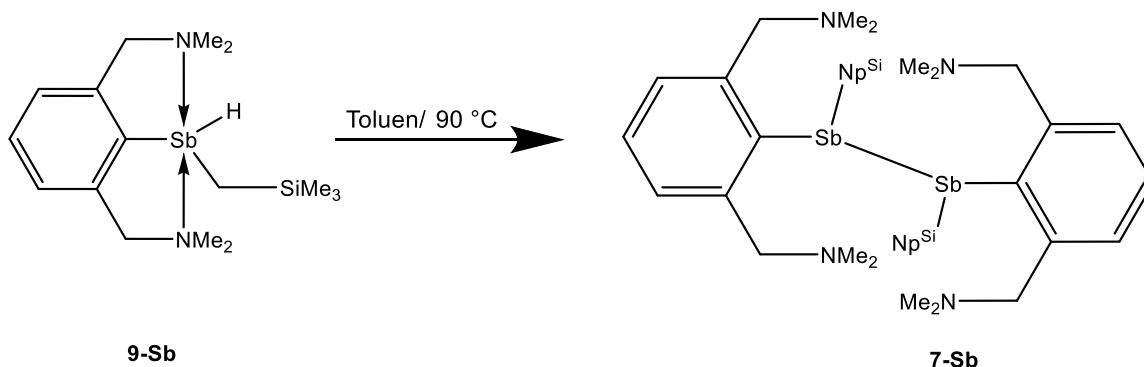
Do Schlenkovy nádoby bylo na vzduchu naváženo 0,603 g (1,10 mmol) **4-Sb**, který byl rozpuštěn v inertní atmosféře v tetrahydrofuranu a ochlazen na 0 °C. Následně bylo k tomuto roztoku přidáno 1,1 ml (1,10 mmol) 1M roztoku K[BEt₃H] v tetrahydrofuranu. Vzniklý roztok byl míchán 5 minut při 0 °C a následně další hodinu za laboratorní teploty. Poté byla reakční směs odpařena za sníženého tlaku do sucha. Vzniklý odparek byl extrahován hexanem (100 ml) a extrakt byl následně odpařen. Sloučenina **9-Sb** byla získána ve formě žlutého oleje. Bylo získáno 0,440 g, výtěžek 83 %.

2.5.8 Syntéza [2,6-(Me₂NCH₂)C₆H₃]Sb(Me)H (10-Sb)



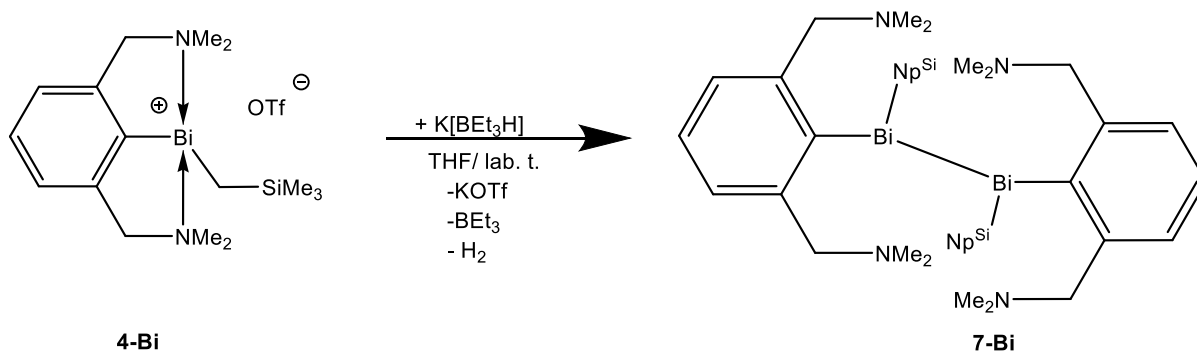
Do Schlenkovy nádoby bylo na vzduchu naváženo 0,528 g (1,16 mmol) **5-Sb**, který byl rozpuštěn v inertní atmosféře v tetrahydrofuranu a ochlazen na -30 °C. Následně bylo k tomuto roztoku přidáno 1,16 ml (1,16 mmol) 1M roztoku K[BEt₃H] v tetrahydrofuranu. Vzniklý žlutý roztok byl míchán 5 minut při -30 °C a následně dalších 40 minut za laboratorní teploty. Poté byla reakční směs odpařena za sníženého tlaku do sucha. Vzniklý odparek byl extrahován hexanem (30 ml) a extrakt byl následně odpařen. Sloučenina **10-Sb** byla získána ve formě nažloutlého oleje. Bylo získáno 0,371 g, výtěžek 97 %.

2.5.9 Syntéza $\{[2,6-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3]\text{Sb}(\text{Np}^{\text{Si}})\}_2$ (**7-Sb**)



Bylo připraveno 0,757 g (1,9 mmol) **9-Sb**, který byl kvantitativně převeden do Schlenkovy baňky s teflonovým ventilem (výrobce Young). Vzorek byl zahříván na 90 °C po dobu tří dnů. Bezbarvý olej se zbarvil do žluta a objevilo se malé množství černé sraženiny. Žlutý olej byl extrahován hexanem (50 ml). Získaný extrakt byl zahuštěn do vzniku mikrokryсталů, které byly opětovně rozpuštěny a roztok se nechal pomalu ochladit na laboratorní teplotu. Sloučenina **7-Sb** byla získána ve formě žlutých krystalů. Bylo získáno 0,250 g, výtěžek 33 %.

2.5.10 Syntéza $\{[2,6-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3]\text{Bi}(\text{Np}^{\text{Si}})\}_2$ (**7-Bi**)



Do Schlenkovy nádoby bylo na vzduchu naváženo 1,100 g (1,73 mmol) **4-Bi**, který byl následně rozpuštěn v inertní atmosféře v tetrahydrofuranu. K tomuto roztoku bylo přidáno 1,73 ml (1,73 mmol) 1M roztoku $\text{K}[\text{BEt}_3\text{H}]$ v tetrahydrofuranu. Vzniklý červený roztok byl míchán přibližně 1 hodinu za laboratorní teploty. Poté byla reakční směs odpařena za sníženého tlaku do sucha. Vzniklý odparek byl extrahován pentanem (30 ml) a extrakt byl následně zahuštěn a ponechán krystalizovat při -30 °C. Sloučenina **7-Bi** byla získána ve formě rudých krystalů. Bylo získáno 0,365 g, výtěžek 43 %.

3 Diskuse výsledků

Cílem této bakalářské práce bylo zkoumání reaktivity sloučenin na základě rozdílné sterické náročnosti ligandů vázaných na dusíku a na centrálním atomu kovu. Byly porovnávány dvě skupiny sloučenin a to $[2,6-(\text{DippN}=\text{CH})_2\text{C}_6\text{H}_3]\text{E}$ a $[2,6-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3]\text{E}$, kde E je označení centrálního atomu (Sb nebo Bi). V rámci této práce bylo připraveno 11 nových sloučenin, které byly charakterizovány pomocí NMR spektroskopie. Pokud se podařilo získat monokrystaly daných sloučenin byla provedena i rentgenostrukturní analýza.

Z výchozích chloridů $[2,6-(\text{DippN}=\text{CH})_2\text{C}_6\text{H}_3]\text{ECl}_2$, připravených podle literatury^[6], byly redukcí, pomocí sloučeniny KC_8 , připraveny sloučeniny **1-E** (kde, E = Sb, Bi), které byly izolovány ve formě zelenomodrých krystalů nestabilních na vzduchu a proto byly uchovávány v inertní atmosféře. Následně u těchto sloučenin byla provedena oxidativní adice pomocí $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{SO}_3\text{CF}_3$, čímž byly získány sloučeniny **2-E** (kde E = Sb, Bi) ve formě bílých prášků (Schéma 10). Sloučenina **2-Bi** byla po rekrystalizaci získána i ve formě monokrystalů, které byly podrobeny rentgenostrukturní analýze (viz níže), která potvrdila její iontový charakter.

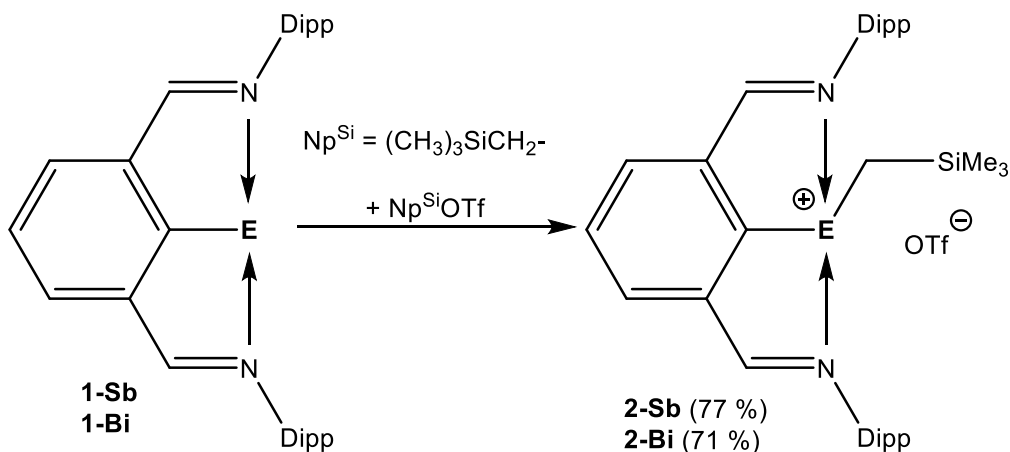
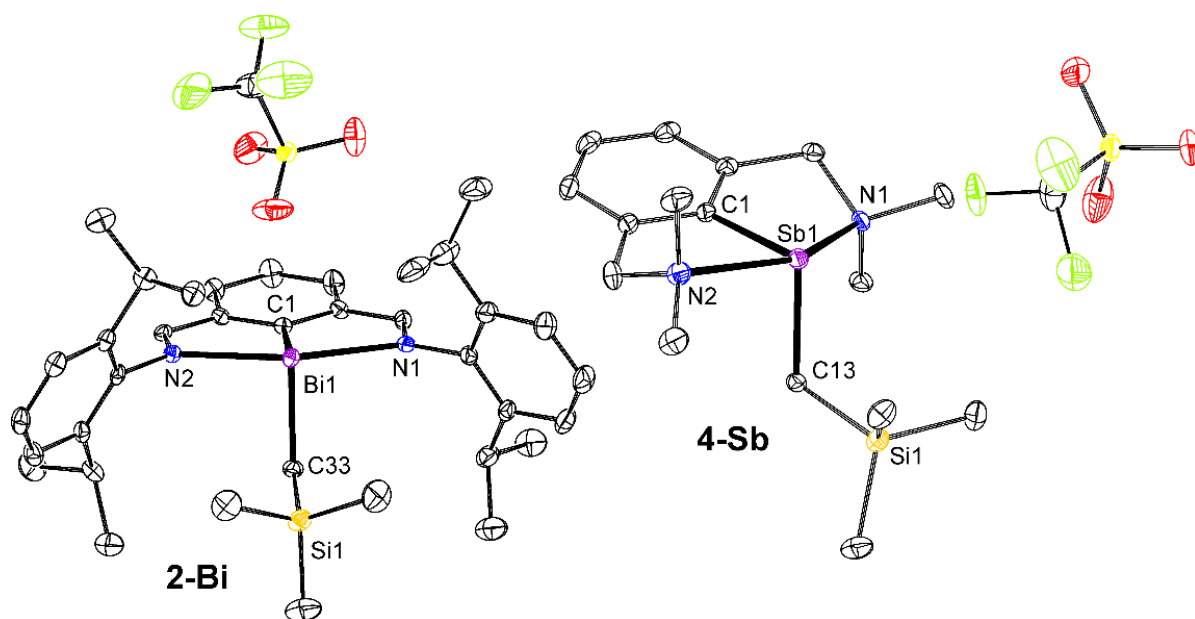


Schéma 10: Příprava sloučenin 2-E.

V literatuře byla již dříve naší skupinou popsána analogická reakce pro přípravu sloučeniny **4-Bi**. Podle této reakce byly výchozí chloridy **3-E** (kde E = Sb, Bi) redukovány pomocí $\text{K}[\text{BEt}_3\text{H}]$ při teplotě $-25\text{ }^\circ\text{C}$ a následně byla provedena oxidativní adice daného substrátu, tj. $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{SO}_3\text{CF}_3$ nebo MeI , in situ při laboratorní teplotě. Podle přidaného činidla vznikala sloučenina **4-Sb** nebo **5-Sb**. Obě sloučeniny vykazovaly iontový charakter a byly získány ve formě bílých prášků.



Obrázek 3: Molekulové struktury sloučenin 2-Bi a 4-Sb.

Struktura **2-Bi** a **4-Sb** sloučenin byla popsána pomocí rentgenostrukturní analýzy, ze které je patrné, že aniont je jen slabě koordinován na centrální atom, což potvrzuje iontový charakter molekul.

Všechny takto připravené nesymetricky substituované sloučeniny **2-Sb**, **4-Sb**, **5-Sb**, **2-Bi** a **4-Bi** se výrazně liší ve své reaktivitě se stericky náročným hydridem $K[BET_3H]$.

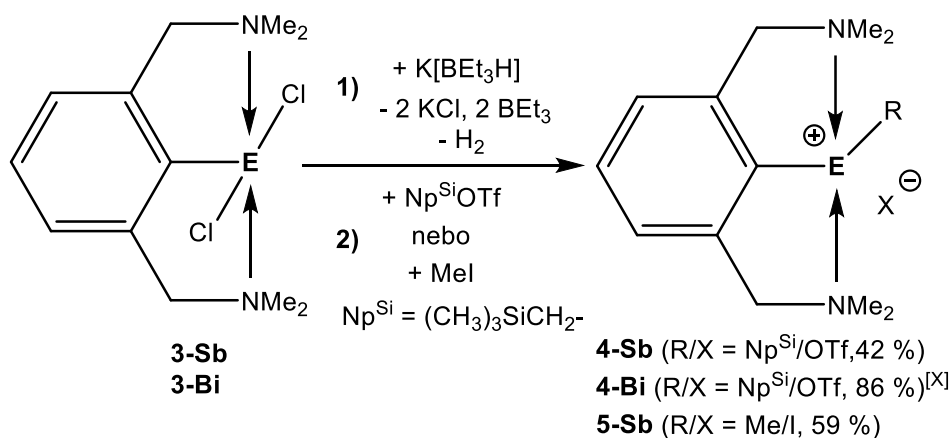
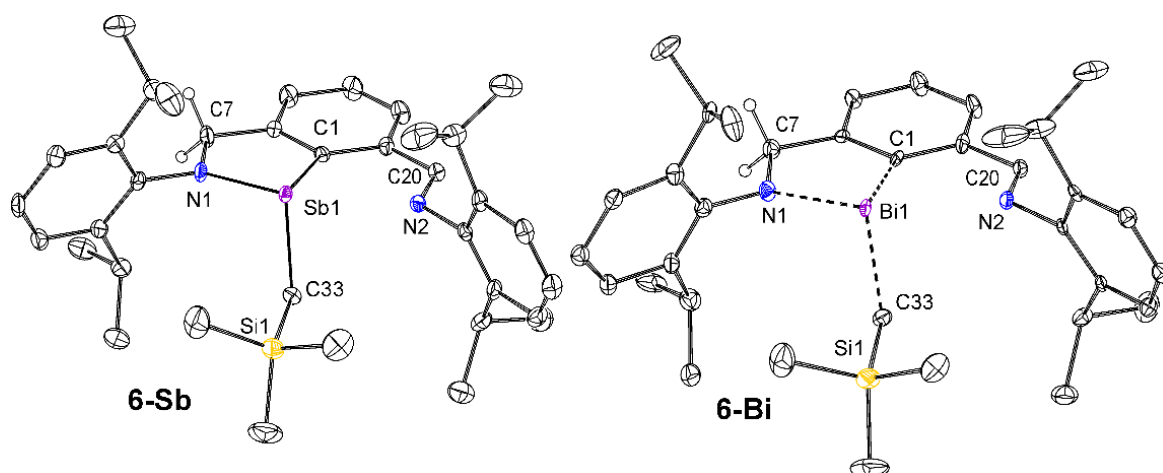


Schéma 11: Syntéza sloučenin 4-E a 5-Sb

Při reakci sloučenin **2-E** s $K[BET_3H]$ tento hydrid atakuje imino- funkci sloučenin a převádí je tak na heterocyklické, neboť vzniká kovalentní vazba mezi dusíkem a centrálním atomem kovu E. Vznikají sloučeniny **6-E** (kde E = Sb, Bi) které byly získány ve formě žlutých krystalů. Skutečnost vzniku heterocyklů byla ověřena pomocí rentgenostrukturní analýzy (viz níže). Také bylo zjištěno, že vznikající kovalentní vazba mezi atomy E-N1, je kratší než koordinační vazba mezi atomy E-N2.



Obrázek 4: Molekulové struktury sloučenin 6-E.

Výsledky rentgenostrukturní analýzy dokazují vznik kovalentní vazby mezi atomy N1 a E (kde E = Sb, Bi), čímž dojde ke vzniku heterocyklických sloučenin. Zatímco mezi atomy N2 a E je pouze slabá koordinace. Z vazebných úhlů byla určena geometrická struktura okolo centrálního atomu jako trigonální pyramida s přítomným volným elektronovým párem.

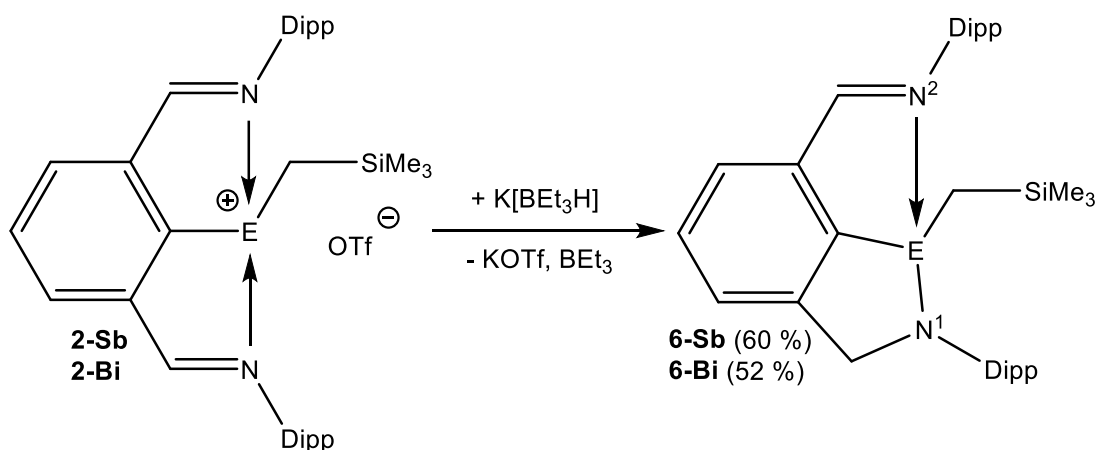
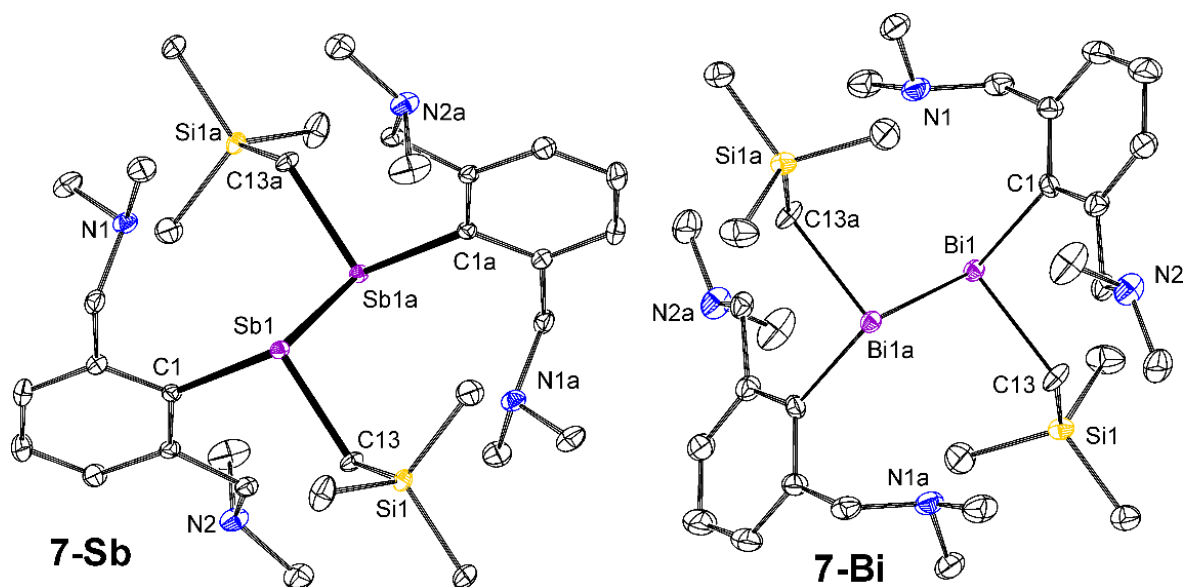


Schéma 12: Syntéza sloučenin 6-E.

Analogická reakce byla provedena se sloučeninou **4-Bi**. U této reakce však nevzniká heterocyklická sloučenina, ale pravděpodobně dochází ke vzniku vazby Bi-H, která je velice nestabilní a prakticky okamžitě se štěpí za vzniku vodíku, což vede ke vzniku dimerní sloučeniny **7-Bi**, která tvoří krvavě červené krystaly. Při zjištění těchto skutečností o vzniku dimerních sloučenin, byla provedena obdobná reakce se sloučeninami **4-Sb** a **5-Sb** u kterých bylo prokázáno obdobné chování. Avšak v tomto případě je vznikající vazba Sb-H stabilnější a bylo možné izolovat sloučeniny **9-Sb** a **10-Sb**. Tyto sloučeniny byly získány ve formě viskózních, bezbarvých olejů, které byly charakterizovány pomocí NMR a IR spektroskopie. Po aktivaci vazby Sb-H, v našem případě záhřevem, dochází k odštěpení vodíku a vzniku dimerních sloučenin **7-Sb** a **8-Sb**, rekrystalizací byla získána sloučenina **7-Sb** ve formě žlutých krystalů,

zatímco sloučeninu **8-Sb** se nepovedlo rekrystalizovat a nebylo ji tudíž možno izolovat. Sloučeniny **7-E** (kde E = Sb, Bi) získané ve formě monokrystalů byly podrobeny rentgenostrukturní analýze.



Obrázek 5: Molekulové struktury sloučenin 7-E.

Z výsledků rentgenostrukturní analýzy je patrný vznik jednoduché vazby mezi centrálními atomy a přerušení koordinačních vazeb N-E, což má za následek, že molekuly **7-E** (kde E = Sb, Bi) již nevykazují iontový charakter.

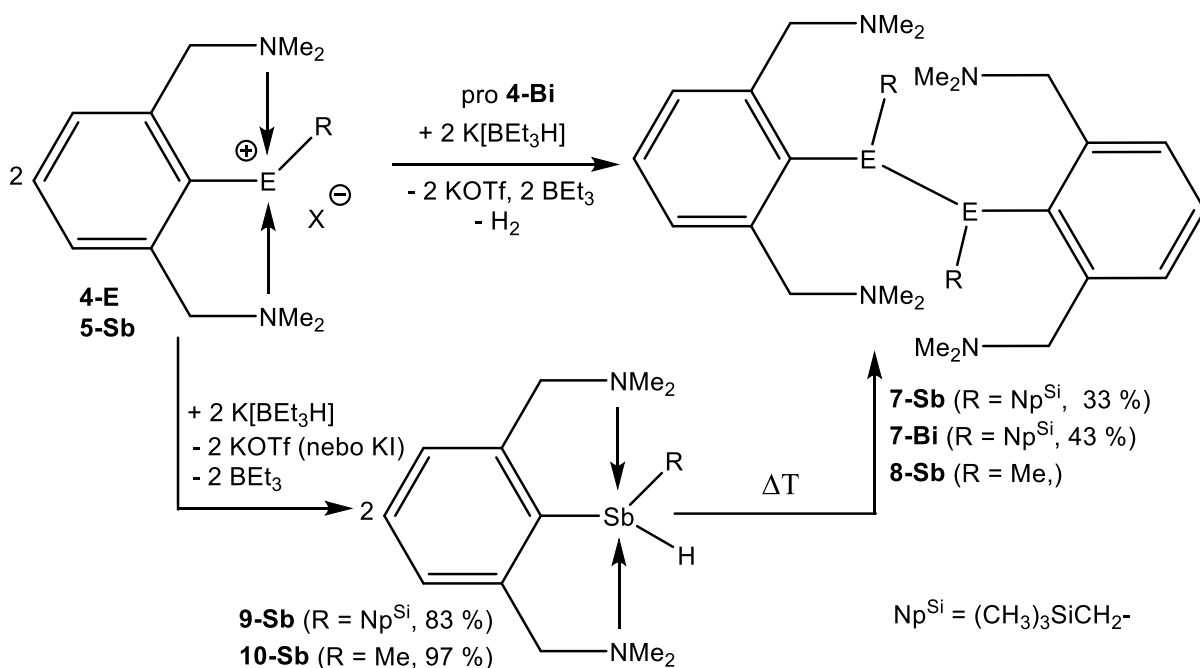


Schéma 13: Syntéza sloučenin 7-E a 8-Sb.

4 Závěr

V rámci této bakalářské práce byly porovnávány sloučeniny na základě rozdílné sterické náročnosti ligandů vázaných na dusíku a na centrálním atomu kovu. Byla porovnávaná reaktivita dvou skupin sloučenin a to $[2,6-(\text{DippN}=\text{CH})_2\text{C}_6\text{H}_3]\text{E}$ a $[2,6-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3]\text{E}$, kde E představuje antimon či bismut. Bylo prokázáno, že použitím stericky náročného hydridu, tj. $\text{K}[\text{BEt}_3\text{H}]$, lze získat různé produkty na základě typu výchozí sloučeniny. Použití sloučeniny obsahující ligand $[2,6-(\text{DippN}=\text{CH})_2\text{C}_6\text{H}_3]$ a reakci s tímto hydridem umožnilo získat heterocyklické sloučeniny **6-E**, jejichž struktura byla potvrzena rentgenostrukturní analýzou (Obrázek 4). Naopak u ligandu $[2,6-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3]$ vedly reakce k zisku nesymetricky substituovaných stibinů **9-Sb** a **10-Sb** a chirálních dimerních sloučenin **7-E**, které byly také charakterizované rentgenostrukturní analýzou (Obrázek 5). Sloučeniny získané v rámci této práce mohou být beze sporu využity pro další studium. Jako příklad lze uvést možnost studia reaktivity vazeb Sb-H ve sloučeninách **9-Sb** a **10-Sb**, nebo vazeb E-E ve sloučeninách **7-E**.

5 Seznam použité literatury

1. ELSCHENBROICH, Christoph. *Organometallics*. 3rd. Weinheim, Německo: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co., 2006. ISBN 3-527-29390-6.
2. KLIKORKA, Jiří, Bohumil HÁJEK a Jiří VOTINSKÝ. *Obecná a anorganická chemie I*. 2. vyd., nezm. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1980. ISBN (brož.).
3. Chelation. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2023-06-14]. Dostupné z: <https://en.wikipedia.org/wiki/Chelation>
4. DOSTÁL, Libor a Roman JAMBOR. Pincer Compounds. In: *Pincer Compounds*. Nizozemsko: Elsevier, 2018, s. 47-65. ISBN 9780128129319.
5. ATWOOD, David A., Alan A. COWLEY a Jaime. Use of the 2,6-bis[(dimethylamino)methyl]phenyl ligand to form some pentacoordinate derivatives of P(III), As(III), Sb(III) and Bi(III). *Inorganica Chimica Acta*. 1992, **1992**(198-200), 271-274.
6. VRÁNOVÁ, Iva, Roman JAMBOR, Aleš RŮŽIČKA a Libor DOSTÁL. Reactivity of N,C,N-Chelated Antimony(III) and Bismuth(III) Chlorides with Lithium Reagents: Addition vs Substitution. *Organometallics*. 2015, **34**(2), 534-541.
7. DOSTÁL, Libor, Roman JAMBOR, Aleš RŮŽIČKA a Jaroslav HOLEČEK. Syntheses and Structures of Ar₃Sb₅ and Ar₄Sb₄ Compounds (Ar = C₆H₃-2,6-(CH₂NMe₂)₂). *Organometallics*. 2008, 2008(27), 2169-2171.
8. DOSTÁL, Libor, Roman JAMBOR, Aleš RŮŽIČKA a Petr ŠIMON. Oxidative Addition of Diphenyldichalcogenides PhEPh (E = S, Se, Te) to Low-Valent CN- and NCN-Chelated Organoantimony and Organobismuth Compounds. *Organometallics*, 2013(32), 239-248.
9. DOSTÁL, Libor, Roman JAMBOR, Aleš RŮŽIČKA, Petr ŠIMON a Frank DE PROFT. Monomeric Organoantimony(I) and Organobismuth(I) Compounds Stabilized by an NCN Chelating Ligand: Syntheses and Structures**. *Angewandte Chemie International Edition*. 2010, (49), 5468-5471. Dostupné z: doi:10.1002/anie.201002209

10. DOSTÁL, Libor, Roman JAMBOR, Aleš RŮŽIČKA, et al. From Dibismuthenes to Three- and Two-Coordinated Bismuthinidenes by Fine Ligand Tuning: Evidence for Aromatic BiC₃N Rings through a Combined Experimental and Theoretical Study. *Chemistry – A European Journal*. 2015, 21(47), 16917-16928. Dostupné z: doi:DOI: 10.1002/chem.201502724
11. DOSTÁL, Libor, Roman JAMBOR, Aleš RŮŽIČKA, Iva VRÁNOVÁ, Mercedes ALONSO a Jan TUREK. Different Products of the Reduction of (N),C,N-Chelated Antimony(III) Compounds: Competitive Formation of Monomeric Stibinidenes versus 1H-2,1-Benzazastiboles. *Chemistry – A European Journal*. 2017, 23(10), 2340-2349. Dostupné z: doi:10.1002/chem.201604142
12. DOSTÁL, Libor, Roman JAMBOR, Aleš RŮŽIČKA, Mercedes ALONSO, Martin HEJDA a Robert JIRÁŠKO. Probing the Limits of Oxidative Addition of C(sp³)-X Bonds toward Selected N,C,N-Chelated Bismuth(I) Compounds. *Organometallics*. 2020, 39, 4320-4328. Dostupné z: doi:10.1021/acs.organomet.0c00418