

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ
KATEDRA OBECNÉ A ANORGANICKÉ CHEMIE

Syntéza nových bis(amino)boranů jako prekurzorů amidů kovů

Bakalářská práce

2018

AUTOR: Jan Zechovský

VEDOUCÍ PRÁCE: doc. Ing. Libor Dostál, Ph.D.

UNIVERSITY OF PARDUBICE
FACULTY OF CHEMICAL-TECHNOLOGY
DEPARTMENT OF GENERAL AND INORGANIC CHEMISTRY

The synthesis of bis(amino)boranes as precursors for metallic amides

Thesis

2018

AUTHOR: Jan Zechovský

SUPERVISOR: doc. Ing. Libor Dostál, Ph.D.

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Jan Zechovský**
Osobní číslo: **C15076**
Studijní program: **B2802 Chemie a technická chemie**
Studijní obor: **Chemie a technická chemie**
Název tématu: **Syntéza nových bis(amino)boranů jako prekurzorů amidů germanatých**
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. Literární rešerše zaměřená chemii bis(amino)boranů, jejich přípravy a chemii prvků 14. skupiny zejména germania.
2. Syntéza nových bis(amino)boranů a jejich charakterizace.
3. Výzkum jejich reaktivity zaměřený na možnost přípravy amidů germanatých odvozených od těchto bis(amino)boranů.

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy:

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

Dle pokynů vedoucího práce.

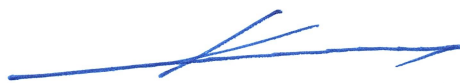
Vedoucí bakalářské práce:

doc. Ing. Libor Dostál, 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 20. února 2018

Prohlašuji:

Tuto práci 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., 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 12. 6. 2018

Jan Zechovský

Na tomto místě bych rád poděkoval mému vedoucímu bakalářské práce doc. Ing. Liboru Dostálovi Ph.D. za neúnavné a odborné vedení, trpělivost a čas, který mi věnoval po celou dobu práce. Rovněž musím poděkovat celému kolektivu našeho pracoviště za ochotu v průběhu práce. V neposlední řadě mé díky patří rodině a přítelkyni za neustálou podporu během studia.

ANOTACE

Tato bakalářská práce je zaměřena na chemii bis(amino)boranů, jejich přípravu a možnosti jejich využití při přípravě amidů kovů 14. skupiny. Teoretická část práce se zabývá možnostmi přípravy a obecnými vlastnostmi bis(amino)boranů. Dále je její součástí přehled dosud připravených amidů odvozených od prvků 14. skupiny s důrazem na deriváty obsahující atomy germania. Experimentální část je věnována syntéze bis(amino)boranů, které díky chemické povaze NBN skeletu mohou sloužit právě jako prekurzory pro budoucí přípravu amidů germanatých. V rámci této práce bylo připraveno a plně charakterizováno 5 nových boraamidinátových ligandů s rozdílnými substituenty, které mohou ovlivnit jejich reaktivitu.

KLÍČOVÁ SLOVA

Organokovové sloučeniny, Boraamidinát, Lithium, Křemík, Germanium, Cín, Olovo

ANNOTATION

This bachelor thesis is focused on the chemistry of bis(amino)boranes, their preparation and possibilities for their utilization in the synthesis of metallic amides of Group 14 elements. The theoretical part deals with preparation and general properties of bis(amino)boranes. It also includes an overview of previously prepared amides with 14th Group elements, with emphasis on derivatives containing germanium atoms. The experimental part is devoted to the synthesis of bis(amino)boranes which, due to the chemical nature of the NBN skeleton, can serve as precursors for the synthesis of germanium(II) amides. This work describes 5 new bis(amino)boranes as ligand-precursors with different substituents, that should influence their future reactivity.

KEYWORDS

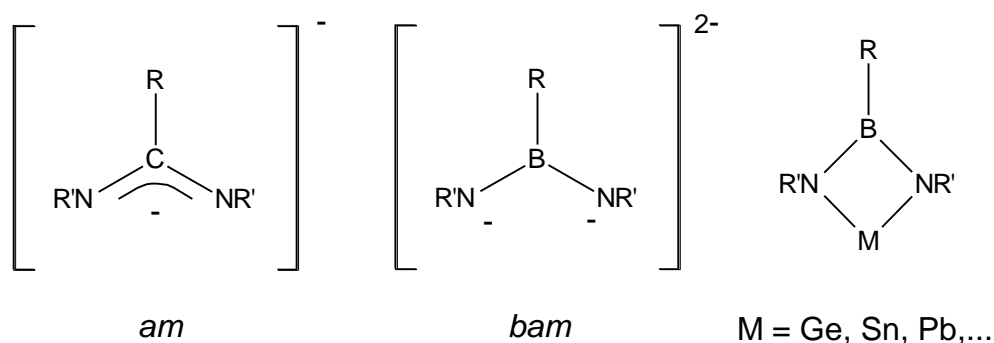
Organometallic compounds, Boraamidinate, Lithium, Silicon, Germanium, Tin, Lead

OBSAH

1. ÚVOD	9
2. TEORETICKÁ ČÁST	10
2.1. Syntetické metody pro přípravu <i>bam</i> ligandů a odpovídajících lithných derivátů	10
2.2. Struktura a vlastnosti boraamidinátových komplexů lithia.....	11
2.3. Syntetické metody pro přípravu <i>bam</i> -komplexů prvků 14. skupiny, jejich vlastnosti a struktura.....	13
2.3.1. Sloučeniny křemíku	14
2.3.2. Sloučeniny germania.....	15
2.3.3. Sloučeniny cínu.....	15
2.3.4. Sloučeniny olova.....	17
2.4. Studium přípravy a reaktivity <i>bam</i> -germylenu na našem pracovišti	17
2.4.1. Příprava <i>bam</i> -germylenu.....	17
2.4.2. Reakce s nenasycenými systémy	18
2.4.3. Reakce s chlorofosfíny.....	21
2.5. Cíle a záměry bakalářské práce	22
3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	23
3.1. Použité chemikálie	23
3.2. Použitá rozpouštědla	23
3.3. Přehled připravených sloučenin	24
3.4. Příprava 1,1-bis(tritylamino)boranu.....	25
3.5. Příprava 1,1-bis(tritylamino)fenylboranu	25
3.6. Příprava 1,1-bis(2,6-dimethylfenylamino)fenylboranu	26
3.7. Příprava 1,1-bis(2,3,4,5,6-pentafluorfenylamino)fenylboranu	27
3.8. Příprava 1,1-bis(2,3,4,5,6-pentafluorfenylamino)boranu	28
4. VÝSLEDKY A DISKUZE	29
5. ZÁVĚR.....	33
6. POUŽITÁ LITERATURA.....	34

1. ÚVOD

Koordinační sloučeniny různých kovů mají zásadní význam při tvorbě nových materiálů. Základní výzkum na poli syntézy a struktury těchto komplexů s novými ligandovými systémy je tudíž nezbytným předpokladem pro jejich možné budoucí aplikace. V dnešní době je studována celá škála nejrůznějších ligandů.^[1,2] Tato bakalářská práce se konkrétně zabývá tzv. boraamidinátovými (*bam*)¹, $[\text{RB}(\text{NR}')_2]^{2-}$ (**Obr. 1**), ligandy, které jsou příkladem tzv. *N,N'*-chelatujících bidentátních ligandů. Navíc tyto sloučeniny představují analoga velmi populárních amidinátových (*am*)², $[\text{RC}(\text{NR}')_2]^-$ (**Obr. 1**), ligandů, které byly použity prakticky pro stabilizaci většiny kovů periodického systému včetně f-prvků. Jejich sterické a elektronové vlastnosti je možné nastavit vhodným zvolením organických substituentů R a R', které ovlivňují koordinační schopnosti jednotlivých ligandů a tím i geometrii vznikajících komplexů a chemicko-fyzikální vlastnosti jednotlivých koordinovaných kovů. Oproti velmi bohaté chemii amidinátových ligandů je výzkum boraamidinátů relativně omezený. Strukturně se jedná o podobné látky, ale atom uhlíku ve struktuře *am* ligandů je zde nahrazen elektron-akceptorním atomem boru (**Obr. 1**). Navíc tato substituce logicky vede k tomu, že na rozdíl monoanionických amidinátů s delokalizovaným záporným nábojem po NCN skeletu, *bam* ligandy vystupují jako dianionické struktury, které tak mohou vytvářet komplexy s kovy ve vyšším oxidačním stavu například s kovy a polokovy 14. skupiny (Ge^{II} , Sn^{II} , Pb^{II}).^[3] Právě na přípravu nových *bam* ligandů, které by byly vhodné pro přípravu výše zmíněných komplexů 14. skupiny, je zaměřena tato práce a to i její teoretická část, která následuje.



Obr. 1: Obecná struktura amidinátových (*am*) a boraamidinátových (*bam*) ligandů^[3]

¹ Boraamidinát = představuje pouze zjednodušený (triviální) název běžně používaný v literatuře a v žádném případě neodpovídá systematickému názvosloví, přesto si ho dovolíme pro zjednodušení v textu používat

² Amidinát = viz výše pro boraamidinát

2. TEORETICKÁ ČÁST

2.1. Syntetické metody pro přípravu *bam* ligandů a odpovídajících lithných derivátů

Nevyhnutelným krokem při syntéze komplexů prvků 14. skupiny, je příprava dilithných derivátů jednotlivých boraaminátů. Tyto sloučeniny díky své vysoké reaktivitě poskytují v následné reakci s halogenidy odvozenými od prvků 14. skupiny v oxidačním stavu +II *bam*-komplexy daného prvku (**Obr. 1**).

Mezikrokem při syntéze těchto komplexů je právě metalace konkrétního *bam* ligandu (**Schéma 1**). Kromě nejpoužívanějšího lithia jsou vhodnými kovy pro tento typ reakcí alkalické kovy obecně a kovy alkalický zemin.^[4] Symetrické bis(amino)fenylborany jsou připravovány reakcí dichlorofenylboranu se 4 ekvivalenty amidu (anilidu) lithného, který může obsahovat širokou škálu alifatických nebo arylových substituentů označených R' (**Schéma 1**). První zmínka o dilithných derivátech boraaminátů $\text{Li}_2[\text{RB}(\text{NR}')_2]$ **2** pak pochází z roku 1990. Tyto sloučeniny byly většinou připraveny lithiací $\text{PhB}[\text{N}(\text{H})\text{R}']_2$ pomocí silné báze např. *n*-BuLi (**Schéma 1**).^[5,6]

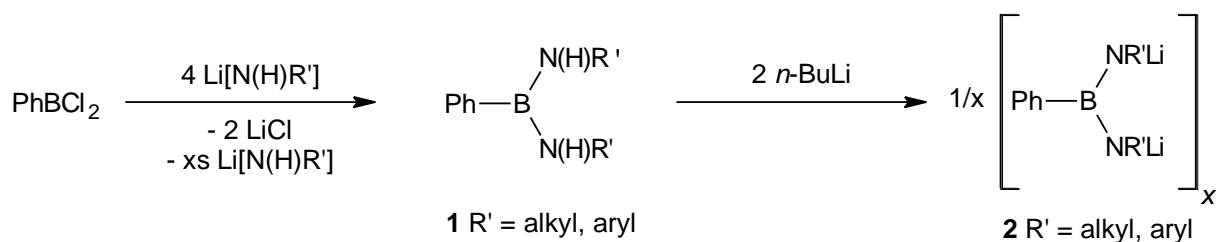


Schéma 1

Pro získání nesymetricky substituovaného bis(amino)fenylboranu je nutné nejprve připravit monoamino deriváty odvozené od PhBCl_2 a sice jeho reakcí se 2 ekvivalenty primárního aminu (**Schéma 2**).^[7] Takto vzniklá sloučenina **3** při reakci s přebytkem amidu lithného poskytuje žádaný nesymetricky substituovaný bis(amino)fenylboran **4**.

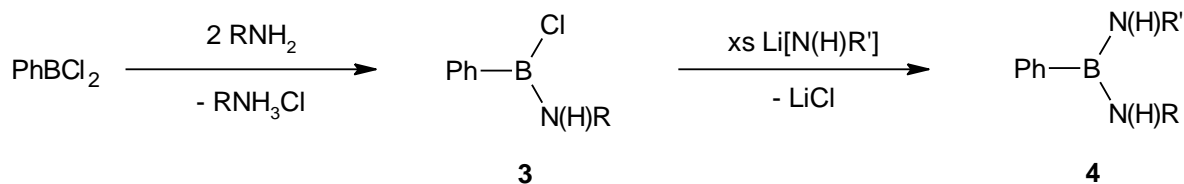


Schéma 2

Kromě této metody se později objevuje univerzálnější způsob přípravy B-alkyl a B-aryl boraamidinátů, a sice reakcí tris(alkylamino)boranů $B[N(H)R']_3$ se třemi ekvivalenty organolithného činidla RLi (R = alkyl, aryl) (**Schéma 3**).^[8] Díky nukleofilní povaze RLi dochází, vedle samotné lithiace, k nahrazení jedné skupiny N(H)R' za substituent R. Při použití odlišných RLi činidel je možné připravovat boraamidináty s různými substituenty R vázanými k atomu boru a lze se tak vyhnout přípravě odpovídajících dichloroboranů $RBCl_2$. Tato metoda rovněž vedla k první strukturální charakterizaci dilithných derivátů boraamidinátů pomocí difrakčních technik.^[8,9]

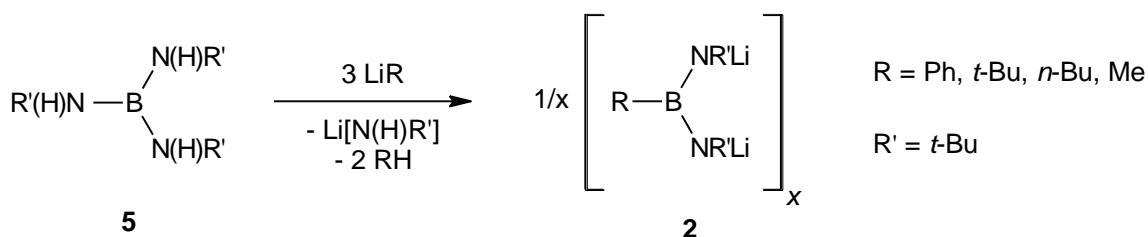
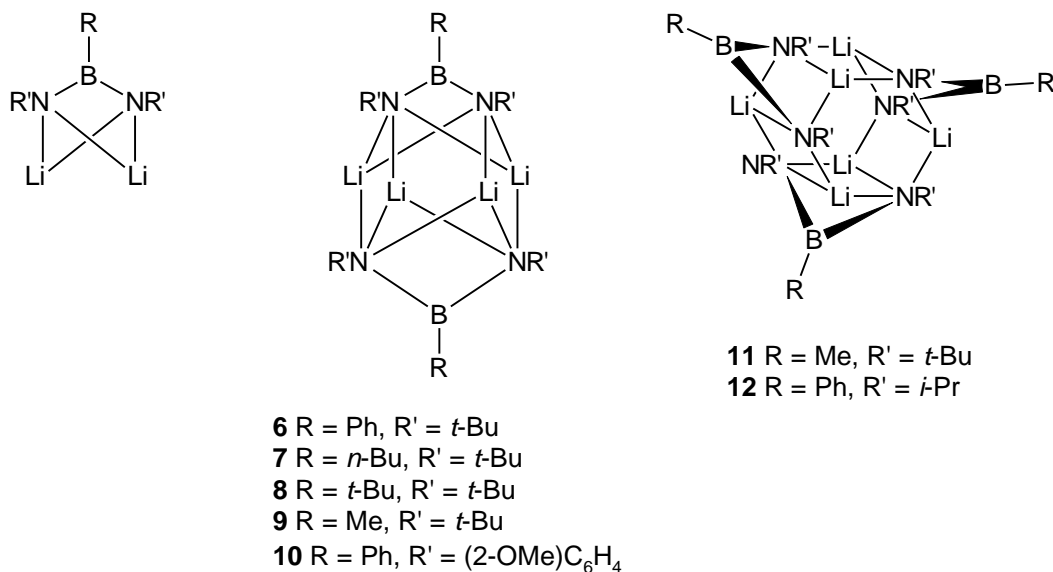


Schéma 3

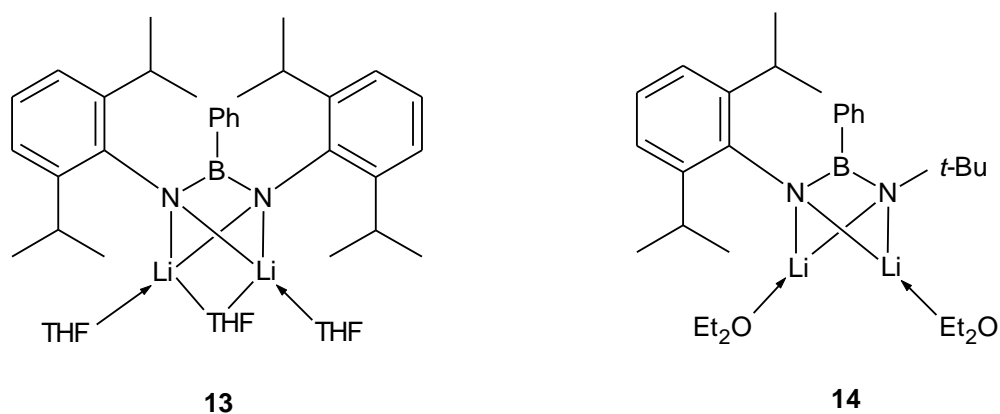
2.2. Struktura a vlastnosti boraamidinátových komplexů lithia

Pro celou řadu z výše uvedených lithných sloučenin byla stanovena jejich molekulová struktura pomocí rentgenové difrakční analýzy monokrystalického materiálu. Z výsledků je zřejmé, že tendence shlukování do větších agregátů je velmi ovlivněna organickými substituenty R na atomech dusíku a boru. Jako základní stavební jednotku následujících struktur (**Obr. 2**) lze považovat fragment Li_2N_2B .^[8,9,10]



Obr. 2: Příklady různých strukturálních uspořádání *bam*-komplexů lithia

V případě dimerů $\{\text{Li}_2[\text{RB}(\mu_3\text{-N}t\text{-Bu})_2]\}_2$, kde R = Ph (**6**), R = *n*-Bu (**7**), R = *t*-Bu (**8**), se 2 jednotky $\text{Li}_2\text{N}_2\text{B}$ účastní tzv. „face-to-face“ interakce, která skrze Li-N kontakt vytváří tzv. „dvakrát očepičkovanou“ krychli. U trimerů $\{\text{Li}_2[\text{MeB}(\mu_3\text{-N}t\text{-Bu})_2]\}_3$ spojení třech základních jednotek vytváří hexagonální prisma, které je dále koordinováno třemi MeB skupinami.^[8] Lze tak vyvodit, že změna substituentu na atomu boru nebo i malé změny ve velikosti N-substituentů mají rozhodující vliv na rozsah agregace v pevném stavu. Například u iso-propylového derivátu (**12**) $\{\text{Li}_2[\text{PhB}(\mu_3\text{-N}i\text{-Pr})_2]\}_3$ se jedná o trimer, zatímco u terc-butylového analoga (**6**) o dimer. Dimer je také pozorován v případě $\{\text{Li}_2[\text{PhB}(\mu_3\text{-N}(2\text{-OMe})\text{C}_6\text{H}_4)_2]\}_2$ (**10**), kde organický substituent na imidové skupině obsahuje boční řetězec tvořený methoxy skupinou, která poskytuje volný elektronový pár kyslíku atomům lithia.^[11] Při větším nárůstu sterického objemu substituentu na atomu dusíku dochází ke vzniku monomerních dilithných *bam*-komplexů (**Obr. 3**) $\text{Li}_2(\text{THF})_3[\text{PhB}(\mu_3\text{-NDipp})_2]$ (**13**) a $\text{Li}_2(\text{Et}_2\text{O})_2[\text{PhB}(\mu_3\text{-NDipp})(\mu_3\text{-N}t\text{-Bu})]$ (**14**).^[7]



Obr. 3: Monomerní struktury dilithných derivátů boraamidinátu

Nejkratší vzdálenost vazby B-N dilithných solí boraamidinátů dosahuje hodnoty 1,415(5) Å a je pozorována u N-di-isopropylfenyl derivátu (**13**). Rozsah vazebného úhlu NBN těchto komplexů obecně leží mezi hodnotami 105,2(2) – 111,4(3)°. Největší úhel z tohoto rozmezí svírá opět derivát **13** a to z důvodu přítomnosti stericky objemného substituentu R.^[7] Nižší symetrii a také bržděnou rotaci N-arylových skupin v roztoku lze pozorovat u derivátu **14**. Toto pozorování vyplývá z ¹H NMR dat a je jedinečné pro komplexy boraamidinátů obsahující substituenty Dipp.^[7,12]

Nejvýznamnější rozdíl mezi chováním komplexů boraamidinátů a amidinátů představují jejich redoxní vlastnosti. Protože *bam* ligandy nesou formálně náboj (2-), je možný vznik odvozených monoanionických radikálů $[\text{bam}]^{\cdot-}$, pomocí jednoelektronové

oxidace. Takové radikály mohou být stabilizovány koordinací k centrálnímu atomu (např. lithia). První náznaky vzniku paramagnetických *bam*-komplexů prvků hlavních skupin pocházejí právě z výzkumů dimerních dilithných derivátů **6-10** z roku 2002.^[9,10] Bylo pozorováno, že původně bezbarvé roztoky těchto činidel zčervenaly po vystavení působení vzduchu. EPR (elektronová paramagnetická resonance) spektroskopické studie odhalila tvorbu monocyklického radikálu $\{[\text{PhB}(\mu\text{-N}t\text{-Bu})_2]\text{Li}(\text{OEt}_2)_x\}^\bullet$ (**16**), ve kterém monoanionický radikál chelatuje kationt lithný solvovaný diethyletherem (**Schéma 4**).^[10,13]

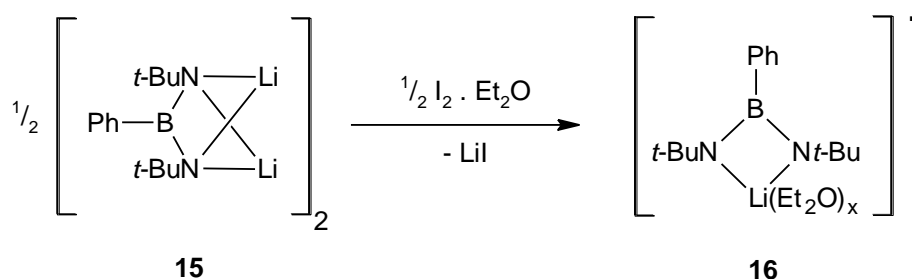
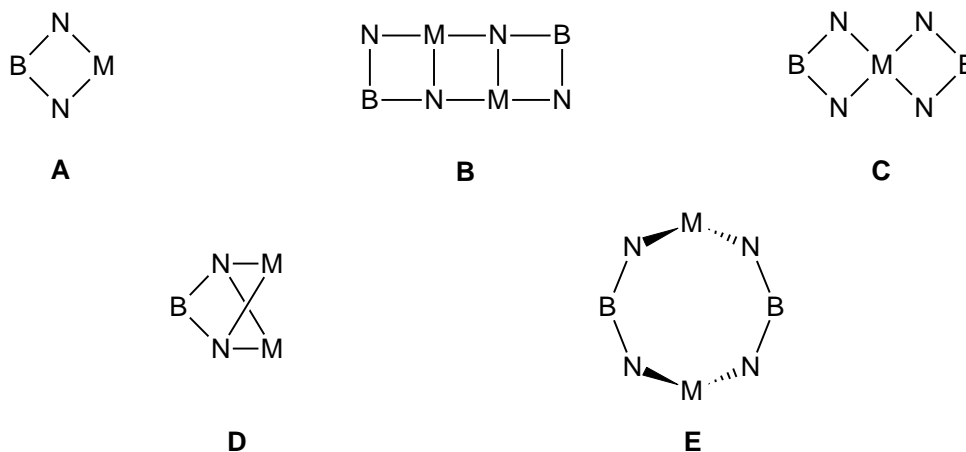


Schéma 4

2.3. Syntetické metody pro přípravu *bam*-komplexů prvků 14. skupiny, jejich vlastnosti a struktura

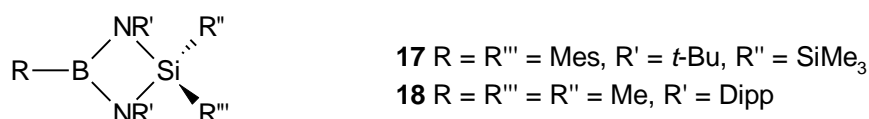
Mnoho sloučenin všech 4 kovů a polokovů 14. skupiny s *bam* ligandy již bylo popsáno. Přijímají podobu mnoha odlišných struktur, které jsou znázorněny na **Obr. 4** a které jsou podrobněji popsány níže.



Obr. 4: Schematické znázornění základních struktur *bam*-komplexů prvků 14. skupiny

2.3.1. Sloučeniny křemíku

Dva příklady charakterizovaných *bam* derivátů křemíku (**Obr. 5**) tvoří stejné struktury analogické s typem **A**. (**Obr. 4**).^[12,14] Délka B-N vazby se pohybuje v úzkém rozmezí 1,436(6) - 1,450(5) Å. Úhel N-B-N je u sloučeniny **17** 101,6(4)° a v případě **18** 102,5(2)°. Kvůli koordinaci malého centrálního atomu křemíku je úhel N-B-N značně stlačený a je tak vzdálený představě ideálně trigonální planární struktury.



Obr. 5: Struktura *bam* derivátů křemíku

Jedním ze způsobů přípravy těchto mono-*bam*-komplexů křemíku jsou cykloadiční reakce. S výtěžkem 23% lze připravit touto cykloadicí sloučeninu **17** a sice reakcí fotolyticky vzniklého SiMe₃ s iminoboranem [(Me₃Si)*t*-BuN]B=N*t*-Bu (**Schéma 5**).^[14]

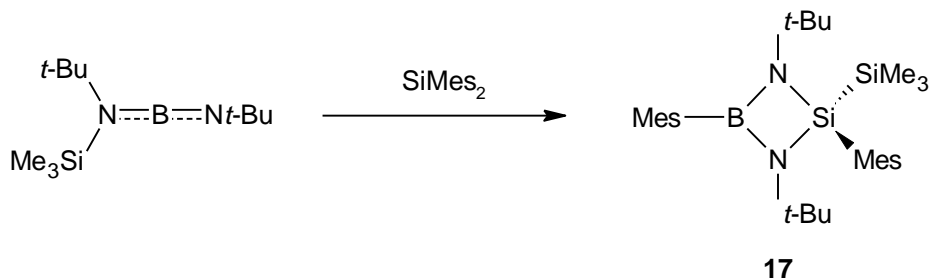


Schéma 5

V neposlední řadě je možné mono-*bam*-komplexy připravit postupně reakcí FB[N(H)Dipp][N(SiMe₃)Dipp] s *t*-BuLi v molárním poměru 1:1 za vzniku iminoboranu, který izomerací přechází na konečný produkt **18** Me₂Si[MeB(μ-NDipp)₂] s výtěžkem 54% (**Schéma 6**).^[12]

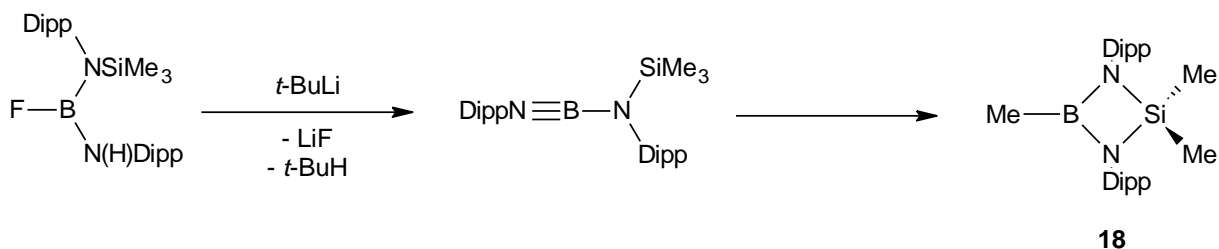
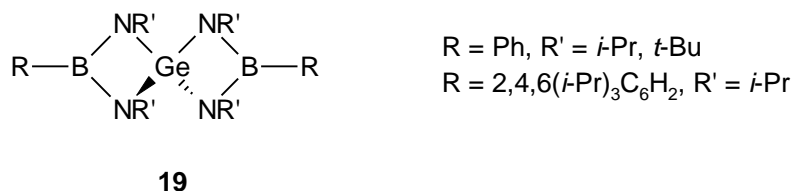


Schéma 6

2.3.2. Sloučeniny germania

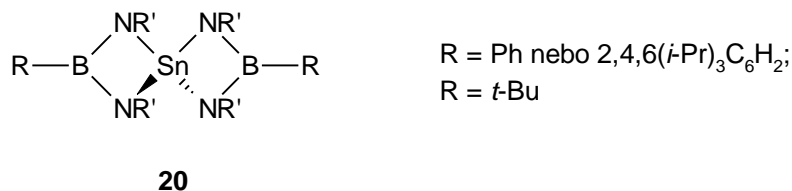
Nejčastějším způsobem přípravy germaničitých *bam*-komplexů je tzv. metateze. Při ní obecně dochází k reakci dilithných *bam* derivátů s halogenidy obsahující prvky 14. skupiny. Tyto reakce poskytují bis-*bam*-komplexy, jejichž obecná struktura **C** je uvedena na **Obr. 6**.^[5,15] Příkladem těchto reakcí je syntéza derivátu **19**.



Obr. 6: Struktura *bam* derivátu germania

2.3.3. Sloučeniny cínu

Analogickým způsobem jako u germaničitých *bam*-komplexů lze připravit cíničité *bam*-komplexy a sice reakcí dilithných *bam* derivátů s konkrétním halogenidem obsahující atom cínu. Struktura jednoho takto připraveného komplexu **20** je stejná jako v případě sloučeniny **19** a je znázorněna na **Obr. 7**.^[5,15]



Obr. 7: Struktura *bam* derivátu cínu

Při reakci dilithných *bam* derivátů s jedním ekvivalentem Me₂SnX₂ vznikají komplexy **21** a **22**. Který z těchto komplexů vznikne přednostně, je závislé na sterickém objemu substituentů na atomu dusíku (**Schéma 7**). V případě méně objemných substituentů R' = Me a Et převážně vzniká dimerní komplex **21** se svou typickou strukturou **E**. Naopak objemnější skupiny R' = *i*-Pr a *t*-Bu mají za následek vznik monomerního komplexu **22**, jehož struktura **A** je analogická jako u komplexů křemíku (**Obr. 5**).^[5,15,16] Ačkoliv délka vazby Sn-N je v obou případech **21** a **22** podobná, tak vazebné úhly N-B-N a N-Sn-N u 8-členného kruhu **21** jsou výrazně větší než ty pozorované u *bam*-komplexů prvků 14. skupiny u 4-členných kruhů SnNBN.^[16]

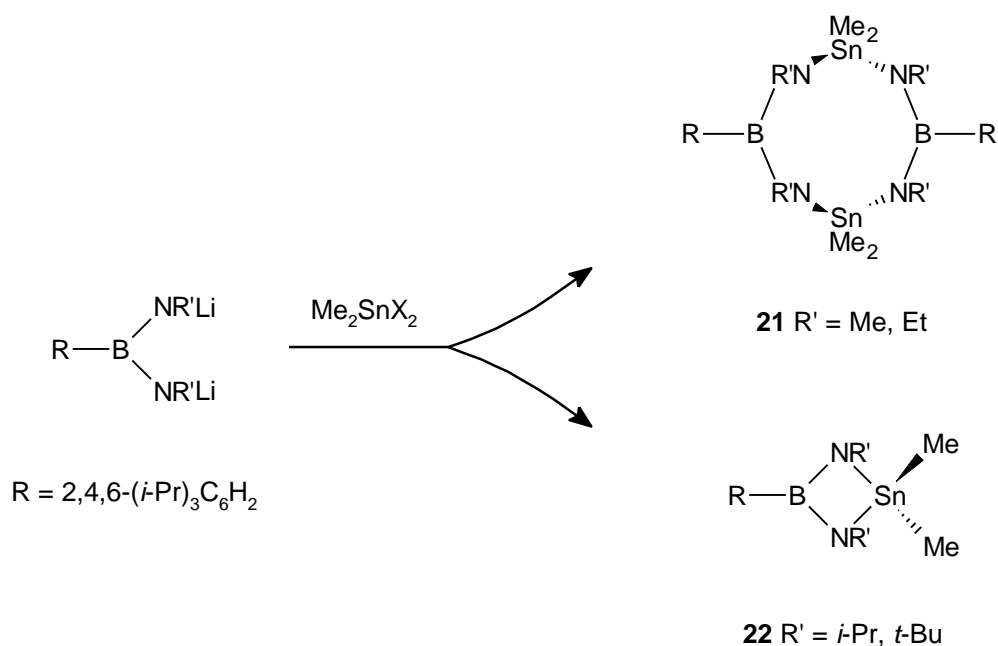


Schéma 7

Jedním z méně obvyklých způsobů přípravy cínatých *bam*-komplexů je víceokrová reakce zahrnující nejprve metatezi, po které následuje eliminace BMe_3 (**Schéma 8**). Produktem této reakce je dimerní sloučenina **23**, která při teplotě nad 333 K vykazuje fluxionální chování v roztoku.^[17] Ve struktuře této sloučeniny jsou 2 monomerní jednotky spojeny vazbou Sn-N. Tudiž každá jednotka obsahuje jeden třikrát a jeden čtyřikrát koordinovaný atom dusíku. Důsledkem toho jsou výrazné rozdíly v délce vazeb B-N v daném ligandu a stejně tak vazeb Sn-N v tomto komplexu.

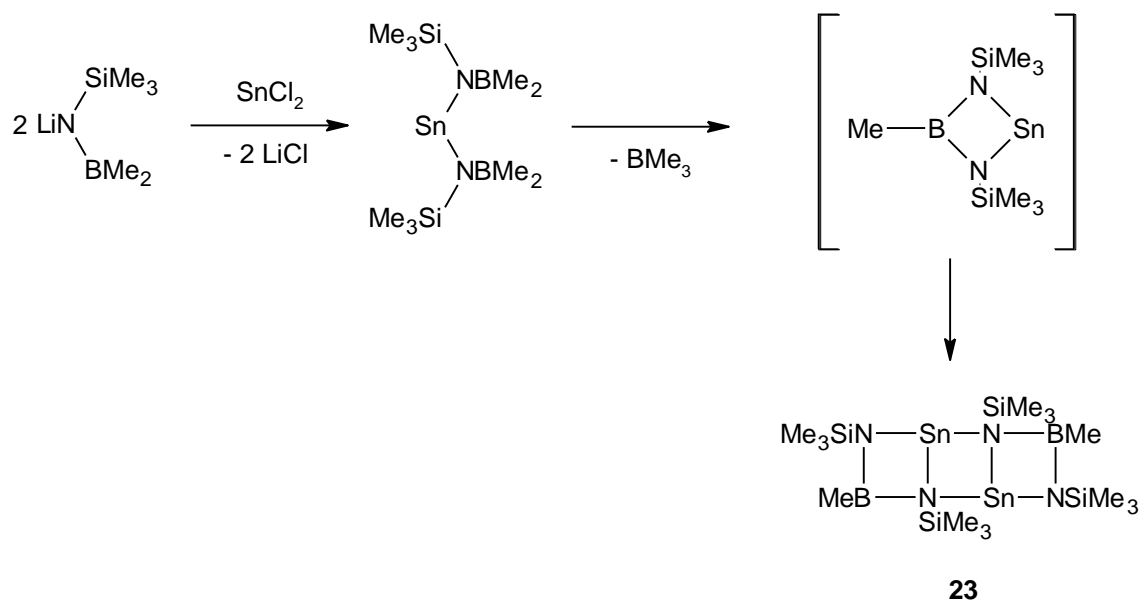
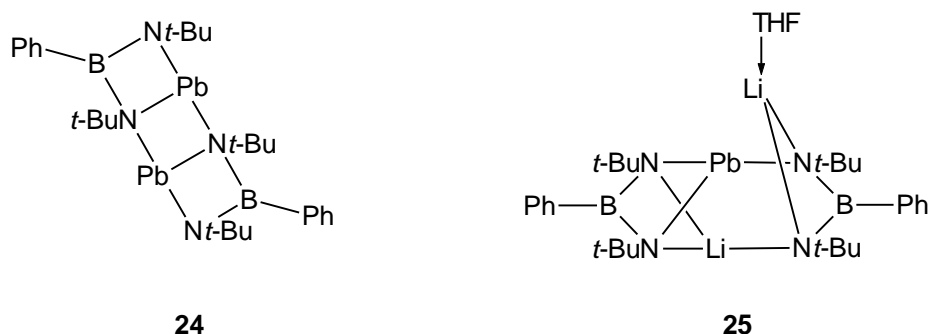


Schéma 8

2.3.4. Sloučeniny olova

Obdobná sloučenina jako cínatý *bam*-komplex **23** vzniká i v případě olovnatých komplexů (**Obr. 8**). Syntéza sloučeniny **24** $\{\text{Pb}[\text{PhB}(\mu_3\text{-N}t\text{-Bu})(\mu\text{-N}t\text{-Bu})]\}_2$ původně zahrnovala reakci 2 ekvivalentů $\text{Li}_2[\text{PhB}(\text{N}t\text{-Bu})_2]$ s PbCl_4 , avšak redukce kovového centra měla za následek vznik dimerního komplexu s Pb^{II} . Tento komplex může být získán i použitím PbCl_2 jako reaktantu. Z NMR dat této dimerní struktury v pevném stavu vyplývá, že může docházet k disociaci na dva monomery.^[6] Hmotnostní spektrometrie navíc naznačuje, že tento komplex se v plynné fázi rozkládá. Speciálním příkladem *bam*-komplexů obsahující kromě atomů olova i atomy lithia je sloučenina **25** $\text{Li}(\text{THF})\text{LiPb}[\text{PhB}(\mu_3\text{-N}t\text{-Bu})_2]_2$ (**Obr. 8**) se strukturním uspořádáním **D** (**Obr. 4**). Její příprava spočívá v reakci PbI_2 se 2 ekvivalenty $\text{Li}_2[\text{PhB}(\text{N}t\text{-Bu})_2]$.^[10] V tomto uspořádání se jeden můstkový ligand váže k atomu olova a lithia a druhý můstkový ligand je vázán kromě těchto dvou atomů i k solvatovanému atomu lithia.



Obr. 8: Struktury *bam* derivátů olova

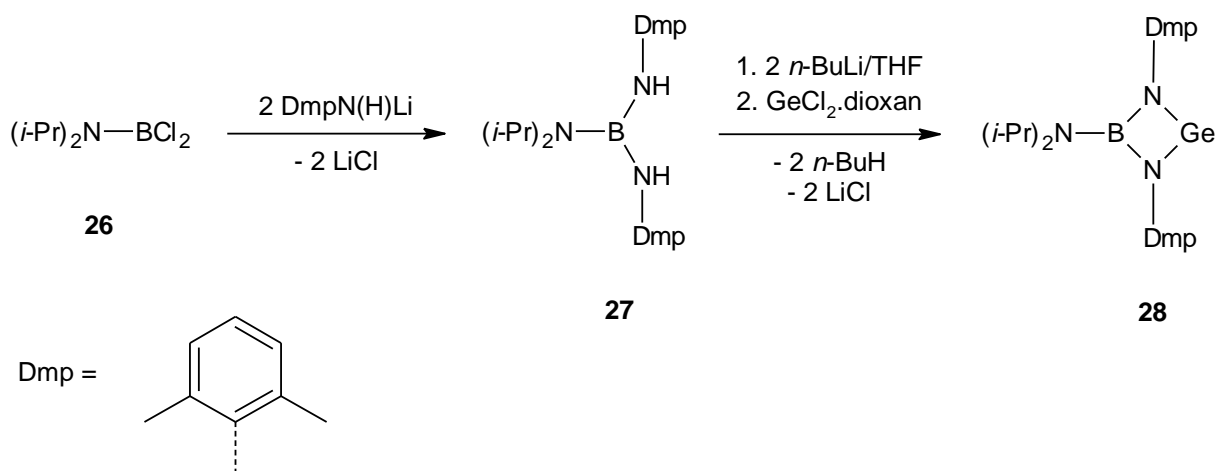
2.4. Studium přípravy a reaktivity *bam*-germylenu na našem pracovišti

Germyleny stabilizované pomocí *bam* nebo boroguanidinátových ligandů patří do velmi málo prozkoumané oblasti chemie. Nejen díky tomuto faktu, ale také díky jeho reaktivitě a možnostem jeho použití v dalších syntézách, se jimi zabýváme na našem pracovišti.

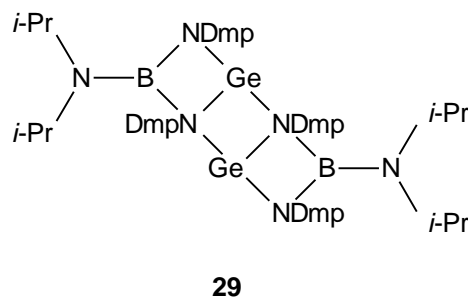
2.4.1. Příprava *bam*-germylenu

Příkladem germylenu připraveného na našem pracovišti je sloučenina **28** $[(i\text{-Pr})_2\text{NB}(\text{N}-2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2]\text{Ge}$ (**Schéma 9**). Prvním krokem jeho syntézy je reakce 1 ekvivalentu komerčně dostupného chloroboranu **26** se 2 ekvivalenty anilidu $\text{DmpN}(\text{H})\text{Li}$ za vzniku boroguanidinátového ligandu **27**. Ve druhém kroku je tento ligand lithiován pomocí

2 ekvivalentů *n*-BuLi a po následném přidavku pevného dioxanového komplexu GeCl₂ poskytují tyto reakce výše zmíněný produkt **28**.



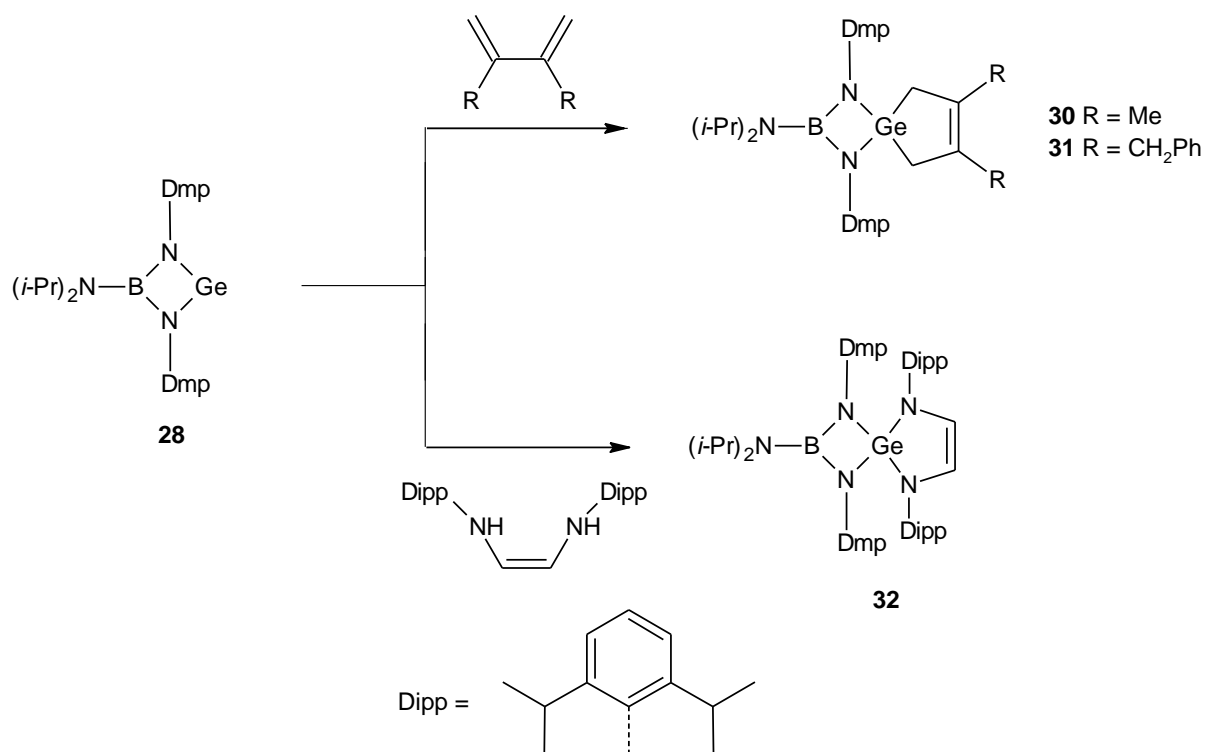
Tento germylen je dobře rozpustný v aromatických rozpouštědlech a částečně v hexanu. V roztoku je obsažen ve formě monomerní struktury **28**. Ta vzniká disociací dimerní struktury **29** (**Obr. 9**), kterou tvoří tento germylen v pevném stavu. Z rentgenové difrakční analýzy lze vyvodit spojení těchto monomerů pomocí dvou intermolekulárních vazeb Ge-N s délkou 2,1092(17) Å a tvoří tak strukturu se třemi 4-člennými kruhy.^[18]



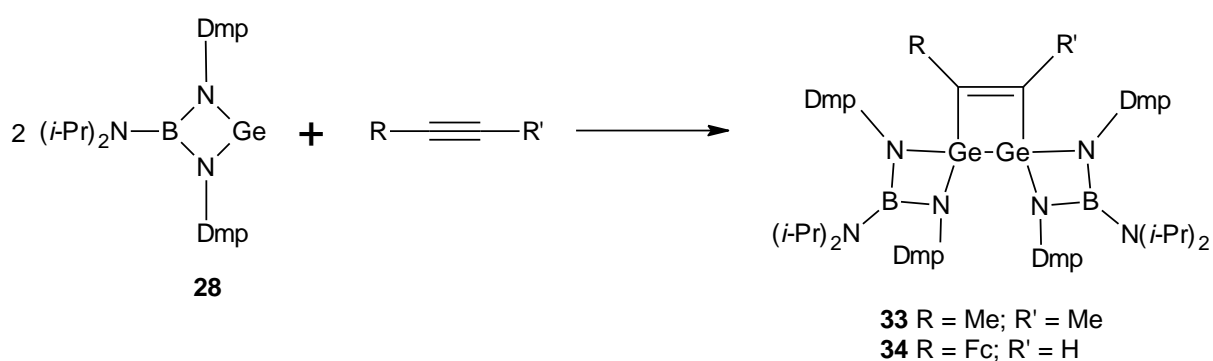
Obr. 9: Struktura dimerního germylenu

2.4.2. Reakce s nenasycenými systémy

Sloučenina **28** a její analogy jsou schopné reagovat s nenasycenými systémy (**Schéma 10**), se kterými poskytují spirocyklické sloučeniny. Příkladem jsou připravené sloučeniny [(*i*-Pr)₂NB(N-2,6-Me₂C₆H₃)₂]Ge[CH₂C(R)=C(R)CH₂] s R = Me (**30**) a benzyl (**31**), případně sloučenina **32** [(*i*-Pr)₂NB(N-2,6-Me₂C₆H₃)₂]Ge[N(Dipp)CH=CHN(Dipp)] s uspokojivými výtěžky mezi 50-75%. Atom germania se v těchto případech nachází v poloze spiro, která spojuje 4-členný a 5-členný kruh. Ve všech třech případech jsou na sebe tyto 2 kruhy téměř kolmé. Toto pozorování rovněž vyplývá z rentgenové strukturní analýzy.^[18]



Díky kombinaci přítomnosti volného elektronového páru a prázdného π orbitalu na atomu germania, vykazují germyleny zajímavou reaktivitu. Z nenasycených systémů rovněž ochotně reaguje s alkyne. Reakce germylenu **28** s jednoduchými alkyne $\text{RC}\equiv\text{CR}'$ vede k cyklizační reakci zahrnující 2 ekvivalenty germylenu a příslušný alkyne. Výsledným cyklickým produktem je 3,4-R,R'-1,2-digermacyklobut-3-en **33** (Schéma 11). Analogicky probíhá reakce 2 ekvivalentů germylenu s alkyne obsahující ferrocen $\text{FcC}\equiv\text{CR}'$. Příkladem je produkt **34** (Schéma 11).



Oba tyto produkty byly izolovány jako krystalické látky z hexanu s uspokojivými výtěžky mezi 31-77 %. Společným znakem struktur produktů **33**, **34** a jejich analogů, vyplývající z rentgenové difrakční analýzy, je přítomnost téměř planárního 4-členného kruhu C_2Ge_2 . Nicméně v případě konjugovaných diynů $RC\equiv CC\equiv CR$ je germylenem **28** atakována pouze jedna násobná vazba za vzniku 3,4-R,(C≡CR)-1,2-digermacyklobut-3-enů **35-37** (Schéma 12). Druhá násobná vazba není atakována ani v případě zahřívání izolovaných produktů **35-37** s přebytkem germylenu **28**. Znemožnění vzniku dalšího 4-členného kruhu lze vysvětlit výrazným sterickým bráněním na nezreagované vazbě $C\equiv C$. Pro reakce na obou násobných vazbách musel být použit diyn s flexibilnější strukturou 1,1'-bis(fenylethynyl)ferrocenu. Tento diyn se 4 ekvivalenty germylenu **28** poskytuje produkt **38**, obsahující dva chemicky ekvivalentní kruhy 1,2-digermacyklobut-3-enu (Schéma 12).^[19]

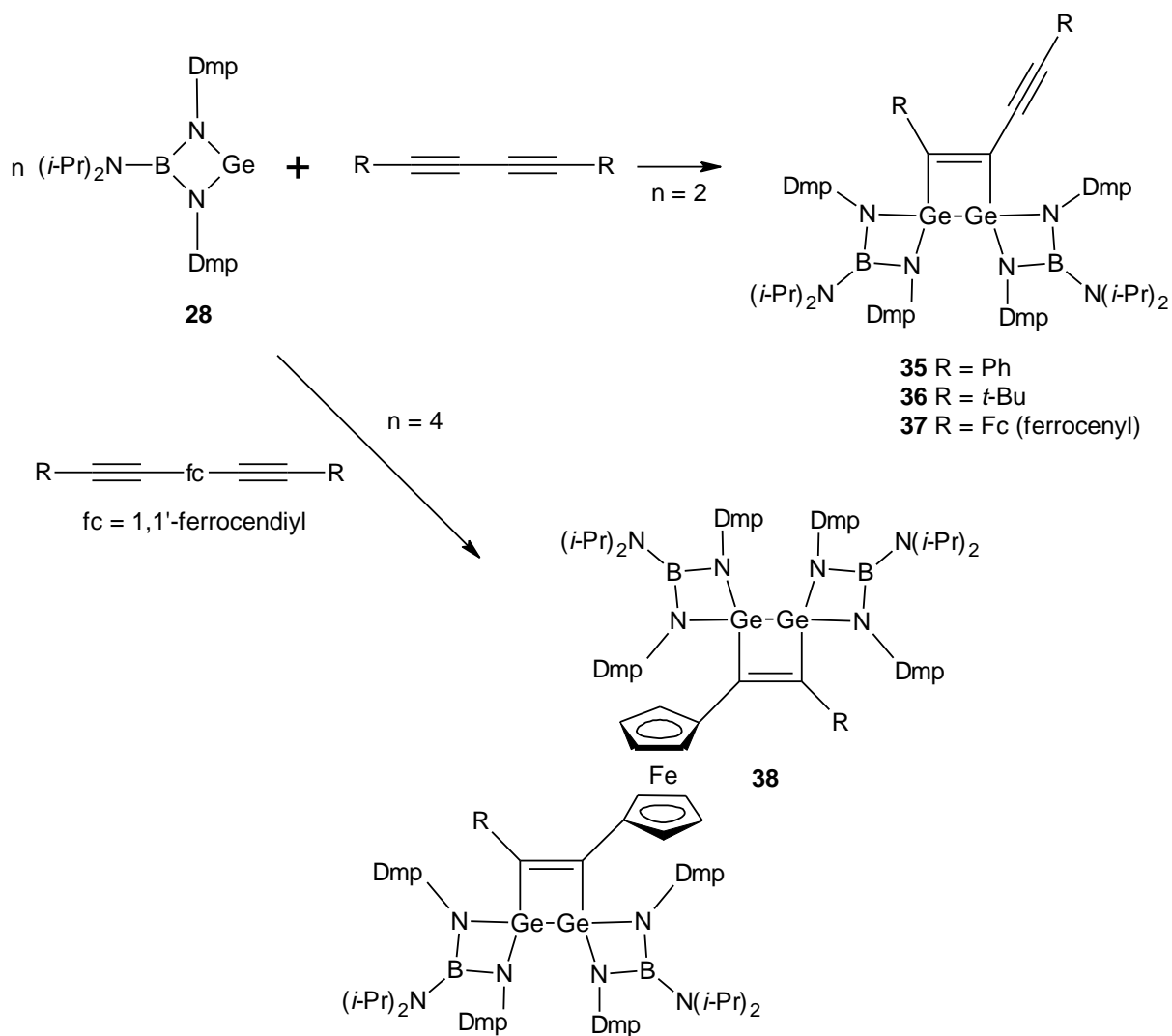


Schéma 12

2.4.3. Reakce s chlorofosfiny

V neposlední řadě byla na našem pracovišti studována možnost inserce germylenu **28** do vazby P-Cl vybraných chloro(organo)fosfinů. Při reakci sloučeniny **28** s Ph_2PCl a RPCl_2 ($\text{R} = \text{Ph}$ nebo $t\text{-Bu}$) ve stechiometrickém poměru 1:1 nebo 2:1 dochází k této inserci a tvorbě produktů **39** $[(i\text{-Pr})_2\text{NB}(\text{NDmp})_2]\text{Ge}(\text{PPh}_2)\text{Cl}$ a $\{[(i\text{-Pr})_2\text{NB}(\text{NDmp})_2]\text{GeCl}\}_2(\text{PR})$ **40** pro $\text{R} = \text{Ph}$ a **41** pro $\text{R} = t\text{-Bu}$ (Schéma 13). Nicméně při reakci v poměru 1:1 dochází k tvorbě směsi produktů. Všechny produkty byly izolovány ve formě krystalů s uspokojivými výtěžky 56-59 %. Struktury **40** a **41** jsou výsledkem dvojité inserce na PhPCl_2 a $t\text{-BuPCl}_2$.^[20]

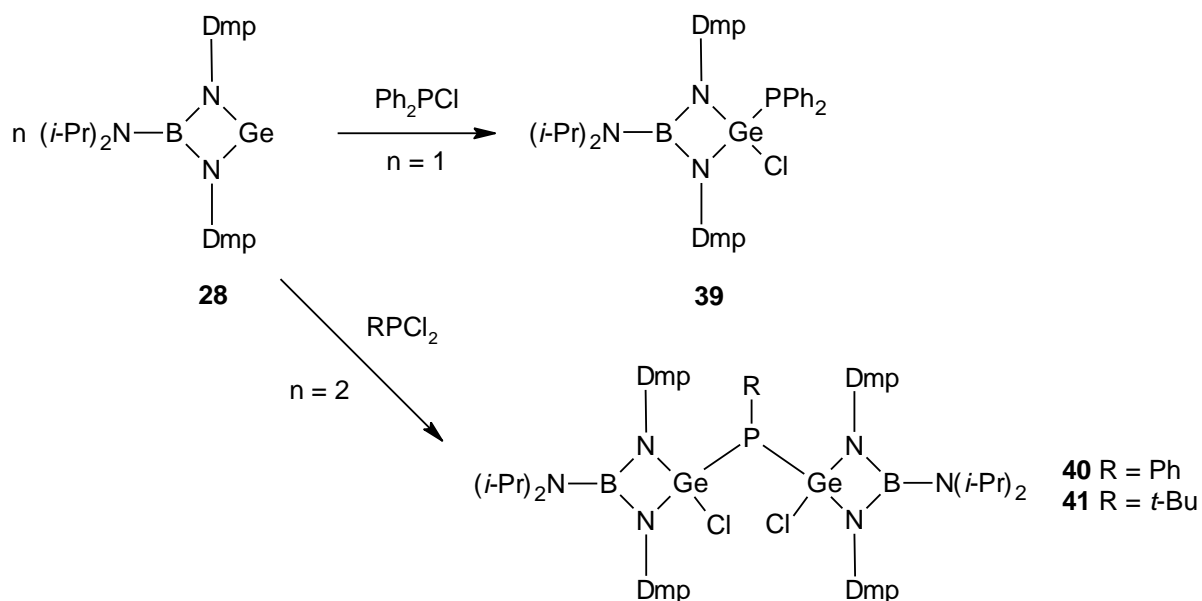


Schéma 13

2.5. Cíle a záměry bakalářské práce

Na základě výše uvedené literární rešerše je patrné, že chemie *bam*-ligandů v kombinaci s dvoumocnými prvky 14. skupiny poskytuje poměrně zajímavé výsledky a to i s ohledem na další reaktivitu vznikajících sloučenin s různými organickými substráty (kap. 2.4.2. a 2.4.3.).

Na našem pracovišti se studovala zejména reaktivita sloučeniny **28**. V tomto derivátu je ovšem elektronový deficit na centrální atom boru poměrně velmi efektivně kompenzován přítomností tří přímo vázaných atomů dusíku. Otázkou je, jak by se podobné systémy chovaly v případě, že by byl centrální atom boru kyselější, případně obsahoval nějaké reaktivní vazby např. B-H. Na základě těchto úvah byly formulovány cíle této bakalářské práce.

1) Pokusit se o syntézu bis(amino)boranů $\text{HB}(\text{NHR})_2$ obsahující ve své struktuře vazbu B-H a navíc substituovaných stericky náročnými skupinami na atomech dusíku.

2) Pokusit se o syntézu analogických bis(amino)boranů $\text{RB}(\text{NHR}')_2$, které budou obsahovat elektron-akceptorní skupiny na atomech dusíku např. C_6F_5 .

3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1. Použité chemikálie

n-Butyllithium – 1,6M roztok v hexanu, Sigma Aldrich

n-Butyllithium – 2,5M roztok v hexanu, Sigma Aldrich

Triethylamin – Alfa Aesar, 98%

2,6-dimethylanilin – Sigma Aldrich, 99%

2,3,4,5,6-pentafluoranilin – Sigma Aldrich, 99%

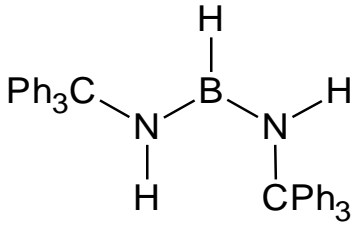
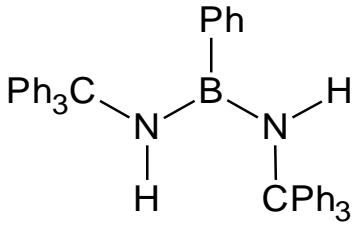
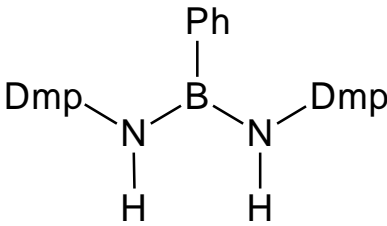
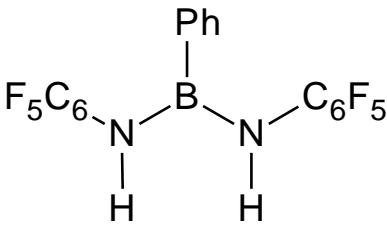
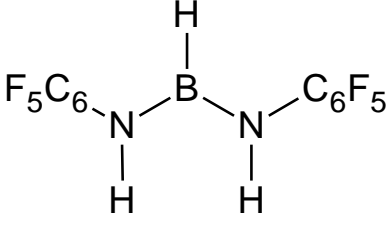
HBCl₂·(SMe₂) – Sigma Aldrich

PhBCl₂ – Sigma Aldrich, 97%

3.2. Použitá rozpouštědla

V rámci této bakalářské práce byla použita při syntéze níže uvedených sloučenin rozpouštědla: diethylether (Et₂O), dichlormethan (CH₂Cl₂), hexan a pentan. Všechna jmenovaná rozpouštědla byla sušena pomocí technologie PureSolv MD 7 od firmy Innovative Technology a následně byla uchovávána v zásobnících opatřených teflonovými kohouty.

3.3. Přehled připravených sloučenin

I	
II	
III	
IV	
V	

3.4. Příprava 1,1-bis(tritylamino)boranu

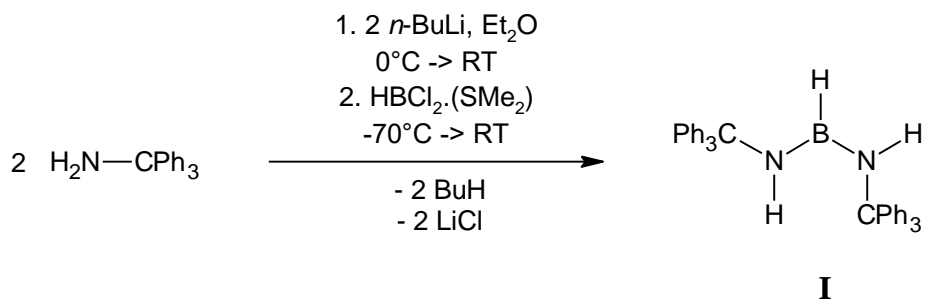


Schéma 14

Práce byla prováděna pod ochrannou atmosférou argonu. V Schlenkově baňce bylo rozpuštěno v diethyletheru (100 ml) 6,01 g (23 mmol, 2 ekvivalenty) tritylaminu. Po rozpuštění byl roztok ochlazen na 0 °C a následně bylo postupně přidáno 14,48 ml (23 mmol, 2 ekvivalenty) 1,6 molárního roztoku *n*-butyllithia v hexanu za vzniku bílé sraženiny a směs byla míchána za postupného ohřevu na pokojovou teplotu po dobu 30 minut. Směs byla následně opět ochlazená na -70 °C a bylo k ní přidáno 0,69 ml (12 mmol, 1 ekvivalent) HBCl₂·(SMe₂) komplexu a vzniklá reakční směs se nechala míchat 12 hodin za lab. teploty. Vzniklý bílý prášek se nechal usadit a reakční směs byla zfiltrována. Filtrát byl zahuštěn a ponechán krystalizovat při -30 °C. Přičemž bylo získáno 0,383 g bezbarvých krystalů produktu **I** (1. frakce), které byly dekantovány a usušeny ve vakuu. Filtrační koláč po reakci byl dále extrahován dichlormethanem (50 ml) a získaný extrakt byl odpařen, sušina byla promyta hexanem a znovu vysušena. Byla tak získána 2. frakce produktu **I** - 5,16 g. Celkový výtěžek tedy činil 5,543 g produktu **I** (výtěžek 91 %) s teplotou tání 137-140°C.

3.5. Příprava 1,1-bis(tritylamino)fenylboranu

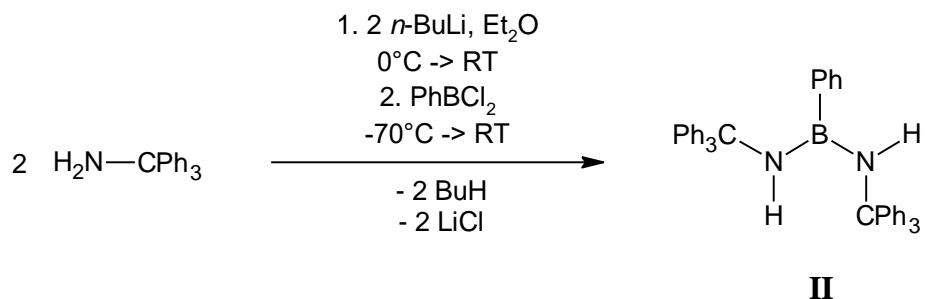


Schéma 15

Práce byla prováděna pod ochrannou atmosférou argonu. V Schlenkově baňce bylo rozpuštěno v diethyletheru (100 ml) 3,01 g (12 mmol, 2 ekvivalenty) tritylaminu. Po rozpuštění byl roztok ochlazen na 0 °C a následně bylo postupně přidáno 4,65 ml (12 mmol, 2 ekvivalenty) 2,5 molárního roztoku *n*-butyllithia v hexanu za vzniku bílé sraženiny a směs byla míchána za postupného ohřevu na pokojovou teplotu po dobu 30 minut. Směs byla následně opět ochlazená na -70 °C a bylo přidáno 0,75 ml (6 mmol, 1 ekvivalent) PhBCl₂ a vzniklá reakční směs se nechala míchat 12 hodin za lab. teploty. Vzniklý bílý prášek se nechal usadit a reakční směs byla odfiltrována. Filtrát byl zahuštěn a ponechán krystalizovat při -30 °C. Takto bylo získáno 0,38 g produktu **II** (1. frakce). Filtrační koláč byl dále extrahován dichlormethanem (50 ml) a získaný extrakt byl odpařen, sušina byla promyta hexanem a znovu vysušena. Byla tak získána 2. frakce produktu **II** - 3,01 g. Celkový výtěžek reakce tedy byl 3,39 g produktu **II** (výtěžek 96 %) s teplotou tání 194-200 °C.

3.6. Příprava 1,1-bis(2,6-dimethylfenylamino)fenylboranu

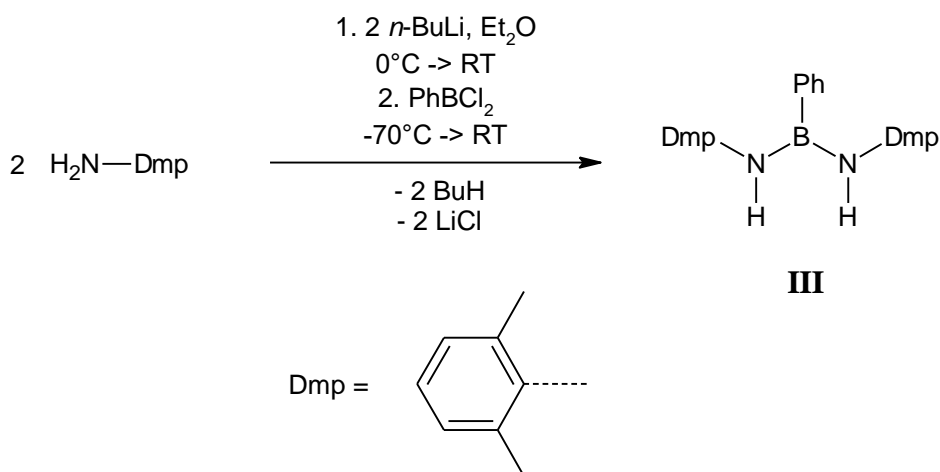


Schéma 16

Práce byla prováděna pod ochrannou atmosférou argonu. V Schlenkově baňce bylo rozpuštěno v diethyletheru (100 ml) 3,03 g (25 mmol, 2 ekvivalenty) 2,6-dimethylanilinu. Po rozpuštění byl roztok ochlazen na 0 °C a následně bylo postupně přidáno 10,00 ml (25 mmol, 2 ekvivalenty) 2,5 molárního roztoku *n*-butyllithia v hexanu za vzniku bílé sraženiny a směs byla míchána za postupného ohřevu na pokojovou teplotu po dobu 30 minut. Směs byla dále ochlazená na -70 °C a bylo přidáno 1,62 ml (13 mmol, 1 ekvivalent) PhBCl₂ a vzniklá reakční směs se nechala míchat 12 hodin za laboratorní teploty. Vzniklý bílý prášek se nechal usadit a reakční směs byla odfiltrována. Oranžově zbarvený filtrát byl zahuštěn a ponechán krystalizovat při -30 °C. Takto bylo získáno 0,35 g produktu **III** (1. frakce). Filtrační koláč

byl dále extrahován dichlormethanem (50 ml) a získaný extrakt byl odpařen, sušina byla promyta hexanem a znovu vysušena. Byla tak získána 2. frakce produktu **III** – 3,20 g. Celkový výtěžek reakce tedy byl 3,55 g produktu **III** (výtěžek 86 %) s teplotou tání 178-180°C.

3.7. Příprava 1,1-bis(2,3,4,5,6-pentafluorfenylamino)fenylboranu

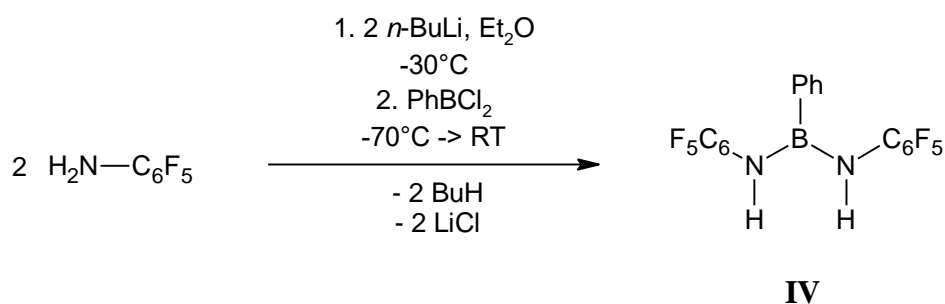


Schéma 17

Práce byla prováděna pod ochrannou atmosférou argonu. V Schlenkově baňce bylo rozpuštěno v diethyletheru (100 ml) 3,05 g (17 mmol, 2 ekvivalenty) 2,3,4,5,6-pentafluoranilinu. Po rozpuštění byl roztok ochlazen pod -30°C a následně bylo postupně přidáno 10,40 ml (17 mmol, 2 ekvivalenty) 1,6 molárního roztoku *n*-butyllithia v hexanu za vzniku žlutě zbarveného roztoku a směs byla míchána po dobu 30 minut při teplotě pod -30°C (tuto teplotu je třeba striktně dodržovat, neboť se daný anilid lithný za vyšší teploty rozkládá). Směs byla následně ochlazená na -70°C a bylo přidáno 1,08 ml (8 mmol, 1 ekvivalent) PhBCl_2 a vzniklá reakční směs se nechala míchat 12 hodin za postupného ohřevu na laboratorní teplotu. Vzniklá směs obsahující oranžový roztok a bílou sraženinu byla zahuštěna na polovinu a po usazení sraženiny byla zfiltrována. Filtrační koláč byl dále extrahován diethyletherem. Spojené diethyletherové extrakty byly následně zahuštěny na $\frac{1}{4}$ objemu a ponechány krystalizovat při laboratorní teplotě. Získané krystaly byly vysušeny a zváženy. Výtěžek tedy činil 1,82 g produktu **IV** (výtěžek 48 %) s teplotou tání $109\text{-}115^\circ\text{C}$.

3.8. Příprava 1,1-bis(2,3,4,5,6-pentafluorfenylamino)boranu

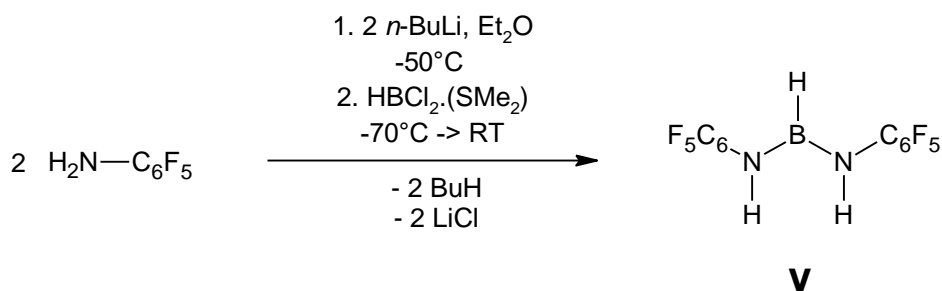
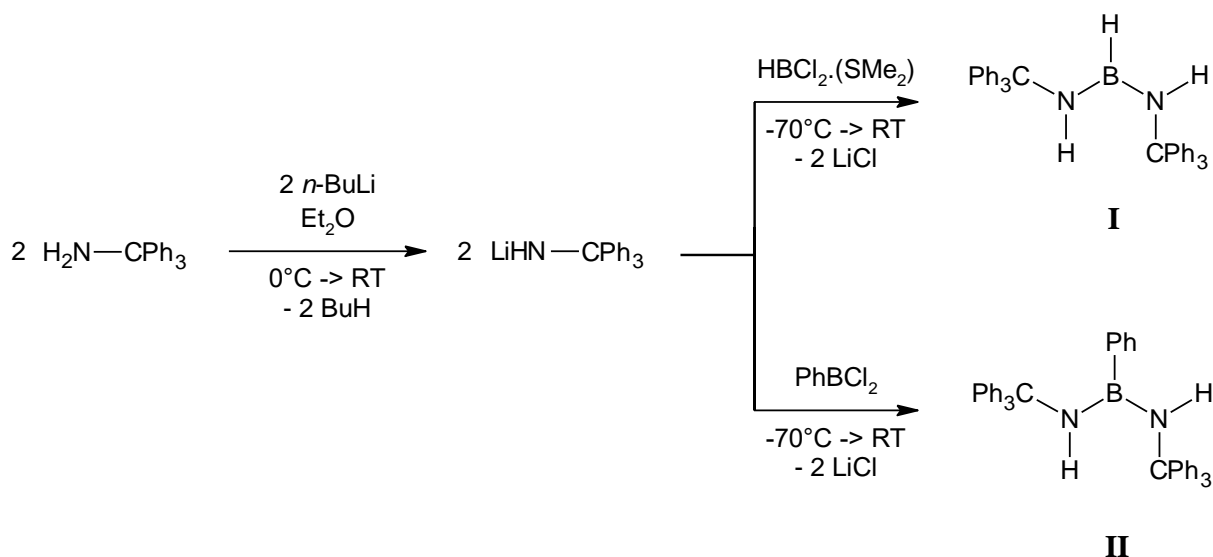


Schéma 18

Práce byla prováděna pod ochrannou atmosférou argonu. V Schlenkově baňce bylo rozpuštěno v diethyletheru (100 ml) 2,52 g (14 mmol, 2 ekvivalenty) 2,3,4,5,6-pentafluoranilinu. Po rozpuštění byl roztok ochlazen pod -50°C a následně bylo postupně přidáno 5,77 ml (14 mmol, 2 ekvivalenty) 2,5 molárního roztoku *n*-butyllithia v hexanu v 5%ním nadbytku za vzniku žlutě zbarveného roztoku a směs byla míchána po dobu 30 minut při teplotě pod -50°C . Směs byla následně ochlazena na -70°C a bylo přidáno 0,79 ml (7 mmol, 1 ekvivalent) $\text{HBCl}_2 \cdot (\text{SMe}_2)$ komplexu a vzniklá reakční směs se nechala míchat 2 hodiny při teplotě pod -70°C . Vzniklá směs obsahující žlutě zbarvený roztok a bílou sraženinu byla po usazení sraženiny odfiltrována. Z filtrátu byl odpařen Et_2O a zbylá olejovitá směs byla dále důkladně vysušena. Tato směs byla následně extrahována malým množstvím pentanu (10 ml) a takto získaný žlutě zbarvený roztok byl nechán krystalizovat při laboratorní teplotě. Krystaly byly vysušeny a zváženy. Výtěžek tedy činil 0,86 g produktu **V** (výtěžek 33 %) s teplotou tání $61\text{-}68^\circ\text{C}$.

4. VÝSLEDKY A DISKUZE

Na přípravu nových bis(amino)boranů byl obecně využit postup popsáný v kap. 2.1. (viz **Schéma 1**) s menší úpravou stechiometrie reakce. První dva zmíněné bis(amino)borany **I** a **II** byly připraveny podobným způsobem (**Schéma 19**). Po rozpuštění výchozího tritylaminu v diethyletheru a jeho ochlazení na 0 °C bylo přidáno ekvimolární množství *n*-BuLi. Tato reakce poskytla bíle zbarvenou sraženinu amidu lithného, která se za stálého míchání postupně ohřála na pokojovou teplotu. Reakční směs byla poté ochlazená na -70 °C a v případě sloučeniny **I**, k ní byl přidán komplex $\text{HBCl}_2 \cdot (\text{SMe}_2)$ v polovičním stechiometrickém poměru a analogicky u sloučeniny **II** rovněž $\frac{1}{2}$ ekvivalentu PhBCl_2 . Ihned po přidání byl v obou případech pozorován vznik bílého chloridu lithného. Část produktu byla izolována z diethyletheru po jeho odfiltrování. Následnou krystalizací vznikly v obou případech bezbarvé krystaly. Nicméně tyto filtráty obsahovaly pouze minoritní množství produktů, a tak byly filtrační koláče, obsahující většinu produktu, extrahovány dichlormethanem, ve kterém oba produkty vykazovaly vyšší rozpustnost a z těchto extraktů byly získány opět bezbarvé krystaly. V obou případech bylo dosaženo uspokojivých výtěžků nad 90 %.



Způsob syntézy uvedený výše se osvědčil i v případě produktu **III** (**Schéma 20B**). Výchozí 2,6-dimethylanilin při lithiaci poskytl meziprodukt anilid lithný, který opět při nízké teplotě reagoval s PhBCl_2 za vzniku bílé sraženiny v oranžovém roztoku. Izolace proběhla stejně jako v předchozím případě u sloučenin **I** a **II** a byly tak získány béžově zbarvené krystaly ve velmi dobrém výtěžku 86 %. Nicméně tento způsob nebyl vhodný pro přípravu

analoga obsahujícího vodík na atomu boru (**Schéma 20A**). Při reakci anilidu s komplexem $\text{HBCl}_2 \cdot (\text{SMe}_2)$ vznikla pouze olejovitá směs produktů, které nebylo možné dále izolovat.

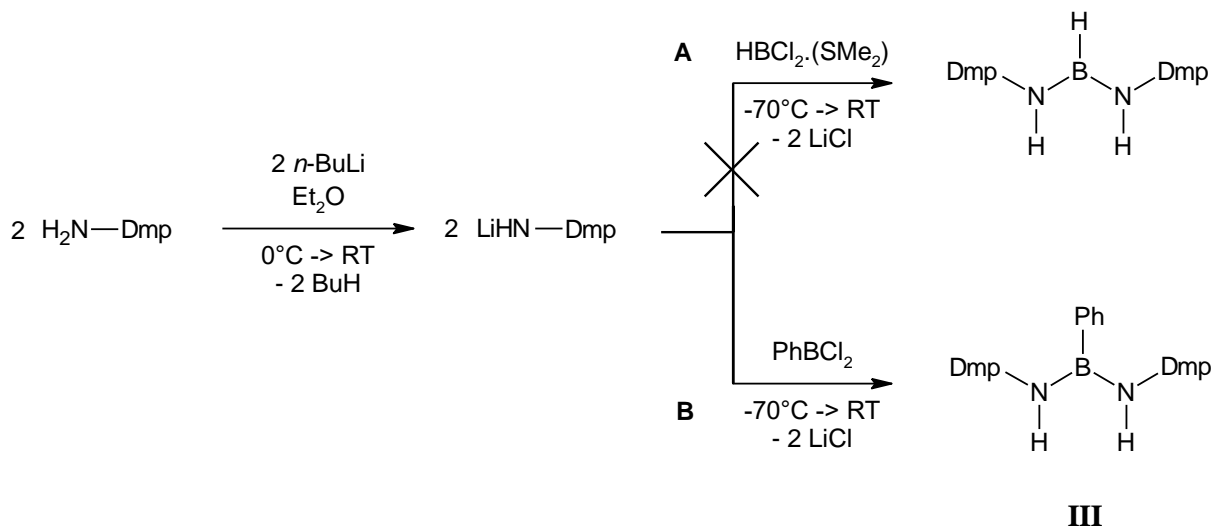
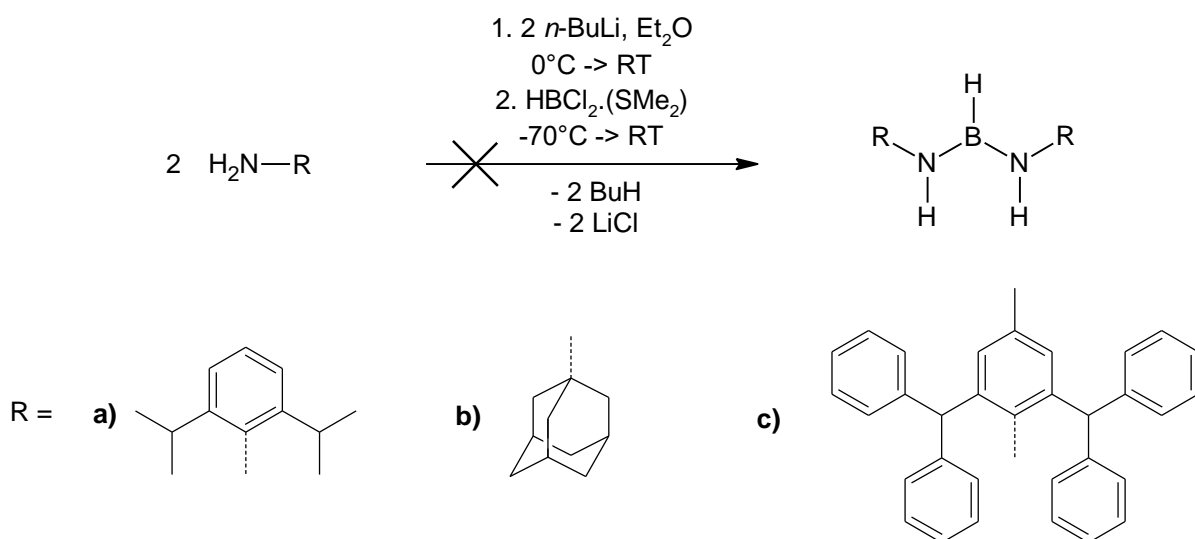


Schéma 20

Analogicky se nepodařilo syntetizovat i další sloučeniny obsahující funkci H-B a zároveň různě stericky objemné substituenty, které jsou znázorněny ve **Schéma 21**. V případě **a**) vznikla, tak jako v minulém případě, olejovitá směs produktů, které nebylo možné separovat. V případech **b**) a **c**) ukázali NMR spektra po reakci vysoký obsah výchozích látek ve výsledné směsi. Lze tak říci, že v těchto případech k požadované reakci nedošlo. Je pravděpodobné, že příčinou může být velká sterická repulze mezi danými substituenty.



Poslední dva připravené bis(amino)borany **IV** a **V** zmíněné v této práci obsahují elektron-akceptorní substituenty C_6F_5 . Na jejich syntézu byl analogicky použit výše popsany

postup, ale s úpravou podmínek (**Schéma 22**). Anilid C_6F_5NHLi vznikající in situ reakcí výchozího anilinu s $n-BuLi$, je totiž nestálý a při jeho ohřátí nad $-30\text{ }^\circ\text{C}$ podléhá rozkladným reakcím. Z tohoto důvodu bylo nutné reakční směs udržovat po celou dobu za nízkých teplot. Následně při reakci tohoto anilidu s $PhBCl_2$ vznikl žádaný produkt **IV**, který byl dobře rozpustný v diethyletheru. Proto po odfiltrování byl filtrační koláč extrahován diethyletherem. Krystalizace byla v tomto případě podpořena přidáním malého množství hexanu. I po odsátí oranžového matečného louhu a usušení byly vzniklé čiré krystaly znečištěny tímto louhem. Produkt byl vyčištěn až po další rekrystalizaci produktu **IV** s výtěžkem 48 %. Syntéza bis(amino)boranu **V** byla komplikovanější. Při reakci anilidu s komplexem $HBCl_2 \cdot (SMe_2)$ kromě produktu **V** vznikl v menším množství také tris(amino)boran $B[N(H)C_6F_5]_3$. Směs těchto dvou produktů bylo možné od sebe oddělit pomocí extrakce pentanem, ve kterém zmíněný tris(amino)boran byl rozpustný velmi omezeně. Na nejednoznačnou selektivitu reakce tak poukazuje i výsledný výtěžek bis(amino)boranu **V**, který činil jen 33 %. Pokusy o změnu stechiometrie, které by vedly k zlepšení výtěžku sloučeniny **V** nebo tris(amino)boranu $B[N(H)C_6F_5]_3$ byly neúspěšné.

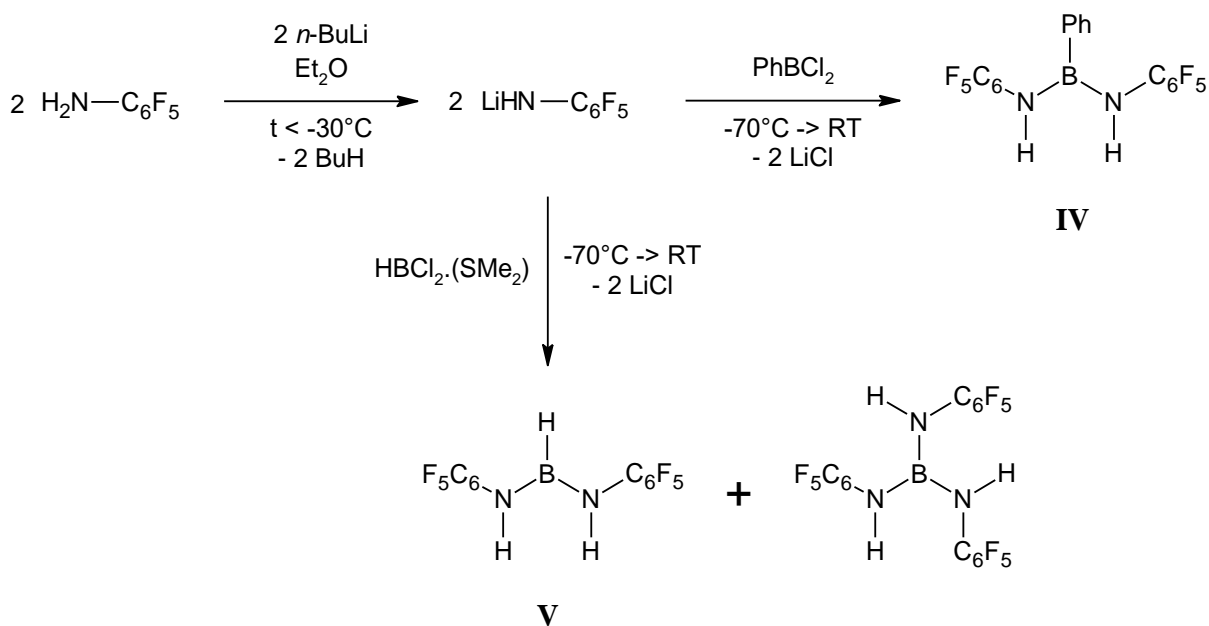
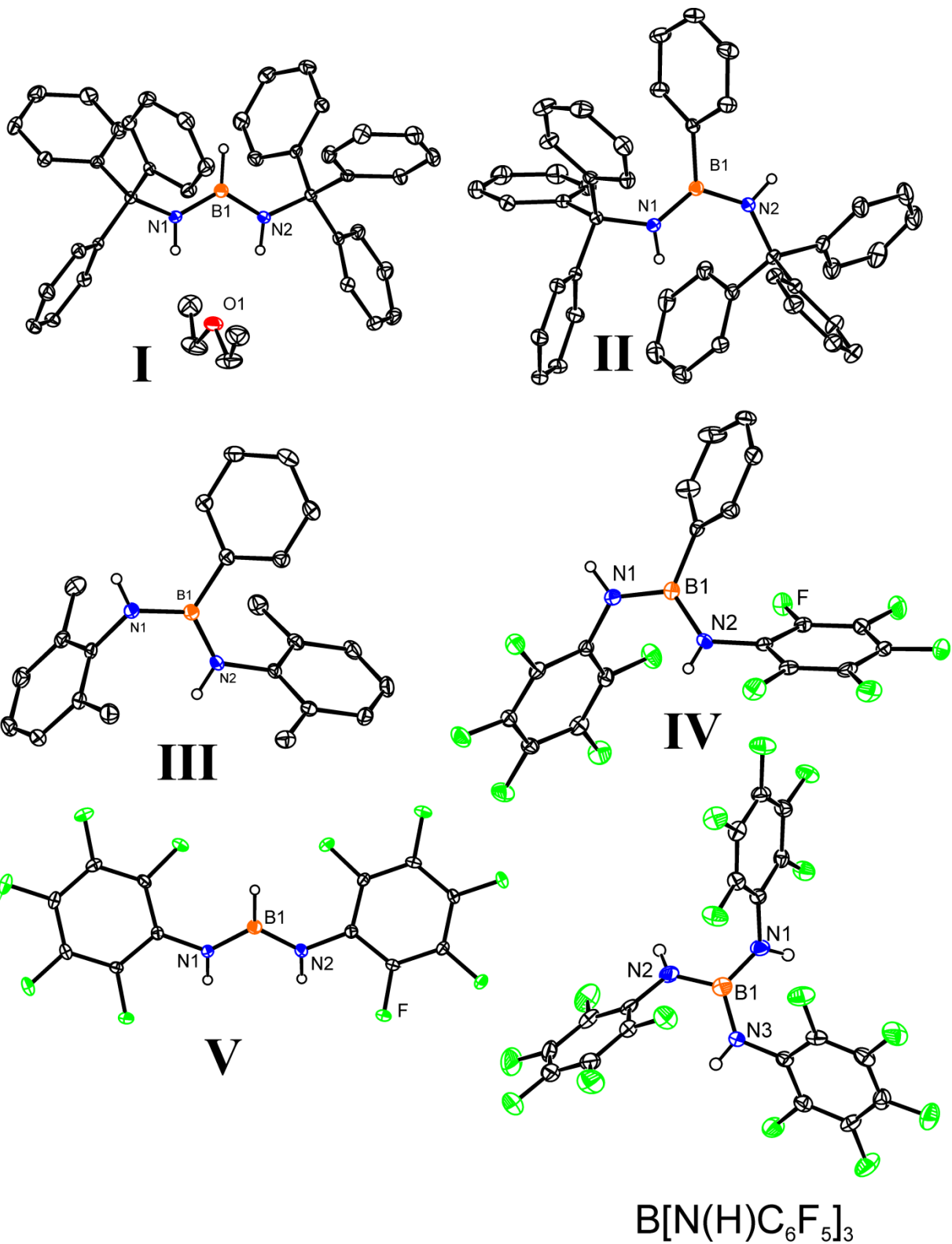


Schéma 22

Všechny výše uvedené sloučeniny byly kromě bodu tání charakterizovány i pomocí NMR spektroskopie. Dále byly monokrystaly všech derivátů podrobeny rentgenové difrakční analýze, která ve všech případech jednoznačně potvrdila předpokládanou strukturu daných sloučenin (viz **Obr. 10**).



Obr. 10: Molekulové struktury studovaných sloučenin.

5. ZÁVĚR

Na základě výše uvedených faktů lze konstatovat, že se tedy podařilo připravit 5 nových bis(amino)boranů. Jednak se stericky objemnými substituenty R, v případě sloučenin **I-III**, ale také s elektron-akceptorními substituenty u sloučenin **IV** a **V**. Rovněž lze říci, že uvedený způsob syntézy se nehodil pro přípravu sloučenin se stericky náročnějšími substituenty a B-H funkcí a popsané postupy tudíž mají své limity. Vzhledem k chemické povaze nově připravených bis(amino)boranů můžeme tyto sloučeniny považovat za vhodné kandidáty pro budoucí studium jejich reaktivity, např. přípravu kovových komplexů s prvky 14. skupiny, nebo i amidů jiných kovů. V případě sloučenin **I** a **V** by stálo za úvahu i jejich využití v hydroboračních reakcích neb obsahují B-H vazbu ve své struktuře. Tento postup by mohl vést i k syntéze složitějších ligandových systémů.

6. POUŽITÁ LITERATURA

1. Barker J., Kilner M.; *Coord. Chem. Rev.*, **1994**, 133, 219.
2. Edelmann F. T.; *Coord. Chem. Rev.*, **1994**, 137, 403.
3. Chivers T., Eisler D. J., Fedorchuk C., Schatte G., Tuononen H. M., Boéré R. T.; *Chem. Commun.*, **2005**, 3930.
4. Mkhailhov B. M., Kostroma T. V.; *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.*, **1957** 1149.
5. Fest D., Habben C. D., Meller A., Sheldrick G. M., Stalke D., Pauer F.; *Chem. Ber.*, **1990**, 123, 703.
6. Heine A., Fest D., Stalke D., Habben C. D., Meller A., Sheldrick G. M.; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1990**, 742.
7. Chivers T., Fedorchuk C., Parvez M.; *Inorg. Chem.*, **2004**, 43, 2643.
8. Brask J. K., Chivers T., Schatte G.; *Chem. Commun.*, **2000**, 1805.
9. Chivers T., Fedorchuk C., Schatte G., Brask J. K.; *Can. J. Chem.*, **2002**, 80, 821.
10. Balakrishna M. S., Konu J., Chivers T.; **2006**, nepublikované výsledky zmíněné jako citace číslo 46b v níže uvedené shrnující práci viz odkaz 21.
11. Copey M. C., Jeffery J. C., Russell C. A., Slattery J. M., Straughan J. A.; *Chem. Commun.*, **2003**, 2356.
12. Luthin W., Stratmann J. G., Elter G., Meller A., Heine A., Gornitzka H.; *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1995**, 621, 1995.
13. Chivers T., Eisler D. J., Fedorchuk C., Schatte G., Tuononen H. M., Boéré R. T.; *Inorg. Chem.*, **2006**, 45, 2119.
14. Paetzold P., Hahnfeld D., Englert U., Wojnowski W., Dreczewski B., Pawelec Z., Walz L.; *Chem. Ber.*, **1992**, 125, 1073.
15. Albrecht T., Elter G., Noltemeyer M., Meller A.; *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1998**, 624, 1514.

16. Habben C. D., Heine A., Sheldrick G. M., Stalke D.; *Z. Naturforsch.*, **1992**, 47 b, 1367.
17. Fußstetter H., Nöth H.; *Chem. Ber.*, **1979**, 112, 3672.
18. Böserle J., Alonso M., Jambor R., Růžička A., Dostál L.; *RSC Adv.*, **2016**, 6, 19377
19. Böserle J., Zhigulin G., Štěpnička P., Horký F., Erben M., Jambor R., Růžička A., Ketkov S., Dostál L.; *Dalton Trans.*, **2017**, 46, 12339
20. Böserle J., Jambor R., Růžička A., Dostál L.; *J. Organomet. Chem.*, **2018**, 855, 45
21. Fedorchuk C., Copsy M., Chivers T.; *Coord. Chem. Rev.*, **2007**, 251, 897