

UNIVERZITA PARDUBICE  
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

2019

Jan Helán

Univerzita Pardubice

Fakulta chemicko-technologická

Syntéza organoboritých kationtů jako nových Lewisových kyselin

Jan Helán

Bakalářská práce

2019

Univerzita Pardubice  
Fakulta chemicko-technologická  
Akademický rok: 2018/2019

**ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE**  
(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Jan Helán**  
Osobní číslo: **C16089**  
Studijní program: **B2830 Farmakochemie a medicínální materiály**  
Studijní obor: **Farmakochemie a medicínální materiály**  
Název tématu: **Syntéza organoboritých kationtů jako nových Lewisových kyselin**  
Zadávací katedra: **Ústav organické chemie a technologie**

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

1. Literární rešerše zaměřená na chemii kationtů boru obsahující alespoň jednu vazbu C-B a možnost jejich využití v organické syntéze.
2. Syntéza nových C,N-chelatovaných boritých kationtů.
3. Charakterizace připravených sloučenin a diskuze získaných výsledků.
4. Sepište závěrečnou zprávu.

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy:

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

**Všechna dostupná chemická literatura.**

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

Konzultant bakalářské práce: **Ing. Martin Hejda, Ph.D.**  
Katedra obecné a anorganické chemie

Datum zadání bakalářské práce: **28. února 2019**

Termín odevzdání bakalářské práce: **4. července 2019**



prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.  
děkan

L.S.



prof. Ing. Miloš Sedlák, DrSc.  
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 28. února 2019

## **Prohlášení**

Prohlašuji, že jsem předloženou práci vypracoval samostatně a použil pouze prameny a literaturu uvedené v práci. Byl jsem seznámen se skutečností, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon.

Beru na vědomí, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., bude práce zveřejněna v Univerzitní knihovně a prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 26. 6. 2019

Jan Helán

## **Poděkování**

Touto cestou bych chtěl poděkovat vedoucímu práce doc. Ing. Liboru Dostálovi, Ph.D. za vedení, dohled, ochotu a cenné rady. Také bych rád poděkoval mému konzultantovi Ing. Martinu Hejdovi, Ph.D. za přátelský přístup a za všechny zkušenosti, které mi během práce předal. Závěrem bych chtěl poděkovat mé rodině, která mě během studia vždy podporovala.

## **Anotace**

Tato bakalářská práce si klade za cíl uvést čtenáře do problematiky organometaloidní chemie boru, konkrétně poukázat na existující kationty odvozené od těchto sloučenin včetně jejich možného využití. Práce se dále zabývá přípravou a charakterizací nově syntetizovaných *C,N*-chelatovaných organoboritých kationtů, obsahující ligandy substituované iminovou funkcí. Jako polární aniontové části bylo využito trifluormethansulfonátu a v ojedinělém případě bylo využito jako podpůrného neutrálního ligandu *N,N*-dimethylpyridin-4-aminu.

## **Klíčová slova**

bor, organoborité sloučeniny, organoborité kationty, Lewisovy kyseliny, *C,N*-cheláty

## **Title**

Synthesis of organoboron cations as new Lewis acids

## **Annotation**

This bachelor thesis aims to introduce a reader to the organometalloid chemistry of boron, refers to existing cationic forms of these compounds and also reveals their potential applications. This thesis also deals with synthesis and characterization of new *C,N*-chelated cationic organoboron compounds, which are bonded to ligands containing a imino group. Trifluormethansulfonate was used as counteranion and in one case the *N,N*-dimethylpyridin-4-amine was used in order to ionize the resulting compound.

## **Keywords**

boron, organoboron compounds, organoboron cations, Lewis acids, *C,N*-chelates

# Obsah

Úvod.....	8
1 Teoretická část .....	9
1.1 Bor a jeho využití .....	9
1.2 Kationty organoboritých sloučenin .....	10
1.2.1 Strukturní typy organoboritých kationtů.....	10
1.2.2 Způsoby stabilizace organoboritých kationtů.....	12
1.3 Přehled vybraných organoboritých kationtů .....	13
1.3.1 Borinium .....	13
1.3.2 Borenium .....	14
1.3.3 Boronium .....	16
1.3.4 Organoborité dikationty .....	17
2 Cíle a záměr bakalářské práce .....	18
3 Experimentální část.....	19
3.1 Použitá technika .....	19
3.2 Použité chemikálie .....	19
3.3 Použitá rozpouštědla .....	20
3.3.1 Úprava rozpouštědel .....	20
3.4 Studované sloučeniny.....	21
3.5 Syntézy studovaných sloučenin .....	22
3.5.1 Syntéza $L[C=NtBu]B(Ph)OTf$ (1) .....	22
3.5.2 Syntéza $L[C=NtBu]B(OTf)_2$ (2).....	23
3.5.3 Syntéza $\{L[C=NtBu]B(Ph)DMAP\}^+OTf^-$ (3) .....	24
3.5.4 Syntéza $L[C=NAr^*]B(Ph)OTf$ (4).....	25
3.5.5 Syntéza $L[C=NAr^*]B(Cl)_2$ (5).....	26
3.5.6 Syntéza $L[C=NAr^*]B(Cl)OTf$ (6) .....	27
4 Diskuse výsledků .....	28
5 Závěr .....	33
6 Seznam použité literatury .....	34



## Úvod

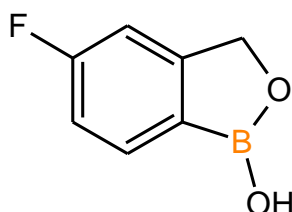
Organoborité sloučeniny představují pestrou skupinu organometaloidních substancí, které v chemické praxi nachází uplatnění zejména při hydroboračních<sup>1</sup> a haloboračních<sup>2</sup> reakcích. Používají se např. i jako katalyzátory organických syntéz (např. hydrogenace, polymerace olefinů nebo epoxidů),<sup>3,4,5</sup> případně jako detektory fluoridových iontů.<sup>6</sup> Společnou vlastností těchto sloučenin je jejich značná elektrofilita, která je způsobena deficitní elektronovou konfigurací  $1s^2 2s^2 2p^1$  a přítomností vakantního orbitalu  $2p$  na atomu boru. Proto tyto sloučeniny vystupují jako Lewisovy kyseliny a je u nich pozorována tendence tento elektronový deficit vhodně kompenzovat. Důsledkem toho jsou pozorovány reakce, které vedou k zaplnění prázdného orbitalu  $2p$  elektrony. Z literatury je známo, že kationtové deriváty těchto sloučenin vykazují výrazně silnější elektrofilitu než jejich neutrální analoga.<sup>7,8</sup> Organoborité kationty mohou tedy v budoucnu představovat novou generaci katalyzátorů, a to díky jejich zvýšené reaktivitě, zejména vysoké Lewisově kyselosti.<sup>7,8</sup>

# 1 Teoretická část

## 1.1 Bor a jeho využití

Bor je lehký prvek s atomovým číslem 5 náležící do 13. skupiny periodické tabulky prvků. Patří mezi polokovy s vlastnostmi kovů (tepelná a elektrická vodivost) a nekovů (tvorba kyselinotvorných oxidů). Má sklon tvořit kovalentní sloučeniny a je schopný tvořit řetězce molekul podobně jako uhlík.<sup>9</sup> Bor může být připraven ve více alotropických modifikacích. Krystalický bor je velmi tvrdý, lehký a má velmi vysoký bod tání (2075 °C).<sup>9,10</sup> V přírodě se bor vyskytuje prakticky pouze ve sloučeninách. Jeho ekonomicky dostupným zdrojem jsou v přírodě se vyskytující boritanové minerály jako je např. kernit nebo borax. Největší světové naleziště těchto minerálů se nachází na území Turecka.<sup>10</sup>

Hlavní využití nachází bor jako přísada do skelných vláken<sup>11</sup> a ve výrobě borosilikátových skel typu Simax.<sup>12</sup> Minoritní množství boru se využívá v chemickém průmyslu a v praxi je známo i několik léčiv obsahující bor. Kyselina boritá se používá jako oční antiseptiku<sup>13</sup> a léčivo Kerydin (obr. 1) jako antifungikum pro léčbu nehtových plísni.<sup>14</sup> Prvek se přirozeně vyskytuje ve formě dvou stabilních izotopů. Bor obohacený o <sup>10</sup>B se používá jako součást regulačních tyčí v jaderných reaktorech, protože snadno zachytává volně letící neutrony.<sup>15</sup> Bor a jeho sloučeniny barví plamen intenzivně zeleně.<sup>16</sup>



**Obr. 1:** strukturní vzorec léčiva Kerydin

Bor patří mezi mikrobiogenní prvky. Do živé přírody se dostává ve formě kyseliny trihydrogenborité  $H_3BO_3$  obsažené v půdních vodách v blízkosti vulkanických oblastí.<sup>9,10</sup> Bor je důležitý pro výživu a růst všech rostlin.<sup>17,18</sup> V rostlinné buňce se váže na diolové skupiny pektinu, který je hlavní stavební jednotkou buněčné stěny, a zvyšuje tak membránovou pružnost.<sup>18</sup> Testováním bylo zjištěno, že nedostatek boru u rostlin způsobuje zpomalení až zastavení jejich růstu. To má za následek špatné vyvinutí některých orgánů rostliny, zejména pak jinak rychle rostoucích kořenových špiček.<sup>18</sup> Koncentrace boru v půdě musí být, ale na rozdíl od ostatních prvků, kontrolována kvůli jejímu úzkému rozmezí mezi koncentrací účinnou a toxickou.<sup>17,19</sup>

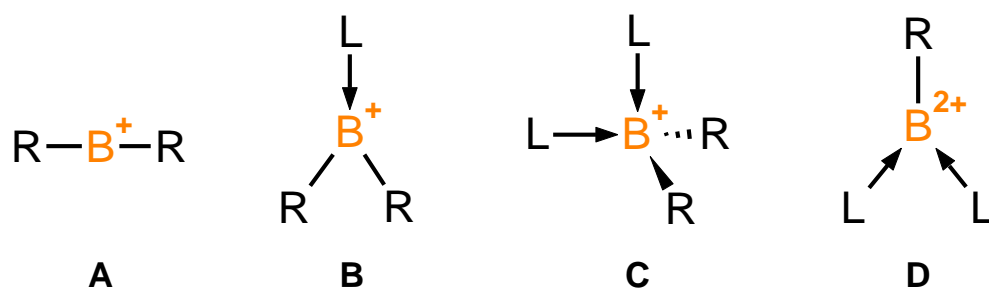
V živočišné buňce není funkce boru příliš objasněna. Hraje nejspíše důležitou roli v některých fyziologických procesech. Výzkum potvrdil, že nedostatek boru způsobuje poruchy ve vývoji mozku, kostí a imunitního systému.<sup>19</sup>

## 1.2 Kationty organoboritých sloučenin

V současnosti bylo plně charakterizováno relativně velmi málo organoboritých kationtů. Důvodem je jejich zmíněná reaktivita a citlivost na vlhkost spojená s případnou hydrolyzou vzniklého kationu. Kvůli tomu se tyto sloučeniny připravují výhradně v bezvodém prostředí a v atmosféře inertního plynu. Výhodnou a relativně levnou technikou pro přípravu sloučenin citlivých na vzduch je tzv. Schlenkova technika. Využívá kombinaci vakua a proudu inertního plynu (argonu či dusíku) ve speciálním laboratorním nádobí. Toto uspořádání umožňuje evakuaci nebo napuštění reakční nádoby inertním plynem, přidávání reagensů a bezvodých rozpouštědel, případně uchování látek v inertní atmosféře.<sup>20</sup>

### 1.2.1 Strukturní typy organoboritých kationtů

Doposud známé sloučeniny se nejčastěji dělí podle Kölleho-Nöthovy klasifikace na základě počtu ligandů na atomu boru do 4 základních skupin (obr. 2). Formální oxidační stav boru je ve všech těchto sloučeninách III<sup>+</sup> a je vázán k 0–2 Lewisovým bázím (L), které vystupují jako neutrální ligandy. Název tvoříme kořenem *bor-* a koncovku volíme podle koordinačního čísla na atomu boru: *-inium* (**A**), *-enium* (**B**) a *-onium* (**C**).<sup>21</sup> Vedle toho je známá také dikationtová forma (**D**), avšak molekulová struktura těchto zástupců není až na výjimky zcela objasněna a zatím pro ni nebylo zavedeno názvosloví.<sup>22</sup>



Obr. 2: strukturní typy kationtů

**Borinium (A)** (koordinační číslo 2) tvoří vazby se dvěma organickými substituenty. Za nejlepší lze považovat ty, které mohou fungovat jako  $\pi$ -donory volných elektronových párů a mohou tak částečně kompenzovat elektronový deficit na atomu boru. Výsledný tvar molekuly je lineární. Sloučeniny tohoto typu jsou extrémně reaktivní a jejich analýza v roztoku je často komplikována interakcemi s rozpouštědly nebo protiionty. Struktura těchto sloučenin byla objasněna až studiem v plynné fázi.<sup>7,23</sup>

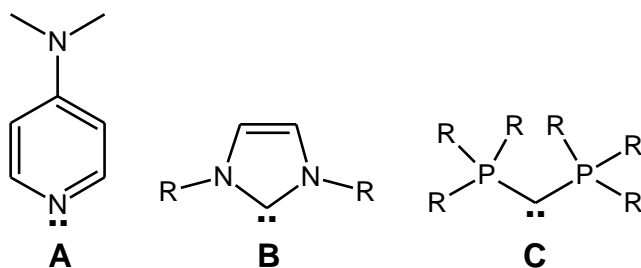
**Borenium (B)** (koordinační číslo 3) tvoří dvě  $\sigma$ -vazby s organickými substituenty a současně dochází k interakci s jedním neutrálním ligandem. Dochází k zaplnění třetího koordinačního místa a tím ke kompenzaci elektronového deficitu. Tvar molekuly je trigonálně planární. Sloučeniny tohoto typu jsou méně reaktivní oproti organoborovým kationtům typu borinium a lze je většinou studovat v roztoku. V posledních letech se staly cílem mnoha výzkumů, a to zejména kvůli objevení jejich schopnosti katalyzovat polymerační a hydrogenační reakce. Například výzkumná skupina Cadeho a Inglesona publikovala práci o jejich využití k hydroboraci<sup>1</sup> a haloboraci.<sup>2</sup> Skupina Stephana a Cruddena publikovala práci, kde používají tyto sloučeniny jako součást frustrovaného Lewisovského páru ke katalýze hydrogenační reakce.<sup>3,4,24,25</sup>

**Boronium (C)** (koordinační číslo 4) představuje největší skupinu dosud identifikovaných látek. Tvoří dvě  $\sigma$ -vazby s organickými substituenty a dodatečnou interakci se dvěma neutrálními ligandy. Tvar molekuly je odvozen od tetraedru. Právě zaplněná koordinační sféra vedoucí ke zvýšené stabilitě je důvodem, proč se tyto sloučeniny vyskytují jako přirozené intermediáty při běžných chemických syntézách využívajících sloučenin boru.<sup>7,26</sup>

## 1.2.2 Způsoby stabilizace organoboritých kationtů

Ke stabilizaci výše uvedených kationtů lze využít jednak termodynamické vlivy nebo kinetické faktory. Termodynamická stabilizace může být dosažena zvýšením koordinačního čísla na atomu boru, který bude mít díky sklonu k oktetovému pravidlu k dispozici více elektronů (tj. boronium, viz dříve). Také ligandy s více vazebnými místy – tzv. chelatující ligandy – usnadňují tuto termodynamickou stabilizaci. Tento fenomén se nazývá entropický efekt. Na druhou stranu je více koordinovaný atom boru při následných např. katalytických reakcích hůře dostupný pro substrát a tím se snižuje jeho aktivita. Tento faktor lze ovlivnit použitím labilních ligandů, kdy lze docílit jejich částečného odstoupení (dekoordinace) a tím odkrytí kationtového centra. Kinetická stabilizace spočívá v použití stericky objemných substituentů, které snižují pravděpodobnost, nebo i dokonce zcela zamezí, ataku případných nukleofilních částic. Tímto způsobem lze tedy např. zvýšit hydrolyzní odolnost (zabránění ataku OH<sup>-</sup> skupiny) takové sloučeniny. V literatuře se však často setkáváme s využitím obou výše uvedených přístupů pro stabilizaci kationtového centra.<sup>8</sup>

Zájem o výzkum organoboritých kationtů v posledních letech významně vzrostl. Výzkumníci těží v první řadě z vývoje nových ligandů, které naplňují oba výše zmíněné parametry. Právě k izolaci takto reaktivních sloučenin je třeba stabilizace vhodným ligandem a tím je využívána zejména neutrální Lewisova báze. Mezi dnes nejpoužívanější stabilizující ligandy patří silné *N*-donory (deriváty pyridinu [**A**]) anebo *C*-donory (zejména *N*-heterocyklické karbeny [**B**], ale i karbodifosforany [**C**]) (obr. 3).<sup>27</sup>



Obr. 3: přehled nejpoužívanějších stabilizujících ligandů

Téměř u všech dosud izolovaných zástupců organoboritých kationtů bylo využito arylové nebo amidické skupiny jako substituentu na atomu boru. Je tomu tak proto, že jsou tyto skupiny schopny částečné kompenzace elektronového deficitu, neboť fungují i jako  $\pi$ -donory.<sup>27</sup>

### 1.3 Přehled vybraných organoboritých kationtů

Zástupců organoboritých kationtů je v současné době známo nepřeberné množství. Níže uvedené sloučeniny jsou tedy pouhým výběrem těch nejzajímavějších z nich, které se tematicky vztahují k náplni této bakalářské práce.

#### 1.3.1 Borinium

Jde o organoboritý kationt, kde má bor k dispozici pouze 4 elektrony. Borinium ( $R_2B^+$ ) je izoelektrický s hypotetickým karbodikationtem ( $R_2C^{2+}$ ).<sup>23</sup> Jak již bylo zmíněno výše, jsou tyto kationty extrémně reaktivní a jejich analýzu komplikuje mnoho faktorů. Z tohoto důvodu je tato skupina organoboritých kationtů nejméně probádanou.<sup>8</sup> Dříve bylo ke vzniku kationtů typu borinium využíváno *in situ* ionizací různých plynných boranů ve vakuu. Ty mohly být následně detekovány pouze pomocí hmotnostní spektrometrie. Až v roce 1982 byl publikován první strukturně objasněný derivát a to bis(diisopropylamido)borinium.<sup>28</sup> Dle kvantově-chemických výpočtů je vhodné stabilizovat struktury typu borinium amido nebo oxo skupinami. Stabilizační energie klesá s rostoucí elektronegativitou  $\pi$ -donorů.<sup>29</sup> Kvůli tomu jsou alkyl a aryl substituované borinium kationty dosti vzácné, což odráží skutečnost, že stabilizující vliv těchto skupin není tak silný.<sup>23</sup>

Diaryl borinium kationt s pozoruhodnými vlastnostmi byl publikován v roce 2014 skupinou Shoji Yoshiakiho. Jedná se o dimesitylborinium, který je extrémně Lewisově kyselý. Proto je tedy schopný akceptovat volný elektronový pár z molekuly  $CO_2$  a umožnit tak průběh deoxygenační reakce.<sup>23</sup> Jeho syntézu popisuje schéma 1.

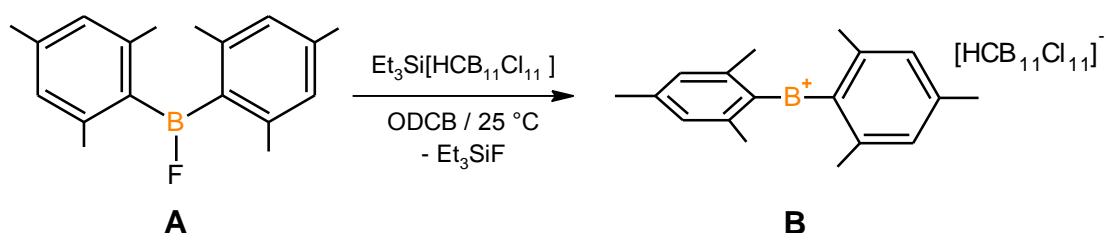
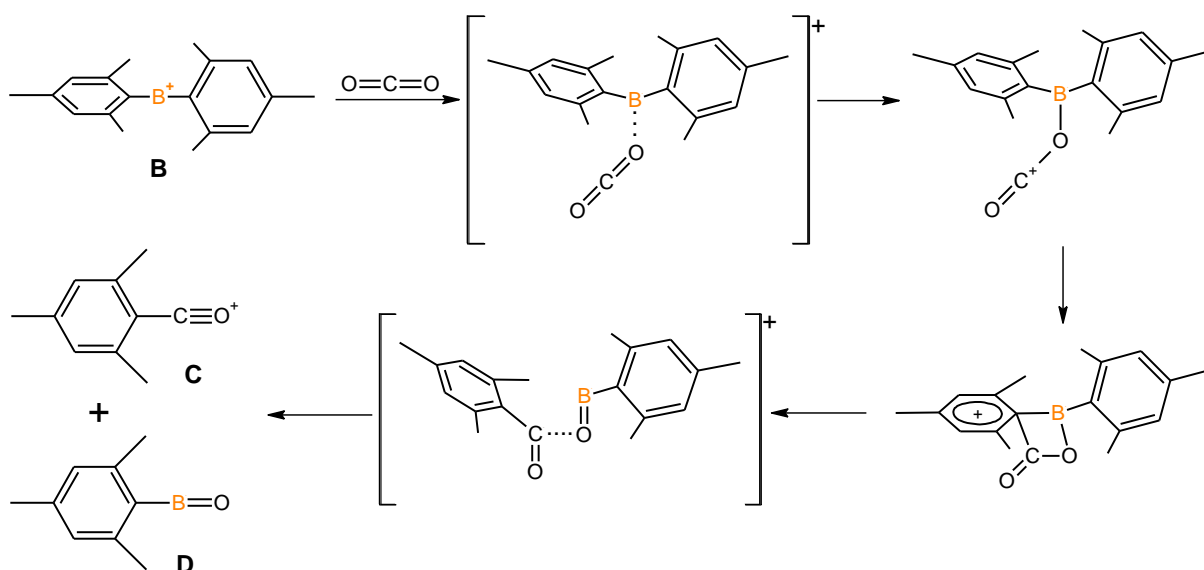


Schéma 1: syntéza dimesitylboronia

Dimesitylfluorboran (**A**) reaguje s ekvimolárním množstvím triethylsilylium karboranu v *o*-dichlorbenzenu (ODCB) při teplotě 25 °C po dobu 5 min. Po přidání výparů hexanu do směsi se začaly vylučovat bezbarvé krystaly sloučeniny **B**. Ačkoliv se sloučenina po vystavení vzduchu okamžitě rozložila, její termální odolnost v inerti atmosféře byla překvapivě vysoká. Dekompozice sloučeniny byla pozorována až při teplotě 320 °C. Studium reaktivity probíhalo

zavedením CO<sub>2</sub> do roztoku sloučeniny **B** v ODCB pod tlakem 1 bar. Po přidání plynu se okamžitě začaly formovat bezbarvé krystaly.<sup>23</sup> Předpokládanou reakci popisuje schéma 2.



**Schéma 2:** předpokládaná reakce dimesitylboronia s oxidem uhličitým

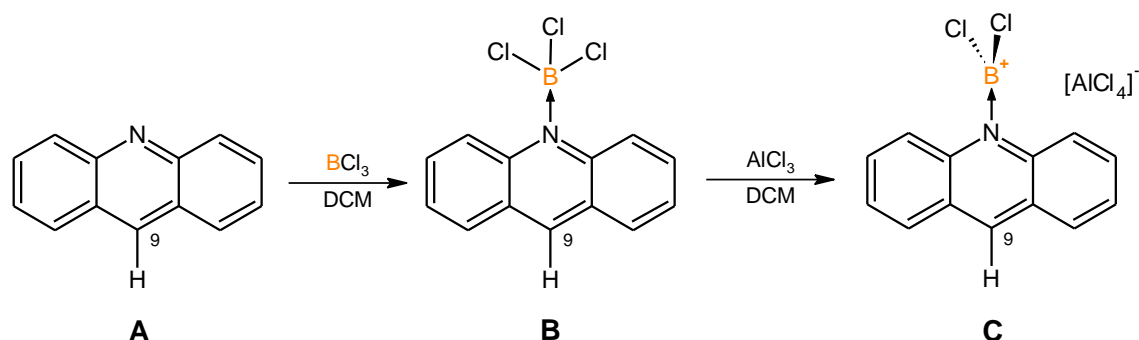
Arylace–deoxygenace je zřejmě startována koordinací kyslíku v oxidu uhličitém na kationtové centrum. Následně dojde k polarizaci C–O vazby a vzniklý karbokationt napadá *ipso* uhlík mesitylové skupiny. Tento mechanismus byl navržen na základě kvantově-chemických výpočtů. Rentgenová difrakční analýza objasnila krystalovou strukturu sloučeniny **C**. Sloučeninu **D** se ze směsi nepodařilo izolovat. Tato arylační–deoxygenační reakce mezi CO<sub>2</sub> a Lewisovou kyselinou je zcela nová a prezentuje viditelné rozdíly oproti typicky probíhajícím reakcím CO<sub>2</sub> s karbanionty jako jsou Grignardova činidla.<sup>23</sup>

### 1.3.2 Borenium

Organoborité kationty tohoto typu s koordinačním číslem tři jsou aktuálně středem zájmu hlavně z důvodu jejich stále rostoucí možnosti uplatnění v organické syntéze. Nejnovější výzkumy představují jejich využití jako Lewisovskými kyselými katalyzátorů pro hydrogenaci, hydroboraci, hydrosilaci<sup>1,3,4,30</sup> a jako stereochemických činidel pro borylaci a haloboraci arenů.<sup>2,31</sup> Aby mohlo pomoci borenium kationtu docházet k aktivaci vazby H–H v molekule H<sub>2</sub>, případně C–H v arenu, je třeba, aby byl tento organoboritý kationt kombinován s protianiontem, který je stericky objemný a umožní tak vzniku frustrovaného Lewisového páru (FLP). Právě aktivace působením FLP umožní heterolytické štěpení této  $\sigma$ -vazby.

Michael Ingelson a Ewan R. Clark v roce 2013 publikovali organoboritý kationt stabilizovaný akridinem ve formě zvláštního intramolekulárního FLP, jehož vlastností je, že

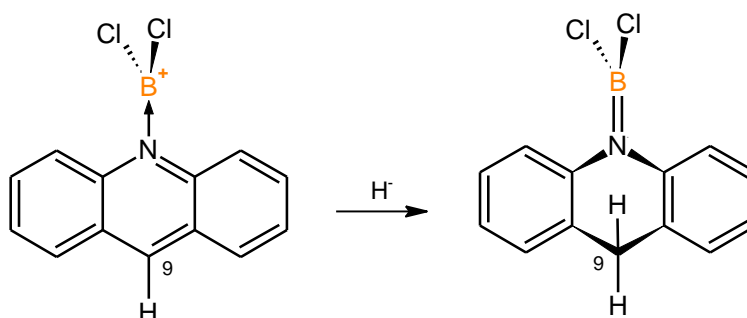
reaktivní uhlík C9 na akridinu má výrazně vyšší afinitu k hydridovému aniontu než atom boru a je tedy elektrofilním centrem. Tato sloučenina tudíž reaguje jako extrémně silná C-Lewisova kyselina.<sup>24</sup> Syntézu popisuje schéma 3.



**Schéma 3:** syntéza akridinem stabilizovaného borenia

Organoboritý kationt (**C**) se připravuje komplexací chloridu boritého akridinem (**A**). Vzniklý komplex (**B**) se následně ionizuje chloridem hlinitým. Všechny reakce byly prováděny v dichlormethanu.<sup>24</sup>

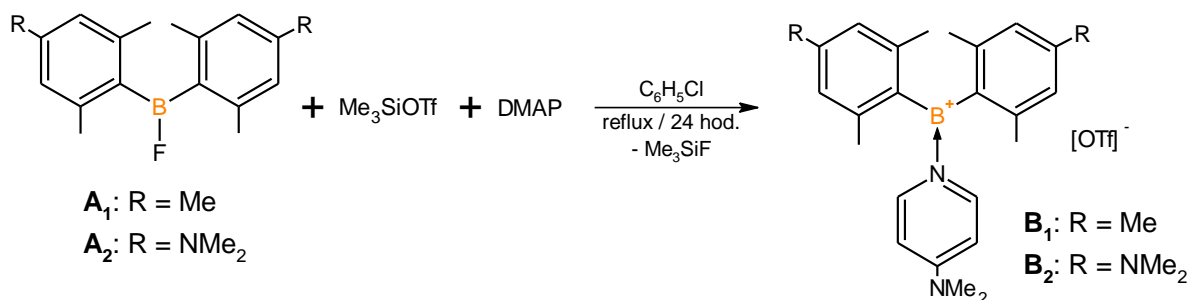
Kvantově-mechanické výpočty struktury **C** poukázaly na uhlíku C9 na výrazně vyšší afinitu k hydridovému iontu, než je tomu na atomu boru. Může za to možný vznik stabilnější vaničkové konformace na heterocyklu a také relativně silná B–N vazba, která má v tomto případě spíše násobný charakter.<sup>24</sup> (schéma 4)



**Schéma 4:** reakce akridinem stabilizovaného borenia s hydridovým iontem



V roce 2008 Ching-Wen Chiu a François P. Gabbaï dokázali jako první objasnit struktury organoboritých kationtů vycházejících z difenylborenia. Stabilizaci kationtů dosáhli sterickou zábranou, a to s použitím arylů substituovaných *o*-methyl a *p*-methyl nebo *p*-amino skupinami.<sup>25</sup> Syntézy popisuje schéma 5.



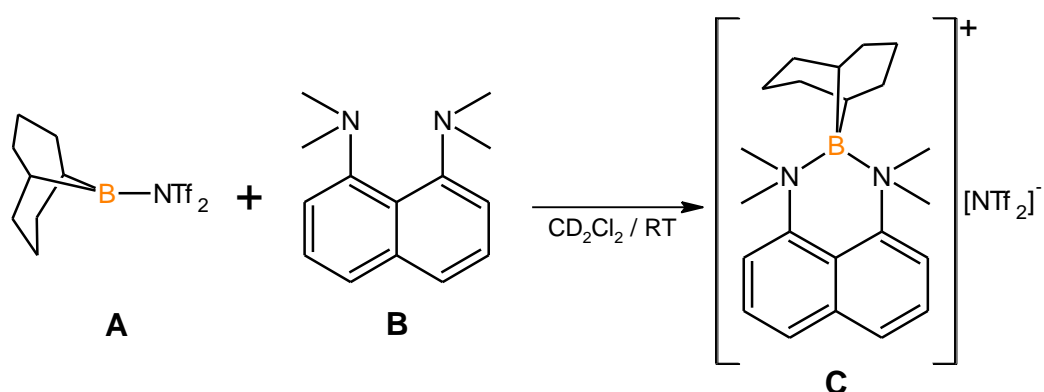
**Schéma 5:** syntéza derivátů difenylborenia

Sloučeniny **B<sub>1</sub>** a **B<sub>2</sub>** vznikají reakcí sloučeniny **A<sub>1</sub>**, resp. **A<sub>2</sub>**, s trimethylsilyl trifluormethansulfonátem a ekvimolárního množství *N,N*-dimethylpyridin-4-aminu v chlorbenzenu. Chemický posun boru vypovídající o kationtové povaze sloučeniny byl u derivátu **B<sub>1</sub>** 64 ppm a u derivátu **B<sub>2</sub>** 62 ppm.<sup>25</sup> Tyto hodnoty jsou srovnatelné s jinými již publikovanými borenium kationty jako je například [(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>B(Py)]<sup>+</sup> s chemickým posunem  $\delta = 58$  ppm.<sup>32</sup> Dále byly objasněny elektrochemické vlastnosti pomocí cyklické voltametrie. Obě sloučeniny podléhají nevratné redukci při potenciálu  $E_1 = -2,03$  V, respektive  $E_2 = -2,30$  V (vůči Fc/Fc<sup>+</sup>). Kvůli zvýšenému elektronovému deficitu těchto sloučenin je pozorován pozitivnější redukční potenciál v kontrastu s neutrálními borany [např.  $E(\text{Mes}_3\text{B}) = -2,73$  V]. Příčinou proč  $E_1 > E_2$  je právě schopnost substituentů na sloučenině **B<sub>2</sub>** přispívat k lepší stabilizaci kationtového centra.<sup>25</sup>

### 1.3.3 Boronium

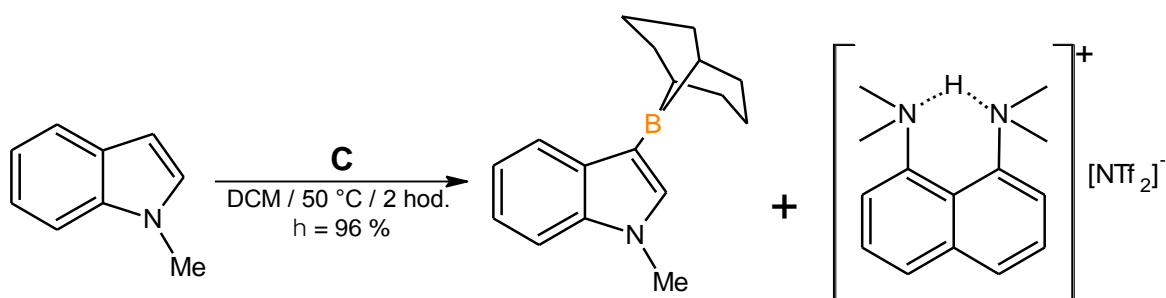
Organoborité kationty typu boronium si získaly pozornost hlavně protože jsou relativně stálé, a to díky splněnému oktetovému pravidlu a kompletnímu zaplnění koordinační sféry na atomu boru. Z tohoto důvodu je tato skupina organoboritých kationtů již velmi důkladně probádána.<sup>7,8</sup>

Poměrně reaktivní sloučenina byla publikována v roce 2011 skupinou Aleksandrse Prokofjevského. Během studia nových sloučenin pro aromatickou borylaci byla studována kombinace Lewisově kyselého sloučeniny typu R<sub>2</sub>BNTf<sub>2</sub> a Brønstedovy báze, která by neutralizovala vznikající volnou kyselinu HNTf<sub>2</sub>. Toho bylo docíleno použitím tzv. protonové houby, 1,8-bis(dimethylamin)naftalenu.<sup>26</sup> Syntézu popisuje schéma 6.



**Schéma 6:** syntéza organoboritého kationtu typu boronium

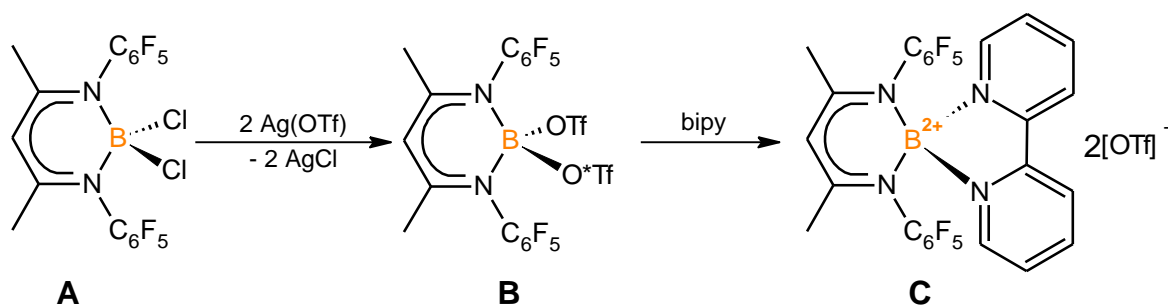
Po analýze roztoku pomocí <sup>11</sup>B-NMR byl získán signál  $\delta = 16,2$  ppm, z čehož vyplývá, že v produktu je přítomný čtyřkoordinovaný atom boru. Chemický posun <sup>19</sup>F-NMR odpovídal  $\delta = -79,4$  ppm, což je charakteristické pro bis(triflimidový) aniont, a z tohoto důvodu byl fragment s borem identifikován jako kationt.<sup>26</sup> Krystalografická analýza upozornila na překvapivě delší vzdálenosti vazeb B–N a to 1,72 Å, resp. 1,73 Å. Tato skutečnost zřejmě způsobuje zvýšenou reaktivitu této sloučeniny, protože se chová více jako organoboritý kationt typu borinium.<sup>26</sup> Použití této sloučeniny pro aromatickou borylaci je možné díky silné elektrofilitě. Užitečná je také zabudovaná Lewisova báze, která zachycuje odstupující proton (ve formě HNTf<sub>2</sub>) a také snadná manipulace s krystaly této sloučeniny, které vydrží skladované v suchém prostředí i několik měsíců.<sup>26</sup> Využití sloučeniny C pro elektrofilní aromatickou borylaci N-methylindolu popisuje schéma 7.



**Schéma 7:** elektrofilní aromatická borylace N-methylindolu

### 1.3.4 Organoborité dikationty

Dosud bylo popsáno jen velmi málo sloučenin z této skupiny organoboritých kationtů.<sup>8</sup> V roce 2007 publikovala skupina Coweyho mononukleární organoboritý dikationt stabilizovaný  $\beta$ -diketoiminátem.<sup>22</sup> Syntézu popisuje schéma 8.



**Schéma 8:** syntéza  $\beta$ -diketoiminátem stabilizovaného dikationtu

Sloučenina **A** reaguje se dvěma ekvivalenty trifluormethansulfonátu stříbrného za vzniku bis(triflátu) (**B**). Bylo zjištěno, že vazebná vzdálenost B–O je 1,496(5) Å, což odpovídá sumě kovalentních poloměrů pro atom boru a kyslíku (1,440 Å).<sup>33</sup> Ovšem vazebná vzdálenost B–O\* je 1,562(7) Å, z čehož lze usuzovat o částečné ionizaci, tedy o vzniku iontového páru typu borenium – aniont [LBOTf]<sup>+</sup> [O\*Tf]<sup>-</sup>. Zajímavé je, že po přidání CD<sub>3</sub>CN byl v <sup>11</sup>B-NMR pozorován přesun píku z  $\delta = 0,25$  ppm na  $\delta = 21,2$  ppm, související zřejmě s přinuceným odstupem triflátového aniontu po komplexaci s CD<sub>3</sub>CN.<sup>22</sup> Sloučenina **B** dále reaguje s bipyridinem (bidendátní Lewisovou bází) za vzniku organoboritého dikationtu (**C**). Vazebná vzdálenost B–O u této sloučeniny činí 3,772 Å a odpovídá součtu van der Waalsových poloměrů pro atomy boru a kyslíku, jehož hodnota je 3,44 Å.<sup>22,34</sup>

## 2 Cíle a záměr bakalářské práce

Jak vyplývá z teoretického přehledu, organoborité kationty jsou nesmírně zajímavé, co se týče jejich reaktivity i jejich aplikace. Vzhledem ke skutečnosti, že se v naší pracovní skupině již delší dobu zabýváme chemií *C,N*-chelatovaných chlorboranů,<sup>35,36</sup> bylo vhodné spojit využití těchto sloučenin pro přípravu odvozených organoboritých kationtů.

Na základě tohoto rozhodnutí byly definovány následující záměry této bakalářské práce:

- Příprava nových *C,N*-chelatovaných (di)chlorboranů
- Příprava odvozených organoboritých kationtů kompenzovaných trifluormethansulfonátovým (OTf) aniontem.
- Studium vlivu substituentu R na atomu N donorové imino CH=N-R skupiny na stupeň ionizace potenciálně iontového páru typu borenium/boronium - triflátový aniont.
- Studovat vliv dodatečné koordinace silným neutrálním donorem jako je *N,N*-dimethylpyridin-4-amin (DMAP).

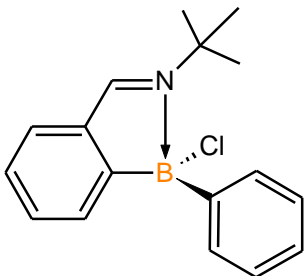
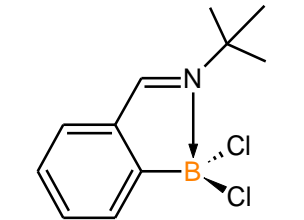
## 3 Experimentální část

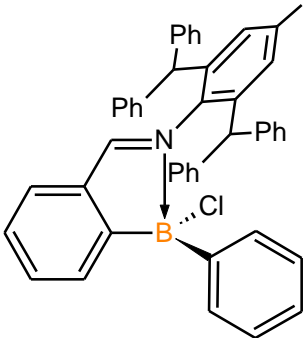
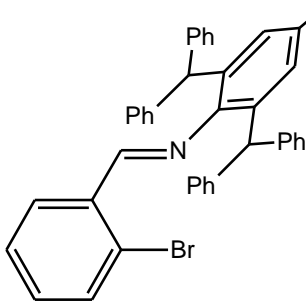
### 3.1 Použitá technika

Reakce sloučenin citlivých na vzdušnou vlhkost anebo kyslík probíhaly v inertní atmosféře argonu. K přípravě všech sloučenin byla využívána modifikovaná Schlenkova technika s využitím sept a kanyl.

### 3.2 Použité chemikálie

Tabulka 1: seznam použitých chemikálií

argon	Použit pro inertní atmosféru (99,999%, Linde technoplyn a.s.)
chlorid boritý; BCl <sub>3</sub>	1M roztok v hexanu, Sigma-Aldrich
trifluormethansulfonát stříbrný; Ag(OTf)	Sigma-Aldrich (≥99%)
<i>N,N</i> -dimethylpyridin-4-amin; DMAP	Sigma-Aldrich (≥99%)
<i>n</i> -butyllithium; <i>n</i> -BuLi	2,5M roztok v hexanu, Sigma-Aldrich
 L[C=NtBu]B(Ph)Cl (I)	Sloučenina I připraveno dle literatury <sup>35</sup>
 L[C=NtBu]B(Cl) <sub>2</sub> (II)	Sloučenina II připraveno dle literatury <sup>35</sup>

 <p style="text-align: center;"><math>L[C=NAr^*]B(Ph)Cl</math> (III)</p>	<p>Sloučenina III připraveno dle literatury<sup>37</sup></p>
 <p style="text-align: center;"><math>L[C=NAr^*]Br</math> (IV)</p>	<p>Sloučenina IV připraveno dle literatury<sup>35</sup></p>

### 3.3 Použitá rozpouštědla

**Tabulka 2:** seznam použitých rozpouštědel

dichlormethan; DCM	p. a., PENTA, sušený
benzen; C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	p. a., PENTA, sušený
toluen	p. a., PENTA, sušený
hexan	p. a., PENTA, sušený
dichlormethan-d <sub>2</sub> ; CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Sigma-Aldrich (99,9 atom % D), sušený
benzen-d <sub>6</sub> ; C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	Sigma-Aldrich (99,9 atom % D), sušený
chloroform-d <sub>1</sub> ; CDCl <sub>3</sub>	Sigma-Aldrich (99,9 atom % D), sušený

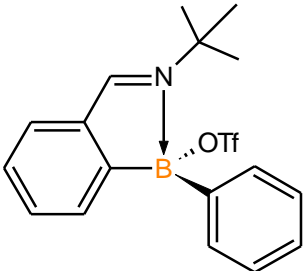
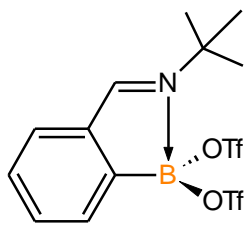
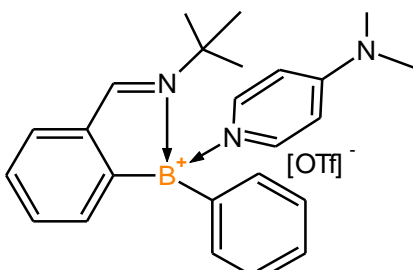
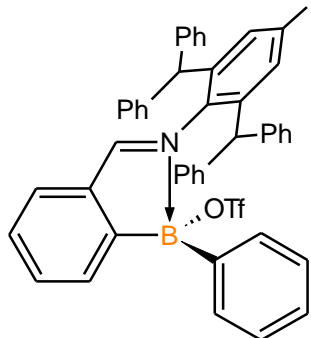
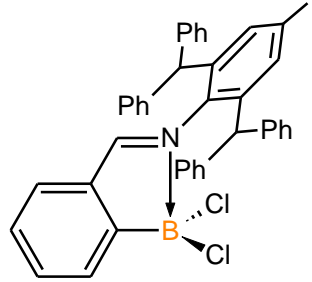
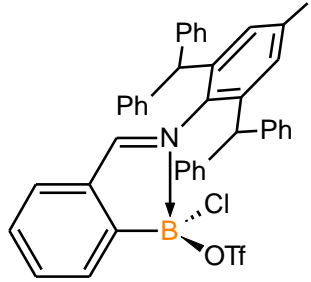
#### 3.3.1 Úprava rozpouštědel

Použitá rozpouštědla byla sušena na zařízení PureSolv MD 7 od firmy InnovativeTechnology určené pro sušení rozpouštědel pod atmosférou argonu. Zařízení funguje

na bázi průtočných kolon s molekulovými sítí. Deuterovaná rozpouštědla pro NMR spektroskopii byla sušena a zbavena kyslíku následujícím způsobem: rozpouštědlo bylo nalito na vysušená molekulová síta. Po 48 hodinách stání bylo rozpouštědlo degasováno trojnásobným opakováním cyklu: prudké ochlazení v kapalném dusíku, 5 minut vakuum, roztátí rozpouštědla. Po všem nakonec následovalo vyplnění nádoby argonem.

### 3.4 Studované sloučeniny

**Tabulka 3:** seznam studovaných sloučenin

 <p style="text-align: center;"><math>L[C=NtBu]B(Ph)OTf</math> (1)</p>	 <p style="text-align: center;"><math>L[C=NtBu]B(OTf)_2</math> (2)</p>
 <p style="text-align: center;"><math>\{L[C=NtBu]B(Ph)DMAP\}^+[OTf]^-</math> (3)</p>	 <p style="text-align: center;"><math>L[C=NAr^*]B(Ph)OTf</math> (4)</p>
 <p style="text-align: center;"><math>L[C=NAr^*]B(Cl)_2</math> (5)</p>	 <p style="text-align: center;"><math>L[C=NAr^*]B(Cl)OTf</math> (6)</p>

## 3.5 Syntézy studovaných sloučenin

### 3.5.1 Syntéza $L[C=NtBu]B(Ph)OTf$ (1)

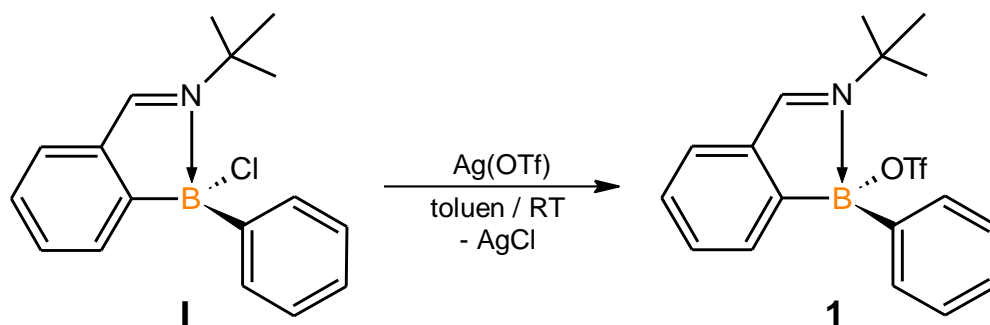


Schéma 9: syntéza  $L[C=NtBu]B(Ph)OTf$

Do Schlenkovy nádoby bylo předloženo 2,037 g (7,182mmol) sloučeniny **I** a 2,2532 g (8,769 mmol) trifluormethansulfonátu stříbrného. Po vložení magnetického míchadla byla pevná směs suspendována v toluenu. Vzniklá bílá suspenze byla míchána přes noc při laboratorní teplotě (nádobka byla chráněna před světlem hliníkovou folií). Poté byla suspenze přefiltrována do nové Schlenkovy nádoby, filtrát byl žlutozelené barvy. Tento roztok byl zahuštěn a ponechán krystalizovat přes noc. Poté byl roztok se vzniklými krystaly dekantován, bezbarvé krystaly byly usušeny ve vakuu a zváženy. Izolovaný výtěžek = 2,185 g (77 %). Monokrystaly vhodné pro rentgenostrukturní analýzu byly získány rekrystalizací z dichlormethanu. Bod tání = 153 °C.  $^1H$  NMR (500,20 MHz,  $C_6D_6$ )  $\delta$  (ppm): 1,01 [9H, s,  $(CH_3)_3C$ ]; 6,96 [1H, dt, Ar(C4)-H]; 7,08 [1H, dt, Ar(C5)-H]; 7,13 [1H, d, Ar(C3)-H]; 7,15 [2H, t, *m*-Ph-H]; 7,16 [1H, t, *p*-Ph-H]; 7,35 [2H, d, *o*-Ph-H]; 7,53 [1H, d, Ar(C6)-H]; 7,91 [1H, s, CH=N].  $^{11}B$  NMR (160,48 MHz,  $C_6D_6$ ): 8,3 ppm.  $^{13}C\{^1H\}$  NMR (125,78 MHz,  $C_6D_6$ )  $\delta$  (ppm): 30,5 [3C, s,  $(CH_3)_3C$ -]; 61,1 [qC, s,  $(CH_3)_3C$ -]; 119,8 [qC, q,  $-CF_3$ ,  $^1J(^{13}C, ^{19}F) = 318,0$  Hz]; 126,7 [s, Ar-C3]; 127,9 [s, *p*-Ph-C]; 128,4 [s, Ar-C4]; 128,6 [2C, s, *m*-Ph-C]; 131,7 [2C, s, *o*-Ph-C]; 132,1 [s, Ar-C6]; 134,8 [s, Ar-C5]; 137,2 [s, qC, Ar-C2]; 156,0 [vbr, Ar-Cl(ipso)-B]; 171,6 [s, CH=N]; Ph-Cl-B Nenalezeno.  $^{15}N$  NMR (50,70 MHz,  $C_6D_6$ )  $\delta$ : -123,6 ppm.  $^{19}F$  NMR (376,50 MHz,  $C_6D_6$ )  $\delta$ : -77,1 ppm.

### 3.5.2 Syntéza $L[C=NtBu]B(OTf)_2$ (**2**)

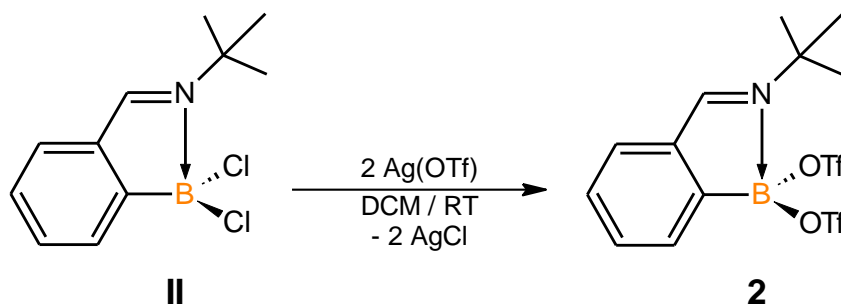


Schéma 10: syntéza  $L[C=NtBu]B(OTf)_2$

Do Schlenkovy nádobky bylo předloženo 298 mg (1,232 mmol) sloučeniny **II** a 634 mg (2,468 mmol) trifluormethansulfonátu stříbrného. Po vložení magnetického míchadla byla pevná směs suspendována v dichlormethanu. Vzniklá bílá suspenze byla míchána přes noc při laboratorní teplotě (nádobka byla chráněna před světlem hliníkovou folií). Poté byla suspenze přefiltrována do nové Schlenkovy nádobky, filtrát byl světlé zelenožluté barvy. Poté byl roztok vložen do lednice a následný den byl roztok nad vzniklými krystaly dekantován, bezbarvé krystaly byly usušeny ve vakuu a zváženy. Izolovaný výtěžek = 193,4 mg (34 %). Bod tání = 192 °C.  $^1H$  NMR (500,20 MHz,  $CD_2Cl_2$ )  $\delta$  (ppm): 1,63 [9H, s,  $(CH_3)_3C$ ]; 7,54 [1H, dt, Ar(C4)-H]; 7,70 [1H, d, Ar(C3)-H]; 7,70 [1H, t, Ar(C5)-H]; 7,94 [1H, d, Ar(C6)-H]; 8,82 [1H, s,  $CH=N$ ].  $^{11}B$  NMR (160,48 MHz,  $CD_2Cl_2$ ): 6,3 ppm.  $^{13}C\{^1H\}$  NMR (125,78 MHz,  $CD_2Cl_2$ )  $\delta$  (ppm): 30,2 [3C, s,  $(CH_3)_3C$ ]; 62,2 [qC, s,  $(CH_3)_3C$ ]; 118,8 [qC, q,  $-CF_3$ ,  $^1J(^{13}C, ^{19}F) = 317,9$  Hz]; 128,3 [s, Ar-C3]; 131,0 [s, Ar-C4]; 133,6 [s, Ar-C6]; 136,1 [s, Ar-C5]; 136,9 [s, qC, Ar-C2]; 175,3 [s,  $CH=N$ ]; signál Ar-C1(ipso)-B nepozorován.  $^{15}N$  NMR (50,70 MHz,  $CD_2Cl_2$ )  $\delta$ : -137,3 ppm.



### 3.5.3 Syntéza $\{L[C=NtBu]B(Ph)DMAP\}^+OTf^-$ (3)

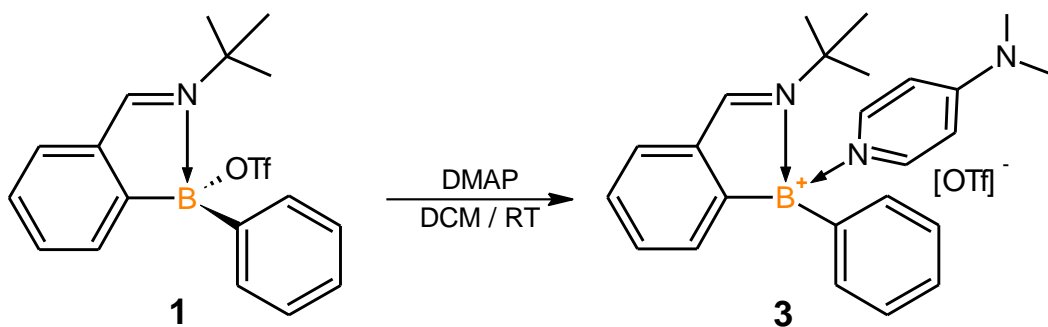


Schéma 11: syntéza  $\{L[C=NtBu]B(Ph)DMAP\}^+OTf^-$

Do Schlenkovy nádobky bylo předloženo 410 mg (1,032 mmol) sloučeniny **1** a 123 mg (1,007 mmol) *N,N*-dimethylpyridin-4-aminu. Po vložení magnetického míchadla byla pevná směs suspendována v dichlormethanu. Vzniklý nažloutlý roztok byl míchán 30 minut při laboratorní teplotě. Roztok byl odpařen do sucha. Odparek byl rozpuštěn ve směsi benzen + dichlormethan a ponechán krystalizovat přes noc při teplotě  $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Bezbarvé krystaly byly usušeny ve vakuu a zváženy. Izolovaný výtěžek = 225 mg (59 %). Bod tání =  $173\text{ }^{\circ}\text{C}$ .  $^1\text{H NMR}$  (500,20 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  (ppm): 1,42 [9H, s,  $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ ]; 3,20 [6H, s,  $(\text{CH}_3)_2\text{N DMAP}$ ]; 6,74 [2H, d, *m*-DMAP-*H*]; 7,27 [1H, m, *p*-Ph-*H*]; 7,31 [2H, m, *m*-Ph-*H*]; 7,32 [1H, m, Ar(C6)-*H*]; 7,34 [2H, m, *o*-Ph-*H*]; 7,38 [1H, t, Ar(C4)-*H*]; 7,48 [1H, t, Ar(C5)-*H*]; 7,92 [1H, d, Ar(C3)-*H*]; 7,96 [2H, d, *o*-DMAP-*H*]; 9,34 [1H, s,  $\text{CH}=\text{N}$ ].  $^{11}\text{B NMR}$  (160,48 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): 7,1 ppm.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (125,78 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  (ppm): 31,1 [3C, s,  $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ ]; 40,3 [2C, s,  $(\text{CH}_3)_2\text{N DMAP}$ ]; 62,1 [qC, s,  $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ ]; 108,0 [2C, s, *m*-DMAP-C]; 121,4 [qC, q,  $-\text{CF}_3$ ,  $^1J(^{13}\text{C}, ^{19}\text{F}) = 321,6\text{ Hz}$ ]; 127,9 [m, *p*-Ph-C]; 128,6 [s, Ar-C4]; 128,7 [s, Ar-C3]; 128,7 [2C, s, *m*-Ph-C]; 128,8 [m, Ar-C6]; 132,3 [2C, s, *o*-Ph-C]; 135,0 [s, Ar-C5]; 136,8 [s, qC, Ar-C2]; 145,1 0 [2C, s, *o*-DMAP-C]; 157,0 [s, qC,  $(\text{CH}_3)_2\text{N-C DMAP}$ ]; 175,2 [s,  $\text{CH}=\text{N}$ ]; Ar-*CI*(ipso)-B a Ph-*CI*-B Nenalezeno.  $^{15}\text{N NMR}$  (50,70 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  (ppm): -126,7 [ $\text{CH}=\text{N}-t\text{Bu}$ ]; -204,8 [ $(\text{CH}_3)_2\text{N- DMAP}$ ]; -296,9 [ $\text{B} \leftarrow \text{N}(\text{DMAP})$ ].

### 3.5.4 Syntéza L[C=NAr\*]B(Ph)OTf (4)

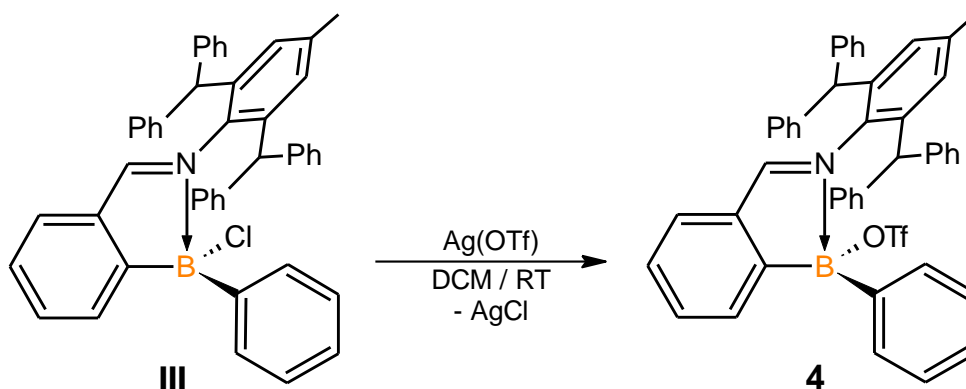


Schéma 12: syntéza L[C=NAr\*]B(Ph)OTf

Do Schlenkovy nádobky bylo předloženo 868 mg (1,335 mmol) sloučeniny **III** a 343 mg (1,335 mmol) trifluormethansulfonátu stříbrného. Po vložení magnetického míchadla byla pevná směs suspendována v dichlormethanu. Vzniklá bílá suspenze byla míchána přes noc při laboratorní teplotě (nádobka byla chráněna před světlem hliníkovou folií). Poté byla suspenze přefiltrována do nové Schlenkovy nádobky, filtrát byl zelenožluté barvy. Poté byl roztok ponechán krystalizovat při teplotě 5 °C a následný den byl roztok nad vzniklými krystaly dekantován, bezbarvé krystaly byly usušeny ve vakuu a zváženy. Izolovaný výtěžek = 541 mg (53 %). Bod tání = 157 °C.  $^1\text{H NMR}$  (500,20 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  (ppm): 1,71 [3H, s,  $\text{CH}_3\text{-Ar}^*$ ]; 4,71 [1H, s,  $-\text{CH}(\text{Ph})_2$ ]; 5,54 [1H, s,  $\text{CH}=\text{N}$ ]; 6,34 [2H, d, *o*-Ph]; 6,44 [1H, d,  $\text{Ar}(\text{C}3)\text{-H}$ ]; 6,50 [2H, d, *o*-Ph]; 6,52 [1H, s,  $-\text{CH}(\text{Ph})_2$ ]; 6,67 [1H, s,  $\text{N}(\text{-}m\text{-Ar})\text{-CH}_3$ ]; 6,76 [2H, t, *m*-Ph]; 6,84 [1H, m, *p*-Ph]; 6,86 [2H, t, *m*-Ph]; 6,88 [6H, m,  $\text{Ar}(\text{C}4)\text{-H} + \textit{o}-Ph + *p*-Ph]; 6,94 [1H, m, *p*-Ph]; 6,99 [1H, s,  $\text{N}(\text{-}m\text{-Ar})\text{-CH}_3$ ]; 7,05 [1H, m, *p*-Ph]; 7,21 [1H, d,  $\text{Ar}(\text{C}5)\text{-H}$ ]; 7,24 [4H, m, 2x *m*-Ph]; 7,26 [2H, m, *m*-Ph-B]; 7,58 [2H, d, *o*-Ph]; 7,81 [2H, s vbr, *o*-Ph-B]; 8,26 [1H, d,  $\text{Ar}(\text{C}6)\text{-H}$ ].  $^{11}\text{B NMR}$  (160,48 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 12,5 ppm.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (125,78 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  (ppm): 20,7 [s,  $\text{CH}_3\text{-}$ ]; 51,6 [s,  $-\text{CH}(\text{Ph})_2$ ]; 52,0 [s,  $-\text{CH}(\text{Ph})_2$ ]; 119,2 [qC, q,  $-\text{CF}_3$ ,  $^1J(^{13}\text{C}, ^{19}\text{F}) = 319,3$  Hz]; 126,5 [3C, s, 3x *p*-Ph-C]; 126,8 [s,  $\text{Ar-C}3$ ]; 126,9 [s, *p*-Ph-C]; 127,9 [s, *p*-Ph-C]; 128,2 [s,  $\text{Ar-C}4$ ]; 128,4 [2C, s, *m*-Ph-C]; 128,5 [2C, s, *m*-Ph-C]; 128,6 [2C, s, *m*-Ph-C]; 129,0 [s,  $\text{N}(\text{-}m\text{-Ar})\text{-C}$ ]; 129,5 [2C, s, *o*-Ph-C]; 129,8 [2C, s, *o*-Ph-C]; 130,0 [2C, s, *o*-Ph-C]; 130,0 [s,  $\text{N}(\text{-}m\text{-Ar})\text{-C}$ ]; 133,5 [2C, s, *o*-Ph-B]; 133,7 [s,  $\text{Ar-C}6$ ]; 134,8 [s,  $\text{Ar-C}5$ ]; 136,4 [s, qC,  $\text{Ar-C}2$ ]; 137,4 [s, qC,  $\text{N}(\text{-}m\text{-Ar})\text{-C}$ ]; 138,3 [s, qC,  $\text{CH}_3\text{-C}(\text{Ar})$ ]; 140,7 [s, qC, *CI*-Ph]; 141,0 [s, qC, *CI*-Ph]; 141,3 [s, qC, *CI*-Ph]; 141,9 [s, qC, *CI*-Ph]; 144,0 [s, qC,  $\text{C-CH}(\text{Ph})_2$ ]; 144,3 [s, qC,  $\text{C-CH}(\text{Ph})_2$ ]; 152,7 [s, qC, vbr,  $\text{Ar}(\textit{ipso})\text{CI-B}$ ]; 179,4 [s,  $\text{CH}=\text{N}$ ];  $\text{Ph}(\textit{ipso})\text{CI-B}$  Nenalezeno.  $^{19}\text{F NMR}$  (376,50 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ : -76,4 ppm.$

### 3.5.5 Syntéza $L[C=NAr^*]B(Cl)_2$ (5)

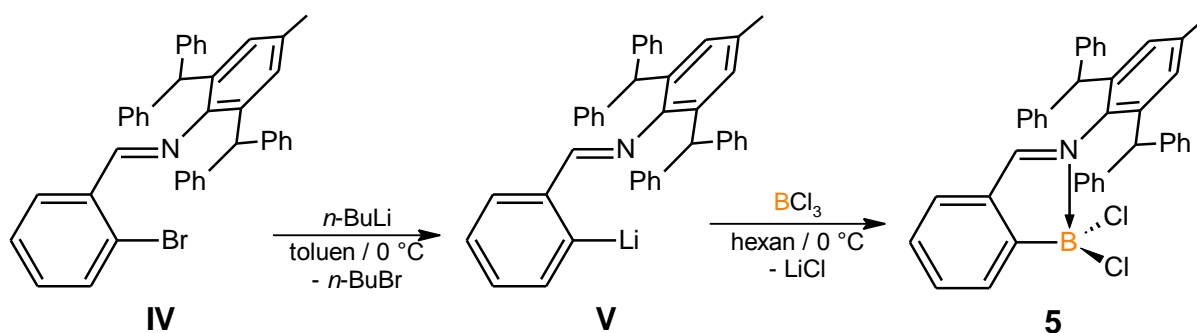


Schéma 13: syntéza  $L[C=NAr^*]B(Cl)_2$

Do Schlenkovy nádobky bylo předloženo 13,551 g (22,339 mmol) sloučeniny **IV**. Po vložení magnetického míchadla bylo přidáno 300 ml toluenu. Roztok byl temperován v ledové lázni na 0 °C. K roztoku bylo za intenzivního míchání přidáno 8,94 ml (22,350 mmol) 2,5M roztoku *n*-butyllithia v hexanu. Vzniklá zrzavá suspenze byla míchána 1 hodinu při teplotě 0 °C. K suspenzi bylo následně přidáno 22,3 ml (22,300 mmol) 1M roztoku chloridu boritého v hexanu a vzniklá reakční směs byla míchána přes noc za laboratorní teploty. Poté byla suspenze přefiltrována skrze fritu s Celitem. Filtrační koláč obsahující produkt byl promyt hexanem a extrahován dichlormethanem. Tmavě oranžový roztok byl zahuštěn a vyloučily se zrzavé krystaly. Izolovaný výtěžek = 8,124 g (60 %). Bod tání = 245 °C.  $^1H$  NMR (400,13 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  (ppm): 2,29 [3H, s,  $CH_3$ -Ar\*]; 5,56 [1H, s,  $CH=N$ ]; 6,45 [2H, s, 2x - $CH(Ph)_2$ ]; 6,74 [1H, d, Ar(C3)-H]; 6,78 [4H, d, *o*-Ph]; 6,80 [2H, s, 2x *N*-(*m*-Ar)- $CH_3$ ]; 7,18 [4H, t, *m*-Ph]; 7,23 [2H, m, *p*-Ph]; 7,26 [4H, d, *o*-Ph]; 7,32 [2H, m, *p*-Ph]; 7,33 [1H, m, Ar(C4)-H]; 7,36 [4H, t, *m*-Ph]; 7,72 [1H, t, Ar(C5)-H]; 7,91 [1H, d, Ar(C6)-H].  $^{11}B$  NMR (128,38 MHz,  $CDCl_3$ ): 7,8 ppm.  $^{13}C\{^1H\}$  NMR (100,61 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  (ppm): 21,8 [s,  $CH_3$ -]; 51,7 [2C, s, 2x - $CH(Ph)_2$ ]; 126,7 [2C, s, 2x *p*-Ph-C]; 126,9 [2C, s, 2x *p*-Ph-C]; 127,2 [s, Ar-C3]; 128,4 [s, Ar-C4]; 128,4 [4C, s, 2x *m*-Ph-C]; 128,7 [4C, s, 2x *m*-Ph-C]; 129,5 [s, Ar-C6]; 129,8 [4C, s, 2x *o*-Ph-C]; 129,9 [4C, s, 2x *o*-Ph-C]; 130,0 [2C, s, *N*-(*m*-Ar)-C]; 134,0 [s, qC, Ar-C2]; 135,7 [s, qC, *N*-(Ar-Cl)]; 135,9 [s, Ar-C5]; 138,5 [s, qC,  $CH_3$ -C(Ar)]; 141,3 [2C, s, qC, 2x Cl-Ph]; 142,4 [2C, s, qC, 2x Cl-Ph]; 144,1 [2C, s, qC, 2x C- $CH(Ph)_2$ ]; 156,0 [s, qC, vbr, Ar(*ipso*)Cl-B]; 178,6 [s,  $CH=N$ ].  $^{15}N$  NMR (50,70 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : -154,8 ppm.

### 3.5.6 Syntéza L[C=NAr\*]B(Cl)OTf (6)

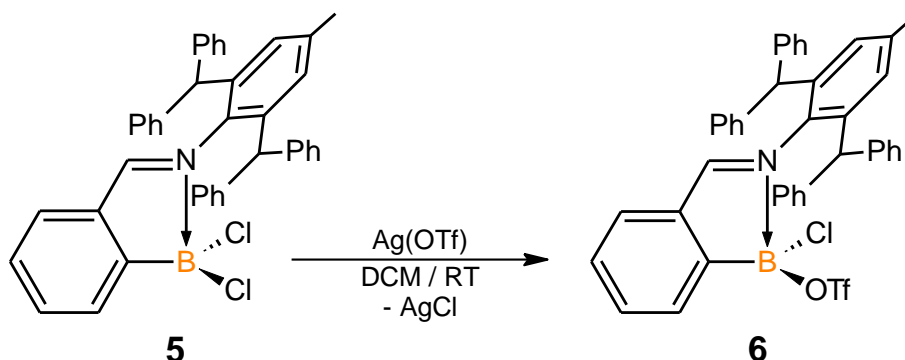
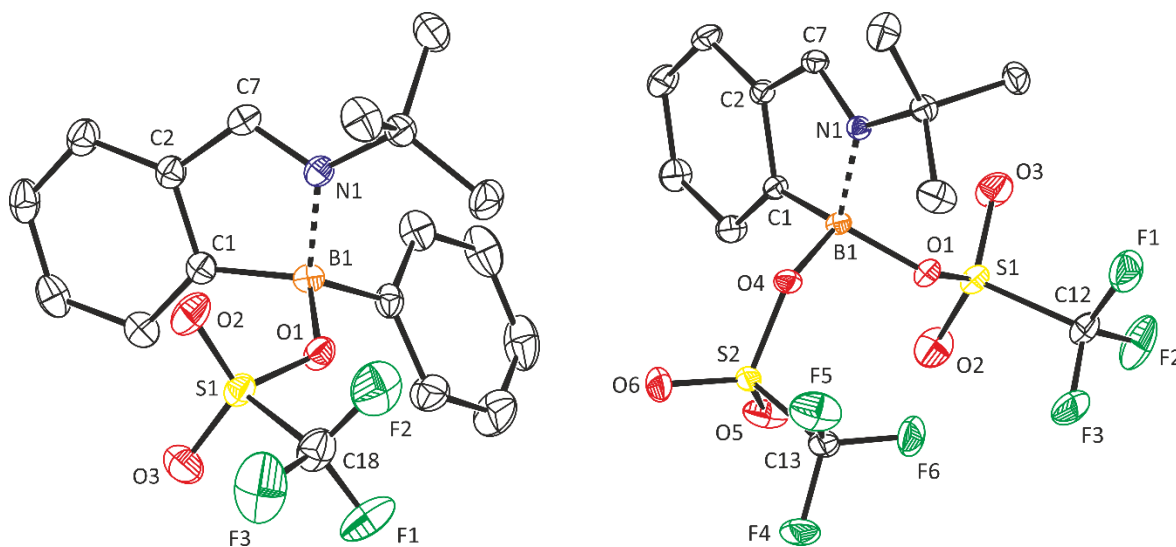


Schéma 14: syntéza L[C=NAr\*]B(Cl)OTf

Do Schlenkovy nádoby bylo předloženo 565 mg (0,929 mmol) sloučeniny **5** a 239 mg (0,930 mmol) trifluormethansulfonátu stříbrného. Po vložení magnetického míchadla byla pevná směs suspendována v dichlormethanu. Vzniklá bílá suspenze byla míchána 30 minut při laboratorní teplotě (nádobka byla chráněna před světlem hliníkovou folií). Poté byla suspenze přefiltrována do nové Schlenkovy nádoby, filtrát byl tmavě zelené barvy. Poté byl roztok odpařen do sucha. Odparek byl rozpuštěn v malém množství benzenu a ponechán krystalizovat přes noc při teplotě  $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Roztok s bílými jehličkovitými krystaly byl dekantován. Krystaly byly usušeny ve vakuu a zváženy. Izolovaný výtěžek 353 mg (53 %). Bod tání =  $191\text{ }^{\circ}\text{C}$ .  $^1\text{H NMR}$  (500,20 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  (ppm): 1,70 [3H, s,  $\text{CH}_3\text{-Ar}^*$ ]; 5,55 [1H, s,  $\text{CH}=\text{N}$ ]; 6,24 [1H, s,  $-\text{CH}(\text{Ph})_2$ ]; 6,30 [1H, td,  $\text{Ar}(\text{C}3)\text{-H}$ ]; 6,40 [1H, s,  $-\text{CH}(\text{Ph})_2$ ]; 6,45 [2H, d,  $o\text{-Ph}$ ]; 6,76 [7H, m,  $\text{Ar}(\text{C}4)\text{-H} + o\text{-Ph} + 2x\ m\text{-Ph}$ ]; 6,82 [1H, m,  $p\text{-Ph}$ ]; 6,84 [1H, m,  $p\text{-Ph}$ ]; 6,89 [2H, s,  $2x\ (m\text{-Ar})\text{-CH}_3$ ]; 7,01 [2H, t,  $2x\ p\text{-Ph}$ ]; 7,06 [2H, t,  $m\text{-Ph}$ ]; 7,13 [1H, dt,  $\text{Ar}(\text{C}5)\text{-H}$ ]; 7,16 [2H, t,  $m\text{-Ph}$ ]; 7,30 [2H, d,  $o\text{-Ph}$ ]; 7,41 [2H, d,  $o\text{-Ph}$ ]; 8,35 [1H, d,  $\text{Ar}(\text{C}6)\text{-H}$ ].  $^{11}\text{B NMR}$  (160,48 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 8,9 ppm.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (125,78 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  (ppm): 21,5 [s,  $\text{CH}_3\text{-}$ ]; 52,3 [s,  $-\text{CH}(\text{Ph})_2$ ]; 52,6 [s,  $-\text{CH}(\text{Ph})_2$ ]; 119,8 [qC, q,  $-\text{CF}_3$ ,  $^1J(^{13}\text{C}, ^{19}\text{F}) = 319,1\text{ Hz}$ ]; 127,3 [2C, s,  $2x\ p\text{-Ph-C}$ ]; 127,4 [s,  $p\text{-Ph-C}$ ]; 127,6 [s,  $p\text{-Ph-C}$ ]; 127,6 [s,  $\text{Ar-C}3$ ]; 129,1 [2C, s,  $m\text{-Ph-C}$ ]; 129,2 [2C, s,  $m\text{-Ph-C}$ ]; 129,3 [4C, s,  $2x\ m\text{-Ph-C}$ ]; 129,5 [s,  $\text{Ar-C}4$ ]; 130,3 [2C, s,  $o\text{-Ph-C}$ ]; 130,4 [4C, s,  $2x\ o\text{-Ph-C}$ ]; 130,6 [2C, s,  $o\text{-Ph-C}$ ]; 130,7 [s,  $N\text{-}(m\text{-Ar-C})$ ]; 130,8 [s,  $N\text{-}(m\text{-Ar-C})$ ]; 133,3 [s,  $\text{Ar-C}6$ ]; 135,7 [s, qC,  $N\text{-}(\text{Ar-C}1)$ ]; 135,9 [s, qC,  $\text{Ar-C}2$ ]; 136,8 [s,  $\text{Ar-C}5$ ]; 139,7 [s, qC,  $\text{CH}_3\text{-C}(\text{Ar})$ ]; 141,8 [s, qC,  $\text{Cl-Ph}$ ]; 142,0 [s, qC,  $\text{Cl-Ph}$ ]; 142,2 [s, qC,  $\text{Cl-Ph}$ ]; 142,7 [s, qC,  $\text{Cl-Ph}$ ]; 144,5 [s, qC,  $\text{C-CH}(\text{Ph})_2$ ]; 144,6 [s, qC,  $\text{C-CH}(\text{Ph})_2$ ]; 149,7 [s, qC, vbr,  $\text{Ar}(\text{ipso})\text{Cl-B}$ ]; 181,2 [s,  $\text{CH}=\text{N}$ ].  $^{15}\text{N NMR}$  (50,70 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ :  $-159,1\text{ ppm}$ .  $^{19}\text{F NMR}$  (376,50 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ :  $-75,9\text{ ppm}$ .

## 4 Diskuse výsledků

Celkem bylo připraveno 6 nových sloučenin. Všechny byly charakterizovány v roztoku pomocí NMR spektroskopie a v pevném stavu rentgenostrukturní analýzou. Sloučeniny **1** a **2** byly připraveny reakcemi monochlor/dichlor *C,N*-chelátovaného boranu (sloučeniny **I** a **II**) s jedním/dvěma ekvivalentem/y stříbrného triflátu (schéma 15). Na základě NMR spektroskopie byl potvrzen kvantitativní průběh těchto reakcí. Obě bezbarvé sloučeniny jsou dobře rozpustné v chlorovaných rozpouštědlech. Sloučenina **1** je oproti sloučenině **2** také dobře rozpustná v benzenu. Na základě struktury v pevném stavu bylo zjištěno, že výsledné produkty jsou neionizovány, o čemž vypovídá vazebná vzdálenost B–O, která se rovná sumě kovalentních poloměrů obou atomů, a jejich koordináční polyedr v okolí atomu boru tak vychází z tvaru tetraedru. Tato struktura je zachována i v roztoku soudě dle jejich chemického posunu v  $^{11}\text{B}$ -NMR spektru, který je 8,3 ppm, resp. 6,3 ppm. Tyto hodnoty chemického posunu jsou typické pro čtyřkoordinovaný atom boru.<sup>26</sup>



**Obr. 4:** struktura sloučenin **1** (vlevo) a **2** (vpravo) získaná rentgenostrukturní analýzou v pevném stavu

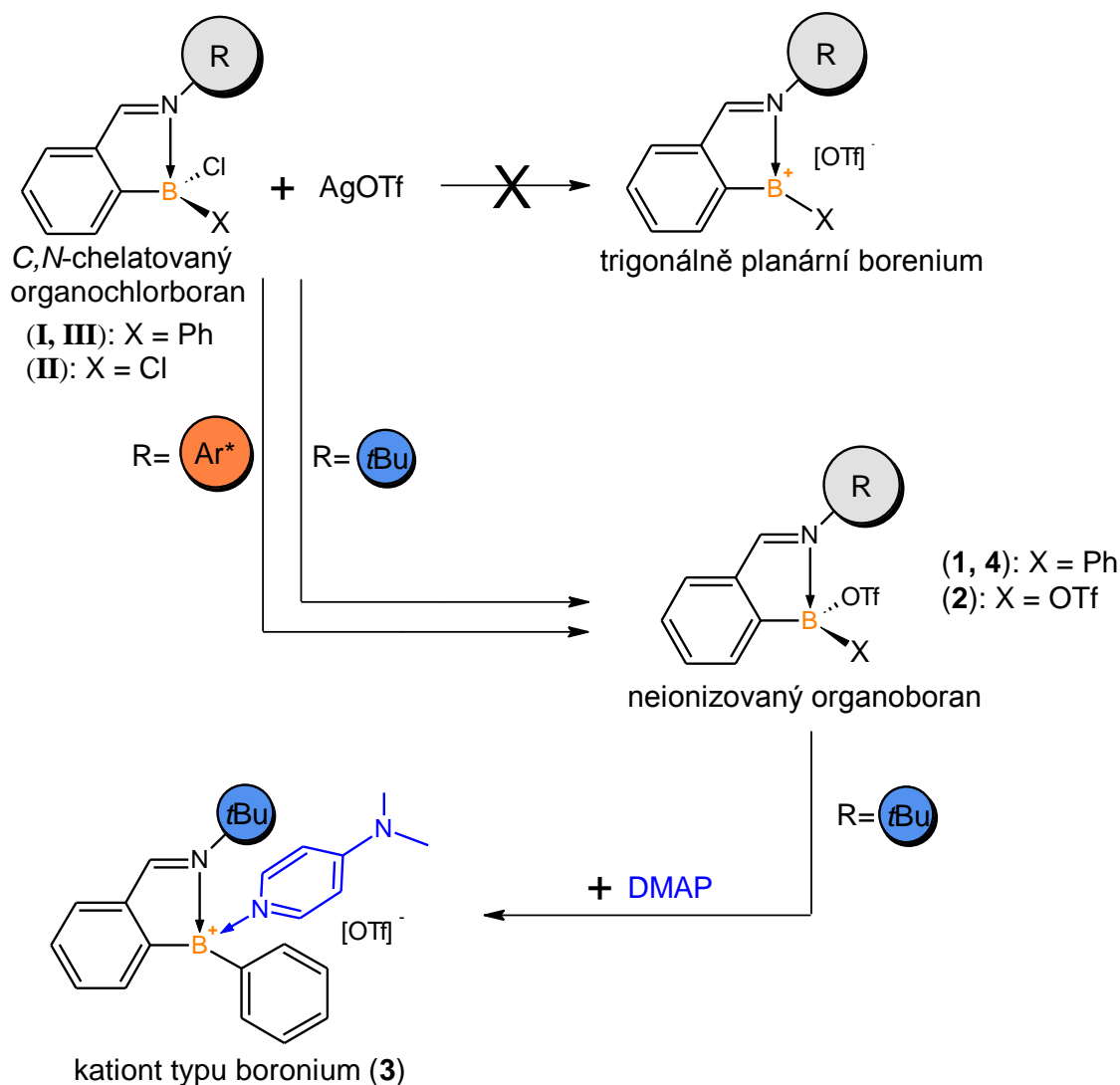
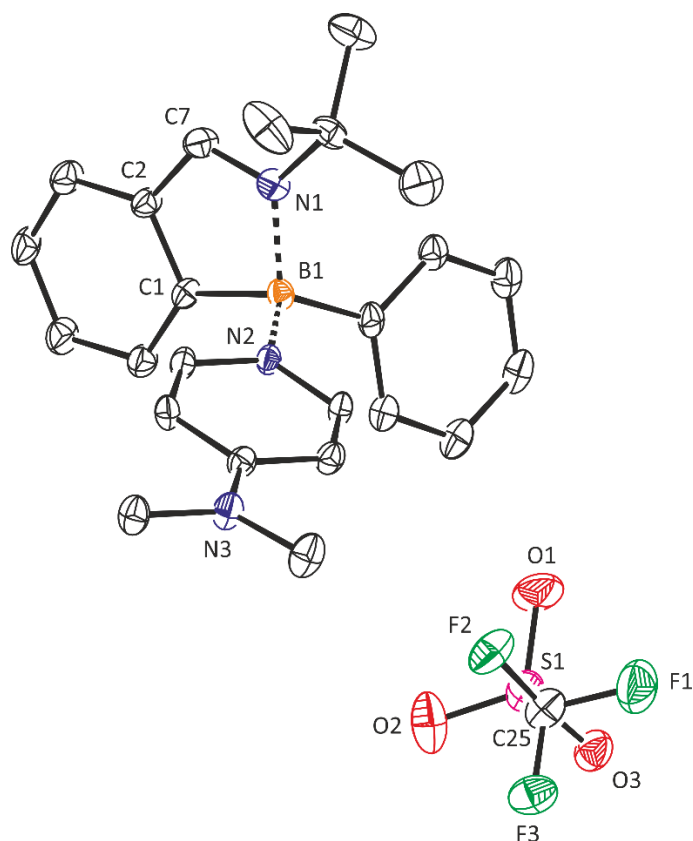


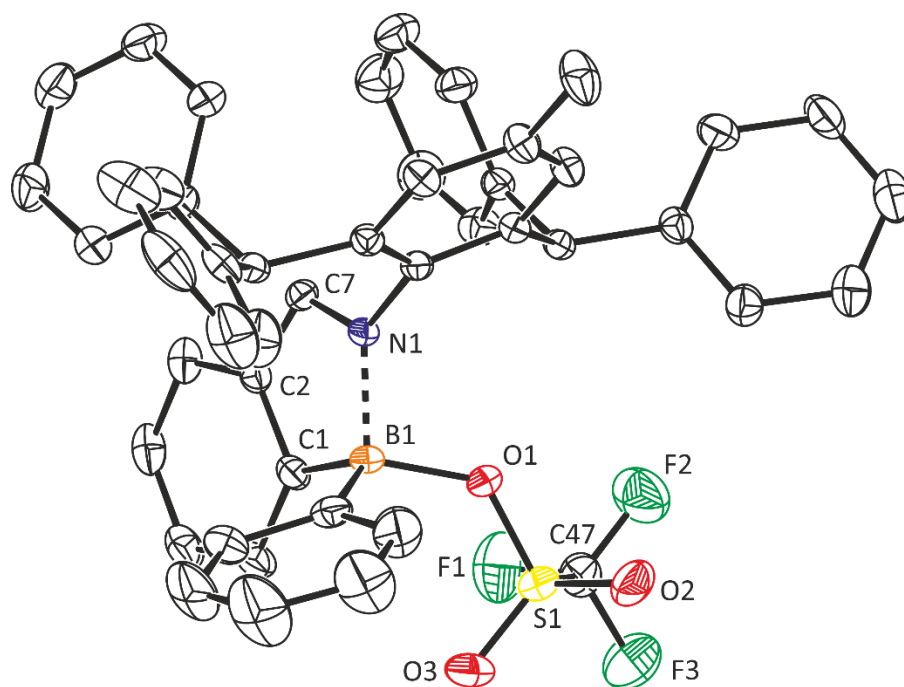
Schéma 15: strategie syntézy organoboritých kationtů

Pro ionizaci sloučeniny **1** bylo postupováno podle strategie popsané v teoretické části, a to použitím silného  $\sigma$ -donoru jako je *N,N*-dimethylpyridin-4-amin (DMAP). Ionizací vznikla sloučenina **3** – kationt typu boronium (schéma 15). Sloučenina tvoří bezbarvé krystaly dobře rozpustné v dichlormethanu. Rentgenostrukturní analýzou bylo zjištěno, že v pevném stavu je produkt plně ionizovaný. V roztoku je kationt čtyřkoordinovaný, neboť koordinace ligandu DMAP je zachována i v roztoku. To zejména potvrzuje  $^{11}\text{B}$ -NMR chemický posun, který je 7,1 ppm.



**Obr. 5:** struktura sloučeniny **3** získaná rentgenostrukturní analýzou v pevném stavu

Na základě tohoto výsledku byly provedeny pokusy o zvětšení sterické repulze mezi substituentem R na atomu dusíku iminové skupiny a navázaným triflátovým anionem s cílem připravit vynuceně tříkoordinovaný kationt (tj. borenium). Pro tyto účely byl použit dříve popsaný monochlorboran (sloučenina **III**)<sup>37</sup>, který reagoval s jedním ekvivalentem stříbrného triflátu. Tímto způsobem byla připravena sloučenina **4** (schéma 15), která tvoří bezbarvé krystaly, dobře rozpustné v chlorovaných rozpouštědlech. Avšak na základě rentgenostrukturní analýzy se ukázalo, že vzniklá sloučenina je opět neionizovaná a její struktura je analogická se sloučeninou **1**, tedy nejedná se o kationt. Její neionizovaná struktura je zachována i v roztoku, jak poukazuje chemický posun signálu v <sup>11</sup>B-NMR spektru, který je 12,5 ppm.



**Obr. 6:** struktura sloučeniny **4** získaná rentgenostrukturní analýzou v pevném stavu

Poprvé byl připraven a charakterizován nový dichlorboran, sloučenina **5**, tvořící zrzavé krystaly (schéma 16). Tato sloučenina byla použita za účelem možné syntézy monokationtové, popřípadě i vzácné dikationtové formy, dle stupně ionizace produktu po reakci se stříbrným triflátem. Syntéza byla provedena reakcí sloučeniny **5** se dvěma ekvivalenty stříbrného triflátu. Místo očekávaného produktu substituce dvou atomů chloru se ukázalo, že vzniká sloučenina **6** (bezbarvé krystaly dobře rozpustné v dichlormethanu), ve které je substituován pouze jeden atom chloru za OTf skupinu (schéma 16). Tohoto výsledku bylo docíleno opakovaně, což značí, že druhý atom Cl je velice pevně vázaný, zřejmě z kinetických důvodů, a s tím související vysoké aktivační energie. Ukázalo se, že výsledný produkt reakce je překvapivě zcela neionizovaný (jak v pevném stavu, tak v roztoku) a koordinační polyedr v okolí atomu boru opět vychází z tvaru tetraedru. O tom svědčí chemický posun signálu v  $^{11}\text{B}$ -NMR spektru s hodnotou 8,9 ppm.



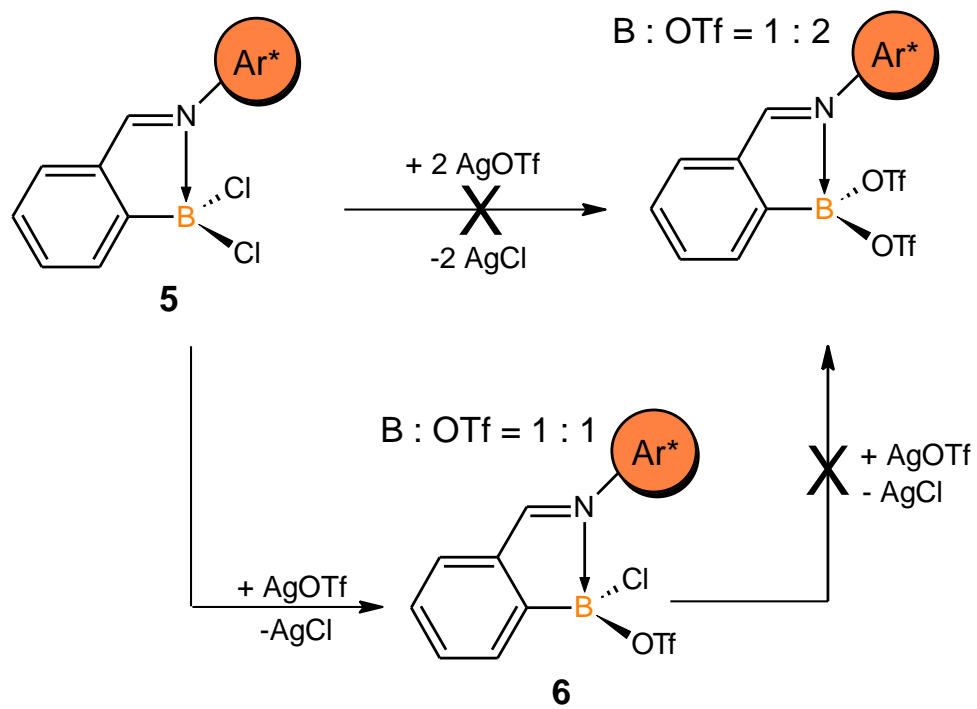
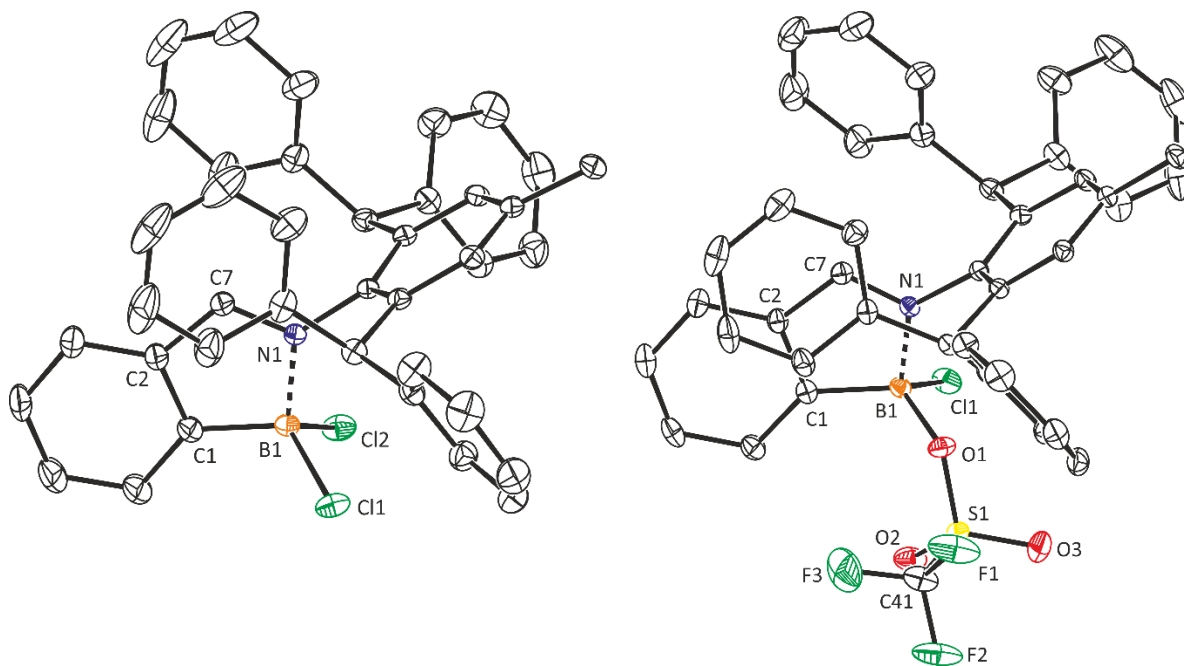


Schéma 16: překvapivá reaktivita sloučeniny 5



Obr. 7: struktura sloučenin 5 (vlevo) a 6 (vpravo) získaná rentgenostrukturní analýzou v pevném stavu

## 5 Závěr

V teoretické části této práci byly popsány doposud známé kationtové formy organoboritých sloučenin, které našly využití v běžné chemické praxi. Stěžejním cílem práce bylo připravit a charakterizovat nové deriváty těchto sloučenin. Tato práce přispěla celkem 6 novými sloučeninami a shrnula jejich pozorované vlastnosti. Zároveň byly ověřeny možnosti syntéz organoboritých kationtů stabilizovaných *C,N*-chelátujícími ligandy obsahující iminovou funkci. Bylo prokázáno, že využití triflátové skupiny nevede k samovolnému vzniku iontových sloučenin, protože dle rentgenostrukturní analýzy a  $^{11}\text{B}$ -NMR spektroskopie je tato polární skupina prokazatelně kovalentně vázána na atom boru. K ionizaci dochází až využitím silného  $\sigma$ -donoru, jako je *N,N*-dimethylpyridin-4-amin (DMAP) ve sloučenině **3**, který fakticky vytlačí triflátovou skupinu z koordinačního okolí atomu boru. K ionizaci nedochází ani při použití extrémně stericky objemného ligandu ve sloučeninách **4** a **6**, navíc použití tohoto ligandu již nedovolilo ani substituci obou atomů chloru. Je tedy patrné, že pro syntézu cílených kationtových forem by bylo nutné využít obdobného přístupu jako u sloučeniny **3**, tedy přítomnosti dalšího externího donoru. Na základě těchto faktů lze konstatovat, že zde využití ligandy samy o sobě nepostačují ke stabilizaci organoboritých kationtů typu borenium, příp. boronium. Jako další možnost pro budoucí výzkum, s ohledem na možnou stabilizaci těchto kationtů, se jeví využití ještě méně nukleofilních aniontů.

## 6 Seznam použité literatury

1. McGough, JS.; Butler, SM.; Cade, IA.; Ingleson, MJ. *Chem. Sci.* **2016**, 7, 5, 3384-3389. DOI: 10.1039/C5SC04798F.
2. Lawson, JR.; Clark, ER.; Cade, IA.; Solomon, SA.; Ingleson, MJ. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 29, 7518-7522. DOI: 10.1002/anie.201302609.
3. Farrell, JM.; Hatnean, JA.; Stephan, DW. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 38, 15728-15731. DOI: 10.1021/ja307995f.
4. Eisenberger, P.; Bestvater, BP.; Keske, EC.; Crudden, CM. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 8, 2467-2471. DOI: 10.1002/anie.201409250.
5. Chen, EYX.; Marks, TJ. *Chem. Rev.* **2000**, 100, 4, 1391-1434. DOI: 10.1021/cr980462j.
6. Sole, S.; Gabbai, FP. *Chem. Commun.* **2004**, 11, 1284-1285. DOI: 10.1039/B403596H.
7. Piers, WE.; Bourke, SC.; Conroy, KD. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 32, 5016-5036. DOI: 10.1002/anie.200500402.
8. Franz, D.; Inoue, S. *Chem-Eur. J.* **2019**, 25, 12, 2898-2926. DOI: 10.1002/chem.201803370.
9. Bína, J. v knize Malá encyklopédia chémie, Bratislava: Obzor.
10. Lide, D. R. v knize CRC Handbook of Chemistry and Physics, 84th ed., Florida: CRC Press. pp. 4-6. ISBN: 9781138367296.
11. Fitzer, E.; Kleinholz, R.; Tiesler, H.; Stacey, M. H.; Bruyne, R.; Lefever, I.; Foley, A.; Frohs, W.; Hauke, T.; Heine, M.; Jäger, H.; Sitter, S. Fibers, 5. Synthetic Inorganic. v knize Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. ISBN: 978-3-527-32943-4.
12. Spinosa, E. D.; Hooie, D. T.; Bennett, R. B. v knize Summary Report on Emissions from the Glass Manufacturing Industry, Columbus: Battelle Columbus Laboratories.
13. Trumper, M. *Med. Clin. N. Am.* **1954**, 299-304.
14. Thomas, J.; Peterson, GM.; Christenson, JK.; Kosari, S.; Baby, KE. *Am. J. Ther.* **2019**, 26, 3, E388-E396. DOI: 10.1097/MJT.0000000000000696.
15. Turner, J. E. v knize Atoms, Radiation, and Radiation Protection, 3rd ed., Weinheim: WILEY-VCH. ISBN: 9783527406067.
16. Sanger, MJ.; Phelps, AJ. *J. Chem. Educ.* **2004**, 81, 7, 969-970. DOI: 10.1021/ed081p969.
17. Camacho-Cristobal, JJ.; Rexach, J.; Gonzalez-Fontes, A.; *J. Integr. Plant. Biol.* **2008**, 50, 10, 1247-1255. DOI: 10.1111/j.1744-7909.2008.00742.x.

18. Brown, PH.; Bellaloui, N.; Wimmer, MA.; Bassil, ES.; Ruiz, J.; Hu, H.; Pfeffer, H.; Dannel, F.; Romheld, V. *Plant. Biol.* **2002**, *4*, 2, 205-223. DOI: 10.1055/s-2002-25740.
19. Nielsen, FH. *Nutr. Rev.* **2008**, *66*, 4, 183-191. DOI: 10.1111/j.1753-4887.2008.00023.x.
20. Pangborn, AB.; Giardello, MA.; Grubbs, RH.; Rosen, RK.; Timmers, FJ. *Organometallics* **1996**, *15*, 5, 1518-1520. DOI:10.1021/om9503712.
21. Kölle, P.; Nöth, H. *Chem. Rev.* **1985**, *85*, 5, 399-418. DOI: 10.1021/cr00069a004.
22. Vidovic, D.; Findlater, M.; Cowley, AH. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 36, 11296-11296. DOI: 10.1021/ja072865j.
23. Shoji, Y.; Tanaka, N.; Mikami, K.; Uchiyama, M.; Fukushima, T. *Nat. Chem.* **2014**, *6*, 6, 498-503. DOI: 10.1038/nchem.1948.
24. Clark, ER.; Ingleson, MJ. *Organometallics* **2013**, *32*, 22, 6712-6717. DOI: 10.1021/om400463r.
25. Chiu, CW.; Gabbai, FP. *Organometallics* **2008**, *27*, 7, 1657-1659. DOI: 10.1021/om701249n.
26. Prokofjevs, A.; Kampf, JW.; Vedejs, E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 9, 2098-2101. DOI: 10.1002/anie.201005663.
27. Scherpf, T.; Feichtner, KS.; Gessner, VH. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 12, 3275-3279. DOI: 10.1002/anie.201611677.
28. Higashi, J.; Eastman, A. D.; Parry, R. W. *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 2, 716-720. DOI: 10.1021/ic00132a049.
29. Rissler, J.; Hartmann, M.; Marchand, C. M.; GrXtzmacher, H.; Frenking, G. *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 2834-2841. DOI: 10.1002/1521-3765(20010702)7:13<2834::AID-CHEM2834>3.0.CO;2-E.
30. Chen, J.; Lalancette, R. A.; Jäkle, F. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 4893. DOI: 10.1039/C3CC41556B.
31. Del Grosso, A.; Helm, M. D.; Solomon, S. A.; Caras-Quintero, D.; Ingleson, M. J. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 12459. DOI: 10.1039/C1CC14226G.
32. Uddin, M. K.; Nagano, Y.; Fujiyama, R.; Kiyooka, S.-i.; Fujio, M.; Tsuno, Y. *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 627. DOI: 10.1039/C1CC10767D.
33. P. Pyykkö, M. Atsumi, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 186-197. DOI: 10.1002/chem.200800987.
34. Mantina, M.; Chamberlin, AC.; Valero, R.; Cramer, CJ.; Truhlar, DG. *J. Phys. Chem. A.* **2009**, *113*, 19, 5806-5812. DOI: 10.1021/jp8111556.

35. Hejda, M.; Lycka, A.; Jambor, R.; Ruzicka, A.; Dostal, L. *Dalton Trans.* **2013**, 42, 18, 6417-6428. DOI: 10.1039/C3DT32850C.
36. Hejda, M.; Lycka A.; Jambor, R.; Ruzicka A.; Dostál L. *Dalton Trans.* **2014**, 43, 12678. DOI: 10.1039/c4dt01445f.
37. Hejda, M. v disertační práci *Adiční a redoxní děje na intramolekulárně N-koordinovaných boranech: cesta k novým B-N a N-B-N heterocyklickým systémům* **2017**.