

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

DIPLOMOVÁ PRÁCE

2017

Bc. Michal Aman

Univerzita Pardubice

Fakulta chemicko-technologická

Katedra obecné a anorganické chemie

Tetryleny a jejich interakce s Lewisovými kyselinami
nepřechodných prvků

Autor: Bc. Michal Aman

Vedoucí práce: doc. Ing. Roman Jambor, Ph.D.

2017

University of Pardubice

Faculty of Chemical Technology

Department of General and Inorganic Chemistry

Tetrylenes and their interaction with Lewis acids of main
group elements

Author: Bc. Michal Aman

Supervisor: doc. Ing. Roman Jambor, Ph.D.

2017

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2016/2017

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE
(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Michal Aman**
Osobní číslo: **C15573**
Studijní program: **N1407 Chemie**
Studijní obor: **Anorganická a bioanorganická chemie**
Název tématu: **Tetryleny a jejich interakce s Lewisovými kyselinami
nepřechodných prvků**
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 na tetryleny a jejich interakci s Lewisovými kyselinami.
 2. Syntéza vybraných sloučenin prvků 14. skupiny a výzkum jejich možné interakce se sloučeninami nepřechodných prvků.
-

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy:

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

Davies, A.G: Comprehensive Organometallic Chemistry II

Vedoucí diplomové práce:

doc. Ing. Roman Jambor, Ph.D.

Katedra obecné a anorganické chemie

Datum zadání diplomové práce: **28. února 2017**

Termín odevzdání diplomové práce: **12. května 2017**



prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

L.S.



prof. Ing. Zdeněk Černošek, CSc.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 9. února 2017

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.

Souhlasím s prezenčním zpřístupněním své práce v Univerzitní knihovně Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 2. 5. 2017

Michal Aman

Rád bych poděkoval své rodině za jejich podporu a trpělivost během mého studia. Dále bych chtěl poděkovat doc. Ing. Romanu Jamborovi, Ph.D. za cenné rady, ochotu a trpělivost v průběhu celé práce.

Anotace

V rámci této diplomové práce byla provedena rešerše na téma interakce tetrylenů s Lewisovými kyselinami nepřechodných prvků. Bylo zjištěno, že využití tetrylenů jako ligandů pro přechodné kovy, kdy se tetryleny chovají jako Lewisovy báze, je poměrně široké. Naproti tomu práce týkající se využití tetrylenů jako Lewisovýchází pro nepřechodné prvky je omezené množství. Bylo zjištěno, že sloučeniny, které ve své struktuře obsahují kovalentní vazbu mezi prvky 14. a 13. skupiny se mohou chovat jako tzv. frustrované Lewisovy páry (FLP). Jako FLP se chovají také sloučeniny, které obsahují ve své struktuře intramolekulární interakci $P \rightarrow E$ ($E = \text{Sn}, \text{Ge}$). Zde se však prvky 14. skupiny chovají jako Lewisovy kyseliny. Z tohoto důvodu bylo cílem připravit sloučeniny prvků 14. skupiny, které ve své struktuře budou obsahovat prvek 13. skupiny a zkoumat možnou interakci $E \rightarrow M$ ($M = \text{B}, \text{Al}$), ve kterých se prvek 14. skupiny chová jako Lewisova báze.

Z tohoto důvodu byly připraveny 3 nové prekurzory L^1H , L^2H a L^3Br , které ve své struktuře obsahují atom bóru a funkční skupinu, přes kterou je možné tento prekurzor navázat na prvek 14. skupiny. Dále byly také studovány přípravy organolithných derivátů $L^{1-3}Li$. Následně byly připraveny sloučeniny **I** – **IV**, které zároveň obsahují atom 14. skupiny v oxidačním stavu II a prvek 13 skupiny.

U sloučenin **I** – **IV** byla zkoumána interakce mezi atomem E ($E = \text{Sn}, \text{Pb}$) a elektrofilním atomem B. U sloučenin **I** – **III**, které obsahují ligand L^1 , nedochází k výrazným interakcím $E \rightarrow B$ ani při použití elektronově bohatého $N \rightarrow \text{Sn}$ koordinovaného stannolenového fragmentu $[2,6-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3]\text{Sn}$ u sloučeniny **III**. Vzdálenosti atomů Sn,B a Pb,B u těchto sloučenin jsou výrazně delší, než je součet kovalentních poloměrů těchto atomů. Naproti tomu u sloučeniny **IV**, která obsahuje ligand L^3 , již byla prokázána silná interakce $\text{Sn} \rightarrow \text{B}$.

Klíčová slova: Tetryleny
Nepřechodné prvky
Frustrované Lewisovy páry

Annotation

In the framework of this thesis, a research was conducted on the interaction of tetrylenes with Lewis acids of main group elements. It has been found that the use of tetrylenes as a transition metal ligands (tetrylenes behave as Lewis bases) is relatively broad. In contrast, work on the use of tetrylenes as Lewis bases for main group elements is limited. It has been found that compounds which in their structure contain a covalent bond between the 14th and 13th group may behave as so-called frustrated Lewis pair (FLPs). FLPs are also compounds that contain intramolecular interaction $P \rightarrow E$ ($E = \text{Sn}, \text{Ge}$) in their structure. Here, however, the elements of the 14th group behave like Lewis acids. For this reason, the goal was to prepare compounds of the 14th group elements that will contain a element of 13th group in their structure and examine the possible interaction of $E \rightarrow M$ ($M = \text{B}, \text{Al}$) in which the element of the 14th group acts as a Lewis base.

For this reason, 3 new precursors L^1H , L^2H and L^3Br have been prepared which contain a boron atom and a functional group in its structure through which this precursor can be linked to 14th group elements. Preparations of organolithium derivatives $L^{1-3}Li$ have also been studied. Compounds **I** – **IV** were then prepared, which simultaneously contained the 14th group in the oxidation state II and the group 13 element.

For compounds **I** – **IV**, the interaction between E ($E = \text{Sn}, \text{Pb}$) and electrophilic B was investigated. For compounds **I** – **IV** containing the L^1 ligand, there are no significant interactions of $E \rightarrow B$ nor with the electron-rich $N \rightarrow \text{Sn}$ coordinated stannylene fragment $[2,6-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3]\text{Sn}$ in compound **III**. The distances of the Sn,B and Pb,B atoms of these compounds are significantly longer than the sum of the covalent radii of these atoms. In contrast, for compound **IV** containing L^3 ligand, a strong interaction of $\text{Sn} \rightarrow \text{B}$ has been demonstrated.

Keywords: Tetrylenes
Main group elements
Frustrated Lewis pair

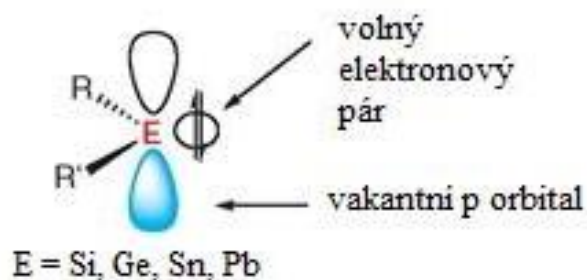
Obsah

1. Úvod	12
2. Teoretická část	13
2.1. Interakce tetrylenů s přechodnými kovy.....	13
2.2. Interakce tetrylenů s nepřechodnými kovy.....	15
2.3. Interakce Lewisových kyselin a zásad – vznik frustrovaných Lewisových párů (FLP).....	21
2.3.1. FLP na bázi tetrylenu	22
2.4. Intramolekulárně koordinované tetryleny jako FLP.....	27
2.5. Cíle a záměry	34
3. Experimentální část	36
3.1. Použité chemikálie.....	36
3.1.1. Rozpouštědla	36
3.1.2. Výchozí sloučeniny	37
3.2. Připravené sloučeniny	38
3.2.1. Příprava prekurzoru L ¹ H	40
3.2.2. Příprava prekurzoru L ² H	40
3.2.3. Příprava prekurzoru L ³ Br	41
3.2.4. Příprava organolithného prekurzoru L ¹ Li	42
3.2.5. Příprava organolithného prekurzoru L ² Li	43
3.2.6. Příprava sloučeniny I	44
3.2.7. Příprava sloučeniny II	45
3.2.8. Příprava sloučeniny III	46
3.2.9. Příprava sloučeniny IV	47
3.3. Použité experimentální techniky.....	49
3.3.1. NMR spektroskopie	49
3.3.2. Rentgenová difrakční analýza.....	49
4. Výsledky a diskuze	51
4.1. Syntéza výchozích prekurzorů (2,6-Me ₂ -C ₆ H ₃)NH(BCy ₂) (L ¹ H), (2,4,6-Ph ₃ -C ₆ H ₂)NH(BCy ₂) (L ² H) a 1-Cy ₂ B-8-Br-C ₁₀ H ₆ (L ³ Br).....	51
4.2. Syntéza a charakterizace organolithných amidů (2,6-Me ₂ -C ₆ H ₃)NLi(BCy ₂) (L ¹ Li) a (2,4,6-Ph ₃ -C ₆ H ₂)NLi(BCy ₂) (L ² Li).....	55
4.3. Syntéza tetrylenů obsahující ligandy L ¹ -L ³ s elektrofilním centrem prvku 13. Skupiny.....	58
4.3.1. Syntéza a charakterizace sloučeniny [(2,6-Me ₂ -C ₆ H ₃)(Cy ₂ B)N] ₂ Sn (I).....	58
4.3.2. Syntéza a charakterizace sloučeniny [(2,6-Me ₂ -C ₆ H ₃)(Cy ₂ B)N] ₂ Pb (II).....	61

4.3.3. Syntéza a charakterizace sloučeniny [(2,6-Me ₂ -C ₆ H ₃)(Cy ₂ B)N]Sn[2,6-(Me ₂ NCH ₂) ₂ C ₆ H ₃] (III)	63
4.3.4. Syntéza sloučeniny 1-[2,6-(Me ₂ NCH ₂) ₂ C ₆ H ₃]Sn]-8-Cy ₂ B-C ₁₀ H ₆ (IV)	66
5. Závěr	69

1. Úvod

Tetryleny jsou organokovové sloučeniny prvků 14. skupiny v oxidačním stavu II. Na centrálním atomu těchto sloučenin je volný elektronový pár, díky kterému mohou interagovat s elektrofilny a chovají se tak jako Lewisovy báze. Kromě tohoto elektronového páru obsahují tetryleny také vakantní p orbital, což jim na druhou stranu umožňuje přijímat elektronový pár jiného atomu a působit tak jako Lewisova kyselina (Obrázek 1)^[1].



Obrázek 1: Obecné schéma tetrylenů

V posledních 40 letech byly připravovány hlavně tetryleny, které jsou koordinovány na přechodný kov. Jejich reaktivita je zkoumána jen velmi vzácně (v porovnání s karbenovými analogy), což je způsobeno nižší stabilitou těchto komplexů vůči oxidaci, hydrolýze a substituci.^[2]

- [1] Davies A.G.; *Comprehensive Organometallics Chemistry II*.
- [2] Cabeza J., García-Álvarez P., Polo D.; *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2016**, 10-22.
- [3] Martincová J., Dostálová R., Dostál L., Růžička A., Jambor R.; *Organometallics*, **2009**, 28, 4823-4828.
- [4] Benedek Z., Szilvási T.; *Organometallics*, 36, 1591-1600.
- [5] Liu M., Yang I., Buckley B., Lee J.; *Organic Letters*, **2010**, 12, 4764-4767.
- [6] Martincová J., Dostál L., Růžička A., Taraba J., Jambor R.; *Organometallics*, **2009**, 4778-4782.
- [7] Doe J., Borkett S., Harrison P.; *Journal of Organometallic Chemistry*, **1973**, 52, 343-348.
- [8] Harrison, P., Richards J.; *Journal of Organometallic Chemistry*, **1976**, 108, 35-46.
- [9] Junold K., Baus J., Burschka C., Tacke R.; *Angewandte Chemie, International Edition*, **2012**, 51, 7020-7023.
- [10] Muck F., Junold K., Baus J., Burschka C., Tacke R.; *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2013**, 5821-5825.
- [11] Junold K., Baus J., Burschka C., Fonseca C., Bickelhaupt F. Tacke R.; *Chemistry – A European Journal*, **2014**, 20, 12411-12415.
- [12] Muck F., Baus J., Bertermann R., Burschka C., Tacke R.; *Organometallics*, **2016**, 35, 2583-2588.
- [13] Mandal S., Roesky H.; *American Chemical Society*, **2012**, 45, 298-307.
- [14] Stephan D.; *Science*, **2009**, 354.
- [15] Stephan D.; *American Chemical Society*, **2015**, 48, 306-316.
- [16] Protchenko A., Birj Kumar K., Dange D., Schwarz A., Vidovic D., Jones C., Kaltsoyannis N., Mountford P., Aldridge S.; *Journal of American Chemical Society*, **2012**, 134, 6500-6503.
- [17] Protchenko A., Bates J., Saleh L., Blake M., Schwarz A., Kolychev E., Thompson A., Jones C., Mountford P., Aldridge S.; *Journal of American Chemical Society*, **2016**, 138, 4555-4564.

- [18] Schneider J., Krebs K., Freitag S., Eichele K., Schubert H., Wesemann L.; *Chemistry – A European Journal*, **2016**, 22, 9812-9826.
- [19] Rit A., Tirfoin R., Aldridge S.; *Angewandte Chemie, International Edition*, **2016**, 55, 378–382.
- [20] Altomare A., Cascarone G., Giacovazzo C., Guagliardi A., Burla M. C., Polidori G., Camalli M.; *Journal of Applied Crystallography*. **1994**, 27, 1045.
- [21] G. M.Sheldrick, in *SHELXL-97, A Program for Crystal Structure Refinement*, University of Göttingen, Germany, **1997**.
- [22] P. Coppens, in *Crystallographic Computing* (Eds.: F. R. Ahmed, S. R. Hall, C. P. Huber), Munksgaard, Copenhagen, **1970**, 255.
- [23] Lorenz T., Crumbach M., Eckert T., Lik A., Helten H.; *Angewandte Chemie, International Edition*, **2017**, 56, 2780 –2784.
- [24] Tsurusaki A., Sasamori T., Wakamiya A., Yamaguchi S., Nagura K., Irle S., Tokitoh N.; *Angewandte Chemie, International Edition*, **2011**, 50, 10940-10943.
- [25] Babcock J., Liable-Sands L., Rheingold A., Sita L.; *Organometallics*, **1999**, 18, 4437-4441.
- [26] Fjeldberg T., Hope H., Lappert M., Power P., Thorne A.; *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, **1983**, 639-641.
- [27] Klinkhammer K., Schwarz W.; *Angewandte Chemie, International Edition*, **1995**, 34, 1334-1336.