

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ
KATEDRA OBECNÉ A ANORGANICKÉ CHEMIE

Reakce ligandů obsahujících CH=N skupinu s SiHCl₃

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Autor: Bc. Hana Hošnová

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

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

**Reaction of organic ligands containing imine function
towards SiHCl_3**

THESIS

Author: Bc. Hana Hošnová

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

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

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Hana Hošnová**
Osobní číslo: **C15575**
Studijní program: **N1407 Chemie**
Studijní obor: **Anorganická a bioanorganická chemie**
Název tématu: **Reakce ligandů obsahujících CH=N skupinu s SiHCl₃**
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 organokřemičité sloučeniny obsahující C=N iminovou vazbu.
2. Syntéza vybraných organokřemičitých sloučenin obsahující C=N iminovou vazbu.

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy:

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

Davies, A.G: Comprehensive Organometallic Chemistry II

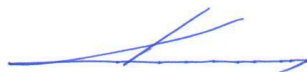
Vedoucí diplomové práce:

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 8. února 2017

Prohlašuji:

Tuto práci jsem vypracovala samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využila, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

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

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

V Pardubicích dne 12.5.2017

Hana Hošnová

V úvodu své diplomové práce bych chtěla poděkovat především své rodině za jejich trpělivost a všestrannou podporu v průběhu celého studia.

Dále bych chtěla poděkovat doc. Ing. Romanu Jamborovi, Ph.D. za odborné vedení práce a v neposlední řadě Univerzitě Pardubice a statutárnímu městu Ostrava za finanční podporu formou stipendia.

ANOTACE

V rámci této diplomové práce byla vypracována literární rešerše na téma redukce iminové funkční skupiny. Z literární rešerše bylo zjištěno, že $\text{CH}=\text{N}$ funkční skupinu lze redukovat hydrogenačními reakcemi, kdy jako zdroj vodíku lze použít nejen molekulu H_2 ale také Bröndstedovy kyseliny s Hantzschovy estery či organosilany. Tyto hydrogenační reakce jsou většinou katalyzovány pomocí komplexů přechodných kovů nebo pomocí boranů za využití konceptu frustrovaných Lewisovských párů. Existuje také několik příkladů, kdy je $\text{CH}=\text{N}$ funkční skupina redukována fragmentem Si-H bez přítomnosti katalyzátoru a spontánní hydrosilylace je indukována N-Si koordinací.

V experimentální části byly připraveny nové intramolekulárně koordinované silany, obsahující ve své struktuře $\text{CH}=\text{N}$ funkční skupinu, a následně byla studována spontánní nekatalyzovaná redukce této funkční skupiny.

KLÍČOVÁ SLOVA:

redukce, hydrosilylace, organosilan, katalýza, imin, C-N chelát, N-N chelát

TITLE

Reaction of organic ligands containing imine function towards SiHCl_3

ANOTATION

As part of this Diploma work was written out a literature review on the theme of reduction of the imine functional group. The literature review revealed that hydrogenation reactions with molecule H_2 , Brønsted acids with Hantzsch esters or organosilanes can be used for the reductions of imines. These reactions are often catalysed by transition metal complexes or boranes using the concept of frustrated Lewis pairs. It has been also described that $\text{CH}=\text{N}$ functional group can be reduced by Si-H fragment without catalyst by the help of $\text{N} \rightarrow \text{Si}$ coordination.

In the experimental part, new intramolecular coordinated silanes with $\text{CH}=\text{N}$ functional group have been prepared. Afterwards spontaneous uncatalyzed reduction of this functional group has been studied.

KEYWORDS

Reduction, hydrosilylation, organosilane, catalysis, imine, C-N chelate, N-N chelate

OBSAH

1. ÚVOD.....	12
2. TEORETICKÁ ČÁST	13
2.1. Redukce CH=N funkční skupiny komplexy přechodných kovů	13
2.1.1 Hydrogenace a transferová hydrogenace	13
2.1.2. Hydrosilylace	14
2.2. Redukce CH=N funkční skupiny pomocí FLP	19
2.3. Redukce CH=N funkční skupiny pomocí Bröndstedových kyselin a Hantzschových esterů.....	22
2.4. Redukce CH=N funkční skupiny pomocí silanů	25
2.5. Cíle a záměry diplomové práce	30
3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	32
3.1. Seznam použitých chemikálií	32
3.1.1. Rozpouštědla.....	32
3.1.2. Výchozí sloučeniny.....	32
3.2. Přehled připravených sloučenin.....	34
3.2.1. Příprava L ¹ SiHCl ₂ (I).....	36
3.2.2. Hydrosilylace L ¹ SiHCl ₂ (I): Příprava sloučeniny II	37
3.2.3. Příprava L ² SiHCl ₂ (III).....	38
3.2.4. Hydrosilylace L ² SiHCl ₂ (III): Příprava sloučeniny IV	39
3.2.5. Pokus o přípravu sloučeniny V	40
3.2.6. Příprava sloučeniny VI	41
3.2.7. Příprava sloučeniny VII	43
3.2.8. Příprava sloučeniny VIII	44
3.2.9. Příprava sloučeniny IX	45
3.2.10. Hydrolýza sloučeniny VII : Příprava sloučeniny X	46
3.2.11. Hydrolýza sloučeniny VIII : Příprava sloučeniny XI	47

3.2.12. Příprava ligandu L⁶	48
3.2.13. Redukce ligandu L⁶ : Příprava sloučeniny XII	49
3.2.14. Příprava ligandu L⁷	50
3.2.15. Redukce ligandu L⁷ : Příprava sloučeniny XIII	52
3.3. Použité experimentální techniky.....	53
3.3.1. NMR spektroskopie	54
3.3.2. Rentgenostrukturní analýza	54
3.3.3. Bod tání.....	54
3.3.4. Elementární analýza.....	54
4. VÝSLEDKY A DISKUZE.....	55
4.1. Reaktivita C-monoanionických ligandů L¹ a L² s SiHCl₃	55
4.2. Reaktivita N-monoanionického ligandu L³ s SiHCl₃	61
4.3. Reaktivita neutrálních ligandů L⁴ a L⁵ s SiHCl₃	64
3.2. Využití v organické syntéze.....	68
5. ZÁVĚR.....	72
6. LITERATURA	73

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

Ph	fenyl
cod	cyklooktadien
Bn	benzyl
Me	methyl
PG	chránící skupina
M	kov
L _n	ligandy
NHC	N-heterocyklický karben
mes	mesityl
t-Bu	<i>tert</i> -butyl
i-Pr	<i>iso</i> -propyl
OEt	ethoxy
naft	naftyl
DMF	dimethylformamid
R	alkyl
Ar	aryl

1. ÚVOD

Z literatury je známo, že redukce funkční skupiny CH=N je ve srovnání s C=O a C=C skupinami náročnější.^[1] Tato skupina se vyznačuje nižší reaktivitou a v případě enantioselektivní reakce je obtížné separovat výslednou směs izomerů.

CH=N funkční skupinu lze obecně redukovat pomocí molekuly vodíku či komplexů hydridů nepřechodných prvků jako NaBH₄ či LiAlH₄. Jako alternativní zdroje vodíku lze také využít Bröndstedovy kyseliny s Hantzschovy estery a v neposlední řadě organosilany.

V současné době patří mezi nejvýznamnější způsoby redukce CH=N funkční skupiny metody katalyzované pomocí komplexů přechodných kovů.^[1] Nejčastěji se jedná o sloučeniny na bázi rhodia, iridia či ruthenia, avšak mezi nevýhody těchto metod patří nutnost použití extrémních reakčních podmínek (nejčastěji vysokých tlaků), cena, případně toxicita.^[1]

Tyto důvody vedly ke snaze nahradit vzácné kovy jinými, ekonomicky přijatelnějšími prvky. Výzkum se tedy zaměřil na prvky jako je železo či kobalt (tzv. „late first-row transition metals“), které jsou na rozdíl od vzácných kovů prokazatelně levnější a na Zemi hojně rozšířené.^[2]

Další možností redukce CH=N funkční skupiny jsou „metal-free“ organokatalyzátory. V roce 1996 byla publikována hydrosilylační reakce karbonylových sloučenin katalyzovaná pomocí B(C₆F₅)₃, která byla později aplikována i pro redukce CH=N funkční skupiny.^[3] Způsob aktivace Si-H vazby v organosilanech jako např. Ph₂SiH₂ či Et₃SiH je analogií aktivace vazby H-H v chemii tzv. frustrovaných lewisovských párů.^[4]

Mezi často používané „metal-free“ organokatalyzátory patří také Bröndstedovy kyseliny pro transferovou hydrogenaci s Hantzschovy estery a Lewisovy báze pro hydrosilylace pomocí HSiCl₃. Ukázalo se, že tyto katalyzátory jsou aktivní již za mírných reakčních podmínek.^[1]

6. LITERATURA

- [1] Z. Wang, Z. Jiang, *Asian J. Chem.* **2010**, *22*, 4141-4149
- [2] Ch. Ghosh, T. K. Mukhopadhyay, M. Flores, T. L. Groy, R. J. Trovitch, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 10398-10406
- [3] D. J. Parks, W. E. Piers, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9440-9441
- [4] X. Zhu, H. Du, *Org. Biomol. Chem.* **2015**, *13*, 1013-1016
- [5] S. E. Denmark, *Org. React.* **2009**, *74*, 2-6
- [6] S. Vastag, J. Bakos, S. Toros, N. E. Takach, E. B. King, B. Heil, L. Marko, *J. Mol. Catal.* **1984**, *22*, 283-287
- [7] B. Li, J. Sortais, C. Darcel, *RSC Adv.* **2016**, *6*, 57603-57625
- [8] N. Langlois, T. Dang, H. B. Kagan, *Tetrahedron Lett.* **1973**, *14*, 4831-4973
- [9] L. D. Field, B. A. Messerle, S. L. Rumble, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, *14*, 2881-2883
- [10] B. G. Das, R. Nallagonda, D. Dey, P. Ghorai, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 12601-12605
- [11] M. Bhunia, P. K. Hota, G. Vijaykumar, D. Adhikari, S. K. Mandal, *Organometallics* **2016**, *35*, 2930-2937
- [12] D. W. Stephan, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 306-316
- [13] G. C. Welch, R. R. San Juan, J. D. Masuda, D. W. Stephan, *Science* **2006**, *314*, 1124-1126
- [14] G. C. Welch, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1880-1881
- [15] P. Spies, G. Erker, G. Kehr, K. Bergander, R. Frohlich, S. Grimme, D. W. Stephan, *Chem. Commun.* **2007**, 5072-5074
- [16] A. Ramos, A. J. Lough, D. W. Stephan, *Chem. Commun.* **2009**, 1118-1120
- [17] Oestereich, J. Hermeke, J. Mohr, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 2202-2220
- [18] S. Singh, U. K. Batra, *Indian J. Chem.* **1989**, *28B*, 1-2
- [19] M. Rueping, E. Sugiono, C. Azap, T. Theissmann, M. Bolte, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 3781-

- [20] A. V. Malkov, A. Mariani, K. N. MacDougall, P. Kočovský, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 2253-2256
- [21] K. Lippe, D. Gerlach, E. Kroke, J. Wagler, *Organometallics* **2009**, *28*, 621-629
- [22] G. W. Fester, J. Eckstein, D. Gerlach, J. Wagler, E. Brendler, E. Kroke, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 2667-2673
- [23] T.R. van den Ancker, C.L. Raston, B.W. Skelton, A.H. White, *Organometallics* **2000**, *19*, 4437-4444
- [24] G.W. Fester, J. Wagler, E. Brendler, U. Böhme, D. Gerlach, E. Kroke, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6855-6864
- [25] M. Novák, L. Dostál, M. Alonso, F. De Proft, A. Růžička, A. Lyčka, R. Jambor, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 2542-2550
- [26] a) U. Wannagat, R. Schwarz, H. Voss, K. G. Knauff, *Anorg. Allg. Chem.* **1954**, *277*, 73-88; b) A. B. Burg, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 2674-2675; c) H. Fleischer, K. Hensen, T. Stumpf, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 765-771; d) K. Hensen, T. Stumpf, M. Bolte, C. N-ther, H. Fleischer, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 10402-10408
- [27] P. Pyykkø, M. Atsumi, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 186-197; b) P. Pyykkø, M. Atsumi, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 12770-12779
- [28] M. A. Brook, *Silicon in Organic, Organometallic and Polymer Chemistry*, John Wiley & Sons, New York, **2000**, 97-141
- [29] A. Altomare, G. Cascarone, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, M. C. Burla, G. Polidori, M. Camalli, *J. Appl. Crystallogr.* **1994**, *27*, 1045-1050
- [30] G. M. Sheldrick, *SHELXL-97, A Program for Crystal Structure Refinement*, University of Göttingen, Germany, **1997**

[31] P. Coppens, *Crystallographic Computing* (Eds.: F. R. Ahmed, S. R. Hall, C. P. Huber),
Munksgaard, Copenhagen, **1970**