

Univerzita Pardubice

Fakulta chemicko-technologická

$N \rightarrow M$ koordinované hydridy prvků 13. skupiny

Klára Runštuková

Bakalářská práce

2019

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Klára Runštuková**
Osobní číslo: **C15136**
Studijní program: **B2830 Farmakochemie a medicínální materiály**
Studijní obor: **Farmakochemie a medicínální materiály**
Název tématu: **N, M koordinované hydridy prvků 13. skupiny**
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 využití hydridů prvků 13. skupiny v organické syntéze.
2. Literární rešerše zaměřená na přípravu N, M koordinovaných hydridů prvků 13. skupiny.
3. Syntéza vybraných sloučenin.
4. Výsledky zpracujte formou závěrečné zprávy.

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy:

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

Davies, A.G: Comprehensive Organometallic Chemistry II

Vedoucí bakalářské práce:

doc. Ing. Roman Jambor, Ph.D.

Katedra obecné a anorganické chemie

Datum zadání bakalářské práce: **28. února 2018**

Termín odevzdání bakalářské práce: **3. července 2018**



prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

L.S.



prof. Ing. Miloš Sedlák, DrSc.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 28. února 2018

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.

V Pardubicích dne 4. 6. 2019

Klára Runštuková

Poděkování

Chtěla bych poděkovat vedoucímu mé bakalářské práce prof. Ing. Romanu Jamborovi, Ph.D. za odborné vedení, ochotu a trpělivost v průběhu celé bakalářské práce a Ing. Tomáši Řičicovi, Ph.D. za pomoc při vypracovávání experimentální části.

ANOTACE

Součástí této bakalářské práce je literární rešerše zaměřená na využití hydridů prvků 13. skupiny. Bylo zjištěno, že tento typ sloučenin je často využíván jako redukční činidlo a katalyzátor v organické syntéze. Dále je možné se s nimi setkat i v medicíně a v materiálech.

KLÍČOVÁ SLOVA

Hyridy, prvky 13. skupiny, redukce

TITLE

N→M coordinated hydrides of the 13 th group elements

ANNOTATION

This bachelor thesis includes a literary research which is focusing on the uses of hydrides of the 13th group elements. It has been found that this type of compound is often used as a reducing agent and a catalyst in organic synthesis. It is also possible to meet them in medicine and in materials.

KEYWORDS

Hydrides, 13th group elements, reduction

Obsah

ÚVOD	9
1. TEORETICKÁ ČÁST	11
1.1. Použití anorganických hydridů prvků 13. skupiny jako redukčního činidla.....	11
1.2. Použití anorganických hydridů prvků 13. skupiny v medicíně.....	18
1.3. Použití hydridů prvků 13. skupiny v anorganických materiálech.....	20
1.4. Syntéza, struktura a reaktivita N→M koordinovaných hydridů prvků 13. skupiny	23
2. Cíle a záměry	30
3. Experimentální část	32
3.1. Seznam použitých chemikálií	32
3.2. Přehled připravených sloučenin	33
3.2.1. Příprava [2,6-(tBuN=CH) ₂ C ₆ H ₃]Br; L²Br	34
3.2.2. Příprava [2,6-(DippN=CH) ₂ C ₆ H ₃]Br; L³Br	35
3.2.3. Příprava [2,6-(Me ₂ NCH ₂) ₂ C ₆ H ₃]GaCl ₂ ; L¹GaCl₂ (I)	36
3.2.4. Příprava [2,6-(tBuN=CH) ₂ C ₆ H ₃] GaCl ₂ ; L²GaCl₂ (II)	37
3.2.5. Příprava [2,6-(DIPP-N=CH) ₂ C ₆ H ₃] GaCl ₂ ; L³GaCl₂ (III)	38
3.2.6. Příprava [2,6-(Me ₂ NCH ₂) ₂ C ₆ H ₃] GaH ₂ ; L¹GaH₂ (IV)	39
3.2.7. Příprava [2,6-(Me ₂ NCH ₂) ₂ C ₆ H ₃]AlH ₂ ; L¹AlH₂ (V)	40
3.2.8. Příprava dimeru [2,6-(tBuN=CH) ₂ C ₆ H ₃]GaH ₂ (VI).....	41
3.2.9. Příprava [(2-(DIPP-NHCH ₂))-6-(DIPP-N=CH) C ₆ H ₃]GaCl ₂ (VII).....	42
4. Diskuse a závěr.....	43
5. Seznam zdrojů	47

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

Ln - Lanthanoidy

An - Aktinoidy

Rt - laboratorní teplota

IR – infračervená spektroskopie

HBpin- pinakol boran

HBcat – katechol boran

Ac - acetyl

Ph - fenyl

BNCT – záchytná neutronová terapie

NMR – nukleární magnetická rezonance

NSAIADS – nesteroidní antiflogistika

TTR- transthyretin

COX – enzym cyklooxygenáza

THF – tetrahydrofuran

DIPP – diisopropyl

TMEDA - tetramethylethylendiamin

ÚVOD

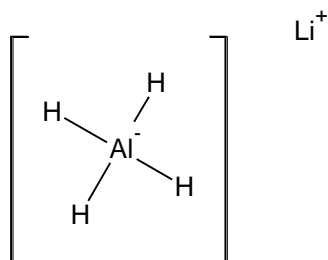
Hydridy jsou binární sloučeniny vodíku s dalšími prvky. Dle typu vazebné interakce jsou děleny do čtyř skupin na: iontové, kovové, kovalentní a komplexní. Obvykle je paralelně uplatňováno více typů vazby, proto rozdělení sloučenin do jednotlivých skupin nemusí být zcela jednoznačné.

Iontové hydridy jsou tvořeny nejvíce elektropozitivními kovy s-bloku, dále pak skandiem, yttriem, lanthanem, aktiniem, lanthanoidy a aktinoidy o složení $\text{Ln}^{\text{III}}(\text{An}^{\text{III}})\text{H}^-$. Kovové hydridy jsou tvořeny prvky podskupiny chromu, triády železa a palladia. Hydridy přechodného typu zahrnují prvky podskupin titanu a vanadu, lanthanoidy a aktinoidy se stechiometrií $\text{Ln}(\text{An})\text{H}_3$. Vazba v nich představuje přechod mezi iontovou a kovovou. Kovalentní hydridy jsou děleny na molekulové a polymerní. Molekulové hydridy tvoří nekovy a polokovy 14. až 17. skupiny periodické tabulky. Polymerní hydridy s elektronově deficitními vazbami tvoří prvky 2., 12. a 13. skupiny periodického systému. Komplexní hydridy již nepředstavují binární sloučeniny, ale v chemii vodíku hrají významnou roli. Jsou známy ve dvou základních typech, které mohou reprezentovat tetrahydridohlinitan lithný LiAlH_4 a dihydridotetrakarbonyl železnatý komplex $[\text{FeH}_2(\text{CO})_4]$.^[1]

Mezi prvky 13. skupiny je řazen nekovový bor, dále pak kovy hliník, gallium, indium a thallium. Reaktivita těchto prvků je ovlivněna především přítomností nekovového boru, dále pak přibývajícím nekovovým charakterem ve 14. skupině a bezprostřední návazností Ga, In, a Tl na přechodné kovy řady d a f. Vzájemně se tedy prvky liší elektronovou konfigurací. Obecný zápis elektronové konfigurace vypadá následovně: $ns^2 np^1$. Jednotlivé prvky mají ve své valenční sféře 3 valenční elektrony. Při přechodu ze základního do excitovaného stavu dochází ke změně konfigurace na $ns^1 np^1 np^1$, resp. sp^2 . Tento stav je obklopen energií uvolněnou vznikem kovalentní vazby a atomy se stanou troj vaznými s oxidačním stavem III.^[2] Sloučeniny vodíku a prvků 13. skupiny jsou charakterizovány elektronově deficitní vazbou, což znamená, že ve valenční sféře je málo valenčních elektronů. Typickou vlastností elektronově deficitních struktur je agregace jednotlivých atomů do neobvyklých útvarů. Například tvorba 3 vazeb, které vzájemně sdílí pouze 2 elektrony.^[3]

Díky tomu, že ve skupině počet valenčních orbitalů přesahuje počet elektronů, jsou kovalentní sloučeniny elektronově deficitní, a mají charakter Lewisových kyselin.

Z tohoto důvodu je mezi atomy prvků 13. skupiny velmi rozšířena tvorba koordinačních, oligomerních, případně i polymerních sloučenin. Proto je známa spousta stálých komplexů se silně elektronegativními donorovými atomy. Například $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ **obrázek 1.**^[2]



Obrázek 1.: Struktura LiAlH_4

1. TEORETICKÁ ČÁST

1.1. Použití anorganických hydridů prvků 13. skupiny jako redukčního činidla

Mezi sloučeniny, nejčastěji používané v organické syntéze lze zařadit anorganické hydridy prvků 13. skupiny, jako např. LiAlH_4 nebo NaBH_4 . Tetrahydridohlinitan lithný je využíván jako činidlo pro selektivní redukci polárních funkčních skupin. Většinou je reakce prováděna v diethyletheru, méně často v etherech s vyšším bodem varu. Obvykle je redukce velmi rychlá a během ní nedochází k nežádoucím bočním reakcím. Díky tomuto průběhu reakce může docházet ke ztrátám výtěžku až během separace výsledného produktu. Mechanismus reakce je podobný jako u Grignardových činidel. Nejprve dochází ke vzniku intermediátu metal-alkoholátu (viz. **schéma 1 A**), který je následně hydrolyzován na produkt (viz. **schéma 1 B**).^[4]

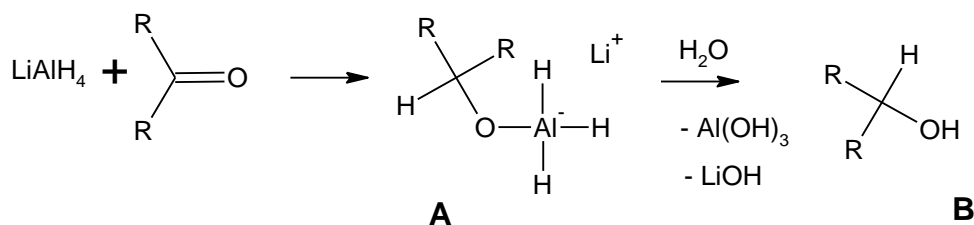


Schéma 1: Redukce karbonylové sloučeniny pomocí LiAlH_4 a vznik alkoholátu **A**. Následná hydrolyza na alkohol **B**.

Přehled organických sloučenin, které LiAlH_4 redukuje nalezneme v **tabulce 1**.^[4]

Funkční skupina	Produkt	LiAlH_4 [mol]
Aldehyd	Primární alkohol	0,25
Keton	Sekundární alkohol	0,25
Chinon	Hydrochinon	0,25
Epoxid	Alkohol	0,25
Ester	Primární alkohol	0,5
Lakton	Diol	0,5
Karboxylová kyselina	Primární alkohol	0,75
Amid- CONH_2	Primární amin	1
Amid- CONHR	Sekundární amin	0,75

Amid-CONHR ₂	Terciární amin	0,5
	Aldehyd	0,25
Nitril	Primární amin	0,5
	Imin (aldehyd)	0,25
Nitro (aryl)	Azo sloučenina	1
Nitro (alifatický)	Amin	1,5
Azoxy	Azo sloučenina	0,5
Nitroso	Azo sloučenina	0,5
Acyl chlorid	Primární alkohol	0,5
Alkyl halogen	Uhlovodík	0,25
Disulfid	Thiol	0,5
Sulfonyl chlorid	Thiol	0,5

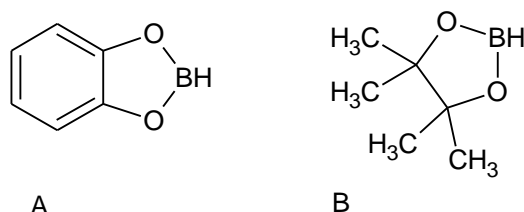
Tabulka 1.: Funkční skupiny redukované pomocí LiAlH₄.

Další sloučeninou tohoto typu, která vykazuje podobné redukční účinky jako LiAlH₄ je tetrahydridoinditan lithný (LiInH₄). Jako jedna z nejučinnějších aplikací této sloučeniny je redukce karbonylových sloučeniny na alkoholy. Tato reakce probíhá s vysokými výtěžky a rychleji ve srovnání s LiAlH₄. Tato sloučenina také dokáže redukovat acylchloridy, estery a další sloučeniny, které jsou znázorněny v **tabulce 2.** ^[5]

Substrát	Produkt	Výtěžek [%]
<i>p</i> -ClC ₆ H ₄ CHO	<i>p</i> -ClC ₆ H ₄ CH ₂ OH	93
PhCH=CHCHO	PhCH=CHCH ₂ OH	92
PhCOMe	PhCH(Me)OH	89
<i>n</i> -C ₇ H ₁₅ COCl	<i>n</i> -C ₇ H ₁₅ COOC ₈ H _{17-n}	64
<i>p</i> -BrC ₆ H ₄ COOEt	<i>p</i> -BrC ₆ H ₄ CH ₂ OH	11

Tabulka 2.: Funkční skupiny redukované pomocí LiInH₄.

Typickým představitelem jsou také organoboranové sloučeniny obecného vzorce R_2BH (R je organický substituent). Organoborany jsou vhodnými nukleofilními činidly, především díky jejich stabilitě a minimální toxicitě. Jedním z neúčinnějších činidel je například katecholboran (HBcat) nebo pinakolboran (HBpin) (viz **obrázek 2**).^[6]



Obrázek 2.: Vzorec Katecholboranu **A**, Pinakolboranu **B**.

Tyto chemické sloučeniny reagují stechiometricky, bez katalýzy například s 1-fluoradamantanem za vzniku adamantanu (viz **schéma 2**). Reakce je vlastně kompetitivní metatáze, při které dojde k výměně atomů fluoru a vodíku. Redukce vazby C-F pomocí pinakolboranu probíhala až po záhřevu na 80 °C, kdežto za přítomnosti katecholboranu byla reakce provedena za laboratorní teploty během 10 minut. Nicméně výtěžky byly podobné.^[7]

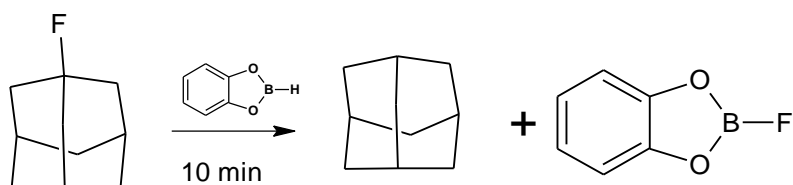


Schéma 2.: Reakce katecholboranu s 1-fluoradamantanem za vzniku adamantanu.

Navzdory faktu, že jsou hydridy prvků 13. skupiny známy jako redukční činidla, především tedy $LiAlH_4$, není moc zpráv o jejich schopnosti katalyzovat některé redukce. Nicméně bylo zjištěno, že některé hydridy prvků 13. skupiny se nevyužívají pouze pro stechiometrické redukce, ale používají se také jako katalyzátory při redukcí některých organických funkčních skupin. Jednou z nejdůležitějších reakcí v organické syntéze je redukce aldehydů a ketonů na alkoholy. Při typických hydrometalacích bývá používáno ekvimolární množství anorganického hydridu za vzniku alkoholátu (metal-alkoholátu viz **schéma 1 A**), který může být jednoduše hydrolyzován na alkohol. V nedávné době byla připravena sloučenina

[{(2,4,6- Me₃- C₆H₂)NC(Me)}₂(Me)(H)]AlH₃·(NMe₂Et) (**1**), která se právě využívá jako katalyzátor organických reakcí. Její příprava vycházela z [(2,4,6- Me₃- C₆H₂)NC(Me)}₂(Me)(H)], který reagoval s AlH₃·NMe₂Et (viz **schéma 3**).

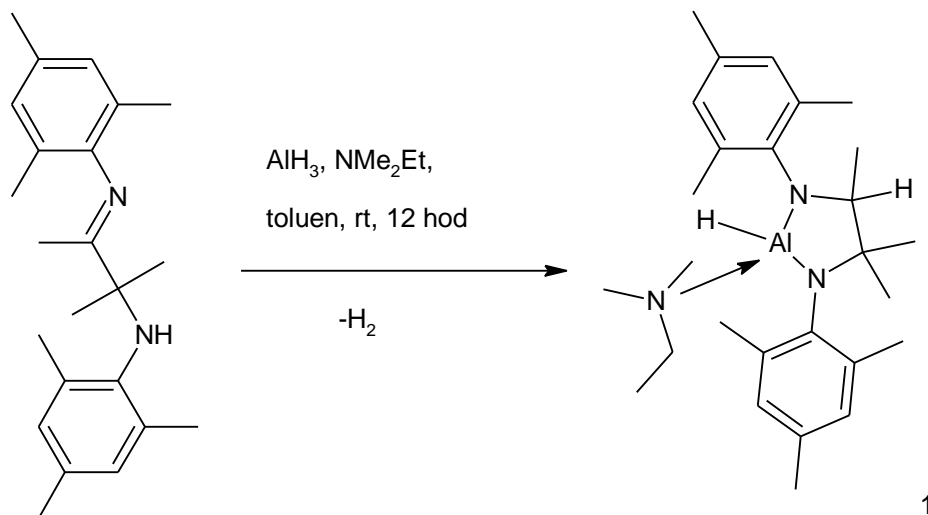
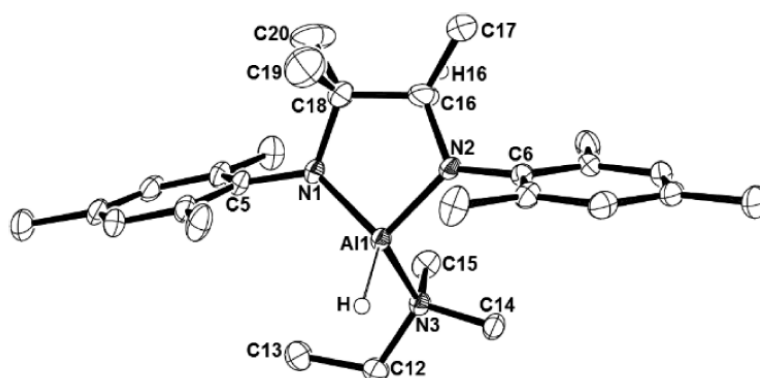


Schéma 3.: Příprava organického hydridu hliníku (**1**).

Sloučenina **1** byla charakterizována pomocí ¹H NMR, IČ spektroskopie, elementární analýzy a dále také pomocí rentgenové difrakční analýzy na monokrystalickém materiálu. ^[6]



Obrázek 3.: Molekulová struktura (**1**) ^[6]

Molekulová struktura sloučeniny (**1**) představuje tetraedrické okolí atomu Al1. Tato skutečnost je potvrzena přítomností dvou kovalentních vazeb Al-N1, Al-N2 a jedné vazby koordinačně kovalentní Al-N3. Vazba Al-N1 je dlouhá 1,817 Å, vazba Al-N2 má délku 1,813 Å. Tato vazba vznikla jako hydrometalace na násobnou vazbu C=N, zatímco vazba Al-N1 vznikla díky eliminaci vodíku. Narozdíl od nich koordinačně kovalentní vazba Al-N3 je dlouhá 2,037 Å. Následně bylo prokázáno, že tato sloučenina (**1**) dokáže katalyzovat hydroborace většiny aldehydů a ketonů. Katalyzovaná reakce probíhá za mírných podmínek a laboratorní teploty.

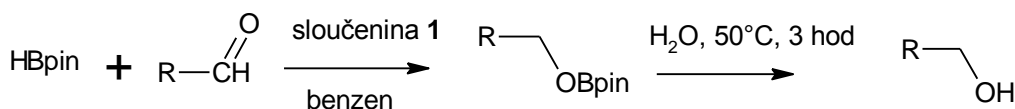


Schéma 4.: Hydroborace aldehydů katalyzovaná sloučeninou (**1**)

V prvotní fázi testování této redukce bylo přidáváno 1 mol % sloučeniny (**1**) ke směsi benzaldehydu a HBpin v poměru 1:1. Bylo zjištěno, že za těchto podmínek dochází ke kvantitativní redukci již během 15-20 minut za laboratorní teploty. Pro srovnání, bez katalytického množství sloučeniny (**1**) redukce probíhá také, nicméně trvá delší dobu a dochází ke konverzi. Snížení katalytického množství sloučeniny (**1**) na 0,2 mol % vede k prodloužení reakční doby a nižším výtěžkům redukce. V další fázi byl studován mechanismus této reakce. Bylo zjištěno, že nejprve dochází k redukci C=O vazby pomocí sloučeniny (**1**) (reakce vazby AlH s C=O vazbou, viz. **schéma 5 A**) za vzniku alkoholátu hlinitého (viz **schéma 5 B**). Druhým krokem je reakce vzniklého alkoholátu s HBpin, při které dochází ke vzniku hlinitého komplexu oxyboronátového esteru (viz **schéma 5 C**). Následně dochází k regeneraci katalyzátoru (**1**) a odstoupení alkoholátu boritého (viz **schéma 5 D**). Následnou hydrolýzou vzniklého esteru dochází ke vzniku odpovídajícího alkoholu (viz **schéma 5**).^[6]

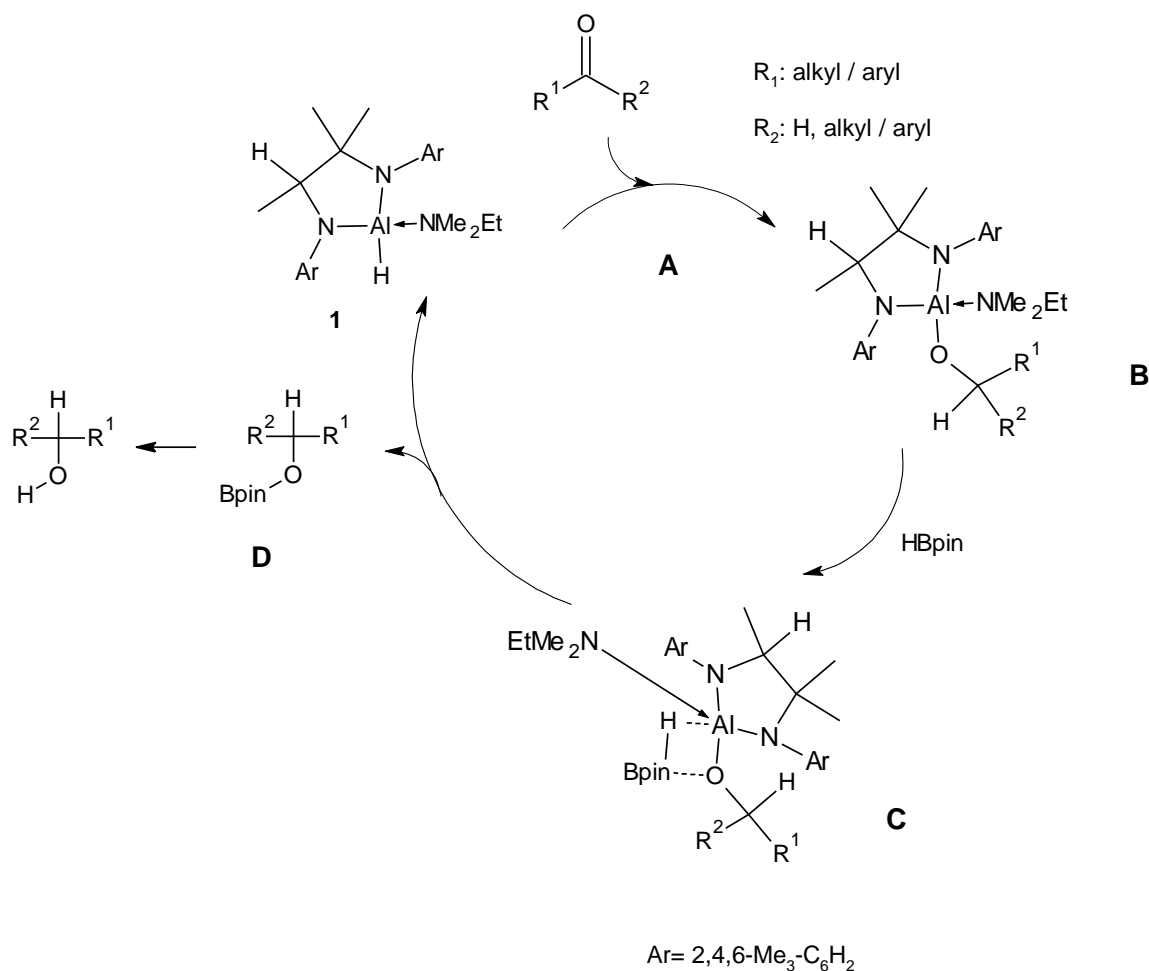


Schéma 5.: Mechanismus hydroborace karbonylových sloučenin, katalyzovaný komplexem monohydridu hlinitého.

Další reakcí, hojně využívanou v organické syntéze, je příprava β -hydroxyketonů (viz **schéma 6**). V podstatě jde o aldolovou kondenzaci nenasycené karbonylové sloučeniny a aldehydu. Redukční aldolová reakce enonů s aldehydy katalyzovaná kovovým hydridem je jednou z možností, jak připravit β -hydroxyketony v jedné nádobě. Hydrid-dibromo inditý (Br_2InH) byl dříve připravován z $\text{InBr}_3\text{-Et}_3\text{SiH}$. Ovšem díky přítomnosti nežádoucího kyselého Et_3SiBr byla vymyšlena jiná metoda na produkci Br_2InH . Ve výsledku šlo o nahrazení InBr_3 komplexem Br_2InOMe . Katalytická redukce aldolů s enony pomocí Br_2InOMe (kat.) – hydrosilanu je velmi chemo- a stereoslektivní.

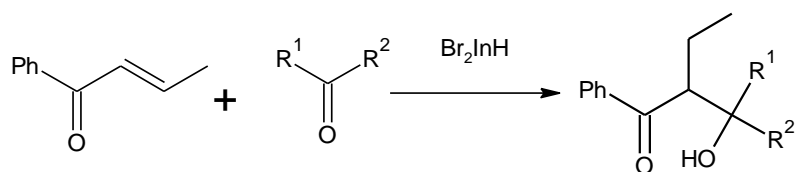


Schéma 6.: Vznik aldolu redukcí enonu

Mechanismus reakce znázorněné ve **schématu 7** probíhal následovně. Nejprve došlo k transmetalaci Br_2InOMe s methylfenylsilanem (MePhSiH_2) za vzniku katalyzátoru Br_2InH . Následně byla nenasyčená karbonylová sloučenina redukována vzniklým katalyzátorem za vzniku indium enolátu (viz **schéma 7 A**). Tento krok byl proveden při nízké teplotě, z důvodu zamezení redukce karbonylové sloučeniny (viz **schéma 7 B**). Indium enolát reaguje s ketonem za vzniku indium aldolátu (viz **schéma 7 C**). V poslední fázi reakce dochází k protonaci vzniklého aldolátu za vzniku β -hydroxyketonu (viz **schéma 7 D**) a dále dochází k regeneraci katalyzátoru Br_2InOMe . Poslední krok určuje rychlost celé reakce. Velmi důležitý je výběr alkoholu v poslední fázi. Jelikož použití například isopropanolu místo methanolu nepůsobí protonaci aldolátu, ani regeneraci ligandu Br_2InH z důvodu nízké acidity, (viz **schéma 7**).^[8]

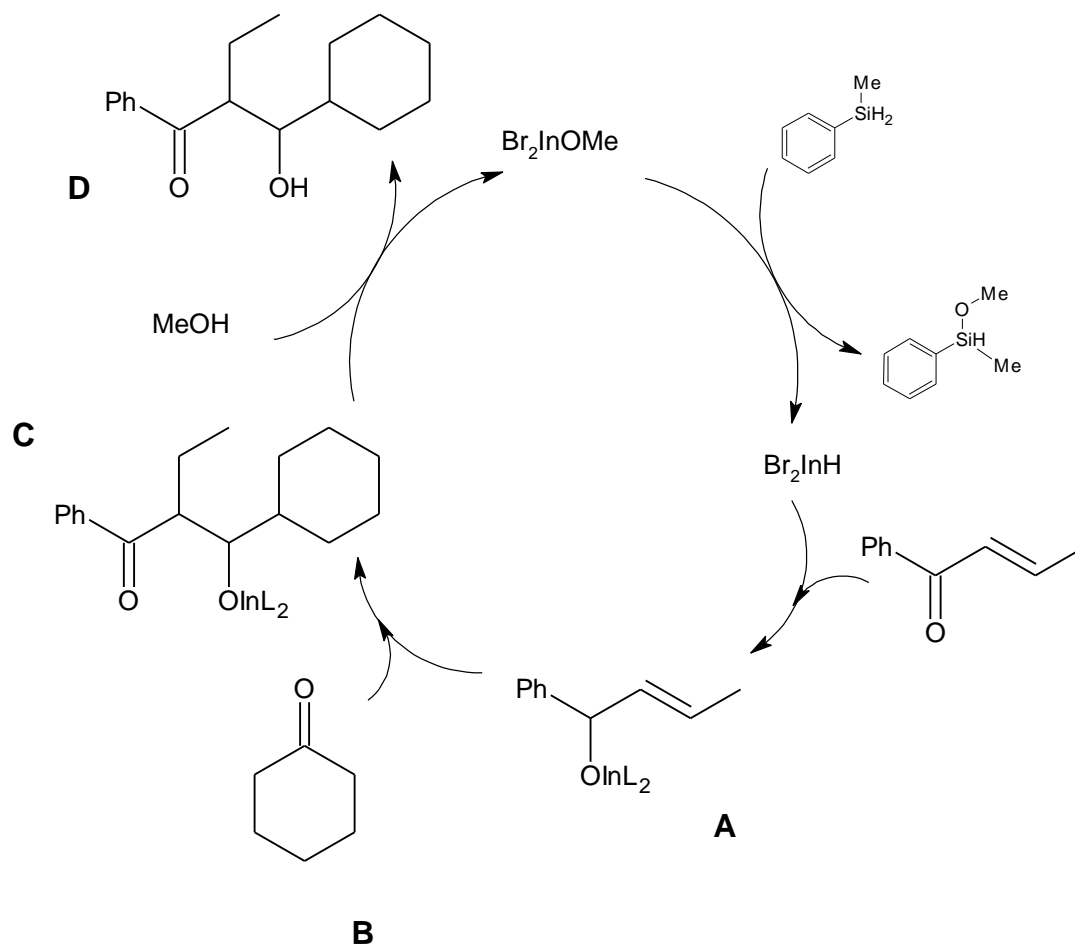
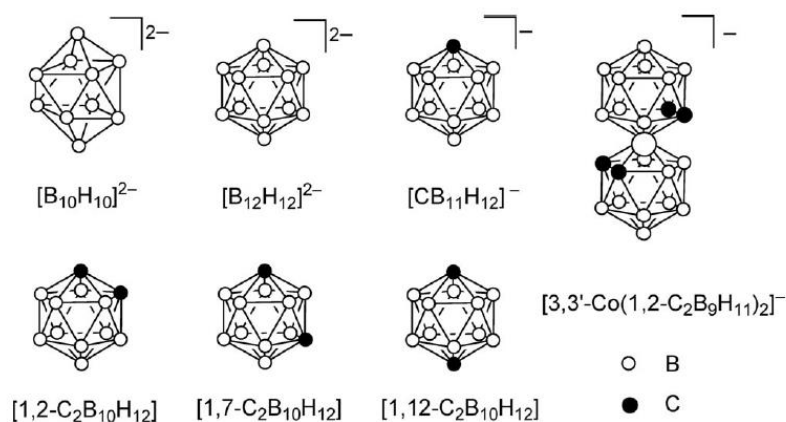


Schéma 7.: Katalytický cyklus.

1.2. Použití anorganických hydridů prvků 13. skupiny v medicíně

Objevení polyhedrálních hydridů boru je řazeno mezi nejdůležitější události v chemii 20. století. Bor jakožto esenciální prvek je v medicíně hojně využíván. Nalezneme jej například v těchto léčivech: hypolipidemika, protizánětlivá léčiva, antineoplastika a antiosteoporotika. ^[3,9] Bylo prokázáno, že hydridy boru jsou velice stabilní sloučeniny s aromatickými vlastnostmi. Tato skutečnost umožňuje jejich praktické využití, především v medicíně. Všechny polyhedrální borohydridy navrhované pro lékařské účely můžeme rozdělit do dvou hlavních skupin na neutrální a aniontové.

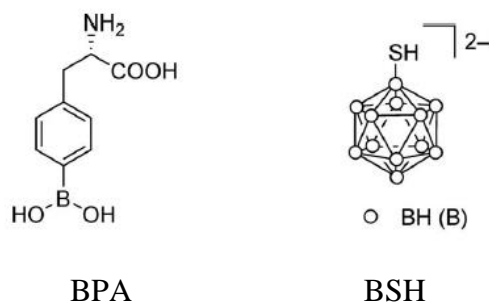


Obrázek 4.: Typy polyhedrálních hydridů boru ^[3]

V medicíně jsou hydridy boru užívané především v binární záchytné neutronové terapii (BNCT). Tato metoda na léčbu rakoviny je založená na nukleární reakci neradioaktivního ^{10}B s pomalými neutrony. Při této reakci dochází ke vzniku 2,4 MeV kinetické energie, 480 keV fotonů. Dále pak vznikají α částice 4_2He a 7_3Li . Tyto ionty rozptýlí svou kinetickou energii ve vzdálenosti 5-9 μm což odpovídá průměru jedné buňky. Tato skutečnost jim umožní usmrtit pouze potenciálně nebezpečné buňky.

Mezi nejdůležitější vlastnosti, které jsou požadované od hydridů boru, patří minimální koncentrace ^{10}B . Optimální je hodnota v rozmezí 20-35 μg na 1 gram tumoru. Dále pak selektivní dodávka boranových sloučenin do nádorových buněk z důvodu minimalizace poškození okolních tkání. V neposlední řadě je velmi důležitá co nejnižší toxicita. V ideálním případě by měly být zničeny pouze nádorové buňky bez poškození zdravých tkání.

Hlavním cílem studia BNCT byly nádory mozku. Prvně bylo BNCT zkoušeno na 300 pacientech kteří byli vůči dosavadním způsobům léčeni odolní. Metastatické melanomy, které nelze léčit chirurgicky, ani pomocí radiochirurgie jsou tedy hlavními kandidáty pro BNCT. Sloučeninami používanými v klinické praxi jsou: *p*- dihydroxyborylphenylalanin (BPA) a disodium merkaptoundekahydro-*clos*-dodekaborát (BSH) viz obrázek 5. [3]

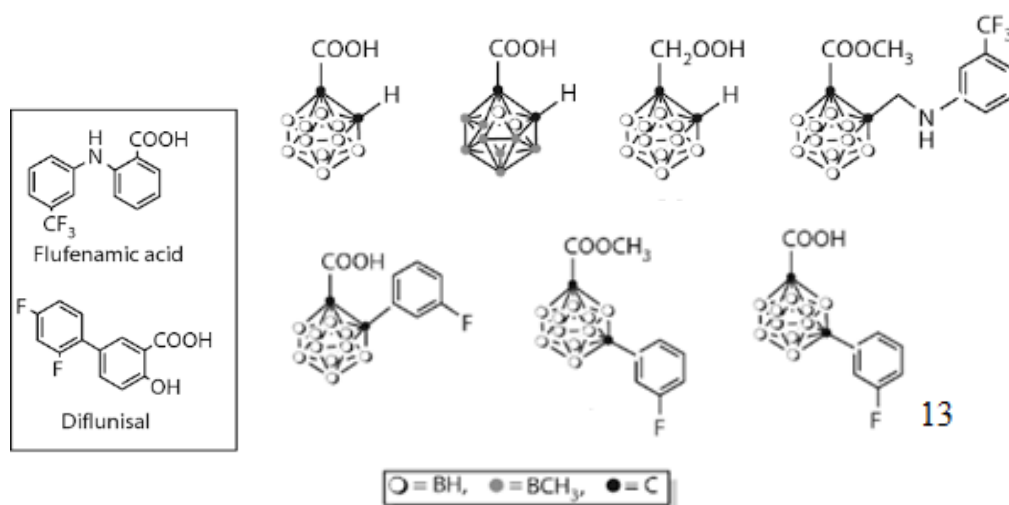


Obrázek 5.: Klinicky používané BNCT sloučeniny [3]

Vedle této možné aplikace, další možností, kdy nachází hydridy prvků 13. skupiny uplatnění v medicíně je jejich využití, jako inhibitorů transthyretinu, proteinu transportující thyroxin a vitamin A v krevním řečišti. Při mutaci TTR genu může dojít k nadměrnému hromadění této bílkoviny a následně i ke vzniku shluků, tzv. amyloidů. Tato uskupení, vyskytující se především v periferním nervovém systému znemožní senzoričným buňkám detekovat pocity jako je bolest, teplo či zvuk. [9] Bylo zjištěno, že některá nesteroidní antiflogistika (flufenamová kyselina, difunisal) mohou být použita jako inhibitory disociativní fragmentace, následné agregace a vzniku předpokládaných amyloidních vláken. Pokud by došlo ke spojení těchto farmak s enzymem cyklooxygenázou (COX), došlo by k prodloužení léčby díky nízké účinnosti léčiv. Z tohoto důvodu byly zkoumány nová analoga nesteroidních antiflogistik (NSAIADS). Tato farmaka způsobují pokles COX, což zvýší jejich účinnost.

Výsledky výzkumu nových farmak dokázaly, že díky hydrofobním vlastnostem, sterické objemnosti a nedostatku π vazeb jsou právě karborany ideálními látkami pro vazbu s TTR. Substitucí karboranu místo fenylového kruhu v NSAIAD s tetramerní stabilizací TTR společně způsobí eliminaci škodlivých vlivů COX. Tyto unikátní vlastnosti, společně s biologickými a chemickými dělají karborany velice užitečnými farmakofory pro syntézu selektivních nesteroidních antiflogistik a dalších farmaceuticky účinných látek.

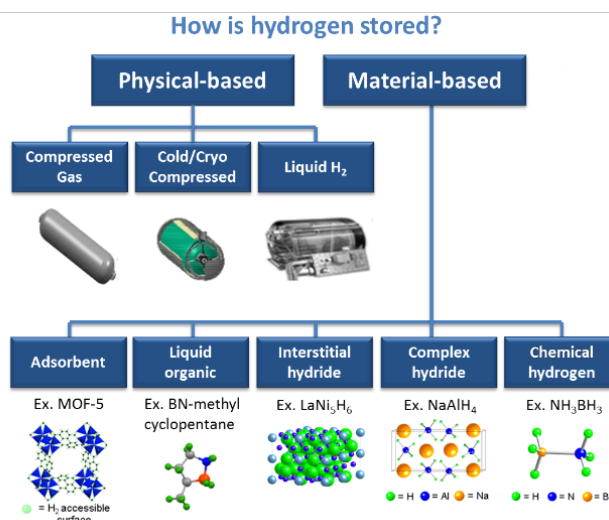
Nejslibnější jsou deriváty odvozené od 1-karboxylové kyselina-7-[3-fluorfenyl]-1,7-dicarbo-closo-dodecaboran (viz **obrázek 6**).^[10]



Obrázek 6.: Inhibitory transthyretinu, analoga nesteroidních antiflogistik^[10]

1.3. Použití hydridů prvků 13. skupiny v anorganických materiálech

Vytváření bezpečných, cenově dostupných a energeticky efektivních způsobů uskladnění vodíku je nezbytné pro budoucnost vodíkových technologií a palivových článků. Vodík má ze všech paliv nejmenší hustotu a nejnižší bod varu, což znesnadňuje jeho skladování. Technologie pro skladování vodíku můžeme dle stupně výzkumu a vývoje rozdělit na konvekční a alternativní. Konvekční zahrnují především tlakové nádoby pro plynný vodík a kryogenní nádoby pro zkapalněný vodík. Mezi alternativní technologie je řazeno např.: skladování vodíku v metalhydridech a komplexních hydridech. Dále pak v nanostrukturách uhlíku a jako součást chemických látek.^[11]

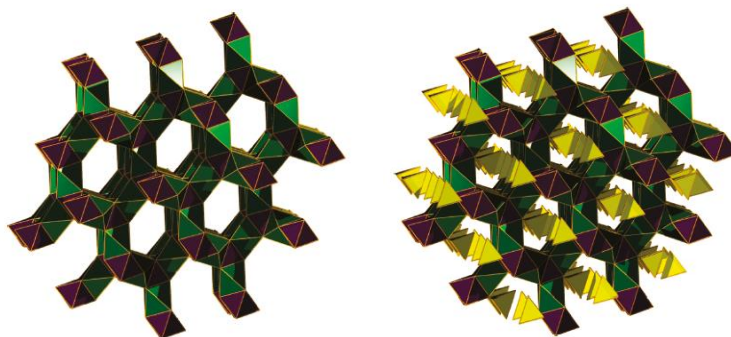


Obrázek 7.: Schéma způsobů skladování vodíku^[12]

Jednou z alternativních možností skladování vodíku je využití hliníkových klastrů. Jednou z nevýhod těchto sloučenin je jejich poměrně složitá syntéza a z tohoto důvodu jsou vyvíjeny materiály nové. Během výzkumů došlo k nahrazení Al za Ga díky jejich vzájemné podobnosti. Dále byl do molekuly klastru při slinování přidán alkalický kov. Důležitou součástí výzkumů bylo také eliminovat původní dvoustupňovou syntézu na přímou reakci s vodíkem za vytvoření sloučeniny pro uchovávání vodíku. [13]



Obrázek 8.: $\text{Ga}(\text{GaH}_3)_4^{5-}$, klastrový ion s neopentanovou strukturou. Při pokojové teplotě má tvar podlouhlého elipsoidu. [13]



Obrázek 9.: Oktahedrání síť s otevřenými kanály, tvořená atomy HRb_6 (nalevo); Obrázek dvou integrovaných sítí, ukazuje jak $\text{Rb}_2\text{Ga}(\text{GaH}_3)_3^{3-}$ zaplní RbH kanály (napravo). [13]

Použití hydridů india a gallia jakožto molekulových prekurzorů je poměrně novou, rozvíjející se oblastí vědy o materiálech. Zatímco sloučeniny jako trimethylalumin jsou dlouho známy, k bližšímu zkoumání hydridů prvků 13. skupiny došlo teprve nedávno. Důvodem bylo především zvyšování nároků na výkon elektronických zařízení a na fyzikální vlastnosti materiálů. Cílem těchto výzkumů bylo tedy zjistit možnosti použití hydridů hliníku a gallia při syntéze nových, vylepšených, pevných materiálů.

Hydridy 13. skupiny mají několik užitečných vlastností, díky kterým jsou využívány právě jako prekursori pro chemické depozice čistých kovů. Výhodou těchto prekursorů je absence vazeb kov-uhlík díky čemuž dochází ke snížení množství uhlíkových nečistot v deponovaném materiálu. Další výhodou je díky přítomnosti vazeb s vodíky namísto uhlíku snížení teploty zpracování materiálu. Poslední důležitou vlastností je vysoká těkavost. Alany a gallany jsou používány například v chemické depozici z plynné fáze pro přípravu tenkých vrstev a nanokrystalických materiálů. Tenké hliníkové folie jsou nejrozšířenější ze sloučenin prvků 13. skupiny. Důvodem je velmi nízký odpor Al^0 což umožňuje užití v mikroelektronických zařízeních. Dalším technologickým využitím je metalizace polymerů. Hlinito-polypropylenový povlak je používán jako difúzní bariéra a aluminium-karbonát nalezneme v kompaktních discích. Jedním z nejčastěji používaných materiálů pro přípravu čisté tenké hliníkové folie je intermolekulárně koordinovaný komplex $\text{Me}_3\text{N} \rightarrow \text{AlH}_3$, který se snadno rozkládá na elementární hliník, vodík a Me_3N (viz schéma 8).

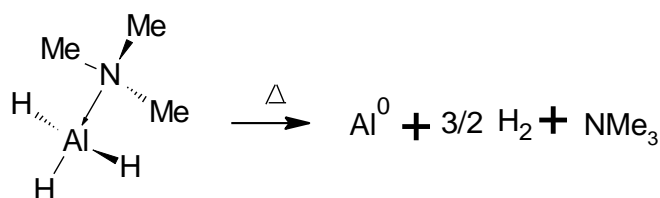
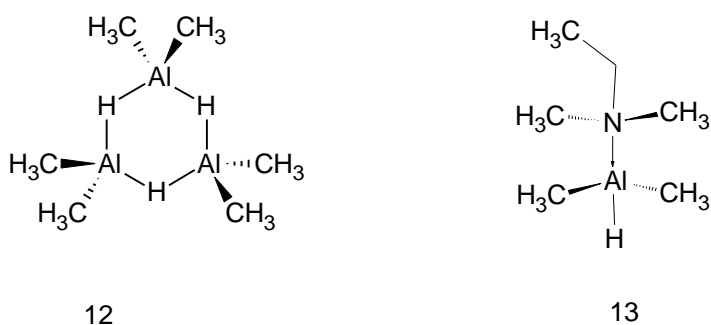


Schéma 8.: Rozklad alanu za nízké teploty.

Dalšími příklady sloučenin, studovanými jako vhodné výchozí prekursori pro chemické depozice materiálu na bázi hliníku, jsou Me_2AlH a jeho komplex $\text{MeEtN} \rightarrow \text{Me}_2\text{AlH}$ (viz obrázek 10).^[14]

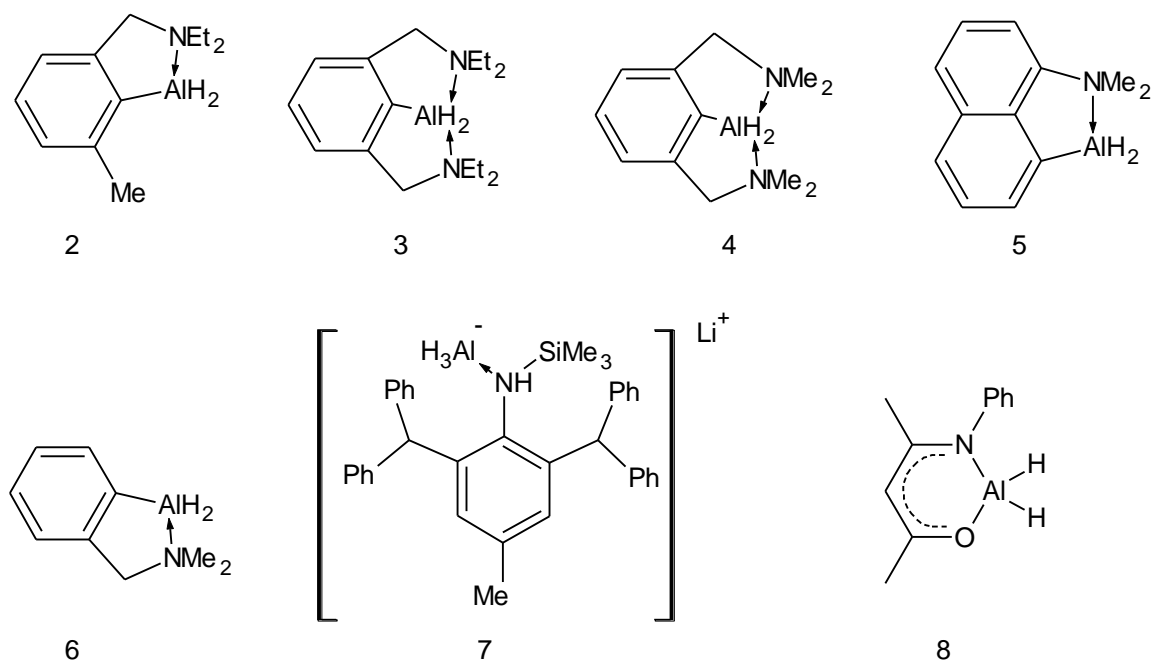


Obrázek 10.: Hlinité hydridy využívané jako prekursori pro tenké vrstvy.

Na základě těchto poznatků lze konstatovat, že N→M koordinované hydridy prvků 13. skupiny jsou poměrně významnou skupinou sloučenin. Donor-akceptorové interakce N→M výrazně ovlivňují reaktivitu vazby MH, což se projevuje jak v organokovové katalýze (viz schéma 4), tak i v depozičních procesech (viz schéma 8). Z tohoto důvodu je vhodné je syntetizovat, studovat jejich strukturu a reaktivitu intermolekulárně, či intramolekulárně N→M koordinovaných hydridů prvků 13. skupiny, jelikož je to velmi aktuální téma výzkumu.

1.4. Syntéza, struktura a reaktivita N→M koordinovaných hydridů prvků 13. skupiny

V literatuře je již známo poměrně velké množství N→Al koordinovaných organohlinitých hydridů. Byly připraveny sloučeniny, které obsahují jak jednu N→Al koordinační vazbu, ale také sloučeniny obsahující dvě intramolekulární či intermolekulární vazby N→Al. Mezi první se řadí sloučeniny {2-(Et₂NCH₂)-6-MeC₆H₃}AlH₂ (**2**), {2,6-(Et₂NCH₂)₂C₆H₃}AlH₂ (**3**), [2,6-(Me₂NCH₂)₂C₆H₃]AlH₂ (**4**), [(Me₂N)C₁₀H₆AlH₂] (**5**), [{o-(Me₂NCH₂)C₆H₄}AlH₂] (**6**), [N(C₆H₂{C(H)Ph₂})₂Me-2,6,4]AlH₂(μ-H)Li] (**7**), [HC{C(Me)=N-Ph}{C(Me)-O}]AlH₂ (**8**).
[15-20]



Obrázek 11.: N→M koordinované hydridy hliníku.

Příprava organohlinitých hydridů **2-6** vychází z jejich odpovídající lithné sloučeniny, která je reakcí s AlCl_3 převedena na odpovídající dichlorid. Tyto organohlinité dichloridy jsou následně redukovány pomocí LiAlH_4 na produkty (viz **schéma 9**).

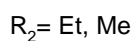
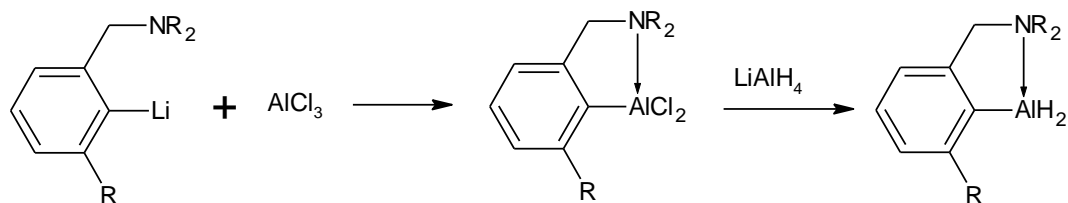


Schéma 9.: Příprava hydridů hliníku

Příprava $\text{N} \rightarrow \text{M}$ koordinovaných sloučenin **7, 8** probíhala odlišným způsobem. Zde bylo ke vzniku hydridu použito $\text{AlH}_3 \cdot \text{NMe}_3$ nebo $\text{AlH}_3 \cdot \text{NMe}_2\text{Et}$ (viz **schéma 10**).^[19,20]

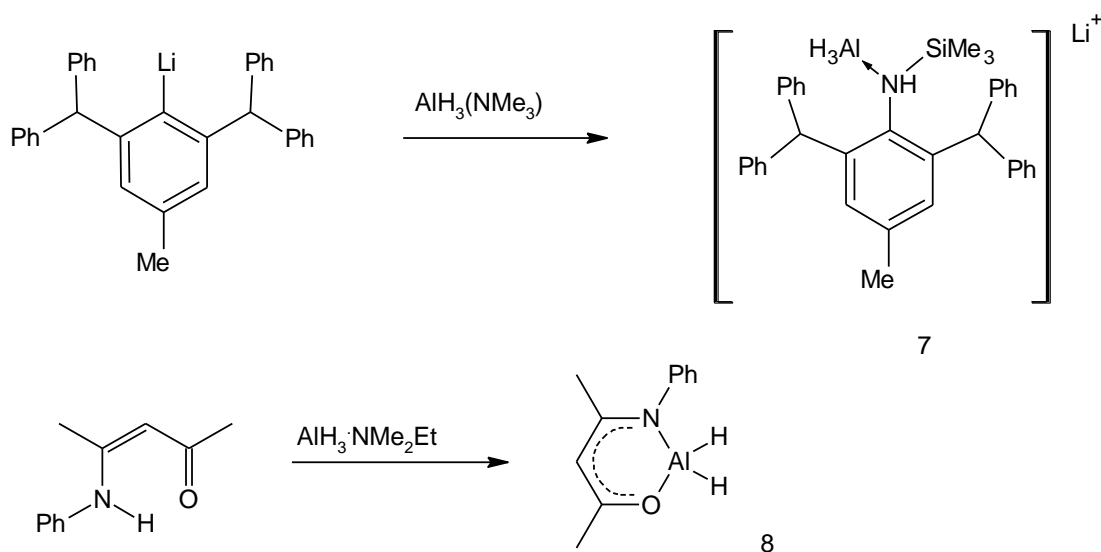
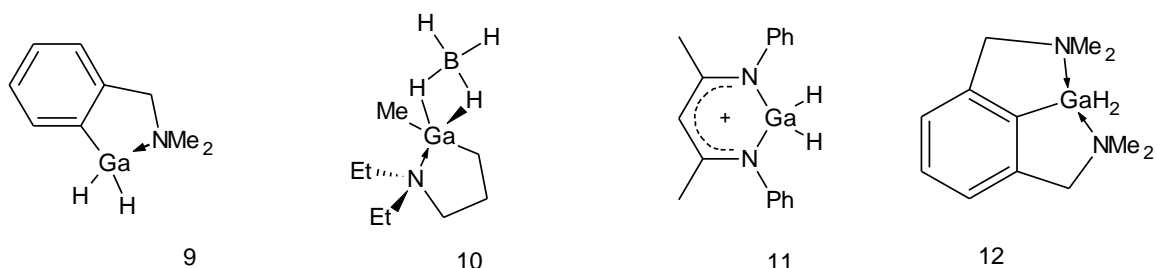


Schéma 10.: Příprava $\text{N} \rightarrow \text{M}$ koordinovaných hydridů hliníku (**7, 8**).

V literatuře jsou uváděny také méně známé N→Ga koordinované organogallité hydridy. Mezi ně patří například sloučeniny $[o-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4]\text{GaH}_2$ (**9**), $\{(\text{BH}_4)\text{GaMe}[(\text{CH}_2)_3\text{NEt}_2]\}$ (**10**), $(\text{Ph}_2\text{nacnac})\text{GaH}_2$ (**11**) a $[2,6-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3]\text{GaH}_2$ (**12**) (viz **obrázek 12**).^[18, 20 - 22]



Obrázek 12.: N→M koordinované organogallité hydridy **9 - 12**.

Při přípravě takových organogallitých hydridů je výchozí látkou organogallitý dichlorid, který v prvním kroku reaguje s odpovídající organolithnou sloučeninou, za vzniku N→M koordinovaného organogallitého chloridu, který je následně redukován pomocí tetrahydridoboritanu lithného, za vzniku organogallitých hydridů **9 a 10**.^[18,21]

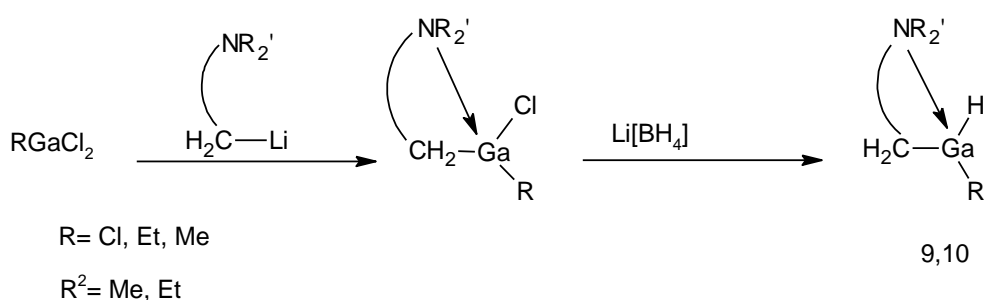
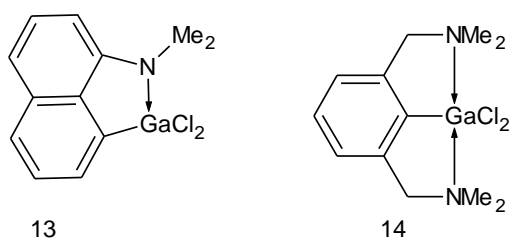


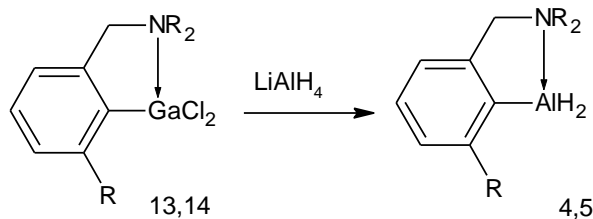
Schéma 11.: Příprava sloučenin **9,10**

Zajímavostí je, že bylo připraveno velké množství N→Ga koordinovaných organogallitých dichloridů, mezi které řadíme například sloučeniny $[o-(\text{Me}_2\text{N})\text{C}_{10}\text{H}_6]\text{GaCl}_2$ (**13**) a $(\text{Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3]\text{GaCl}_2$ (**14**).^[16, 17]



Obrázek 13.: N→M koordinované organogallité dichloridy (**13,14**).

Nicméně substituční reakcí sloučenin **13**, **14** s LiAlH_4 došlo pouze k izolaci organohlinitých hydridů **4**, **5**.^[16]



R= Ph, $\text{CH}_2\text{-NEt}_2$, $\text{CH}_2\text{-NMe}_2$

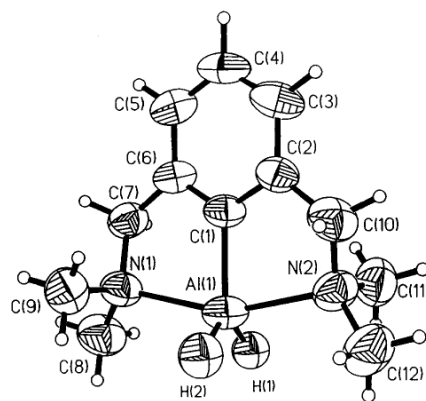
R_2 = Et, Me

Schéma 12.: substituce organogallitých chloridů LiAlH_4 .

Analogicky byly připraveny odpovídající $\text{N} \rightarrow \text{In}$ koordinované organoindité halogenidy $[\text{2,6-Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3]\text{InCl}_2$ (**15**), $[(\text{Me}_2\text{N})\text{C}_{10}\text{H}_6\text{InCl}_2]_2$ (**16**), $[\text{o}-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4]\text{InI}_2$ (**17**), jejichž substituční reakce s LiAlH_4 nebo LiGaH_4 vedla k izolaci odpovídajících $\text{N} \rightarrow \text{M}$ koordinovaných organohlinitých a organogallitých hydridů **4**, **5**, **9**.^[16-18]

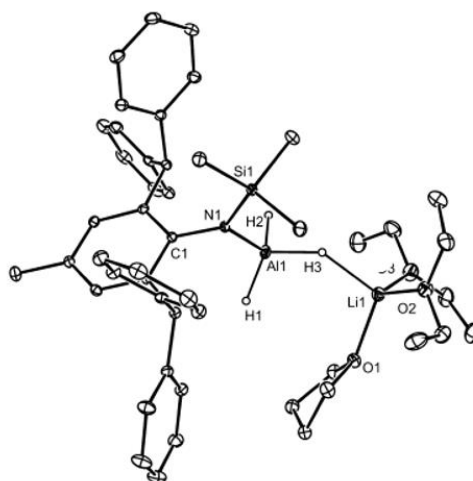
Lze konstatovat, že syntéza $\text{N} \rightarrow \text{M}$ koordinovaných organokovových halogenidů prvků 13. skupiny je vcelku jednoduchá. Z literární rešerše však vyplývá, že následná substituce chloridů za hydridové atomy je vcelku jednoduchá v případě organohlinitých sloučenin. U těžších prvků 13. skupiny substituční reakce nevede vždy k syntéze odpovídajících organokovových hydridů. Při substituci totiž také dochází k transferu C,N-chelatujících ligandů z těžšího prvku 13. skupiny na lehčí prvek. Právě z tohoto důvodu je známo velmi malé množství $\text{N} \rightarrow \text{M}$ koordinovaných organoinditých hydridů.

Výše zmíněné $\text{N} \rightarrow \text{M}$ koordinované hydridy prvků 13. skupiny byly charakterizovány pomocí ^1H NMR spektroskopie, IČ spektroskopie a rentgenové krystalografie. Díky těmto charakterizacím mohou být $\text{N} \rightarrow \text{M}$ koordinované hydridy prvků 13. skupiny rozděleny do několika skupin. Jako první zástupci jsou monomerní $\text{N} \rightarrow \text{Al}$ koordinované organohlinité hydridy s pentakoordinovaným centrálním atomem, tvořícím trigonální bipyramidu. Organohlinité hydridy s pentakoordinovaným hliníkem jsou sloučeniny **3**, **4**. Strukturně byla charakterizována sloučenina **4** (viz **obrázek 14**).



Obrázek 14.: Molekulová struktura sloučeniny **4** ^[16]

Dalšími zástupci jsou N→M koordinované organohlinité hydridy s tetrakoordinovaným centrálním atomem, které tímto uspořádáním tvoří tetraedr. Organohlinité hydridy, s tetraedrickou molekulovou strukturou jsou sloučeniny **2**, **7**, **8**. Strukturně byla charakterizována sloučenina **7** (viz **obrázek 15**).

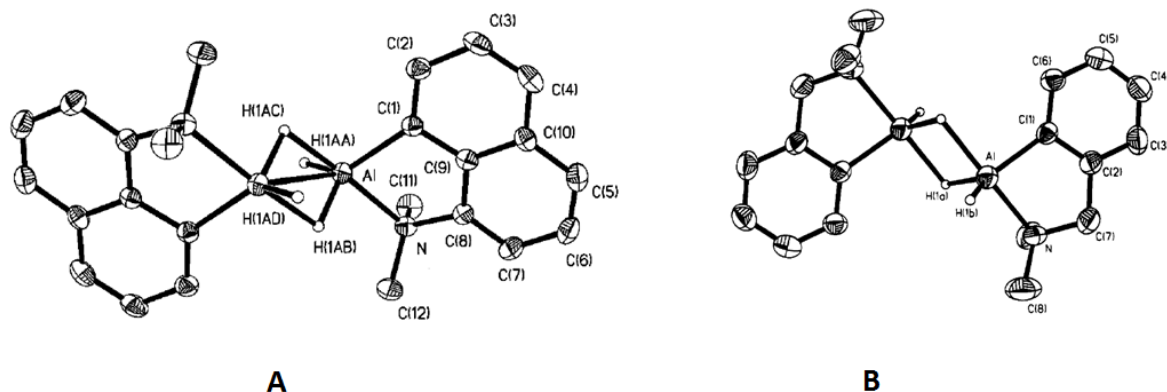


Obrázek 15.: Molekulová struktura sloučeniny **7** ^[19]

Délky vazby N→Al v těchto monomerních organohlinitých hydridech **2**, **3**, **4**, **7**, **8** byly naměřeny v rozmezí 1,8767 - 2,277 Å.^[16, 19] Délky kovalentních vazeb Al-H byly nalezeny v rozmezí hodnot 1,48-1,512 Å.^[16, 19] Tyto monomerní organohlinité hydridy byly také charakterizovány pomocí NMR spektroskopie, kdy nejvýznamnějším parametrem je posun signálu AlH skupiny, které byly nalezeny v rozmezí 4,4 - 4,6 ppm.^[15] Tyto sloučeniny byly

charakterizovány také pomocí IČ spektroskopie, kde byly pozorovány vibrace vazby AlH v rozmezí hodnot 1645 - 1803 cm^{-1} . [16, 19, 20]

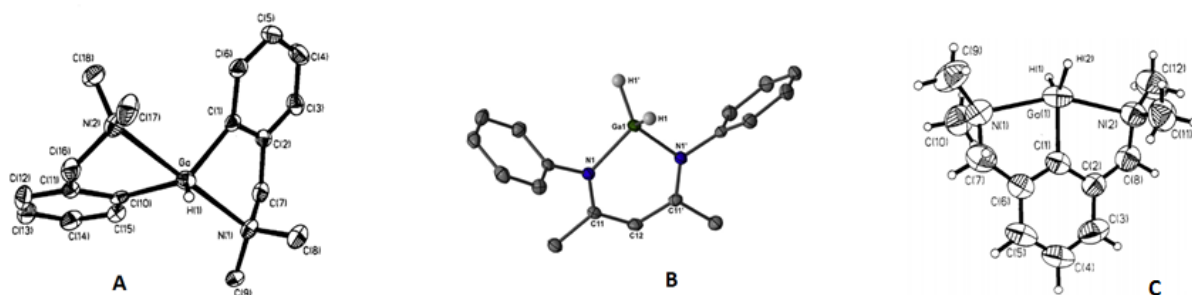
Další skupinou organohlinitých N→Al koordinovaných hydridů jsou sloučeniny **5** (viz obrázek **16 A**) a **6** (viz obrázek **16 B**), jejichž struktury vykazovaly dimerní charakter.



Obrázek 16.: Molekulová struktura sloučenin (**5** a **6**) [17,18]

Délky vazby N→Al v těchto dimerních organohlinitých hydridech **5** a **6** byly naměřeny v rozmezí 2,102 - 2,118 Å. [17,18] Délky kovalentních vazeb Al-H byly odlišné v závislosti na tom, zda byl vodík můstkový, či terminální. Délka kovalentní vazby Al-H s můstkovým vodíkem ve sloučenině **5** byla 1,910 Å a délka vazby Al-H s terminálním vodíkem byla 1,610 Å. [17] Délka kovalentní vazby Al-H s můstkovým vodíkem ve sloučenině **6** byla 1,688 Å a délka vazby Al-H s terminálním vodíkem byla 1,521 Å. [18] Následkem interakcí můstkových vodíků s druhou molekulou sloučeniny dochází ke vzniku dvou třístředových-dvouelektronových vazeb 3c-2e. Právě důsledkem vzniku této můstkové vazby jsou atomy hliníku pentakoordinované. Tyto dimerní organohlinité hydridy byly také charakterizovány pomocí NMR spektroskopie, kdy nejvýznamnějším parametrem je posun signálu AlH skupiny, které byly nalezeny v rozmezí 4,570 - 4,810 ppm. [17,18] Tyto sloučeniny byly charakterizovány také pomocí IČ spektroskopie, kde byly pozorovány vibrace vazby Al-H v rozmezí hodnot 1622 - 1775 cm^{-1} . [18]

Poslední skupinou byly N→Ga koordinované organogallité hydridy **9** - **12**. Strukturně charakterizovány byly sloučeniny **9** (viz obrázek **17 A**), **11** (viz obrázek **17 B**) a **12** (viz obrázek **17 C**)



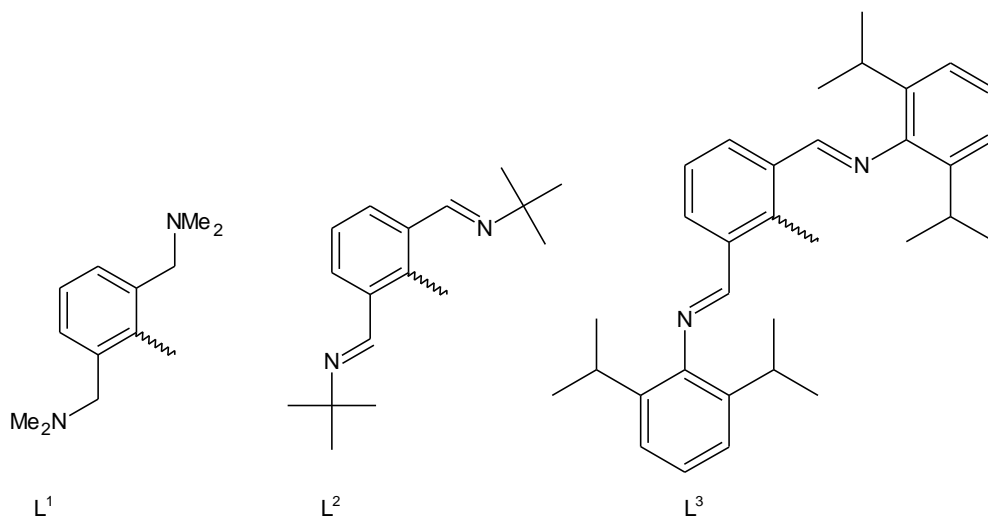
Obrázek 17.: Molekulové struktury sloučenin **9**, **11**, **12** [18, 20, 22]

Všechny sloučeniny vykazují monomerní charakter. Sloučeniny **9** a **12** mají pěti koordinovaný centrální atom Ga, zatímco ve sloučenině **11** je centrální atom Ga čtyřkoordinovaný. Délky vazby N→Ga v těchto organogallitých hydridech **9**, **11**, **12** byly naměřeny v rozmezí 1,950 - 2,398 Å. [18, 20, 22] Délky kovalentních vazeb Ga-H byly nalezeny v rozmezí hodnot 1,150 - 1,590 Å. [18, 20] Tyto monomerní organogallité hydridy byly také charakterizovány pomocí NMR spektroskopie, kdy nejvýznamnějším parametrem je posun signálu GaH skupiny, které byly nalezeny v rozmezí 4,60 - 5,54 ppm. [18, 20, 22] Tyto sloučeniny byly charakterizovány také pomocí IČ spektroskopie, kde byly pozorovány vibrace vazby GaH v rozmezí hodnot 1805 - 2437 cm⁻¹. [18, 20, 22] Z uvedených dat lze vyčíst, že u N→M koordinovaných organohlinitých a organogallitých hydridů jsou délky koordinační vazby N→M v podstatě totožné, stejně jako délky kovalentních vazeb M-H. Chemický posun měřený ¹H NMR je u koordinovaných organohlinitých hydridů o jednotku menší, než u koordinovaných organogallitých hydridů. Díky infračervené spektroskopii bylo zjištěno, že všechny sloučeniny uvedeny v rešerši mají své absorpční pásy v tzv. střední oblasti. Nicméně N→M koordinované organogallité hydridy mají své vibrační pásy o několik stovek cm⁻¹ vyšší. [15-22]

2. Cíle a záměry

Z literární rešerše vyplývá, že $N \rightarrow M$ koordinované hydridy prvků 13. skupiny jsou poměrně významnou skupinou sloučenin, jelikož přítomnost $N \rightarrow M$ intermolekulární či intramolekulární interakce vedla ke zvýšení reaktivity vazby MH . Následným zvýšením reaktivity vazby MH bylo pozorováno, že se takové sloučeniny mohou vyskytovat jako organokovové katalyzátory v redukcích různých organických substrátů (např. $C=O$). Oslabení vazby MH bylo také využito pro depozice anorganických materiálů, za vzniku čistých kovů, či tyto sloučeniny jsou studovány jako potenciální „hydrogen storage materials“. Z literární rešerše vyplývá, že $N \rightarrow M$ koordinované hydridy prvků 13. skupiny jsou částečně neprobádanou oblastí. Z tohoto důvodu bylo cílem bakalářské práce syntetizovat některé $N \rightarrow M$ koordinované hydridy prvků 13. skupiny s cílem se zaměřit na syntézu hydridů těžších prvků 13 skupiny, které doposud nejsou prakticky prostudovány. Bylo zřejmé, že z organogallitých hydridů jsou doposud strukturně analyzovány pouze dvě sloučeniny, zatímco již samotná syntéza organoinditých hydridů je prakticky neprobádanou oblastí. Z tohoto důvodu cílem této Bc práce je se s pomocí vhodných ligandů pokusit připravit $N \rightarrow Ga$ organogallité hydridy.

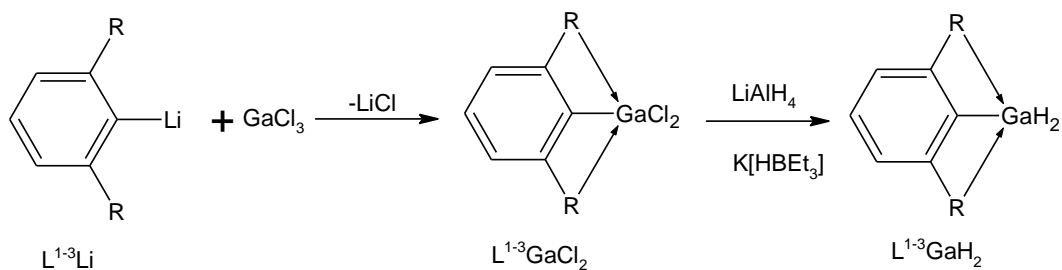
Jako vhodné ligandy byly použity tři N,C,N-chelatující ligandy (L^{1-3}) viz. **obrázek 18**.



Obrázek 18.: Použité chelatující ligandy

Tyto ligandy se liší svými charaktery. Zatímco ligand L^1 obsahuje CH_2NMe_2 skupiny, které umožňují snadnou rotaci a flexibilitu kolem centrálního Ga atomu, ligandy L^{2-3} díky přítomné $HC=NR$ iminové skupině mají rigidní charakter. Ligandy L^2 a L^3 se liší svým sterickým bráněním díky rozdílným skupinám R (R= tBu a Dipp). V prvotní fázi je zapotřebí připravit

organogallité dichloridy typu $L^{1-3}GaCl_2$ a následně budeme studovat možnou přípravu odpovídajícího organogallitého hydridu $L^{1-3}GaH_2$ pomocí substituční reakce, kde jako substitučního činidla bude využito $LiAlH_4$ nebo $K[HBet_3]$. Bude tedy studována závislost připravených produktů na použitém činidle.



$R = CH_2NH_2$ (L^1); $CH=Nt-Bu$ (L^2); $CH=NDipp$ (L^3) $Dipp = 2,6-i-Pr_2C_6H_3$

Schéma 13.: Obecná příprava organogallitých dichloridů a jejich substituční reakce na organogallité hydridy.

3. Experimentální část

Všechny přípravy popsané v experimentální části byly prováděny v inertní atmosféře argonu (Linde, 99,999%) technikou Schlenkových baněk s využitím sept a kanyl. Během chemických experimentů a po izolaci jednotlivých produktů či meziproductů byly použity různé metody pro ověření navržené struktury sloučenin a jejich čistoty. Šlo především o nukleární magnetickou rezonanci (NMR-spektroskopie).

3.1. Seznam použitých chemikálií

Hexan - (p.a., Lach-Ner) sušen varem se sodíkovým drátem a LiAlH_4 a před použitím oddestilován.

Diethylether - (p.a., Lach-Ner) sušen varem se sodíkovým drátem a LiAlH_4 a před použitím oddestilován.

Dichlormethan – (p.a., Lach-Ner) sušen s CaH_2 a před použitím oddestilován.

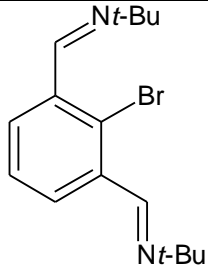
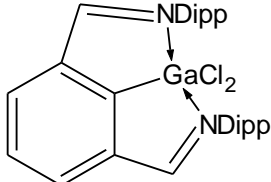
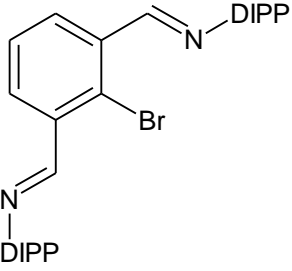
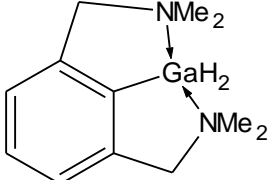
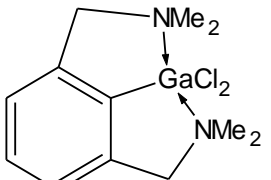
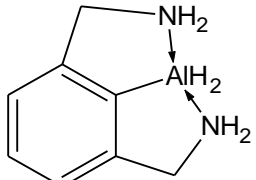
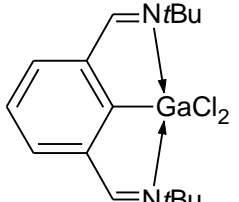
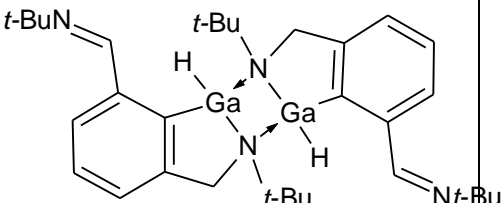
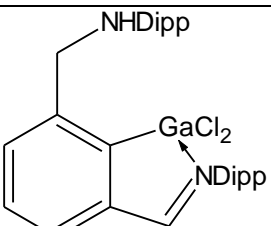
THF (p.a., Lach-Ner) - sušen varem se sodíkovým drátem a LiAlH_4 a před použitím oddestilován.

2,6-bis(N,N-dimethylaminomethyl)benzen (prekurzor ligandu L^1H) – ze zásob katedry.

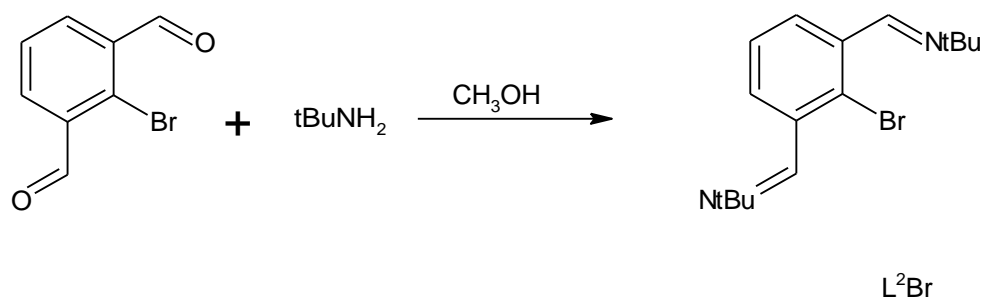
1,3-dialdehyd-2-brombenzen – ze zásob katedry.

$n\text{BuLi}$, GaCl_3 , TMEDA, HCOOH , $\text{K}[\text{HBET}_3]$, LiAlH_4 , $t\text{BuNH}_2$, 2,6- $i\text{Pr}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{NH}_2$ byly pořízeny od společnosti Sigma Aldrich.

3.2. Přehled připravených sloučenin

Sloučenina	Vzorec	Sloučenina	Vzorec
L²Br		L³GaCl₂ (III)	
L³Br		L¹GaH₂ (IV)	
L¹GaCl₂ (I)		L¹AlH₂ (V)	
L²GaCl₂ (II)		(VI)	
		(VII)	

3.2.1. Příprava [2,6-(tBuN=CH)₂C₆H₃]Br; **L²Br**

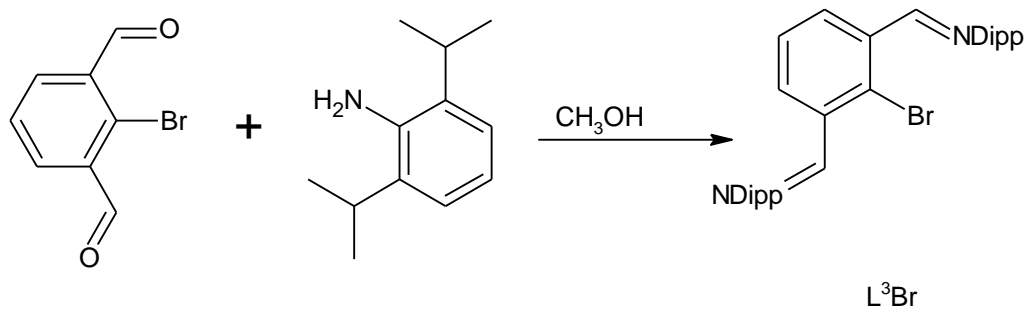


Pracovní postup:

Navážka 1,3-dialdehyd-2-brombenzenu (3,021 g; 14,18 mmol) byla rozpouštěna v methanolu (200 ml), následně byl přidán *t*-BuNH₂ (2,43 ml; 31,19 mmol) spolu s katalytickým množstvím kyseliny mravenčí. Směs byla míchána 24 hodin za laboratorní teploty. Výsledná suspenze byla zfiltrována a pevný podíl **L²Br** byl promyt studeným methanolem a dosušen na vakuu.

Charakterizace: ¹H NMR v souladu s literaturou ^[23]

3.2.2. Příprava [2,6-(DippN=CH)₂C₆H₃]Br; **L³Br**

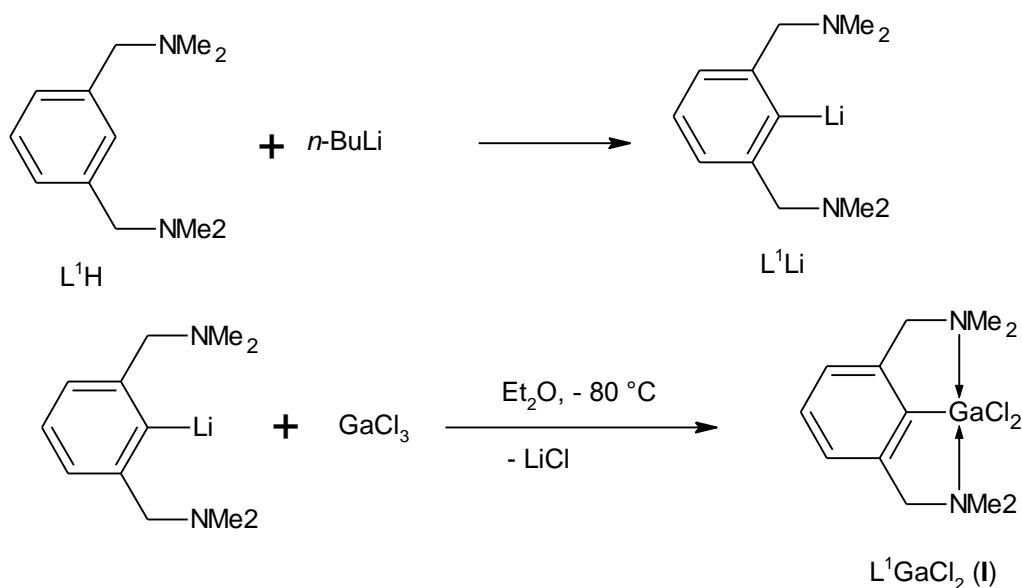


Pracovní postup:

Postup byl analogický, jako příprava sloučeniny **L²Br**. Reakcí 1,3-dialdehyd-2-brombenzenu (4,086 g; 19,180 mmol) s 2,6-diisopropylanilinem (7,959 ml; 42,197 mmol) vzniká sloučenina **L³Br**.

Charakterizace: ¹H NMR v souladu s literaturou ^[24]

3.2.3. Příprava [2,6-(Me₂NCH₂)₂C₆H₃]₂GaCl₂; **L¹GaCl₂ (I)**

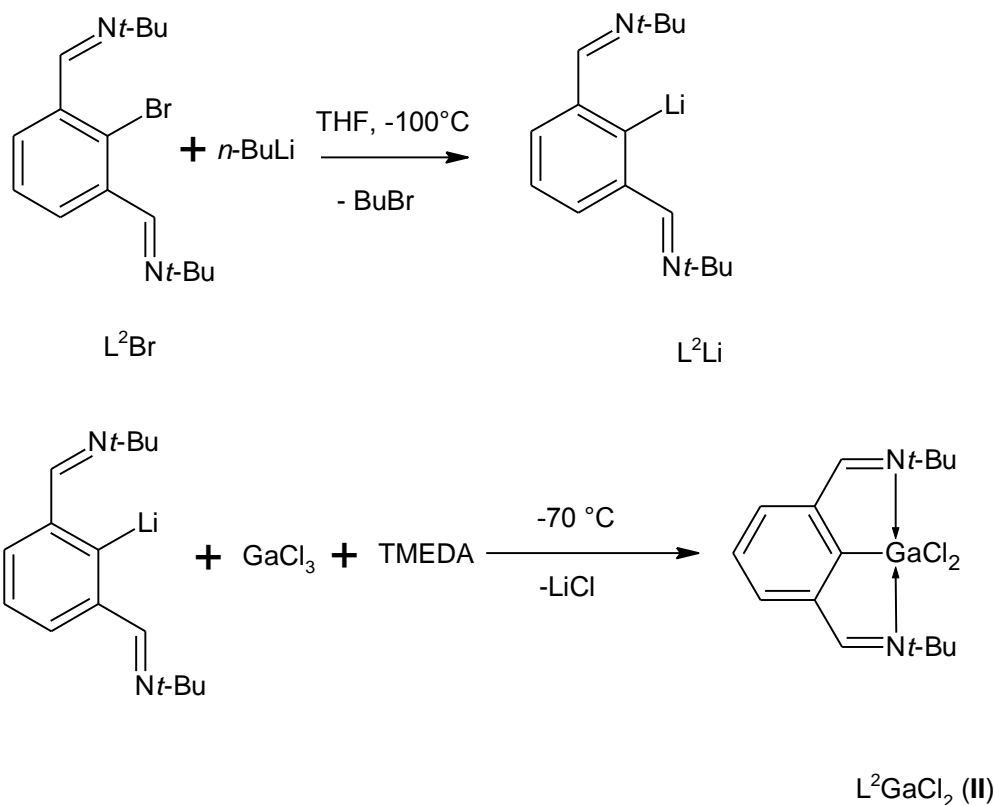


Pracovní postup:

Sloučenina [2,6-bis(N,N-dimethylaminomethyl)benzen] (**L¹H**) (1,742 g; 9,1 mmol) byla smíchána s hexanem (10 ml). Následně bylo k tomuto roztoku přidáno 5,95 ml *n*-BuLi (1,6M roztok v hexanu) a směs byla míchána po dobu 3 hodin za laboratorní teploty. Po této době byl hexan vakuově odpařen a pevný podíl byl následně rozpuštěn v Et₂O (10ml). Pevný GaCl₃ (1,598 g, 9,1 mmol) byl rozpuštěn v Et₂O (10ml). Oba roztoky byly následně ochlazeny na teplotu -80 °C a Et₂O roztok (**L¹Li**) byl poté kanylou převeden do roztoku GaCl₃. Tato reakční směs byla následně ohřáta na laboratorní teplotu a míchána dalších 24 hodin. Výsledná suspenze byla zfiltrována a filtrát byl zahuštěn na cca 10 ml. K tomuto roztoku byl přidán menší objem hexanu (5ml) a takto připravený roztok byl ponechán ke krystalizaci při teplotě 4°C. Vykrytalizovaný pevný podíl byl zfiltrován, dosušen pomocí vakua a charakterizován pomocí ¹H NMR jako sloučenina **L¹GaCl₂ (I)**.

Charakterizace: ¹H NMR v souladu s literaturou (v teoretické části označeno, jako sloučenina **14**).^[16]

3.2.4. Příprava [2,6-(*t*BuN=CH)₂C₆H₃] GaCl₂; **L²GaCl₂ (II)**

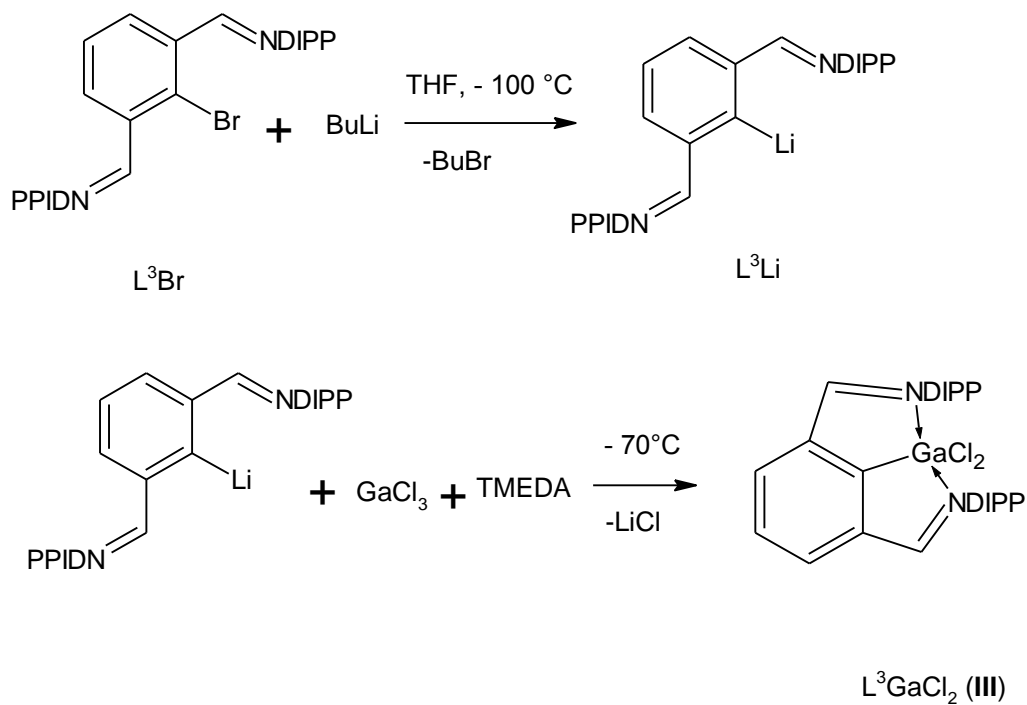


Pracovní postup:

Sloučenina [2,6-(*t*BuN=CH)₂C₆H₃] (**L²Br**) (0,9504 g; 2,94 mmol) byla rozpuštěna v THF (20 ml). Tento roztok byl ochlazen na teplotu -70 °C. Následně bylo k tomuto roztoku přidáno 1,838 ml *n*-BuLi (1,6M roztok v hexanu). Reakční směs byla ochlazená na -100 °C a míchána 3 hodiny. Pevný GaCl₃ (0,5177 g; 2,94 mmol) byl rozpuštěn v 20 ml THF za přídavku 0,4438 ml tetramethyldiaminu (TMEDA). Obě baňky byly vytemperovány na teplotu -70 °C a (**L²Li**) roztok byl kanylou převeden k roztoku GaCl₃. Reakční směs byla následně ohřáta na laboratorní teplotu a míchána dalších 24 hodin. Výsledná suspenze byla zfiltrována. Filtrát byl odpařen pomocí vakua. Pevný podíl **L²GaCl₂ (II)** byl promyt malým množstvím hexanu a dosušen. Výsledná látka byla charakterizována pomocí ¹H NMR jako sloučenina **L²GaCl₂ (II)**.

Charakterizace: MW = 383,90 g/mol. ¹H NMR δ (ppm): 1,44 (18H, s, *t*-Bu); 7,46 (1H, t, ArH); 7,61 (2H, d, ArH); 8,44 (2H, s, CH=N).

3.2.5. Příprava [2,6-(DIPP-N=CH)₂C₆H₃] GaCl₂; **L³GaCl₂ (III)**

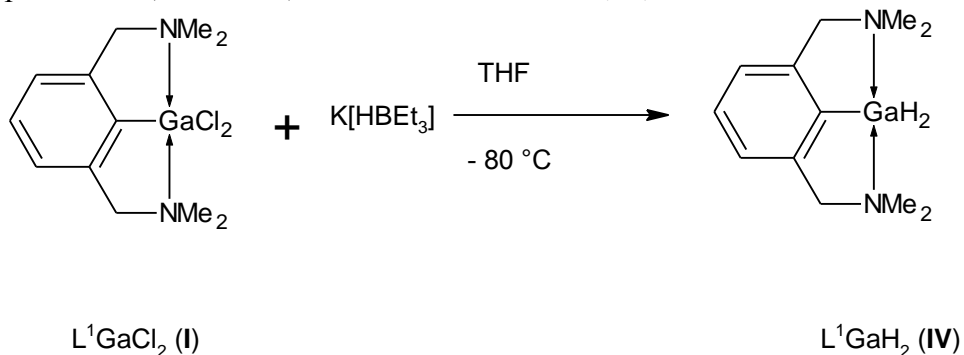


Pracovní postup:

Postup byl analogický, jako příprava sloučeniny **L²GaCl₂ (II)**. Reakcí připraveného (**L³Br**) (0,9623 g; 1,629 mmol) s 1,018 ml *n*-BuLi (1,6M roztok v hexanu). Za přídavku GaCl₃ (0,2868 g) a TMEDA (0,2458 ml) vzniká sloučenina **L³GaCl₂ (III)**. Výsledná látka byla charakterizována pomocí ¹H NMR jako sloučenina **L³GaCl₂ (III)**.

Charakterizace: MW = 592,30 g/mol. ¹H NMR δ (ppm): 1,24 (24H, d, CH₃); 3,19 (4H, m, CH); 7,26 (6H, m, ArH); 7,72 (1H, t, ArH); 7,87 (2H, d, ArH); 8,4 (2H, s, CH=N).

3.2.6. Příprava [2,6-(Me₂NCH₂)₂C₆H₃] GaH₂; L¹GaH₂ (IV)

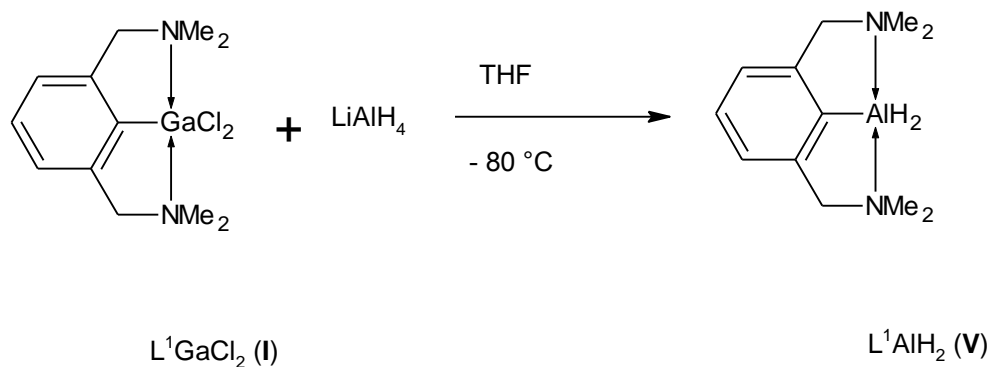


Pracovní postup:

Dříve připravený **L¹GaCl₂ (I)** (0,365 g; 1,0996 mmol) byl rozpuštěn v objemu THF a následně zchlazen na teplotu -80 °C. Poté bylo do ochlazeného roztoku přidáno 2,19 ml K[HBEt₃] (1M roztok v THF). Tato reakční směs byla následně ohřáta na laboratorní teplotu a míchána dalších 24 hodin. Výsledná suspenze byla zfiltrována a filtrát byl vakuově odpařen. Pevný podíl byl dosušen pomocí vakua a extrahován hexanem. Po extrakci byl roztok znovu zfiltrován, zahuštěn na cca 10 ml a ponechán ke krystalizaci při -15 °C. Vykrytalizovaný pevný podíl byl zfiltrován, dosušen pomocí vakua a charakterizován pomocí ¹H NMR jako sloučenina **L¹GaH₂ (IV)**.

Charakterizace: ¹H NMR v souladu s literaturou (v teoretické části označována jako sloučenina **12**).^[22]

3.2.7. Příprava [2,6-(Me₂NCH₂)₂C₆H₃]AlH₂; L¹AlH₂ (V)

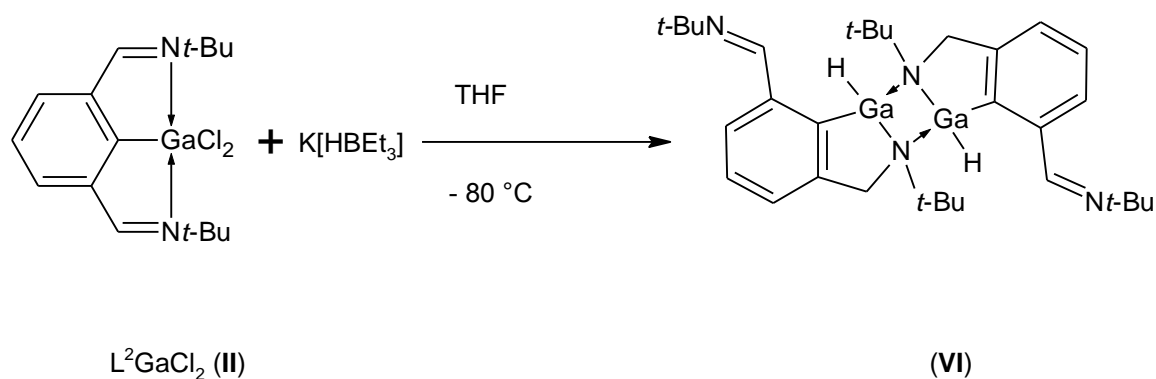


Pracovní postup:

Postup byl analogický jako u sloučeniny **L¹GaH₂ (IV)**. Jedinou změnou je redukční činidlo. Zde byl použit LiAlH₄. Reakce sloučeniny **L¹GaCl₂ (I)** (0,4939 g; 1,48 mmol) s 2,97 ml LiAlH₄ (1M roztok v THF) vedlo k přípravě sloučeniny **L¹AlH₂ (V)**.

Charakterizace: ¹H NMR v souladu s literaturou (v teoretické části označována jako sloučenina **4**).^[16]

3.2.8. Příprava dimery [2,6-(tBuN=CH)₂C₆H₃]GaH₂ (VI)

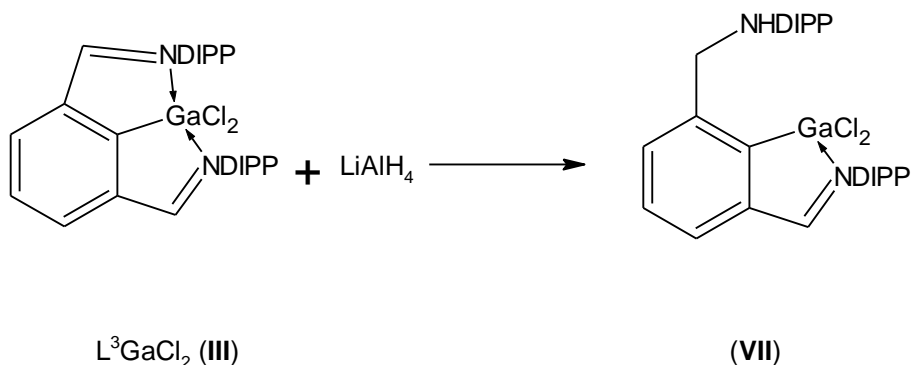


Pracovní postup:

Postup byl analogický, jako příprava sloučeniny L^1GaH_2 (IV). Reakcí sloučeniny L^2GaCl_2 (II) (0,6268 g; 1,6327 mmol) s $K[HB(Et)_3]$ (1M; 3,26 ml) vzniká sloučenina (VI). Výsledná látka byla charakterizována pomocí 1H NMR jako sloučenina (VI).

Charakterizace: $MW = 630,21$ g/mol. 1H NMR δ (ppm): 1,11 (9H, s, CH_3); 1,56 (9H, s, CH_3); 4,00 (2H, AB spin systém, CH_2); 6,50 (1H, s, GaH); 7,00 – 7,50 (3H, m, ArH); 8,39 (1H, s, $CH=N$).

3.2.9. Příprava [(2-(DIPP-NHCH₂))-6-(DIPP-N=CH) C₆H₃]GaCl₂ (**VII**)



Postup byl analogický, jako příprava sloučeniny (**V**). Navážka sloučeniny **L³GaCl₂ (III)** (0,256g; 0,394 mmol) byla smíchána s LiAlH₄ (1M; 0,1974 ml) za vzniku sloučeniny (**VII**). Výsledná látka byla charakterizována pomocí ¹H NMR jako sloučenina (**VII**).

Charakterizace: MW = 594, 31 g/mol. ¹H NMR δ (ppm): 1,02 (6H, bs, CH₃); 1,22 (1H, bs, NH); 1,27 (12H, bs, CH₃); 1,45 (6H, bs, CH₃); 3,18 (2H, m, CH); 3,26 (1H, m, CH); 3,46 (1H, m, CH); 4,26 (2H, m, CH₂); 7,00 – 7,50 (9H, m, ArH); 8,05 (1H, s, CH=N).

4. Diskuse a závěr

Bylo zjištěno, že organokovové hydridy těžších prvků 13. skupiny jsou poměrně neprobádanou oblastí i přes fakt, že mají nezanedbatelný význam v použití. Přítomnost N→M intermolekulární či intramolekulární interakce vedla ke zvýšení reaktivity vazby MH. Díky tomu bylo pozorováno, že se tyto sloučeniny mohou vyskytovat jako organokovové katalyzátory v redukcích různých organických substrátů (např. C=O). Dále bylo využito oslabení vazby MH pro depozice anorganických materiálů, za vzniku čistých kovů, či tyto sloučeniny jsou studovány jako potenciální „hydrogen storage materials“.

Z tohoto důvodu byl kladen důraz této práce na syntézu dalších N→M koordinovaných hydridů těžších prvků 13. skupiny. Z teoretické části vyplývá poměrně malé množství známých hydridů těžších prvků 13. skupiny, a proto jsme se zaměřili v této práci na přípravu organogallitých hydridů. V rámci této práce byly nejprve připraveny organogallité dichloridy $L^{1-3}GaCl_2$ s různými ligandy L^{1-3} . Tyto ligandy byly použity z důvodu různé velikosti a reaktivity L^{1-3} . Zatímco ligand L^1 ve sloučenině L^1GaCl_2 umožňuje snadnou rotaci kolem centrálního Ga atomu, díky přítomnosti skupiny CH_2NMe_2 , ligandy L^{2-3} ve sloučeninách $L^{2-3}GaCl_2$ vykazují rigidní charakter, díky přítomnosti iminové skupiny $HC=NR$. Ligandy L^{2-3} se liší svým sterickým bráněním díky rozdílným skupinám R (R= *t*Bu a Dipp). Ligand L^2 vykazuje silnou donor-akceptorovou interakci *t*BuN→Ga, ve sloučenině L^2GaCl_2 , ovšem přítomná iminová skupina funguje jako další reakční centrum. Ligand L^3 ve sloučenině L^3GaCl_2 vykazuje velmi silnou donor-akceptorovou interakci DippN→Ga, která způsobuje sterickou ochranu tohoto centrálního atomu. Následně tyto organogallité dichloridy $L^{1-3}GaCl_2$ byly podrobeny substituční reakci s činidly $LiAlH_4$ a $K[HB(Et)_3]$ s cílem studovat rozdílnou reaktivitu sloučenin $L^{1-3}GaCl_2$ k těmto činidlům. Bylo zjištěno, že reakcí sloučeniny L^1GaCl_2 s $LiAlH_4$ došlo k přenosu ligandu L^1 z těžšího centrálního atomu Ga na lehčí atom Al a izolaci sloučeniny L^1AlH_2 . Tato sloučenina byla charakterizována pomocí 1H NMR, kde byl pozorován signál AlH_2 skupin s chemickým posunem 4,21 ppm, což je v souladu s literaturou. Tento jev byl již pozorován v literatuře. ^[16] Naproti tomu, reakce sloučeniny L^1GaCl_2 s $K[HB(Et)_3]$ již vedla k úspěšné izolaci sloučeniny L^1GaH_2 , jako N→Ga koordinovaného organogallitého hydridu. Tato sloučenina byla charakterizována pomocí 1H NMR kde byl pozorován signál GaH_2 skupin s chemickým posunem 4,6 ppm, což je v souladu s literaturou. Tato sloučenina již byla připravena, a to substituční reakcí sloučeniny L^1GaCl_2 s poměrně netradičním činidlem

LiGaH_4 .^[22] Námí použitý postup přípravy je mnohem elegantnější a využívá komerčně dostupného a poměrně tradičního činidla $\text{K}[\text{HBET}_3]$.

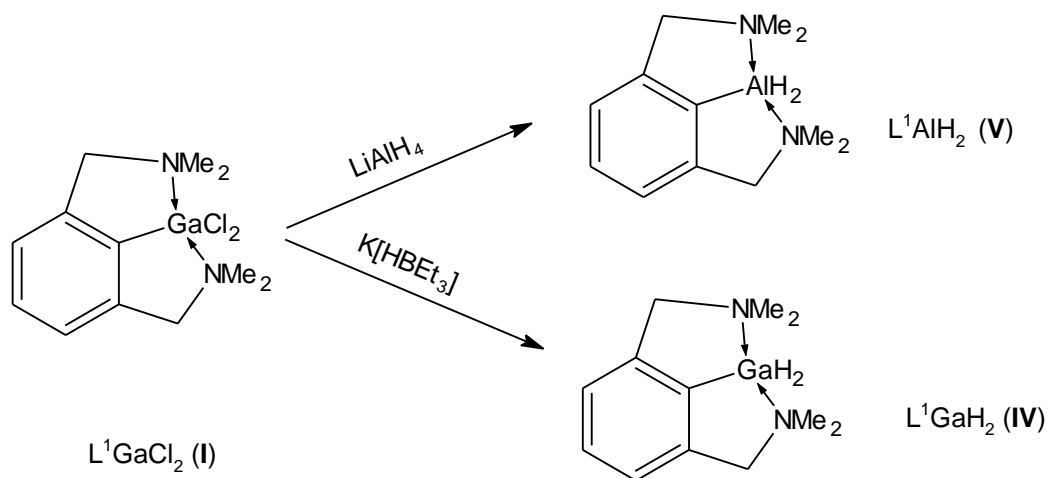


Schéma 14: Příprava sloučenin L^1AlH_2 (V) a L^1GaH_2 (IV)

Naproti tomu, u sloučenin $\text{L}^{2-3}\text{GaCl}_2$ došlo ke zvýšení počtu reaktivních center díky přítomné $\text{CH}=\text{N}$ iminové skupině. Bylo zjištěno, že reakce těchto sloučenin s LiAlH_4 nebo $\text{K}[\text{HBET}_3]$ nemusí probíhat pouze na vazbě $\text{Ga}-\text{Cl}$, ale i na iminové vazbě $\text{CH}=\text{N}$. V případě reakce sloučeniny L^2GaCl_2 s LiAlH_4 jsme obdrželi směs neizolovatelných produktů, které se dále nepodařilo od sebe separovat a následně charakterizovat, a to ani při změně stechiometrie reakce (od 0,5 eq.-2 eq. LiAlH_4). V případě reakce sloučeniny L^2GaCl_2 s $\text{K}[\text{HBET}_3]$ také nebyla pozorována trans-metalace (přenos ligandu L^2), ale opět došlo k substituční reakci analogicky reakci sloučeniny L^1GaCl_2 , za vzniku sloučeniny (VI). Tato sloučenina vykazovala dimerní charakter, což bylo prokázáno díky rentgenové difrakční analýze na monokrystalickém materiálu. Reakce tedy vedla na předpokládaný produkt L^2GaH_2 (analogicky s L^1GaH_2), nicméně tento produkt nebyl izolován a to z důvodu přítomnosti druhého reaktivního centra ve sloučeninách obsahujících ligand L^{2-3} . Díky přítomnosti intramolekulární interakce $\text{CH}=\text{N} \rightarrow \text{GaH}$ v L^2GaH_2 došlo ke zvýšení reaktivity GaH vazby a spontánní redukci $\text{CH}=\text{N}$ iminové funkční skupiny pomocí GaH fragmentu za vzniku sloučeniny (VI) (viz schéma 11).

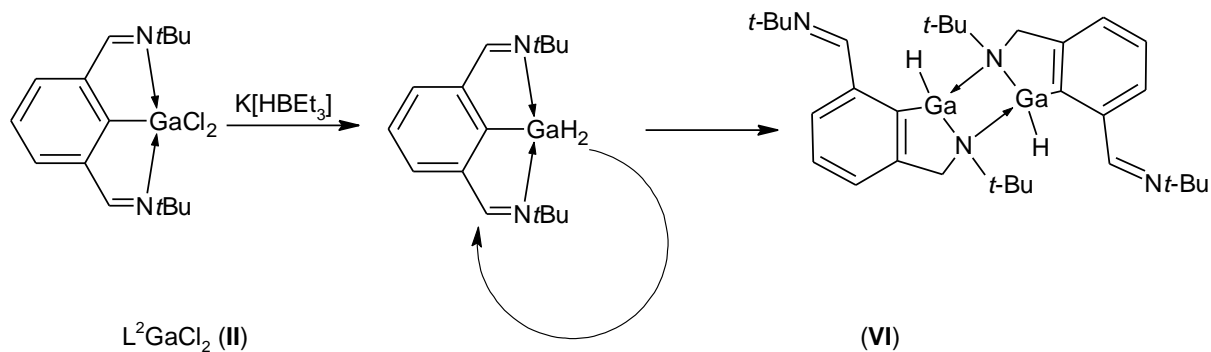


Schéma 15.: Příprava sloučeniny (VI).

V případě reakce sloučeniny L^3GaCl_2 s 0.5 eq. $LiAlH_4$ došlo k izolaci sloučeniny (VII). Domníváme se, že díky většímu sterickému bránění centra atomu Ga ve sloučenině L^3GaCl_2 (přítomnost ligandu L^3) došlo k redukci $CH=N$ iminové funkční skupiny ve sloučenině L^3GaCl_2 a nedochází k substituční reakci fragmentu $GaCl_2$. Při reakci s 1. a 2. eq. $LiAlH_4$ byl již pozorován vznik směsi produktů. Domníváme se, že to je z důvodu přítomnosti velkého počtu reaktivních funkčních skupin sloučeniny (VII) (přítomnost NH , $CH=N$ a $GaCl_2$ skupin). (viz. schéma 16)

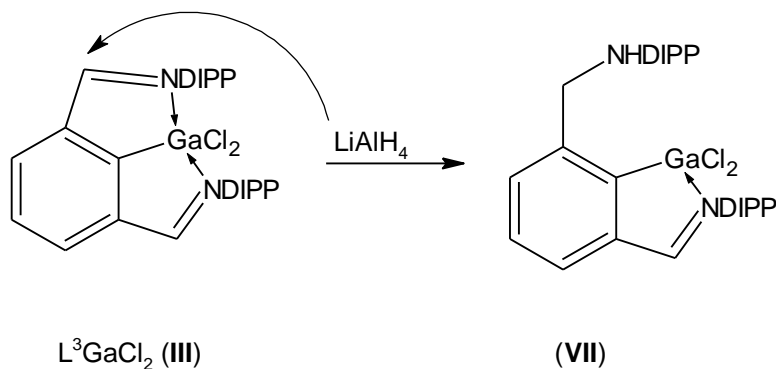


Schéma 16.: Příprava sloučeniny (VII).

Překvapivě reakce L^3GaCl_2 s $K[HB(Et)_3]$ vedla opět pouze ke vzniku neizolovatelné směsi produktů, což si opět vysvětlujeme velkou sterickou ochranou fragmentu L^3GaCl_2 .

Závěrem v rámci práce byly připraveny organogallité dichloridy obsahující ligandy **L**¹⁻³. Následovala substituční reakce s K[HBEt₃] a jelikož nedošlo k transmetalaci může jí být využito jako univerzálního postupu pro přípravu organogallitých hydridů. Naproti tomu reakce s LiAlH₄ nevedla k izolaci pouze organogallitých hydridů v žádné reakci.

5. Seznam zdrojů

- [1] Sloučeniny vodíku. Masarykova Univerzita [Online]. [cit. 28. 5. 2018]. Dostupné z <https://is.muni.cz/el/1431/jaro2005/C2442/skripta/kapitola0203.html>
- [2] JURŠÍK, František. *Anorganická chemie kovů* [Online]. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická:2002. [cit. 28. 5. 2018]. ISBN 80-7080-504-8.
- [3] SIVAEV, Igor B., BREGADZE, Vladimir V. Polyhedral Boranes for Medical Applications: Current Status and Perspectives. *European journal of Inorganic chemistry*. **2009**
- [4] BROWN, G. Weldon. *Organic reactions*. Reduction by lithium aluminium hydride. 2011, 469-509. ISBN 978-0-47-126418-7.
- [5] YAMADA, Masafumi, TANAKA, Koji, ARAKI, Shuki, BUTSUGAN, Yasuo. Selective Reduction of Organic Compounds with Indium Hydride Reagents. *Tetrahedron letters*. **1995**, 36 (18), 3169-3172.
- [6] JAKHAR, Vineet Kumar, BARMAN, Milan Kr., NEMBENNA, Sharanappa. Aluminium Monohydride Catalyzed Selective Hydroboration of Carbonyl Compounds. *Organic Letters*. **2016**, 18, 4710-4713.
- [7] BAMFORD, Karlee L., CHITNIS, Saurabh S., QU, Zheng-wang, STEPHAN, Douglas W. Interactions of C-F Bonds with Hydridoboranes: Reduction, Borylation and Friedel–Crafts Alkylation. *Chemistry European Journal*. **2018**, 54, 16014-16018.
- [8] IEKI, Ryosuke, MIYAMOTO, Shinji, TSUNOI, Shinji, SHIBATA, Ikuya. Indium hydride catalyzed chemo- and diastereoselective reductive aldol reactions. *Journal of Organometallic Chemistry*. **2014**, 751, 471-474.
- [9] BÁŇA, Martin. *Mikroelementy a stopové prvky ve výživě*. Brno, 2012. str. 25. Bakalářská práce. Masarykova univerzita. Mgr. Jana Juřiková, Ph.D.
- [10] *U.S. National Library of Medicine* [online]. National Institutes of Health: ©2018 [cit. 30. 8. 2018]. Dostupné z <https://ghr.nlm.nih.gov/condition/transthyretin-amyloidosis#genes>.

- [10] HOSMANE, Narayan S. *Boron Science: New Technologies and Applications* [online]. ©2012 [cit. 30. 8. 2018]. Dostupné z: [https://books.google.cz/books?id=RFbRBQAAQBAJ&pg=PA198&lpg=PA198&dq=a\)+J.+Pl es%CB%87ek,+Chem.+Rev.+1992,+92,+269%E2%80%93278;+b\)+I.+B.+Sivaev,+V.+I.+Bregadze+in+Organometallic+Chemistry+Research+Perspectives&source=bl&ots=O8nTf2X1U0&sig=BXDo0xIMUd2r8VhHPu5_itjYe0k&hl=cs&sa=X&ved=2ahUKEwiVlfqF-cjcAhWKkywKHZclAuMQ6AEwAHoECAEQAO#v=onepage&q&f=false](https://books.google.cz/books?id=RFbRBQAAQBAJ&pg=PA198&lpg=PA198&dq=a)+J.+Pl es%CB%87ek,+Chem.+Rev.+1992,+92,+269%E2%80%93278;+b)+I.+B.+Sivaev,+V.+I.+Bregadze+in+Organometallic+Chemistry+Research+Perspectives&source=bl&ots=O8nTf2X1U0&sig=BXDo0xIMUd2r8VhHPu5_itjYe0k&hl=cs&sa=X&ved=2ahUKEwiVlfqF-cjcAhWKkywKHZclAuMQ6AEwAHoECAEQAO#v=onepage&q&f=false)
- [11] *HYTEP* [online]. Česká vodíková technologická platforma ©2018 [cit. 31. 8. 2018]. Dostupné z: <https://www.hytep.cz/cs/vodik/informace-o-vodiku/transport-a-skladovani-vodiku/618-skladovani-vodiku-i>
- [12] *Hydrogen storage* [online]. Office of energy efficiency and renewable energy ©2018 [cit. 31. 8. 2018]. Dostupné z: <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/hydrogen-storage>.
- [13] FAHLQUIST, Henrik, NORÉUS, Dag, CALLEAR, Samantha, DAVID, William I.F., HAUBACK, Bjorn C. Two New Cluster Ions, Ga[GaH₃]₄⁵⁻ with a Neopentane Structure in Rb₈Ga₅H₁₅ and [GaH₂]_n with a Polyethylene Structure in Rbn(GaH₂)_n, Represent a New Class of Compounds with Direct Ga-Ga Bonds Mimicking Common Hydrocarbons. *Journal of the American Chemical Society*. **2001**, 133, 14574-14577.
- [14] JEGIER, Jolin A., GLADFELTER Wayne L. The use of aluminium and gallium hydrides in materials science. *Coordination Chemistry Reviews*. **2000**, 206-207, 631-560.
- [15] CUI, Chunming, ROESKY, Herbert W., NOLTEMEYER, Mathias, SCHMIDT, Hans-Georg. Syntheses and Structures of the Arylaluminum Chalcogenides (ArAlE)₂ (Ar = 2-(NEt₂CH₂)-6-MeC₆H₃, E= Se; Ar = 2,6-(NEt₂CH₂)₂C₆H₃, E= Se, Te). *Inorganic chemistry*. **2000**, 39, 3678-3681.
- [16] CONTRERAS, Leopoldo, COWLEY, Alan H., GABBAI, Franios P., JONES, Richard A., CARRANO, Carl J., BOND, Marcus R. An intramolecularly base-stabilized monomeric organoaluminium dihydride. *Journal of Organometallic chemistry*. **1995**, 489, C1-C3.
- [17] HAIR, Gregory S., BATTLE, Scott L., DECKEN Andreas, COWLEY, Alan H., JONES, Richard A. Synthesis and Characterization of 8-(dimethylamino-1-naphtyl) Derivates of Aluminium, Gallium and Indium. *Inorganic Chemistry*. **2000**, 39, 27-31.

- [18] ISOM, Harold S., COWLEY, Alan H., DECKEN, Andreas, SISSINGH, Frankwin, CORBELIN, Siegfried, LAGOW, Richard J. Group 13 halides and hydrides with o-(aminomethyl)phenyl Substituents. *Organometallics*. **1995**, 14, 2400-2406.
- [19] DANGE, Deepak, LI, Jiaye, SCHENK, Christian, SCHNOCKEL, Hansgeorg, JONES, Cameron. Monomeric Group 13 Metal(I) Amides: Enforcing One-Coordination Through Extreme Ligand Steric Bulk. *Inorganic Chemistry*. **2012**, 51, 13050-13059.
- [20] BARUN, Jana, UHL, Werner, New aluminum and gallium complexes of b-diketiminato and b-ketiminato ligands. *Inorganica Chimica Acta*. **2017**, 455, 61-69.
- [21] FISCHER, Roland A., PRIERMEIER, Thomas, SCHERER, Wolfgang. Organo Group 13 metal complexes of d-block elements. *Journal of Organometallic Chemistry*. **1993**, 459, 65-71.
- [22] COWLEY, Alan H., GABBAI, Francois P., ATWOOD, David A., CARRANO, Carl J., MOKRY, Ladd M., BOND, Marcus R., An Intramolecular Base-Stabilized Gallium Dihydride. A Link between Organometallic and Aqueous Gallium Chemistry. *Journal of the American Chemical Society*. **1994**, 116, 1559-1560.
- [23] HOOGERVORST, Wilhemus J., GOUBITZ, Kees, FRAANJE, Jan, LUTZ, Martin, SPEK, Anthony L., ERNSTING, Jan Meine, ELSEVIER, Cornelis J., (Bis(imino)aryl)rhodium(III) Halide and Methyl Compounds. *Organometallics*. **2004**, 23, 4550-4563.
- [24] HOOGERVORST, Wilhemus J., ELSEVIER, Cornelis J., LUTZ, Martin, SPEK, Anthony L. New cis- and trans-Arylplatinum (II) Acetylide compounds Containing a Bis(imino)aryl [NCN] Ligand. *Organometallics*. **2001**, 20, 4437-4440.