

Středoškolská odborná činnost 2006/2007

Obor 03 – Chemie

Syntéza nových látek a polymerů na bázi boranů

Autor práce:

Michal Dudák

SPŠ ST, Panská 3,

110 00 Praha 1, 4.ročník

Zadavatel a vedoucí práce:

**Dr. Michael G. S. Londesbo-
rough B. Sc. Hons Ph. D.**

ÚACH AV ČR Řež

Praha 2007

„Prohlašuji, že jsem tuto práci vypracoval samostatně a použil jsem literárních pramenů a informací, které cituji a uvádím v seznamu použité literatury a zdrojů informací.“

V Praze, dne

.....

Podpis

Anotace

Práce se zabývá přípravou nových sloučenin z hydridů boru potenciálně vedoucích k novému druhu neorganických polymerů, jejichž struktura se dá zapsat schematem –(borový shluk)- (ligand)- (borový shluk)- (ligand)- atd. Byly syntetizovány dvě zcela nové sloučeniny, z nichž jedna byla dobře popsána - 6,9-bis(1,2-di(4-pyridyl)ethan)dekaboran. K pokusům připravit nové polymery jsou používány dva vyrobené monomery. Zatím se nepodařilo nalézt nové polymery, ale při reakci jednoho monomeru se sloučeninou přechodného kovu pravděpodobně vznikla nová sloučenina – modifikovaný monomer.

Annotation

This work is concerned with the development of new compounds based on boranes, which could be else used for incorporation of a new sort of inorganic polymers with structural scheme –(boron cluster)- (ligand)- (boron cluster)- (ligand)- etc. Two new compounds have been prepared and one of them was well described - 6,9-bis(1,2-di(4-pyridyl)ethane)decaborane. Two generated monomers are used for reactions toward polymers, but none has been isolated or characterized as yet. Another new compound was likely obtained from the reaction of a monomer with a metallic compound. This kind of a modified monomer still have not been described.

OBSAH

1	Zkratky	6
2	Předmluva.....	7
3	Úvod.....	8
3.1	Historie boranů.....	9
3.2	Struktura boranů.....	10
4	Principy projektu.....	12
4.1	Nido-dekaboran.....	12
4.2	Spojovací sloučeniny	13
4.3	Pracovní postup.....	15
5	Měřící metody.....	17
5.1	Nukleární magnetická rezonance (NMR).....	17
5.2	Rentgenová difrakční spektroskopie (RDS)	18
5.3	Měření teploty tání	18
6	Experimentální data	19
6.1	Příprava meziprojektu	19
6.2	Příprava prvního monomeru	20
6.3	Příprava druhého monomeru.....	21
6.4	Třetí monomer.....	23
6.5	Polymerace.....	25
6.6	Vkládání sloučenin přechodných kovů.....	26
7	Vyhodnocení.....	27
8	Závěr	30
9	Poděkování	31
10	Použitá literatura:	32

11	Seznam obrázků	33
12	Přílohy	35
12.1	Základní řada boranů	35
12.2	NMR spektra	36
12.3	Rentgenová difrakční spektroskopie	42

1 ZKRATKY

ÚACH	Ústav anorganické chemie
AV ČR	Akademie věd České republiky
OV	Otevřená věda
v.v.i.	Veřejná výzkumná instituce
RDS	Rentgenová difrakční spektroskopie
Me	Methyl
L	Ligand (Lewisova báze)
L1	První ligand - 4,4'-bipyridyl
L2	Druhý ligand - 1,2 (4-pyridyl)ethan
L3	Třetí ligand - 4,4'-bifenyldikarbonitril
1.M	První monomer
2.M	Druhý monomer
3.M	Třetí monomer
NMR	Nukleární magnetická rezonance
ppm	miliontiny (z anglického parts per million)
UK	Karlova univerzita
TLC	papírová či desková chromatografie (z anglického thin-layer chromatography)

2 PŘEDMLUVA

Tato práce vznikla v Ústavu anorganické chemie AV ČR sídlícím v Řeži u Prahy pod záštitou projektu Otevřená věda, jehož cílem je seznámit středoškolské studenty s vědeckým prostředím a poskytnout jim příležitost zabývat se svým vlastním vědeckým projektem. Zadavatelem a odborným vedoucím mého výzkumného projektu vedoucího k vývoji nových látek a polymerů na bázi boranů je Dr. Michael Londesborough PhD.



Logo AV ČR



Logo ÚACH

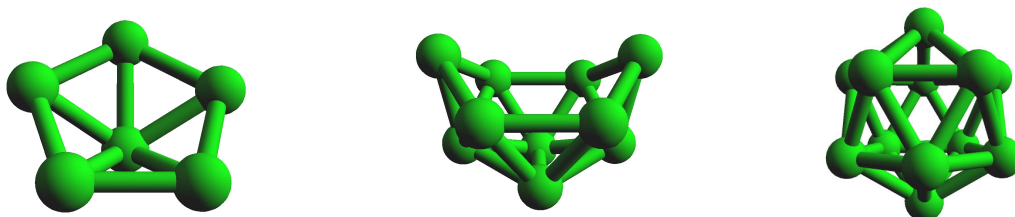


Logo projektu OV

3 Úvod

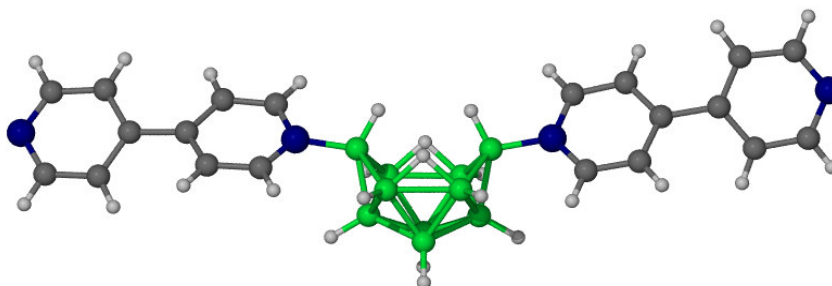
Hlavním cílem mé práce je příprava nových sloučenin (monomerů) na bázi boranů (hydridů boru), které budou později využity k syntéze zcela nové skupiny neorganických polymerů s chemicky flexibilními místy umožňujícími následné specifické přizpůsobování vlastností.

Bor a uhlík tvoří rozsáhlé hydridové chemie, ale na rozdíl od uhlovodíků se borany v přírodě přirozeně nevyskytují. Je tedy třeba využívat synteticky připravených a komerčně dostupných boranových sloučenin, které jsou popsány v literatuře. Jednou z nich je například nido-dekaboran s dobře probádanými chemickými vlastnostmi. Borany samy nevytváří žádné řetězce molekul, proto je nutné pro vznik polymerů použít jiných chemických sloučenin k jejich spojení. Ke vzniku polymerů tedy musí docházet výstavbovým principem z nesubstituovaného boranu (výchozí látky) přes případné meziprodukty k monomerům a následně polymerům.



Obr. 3-1¹: Ilustrativní zobrazení geometrie struktur B₆, B₁₀ a B₁₂

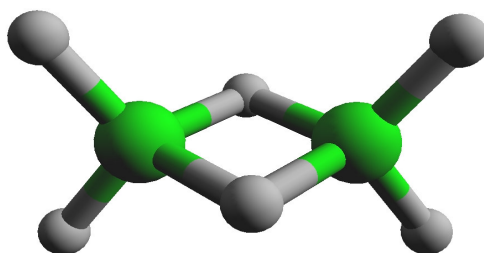
Ve vědecké literatuře [1] jsem objevil jeden známý monomer syntetizovaný se stejným cílem. Tento monomer připravil a popsal můj vedoucí v laboratoři (uveden jako vedoucí projektu), proto jsme začali s opětovnou přípravou tohoto monomeru (obr. 3-2), při které jsem se blíže seznámil s moderním vybavením laboratoří a zásadami práce v nich. Zároveň jsem získal první monomer vhodný pro polymeraci.



Obr. 3-2²: Změřená struktura prvního monomeru metodou RDS

3.1 HISTORIE BORANŮ

První zástupci boranů byly poprvé syntetizovány a popsány roku 1912 Alfredem Stockem [2]. Urychlení ve výzkumu boranů bylo dosaženo za studené války, kdy byly borany považovány za potenciální palivo do raketových motorů. V jejich struktuře se ukrývá veliké množství energie. Té se uvolňuje při spalování boranů až sedmkrát více než při spalování organických paliv. Než se od tohoto využití definitivně upustilo, bylo na výzkum boranů uvolněno velké množství finančních prostředků jak na straně USA tak na straně bývalého Sovětského svazu. Tomu vděčíme za objev nové rozsáhlé anorganické chemie boranů a částečně i za založení Ústavu anorganických syntéz v Řeži u Prahy roku 1961, který měl jako jeden z úkolů vyvíjet tato potenciální boranová paliva. Vývoji nových boranových sloučenin se současný Ústav anorganické chemie AV v.v.i. věnuje stále.



Obr. 3-3¹: Diboran B_2H_6 je nejjednodušší zástupce boranů

V současnosti je možné se v borové chemii setkat s různě substituovanými borany (halogeny, organickými i metaloskupinami). Jednou ze skupin jsou sloučeniny borových shluků, v nichž je jeden i více atomů boru nahrazeno jinými atomy (např. sírou, uhlíkem, dusíkem), a jejich deriváty (nejznámější jsou carborany). Do další skupiny se dají zařadit borany vzniklé kovalentním spojením dvou či tří menších borových shluků vazbou B-B (více viz 3.2 Struktura boranů). Dále existují sloučeniny několika borových shluků spojených organokovovými sloučeninami, ve kterých figurují přechodné kovy, a jiné.

O větším komerčním využití boranových sloučenin se zatím nedá hovořit, snad až na jednu výjimku. Tou je výroba polovodičových součástek pro elektroniku. Jedná se o dopování (vkládání) atomů boru do křemíkového waferu (destiček monokrystalu křemíku).

Současný výzkum boranů spěje k potenciálním lékům na HIV a rakovinu, k separačním činidlům, aj.

3.2 STRUKTURA BORANŮ

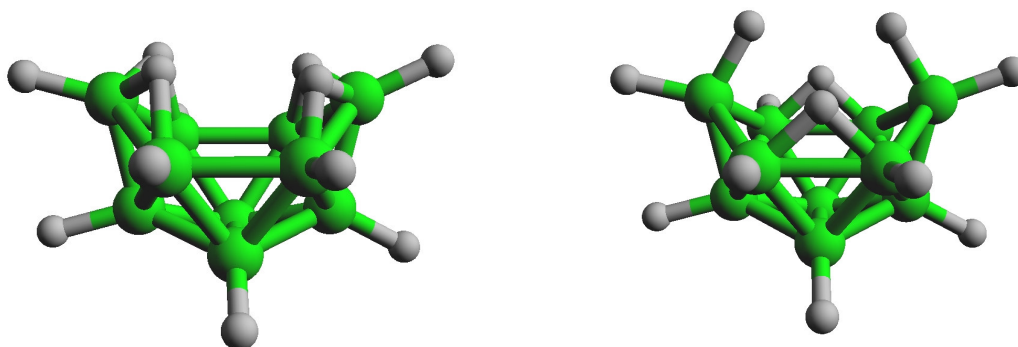
Borany neboli hydridy boru jsou sloučeninami boru a vodíku. Jejich struktura vyplývá z valenční sféry boru. Bor má 4 vazebné orbitály, ale jen 3 valenční elektrony. Porovnáním boranů s formálně podobnými uhlovodíky vyjdou najevo jasné strukturní rozdíly způsobené absencí čtvrtého valenčního elektronu v atomu boru. Ta vede k utváření borových shluků obklopených atomy vodíku.

Základní řada boranů (do 12 atomů boru – viz přílohy) má strukturní motivy na základě mnohostěnů s trojúhelníkovými stěnami, tzv. deltahedry, od kterých se odvozují další borany přijímáním valenčních elektronů do jejich struktury a otevíráním klece (shluku). S tím souvisí kategorizace boranů do tří nejzákladnějších skupin podle R.E. Williamse [2], kterými jsou *closo*-[B_nH_n]²⁻, *nido*-[B_nH_{n+4}] a *arachno*-[B_nH_{n+6}] a Wadeovo pravidlo o počtu elektronů podílejících se na vazbách uvnitř borového skeletu (tab. 3-1).

Tabulka 3-1: Wadeovo pravidlo

Počet elektronů v borovém skeletu*	Skupina
$2n+2$	<i>Closo</i> -
$2n+4$	<i>Nido</i> -
$2n+6$	<i>Arachno</i> -
$2n+8$	<i>Hypho</i> -

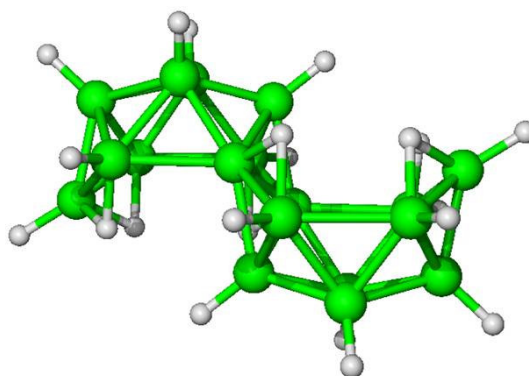
S otevřením klece z formy *closo*- do *nido*- je spojen příjem dalších stabilizujících atomů vodíku na okraje klece. K dalšímu pootevření struktury a změně uspořádání atomů vodíku dochází při přechodu z *nido* do *arachno* formy (obr. 3-4).



Obr. 3-4¹: Modely *nido*-dekaboranu vlevo a *arachno*-dekaboranu vpravo

Příjem elektronů je umožněn tzv. víceřetězcovými dvouelektronovými vazbami (B-B-B, B-H-B), které se podílejí s dvoustředovými B-B vazbami na soudržnosti klece, zatímco vnější atomy vodíku jsou vázány dvoustředovou B-H vazbou. Tyto pojmy říkají, kolik atomů (středů) je spojeno dvěma elektrony. Teorie H.C. Longuet-Higginsa [2] říká, že tři atomy mohou být vázány v trojúhelníku dvěma elektrony, jsou-li elektrony dostatečně blízko u sebe (jedná se o blízkost i okolních vazebných elektronů).

Vyšší borany jsou struktury tvořené dvěma základními (nižšími) borany se zachováním vícečetné struktury obou a sdílením některých hraničních atomů (viz obr. 3-5). Tyto celky čítají maximálně 22 atomů boru.



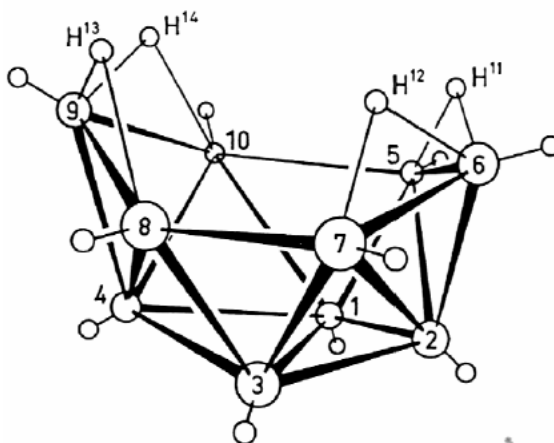
Obr. 3-5²: Sloučenina B₁₈H₂₂

Je třeba se zde také zmínit o existenci „několikanásobných shluků“. Jedná se o dva až tři borové shluky vázané k sobě kovalentní vazbou B-B (resp. dvěma). Jedním zástupcem je např.: 5-(*nido*-pentaboran-2-yl)-6-(*nido*-pentaboran-1-yl)-*nido*-decaborane [3]. Lepším příkladem k mé výchozí látce je spojení tří dekaboranů do podoby (SMe₂)₂B₁₀H₁₀(B₁₀H₁₃)₂ [4]. Doposud však nikdo nevytvořil větší vícenásobný shluk a tyto jsou dostupné pouze ve velmi malých množstvích. Z uvedených důvodů nepovažuji tyto látky na pomezí sloučeniny a oligomeru za příklad možného vzniku delších řetězců boranových shluků.

4 PRINCIPY PROJEKTU

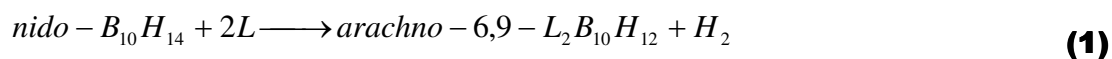
4.1 NIDO-DEKABORAN

Výchozí látkou je již zmiňovaný *nido*-dekaboran, jehož chemické vlastnosti jsou dobře prozkoumané [5]. Jde o bílou krystalickou látku, která je komerčně dostupná. Ve vakuu sublimuje při 60 °C a rozpadá se v přítomnosti alkoholů. *Nido*-dekaboran se chová jako Lewisova kyselina, k níž je možné připojit ligandy poskytující volné elektronové páry (na pozice 6 a 9 viz obr. 4-1).



Obr. 4-1: Číslování pozic dekaboranu

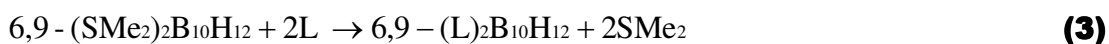
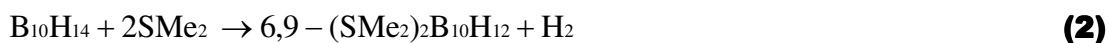
S tím je spojena přeměna boranové struktury z *nido*- do *arachno*- a uvolnění molekuly vodíku. Tato reakce je dobře známá pro fosfiny, sulfidy a nitrily [5]. Poprvé byla tato reakce pozorována R. Schaefferem roku 1957 [6], když refluxoval roztok dekaboranu v acetonitrilu. Celý chemický děj je zobrazen a zapsán v rovnici (1), v níž L zastupuje ligand v podobě Lewisovy báze (donoru elektronového páru).



Této chemické vlastnosti budu využívat při přípravě monomerů i polymerů.

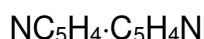
4.2 SPOJOVACÍ SLOUČENINY

Ke vzniku polymerů ve formě dlouhých řetězců je třeba vybrat takové Lewisovy báze, které dokáží spojit dva dekaboranové shluky. Musí tedy obsahovat alespoň dvě funkční skupiny (vyjmenované výše) na takových pozicích, aby bylo umožněno (prostorově) spojení dvou dekaboranových shluků jediným ligandem. Z literatury [5] vyplývá nutnost připravovat monomery ve tvaru bis-6,9-L₂B₁₀H₁₂ postupnou záměnou dvou atomů vodíku za slabší Lewisovu zásadu představovanou například dimethylsulfidem. Ten sice nesplňuje první podmínku na dvě funkční skupiny, ale vzniklý meziprodukt je důležitý pro následnou záměnu dimethylsulfidové skupiny za silnější vhodné ligandy (rovnice 2,3). V případě přímého postupu by došlo k deprotonizaci a přeměně geometrie do *closo*-struktury bez navázání.



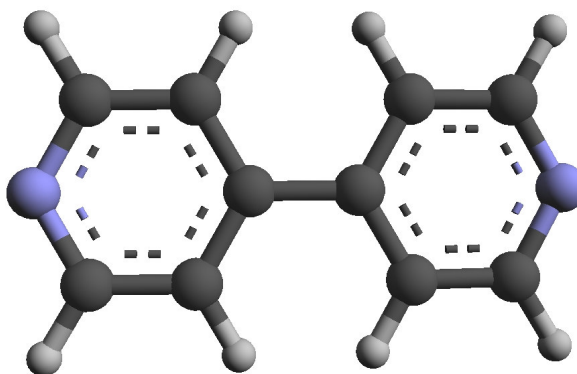
Za ligandy byly zvoleny dusíkaté deriváty organických sloučenin s aromatickými kruhy vzhledem k možnému zajímavému chování delokalizovaných elektronů ve struktuře polymerů. Všechny tyto sloučeniny byly zakoupeny.

1. 4,4'-bipyridyl (L1)



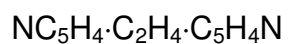
Obr. 4-2

Jde o ligand již použitý k přípravě prvního monomeru [1], který má výhodně delokalizované elektrony a kratší lineární strukturu.



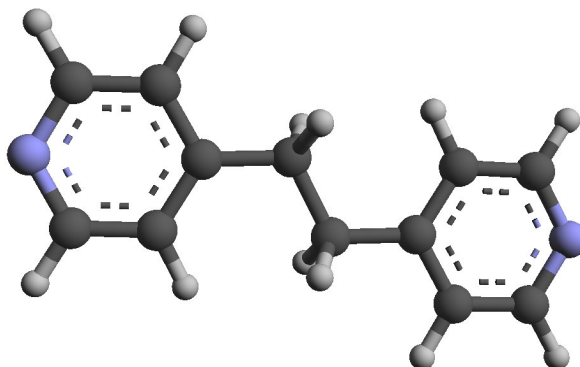
Obr. 4-2¹: 4,4'-bipyridyl (L1)

2. 1,2 (4-pyridyl)ethan (L2)



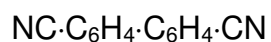
Obr. 4-3

Tato sloučenina se třemi centry rotace by mohla poskytovat zajímavá prostorová uspořádání řetězců.



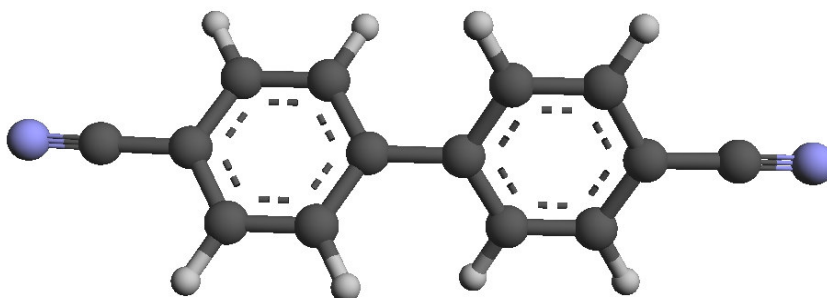
Obr. 4-3¹: 1,2 (4-pyridyl)ethan (L2)

3. 4,4'-bifenyldikarbonitril (L3)



Obr. 4-4

Poslední ligand má odlišnou nitrilovou funkční skupinu, která prodlužuje jinak lineární strukturu.



Obr. 4-4¹: 4,4'-bifenyldikarbonitril (L3)

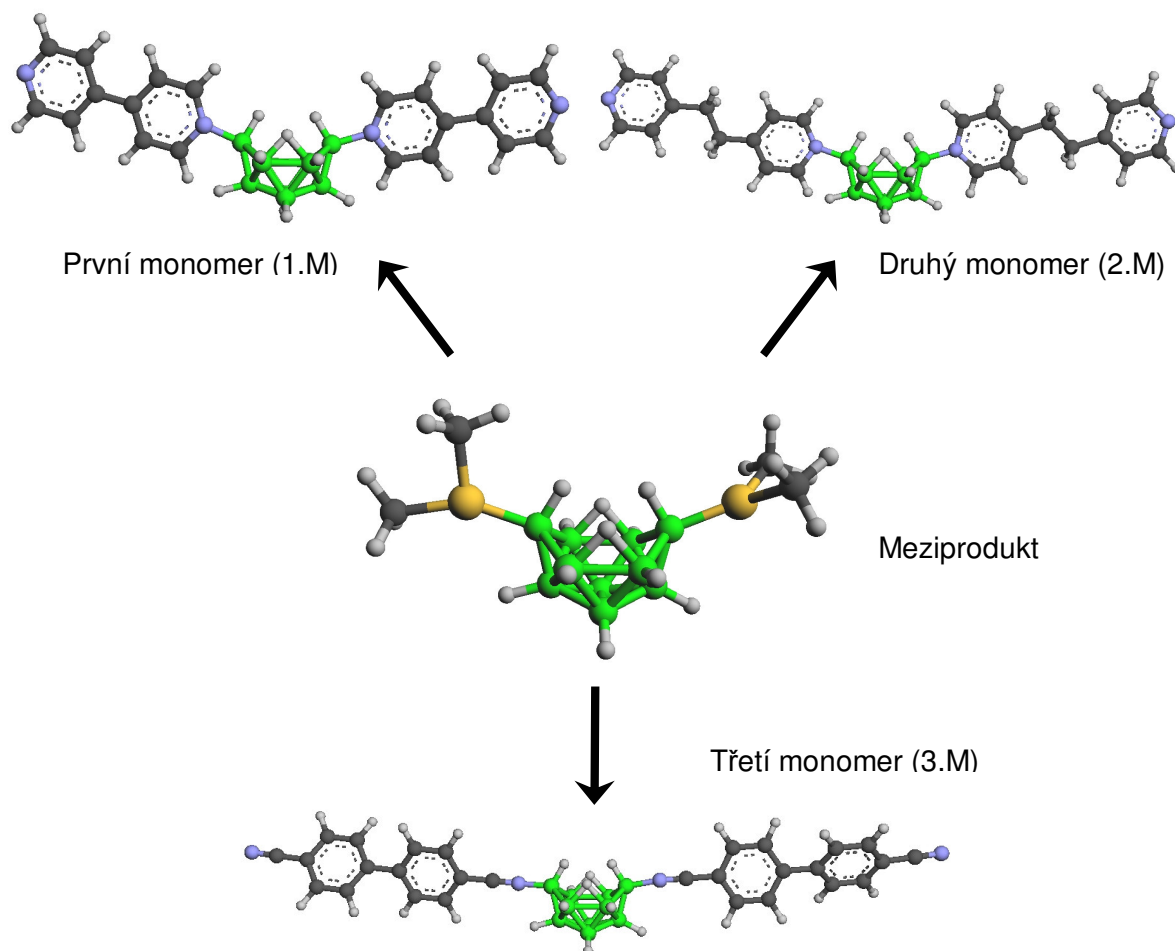
4.3 PRACOVNÍ POSTUP

1. Příprava a charakterizace tří monomerů
2. Polymerace
3. Vkládání kovových center

Pro přípravu monomerů je třeba substituovat nido-dekaboran dimethylsulfidem a vzniklý meziprodukt vyčistit. Tento děj probíhá kvantitativně s vysokým výtěžkem. Takto připravený meziprodukt a zakoupený ligand se rozpustí vhodným rozpouštědlem a jeden z nich se nechá pomalu přikapávat do míchacího se roztoku. Všechny reakce uvedené níže probíhají v inertní atmosféře za pokojové teploty, pokud není uvedeno jinak. Reakční směs je třeba sledovat a dle poměru výchozích látek a produktů se rozhodovat zdali směs ohřívat, nechat reagovat déle či reakci ukončit a rozdělit. K tomuto sledování slouží měření borových (^{11}B) a vodíkových (^1H) spekter na Nukleární magnetické rezonanci (více viz kapitola 5).

K rozdělení směsi nejčastěji využívám chromatografii pevné-kapalné fáze (TLC a sloupcová). Pevnou fází je mírně kyselý silicagel. Pouze pokud se nedaří nalézt vhodná rozpouštědla (látky mají podobnou rozpustnost), přistupuji k dělení na základě krystalizace.

Po vyčištění nově získaných látek se snažím získat krystaly vhodné pro rentgenovou difrakční spektroskopii (viz kap.5), která slouží pro určení struktury látek, jejichž odhady podoby jsou na obrázku 4-5.



Obr. 4-5¹: Modelové schéma vzniku monomerů

Pro přípravu polymerů využiji druhé funkční skupiny na koncích monomerů a meziproduktu, jehož dvě dimethylsulfidové skupiny se pokusím nahradit. Tímto postupem by se mohly vytvořit polymery. Mám v úmyslu získat nejprve makromolekuly borových shluků spojených jediným ligandem a teprve následně se pokusit o smíšené polymery (různé ligandy v řetězci). U těchto vysokomolekulárních sloučenin se pravděpodobně vyskytne problém s rozpustností, proto bude třeba užívat jiné metody analýzy produktů reakcí (např. práškovou NMR spektroskopií, elektronový mikroskop, nebo jiné).

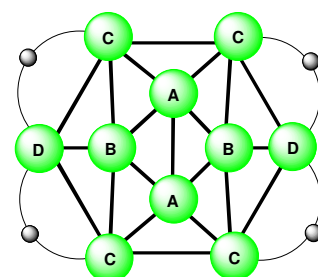
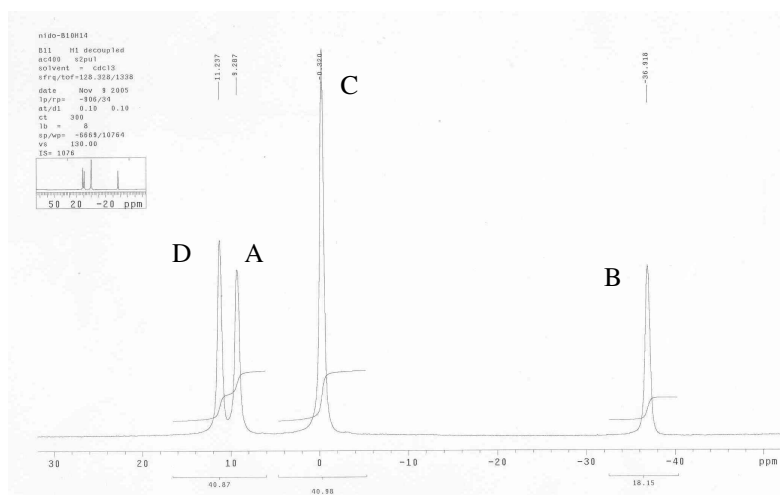
V závěrečné fázi projektu se mohu pokusit vložit sloučeniny přechodných kovů do struktury monomerů i polymerů. Navázání obvykle probíhá na otevřené tváři boranové klece substitucí atomů vodíku [5]. Za jistých podmínek by pak mohlo docházet k uvolnění valenčních elektronů přechodného kovu, jejich disociaci do vlákna polymeru a výskytu zajímavých fyzikálních vlastností podobných vodivým polymerům. (Do této fáze projektu se nemusí podařit dostat z časových důvodů.)

5 MĚŘÍCÍ METODY

5.1 NUKLEÁRNÍ MAGNETICKÁ REZONANCE (NMR)

Jde o jednu z hojně používaných fyzikálněchemických analytických metod, umožňující měření dat vypovídajících o chemickém okolí sledovaných atomů. Metoda vznikla v polovině 20. století a je založena na základní vlastnosti každého atomu – jaderném spinu. Ne všechny nuklidy prvků je možné takto měřit. Atomy boru se na zemi vyskytují převážně v podobě dvou izotopů. Izotop ^{10}B je zastoupen asi 20% a izotop ^{11}B asi 80%, a právě druhý nuklid je pro měření výhodnější.

Jednoduchá měření jsou poměrně rychlá (trvají asi 15 minut) a z tvaru signálu se určuje symetrie molekul. Porovnáním se spektry výchozích látek lze určit stav reakce, neboť NMR je kvantitativní analytická metoda. Nové sloučeniny mají vlivem odlišného rozložení elektronů ve struktuře odlišné chemické posuny v jednotkách ppm (standardizovaně přepočtené na referenční rozpouštědlo), případně změnou symetrie molekuly jiný počet signálů.

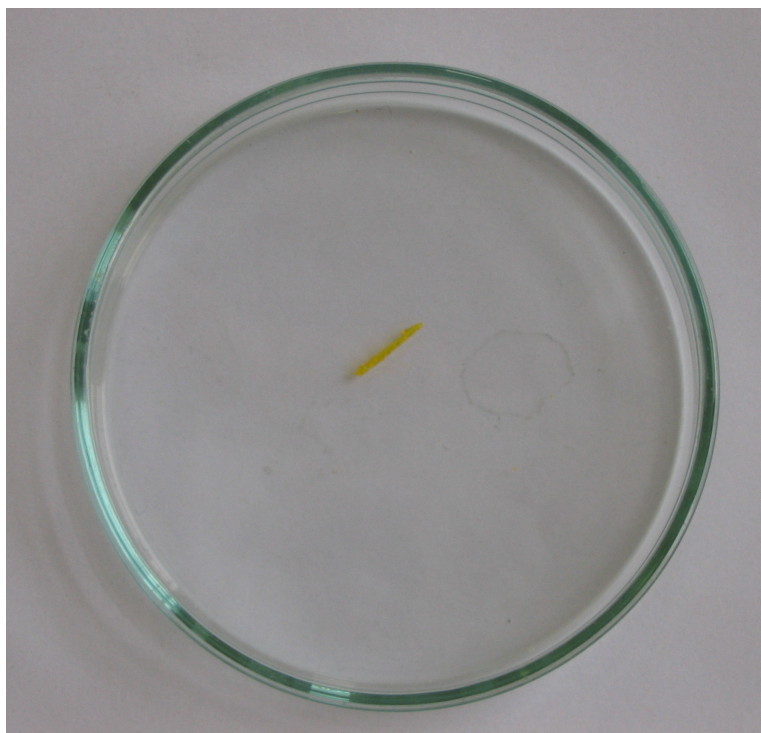


Obr. 5-1²: Ukázka ^{11}B $\{^1\text{H}\}$ NMR spektra *nido*-dekaboranu a symetrie molekuly s odpovídajícími si signály

Touto metodou se dají měřit i další jádra atomů a interakce mezi nimi, ale pro základní dokumentaci této práce stačí ^{11}B $\{^1\text{H}\}$ NMR spektra. Zápis $\{^1\text{H}\}$ značí měření bez vodíkových interakcí. Pro vyhodnocování výsledků však používám ^{11}B , ^1H a ^{11}B - ^{11}B COSY měření.

5.2 RENTGENOVÁ DIFRAKČNÍ SPEKTROSKOPIE (RDS)

Již jsem zmínil, že tuto metodu využívám k určení krystalové struktury čistých nových látek. Jsem obeznámen se základním principem měření, ale vzorky si nechávám měřit v Ústavu anorganické chemie Univerzity Karlovy u RNDr. Ivany Císařové, CSc.



Obr. 5-2: Velký krystal druhého monomeru (2.M) na Petriho misce ($d \approx 5\text{cm}$)

5.3 MĚŘENÍ TEPLoty TÁNÍ

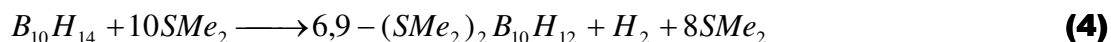
Ke změření teploty tání nových látek používám optický mikroskop se žhavicí píčkou a teploměrem. Po zaostření krystalku se pozoruje ostrá hrana, dokud se nerozpustí a odečte se teplota.

6 EXPERIMENTÁLNÍ DATA

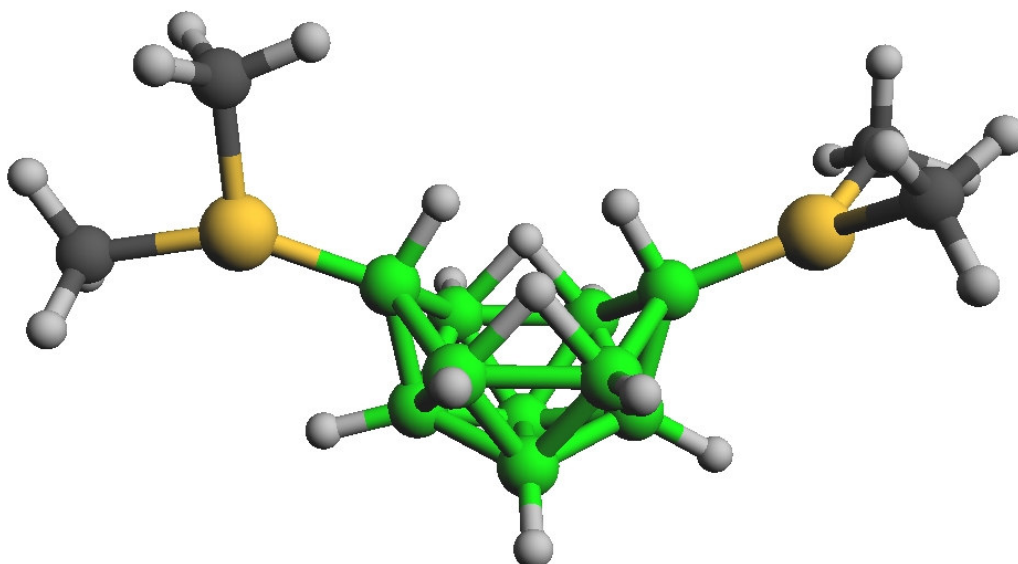
6.1 PŘÍPRAVA MEZIPRODUKTU

Zakoupený surový (nahnědlý) *nido*-dekaboran byl přečištěn sublimací za teploty kolem 80 °C ve vakuu. Takto získané bílé krystaly výchozí látky byly změřeny na NMR viz přílohy (NMR spektrum 1).

Rozpouštěním výchozí látky v kapalném dimethylsulfidu v poměru látkových množství 1:10 byl připraven meziprodukt dle rovnice (4) v množství 5 gramů.



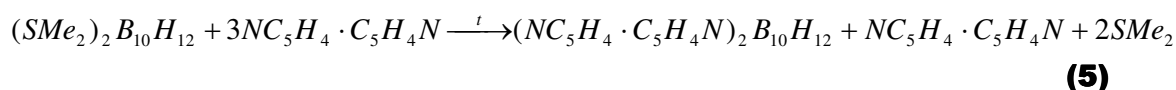
Reakci dokazuje předpokládaný únik vodíku v podobě malých bublinek a postupné pomalé zbarvování roztoku do světle žluté barvy. Z měření na NMR vyplývá, že reakce probíhá pomalu. Reakční doba je jeden den, po které činný výtěžek reakce 90% meziproduktu. Ten se z odpařené směsi (rozpouštědlo a dimethylsulfid) oddělí pomocí rozpouštění sraženiny v toluenu a filtrací. Čistý meziprodukt zůstává jako pevný filtr, který se vysuší a skladuje v lednici.



Obr. 6-1¹: Model meziproduktu - 6,9-(SMe₂)₂B₁₀H₁₂

6.2 PŘÍPRAVA PRVNÍHO MONOMERU

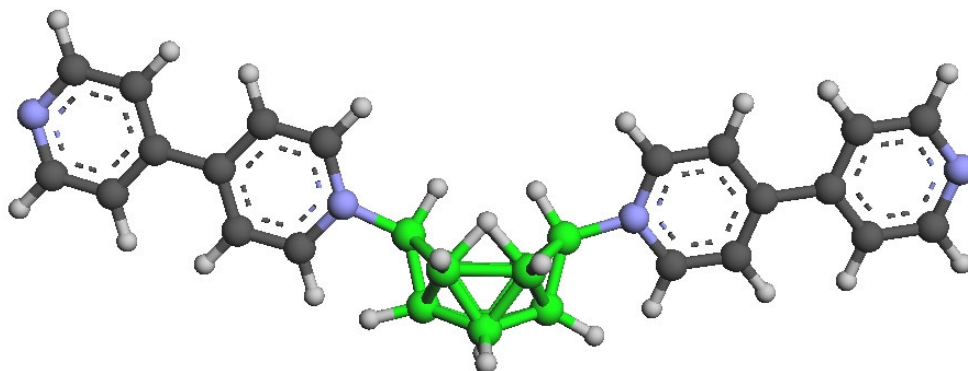
Reakce rozpuštěného meziprojektu a prvního ligandu (4,4'-bipyridinu) v dichlormethanu v poměru 1:3 probíhá velmi pomalu. Proto byla reakční směs uvedena do refluxu po dobu jednoho dne (stav varu rozpouštědla, které kondenzuje na chladiči a zkapává zpět do směsi, při kterém je dosažena nejvyšší možná teplota směsi s daným rozpouštědlem, zde 36 °C), Tím byla zajištěna úplná konverze výchozích látek na produkt (viz NMR spektrum 3) dle rovnice (5).



Odpařením rozpouštědla a dimethylsulfidu z reakční směsi byla získána tmavě hnědá sraženina, v níž byl jak produkt tak 4,4'-bipyridin. Obě látky mají podobnou rozpustnost v rozpouštědlech, proto byl produkt oddělen krystalizací, kdy jedna látka vykrytalizuje a druhá zůstane rozpuštěná. Byly vyzkoušeny dva způsoby:

1. Krystalizace z ohřátého rozpouštědla – směs se částečně rozpustí a rozpuštění zbytku se provede zahříváním směsi. Zahřátím se zvyšuje rozpustnost látky a následným pomalým chladnutím se vysráží krystaly.
2. Difúze dvou rozpouštědel – směs se rozpustí rozpouštědlem a na tento roztok se pomalou přilévá druhé rozpouštědlo, které produkty nerozpouští, ale vysráží je. Podoby krystalů se docílí jen pomalou difúzí.

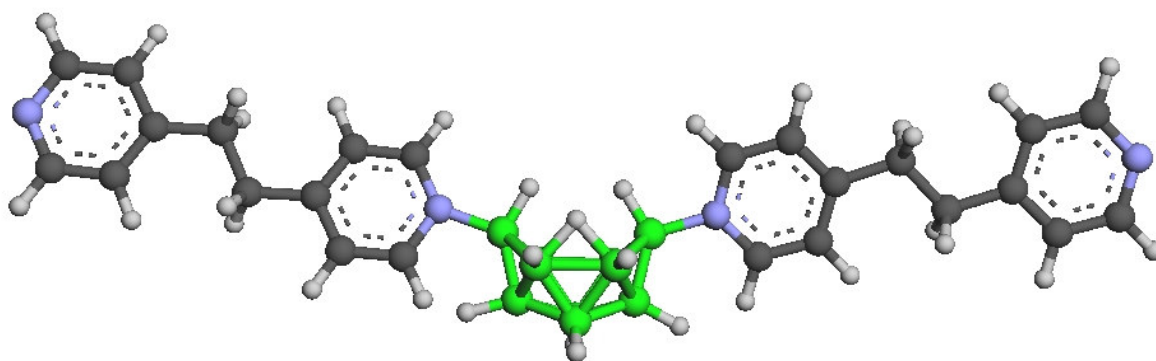
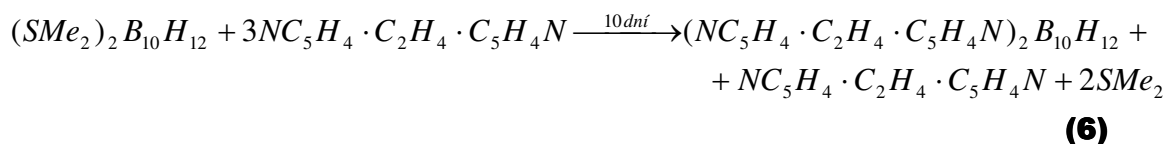
Za několik dní byly přefiltováním získány menší hnědé krystaly, při jejichž měření teploty tání se zjistilo, že přesahuje 360 °C. Rentgenová struktura krystalů je uveřejněna v literatuře [1] a uvedena v přílohách.



Obr. 6-2¹: Model prvního monomeru – 6,9-bis(4,4'-bipyridyl)dekaboran

6.3 PŘÍPRAVA DRUHÉHO MONOMERU

Reakce meziprojektu s druhým ligandem - 1,2-bis(4-pyridyl)ethanem v poměru 1:3 probíhala velmi pomalu. Poprvé byla po čtyřech dnech nepříliš dobrých výsledků aplikována ultrazvuková vodní lázeň, jejímž působením bylo docíleno přetvoření všech výchozích látek. Ovšem s novým produktem došlo ke vzniku také *closo*-B₁₀H₁₀²⁻ a rozpadových sloučenin, proto bylo od dalšího postupu tímto směrem upuštěno a reakce byla zopakována. V druhém případě byla směs míchána 18 dní a výsledkem byl jeden téměř čistý produkt. Při poslední přípravě byla reakce ukončena již po 10 dnech s téměř stoprocentním výtěžkem jak je vidět na NMR spektru 4. Reakce probíhá podle rovnice 6 s očekávaným produktem na obrázku 6-3.



Obr. 6-3¹: Model druhého monomeru - 6,9-bis(1,2-di(4-pyridyl)ethan)dekaboranu

Při reakcích dochází k relativně rychlé změně barvy do žluté či oranžové již s malým podílem produktů ve směsi a obvykle ke vzniku sraženiny na okraji roztoku. Ze směsi bylo na rotační vakuové odparce odpařeno rozpouštědlo i dimethylsulfid. Kvůli podobné rozpustnosti ligandu a produktu nebylo možné příliš oddělit tyto látky od sebe. Pro popsání struktury nové sloučeniny byly připraveny její krystaly ve krystalizačních zkumavkách z koncentrovaných roztoků produktu pomocí dvou kapek benzenu (pro lepší krystalizaci) a zbylého hexanu pomalou difuzí. Ty byly odeslány na Ústav anorganické chemie UK kvůli krystalografickému měření, z něž byl získán dostatek dat pro rekonstrukci struktury molekuly.

Výsledkem měření byl očekávaný druhý monomer zachycený na obrázku v příloze. Při měření teploty tání druhého monomeru byl překročen rozsah teploměru 360 °C bez roztání vzorku.

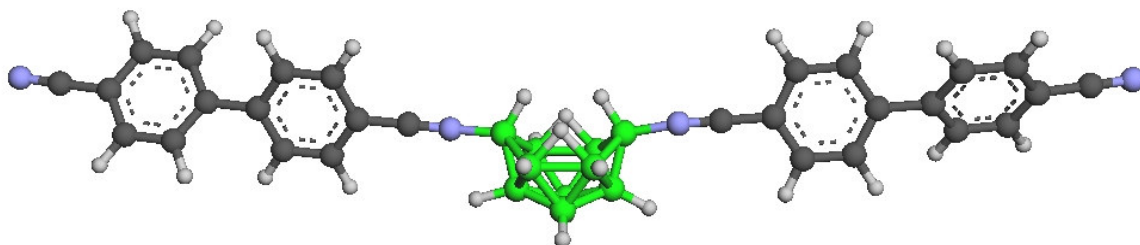
Zbýlý produkt reakce v baňce byl vykrystalizován. Vznikl také velký žlutý jehlový krystal, který je na obrázku 5-2.



Obr. 6-4: Reakční baňka při přípravě druhého monomeru

6.4 TŘETÍ MONOMER

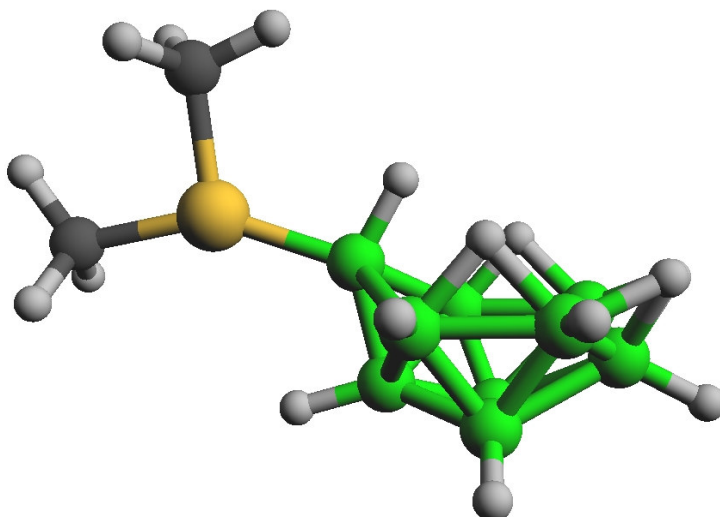
Reakce meziproductu s třetím ligandem - 4,4'-bifenyldikarbonitrilem v poměru lázkových množství 1:3 probíhala pomalu. V dichlormethanu rozpuštěné a smíchané výchozí látky se zbarvily během několika minut do žluta. Měření NMR po hodině nevykazovalo žádnou změnu, proto byla prodloužena reakční doba a po třech týdnech měření opakováno. Z jeho výsledků bylo vidět, že ve směsi zůstal téměř všečen meziproduct, proto byla reakční směs zahřívána po dobu několika hodin. Po zahřívání ve spektru převládal signál rozpadových sloučenin, proto byla provedena TLC separace a získány dvě frakce, jejichž krystalizace se nezdařila.



Obr. 6-5¹: Model předpokládaného třetího monomeru

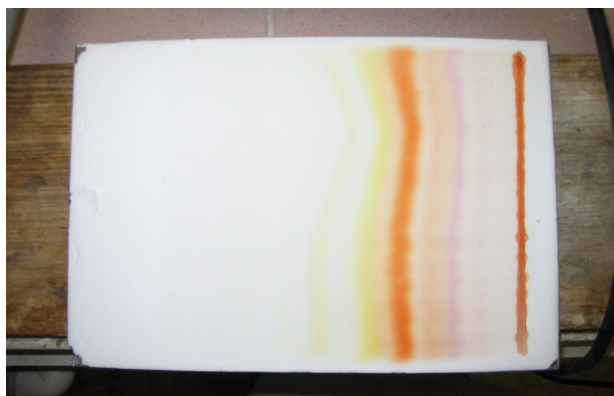
Tatáž reakce byla zopakována s novým poměrem meziproductu a ligandu 1:6 za jinak nezměněných podmínek. Druhý den směs nabývala světle oranžové barvy a již obsahovala malé množství nových látek. Po čtyřech dnech reagování se reakce téměř nacházela v rovnovážném stavu. Proto byla dále zahřívána na mírnou teplotu (36 °C) a došlo k vzniku mešího množství nových látek. Při refluxu 130 °C se pak s prodlužující se dobou vytváří jeden produkt. Z následné TLC byly vyseparovány barevné frakce: fialová rozpadová sloučenina, červená nová sloučenina a žlutá, kterou byl substituovaný nonaboran ($B_9H_{13}SMe_2$), což bylo určeno porovnáním NMR spekter. Jeho přibližná podoba je vymodelována na obr. 6-6.

Červená frakce, jakožto potenciální monomer, byla přečištěna na TLC a její výsledné spektrum bylo zařazeno do NMR spekter pod číslo 5. Při následné krystalizaci se podařilo připravit jen velmi malé krystalky, proto byly zaslány do anglického Leedsu na rentgenovou difrakci. Bohužel pravděpodobně nebyly doručeny.



Obr. 6-6¹: Model substituovaného nonaboranu

Při posledním pokusu o přípravu třetího monomeru za stejných podmínek (s poměrem 1:6) bylo zjištěno, že zahříváním reakční směsi se reakce urychlí. To však platí jen po jistou dobu, po které začíná docházet k rozpadu sloučenin. Zajímavé je, že po dlouhé době (20 dní) po zahřívání již není vidět signál rozpadových sloučenin. Tato směs byla rozdělena na TLC a byla sebrána červená frakce. Při jejím přečišťování na TLC bylo zjištěno, že tato červená část se skládá ze dvou, po jejichž rozdělení, přečištění a změření (NMR spektra 6 a 7) následovala krystalizace ve zkumavkách. Podařilo se připravit jediný vhodnější krystal horní červené frakce, který byl zaslán na rentgenovou difrakční spektroskopii na ÚACH UK. Výsledkem nezdařeného měření byla pouze informace, že se pravděpodobně jednalo o krystal volného ligandu, vzhledem k nečekaně malé velikosti buňky krystalu.



Obr. 6-7: Chromatografické rozdělení reakční směsi třetího monomeru

6.5 POLYMERACE

Pro polymerační reakci byly rozpuštěny první monomer a meziprodukt v poměru 1:1 v dichlormethanu a míchány po dobu jednoho měsíce. Následné měření ukázalo vznik nové látky. Po rozdělení směsi na TLC a vyčištění byly získány tři frakce: červená, jejíž spektrum bylo velmi nečitelné a nepodařila se její krystalizace, růžová a spodní žlutá, u nichž se vyskytl problém s rozpustností, a horní žlutá, jejíž NMR spektrum 8 téměř zcela odpovídá spektru celé reakční směsi.

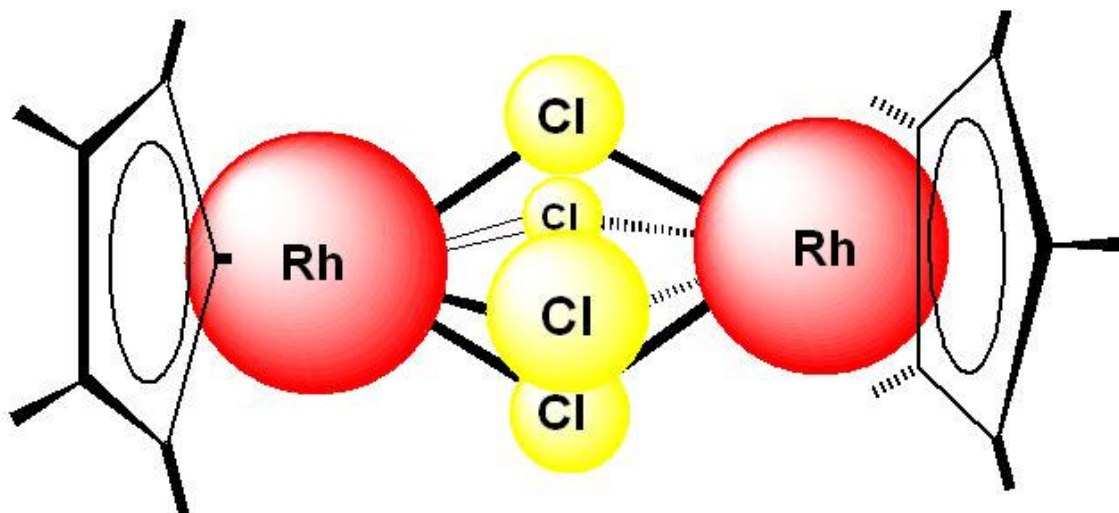
Pro zopakování reakce byl jako rozpouštědlo použit benzen s poměrem výchozích látek 1:1 a reakce byla hned od počátku zahřívána na teplotu 95°C po dobu 16 hodin. Již po několika minutách se změnila barva směsi do tmavě vínově fialové. Následným měřením po zahřívání a 4 dnech byla získána dvě odlišná spektra (viz přílohy). Celá směs byla rozdělena na sloupcové chromatografii a na další výsledky se čeká.



Obr. 6-8: Refluxní aparatura při druhém pokusu o polymeraci

6.6 VKLÁDÁNÍ SLOUČENIN PŘECHODNÝCH KOVŮ

Pro první orientační reakci tohoto typu byl použit první monomer a dimer pentamethyl cyclopentadien rhodium dichlorid (sloučenina se sumárním vzorcem $\text{Rh}_2\text{C}_{20}\text{Cl}_4\text{H}_{30}$ viz obr. 6-9) v poměru 1:1. Reakce probíhala několik dní za pokojové teploty. Poté byla reakční směs rozdělena na TLC. Z plátu byla sebrána jediná (žlutá) frakce a změřena (NMR spektrum 11). Příprava krystalů se nezdařila. Ovšem z počtu signálů ve spektru lze usuzovat na nějaký velmi symetrický boranový shluk pravděpodobně doplněný fragmenty druhé sloučeniny do podoby uzavřeného pravidelného borového mnohostěnu se dvěma vrcholy atomů kovu.



Obr. 6-9²: Schéma kovové sloučeniny

7 VYHODNOCENÍ

Ke kontrole čistoty látek a průběhu reakcí, při rozhodování o změnách reakčních podmínek a pro částečný popis struktury nových sloučenin používám nukleární magnetickou rezonanční spektroskopii jako hlavní analytickou metodu. Proto bylo důležité pochopit její principy [7] a naučit se s ní pracovat, abych mohl analyzovat výsledky měření a byl schopný i sám rozhodovat o postupu práce na projektu. Pokud se v textu nepíše jinak, všechny analýzy a závěry plynou z NMR spekter.

Příprava meziprojektu je velmi rychlá, efektivní a nesetkává se s žádnými problémy ani při rozdělování reakční směsi. Navíc se tato látka zdá být velmi výhodnou pro přípravu monomerů.

V literatuře [8] jsem až dodatečně objevil zmínku o přímé reakci *nido*-dekaboranu se silnými Lewisovými zásadami (jako jsou L1, L2, L3), ale směs musí být zchlazená. Za pokojové teploty k této reakci nedochází, jak jsem ověřil s prvním ligandem. Nedošlo ani k uzavření dekaboranu do *closo*- formy. Raději zůstanu u již ověřených metod.

Příprava prvního monomeru je velmi rychle a jednoduše proveditelná i se separací. Nevznikají při ní žádné vedlejší produkty reakce, proto je její výtěžek téměř stoprocentní. Vzhledem k jeho snadné přípravě ho dále používám na reakce spadající do druhé a třetí fáze projektu.

S přípravou druhého monomeru se již vyskytly menší komplikace. Dlouhé reakční doby byly způsobeny jak rychlostí reakce, tak problémem s docházkou do laboratoře, proto musela být reakce několikrát opakována, aby se přišlo na výhodné reakční podmínky. Podařilo se mi nalézt podmínky pro přeměnu téměř veškeré boranové výchozí látky na produkt. Tím jsem si usnadnil a urychlil rozdělování směsi. Již zmíněným použitím ultrazvukové lázně by bylo možné urychlit reakce, nebýt vzniku *closo*-dekaboranu při jejím působení na reakci k druhému monomeru. Přesto se tato metoda zdá být výhodná, a proto jsem ověřil její vliv na rozpuštěný první monomer. Nedošlo k žádné změně struktury. Při dalších reakcích se ji pokusím opět aplikovat.



Obr. 7-1: Lahvičky s prvním (červeno-hnědým) a druhým (žlutým) monomerem

Vyrobít třetí monomer byl složitější úkol. Při reakcích vznikají různé látky a zdá se, že i rozpadové sloučeniny. Z NMR spekter není možné jednoznačně určit, které signály jsou společné pro jednu sloučeninu. Problém vidím hlavně v proměnlivosti a nepravidelnosti intenzity signálů při opakováních reakce. Nepodařilo se mi nalézt reakční podmínky, při kterých by vznikal selektivně jen jeden produkt, proto jsem směs dělil chromatograficky (obr. 6-7). Separace více boranových produktů ze směsi metodami TLC i sloupcové chromatografie je však podstatně časově náročnější. Výhodou pro mne je, že všechny produkty mají díky chromoforům v ligandu (skupiny zapříčiňující zbarvení) vcelku syté barvy. Po rozdělení jsem našel jak rozpadové sloučeniny nonaboran $B_9H_{13}SMe_2$ a jiné neborové, tak potenciální nový červený monomer (obr. 7-2), jehož následným přečišťováním se na TLC objevily dvě červené frakce s téměř stejnými NMR spektry. Krystalizací obou frakcí jsem získal jen nepříliš vhodné vzorky pro rentgenovou difrakční spektroskopii. Pouze jsem zjistil, že v červené frakci se nejspíše nachází jen malé množství nové látky. Tato reakce tedy není výhodná pro přípravu monomeru pro následnou polymeraci a již se jí nebudu dále zabývat.



Obr. 7-2: Červená frakce z TLC - reakce k třetímu monomeru

U prvních dvou monomerů se v získaném prášku nachází také obtížně oddělitelný přebytečných ligand. Jedinou nadějnou nepotvrzenou metodou jejich částečného oddělení se zdá být krystalizace z horkého acetonitrilu. Zatím přítomnost přebytečných ligandů není přítěží a při dalších reakcích je pravděpodobné, že spotřebují část meziprojektu na vznik dalších molekul monomerů.

Jako větší problém se jeví zhoršená rozpustnost monomerů v dosud používaných rozpouštědlech, která je pravděpodobně způsobena zvětšující se velikostí molekul. Je možné, že se již podařilo nebo se podaří připravit nějaké zamýšlené oligomery či polymery, ale pro jejich možnou nerozpustnost, a tudíž nevhodnost dosud používaných separačních metod, se na ně nepřišlo. Proto chci dále využívat i NMR pevného stavu, případně jiné metody.

Jediným převládajícím produktem první velmi dlouhé polymerační reakce je rozpadová sloučenina $B_9H_{13}SMe_2$ nebo $B_9H_{13}(L1)$. Při druhém pokusu vznikly odlišné sloučeniny se složitým spektrem, proto jsem se pokusil tuto reakci chromatograficky rozdělit. Zatím jsem neanalyzoval frakce.

Reakce spadající do poslední fáze projektu, tedy vkládání sloučenin přechodných kovů, byla zatím pouze orientační. Na NMR spektru jsou vidět velmi zajímavé signály. Ačkoli se nepodařilo zjistit strukturu této sloučeniny, jeví se tato reakce poměrně slibně a proto ji budu v budoucnu opakovat.

8 ZÁVĚR

Naučil jsem se manipulovat s moderním laboratorním vybavením jako je vakuový rotační odpařovač, distribuční linka inertního plynu a vakua a NMR spektrometr. Osvojil jsem si práci s deskovou (TLC) a sloupcovou chromatografií (nánášení a separace vzorku, hledání rozpouštědel), uzavřenými reakčními aparaturami a podtlakovou filtrací. Zažil jsem si pravidla bezpečnosti v laboratoři při manipulaci se známými i neznámými látkami, tlakovými bombami a byl jsem seznámen s právními předpisy a povinnostmi zaměstnanců ústavu v krizových situacích.

Podařilo se mi úspěšně syntetizovat první dva monomery a nalézt výhodné reakční podmínky, při kterých vznikají téměř pouze požadované produkty. Druhý monomer byla dosud neznámá látka, proto jsem nechal popsat její strukturu měřením RDS. A dále jsem měřil její teplotu tání, která přesahuje zajímavých 360 °C.

Po několika pokusech o přípravu třetího monomeru jsem došel k závěru, že použitými postupy pravděpodobně vzniká jen velmi malé množství třetího monomeru. Separace této nově vzniklé látky, která je potvrzena pouze NMR měřeními, se nezdařila, proto jsem se rozhodl zanechat pokusů o její připravení a popis struktury.

Zatím se zdá, že z proběhlých polymeračních reakcí nevznikly oligomery ani polymery. Nebo je možné, že se zatím nepodařilo tyto řetězce objevit dosud používanými postupy. Proto budu nadále používat oba monomery a vyzkouším i jiné metody analýzy a separace produktů reakce.

Při reakci 1.M se sloučeninou přechodného kovu pravděpodobně vznikla nová sloučenina neznámé struktury. Její přípravou a analýzou se budu ještě zabívat.

Při práci v chemické laboratoři jsem dosud strávil asi 150 hodin. V projektu hodlám i nadále pokračovat (do srpna 2007) a chtěl bych dosažené výsledky publikovat ve vědeckém časopise.

9 PODĚKOVÁNÍ

Účast na tomto projektu mě velmi dobře seznámila s výzkumným prostředím a dala mi mnoho nových zkušeností s prací s moderním laboratorním vybavením a metodami syntézy a analýzy anorganických sloučenin. Také mě naučila aplikovat doposud získané poznatky v praxi, dala mi poznat neúprosně běžící čas, který při práci v laboratoři ubíhá ještě mnohem rychleji, a zabrala mnoho času, který není téměř vidět. Přesto toho vůbec nelituji a pomocí prezentace zpracovaných výsledků projektu na soutěži AMAVET, z jejíhož celonárodního kola jsem postoupil na výstavu belgických studentských prací v Bruselu, jsem navštívil zahraničí. Jakožto účastník projektu Otevřená věda jsem vystoupil koncem září 2006 na Studentské vědecké konferenci a vyzkoušel si prezentaci před širokým publikem. Prezentoval jsem i na Týdnu vědy a techniky 2006 o dva měsíce později a zažil nervozitu z radiového i televizního natáčení. Všechny tyto zkušenosti mi daly hodně.

Tímto bych chtěl poděkovat projektu Otevřená věda, který mi vše zmíněné umožnil. Nejvíce pak vděčím mému skvělému vedoucímu na ÚACH AV ČR, Dr. Michaelu Londesborough PhD., jehož pracovním nasazením a nadšením do objevování nových sloučenin jsem se nakazil. Bez jeho nároků na mou samostatnost bych se nikdy takto brzo nenaučil již zmíněné metody a nepoznal bych co skutečná vědecká činnost obnáší.

10 POUŽITÁ LITERATURA:

1. Londesborough, M.G.S. Two Potential Pyridine-Borane Oligomer And Polymer Building Blocks. ..., C. Price, M. Thornton-Pett, W.Clegg, J. D. Kennedy, *Inorganic Chemistry Communications* 2, **1999**.
2. M.G.S. Londesborough, *Thesis: New Developments in Macropolyhedral Metallaborane Chemistry*, University of Leeds, **2002**.
3. Bould, J. Macropolyhedral Boron-Containing Cluster Chemistry, M.G.S. Londesborough, K. Wade, W. Clegg, J.D. Kennedy, ..., *Journal of Organometallic Chemistry*, 657, 1-2 , **2002**, 256-261.
4. Bould, J. Triple Linking Of The Decaboranyl Cluster. Structure Of [(SME2)(2)B10H10(B10H13)(2)] ..., U. Dorfler, W. Clegg, S.J. Teat, M. Thornton-Pett, J.D. Kennedy, *Chemical Communications*, 18, **2001**, 1788-1789.
5. E.L. Muetterties, *Boron hydride Chemistry*, New York, Academic press, **1975** ISBN 0-12-509650-X
6. Schaeffer, R. A New Type Of Substituted Borane, *J. Am. Chem. Soc.*, 79, **1957**, 1006.
7. *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy: Theoretical principles* [online], <http://www.shu.ac.uk/schools/sci/chem/tutorials/molspec/nmr1.htm> , [cit. 2005-11-21]
8. Cendrowskiguillaume, S.M. Reactivity Of Decaborane(14) With Pyridine - Synthesis And Characterization Of The First 6,6-Substituted Isomer Of Nido-B10h14, 6,6-(C5h5n)(2)B10h12, And Application Of B-11-B-11 Double-Quantum NMR-Spectroscopy, Oloughlin J.L., Pelczer I., Spencer J.T., *Inorganic chemistry*, 34 (15), **1995**, 3935-3941

11 SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 3-2²: Změřená struktura prvního monomeru metodou RDS	8
Obr. 3-3¹: Diboran B ₂ H ₆ je nejjednodušší zástupce boranů	9
Obr. 3-4¹: Modely <i>nido</i> -dekaboranu vlevo a <i>arachno</i> -dekaboranu vpravo	10
Obr. 4-1: Číslování pozic dekaboranu	12
Obr. 4-2¹: 4,4'-bipyridyl (L1)	13
Obr. 4-3¹: 1,2 (4-pyridyl)ethan (L2)	14
Obr. 4-4¹: 4,4'-bifenyldikarbonitril (L3)	14
Obr. 4-5¹: Modelové schéma vzniku monomerů	16
Obr. 5-1²: Ukázka ¹¹ B { ¹ H } NMR spektra <i>nido</i> -dekaboranu a symetrie molekuly s odpovídajícími si signály	17
Obr. 5-2: Velký krystal druhého monomeru (2.M) na Petriho misce (d ≈ 5cm)	18
Obr. 6-1¹: Model meziprojektu - 6,9-(SMe ₂) ₂ B ₁₀ H ₁₂	19
Obr. 6-2¹: Model prvního monomeru – 6,9-bis(4,4'-bipyridyl)dekaboran	20
Obr. 6-3¹: Model druhého monomeru - 6,9-bis(1,2-di(4-pyridyl)ethan)dekaboranu	21
Obr. 6-4: Reakční baňka při přípravě druhého monomeru	22
Obr. 6-5¹: Model předpokládaného třetího monomeru	23
Obr. 6-6¹: Model substituovaného nonaboranu	24
Obr. 6-7: Chromatografické rozdělení reakční směsi třetího monomeru	24
Obr. 6-8: Refluxní aparatura při druhém pokusu o polymeraci	25
Obr. 6-9²: Schéma kovové sloučeniny	26
Obr. 7-1: Lahvičky s prvním (červeno-hnědým) a druhým (žlutým) monomerem	28
Obr. 7-2: Červená frakce z TLC - reakce k třetímu monomeru	29

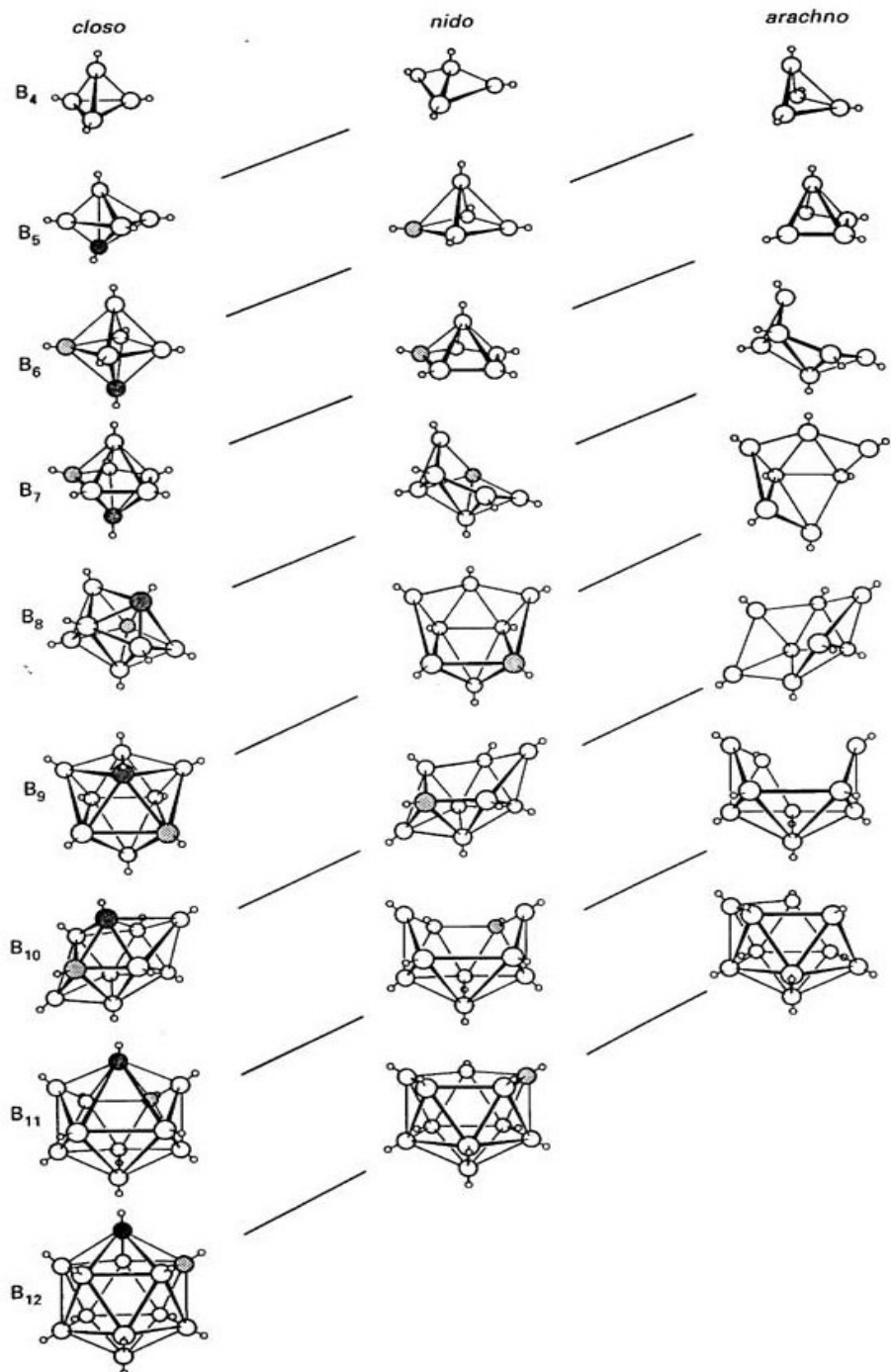
Modely sloučenin byly vytvořeny v programech:

1. ArgusLab 4.0.1
2. ChemDraw Pro 10

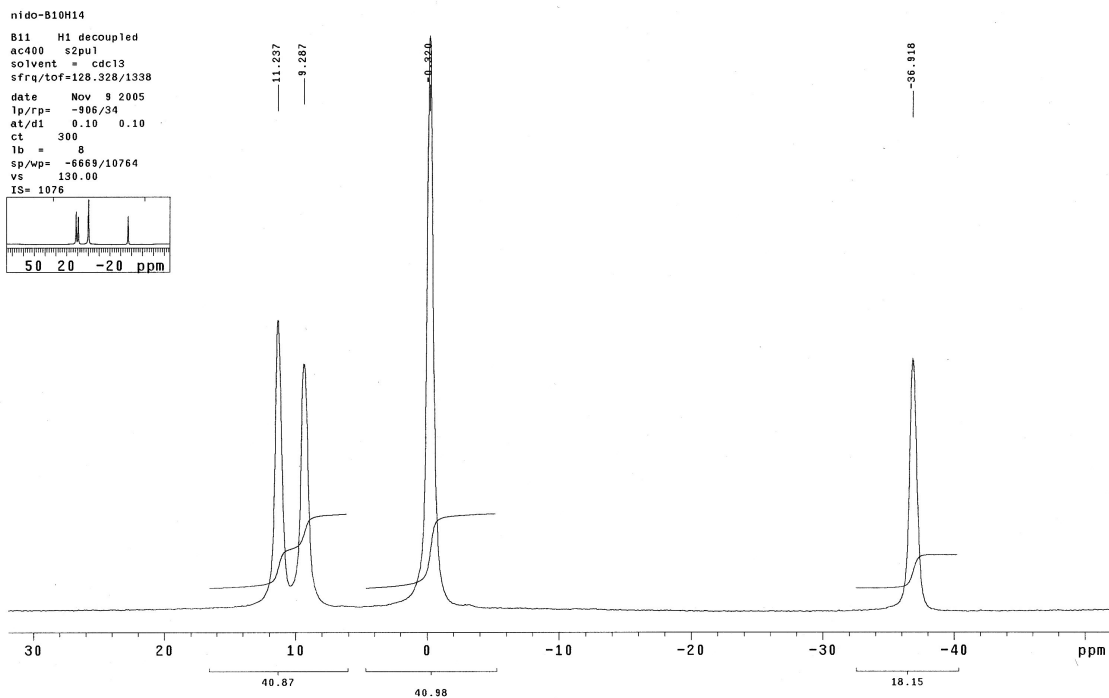
(značeno indexy ¹ a ² za čísla obrázků případně za popisky krystalové struktury v přílohách)

12 PŘÍLOHY

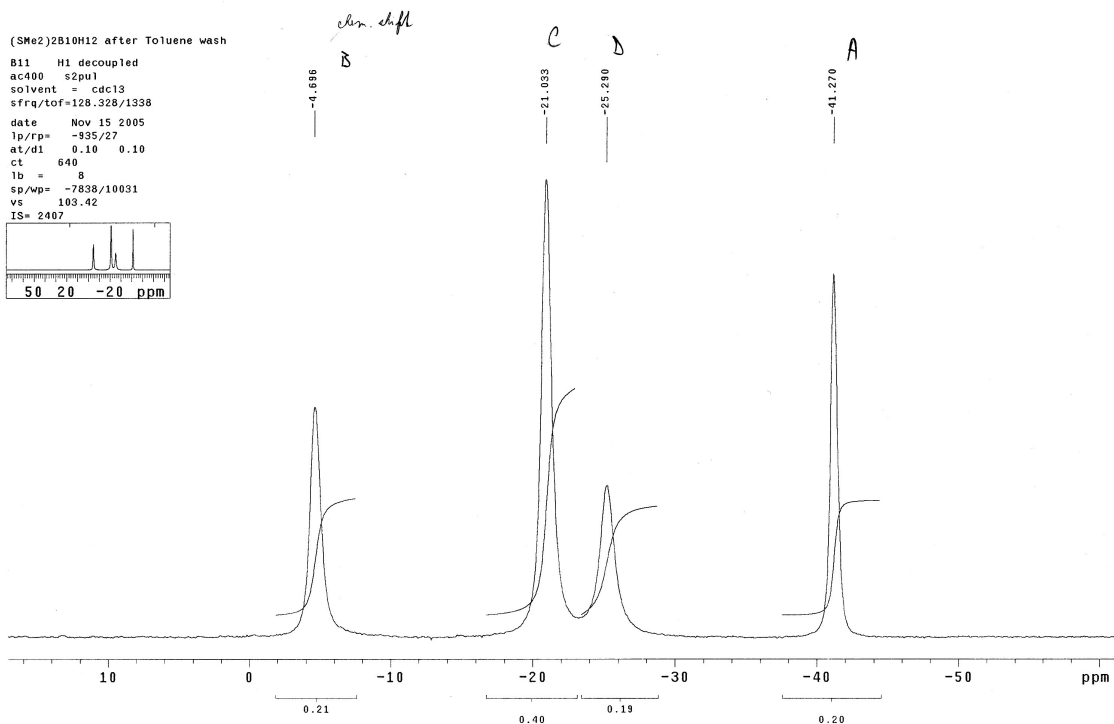
12.1 ZÁKLADNÍ ŘADA BORANŮ



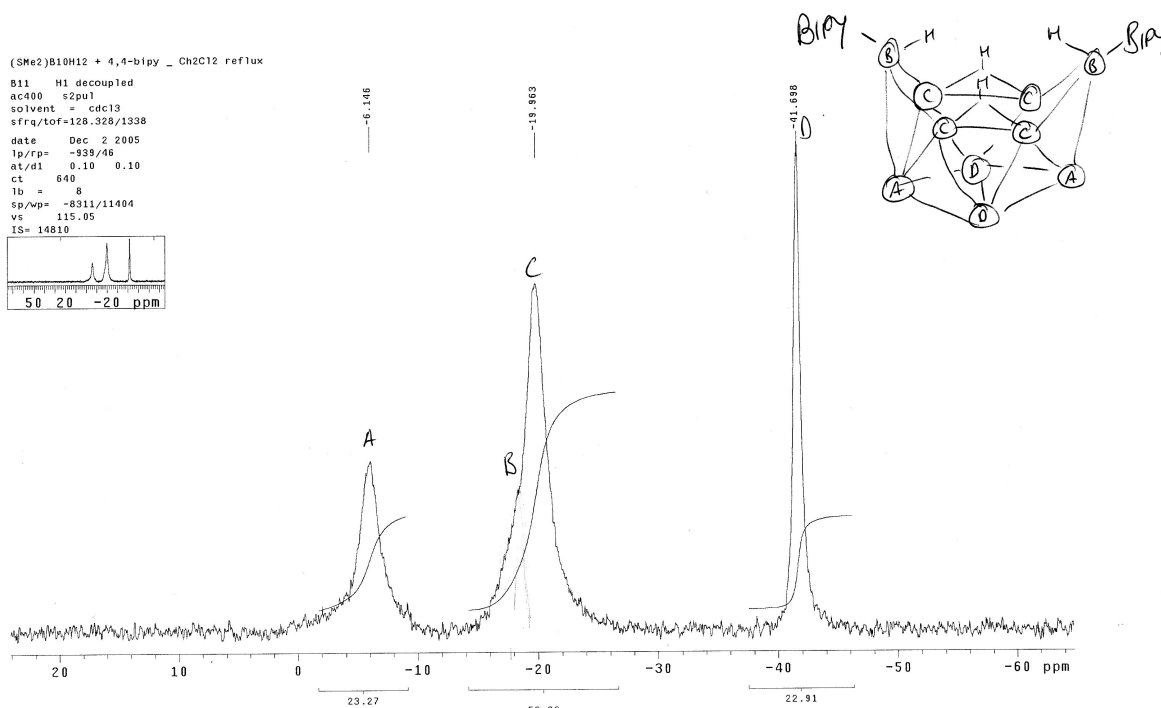
12.2 NMR SPEKTRA



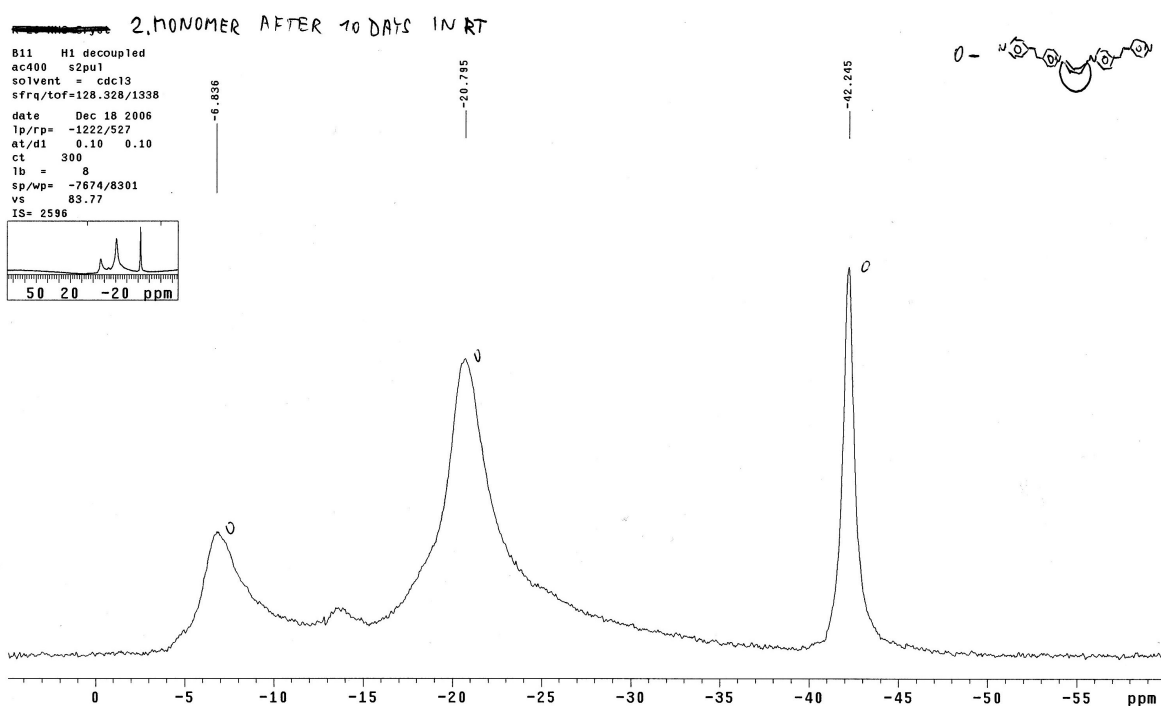
NMR spektrum 1: Výchozí látka nido-dekaboran



NMR spektrum 2: Meziprodukt 6,9-bisdimethylsulfidát dekaboranu



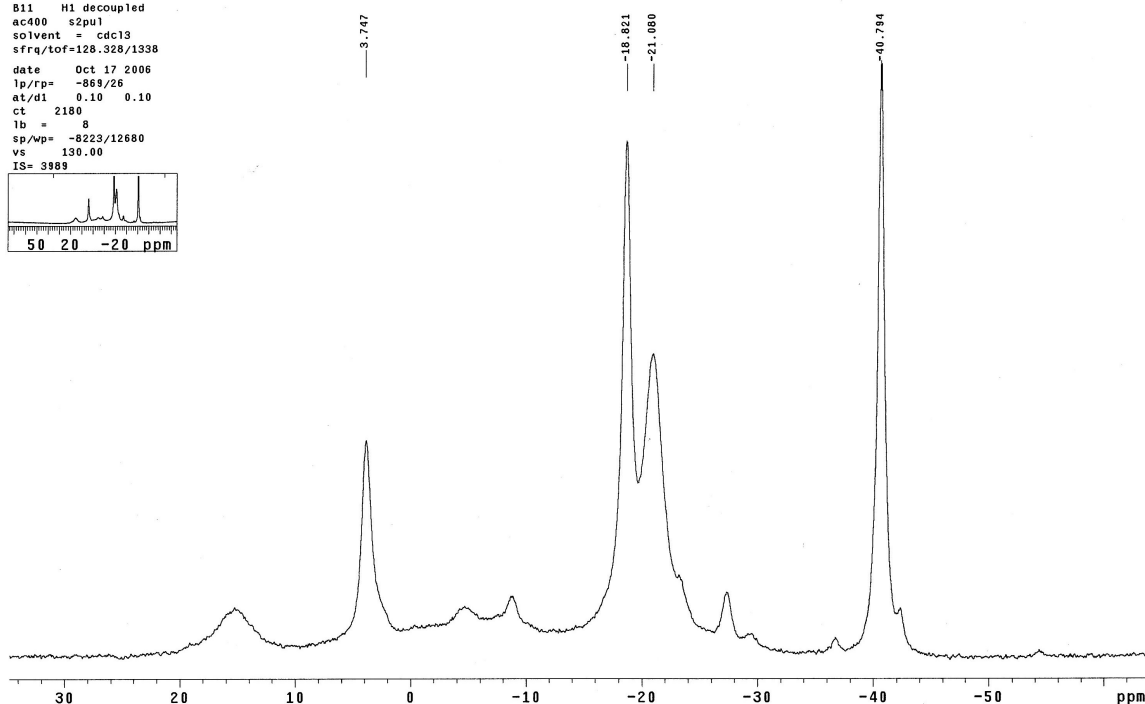
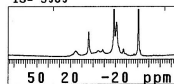
NMR spektrum 3: První monomer – 6,9-bis(4,4'-bipyridyl)dekaboran



NMR spektrum 4: Druhý monomer - 6,9-bis(1,2-di(4-pyridyl)ethan)dekaboran

Michal - 3rd monomer - red (NC-Ph-Ph-CN)2B10H12

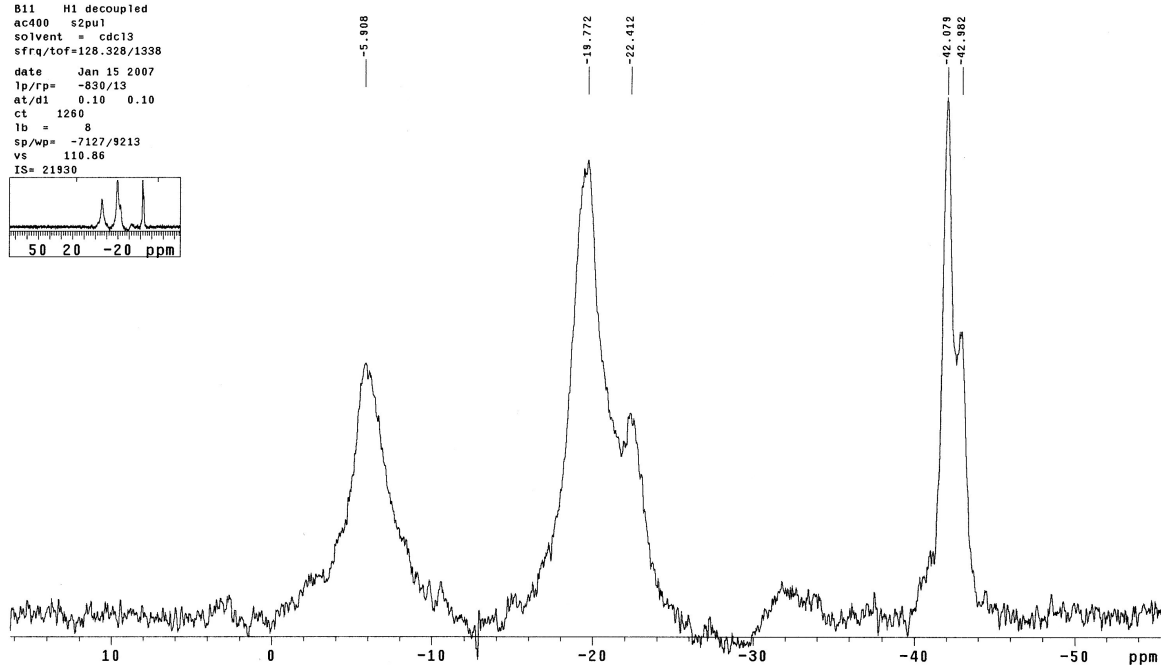
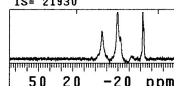
B11 H1 decoupled
ac400 s2pul
solvent = cdc13
sfrq/tof=128.328/1338
date Oct 17 2006
lp/rp= -869/26
at/d1 0.10 0.10
ct 2180
lb = 8
sp/wp= -8223/12680
vs 130.00
IS= 3889



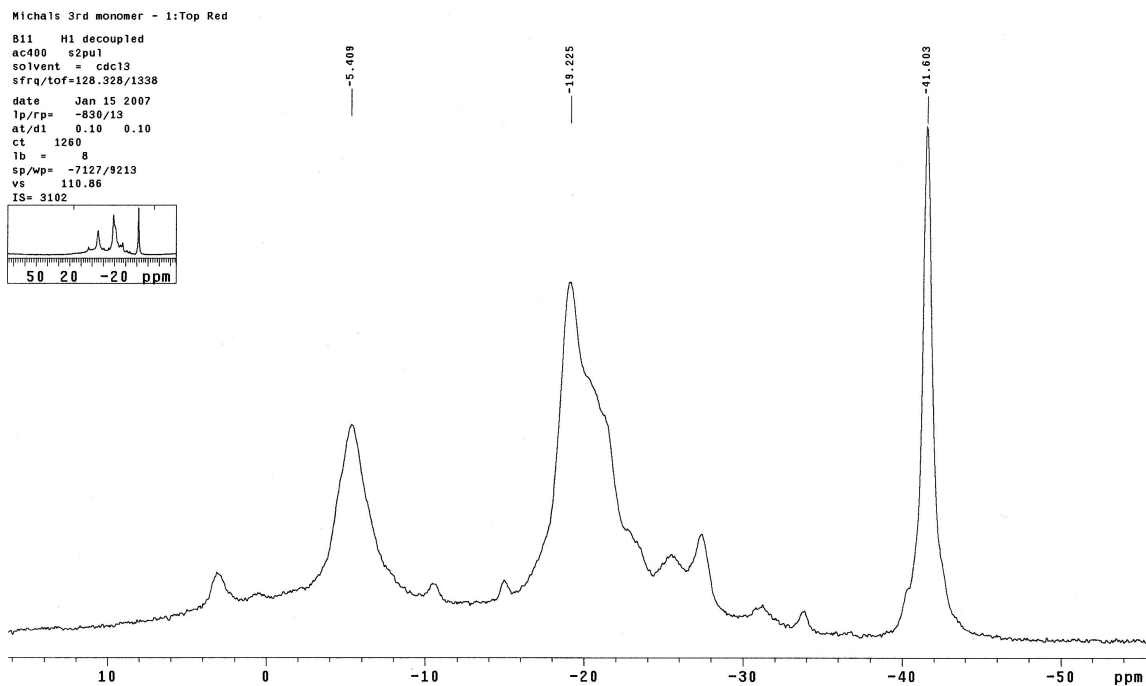
NMR spektrum 5: Pravděpodobně třetí monomer zatím neznámé struktury (červená frakce)

Michals 3rd monomer - 2:Bottom Red

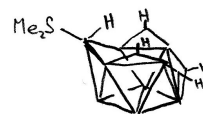
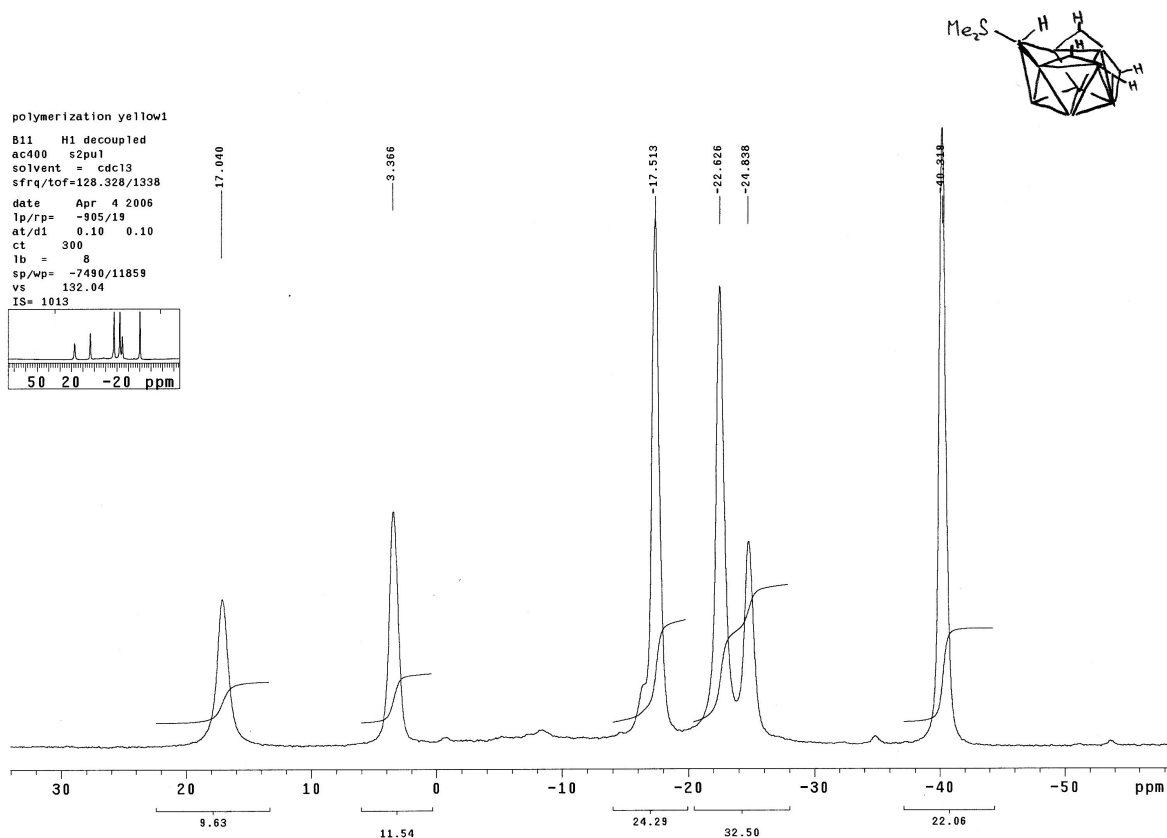
B11 H1 decoupled
ac400 s2pul
solvent = cdc13
sfrq/tof=128.328/1338
date Jan 15 2007
lp/rp= -830/13
at/d1 0.10 0.10
ct 1260
lb = 8
sp/wp= -7127/9213
vs 110.86
IS= 21930



NMR spektrum 6: Spodní červená část možného třetího monomeru na TLC

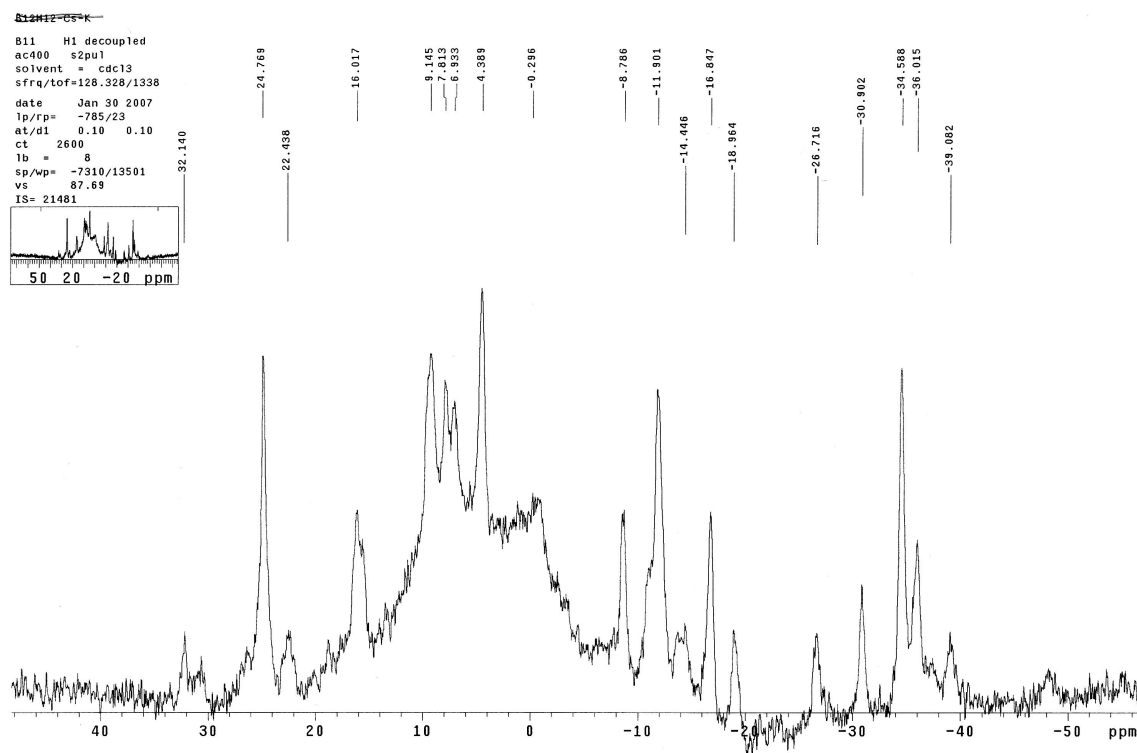


NMR spektrum 7: Horní červená část možného třetího monomeru na TLC

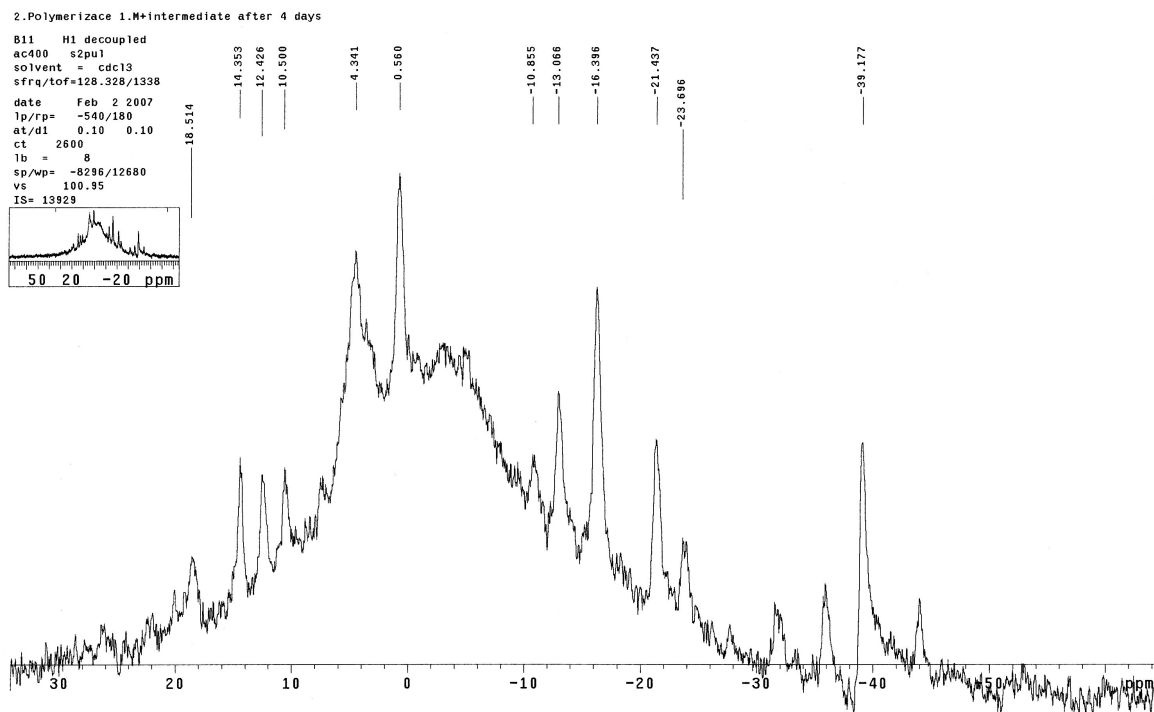


NMR spektrum 8: Hlavní produkt první polymerační reakce prvního monomeru

Monomer 1 + $\text{B}_{10}\text{H}_{12}(\text{SMe})_2$

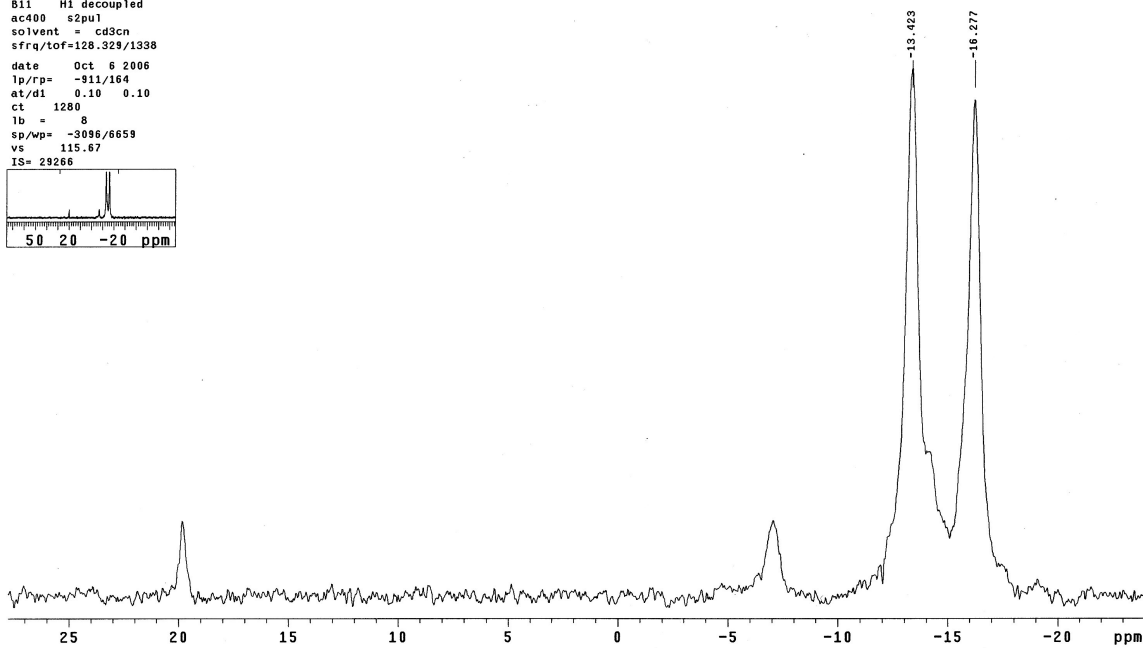
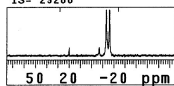


NMR spektrum 9: Druhá polymerační reakce 1.M po zahřívání



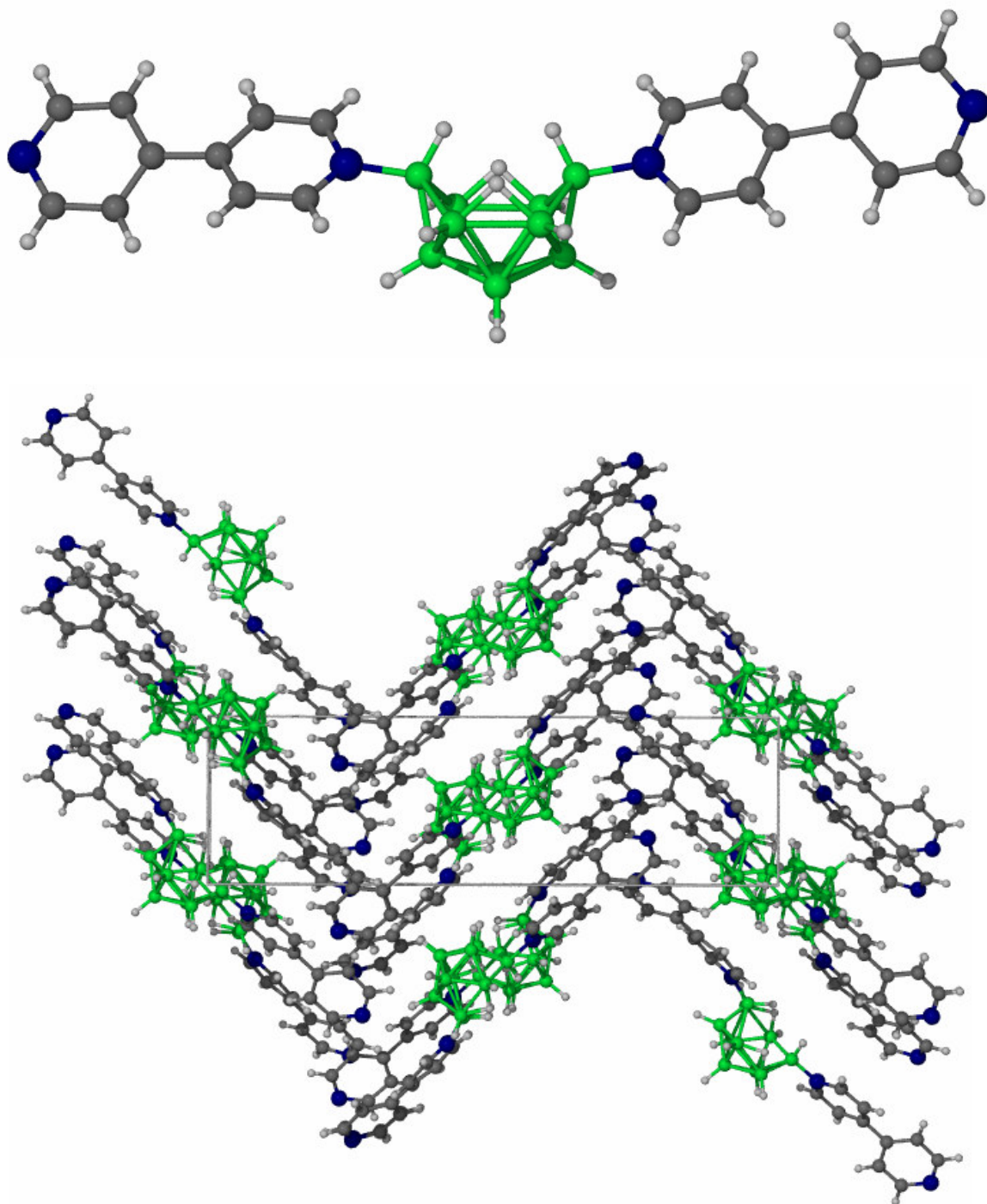
NMR spektrum 10: Druhá polymerační reakce 1.M po zahřívání a 4 dnech

bis-bipy + Rh - yellow
B11 H1 decoupled
ac400 s2pul
solvent = cd3cn
sfrq/tof=128.329/1338
date Oct 8 2006
fp/rp= -911/164
at/dl 0.10 0.10
ct 1280
lb = 8
sp/wp= -3096/6659
vs 115.67
IS= 29266

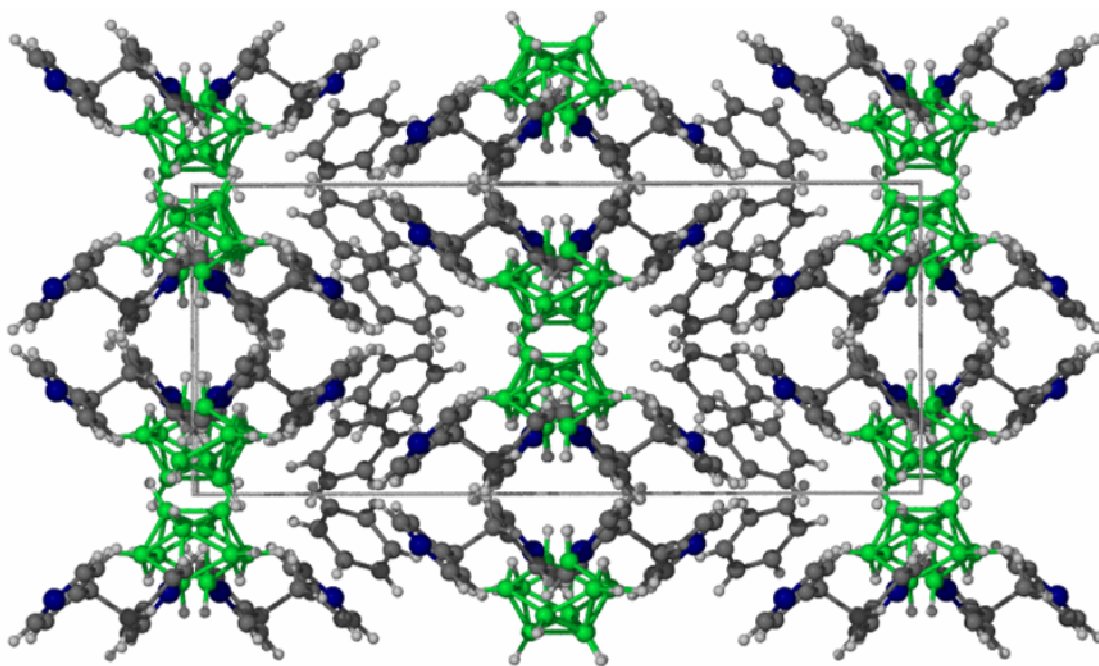
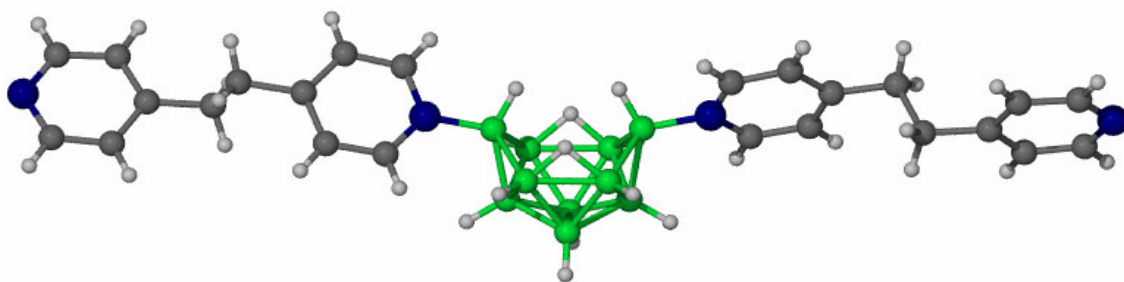


NMR spektrum 11: První reakce sloučeniny přechodného kovu s 1.M

12.3 RENTGENOVÁ DIFRAKČNÍ SPEKTROSKOPIE



Krystalová struktura prvního monomeru a uspořádání jedné buňky krystalu²



Krystalová struktura druhého monomeru a uspořádání buňky jeho krystalu²