

# C6190 Pokročilá anorganická chemie - praktikum

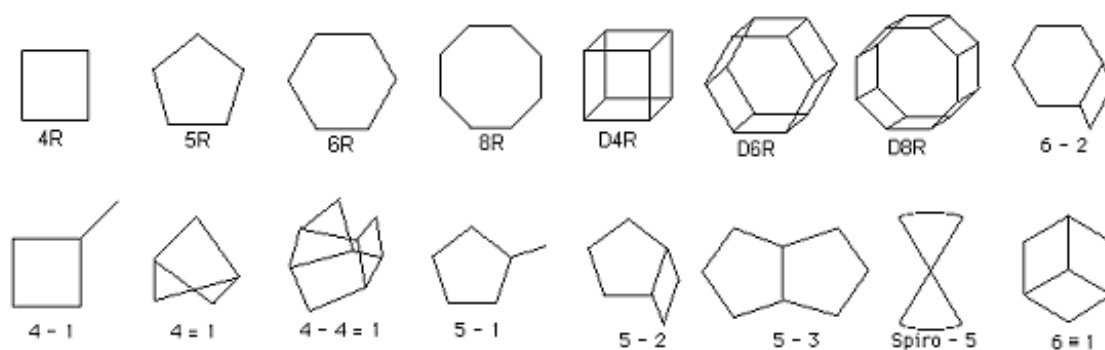
Úloha 3. Příprava cyklického aluminofosfátu (Mgr. M. Kejík, Dr. I. Doroshenko, Prof. J. Pinkas)

## 1. ÚVOD

Snahou moderní anorganické chemie je připravit syntetické materiály podobné materiálům vyskytujícím se v přírodě a tyto nové materiály dále modifikovat tak, aby měly co nejvýhodnější chemické, mechanické, elektrické, optické a jiné vlastnosti.

Mezi látky, které v současné době nacházejí stále větší využití v průmyslu patří zeolity a syntetické materiály se strukturou analogickou struktuře zeolitů. Ty jsou tvořeny třírozměrnou sítí tetraedrů  $TO_4$  propojených všemi vrcholy. Úhel  $T - O - T$  se může měnit v rozmezí  $125^\circ - 180^\circ$ . Tyto tetraedry jsou primární stavební jednotky ve všech klasických zeolitických strukturách. Většina z asi 130 známých struktur může být vytvořena pomocí jednoho typu tzv. sekundárních stavebních jednotek (SBU). Některé struktury musí být popsány pomocí dvou jednotek SBU.

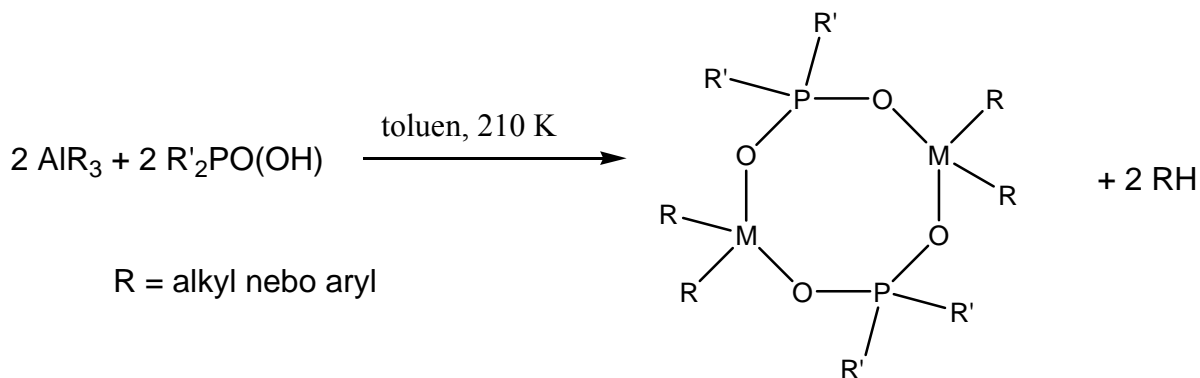
Zeolity jsou přírodní nebo syntetické krystalické hlinitokřemičitany s trojrozměrnou strukturou. Nacházejí široké využití v různých oblastech, např. jako katalyzátory, iontoměniče, adsorbenty a sušící činidla.<sup>1</sup>



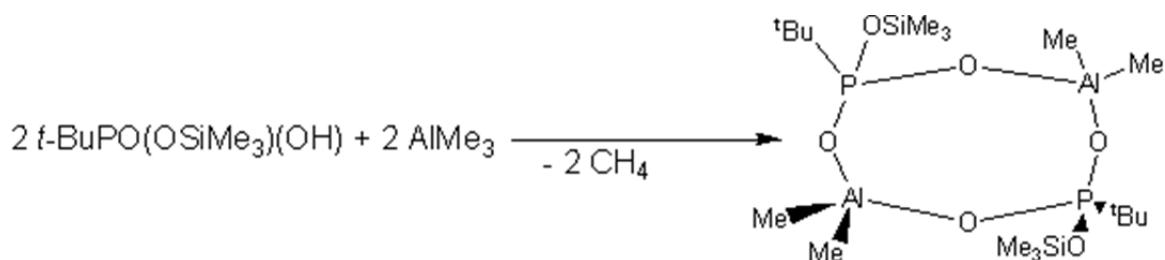
Obr. 1 Sekundární stavební jednotky

Kombinacemi SBU lze vytvořit trojrozměrné zeolitické sítě. Na obr. 1. jsou znázorněny struktury těchto jednotek. Pokud dokážeme vhodně substituovat tyto jednotky reaktivními skupinami, měli bychom být schopni vytvářet syntetické analogy přírodních zeolitů jejich kondenzací. Využití těchto stavebních bloků je výhodné, protože tyto látky jsou rozpustné v organických rozpouštědlech, což umožňuje použití např. NMR spektroskopie pro charakterizaci produktů a studium reakčního mechanismu.<sup>2</sup>

SBU typu 4R můžeme připravit mnoha způsoby. Mezi nejčastější patří reakce kyseliny dialkylfosfinové s trialkylalanem. Při reakci dochází k uvolňování příslušného alkanu.<sup>3</sup>

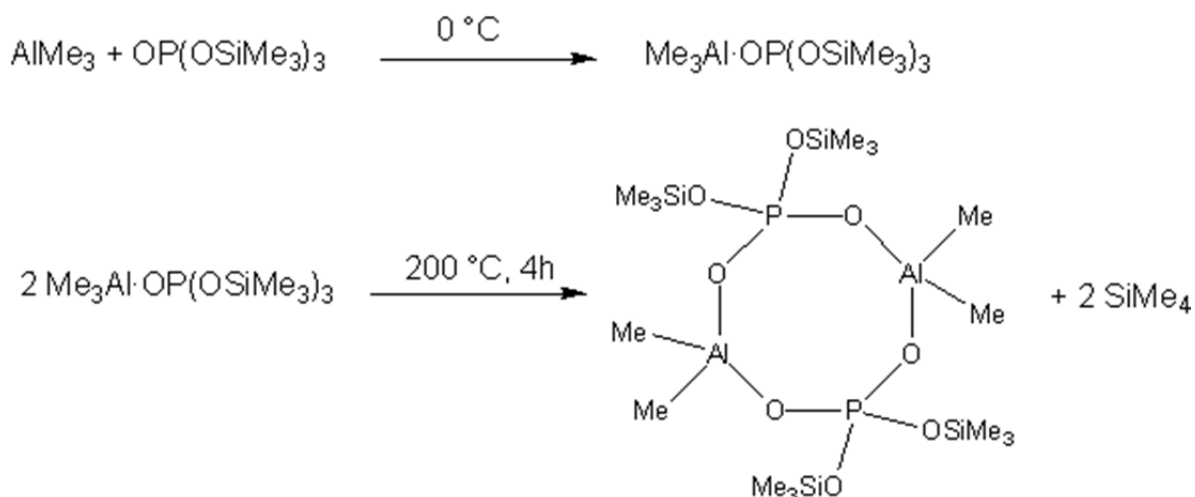


Další možným způsobem přípravy těchto cyklických látek je reakce trimethylsilylesteru kyseliny *tert*-butylfosfonové s trimethylalanem,<sup>4</sup> kterou popsal v roce 2001 Chakraborty a kol.. Reakci provedli při 0 °C v hexanu. Vznik dimeru byl doprovázen eliminací methanu. Výtěžek reakce byl 90%.



V této úloze využijeme pro syntézu molekuly typu 4R další možnou reakci, která probíhá ve dvou krocích. Nejprve se připraví adukt  $\text{OP}(\text{OSiMe}_3)_3 \cdot \text{AlMe}_3$ , následuje termická dealkylsilylace, která poskytne konečný cyklický produkt.<sup>5</sup>

## 2. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST



Syntéza probíhá ve dvou krocích, nejprve se připraví adukt  $\text{OP}(\text{OSiMe}_3)_3 \cdot \text{AlMe}_3$ . Potom následuje termická dealkylsilylace, která poskytne konečný produkt.<sup>5</sup>

K roztoku tris(trimethylsilyl)esteru kyseliny fosforečné (12,58 g, 40,00 mmol) v suchém toluenu (150 ml) ochlazeném na 0 °C pomalu přidáme trimethylalan (22 ml, 44 mmol, 2 M v toluenu). Po pomalém ohřátí roztoku na laboratorní teplotu vakuově oddestilujeme veškeré těkavé látky.

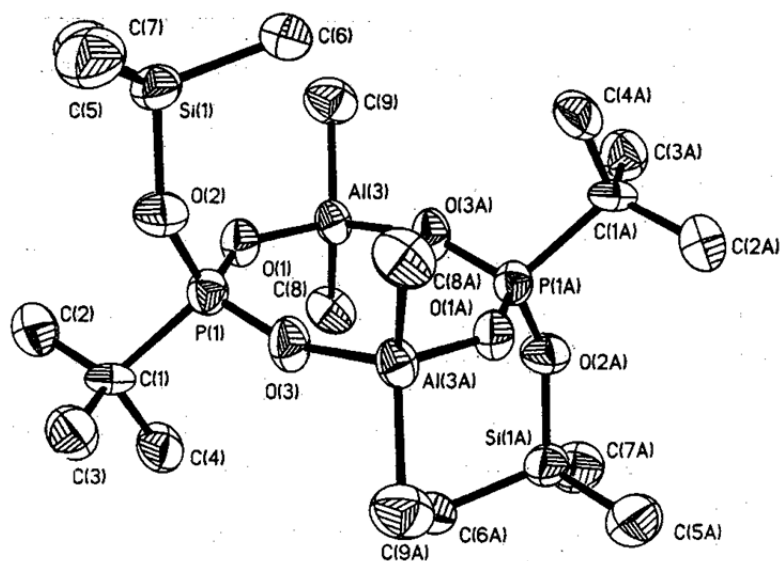
Produkt předchozí reakce zahřejeme v sublimačním aparátku při atmosférickém tlaku na teplotu 200 °C po dobu 4 hodin. Krystalický produkt dealkylsilylační reakce, který zkondenzoval na chladícím prstu resublimujeme při 120 °C ve vakuu olejové vývěvy.

### 3. POUŽITÁ LITERATURA

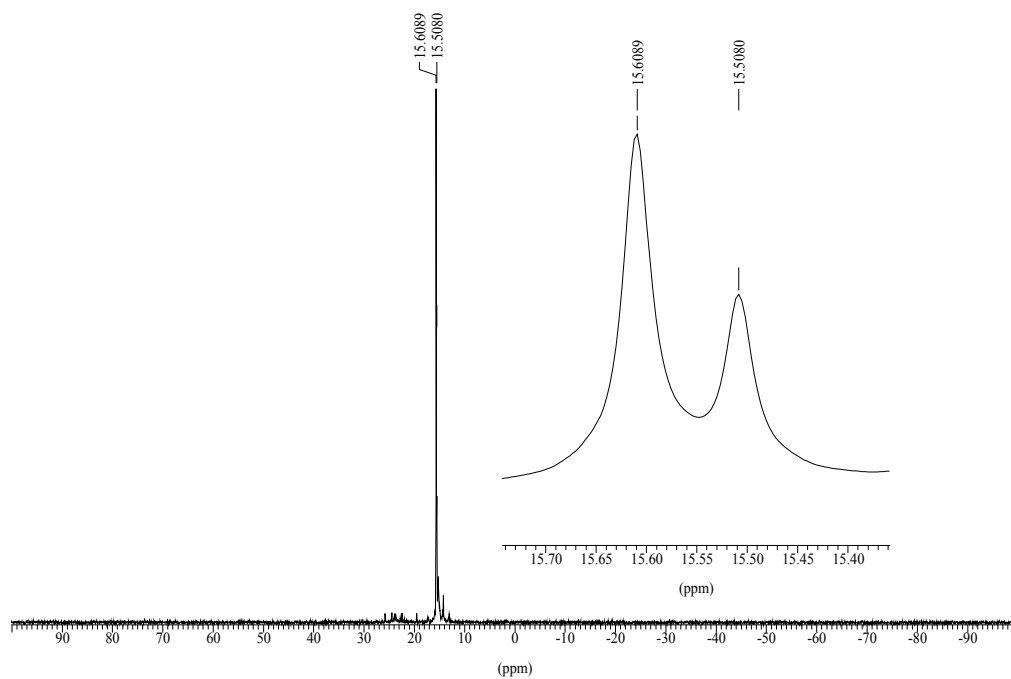
- 1) Čejka J., Žilková N., *Chem. Listy* **2000**, 94, 278
- 2) Azaïs T., Bonhomme-Coury L., Vaisserman J., Maquet J., Bonhomme C. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 2838
- 3) Corker J.M, Browning D.J, Webster M.; *Acta Cryst.* **1996**, C52, 583
- 4) Chakraborty D. et al.; *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 2620
- 5) Pinkas J., Chakraborty D., Yang Y., Murugavel R., Noltemeyer M, and Roesky H.W. *Organometallics* **1999**, 18, 523-528

### 4. ÚKOLY

1. Připravte  $[\text{Me}_2\text{Al}(\text{O})_2\text{P}(\text{OSiMe}_3)_2]_2$  dle uvedeného návodu. Vypočtete výtěžek preparace. Změřte teplotu tání v zatavené kapiláře. Porovnejte zjištěnou hodnotu s literaturou.
2. Změřte IR spektrum v KBr tabletě. Přiřaďte vibraci P=O k příslušnému pásu.
3. Naměřte spektra  $^1\text{H}$  a  $^{31}\text{P}$  NMR a stanovte čistotu výsledného produktu. Přiřaďte signály jednotlivým skupinám a posuďte, zda jejich počet, intenzita a multiplicita odpovídají symetrii předpokládané molekuly.
4. Zjistěte vazebné délky Al-O, P-O, Al-C a vazebné úhly Al-O-P v molekule  $[\text{Me}_2\text{Al}(\text{O})_2\text{P}(\text{OSiMe}_3)_2]_2$  a porovnejte je s hodnotami pro obdobné sloučeniny z literatury.
5. Analogická sloučenina  $[\text{Me}_2\text{Al}(\text{O})_2\text{P}(\text{OSiMe}_3)(^t\text{Bu})]_2$ , jejíž molekulovou strukturu vidíte na obr. 1, poskytuje  $^{31}\text{P}$  NMR spektrum (viz. obr. 2) se dvěma signály. Vysvětlíte jejich původ.
6. Vyhledejte v literatuře chemické posuny  $^{31}\text{P}$  NMR pro sloučeniny typu D4R a D6R.



**Obr. 1** Molekulová struktura  $[\text{Me}_2\text{Al}(\text{O})_2\text{P}(\text{OSiMe}_3)(\text{tBu})]_2$



**Obr. 2**  $^{31}\text{P}$  NMR spektrum  $[\text{Me}_2\text{Al}(\text{O})_2\text{P}(\text{OSiMe}_3)(\text{tBu})]_2$