Univerzita Pardubice

Fakulta chemicko-technologická

Katedra obecné a anorganické chemie

Syntéza a charakterizace ne-, di- a asymetrických amidinátů lithných

Disertační práce

AUTOR PRÁCE: Ing. Martin Novotný

VEDOUCÍ PRÁCE: prof. Ing. Aleš Růžička, Ph.D.

2018

University of Pardubice

Faculty of Chemical Technology

Department of General and Inorganic Chemistry

Synthesis and characterization of non-, dis- and asymmetric lithium amidinates

Doctoral Thesis

AUTHOR: Ing. Martin Novotný

SUPERVISOR: prof. Ing. Aleš Růžička, Ph.D.

2018

Dizertační práce byla vypracována na Katedře obecné a anorganické chemie Fakulty chemicko-technologické při Univerzitě Pardubice v letech 2010-2018

Kandidát:

Ing. Martin Novotný

Oponenti disertační práce:

1. Ing. Jan Sýkora, Ph.D., ÚChP AV Praha

2. prof. Ing. Antonín Lyčka, DrSc., VÚOS a.s., Rybitví

3. prof. Ing. Marian Koman, DrSc., STU Bratislava

Disertační práce bude obhajována 12. 9. 2018 na půdě Univerzity Pardubice před komisí oponentů disertační práce. Předsedou komise oponentů bude prof. Ing. Zdeněk Černošek, CSc.

Disertační práce je k dispozici v Univerzitní knihovně Univerzity Pardubice.

Prohlašuji:

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

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

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

V Pardubicích dne

Martin Novotný

Na tomto místě bych rád poděkoval svému školiteli prof. Ing. Aleši Růžičkovi, Ph. D. za odborné vedení během doktorského studia a za cenné rady v průběhu celého studia na Katedře obecné a anorganické chemie. Dále bych chtěl poděkovat Ing. Zdeňce Růžičkové, Ph D. za provedení rentgenostrukturních analýz, Ing. Petru Švecovi, Ph. D. za konzultace NMR spekter a celému kolektivu skupiny prof. Růžičky za všestrannou pomoc.

Dále bych rád poděkoval svým rodičům, bez jejichž finanční a psychické podpory bych studium nemohl absolvovat.

Tato práce vznikla za finanční podpory Grantové Agentury ČR, projekty č. P207/12/223 a 17-10377S.

ANOTACE

Tato disertační práce je rozdělena do třech základních kapitol, a to podle typu popisovaného ligandu vytvářejícího příslušný komplex s atomem lithia. Prvním popisovaným typem ligandů jsou nesymetrické amidináty, které nemají žádnou osu ani bod symetrie. U těchto amidinátů je centrální N-C-N skelet substituován na jedné straně trimethylsilyl skupinou a na straně druhé aromatickým, nebo alifatickým substituentem. Pozornost je zde kladena především na substituenty, které se liší svou sterickou náročností.

Druhou skupinou popisovaných ligandů jsou disymetrické amidináty, které nemají žádnou osu symetrie, ale lze u nich najít střed symetrie. Tyto disymetrické amidináty byly připraveny z 1,3- , nebo 1,4-dikyanobenzenu, a podle toho u nich lze pozorovat lineární, nebo lomený tvar molekuly. Zároveň má typ výchozího dikyanobenzenu zásadní vliv na sterickou náročnost celé molekuly a z toho vyplývající reakční rychlost.

Třetím typem připravených ligandů jsou nesymetrické amidináty, u nichž se opět vychází z 1,3- a 1,4-dikyanobenzenu jako základního stavebního kamene, ale každá z CN skupin základního skeletu je podrobena reakci s jiným amidem, což vede ke vzniku kompletně nesymetrických struktur.

Posledním typem připravených a popsaných struktur jsou nesymetrické diiminoisoindoly, které vznikají reakcí 1,2-dikyanobenzenu s příslušným amidem lithným.

KLÍČOVÁ SLOVA

N-chelatující ligand; amidinát; diiminoisoindol; lithium; struktura; amid; NMR; XRD

ANNOTATION

This Ph.D. thesis is divided into three main chapters. Each chapter is focused on different group of substituents coordinating lithium atom. First type of ligand described in this thesis is nonsymmetrical amidinate which has no point or axis of symmetry. In these compounds central N-C-N group carries trimethylsilyl substituent on one nitrogen and aromatic or aliphatic substituent on the other nitrogen. Special attention was paid to ligands with different steric demands.

Second described group of ligands are dissymmetrical bisamidinates with no axis of symmetry but with a point of symmetry and to asymmetrical bisamidinates with no point or axis of symmetry.

Last type of prepared compounds are based on 1,2-dicyanobenzene. Reaction of 1,2-dicyanobenzene with corresponding amide gives nonsymmetrical lithium diiminoisoindole.

KEYWORDS

N-chelating ligand; amidinate; diiminoisoindole; lithium; amide; NMR; XRD; structure

OBSAH

Úvod 11
1 Teoretická část 15
1.1 N-chelatující sloučeniny 15
1.1.1 β-diketiminát 15
1.1.2 Guanidináty 17
1.1.3 Amidináty 18
1.1.4 Diiminoisoindoly 39
2 Experimentální část 42
2.1 Metody strukturního výzkumu 42
2.1.1 Multinukleární NMR spektroskopie 42
2.1.2 NMR spektroskopie v pevné fázi 43
2.1.3 Elementární analýza 43
2.1.4 Bod tání 43
2.1.5 Rentgenostrukturní analýza 43
2.2 Nesymetrické amidináty 44
2.2.1 Obecný způsob přípravy nesymetrických amidinátů 44
2.3 Disymetrické bisamidináty 50
2.3.1 Příprava dissymetrických amidinátů 50
2.3.2 Obecný způsob přípravy nesymetrických diiminoisoindolů 63
3 Diskuze 68
3.1 Syntéza a charakterizace výchozích anilidů 68
3.2 Syntéza a charakterizace nesymetrických amidinátů 68
3.3 Syntéza a charakterizace disymetrických bisamidinátů 78
3.3.1 Syntéza disymetrických amidinátů 78
3.3.2 Studium pomocí NMR spektroskopie v roztocích 81
3.3.3 Charakterizace v pevné fázi 82
3.4 Syntéza a charakterizace isoindolů 90
4 Závěr 95
5 Použitá literatura 97
6 Přílohy 100
6.1 Publikace v rámci disertační práce 100
6.2 Publikace mimo disertační práci 101

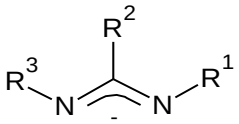
Seznam zkratek:

n-Bu (^{n}Bu)	butyl
t-Bu (^{t}Bu)	1,1-dimethylethyl
i-Pr (^{i}Pr)	1-methylethyl
Bz	benzyl
Cy	cyklohexyl
Et	ethyl
Ln	lanthanoid
M	kov
Me	methyl
My	myrthanyl
py	pyridin
THF	tetrahydrofuran
TMEDA	tetramethylethylendiamin
Ph	fenyl
Dmp	2,6-dimethylfenyl
Dipp	2,6-diisoipropylfenyl

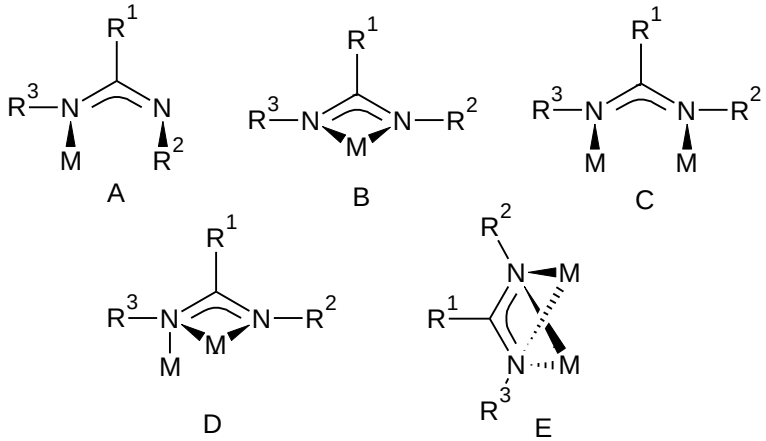
Úvod

Chemie organokovových a koordinačních sloučenin kovů v nižších oxidačních stavech doznala v posledních několika dekádách značného rozvoje, konkrétně v oblasti ligandů, které svými sterickými a elektron-donorními schopnostmi mají možnost stabilizovat prvky přechodné i nepřechodné.

Amidináty, formálně deriváty karboxylových kyselin, obecného vzorce $[R^1NC(R^2)NR^3]^-$ (R^1, R^3 ~ C, Si substituent, R^2 ~ C substituent, nebo H; Obrázek 1) jsou ligandy s formálním nábojem 1-. Díky svým vazebným možnostem nalezly uplatnění jako monodentátní (A), bidentátní (B), můstkové (C), η^1:κ^2 bimetalické (D) a κ^2:κ^2 bimetalické (E) ligandy (Obrázek 2).[1] Díky možnosti snadno volit všechny substituenty vázané na amidinátovém skeletu, a tím modifikovat sterické a elektronové vlastnosti, došlo v posledních letech k masivnímu rozvoji v chemii těchto sloučenin.[2]

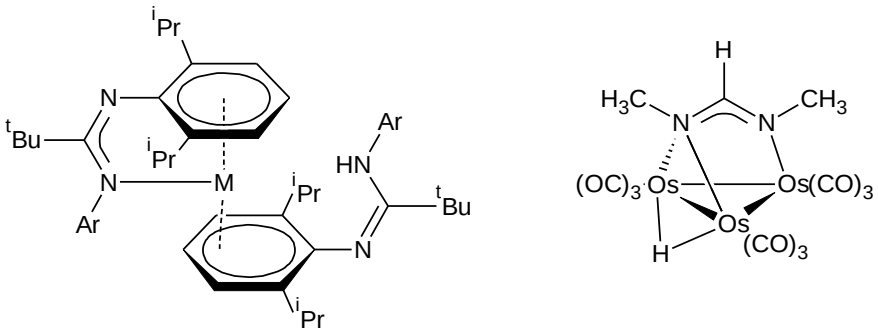


Obrázek 1: Obecné schéma amidinátu



Obrázek 2: Vazebné možnosti amidinátů

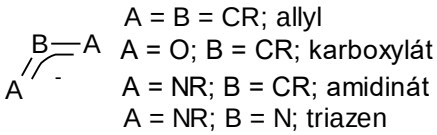
Kromě těchto základních vazebných možností, mohou nastat i speciální případy. Například v přítomnosti arylové skupiny může dojít ke koordinaci aromatického kruhu na kov[3], nebo ke vzniku klastrů[4](Obrázek 3).



Obrázek 3: Další vazebné možnosti amidinátů

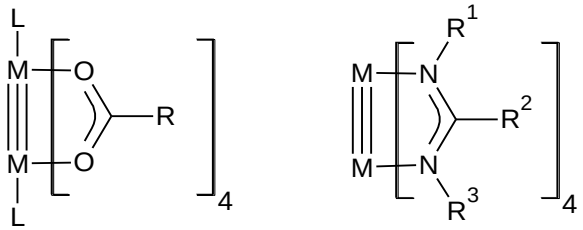
Ačkoliv první zmínka o vazbě amidinát – kov pochází z roku 1951, kdy Bradley a Leete připravili první komplex formamidinátu s mědí,[5] hlubší zájem o amidináty se projevil až poté, co byla objevena možnost nahradit tímto ligandem, díky jeho vlastnostem, cyklopentadienyl.[6]

Amidináty jsou ligandy isoelektronové s např. karboxyláty, nebo allylovými anionty, a proto se občas řadí mezi pseudoallyly (Obrázek 4).



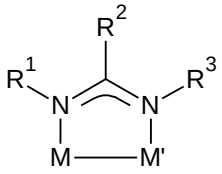
Obrázek 4: Pseudoallyly

V porovnání s allylovým aniontem dává amidinát přednost bidentátnímu vazebnému uspořádání před vazbou pomocí π-systému. Výsledky publikované Kilnerem[7] a Vriezem[8] poukazují na podobnost amidinátu spíše s karboxylátovou skupinou než s allylem. Obdobných výsledků dosáhl Cotton, který amidináty využíval jako ligandy vhodné pro stabilizaci vazbeb kov-kov (Obrázek 5).[9]



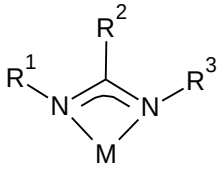
Obrázek 5: Stabilizace vazby kov-kov amidinátem a karboxylátem

V případech koordinace amidinátu k přechodným kovům je možná i koordinace dvou různých kovů, která vede ke stabilizaci vazby kov-kov (Obrázek 6).[10]



Obrázek 6: Vazba amidinátu na vabu kov-kov dvou různých kovů

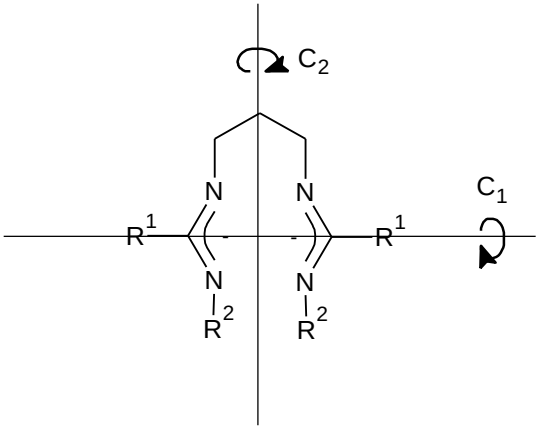
C₁ symetrické amidináty obecného vzorce $M[R^1NC(R^2)NR^3]$ tvoří nejčastěji čtyřčlenné metalacykly s κ^2-vázaným kovem v N-C-N rovině (Obrázek 7).



Obrázek 7: Nejčastější vazebné uspořádání amidinátu ke kovu.

Sterická náročnost substituentů na N a C atomech ovlivňuje vlastnosti celé molekuly. Zatímco substituenty na atomech dusíku ovlivňují sterické vlastnosti v rovině amidinátového ligandu, substituenty vázané na atomu uhlíku amidinátového skeletu poskytují bránící efekt nad a pod rovinou amidinátového ligandu.[11,12]

V rámci této práce jsou mezi *C₁* symetrické amidináty zařazené i *C₂* symetrické bisamidináty (např. bisamidinát zobrazený na obr. 8). Ačkoliv je tento typ amidinátu jako celek *C₂* symetrický (v příkladu na obr. 8 z pohledu centrálního uhlíku propylenové skupiny), samotný amidinátový *ipso*-uhlík řadí tento typ sloučenin, díky rozdílným substituentům na atomech dusíku mezi *C₁* symetrické amidináty.



Obrázek 8:*C₂* symetrický nesymetrický amidinát.

Cílem této dizertační práce je studium přípravy a vlastností nesymetrických amidinátů lithných z amidů lithných a nitrilů jakožto prekurzorů pro komplexaci dalších

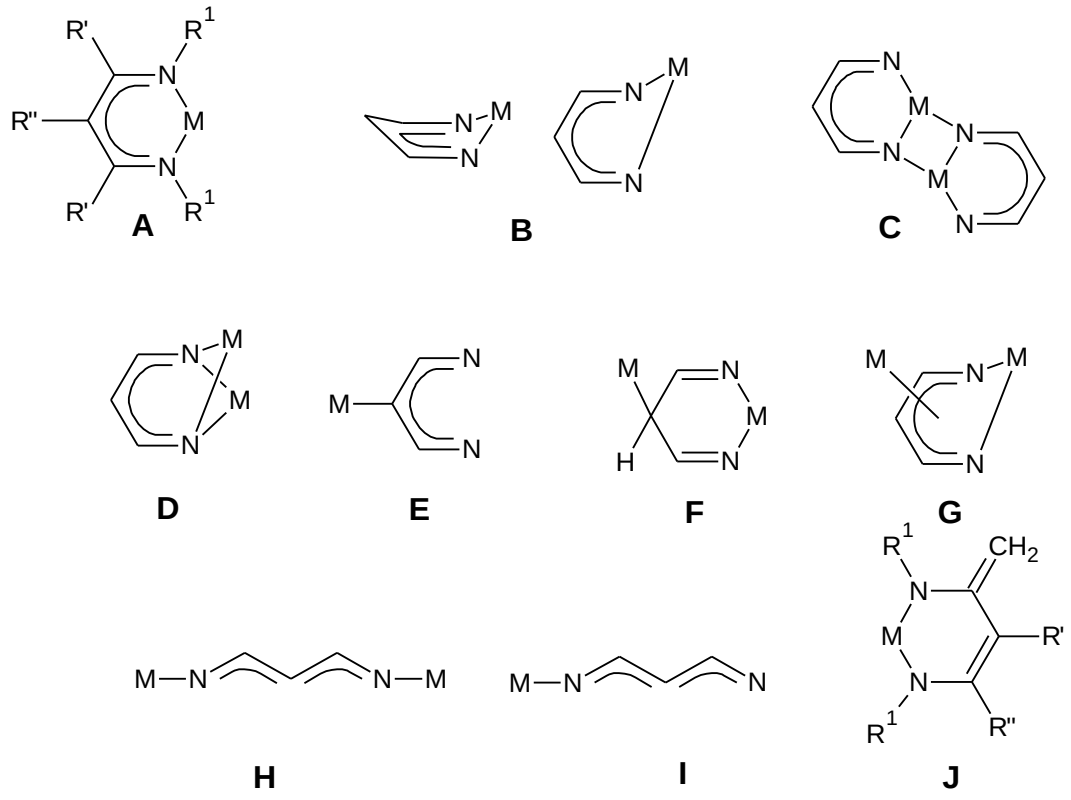
kovů pomocí transmetalačních reakcí. Pozornost bude zejména upřena na vzájemné porovnání parametrů NMR spekter v roztocích i tuhé fázi a také strukturních typů určených pomocí rentgenostrukturních technik.

1 Teoretická část

1.1 N-chelatující sloučeniny

1.1.1 β-diketiminát

Prvním z řady *NN*-chelatujících ligandů jsou β-diketiminát (Obr. 9 A). Vzhledem k jejich struktuře mají podstatně širší spektrum vazebných možností než amidináty, jak je vidět na obrázku 9 (z důvodu vyšší přehlednosti nejsou v bodech B-J zobrazeny substituenty R^1, R‘ a R“).[13]



Obrázek 9: Vazebné možnosti β-diketiminátů

Ve vazebném uspořádání A tvoří kov s ligandem planární šestičlenný kruh a β-diketiminát vystupuje jako bidentátní *N,N‘*-chelatující ligand. V případě konformační varianty B lze pozorovat šestičlenný kruh v lodičkové, nebo lomené formě, která může přejít (v případě, že má kov vakantní orbitaly vhodné symetrie) až do η^5-vazebného módu. Charakteristickým rysem vazebného módu C je, že se jedná o dinukleární komplex, ve kterém je jeden z atomů dusíku čtyřkoordinovaný a plní funkci jak

chelatující, tak můstkovou, zatímco druhý atom dusíku plní pouze chelatující funkci. Variantou k vazebnému módu C je D, kde se opět jedná o dinukleární komplex, v němž jsou oba dusíkové atomy β-diketiminátu chelatující a zároveň můstkové. Typ vazby E je známý pouze v jednom případě $[Ge(C(C(Me)N(Dipp))_2)Cl_3]$.[14] Vazebná varianta zobrazená v obr. 9 F není přesným vyjádřením reálné situace. Jedná se o bis(iminový) komplex, v němž je již implementována vazba uhlík-kov. Tento typ sloučenin má potenciál jako katalyzátor při polymeraci olefinů.[15] Typ vazby zobrazený v bodě G je variantou D (obě varianty jsou celkem vzácné).

V současné době se k přípravě β-diketiminátů využívá především dvou postupů. V obou případech se jedná o kondenzační reakce. První z nich je kondenzace pentan-2,4-dionu s aminem. Tuto reakci je potřeba vhodně katalyzovat, aby nedošlo k jejímu zastavení po vzniku enaminoketonu (Schéma 3). Reakce vycházející z pentan-2,4-dionu je nejčastěji katalyzována pomocí $[Et_3O][BF_4]$,[16] nebo ethan-1,2-diolem.[17]

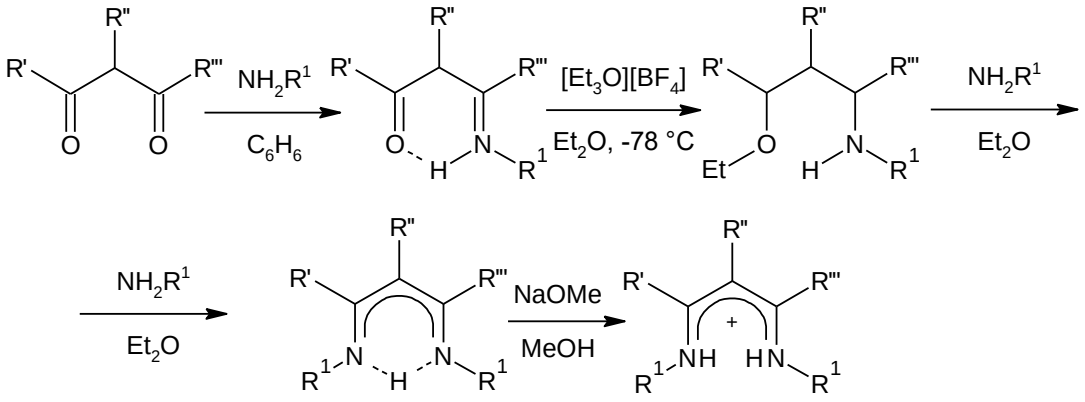


Schéma 1

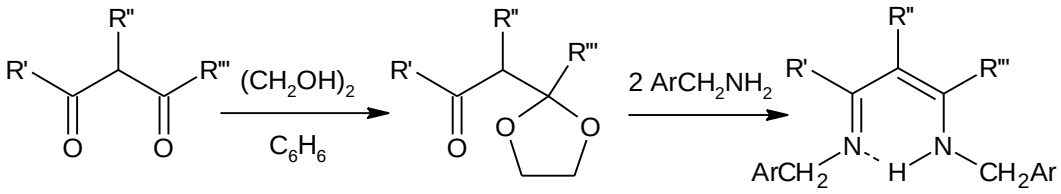


Schéma 2

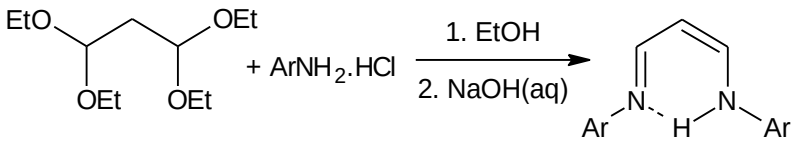
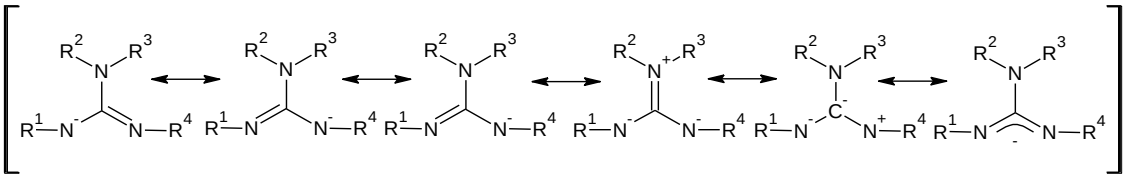


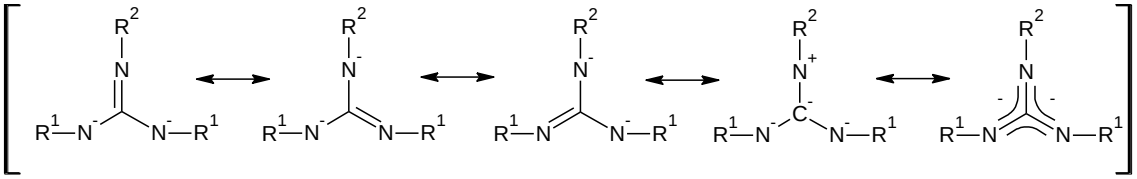
Schéma 3

1.1.2 Guanidináty

Je-li substituentem vázaným na centrálním uhlíku amidinátového skeletu atom dusíku ve formě aminu, popř. amidu, získáme strukturu nazývanou guanidinát. Formální záměnou atomu uhlíku za dusík se zvyšuje bazicita ligandu (roste elektronová hustota na kovu).[18]



Obrázek 10: Mezní rezonanční struktury guanidinátového ligandu (monoanionická forma)



Obrázek 11: Mezní rezonanční struktury guanidinátového ligandu (dianionická forma)

Příprava guanidinátových ligandů je téměř totožná jako příprava amidinátů. Nejjednodušší způsob je deprotonace volného guanidinu pomocí organolithné sloučeniny. Obsahuje-li volný guanidin dva vodíkové atomy, lze provést deprotonaci do druhého stupně a získat tak např. dilithnou sloučeninu.[19]

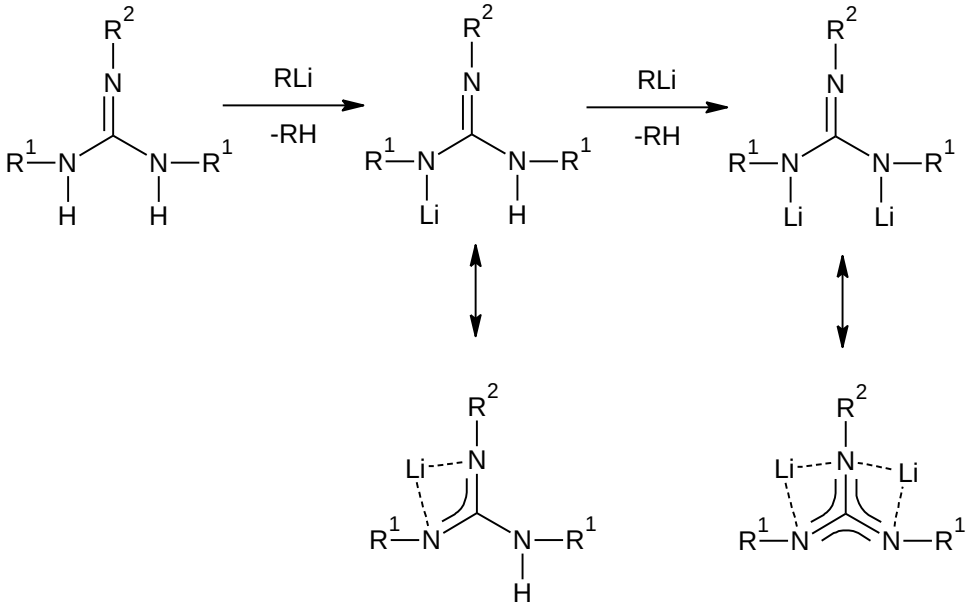


Schéma 4

1.1.3 Amidináty

1.1.3.1 Lithné amidináty

1.1.3.1.1 Obecné metody přípravy amidinátů

1.1.3.1.1.1 Příprava z volného amidinu

Příprava asymetrických amidinátů s-prvků z volného amidinu je spíše vzácností. Volný amidin a z něj lithný komplex připravil Hill a kol., kdy autoři vycházeli z 1,2-diaminocyklohexanu. Ten byl reakcí s chloridem kyseliny 2,2-dimethylpropanové převeden na sekundární bis(amin) (Schéma 5 A). Takto připravený amin reagoval s chloridem fosforečným za vzniku imydoylchloridu (Schéma 5 B). Aby bylo dosaženo výtěžku alespoň 86% byla reakční doba prodloužena na 6 dní. Požadovaný amidin byl připraven reakcí příslušného anilinu s imidoylchloridem (Schéma 5 C) v horkém toluenu. Reakční doba této reakce byla 2-3 dny v závislosti na použitém anilinu.[20]

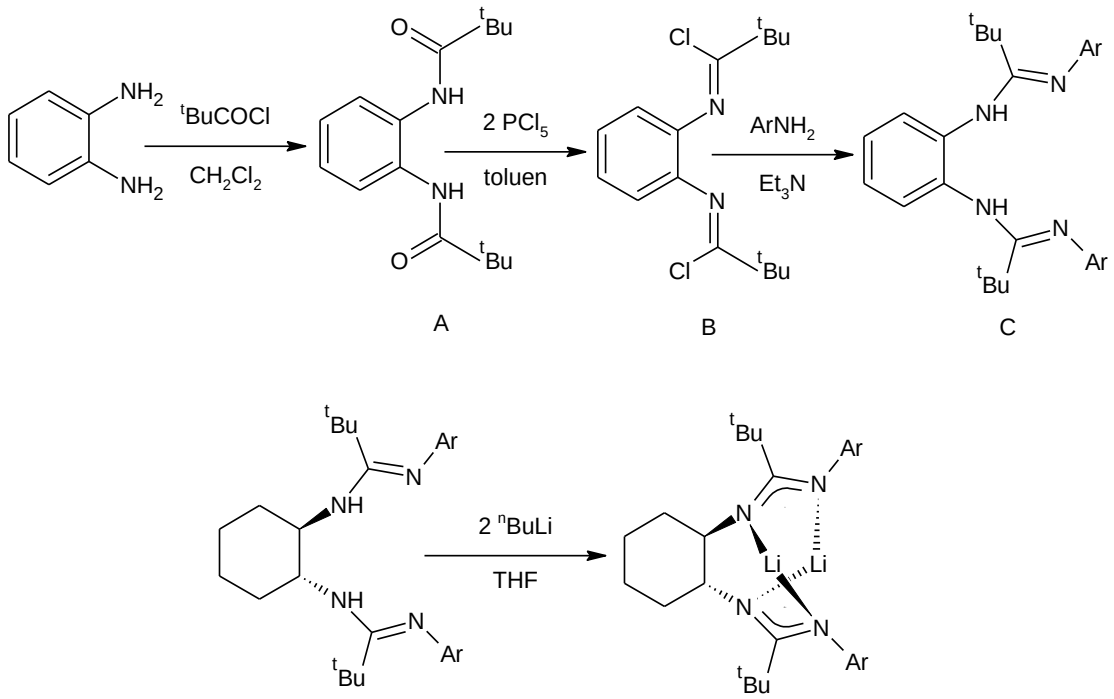


Schéma 5

Podobný způsob přípravy výchozího volného amidinu popsali i Quian a kol., kteří vycházeli z anilinu, který reagoval s benzoylchloridem v zásaditém prostředí za vzniku sekundárního aminu. Ten byl pomocí thionylchloridu převeden na chlorid. Takto připravený chlorid reagoval s anilinem za vzniku požadovaného amidinu (Schéma 5).[21]

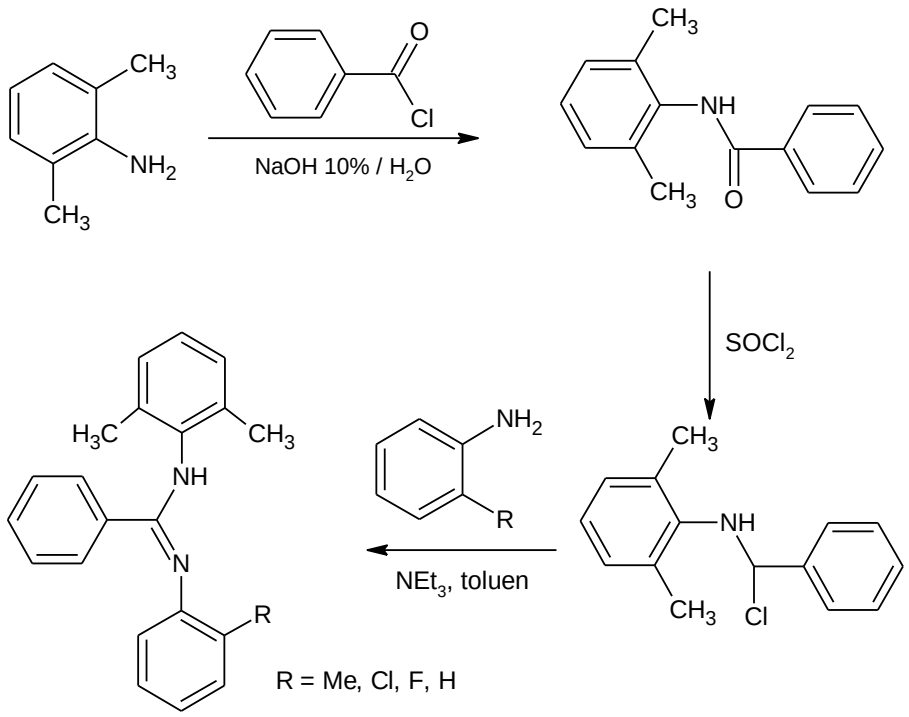


Schéma 6

1.1.3.1.1.2 Příprava reakcí nesymetrického karbodiimidu

Přípravou nesymetrických karbodiimidů se zabýval již v roce 1960 Sheehan a kol., jimiž byla popsána příprava série 1-alkyl-3-dimethylaminopropyl karbodiimidů. Jejich příprava byla založena na dehydrataci příslušné močoviny, popřípadě odstranění H_2S z odpovídající thiomočoviny.[22] Z jejich postupů později vyšli Barry a kol., kteří využili *N*-bromosukcinimid k převedení thiomočoviny na požadovaný karbodiimid. Takto připravený karbodiimid byl následně reakcí s organolithnou sloučeninou převeden na amidinát lithný (Schéma 7). [23]

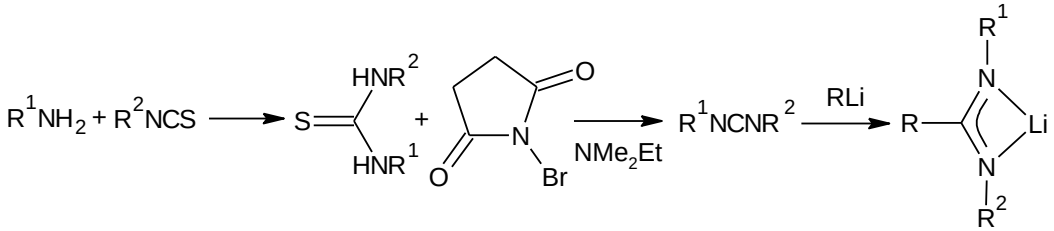


Schéma 7

1.1.3.1.1.3 Příparava reakcí trimethylsilyl- substituovaného amidu lithného s nitrilem

Insercí nitrilové skupiny do vazby Si-N amidu dochází ke vzniku asymetrického lithného komplexu amidinátu.[24,25]

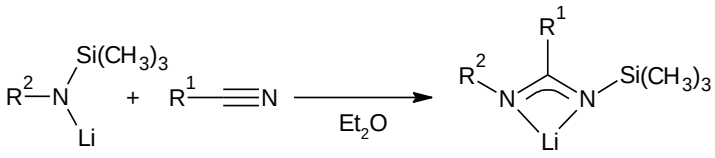


Schéma 8

Typickým příkladem přípravy těchto amidinátů je příprava N-trimethylsilyl-N‘-2,6-(dimethyl)fenylbenzamidinátu lithného. Ten byl připraven reakcí substituovaného anilidu s benzonitrilem (Schéma 9).[24]

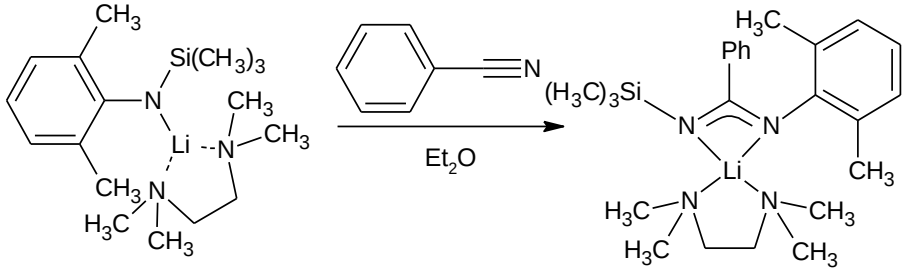


Schéma 9

Tímto způsobem se dají připravit i nesymetrické amidináty s další koordinující skupinou. Příkladem je příprava N-2(dimethyl)ethyl-N’trimethylsilylbenzamidinátu lithného popsaná Brandsmem a kol. (Schéma 10).[25]

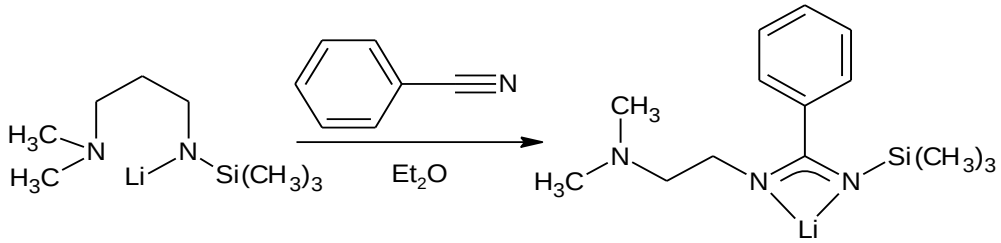
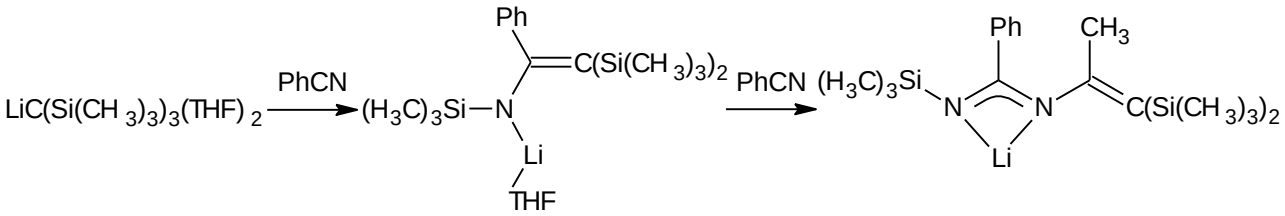


Schéma 10

Reakcí tris(trimethylsilyl)methyllithia s jedním ekvivalentem benzonitrilu byl skupinou Lapperta připraven 1-azaallyl lithný komplex (Schéma 11 A). Ten byl reakcí s druhým ekvivalentem benzonitrilu převeden na příslušný nesymetrický amidinát (Schéma 11).[26]



A

Schéma 11

1.1.3.2 Reaktivita amidinátů lithných

Vzhledem k tomu, že příprava amidinátů *p*-, *d*- a *f*-prvků probíhá převážně záměnou kovů z lithných komplexů, jejichž příprava je popsána v kapitole 2.1, je jejich příprava shrnuta do jedné kapitoly. Pokud je výchozí sloučeninou halogenid kovu, je hnací silou těchto reakcí převážně nízká rozpustnost halogenidu lithného.[23,27,28]

1.1.3.2.1 Příprava amidinátů p-prvků

Přípravou C_1 symetrických amidinátů *p*-prvků se zabývala převážně skupina Lapperta. Byla připravena série amidinátů (kde v $[R^1NC(R^2)NR^3]^-$ R^1 je $SiMe_3$, R^2 je 4-MeC_6H_4 nebo Ph a R^3 je Ph) (Schéma 12).[29] Všechny výchozí nesymetrické amidináty byly připraveny metodou popsanou v kapitole 1.1.3.1.

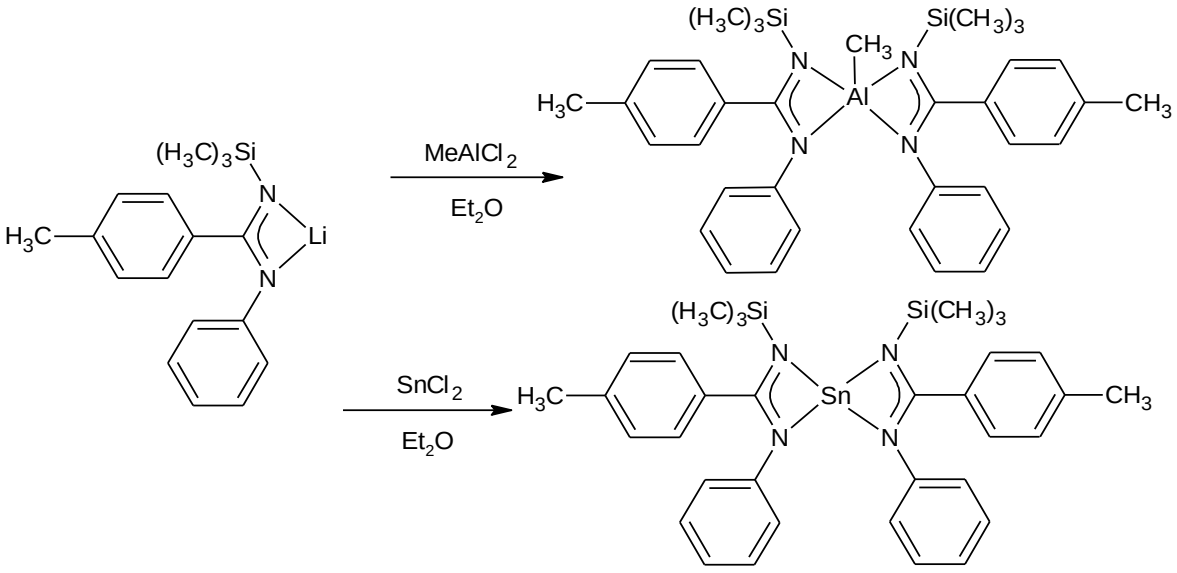


Schéma 12

Stejnou skupinou byl připraven amidinát $[N(SiMe_3)C(Ph)N((CH_2)_3NMe_2)]^-$ a byl využit jako tridentátní ligand v chemii hliníku a gallia. V případě reakce lithného komplexu s MCl_3 (M=Al, Ga) v poměru 1:1 byly získány monomerní komplexy dichlorohlinitého amidinátu (Schéma 13).[30]

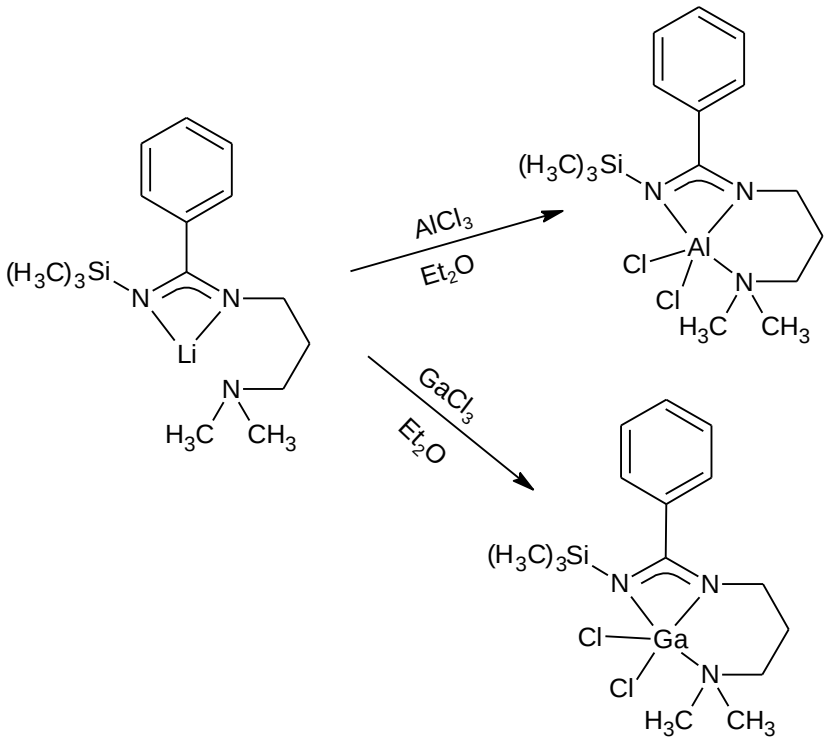


Schéma 13

Obdobný ligand využili v chemii *p*-prvků i Chen a kol., kteří připravili aminoimid kyseliny šťavelové, a ten následně reagovali s trimethylhliníkem. Místo očekávaného amidinátu s bidentátním typem vazby byl získán amidinát s typem vazby $\eta^2{:}\kappa^2$ zobrazený ve schématu 14.[21]

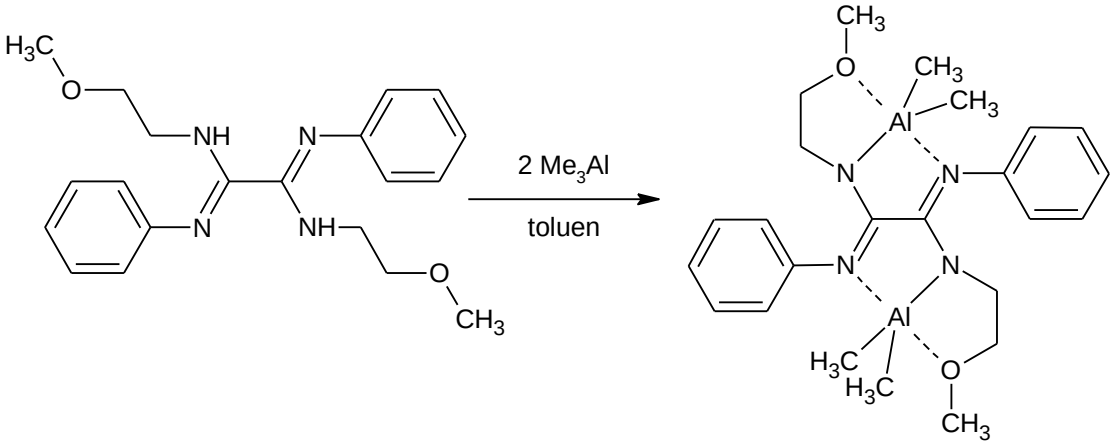


Schéma 14

Sérii asymetrických benzamidinátů [PhC(NR")(NR')]AlR_2 (kde R je Me, Et; R' je 2,6-diisopropylfenyl, 2,6-dimethylfenyl; R" je substituovaný fenyl, *t*-butyl) koordinovaných na alkylhliník připravili Quian a kol. Všechny jejich komplexy byly připraveny reakcí amidinu s trisalkylhliníkem. Rentgenostrukturní analýza krystalů potvrdila očekávanou geometrii deformovaného tetraedru v okolí centrálního atomu hliníku s bidentátně vázaným amidinátem (Schéma 15).[21]

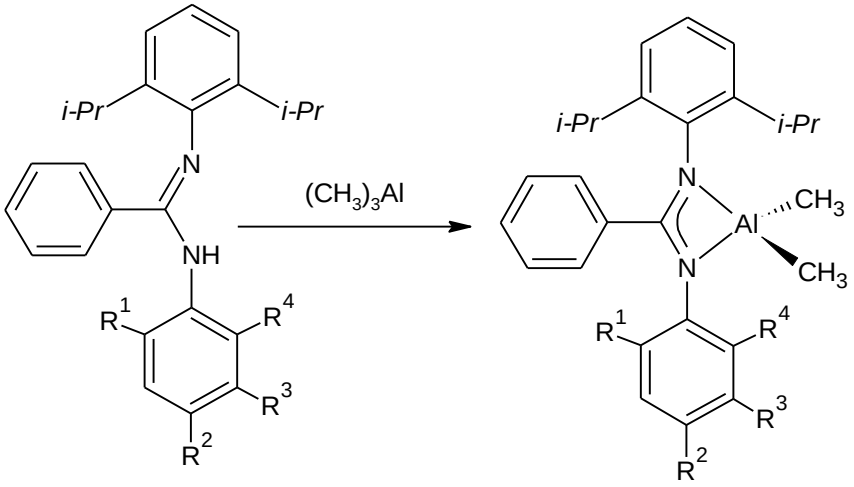


Schéma 15

Amidinát jehož příprava je popsána ve Schématu 16 byl následně podroben reakci s chloridem cínatým a to v poměru 2:1 a 1:1. V obou případech byly výslednými produkty očekávané amidináty. Pokus o redukci heterolepticképo amidinátu pomocí KC_8 vedl na draselný amidinát (Schéma 16).

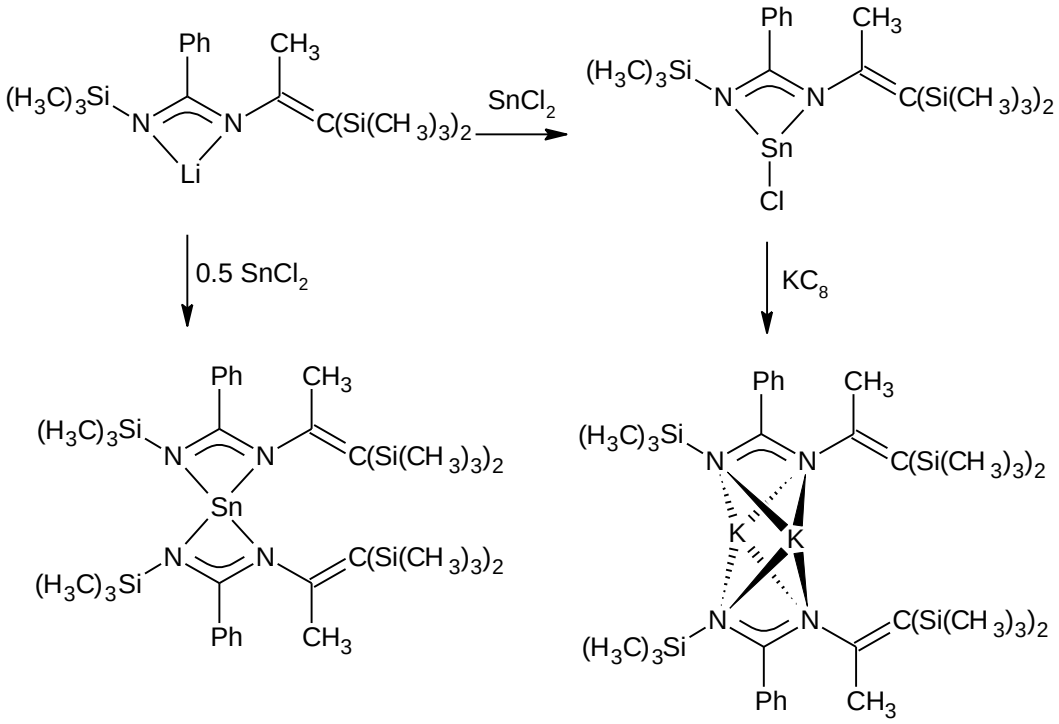


Schéma 16

1.1.3.2.2 Příprava amidinátů d-prvků

Typickým příkladem přípravy nesymetrických amidinátů *d*-prvků je reakce provedená Tongem a kol., kteří připravili monolithný komplex bisamidinu a nechali ho reagovat s chloridem zirkoničitým (Schéma 17).

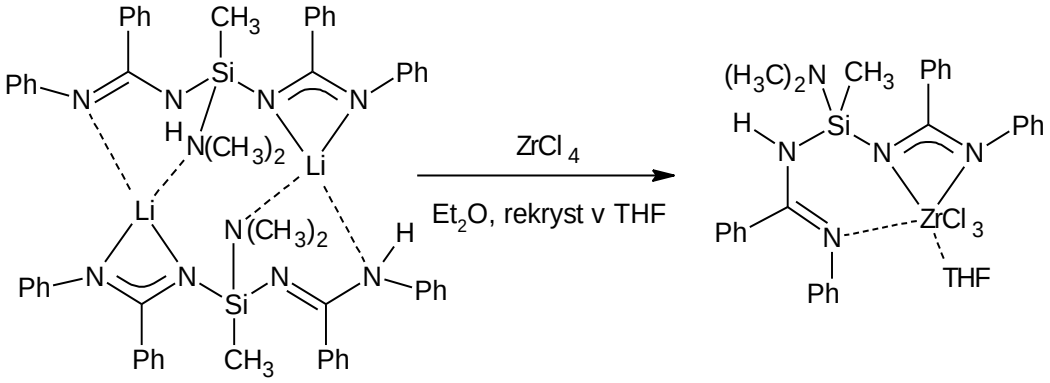


Schéma 17

Netypickým příkladem přípravy nesymetrických amidinátů *d*-prvků je reakce volného amidinu s amidy kovů $M(N(SiMe_3)_2)_n$ za vzniku příslušného amidinátu, např. reakce provedené Che a kol. (Schéma 18).[31] Ve stejném článku se autoři věnují i reakci volného amidinu s komplexem tantalu ($[Ta(NEt_2)_2Cl_3(py)]$).

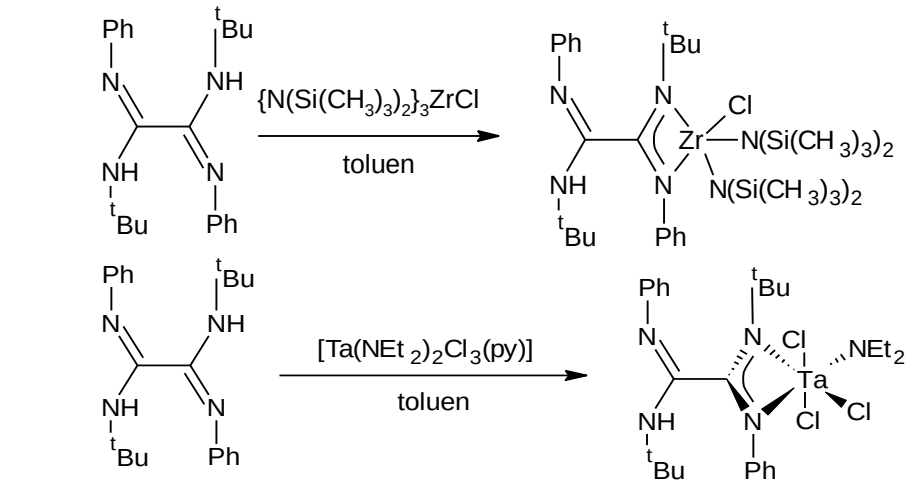


Schéma 18

Další zajímavou reakcí je reakce bisamidinátu s tetrabenzyl titanem. Následnou redukcí vodíkem se podařilo získat titanatý komplex bisamidinátu s η^6 koordinovaným toluenem (Schéma 19).[32]

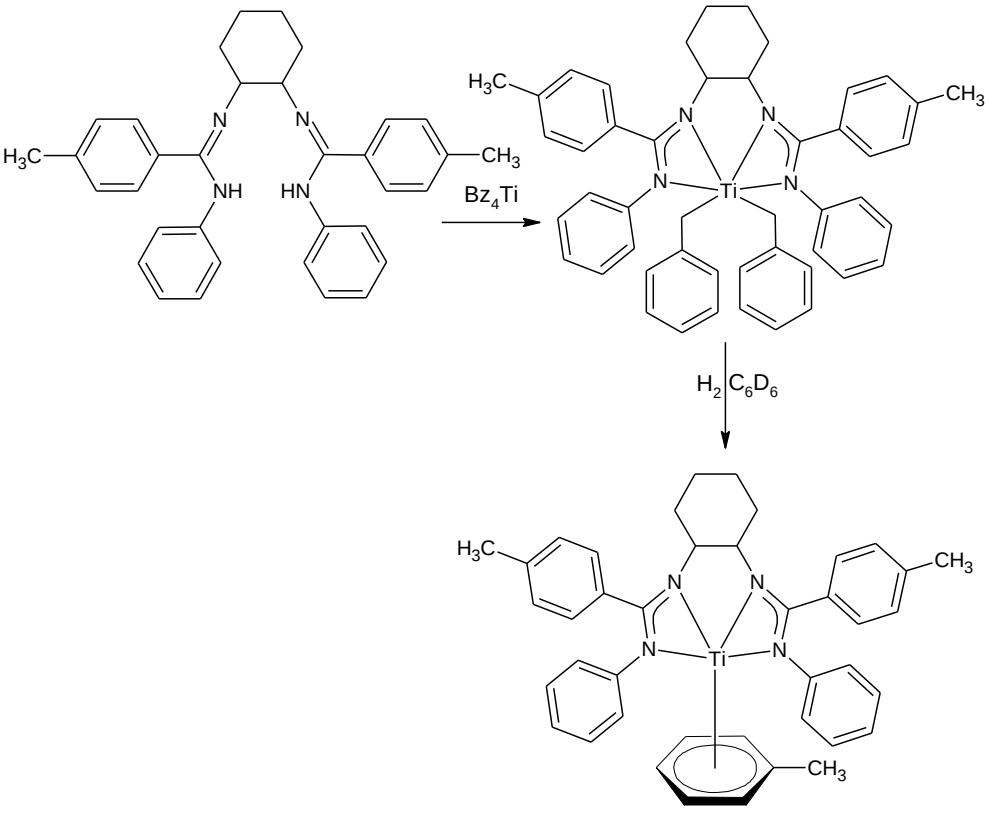


Schéma 19

Reakcemi benzamidinátů lithných Li[PhC(NSiMe$_3$)N(CH$_2$)$_n$NMe$_2$] (n je 2, nebo 3) s komplexem[33] [TiCl$_2$(py)$_2$] (R je ^{t}Bu, 2,6-Me$_2$C$_6$H$_3$, 2,6-^{i}Pr$_2$C$_6$H$_3$) byly připraveny

komplexy[33] [Ti(PhC(NSiMe$_3$)N(CH$_2$)$_n$NMe$_2$)Cl], v nichž je centrální atom titanu pětinásobně koordinovaný (tvar tetragonální pyramidy; schéma 20).[34]

Reakce [Ti(N^{t}Bu)(PhC(NSiMe$_3$)N(CH$_2$)$_3$NMe$_2$)Cl] s $C_6F_5NH_2$ vedla k eliminaci ^{t}BuNH$_2$ a vzniku příslušného komplexu (Schéma 20).[34]

Z důvodu ověření stabilizačního efektu donorové NMe$_2$ skupiny byl připraven stericky obdobně náročný ligand [PhC(NSiMe$_3$)N(CH$_2$)$_2$CH$_3$]$^-$. Struktura komplexu byla navržena pomocí ^{1}H NMR spektroskopie a pozici donorové NMe$_2$ skupiny zaujímá molekula pyridinu (Schéma 22). Oproti ostatním komplexům dochází k rozkladu již za laboratorní teploty.

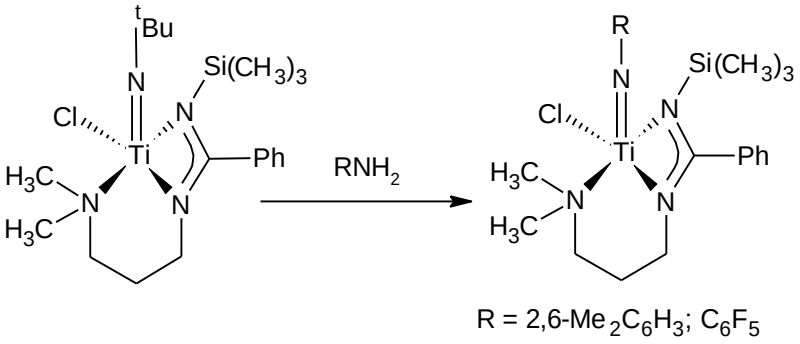


Schéma 20

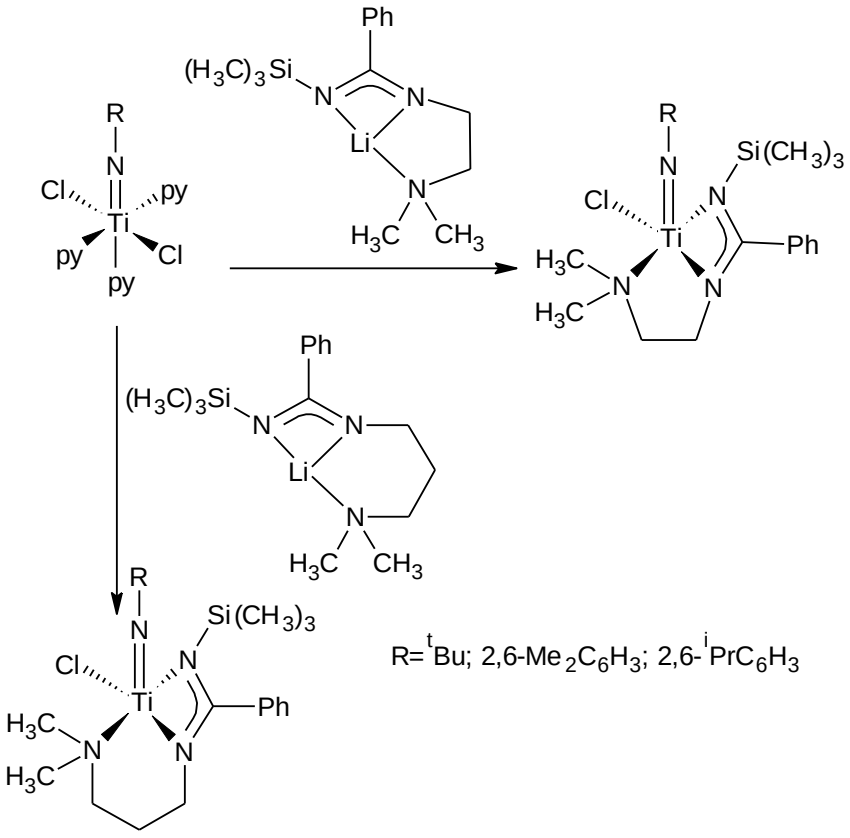


Schéma 21

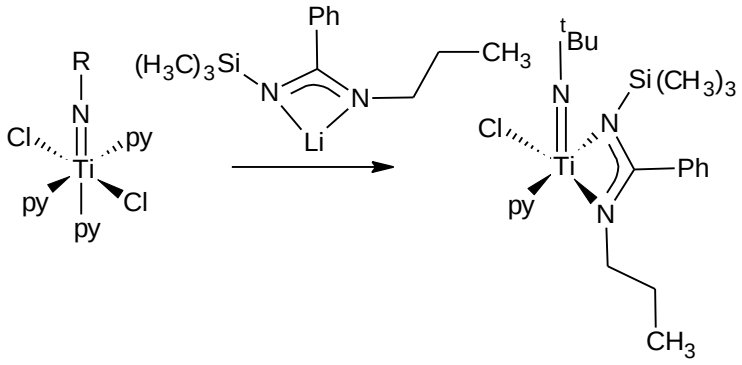


Schéma 22

V roce 1998 publikovali Eisen a kol. C_1 symetrický amidinát, ve kterém byl jedním ze substituentů trimethylsilyl a druhým myrtanyl. Výchozí amidinát lithný reagoval v THF s chloridem titaničitým za vzniku požadovaného titaničitého komplexu. Rentgenostrukturní analýzou byla odhalena struktura deformovaného oktaedru v okolí atomu Ti, kdy v ekvatoriální poloze je bidentátně vázaný amidinát a dva atomy chlóru a v axiální poloze je vázaný chlór a koordinovaný atom kyslíku z molekuly THF. Reakcí tří ekvivalentů amidinátu lithného s chloridem zirkoničitým byl připraven tris(amidinát) zirkoničitý (zobrazený ve schématu 23), v němž jsou všechny tři amidinátové fragmenty vázány bidentátně tak, že všechny tři trimethylsilylové substituenty jsou v poloze *syn* vzhledem k atomu chlóru (Schéma 23).[35]

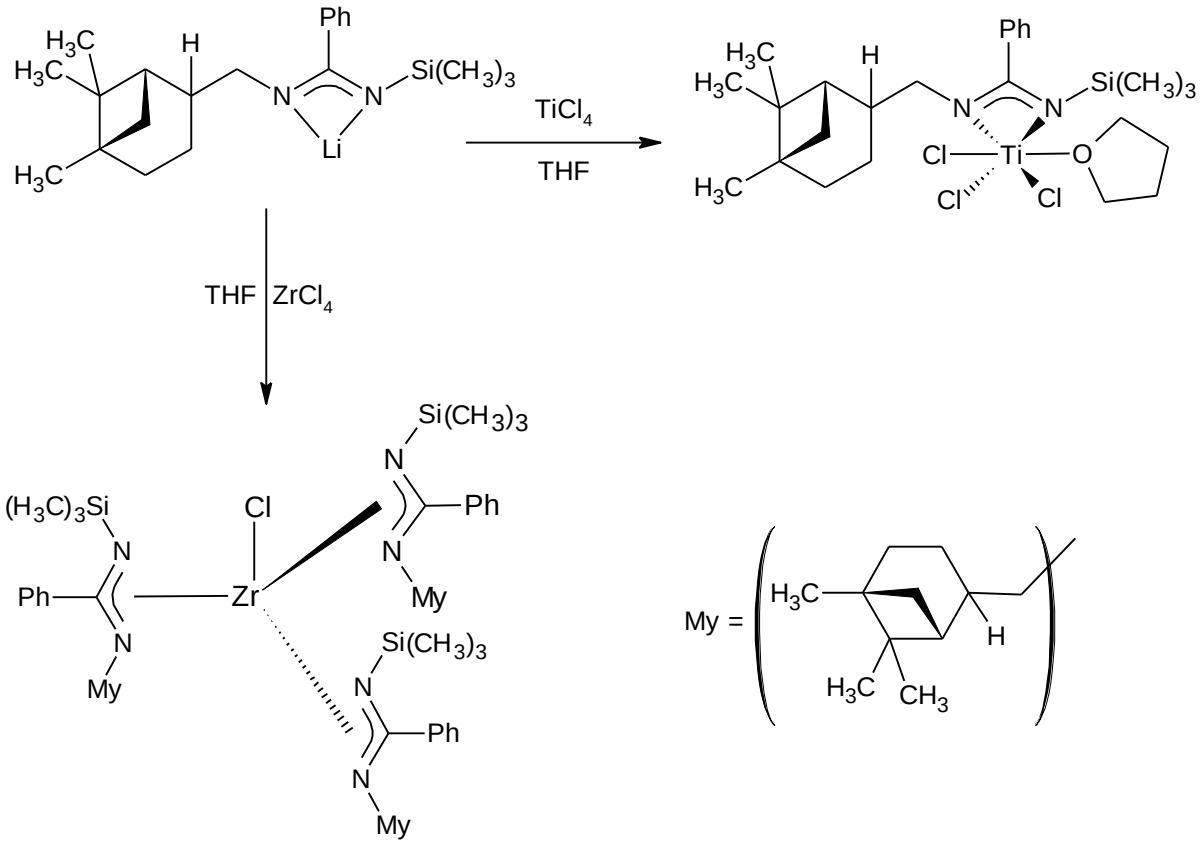


Schéma 23

Dalším příkladem přípravy nesymetrických amidinátů může být reakce acetylacetonátu železnatého komplexu s *N*-*t*-butyl-*N'*-ethylamidinátem lithným (Schéma 24).[36]

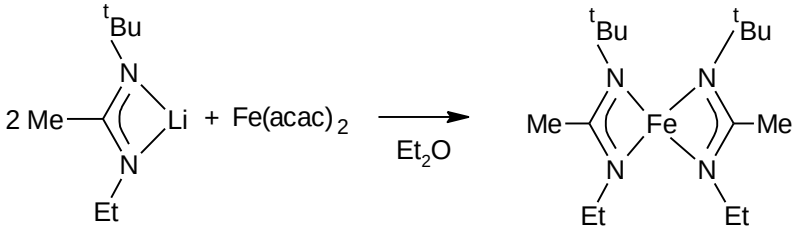


Schéma 24

Reakcí LiN(Cy)SiMe$_3$ v Et$_2$O za přítomnosti Lewisovské báze (THF, TMEDA) s benzonitrilem vznikl solvatovaný asymetrický amidinát. Ten byl podroben reakci s chloridem měďným, resp. s chloridem zirkoničitým v poměru 1:1, resp. 3:1 za vzniku příslušných amidinátů (Schéma 25).[37]

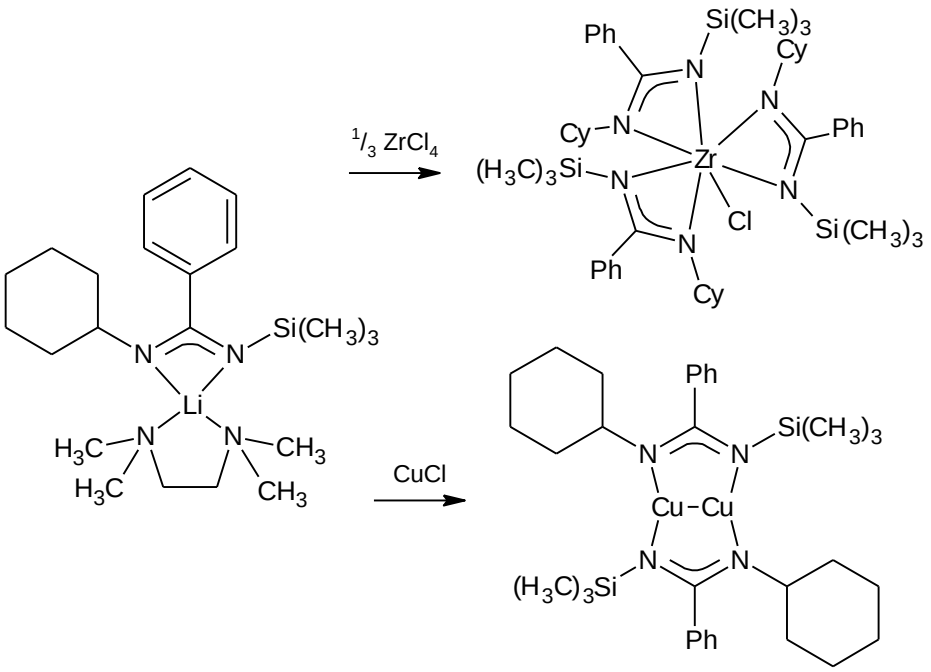


Schéma 25

Reaktivitu silylovým můstkem spojeného bisamidinátu s chloridem zirkoničitým ve stechiometrických poměrech 2:1, 1:1 a 1:2 studoval Bai a kol.[38] Struktura všech tří produktů byla potvrzena rentgenostrukturní analýzou. V případě reakce v poměru 2:1 vznikl očekávaný amidinát (Schéma 26A), při poměru 1:1 došlo ke vzniku tris(amidinátu) zirkoničitého (Schéma 26B) a při použití nadbytku chloridu zirkoničitého došlo ke vzniku imino-amidinátu zirkoničitého (Schéma 26C).

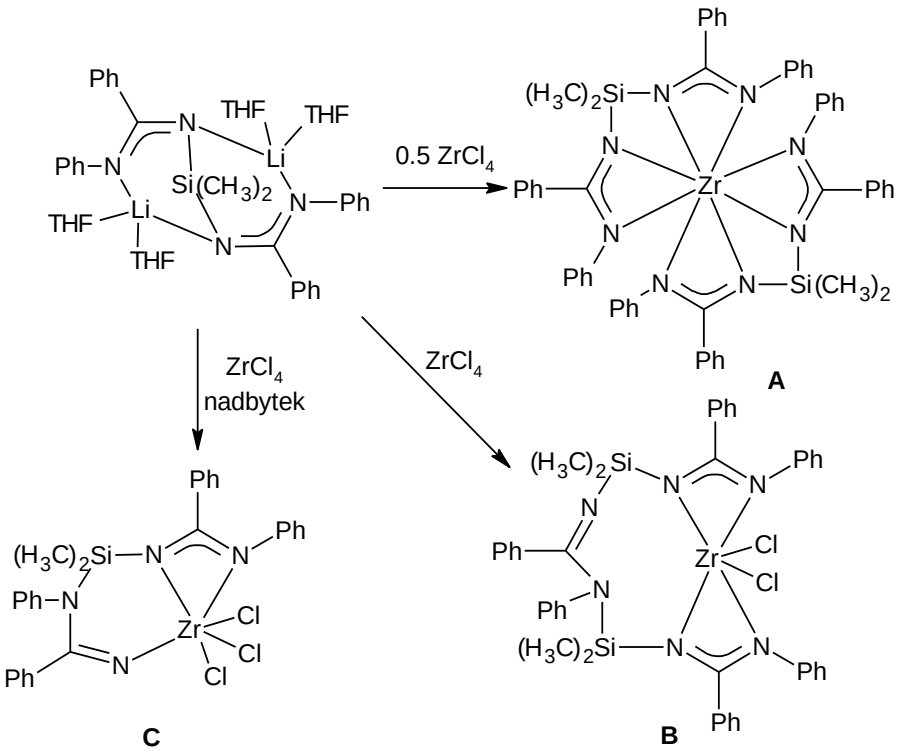


Schéma 26

Reakce amidinátu lithného zobrazeného ve schématu 27 s dichloro-diisopropanolátem titaničitým vede ke vzniku komplexu A. Zajímavostí je zachování vazeb Ti-O a N-H. Reakce dilithného amidinátu vede ke vzniku očekávaného titaničitého komplexu (Schéma 27B).[39]

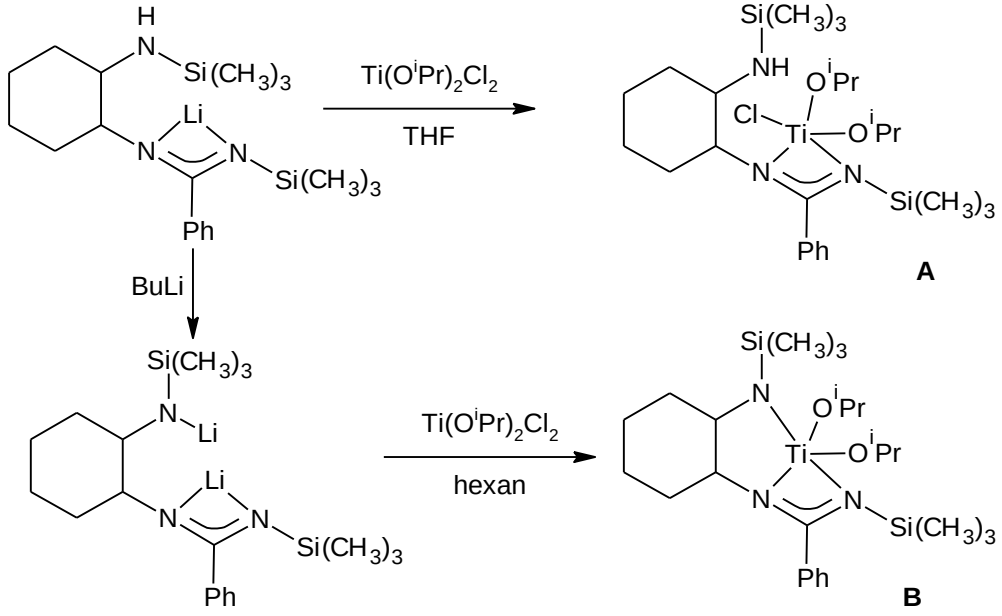


Schéma 27

1.1.3.2.3 Příprava nesymetrických amidinátů f-prvků a yttria

Využití potencionálně terdentátních amidinátů $[PhC(NSiMe_3)N(CH_2)_nNMe_2]^-$ (kde n je 2, nebo 3) v chemii *f*-prvků se věnovali Bambirra a kol. Reakce YCl_3 s $Li[PhC(NSiMe_3)N(CH_2)_3NMe_2]$ a následná reakce s bis(trimethylsilyl)methyllithiem vedla ke vzniku komplexu yttria, v němž je amidinátový ligand vázán meridionálně (Schéma 28 A). Pokusy o přípravu analogických komplexů s ligandem $[PhC(NSiMe_3)N(CH_2)_2NMe_2]$ vedly ke vzniku bimetalických komplexů (Schéma 28 B).[40]

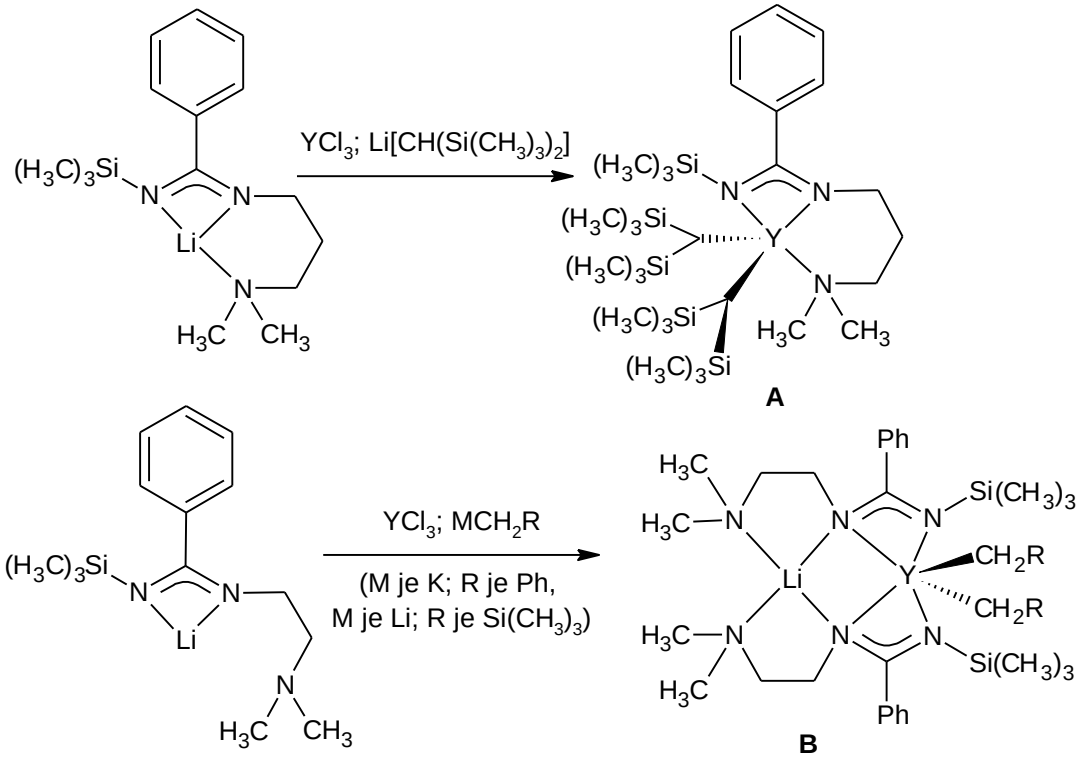


Schéma 28

Reakcí bisamidinátu spojeného propylenovým můstkem $[Me_3SiNC(Ph)N(CH_2)_3NC(Ph)NSiMe_3]^-$ s chloridem ytterbitým v THF v molárním poměru 1:1 byl získán monomerní komplex ytterbia, který byl rekrystalizací z hexanu převeden na dimerní komplex, v němž jsou atomy ytterbia spojeny dvěma chloridovými můstky (Schéma 29).[41]

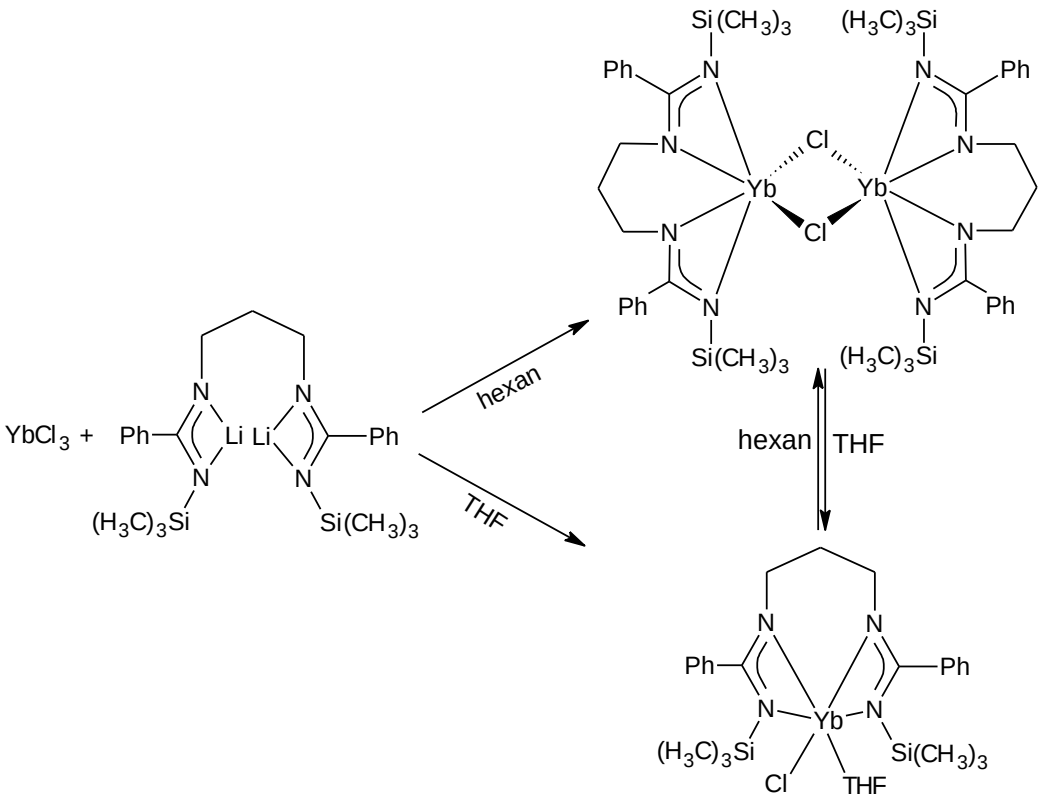


Schéma 29

V roce 2013 publikovali Krasnopolski a kol. C_1 symetrický amidinát gadolinia, [EtNC(Me)N^{t}Bu]$_3$Gd. Výchozí lithný amidinát získali reakcí příslušného karbodiimidu s methyllithiem. Následnou reakcí tří ekvivalentů amidinátu s jedním ekvivalentem chloridu gadolinitého získali příslušný amidinát (Schéma 30).[42]

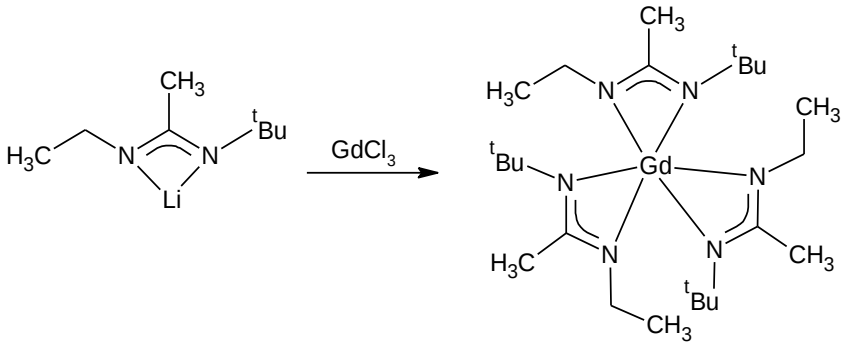


Schéma 30

Mononukleárním lanthanidovým bisamidinátovým komplexům [$LnL_2(THF)_x$], kde L je PhC(NSiMe3)(N(2,6-^{i}Pr)C_6H_3); Ln je Sm, x je 2; Ln je Eu, x je 2; Ln je Yb, x je 1 se věnoval Yao a kol. Dále byly provedeny reakce s difenyldichalkogenidy PhEEPh (kde E je Se a Te). Ty vedly ke vzniku Ln(III) dimerních komplexů typu [LnL_2(μ-

EPh)]$_2$ (Ln je Sm, Eu; E je Se, Te) a monomerního komplexu $YbL_2(SePh)(THF)$ (Schéma 30).[43]

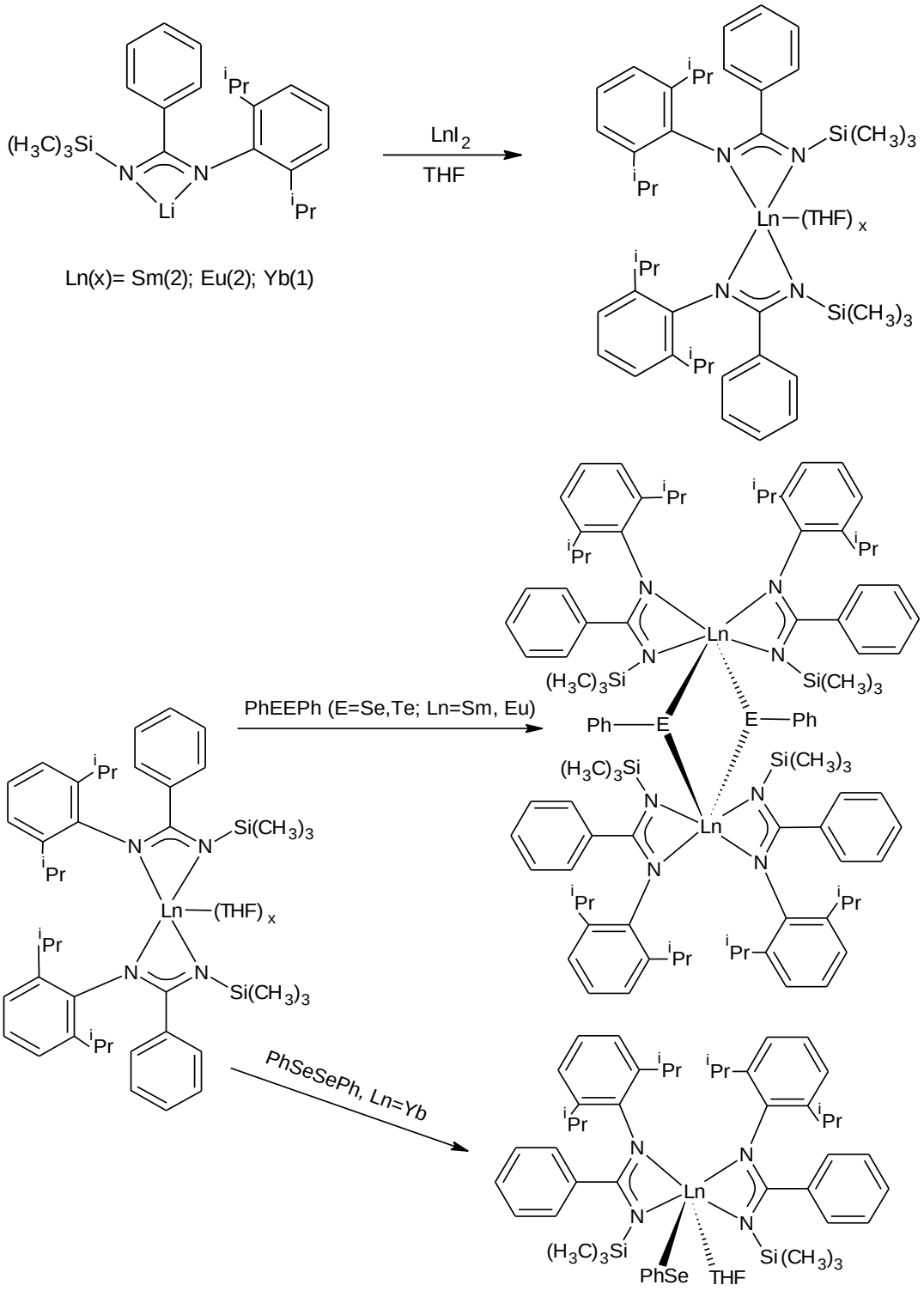


Schéma 31

Zajímavý výsledek získali Skvortsov a kol., kteří připravili silylovým můstkem spojený bisamidinát lithný a z něj reakcí s chloridem yttritým připravili požadovaný komplex yttria (Schéma 32).[44]

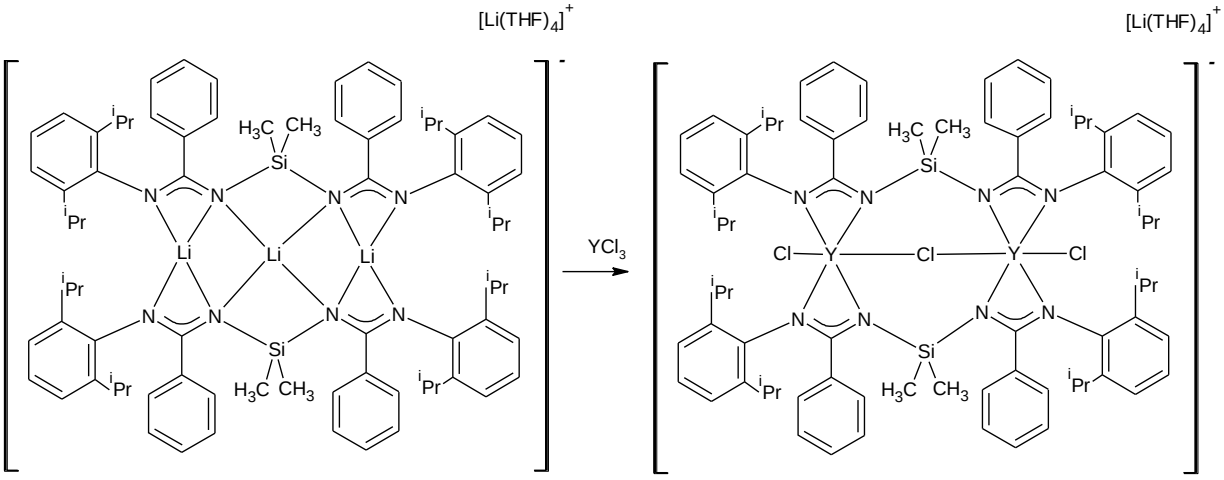


Schéma 32

Dalším zajímavým ligandem využitým v amidinátové chemii *f*-prvků je bisamidinátový ligand spojený 1,8-naftylem. Reakce jeho lithného komplexu s $LnCl_3$ (Ln=Y, Nd, Sm) dává v případě yttria monomerní bisamidinátový komplex, zatímco s většími lanthanoidy vede ke vzniku bimetalických komplexů (Schéma 33).[45]

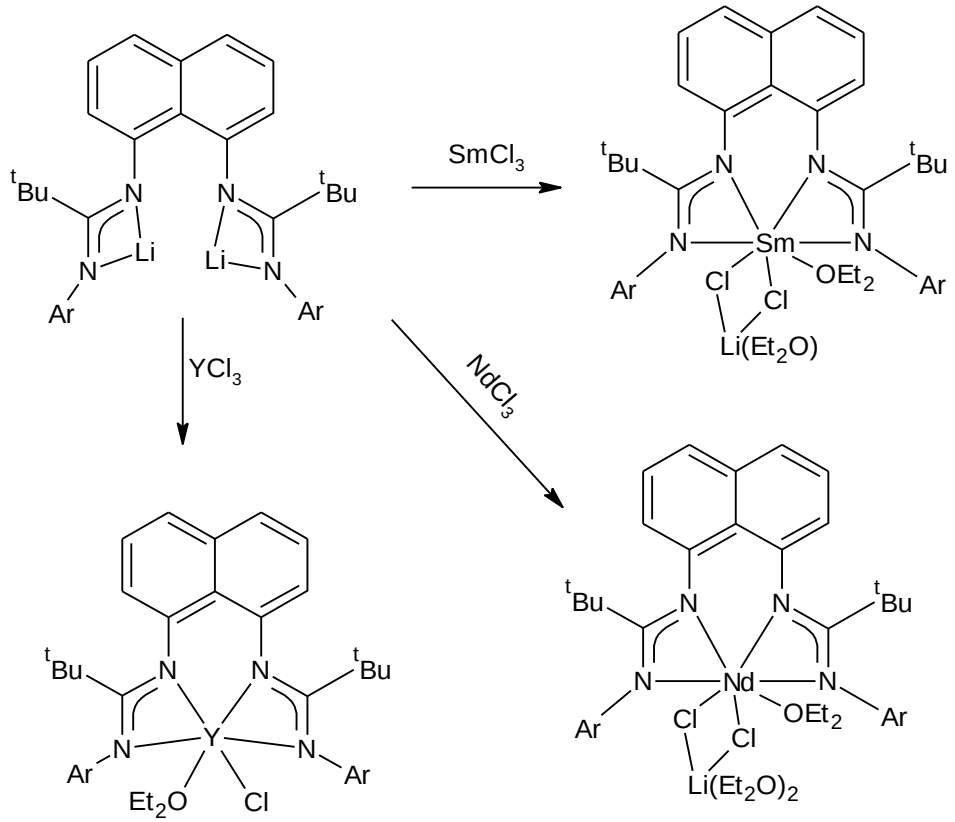
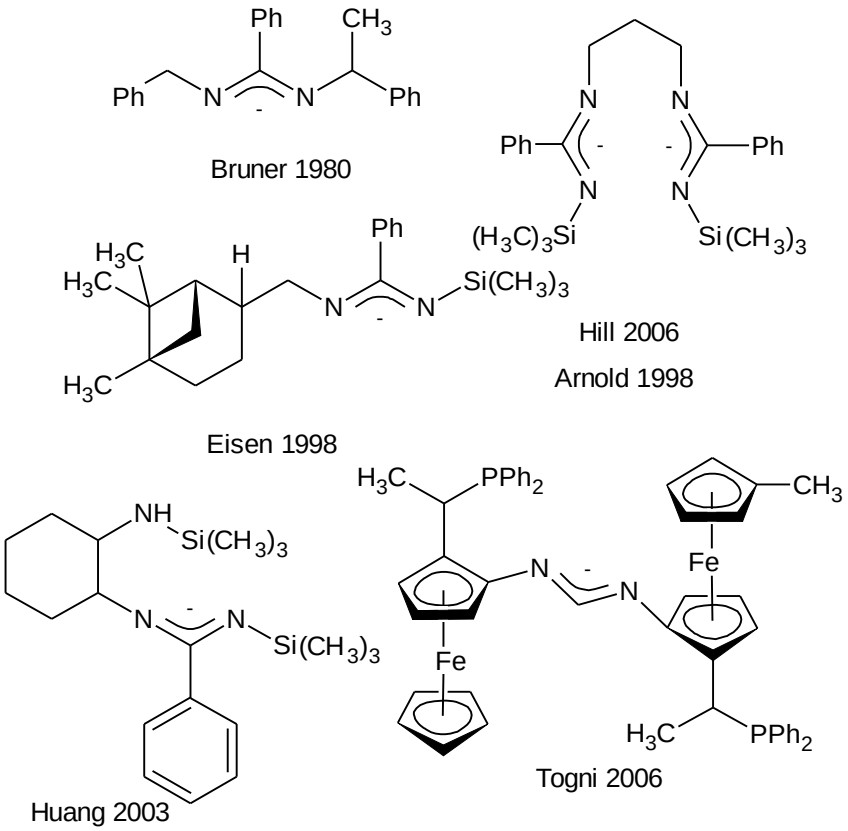


Schéma 33

1.1.3.3 Využití amidinátů v katalýze

Acyklické amidinátové ligandy využité v katalýze jsou shrnuty v Obrázku 10. První zmínka je z roku 1980, kdy Bruner využíval *C_1*-symetrický amidinát jako ligand při Rh-katalyzovaných hydrogenacích olefinů.[33] Další čistě acyklické asymetrické amidináty, jejichž sloučeniny byly použity v katalýze, připravili Eisen,[35] Arnold,[32] Huang[39] a Togni.[46]



Obrázek 12: Vybrané amidinátové ligandy využité v katalýze.

Při stereospecifické polymerizaci propylenu komplexem [$MeZr(N(SiMe_3)C(Ph)NMy)_3$] byl získán pouze isotaktický polypropylen. Oproti metalocenovým komplexům čtvrté skupiny zvyšování poměru MAO vede ke snížení aktivity katalyzátoru a délky řetězců polypropylenu. Nejlepších výsledků bylo dosaženo při poměru Zr:Al 1:600. Předpokládaný mechanismus vzniku chirálního kationtu je mechanismem $\kappa^2 - \eta^1$ přesmyku (Schéma 34).[35]

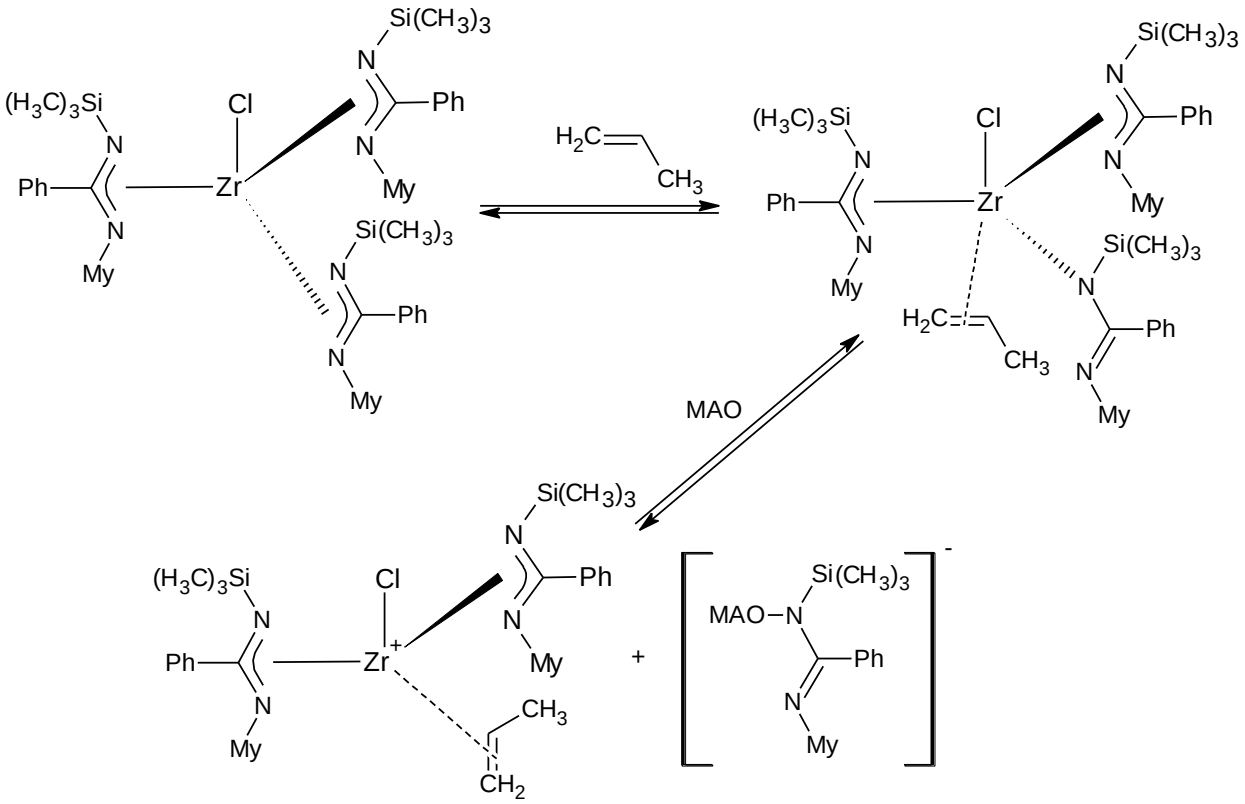
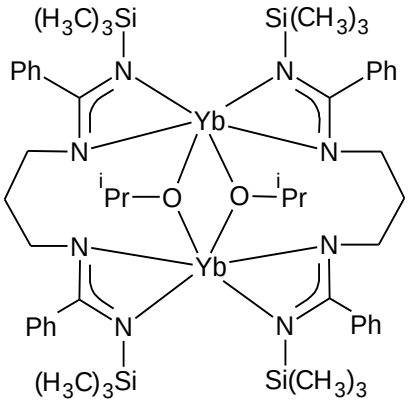


Schéma 34

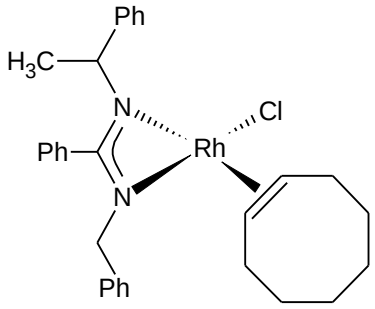
Amidinát popsaný Arnoldovou z roku 1998 využili pro přípravu komplexů Wang a kol. Ti připravili amidinát zobrazený na obrázku 13, který následně testovali jako katalyzátor pro polymeraci ε-kaprolaktónu.[47]



Obrázek 13: Komplex využitý Wangem a kol.

Roku 1980 publikovali Brunner a Agrifoglio využití nesymetrického amidinátu zobrazeného v obrázku 14 jako katalyzátoru pro hydrogenaci (Z)-α[N-acetamino]skořicové kyseliny. Katalyzátor připravovali reakcí volného amidinu

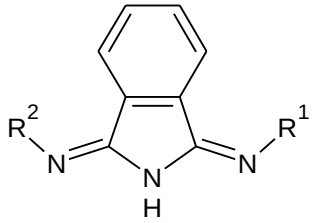
s komplexem rhodia *in situ*. Molární poměr rhodium:kyselina byl 1:80 při tlaku H_2 110 kPa.[48]



Obrázek 14: Komplex publikovaný dvojicí Brunner a Agrifoglio

1.1.4 Diiminoisoindoly

Poslední vybranou skupinou *N*-chelatujících ligandů jsou 1,3-bis(alkylimino)isoindolidy.

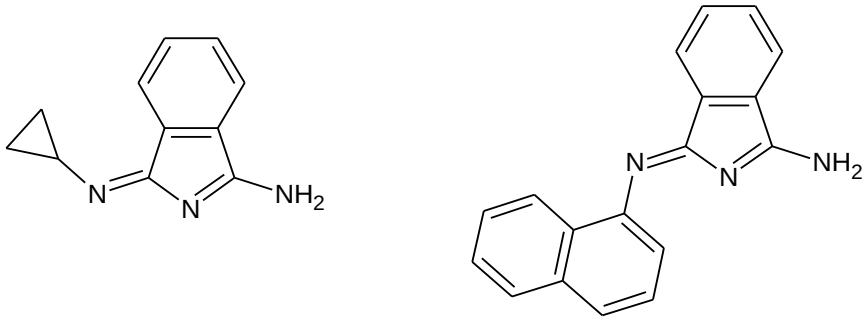


Obrázek 15: 1,3-bis(alkylimino)isoindoly

Syntéza této skupiny látek je založena na chemii nitrilů kyseliny ftalové. Příprava 1,3-diiminoisoindolu byla poprvé publikována v roce 1950.[46] Sloučeniny odvozené od diiminoisoindolů vykazují široké vazebné možnosti a díky svým vlastnostem našly uplatnění jak v průmyslu, tak v medicíně.[35,49]

První sloučeniny diiminoisoindolů byly objeveny a publikovány skupinou Linsteada.[44,45] Ve všech těchto pracích se hovoří převážně o symetrických 1,3-bis(iminoaryl)- nebo 1,3-bis(iminoalkyl)- substituovaných isoindolech.

Nesymetrické di-(alkylimino)isoindoly, nebo di-(arylimino)isoindoly jako takové se v literatuře téměř nevyskytují. Jediná zmínka o přesné charakterizaci nesymetrických diiminoisoindolů pochází z roku 2013.[39] V této práci Tamagho a kol. popsali strukturu dvou nesymetrických isoindolů 1-cyclopropylimino-3-iminoisoindolinu a 1-α-naftylimino-3-iminoisoindolinu (Obrázek 16).



Obrázek 16: Nesymetrické isoindoly

V průmyslu jsou komplexy diiminoisoindolů nejčastěji využívány jako barviva. Jako příklad lze uvést komplex *meso*-tetraaryltetrabenzoporfyrinu, který vzniká reakcí 3-benzylidenisoindolinonu s benzoátem zinečnatým.[50]

Vhodně substituované komplexy methinů a azomethinů isoindolinonů lze pomocí (kovem) řízené reakce převést na chelatující ligandy, viz schéma 35. Kondenzační reakci mezi keto- a amino- skupinou obou reaktantů lze usnadnit, použijeme-li místo alkoholu zobrazeného ve schématu 35 již předpřipravený alkoholát (popř. adukt) kovu. Výsledné koordinační sloučeniny jsou pigmety, které jsou dle použitých substituentů žluté až modré.[50]

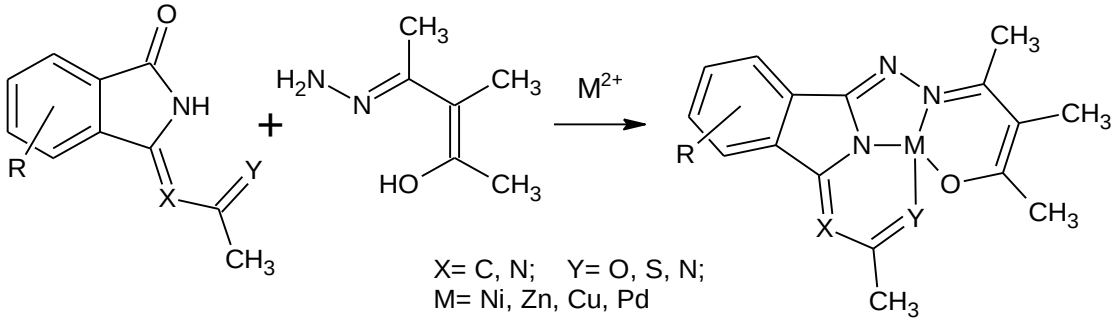


Schéma 35

Dalším příkladem využití komplexů, které obsahují diiminoisoindolový skelet jsou medicinální účely. Jedná se především o fotosenzitivní porfyrinové komplexy, které nalezly uplatnění při fotodynamické terapii nádorových onemocnění. Důležitou vlastností těchto látek je jejich minimální toxicita v základním stavu a schopnost excitovat se pomocí záření o definované vlnové délce (přibližně 700 nm). Tato excitovaná forma předává energii do svého okolí, což vede k tvorbě volných radikálů, které způsobí destrukci buňky. Jako jeden z příkladů lze uvést komplex zobrazený ve schématu 36.[51]

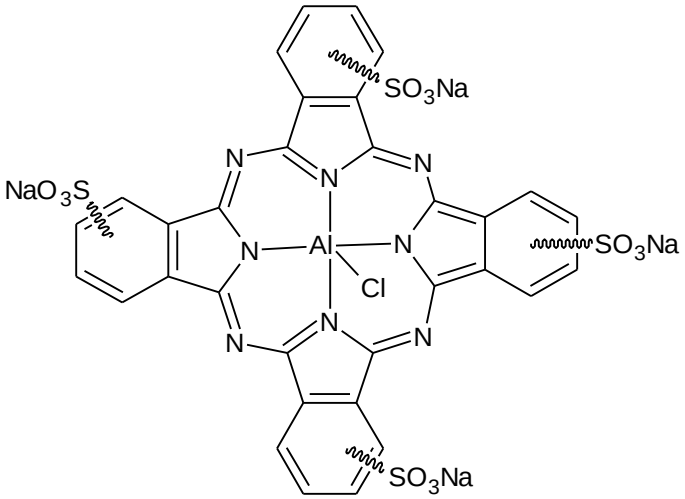


Schéma 36

2 Experimentální část

Všechny reakce popsané v experimentální části byly provedeny v inertní atmosféře argonu (argon 5.0, Linde Gas, a. s.) a bylo při nich využito standardní techniky baněk, sept a kanyl. Inertní plyn byl dále dosušován kolonou SULPECO (Supelpure-oxygen/moisture trap, Sigma-Aldrich spol. s.r.o.). Výchozí sloučeniny byly získány z komerčních zdrojů (Sigma-Aldrich spol. s.r.o., ABCR GmbH &Co. KG) a použity bez dalších úprav, nebo podle potřeby čištěny destilací, resp. sublimací ($PhNH_2$, $DmpNH_2$, $DippNH_2$, 1,3-dikyanobenzen). Použitá rozpouštědla, zakoupená nejčastěji od firmy Sigma-Aldrich spol.s.r.o., byla sušena na zařízení Pure-SolvMD7 (Innovative Technology, Inc.) odplyněna a skladována v Youngových zásobnících nad sodíkovým, popř. draslíkovým zrcátkem.

2.1 Metody strukturního výzkumu

Identita a čistota připravených sloučenin byla nejčastěji stanovena pomocí multinukleární NMR spektroskopie v roztoku, nebo pomocí CP-MAS NMR. Dále byly látky definovány pomocí hmotnostní spektrometrie a v některých případech prostřednictvím rentgenostrukturní analýzy monokrystalického materiálu.

2.1.1 Multinukleární NMR spektroskopie

NMR spektra připravených sloučenin byla měřena v deuterovaných rozpouštědlech (THF-*d8* a benzen-*d6*) v 5 mm kyvetách při teplotě 295 K na přístroji Bruker Advance 500 v pulzním módu s využitím Furierovy transformace při rezonančních frekvencích ^{1}H (500,14 MHz), $^{7}Li\{^{1}H\}$ (125,76 MHz), $^{13}C\{^{1}H\}$ (125,76 MHz) v pětimilimetrových širokopásmových laditelných sondách se Z gradientem. Hodnoty ^{1}H chemických posunů byly vztaženy k inertnímu standardu tetramethylsilanu ($\delta(^{1}H)$ = 0,00 ppm), nebo k reziduálním signálům benzenu ($\delta(^{1}H)$ = 7,16 ppm), nebo THF ($\delta(^{1}H)$ = 3,58 ppm). Chemické posuny ^{7}Li byly vztaženy k externímu standardu 1M roztok LiCl v D_2O ($\delta(^{7}Li)$ = 0,00 ppm). Hodnoty 13C chemických posunů byly vztaženy vůči signálu C_6D_6 (δ(13C) = 128,39 ppm), nebo THF ($\delta(^{13}C)$ = 67,21 ppm). Kladné hodnoty chemických posunů označují posun k nižšímu poli vzhledem ke standardu. Interakční konstanty byly odečteny z příslušných spekter měřených s digitálním rozlišením lepším než 0,5 Hz/bod. Roztoky vhodné k měření

byly připraveny rozpuštěním cca 30mg jednotlivých sloučenin v 0,5 ml deuterovaného rozpouštědla a zataveny do kyvet za vakua. Deuterovaná rozpouštědla byla sušena refluxem nad slitinou Na/K, zfiltrována, následně za sníženého tlaku destilována (vakuum transfer) a skladována v zásobníku s Youngovým kohoutem nad sodíkovým, nebo draslíkovým zrcátkem.

2.1.2 NMR spektroskopie v pevné fázi

NMR Spektroskopie v pevné fázi byla měřena technikou CP/MAS NMR na spektrometru Bruker Avance 500 vybaveným 4 mm sondou s dvojitou rezonancí pracující při frekvenci 125,78 MHz pro jádra ^{13}C. Hodnoty chemických posunů byly kalibrovány na externí standard v podobě adamantanu ($\delta(^{13}C)$ = 37,85 ppm).

2.1.3 Elementární analýza

Elementární analýzy sloučenin byly naměřeny na automatickém analyzátoru EA 1108 firmy FISONS pod inertní atmosférou argonu.

2.1.4 Bod tání

Body tání byly naměřeny na stolním bodotávku Boethius (NAGEMA) a nebyly nijak korigovány. Na vzduchu nestabilní sloučeniny byly měřeny v perfluoralkyletheru.

2.1.5 Rentgenostrukturní analýza

Krystalografická data byla naměřena na difraktometru Nonius KappaCCD s plošným detektorem, MoK\α zdrojem a grafitovým monochromátorem, a to na skleněném vlákně v inertním oleji, při vlnové délce 0,71073Å a 150 K. Struktury byly vyřešeny přímými metodami (SIR92[52]). Při upřesňování pomocí metody SHELXL97[42] (F^2 metodou nejmenších čtverců) byly použity všechny reflexe. Těžké atomy byly určeny anizotropicky. Vodíkové atomy byly většinou lokalizovány na diferenční Fourierově mapě, avšak pro přesné vyřešení krystalové struktury byly všechny vodíkové atomy přepočítány do ideálních pozic (riding model) podle přiřazených teplotních faktorů $H_{iso}(H) = 1,2\ U_{eq}$ pro arylové skupiny a $H_{iso}(H) = 1,5U_{eq}$ pro

alifatické skupiny. Korekce na absorpci byly provedeny za použití Gaussovské integrace[53] z tvaru krystalu.

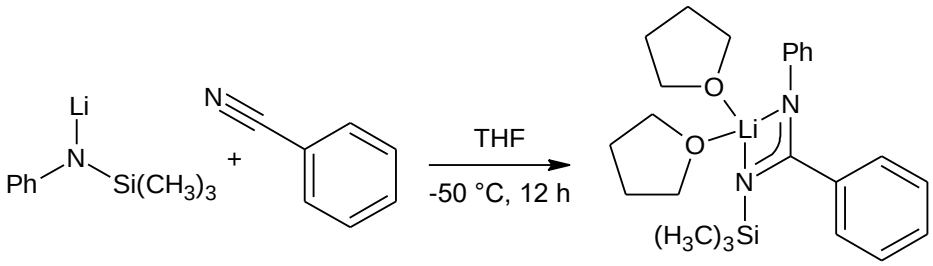
Detaily krystalografických měření jsou uvedeny v tabulkách 1-6.

2.2 Nesymetrické amidináty

2.2.1 Obecný způsob přípravy nesymetrických amidinátů

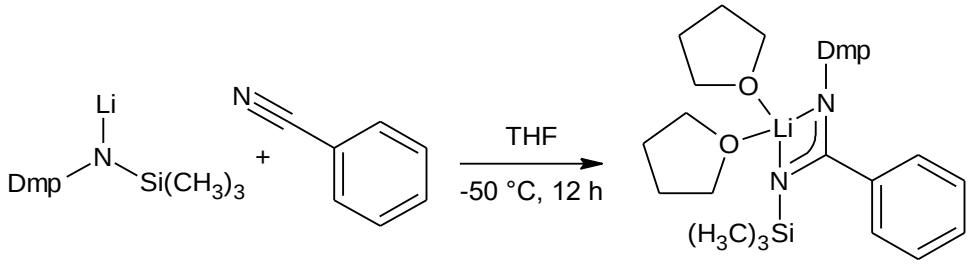
Zvolený anilin byl rozpuštěn (rozsuspendován) v hexanu a připravený roztok byl ochlazen na -50°C. K tomuto roztoku byl přidán roztok butyllithia. Po pozvolném ohřátí na laboratorní teplotu byl k suspenzi anilidu lithného přidán trimethylsilylchlorid. Reakční směs byla míchána přes noc a následně zfiltrována. K získanému *N*-(trimethylsilyl)anilinu byl přidán další podíl buthyllithia při -50°C. Získaný *N*-(trimethylsilyl)anilid lithný byl promyt hexanem a dosušen za sníženého tlaku. Získaný anilid byl rozpuštěn v THF, vzniklý roztok byl ochlazen na -50°C a byl k němu po kapkách přidán zvolený nitril. Po ukončení reakce byl produkt odpařen do sucha, promyt hexanem a v případě potřeby rekrystalizován z THF, nebo Et_2O.

2.2.1.1 Příprava sloučeniny 1([PhNC(Ph)NSiMe$_3$)LiOEt$_2$]$_2$)



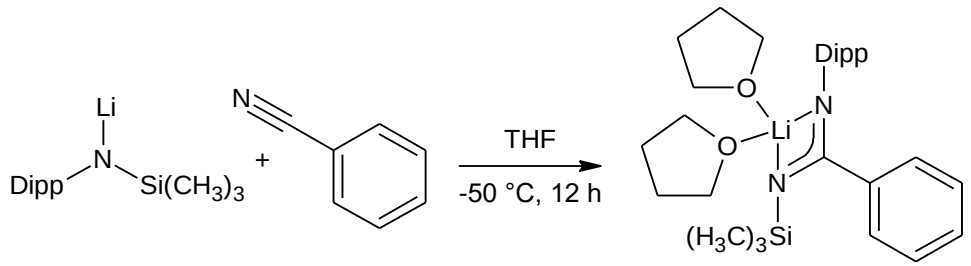
2,516 g PhN(SiMe$_3$)Li (14,69 mmol) bylo rozpuštěno v 80 ml THF. K tomuto roztoku bylo pomalu přidáno 1,50 ml (14,64 mmol) benzonitrilu. Bylo získáno 4,108 g (66,5%) bílého prášku. ^{1}H NMR (ppm, THF-d8) δ:7,03 (m, 5H); 6,73 (dd, 2H); 6,39 (m, 3H); -0,27 (s, 9H). ^{13}C NMR (ppm, THF-d8) δ:173,5 (C^a); 154,0 (C1'); 144,2 (C1); 128,4 (C2'); 127,9 (C2); 127,7(C3); 126,6 (C4); 124,2 (C3'); 118,2 (C4'); 3,0 (CSi $^1J_{Si-C}$ = 56,6 Hz). ^{7}Li NMR (ppm, THF-d8) δ: 1,48. Elementární analýza $C_{40}H_{58}Li_2N_4O_2Si_2$ (%): zjištěno C(68,9) H(8,6) N(7,9) vypočteno C(68,93) H(8,39) N(8,04).

2.2.1.2 Příprava sloučeniny 2(DmpNC(Ph)NSiMe$_3$)Li·THF$_2$)



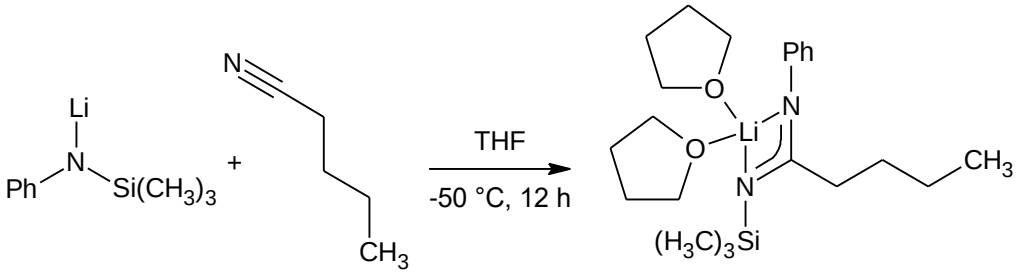
2,404 g DmpN(SiMe$_3$)Li (12,06 mmol) bylo rozpuštěno v 80 ml THF. K tomuto roztoku bylo pomalu přidáno 1,26 ml (12,30 mmol) benzonitrilu. Bylo získáno 4,110 g (76,3%) bílého prášku. ^{1}H NMR (ppm, THF-d8) δ: 7,02 (d, C2H, 2H); 6,93 (m, C(2,3)H, 3H); 6,61 (d, C3'H, 2H); 6,38 (t, C4'H, 1H); 2,09 (s, C3'H, 6H); -0,27 (s, SiCH, 9H). ^{13}C NMR (ppm, THF-d8) δ: 172,4 (C^a); 152,0 (C1'); 144,9 (C1); 130,9 (C2'); 127,4(C2); 127,08(C3'); 127,07(C3); 126,5 (C4); 120,0 (C4'); 19,6 (C5'); 3,2 (SiC $^1J_{Si-C}$ = 60,6 Hz). ^{7}Li NMR (ppm, THF-d8) δ: -0,34. Elementární analýza $C_{26}H_{39}LiN_2O_2Si$ (%): zjištěno C(70,2) H(8,9) N(7,4) vypočteno C(70,18) H(8,83) N(7,44).

2.2.1.3 Příprava sloučeniny 3(DippNC(Ph)NSiMe$_3$)Li·THF$_2$)



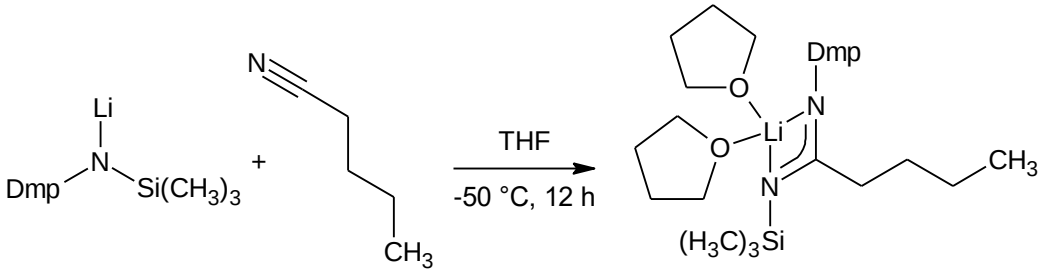
3,061 g DippN(SiMe$_3$)Li (11,99 mmol) bylo rozpuštěno v 80 ml THF. K tomuto roztoku bylo pomalu přidáno 1,23 ml (12,01 mmol) benzonitrilu. Bylo získáno 3,170 g (52,61%) bílého prášku. ^{1}H NMR (ppm, THF-d8) δ: 6,95 (m, C2H C3H, 4H); 6,90 (t, C4H, 1H); 6,69 (d, C3'H, 2H); 6,56 (t, C4'H, 1H); 3,40 (m, C5'H, 2H); 1,02 (d, C6'H, 6H) 1,00 (d, C6'H, 6H); -0,26 (s, SiCH, 9H). ^{13}C NMR (ppm, THF-d8) δ: 172,3 (C^a); 148,8 (C1'); 144,0 (C1); 141,3 (C2'); 127,8(C2); 127,1 (C3); 126,4 (C4); 122,2 (C3'); 121,2 (C4'); 28,3 (C5'); 22,7 (C6'); 3,3 (SiC $^1J_{Si-C}$ = 55,5 Hz). ^{7}Li NMR (ppm, THF-d8) δ: 1,55. Elementární analýza $C_{30}H_{47}LiN_2O_2Si$ (%): zjištěno C(71,0) H(10,3) N(5,4) vypočteno C(71,10) H(10,14) N(5,53).

2.2.1.4 Příprava sloučeniny 4 (PhNC(*n*-Bu)NSiMe$_3$)Li·THF$_2$)



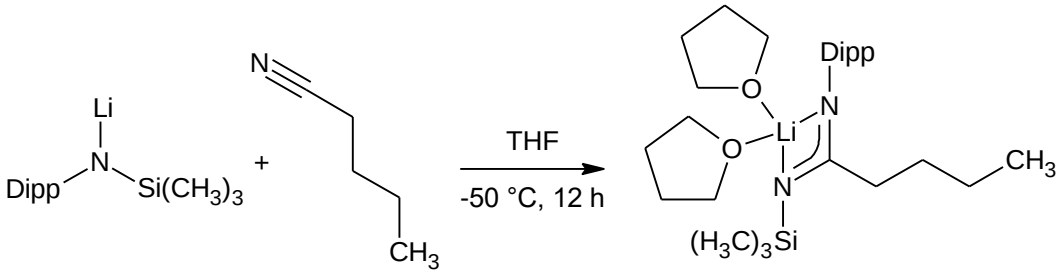
2,625 g PhN(SiMe$_3$)Li (15,33 mmol) bylo rozpuštěno v 80 ml THF. K tomuto roztoku bylo pomalu přidáno 1,6 ml (15,30 mmol) valeronitrilu. Bylo získáno 1,283 g (21,88%) prapodivné tuhé želatiny. Měření NMR spekter je vzhledem k rychlé výměně/rovnováze komplikované. Vždy získána neidentifikovatelná směs produktů. Krystalizací snížením teploty na -20°C byly získány dva druhy krystalů (hranoly**4** a hroudy**4a**). Krystaly mají bod tání nižší než 5°C. Elementární analýza (%): zjištěno C(65,8) H(10,3) N(8,4) vypočteno C(65,81) H(10,13) N(8,53).

2.2.1.5 Příprava sloučeniny 5 (DmpNC(*n*-Bu)NSiMe$_3$)Li·THF$_2$)



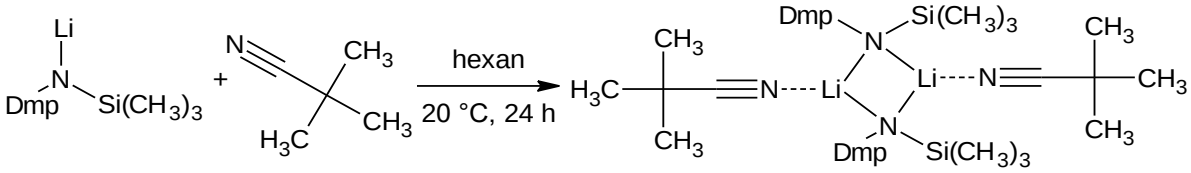
2,592 g DmpN(SiMe$_3$)Li (13,01 mmol) bylo rozpuštěno v 80 ml THF. K tomuto roztoku bylo pomalu přidáno 1,36 ml (13,00 mmol) valeronitrilu. Bylo získáno 1,598 g (28,80%) světle červené olejovité látky. ^{1}H NMR (ppm, THF-d8) δ: 6,81 (d, C3'H, 2H); 6,54 (t, C4'H, 1H); 2,05 (s, C5'H, 6H); 1,93 (m, CαH, 2H); 1,30 (qui, Cβ, 2H); 1,07 (sxt, CγH, 2H); 0,67 (t, CδH, 3H); 0,02 (s, SiCH, 9H). ^{13}C NMR (ppm, THF-d8) δ: 174,4 (C^a); 152,8 (C1'); 131,1(C2'); 128,1 (C3'); 120,2 (C4'); 36,5 (Cα); 31,5 (Cβ); 24,2 (Cγ); 19,6 (C5'); 14,4 (Cδ); 4,0 (SiC; $^1J_{Si-C}$= 54,9 Hz). ^{7}Li NMR (ppm, THF-d8) δ: 0,80. Elementární analýza $C_{24}H_{43}LiN_2O_2Si$(%): zjištěno C(67,4) H(10,5) N(7,8) vypočteno C(67,37) H(10,46) N(7,86).

2.2.1.6 Příprava sloučeniny 6 (DippNC(*n*-Bu)NSiMe$_3$)Li·THF$_2$)



3,230 g DippN(SiMe$_3$)Li (12,65 mmol) bylo rozpuštěno v 80 ml THF. K tomuto roztoku bylo pomalu přidáno 1,32 ml (12,62 mmol) valeronitrilu. Bylo získáno 5,411 g (88,63%) bílého prášku. ^{1}H NMR (ppm, THF-d8) δ: 6,88 (d, C3'H, 2H); 6,72 (t, C4'H, 1H); 3,24 (m, C5'H, 2H); 1,96 (m, CαH, 2H); 1,32 (m, Cβ, 2H); 1,18 (d, C6'H, 6H); 1,05 (m, Cγ H, 2H); 0,99 (d, C6'H, 6H); 0,66 (t, CδH, 3H); 0,02 (s, SiCH, 9H). ^{13}C NMR (ppm, THF-d8) δ: 174,6 (C^a); 149,3 (C1'); 141,2(C2'); 122,5 (C3'); 120,9 (C4'); 36,0 (Cα); 30,9 (Cβ); 28,2 (C5'); 23,9 (Cγ); 22,8 (C6'); 14,0 (Cδ); 3,7 (SiC; $^1J_{Si-C}$= 55,5 Hz). ^{7}Li NMR (ppm, THF-d8) δ: 1,37. Elementární analýza (%): nalezeno C(69,0) H(11,5) N(5,7) vypočteno C(69,09) H(11,39) N(5,75).

2.2.1.7 Příprava aduktu 7



2,560 g DmpN(SiMe$_3$)Li (12,85 mmol) bylo rozpuštěno v 80 ml hexanu. K tomuto roztoku bylo pomalu přidáno 1,42 ml (12,85 mmol) trimethylacetonitrilu. Roztok byl míchán 48 hodin a následnou krystalizací snížením teploty na -20°C byly získány bezbarvé krystaly sloučeniny 7. NMR spetra odpovídají výchozímu DmpN(TMS)Li.

Tabulka 1: Vybrané krystalografické údaje pro sloučeniny **1**-**4**

Sloučenina č.	**1**	**3**	**4**
Sumární vzorec	$C_{40}H_{58}Li_2N_4O_2Si_2$	$C_{30}H_{51}LiN_2O_2Si$	$C_{36}H_{66}Li_2N_4O_2Si_2$
Mr (g/mol)	696,96	506,75	656,98
Krystalová mřížka	jednoklonná	trojklonná	trojklonná
a[Å]	17,3671(15)	9,9270(8)	9,3130(3)
b[Å]	12,1891(9)	10,4160(10)	10,5959(10)
c[Å]	20,170(2)	16,5881(14)	10,9921(7)
α[°]	90	99,564(7)	104,092(6)
β[°]	102,958(9)	95,568(6)	94,045(4)
γ[°]	90	103,048(7)	97,670(4)
Objem buňky[Å^3]	4161,0(6)	1631,5(3)	1036,63(13)
Prostorová grupa	$P2_1/c$	P-1	P-1
Počet jednotek v buňce, Z	4	2	1
Absorpční koeficient, μ/mm^{-1}	0,122	0,097	0,118
Počet měřených reflexí	29350	28007	20226
Počet nezávislých reflexí	29276	27901	20132
R_{int} [a)]	0,0435	0,0731	0,0431
R_1pro hodnoty (I> 2σ(I))	0,0746	0,0775	0,0443
$wR(F^2)$ pro hodnoty (I> 2σ(I))[b)]	0,1651	0,1777	0,1048
S faktor [c)]	1,138	1,117	1,101

[a)] $R_{int} = \sum |F_o^2 - F_{o,mean}^2| / \sum F_o^2$; [b)] Váhové schéma: $w = [\sigma^2(F_o^2) + (w_1P)^2 + w_2P]^{-1}$, kde $P = [\max(F_o^2) + 2F_c^2]$, $R(F) = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$, $wR(F^2) = [\sum(w(F_o^2 - F_c^2)^2) / (\sum w(F_o^2)^2)]^{1/2}$ [c)] $S = [\sum(w(F_o^2 - F_c^2)^2) / (N_{diffr.} - N_{param.})]^{1/2}$

Tabulka 2: Vybrané krystalografické údaje pro sloučeniny **4a**-**7**

Sloučenina č.	**4a**	**6**	**7**
Sumární vzorec	$C_{46}H_{79}Li_3N_6OSi_3$	$C_{28}H_{51}LiN_2O_2Si$	$C_{32}H_{54}Li_2N_4Si_2$
Mr (g/mol)	837,24	482,74	564,85
Krystalová mřížka	jednoklonná	trojklonná	jednoklonná
a[Å]	11,4389(6)	10,7251(8)	24,703(3)
b[Å]	16,7941(12)	10,9200(7)	29,516(7)
c[Å]	14,5200(8)	14,8350(7)	20,465(4)
α[°]	90	72,058(4)	90
β[°]	109,741(5)	75,192(5)	95,414(12)
γ[°]	90	70,579(5)	90
Objem buňky[Å^3]	2625,5(3)	1536,02(18)	14855(5)
Prostorová grupa	$P2_1$	P-1	$P2_1/c$
Počet jednotek v buňce, *Z*	2	2	16
Absorpční koeficient, μ/mm^{-1}	0,127	0,100	0,119
Počet měřených reflexí	28859	32441	40912
Počet nezávislých reflexí	28839	32324	40838
R_{int} [a)]	0,0591	0,0739	0,0377
R_1 pro hodnoty ($I > 2\sigma(I)$)	0,0595	0,0723	0,0741
$wR(F^2)$ pro hodnoty ($I > 2\sigma(I)$) [b)]	0,0954	0,1455	0,1510
S faktor [c)]	1,204	1,132	1,112

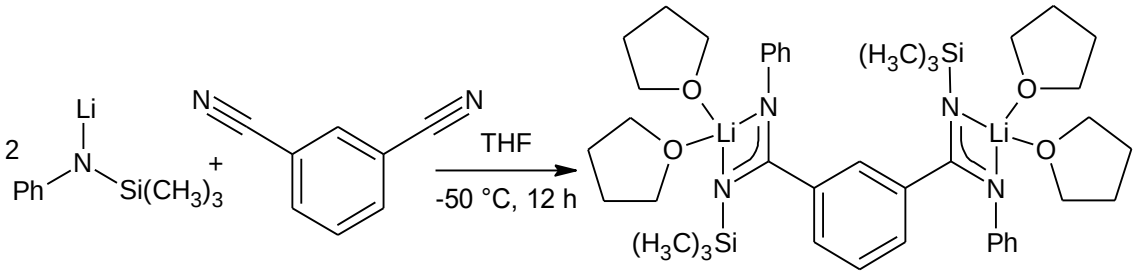
[a)] $R_{int} = \sum |F_o^2 - F_{o,mean}^2| / \sum F_o^2$; [b)] Váhové schéma: $w = [\sigma^2(F_o^2) + (w_1P)^2 + w_2P]^{-1}$, kde $P = [\max(F_o^2) + 2F_c^2]$, $R(F) = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$, $wR(F^2) = [\sum(w(F_o^2 - F_c^2)^2) / (\sum w(F_o^2)^2)]^{½}$ [c)] $S = [\sum(w(F_o^2 - F_c^2)^2) / (N_{diffr.} - N_{param.})]^{½}$

2.3 Disymetrické bisamidináty

2.3.1 Příprava dissymetrických amidinátů

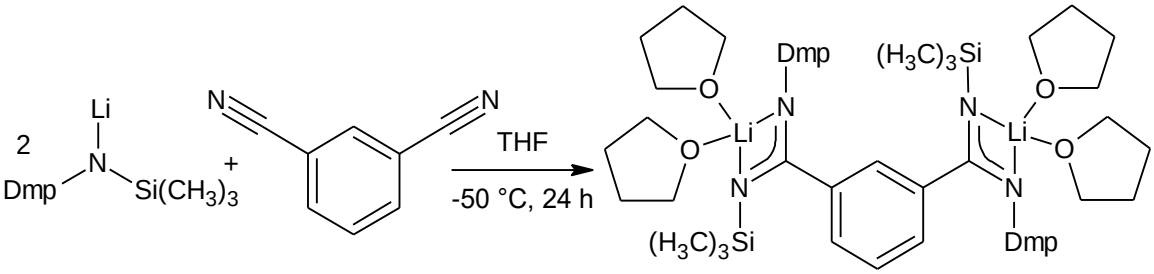
Zvolený anilin byl rozpuštěn (rozsuspendován) v hexanu a připravený roztok byl ochlazen na -50°C. K tomuto roztoku byl přidán roztok n-BuLi v hexanu. Po pozvolném ohřátí na laboratorní teplotu byl k suspenzi anilidu lithného přidán trimethylsilylchlorid. Reakční směs byla míchána přes noc a následně zfiltrována. K získanému *N*-(trimethylsilyl)anilinu byl přidán další podíl buthyllithia při -50°C. Získaný *N*-(trimethylsilyl)anilid lithný byl promyt hexanem a dosušen pomocí vakua. Získaný anilid byl rozpuštěn v THF, vzniklý roztok byl ochalzen na -50°C a byl k němu pomalu přidán zvolený dikyanobenzen. Po dokončení reakce (1-40 dní) byl produkt odpařen pomocí vakua, promyt hexanem a v případě potřeby rekrystalizován v THF.

2.3.1.1 Příprava sloučeniny 8 ({{1, 3-[C(NPh)(NSiMe$_3$)]$_2$C$_6$H$_4$}(Li·THF)$_2$}$_n$)



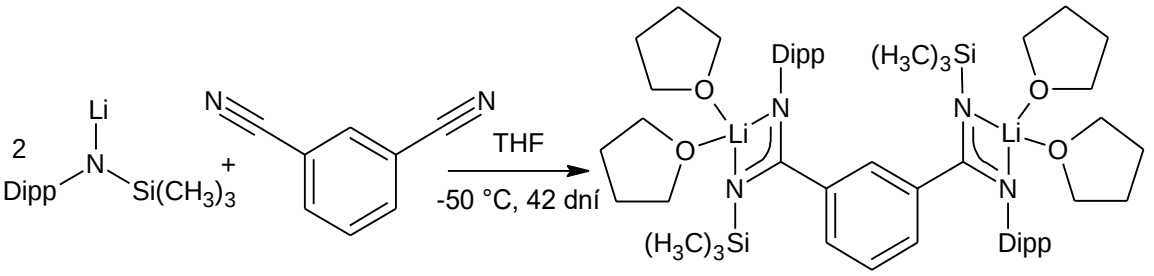
4,607 g PhN(SiMe$_3$)Li (26,90 mmol) bylo rozpuštěno v 80 ml THF. K tomuto roztoku byl pomalu přidán nasycený roztok 1,724 g (13,46 mmol) 1,3-dicyanobenzenu v THF. Bylo získáno 6,534 g (64,0%) bílého prášku. ^{1}H NMR (ppm, THF-d8) δ: 7,01 (s, H2, 1H), 6,79 (m, H4-6, 3H), 6,73 (dd, H3', 4H), 6,35 (t, H4', 2H), 6,25 (d, H2', 4H), -0,26 (s, SiCH$_3$, 18H). ^{13}C NMR (ppm, THF-d8) δ: 173,2 (C^{amidinat}), 154,6 (C1'), 143,0 (C(1,3)), 129,1 (C2), 128,5 (C2'), 127,9 (C(4,6)), 126,8 (C5), 124,6 (C3'), 118,1 (C4'), 4,0 (CSi). ^{7}Li NMR (ppm, THF-d8) δ: -0,47. Elemtární analýza $C_{34}H_{48}Li_2N_4O_2Si_2$ (%): nalezeno C(66,9) H(8,7) N(7,2) vypočteno C(66,46) H(8,50) N(7,38).

2.3.1.2 Příprava sloučeniny 9 ({1, 3-[C(NDmp)(N'SiMe$_3$)]$_2$C$_6$H$_4$}(Li·THF$_2$)$_2$)



3,710 g DmpN(SiMe$_3$)Li (18,62 mmol) bylo rozpuštěno v 80 ml THF. K tomuto roztoku byl pomalu přidán nasycený roztok 1,193 g (9,31 mmol) 1,3-dicyanobenzenu v THF. Bylo získáno 6,702 g (91,9%) bílého prášku. ^{1}H NMR (ppm, THF-d8) δ:7,02 (d, H4,6, 2H), 6,84 (t, H5, 1H), 6,57 (d, H3', 4H), 6,40 (s, H2, 1H), 6,34 (t, H4', 2H), 1,93 (s, H5', 12H), -0,39 (s, SiCH$_3$, 18H). ^{13}C NMR (ppm, THF-d8) δ: 172,0 (C^{amidinat}), 151,9 (C1'), 143,0 (C(1,3)), 130,5 (C2'), 127,7 (C3'), 126,9 (C(4,6)), 126,0 (C2), 125,6 (C5), 119,5 (C4'), 19,9 (C5'), 3,6 (SiC). ^{7}Li NMR (ppm, THF-d8) δ: 1,15. Elementární analýza C$_{46}$H$_{72}$Li$_2$N$_4$O$_4$Si$_2$ (%): nalezeno C(67,9) H(9,2) N(6,7) vypočteno C(67,78) H(8,90) N(6,87).

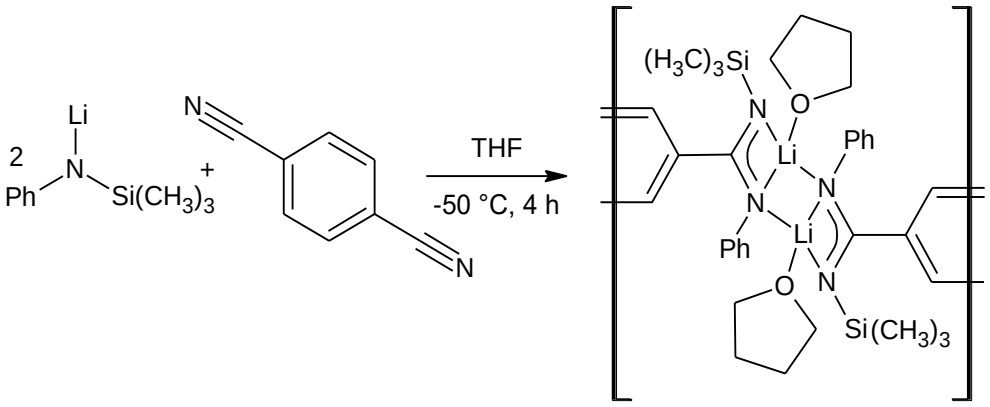
2.3.1.3 Příprava sloučeniny 10 ({1, 3-[C(NDipp)(NSiMe$_3$)]$_2$C$_6$H$_4$}(Li·THF$_2$)$_2$)



5,015 g DippN(SiMe$_3$)Li (19,64 mmol) bylo rozpuštěno v 80 ml THF. K tomuto roztoku byl pomalu přidán nasycený roztok 1,258 g (9,82 mmol) 1,3-dicyanobenzenu v THF. Bylo získáno 3,646 g (40,0%) bílého prášku. ^{1}H NMR (ppm, THF-d8) δ: 6,84 (br, H4-6, 3H), 6,66 (d, H3', 4H), 6,50 (t, H4', 2H), 6,48 (s, H2, 1H), 3,45 (m, H5', 4H), 1,13 (d, H6', 12H), 0,95 (d, H6', 12H), -0,70 (s, SiCH$_3$, 18H). ^{13}C NMR (ppm, THF-d8) δ: 172,4 (C^{amidinat}), 148,7 (C1'), 143,3 (C(1, 3)), 141,1 (C2'), 126,2 (C(4,6)), 125,6 (C5), 123,2 (C2), 122,6 (C3'), 121,2 (C4'), 28,1 (C5'), 25,5 (C6'), 23,3 (C6'), 3,6 (CSi ; ^{1}J(Si, C) = 55,5 Hz). ^{7}Li NMR (ppm, THF-d8) δ: -0,62. Elementární analýza

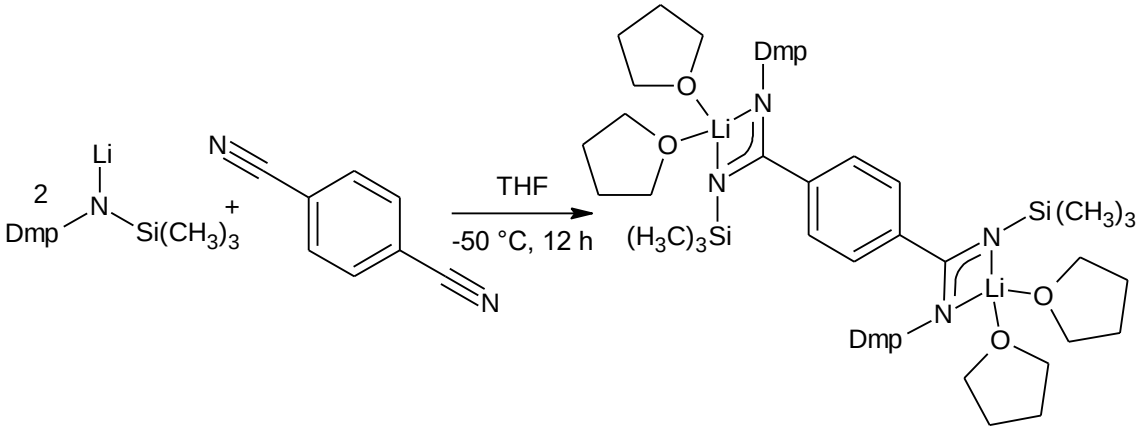
$C_{54}H_{88}Li_2N_4O_4Si_2$ (%): nalezeno C(70,0) H(9,7) N(6.0) vypočteno C(69,94) H(9,56) N(6,04).

2.3.1.4 Příprava sloučeniny 11 ({1, 4-[C(NC$_6$H$_6$)(NSiMe$_3$)]$_2$C$_6$H$_4$}(Li·THF)$_n$)



4,459 g PhN(SiMe$_3$)Li (26,04 mmol) bylo rozpuštěno v 80 ml THF. K tomuto roztoku byl pomalu přidán nasycený roztok 1,668 g (13,02 mmol) 1,4-dicyanobenzenu v THF. Bylo získáno 6,823 g (90,1%) bílého prášku. ^{13}C NMR (ppm, CP-MAS, 15000 Hz, Obr. 33) δ: 174,8 ($C^{amidinat}$), 151,3 (C1'), 141,6 (C1), 128,3 (C2, C2'), 124,1 (C3'), 118,3 (C4'), 68,8 (THF), 26,0 (THF), 3,1 (SiC). ^{7}Li NMR (ppm, CP-MAS, 15000 Hz) δ: -0,66. Elementární analýza $C_{34}H_{48}Li_2N_4O_2Si_2$ (%): nalezeno C(66,5) H(8,6) N(7,4) vypočteno C(66,46) H(8,50) N(7,38).

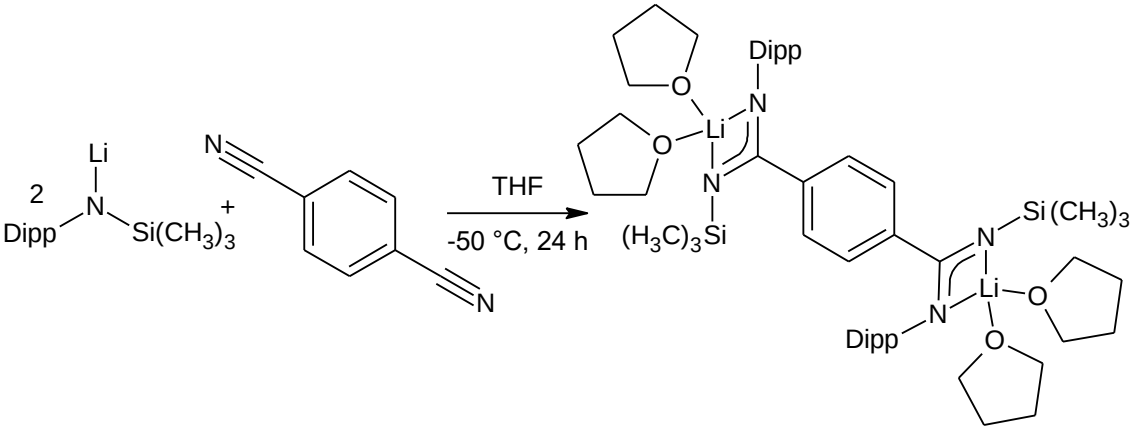
2.3.1.5 Příprava sloučeniny 12 ({1, 4-[C(NDmp)(NSiMe$_3$)]$_2$C$_6$H$_4$}(Li·THF$_2$)$_2$)



3,710 g DmpN(SiMe$_3$)Li (18,62 mmol) bylo rozpuštěno v 80 ml THF. K tomuto roztoku byl pomalu přidán nasycený roztok 1,193 g (9,31 mmol) 1,4-dicyanobenzenu v THF. Bylo získáno 6,702 g (64,0%) bílého prášku. ^{1}H NMR (ppm, THF-d8) δ: 6,74 (s, H2, 4H), 6,67 (d, H3', 4H), 6,47 (t, H4', 2H), 2,04 (s, H5', 12H), 0,25 (s, SiCH$_3$, 18H).

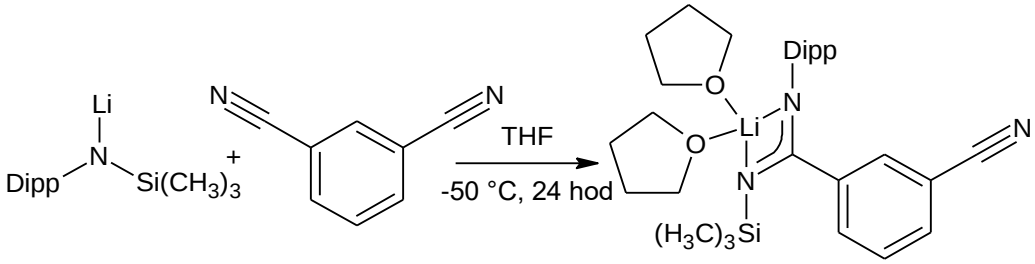
^{13}C NMR (ppm, THF-d8) δ: 172,8 ($C^{amidinat}$), 152,1 (C1'), 142,4 (C1), 130,7 (C2'), 127,5 (C2), 125,7 (C3'), 119,8 (C4'), 19,6 (C5'), 3,5 (CSi). ^{7}Li NMR (ppm, THF-d8) δ: 1,51. Elementární analýza $C_{46}H_{72}Li_2N_4O_4Si_2$ (%): nalezeno C(68,0) H(9,4) N(6,6) vypočteno C(67,78) H(8,90) N(6,87).

2.3.1.6 Příprava sloučeniny 13 ({1, 4-[C(NDipp)(NSiMe$_3$)]$_2$C$_6$H$_4$}(Li·THF$_2$)$_2$)



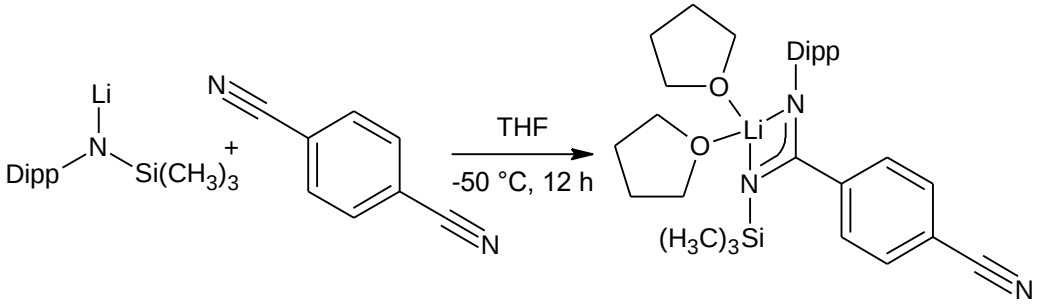
6,879 g of DippN(SiMe$_3$)Li (26,93 mmol) bylo rozpuštěno v 80 ml THF. K tomuto roztoku byl pomalu přidán nasycený roztok 1,726 g (13,47 mmol) 1,4-dikyanobenzenu v THF. Bylo získáno 6,76 g (54,1%) bílého prášku. ^{1}H NMR (ppm, THF-d8) δ:6,64 (s, H2, 4H), 6,60 (d, H3', 4H), 6,51 (t, H4', 2H), 3,29 (m, H5', 4H), 0,93 (d, H6', 24H), -0,37 (s, SiCH$_3$, 18H). ^{13}C NMR (ppm, THF-d8) δ: 172,9 ($C^{amidinat}$), 148,9 (C1'), 141,6 (C(1)), 141,0 (C2'), 125,9 (C2), 122,2 (C3'), 121,2 (C4'), 28,3 (C5'), 22,6 (C6'), 3,6 (CSi). ^{7}Li NMR (ppm, THF-d8) δ: 1,27. Elementární analýza $C_{54}H_{88}Li_2N_4O_4Si_2$ (%): nalezeno C(74,2) H(9,0) N(6,0) vypočteno C(69,94) H(9,56) N(6,04).

2.3.1.7 Příprava sloučeniny 14 ({3-(C≡N)C$_6$H$_4$C(NDipp)(NSiMe$_3$)}Li·THF$_2$)



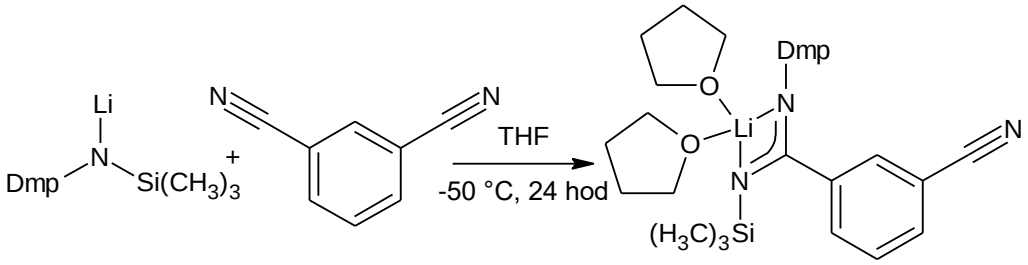
5,845 g DippN($SiMe_3$)Li (22,89 mmol) bylo rozpuštěno v 80 ml THF. K tomuto roztoku byl pomalu přidán nasycený roztok 2,932 g (22,88 mmol) 1,3-dicyanobenzenu v THF. Bylo získáno 7,097 g (58,8%) bílého prášku. ^{1}H NMR (ppm, THF-d8) δ: 7,24 (m, ArH, 2H), 7,15 (d, ArH, 1H), 7,10 (dd, H5, 1H), 6,69 (d, H3', 2H), 6,58 (t, H4', 1H), 3,31 (m, H5', 2H), 1,03 (d, H6', 6H), 0,98 (d, H6', 6H), -0,28 (s, $SiCH_3$, 9H). ^{13}C NMR (ppm, THF-d8) δ: 169,6 ($C^{amidinat}$), 148,3 (C1'), 145,1 (C1), 141,6 (C2'), 131,8 (C6), 131,5 (C5), 130,2 (C2), 128,5 (C4), 122,6 (C3'), 122,0 (C4'), 119,1 (C3), 112,0 (C7), 28,7 (C5'), 25,5 (C6'), 22,62 (C6'), 3,40 (CSi). ^{7}Li NMR (ppm, THF-d8) δ: 1,49. Elementární analýza $C_{31}H_{46}LiN_3O_2Si$ (%): nalezeno C(70,6) H(8,8) N(7.9) vypočteno C(70,55) H(8,79) N(7,96).

2.3.1.8 Příprava sloučeniny 15 ({4-(C≡N)C_6H_4C(Dipp)($NSiMe_3$)}Li·THF_2)



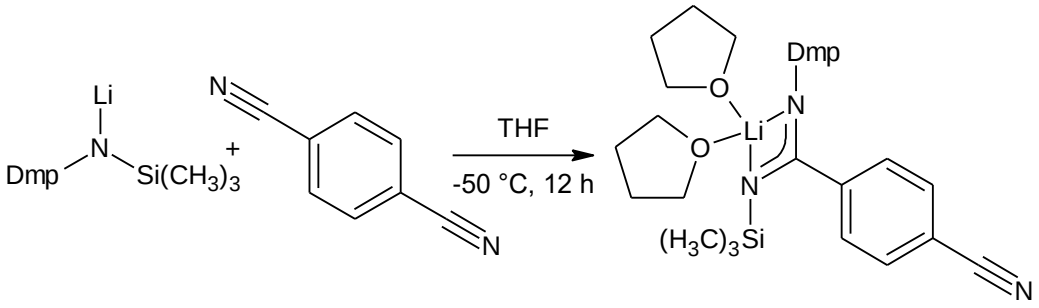
4,388 g DippN($SiMe_3$)Li (17,18 mmol) bylo rozpuštěno v 80 ml THF. K tomuto roztoku byl pomalu přidán nasycený roztok 2,201 g (17,18 mmol) 1,4-dicyanobenzenu v THF. Bylo získáno 5,108 g (56,3%) bílého prášku. ^{1}H NMR (ppm, THF-d8) δ: 7,34 (d, H2, 2H), 7,08 (d, H3, 2H), 6,71 (d, 3'H, 2H), 6,60 (t, 4'H, 1H) 3,34 (m, 5'H, 2H), 1,05 (d, 6'H, 6H), 1,00 (d, 6'H, 6H), -0,26 (s, $SiCH_3$, 9H). ^{13}C NMR (ppm, THF-d8) δ: 169,8 ($C^{amidinat}$), 148,5 (C1'), 148,0 (C1), 141,3 (C2'), 131,2 (C2), 128,3 (C3), 122,3 (C3'), 121,7 (C4'), 119,1 (C4), 110,5 (C7), 28,4 (C5'), 22,4 (C6'), 3,2 (CSi). ^{7}Li NMR (ppm, THF-d8) δ: 1,21. Elementární analýza $C_{31}H_{46}LiN_3O_2Si$ (%): nalezeno C(70,5) H(8,7) N(7,9) vypočteno C(70,55) H(8,79) N(7,96).

2.3.1.9 Příprava sloučeniny 16 ({3-(C≡N)C_6H_4C(NDmp)(NSiMe_3)}Li·THF_2)



3,352 g DmpN($SiMe_3$)Li (18,82 mmol) bylo rozpuštěno v 80 ml THF. K tomuto roztoku byl pomalu přidán nasycený roztok 2,155 g (16,82 mmol) 1,3-dicyanobenzenu v THF. Bylo získáno 5,406 g (60,9%) bílého prášku. ^{1}H NMR (ppm, THF-d8) δ: 7,35 (s, H2, 1H), 7,29 (d, H6, 1H), 7,24 (d, H4, 1H), 7,12 (dd, H5, 1H), 6,66 (d, H3', 2H), 6,43 (t, H4', 1H), 2,09 (s, H5', 6H), -0,26 (s, $SiCH_3$, 9H). ^{13}C NMR (ppm, THF-d8) δ: 169,8 ($C^{amidinat}$), 151,7 (C1'), 146,2 (C1), 131,4 (C6), 131,2 (C2'), 131,0 (C5), 130,5 (C2), 128,8 (C4), 128,0 (C3') , 121,1 (C4'), 119,4 (C3), 112,1 (C7), 19,9 (C5'), 3,5 (CSi; ^{1}J(Si, C) = 55,6 Hz). ^{7}Li NMR (ppm, THF-d8) δ: 1,46. Elementární analýza$C_{27}H_{38}LiN_3O_2Si$ (%): nalezeno C(68,9) H(8,2) N(8,8) vypočteno C(68,76) H(8,12) N(8,91).

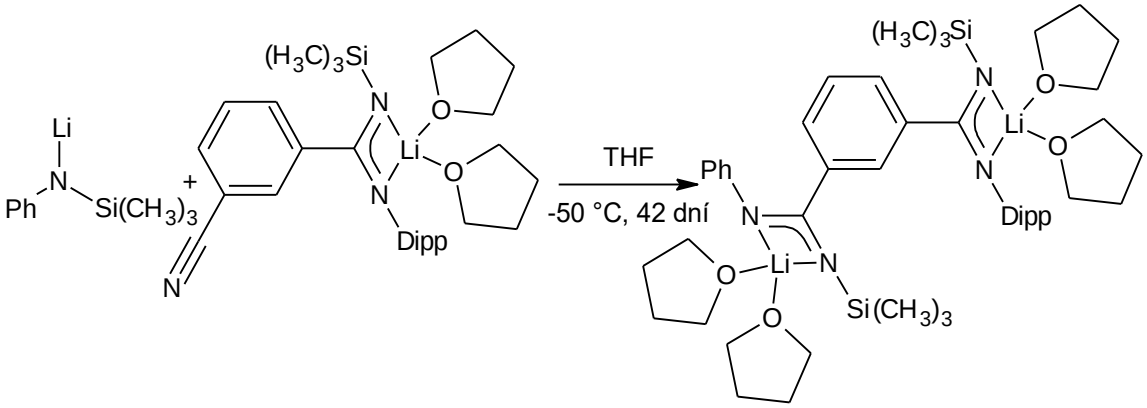
2.3.1.10 Příprava sloučeniny 17 ({4-(C≡N)C_6H_4C(NDmp)(NSiMe_3)}Li·THF_2)



2,902 g DmpN($SiMe_3$)Li (14,56 mmol) bylo rozpuštěno v 80 ml THF. K tomuto roztoku byl pomalu přidán nasycený roztok1,866 g (14,56 mmol) 1,4-dicyanobenzenu v THF. Bylo získáno 5,25 g (76,5%) bílého prášku. ^{1}H NMR (ppm, THF-d8) δ: 7,31 (d, 2H), 7,15 (d, 2H), 6,65 (d, H3', 2H), 6,43 (t, H4', 1H), 2,08 (s, H5', 6H), -0,27 (s, $SiCH_3$, 9H). ^{13}C NMR (ppm, THF-d8) δ: 170,0 ($C^{amidinat}$), 151,5(C1'), 149,7 (C1), 131,2 (C2'), 128,0 (C2, C4), 127,8 (C3), 120,9 (C3'), 119,4 (C4'), 110,8 (C7), 19,8 (C5'), 3,3 (CSi). ^{7}Li NMR (ppm, THF-d8) δ: 1,09. Elementární analýza $C_{27}H_{38}LiN_3O_2Si$ (%): nalezeno C(68,9) H(8,3) N(9,0) vypočteno C(68,76) H(8,12) N(8,91).

2.3.1.11 Příprava sloučeniny 18

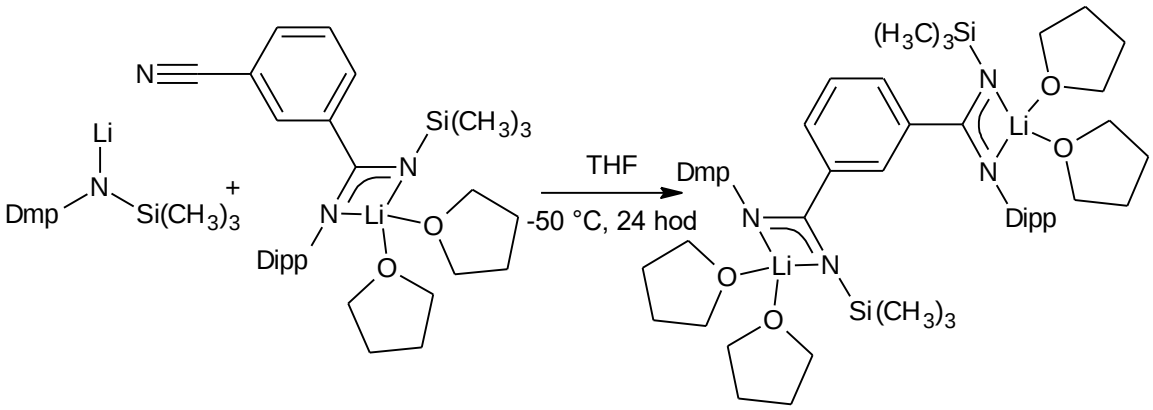
({1-[C(NPh)(N'SiMe$_3$)]-3-[C(NDipp)(N'SiMe$_3$)]C$_6$H$_4$}(Li·THF$_2$)$_2$)



3,735 g sloučeniny (**14**) (7,08 mmol) bylo rozpuštěno v 40 ml THF. K tomuto roztoku byl pomalu přidán roztok 1,212 g (7,08 mmol) PhN(SiMe$_3$)Li v THF. Bylo získáno 4,267 g (71,5%) bílého prášku. ^{1}H NMR (ppm, THF-d8) δ: 7,24 (d, H6, 1H), 6,77 (m, ArH, 4H), 6,59 (m, ArH, 3H), 6,46 (d, H4, 1H), 6,27 (t, H4”, 1H), 5,75 (d, H2’, 2H), 3,40 (m, H5”, 2H), 1,05 (d, H6”, 3H), 0,99 (d, H6”, 9H), -0,18 (s, SiCH$_3$, 9H), -0,30 (s, SiCH$_3$, 9H). ^{13}C NMR (ppm, THF-d8) δ: 173,8 (C^{amidinat}), 171,6 (C^{amidinat}), 153,9 (C1’), 149,1 (C1”), 142,1 (C3), 142,0 (C1), 141,0 (C2”), 128,6 (C2), 128,0 (C3’), 127,6 (C4), 126,6 (C6), 125,9 (C5), 124,1 (C2’), 122,5 (C3”), 120,9 (C4”), 117,5 (C4’), 28,2 (C5”), 25,2 (C6”), 23,2 (C6”), 4,1 (CSi), 3,5 (CSi). ^{7}Li NMR (ppm, THF-d8) δ: 1,53, 1,41. Elementární analýza C$_{48}$H$_{76}$Li$_2$N$_4$O$_4$Si$_2$ (%): nalezeno C(68,8) H(9,5) N(6,4) vypočteno C(68,37) H(9,08) N(6,64).

2.3.1.12 Příprava sloučeniny 19

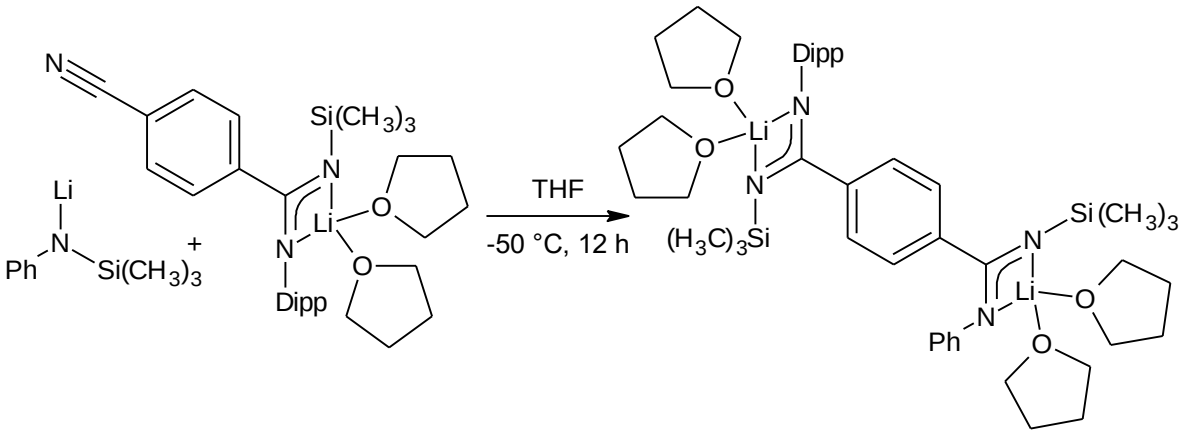
({3-[C(NDmp)(NSiMe$_3$)]-1-[C(NDipp)(NSiMe$_3$)]C$_6$H$_4$}(Li·THF$_2$)$_2$)



2,389 g sloučeniny (**14**) (4,53 mmol) bylo rozpuštěno v 40 ml THF. K tomuto roztoku byl pomalu přidán roztok 0,902 g (4,53 mmol) DmpN(TMS)Li v THF. Bylo získáno 3,015 g (75,9%) bílého prášku. ^{1}H NMR (ppm, THF-d8) δ: 6,99 (d, H6, 1H), 6,72 (dd, H5, 1H), 6,66 (d, H3”, 1H, H3”), 6,62 (s, H2, 4, 2H), 6,53 (t, H4”, 1H), 6,46 (d, H3’, 2H), 6,26 (t, H4’, 1H), 3,35 (m, H5’, 2H), 1,76 (s, H5”, 6H), 0,94 (dd, H6’, 12H), -0,44 (s, $SiCH_3$, 9H), -0,46 (s, $SiCH_3$, 9H). ^{13}C NMR (ppm, THF-d8) δ: 172,6 ($C^{amidinat}$), 171,9 ($C^{amidinat}$), 151,8 (C1’), 148,5 (C1”), 143,3 (C3), 142,8 (C1), 140,7 (C2”), 130,8 (C2’), 127,5 (C3’), 127,3 (C2), 125,7 (C4), 125,6 (C6), 125,4 (C5), 122,6 (C3”), 120,9 (C4”), 119,7 (C4’), 28,1 (C5”), 25,4 (C6”), 23,4 (C6”), 19,7 (C5’), 3,6 (CSi), 3,5 (CSi). ^{7}Li NMR (ppm, THF-d8) δ: 1,46. Elementární analýza $C_{50}H_{80}Li_2N_4O_4Si_2$ (%): nalezeno C(68,9) H(9,3) N(6,4) vypočteno C(68,93) H(9,26) N(6,43).

2.3.1.13 Příprava sloučeniny 20

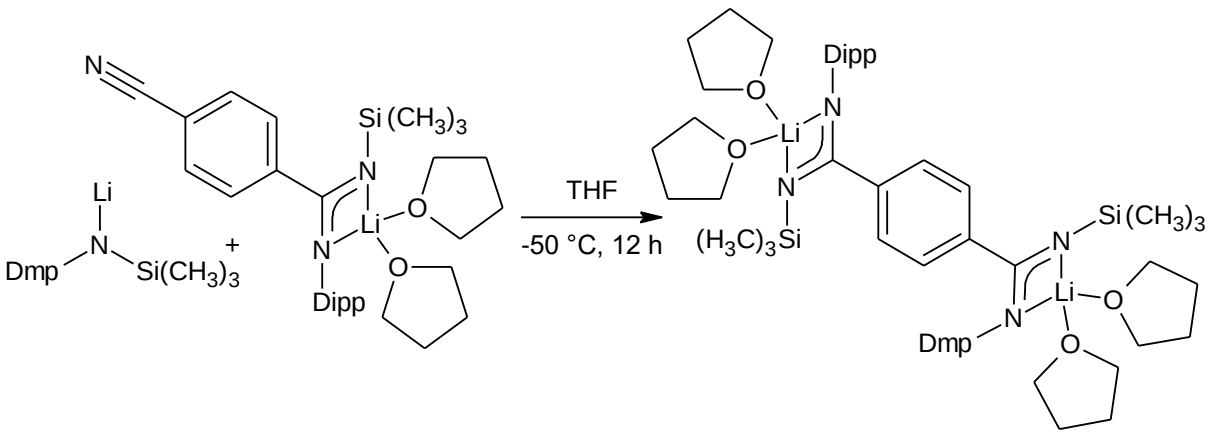
({4-[C(NPh)(NSiMe$_3$)]-1-[C(NDipp)(NSiMe$_3$)]C$_6$H$_4$}(Li·THF$_2$)$_2$)



1,514 g sloučeniny (**15**) (2,87 mmol) bylo rozpuštěno v 40 ml THF. K tomuto roztoku byl pomalu přidán roztok 0,491 g PhN(TMS)Li (2,87 mmol) v THF. Bylo získáno 1,983 g (81,4 %) bílého prášku. ^{1}H NMR (ppm, THF-d8) δ: 6,76 (d, H2, 2H), 6,71 (d, H3, 2H), 6,67 (t, H3', 2H), 6,65 (d, H3", 2H), 6,53 (t, H4", 1H), 6,34 (t, H4', 1H), 6,25 (d, H2', 2H), 3,37 (m, H5", 2H), 1,06 (d, C6"H, 6H), 0,96 (d, C6"H, 6H), -0,26 (s, SiCH$_3$, 9H), -0,43 (s, SiCH$_3$, 9H). ^{13}C NMR (ppm, THF-d8) δ: 174,3 (C^{amidinat}), 173,1 (C^{amidinat}), 154,1 (C1'), 149,3 (C1"), 142,4 (C4), 141,9 (C1), 141,4 (C2"), 129,7 (C2'), 128,5 (C3'), 127,1 (C3;5), 126,8 (C2;6), 124,4 (C4'), 122,4 (C3"), 121,5 (C4"), 28,7 (C5"), 25,8 (C6"), 22,8 (C6"), 4,0 (SiC), 3,6 (SiC). ^{7}Li NMR (ppm, THF-d8) δ: 1,44. Elementární analýza $C_{48}H_{76}Li_2N_4O_4Si_2$ (%): nalezeno C(68,5) H(9,3) N(6,5) vypočteno C(68,37) H(9,08) N(6,64).

2.3.1.14 Příprava sloučeniny 21

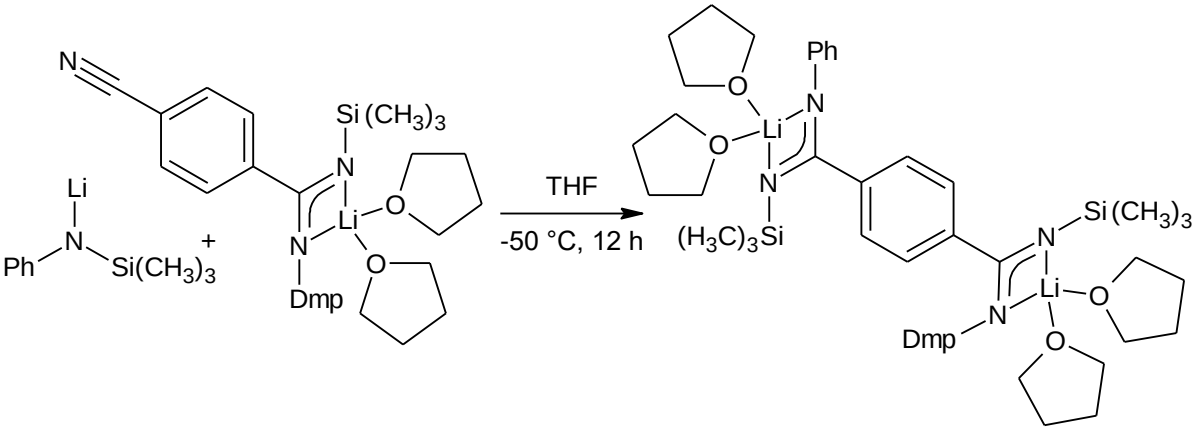
({4-[C(NDmp)(NSiMe$_3$)]-1-[C(NDipp)(NSiMe$_3$)]C$_6$H$_4$}(Li·THF$_2$)$_2$)



5,302 g sloučeniny (**15**) (10,05 mmol) bylo rozpuštěno v 40 ml THF. K tomuto roztoku byl pomalu přidán roztok 2,002 g DmpN(TMS)Li v THF. Bylo získáno 6,537 g (74,1 %) bílého prášku. ^{1}H NMR (ppm, THF-d8) δ: 6,67 (d, H3, 2H), 6,62 (d, H3', 2H), 6,60 (d, H2, 2H), 6,55 (d, H3", 2H), 6,51 (t, H4', 1H), 6,34 (t, H4", 1H), 3,31 (m, H5', 2H), 1,94 (s, H5", 6H), 0,99 (d, H6', 6H), 0,94 (d, H6', 6H), -0,38 (s, $SiCH_3$, 9H), -0,40 (s, $SiCH_3$, 9H). ^{13}C NMR (ppm, THF-d8) δ: 173,4 ($C^{amidinat}$), 173,0 ($C^{amidinat}$), 152,3 (C1"), 149,5 (C1'), 142,6 (C1), 142,2 (C4), 141,5 (C2'), 130,9 (C2"), 128,0 (C3"), 126,2 (C2), 126,1 (C3), 122,4 (C3'), 121,4 (C4'), 120,2 (C4"), 28,7 (C5'), 25,9 (C6'), 22,9 (C6'), 20,0 (C5"), 3,9 (SiC). ^{7}Li NMR (ppm, THF-d8) δ: 1,51. Elementární analýza $C_{50}H_{80}Li_2N_4O_4Si_2$ (%): nalezeno C(69,0) H(9,4) N(6,4) vypočteno C(68,93) H(9,26) N(6,43).

2.3.1.15 Příprava sloučeniny 22

({4-[C(NPh)(NSiMe$_3$)]-1-[C(NDmp)(NSiMe$_3$)]C$_6$H$_4$}(Li·THF$_2$)$_2$)



4,805 g sloučeniny (**17**) (10,21 mmol) bylo rozpuštěno v 40 ml THF. K tomuto roztoku byl pomalu přidán roztok 1,748 (10,21 mmol) PhN(TMS)Li v THF. Bylo získáno 4,274 g (52,8%) bílého prášku. ^{1}H NMR (ppm, THF-d8) δ: 6,80 (d, H2, 2H), 6,67 (m, H3, H3', 4H), 6,58 (d, H3", 2H), 6,34 (m, H4', H4", 2H), 6,23 (d, H2', 2H), 1,99 (s, H5", 6H), -0,26 (s, $SiCH_3$, 9H), -0,40 (s, $SiCH_3$, 9H). ^{13}C NMR (ppm, THF-d8) δ: 174,3 ($C^{amidinat}$), 172,8 ($C^{amidinat}$), 154,1 (C1'), 125,3 (C1"), 143,0 (C4), 142,2 (C1), 131,0 (C2"), 129,7 (C2'), 128,3 (C3'), 127,9 (C3"), 127,1 (C3, 5), 126,9 (C2, 6), 124,4 (C4'), 120,2 (C4"), 20,0 (C5"), 3,9 (CSi), 3,5 (CSi). ^{7}Li NMR (ppm, THF-d8) δ: 1,44. Elementární analýza $C_{44}H_{68}Li_2N_4O_4Si_2$ (%): nalezeno C(67,0) H(8,6) N(7,2) vypočteno C(67,14) H(8,71) N(7,12).

Tabulka 3: Vybrané krystalografické údaje pro sloučeniny **10**, **10a** a **11**

Sloučenina č.	**10**	**10a**	**11**
Sumární vzorec	$3(C_{54}H_{88}Li_2N_4O_4Si_2)$, $2(C_4H_8O)$	$C_{54}H_{96}Li_2N_4O_4Si_2$	$C_{17}H_{24}LiN_2OSi_2$, $0.5(C_4H_8O)$
Krystalová mřížka	jednoklonná	jednoklonná	jednoklonná
Prostorová grupa	*C*2/*c*	$P2_1/c$	$P2_1/c$
a (Å)	42,5472(4)	21,618(3)	10,4001(5)
b (Å)	18,7820(2)	10,4040(8)	18,0008(14)
c (Å)	29,3123(6)	27,000(3)	10,7010(7)
α (°)	90	90	90
β (°)	129,722(5)	91,457(8)	93,338(5)
γ (°)	90	90	90
Z	4	4	4
Objem elem. buňky ($Å^3$)	18016,7(14)	6070,7(12)	1999,9(2)
Hustota ($g\ cm^{-3}$)	1,079	1,023	1,114
Velikost krystalu (mm)	0,49x0,48x0,35	0,73x0,53x0,50	0,39x0,35x0,24
μ (mm^{-1})	0,104	0,100	0,181
F(000)	6392	2056	716
h; k; l (min./max.)	-51, 49; -22, 22; -34, 35	-23, 19; -12, 9; -32, 32	-13, 13; -23, 22; -13, 13
$\Theta_{min-max}$ (°)	2,17 – 25,28	1 – 25,50	2,96 – 27,50
Počet měřených reflexí	49856	7683	19186
- z toho nezávislých (R_{int})[a)]	16054 (0,0749)	4702 (0,0456)	4561 (0,0301)
- pozorovatelných [I>2σ(I)]	10011	1985	3753
Počet upřesňovaných parametrů	863	675	199
Max/min τ ($eÅ^{-3}$)	0,553 / -0,646	0,655 / -0,975	0,529 / -0,250
GOF [b)]	1,086	2,074	1,040
R [c)] / wR [c)]	0,0920 / 0,2008	0,1907 / 0,4775	0,0461 / 0,1160

[a] $R_{int} = \Sigma \left| F_o^2 - F_{o,mean}^2 \right| / \Sigma F_o^2$, [b] $S = [\Sigma(w(F_o^2 - F_c^2)^2)/(N_{diffrs} - N_{params})]^{½}$, [c] Váhové schéma: $w = [\sigma^2(F_o^2) + (w_1P)^2 + w_2P]^{-1}$, kde $P = [\max(F_o^2) + 2F_c^2]$, $R(F) = \Sigma \left| \left| F_o \right| - \left| F_c \right| \right| / \Sigma \left| F_o \right|$, $wR(F^2) = [\Sigma(w(F_o^2 - F_c^2)^2)/(\Sigma w(F_o^2)^2)]^{½}$

Tabulka 4: Vybrané krystalografické údaje pro sloučeniny **12**, **13a** a **13a**

Sloučenina č.	**12**	**13**	**13a**
Sumární vzorec	$C_{46}H_{72}Li_2N_4O_4Si_2$	$C_{54}H_{88}Li_2N_4O_4Si_2$, $2(C_4H_8O)$	$C_{54}H_{96}Li_2N_4O_4Si_2$
Krystalová mřížka	jednoklonná	jednoklonná	jednoklonná
Prostorová grupa	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$P2_1/c$
a (Å)	11,8380(11)	10,0110(7)	9,8490(11)
b (Å)	40,156(3)	12,8340(11)	21,904(2)
c (Å)	17,8330(13)	27,292(2)	15,1340(8)
α (°)	90	90	90
β (°)	119,421(7)	110,921(6)	111,156(8)
γ (°)	90	90	90
Z	6	2	2
Objem elem. buňky ($Å^3$)	7383,9(11)	3275,3(5)	3044,9(5)
Hustota (g cm^{-3})		1,087	1,020
Velikost krystalu (mm)	0,58x0,48x0,44	0,59x0.42x0.37	0,57x0,55x0,38
μ (mm^{-1})	1,100	0,102	0,099
F(000)	2652	1172	1028
h; k; l (min./max.)	-14, 13; -34, 49; -14, 22	-12, 12; -16, 15; -35, 34	-10, 12; -28, 28; -19, 19
$\Theta_{min-max}$ (°)	1 – 23,30	2,58 – 26,80	2,85 – 27,15
Počet měřených reflexí	10443	23658	22192
- z toho nezávislých (R_{int})[a)]	6001 (0,0374)	6969 (0,0542)	6624 (0,0599)
- pozorovatelných [I>2σ(I)]	4320	5395	5428
Počet upřesňovaných parametrů	839	343	298
Max/min τ ($eÅ^{-3}$)	0,275 / -0,183	0,387 / -0,345	0,860 / -0,716
GOF [b)]	1,074	1,118	1,094
R [c)] / wR [c)]	0,0718 / 0,1427	0,0636 / 0,1435	0,0767 / 0,1804

[a] $R_{int} = \Sigma \left| F_o^2 - F_{o,mean}^2 \right| / \Sigma F_o^2$, [b] $S = [\Sigma(w(F_o^2 - F_c^2)^2)/(N_{diffrs} - N_{params})]^{½}$, [c] Váhové schéma: $w = [\sigma^2(F_o^2) + (w_1P)^2 + w_2P]^{-1}$, kde $P = [\max(F_o^2) + 2F_c^2]$, $R(F) = \Sigma \left| \left| F_o \right| - \left| F_c \right| \right| / \Sigma \left| F_o \right|$, $wR(F^2) = [\Sigma(w(F_o^2 - F_c^2)^2)/(\Sigma w(F_o^2)^2)]^{½}$

Tabulka 5: Vybrané krystalografické údaje pro sloučeniny **14**, **15** a **22**

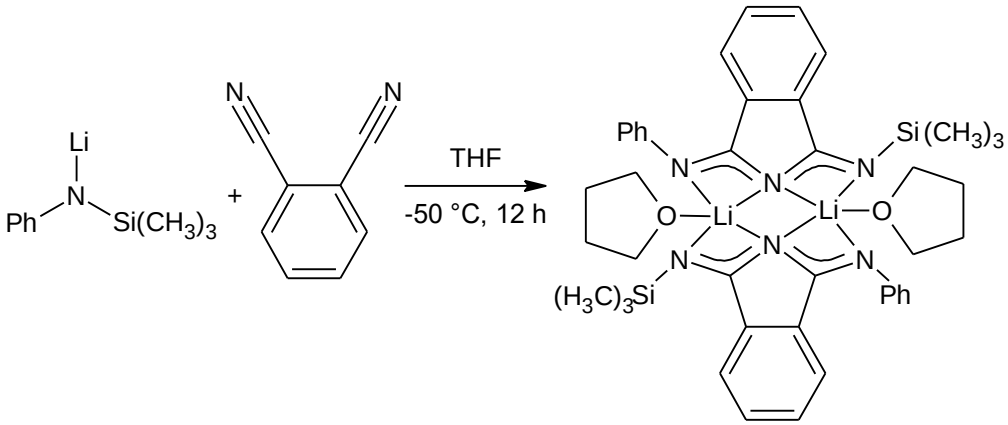
Sloučenina č.	**14**	**15**	**22**
Sumární vzorec	$C_{31}H_{46}LiN_3O_2Si$	$C_{31}H_{46}LiN_3O_2Si$	$C_{50}H_{80}Li_2N_4O_4Si_2$
Krystalová mřížka	trojklonná	jednoklonná	trojklonná
Prostorová grupa	*P*-1	$P2_1/n$	P-1
a (Å)	10,6250(7)	10,537(2)	10,2089(7)
b (Å)	11,1490(7)	28,209(6)	12,9391(12)
c (Å)	15,4301(12)	10,668(2)	20,190(2)
α (°)	80,587(6)	90	87,144(8)
β (°)	77,318(6)	90,01(3)	83,507(8)
γ (°)	64,861(5)	90	85,658(7)
Z	2	4	2
Objem elem. buňky ($Å^3$)	1609,2(2)	3170,9(11)	2640,0(4)
Hustota (g cm^{-3})	1,089	1,105	1,096
Velikost krystalu (mm)	0,49x0,45x0,41	0,59x0,55x0,25	0,51x0,29x0,19
μ (mm^{-1})	0,102	0,104	0,110
F(000)	572	1144	948
h; k; l (min./max.)	-13, 13; -13, 14; -20, 20	-12, 13; -35, 29; -13, 12	-12, 12; -16, 16; -25, 25
$\Theta_{min-max}$ (°)	2,34 – 27,30	1 - 25	2,63 – 26,70
Počet měřených reflexí	30491	12968	45566
- z toho nezávislých (R_{int})[a)]	7111 (0,0289)	5194 (0,0614)	10960 (0,0506)
- pozorovatelných [I>2σ(I)]	6067	4277	7438
Počet upřesňovaných parametrů	343	371	559
Max/min τ (e$Å^{-3}$)	0,410 / -0,404	0,382 / -0,265	0,492 / -0,340
GOF [b)]	1,074	1,097	1,116
R [c)] / wR [c)]	0,0441 / 0,1081	0,0571 / 0,1251	0,0702 / 0,1486

[a] $R_{int} = \Sigma \left| F_o^2 - F_{o,mean}^2 \right| / \Sigma F_o^2$, [b] $S = [\Sigma(w(F_o^2 - F_c^2)^2)/(N_{diffrs} - N_{params})]^{½}$, [c] Váhové schéma: $w = [\sigma^2(F_o^2) + (w_1P)^2 + w_2P]^{-1}$, kde $P = [\max(F_o^2) + 2F_c^2]$, $R(F) = \Sigma \left| \left| F_o \right| - \left| F_c \right| \right| / \Sigma \left| F_o \right|$, $wR(F^2) = [\Sigma(w(F_o^2 - F_c^2)^2)/(\Sigma w(F_o^2)^2)]^{½}$

2.3.2 Obecný způsob přípravy nesymetrických diiminoisoindolů

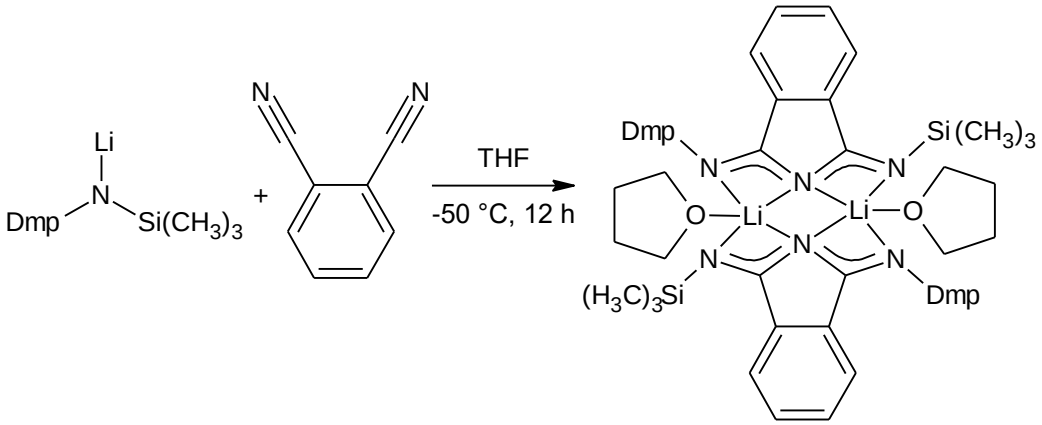
Roztok zvoleného anilinu byl ochlazen na -50°C. K tomuto roztoku bylo přidáno ekvimolární množství roztoku *n*-BuLi v hexanu. K takto připravenému anilidu byl přidán trimethylsilyl chlorid. Reakční směs byla míchána 12 hodin. Poté byl roztok zfiltrován a opět podroben reaci s *n*-BuLi. Připravený *N*-(trimethylsilyl)anilid byl následně promyt hexanem a za pomoci vakua vysušen. Připravený anilid byl následně rozpuštěn v THF, ochlazen na -50°C a k tomuto roztoku byl přidán roztok 1,2-dikyanobenzenu. Poté, co byla reakce dokončena, bylo THF odpařeno pomocí vakua a získaný produkt byl rekrystalizován ve směsi THF:petrol-ether, nebo v toluenu.

2.3.2.1 Příprava sloučeniny 23



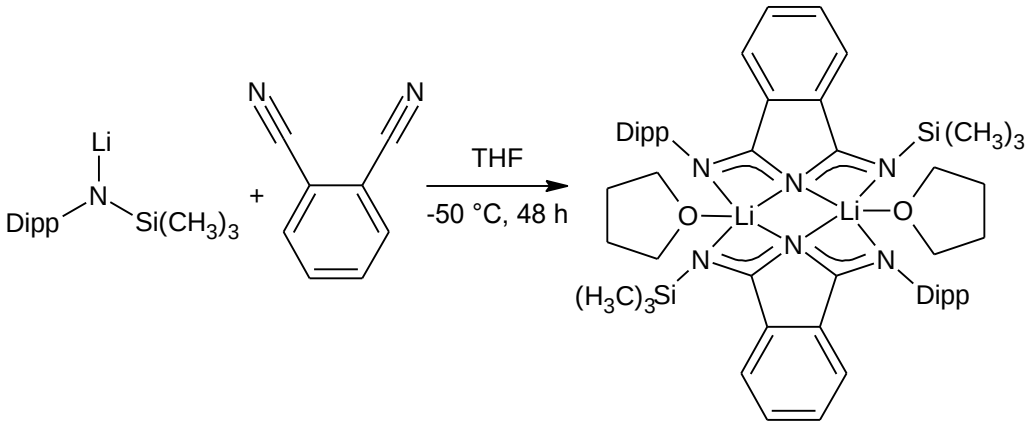
1,908 g $PhN(SiMe_3)Li$ (11,14 mmol) bylo rozpuštěno v 80 ml of THF. K tomuto roztoku byl pomalu přidán nasycený roztok 1,428 g (11,14 mmol) 1,2-dikyanobenzenu v THF. Bylo získáno 2,852 g (68,9%) bílého prášku. ^{1}H NMR (ppm, THF-d8) δ: 7,80 (m, C(6)H, 1H), 7,61 (m, C(3)H, 1H), 7,38 (m, C(4,5)H, 2H), 7,13 (m, C(2', 3')H, 4H), 6,81 (t, C4'H, 1H), 0,25 (s, SiCH, 9H). ^{13}C NMR (ppm, THF-d8) δ: 177.9 (C8), 165,1 (C7), 154,7 (C1'), 145,0 (C1), 137,3 (C2), 129,4 (C6), 128,8 (C3), 128,1 (C2'), 124,4 (C3'), 122,0 (C5), 121,6 (C4), 121,2 (C4'), 2,6 (SiC). ^{7}Li NMR (ppm, THF-d8) δ: -0,85. Elementární analýza (%): nalezeno C(68,1) H(7,3) N(11,1) vypočteno C(67,90) H(7,05) N(11,31).

2.3.2.2 Příprava sloučeniny 24



2,675 g DmpN($SiMe_3$)Li (13,42 mmol) bylo rozpuštěno v 80 ml THF. K tomuto roztoku byl pomalu přidán nasycený roztok 1,720 g (13,43 mmol) 1,2-dikyanobenzenu v THF. Bylo získáno 0,583 g (10,9%) bezbarvých krystalů. ^{1}H NMR (ppm, THF-d8) δ: 7,86 (m, C(6)H, 1H), 7,61 (m, C(3)H, 1H), 7,38 (m, C(4,5)H, 2H), 6,87 (d, C(3')H, 4H), 6,66 (t, C4'H, 1H), 2,04 (s, C(5')H, 6H), 0,24 (s, SiCH, 9H). ^{13}C NMR (ppm, THF-d8) δ:177,2 (C8), 163,4 (C7), 152,9 (C1'), 144,0 (C1), 137,8 (C2), 129,5 (C6), 128,8 (C3), 128,5 (C2'), 127,2 (C3'), 122,0 (C5), 121,6 (C4), 120,8 (C4'), 18,8 (C5'), 2,7 (SiC). ^{7}Li NMR (ppm, THF-d8) δ:0,77. Elementární analýza (%): nalezeno C(69,5) H(7,7) N(10,3) vypočítáno C(69,14) H(7,57) N(10,52).

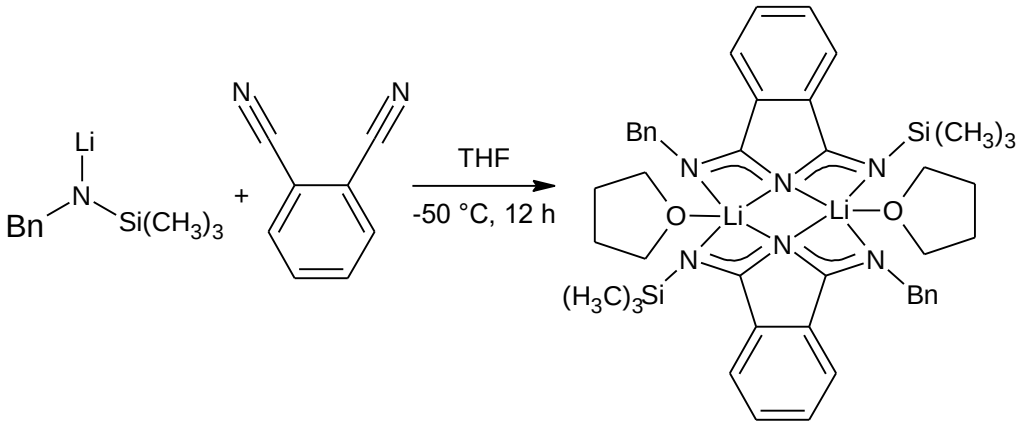
2.3.2.3 Příprava sloučeniny 25



2,979 g DippN($SiMe_3$)Li (11,66 mmol) bylo rozpuštěno v 80 ml THF. K tomuto roztoku byl pomalu přidán nasycený roztok 1,494 g (11,66 mmol) 1,2-dikyanobenzenu v THF. Bylo získáno 3,548 g (66,8%) bezbarvých krystalů. ^{1}H NMR (ppm, THF-d8)

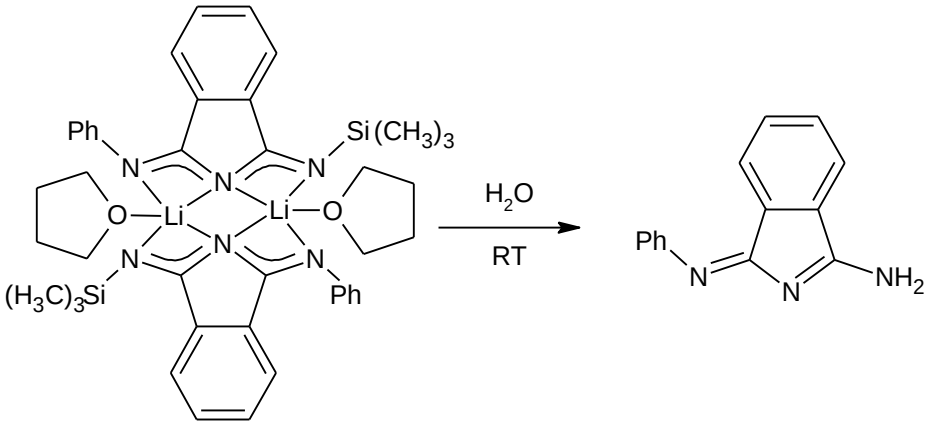
δ: 7,84 (m, C(6)H, 1H), 7,58 (m, C(3)H, 7,37 (m, C(4,5)H, 2H), 6,93 (d, C(3')H, 2H), 6,77 (t, C(4')H, 1H), 3,01 (m, C(5')H, 2H, 1,16, 1,09 (d, C(6')H, 6H) 0,20 (s, SiCH, 9H). ^{13}C NMR (ppm, THF-d8) δ: 177,5 (C8), 163,4 (C7), 150,7 (C1'), 144,1 (C1), 138,4 (C2'), 137,7 (C2), 129,5 (C6), 128,8 (C3), 122,0 (C5), 121,9 (C3'), 121,6 (C4), 121,3 (C4'), 29,0 (C5'), 23,3 (C6'), 22,9 (C6'), 2,7 (SiC). ^{7}Li NMR (ppm, THF-d8) δ: 1,68. Elementární analýza (%): nalezeno C(71,6) H(8,8) N(8,9) vypočítáno C(71,17) H(8,41) N(9,22).

2.3.2.4 Příprava sloučeniny 26



2,261 g BnN(SiMe$_3$)Li (12,20 mmol) bylo rozpuštěno 80 ml v THF. K tomuto roztoku byl pomalu přidán nasycený roztok 1,614 g (12,20 mmol) 1,2-dikyanobenzenu v THF. Bylo získáno 3,024 g (64,3%) tmavého prášku. ^{1}H NMR (ppm, THF-d8) δ: 7,80 (m, C(6)H, 1H), 7,58 (m, C(3)H, 1H), 7,30 (m, C(2,6,2')H, 4H), 7,12 (t, C(3')H, 4H), 7,03 (t, C4'H, 1H), 4,81 (s, C5'H, 2H), 0,22 (s, SiCH, 9H). ^{13}C NMR (ppm, THF-d8) δ: 176,8 (C8), 167,6 (C7), 144,5 (C1'), 144,2 (C1), 138,1 (C2), 129,2 (C6), 128,4 (C3), 128,1 (C(2',3'), 125,7 (C4'), 122,0 (C5), 121,3 (C4), 54,1 (C6'), 2,9 (SiC). ^{7}Li NMR (ppm, THF-d8) δ:1,95. Elementární analýza (%): nalezeno C(68,7) H(7,5) N(10,9) vypočteno C(68,54) H(7,32) N(10,90).

2.3.2.5 Příprava sloučeniny 27



0,3 g sloučeniny (**23**) bylo rozpuštěno v acetonu. Po odpaření acetonu volným odpařováním bylo získáno několik bezbarvých krystalů. ^{1}H NMR (ppm, THF-d8) δ:7,89 (d, C(6)H, 1H), 7,65 (d, C(3)H, 1H), 7,52 (t, C(2/6)H, 1H), 7,48 (t, C(2/6)H, 1H), 7,33 (d, C(2')H, 2H), 7,25 (t, C(3')H, 2H), 7,00 (t, C(4')H, 1H), 3,88 (s, NH, 2H). ^{13}C NMR (ppm, THF-d8) δ:171,6 (C8), 163,7 (C7), 151,5 (C1'), 142,1 (C2), 135,8 (C1), 131,5 (C6), 130,6 (C3), 128,8 (C2'), 125,3 (C3'), 124,2 (C4), 122,8 (C5), 120,7 (C4'). Elementární analýza (%): nalezeno C(76,1) H(5,1) N(18,8) vypočteno C(76,00) H(5,01) N(18,99).

Tabulka 6: Krystalografické údaje pro sloučeniny **24**, **25** a **27**

Sloučenina č.	**24**	**25**	**27**
Sumární vzorec	$C_{50}H_{68}Li_2N_6O_3Si_2$	$C_{54}H_{76}Li_2N_6O_2Si_2$	$C_{14}H_{11}N_3$
Krystalová mřížka	monoclinic	monoclinic	tetragonal
Prostorová grupa	*C* 2/*c*	*P* 2_1/*c*	*P* 4_3 2_1 2
a (Å)	19,3302(3)	11,1510(8)	9,4560(5)
b (Å)	10,7540(2)	18,3171(14)	9,4560(5)
c (Å)	24,7234(5)	15,0970(14)	25,8131(17)
α (°)	90	90	90
β (°)	100,382(4)	117,678(7)	90
γ (°)	90	90	90
Z	4	2	8
Objem elem. buňky ($Å^3$)	5055,28(17)	2730,8(4)	2308,1(3)
Hustota (g cm^{-3})	1,145	1,108	1?273
Velikost krystalu (mm)	0,48x0,46x0,35	0,50x0,33x0,22	0,48x0,29x0,25
μ (mm^{-1})	0,115	0,108	0.079
F(000)	1872	984	928
h; k; l (min./max.)	-25, 25; -13, 13; -32, 32	-13, 14; -23, 23; -19, 19	-12, 11; -11, 10; -33, 25
$\Theta_{min-max}$ (°)	2,14 – 27,50	2,06 – 27,48	2,29- 27,43
Počet měřených reflexí	33545	36094	11145
- z toho nezávislých (R_{int})[a)]	5754 (0,0723)	6137 (0,0531)	2530 (0,0410)
- pozorovatelných [I>2σ(I)]	4908	4355	2140
Počet upřesňovaných parametrů	266	299	154
Max/min τ (e$Å^{-3}$)	0,584 / -0,404	0,629 / -0,543	0,157 / -0,213
GOF [b)]	1,070	1,035	1,155
R [c)] / wR [c)]	0,0570 / 0,1403	0,0617 / 0,1441	0,0448 / 0,0912

[a] $R_{int} = \Sigma \left| F_o^2 - F_{o,mean}^2 \right| / \Sigma F_o^2$, [b] $S = [\Sigma(w(F_o^2 - F_c^2)^2)/(N_{diffrs} - N_{params})]^{½}$, [c] Váhové schéma: $w = [\sigma^2(F_o^2) + (w_1P)^2 + w_2P]^{-1}$, kde $P = [\max(F_o^2) + 2F_c^2]$, $R(F) = \Sigma \left| \left| F_o \right| - \left| F_c \right| \right| / \Sigma \left| F_o \right|$, $wR(F^2) = [\Sigma(w(F_o^2 - F_c^2)^2)/(\Sigma w(F_o^2)^2)]^{½}$

3 Diskuze

3.1 Syntéza a charakterizace výchozích anilidů

Výchozí aminy byly deprotonovány *n*-butyllithiem za vzniku lithných anilidů. Tyto anilidy byly dále podrobeny reakci s trimethylsilylchloridem za vzniku příslušných *N*-(trimethylsilyl)anilinů. Takto připravené sloučeniny byly podruhé deprotononány *n*-butyllithiem za vzniku příslušných *N*-(trimethylsilyl)anilidů. Čistota všech produktů jednotlivých reakcí byla ověřena pomocí ^{1}H, ^{13}C a ^{7}Li NMR spektroskopie. V případě 2,6-(dimethyl)fenyl substituentu byl pozorován výrazný posun signálu methyl skupiny anilinu z 2,25 ppm pro $RN(SiMe_3)H$ na 2,16 ppm pro $RN(SiMe_3)Li$. Ještě výrazněji byl pozorován vliv substituentu na posun vodíků CH_2 skupiny benzylaminu, kde u výchozího benzylaminu byl pozorován posun CH_2 skupiny 2,58 ppm, zatímco u *N*-(trimethylsilyl)benzylaminu bylo pozorováno rozštěpení signálu na doublet s posunem 3,32 ppm. V *N*-(trimethylsilyl)benzylamidu lithném byl pozorován posun signálu CH_2 skupiny 4,01 ppm.

3.2 Syntéza a charakterizace nesymetrických amidinátů

V rámci syntézy lithných amidinátů byla připravena série různě solvatovaných lithných amidinátů reakcí nitrilu s trimethylsilyl substituovaným anilidem. Všechny popsané reakce dosahovaly průměrných výtěžků (**1**-**6**; 30-70%; viz Schéma 35). Vzhledem k nízké teplotní stabilitě výchozích látek (u některých výchozích anilidů dochází k rozkladu v koordinujícím rozpouštědle při zvýšení teploty nad 30°C) byl výtěžek reakcí, obzvláště v případě vysoce stericky bráněných sloučenin, zvyšován prodloužením reakční doby.

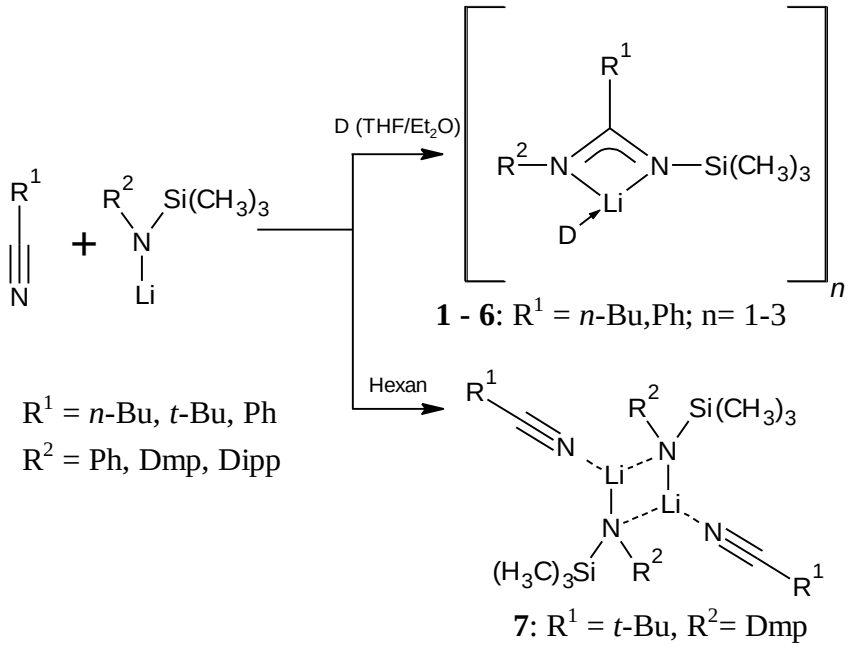


Schéma 37

Pokus o využití jiných substituentů než trimethylsilyl byl neúspěšný. Při využití triethylsilyl-, trifenylsilyl-, nebo trifenylgermyl substituentu nebyla pozorována migrace této skupiny na dusík přidaného nitrilu. Reakci může taktéž zabránit vysoké sterické bránění funkční skupiny zvoleného nitrilu, jak bylo dokázáno reakcí *t*-BuCN se zvolenými amidy.

Tabulka 7: Přehled připravených asymetrických amidinátů

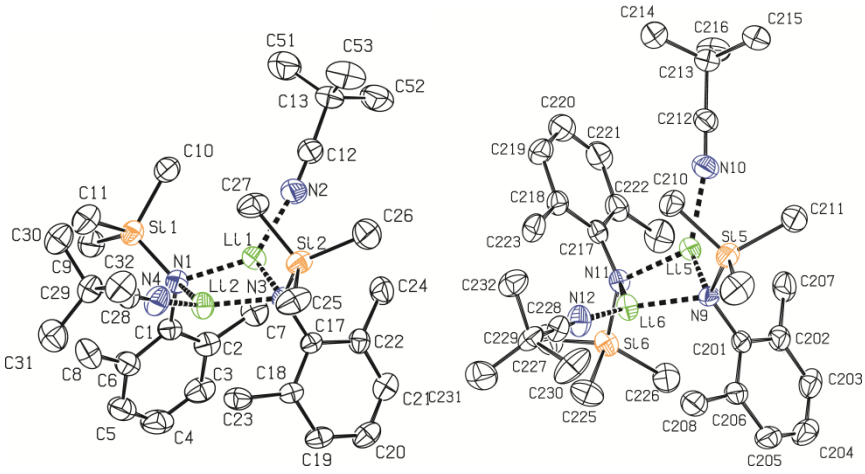
Sloučenina	R^1 substituent $R^1C{\equiv}N$	R^2 substituent $R^2(SiMe_3)NLi$
1	Ph	Ph
2	Ph	Dmp
3	Ph	Dipp
4	*n*-Bu	Ph
5	*n*-Bu	Dmp
6	*n*-Bu	Dipp
7	*t*-Bu	Dmp

Pokud byla teplota reakční směsi krátce zvýšena na 80°C, byl v ^{13}C NMR spektru reakční směsi pozorován signál charakteristický pro *t*-Bu-substituovaný amidinát,

nicméně zároveň toto zvýšení teploty vedlo k masivnímu rozkladu výchozího amidu. Další nezbytnou podmínkou pro úspěšnou přípravu amidinátů je použití koordinujících rozpouštědel. Pokud byl pro reakci použit toluen nebo hexan místo THF nebo Et_2O, tak byly v reakční směsi detekovány pouze výchozí amid a nitril, bez ohledu na prodlužování reakční doby. Získaný produkt lze čistit krystalizací z THF, nebo Et_2O. Touto metodou byl většinou získán čistý produkt ve formě krystalů, nebo bílého prášku.

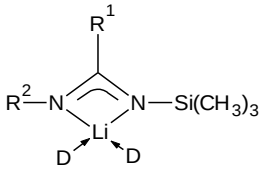
Adukt 2,2-dimethylpropanonitrilu s lithnou solí trimethylsilyl-2,6-dimethyl-fenylamidu (**7**) byl získán mícháním výchozích látek v hexanu po dobu 10 hodin. Pokud byl adukt **7** rozpuštěn v deuterovaném rozpouštědle (THF-d8, toluen-d8) byly v NMR spektrech detekovány signály odpovídající výchozím látkám, což indikuje, že získaný adukt je stabilní pouze v pevné fázi.

V elementární buňce sloučeniny 7 byly nalezeny čtyři nezávislé molekuly, z nichž dva páry se liší orientací Dmp substituentů můstkových amido- skupin, kde jedna má orientaci *syn* (Obrázek 17A) a druhá má orientaci *anti* (Obrázek 17B). Každá z těchto dimerních struktur je tvořena centrálními atomy lithia, na které jsou koordinačně vázané tři dusíky, z nichž dva jsou amidické a poslední dusík náleží skupině nitrilu. Lithium v této sloučenině vykazuje jak téměř planární okolí, tak i tvar trigonální pyramidy v závislosti na konformaci isomeru (vzdálenost atomu Li od roviny tvořené dusíky na něj koordinované jsou 0,286Å a 0,344Å pro *syn*isomer a 0,081Å a 0,479Å pro *anti* isomer). Nicméně toto konformační uspořádání má minimální vliv na vzdálenosti mezi atomy a úhly vazeb v centrálním kruhu. Centrální čtyřčlenné kruhy jsou extrémně neplanární, přičemž atom Li má vždy k oběma můstkovým dusíkům téměř totožnou vzdálenost. Ve sloučenině **7** nelze pozorovat téměř žádné prodloužení vazby C≡N koordinovaného nitrilu oproti délce vazby v nekoordinovaném nitrilu, což odpovídá obdobným komplexům publikovaným v literatuře.[21,30] Vzhledem ke krátké vzdálenosti mezi atomy Li a N koordinovaného nitrilu můžeme hovořit o velmi silné koordinační vazbě.

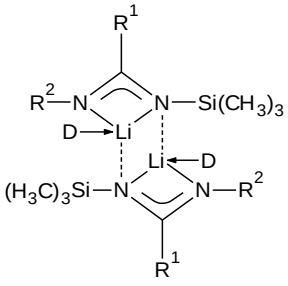


A **B**

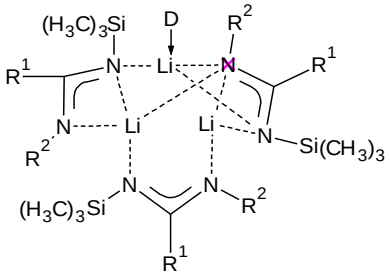
Obrázek 17: Struktura sloučeniny 7 (zobrazení ORTEP 50% pravděpodobnost). Zobrazeny jsou dvě nezávislé molekuly, atomy vodíku nejsou zobrazeny z důvodu lepší přehlednosti. Vybrané meziatomové vzdálenosti [Å] a úhly [°]*syn*-forma: N1-Li1 2,050(9), N2-Li1 2,069(9), N3-Li1 2,024(8), N1-Li2 2,016(8), N3-Li2 2,042(9), N4-Li2 2,041(9), C12-N2 1,129(6), N4-C28 1,137(6); N3-Li1-N1 103,5(4), N1-Li1-N2134,2(4), N3-Li1-N2 117,3(4), N1-Li2-N3 104,0(4), N1-Li2-N4 122,4(4), N4-Li2-N3 126,9(4), Li2-N1-Li1 74,7(3), Li1-N3-Li2-74,7(3); *anti*-forma: N9-Li5 2,016(10), N10-Li5 2,051(9), N11-Li5 2,017(9), N9-Li6 2,034(9), N11-Li6 2,060(10), N12-Li6 2,055(9), N10-C212 1,142(6), N12-C228 1,134(6); N9-Li5-N11 104,2(4), N9-Li5-N10 126,5(5), N11-Li5-N10 120,1(5), N9-Li6-N11 102,0(4), N9-Li6-N12 116,6(4), N12-Li6-N11 139,0(5), Li5-N9-Li6 73,9(4), Li5-N11-Li6 73,3(4).



3: D = Et_2O; R^1 = Ph; R^2=Dipp
6: D = THF; R^1 = *n*-Bu R^2 = Dipp

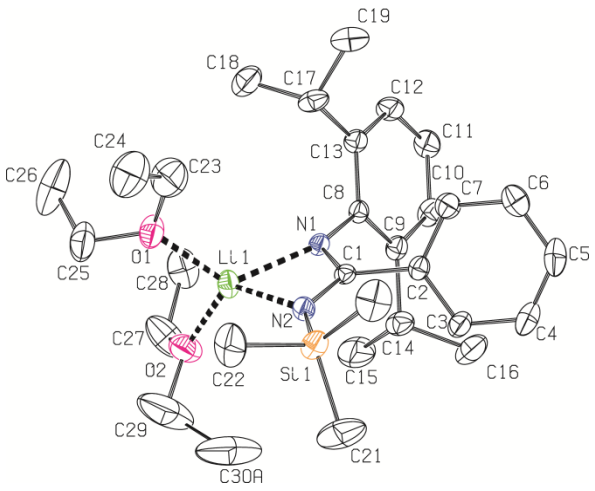


1: D = Et_2O; R^1 = Ph R^2 = Ph
4: D = Et_2O; R^1 = *n*-Bu; R^2 = Ph

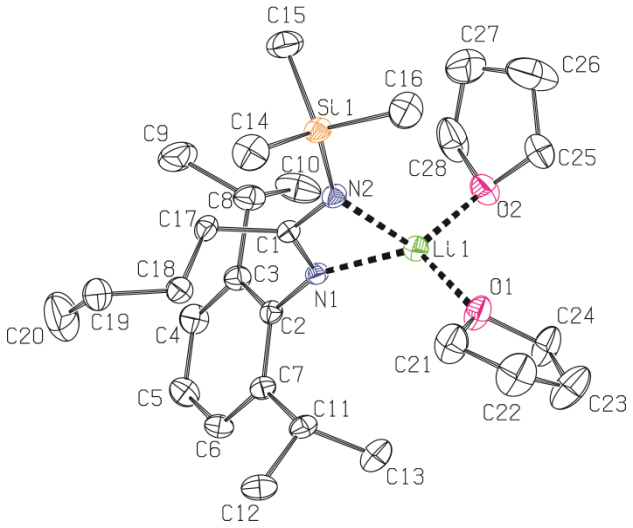


4a: D = Et_2O; R^1 = *n*-Bu; R^2 = Ph

Schéma 38



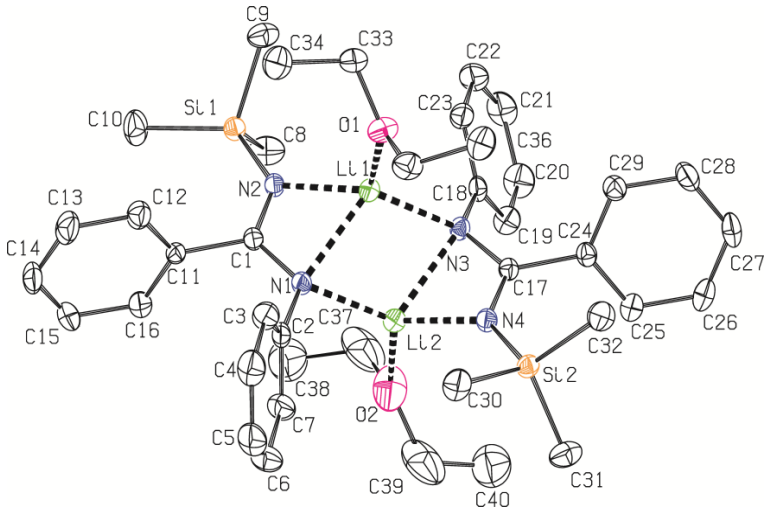
Obrázek 18: Struktura sloučeniny **3** (zobrazení ORTEP, 30% pravděpodobnost). Atomy vodíku disordry molekuly Et_2O jsou skryty z důvodu lepší přehlednosti. Vybrané meziatomové vzdálenosti [Å] a úhly [°]: Li1-N1 2.034(5), Li1-N2 2.045(5), Li1-O1 1.968(5), Li1-O2 1.949(5), C1-N1 1.324(3), C1-N2 1.327(3); N1-C1-N2 118.1(2), N1-Li1-N2 67.75(16).



Obrázek 19: Struktura sloučeniny **6** (zobrazení ORTEP 40% pravděpodobnost). Atomy vodíku jsou skryty z důvodu vyšší přehlednosti. Vybrané meziatomové vzdálenosti [Å] a úhly [°]: N1-Li1 2,023(5), N2-Li1 2,025(5), O1-Li1 1,942(5), O2-Li1 1,947(5), N1-C1 1,332(3), N2-C1 1,324(3); N1-Li1-N2 68,39(16), C1-N2-Li1 86,83(18), C1-N1-Li1 86,69(18), N2-C1-N1 117,9(2).

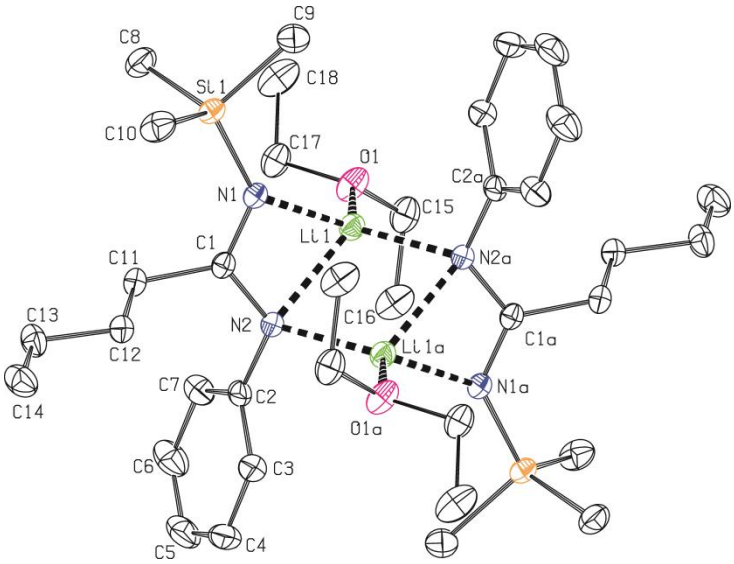
Sloučeniny **3** a **6** (Obrázek 18 a 19 a Schéma 36), obsahující stericky nejnáročnější ligandy (Dipp), mají monomerní strukturu s čtyřkoordinovaným centrálním atomem lithia a pseudo(tetraedrickou) strukturou, v níž všechny koordinující

atomy mají od atomu lithia podobnou vzdálenost. Symetrickou bidentátní vazbu amidinátových ligandů potvrzuje nejen totožná vzdálenost obou dusíků od centrálního atomu Li, ale téměř totožné vzdálenosti atomů C1-N, které poukazují na charakter delokalizované vazby. Variace substituentů amidinátu na centrálním uhlíku (Ph ve sloučenině **3** vs. *n*-Bu ve sloučenině **6**), nebo rozdílný typ koordinujícího rozpouštědla (THF/Et_2O) nemá žádný reálný vliv na centrální skelet amidinátu, jak dokumentují meziatomové vzdálenosti a úhly ve výše zmíněných sloučeninách. Porovnáním geometrie **3** a **6** s monomerním *n*-butylamidinátem obsahujícím dva Dipp substituenty[54,19], nebo benzamidinátem litným obsahujícím Dipp a trimethylsilyl substituent[55] lze tvrdit, že úhel N2-C1-N1 ve sloučeninách **3** a **6** je tupější o přibližně 3° a vzdálenost C1-Li je nepatrně kratší, což vede k planárnímu uspořádání centrálního kruhu amidinátu. Nicméně porovnávat fenyl-substituovaný amidinát **3** s jeho symetrickým analogem, který obsahuje fenyl na centrálním atomu uhlíku a dva Dipp substituenty na dusících, není příliš relevantní vzhledem k tomu, že tento typ amidinátu preferuje monodentátní vazebný způsob.[56]

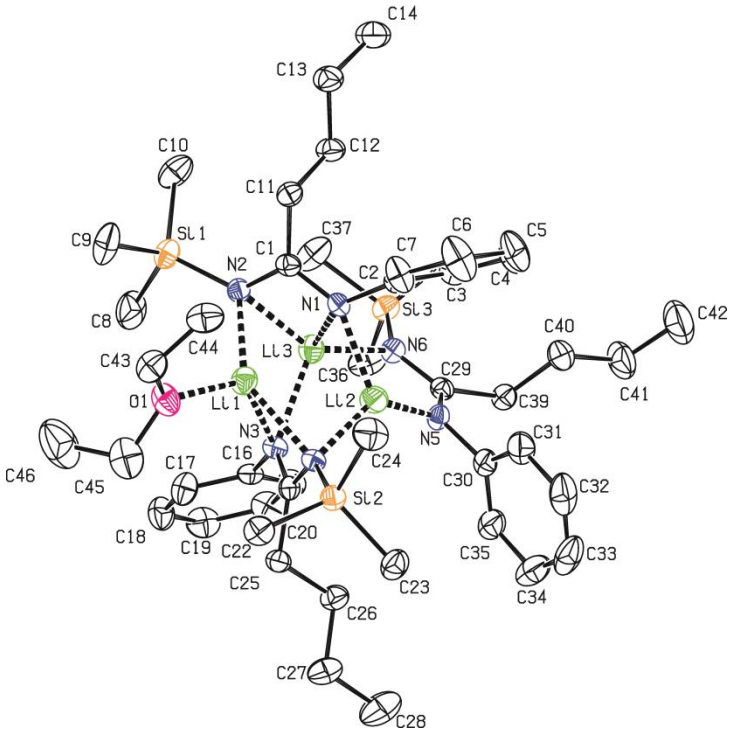


Obrázek 20: Struktura sloučeniny **1** (zobrazení ORTEP, 40% pravděpodobnost). Atomy vodíku a disordry molekuly Et_2O jsou skryty z důvodu lepší přehlednosti.Vybrané meziatomové vzdálenosti [Å] a úhly [°]:Li1-N1 2,188(5), Li1-N2 2,007(5), Li1-N3 2,050(5), Li1-O1 1,941(6), Li2-N1 2,060(6), Li2-N3 2,157(6), Li2-N4 2,018(6), Li2-O2 1,917(6), C1-N1 1,341(4), C1-N2 1,306(4), C17-N3 1,343(4), C17-N4 1,315(4); N1-C1-N2 119,4(3), N3-C17-N4 118,6(3), N1-Li1-N2 65,83(17), N1-Li1-N3 106,2(2), N2-Li1-N3 124,7(3), N1-Li2-N3 107,0(2), N1-Li2-N4 122,0(3), N3-Li2-N4 66,26(18).

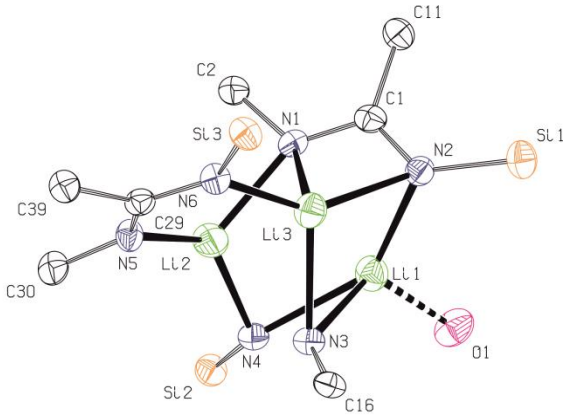
Pokud je amidinát na dusíku substituován stericky méně náročným substituentem (fenylem), tvoří sloučeniny (**1** a **4**) centrosymetrické dimery podobné Lappertovým trimethylsilyl-substituovaným komplexům.[29] Podobných případů lze v literatuře nalézt více.[19]



Obrázek 21: Struktura sloučeniny **4** (zobrazení ORTEP 40%, pravděpodobnost). Atomy vodíku a disordry molekuly Et_2O jsou skryty z důvodu lepší přehlednosti. Vybrané meziatomové vzdálenosti [Å] a úhly [°]: Li1-N1 2,024(3), Li1-N2 2,157(3), Li1-N2a 2,074(3), C1-N1 1,3162(19), C1-N2 1,3499(18), Li1-O1 1,948(3); N1-C1-N2 117,89(13), N1-Li1-N2 66,13(9), N1-Li1-N2a 125,38(14), N2-Li1-N2a 107,29(11).



Obrázek 22: Struktura sloučeniny **4a** (zobrazení ORTEP, 50% pravděpodobnost). Atomy vodíku nejsou zobrazeny z důvodu lepší přehlednosti. Vybrané meziatomové vzdálenosti [Å] a úhly [°]: Li1-N1 2,489(6), Li1-N2 2,175(6), Li1-N3 2,107(6), Li1-N4 2,253(6), Li1-O1 1,983(6), Li2-N1 2,072(6), Li2-N3 2,538(6), Li2-N4 1,980(6), Li2-N5 1,954(6), Li3-N1 2,214(6), Li3-N2 2,154(6), Li3-N3 2,249(6), Li3-N6 2,017(6), Li2-Li3 2,486(8), C1-N1 1,333(4), C1-N2 1,330(4), C15-N3 1,339(4), C15-N4 1,338(4), C29-N5 1,331(4), C29-N6 1,332(4); N1-C1-N2 116,6(3), N3-C15-N4 116,4(3), N5-C29-N6 119,2(3), N2-Li1-N3 101,4(3), N2-Li1-N4 142,8(3), N3-Li1-N4 62,82(18), N1-Li2-N4 110,9(3), N1-Li2-N5 115,5(3), N4-Li2-N5 129,7(3), N1-Li3-N2 62,45(18), N1-Li3-N3 100,8(2), N1-Li3-N6 106,9(3), N2-Li3-N3 97,6(2), N2-Li3-N6 147,1(3), N3-Li3-N6 115,2(3).



Obrázek 23: Detail centrálního skeletu struktury sloučeniny **4a**.

Komplexy **1** a **4** spolu s dalšími publikovanými dvojjadernými molekulami mají velmi podobnou strukturu, čemuž odpovídají i podobné meziatomové vzdálenosti a úhly (viz obrázky 20 a 21). Společným znakem pro tyto sloučeniny je uspořádání koordinačního okolí atomu lithia, které lze nalézt jako silně deformovaný tetraedr. Největší odchylky od ideálních parametrů lze pozorovat mezi atomy N1-Li1-N2 sloučeniny **4**, kde je mezivazebný úhel pouhých 66°. Vzdálenosti Li-Li (~2.52 Å) naměřené v těchto komplexech jsou jen o něco delší, než vzdálenosti v již publikovaných komplexech amidinátů se stejnými substituenty na atomech dusíku (~2.42 Å)[57]. Úroveň konjugace vazeb amidinátového skeletu je, jak vypovídají vzdálenosti mezi uhlíkem a dusíkem, taktéž o něco nižší než v jednojaderných sloučeninách **3** a **6** (viz popisky obrázků 20 a 21). Téměř totožné jsou vzdálenosti středů atomů dusíku a lithia, které jsou jen o něco delší než součet kovalentních poloměrů příslušných atomů (2.04 Å). [58,59] Zbylá dvě koordinační místa na atomu lithia jsou obsazena dusíkovým atomem druhého amidinátu a kyslíkem koordinujícího rozpouštědla, v tomto případě diethyletherem. V komplexu **1** je mezirovinný úhel rovin, které jsou definované NCN skeletem amidinátu, 5,4°(2), čímž se zásadně liší od komplexu **4**, i od dalších podobných komplexů publikovaných v literatuře, v nichž jsou tyto roviny paralelní. Tento fakt poukazuje na hraniční uspořádání substituentů v komplexu **1**, což je podpořeno i tím, že kvarterní uhlíky obou fenylů i křemík trimethylsilyl skupiny se nachází v rovině definované centrálním skeletem amidinátu. Toto uspořádání, které je charakteristické pro monomerní jednotky, mimo jiné poukazuje na komplexnější konjugaci napříč celou molekulou. Mezirovinná vzdálenost

rovin definovaných NCN skeletem amidinátu **4** je 0,397(3) Å. Tato hodnota je ovlivněna sterickou náročností jednotlivých substituentů a typem koordinujícího rozpouštědla. Tato vzdálenost je o něco delší než totožná mezirovinná vzdálenost v amidinátech obsahujících donující substituenty[56], nicméně je stále kratší než v ostatních dimerních strukturách (např.: 0,471Å pro $[n\text{-}BuC(NCy)_2Li(THF)]_2$[60], 0,652(3)Å pro $[n\text{-}BuC(N\text{-}iPr)_2Li(Et_2O)]_2$a 1,028Å pro adukt trifenylamidinátu lithného s HMPA[34]). Atomy lithia ve sloučenině **1** jsou umístěny 0,761(2)Å a 0,830(3)Å nad NCN rovinou, ve sloučenině **4** je to pouze 0,701(3)Å, což odpovídá podobným dimerům amidinátů s přilehlými donorními substituenty[56], ale je to o něco více než u dalších publikovaných amidinátů[1,19,54,61]. Spolu s dimerní strukturou **4** se ve stejné Schlenkově baňce podařilo připravit trimerní strukturu **4a** (Obrázek 22). Strukturu sloučeniny **4a** lze popsat jako adukt dimeru komplexu **4** (část obsahující amidinátový skelet N1-C1-N2, Li3 a N3-C15-N4, Li1 (Obrázek 23)), v němž byla jedna molekula diethyletheru nahrazena monomerem **4** bez molekul koordinujícího rozpouštědla. Tato molekula se místo bidentátního vazebného způsobu začlenila můstkovým vazebným způsobem mezi atomy Li2 a Li3. Každý z atomů ve sloučenině **4a** má jiné koordinační okolí. Okolí atomu Li1 je tvořeno, jak je obvyklé v tomto typu sloučenin, silně deformovaným tetraedrem, v němž tři pozice jsou obsazeny dusíky a čtvrtá pozice je obsazena kyslíkem diethyletheru. Atom Li2 má koordinační číslo tři a téměř dokonalé trojúhelníkové okolí, které je obsazeno atomy N1, N2 a N5 (Li2 je pouze 0,227(2)Å nad rovinou tvořenou těmito dusíky). Poslední atom Li3 má koordinační číslo čtyři a okolí ve tvaru hraničním mezi „houpačkou“ a silně deformovaným tetraedrem. Vzdálenosti Li-N jsou v rozmezí od 1,95Å do 2,25Å, kdy nejkratší vzdálenosti lze nalézt v okolí atomu Li2 a to jak k dusíkům bidentátně vázaného amidinátu, tak i k dusíku můstkově vázaného amidinátu. Vysokou hustotu π-elektronů napříč všemi amidinátovými jednotkami lze dokumentovat na mezivazebných vzdálenostech mezi atomy centrálního amidinátového uhlíku a příslušnými dusíky. Tato hodnota se pohybuje okolo 1,33Å.

3.3 Syntéza a charakterizace disymetrických bisamidinátů

Organokovové a koordinační polymery, v anglické literatuře známé jako metal-organic frameworks (MOF), tvoří v rámci organokovové chemie samostatný obor, který se zabývá jejich strukturou a potenciálními aplikacemi jako např. skladování plynů a katalýza.[62-67] I přes vysoký zájem o tento obor chemie existuje pouze malé množství organokovových polymerů, které obsahují dva rozdílné kovy (heterobimetalické MOF)[68] a které by byly schopné poskytnout synergický efekt jednotlivých kovů potřebný pro aktivní katalýzu v reakcích popsaných v review od Braunsteina.[69] Pro syntézu a úspěšné použití těchto heterobimetalických MOF je potřeba ligand, jenž obsahuje dvě rozdílné donorní skupiny spojené pomocí tzv. „spaceru". Jako spacer je v dále popsaných sloučeninách využito benzenové jádro substituované v polohách 1,3- a 1,4-.

3.3.1 Syntéza disymetrických amidinátů

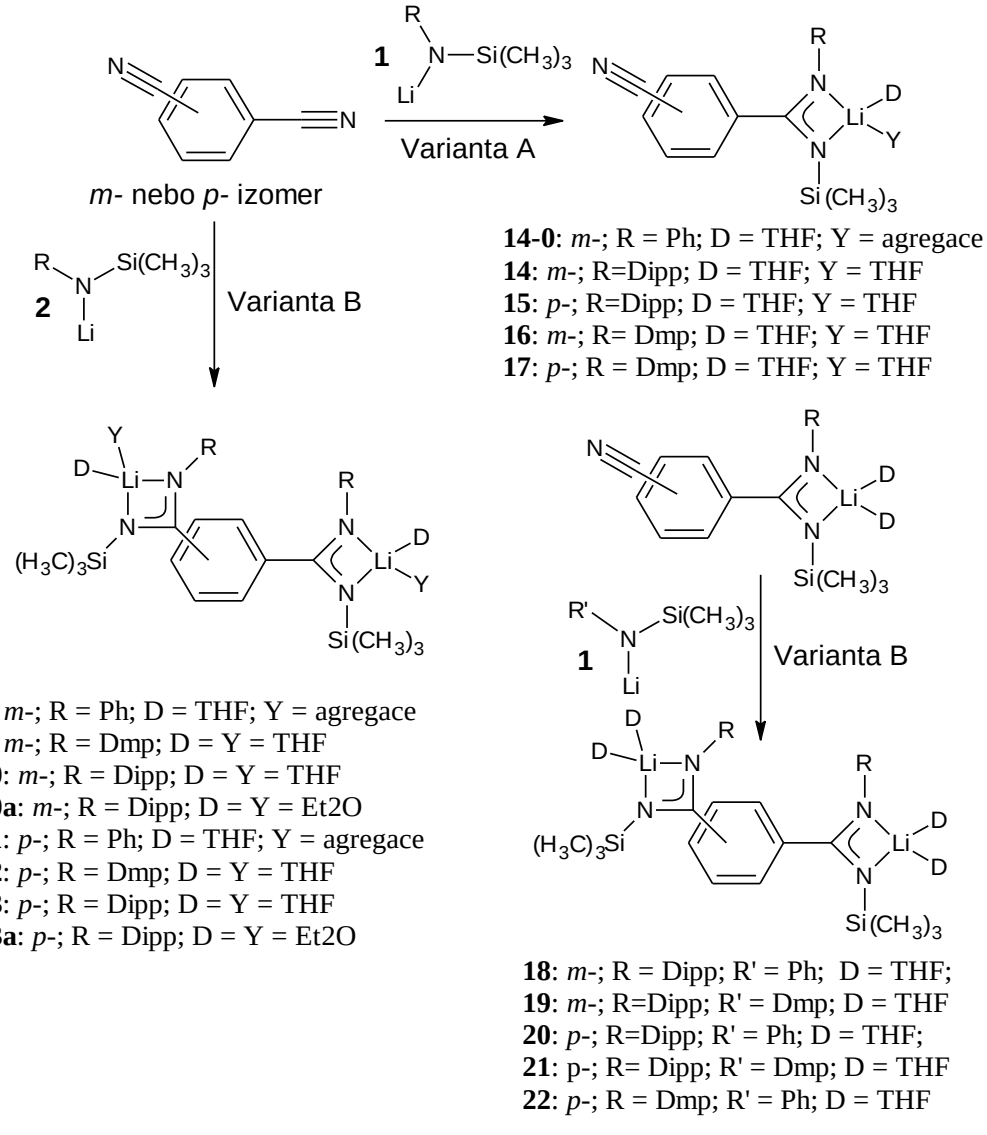
Obdobně jako v předchozí kapitole i tato série sloučenin byla připravena adicí trimethylsilylovaného amidu lithného na trojnou vazbu nitrilu s následnou migrací trimethylsilyl substituentu[např.:19,55,70]. Všechny připravené nitril-amidináty lithné (**14**-**17**) a bisamidináty dilithné (**8**-**13a** a **18**-**22**) jsou citlivé na kyslík i vlhkost. Všechny tyto sloučeniny jsou pevné bílé krystalické látky, které byly připraveny podle rovnic zobrazených na obrázku 24 z výchozích 1,3- nebo 1,4-dikyanobeznenu adicí amidu na nitrilovou skupinu a následnou migrací trimethylsilyl skupiny. Všechny tyto reakce proběhly s přijatelným až vynikajícím výtěžkem (po kompletní konverzi reaktantů na produkty byl izolován výtěžek 40-90 %). Z důvodu dosažení kompletní konverze reaktantů na produkty bylo nutno prodloužit reakční dobu, obzvláště u stericky náročných amidů. Reakční doby nutné k dosažení úplné konverze u jednotlivých reakcí jsou uvedeny v tabulce č. 4. Z tabulky je jednoznačně vidět, jak sterická náročnost ligandu (Dipp, Dmp, Ph) a typ použitého dinitrilu (1,3- nebo 1,4-) ovlivňuje reakční dobu nutnou k dokončení reakce. Jako příklad lze použít porovnání reakční doby amidu s nejméně stericky náročným substituentem (Ph) s 1,4-dikyanobenzenem. Tato reakce v poměru 1:1 je téměř okamžitá. Totožná reakce v poměru reakčních komponent v poměru 2:1 vede ke vzniku sloučeniny **11** a je ukončena již během 4 hodin. Reakce fenyl-substituovaného amidu s 1,3-dikyanobenzenem v poměru 2:1 trvá přibližně 12

hodin a vede ke vzniku sloučeniny **8**. Delší reakční doba je zde způsobena menším prostorem v okolí nitrilové skupiny v *meta* poloze. Naprostým extrémem je příprava *meta* substituovaného dilithného bisamidinátu **10**, který jako substituent obsahuje Dipp a pro kvantitativní zreagování reaktantů je potřeba více než 40 dní. Při pokusu o urychlení těchto reakcí zvýšením teploty na 30°C došlo k rozkladu výchozího amidu. Stejně jako v případě nesymetrických amidinátů, ani zde nebyla pozorována žádná reakce při použití nekoordinujících rozpouštědel, nebo při náhradě trimethylsilyl substituentu za trimethylgermyl. Použití nejmenšího fenyl-anilidu lithného vedlo k poměrně rychlé a úplné konverzi reaktantů na produkty (**8** a **11**), nicméně tyto produkty měly sklony k tvorbě vícejaderných komplexů, což koresponduje s poznatky z přípravy nesymetrických amidinátů. Pomalý průběh reakce zaznamenaný při přípravě disymetrických amidinátů (**8-13**) otevřel myšlenku přípravy nitril-amidinátů jako potenciálních hybridních ligandů. V době sepisování této práce je v literatuře známo přibližně 75 nitrilo-amidinů[37,40,71,72], potenciálních prekurzorů pro nitriloamidináty kovů připravených různými kondenzačními reakcemi a dva *in-situ* připravené nitriloamidináty lithné[73,74], ale žádný z nich není charakterizován strukturně, ani spektroskopicky. Všechny amidináty připravené reakční cestou A (Obr. 24) vedly, v případě použití stericky náročnějších substituentů, k přípravě vysoce čistých nitriloamidinátů **14-17**. V případě použití fenyl- substituovaného anilidu byla izolována pouze směs produktů. Z tohoto důvodu se sloučeninu **14-0** (obr. 24) nepodařilo izolovat jako čistý produkt. Reakcí dvou ekvivalentů fenylanilidu lithného (obr. 24 varianta B) vede ke vzniku příslušných bisamidinátů s fenyl substituenty (**8** a **11**), nicméně vzhledem ke vzniku agregátů je jejich rozpustnost omezená (viz dále). V případě reakční varianty C (obr. 24), kdy jsou jako výchozí látky použity nitriloamidináty lithné nesoucí substituenty Dipp, nebo Dmp lze přídavkem jednoho ekvivalentu příslušného anilidu lithného získat požadované asymetrické bisamidináty dilithné **18-22**.

Tabulka 8: Délka reakce nutná pro úplnou konverzi reagentů na produkty[a]

	Reakční doba[b] / produkt		
Izomer[c]/stechiometrie[d]	**Ph**	**Dmp**	**Dipp**
m-/ 1:1	-/-	24/**16**	24/**14**
p-/ 1:1	-/-	12/**17**	12/**15**
m-/ 2:1	12/**8**	24/**9**	1008/**10**
p-/ 2:1	4/**11**	12/**12**	24/**13**

[a]sledováno pomocí ^{1}H a ^{13}C NMR spektroskopie (podle integrálních intenzit vodíku alifatické části substituentů a/nebo kvantitativním vymizením signálu nitrilu ve spektru ^{13}C NMR), [b][hodin],[c]výchozí dinitril, [d]poměr amidu lithného ku nitrilu



14-0: *m*-; R = Ph; D = THF; Y = agregace
14: *m*-; R=Dipp; D = THF; Y = THF
15: *p*-; R=Dipp; D = THF; Y = THF
16: *m*-; R= Dmp; D = THF; Y = THF
17: *p*-; R = Dmp; D = THF; Y = THF

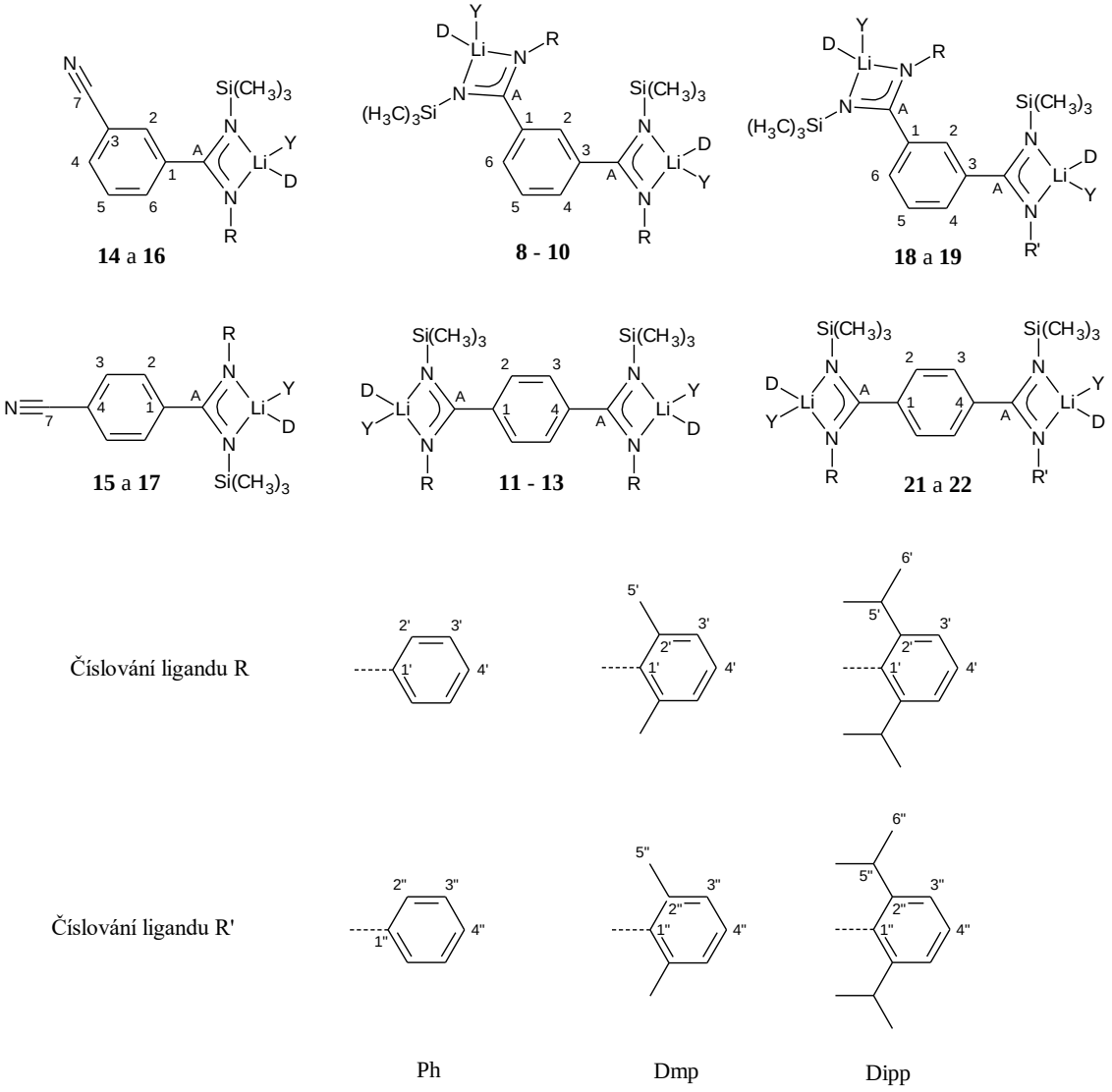
8: *m*-; R = Ph; D = THF; Y = agregace
9: *m*-; R = Dmp; D = Y = THF
10: *m*-; R = Dipp; D = Y = THF
10a: *m*-; R = Dipp; D = Y = Et2O
11: *p*-; R = Ph; D = THF; Y = agregace
12: *p*-; R = Dmp; D = Y = THF
13: *p*-; R = Dipp; D = Y = THF
13a: *p*-; R = Dipp; D = Y = Et2O

18: *m*-; R = Dipp; R' = Ph; D = THF;
19: *m*-; R=Dipp; R' = Dmp; D = THF
20: *p*-; R=Dipp; R' = Ph; D = THF;
21: p-; R= Dipp; R' = Dmp; D = THF
22: *p*-; R = Dmp; R' = Ph; D = THF

Obrázek 24: Přehled přípravy sloučenin **8**-**22**

3.3.2 Studium pomocí NMR spektroskopie v roztocích

Průběh reakcí a finální čistota produktů byla sledována pomocí multinukleární NMR spektroskopie (^{1}H,^{7}Li a ^{13}C). Veškerá měření byla prováděna v nasycených roztocích THF-d_8, kromě nerozpustné sloučeniny **11**, která byla analyzována pomocí ^{7}Li a ^{13}C CP-MAS NMR spektroskopie. Získaná ^{1}H NMR spektra všech sloučenin (kromě nerozpustné **11** a sloučeniny obsahující pouze Ph substituenty **8**) byla tvořena jednou sadou relativně ostrých a dobře rozlišených signálů, které naznačují isobidentátní vazebný mód[54]. V případě asymetrických dilithných bisamidinátů (**18**-**22**) byla získána pro každou část molekuly jednoznačně přiřaditelná sada signálů.



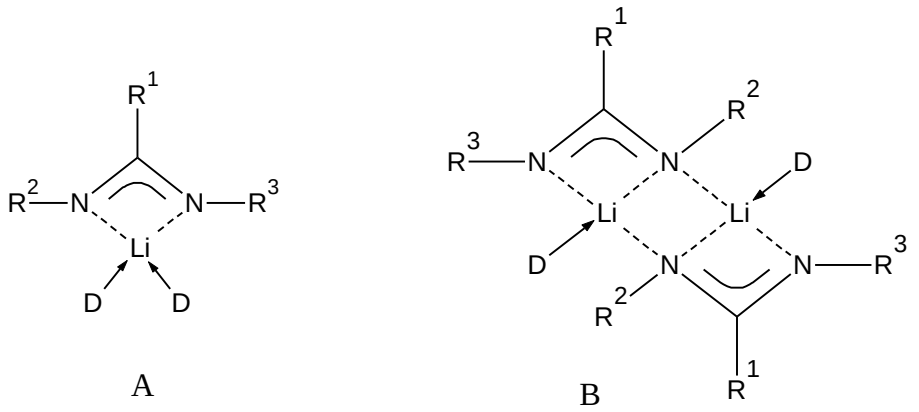
Obrázek 25: Číslování komplexů a lokací jednotlivých atomů při vyhodnocování NMR spekter

V ^{13}C NMR spektru lze průběh reakce sledovat hlavně díky atomům, jejichž okolí se v průběhu reakce zásadně mění. Nejvýraznější změnu lze pozorovat u uhlíkového atomu C≡N skupiny, který (v ^{13}C NMR spektru má charakteristický chemický posun 114,7 ppm) přechází na centrální atom amidinátového skeletu a jeho chemický posun lze nalézt okolo 170 ppm. Po přidání jednoho ekvivalentu amidu lithného lze při vzniku sloučenin 14-17 pozorovat změnu posunu nezreagované nitrilové skupiny na 112 ppm. Po přidání druhého evivalentu amidu lithného můžeme pozorovat pouze signály charakteristické pro uhlík amidinátového skeletu v očekávaném[54] rozmezí 172,5-174 ppm, kdy pro sloučeniny **8-13a** byl pozorován jeden signál a pro sloučeniny **18-22** dva dobře rozlišitelné signály.

Chemický posun signálů v ^{7}Li NMR spektrech je téměř pro všechny sloučeniny 1-1,5 ppm. Výjimku tvoří pouze *meta*-substituované dilithné komplexy 8 a 10 pro něž byly naměřeny signály s chemickým posunem -0,5 ppm.

3.3.3 Charakterizace v pevné fázi

Pokud výchozí amid obsahoval stericky náročný substituent (např. Dipp) zachovával si vzniklý amidinát formu jednojaderného komplexu (Obr. 26A)[1,27,75-77] s isobidentátním vazebným módem amidinátového ligandu. Geometrie v okolí centrálního atomu lithia lze popsat jako deformovaný tetraedr, jehož míra deformace je závislá na typu okolních donorních atomů nebo chelatujících skupin (Et_2O, THF, TMEDA, atd.). Další skupinou jsou lithné amidináty s centrosymetrickou dvoujadernou strukturou (Obr. 2B)[54,77,78], kde jeden z dusíků amidinátového skeletu funguje jako můstkový.

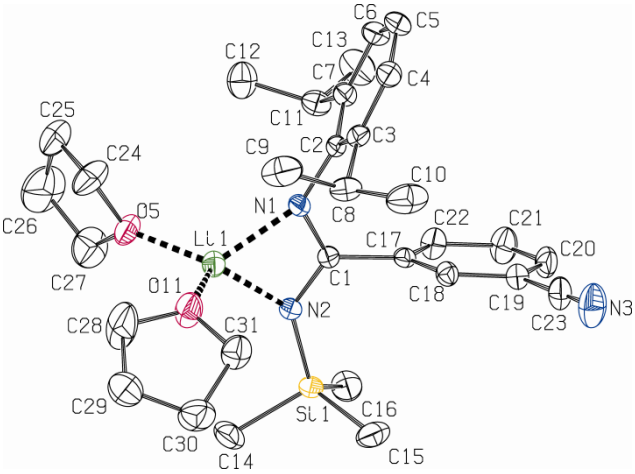


Obrázek 26: Nejčastěji pozorované strukturní motivy

Díky tomu připravené nitrilo-amidináty (**14** a **17**; obrázky 27 a 28) a dilithné bisamidináty (**10**, **10a**, **12**, **13**, **13a** a **21**- viz obr. 29,30,32,34,35 a 36) krystalizují výhradně ve formě komplexů, v nichž lithium je amidinátem koordinováno téměř isobidentátně a koordinační polyedr (deformovaný tetraedr) je dotvořen dvěma kyslíky z molekul THF, nebo Et_2O ve sloučeninách **10a** a **13a**.

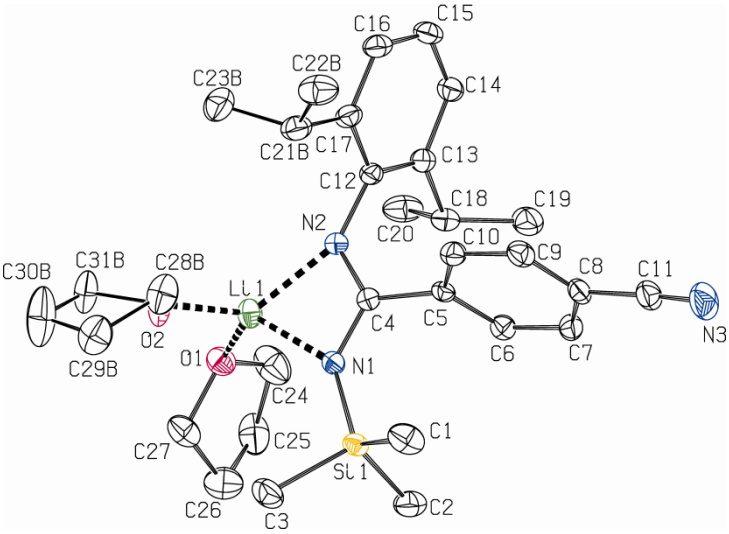
Nitrilo-amidináty lithné **14** a **17** mají téměř stejné mezivazebné úhly a meziatomové vzdálenosti nitrilové skupiny jako původní dinitril. Zajímavé změny v geometrii sloučenin **14** a **17** lze pozorovat v odlišné orientaci amidinátových skupin a benzenového kruhu amidinátového substituentu, kdy v nitrilo-amidinátech lze pozorovat téměř kolmou orientaci rovin amidinátu a jeho fenyl-substituentu, u stericky nejvíce bráněného bisamidinátu **10** lze pozorovat mezirovinný úhel ostřejší o téměř 25°. Podobné úhly lze pozorovat i v *para*-substituovaných bisamidinátech. Ve všech bisamidinátech lze pozorovat vzájemnou *anti*-orientaci silylových skupin. Struktura asymetrického komplexu **22** je srovnatelná s oběma jeho disymetrickými analogy **12** a **13**. Samotný amidinátový skelet sloučeniny **22** je podobný skeletu sloučeniny **3**, nebo jednojaderným lithným *n*-butylamidinátům obsahujícím dva Dipp substituenty[19,54],popřípadě amidinátům s jednou trimethylsilyl skupinou a dvěma Dipp substituenty[47].

Zajímavá struktura amidinátu ve formě η^1:κ^2-můstkového ligandu, jak ho lze pozorovat v polymerní sloučenině **11** (obr. 31), popř. ve sloučeninách **1** a **4** diskutovaných výše, je srovnatelná s trimethylsilyl-substituovanými centrosymetrickými komplexy publikovanými Lappertem[29], nebo několika jinými amidináty, které jsou substituované stericky nenáročnými substituenty[19].

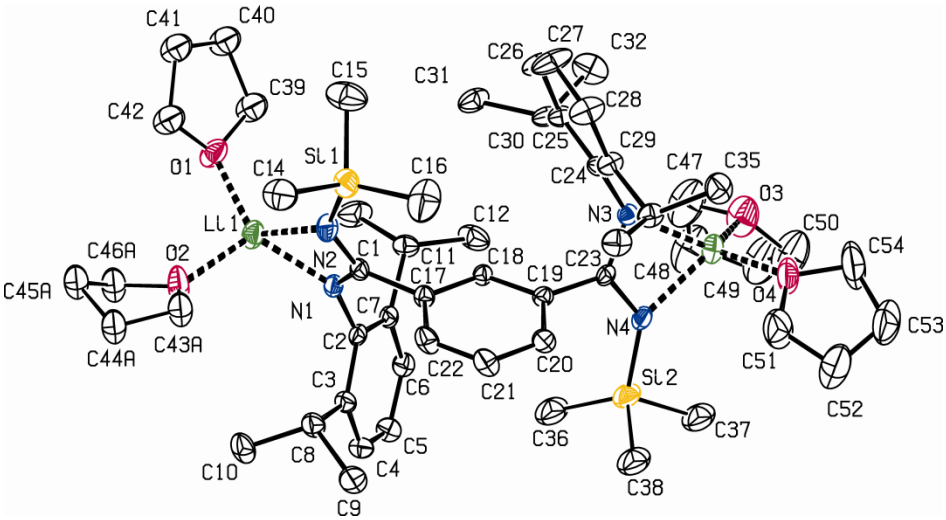


Obrázek 27: Struktura sloučeniny **14** (zobrazení ORTEP, 50% pravděpodobnost). Atomy vodíku nejsou zobrazeny z důvodu vyšší přehlednosti. Vybrané

meziatomovévzdálenosti [Å] a úhly [°]: C1-Li1 2,348(3), N1-Li1 2,043(3), N2-Li1 2,021(3), N1-C1 1,3209(17), N2-C1 1,3246(17); N2-Li1-N1 68,24(9), N1-C1-N2 119,02(12).

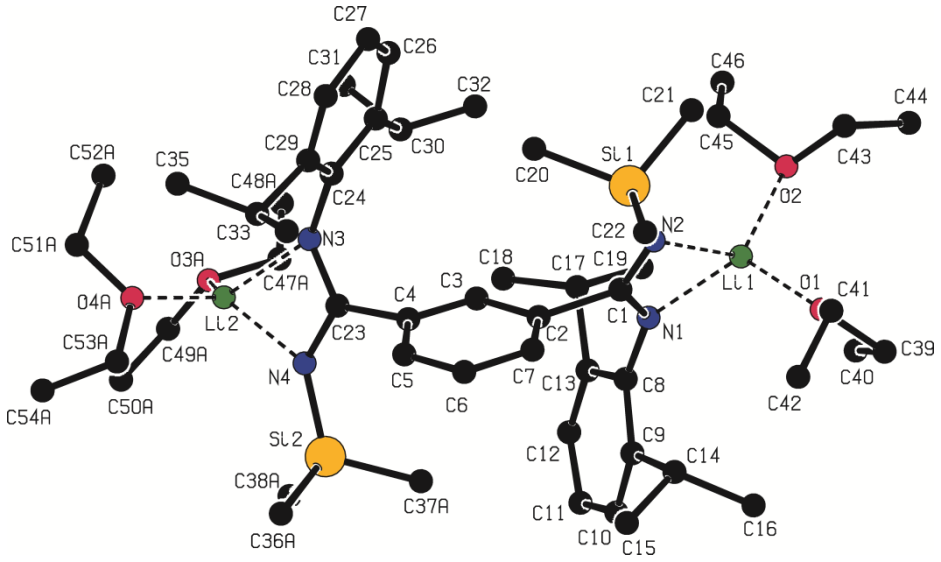


Obrázek 28: Struktura sloučeniny **15** (zobrazení ORTEP, 40% pravděpodobnost). Atomy vodíku nejsou zobrazeny z důvodu vyšší přehlednosti. Vybrané meziatomové vzdálenosti [Å] a úhly [°]:Li1-C4 2,375(4), Li1-N1 2,052(5), Li1-N2 2,056(4), N1-C4 1,326(3), N2-C4 1,316(3); N1-Li1-N2 67,46(14), N2-C4-N1 119,4(2).

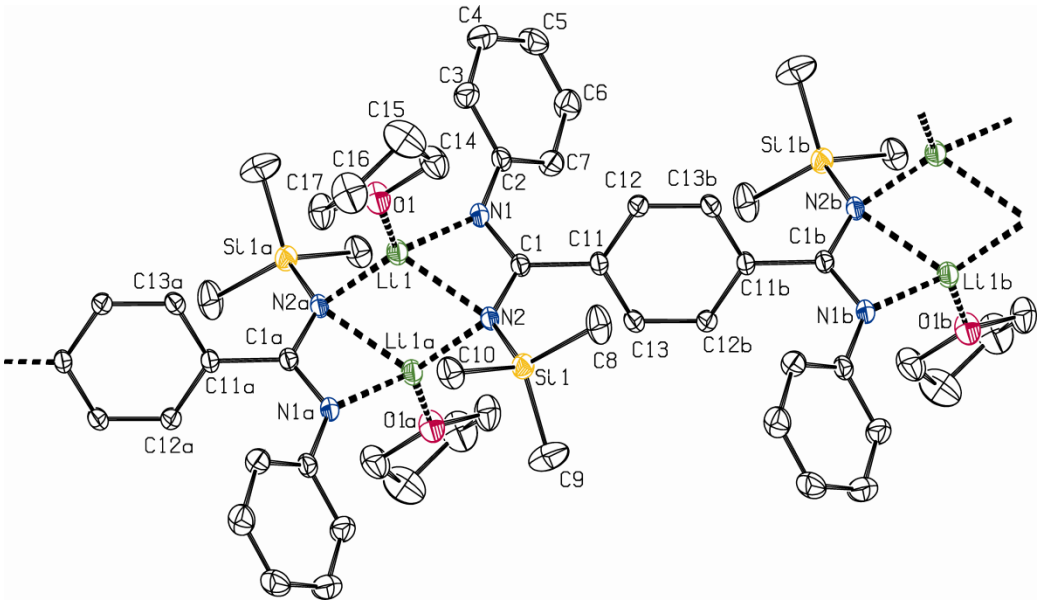


Obrázek 29: Struktura sloučeniny **10** (zobrazení ORTEP, 30% pravděpodobnost). Atomy vodíku a disordry, stejně jako druhá nezávislá molekula, jsou skryty z důvodu vyšší přehlednosti. Vybrané meziatomové vzdálenosti [Å] a úhly [°] (hodnoty v závorce jsou uvedeny pro druhou nezávislou molekulu): C1-Li1 2,368(8), C23-Li2 2,358(8),

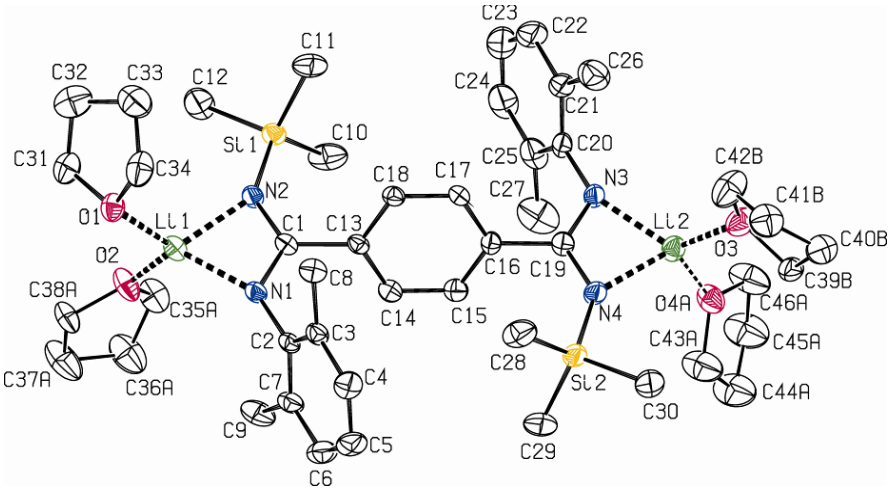
(C55-Li3 2,374(8)), N1-Li1 2,037(8), N2-Li1 2,052(9), N3-Li2 2,044(8), N4-Li2 2,024(9), (N5-Li3 2,053(8), N6-Li3 2,030(8)), N1-C1 1,324(5), N2-C1 1,332(6), N3-C23 1,325(5), N4-C23 1,330(5), (N5-C55 1,326(5), C55-N6 1,328(5)); N1-Li1-N2 67,9(3), N4-Li2-N3 68,1(3), (N6-Li3-N5 67,8(3)), N1-C1-N2 118,7(4), N3-C23-N4 118,2(4), (N5-C55-N6 118,2(3)).



Obrázek 30: Struktura sloučeniny **10a**. Atomy vodíku a disordry jsou skryty z důvodu vyšší přehlednosti. Vybrané meziatomové vzdálenosti [Å] a úhly [°]: C1-Li1 2,30(5), (C1-Li1A 2,51(6)), Li2-C23 2,42(4), N1-Li1 2,06(5), N2-Li1 2,00(5), (N1-Li1A 2,21(6), N2-Li1A 2,22(7)), Li2-N3 2,14(4), Li2-N4 2,01(4), N1-C1 1,37(2), N2-C1 1,24(2), N3-C23 1,308(19), N4-C23 1,31(2); N1-Li1-N2 62,4(17), (N2-Li1A-N1 68,6(15)), N4-Li2-N3 65,2(12), N2-C1-N1 122,0(18), N4-C23-N3 117,7(18).

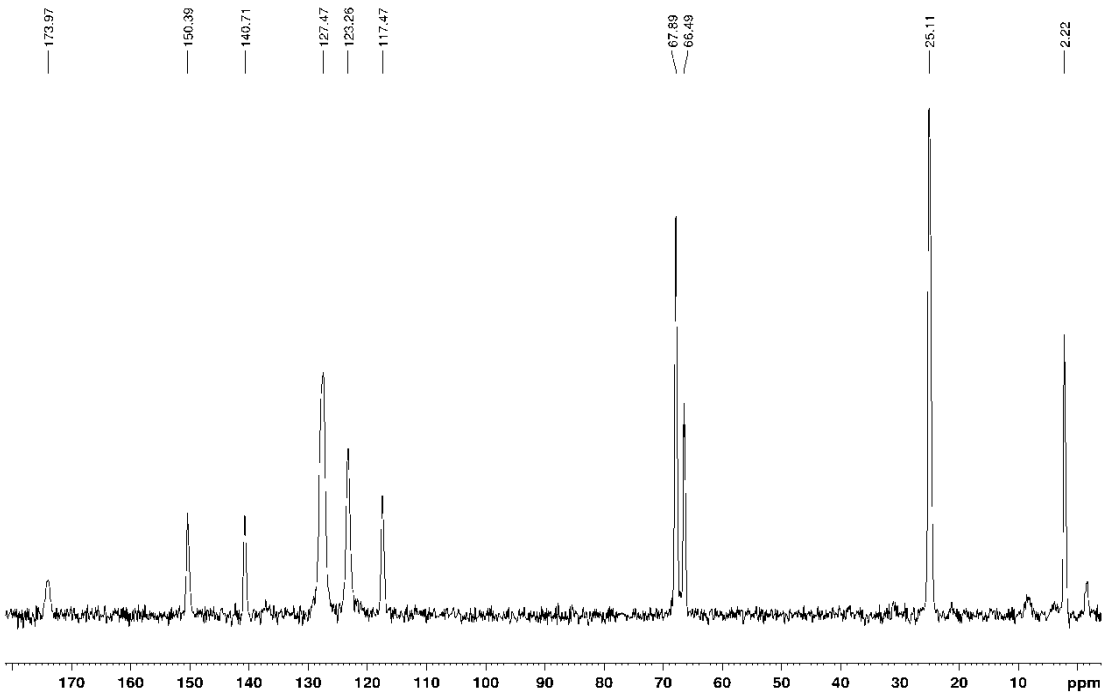


Obrázek 31: Struktura sloučeniny **11** (zobrazení ORTEP, 50% pravděpodobnost). Atomy vodíku a disordry jsou skryty z důvodu vyšší přehlednosti. Zároveň je ze stejného důvodu zobrazena část další nezávislé molekuly polymerního řetězce. Vybrané meziatomové vzdálenosti [Å] a úhly [°]:N1-Li1 2,000(3), N2-Li1 2,171(3), N2a-Li1 2,058(3), C1-Li1 2,423(3), N1-C1 1,319(2), N2-C1 1,343(2); N1-Li1-N2 66,00(9), N1-Li1-N2a 119,50(14), N1-C1-N2 117,60(13).

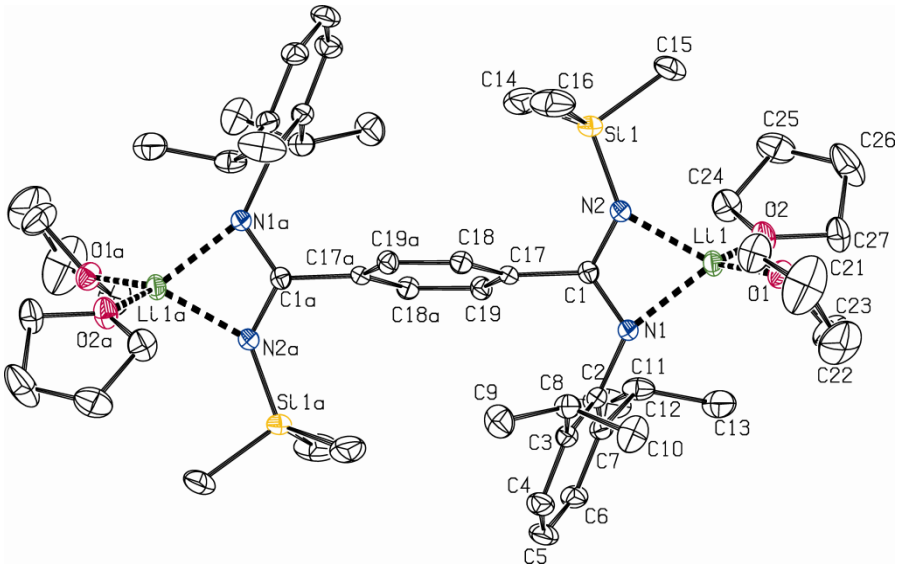


Obrázek 32: Struktura sloučeniny **12** (zobrazení ORTEP, 40% pravděpodobnost výskytu atomu). Atomy vodíku nejsou zobrazeny z důvodu vyšší přehlednosti. Vybrané meziatomové vzdálenosti [Å] a úhly [°]: Li1-N1 2,043(10), Li1-N2 2,011(10), Li2-N3 2,022(10), Li2-N4 2,034(10), (Li3-N5 2,017(10), Li3-N6 2,041(10)), Li1-C1 2,347(10), Li2-C19 2,347(10), (Li3-C47 2,350(10)), N1-C1 1,319(6), N2-C1 1,333(7), N3-C19 1,323(7), N4-C19 1,326(7), (N5-C47 1,326(6), N6-C47 1,328(6)); N2-Li1-N1 68,5(3),

N3-Li2-N4 68,5(3), (N5-Li3-N6 68,4(3)), N1-C1-N2 118,9(5), N3-C19-N4 119,0(5), N5-C47-N6 118,5(5).

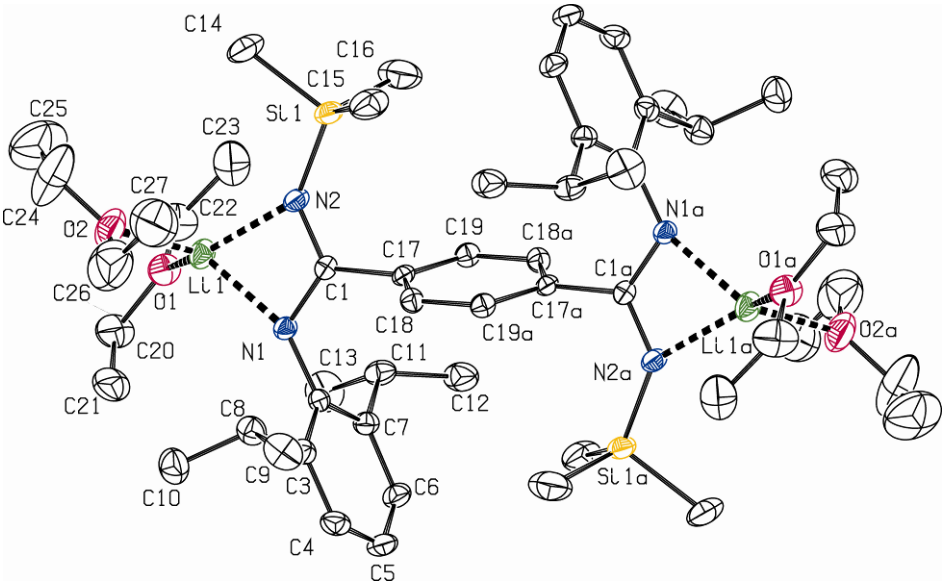


Obrázek 33: ^{13}C CP-MAS NMR spektrum sloučeniny **11**

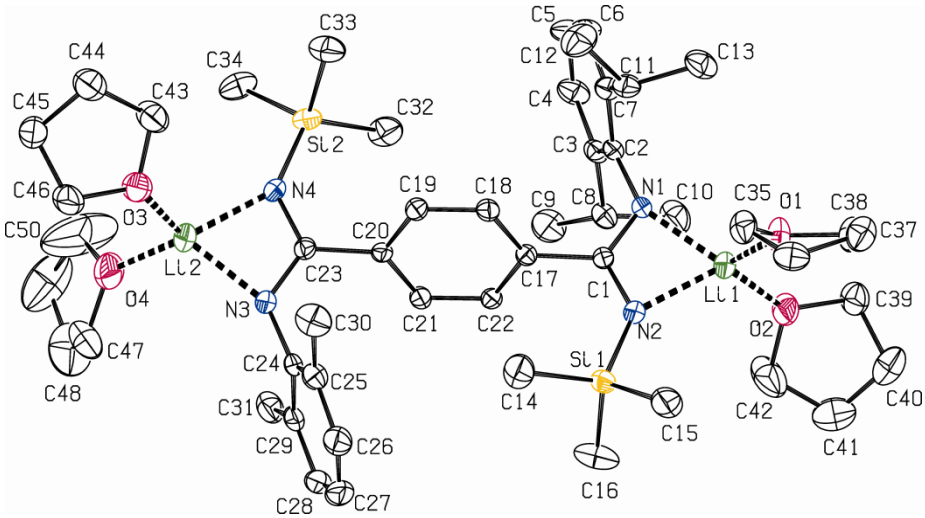


Obrázek 34: Struktura sloučeniny **13** (zobrazení ORTEP, 40% pravděpodobnost). Atomy vodíku jsou skryty z důvodu vyšší přehlednosti. Vybrané meziatomové

vzdálenosti [Å] a úhly [°]: N1-Li1 2,026(4), N2-Li1 2,010(4), C1-Li1 2,332(4), N1-C1 1,322(3), N2-C1 1,329(3); N2-Li1-N1 68,82(13), N1-C1-N2 118,68(17).



Obrázek 35: Struktura sloučeniny **13a** (zobrazení ORTEP, 40% pravděpodobnost). Atomy vodíku nejsou zobrazeny z důvodu vyšší přehlednosti. Vybrané meziatomové vzdálenosti [Å] a úhly [°]: N1-Li1 2,074(5), N2-Li1 2,042(5), C1-Li1 2,386(5), N1-C1 1,322(3), C1-N2 1,329(3); N2-Li1-N1 67,40(15), N1-C1-N2 118,9(2).



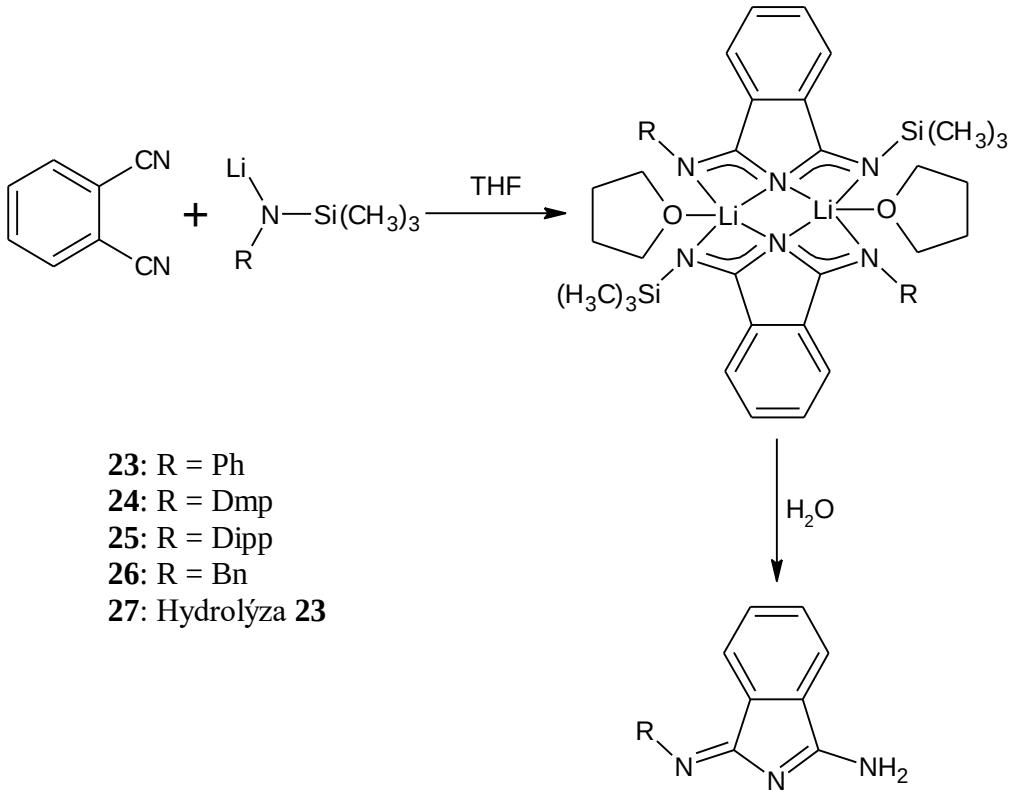
Obrázek 36: Struktura sloučeniny **21** (zobrazení ORTEP, 40% pravděpodobnost). Atomy vodíku a disordry jsou skryty z důvodu vyšší přehlednosti. Vybrané meziatomové vzdálenosti [Å] a úhly [°]: N1-Li1 2,028(5), N2-Li1 2,044(5), N3-Li2

2,024(6), N4-Li2 2,029(6), C1-Li1 2,365(5), C23-Li2 2,351(6), N1-C1 1,319(3), N2-C1 1,332(3), N3-C23 1,326(3), N4-C23 1,332(3); N1-Li1-N2 68,00(17), N3-Li2-N4 68,50(18), N1-C1-N2 118,4(2), N3-C23-N4 118,3(2).

Komplex **11** má díky svým meziatomovým vzdálenostem a mezivazebným úhlům velmi podobnou strukturu jako právě tyto zmíněné komplexy (obr. 31). Jejich společným rysem je dále okolí atomu lithia, které je tvořené silně deformovaným tetraedrem, v němž atomy N-Li-N svírají úhel přibližně 66°. Vzdálenost dvou nejbližších tomů lithia (2,437(3)Å) odpovídá stejné vzdálenosti naměřené v komplexech s obdobnou strukturou (~2,42 Å)[54]. Úroveň konjugace π-elektronů v NCN skeletu je, jak napovídají meziatomové vzdálenosti, nižší než u ostatních disymetrických komplexů, které obsahují isobidentátní vazebný mód. Koplanární uspořádání rovin amidinátu **11** sousedních amidinátových skeletů odpovídá struktuře podobných komplexů publikovaných v literatuře. Vzájemná vzdálenost těchto rovin (1,108(3) Å) je ovlivněna nejen sterickou náročností jednotlivých substituentů, ale i flexibilitou samotného ligandu. Hodnota 1,108(3) Å je mnohem vyšší než v ostatních strukturně podobných komplexech, například 0,397(3) Å v komplexu **4**, 0,471 Å v komplexu [*n*-BuC(NCy)$_2$Li(THF)]$_2$[60], nebo 0,652(3) Å v komplexu [*n*-BuC(N-*i*Pr)$_2$Li(Et$_2$O)]$_2$[54].

3.4 Syntéza a charakterizace isoindolů

Poslední, nikoliv však nejméně důležitá, část této disertační práce je věnována reaktivitě trimethylsilyl-substituovaných amidů lithných s 1,2-dikyanobenzenem. Stejně jako v předchozím případě dochází k adici amidu na násobnou vazbu nitrilu a následnou migraci trimethylsilylové skupiny na sousední dusík. Na rozdíl od předchozích popsaných reakcí se zde zapojuje i stericky blízká druhá nitrilová skupina, dochází k uzavření pětičlenného isoindolového kruhu a trimethylsilyl skupina migruje až na dusík druhé nitrilové skupiny, jak lze vidět ve schématu 39.



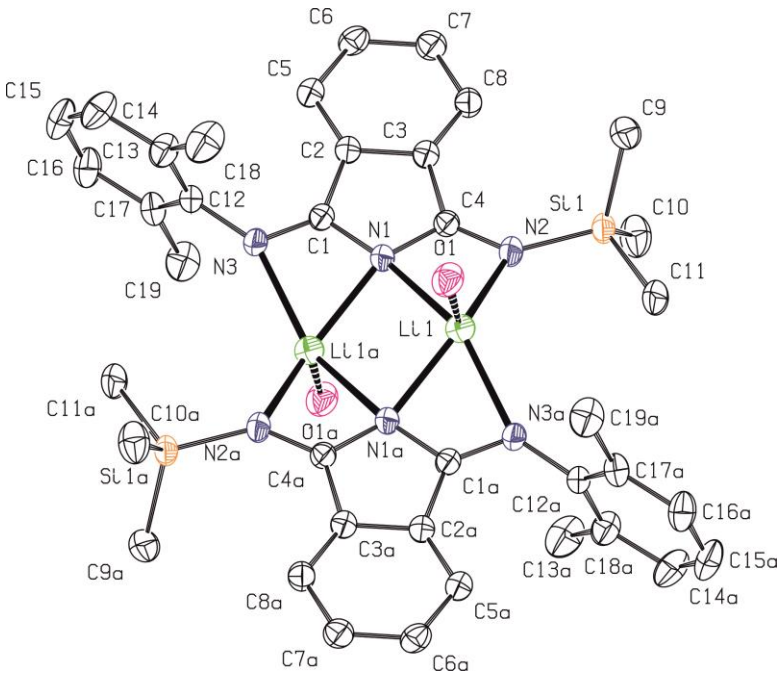
23: R = Ph
24: R = Dmp
25: R = Dipp
26: R = Bn
27: Hydrolýza **23**

Schéma 39

Bez ohledu na sterickou náročnost substituentu výchozího aminu byla u finálních nesymetrických diiminoisoindolů pozorována v pevné fázi dimerní struktura. V této struktuře má atom lithia koordinační okolí tetragonální pyramidy, kdy čtyři pozice jsou obsazeny dusíky, páté koordinační místo zaujímá kyslík koordinujícího rozpouštědla. U všech těchto dimerů lze nalézt střed symetrie umístěný na průsečíku spojnice atomů lithia a centrálních atomů dusíku diiminoisoindolů.

Průběh přípravy komplexů **24-26** byl sledován pomocí ^{1}H a ^{13}C NMR spektroskopie. Reakce komplexů **23**, **24** a **26** byla ukončena v řádu několika hodin, zatímco konverze komplexu **26** trvala přibližně 2 dny. Toto pozorování dobře koreluje s komplexy připravenými dříve (srovnání s kapitolou 3.3 – bisamidináty). Přiřazení signálů získaných z měření ^{1}H a ^{13}C NMR spekter souhlasí s výsledky získanými Spiessensem a Zieglerem[79], kteří připravili a popsali alkyl- a aryliminoisoindoly. Odchylka od publikovaných spekter o cca 7 ppm (směrem k nižším polím) je pozorována pouze u uhlíků C7 a C8 (obr. 37).

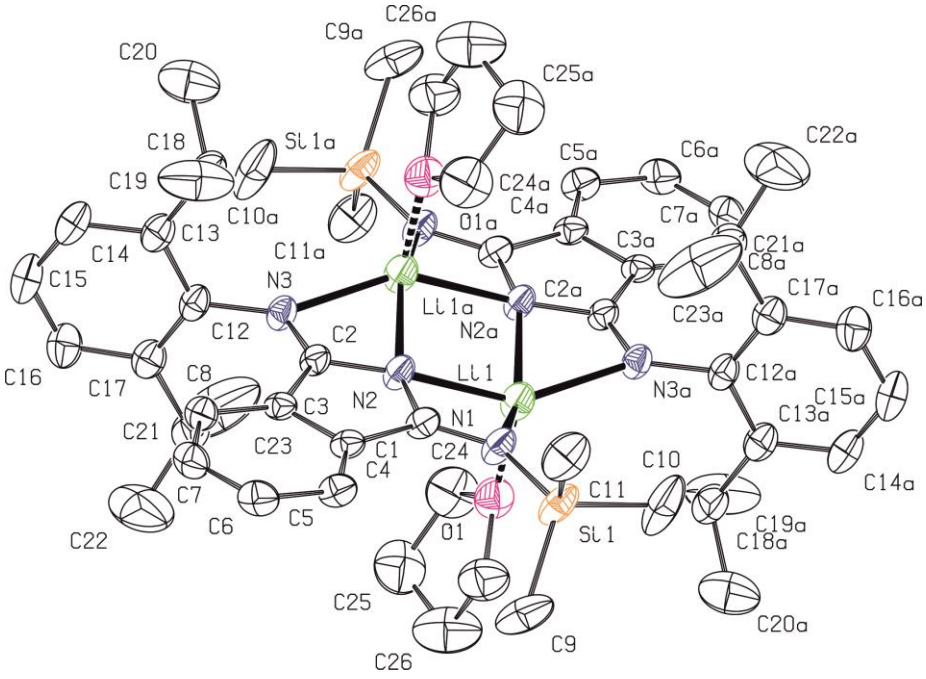
Struktura komplexů **24** a **25** byla určena zároveň pomocí XRD analýzy monokrystalů. Oba komplexy jsou dimerní s téměř dokonale planárním uspořádáním isoindolinových kruhů. Atomy lithia jsou posunuty o cca 0,5 Å nad a pod hlavními rovinami, které jsou definovány atomy N3, C1, N1, C4 a N2 (obr. 37). V tomto uspořádání tvoří okolí atomů lithia téměř dokonalou tetragonální pyramidu, což je pro atomy lithia vzácné a popsané pouze u několika porfyrinových komplexů[80,81]. Roviny kruhů substituentů Dmp a Dipp jsou téměř kolmé k rovině centrálního isoindolového skeletu. Meziatomové vzdálenosti a vazebné úhly odpovídají jak vzdálenostem a úhlům naměřeným v nesymetrických amidinátech, resp. bisamidinátech, tak i údajům publikovaným v literatuře[19,54]. Na rozdíl od dříve zmíněných amidinátů porovnáním vazebných vzdáleností mezi atomy uhlíku a dusíku lze pozorovat lokalizaci dvojných vazeb spíše na substituující imino skupiny, čímž u sloučenin **24** a **25** zaniká delokalizovaný charakter NCN vazebného uspořádání, které je pozorováno v amidinátech.



Obrázek 37: Struktura sloučeniny **24** (zobrazení ORTEP, 50%) atomy vodíku a atomy uhlíku koordinujícího rozpouštědla nejsou zobrazeny pro větší přehlednost. Vybrané vazebné vzdálenosti [Å]: Si(1)-N(2) 1,713(3); N(2)-C(4) 1,295(4); C(4)-N(1) 1,360(4); N(1)-C(1) 1,370(4); C(1)-N(3) 1,290(4); N(3)-C(12) 1,419(4); C(4)-C(3) 1,501(4); C(1)-C(2) 1,494(4); C(3)-C(2) 1,398(4); N(2)-Li(1) 2,101(6); N(1)-Li(1) 2,240(6); N(1)-Li(1a) 2,130(6); N(3)-Li(1a) 2,206(6); Li(1)-O(1) 1,992(6).

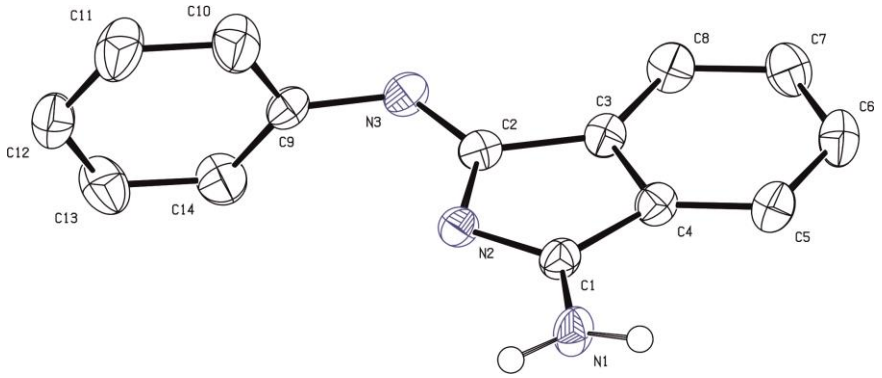
Při přípravě sloučeniny **26** bylo možné jednotlivé reakční kroky pozorovat pomocí charakteristických posunů CH_2 skupiny benzylaminu, kdy ve výchozím benzylaminu byl v ^1H NMR spektru pozorován singlet s posunem CH_2 skupiny 2,58 ppm, u trimethylsilylbenzylaminu lze pozorovat dublet s posunem 3,91 ppm, u trimethylsilyl-benzylamidu lithného lze pozorovat singlet s posunem 4,01 ppm a u finálního diiminoisoindolu lze pozorovat singlet CH_2 skupiny s posunem 4,81ppm. Tyto změny posunů jsou zároveň doprovázeny charakteristickou barevnou změnou, kdy výchozí amin je čirou kapalinou, po reakci s butyllithiem získá roztok růžovou barvu. Po odpaření rozpouštědla má lithná sůl podobu bílého prášku. Produktem reakce lithné soli s trimethylsilylchloridem je opět bezbarvá kapalina, která po následné reakci s butyllithiem dá vzniknout růžovému roztoku, resp. bílému prášku. Nejzajímavější změnu lze pozorovat při reakci trimethylsilyl-substituovaného lithného komplexu s 1,2-dikyanobenzenem. Zde růžový roztok přechází do inkoustově modrého zabarvení. Po odpaření rozpouštědla je produktem opět bílý prášek. V případě hydrolýzy tohoto

roztoku bylo možné pozorovat postupnou změnu tmavě modrého roztoku na zelený roztok, který postupně přešel na žlutý roztok.



Obrázek 38: Struktura sloučeniny **25** (zobrazení ORTEP, 50%) atomy vodíku nejsou zobrazeny pro větší přehlednost. Vybrané vazebné vzdálenosti [Å]: Si(1)-N(1) 1,714(2); N(1)-C(1) 1,289(3); C(1)-N(2) 1,368(3); N(2)-C(2) 1,372(3); C(2)-N(3) 1,292(3); N(3)-C(12) 1,422(3); C(1)-C(4) 1,502(3); C(2)-C(3) 1,496(3); N(1)-Li(1) 2,142(5); Li(1)-N(2) 2,163(4); N(2)-Li(1a) 2,193(5); N(3)-Li(1a) 2,137(5); Li(1)-O(1) 1,969(5).

Produkt hydrolyzní reakce je 1-arylimino-3-aminoisoindolin. Jak je možné pozorovat ve struktuře sloučeniny **27**, oba odštěpitelné vodíky jsou vázány spíše na terminálním dusíku diiminoisoindolu než na centrálním dusíku molekuly. Struktura sloučeniny **27** je analogická ke strukturám sloučenin publikovaných Tamagim a kol. [39] V této struktuře lze opět pomocí mezivazebných vzdáleností pozorovat lokalizaci a delokalizaci dvojných vazeb mezi atomy uhlíku a dusíku, přičemž dvojná vazba je lokalizovaná mezi atomy C2 a N3 (obr. 39), zatímco vzdálenost C3-N1 (obr. 39) odpovídá jednoduché vazbě. Ačkoliv celá tato struktura není stabilizována pomocí delokalizace dvojných vazeb, ke stabilizaci silně přispívá tvorba dimeru pomocí silných vodíkových interakcí.



Obrázek 39: Struktura sloučeniny **27**. Alifaticky vázané vodíky jsou skryty z důvodu vyšší přehlednosti. Charakteristické vzdálenosti [Å]: C(1)-N(1) 1,317(2); C(1)-N(2) 1,331(2); N(2)-C(2) 1,388(2); C(2)-N(3) 1,287(2); N(3)-C(9) 1,423(2).

V případě, že v reakční směsi není výchozí amid lithný a 1,2-dikyanobenzen v molárním poměru 1:1, ale lithná sůl je v nadbytku nedochází k jiné než popsané reakci a výchozí trimethylsilylovaný amid (resp. anilid) lithný zůstává nezreagovaný. Jak bylo popsáno dříve, průběh reakcí nelze ovlivňovat zvýšením teploty, neboť při zvýšené teplotě dochází k rozkladu výchozích substituovaných amidů lithných.

4 Závěr

Komplexy nesymetrických amidinátů lze připravit třemi možnými cestami. První je deprotonací N-H aminové vazby amidinu, druhá je reakcí karbodiimidu s organolithnou sloučeninou a třetí je adicí nukleofilní částice na nenasycenou C≡N vazbu nitrilu.

V této disertační práci byla věnována pozornost právě tomuto třetímu způsobu přípravy nesymetrických amidinátů, její experimentální část je rozdělena do dvou hlavních podkapitol. V první části je popsána reaktivita nitrilů, které obsahují pouze jednu nitrilovou skupinu. Hlavní pozornost je věnována vlivu sterické náročnosti jednotlivých substituentů na průběh reakce a na popis produktu jednotlivých reakcí. V případě, že byly pro reakci zvoleny výchozí látky, které obsahovaly stericky nenáročné substituenty (Bu, Ph), měly produkty těchto reakcí tvar centrosymetrických dimerů s bidentátně a zároveň modentátně vázaným amidinátem (sloučeniny **1**, **4**). V jednom případě došlo dokonce ke vzniku trojjaderného uskupení, v němž byly pozorovány tři různé vazebné módy amidinátového ligandu (sloučenina **4a**). V případě použití stericky náročnějších substituentů, především Dipp, byla u výsledných komplexů **3** a **6** pozorována monomerní struktura s bidentátně koordinovaným amidinátovým ligandem. Okolí atomu lithia mělo tvar deformovaného tetraedru a dvě volné pozice byly vždy doplněny atomy koordinujícího rozpouštědla. V případě použití nitrilu se stericky extrémně náročným substituentem (2,2-dimethylpropanonitril) nebyla dokonce pozorována žádná reaktivita a charakterizovaný produkt **7** byl výchozí amid lithný s dusíkem 2,2-dimethylpropanonitrilu koordinovaným na atom lithia.

Druhá část navazuje přípravou sloučenin odvozených od 1,3- a 1,4-dikyanobenzenu. Nejprve byly tyto dinitrily podrobeny reakci s jedním ekvivalentem příslušného trimethylsilyl substituovaného amidu lithného. V připravených sloučeninách **14**–**17** můžeme opět pozorovat bidentátní vazebný mód amidinátového ligandu a doplnění vazebného okolí lithia do podoby deformovaného tetraedru dvěma molekulami koordinujícího rozpouštědla (THF). Přítomnost volné nitrilové skupiny je ve sloučeninách **14** a **15** potvrzena jak pomocí ^{13}C NMR spektroskopie, tak i pomocí rentgenostrukturní analýzy monokrystalu. Při reakci výchozích dinitrilů se dvěma ekvivalenty příslušného amidu se projevil poměrně výrazný rozdíl nejen ve sterické náročnosti substituentu amidu, ale i mezi oběma dinitrily, a to reakční dobou potřebnou pro kvantitativní průběh reakce. Zatímco

příprava sloučeniny **11** reakcí dvou ekvivalentů trimethylsilyl-substituovaného fenylamidu lithného trvala necelé čtyři hodiny, příprava stericky nejnáročnějšího disymetrického bisamidinátu **10** trvala přibližně 42 dní. Stejně jako v první sérii sloučenin i zde bylo okolí lithia v případě stericky náročných substituentů (Dipp, Dmp ve sloučeninách **9**, **10**, **12** a **13**) tvořeno deformovaným tetraedrem, v němž dvě pozice obsadil bidentátně vázaný amidinát a další dvě pozice obsadily kyslíky příslušného koordinujícího rozpouštědla (THF, Et_2O). U stericky nejméně náročné sloučeniny **11** byl pozorován amidinát, jak v bidentátním vazebném, tak i v můstkujícím vazebném módu, což vzhledem ke struktuře studovaných komplexů vedlo ke vzniku lineární polymerní struktury.

Kromě přípravy asymetrických amidinátů a disymetrických bisamidinátů byla v této kapitole věnována pozornost i přípravě asymetrických bisamidinátů připravených reakcí dříve připravených nitrilo-amidinátů s dalším ekvivalentem rozdílného amidu.

Poslední část disertační práce byla věnována reaktivitě 1,2-dikyanobenzenu. Stejně jako v předchozích částech byl 1,2-dikyanobenzen podroben reakci s příslušným trimethylsilylamidem lithným. Výsledný produkt této reakce byl vždy diiminoisoindol. Vznik příslušně substituovaného diiminoisoindolu byl potvrzen nejen pomocí multinukleární NMR spektroskopie, ale i pomocí XRD analýzy monokrystalu pro sloučeniny **24** a **25,** a pro hydrolyzní produkt **27**. V případě použití benzylaminu jako výchozí látky pro přípravu diiminoisoindolu **26** byly jednotlivé reakční kroky doprovázeny i výraznými barevnými změnami, kdy z výchozí bezbarvé kapaliny byl po první reakci s butyllithiem získán bílý prášek, který po reakci s trimethylsilyl chloridem dal vzniknout lehce nažloutlé kapalině. Ta reakcí s dalším ekvivalentem butyllithia změnila barvu na světle růžový roztok, ze kterého bylo možno odpařením získat bílý prášek. Tento růžový roztok změnil reakcí s bezbarvým roztokem 1,2-dikyanobezenu barvu na inkoustově modrou.

5 Použitá literatura

(1) Aharonovich, S.; Kapon, M.; Botoshanski, M.; Eisen, M. S. *Organometallics* **2008**, *27*, 1869.

(2) Edelmann, F. T. In *Adv. Organomet. Chem.*; Anthony, F. H., Mark, J. F., Eds.; Academic Press: 2008; Vol. Volume 57, p 183.

(3) Jones, C.; Junk, P. C.; Platts, J. A.; Rathmann, D.; Stasch, A. *Dalton Trans.* **2005**, *0*, 2497.

(4) Liu, Y.-C.; Yeh, W.-Y.; Lee, G.-H.; Peng, S.-M. *Organometallics* **2003**, *22*, 4163.

(5) Bradley, W.; Leete, E. *J. Chem. Soc.* **1951**, *0*, 2147.

(6) Recknagel, A.; Knösel, F.; Gornitzka, H.; Noltemeyer, M.; Edelmann, F. T.; Behrens, U. *J. Organomet. Chem.* **1991**, *417*, 363.

(7) Inglis, T.; Kilner, M.; Reynoldson, T.; Robertson, E. E. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1975**, *0*, 924.

(8) Hendriks, P.; Kuyper, J.; Vrieze, K. *J. Organomet. Chem.* **1976**, *120*, 285.

(9) Cotton, F. A. *Chem. Soc. Rev.* **1975**, *4*, 27.

(10) Van der Ploeg, A. F. M. J.; Van Koten, G.; Vrieze, K.; Spek, A. L.; Duisenberg, A. J. M. *Organometallics* **1982**, *1*, 1066.

(11) Coles, M. P.; Swenson, D. C.; Jordan, R. F.; Young, V. G. *Organometallics* **1998**, *17*, 4042.

(12) A. R. Schmidt, J.; Arnold, J. *Chem. Commun.* **1999**, *0*, 2149.

(13) Bourget-Merle, L.; Lappert, M. F.; Severn, J. R. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3031.

(14) Räke, B.; Zülch, F.; Ding, Y.; Prust, J.; Roesky, H. W.; Noltemeyer, M.; Schmidt, H. G. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 836.

(15) Feldman, J.; McLain, S. J.; Parthasarathy, A.; Marshall, W. J.; Calabrese, J. C.; Arthur, S. D. *Organometallics* **1997**, *16*, 1514.

(16) McGeachin, S. G. *Can. J. Chem.* **1968**, *46*, 1903.

(17) Dorman, L. C. *Tetrahedron Lett.* **1966**, *7*, 459.

(18) Bailey, P. J.; Pace, S. *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *214*, 91.

(19) Tabarés, F. L. *Lithium: Technology, Performance and Safety*; Nova Science Publishers, Incorporated, 2013.

(20) Hill, M. S.; Hitchcock, P. B.; Mansell, S. M. *Dalton Trans.* **2006**, *0*, 1544.

(21) Cole, J. M.; Waddell, P. G.; Wheatley, A. E. H.; McIntyre, G. J.; Peel, A. J.; Tate, C. W.; Linton, D. J. *Organometallics* **2014**, *33*, 3919.

(22) Sheehan, J.; Cruickshank, P.; Boshart, G. *J. Org. Chem.* **1961**, *26*, 2525.

(23) Li, Z.; Barry, S. T.; Gordon, R. G. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 1728.

(24) Kay Lee, H.; Suet Lam, T.; Lam, C.-K.; Li, H.-W.; Man Fung, S. *New J. Chem.* **2003**, *27*, 1310.

(25) Brandsma, M. J. R.; Brussee, E. A. C.; Meetsma, A.; Hessen, B.; Teuben, J. H. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, *1998*, 1867.

(26) B. Hitchcock, P.; F. Lappert, M.; Layh, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 3113.

(27) Volkis, V.; Nelkenbaum, E.; Lisovskii, A.; Hasson, G.; Semiat, R.; Kapon, M.; Botoshansky, M.; Eishen, Y.; Eisen, M. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2179.

(28) Aubrecht, K. B.; Hillmyer, M. A.; Tolman, W. B. *Macromolecules* **2002**, *35*, 644.

(29) Hitchcock, P. B.; Lappert, M. F.; Merle, P. G. *Dalton Trans.* **2007**, *0*, 585.

(30) Zheng, S.-T.; Li, Y.; Wu, T.; Nieto, R. A.; Feng, P.; Bu, X. *Chemistry – A European Journal* **2010**, *16*, 13035.

(31) Chen, C.-T.; Rees, L. H.; Cowley, A. R.; Green, M. L. H. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, *0*, 1761.

(32) Hagadorn, J. R.; Arnold, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1729.

(33) Brunner, H.; Agrifoglio, G.; Bernal, I.; Creswick, M. W. *Angew. Chem. Int. Ed. in English* **1980**, *19*, 641.

(34) Barker, J.; Barr, D.; D. R. Barnett, N.; Clegg, W.; Cragg-Hine, I.; G. Davidson, M.; P. Davies, R.; M. Hodgson, S.; A. K. Howard, J.; Kilner, M.; W. Lehmann, C.; Lopez-Solera, I.; E. Mulvey, R.; R. Raithby, P.; Snaith, R. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 951.

(35) Ishii, K. *Coord. Chem. Rev.* **2012**, *256*, 1556.

(36) Li, X.-G.; Li, Z.; Li, H.; Gordon, R. G. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, *2007*, 1135.

(37) Shen, Z.-c.; Yang, P.; Tang, Y. *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 309.

(38) Bai, S. D.; Liu, R. Q.; Wang, T.; Guan, F.; Wu, Y. B.; Chao, J. B.; Tong, H. B.; Liu, D. S. *Polyhedron* **2013**, *65*, 161.

(39) Tamgho, I.-S.; Engle, J. T.; Ziegler, C. J. *Tetrahedron Lett.* **2013**, *54*, 6114.

(40) Tsuge, O.; Kanemasa, S.; Matsuda, K. *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 1997.

(41) Wang, J.; Yao, Y.; Cheng, J.; Pang, X. a.; Zhang, Y.; Shen, Q. *J. Mol. Struct.* **2005**, *743*, 229.

(42) Sheldrick, G. M. *SHELX-97, Program for refinement of crystal structures*; University of Göttingen, 1997.

(43) Ali, H.; Lier, J. E. v. In *Handbook of Porphyrin Science*; World Scientific Publishing Company: 2012, p 1.

(44) Clark, P. F.; Elvidge, J. A.; Linstead, R. P. *J. Chem. Soc.* **1953**, 3593.

(45) Clark, P. F.; Elvidge, J. A.; Golden, J. H. *J. Chem. Soc.* **1956**, 4135.

(46) McKeown, N. B. *Phthalocyanine materials: synthesis, structure, and function*; Cambridge University Press, 1998.

(47) Wang, J.; Yao, Y.; Zhang, Y.; Shen, Q. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 744.

(48) Brunner, H.; Agrifoglio, G. *Monatsh. Chem.* **1980**, *111*, 275.

(49) Ali, H.; van Lier, J. E. **2010**.

(50) Iqbal, A.; Herren, F.; Wallquist, O. In *High Performance Pigments*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: 2009, p 243.

(51) Tanaka, M. In *High Performance Pigments*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: 2009, p 275.

(52) Altomare, A.; Cascarano, G.; Giacovazzo, C.; Guagliardi, A. *Journal of Applied Crystallography* **1994**, *27*, 1045.

(53) Coppens, P. *Crystallographic Computing* Munksgaard, Copenhagen, 1970.

(54) Chlupatý, T.; Padělková, Z.; Lyčka, A.; Růžička, A. *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 2346.

(55) Yao, S.; Chan, H.-S.; Lam, C.-K.; Lee, H. K. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 9936.

(56) Nevoralová, J.; Chlupatý, T.; Padělková, Z.; Růžička, A. *J. Organomet. Chem.* **2013**, *745–746*, 186.
(57) Chlupatý, T.; Padělková, Z.; Lyčka, A.; Růžička, A. *J. Organomet. Chem.*, *696*, 2346.
(58) Pyykkö, P.; Atsumi, M. *Chemistry – A European Journal* **2009**, *15*, 186.
(59) Pyykkö, P.; Atsumi, M. *Chemistry – A European Journal* **2009**, *15*, 12770.
(60) Villiers, C.; Thuéry, P.; Ephritikhine, M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, *2004*, 4624.
(61) Hitchcock, P. B.; Lappert, M. F.; Layh, M.; Liu, D.-S.; Sablong, R.; Shun, T. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 2301.
(62) Fei, H.; Shin, J.; Meng, Y. S.; Adelhardt, M.; Sutter, J.; Meyer, K.; Cohen, S. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 4965.
(63) Yoon, M.; Srirambalaji, R.; Kim, K. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 1196.
(64) Dhakshinamoorthy, A.; Asiri, A. M.; Garcia, H. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 1922.
(65) Horike, S.; Dincă, M.; Tamaki, K.; Long, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5854.
(66) Xuan, W.; Zhu, C.; Liu, Y.; Cui, Y. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 1677.
(67) Eddaoudi, M.; Kim, J.; Rosi, N.; Vodak, D.; Wachter, J.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Science* **2002**, *295*, 469.
(68) Saha, D.; Hazra, D. K.; Maity, T.; Koner, S. *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 5729.
(69) Buchwalter, P.; Rosé, J.; Braunstein, P. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 28.
(70) Multani, K.; Stanlake, L. J. E.; Stephan, D. W. *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 8957.
(71) Lee, H.-S.; Chang, Y.-G.; Kim, K. *J. Heterocycl. Chem.* **1998**, *35*, 659.
(72) Chang, Y.-G.; Kim, K. *Synlett* **2002**, *2002*, 1423.
(73) Boeré, R. T.; Oakley, R. T.; Reed, R. W. *J. Organomet. Chem.* **1987**, *331*, 161.
(74) Melen, R. L.; Less, R. J.; Pask, C. M.; Rawson, J. M. *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 11747.
(75) Boere, R. T.; Cole, M. L.; Junk, P. C. *New J. Chem.* **2005**, *29*, 128.
(76) Pietryga, J. M.; Jones, J. N.; Macdonald, C. L. B.; Moore, J. A.; Cowley, A. H. *Polyhedron* **2006**, *25*, 259.
(77) Knapp, C.; Lork, E.; Watson, P. G.; Mews, R. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 2014.
(78) Eisen, M. S.; Kapon, M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 3507.
(79) I., S. L.; O., A. M. J. *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1984**, *93*, 459.
(80) Sripothongnak, S.; Pischera, A. M.; Espe, M. P.; Durfee, W. S.; Ziegler, C. J. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 1293.
(81) Jubb, J.; Jacoby, D.; Floriani, C.; Chiesi-Villa, A.; Rizzoli, C. *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 1306

6 Přílohy

6.1 Publikace v rámci disertační práce

Martin Novotný, Petr Švec, Zdeňka Růžičková, Aleš Růžička; Structure of non-symmetric lithium amidinate complexes prepared byaddition of lithium amides to various nitriles; J. Organomet. Chem.828, **2017**, 68-74

Martin Novotný, Petr Švec, Zdeňka Růžičková, Aleš Růžička; Direct access to non-symmetric lithium nitriloamidinate and disymmetricdilithiumbisamidinate complexes from 1,3- or 1,4- dicyanobenzene and lithium amides; J. Organomet. Chem. 849-850, **2017**, 88-97

Journal of Organometallic Chemistry 828 (2017) 68–74

Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Organometallic Chemistry

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jorganchem

Structure of non-symmetric lithium amidinate complexes prepared by addition of lithium amides to various nitriles

Martin Novotný, Petr Švec, Zdeňka Růžičková, Aleš Růžička*

Department of General and Inorganic Chemistry, Faculty of Chemical Technology, University of Pardubice, Studentská 573, CZ-532 10, Pardubice, Czech Republic

ARTICLE INFO

Article history:
Received 4 October 2016
Received in revised form
5 November 2016
Accepted 7 November 2016
Available online 12 November 2016

Keywords:
Amidinate
Nitrile
Lithium
NMR
XRD

ABSTRACT

Lithium amidinate complexes were prepared by direct reactions from various nitriles - R^1-C≡N (R = Ph, *n*-Bu, *t*-Bu) and trimethylsilyl-substituted lithium amides - $R^2(Me_3Si)NLi$ (R^2 = Ph, 2,6-$(CH_3)_2C_6H_3$ (Dmp) and 2,6-$[(CH_3)_2CH]_2C_6H_3$ (Dipp)). All the reactions proceed only in coordinating solvents as diethylether or THF where the migration of the trimethylsilyl group to the nitrogen atom of the parent nitrile is favoured. In the case of *t*-BuCN, virtually no conversion to appropriate lithium amidinate was observed under the same reaction protocol. Only the adduct of the composition $\{(t\text{-BuCN})[2,6\text{-}[(CH_3)_2CH]_2C_6H_3](Me_3Si)NLi]\}_2$ was isolated from the reaction of *t*-BuCN with $\{2,6\text{-}[(CH_3)_2CH]_2C_6H_3](Me_3Si)NLi]\}$ carried out in hexane or toluene solution. Lithium atoms in this adduct appear in trigonal planar to pyramidal coordination neighborhoods. The structure of lithium amidinates in the solid state is strongly dependent on the substitution pattern, when the Dipp substituent is present, complexes always crystallize as mononuclear species with isobidentate bonding fashion of the amidinate and two molecules of solvent being extra-coordinated to the lithium atom. On contrary, smaller peripheral groups do not protect the lithium atom from further association and those complexes are described as di- or trinuclear adducts with less than two coordinated molecules of solvent per lithium atom. In all lithium amidinates prepared, the central lithium atom has distorted tetrahedral coordination geometry with ligands going from anisobidenate or bidentate-bridging to tridentate bonding fashion except the trinuclear complex bearing the smallest combination of ligands where one of the lithium atoms is found in the trigonal planar vicinity.

© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Lithium amidinates are almost without reservations used as starting materials for the synthesis of metal amidinates prepared for nearly all metals of the periodic table. These metal amidinates seem to be potent catalysts of various organic chemistry transformations [1,2] or precursors of new materials [3]. Moreover, lower oxidation states of respective metals [4] can be stabilized.

Major reaction procedures for synthesis of lithium amidinates [5] are: i) the deprotonation of amidine by *n*-butyllithium, and ii) an addition of alkyl- or arylithium compounds to cumulated unsaturated system of carbodiimides. In a comparison to that leading reaction types, an addition of trimethylsilylated lithium amides to the triple bond of nitriles with subsequent migration of the trimethysilyl group and formation of lithium amidinate, seems to be less frequently used pathway [5b-5n]. This is probably caused by the fact that the final products contain hydrolytically less stable Si-N bond, and also a modification of the trimethylsilylated amidinate backbone is quite difficult when collated with other amidinates. In some cases, the structure of lithium amidinates [5d,5f,6], independently on substitution of the central skeleton, is described as mononuclear with isobidentately bound ligand including an extra coordination of two donor atoms from donor molecule(s) (THF, TMEDA, etc.). Usually, lithium amidinates tend to form dimers with most of examples being centrosymmetric structures containing only one solvent molecule per lithium atom [5a, 5f, 5h, 7]. The amidinate ligands may act in dinuclear complexes as bidentate and bridging moieties at the same time. Although lithium amidinate structures containing two or more metal atoms are available in forms of lithium oligo(form)amidinates [8], related amido-amidinates or bisamidinates bridged by a carbon or silicon function [9], adducts of lithium amidinates with lithium and other salts [10], amidinates with an adjacent donor group[1n, 11], oligoanionic [12] and heterometallic species [13], to the best of our knowledge,

* Corresponding author.
E-mail address: ales.ruzicka@upce.cz (A. Růžička).

http://dx.doi.org/10.1016/j.jorganchem.2016.11.015
0022-328X/© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

no higher aggregates of lithium amidinates than dinuclear (dimers) were described except of a trinuclear adduct with benzonitrile [14], pentanuclear adduct with Li_2O and octanuclear complex with non-symmetric methylamidinate $[MeC(NEt)(N\text{-}t\text{-}Bu)]^-$ where two of six amidinate units revealed deprotonated central methyl group [15].

In this paper we would like to demonstrate high versatility of lithium amidinate structures obtained by a simple combination of various nitriles with trimethylsilylated lithium amides which can be used as a toolkit for synthesis of various amidinate complexes.

2. Results and discussion

2.1. Synthesis

All lithium amidinates in forms of differently solvated molecules were prepared by the same procedure from appropriate trimethylsilylated lithium anilide and nitrile in moderate yields (**1**–**6**; isolated yields of 30–70%, Fig. 1). In order to increase these yields, especially in cases of reactions of sterically crowded lithium amides, significant prolongation of reaction times is necessary. In this respect, one should take into the account that starting lithium amides decompose in coordinating solvents at elevated temperature (>30 °C).

All the attempts to use other functional groups than the trimethylsilyl, various silicon or germanium based substituents failed, and no migration of these particular substituents (triethylsilyl-, triphenylsilyl- or triphenygermyl-) groups to the nitrogen of a nitrile group has been observed. Moreover, the increase of the steric hindrance of the nitrile group could lead to the failure of demanded reaction pathway, as proven for reactions of *t*-BuCN with all lithium amides.

A short period of time increase of reaction temperature to 80 °C led to the formation of small amount of *t*-Bu-substituted lithium amidinate - characteristic signal for the central carbon atom was detected by ^{13}C NMR spectroscopy (*vide infra*) - unfortunately along with a decomposition of starting lithium amides. The absolute prerequisite for conducting the process successfully is the use of a coordinating solvent. When hexane or toluene is used instead of Et_2O or THF, virtually no conversion to the lithium amidinate is observed in all cases. The crystallization of crude products from diethylether or THF usually led to the isolation of pure complexes in form of white powders or single crystals.

Adduct of *t*-BuCN with lithium trimethylsilyl-2,6-dimethylphenylamide (**7**) was obtained when these reagents were stirred in hexane for 10 h. Exactly the same chemical shifts for appropriate nuclei of pure starting compounds were recorded both in ^1H and ^{13}C NMR spectra of **7** redissolved in THF-d_8 indicating the adduct **7** is stable only in the solid state.

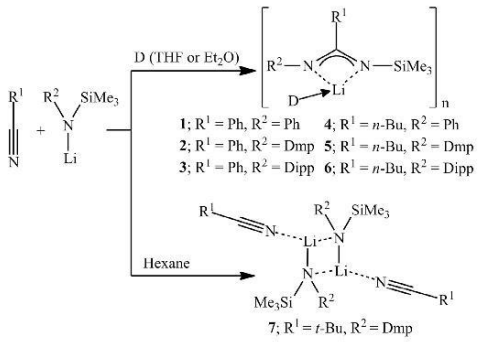


Fig. 1. Reaction routes to compounds **1**–**7**.

2.2. NMR spectroscopic studies in solution

The purity as well as structure of prepared compounds was studied by the multinuclear NMR spectroscopic approach (^1H, ^7Li, and ^{13}C) in saturated THF-d_8 solutions. Surprisingly, only one set of relatively narrow signals was observed for most of the complexes suggesting a mononuclear character with two THF molecules being coordinated to the lithium centre and an isobidentate bonding mode of the amidinato ligands in solution.

Significant downfield shift of the carbon of nitrile group (115 ppm) [16] is recognized upon the reaction proceeded to the corresponding lithium amidinate where the central carbon resonates in the expected [5a] range of 172–175 ppm. In contrast to ^1H and ^{13}C NMR spectra, which are concentration independent, the parameters of ^7Li NMR spectra could be used only for monitoring of the reaction of a nitrile with an amide and no additional relevant information can be obtained from this parameter. When the compound with the combination of smallest substituents (*n*-Bu and Ph - compound **4**) is dissolved in the THF-d_8 and the NMR spectra measured, only sets of broad signals were observed probably due to an association of complexes to species with higher nuclearity, as shown in the solid state - *vide infra*, and an observation of its mutual concentration dependent equilibrium in solution.

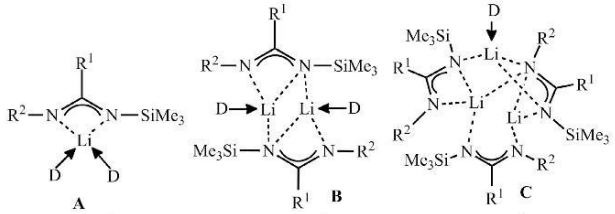
2.3. Solid state studies

Solid state structure of **7** is discussed in the Supporting Information file. Three types of non-symmetric lithium amidinates going from mononuclear to trinuclear ones (**1**–**6**) are depicted in Scheme 1.

Compounds **3** and **6** (Figs. 2 and 3, Scheme 1), containing bulkiest peripheral groups (Dipp), reveal monomeric structures with four-coordinate lithium atom with (pseudo)tetrahedral geometry and similar interatomic distances between the nitrogen and lithium atoms. The isobidentate bonding fashion of the amidinate ligands is documented by equidistant C1-N bonds with a delocalized character. The nature of other substituents of the amidinate moiety located on the central carbon atom (Ph in **3** *vs.* *n*-Bu in **6**) as well as the presence of the nature of adjacent solvent molecule - THF *vs.* diethylether - has virtually no influence to the geometry of both molecules as reflected in interatomic distances and angles around the lithium atoms. In comparison of the geometry of **3** and **6** with mononuclear lithium *n*-butylamidinate containing two Dipp groups [5a,5b] or lithium benzoylamidinate with one trimethylsilyl and Dipp groups [17], the N2-C1-N1 angle in **3** and **6** is wider by ~3° and the C1-Li distance slightly shorter, with respect to previously reported analogues, which in general led to the planar fashion of the central four membered rings. On the other hand, the direct comparison of structures of phenyl-substituted **3** and analogous lithium amidinate with two Dipp groups in peripheral positions and phenyl group with adjacent nitrogen donor in the central position is not relevant because of monodentate bonding fashion of the amidinato unit in the latter case [11b].

The presence of smaller peripheral group - phenyl - in **1** and **4**, caused the formation of centrosymmetric dimers similarly to trimethylsilyl-substituted complexes of Lappert [18] and a couple of other complexes bearing smaller peripheral substituents [5b].

Compounds **1** and **4** along with structures of all other reported dinuclear complexes reveal very close structures reflected in similar interatomic distances and angles (Figs. 4 and 5). The



A **B** **C**

3: D = Et_2O, R^1 = Ph, R^2 = Dipp; **6**: D = THF, R^1 = *n*-Bu, R^2 = Dipp

1: D = Et_2O, R^1 = Ph, R^2 = Ph; **4**: D = Et_2O, R^1 = *n*-Bu; R^2 = Ph

4a: D = Et_2O, R^1 = *n*-Bu; R^2 = Ph

Scheme 1. Observed types of lithium amidinate structures.

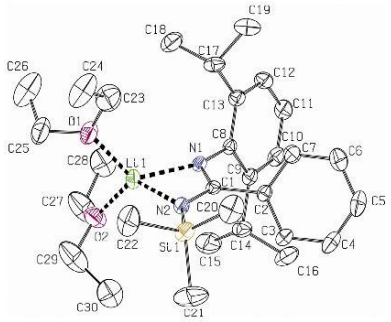


Fig. 2. Molecular structure of **3** (ORTEP view, 30% probability level). Hydrogen atoms and disorder from Et_2O molecules are omitted for clarity. Selected interatomic distances [Å] and angles [°]: Li1-N1 2.037(5), Li1-N2 2.049(6), Li1-O1 1.968(6), Li1-O2 1.945(6), C1-N1 1.322(3), C1-N2 1.330(3); N1-C1-N2 118.1(3), N1-Li1-N2 67.66(18).

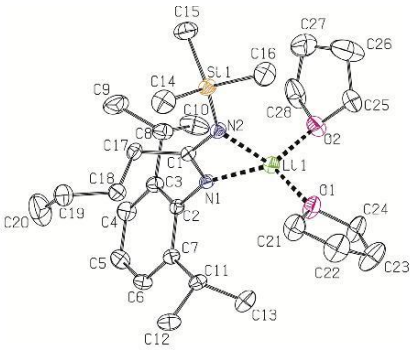


Fig. 3. The molecular structure (ORTEP 40% probability level) of **6**. Selected interatomic distances [Å] and angles [°]: N1 Li1 2.023(5), N2 Li1 2.025(5), O1 Li1 1.942(5), O2 Li1 1.947(5), N1 C1 1.332(3), N2 C1 1.324(3); N1 Li1 N2 68.39(16), C1 N2 Li1 86.83(18), C1 N1 Li1 86.69(18), N2 C1 N1 117.9(2).

common feature of these structures are heavily distorted tetrahedral coordination geometries of the lithium atoms, with the largest deviations from the ideal shape in N1-Li1-N2 angles which are only

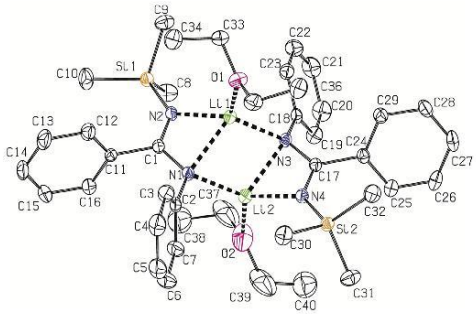


Fig. 4. Molecular structure of **1** (ORTEP view, 40% probability level). Hydrogen atoms and disorder from Et_2O molecules are omitted for clarity. Selected interatomic distances [Å] and angles [°]: Li1-N1 2.188(5), Li1-N2 2.007(5), Li1-N3 2.050(5), Li1-O1 1.941(6), Li2-N1 2.060(6), Li2-N3 2.157(6), Li2-N4 2.018(6), Li2-O2 1.917(6), C1-N1 1.341(4), C1-N2 1.306(4), C17-N3 1.343(4), C17-N4 1.315(4); N1-C1-N2 119.4(3), N3-C17-N4 118.6(3), N1-Li1-N2 65.83(17), N1-Li1-N3 106.2(2), N2-Li1-N3 124.7(3), N1-Li2-N3 107.0(2), N1-Li2-N4 122.0(3), N3-Li2-N4 66.26(18).

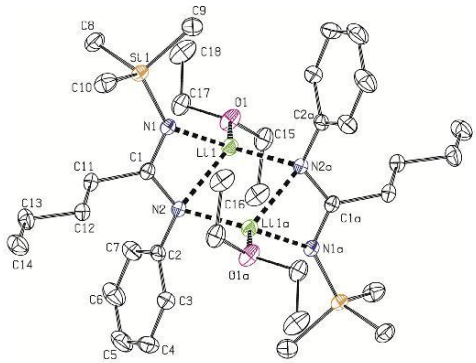


Fig. 5. Molecular structure of **4** (ORTEP view, 40% probability level). Hydrogen atoms and disorder from Et_2O molecule are omitted for clarity. Selected interatomic distances [Å] and angles [°]: Li1-N1 2.024(3), Li1-N2 2.157(3), Li1-N2a 2.074(3), C1-N1 1.3162(19), C1-N2 1.3499(18), Li1-O1 1.948(3); N1-C1-N2 117.89(13), N1-Li1-N2 66.13(9), N1-Li1-N2a 125.38(14), N2-Li1-N2a 107.29(11).

about 66°. The Li-Li distances (~2.52 Å) are detected for these compounds which is slightly longer than in the amidinates bearing the same peripheral substituents (~2.42 Å) [5a]. The degree of conjugation within the amidinate moiety reflected in separations of the carbon and nitrogen atoms within the amidinate unit is also lower than in symmetrical lithium amidinates and mononuclear **3** and **6** (see Figs. 4 and 5 captions). The nearly equidistant Li-N separations are only slightly longer than the sum of the covalent radii of both atoms (2.04 Å) [19]. The third and fourth coordination place is occupied by the nitrogen of the second amidinate unit, and the oxygen atom of the diethylether molecule, respectively. The interplanar angle of the NCN amidinate planes in **1** is 5.4(2)° which is in strong contrast to the situation found in **4** and the rest of the molecules reported in the literature where these planes are always parallel. This fact might indicate the boarder-line case of arrangement of these groups in **1** which is supported by the fact that both quaternary carbon atoms of the phenyl ring and the silicon atom lie in the NCN plane which is typical for monomeric structures and reveal higher degree of conjugation within these units. The distance between NCN planes in **4** is 0.397(3)Å, which is dependent on the steric repulsion of the substituents and a donor ability of the coordinated solvent, is slightly longer than in the lithium amidinates containing adjacent donor group [11b] but still shorter than in remaining dimeric structures (0.471 Å for [*n*-BuC(NCy)$_2$Li(THF)]$_2$ [7°], 0.652(3) Å for [*n*-BuC(N-iPr)$_2$Li(Et$_2$O)]$_2$ [5a] and 1.028 Å for a lithium triphenyl amidinate adduct with HMPA[7g]). Lithium atoms are located above the NCN amidinate planes by 0.761(2)Å and 0.810(3)Å for **1** and 0.701(3)Å for **4**, respectively, which is similar to dimeric lithium amidinates containing adjacent donor group [11b] but a bit over the values found for remaining compounds in the literature[5, 7j].

Several crystals of trinuclear adduct **4a** are formed along the dimer **4** in the same flask. The structure of **4a** (Fig. 6) is best described as an adduct of the common dimer (fragments containing N1, N2, C1 and Li3 and N3, N4, C15 and Li1 atoms) from which one molecule of the diethylether was extruded, and a monomer without any coordinated solvent, where the last amidinate ligand altered the isobidentate to bidentate-bridging fashion to Li2 and Li3 atoms. All three lithium atoms reveal different coordination geometry, going from Li1 which is in an immediate neighborhood as found in dimers - heavily distorted tetrahedral with three nitrogen atoms and oxygen from diethylether molecule, through the Li2 being in nearly perfect trigonal vicinity of N1, N2 and N5 atoms (Li atom is only 0.227(2) Å above the plane) to four-coordinate Li3 which has the geometry between seesaw and heavily distorted tetrahedron. The Li-N distances vary from 1.95 to 2.25 Å where the shortest ones were found in the triangle of Li2 atom as well as in the bidentate-bridging amidinate. On the other hand, the high degree of π-electron density conjugation over all amidinates is documented in the middle carbon to nitrogen distances being 1.33 Å.

3. Conclusions

In summary, two types of non-symmetrical lithium amidinates have been prepared and structurally characterized both in solution and solid state (Scheme 1). These complexes bearing peripheral groups of different steric bulk, lower steric demands of the nitrogen as well as the central carbon atom substituents permit the formation of centrosymmetric dimers, with bidentate amidinate unit and four-coordinated lithium atom, or even a trinuclear aggregate with three different bonding types of the ligand (Scheme 1). The use of bigger Dipp group at the nitrogen atom directed the formation of the monomers with nearly isobidentately bound amidinato ligands with deformed tetrahedral geometry of the lithium atom.

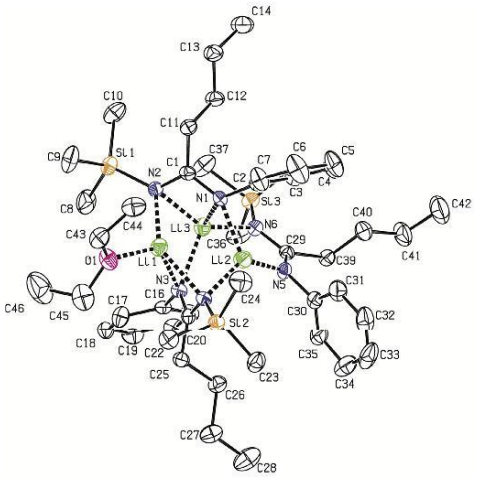


Fig. 6. Molecular structure of **4a** (ORTEP view, 50% probability level). Hydrogen atoms are omitted for clarity. Selected interatomic distances [Å] and angles [°]: Li1-N1 2.489(6), Li1-N2 2.175(6), Li1-N3 2.107(6), Li1-N4 2.253(6), Li1-O1 1.983(6), Li2-N1 2.072(6), Li2-N3 2.538(6), Li2-N4 1.980(6), Li2-N5 1.954(6), Li3-N1 2.214(6), Li3-N2 2.154(6), Li3-N3 2.249(6), Li3-N6 2.017(6), Li2-Li3 2.486(8), C1-N1 1.333(4), C1-N2 1.330(4), C15-N3 1.339(4), C15-N4 1.338(4), C29-N5 1.331(4), C29-N6 1.332(4); N1-C1-N2 116.6(3), N3-C15-N4 116.4(3), N5-C29-N6 119.2(3), N2-Li1-N3 101.4(3), N2-Li1-N4 142.8(3), N3-Li1-N4 62.82(18), N1-Li2-N4 110.9(3), N1-Li2-N5 115.5(3), N4-Li2-N5 129.7(3), N1-Li3-N2 62.45(18), N1-Li3-N3 100.8(2), N1-Li3-N6 106.9(3), N2-Li3-N3 97.6(2), N2-Li3-N6 147.1(3), N3-Li3-N6 115.2(3).

4. Experimental

4.1. Synthesis

All syntheses were performed using the standard Schlenk techniques under an inert argon atmosphere. All solvents, *n*-butyllithium, trimethylsilyl chloride, starting nitriles and anilines were purchased from commercial sources (Sigma-Aldrich and VÚOS, a. s. Pardubice-Rybitví). Solvents were dried with the help of solvent purification system PureSolv MD 7 supplied by Innovative Technology, Inc., degassed and then stored under an argon atmosphere over potassium mirror. Single crystals suitable for X-ray analyses were obtained under argon from corresponding saturated solutions of products in Et$_2$O or THF cooled to −30 °C. Melting points were measured in an inert perfluoroalkylether and were uncorrected. THF-d$_8$ as a solvent for NMR spectroscopy was distilled, degassed and stored over a potassium mirror under an argon atmosphere.

4.1.1. General method for preparation of asymmetric amidinates

To a solution of appropriate amine in hexane at −50 °C, the hexane solution of *n*-BuLi was added and the reaction mixture was slowly warmed to the room temperature providing a suspension. Into the suspension of prepared amide, the appropriate amount of trimethylsilylchloride was added. Reaction mixtures were stirred overnight, then filtered and the filtrate was treated with solution of *n*-BuLi in hexanes. The precipitate was filtered off, washed with hexane and dried in *vacuo*. Prepared trimethylsilyl-substituted amide was dissolved in THF and appropriate nitrile was slowly added at −50 °C. After the reaction was completed (monitored by

^{1}H and ^{13}C NMR spectroscopy), THF was removed in *vacuo*, product was washed with hexane and crystallized from THF or Et_2O.

4.1.1.1. Synthesis of ***1*** *(*$[PhNC(Ph)NSiMe_3)LiOEt_2]_2$*).* 2.516 g of $PhN(SiMe_3)Li$ (14.7 mmol) was dissolved in 80 ml of THF. To this solution 1.50 ml (14.7 mmol) of benzonitrile was slowly added. 4.108 g (67%) of white powder was obtained. ^{1}H NMR (ppm, THF-d8) *δ*: 7.03 (m, 5H); 6.73 (dd, 2H); 6.39 (m, 3H); −0.27 (s, 9H). ^{13}C{^{1}H} NMR (ppm, THF-d8) *δ*: 173.5 ($C^{amidinate}$); 154.0 (C1′); 144.2 (C1); 128.4 (C2′); 127.9 (C2); 127.7(C3); 126.6 (C4); 124.2 (C3′); 118.2 (C4′); 3.0 (CSi $^1J_{Si\text{-}C}$ = 56.6 Hz). ^{7}Li{^{1}H} NMR (ppm, THF-d8) *δ*: 1.48. Elemental analysis (%): found for $C_{40}H_{58}Li_2N_4O_2Si_2$ - C(68.9), H(8.6), N(7.9); calculated C(68.93), H(8.39), N(8.04). M. p. 103 °C, decomposition at 158 °C.

4.1.1.2. Synthesis of ***2*** *(*$DmpNC(Ph)NSiMe_3)Li.THF_2$*).* 2.404 g of $DmpN(SiMe_3)Li$ (12.1 mmol) was dissolved in 80 ml of THF and mixed with 1.26 ml (12.3 mmol) of benzonitrile. 4.110 g (76%) of white powder was obtained. ^{1}H NMR (ppm, THF-d8) *δ*: 7.02 (d, C2H, 2H); 6.93 (m, C(2,3)H, 3H); 6.61 (d, C3′H, 2H); 6.38 (t, C4′H, 1H); 2.09 (s, C3′H, 6H); −0.27 (s, SiCH, 9H). ^{13}C{^{1}H} NMR (ppm, THF-d8) *δ*: 172.4 ($C^{amidinate}$); 152.0 (C1′); 144.9 (C1); 130.9 (C2′); 127.4(C2); 127.08(C3′); 127.07(C3); 126.5 (C4); 120.0 (C4′); 19.6 (C5′); 3.2 (SiC $^1J_{Si\text{-}C}$ = 60.6 Hz). ^{7}Li{^{1}H} NMR (ppm, THF-d8) *δ*: −0.34. Elemental analysis (%): found for $C_{26}H_{39}LiN_2O_2Si$ - C(70.2), H(8.9), N(6.3); calculated C(69.92), H(8.80), N(6.27).

4.1.1.3. Synthesis of ***3*** *(*$DippNC(Ph)NSiMe_3)Li.THF_2$*).* 3.061 g of $DippN(SiMe_3)Li$ (12 mmol) was dissolved in 80 ml of THF. To this solution 1.23 ml (12 mmol) of benzonitrile was slowly added. Yield 3.170 g (53%) of white powder was obtained. ^{1}H NMR (ppm, THF-d8) *δ*: 6.95 (m, C2H C3H, 4H); 6.90 (t, C4H, 1H); 6.69 (d, C3′H, 2H); 6.56 (t, C4′H, 1H); 3.40 (m, C5′H, 2H); 1.02 (d, C6′H, 6H) 1.00 (d, C6′H, 6H); −0.26 (s, SiCH, 9H). ^{13}C{^{1}H} NMR (ppm, THF-d8) *δ*: 172.3 ($C^{amidinate}$); 148.8 (C1′); 144.0 (C1); 141.3 (C2′); 127.8(C2); 127.1 (C3); 126.4 (C4); 122.2 (C3′); 121.2 (C4′); 28.3 (C5′); 22.7 (C6′); 3.3 (SiC $^1J_{Si\text{-}C}$ = 55.5 Hz). ^{7}Li{^{1}H} NMR (ppm, THF-d8) *δ*: 1.55. Elemental analysis (%): found for $C_{30}H_{47}LiN_2O_2Si$ - C(71.8), H(9.5), N(5.5); calculated C(71.67), H(9.42), N(5.57). M. p. 142 °C (decomposed).

4.1.1.4. Synthesis of ***4*** *and* ***4a****.* 1.6 ml (15.30 mmol) of valeronitrile was added to the solution of $PhN(SiMe_3)Li$ (2.625 g, 15.3 mmol) in 80 ml of THF. After the vacuo removal of solvent, the residue was washed by hexane and toluene, and afterwards crystallized from THF at −20 °C. Two types of crystals were obtained (1.283 g), both with melting points below 5 °C, identified by XRD techniques as blocks of **4** and lumps of **4a**. All NMR spectra of both complexes in THF reveal a mixture of several compounds.

4.1.1.5. Synthesis of ***5*** *(*$DmpNC(n\text{-}Bu)NSiMe_3)Li.THF_2$*).* 2.592 g of $DmpN(SiMe_3)Li$ (13 mmol) was dissolved in 80 ml of THF and mixed with 1.36 ml (13 mmol) of valeronitrile. 1.598 g (29%) of pale red oil was obtained. ^{1}H NMR (ppm, THF-d8) *δ*: 6.81 (d, C3′H, 2H); 6.54 (t, C4′H, 1H); 2.05 (s, C5′H, 6H); 1.93 (m, CαH, 2H); 1.30 (quintet, Cβ, 2H); 1.07 (sext, CγH, 2H); 0.67 (t, CδH, 3H); 0.02 (s, SiCH, 9H). ^{13}C{^{1}H} NMR (ppm, THF-d8) *δ*: 174.4 ($C^{amidinate}$); 152.8 (C1′); 131.1(C2′); 128.1 (C3′); 120.2 (C4′); 36.5 (Cα); 31.5 (Cβ); 24.2 (Cγ); 19.6 (C5′); 14.4 (Cδ); 4.0 (SiC; $^1J_{Si\text{-}C}$ = 54.9 Hz). ^{7}Li{^{1}H} NMR (ppm, THF-d8) *δ*: 0.80. Elemental analysis (%): found for $C_{24}H_{43}LiN_2O_2Si$ - C(67.7), H(10.3), N(6.4); calculated C(67.56), H(10.16), N(6.57).

4.1.1.6. Synthesis of ***6****.* 3.230 g of $DippN(SiMe_3)Li$ (12.6 mmol) was dissolved in 80 ml of THF. To this solution was slowly added 1.32 ml (12.6 mmol) of valeronitrile. 5.411 g (87%) of white powder was obtained. ^{1}H NMR (ppm, THF-d8) *δ*: 6.88 (d, C3′H, 2H); 6.72 (t, C4′H, 1H); 3.24 (m, C5′H, 2H); 1.96 (m, CαH, 2H); 1.32 (m, Cβ, 2H); 1.18 (d, C6′H, 6H); 1.05 (m, CγH, 2H); 0.99 (d, C6′H, 6H); 0.66 (t, CδH, 3H); 0.02 (s, SiCH, 9H). ^{13}C{^{1}H} NMR (ppm, THF-d8) *δ*: 174.6 (C^a); 149.3 (C1′); 141.2(C2′); 122.5 (C3′); 120.9 (C4′); 36.0 (Cα); 30.9 (Cβ); 28.2 (C5′); 23.9 (Cγ); 22.8 (C6′); 14.0 (Cδ); 3.7 (SiC; $^1J_{Si\text{-}C}$ = 55.5 Hz). ^{7}Li{^{1}H} NMR (ppm, THF-d8) *δ*: 1.37. Elemental analysis (%): found for $C_{28}H_{51}LiN_2O_2Si$ - C(69.8), H(10.7), N(5.6); calculated C(69.66), H(10.65), N(5.80). M. p. 202-206 °C.

4.1.1.7. Synthesis of adduct ***7****.* 1.42 ml (12.9 mmol) of 2,2-dimethylpropanenitrile was mixed with 2.560 g of $DmpN(SiMe_3)Li$ (12.9 mmol) in 60 ml of hexane. Several colorless crystals were obtained after three days - m.p. 97-101 °C. When **7** is dissolved in $THF\text{-}d_8$, only starting compounds were identified.

4.2. NMR spectroscopy

The NMR spectra were recorded from solutions in THF-d8 on a Bruker Ascend™ 500 spectrometer (equipped with *Z*-gradient 5 mm Prodigy cryoprobe) at frequencies ^{1}H (500.13 MHz), ^{13}C{^{1}H} (125.76 MHz) and ^{7}Li{^{1}H} (194.37 MHz) at 295 K. The solutions were obtained by dissolving of approximately 5–20 mg of each compound in 0.6 ml of deuterated solvent. The values of ^{1}H chemical shifts were calibrated to residual signals of THF-d8 ($\delta(^1H)$ = 3.58 ppm). The values of ^{13}C chemical shifts were calibrated to signal of THF-d8 ($\delta(^{13}C)$ = 67.57 ppm). The ^{7}Li chemical shift values are referred to external 1 M solution of LiCl in D_2O ($\delta(^7Li)$ = 0.0 ppm).

4.3. Crystallography

The X-ray data (Tables S1 and S2) for colorless crystals of **1**, **3**, **4**, **4a**, **6** and **7** were obtained at 150 K using Oxford Cryostream low-temperature device on a Nonius KappaCCD diffractometer with MoK_α radiation (λ = 0.71073 Å), a graphite monochromator, and the ϕ and χ scan mode. Data reductions were performed with DENZO-SMN [20]. The absorption was corrected by integration methods [21]. Structures were solved by direct methods (Sir92) [22] and refined by full matrix least-square based on F^2 (SHELXL-97, SHELXL2014 or Olex2) [23]. The absorption was corrected by integration or multi-scan methods or SADABS [21]. Hydrogen atoms were mostly localized on a difference Fourier map, however to ensure uniformity of the treatment of the crystal, all hydrogen atoms were recalculated into idealized positions (riding model) and assigned temperature factors $H_{iso}(H)$ = 1.2 U_{eq}(pivot atom) or of 1.5U_{eq} for the methyl moiety with C-H = 0.96, 0.97, 0.98 and 0.93 Å for methyl, methylene, methine and hydrogen atoms in aromatic rings, respectively The dynamic disorders of coordinated solvents (Et_2O or THF) as well as of the *n*-butyl group and parts of Dipp moieties were treated by standard methods [23]. Crystallographic data for structural analysis have been deposited with the Cambridge Crystallographic Data Centre. Copies of this information may be obtained free of charge from The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EY, UK (fax: +44-1223-336033; e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk or www: http://www.ccdc.cam.ac.uk). CCDC deposition numbers 1437492-1437497.

4.4. Elemental analysis

The compositional analyses were determined under an inert atmosphere of argon on the automatic analyzer EA 1108 by FISONS Instruments.

Acknowledgments

The authors would like to thank the Science Foundation of the Czech Republic (grant no. P207/12/0223) for financial support.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data related to this article can be found at http://dx.doi.org/10.1016/j.jorganchem.2016.11.015.

References

[1] For selected reviews see: (a) S. Patai, Z. Rappoport, The Chemistry of Amidines and Imidates, vol. 2, Wiley Interscience, New York, 1991;
(b) A. Williams, I.T. Ibrahim, Chem. Rev. 81 (1981) 589–636;
(c) J. Barker, M. Kilner, Coord. Chem. Rev. 133 (1994) 219–300;
(d) F.T. Edelmann, Coord. Chem. Rev. 137 (1994) 403–481;
(e) F.T. Edelmann, Chem. Soc. Rev. 38 (2009) 2253–2268;
(f) S. Collins, Coord. Chem. Rev. 255 (2011) 118–138;
(g) F.T. Edelmann, Struct. Bond 137 (2010) 109–163;
(h) A.A. Mohamed, Coord. Chem. Rev. 254 (2010) 1918–1947;
(i) F.T. Edelmann, Adv. Organomet. Chem. 57 (2008), 183–352;
(j) C. Jones, Coord. Chem. Rev. 254 (2010) 1273–1289;
(k) Y.-C. Tsai, Coord. Chem. Rev. 256 (2012) 722–758;
(l) M. Asay, C. Jones, M. Driess, Chem. Rev. 111 (2011) 354–396;
(m) L. Álvarez-Rodríguez, J.A. Cabeza, P. García-Álvarez, D. Polo, Coord. Chem. Rev. 300 (2015) 1–28;
(n) T. Chlupatý, A. Růžička, Coord. Chem. Rev. 314 (2016) 103–113.
[2] For recent references see: (a) T. Chlupatý, M. Bílek, J. Moncol, Z. Růžičková, A. Růžička, J. Organomet. Chem. 786 (2015) 48–54;
(b) M. He, M.T. Gamer, P.W. Roesky, Organometallics 35 (2016) 2638–2644;
(c) J.A. Cabeza, P. García-Álvarez, R. Gobetto, L. Gonzalez-Álvarez, C. Nervi, E. Perez-Carreno, D. Polo, Organometallics 35 (2016) 1761–1770;
(d) S. Schafer, R. Koppe, P.W. Roesky, Chem. A Eur. J. 22 (2016) 7127–7133;
(e) L. Alvarez-Rodriguez, J.A. Cabeza, J.M. Fernandez-Colinas, P. Garcia-Alvarez, D. Polo, Organometallics 35 (2016) 2516–2523;
(f) T. Holtrichter-Rossmann, I. Hager, C.G. Daniliuc, R. Frohlich, K. Bergander, C. Troll, B. Rieger, R.S. Rojasla, E.U. Wurthwein, Organometallics 35 (2016) 1906–1915;
(g) I.V. Basalov, O.S. Yurova, A.V. Cherkasov, G.K. Fukin, A.A. Trifonov, Inorg. Chem. 55 (2016) 1236–1244;
(h) L. Fohlmeister, C. Jones, Dalton Trans. 45 (2016) 1436–1442;
(i) J.F. Carpentier, Organometallics 34 (2015) 4175–4189;
(j) T. Chlupatý, J. Merna, A. Růžička, Catal. Commun. 60 (2015) 110–113;
(k) T. Chlupatý, J. Turek, F. De Proft, Z. Růžičková, A. Růžička, Dalton Trans. 44 (2015) 17462–17466.
[3] For example: (a) M. Krasnopolski, C.G. Hrib, R.W. Seidel, M. Winter, H.-W. Becker, D. Rogalla, R.A. Fischer, F.T. Edelmann, A. Devi, Inorg. Chem. 52 (2013) 286–296;
(b) A.R. Mouat, A.U. Mane, J.W. Elam, M. Delferro, T.J. Marks, P.C. Stair, Chem. Mat. 28 (2016) 1907–1919;
(c) J. Cure, K. Piettre, Y. Coppel, E. Beche, J. Esvan, V. Colliere, B. Chaudret, P. Fau, Angew. Chem. Int. Ed. 55 (2016) 3027–3030;
(d) Y.X. Yao, J.P. Coyle, S.T. Barry, F. Zaera, J. Phys. Chem. C 120 (2016) 14149–14156;
(e) W. Liao, J.G. Ekerdt, J. Vac, Sci. Technol. A 34 (2016) 041514.
[4] (a) K. Junold, J.A. Baus, C. Burschka, R. Tacke, Angew. Chem. Int. Ed. 51 (2012) 7020–7023;
(b) C. Jones, S.J. Bonyhady, N. Holzmann, G. Frenking, A. Stasch, Inorg. Chem. 50 (2011) 12315–12325;
(c) C. Jones, Coord. Chem. Rev. 254 (2010) 1273–1289;
(d) S.S. Sen, S. Khan, S. Nagendran, H.W. Roesky, Acc. Chem. Res. 45 (2012) 578–587;
(e) S. Inoue, J.D. Epping, E. Irran, M. Driess, J. Am, Chem. Soc. 133 (2011) 8514–8517;
(f) T. Chlupatý, Z. Padělková, A. Lyčka, J. Brus, A. Růžička, Dalton Trans. 41 (2012) 5010–5019;
(g) B. Blom, G. Klatt, D. Gallego, G. Tana, M. Driess, Dalton Trans. 44 (2015) 639–644;
(h) C. Seow, W.-L. Yim, Y. Li, R. Ganguly, C.-W. So, Inorg. Chem. 55 (2016) 4–6;
(i) Y.-L. Shan, W.-L. Yim, C.-W. So, Angew. Chem. Int. Ed. 53 (2014) 13155–13158;
(j) S. Khoo, H.-X. Yeong, Y. Li, R. Ganguly, C.-W. So, Inorg. Chem. 54 (2015) 9968–9975;
(k) J.A. Cabeza, P. Garcia-Alvarez, D. Polo, Eur. J. Inorg. Chem. (2016) 10–22;
(l) B. Blom, M. Stoelzel, M. Driess, Chem. – Eur. J. 19 (2013) 40–62;
(m) B. Blom, M. Driess, Struct. Bond. 156 (2014) 85–123;
(n) B. Blom, D. Gallego, M. Driess, Inorg. Chem. Front. 1 (2014) 134–148.
[5] (a) T. Chlupatý, Z. Padelková, A. Lycka, A. Růžička, J. Organomet. Chem. 696 (2011) 2346–2354;
(b) T. Chlupatý, R. Olejník, A. Růžička, in: F.L. Tabarés (Ed.), Lithium: Technology, Performance and Safety, Chapter 4, Nova Science Publishers, Inc., Hauppauge NY, 2013;
(c) K. Multani, L.J.E. Stanlake, D.W. Stephan, Dalton Trans. 39 (2010) 8957–8966;
(d) S. Aharonovich, M. Kapon, M. Botoshanski, M.S. Eisen, Organometallics 27 (2008) 1869–1877;
(e) F. Antolini, P.B. Hitchcock, A.V. Khvostov, M.F. Lappert, Can. J. Chem. 84 (2006) 269–276;
(f) C. Knapp, E. Lork, P.G. Watson, R. Mews, Inorg. Chem. 41 (2002) 2014–2025;
(g) A. Lisovskii, M. Botoshansky, M.S. Eisen, J. Chem. Soc. Dalton Trans. (2001) 1692–1698;
(h) M.S. Eisen, M. Kapon, J. Chem. Soc. Dalton Trans. (1994) 3507–3510;
(i) H.W. Roesky, B. Meller, M. Noltemeyer, H.G. Schmidt, U. Scholz, G.M. Sheldrick, Chem. Ber. 121 (1988) 1403–1406;
(j) S. Yao, H.-S. Chan, C.-K. Lam, H.K. Lee, Inorg. Chem. 48 (2009) 9936–9946;
(k) H.K. Lee, T.S. Lam, C.-K. Lam, H.-W. Li, S.M. Fung, New J. Chem. 27 (2003) 1310–1318;
(l) R.T. Boere, R.T. Oakley, R.W. Reed, J. Organomet. Chem. 331 (1987) 161–167;
(m) M. Wedler, F. Knoesel, M. Noltemeyer, F.T. Edelmann, U. Behrens, J. Organomet. Chem. 388 (1990) 21–45;
(n) W.J. van Meerendonk, K. Schroder, E.A.C. Brussee, A. Meetsma, B. Hessen, J.H. Teuben, Eur. J. Inorg. Chem. (2003) 427–432.
[6] (a) J.M. Pietryga, J.N. Jones, C.L.B. Macdonald, J.A. Moore, A.H. Cowley, Polyhedron 25 (2006) 259–265;
(b) V. Volkis, E. Nelkenbaum, A. Lisovski, G. Hasson, R. Semiat, M. Kapon, M. Botoshansky, Y. Eishen, M.S. Eisen, J. Am. Chem. Soc. 125 (2003) 2179–2194;
(c) R.T. Boere, M.L. Cole, P.C. Junk, New J. Chem. 29 (2005) 128–134.
[7] (a) D. Doyle, Y.K. Gun'ko, P.B. Hitchcock, M.F. Lappert, J. Chem. Soc. Dalton Trans. (2000) 4093–4097;
(b) Y. Zhang, J.-R. Xie, J.-P. Guo, X.-H. Wei, S.-P. Huang, D.-S. Liu, Inorg. Chim. Acta 362 (2009) 583–586;
(c) P.B. Hitchcock, M.F. Lappert, P.G. Merle, Dalton Trans. (2007) 585–594;
(d) S.-D. Bai, J.-P. Guo, D.-S. Liu, Dalton Trans. (2006) 2244–2250;
(e) J.-F. Li, L.-H. Weng, X.-H. Wei, D.-S. Liu, J. Chem. Soc. Dalton Trans. (2002) 1401–1405;
(f) V. Volkis, E. Nelkenbaum, A. Lisovski, G. Hasson, R. Semiat, M. Kapon, M. Botoshansky, Y. Eishen, M.S. Eisen, J. Am. Chem. Soc. 125 (2003) 2179–2194;
(g) J. Barker, D. Barr, N.D.R. Barnett, W. Clegg, I. Cragg-Hine, M.G. Davidson, R.P. Davies, S.M. Hodgson, J.A.K. Howard, M. Kilner, C.W. Lehmann, I. Lopez-Solera, R.E. Mulvey, P.R. Raithby, R. Snaith, J. Chem. Soc. Dalton Trans. (1997) 951–955;
(h) J.R. Hagadorn, J. Arnold, Inorg. Chem. 36 (1997) 132–133;
(i) C.L. Boyd, B.R. Tyrrell, P. Mountford, Acta Crystallogr. Sect. e.-struct. Rep. Online 58 (2002) m597–m598;
(j) P.B. Hitchcock, M.F. Lappert, M. Layh, D.S. Liu, R. Sablong, T. Shun, J. Chem. Soc. Dalton Trans. (2000) 2301–2312;
(k) H.-B. Tong, M. Li, S.B. Bai, S.F. Yuan, J.-B. Chao, S. Huang, D.S. Liu, Dalton Trans. 40 (2011) 4236–4241;
(l) M.S. Hill, P.B. Hitchcock, S.M. Mansell, Dalton Trans. (2006) 1544–1553;
(m) G.D. Whitener, J.R. Hagadorn, J. Arnold, J. Chem. Soc. Dalton Trans. (1999) 1249–1256;
(n) D.J. Brown, M.H. Chisholm, J.C. Gallucci, Dalton Trans. (2008) 1615–1624;
(o) C. Villiers, P. Thuery, M. Ephritikhine, Eur. J. Inorg. Chem. (2004) 4624–4632;
(p) F. Antolini, P.B. Hitchcock, A.V. Khvostov, M.F. Lappert, Can. J. Chem. 84 (2006) 269–276;
(q) C. Knapp, E. Lork, P.G. Watson, R. Mews, Inorg. Chem. 41 (2002) 2014–2025;
(r) J. Richter, J. Feiling, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, W. Brueser, F.T.Z. Edelmann, Anorg. Allg. Chem. 630 (2004) 1269–1275.
[8] M.L. Cole, P.C. Junk, L.M. Louis, J. Chem. Soc. Dalton Trans. (2002) 3906–3914.
[9] S.-D. Bai, J.-P. Guo, D.-S. Liu, Dalton Trans. (2006) 2244–2250.
[10] (a) R.P. Davies, D.J. Linton, P. Schooler, R. Snaith, A.E.H. Wheatley, Eur. J. Inorg. Chem. (2001) 619–622;
(b) T. Chivers, A. Downard, M. Parvez, Inorg. Chem. 38 (1999) 4347–4353;
(c) A.D. Bond, D.J. Linton, P. Schooler, A.E.H. Wheatley, J. Chem. Soc. Dalton Trans. (2001) 3173–3178;
(d) T. Chivers, A. Downard, G.P.A. Yap, J. Chem. Soc. Dalton Trans. (1998) 2603–2606;
(e) A. Lisovskii, M. Botoshansky, M.S. Eisen, J. Chem. Soc. Dalton Trans. (2001) 1692–1698.
[11] (a) H.B. Tong, X.-H. Wei, D.-S. Liu, S.-P. Huang, Acta Crystallogr. Sect. e. 60 (2004) m825–m826;
(b) J. Nevoralová, T. Chlupatý, Z. Padělková, A. Růžička, J. Organomet. Chem. 745 (2013) 186–189.
[12] (a) M. Sinenkov, E. Kirillov, T. Roisnel, G. Fukin, A. Trifonov, J.-F. Carpentier, Organometallics 30 (2011) 5509–5523;
(b) J.-F. Li, S.-P. Huang, L.-H. Weng, D.-S. Liu, Eur. J. Inorg. Chem. (2003) 810–813.
[13] S. Aharonovich, M. Botoshanski, Z. Rabinovich, R.M. Waymouth, M.S. Eisen, Inorg. Chem. 49 (2010) 1220–1229.

[14] T. Gebauer, K. Dehnicke, H. Goesmann, D. Fenske, Z. Naturforsch, Chem. Sci. 49 (1994) 1444–1447.
[15] A. Schmielau, C.G. Hrib, V. Lorenz, L. Hilfert, F. Zörner, S. Busse, F.T. Edelmann, J. Organomet. Chem. 791 (2015) 252–257.
[16] (a) C.J. Pouchert, J. Behnke, The Aldrich Library of ^{13}C and ^{1}H FT NMR Spectra vol. 1, Aldrich Chemical Company Inc., USA, 1993;
(b) H. J. Reich, online NMR database accessible free of charge at http://www.chem.wisc.edu/areas/organic/index-chem.htm.
[17] S. Yao, H.-S. Chan, C.-K. Lam, H.K. Lee, Inorg. Chem. 48 (2009) 9936–9946.
[18] P.B. Hitchcock, M.F. Lappert, P.G. Merle, Dalton Trans. (2007) 585–594.
[19] (a) P. Pyykkö, M. Atsumi, Chem. Eur. J. 15 (2009) 186–197;
(b) P. Pyykkö, M. Atsumi, Chem. Eur. J. 15 (2009) 12770–12779.
[20] Z. Otwinowski, W. Minor, Method. Enzymol. 276 (1997) 307–326.
[21] (a) P. Coppens, in: F.R. Ahmed, S.R. Hall, C.P. Huber (Eds.), Crystallographic Computing, Copenhagen, Munksgaard, Denmark, 1970, pp. 255–270;
(b) G.M. Sheldrick, SADABS, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 2002.
[22] A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, J. Appl. Crystallogr. 26 (1993) 343–350;
(b) G.M. Sheldrick, SADABS, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 2002.
[23] (a) G.M. Sheldrick, SHELXL-97, University of Göttingen, Göttingen, Germany, 1997;
(b) G.M. Sheldrick, Acta Cryst. A64 (2008) 112–122;
(c) G.M. Sheldrick, Acta Cryst. A71 (2015) 3–8;
(d) O.V. Dolomanov, L.J. Bourhis, R.J. Gildea, J.A.K. Howard, H. Puschmann, J. Appl. Cryst. 42 (2009) 339–341.

Journal of Organometallic Chemistry 849-850 (2017) 88–97

Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Organometallic Chemistry

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jorganchem

Direct access to non-symmetric lithium nitriloamidinate and disymmetric dilithium bisamidinate complexes from 1,3- or 1,4-dicyanobenzene and lithium amides

Martin Novotný, Petr Švec, Zdeňka Růžičková, Aleš Růžička*

Department of General and Inorganic Chemistry, Faculty of Chemical Technology, University of Pardubice, Studentská 573, CZ-532 10, Pardubice, Czech Republic

ARTICLE INFO

Article history:
Received 1 February 2017
Received in revised form
31 August 2017
Accepted 4 September 2017
Available online 5 September 2017

Dedicated to Professor Richard D. Adams to his 70th birthday and major achievements on the field of coordination and organometallic chemistry.

Keywords:
Amidinate
Nitrile
Lithium
NMR
sc-XRD

ABSTRACT

Non-symmetric lithium nitriloamidinate complexes of composition 3- or 4-(N≡C)C_6H_4[C($NSiMe_3$)(NAr)]$Li(D)_n$ where Ar is phenyl, 2,6-$(CH_3)_2C_6H_3$ (Dmp) or 2,6-$[(CH_3)_2CH]_2C_6H_3$ (Dipp); D means coordinated solvent - THF or diethylether and n = 1 or 2, were prepared from 1,3- or 1,4-dicyanobenzene and one molar equivalent of appropriate trimethylsilylated lithium amide. Disymmetric dilithium bisamidinate complexes of 1, 3- or 1, 4-{[($NSiMe_3$)(NAr)C]$Li(D)_n$}$_2C_6H_4$ type were prepared by the same procedure using two molar equivalents of lithium amides. When the isolated lithium nitriloamidinate complexes were reacted with lithium amide of another type, asymmetric dilithium bisamidinates 3- or 4-{[($NSiMe_3$)(NAr)C]$Li(D)_n$}{[($NSiMe_3$)(NAr')C]$Li(D)_n$}C_6H_4 were obtained and characterized. The reaction period for essentially quantitative conversion of the starting material to desired bisamidinates is strongly dependent on the substitution pattern of parent lithium amides as well as the dinitrile going from hours to more than forty days in the case of Dipp-substituted amide and 1,3-dicyanobenzene combination. In the solid state, complexes bearing less bulky substituent - phenyl - tend to aggregate to dinuclear species for lithium nitriloamidinates or linear polymers for bisamidinates. Presence of more sterically demanding substituents directed the structure of prepared compounds to mononuclear species with isobidentate bonding fashion of amidinates and two molecules of solvent being extra-coordinated to the lithium atom. For all lithium amidinates prepared, the central lithium atom has distorted tetrahedral coordination geometry with ligands being in an anisobidenate or bidentate-bridging bonding fashion.

© 2017 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Organometallic and coordination polymers known as metal-organic frameworks (MOFs) tend to be self-contained area of chemistry dealing with structure and applications as for example gas storage and catalysis [1]. In the area of such polymers containing two or more different metals - heterometallic MOFs [2] - with suggested synergic effect in various catalytically driven transformations as already reviewed for molecular complexes by Braunstein [3] the number of reports is still much lower. For synthesis and successful applications of these heterometallic MOFs, the presence of two different ligand moieties of diverse donating character (a hybrid ligand) connected by a spacer is a prerequisite.

Recently, we along with others [4], reported an easy reaction pathway to non-symmetric lithium amidinates from lithium amides and various nitriles. Products of these reactions, lithium amidinates (Fig. 1 A), are generally taken as almost exclusive precursors for synthesis of metal amidinates with interesting properties and applications known for almost all metals across the Periodic table [5–8]. In this particular work, we report on the reactivity of various lithium amides with 1,3- or 1,4-dicyanobenzene giving dilithium bisamidinates with variable steric hindrance or providing lithium nitrilo-amidinates which could be used as hybrid ligands. The coordination chemistry and applications of compounds containing a nitrile ligand(s) as a soft neutral donor is reflected mainly in their use as starting complexes for synthesis of coordination compounds in water, application in homogenous catalysis or anchoring of metals to solid support [9]. In the family of amidinate ligands, unlike for groups containing two or more donor moieties as for example bis- up to oligocarbene [10] or other spectator ligands

* Corresponding author.
E-mail address: ales.ruzicka@upce.cz (A. Růžička).

http://dx.doi.org/10.1016/j.jorganchem.2017.09.008
0022-328X/© 2017 Elsevier B.V. All rights reserved.

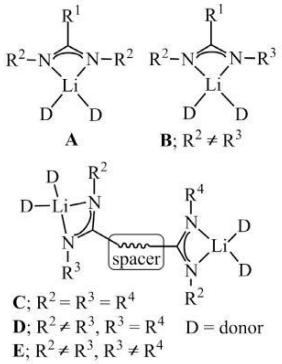


Fig. 1. Types of lithium amidinates; symmetric lithium amidinate (**A**), non-symmetric lithium amidinate (**B**), symmetric dilithium bisamidinate (**C**), disymmetric dilithium bisamidinate (**D**) and asymmetric dilithium bisamidinate (**E**).

which are frequently studied as chelating ones for stabilization of low oxidation state of metals [11] or hosting two or more metals [12], the chemistry of metal bisamidinates is almost limited to several examples which were prepared mostly from α,ω-carbodiimides [13] and a couple of a higher aggregation products, oligoanionic and heterobimetallic species or co-crystals [14–19]. Amidinate units are usually interconnected by an aliphatic or silyl spacer (Fig. 1) having both bridging or chelating bonding fashion.

In this paper we introduce a toolkit - sets of non-symmetric lithium nitriloamidinate, disymmetric dilithium bisamidinate and asymmetric dilithium bisamidinate complexes - applicable for synthesis of various oligometallic complexes or coordination polymers.

2. Results and discussion

2.1. Synthesis

The synthesis of lithium amidinates [4] can be achieved mostly by: *i)* the deprotonation of amidine by a base, or *ii)* an addition of alkyl- or aryllithium compounds to a cumulated unsaturated system of carbodiimides. Less pronounced reaction pathway leading to non-symmetric lithium amidinates seems to be an addition of trimethylsilylated lithium amide to the triple bond of nitrile with subsequent migration of the trimethysilyl group[4b-4o]. In our study, all the lithium nitriloamidinates **2**–**5** and dilithium bisamidinates **6**–**16**, are air and moisture sensitive white solids which were prepared according to Fig. 2 from appropriate trimethylsilylated lithium anilide and 1, 3- or 1, 4-dicyanobenzene by the addition of appropriate amide to the nitrile function with subsequent migration of trimethylsilyl group in moderate to excellent yields (complete conversion, isolated yields of single crystalline material - 40–90%). In order to complete the conversion of the starting dinitriles, especially in cases of reactions with sterically crowded lithium amides, significant prolongation of reaction times is necessary. In the Table 1, time necessary to complete reactions is presented, where the clear match between the steric bulk of the amide substituent and the type of dinitrile used is recognized. For example, when the amide with the smallest substituent - Ph - is reacted with the 1, 4-dicyanobenzene the time necessary for complete conversion to lithium nitriloamidinate is almost negligible, for completing the reaction of the same reactants in a stoichiometric ratio 2:1, about four hours are needed for essentially quantitative yield of **9**. The reaction of phenyl substituted lithium amide with 1, 3-dicyanobenzene in 2:1 ratio demands about 12 h for formation of **6** because of less space around the nitrile function in the case of *meta* substitution. The total extreme is the synthesis of *meta*-substituted dilithium bisamidinate **8** containing the most sterically demanding Dipp groups where the reaction time is more than 40 days. Similarly as for reactions of benzonitrile and valeronitrile described recently [4o], reactions should proceed at room temperature or below because decomposition of starting lithium amides in coordinating solvents at elevated temperature (>30 °C). The conversion to desired products is also not observed in non-coordinating solvents or with other silyl- or germyl substituted lithium amide. The use of smallest lithium anilide in the series, (phenyl substituted), led to relatively fast and complete conversion of starting dinitriles, but presumably differently solvated higher nuclearity species were formed in the solution which is in line with our previous observations of equilibrium of mono-to oligomeric complexes in solution and in the solid state for lithium amidinates bearing small peripheral substituents. Slow reaction progress detected for bulkier amides led us to the idea to isolate lithium nitriloamidinates as potential hybrid ligands. To the best of our knowledge, there is about 75 nitriloamidines [20] a potential precursors for nitriloamidinates prepared by various condensation reactions together with two in situ prepared lithium nitriloamidinates[4l, 4p] reported in the literature, but no spectroscopic or structural characterization of these or related complexes is known. Surprisingly all the lithium nitriloamidinates **2**–**5** were crystallized in a very pure form from reactions of dinitriles with one equivalent of appropriate lithium anilide containing bulkier groups as Dmp or Dipp (Fig. 2, Path A). In cases of reactions of phenyl-substituted anilides, only a mixture of species with both partially and completely reacted nitrile groups is obtained. Due to this reason, **1** could not be isolated as a pure product. The addition of two equivalents of lithium anilides (Path B) gave disymmetric dilithium bisamidinates where the complexes bearing the phenyl group (**6** and **9**) reveal only a limited solubility in solvents used because of aggregation (vide infra). When the path C is followed, starting from lithium nitriloamidinates with Dmp or Dipp and another molar equivalent of the lithium anilide containing different substituent, one can isolate asymmetric dilithium bisamidinates **13**–**16**.

2.2. NMR spectroscopic studies in solution

The progress of reactions performed was monitored along with purity as well as structure of prepared compounds by the multinuclear NMR spectroscopic approach (^{1}H, ^{7}Li, and ^{13}C) in saturated THF-d_8 solutions and for insoluble complex **9** by solid state ^{7}Li, and ^{13}C CP-MAS NMR spectroscopy. The ^{1}H NMR spectra of all complexes, except for insoluble **9** and the rest of complexes containing phenyl substituent (**6** and **9**) which allows an aggregation, reveal one set of relatively sharp signals suggesting isobidentate bonding mode of the amidinato ligands in solution [4a]. In the case of asymmetric dilithium bisamidinates, one set of well resolved signals is attributed to each geometrically independent part of molecule.

The reaction progress is in ^{13}C NMR spectra mainly reflected by changes of chemical shifts for atoms directly involved in the structural transformations - carbon of the nitrile group and central atom of the amidinate groups. Starting from dinitriles where the

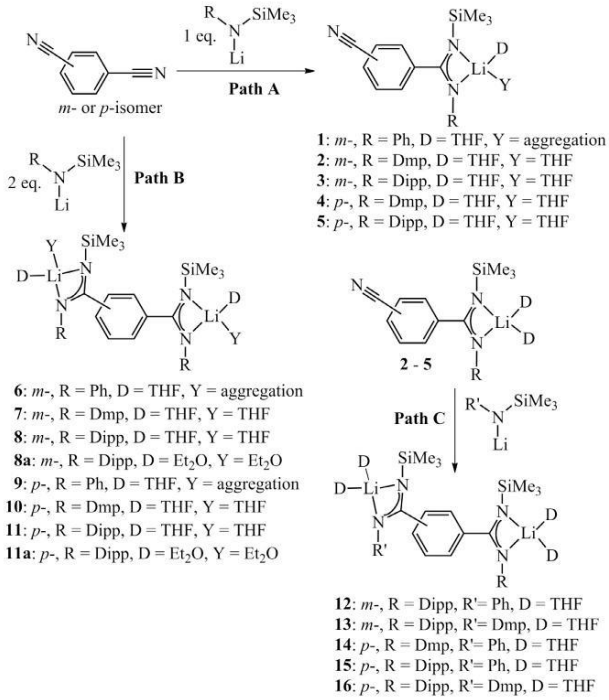


Fig. 2. Reaction routes to compounds **1**–**16**.

Table 1
Duration of reactions for complete conversion of starting material.[a]

	Substituent reaction time[b]/product		
Isomer[c]/Stoichiometry[d]	Ph	Dmp	Dipp
m-/1:1	-/**1**	24/**2**	24/**3**
p-/1:1	–	12/**4**	12/**5**
m-/2:1	12/**6**	24/**7**	1008/**8**
p-/2:1	4/**9**	12/**10**	24/**11**

[a] Monitored by ^{1}H and ^{13}C NMR spectroscopy - based on integration of aliphatic groups in ^{1}H and/or quantitative ^{13}C NMR spectra for signal of unreacted nitrile group.
[b] [hours].
[c] Starting dinitrile.
[d] Starting lithium amide to dinitrile ratio.

C≡N groups resonate at 114.7 ppm [21] the rise of a new signal at ~170 ppm is recognized upon addition of one equivalent of appropriate lithium amide attributed to the central signal of the amidinate group of lithium nitriloamidinates **2**–**5**. At the same time, slight upfield shift of the second unreacted nitrile group to 112 ppm is observed. When the second equivalent of lithium amide is added, signals of the central carbon atoms of bisamidinates **6**–**16** resonate in the expected [4a] range of 172.5–174 ppm. For asymmetric dilithium bisamidinates **12**–**16** two well distinguished signals were found for each central carbon atom of amidinate units.

The chemical shifts in nearly all ^{7}Li NMR spectra are observed in the range of 1–1.5 ppm. The exceptions are *meta*-substituted dilithium complexes **6** and **8** for which resonances were found at –0.5 ppm.

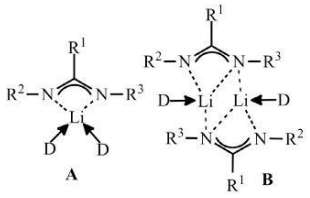


Fig. 3. Most frequent structural motifs of lithium amidinates.

2.3. Solid state studies

When the peripheral group of the amidinate ligand is sufficiently bulky, as for example Dipp, the structural arrangement of lithium amidinates in the solid state leads to the formation of mononuclear species (Fig. 3A) [4d,4f,22] with nearly isobidentate bonding fashion of the amidinate ligand. The coordination geometry of the central lithium atom can be described as a distorted tetrahedral where the deviations from the ideal shape are strongly dependent on the presence of adjacent donor atom or chelating

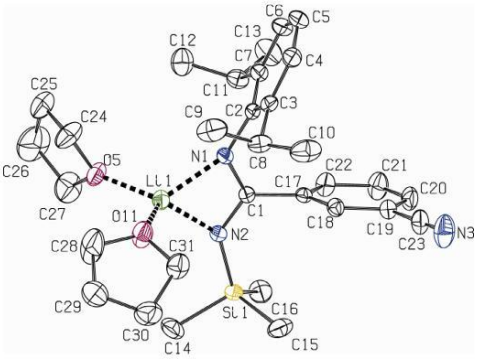


Fig. 4. Molecular structure (ORTEP 50% probability level) of **3**, hydrogen atoms are omitted for clarity. Selected interatomic distances [Å] and angles [°]: C1-Li1 2.348(3), N1-Li1 2.043(3), N2-Li1 2.021(3), N1-C1 1.3209(17), N2-C1 1.3246(17); N2-Li1-N1 68.24(9), N1-C1-N2 119.02(12).

groups (Et_2O, THF, TMEDA, etc.). The second, nearly equally populated structural group of lithium amidinates, are the dinuclear centrosymmetric complexes (Fig. 3**B**) [4a, 4f, 4h, 21b, 23] where the bridging character of one of the nitrogen atoms is pronounced.

In this respect, the prepared lithium nitrilo amidinates (**3** and **5**, Figs. 4 and 5) and dilithium bisamidinates (**8**, **11**, and **16** - Figs. 6–9 and **8a**, **10** and **11a** - Figs. S3–S5) crystallize exclusively in the form of complexes where one amidinate group is able to coordinate one lithium atom in nearly isobidentate bond fashion and the coordination polyhedra is completed by two diethylether or tetrahydrofuran molecules.

The lithium nitriloamidinate complexes **3** and **5** reveal similar arrangement and interatomic distances of the nitrile group to parent dinitriles. Non-negligible changes of geometries of mentioned compounds can be seen in slightly different orientation of each of amidinate groups and phenyl ring, where nitriloamidinate complexes reveal almost perpendicular orientation of both planes, while in the most sterically hindered *meta*-substituted

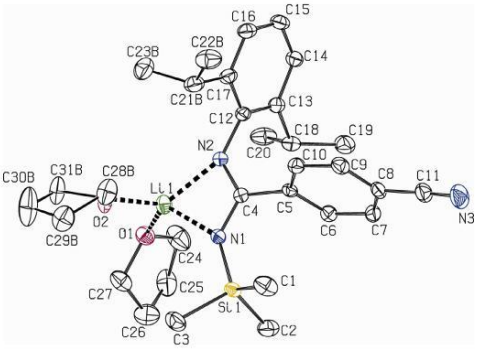


Fig. 5. Molecular structure (ORTEP 40% probability level) of **5**, hydrogen and second positions of disordered atoms are omitted for clarity. Selected interatomic distances [Å] and angles [°]: Li1-C4 2.375(4), Li1-N1 2.052(5), Li1-N2 2.056(4), N1-C4 1.326(3), N2-C4 1.316(3); N1-Li1-N2 67.46(14), N2-C4-N1 119.4(2).

bisamidinate complex **8** these interplanar angles are sharpened by ~25° similarly to *para*-substituted bisamidinates. In all the bisamidinates, mutual *anti*-orientation of the silyl groups is found. The structure of asymmetric complex **16** reveals almost the same structure as the rest of *para*-substituted bisamidinates **10** and **11**. When compared with the literature data, all these complexes containing isobidentate amidinate ligands are structurally similar to previously reported non-symmetric lithium amidinates prepared from the same series of silylated lithium amides and benzonitrile [4o], mononuclear lithium *n*-butylamidinate containing two Dipp groups [4a,4b] or lithium phenylamidinate with one trimethylsilyl and Dipp groups [24].

On the other hand, the arrangement with bidentate-bridging amidinate ligand providing thus the polymeric array is detected only for the complex **9** (Fig. 7) which is comparable with reported trimethylsilyl-substituted centrosymmetric dimeric complexes of Lappert [25] and a couple of other complexes bearing smaller peripheral substituents [4b, 4o].

Complex **9** reveals very close structure to these non-symmetric lithium amidinates reflected in similar interatomic distances and angles (Fig. 7). The common aspects of such arrangements are represented mainly by heavily distorted tetrahedral coordination geometries of the lithium atoms, with N-Li-N angles about 66°. The Li-Li distance (2.473(3)Å) is in line with the same type of parameter established for these compounds (~2.42 Å) [4a]. The degree of conjugation within the amidinate moiety reflected in separations of the carbon and nitrogen atoms within the amidinate unit is also lower than in symmetrical lithium amidinates and the rest of lithium amidinates revealing the isobidentate bonding mode of the ligand. The coplanar arrangement of amidinate NCN planes in **9** is in good agreement with the geometry of the rest of respective molecules reported in the literature. The separation of neighboring NCN planes which is dependent on the steric repulsion of the substituents and flexibility of ligand in **9** is 1.108(3)Å. This value is much higher than in similar dimeric lithium amidinates (0.397(3)Å [4°], 0.471 Å for [*n*-BuC(NCy)$_2$Li(THF)]$_2$ [23c] or 0.652(3) Å for [*n*-BuC(N-*i*Pr)$_2$Li(Et_2O)]$_2$ [4a]).

3. Conclusions

In summary, three types of lithium amidinates have been prepared and structurally characterized both in solution and solid state. The first type of complexes are lithium nitriloamidinates of various composition from which the mononuclear complexes were isolated. When the second equivalent of the trimethylsilyl-substituted lithium anilide is reacted with the first type of complexes, the dinuclear complexes of the disymmetric or asymmetric type of amidinates are obtained. All the complexes bearing the peripheral groups of sufficient steric bulkiness were identified as mononuclear (or dinuclear for dilithium bisamidinate complexes) with ligands bound in the isobidentate fashion, while a lower steric demands of phenyl substituents permits the formation of centrosymmetric dimers, with bidentate amidinate unit and four-coordinated lithium atom, which in the set of studied compounds lead to the formation of polymeric chains. It is believed this paper will promote a quest for various types of complexes with polymeric chain or network structures containing bisamidinate or the combination of nitrile-amidinate ligands.

4. Experimental

4.1. Synthesis

All syntheses were performed using the standard Schlenk techniques under an inert argon atmosphere. All solvents, *n*-

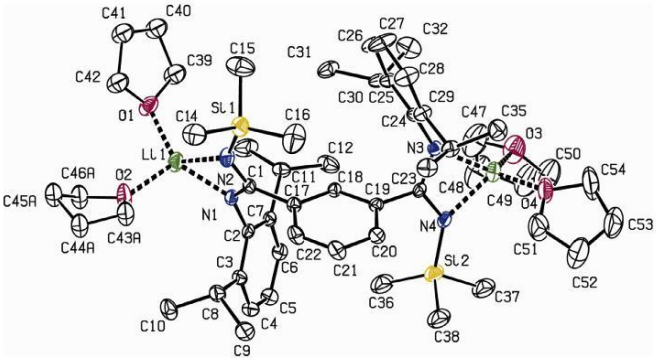


Fig. 6. Molecular structure (ORTEP 30% probability level) of **8**, hydrogen and second positions of disordered atoms are omitted for clarity as well as the second independent molecule. Selected interatomic distances [Å] and angles [°] (for the second independent molecule in parenthesis): C1-Li1 2.368(8), C23-Li2 2.358(8), (C55-Li3 2.374(8)), N1-Li1 2.037(8), N2-Li1 2.052(9), N3-Li2 2.044(8), N4-Li2 2.024(9), (N5-Li3 2.053(8), N6-Li3 2.030(8)), N1-C1 1.324(5), N2-C1 1.332(6), N3-C23 1.325(5), N4-C23 1.330(5), (N5-C55 1.326(5), C55-N6 1.328(5)); N1-Li1-N2 67.9(3), N4-Li2-N3 68.1(3), (N6-Li3-N5 67.8(3)), N1-C1-N2 118.7(4), N3-C23-N4 118.2(4), (N5-C55-N6 118.2(3)).

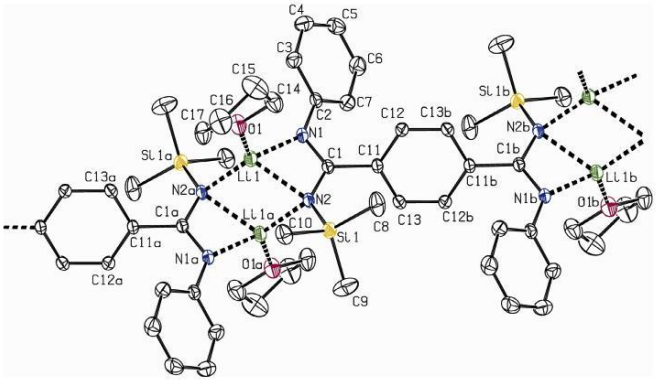


Fig. 7. Molecular structure (ORTEP 50% probability level) of **9**, hydrogen and disordered atoms are omitted and the independent part of the polymeric chain is shown for clarity. Selected interatomic distances [Å] and angles [°]: N1-Li1 2.000(3), N2-Li1 2.171(3), N2a-Li1 2.058(3), C1-Li1 2.423(3), N1-C1 1.319(2), N2-C1 1.343(2); N1-Li1-N2 66.00(9), N1-Li1-N2a 119.50(14), N1-C1-N2 117.60(13).

butyllithium, trimethylsilyl chloride, starting dinitriles and anilines were purchased from commercial sources (Sigma-Aldrich and VÚOS, a. s. Pardubice-Rybitví). Solvents were dried with the help of solvent purification system PureSolv MD 7 supplied by Innovative Technology, Inc., degassed and then stored under an argon atmosphere over a potassium mirror. Single crystals suitable for X-ray analyses were obtained under argon from corresponding saturated solutions of products in Et_2O or THF cooled to −30 °C. Melting points were measured in an inert perfluoroalkylether and are uncorrected. THF-d_8 as a solvent for NMR spectroscopy was distilled, degassed and stored over a potassium mirror under an argon atmosphere.

4.1.1. General method for the preparation of lithium amidinates

To a solution of appropriate amine in hexane at −50 °C, the hexane solution of *n*-BuLi was added and the reaction mixture was slowly warmed to the room temperature providing a suspension. Into the suspension of prepared amide, the appropriate amount of trimethylsilyl chloride was added. Reaction mixtures were stirred overnight, then filtered and the filtrate was treated with solution of *n*-BuLi in hexanes. The precipitate was filtered off, washed with hexane and dried in *vacuo*. Prepared trimethylsilyl-substituted amide was dissolved in THF and appropriate dinitrile in THF was slowly added at −50 °C. The reaction mixture was allowed to warm to room temperature. After the reaction was completed (monitored by ^1H and ^{13}C NMR spectroscopy), THF was removed in *vacuo*, product was washed with hexane and crystallized from THF or Et_2O.

4.1.2. Synthesis of ***2*** *({3-(N≡C)C$_6$H$_4$C(NDmp)(NSiMe$_3$)}Li·THF$_2$)*

3.352 g of DmpN(SiMe$_3$)Li (18.82 mmol) was dissolved in 80 ml of THF and a saturated solution of 1,3-dicyanobenzene (2.155 g, 16.82 mmol) in THF was added dropwise at −50 °C. 5.4 g (61%) of white powder was obtained. ^1H NMR (ppm, THF-d8) *δ*: 7.35 (s, H2,

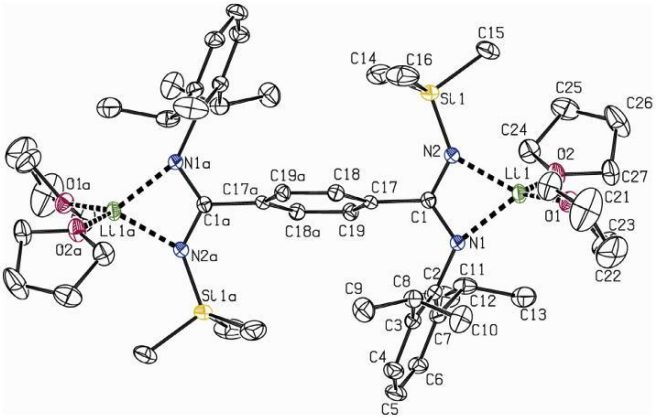


Fig. 8. Molecular structure (ORTEP 40% probability level) of **11**, hydrogen and atoms and THF solvate are omitted for clarity. Selected interatomic distances [Å] and angles [°]: N1-Li1 2.026(4), N2-Li1 2.010(4), C1-Li1 2.332(4), N1-C1 1.322(3), N2-C1 1.329(3); N2-Li1-N1 68.82(13), N1-C1-N2 118.68(17).

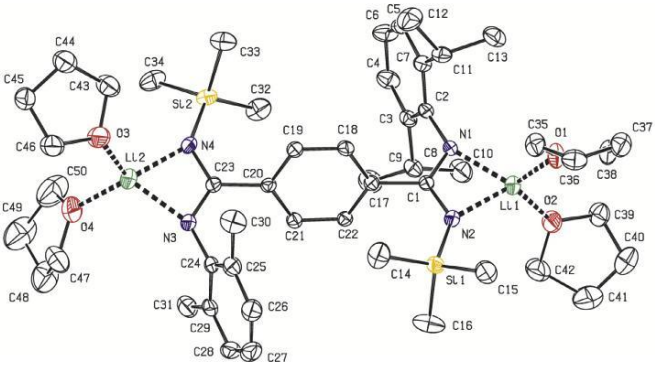


Fig. 9. Molecular structure (ORTEP 40% probability level) of **16**, hydrogen and second positions of disordered atoms are omitted for clarity. Selected interatomic distances [Å] and angles [°]: N1-Li1 2.029(5), N2-Li1 2.044(5), N3-Li2 2.024(6), N4-Li2 2.030(6), C1-Li1 2.365(5), C23-Li2 2.351(6), N1-C1 1.319(3), N2-C1 1.332(3), N3-C23 1.326(4), N4-C23 1.331(3); N1-Li1-N2 67.99(17), N3-Li2-N4 68.50(19), N1-C1-N2 118.4(2), N3-C23-N4 118.3(2).

1H), 7.29 (d, H6, 1H), 7.24 (d, H4, 1H), 7.12 (dd, H5, 1H), 6.66 (d, H3′, 2H), 6.43 (t, H4′, 1H), 2.09 (s, H5′, 6H), −0.26 (s, $SiCH_3$, 9H). ^{13}C NMR (ppm, THF-d8) δ: 169.8 ($C^{amidinate}$), 151.7 (C1′), 146.2 (C1), 131.4 (C6), 131.2 (C2′), 131.0 (C5), 130.5 (C2), 128.8 (C4), 128.0 (C3′), 121.1 (C4′), 119.4 (C3), 112.1 (C7), 19.9 (C5′), 3.5 (CSi; ^1J(Si, C) = 55.6 Hz). ^7Li NMR (ppm, THF-d8) δ: 1.46. Elemental analysis (%): found for $C_{27}H_{38}LiN_3O_2Si$ - C(68.8), H(8.2), N(8.8), calculated C(68.76), H(8.12), N(8.91).

4.1.3. Synthesis of ***3*** *({3-(N≡C)C$_6$H$_4$C(NDipp)(NSiMe$_3$)}Li·THF$_2$)*

5.845 g of DippN($SiMe_3$)Li (22.89 mmol) was dissolved in 80 ml of THF and a saturated solution of 1,3-dicyanobenzene (2.932 g, 22.88 mmol) in THF was added dropwise at −50 °C. 7.1 g (59%) of white powder was obtained. M. p. 76–80 °C. ^1H NMR (ppm, THF-d8) δ: 7.24 (m, ArH, 2H), 7.15 (d, ArH, 1H), 7.10 (dd, H5, 1H), 6.69 (d, H3′, 2H), 6.58 (t, H4′, 1H), 3.31 (m, H5′, 2H), 1.03 (d, H6′, 6H), 0.98 (d, H6′, 6H), −0.28 (s, $SiCH_3$, 9H). ^{13}C NMR (ppm, THF-d8) δ: 169.6 ($C^{amidinate}$), 148.3 (C1′), 145.1 (C1), 141.6 (C2′), 131.8 (C6), 131.5 (C5), 130.2 (C2), 128.5 (C4), 122.6 (C3′), 122.0 (C4′), 119.1 (C3), 112.0 (C7), 28.7 (C5′), 25.5 (C6′), 22.62 (C6′), 3.40 (CSi). ^7Li NMR (ppm, THF-d8) δ: 1.49. Elemental analysis (%): found for $C_{31}H_{46}LiN_3O_2Si$ - C(70.6), H(8.8), N(7.9), calculated C(70.55), H(8.79), N(7.96).

4.1.4. Synthesis of ***4*** *({4-(N≡C)C$_6$H$_4$C(NDmp)(NSiMe$_3$)}Li·THF$_2$)*

2.902 g of DmpN($SiMe_3$)Li (14.56 mmol) was dissolved in 80 ml of THF and a saturated solution of 1,4-dicyanobenzene (1.866 g, 14.56 mmol) in THF was added dropwise at −50 °C. 5.25 g (76.5%) of white powder was obtained. ^1H NMR (ppm, THF-d8) δ: 7.31 (d, 2H), 7.15 (d, 2H), 6.65 (d, H3′, 2H), 6.43 (t, H4′, 1H), 2.08 (s, H5′, 6H), −0.27 (s, $SiCH_3$, 9H). ^{13}C NMR (ppm, THF-d8) δ: 170.0 ($C^{amidinate}$), 151.5(C1′), 149.7 (C1), 131.2 (C2′), 128.0 (C2, C4), 127.8 (C3), 120.9 (C3′), 119.4 (C4′), 110.8 (C7), 19.8 (C5′), 3.3 (CSi). ^7Li NMR

(ppm, THF-d8) δ: 1.09. Elemental analysis (%): found for $C_{27}H_{38}LiN_3O_2Si$ - C(69.0), H(8.3), N(8.8), calculated C(68.76), H(8.12), N(8.91).

4.1.5. Synthesis of ***5*** *({4-(N≡C)C$_6$H$_4$C(Dipp)(NSiMe$_3$)}Li·THF$_2$)*

4.39 g of DippN(SiMe$_3$)Li (17.18 mmol) was dissolved in 80 ml of THF and a saturated solution of 1,4-dicyanobenzene (2.2 g, 17.18 mmol) in THF was added dropwise at −50 °C. 5.11 g (56%) of white powder was obtained. M. p. 106–108 °C. ^{1}H NMR (ppm, THF-d8) δ: 7.34 (d, H2, 2H), 7.08 (d, H3, 2H), 6.71 (d, 3′H, 2H), 6.60 (t, 4′H, 1H) 3.34 (m, 5′H, 2H), 1.05 (d, 6′H, 6H), 1.00 (d, 6′H, 6H), −0.26 (s, SiCH$_3$, 9H). ^{13}C NMR (ppm, THF-d8) δ: 169.8 (C^{amidinate}), 148.5 (C1′), 148.0 (C1), 141.3 (C2′), 131.2 (C2), 128.3 (C3), 122.3 (C3′), 121.7 (C4′), 119.1 (C4), 110.5 (C7), 28.4 (C5′), 22.4 (C6′), 3.2 (CSi). ^{7}Li NMR (ppm, THF-d8) δ: 1.21. Elemental analysis (%): found for $C_{31}H_{46}LiN_3O_2Si$ - C(70.7), H(8.9), N(7.8), calculated C(70.55), H(8.79), N(7.96).

4.1.6. Synthesis of ***6*** *({{1, 3-[C(NPh)(NSiMe$_3$)]$_2$C$_6$H$_4$}(Li·THF)$_2$}$_n$)*

4.607 g of PhN(SiMe$_3$)Li (26.90 mmol) was dissolved in 80 ml of THF and a saturated solution of 1,3-dicyanobenzene (1.724 g, 13.46 mmol) in THF was added dropwise at −50 °C. 6.534 g (64%) of white powder was obtained. ^{1}H NMR (ppm, THF-d8) δ: 7.01 (s, H2, 1H), 6.79 (m, H4-6, 3H), 6.73 (dd, H3′, 4H), 6.35 (t, H4′, 2H), 6.25 (d, H2′, 4H), −0.26 (s, SiCH$_3$, 18H). ^{13}C NMR (ppm, THF-d8) δ: 173.2 (C^{amidinate}), 154.6 (C1′), 143.0 (C(1,3)), 129.1 (C2), 128.5 (C2′), 127.9 (C(4,6)), 126.8 (C5), 124.6 (C3′), 118.1 (C4′), 4.0 (CSi). ^{7}Li NMR (ppm, THF-d8) δ: −0.47. Elemental analysis (%): found for $C_{34}H_{48}Li_2N_4O_2Si_2$ - C(66.6), H(7.9), N(9.0), calculated C(66.42), H(7.87), N(9.11).

4.1.7. Synthesis of ***7*** *({1, 3-[C(NDmp)(N′SiMe$_3$)]$_2$C$_6$H$_4$}(Li·THF$_2$)$_2$)*

3.71 g of DmpN(SiMe$_3$)Li (18.62 mmol) was dissolved in 80 ml of THF and a saturated solution of 1,3-dicyanobenzene (1.193 g, 9.31 mmol) in THF was added dropwise at −50 °C. 6.7 g (92%) of white powder was obtained. ^{1}H NMR (ppm, THF-d8) δ: 7.02 (d, H4,6, 2H), 6.84 (t, H5, 1H), 6.57 (d, H3′, 4H), 6.40 (s, H2, 1H), 6.34 (t, H4′, 2H), 1.93 (s, H5′, 12H), −0.39 (s, SiCH$_3$, 18H). ^{13}C NMR (ppm, THF-d8) δ: 172.0 (C^{amidinate}), 151.9 (C1′), 143.0 (C(1,3)), 130.5 (C2′), 127.7 (C3′), 126.9 (C(4,6)), 126.0 (C2), 125.6 (C5), 119.5 (C4′), 19.9 (C5′), 3.6 (SiC). ^{7}Li NMR (ppm, THF-d8) δ: 1.15. Elemental analysis (%): found for $C_{46}H_{72}Li_2N_4O_4Si_2$ - C(67.9), H(9.2), N(6.7), calculated C(67.78), H(8.90), N(6.87).

4.1.8. Synthesis of ***8*** *({1, 3-[C(NDipp)(NSiMe$_3$)]$_2$C$_6$H$_4$}(Li·THF$_2$)$_2$)*

5.015 g of DippN(SiMe$_3$)Li (19.64 mmol) was dissolved in 80 ml of THF and a saturated solution of 1,3-dicyanobenzene (1.258 g, 9.82 mmol) in THF was added dropwise at −50 °C. 3.646 g (40%) of white powder was obtained. Decomposition at 132 °C. ^{1}H NMR (ppm, THF-d8) δ: 6.84 (br, H4-6, 3H), 6.66 (d, H3′, 4H), 6.50 (t, H4′, 2H), 6.48 (s, H2, 1H), 3.45 (m, H5′, 4H), 1.13 (d, H6′, 12H), 0.95 (d, H6′, 12H), −0.70 (s, SiCH$_3$, 18H). ^{13}C NMR (ppm, THF-d8) δ: 172.4 (C^{amidinate}), 148.7 (C1′), 143.3 (C(1, 3)), 141.1 (C2′), 126.2 (C(4,6)), 125.6 (C5), 123.2 (C2), 122.6 (C3′), 121.2 (C4′), 28.1 (C5′), 25.5 (C6′), 23.3 (C6′), 3.6 (CSi; ^{1}J(Si, C) = 55.5 Hz). ^{7}Li NMR (ppm, THF-d8) δ: −0.62. Elemental analysis (%): found for $C_{54}H_{88}Li_2N_4O_4Si_2$ - C(70.0), H(9.7), N(5.9) calculated C(69.94), H(9.56), N(6.04).

4.1.9. Synthesis of ***9*** *({1, 4-[C(NC$_6$H$_6$)(NSiMe$_3$)]$_2$C$_6$H$_4$}(Li·THF)$_n$)*

4.459 g of PhN(SiMe$_3$)Li (26.04 mmol) was dissolved in 80 ml of THF and a saturated solution of 1,4-dicyanobenzene (1.668 g, 13.02 mmol) in THF was added dropwise at −50 °C. 6.823 g of white powder was obtained. Decomposition at 149 °C. ^{13}C NMR (ppm, CP-MAS, 15 000 Hz, Fig. S2) δ: 174.8 (C^{amidinate}), 151.3 (C1′), 141.6 (C1), 128.3 (C2, C2′), 124.1 (C3′), 118.3 (C4′), 68.8 (THF), 26.0 (THF), 3.1 (SiC). ^{7}Li NMR (ppm, CP-MAS, 15 000 Hz) δ: −0.66. Elemental analysis (%): found $C_{34}H_{48}Li_2N_4O_2Si_2$ - C(66.6), H(8.0), N(8.9), calculated C(66.42), H(7.87), N(9.11).

4.1.10. Synthesis of ***10*** *({1, 4-[C(NDmp)(NSiMe$_3$)]$_2$C$_6$H$_4$}(Li·THF$_2$)$_2$)*

3.710 g of DmpN(SiMe$_3$)Li (18.62 mmol) was dissolved in 80 ml of THF and a saturated solution of 1,4-dicyanobenzene (1.193 g, 9.31 mmol) in THF was added dropwise at −50 °C. 6.702 g (64%) of white powder was obtained. Decomposition at 112 °C. ^{1}H NMR (ppm, THF-d8) δ: 6.74 (s, H2, 4H), 6.67 (d, H3′, 4H), 6.47 (t, H4′, 2H), 2.04 (s, H5′, 12H), 0.25 (s, SiCH$_3$, 18H). ^{13}C NMR (ppm, THF-d8) δ: 172.8 (C^{amidinate}), 152.1 (C1′), 142.4 (C1), 130.7 (C2′), 127.5 (C2), 125.7 (C3′), 119.8 (C4′), 19.6 (C5′), 3.5 (CSi). ^{7}Li NMR (ppm, THF-d8) δ: 1.51. Elemental analysis (%): found for $C_{46}H_{72}Li_2N_4O_4Si_2$ - C(67.9), H(9.2), N(6.7), calculated C(67.78), H(8.90), N(6.87).

4.1.11. Synthesis of ***11*** *({1, 4-[C(NDipp)(NSiMe$_3$)]$_2$C$_6$H$_4$}(Li·THF$_2$)$_2$)*

6.879 g of DippN(SiMe$_3$)Li (26.93 mmol) was dissolved in 80 ml of THF and a saturated solution of 1,4-dicyanobenzene (1.726 g, 13.47 mmol) in THF was added dropwise at −50 °C. 6.76 g (54%) of white powder was obtained. M. p. for **11** 201–207 °C, for **11**a decomposition at 95 °C. ^{1}H NMR (ppm, THF-d8) δ: 6.64 (s, H2, 4H), 6.60 (d, H3′, 4H), 6.51 (t, H4′, 2H), 3.29 (m, H5′, 4H), 0.93 (d, H6′, 24H), −0.37 (s, SiCH$_3$, 18H). ^{13}C NMR (ppm, THF-d8) δ: 172.9 (C^{amidinate}), 148.9 (C1′), 141.6 (C(1)), 141.0 (C2′), 125.9 (C2), 122.2 (C3′), 121.2 (C4′), 28.3 (C5′), 22.6 (C6′), 3.6 (CSi). ^{7}Li NMR (ppm, THF-d8) δ: 1.27. Elemental analysis (%): found for $C_{54}H_{88}Li_2N_4O_4Si_2$ - C(70.2), H(9.7), N(5.9), calculated C(69.94), H(9.56), N(6.04).

4.1.12. Synthesis of ***12*** *({1-[C(NPh)(N′SiMe$_3$)]-3-[C(NDipp)(N′SiMe$_3$)]C$_6$H$_4$}(Li·THF$_2$)$_2$)*

3.735 g of **3** (7.08 mmol) was dissolved in 40 ml of THF and a saturated solution of PhN(SiMe$_3$)Li (1.212 g, 7.08 mmol) in THF was added dropwise at −50 °C. 4.27 g (72%) of white powder was obtained. ^{1}H NMR (ppm, THF-d8) δ: 7.24 (d, H6, 1H), 6.77 (m, ArH, 4H), 6.59 (m, ArH, 3H), 6.46 (d, H4, 1H), 6.27 (t, H4″, 1H), 5.75 (d, H2′, 2H), 3.40 (m, H5″, 2H), 1.05 (d, H6″, 3H), 0.99 (d, H6″, 9H), −0.18 (s, SiCH$_3$, 9H), −0.30 (s, SiCH$_3$, 9H). ^{13}C NMR (ppm, THF-d8) δ: 173.8 (C^{amidinate}), 171.6 (C^{amidinate}), 153.9 (C1′), 149.1 (C1″), 142.1 (C3), 142.0 (C1), 141.0 (C2″), 128.6 (C2), 128.0 (C3′), 127.6 (C4), 126.6 (C6), 125.9 (C5), 124.1 (C2′), 122.5 (C3″), 120.9 (C4″), 117.5 (C4′), 28.2 (C5″), 25.2 (C6″), 23.2 (C6″), 4.1 (CSi), 3.5 (CSi). ^{7}Li NMR (ppm, THF-d8) δ: 1.53, 1.41. Elemental analysis (%): found for $C_{48}H_{76}Li_2N_4O_4Si_2$ - C(68.5), H(9.2), N(6.4), calculated C(68.37), H(9.08), N(6.64).

4.1.13. Synthesis of ***13*** *({3-[C(NDmp)(NSiMe$_3$)]-1-[C(NDipp)(NSiMe$_3$)]C$_6$H$_4$}(Li·THF$_2$)$_2$)*

2.389 g of **3** (4.53 mmol) was dissolved in 40 ml of THF and a saturated solution of DmpN(SiMe$_3$)Li (0.902 g, 4.53 mmol) in THF was added dropwise at −50 °C. 3.015 g (76%) of white powder was obtained. ^{1}H NMR (ppm, THF-d8) δ: 6.99 (d, H6, 1H), 6.72 (dd, H5, 1H), 6.66 (d, H3″, 1H, H3″), 6.62 (s, H2, 4, 2H), 6.53 (t, H4″, 1H), 6.46 (d, H3′, 2H), 6.26 (t, H4′, 1H), 3.35 (m, H5′, 2H), 1.76 (s, H5″, 6H), 0.94 (dd, H6′, 12H), −0.44 (s, SiCH$_3$, 9H), −0.46 (s, SiCH$_3$, 9H). ^{13}C NMR (ppm, THF-d8) δ: 172.6 (C^{amidinate}), 171.9 (C^{amidinate}), 151.8 (C1′), 148.5 (C1″), 143.3 (C3), 142.8 (C1), 140.7 (C2″), 130.8 (C2′), 127.5 (C3′), 127.3 (C2), 125.7 (C4), 125.6 (C6), 125.4 (C5), 122.6 (C3″), 120.9 (C4″), 119.7 (C4′), 28.1 (C5″), 25.4 (C6″), 23.4 (C6″), 19.7 (C5′), 3.6 (CSi), 3.5 (CSi). ^{7}Li NMR (ppm, THF-d8) δ: 1.46. Elemental analysis (%): found for $C_{50}H_{80}Li_2N_4O_4Si_2$ - C(69.1), H(9.4), N(6.4), calculated C(68.93), H(9.26), N(6.43).

4.1.14. Synthesis of ***14*** *({4-[C(NPh)(NSiMe$_3$)]-1-[C(NDmp)(NSiMe$_3$)]C$_6$H$_4$}(Li·THF$_2$)$_2$)*

4.805 g of **4** (10.21 mmol) was dissolved in 40 ml of THF and a saturated solution of PhN(SiMe$_3$)Li (1.75 g, 10.21 mmol) in THF was

added dropwise at −50 °C. 4.274 g (53%) of white powder was obtained. ^{1}H NMR (ppm, THF-d8) δ: 6.80 (d, H2, 2H), 6.67 (m, H3, H3′, 4H), 6.58 (d, H3″, 2H), 6.34 (m, H4′, H4″, 2H), 6.23 (d, H2′, 2H), 1.99 (s, H5″, 6H), −0.26 (s, $SiCH_3$, 9H), −0.40 (s, $SiCH_3$, 9H). ^{13}C NMR (ppm, THF-d8) δ: 174.3 ($C^{amidinate}$), 172.8 ($C^{amidinate}$), 154.1 (C1′), 125.3 (C1″), 143.0 (C4), 142.2 (C1), 131.0 (C2″), 129.7 (C2′), 128.3 (C3′), 127.9 (C3″), 127.1 (C3, 5), 126.9 (C2, 6), 124.4 (C4′), 120.2 (C4″), 20.0 (C5″), 3.9 (CSi), 3.5 (CSi). ^{7}Li NMR (ppm, THF-d8) δ: 1.44. Elemental analysis (%): found for $C_{44}H_{68}Li_2N_4O_4Si_2$ - C(67.3), H(8.8), N(7.0), calculated C(67.14), H(8.71), N(7.12).

4.1.15. Synthesis of **15** ([4-[C(NPh)(NSiMe$_3$)]-1-[C(NDipp)(NSiMe$_3$)]C$_6$H$_4$](Li·THF$_2$)$_2$)

1.514 g of **5** (2.87 mmol) was dissolved in 40 ml of THF and a saturated solution of PhN($SiMe_3$)Li (0.491 g, 2.87 mmol) in THF was added dropwise at −50 °C. 1.98 g (81%) of white powder was obtained. ^{1}H NMR (ppm, THF-d8) δ: 6.76 (d, H2, 2H), 6.71 (d, H3, 2H), 6.67 (t, H3′, 2H), 6.65 (d, H3″, 2H), 6.53 (t, H4″, 1H), 6.34 (t, H4′, 1H), 6.25 (d, H2′, 2H), 3.37 (m, H5″, 2H), 1.06 (d, C6″H, 6H), 0.96 (d, C6″H, 6H), −0.26 (s, $SiCH_3$, 9H), −0.43 (s, $SiCH_3$, 9H). ^{13}C NMR (ppm, THF-d8) δ: 174.3 ($C^{amidinate}$), 173.1 ($C^{amidinate}$), 154.1 (C1′), 149.3 (C1″), 142.4 (C4), 141.9 (C1), 141.4 (C2″), 129.7 (C2′), 128.5 (C3′), 127.1 (C3; 5), 126,8 (C2; 6), 124.4 (C4′), 122.4 (C3″), 121,5 (C4″), 28.7 (C5″), 25.8 (C6″), 22.8 (C6″), 4,0 (SiC), 3.6 (SiC). ^{7}Li NMR (ppm, THF-d8) δ: 1.44. Elemental analysis (%): found for $C_{48}H_{76}Li_2N_4O_4Si_2$ - C(68.5), H(9.2), N(6.4), calculated C(68.37), H(9.08), N(6.64).

4.1.16. Synthesis of **16** ([4-[C(NDmp)(NSiMe$_3$)]-1-[C(NDipp)(NSiMe$_3$)]C$_6$H$_4$](Li·THF$_2$)$_2$)

5.30 g of **5** (10.05 mmol) was dissolved in 40 ml of THF and a saturated solution of DmpN($SiMe_3$)Li (2.00 g, 10.05 mmol) in THF was added dropwise at −50 °C. 6.537 g (74%) of white powder was obtained. Decomposition at 140 °C. ^{1}H NMR (ppm, THF-d8) δ: 6.67 (d, H3, 2H), 6.62 (d, H3′, 2H), 6.60 (d, H2, 2H), 6.55 (d, H3″, 2H), 6.51 (t, H4′, 1H), 6.34 (t, H4″, 1H), 3.31 (m, H5′, 2H), 1.94 (s, H5″, 6H), 0.99 (d, H6′, 6H), 0.94 (d, H6′, 6H), −0.38 (s, $SiCH_3$, 9H), −0.40 (s, $SiCH_3$, 9H). ^{13}C NMR (ppm, THF-d8) δ: 173.4 ($C^{amidinate}$), 173.0 ($C^{amidinate}$), 152.3 (C1″), 149.5 (C1′), 142.6 (C1), 142.2 (C4), 141.5 (C2′), 130.9 (C2″), 128.0 (C3″), 126.2 (C2), 126.1 (C3), 122.4 (C3′), 121.4 (C4′), 120.2 (C4″), 28.7 (C5′), 25.9 (C6′), 22.9 (C6′), 20.0 (C5″), 3.9 (SiC). ^{7}Li NMR (ppm, THF-d8) δ: 1.51. Elemental analysis (%): found for $C_{50}H_{80}Li_2N_4O_4Si_2$ - C(69.0), H(9.4), N(6.2), calculated C(68.93), H(9.26), N(6.43).

4.2. NMR spectroscopy

The NMR spectra were recorded from solutions in THF-d8 on a Bruker Ascend™ 500 spectrometer (equipped with *Z*-gradient 5 mm Prodigy cryoprobe) at frequencies ^{1}H (500.13 MHz), ^{13}C{^{1}H} (125.76 MHz) and ^{7}Li{^{1}H} (194.37 MHz) at 295 K. The solutions were obtained by dissolving of approximately 5–20 mg of each compound in 0.6 ml of deuterated solvent. The values of ^{1}H chemical shifts were calibrated to residual signals of THF-d8 ($\delta(^1H) = 3.58$ ppm). The values of ^{13}C chemical shifts were calibrated to signal of THF-d8 ($\delta(^{13}C) = 67.57$ ppm). The ^{7}Li chemical shift values are referred to external 1 M solution of LiCl in D_2O ($\delta(^7Li) = 0.0$ ppm). Numbering of atoms in prepared complexes for assignment of signals is given in Supporting Information Fig. S1.

4.3. Crystallography

The X-ray data (Table S1) for colorless poorly diffracting crystals of **3**, **5**, **8**, **8a**, **9**, **10**, **11**, **11a** and **16** were obtained at 150 K using Oxford Cryostream low-temperature device on a Nonius KappaCCD diffractometer with MoK_α radiation (λ = 0.71 073 Å), a graphite monochromator, and the ϕ and χ scan mode. Data reductions were performed with DENZO-SMN [26]. The absorption was corrected by integration methods [27]. Structures were solved by direct methods (Sir92) [28] and refined by full matrix least-square based on F^2 (SHELXL-97, SHELXL2014 or Olex2) [29]. The absorption was corrected by integration or multi-scan methods or SADABS [27]. Hydrogen atoms were mostly localized on a difference Fourier map, however to ensure uniformity of the treatment of the crystal, all hydrogen atoms were recalculated into idealized positions (riding model) and assigned temperature factors $H_{iso}(H) = 1.2\ U_{eq}$(pivot atom) or of $1.5U_{eq}$ for the methyl moiety with C-H = 0.96, 0.97, 0.98 and 0.93 Å for methyl, methylene, methine and hydrogen atoms in aromatic rings, respectively. Poorly diffracting highly sensitive crystals of **5** and **10** were subjected to the measurement although the resolution of the experiment was equal or even lower than 0.84 Å in order to proof the connectivity of the atoms in these molecules. Poor result of the diffraction measurement of disordered **8a** is shown in the supplementary information as a proof of the composition of this solvatopolymorph of **8**. The dynamic disorders of coordinated solvents (Et_2O or THF) as well as of parts of Dipp moieties were treated by standard methods [29]. One molecule of non-coordinated solvent per one amidinate molecule was masked by the SQUEEZE program [30] in both **8** and **9**. Crystallographic data for structural analysis have been deposited with the Cambridge Crystallographic Data Centre. Copies of this information may be obtained free of charge from The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EY, UK (fax: +44-1223-336033; e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk or www: http://www.ccdc.cam.ac.uk). CCDC deposition numbers 1528914–1528 922.

4.4. Elemental analysis

The compositional analyses were determined under an inert atmosphere of argon on the automatic analyzer EA 1108 by FISONS Instruments.

Acknowledgments

The authors would like to thank the Science Foundation of the Czech Republic (grant no. 17-10377S) for financial support of this work.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data related to this article can be found at https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2017.09.008.

References

[1] For example (a) H. Fei, J. Shin, Y.S. Meng, M. Adelhardt, J. Sutter, K. Meyer, S.M. Cohen, J. Am. Chem. Soc. 136 (2014) 4965–4973;
(b) M. Yoon, R. Srirambalaji, K. Kim, Chem. Rev. 112 (2012) 1196–1231;
(c) A. Dhakshinamoorthy, A.M. Asiri, H. Garcia, Chem. Soc. Rev. 44 (2015) 1922–1947 and references therein;
(d) S. Horike, M. Dinca, K. Tamaki, J.R. Long, J. Am. Chem. Soc. 130 (2008) 5854–5855;
(e) W. Xuan, C. Zhu, Y. Liu, Y. Cui, Chem. Soc. Rev. 41 (2012) 1677–1695;
(f) M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi, Science 295 (2002) 469–472.
[2] For example (a) D. Saha, D.K. Hazra, T. Maity, S. Koner, Inorg. Chem. 55 (2016) 5729–5731;
(b) Z.-L. Wu, J. Dong, W.-Y. Ni, B.-W. Zhang, J.-Z. Cui, B. Zhao, Inorg. Chem. 54 (2015) 5266–5272;
(c) C. Xu, A. Guenet, N. Kyritsakas, J.-M. Planeix, M.W. Hosseini, Inorg. Chem. 54 (2015) 10429–10439.
[3] P. Buchwalter, J. Rosé, P. Braunstein, Chem. Rev. 115 (2015) 28–126.
[4] (a) T. Chlupatý, Z. Padělková, A. Lyčka, A. Růžička, J. Organomet. Chem. 696 (2011) 2346–2354;
(b) T. Chlupatý, R. Olejník, A. Růžička, in: F.L. Tabarés (Ed.), Lithium: Technology, Performance and Safety, Chapter 4, Nova Science Publishers, Inc.,

Hauppauge NY, 2013;
(c) K. Multani, L.J.E. Stanlake, D.W. Stephan, Dalton Trans. 39 (2010) 8957–8966;
(d) S. Aharonovich, M. Kapon, M. Botoshanski, M.S. Eisen, Organometallics 27 (2008) 1869–1877;
(e) F. Antolini, P.B. Hitchcock, A.V. Khvostov, M.F. Lappert, Can. J. Chem. 84 (2006) 269–276;
(f) C. Knapp, E. Lork, P.G. Watson, R. Mews, Inorg. Chem. 41 (2002) 2014–2025;
(g) A. Lisovskii, M. Botoshansky, M.S. Eisen, J. Chem. Soc. Dalton Trans. (2001) 1692–1698;
(h) M.S. Eisen, M. Kapon, J. Chem. Soc. Dalton Trans. (1994) 3507–3510;
(i) H.W. Roesky, B. Meller, M. Noltemeyer, H.G. Schmidt, U. Scholz, G.M. Sheldrick, Chem. Ber. 121 (1988) 1403–1406;
(j) S. Yao, H.-S. Chan, C.-K. Lam, H.K. Lee, Inorg. Chem. 48 (2009) 9936–9946;
(k) H.K. Lee, T.S. Lam, C.-K. Lam, H.-W. Li, S.M. Fung, New J. Chem. 27 (2003) 1310–1318;
(l) R.T. Boeré, R.T. Oakley, R.W. Reed, J. Organomet. Chem. 331 (1987) 161–167;
(m) M. Wedler, F. Knösel, M. Noltemeyer, F.T. Edelmann, U. Behrens, J. Organomet. Chem. 388 (1990) 21–45;
(n) W.J. van Meerendonk, K. Schröder, E.A.C. Brussee, A. Meetsma, B. Hessen, J.H. Teuben, Eur. J. Inorg. Chem. (2003) 427–432;
(o) M. Novotný, P. Švec, Z. Růžičková, A. Růžička, J. Organomet. Chem. 828 (2017) 68–74;
(p) R.L. Melen, R.J. Less, C.M. Pask, J.M. Rawson, Inorg. Chem. 55 (2016) 11747–11759.
[5] For selected reviews see: (a) S. Patai, Z. Rappoport, The Chemistry of Amidines and Imidates, vol. 2, Wiley Interscience, New York, 1991;
(b) A. Williams, I.T. Ibrahim, Chem. Rev. 81 (1981) 589–636;
(c) J. Barker, M. Kilner, Coord. Chem. Rev. 133 (1994) 219–300;
(d) F.T. Edelmann, Coord. Chem. Rev. 137 (1994) 403–481;
(e) F.T. Edelmann, Chem. Soc. Rev. 38 (2009) 2253–2268;
(f) S. Collins, Coord. Chem. Rev. 255 (2011) 118–138;
(g) F.T. Edelmann, Struct. Bond 137 (2010) 109–163;
(h) A.A. Mohamed, Coord. Chem. Rev. 254 (2010) 1918–1947;
(i) F.T. Edelmann, Adv. Organomet. Chem. 57 (2008) 183–352;
(j) C. Jones, Coord. Chem. Rev. 254 (2010) 1273–1289;
(k) Y.-C. Tsai, Coord. Chem. Rev. 256 (2012) 722–758;
(l) M. Asay, C. Jones, M. Driess, Chem. Rev. 111 (2011) 354–396;
(m) L. Álvarez-Rodríguez, J.A. Cabeza, P. García-Álvarez, D. Polo, Coord. Chem. Rev. 300 (2015) 1–28;
(n) T. Chlupatý, A. Růžička, Coord. Chem. Rev. 314 (2016) 103–113.
[6] For example: (a) M. Krasnopolski, C.G. Hrib, R.W. Seidel, M. Winter, H.-W. Becker, D. Rogalla, R.A. Fischer, F.T. Edelmann, A. Devi, Inorg. Chem. 52 (2013) 286–296;
(b) A.R. Mouat, A.U. Mane, J.W. Elam, M. Delferro, T.J. Marks, P.C. Stair, Chem. Mat. 28 (2016) 1907–1919;
(c) J. Cure, K. Piettre, Y. Coppel, E. Beche, J. Esvan, V. Collière, B. Chaudret, P. Fau, Angew. Chem. Int. Ed. 55 (2016) 3027–3030;
(d) Y.X. Yao, J.P. Coyle, S.T. Barry, F. Zaera, J. Phys. Chem. C 120 (2016) 14149–14156;
(e) W. Liao, J.G. Ekerdt, J. Vac. Sci. Technol. A 34 (2016) 041514.
[7] (a) K. Junold, J.A. Baus, C. Burschka, R. Tacke, Angew. Chem. Int. Ed. 51 (2012) 7020–7023;
(b) C. Jones, S.J. Bonyhady, N. Holzmann, G. Frenking, A. Stasch, Inorg. Chem. 50 (2011) 12315–12325;
(c) C. Jones, Coord. Chem. Rev. 254 (2010) 1273–1289;
(d) S.S. Sen, S. Khan, S. Nagendran, H.W. Roesky, Acc. Chem. Res. 45 (2012) 578–587;
(e) S. Inoue, J.D. Epping, E. Irran, M. Driess, J. Am. Chem. Soc. 133 (2011) 8514–8517;
(f) T. Chlupatý, Z. Padělková, A. Lyčka, J. Brus, A. Růžička, Dalton Trans. 41 (2012) 5010–5019;
(g) B. Blom, G. Klatt, D. Gallego, G. Tana, M. Driess, Dalton Trans. 44 (2015) 639–644;
(h) C. Seow, W.-L. Yim, Y. Li, R. Ganguly, C.-W. So, Inorg. Chem. 55 (2016) 4–6;
(i) Y.-L. Shan, W.-L. Yim, C.-W. So, Angew. Chem. Int. Ed. 53 (2014) 13155–13158;
(j) S. Khoo, H.-X. Yeong, Y. Li, R. Ganguly, C.-W. So, Inorg. Chem. 54 (2015) 9968–9975;
(k) J.A. Cabeza, P. Garcia-Alvarez, D. Polo, Eur. J. Inorg. Chem. (2016) 10–22;
(l) B. Blom, M. Stoelzel, M. Driess, Chem. – Eur. J. 19 (2013) 40–62;
(m) B. Blom, M. Driess, Struct. Bond. 156 (2014) 85–123;
(n) B. Blom, D. Gallego, M. Driess, Inorg. Chem. Front. 1 (2014) 134–148.
[8] For recent references see: (a) T. Chlupatý, M. Bílek, J. Moncol, Z. Růžičková, A. Růžička, J. Organomet. Chem. 786 (2015) 48–54;
(b) M. He, M.T. Gamer, P.W. Roesky, Organometallics 35 (2016) 2638–2644;
(c) J.A. Cabeza, P. Garcia-Alvarez, R. Gobetto, L. Gonzalez-Alvarez, C. Nervi, E. Perez-Carreno, D. Polo, Organometallics 35 (2016) 1761–1770;
(d) S. Schafer, R. Koppe, P.W. Roesky, Chem.-A Eur. J. 22 (2016) 7127–7133;
(e) L. Álvarez-Rodriguez, J.A. Cabeza, J.M. Fernández-Colinas, P. García-Álvarez, D. Polo, Organometallics 35 (2016) 2516–2523;
(f) T. Holtrichter-Rößmann, I. Häger, C.G. Daniliuc, R. Fröhlich, K. Bergander, C. Troll, B. Rieger, R.S. Rojasla, E.U. Würthwein, Organometallics 35 (2016) 1906–1915;
(g) I.V. Basalov, O.S. Yurova, A.V. Cherkasov, G.K. Fukin, A.A. Trifonov, Inorg. Chem. 55 (2016) 1236–1244;
(h) L. Fohlmeister, C. Jones, Dalton Trans. 45 (2016) 1436–1442;
(i) J.F. Carpentier, Organometallics 34 (2015) 4175–4189;
(j) T. Chlupatý, J. Merna, A. Růžička, Catal. Commun. 60 (2015) 110–113;
(k) T. Chlupatý, J. Turek, F. De Proft, Z. Růžičková, A. Růžička, Dalton Trans. 44 (2015) 17462–17466;
[9] For a review see S.F. Rach, F.E. Kühn, Chem. Rev. 109 (2009) 2061–2080.
[10] For example: (a) P.A. Rudd, S. Liu, N. Planas, E. Bill, L. Gagliardi, C.C. Lu, Angew. Chem. Int. Ed. 52 (2013) 4449–4452;
(b) T.P. Pell, D.J.D. Wilson, B.W. Skelton, J.L. Dutton, P.J. Barnard, Inorg. Chem. 55 (2016) 6882–6891;
(c) G. Tan, S. Enthaler, S. Inoue, B. Blom, M. Driess, Angew. Chem. Int. Ed. 54 (2015) 2214–2218;
(d) Y. Xiong, T. Szilvási, S. Yao, G. Tan, M. Driess, J. Am. Chem. Soc. 136 (2014) 11300–11303.
[11] For a review see M. Asay, C. Jones, M. Drieß, Chem. Rev. 111 (2010) 354–396.
[12] For example: (a) S. Sabater, J.A. Mata, E. Peris, Nat. Commun. 4 (2013) 2553;
(b) E. Mas-Marzá, J.A. Mata, E. Peris, Angew. Chem. Int. Ed. 46 (2007) 3729–3731;
(c) A. Zanardi, J.A. Mata, E. Peris, J. Am. Chem. Soc. 131 (2009) 14531–14537;
(d) J.A. Mata, F.E. Hahn, E. Peris, Chem. Sci. 5 (2014) 1723–1732;
(e) G. Tan, S. Enthaler, S. Inoue, B. Blom, M. Driess, Angew. Chem. Int. Ed. 54 (2015) 2214–2218;
(f) R.D. Adams, V. Rassolov, Y.O. Wong, Angew. Chem. 128 (2016) 1346–1349.
[13] For a review see M. Bayram, D. Bläser, C. Wölper, S. Schulz, Organometallics 33 (2014) 2080–2087.
[14] M.L. Cole, P.C. Junk, L.M. Louis, J. Chem. Soc., Dalton Trans. (2002) 3906–3914.
[15] S.-D. Bai, J.-P. Guo, D.-S. Liu, Dalton Trans. (2006) 2244–2250.
[16] S. Aharonovich, M. Botoshanski, Z. Rabinovich, R.M. Waymouth, M.S. Eisen, Inorg. Chem. 49 (2010) 1220–1229.
[17] (a) R.P. Davies, D.J. Linton, P. Schooler, R. Snaith, A.E.H. Wheatley, Eur. J. Inorg. Chem. (2001) 619–622;
(b) T. Chivers, A. Downard, M. Parvez, Inorg. Chem. 38 (1999) 4347–4353;
(c) A.D. Bond, D.J. Linton, P. Schooler, A.E.H. Wheatley, J. Chem. Soc. Dalton Trans. (2001) 3173–3178;
(d) T. Chivers, A. Downard, G.P.A. Yap, J. Chem. Soc. Dalton Trans. (1998) 2603–2606;
(e) A. Lisovskii, M. Botoshansky, M.S. Eisen, J. Chem. Soc. Dalton Trans. (2001) 1692–1698.
[18] (a) M. Sinenkov, E. Kirillov, T. Roisnel, G. Fukin, A. Trifonov, J.-F. Carpentier, Organometallics 30 (2011) 5509–5523;
(b) J.-F. Li, S.-P. Huang, L.-H. Weng, D.-S. Liu, Eur. J. Inorg. Chem. (2003) 810–813.
[19] T. Gebauer, K. Dehnicke, H. Goesmann, D. Fenske, Z. Naturforsch, B Chem. Sci. 49 (1994) 1444–1447.
[20] For example: (a) Z. Shen, P. Yang, Y. Tang, J. Org. Chem. 81 (2016) 309–317;
(b) P.K. Atanassov, Y. Zhou, A. Linden, H. Heimgartner, Helv. Chim. Acta 85 (2002) 1102–1117;
(c) Y.-G. Chang, K. Kim, Synlett (2002) 1423–1426;
(d) F.Z. Dorwald, J.B. Hansen, PCT Int. Appl. (1998) 9850344;
(e) H.S. Lee, Y.-G. Chang, K. Kim, J. Heterocycl. Chem. 35 (1998) 659–668;
(f) H. Lee, K. Kim, J. Org. Chem. 58 (1993) 7001–7008;
(g) R.M. Mohareb, A. Habashi, N.S. Ibrahim, S.M. Sherif, Synthesis (1987) 228–231;
(h) O. Tsuge, S. Kanemasa, K. Matsuda, J. Org. Chem. 51 (1986) 1997–2004.
[21] (a) C.J. Pouchert, J. Behnke, The Aldrich Library of ^{13}C and ^{1}H FT NMR Spectra, vol. 1, Aldrich Chemical Company, Inc, USA, 1993;
(b) H. J. Reich, online NMR database accessible free of charge at http://www.chem.wisc.edu/areas/organic/index-chem.htm.
[22] (a) J.M. Pietryga, J.N. Jones, C.L.B. Macdonald, J.A. Moore, A.H. Cowley, Polyhedron 25 (2006) 259–265;
(b) V. Volkis, E. Nelkenbaum, A. Lisovskii, G. Hasson, R. Semiat, M. Kapon, M. Botoshansky, Y. Eishen, M.S. Eisen, J. Am. Chem. Soc. 125 (2003) 2179–2194;
(c) R.T. Boeré, M.L. Cole, P.C. Junk, New J. Chem. 29 (2005) 128–134.
[23] (a) D. Doyle, Y.K. Gun'ko, P.B. Hitchcock, M.F. Lappert, J. Chem. Soc. Dalton Trans. (2000) 4093–4097;
(b) P.B. Hitchcock, M.F. Lappert, P.G. Merle, Dalton Trans. (2007) 585–594;
(c) C. Villiers, P. Thuery, M. Ephritikhine, Eur. J. Inorg. Chem. (2004) 4624–4632;
(d) J.R. Hagadorn, J. Arnold, Inorg. Chem. 36 (1997) 132–133;
(e) P.B. Hitchcock, M.F. Lappert, M. Layh, D.S. Liu, R. Sablong, T. Shun, J. Chem. Soc. Dalton Trans. (2000) 2301–2312;
(f) H.-B. Tong, M. Li, S.B. Bai, S.F. Yuan, J.-B. Chao, S. Huang, D.S. Liu, Dalton Trans. 40 (2011) 4236–4241;
(g) M.S. Hill, P.B. Hitchcock, S.M. Mansell, Dalton Trans. (2006) 1544–1553;
(h) G.D. Whitener, J.R. Hagadorn, J. Arnold, J. Chem. Soc. Dalton Trans. (1999) 1249–1256;
(i) C. Knapp, E. Lork, P.G. Watson, R. Mews, Inorg. Chem. 41 (2002) 2014–2025;
(j) J. Nevoralová, T. Chlupatý, Z. Padělková, A. Růžička, J. Organomet. Chem. 745 (2013) 186–189.
[24] S. Yao, H.-S. Chan, C.-K. Lam, H.K. Lee, Inorg. Chem. 48 (2009) 9936–9946.

[25] P.B. Hitchcock, M.F. Lappert, P.G. Merle, Dalton Trans. (2007) 585–594.
[26] Z. Otwinowski, W. Minor, Method. Enzymol. 276 (1997) 307–326.
[27] (a) P. Coppens, in: F.R. Ahmed, S.R. Hall, C.P. Huber (Eds.), Crystallographic Computing, 1970, pp. 255–270. Copenhagen, Munksgaard, Denmark;
(b) G.M. Sheldrick, SADABS, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 2002.
[28] (a) A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, J. Appl. Cryst. 26 (1993) 343–350;
(b) G.M. Sheldrick, SADABS, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 2002.
[29] (a) G.M. Sheldrick, SHELXL-97, University of Göttingen, Göttingen, Germany, 1997;
(b) G.M. Sheldrick, Acta Cryst. A64 (2008) 112–122;
(c) G.M. Sheldrick, Acta Cryst. A71 (2015) 3–8;
(d) O.V. Dolomanov, L.J. Bourhis, R.J. Gildea, J.A.K. Howard, H. Puschmann, J. Appl. Cryst. 42 (2009) 339–341.
[30] P. van der Sluis, A.L. Spek, Acta Crystalllogr. A46 (1990) 194–201.

6.2 Publikace mimo disertační práci

Milan Erben, Jan Merna, Ondřej Hylský, Jana Kredatusová, Antonín Lyčka, Libor Dostál, Zdeňka Padělková, Martin Novotný; Synthesis, characterization and styrene polymerization behavior of alkoxysilyl-substituted monocyclopentadienyltitanium(IV) complexes; J. Organomet. Chem. 725, **2013**, 5-10

Martin Novotný, Zdeňka Padělková, Jaroslav Holeček, Aleš Růžička; O,N-Chelated germanium, tin and lead compounds containing 2-[N,N-(dimethylamino)methyl]phenolate as ligand; J. Organomet. Chem. 733, **2013**, 71-78

6.3 Příspěvky na konferencích

Přednášky na konferencích v zahraničí

Martin Novotný, Aleš Růžička, Zdeňka Padělková; Jan Turek; Jaroslav Holeček; Preparation and reactivity of group 14 compounds containing dimethylaminomethylphenol and its salts; International Day of Material Science; Pardubice; 15. - 16. 9. 2011

Martin Novotný, Aleš Růžička, Zdeňka Padělková; 2-[(DIMETHYL-AMINO)METHYL]-PHENOL AS A N,O-CHELATING LIGAND IN GROUP 14 CHEMISTRY; 14th International Seminar of PhD Students on Organometallic and Coordination Chemistry; Admont; Austria; 9. – 13. 9. 2012; 35

Martin Novotný, Aleš Růžička, Zdeňka Padělková; LITHIUM COMPLEXES OF DISYMMETRIC AMIDINATES; XV International Seminar of PhD Students on Organometallic and Coordination Chemistry, Świeradów-Zdrój; 6. 4. 2014 str. OP 3

Přednášky na domácích konferencích

Martin Novotný, Aleš Růžička, Zdeňka Padělková; Sloučeniny kovů čtrnácté skupiny s 2-[(dimethylamino)methyl]-fenolem jako N,O-chelatujícím ligandem; IX. SEMINÁR POKROKY V ANORGANICKEJ CHÉMII; Modrá-Piesok; Slovensko; 18. – 21. 6. 2012; 78; 978-80-223-3258-3

Martin Novotný, Aleš Růžička, Zdeňka Růžičková; LITHNÉ KOMPLEXY DISYMETRICKÝCH AMIDINATŮ; Pokroky anorganické chemie, Třešť;

23. 6. 2014 str. SP 6; ISBN 978-80-87351-32-1

Posterová sdělení na konferencích v zahraničí

Martin Novotný, Aleš Růžička, Zdeňka Padělková; Jan Turek; Jaroslav Holeček; Group 14 compounds containing 2-[(dimethylamino)methyl]-phenol as *N,O*-chelating ligand; 2nd French-Czech Vltava Chemistry meeting; Pardubice; 30. – 31. 8. 2011; 34; ISBN 978-80-7395-412-3

Martin Novotný, Aleš Růžička, Zdeňka Padělková; Asymmetric Amidinates as Ligandsto group 14 Metal Chemistry; XXV International Conference on Organometallic Chemistry; Lisbon; Portugal; 2. - 7. 9. 2012; 82

Martin Novotný, Aleš Růžička, Zdeňka Padělková; Preparation and Structural Characterization of Asymmetric Amidinates as Ligands to Group 14 Metal Chemistry; 3rd French-Czech Vltava Chemistry Meeting; Dijon; France; 10. – 11. 9. 2012; 60

Martin Novotný, Aleš Růžička, Zdeňka Padělková; LITHIUM COMPLEXES OF ASYMETRIC AMIDINATES AS STARTING COMPOUNDS FOR FURTHER REACTIVITY STUDIES; Advances in Inorganic and Organometallic Chemistry; Faculty of Chemical Technology, University of Pardubice, Studentská 573, Pardubice;
6.2.2013 str. Po 9; ISBN 978-80-7395-581-6

Martin Novotný, Aleš Růžička, Zdeňka Padělková; Novel complexes of dissymmetric amidinates; International symposium on metal complexes, Pavia;
8. 6. 2014 str. 201; ISSN 2239-2459

Posterová sdělení na domácích konferencích

Martin Novotný, Aleš Růžička, Zdeňka Padělková; Jan Turek; Jaroslav Holeček; Introduction of novel N,O-chelating ligand into the tin chemistry; 63. Zjazd chemikov; Vysoké tatry; 5. – 9. 9. 2011; 192; ISSN 1336-7242