

UNIVERZITA PARDUBICE

Fakulta chemicko-technologická

Komplexy prvků 14-té skupiny obsahující SNOOPy ligand

Bc. Kamila Bubnová

Diplomová práce

2018

UNIVERSITY OF PARDUBICE

Faculty of Chemical Technology

Complexes of the 14th group elements containing the SNOOPy ligand

Bc. Kamila Bubnová

Thesis

2018

Univerzita Pardubice  
Fakulta chemicko-technologická  
Akademický rok: 2017/2018

## ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Kamila Bubnová**  
Osobní číslo: **C16554**  
Studijní program: **N1407 Chemie**  
Studijní obor: **Anorganická a bioanorganická chemie**  
Název tématu: **Komplexy prvků 14-té skupiny obsahující SNOOPy ligand**  
Zadávající katedra: **Katedra obecné a anorganické chemie**

### Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

1. Vypracovat literární rešerši na zadané téma.
2. Připravit SNOOPy ligand.
3. Připravit koordinační sloučeniny obsahující zvolené motivy ligandů a kovů.
4. Strukturně charakterizovat připravené sloučeniny.

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy:

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

**dle aktuální rešerše v databázích WoS a SciFinder**

Vedoucí diplomové práce:

**prof. Ing. Aleš Růžička, Ph.D.**

Katedra obecné a anorganické chemie

Konzultant diplomové práce:

**Ing. Iva Vránová, Ph.D.**

Katedra obecné a anorganické chemie

Datum zadání diplomové práce:

**28. února 2018**

Termín odevzdání diplomové práce:

**11. května 2018**



prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.  
děkan

L.S.



prof. Ing. Zdeněk Černošek, CSc.  
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 27. února 2018

### **Prohlášení autora práce**

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci vypracovala samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využila, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

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

Beru na vědomí, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, a směrnicí Univerzity Pardubice č. 9/2012, bude práce zveřejněna v Univerzitní knihovně a prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 9. 5. 2018

Bc. Kamila Bubnová

## **Poděkování**

Na tomto místě bych chtěla velice poděkovat prof. Ing. Aleši Růžičkovi, Ph.D., Ing. Ivě Vránové, Ph.D. a Ing. Janu Vránovi, Ph.D. za odborné vedení při provedení této diplomové práce, za jejich vstřícný přístup, ochotu a čas, který mi věnovali. Dále bych ráda poděkovala Ing. Petru Švecovi Ph.D. za poskytnutí výsledků NMR spektroskopie.

V neposlední řadě bych chtěla poděkovat svému příteli a rodině za jejich trpělivost a podporu nejen při studiu.

## **Anotace**

Tato diplomová práce se zabývá problematikou *N,N'*-bis(5,5-dimethyl-2-fosfino-2-thio-1,3-dioxan-2-yl)ethylen diaminu dvakrát deprotonovaného jako ligandu v reakcích se sloučeninami obsahujícími prvky 14. skupiny. Snahou je zejména vytvoření pětičlenného cyklu s centrálním atomem 14. skupiny v oxidačním stavu IV či II. Takto bylo připraveno celkem deset sloučenin s centrálním prvkem 14. skupiny v oxidačním stavu IV a čtyři sloučeniny s centrálním prvkem 14. skupiny v oxidačním stavu II. Všechny připravené sloučeniny byly charakterizovány pomocí NMR spektroskopie v roztoku deuterovaných rozpouštědel (THF- $d_8$ ,  $C_6D_6$ ) a připravené monokrystalické materiály byly dále charakterizovány pomocí XRD analýzy, která přinesla důležité informace o struktuře sloučenin. Pozorovat lze zejména trend, kdy s rostoucím atomovým poloměrem centrálního atomu M, dochází ke zkracování meziatomových vzdáleností M-S, a tím ke zvyšování míry intramolekulární interakce.

**Klíčová slova:** hybridní ligandy, SNOOPY ligand, komplexy 14. skupiny, NMR, XRD

## **Annotation**

This master thesis deals with the issue of *N,N'*-bis(5,5-dimethyl-2-phosphino-2-thio-1,3-dioxan-2-yl)ethylenediamine twice deprotonated as a ligand in reactions with compounds containing elements 14 groups. The aim is, in particular, to create a five-membered cycle with a central element of group 14 in oxidation state IV and four compounds with a central element of group 14 in oxidation state II. All prepared compounds were characterized by NMR spectroscopy in a solution of deuterated solvents (THF- $d_8$ ,  $C_6D_6$ ), and the prepared monocrystalline materials were further investigated by XRD analysis, which provided important information on the structure of the compounds. In particular, a trend can be observed, when the increasing atomic radius of the central atom *M*, reduces the inter-atomic distances of M-S, and thus increases the intramolecular interaction rate.

**Keywords:** hybrid ligands, SNOOPy ligands, 14th group complexes, NMR, XRD



# OBSAH

Úvod.....	13
1 Teoretická část.....	14
1.1 Hybridní ligandy a jejich komplexy.....	14
1.2 Ligandy typu ethylendiaminu .....	15
1.3 Amidické ligandy .....	18
1.4 Amidy 14. skupiny .....	18
1.4.1 Amidostannany .....	19
1.4.1.1 Transmetallace .....	19
1.4.1.2 Transaminace .....	20
1.4.1.3 Adice na násobné vazby E=N .....	20
1.4.1.4 „Ene“ reakce.....	21
1.4.1.5 Syntéza P-N-Si-S kruhu .....	22
1.5 Bisamidy 14. skupiny.....	23
1.5.1 Bisamidy 14. skupiny obsahující atom P, S.....	24
1.6 Chelátující bisamidy 14. skupiny.....	25
1.6.1 Příprava M(IV) .....	25
1.6.1.1 Příprava bisamidů-dihalogenidů .....	25
1.7 Příprava M(II) .....	27
1.8 Sloučeniny typu SNOOPY.....	30
1.8.1 Bis(fosfinoselenový) diamin.....	30
1.9 Cíle .....	32
2 Experimentální část.....	33
2.1 Použité techniky a metody .....	33
2.1.1 Syntéza.....	33
2.1.2 NMR spektroskopie .....	33
2.1.3 Rentgenostrukturní analýza .....	34
2.2 Příprava sloučenin.....	35
2.2.1 Příprava sloučeniny 1.....	35
2.2.2 Příprava sloučeniny 2.....	35
2.2.3 Příprava sloučeniny 3.....	36
2.2.4 Příprava sloučeniny 4.....	37
2.2.5 Příprava sloučeniny 5.....	38

2.2.6	Příprava sloučeniny 6.....	39
2.2.7	Příprava sloučeniny 7.....	39
2.2.8	Příprava sloučeniny 8.....	40
2.2.9	Příprava sloučeniny 9.....	41
2.2.10	Příprava sloučeniny 10.....	42
2.2.11	Příprava sloučeniny 11·LiI.....	43
2.2.12	Příprava sloučeniny 12.....	44
2.2.13	Příprava sloučeniny 13.....	45
2.2.14	Příprava sloučeniny 14.....	46
2.2.15	Příprava sloučeniny 15.....	47
2.3	Krystalografická data .....	48
3	Výsledky a diskuze.....	52
3.1	Diamidy prvků 14. skupiny.....	54
3.2	Tetraamidy .....	65
3.3	Sloučeniny s centrálním prvkem 14. skupiny v oxidačním stavu II .....	71
4	Závěr .....	80
5	Seznam použité literatury .....	82

## Seznam tabulek

<b>Tabulka 1</b> Krystalografická data pro sloučeniny 2, 3, 4.....	48
<b>Tabulka 2</b> Krystalografická data pro sloučeniny 5, 8, 9.....	49
<b>Tabulka 3</b> Krystalografická data pro sloučeniny 10, 11, 12.....	50
<b>Tabulka 4</b> Krystalografická data pro sloučeniny 13, 14 a 15 .....	51
<b>Tabulka 5</b> vybraná nejdůležitější data pro sloučeniny 2, 3, 4, 5, 8, 9 a diamid diiodid cíničitý .....	63
<b>Tabulka 6</b> vybraná nejdůležitější data pro sloučeniny 11·LiI, 12 a 14.....	71
<b>Tabulka 7</b> vybraná nejdůležitější data pro sloučeniny 6, 10, 13 a 15.....	78

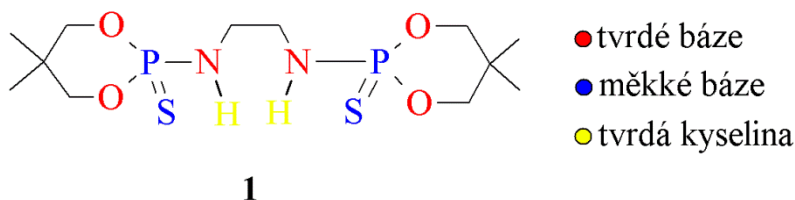
## SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

AIBN	azo-bis(isobutyronitril)
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	benzen
C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	deuterovaný benzen
d	dublet
dd	dublet dubletu
dipp	diisopropylfenyl
DMSO	dimethylsulfoxid
Et <sub>2</sub> O	diethylether
m	multiplet
M	kov
M	molární koncentrace mol·l <sup>-1</sup>
NMR	nukleární magnetická rezonance
q	kvintet
s	singlet
t	triplet
TEA	triethylamin
THF	tetrahydrofuran
THF-d <sub>8</sub>	deuterovaný tetrahydrofuran
X	halogen
XRD	rentgenostrukturní analýza

## Úvod

V poslední době jsou moderními trendy v chemii koordinačních a organokovových sloučenin různé typy stabilizací centrálních kovů v netradičních oxidačních stavech. Pro tento účel se využívají zejména chelatující hybridní ligandy, tedy ligandy, obsahující se své molekule více donorových atomů, nejčastěji heteroatomů O, N, P, S.

Pro obdobný účel byl v této diplomové práci vybrán ligand, s pracovním názvem SNOOPy, který lze snadno syntetizovat i charakterizovat pomocí NMR spektroskopie, ale především, splňující definici hybridního ligandu s rovinou symetrie, obsahující ve své struktuře atom síry, dusíku, dvou kyslíků a fosforu. Funkční skupiny obsahující tyto atomy se dají podle Pearsonovy teorie měkkých a tvrdých kyselin a zásad rozdělit do skupin, což je znázorněno na obrázku 1.



**Obrázek 1** SNOOPy ligand z pohledu HSAB teorie

Díky tomu, lze u tohoto ligandu předpokládat velmi pestré reaktivitu, a to v první řadě možnost abstrakce dvou relativně kyselých vodíků NH skupin, a dále možnost tak na atomy dusíku vázat tvrdé kyseliny, čímž se především zabývá tato diplomová práce. K tomuto účelu byla vybrána skupina prvků 14. skupiny zejména kvůli možnosti stabilizovat tyto prvky v netradičních oxidačních stavech.

Teoretická část této práce (viz níže) schematicky shrnuje poznatky o amino-, amido-bisamido- ligandech a jejich derivátech, a to i v chelatujícím uspořádání, které jsou relevantní pro tuto práci. Stejným způsobem jsou popsány sloučeniny těžších prvků 14. skupiny, které obsahují dusíkaté ligandy. Záměrem tohoto schematického shrnutí je nastínit četnější možnosti interakce SNOOPy ligandu s kovy periodického systému zejména v návaznosti na sloučeniny kovů 14. skupiny. Ostatní části této diplomové práce potom rozebírají experimentální výsledky v této oblasti chemie.

# 1 Teoretická část

## 1.1 Hybridní ligandy a jejich komplexy

Hybridní ligandy jsou bi- nebo polydentátní ligandy, které ve své molekule obsahují dva nebo více různých donorových atomů podle Pearsonovy teorie měkkých a tvrdých kyselin a zásad, HSAB<sup>[1]</sup>. Ligandy, obsahující tyto donorové atomy, heteroatomy (nejčastěji S, N, O, P), se mohou právě díky rozdílným vlastnostem atomů koordinovat k centrálnímu atomu různými způsoby. Ligandy mohou být chemicky odlišné, i když mají stejný donorový atom (např.: amin/amid, imin/imid). Donorové funkce jsou vybírány tak, aby byly neodmyslitelně kontrastní. Kombinace měkkých a tvrdých donorových atomů v jednom ligandu je velkou snahou poslední doby, neboť to vede k novým a nebývalým vlastnostem výsledných kovových komplexů, které se v čistých homofunkčních ligandech nenacházejí. Možnost vytvoření hemilabilní koordinace hybridních ligandů se v dnešní době uplatňuje zejména u katalytických cyklů.<sup>[2,3]</sup>

Mezi reprezentativní zástupce hybridních ligandů patří *P,O*-ferrocenové ligandy. Nejjednodušším z této skupiny ligandů je ligand 1-(difenylofosfino)-1'-hydroxyferrocen, z kterého byl například připraven palladnatý komplex, který obsahuje můstkující atomy kyslíku [schéma 1 (A)].<sup>[4]</sup>

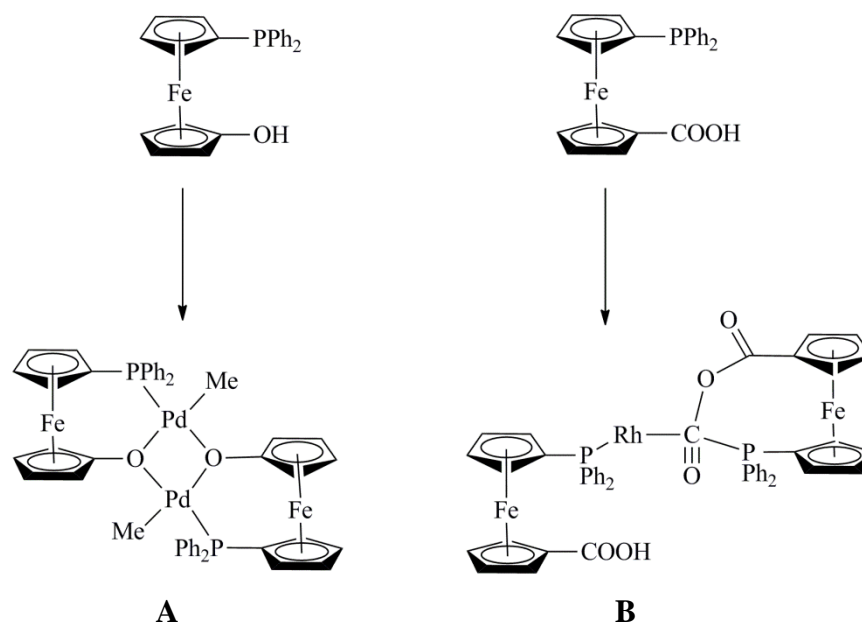
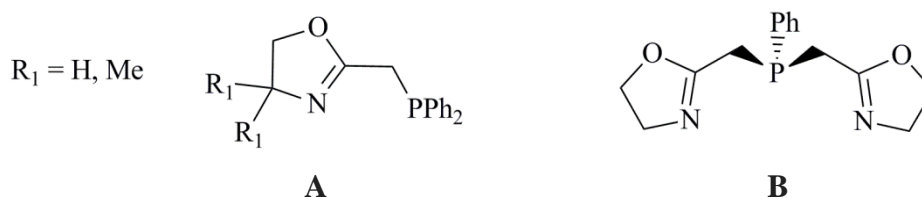


Schéma 1 vybrané hybridní *P,O*-ferrocenové ligandy a jejich komplexy

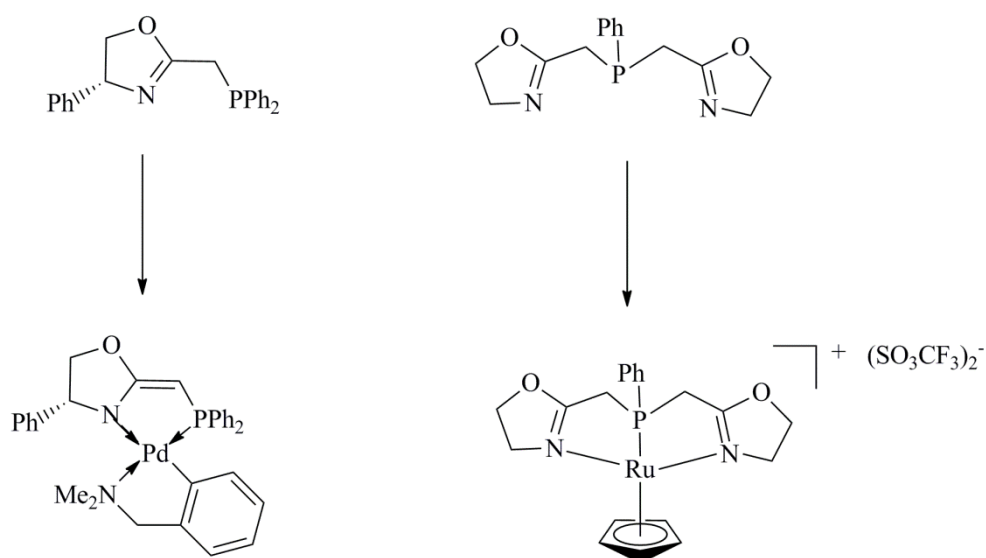
Dalším hybridním *P,O*-ligandem může být kyselina 1'-(difenylfosfino)ferrocen-1-karboxylová. Tento ligand se může koordinovat třemi různými způsoby. S měkkými kyselinami se chová jako jednoduchý *P*-donorový ligand<sup>[5]</sup>, s tvrdými kyselinami se chová naopak jako jednoduchý *O*-donorový ligand<sup>[6]</sup>. V rhodném komplexu se však tato kyselina váže jako *P,O*- donorový ligand [schéma 1 (B)]<sup>[7]</sup>.

Jako další můžou hybridní ligandy reprezentovat fosfor-oxazolinové ligandy. A to buď jako bidentátní P,N [Obr. 2 (A)] či tridentátní N,P,N [(Obr. 2 (B))] ligandy.



**Obrázek 2** bi- a tridentátní fosfor-oxazolinové ligandy

Pro zkoumání jejich koordinačních vlastností byly použity reakce za vzniku komplexů palladia a ruthenia (schéma 2)<sup>[3]</sup>.



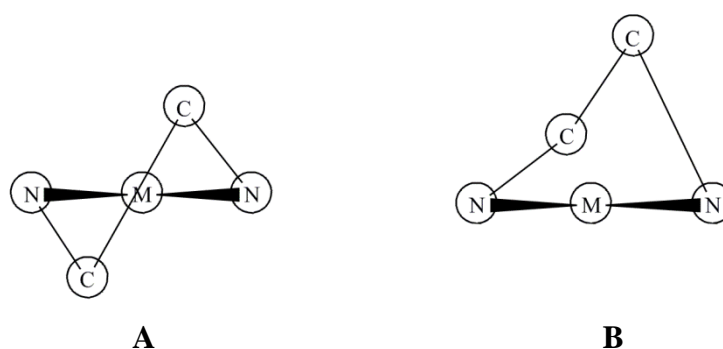
**Schéma 2** vybrané hybridní fosfor-oxazolinové ligandy a jejich komplexy

## 1.2 Ligandy typu ethylendiaminu

Ethylendiamin je bezbarvá kapalina charakteristického zápachu. Vyrábí se především reakcí 1,2-dichlorethanu s kapalným amoniakem při teplotě 100°C. Meziproduktem tohoto procesu zvaného EDC je dihydrochlorid bisammonia, který musí být neutralizován hydroxidem sodným za vzniku chloridu sodného a ethylendiaminu. Vedlejšími

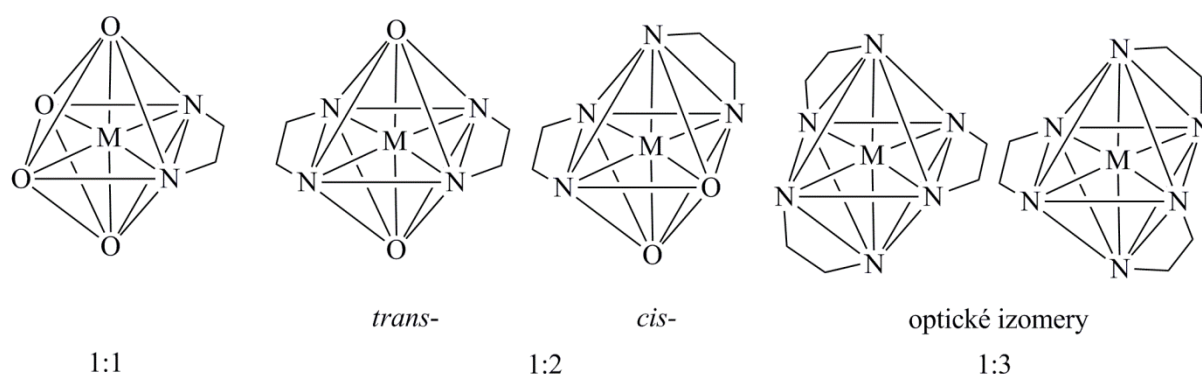
produkty při této syntéze jsou vyšší oligomery diethylentriamin (DETA) a triethyltetraamin (TETA). Dále může být ethylendiamin vyráběn reakcí ethanolaminu s amoniakem a vodíkem na niklovém či kobaltovém katalyzátoru při 20 MPa a 150-230°C.<sup>[8]</sup>

Neutrální ethylendiamin je chelátující ligand, který vytváří velké množství komplexů s různými kovy (např.: Pt, Co, Ni, Cu, Cr, Pd...). Jsou známy případy, kde vystupuje jako monodentátní či jako můstkový ligand, obvykle ale působí jako bidentátní ligand. Vzniklý pětičlenný chelátový kruh může existovat ve dvou odlišných konformacích: symetrická *gauche* konformace [obr. 3 (A)] nebo jako asymetrická konformace [obr. 3 (B)], kdy první konformace s úhlem N-M-N okolo 85° je však běžnější.



**Obrázek 3** symetrická a asymetrická konformace pětičlenného chelátového kruhu v ethylendiaminových komplexech

Ve vodných roztocích tvoří ethylendiamin nejběžněji oktaedrické komplexy s poměrem kov/ligand 1:1, 1:2 či 1:3. Zbývající koordinační místa jsou obsazeny molekulami vody [obr. 4]<sup>[9]</sup>.

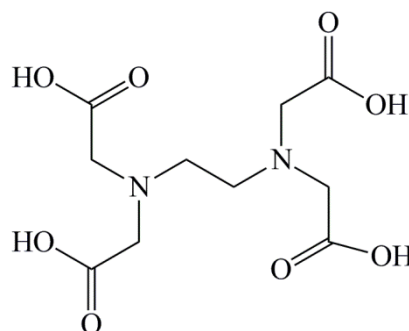


**Obrázek 4** oktaedrické komplexy ethylendiaminu

Jeho nejvýznamnějším derivátem je ethylendiamintetraoctová kyselina (EDTA) [obr. 5], která ve své deprotonované formě  $\text{EDTA}^{4-}$  může tvořit čtyři nebo až šest vazeb ke kovovému atomu kovu, a to přes čtyři karboxyláty a dva aminy. Tato aminopolykarboxylová kyselina je tedy chelatační činidlo, které může vytvářet stabilní, ve vodě nerozpustné, kovové



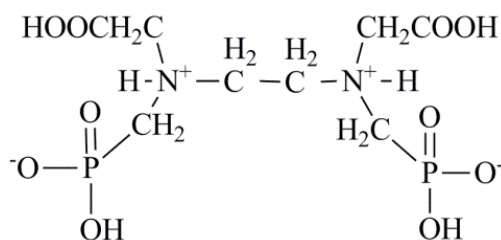
komplexy s kovy v oxidačním stavu II a III. Tyto komplexy značně mění reaktivitu centrálních atomů, čehož se využívá v řadě průmyslových procesů, jako například čištění usazenin či odstraňování vodního kamene. EDTA byla poprvé syntetizována v roce 1935 Münzem, a to reakcí ethylendiaminu a kyseliny chloroctové<sup>[10]</sup>, v dnešní době však většinová produkce této sloučeniny vychází z reakce ethylendiaminu, formaldehydu a kyanidu sodného<sup>[11]</sup>.



**Obrázek 5** ethylendiamintetraoctová kyselina

Dalším velmi významným derivátem ethylendiaminu je tetramethylethylenediamin (TMEDA), který vzniká nahrazením čtyř vodíků ethylendiaminu čtyřmi methylovými skupinami. Je to bidentátní terciální aminová Lewisova báze. TMEDA se používá jako aditivum ke stabilizaci a aktivaci organokovových činidel a anorganických solí, která dezintegruje většinou oligomerní nebo polymerní útvary na jednoduché mononukleární nebo dinukleární částice. Dále zvyšuje rychlost methylace různých aromatických a nenasycených systémů, a to především po smíchání s *n*-BuLi, kdy se atomy lithia koordinují dusíky, a vzniká tak sloučenina s výrazně vyšší reaktivitou, čímž také ovlivňuje regioselektivní výsledek těchto reakcí.

Jako další ligand ze skupiny derivátů ethylendiaminu lze zmínit například ethylenediamin-*N,N'*-diacetát-*N,N'*-di(methylfosfonová) kyselina neboli EDAMP [obr. 6], která může také vázat atom kovu čtyřmi nebo až šesti vazbami a to přes karboxyláty, aminy či fosfáty<sup>[12]</sup>.



**Obrázek 6** ethylenediamin-*N,N'*-diacetát-*N,N'*-di(methylfosfonová) kyselina

### 1.3 Amidické ligandy

Amidické ligandy, obecného vzorce  $-N(R)R'$ , kde  $R'$  a  $R$  označuje buď stejné, či odlišné substituenty, a to alkylové, arylové nebo silylové (zejména  $SiMe_3$ ) skupiny patří podle metody CBC<sup>[13]</sup> do skupiny ligandů X. Jsou to záporně nabitě, tedy aniontové ligandy, které interagují s kovovým centrem prostřednictvím 2-elektronové kovalentní vazby složené z 1 elektronu pocházejícího z kovu a 1 elektronu z ligandu. Ligandy X tedy dodávají jeden valenční elektron kovovému centru. Dalšími příklady ligandů X jsou například halogenidy či hydroxylová skupina.

Po navázání amidického ligandu na kovové centrum tedy vzniká koordinační sloučenina, přičemž na kovové centrum mohou být tyto ligandy vázány dvěma způsoby. Buď jako terminální, kde amidické ligandy poskytují 2 až 4 valenční elektrony kovu, nebo jako můstkové, kde poskytují až 4 valenční elektrony kovu. Objemné ligandy mají k tvoření můstků menší tendenci.

Jednou z nejpoužívanějších skupin amidických ligandů jsou bezesporu bis(trimethylsilyl) amidy [obr. 7].



**Obrázek 7** bis(trimethylsilyl) amid

Sloučeniny obsahující tyto amidy byly připraveny od téměř všech kovů periodického systému. Jako příklad lze uvést například bis(trimethylsilyl)amid lithný, což je bezbarvá pevná látka nestabilní na vzduchu. Stabilní je ovšem v atmosféře dusíku, ve které se musí i syntetizovat, a to reakcí bis(trimethylsilyl)aminu s *n*-butyllithiem v hexanu či diethyletheru při 20°C<sup>[14]</sup>.

### 1.4 Amidy 14. skupiny

Amidy 14. skupiny jsou velice kontroverzní problematikou anorganické chemie. Zatímco sloučenin obsahujících vazbu Si-N je v literatuře k nalezení nepočítaně, sloučenin obsahujících vazbu Ge-N či Pb-N se v literatuře vyskytuje naopak velmi málo. Z tohoto

důvodu byly pro ilustraci přípravy, vazebných možností a použití amidů 14. skupiny vybrány sloučeniny obsahující vazbu Sn-N, tedy „amidostannany“, popřípadě amidostannyleny.

### 1.4.1 Amidostannany

Amidostannany, sloučeniny obsahující kovalentní vazbu Sn-N, se obvykle připravují transmetallací (schéma 3A), transaminací (schéma 3B), adicí na násobné vazby dusíku (schéma 3C) či „ene“ reakcí (schéma 3D). Vznikající sloučeniny jsou velmi reaktivní vůči vzdušné vlhkosti a oxidu uhličitému, proto musí být tyto syntézy prováděny v inertní atmosféře.

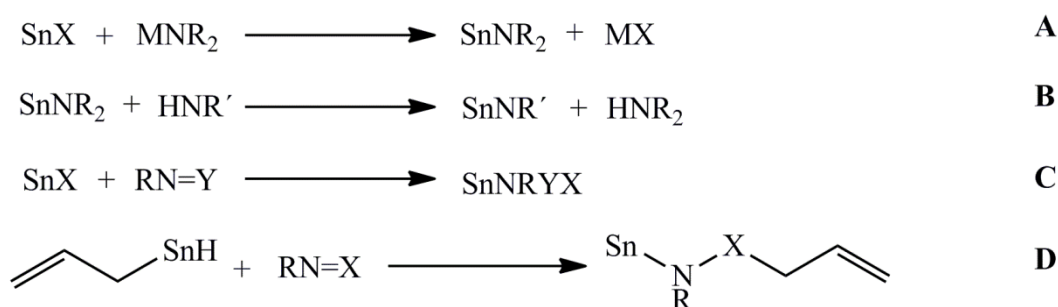


Schéma 3 obecná příprava amidostannanů

#### 1.4.1.1 Transmetallace

Amidostannany nemohou být podobně jako alkoxytannany připraveny azeotropickou dehydratací oxidu a aminu ( $pK_a$  cca 35). Jedinou, důležitou výjimkou je příprava *N*-tributylstannylpyrrolu. Tato sloučenina se vyrábí azeotropickou dehydratací bis(tributylcín) oxidu pyrrolem nebo zahříváním tributylcínmethoxidu s pyrrolem (schéma 4). Důvodem možnosti využití této přípravy je fakt, že pyrrol je silná kyselina ( $pK_a$  15).

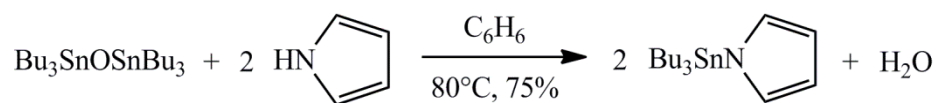
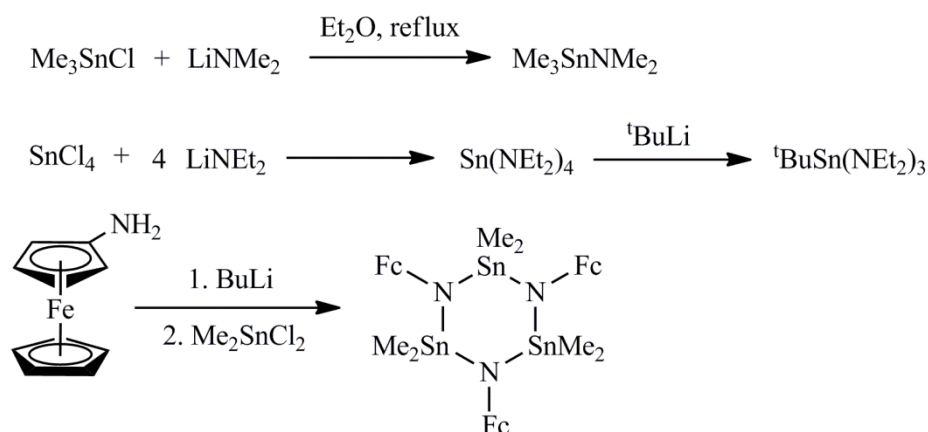


Schéma 4 příprava *N*-tributylstannylpyrrolu

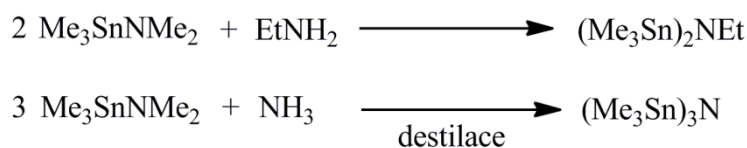
Příprava amidostannanů transmetallací obvykle probíhá reakcí organocínitých sloučenin (např. halogenidu) s amidy kovů sloučeninou. Aminy musí být nejprve převedeny na jejich nukleofilnější deriváty, a to obvykle alkalickým kovem, nejčastěji lithiem. Po reakci aminů s *n*-butyllithiem, vznikají tedy amidy lithné, které pak reagují s halogenidy cínu (schéma 5). Na tyto reakce mohou být použity i amidohořčnaté či amidokřemičité sloučeniny.



**Schéma 5** příklady příprav amidostannanů transmetallací

### 1.4.1.2 Transaminace

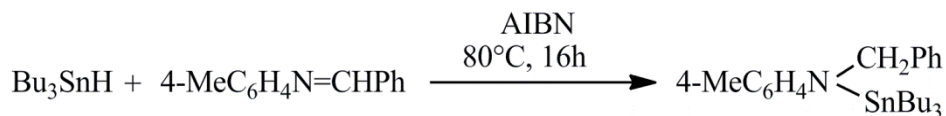
Transaminační reakce jsou všestranné procesy. Jsou reverzibilní, provádějí se za mírných podmínek a za dobrého výtěžku a obvykle se řídí oddestilováním veškerého těkavějšího aminu. Příklady těchto reakcí jsou uvedeny ve schématu 6.



**Schéma 6** příklady příprav amidostannanů transaminací

### 1.4.1.3 Adice na násobné vazby E=N

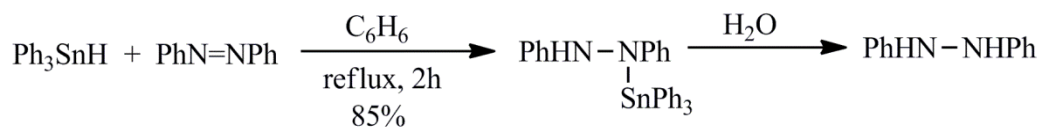
Do této skupiny příprav amidostannanů patří reakce hydridu cínu s iminem. Iminy jsou organické sloučeniny obsahující ve své struktuře atom dusíku vázaný dvojnou vazbou na atom uhlíku,  $\text{RN}=\text{CR}'_2$ . Jako další mohou hydridy cínu reagovat s azo sloučeninami, tedy  $\text{RN}=\text{NR}$ . Trialkylcínitité hydridy však reagují s iminy pouze v přítomnosti azo-bis(isobutyronitrilu) (AIBN) nebo za katalýzy Lewisovou kyselinou, jako je například chlorid zinečnatý (schéma 7).



**Schéma 7** příprava amidostannanů; adice hydridu na imin

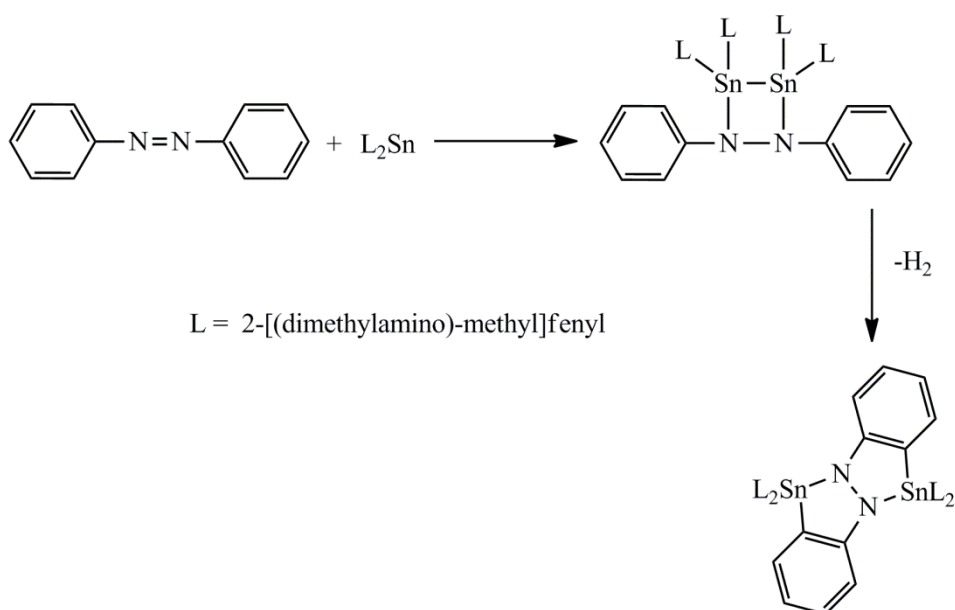
Trialkylcínitité hydridy po reakci s azoareny a následné hydrolyze poskytují jako produkt hydroazoareny v dobrém výtěžku. V přítomnosti katalyzátoru AIBN se reakce řídí

radikálovým mechanismem. Bez přítomnosti katalyzátoru se volné stannylové radikály zapojují a přenos elektronu poskytuje radikálový iontový pár  $\text{Ar}_2\text{N}_2^{\bullet-} \text{R}_3\text{SnH}^{\bullet+}$ . Výsledný produkt vzniká rekombinací tohoto iontového páru (schéma 8)<sup>[15]</sup>.



**Schéma 8** příprava amidostannanů; adice hydridu na azobenzenu

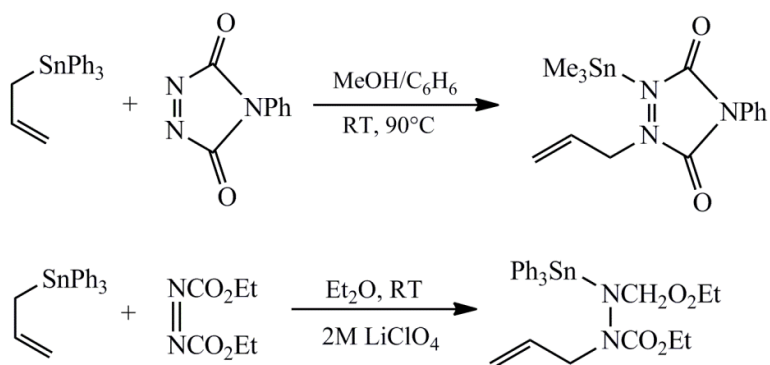
Dále se do této skupiny připravují reakce, kde v prvním kroku dochází k reakci azobenzenu se stannylem ze vzniku symetrického planárního čtyřčlenného 1,2-diazastanna cyklu, a následně, v druhém kroku reakce, k aktivaci C-H vazeb v *ortho*-pozicích azobenzenu za současněho přeskupení cyklu a disociace vazby Sn-Sn dochází ke vzniku amidostannanů. Příkladem této reaktivity je syntéza uvedená roku 2009<sup>[16]</sup> (schéma 9).



**Schéma 9** Příprava amidostannanů; adice stannylenu na azobenzenu

#### 1.4.1.4 „Ene“ reakce

„Ene“ reakce je například chemická reakce mezi allylovým vodíkem allylstannanu a sloučeninou obsahující vícenásobnou vazbu, v našem případě tedy azo sloučeninou. Jakékoliv konkurenční reakce zahrnující posun vodíku nebo uzavření kruhu s 1,2-migrací stannylové skupiny jsou vyloučeny v případě, že cín nese elektronegativní substituenty, a reakce jsou silně akcelerovány díky vysokým koncentracím chloristanu lithného (schéma 10).



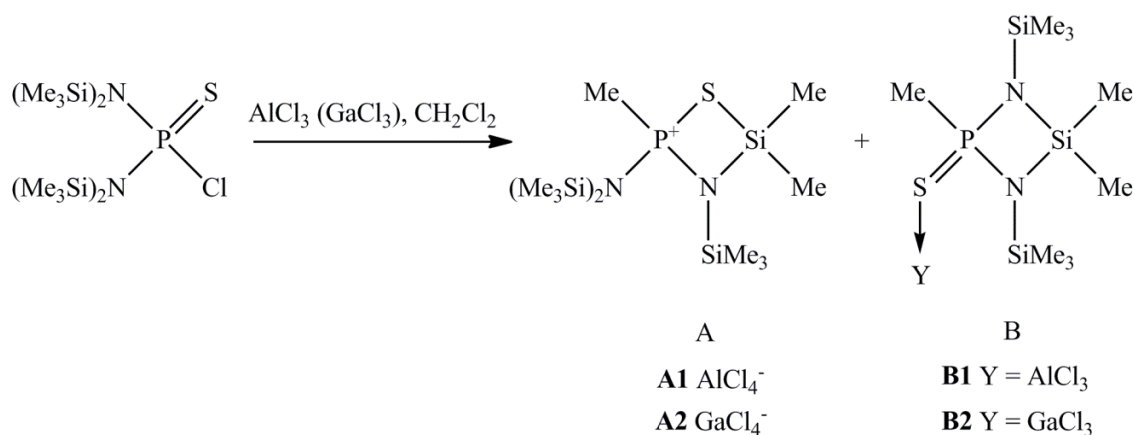
**Schéma 10** příprava amidostannanů; „ene“ reakce

Mimo tyto způsoby příprav amidostannanů existuje ještě několik příkladů syntéz amidoorganocínitých sloučenin z diamido- či diorgano cínatých sloučenin. Atom cínu v diamidu cínatém může být alkylován ethylbromidem nebo jodidem<sup>[15]</sup>.

#### 1.4.1.5 Syntéza P-N-Si-S kruhu

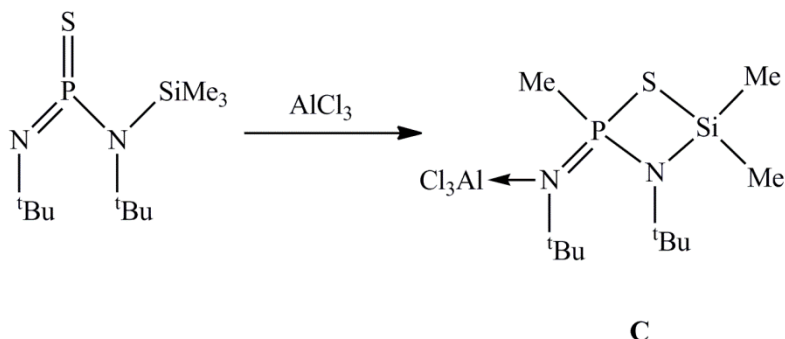
Z důvodu snahy přiblížení problematiky užšího zaměření vzhledem k záměrům, se tato práce dále zaměřuje zejména na amidy 14. skupiny obsahující ve své molekule čtyřčlenný cyklus P-N-M-S, kde M = těžší prvek 14. skupiny.

První zmínka o amidech 14. skupiny obsahující se své struktuře čtyřčlenný kruh typu P-N-Si-S pochází z roku 1990, kdy se podařilo reakcí bis(bis(trimethylsilyl)amino)thiofosforyl chloridu s ekvimolárním množstvím Lewisovy kyseliny ( $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{GaCl}_3$ ) v  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  za laboratorní teploty právě tento typ kruh připravit. Touto popsanou reakcí vzniká směs produktů **A** a **B** v poměru 4:1, respektive **2A** (20%) a **2B** (40%), které byly izolovány krystalizací. Zahřátím jejich roztoku na  $80^\circ\text{C}$ , dochází k eliminaci  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  ze sloučeniny **A** a dochází k téměř kvantitativní tvorbě sloučeniny **B1** nebo **B2** (schéma 11).



**Schéma 11** Syntéza P-N-Si-S kruhu 1

V témže článku autoři syntetizovali ještě jeden čtyřčlenný kruh P-N-Si-S. Jednalo se o reakci [(*t*-butyl(trimethylsilylamino))](*t*-butylimino)thiofosforanu s Lewisovou kyselinou AlCl<sub>3</sub>. Došlo ke vzniku termicky robustní (80°C) sloučeniny **C** (schéma 12) s výtěžkem 44 %.



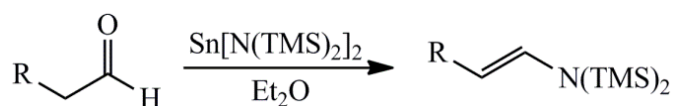
**Schéma 12** Syntéza P-N-Si-S kruhu 2

Sloučenina **A** a **C** představují první příklady obsahující mononukleární čtyřčlenný P-N-Si-S heterocyklus. Tvorba těchto heterocyklů **A** a **C** zahrnuje totožnou cyklizaci síry a křemíku spolu s 1,3-migrací methylové skupiny z křemíku na fosfor.

V souladu s jejich isovalentním vztahem vykazují sloučeniny **B2** a **C** pozoruhodně podobné strukturální rysy. Vazby Si-S vykazují meziatomové vzdálenosti typické pro jednoduché vazby, nicméně u délek vazeb Si-N došlo k jejich prodloužení, zatímco u délek vazeb P-N a P-S došlo naopak k jejich zkrácení.<sup>[17]</sup>

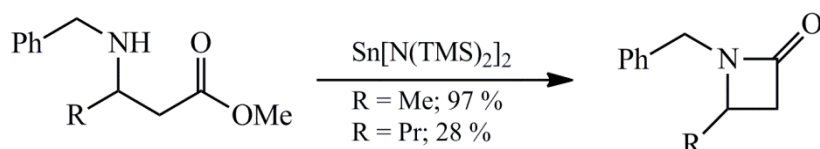
## 1.5 Bisamidy 14. skupiny

Jedním z nejzákladnějších bisamidů 14. skupiny je beze sporu „Lappertův stannylen“ neboli bis[*N,N*-bis(trimethylsilyl)amid cínatý, který byl poprvé připraven roku 1974 Lappertem reakcí SnCl<sub>2</sub> s hexamethyldisilazidem lithným v diethyletheru při 0°C<sup>[18]</sup> a připravuje se tak dodnes. Během přidávání LiN(TMS)<sub>2</sub> se reakční směs zahřeje a zbarví do tmavě červeno-oranžové barvy. Nakonec se bis[*N,N*-bis(trimethylsilyl)amid cínatý destiluje při teplotě 105-115°C jako červený olej, který za laboratorní teploty tuhne. Lappertův stannylen se prodává jako pevná látka, není pyroforický, přesto s ním musí být zacházeno v inertní atmosféře dusíku, a musí být skladován v chladničce z důvodu snadné hydrolyzy na oxid cínatý. Využívá se pro redukci azidů na primární aminy, dále podléhá reakci s alkyl- a arylhalogenidy, zejména pak s bromidy a jodidy. Může také převádět  $\alpha$ -nesubstituované aldehydy na *trans*-*N,N*-bis(trimethylsilyl)enaminy v 22-40% výtěžku (schéma 13). Se sterickejšími aldehydy ani ketony nereaguje.



**Schéma 13** reakce „Lappertova stannylenu“; syntéza enaminů

„Lappertovým stannylem“ mohou být dále převáděny estery na terciální amidy (v intramolekulární variantě této reaktivity mohou vznikat  $\beta$ -laktámy z  $\beta$ -aminoesterů (schéma 14)) nebo karboxylové kyseliny na sekundární či terciální amidy<sup>[19]</sup>.

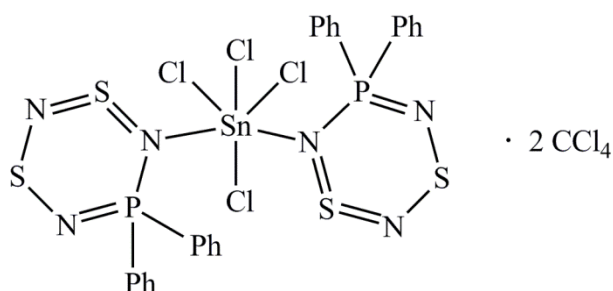


**Schéma 14** reakce „Lappertova stannylenu“; syntéza  $\beta$ -laktamů

Ze skupiny bis[*N,N*-bis(trimethylsilyl)amidů 14. skupiny lze dohledat ještě amidy germanaté a olovnaté. Oba tyto amidy se připravují obdobnou syntézou. Tedy reakcí  $\text{PbCl}_2$  či  $\text{GeCl}_2$ .dioxan s s hexamethyldisilazidem lithným<sup>[18]</sup>.

### 1.5.1 Bisamidy 14. skupiny obsahující atom P, S

O bisamidech 14. skupiny obsahující ve své struktuře atom fosforu a síry vázaný na atom dusíku je v literatuře k nalezení doposud jen jediná sloučenina, a to  $(\text{Ph}_2\text{PS}_2\text{N}_3)_2\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{CCl}_4$  (obr. 8). Příprava této uvedené sloučeniny vychází z nadbytku  $\text{SnCl}_4$  (1,0 M roztok v  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), který byl přidán k roztoku  $\text{Ph}_2\text{PS}_2\text{N}_3$  v 60 ml směsi pentan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  v poměru 5:1. Přidání  $\text{SnCl}_4$  vede k okamžitému odbarvení fialového roztoku a vzniku tmavě oranžové sraženiny, produktu.



**Obrázek 8**  $(\text{Ph}_2\text{PS}_2\text{N}_3)_2\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{CCl}_4$

Z výsledků rentgenostrukturní analýzy této sloučeniny lze vidět, že kruh N-P-N-S-N-S je planární. Vazebná vzdálenost mezi Sn-N je rovna 2,239 Å, a N-P je 1,648 Å, což odpovídá vzdálenostem pro jednoduchou vazbu. Úhel mezi atomy P-N-Sn je roven 134,6°. V <sup>31</sup>P NMR



spektroskopii lze pozorovat jediný signál, z čehož lze říci, že tato molekula obsahuje rovinu symetrie. Chemický posun signálu je 10,7 ppm<sup>[20]</sup>.

## 1.6 Chelátující bisamidy 14. skupiny

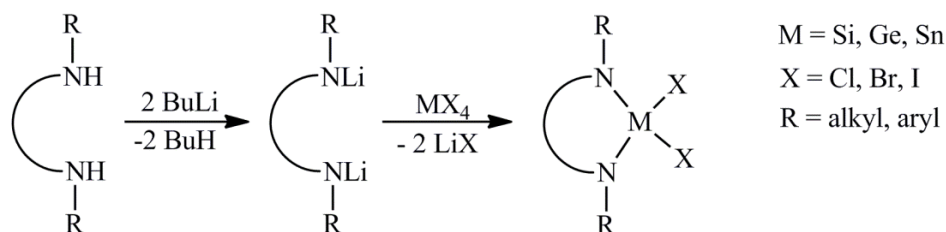
Jako chelátový efekt označujeme fakt, že komplexy obsahující jeden nebo více chelátových kruhů vykazují vyšší termodynamickou stabilitu a kinetickou inertnost než odpovídající komplexy bez chelátových ligandů.

Chelátujících bisamidů 14. skupiny je v literatuře k nalezení nepřehledné množství, a to jak pětičlenných, šestičlenných, tak i sedmičlenných kruhů. V této práci, s ohledem na její cíle, bude brán zřetel na skupinu chelátujících ligandů typu ethylendiaminu a budou rozděleny na dvě skupiny podle oxidačního stavu centrálního atomu na II a IV. U oxidačního stavu IV bude pozornost zaměřena zejména na dihalogenidy a jeden v literatuře popsán příklad, kdy prvek 14. skupiny je chelátován dvěma bisamidy.

### 1.6.1 Příprava M(IV)

#### 1.6.1.1 Příprava bisamidů-dihalogenidů

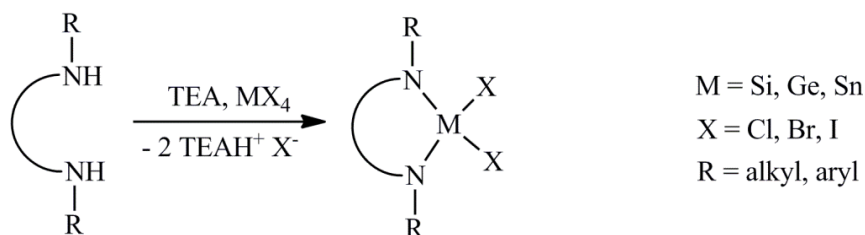
Syntéza pětičlenných chelátujících bisamidů-dihalogenidů 14. skupiny spočívá nejčastěji v reakci odpovídajícího diaminu s dvěma ekvivalenty *n*-BuLi, a následně halogenidem 14. skupiny v oxidačním stavu IV. Při těchto reakcích dochází nejprve k dilithiaci volného diaminu za současně eliminace dvou molekul *n*-butanu a následně po reakci s halogenidem prvku 14. skupiny vzniku nerozpustných halogenidů lithných a požadovaného produktu (schéma 15).



**Schéma 15** bisamidy-dihalogenidy v oxidačním stavu IV a jejich obecná příprava I

Další možnou syntézou chelátujících bisamidů-dihalogenidů 14. skupiny je obdobná příprava jako v předchozím případě. Zde se však k volnému diaminu přidává triethylenamin v nadbytku, a následně opět halogenid prvku 14. skupiny v oxidačním stavu IV. Dochází k eliminaci dvou molekul triethylammonium halogenidu a vzniku požadovaného produktu.

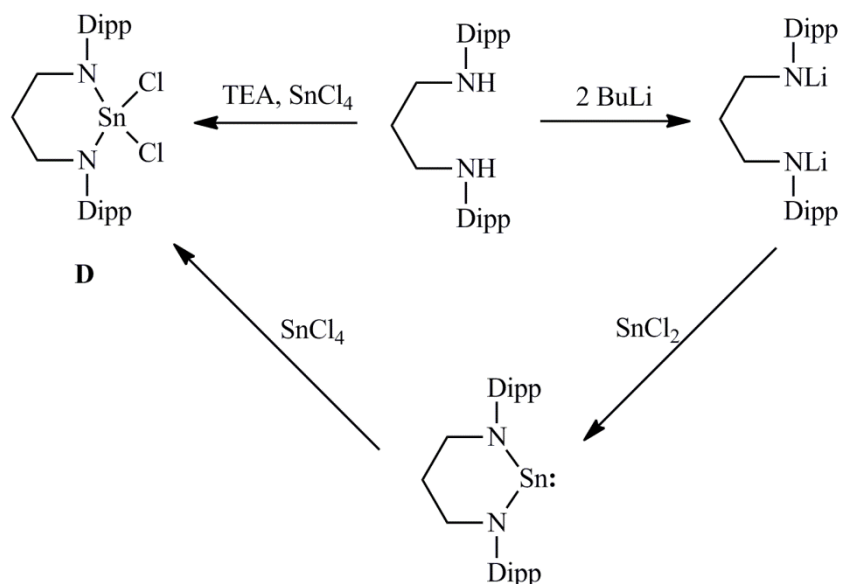
Triethylamin může být v tomto případě přidáván v nadbytku díky jeho nízkému bodu varu, který je roven 89°C, a možnosti jej tak z reakční směsi odpařit (schéma 16)<sup>[21-24]</sup>.



**Schéma 16** bisamidy-dihalogenidy v oxidačním stavu IV a jejich obecná příprava II

Další z možností příprav je syntéza z bisamidů s centrálním atomem 14. skupiny v oxidačním stavu II. Oxidací těchto sloučenin s halogenidy prvku 14. skupiny v oxidačním stavu IV vznikají bisamidy-dihalogenidy kovů.

Z konkrétních případů syntéz bisamidů-dihalogenidů 14. skupiny bude představena syntéza sloučeniny **D**, která byla publikována roku 2015. K syntéze této sloučeniny byly použity dvě z uvedených možností příprav, a to reakce odpovídajícího diaminu s chloridem cíničitým a triethylaminem a dále oxidace odpovídajícího stannylenu chloridem cíničitým (schéma 17).

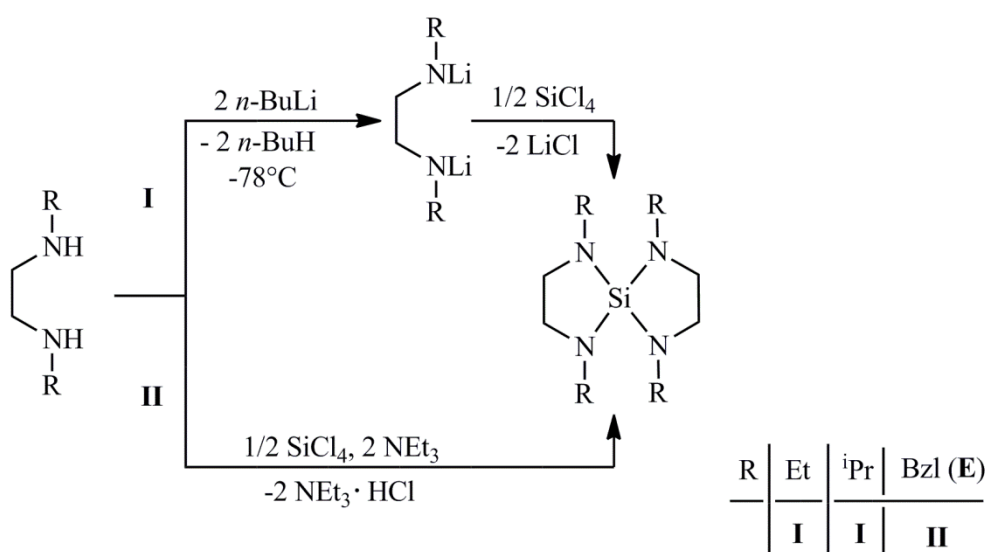


**Schéma 17** příprava sloučeniny **D**

Sloučenina **D** byla získána reakcí výchozího diaminu s triethylaminem v toluenu, ke kterému byl přidán chlorid cíničitý v *n*-hexanu při -78°C. Reakční směs byla míchána 3 dny. Následně byla odpařena, extrahována *n*-hexanem, zfiltrována a zahuštěna. Ochlazením roztoku na -25°C byly získány žluté krystaly v 28% výtěžku. Z výsledků rentgenostrukturní analýzy lze

vidět, že koordinační okolí atomu cínu tvoří tetraedr s vazebnými vzdálenostmi Sn-N 1,981 Å. Vazebné vzdálenosti k chlorovým substituentům jsou rozdílné a to Sn-Cl1 2,306 Å a Sn-Cl2 2,340 Å. V  $^{119}\text{Sn}$  NMR spektru byl nalezen jeden signál s chemickým posunem -179 ppm<sup>[22]</sup>.

Jedinou zmínkou v literatuře, kdy je prvek 14. skupiny chelatován dvěma bisamidy je článek z roku 1994, v němž autoři popisují dvě cesty vzniku tohoto tetraamidu. První cestou je nejprve lithiace výchozího diaminu dvěma ekvivalenty *n*-BuLi při -78°C, a následně reakce s půl ekvivalentem chloridu křemičitého. Druhou cestou vzniká tetraamid reakcí s půl ekvivalentem chloridu křemičitého a dvěma ekvivalenty triethylaminu, který slouží k odstranění HCl (schéma 18).



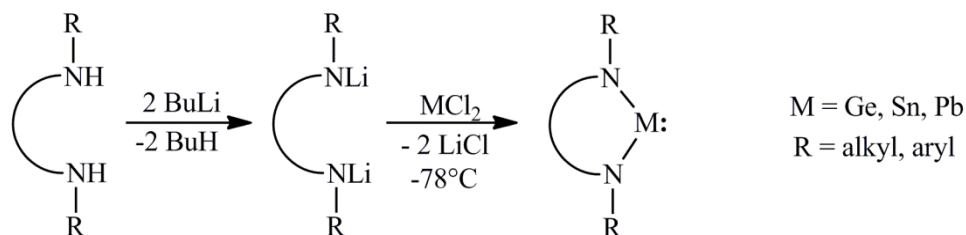
**Schéma 18** Příprava tetraamidu křemičitého

Sloučenina **E** byla charakterizována pomocí rentgenostrukturní analýzy, kde lze pozorovat vazebné vzdálenosti Si-N, které jsou téměř stejné pro všechny čtyři atomy dusíku, Si-N 1,700 Å-1,705 Å. Dále byla sloučenina **E** popsána pomocí NMR spektroskopie, kde v  $^{29}\text{Si}$  NMR spektru lze vidět chemický posun -30,12 ppm<sup>[25]</sup>.

## 1.7 Příprava M(II)

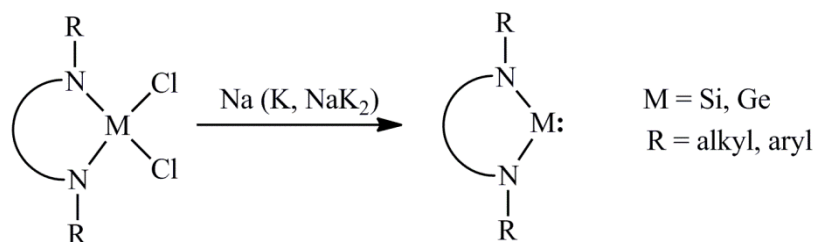
Syntéza chelatujících bisamidů (germylenů, stannulenů a plumbylenů) je obdobná jako při přípravě bisamidů dihalogenidů v oxidačním stavu IV. Nejčastěji vychází z odpovídajícího volného diaminu, který v prvním kroku reaguje s dvěma ekvivalenty *n*-BuLi, za současně eliminace dvou molekul *n*-butanu. V druhém kroku se k lithné sloučenině, meziprojektu této reakce, přidá chlorid kovu 14. skupiny v oxidačním stavu II. Dochází k eliminaci dvou

molekul chloridu lithného a vzniku požadovaného produktu (schéma 19). Druhý krok reakce probíhá za nízkých teplot (-78°C) [22,26,27].



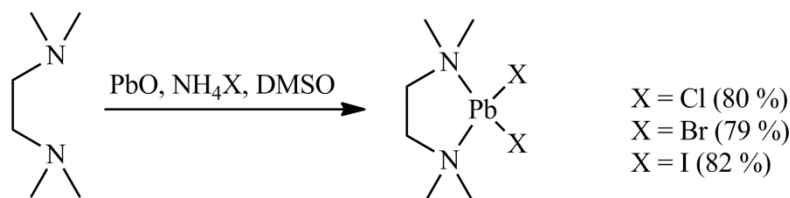
**Schéma 19** bisamidy v oxidačním stavu II a jejich obecná příprava I

Další z možností příprav těchto sloučenin je redukce již připraveného bisamidu dichloridu. Tyto redukce jsou použitelné pro silyleny a germyleny. Stannyleny a plumbyleny se touto metodou nepřipravují. Redukce jsou prováděny alkalickými kovy, přesněji lithiem, draslíkem nebo jejich slitinou NaK<sub>2</sub> (schéma 20) [21,23].



**Schéma 20** bisamidy v oxidačním stavu II a jejich obecná příprava II

Dihalogenidy olovnaté s koordinovaným *N*-substituovaným ethylendiaminem se získávají z oxidu olovnatého a halogenidu amonného. Reakční směs z obsahující výchozí diamin, oxid olovnatý, halogenid amonný a DMSO je zahřívána na vzduchu na 80°C a míchána do úplného rozpuštění oxidu olovnatého (8-10 min.). Krystaly produktu byly získány stáním čirého bezbarvého roztoku po dobu 2 hod. Následně byly promyty *i*-PrOH a sušeny ve vakuu za laboratorní teploty (schéma 21).

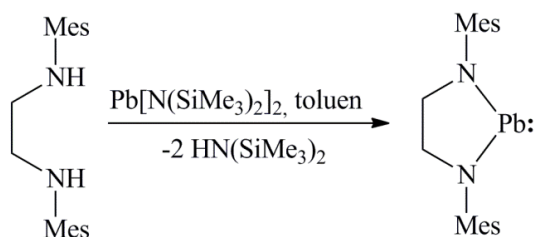


**Schéma 21** příprava dihalogenidu olovnatého s koordinovaným *N*-substituovaným ethylendiaminem

Z rentgenostrukturní analýzy lze vidět, že atomy jodu tvoří nevazebné interakce s atomem olova od další vzorcové jednotky, a tvoří tak polymerní řetězce. Koordinační okolí olova je

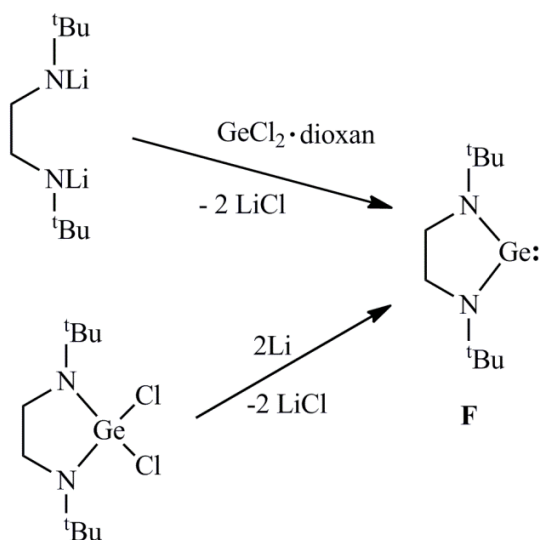
velmi nepravidelné, a dalo by se označit za pseudo-trigonální koordinaci. Vazebné vzdálenosti Pb-N jsou stejné, a to 2,638 Å. Za to všechny čtyři vazebné vzdálenosti k atomům jodu jsou rozdílné a svou hodnotou se pohybují v rozmezí 3,216-3,311 Å. Z  $^1\text{H}$  NMR spektroskopie lze vidět posun  $\text{CH}_3$  a  $\text{CH}_2$  skupiny k nižšímu poli oproti volnému ligandu o 0,15-0,30, respektive o 0,20-0,40 ppm. Koordinace aminoskupiny ke kovu vede ke zvýšení kyselosti methylových a methylenových protonů sousedících s aminoskupinou<sup>[28]</sup>.

Poslední možností přípravy plumbylenů je transaminace výchozího diaminu s bis[*N,N*-bis(trimethylsilyl)amidem] olovnatým v toluenu za laboratorní teploty při současně eliminaci dvou molekul bis(trimethylsilyl)aminu (schéma 22)<sup>[27]</sup>.



**Schéma 22** příprava plumbylenů

Z konkrétního případu bude uvedena syntéza sloučeniny **F** z roku 1992. K syntéze této sloučeniny byly použity dvě z uvedených obecných příprav. První přípravou je reakce  $\text{GeCl}_2 \cdot \text{dioxan}$  s odpovídající dilithnou sloučeninou. Druhým případem pak redukce bisamidu-dichloridu germaničitého lithiem (schéma 23).



**Schéma 23** příprava sloučeniny **F**

Z výsledků rentgenostrukturní analýzy sloučeniny **F** lze vidět, že pětičlenný kruh N-C1-C2-N-Ge je planární. Vazebné vzdálenosti Ge-N jsou stejné a odpovídají hodnotě 1,833 Å, vazebný úhel N-Ge-N má hodnotu 80°<sup>[21]</sup>.

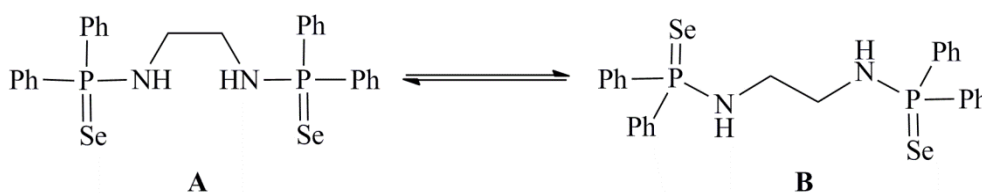
## 1.8 Sloučeniny typu SNOOPY

Z důvodu snadné přípravy a velkého počtu heteroatomů, které ligand SNOOPY obsahuje, a díky kterým lze i snadno charakterizovat byl vybrán pro záměr této diplomové práce.

Přestože byl již *N,N'*-bis(5,5-dimethyl-2-fosfino-2-thio-1,3-dioxan-2-yl)ethylen diamin **1** v literatuře popsán<sup>[29]</sup>, doposud nebyl použit v koordinační chemii. Z tohoto důvodu byla pro popis reaktivity vybrána strukturně obdobná sloučenina bis(fosfinoselenový) diamin, na které je prezentovaná jak tedy reaktivita toho typu sloučenin, tak možnost zapojení atomu selenu (v případě této diplomové práce atomu síry) do koordinace k centrálnímu kovu.

### 1.8.1 Bis(fosfinoselenový) diamin

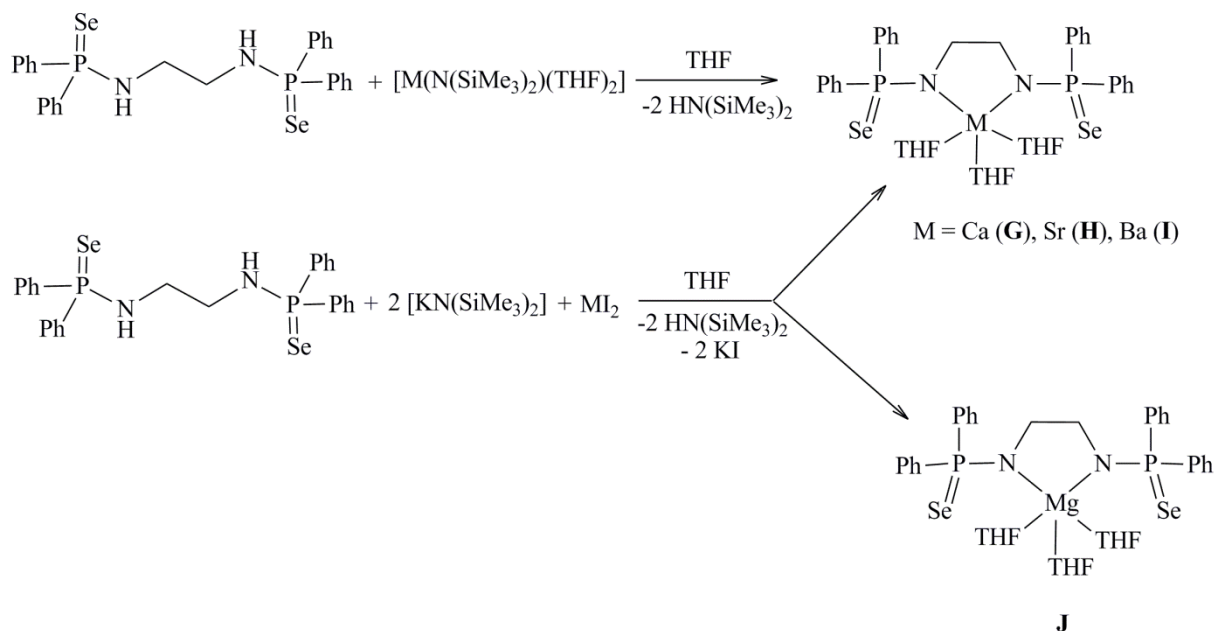
*N,N'*-(ethan-1,2-diyl)bis(*P,P*-difenylfosfinoselen)diamin je po dvojité deprotonaci univerzálním chelatujícím ligandem pro komplexy kovů alkalických zemin (Mg, Ca, Sr a Ba)<sup>[27]</sup>. Syntéza toho amidu vychází z bis(difenylfosfin)ethan-1,2-diaminu reakcí s elementárním selenem v poměru 1:2 při laboratorní teplotě. Tento amin krystalizuje z dichlormethanu jako rozpouštědla za laboratorní teploty jako *cis* izomer [obr. 9 (A)] s vazebnou délkou P-Se 2,106 Å nebo ve směsi THF-pentan (1:2) při -35°C jako *trans* izomer [obr. 9 (B)] s vazebnou délkou P-Se 2,120 Å.



**Obr. 9** *cis* a *trans* forma bis(fosfinoselenového)amidu

Komplexy kovů alkalických zemin [(THF)<sub>3</sub>M{Ph<sub>2</sub>P(Se)NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NPPh<sub>2</sub>(Se)}], kde M = Ca, Sr, Ba mohou být připraveny dvěma cestami. Jako první může být použit bis(trimethylsilyl)amid vápenatý, strontnatý či barnatý v reakci s výchozím diaminem v tetrahydrofuranu, kde dochází k eliminaci těkavého bis(trimethylsilyl)aminu. V druhém případě může výchozí diamin reagovat s bezvodým bis(trimethylsilyl)amidem draselným

v poměru 1:2 za vzniku didraselného komplexu, který dále *in situ* reaguje s bezvodým dihydridem kovu. Druhou cestou vznikají také komplexy hořečnaté (schéma 24).

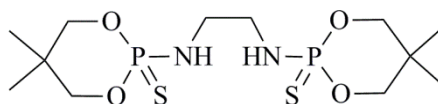


**Schéma 24** vznik komplexů  $[(\text{THF})_3\text{M}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{Se})\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NPPh}_2(\text{Se})\}]$

Všechny sloučeniny kovů alkalických zemin  $[(\text{THF})_3\text{M}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{Se})\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NPPh}_2(\text{Se})\}]$ , kde M = Ca (**G**), Sr (**H**), Ba (**I**), Mg (**J**) byly charakterizovány pomocí  $^1\text{H}$  a  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR spektroskopie, kde lze nalézt charakteristické signály. V  $^1\text{H}$  spektru lze pozorovat multiplet pro čtyři vodíky methylenových skupin a to v oblastech 3,39 ppm pro komplex **G**, 2,87 ppm pro komplex **H**, 3,14 ppm pro komplex **I** a 3,09 ppm pro komplex **J**. Ve  $^{31}\text{P}$  spektru lze nalézt signály v oblasti 71,8 ppm (**G**) 71,9 ppm (**H**) 73,3 ppm (**I**) a 43,7 ppm (**J**), což je významný posun k nižšímu poli pro komplexy **G**, **H** a **I**, a k vyššímu poli pro komplex **J** oproti volnému ligandu (59,6 ppm). Dále byly sloučeniny charakterizovány pomocí XRD analýzy, kde lze vyzdvihnout zejména jev nekovalentní interakce mezi atomem kovu a atomem selenu s vazebnými délkami 3,252 Å a 3,300 Å pro komplex **G**, 3,279 Å a 3,326 Å pro komplex **H** a 3,471 Å a 3,407 Å pro komplex **I**. Pro atom hořčíku (komplex **J**) s menším iontovým poloměrem se očekávalo rozdílné koordinační chování. Zatímco dva atomy selenu, které jsou koordinovány k atomu kovu u komplexů **G**, **H** a **I**, a tvoří tak čtyřčlenný kruh, u komplexu **J** nejsou schopny interagovat s menším hořečnatým iontem (Mg-Se 3,661 Å a 3,769 Å). Jestli bude ligand tetradentátní či bidentátní tedy závisí na velikosti centrálního atomu<sup>[30]</sup>.

## 1.9 Cíle

Pracovní název pro tento ligand (SNOOPy) (obr. 10) byl vybrán z důvodu obsahu heteroatomů S, N, dvou atomů O a P v jeho struktuře po uplatnění dvojčetné osy symetrie. Snoop v překladu z anglického jazyka představuje podstatné jméno či sloveso ve významu „šmírování(-at)“, což koresponduje s cílem této diplomové práce, a to sledovat vazebné možnosti, prostorové chování a další reaktivitu P=S vazeb tohoto ligandu v závislosti na použitém atomu kovu.



1

**Obrázek 10** struktura SNOOPy

Dále byl tento konkrétní ligand typu SNOOPy vybrán pro tuto diplomovou práci pro jeho snadnou přípravu a charakterizovatelnost. Také, jak už bylo výše zmíněno, zatím není v literatuře dohledatelná jeho reaktivita v koordinační chemii. Hlavním důvodem byl však obsah velkého množství heteroatomů v jeho struktuře, a tím i předpokládaná pestrá reaktivita. Možností reaktivity bylo hned několik: jako nejzákladnější byla možnost odtrhnutí dvou kyselých vodíků z atomů dusíků a použití toho ligandu jako chelatujícího k atomu kovu. Dále možnost interakce atomů síry s centrálním kovem, popřípadě adice na vazbu P=S. Jako další může být zajímavá možnost syntézy sloučenin kovů obsahující dva ligandy, a tak vzniku tetraamidu. Také se zde nabízí možnost interakce atomů fosforu po štěpení vazeb P-O.



## 2 Experimentální část

### 2.1 Použité techniky a metody

#### 2.1.1 Syntéza

Příprava sloučenin **1-15** byla prováděna pomocí standardní Schlenkovy techniky na lince vakuum-inert v atmosféře argonu čistoty 5.0 s využitím sept a kanyl. Všechna rozpouštědla a chemikálie byly získány od komerčních dodavatelů (Sima-Aldrich; ABCR; Acros Organics; Euristop; VÚOS, a. s. Pardubice-Rybitví; VWR; ARMAR) nebo ze zdrojů katedry. Tlakové lahve se stlačenými plyny (argon 5.0) spolu s doporučenými redukčními ventily byly zakoupeny od firmy Linde as. Použitá rozpouštědla byla dosušena pomocí sušícího systému PureSolv MD 7 společnosti Innovative Technology, Inc., následně odplyněna a uchovávána v atmosféře argonu v Youngových zásobnících nad sodíkovým nebo draslíkovým zrcátkem. Deuterovaná rozpouštědla byla dosušena destilací se slitinou sodík/draslík, následně odplyněna a uchovávána pod argonem v Youngových zásobnících nad sodíkovým či draslíkovým zrcátkem. Elementární analýzy sloučenin byly naměřeny na automatickém analyzátoru LECO-CHNS-932 pod inertní atmosférou argonu. Body tání byly naměřeny pomocí stolního bodotávku Boetius (NAGEMMA) nebo Stuart MP3. Na vzduchu nestabilní sloučeniny byly měřeny v perfluoralkyletheru nebo v zatavené kapiláře pod vakuem. Výsledné hodnoty nebyly korigovány.

#### 2.1.2 NMR spektroskopie

NMR spektra v roztocích  $C_6D_6$  a THF- $d_8$  byla měřena na spektrometru Bruker Avance 500 (vybavený Z-gradientní 5mm kryosondou) při frekvencích pro  $^1H$  (500,13 MHz),  $^{13}C\{^1H\}$  (125,76 MHz),  $^{29}Si\{^1H\}$  (99,33 MHz),  $^{31}P\{^1H\}$  (202,4 MHz) a  $^{119}Sn\{^1H\}$  (186,36 MHz) na spektrometru Bruker Avance II 400 operujícím při frekvencích pro  $^1H$  (400,13) a  $^{13}C\{^1H\}$  (100,61 MHz)  $^{29}Si\{^1H\}$  (80 MHz),  $^{31}P\{^1H\}$  (161,92 MHz) a  $^{119}Sn\{^1H\}$  (149,1 MHz) při teplotě 295 K. Roztoky byly připraveny rozpouštěním přibližně 50 mg příslušné sloučeniny v cca 0,5 ml deuterovaného rozpouštědla. Hodnoty chemických posunů pro  $^1H$  a  $^{13}C$  spektra byly kalibrovány na reziduální signály benzenu ( $\delta(^1H) = 7,16$  ppm /  $\delta(^{13}C) = 128,4$  ppm), THF ( $\delta(^1H) = 3,58$  ppm /  $\delta(^{13}C) = 67,57$  ppm). Všechna  $^{13}C$  NMR spektra byla měřena se standardním dekaplikem protonů a CH s  $CH_3$  vs. C s  $CH_2$  skupinami byly rozlišeny pomocí metody APT<sup>[31]</sup>.

### 2.1.3 Rentgenostrukturní analýza

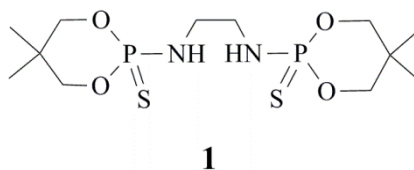
Monokrystaly vhodné pro XRD analýzu byly získány za laboratorní teploty či ohlazením nasycených roztoků připravených sloučenin v příslušném organickém rozpouštědle na 4°C nebo -30°C v uzavřeném systému Schlenkovy nádoby pod inertní atmosférou aronu. Pro monokrystaly **2-5**, **8-15** byla kompletní difrakční data získána při 150(2)K na difraktometru typu Bruker D8-Venture s Cu (Cu/K $\alpha$  zdroj;  $\lambda$  = 1.54178 Å) nebo Mo (Mo/K $\alpha$  zdroj;  $\lambda$  = 0.71073 Å) microfokusovaným RTG (I $\mu$ S) zdrojem, data byla zaznamenána pomocí Photon CMOS detektoru. Vzorek byl chlazen přístrojem Cryostream 800, firmy Oxford Cryosystems.

Difrakční záznamy byly integrovány a škálovány pomocí programového balíku Bruker SAINT. Korekce na absorpci byly provedeny použitím metod Multi-Scan (SADABS). Získaná data byla dořešena pomocí programů XT-version 2014/5 a SHELXL-2014/7 implementovaných v systému APEX3 v2016.5-0 (Bruker AXS)<sup>[32]</sup>.

Těžké atomy byly upřesněny anizotropicky. Vodíkové atomy byly většinou lokalizovány na diferenční Fourierově mapě, avšak pro konečné 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 s délkami vazeb C-H = 0,96; 0,97; 0,98 a 0,93 Å pro methyl, methylen, methin a vodíkové atomy aromatických kruhů, respektive 0,86 nebo 0,82 Å pro N-H nebo O-H vazby. Minoritní disorderly periferních skupin nebo solvátů nebyly řešeny.

## 2.2 Příprava sloučenin

### 2.2.1 Příprava sloučeniny 1



Obrázek 11

Sloučenina **1** byla připravena na pracovišti KOANCH jednostupňovou syntézou <sup>[29]</sup>. Látka byla před použitím analyzována pomocí NMR spektroskopie. Bod tání: 200-201,5°C. <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, THF-D<sub>8</sub>, 298 K): δ = 0,80 (s, 6H, CCH<sub>3</sub>); 1,22 (s, 6H, CCH<sub>3</sub>); 3,11 (m, 4H, NHCH<sub>2</sub>); 3,68 (dd, <sup>1</sup>J(<sup>31</sup>P, <sup>1</sup>H) = 25,1 Hz, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H, <sup>1</sup>H) = 11,1 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>); 4,29 (dd, <sup>1</sup>J(<sup>1</sup>H, <sup>1</sup>H) = 10,5 Hz, <sup>3</sup>J(<sup>31</sup>P, <sup>1</sup>H) = 3,6 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>); 5,22-5,25 (m-rozšíř., 2H, NH); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}NMR (125,8 MHz, THF-D<sub>8</sub>, 298 K): δ = 20,91 (CCH<sub>3</sub>); 23,10 (CCH<sub>3</sub>); 32,97 (d, <sup>3</sup>J(<sup>31</sup>P, <sup>13</sup>C) = 5,0 Hz, CCH<sub>3</sub>); 44,0 (m, NHCH<sub>2</sub>); 76,6 (d, <sup>2</sup>J(<sup>31</sup>P, <sup>13</sup>C) = 4,9 Hz, OCH<sub>2</sub>); <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}NMR (202,4 MHz, THF-D<sub>8</sub>, 298 K): δ = 69,9 (s).

### 2.2.2 Příprava sloučeniny 2

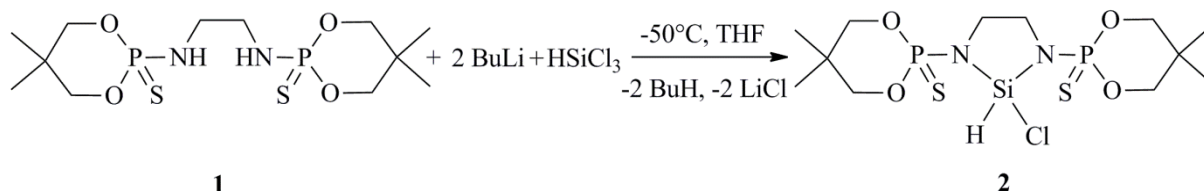


Schéma 25

#### Pracovní postup:

0,760 g sloučeniny **1** bylo rozpuštěno ve 30 ml THF a ochlazeno na -50°C. Následně bylo přidáno 2,45 ml *n*-BuLi (1,6M roztok v hexanu). Reakční směs byla míchána 2 hod. a byla pozvolna vytemperována na laboratorní teplotu. Následně byla opět ochlazena na -50°C a bylo přidáno 0,2 ml trichlorsilanu. Reakční směs byla pozvolna vytemperována na laboratorní teplotu a míchána do druhého dne, poté byla extrahována toluenem, zfiltrována a odpařen do sucha. Výtěžek reakce: 0,783 g, což odpovídá 89 % teoretického výtěžku. Monokrystalický materiál vhodný pro XRD analýzu byl získán ochlazením nasyceného roztoku **2** v toluenu na 4°C. Rozklad: 80,7°C. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 295K) δ = 0,11 (s, 6H, CCH<sub>3</sub>); 0,82 (s, 6H, CCH<sub>3</sub>); 3,17-3,26 (m, 8H, NCH<sub>2</sub>, OCH<sub>2</sub>), 4,17-4,20 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>);

6,51 (t,  $^3J(^{31}\text{P}, ^1\text{H}) = 1,84$  Hz, 1H, SiH);  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100,61 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 295 K)  $\delta = 20,35$  (CCH<sub>3</sub>); 22,77 (CCH<sub>3</sub>); 32,35 (d,  $^3J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 5,33$  Hz; CCH<sub>3</sub>); 45,35 (dd,  $^2J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 11,06$  Hz,  $^3J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 2,31$  Hz, NCH<sub>2</sub>); 75,54 (d,  $^2J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 5,01$  Hz; OCH<sub>2</sub>);  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (99,33 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 295K)  $\delta = -20,69$  (t,  $^2J(^{31}\text{P}, ^{29}\text{Si}) = 21,50$  Hz);  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (161,92 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 295K)  $\delta = 64,94$  (s). Elementární analýza pro  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{ClN}_2\text{O}_4\text{P}_2\text{S}_2\text{Si}$  (M = 450,954 g/mol). Vypočteno (%): C 31,96; H 5,59; N 6,21. Nalezeno (%): C 32,15; H 5,72; N 6,45.

### 2.2.3 Příprava sloučeniny 3

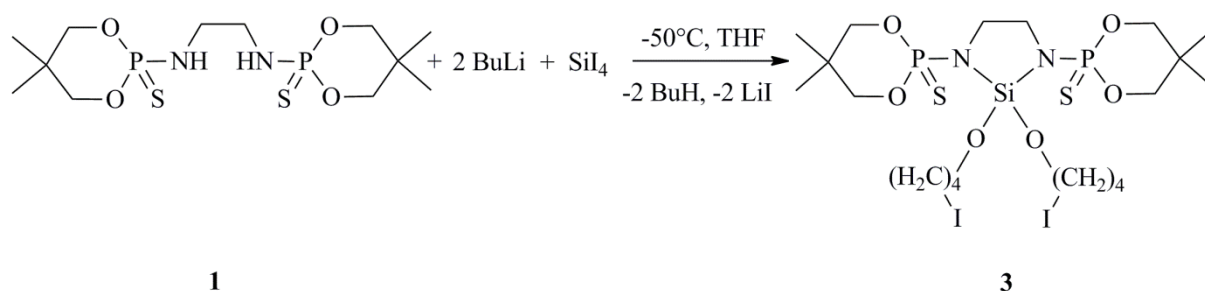


Schéma 26

#### Pracovní postup:

0,918 g sloučeniny **1** bylo rozpuštěno ve 40 ml THF a vzniklý roztok byl ochlazen na  $-50^\circ\text{C}$ . Následně bylo přidáno 2,95 ml *n*-BuLi (1,6M roztok v hexanu) a reakční směs byla míchána 2 hod. a pozvolna vytemperována na laboratorní teplotu. Poté byla *in situ* přidána k roztoku 1,266 g  $\text{SiI}_4$  v THF, který byl také ochlazen na  $-50^\circ\text{C}$ . Reakční směs byla pozvolna vytemperována na laboratorní teplotu a míchána do druhého dne. Následně byla extrahována toluenem, zfiltrována od jodidu lithného, zahuštěna na 1/3 svého původního objemu a ponechána ke krystalizaci. Výtěžek: 1,64 g, což odpovídá 85% teoretického výtěžku. Monokrystalický materiál vhodný pro XRD analýzu byl získán ochlazením nasyceného roztoku **3** v toluenu na  $4^\circ\text{C}$ . Bod tání:  $62,6\text{--}63,1^\circ\text{C}$ .  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 295K)  $\delta = 0,19$  (s, 6H, CCH<sub>3</sub>), 0,89 (s, 6H, CCH<sub>3</sub>), 1,64 (p,  $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6,0$  Hz, 4H, CH<sub>2</sub>-THF), 1,87 (p,  $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7,4$  Hz, 4H, CH<sub>2</sub>-THF); 2,93 (t,  $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7,12$  Hz, 4H, CH<sub>2</sub>I), 3,19 (m, 4H, NCH<sub>2</sub>), 3,31 (dd,  $^3J(^{31}\text{P}, ^1\text{H}) = 26,04$  Hz,  $^2J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 11,2$  Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4,11 (t,  $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6,04$  Hz, 4H, SiOCH<sub>2</sub>), 4,28 (dd,  $^2J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 10,7$  Hz,  $^3J(^{31}\text{P}, ^1\text{H}) = 3,16$  Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>);  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125,8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 295 K)  $\delta = 7,78$  (CH<sub>2</sub>I), 20,48 (CCH<sub>3</sub>), 22,94 (CCH<sub>3</sub>), 30,75 (CH<sub>2</sub>), 32,47 (d,  $^3J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 5,04$  Hz, CCH<sub>3</sub>), 33,09 (CH<sub>2</sub>), 44,16 ( $^2J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 11,52$  Hz,  $^3J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 2,5$  Hz, NCH<sub>2</sub>), 63,92 (SiOCH<sub>2</sub>), 75,50 (d,  $^2J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 4,62$  Hz, OCH<sub>2</sub>);  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (161,92 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 295K)  $\delta = 66,31$  (s,  $^2J(^{29}\text{Si}, ^{31}\text{P}) = 19,6$  Hz);  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$

NMR (99,33 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 295 K)  $\delta = -59,25$  (t,  $^2J(^{31}\text{P}, ^{29}\text{Si}) = 19,4$  Hz). Elementární analýza pro C<sub>20</sub>H<sub>40</sub>I<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>P<sub>2</sub>S<sub>2</sub>Si (M = 812,51 g/mol). Vypočteno (%): C 29,56; H 4,96; N 3,45. Nalezeno (%): C 29,73; H 4,72; N 3,68.

#### 2.2.4 Příprava sloučeniny 4

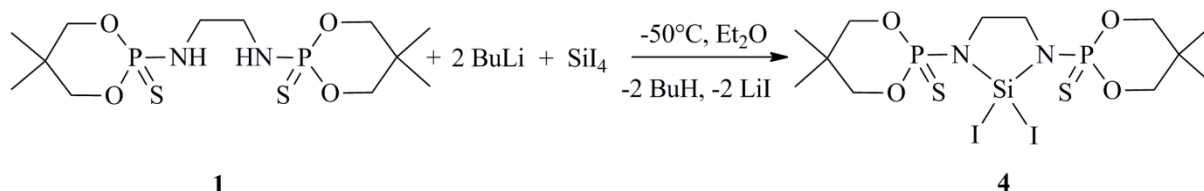
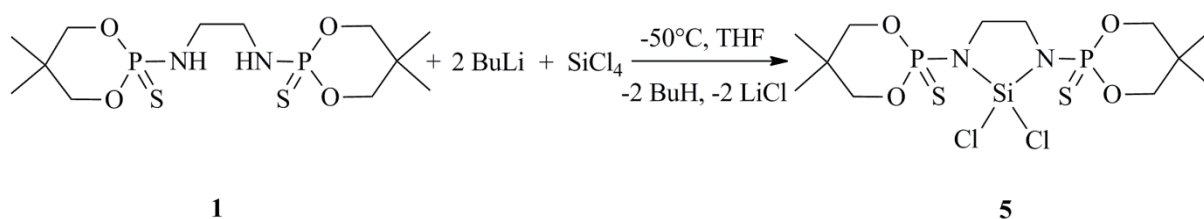


Schéma 27

#### Pracovní postup:

0,722 g sloučeniny **1** bylo rozpuštěno v 30 ml Et<sub>2</sub>O a ochlazeno na -50°C. Dále bylo k ochlazenému roztoku přidáno 2,32 ml *n*-BuLi (1,6M roztok v hexanu) a reakční směs byla míchána 2 hod. a byla pozvolna vytemperována na laboratorní teplotu. Následně byla opět ochlazena na -50°C a přidána *in situ* k roztoku 1,048 g SiI<sub>4</sub> v Et<sub>2</sub>O, který byl také ochlazen na -50°C. Reakční směs byla pozvolna vytemperována na laboratorní teplotu a míchána do druhého dne. Poté byla extrahována toluenem, zfiltrována od jodidu lithného a zahuštěna na 1/3 svého původního objemu a ponechána ke krystalizaci při teplotě 4°C. Bylo získáno 0,712 g monokrystalického materiálu vhodného pro XRD analýzu, což odpovídá 57% teoretického výtěžku. Rozklad: 98,9°C. <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, THF-d<sub>8</sub>, 295K)  $\delta = 0,83$  (s, 6H, CCH<sub>3</sub>); 1,24 (s, 6H, CCH<sub>3</sub>); 3,45 (m, 4H, NCH<sub>2</sub>), 3,75 (dd,  $^3J(^{31}\text{P}, ^1\text{H}) = 25,43$  Hz,  $^2J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 11,15$  Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>); 4,36 (dd,  $^2J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 10,78$  Hz,  $^3J(^{31}\text{P}, ^1\text{H}) = 3,65$  Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}NMR (125,8 MHz, THF-d<sub>8</sub>, 295 K)  $\delta = 20,90$  (CCH<sub>3</sub>); 23,11 (CCH<sub>3</sub>); 33,27 (d,  $^3J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 5,42$  Hz; CCH<sub>3</sub>); 44,80 (d,  $^2J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 11,18$  Hz, NCH<sub>2</sub>); 76,10 (d,  $^2J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 3,72$  Hz; OCH<sub>2</sub>); <sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}NMR (99,33 MHz, THF-d<sub>8</sub>, 295K)  $\delta = -59,13$  (t,  $^2J(^{31}\text{P}, ^{29}\text{Si}) = 20$  Hz); <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (161,92 MHz, THF-d<sub>8</sub>, 295K)  $\delta = 64,25$  (s,  $^2J(^{29}\text{Si}, ^{31}\text{P}) = 20,2$  Hz). Elementární analýza pro C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>I<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>P<sub>2</sub>S<sub>2</sub>Si (M = 668,30 g/mol). Vypočteno (%): C 21,57; H 3,62; N 4,19. Nalezeno (%): C 21,39; H 3,48; N 4,03.

## 2.2.5 Příprava sloučeniny 5



**Schéma 28**

### Pracovní postup:

0,858 g sloučeniny **1** bylo rozpuštěno ve 30 ml THF a ochlazeno na  $-50^{\circ}\text{C}$ . Následně bylo přidáno 2,76 ml *n*-BuLi (1,6M roztok v hexanu) a reakční směs byla míchána 2 hod. a pozvolna vytemperována na laboratorní teplotu. Poté byla opět ochlazena na  $-50^{\circ}\text{C}$  a bylo přidáno 0,3 ml (10% nadbytek)  $\text{SiCl}_4$ . Reakční směs byla pozvolna vytemperována na laboratorní teplotu a míchána do druhého dne. Následně byla extrahována toluenem, zfiltrována, zahuštěna na 1/3 původního objemu a ponechána ke krystalizaci při teplotě  $4^{\circ}\text{C}$ . Výtěžek reakce: 0,654 g monokrystalů vhodných pro XRD analýzu, což odpovídá 61 % teoretického výtěžku. Rozklad:  $127,6^{\circ}\text{C}$ .  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz, THF- $d_8$ , 295K)  $\delta = 0,85$  (s, 6H,  $\text{CCH}_3$ ); 1,26 (s, 6H,  $\text{CCH}_3$ ); 3,45 (m, 4H,  $\text{NCH}_2$ ), 3,82 (dd,  $^3J(^{31}\text{P}, ^1\text{H}) = 20,48$  Hz,  $^2J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 9,0$  Hz, 4H,  $\text{OCH}_2$ ); 4,42 (dd,  $^2J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 8,66$  Hz,  $^3J(^{31}\text{P}, ^1\text{H}) = 3,0$  Hz, 4H,  $\text{OCH}_2$ );  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (100,61 MHz, THF- $d_8$ , 295 K)  $\delta = 20,89$  ( $\text{CCH}_3$ ); 23,11 ( $\text{CCH}_3$ ); 33,39 (d,  $^3J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 5,43$  Hz;  $\text{CCH}_3$ ); 45,63 (dd,  $^2J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 10,44$  Hz,  $^3J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 2,63$  Hz,  $\text{NCH}_2$ ); 76,16 (d,  $^2J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 4,92$  Hz;  $\text{OCH}_2$ );  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$  NMR (99,33 MHz, THF- $d_8$ , 295K)  $\delta = -44,39$  (t,  $^2J(^{31}\text{P}, ^{29}\text{Si}) = 21,3$  Hz);  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (161,92 MHz, THF- $d_8$ , 295K)  $\delta = 61,86$  (s,  $^2J(^{29}\text{Si}, ^{31}\text{P}) = 23,4$  Hz). Elementární analýza pro  $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_4\text{P}_2\text{S}_2\text{Si}$  ( $M = 485,40$  g/mol). Vypočteno (%): C 29,69; H 4,98; N 5,77. Nalezeno (%): C 29,87; H 5,06; N 5,98.

## 2.2.6 Příprava sloučeniny 6

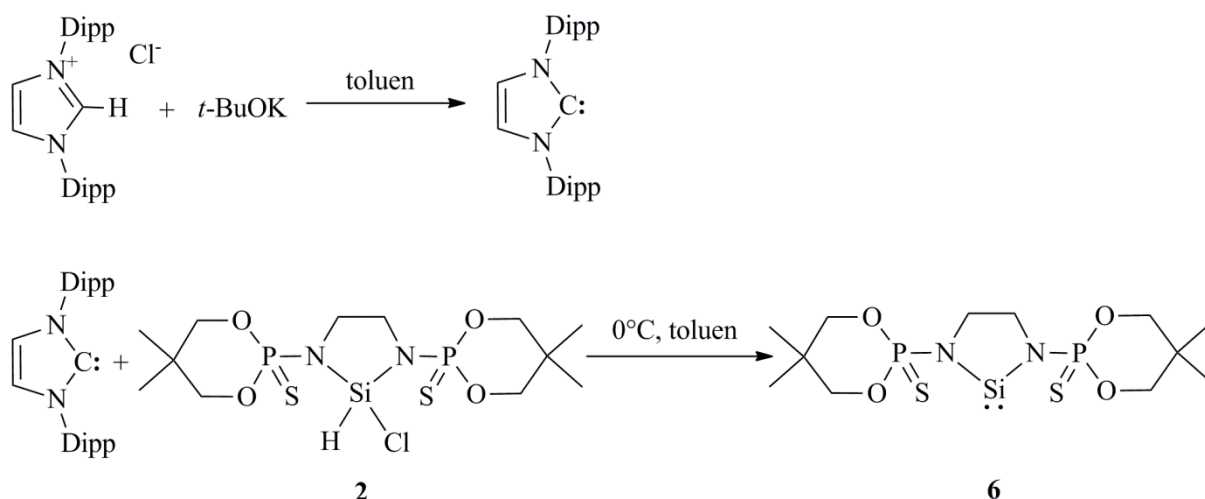


Schéma 29

### Pracovní postup:

Do jedné Schlenkovy nádoby bylo naváženo 0,389 g NHC<sup>Dipp</sup>HCl a 0,106 g *t*-BuOK a obojí bylo rozpuštěno v 30 ml toluenu. Reakční směs byla ponechána 2 hod. míchat a následně byla zfiltrována a odpařena do sucha. Takto připravený NHC<sup>Dipp</sup> byl rozpuštěn v 30 ml toluenu. 0,413 g sloučeniny 2 bylo také rozpuštěno v 30 ml toluenu a přidáno při 0°C k roztoku NHC<sup>Dipp</sup> v toluenu. Reakční směs byla míchána do druhého dne. Následně byla zfiltrována a zahuštěna na ½ svého původního objemu. Z výsledků NMR spektroskopie lze říci, že produktem reakce je směs látek se silylenem jako majoritní složkou. Tyto výsledky včetně charakterizace silylenu pomocí NMR spektroskopie budou diskutovány v kapitole 3.3.

## 2.2.7 Příprava sloučeniny 7

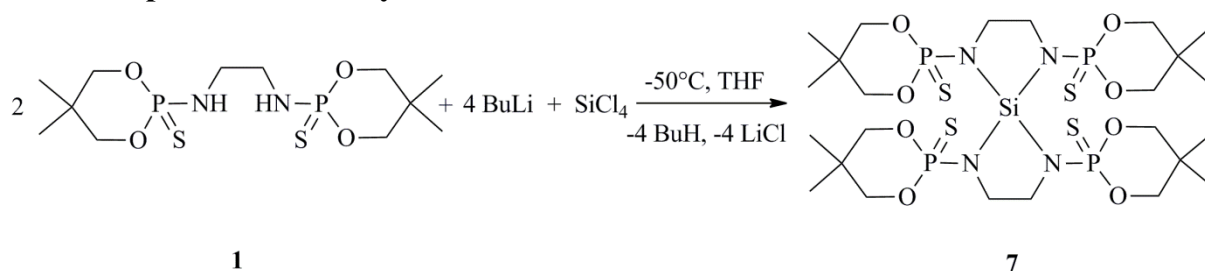


Schéma 30

### Pracovní postup:

0,993 g sloučeniny 1 bylo rozpuštěno ve 40 ml THF a ochlazeno na -50°C. Následně bylo přidáno 3,2 ml *n*-BuLi (1,6M roztok v hexanu) a reakční směs byla míchána 2 hod. a pozvolna vytemperována na laboratorní teplotu. Poté byla opět ochlazena na -50°C a bylo přidáno 0,15 ml SiCl<sub>4</sub>. Reakční směs byla opět pozvolna vytemperována na laboratorní

teplotu a míchána do druhého dne. Následně byla extrahována toluenem, zfiltrována a ponechána ke krystalizaci při teplotě 4°C. Poté byla zfiltrována od monokrystalů diamidudichloridu křemičitého jako vedlejšího produktu a odpařena dosucha. Výtěžek reakce: 0,867 g což odpovídá 42 % teoretického výtěžku. Rozklad: 154°C.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz, THF- $d_8$ , 295K)  $\delta$  = 0,74 (s, 12H, CCH<sub>3</sub>); 0,74 (s, 12H, CCH<sub>3</sub>); 3,06 (m, 8H, NCH<sub>2</sub>), 3,50 (dd,  $^3J(^{31}\text{P}, ^1\text{H})$  = 24,08 Hz,  $^2J(^1\text{H}, ^1\text{H})$  = 10,28 Hz, 8H, OCH<sub>2</sub>); 4,26 (dd,  $^2J(^1\text{H}, ^1\text{H})$  = 10,12 Hz,  $^3J(^{31}\text{P}, ^1\text{H})$  = 3,64 Hz, 8H, OCH<sub>2</sub>);  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125,8 MHz, THF- $d_8$ , 295 K)  $\delta$  = 21,18 (CCH<sub>3</sub>); 23,25 (CCH<sub>3</sub>); 32,60 (d,  $^3J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C})$  = 4,58 Hz; CCH<sub>3</sub>); 47,86 (m-rozšíř., NCH<sub>2</sub>); 75,83 (d,  $^2J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C})$  = 6,42 Hz; OCH<sub>2</sub>);  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (161,92 MHz, THF- $d_8$ , 295K)  $\delta$  = 64,68 (m-rozšíř). Elementární analýza pro C<sub>24</sub>H<sub>48</sub>N<sub>4</sub>O<sub>8</sub>P<sub>4</sub>S<sub>4</sub>Si (M = 800,90 g/mol). Vypočteno (%): C 35,99; H 6,04; N 7,00. Nalezeno (%): C 36,32; H 6,36; N 7,24.

## 2.2.8 Příprava sloučeniny 8

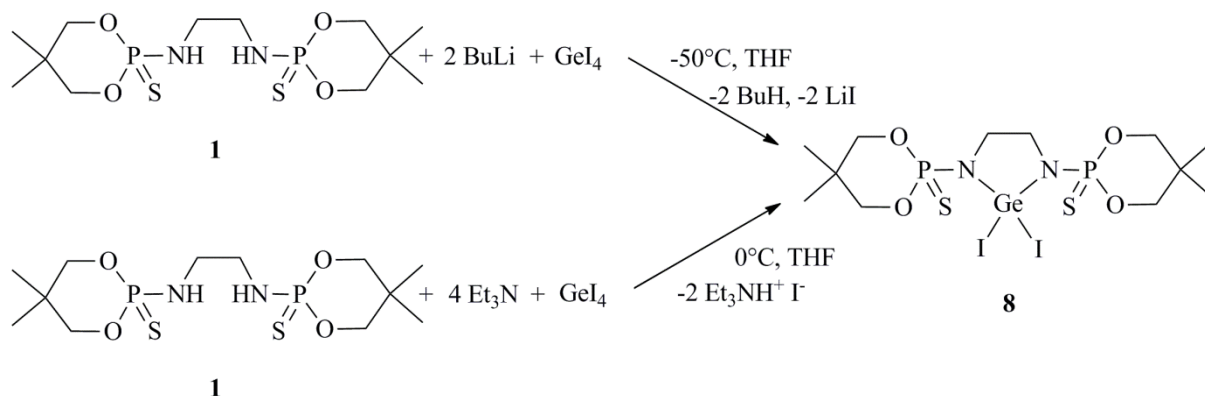


Schéma 31

### Pracovní postup:

A) 0,511 g sloučeniny 1 bylo rozpuštěno v 30 ml THF a ochlazeno na -50°C. Následně bylo přidáno 1,64 ml *n*-BuLi (1,6M roztok v hexanu) a reakční směs byla 2 hod. míchána a pozvolna vytemperována na laboratorní teplotu. Poté byla opět ochlazena na -50°C a *in situ* přidána k roztoku 0,763 g GeI<sub>4</sub> v THF, který byl také ochlazen na -50°C. Dále byla reakční směs pozvolna vytemperována na laboratorní teplotu a míchána do druhého dne. Následně byla extrahována toluenem, zfiltrována od jodidu lithného, zahuštěna na 1/3 svého původního objemu a ponechána ke krystalizaci při teplotě 4°C. Výtěžek: 0,531 g monokrystalického materiálu vhodného pro XRD analýzu, což odpovídá 57% teoretického výtěžku.

B) K roztoku 0,703 g sloučeniny 1 v 30 ml THF bylo přidáno 1,0 ml Et<sub>3</sub>N a reakční směs byla při teplotě 0°C přidána k roztoku 1,05 g GeI<sub>4</sub> v THF. Dále byla reakční



směs pozvolna vytemperována na laboratorní teplotu a míchána do druhého dne. Vzniklá suspenze byla zfiltrována. Filtrát byl zahuštěn na minimum a opět takto vzniklá suspenze byla zfiltrována a filtrační koláč, první podíl produktu, byl vysušen. Druhý podíl produktu byl získán odpařením filtrátu po extrakci původního filtračního koláče při 70°C v benzenu. Výtěžek: 1,08 g bílého práškovitého produktu, což odpovídá 84% teoretického výtěžku.

Rozklad: 136,1°C.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz, THF- $d_8$ , 295K)  $\delta$  = 0,85 (s, 6H, CCH<sub>3</sub>); 1,27 (s, 6H, CCH<sub>3</sub>); 3,53 (m, 4H, NCH<sub>2</sub>), 3,78 (dd,  $^3J(^{31}\text{P}, ^1\text{H}) = 25,92$  Hz,  $^2J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 11,24$  Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>); 4,38 (dd,  $^2J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 10,6$  Hz,  $^3J(^{31}\text{P}, ^1\text{H}) = 3,22$  Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>);  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (100,61 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 295 K)  $\delta$  = 20,87 (CCH<sub>3</sub>); 23,22 (CCH<sub>3</sub>); 33,29 (d,  $^3J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 2,2$  Hz; CCH<sub>3</sub>); 46,12 (dd,  $^2J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 8,46$  Hz,  $^3J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 2,96$  Hz, NCH<sub>2</sub>); 76,13 (d,  $^2J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 4,17$  Hz; OCH<sub>2</sub>);  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (161,92 MHz, THF- $d_8$ , 295K)  $\delta$  = 62,04 (s). Elementární analýza pro C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>GeI<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>P<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (M = 712,86 g/mol). Vypočteno (%): C 20,22; H 3,39; N 3,93. Nalezeno: C 20,04; H 3,21; N 3,69.

### 2.2.9 Příprava sloučeniny 9

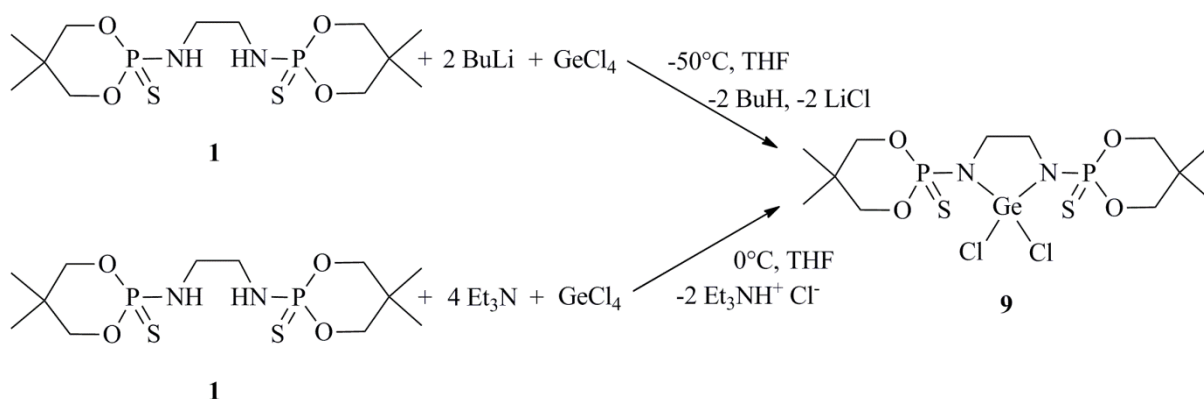


Schéma 32

#### Pracovní postup:

A) 0,562 g sloučeniny 1 bylo rozpuštěno ve 30 ml THF a ochlazeno na -50°C. Následně bylo přidáno 1,8 ml *n*-BuLi (1,6M roztok v hexanu) a reakční směs byla míchána 2 hod. a pozvolna vytemperována na laboratorní teplotu. Následně byla opět ochlazena na -50°C a *in situ* přidána k roztoku 0,165 ml GeCl<sub>4</sub> v THF, který byl také ochlazen na -50°. Poté byla reakční směs pozvolna vytemperována na laboratorní teplotu a míchána do druhého dne. Následně byla extrahována toluenem, zfiltrována a ponechána ke krystalizaci při teplotě 4°C. Výtěžek reakce: 0,428 g monokrystalického materiálu vhodného pro XRD analýzu, což odpovídá 56 % teoretického výtěžku.

B) K roztoku 0,738 g sloučeniny **1** v 30 ml THF bylo přidáno 1,06 ml Et<sub>3</sub>N a reakční směs byla při teplotě 0°C přidána k roztoku 0,22 ml GeCl<sub>4</sub> v THF. Dále byla reakční směs pozvolna vytemperována na laboratorní teplotu a míchána do druhého dne. Vzniklá suspenze byla zfiltrována. Filtrát byl zahuštěn na minimum a opět takto vzniklá suspenze byla zfiltrována a filtrační koláč, první podíl produktu, byl vysušen. Druhý podíl produktu byl získán odpařením filtrátu po extrakci původního filtračního koláče při 70°C v benzenu. Výtěžek: 0,92 g bílého práškovitého produktu, což odpovídá 91% teoretického výtěžku. Rozklad: 126,8°C. <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, THF-d<sub>8</sub>, 295K) δ = 0,85 (s, 6H, CCH<sub>3</sub>); 1,26 (s, 6H, CCH<sub>3</sub>); 3,59 (m, 4H, NCH<sub>2</sub>), 3,80 (dd, <sup>3</sup>J(<sup>31</sup>P, <sup>1</sup>H) = 25,65 Hz, <sup>2</sup>J(<sup>1</sup>H, <sup>1</sup>H) = 11,0 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>); 4,37 (dd, <sup>2</sup>J(<sup>1</sup>H, <sup>1</sup>H) = 10,8 Hz, <sup>3</sup>J(<sup>31</sup>P, <sup>1</sup>H) = 3,65 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}NMR (125,8 MHz, THF-d<sub>8</sub>, 295 K) δ = 20,82 (CCH<sub>3</sub>); 23,06 (CCH<sub>3</sub>); 33,29 (d, <sup>3</sup>J(<sup>31</sup>P, <sup>13</sup>C) = 5,06 Hz; CCH<sub>3</sub>); 45,83 (dd, <sup>2</sup>J(<sup>31</sup>P, <sup>13</sup>C) = 10,5 Hz, <sup>3</sup>J(<sup>31</sup>P, <sup>13</sup>C) = 3,0 Hz, NCH<sub>2</sub>); 76,58 (d, <sup>2</sup>J(<sup>31</sup>P, <sup>13</sup>C) = 5,18 Hz; OCH<sub>2</sub>); <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (202,4 MHz, THF-d<sub>8</sub>, 295K) δ = 63,84 (s). Elementární analýza pro C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>Cl<sub>2</sub>GeN<sub>2</sub>O<sub>4</sub>P<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (M = 529,95 /mol). Vypočteno (%): C 27,20; H 4,56; N 5,29. Nalezeno (%): C 27,45; H 4,76; N 5,48.

### 2.2.10 Příprava sloučeniny 10

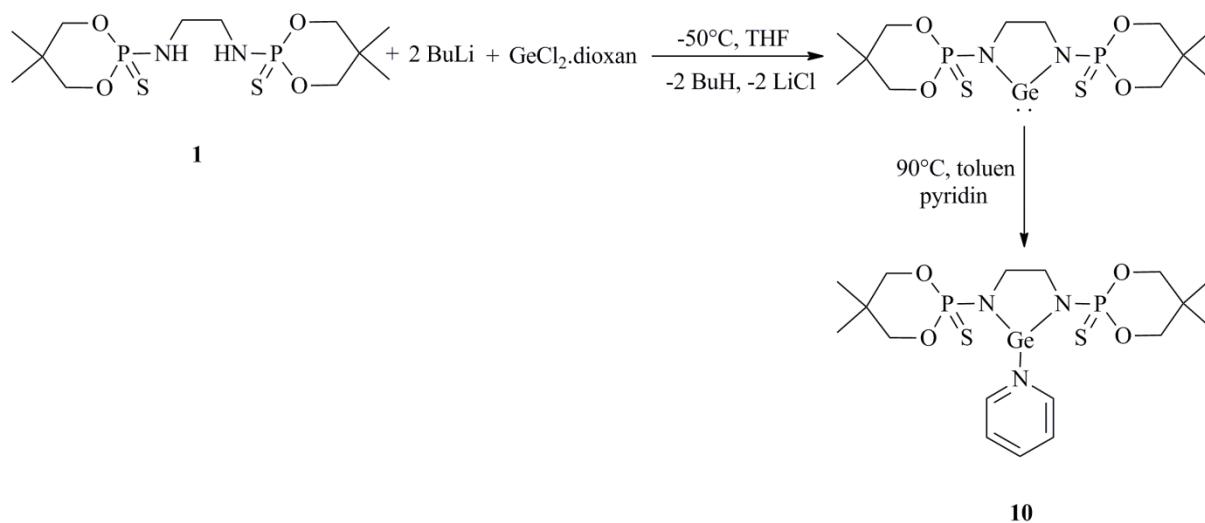


Schéma 33

#### Pracovní postup:

0,754 g sloučeniny **1** bylo rozpuštěno ve 30 ml THF a ochlazeno na -50°C. Následně bylo přidáno 2,43 ml *n*-BuLi (1,6M roztok v hexanu) a reakční směs byla míchána 2 hod. a pozvolna vytemperována na laboratorní teplotu. Následně byla opět ochlazena na -50°C a *in situ* přidána k roztoku 0,45 g GeCl<sub>2</sub>.dioxan v THF, který byl také ochlazen na -50°. Poté byla reakční směs pozvolna vytemperována na laboratorní teplotu a míchána do druhého dne.

Následně byla extrahována toluenem a zfiltrována. K filtračnímu koláči bylo přidání 30 ml toluenu, 2 ml pyridinu a reakční směs byla zahřívána na 90°C do druhého dne. Následně byla za horka zfiltrována a ponechána při laboratorní teplotě ke krystalizaci. Výtěžek reakce: 0,671 g monokrystalického materiálu vhodného pro XRD analýzu, což odpovídá 56 % teoretického výtěžku. Bod tání: 196,2-197,3°C. <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, THF-d<sub>8</sub>, 295K) δ = 0,81 (s, 6H, CCH<sub>3</sub>); 1,23 (s, 6H, CCH<sub>3</sub>); 3,42 (m, 4H, NCH<sub>2</sub>), 3,64 (dd, <sup>3</sup>J(<sup>31</sup>P, <sup>1</sup>H) = 25,4 Hz, <sup>2</sup>J(<sup>1</sup>H, <sup>1</sup>H) = 11,0 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>); 4,36 (dd, <sup>2</sup>J(<sup>1</sup>H, <sup>1</sup>H) = 10,55 Hz, <sup>3</sup>J(<sup>31</sup>P, <sup>1</sup>H) = 3,05 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>); 7,55-7,58 (m, 2H, py(H-3,5)); 7,97 (tt, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H, <sup>1</sup>H) = 7,6 Hz, <sup>4</sup>J(<sup>1</sup>H, <sup>1</sup>H) = 1,7 Hz, 1H, py(H-4)); 8,93-8,94 (m, 2H, py(H-2,6)); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}NMR (125,8 MHz, THF-d<sub>8</sub>, 295 K) δ = 20,95 (CCH<sub>3</sub>); 23,16 (CCH<sub>3</sub>); 32,99-33,02 (m, CCH<sub>3</sub>); 49,25 (dd, <sup>2</sup>J(<sup>31</sup>P, <sup>13</sup>C) = 13,3 Hz, <sup>3</sup>J(<sup>31</sup>P, <sup>13</sup>C) = 3,7 Hz, NCH<sub>2</sub>); 75,96-76,0 (m; OCH<sub>2</sub>); 126,02 (py(C-3,5)); 140,28 (py(C-4)); 148,17 (py(C-2,6)); <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (202,4 MHz, THF-d<sub>8</sub>, 295K) δ = 68,91 (s). Elementární analýza pro C<sub>17</sub>H<sub>29</sub>GeN<sub>3</sub>O<sub>4</sub>P<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (M = 539,16 g/mol). Vypočteno (%): C 37,87; H 5,61; N 7,79. Nalezeno (%): C 37,56; H 5,30; N 8,02.

### 2.2.11 Příprava sloučeniny 11·LiI

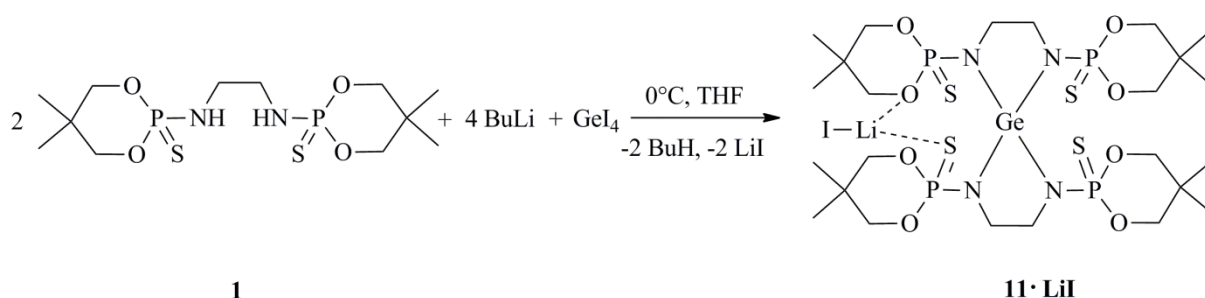


Schéma 34

#### Pracovní postup:

0,520 g sloučeniny **1** bylo rozpuštěno ve 30 ml THF a ochlazeno na -50°C. Následně bylo přidáno 1,7 ml *n*-BuLi (1,6M roztok v hexanu) a reakční směs byla míchána 2 hod. a pozvolna vytemperována na laboratorní teplotu. Následně byla opět ochlazena na -50°C a *in situ* přidána k roztoku 0,388g GeI<sub>4</sub> v THF, který byl také ochlazen na -50°. Poté byla reakční směs pozvolna vytemperována na laboratorní teplotu a míchána do druhého dne. Následně byla extrahována toluenem, zfiltrována, zahuštěna na 1/3 původního objemu a ponechána ke krystalizaci při teplotě 4°C. Výtěžek reakce: 0,754 g monokrystalického materiálu vhodného pro XRD analýzu, což odpovídá 58 % teoretického výtěžku. Rozklad: 158,4°C. <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, THF-d<sub>8</sub>, 295K) δ = 0,82 (s, 12H, CCH<sub>3</sub>); 1,25 (s, 12H, CCH<sub>3</sub>); 3,64-3,65 (m, 8H, NCH<sub>2</sub>), 3,73 (dd, <sup>3</sup>J(<sup>31</sup>P, <sup>1</sup>H) = 25,65 Hz, <sup>2</sup>J(<sup>1</sup>H, <sup>1</sup>H) = 10,95 Hz, 8H, OCH<sub>2</sub>); 4,37 (dd, <sup>2</sup>J(<sup>1</sup>H,

$^1\text{H}$ ) = 10,7 Hz,  $^3J(^{31}\text{P}, ^1\text{H}) = 3,65$  Hz, 8H,  $\text{OCH}_2$ );  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125,8 MHz, THF- $d_8$ , 295 K)  $\delta = 21,06$  ( $\text{CCH}_3$ ); 23,24 ( $\text{CCH}_3$ ); 33,06 (d,  $^3J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 5,3$  Hz;  $\text{CCH}_3$ ); 45,71 (dd,  $^2J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 11,3$  Hz,  $^3J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 3,6$  Hz,  $\text{NCH}_2$ ); 76,02 (d,  $^2J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 5,0$  Hz;  $\text{OCH}_2$ );  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (202,4 MHz, THF- $d_8$ , 295K)  $\delta = 66,0$  (s). Elementární analýza pro  $\text{C}_{24}\text{H}_{48}\text{GeLiN}_4\text{O}_8\text{P}_4\text{S}_4$  (M = 979,30 g/mol). Vypočteno (%): C 29,43; H 4,94; N 5,72. Nalezeno (%): C 29,12; H 4,52; N 5,36.

## 2.2.12 Příprava sloučeniny 12

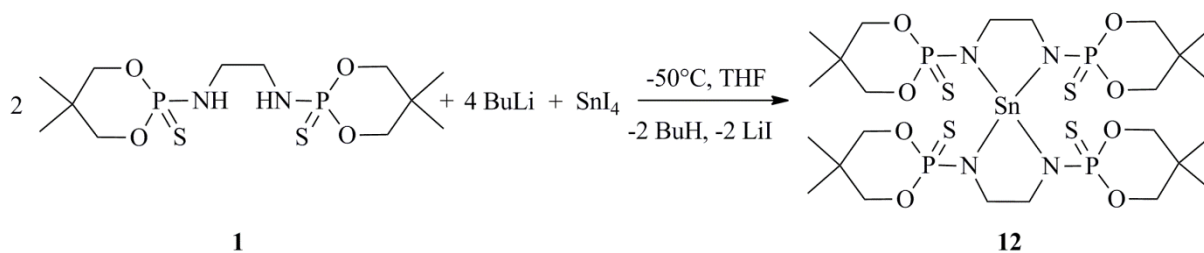


Schéma 35

### Pracovní postup:

A) 0,999 g sloučeniny **1** bylo rozpuštěno ve 40 ml THF a ochlazeno na  $-50^\circ\text{C}$ . Následně bylo přidáno 3,2 ml *n*-BuLi (1,6M roztok v hexanu) a reakční směs byla míchána 2 hod. a pozvolna vytemperována na laboratorní teplotu. Následně byla opět ochlazena na  $-50^\circ\text{C}$  a *in situ* přidána k roztoku 0,805 g  $\text{SnI}_4$  v THF, který byl také ochlazen na  $-50^\circ$ . Poté byla reakční směs pozvolna vytemperována na laboratorní teplotu a míchána do druhého dne. Následně byla extrahována toluenem, zfiltrována, zahuštěna na 1/3 svého původního objemu a ponechána ke krystalizaci při teplotě  $4^\circ\text{C}$ . Výtěžek reakce: 1,364 g monokrystalického materiálu vhodného pro XRD analýzu, což odpovídá 59 % teoretického výtěžku.

B) K roztoku 0,698 g sloučeniny **1** v 30 ml THF bylo přidáno 0,5 ml  $\text{Et}_3\text{N}$  a reakční směs byla při teplotě  $0^\circ\text{C}$  přidána k roztoku 0,563 g  $\text{SnI}_4$  v THF. Dále byla reakční směs pozvolna vytemperována na laboratorní teplotu a míchána do druhého dne. Vzniklá suspenze byla zfiltrována a filtrační koláč extrahován 60 ml benzenu při  $70^\circ\text{C}$ . Produkt byl získán odpařením extraktu. Výtěžek: 0,692 g bílého práškovitého produktu, což odpovídá 86% teoretického výtěžku. Rozklad  $139,8^\circ\text{C}$ .  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz, THF- $d_8$ , 295K)  $\delta = 0,80$  (s, 12H,  $\text{CCH}_3$ ); 1,22 (s, 12H,  $\text{CCH}_3$ ); 3,44 (m,  $^3J(^{119}\text{S}, ^1\text{H}) = 72$  Hz, 8H,  $\text{NCH}_2$ ), 3,72 (dd,  $^3J(^{31}\text{P}, ^1\text{H}) = 25,55$  Hz,  $^2J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 11,05$  Hz, 8H,  $\text{OCH}_2$ ); 4,22 (dd,  $^2J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 10,45$  Hz,  $^3J(^{31}\text{P}, ^1\text{H}) = 2,95$  Hz, 8H,  $\text{OCH}_2$ );  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100,61 MHz, THF- $d_8$ , 295 K)  $\delta = 20,90$  ( $\text{CCH}_3$ ); 23,04 ( $\text{CCH}_3$ ); 32,92 (d,  $^3J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 7,10$  Hz;  $\text{CCH}_3$ ); 43,95 (dd,  $^2J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 11,7$  Hz,  $^3J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 5,9$  Hz,  $\text{NCH}_2$ ); 76,87 (d,  $^2J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 5,65$  Hz;  $\text{OCH}_2$ );  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (202,4

MHz, THF-d<sub>8</sub>, 295K)  $\delta = 70,45$  (s,  $^2J(^{119}\text{Sn}, ^{31}\text{P}) = 226$  Hz.  $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$  NMR (149,1 MHz, THF-d<sub>8</sub>, 295K)  $\delta = -284,55$  (q,  $^2J(^{31}\text{P}, ^{119}\text{Sn}) = 225$  Hz. Elementární analýza pro C<sub>24</sub>H<sub>48</sub>N<sub>4</sub>O<sub>8</sub>P<sub>4</sub>S<sub>4</sub>Sn (M = 891,52 g/mol). Vypočteno (%): C 32,33; H 5,43; N 6,28. Nalezeno (%): C 32,02; H 5,48; N 6,41.

### 2.2.13 Příprava sloučeniny 13

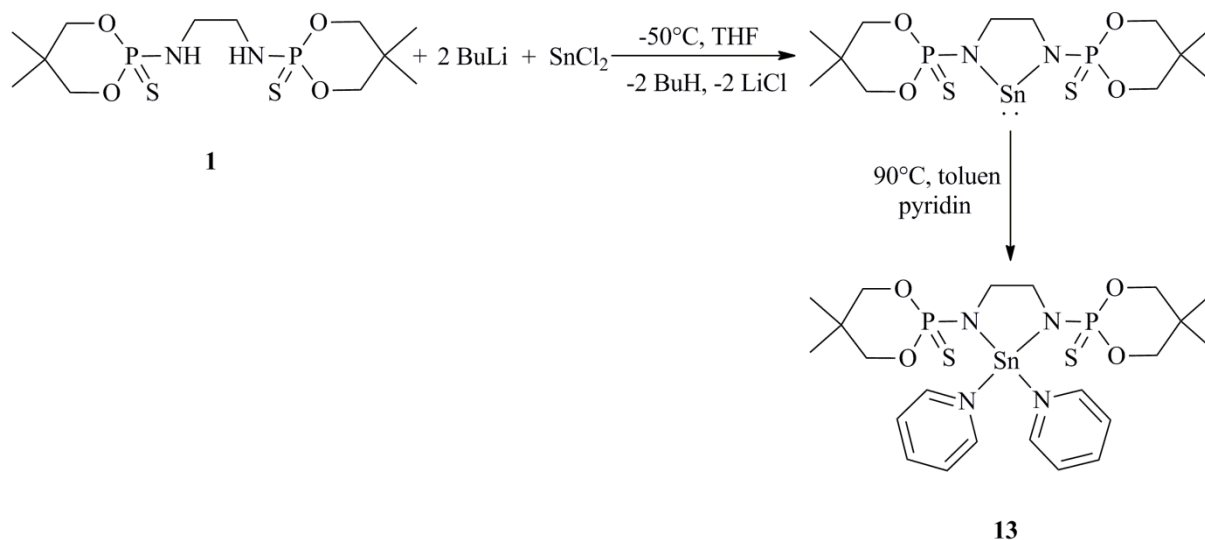


Schéma 36

#### Pracovní postup:

0,785 g sloučeniny **1** bylo rozpuštěno ve 30 ml THF a ochlazeno na  $-50^\circ\text{C}$ . Následně bylo přidáno 2,53 ml *n*-BuLi (1,6M roztok v hexanu) a reakční směs byla míchána 2 hod. a pozvolna vytemperována na laboratorní teplotu. Následně byla opět ochlazena na  $-50^\circ\text{C}$  a *in situ* přidána k roztoku 0,383 g SnCl<sub>2</sub> v THF, který byl také ochlazen na  $-50^\circ$ . Poté byla reakční směs pozvolna vytemperována na laboratorní teplotu a míchána do druhého dne. Následně byla extrahována toluenem a zfiltrována. K filtračnímu koláči bylo přidáno 30 ml toluenu, 2 ml pyridinu a reakční směs byla zahřívána na  $90^\circ\text{C}$  do druhého dne. Následně byla za horka zfiltrována a ponechána při laboratorní teplotě ke krystalizaci. Výtěžek reakce: 0,672 g, což odpovídá 50 % teoretického výtěžku. Bod tání:  $127,9^\circ\text{C}$ .  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz, THF-d<sub>8</sub>, 295K)  $\delta = 0,28$  (s, 6H, CCH<sub>3</sub>); 1,01 (s, 6H, CCH<sub>3</sub>); 3,35 (dd,  $^3J(^{31}\text{P}, ^1\text{H}) = 25,1$  Hz,  $^2J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 10,95$  Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>); 3,56 (m, 4H, NCH<sub>2</sub>); 4,41 (dd,  $^2J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 10,4$  Hz,  $^3J(^{31}\text{P}, ^1\text{H}) = 3,15$  Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>). 6,67 (m, 12H, py(H-3,5)); 6,98 (m, 6H, py(H-4)); 8,61 (m, 12H, py(H-2,6));  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (125,8 MHz, THF-d<sub>8</sub>, 295 K)  $\delta = 20,88$  (CCH<sub>3</sub>-potřeba integrovat!); 22,64 (CCH<sub>3</sub>); 31,85 (d,  $^3J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 5,05$  Hz; CCH<sub>3</sub>); 48,59 (dd,  $^2J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 14,5$  Hz,  $^3J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 6,62$  Hz, NCH<sub>2</sub>); 75,32 (d,  $^2J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 5,96$  Hz; OCH<sub>2</sub>); 123,61 (py(C-3,5)); 135,64

(py(C-4); 149,88 (py(C-2,6);  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (202,4 MHz, THF- $d_8$ , 295K)  $\delta = 67,98$  (s).  $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$  NMR (186,36 MHz, THF- $d_8$ , 295K)  $\delta = -254$ . Elementární analýza pro  $\text{C}_{22}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{O}_4\text{P}_2\text{S}_2\text{Sn}$  (M = 663,32 g/mol). Vypočteno (%): C 39,84; H 5,17; N 8,45. Nalezeno (%): C 39,41; H 4,82; N 8,03.

### 2.2.14 Příprava sloučeniny 14

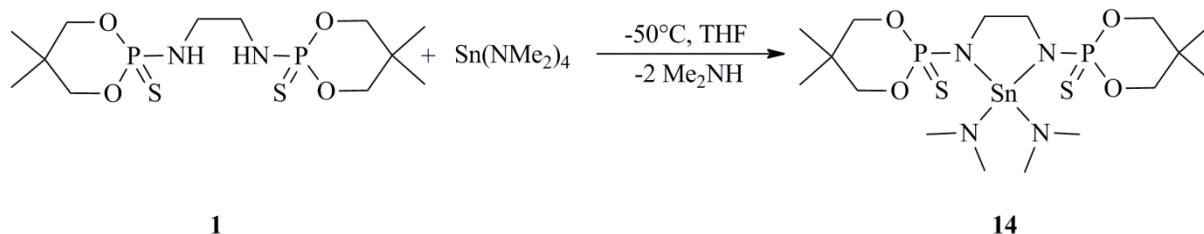
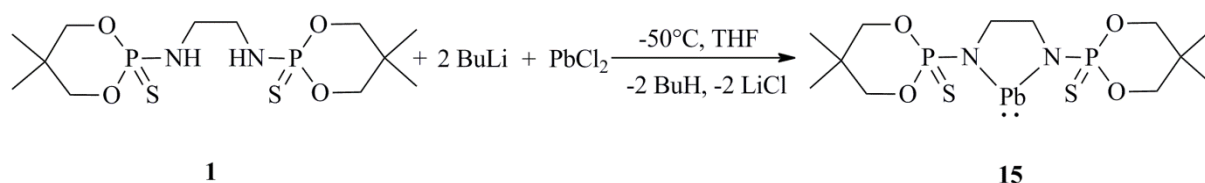


Schéma 37

#### Pracovní postup:

0,714 g sloučeniny **1** bylo rozpuštěno ve 40 ml THF, ochlazeno na  $-50^\circ\text{C}$  přidáno k roztoku 0,26 ml  $\text{Sn}(\text{NMe}_2)_4$  v 10 ml THF. Reakční směs byla pozvolna vytemperována na laboratorní teplotu a míchána do druhého dne. Poté byla zahuštěna na 1/3 svého původního objemu, zfiltrována a ponechána ke krystalizaci při teplotě  $4^\circ\text{C}$ . Výtěžek reakce: 0,625 g monokrystalického materiálu vhodného pro XRD analýzu, což odpovídá 57 % teoretického výtěžku. Bod tání:  $196\text{--}200^\circ\text{C}$ .  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz, THF- $d_8$ , 295K)  $\delta = 0,82$  (s, 6H,  $\text{CCH}_3$ ); 1,24 (s, 6H,  $\text{CCH}_3$ ); 2,82 (s,  $^3J(^{119}\text{Sn}, ^1\text{H}) = 85$  Hz, 12H,  $\text{NCH}_3$ ); 3,28 (m, 4H,  $\text{NCH}_2$ ); 3,73 (dd,  $^3J(^{31}\text{P}, ^1\text{H}) = 25,5$  Hz,  $^2J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 11,05$  Hz, 4H,  $\text{OCH}_2$ ); 4,28 (dd,  $^3J(^{31}\text{P}, ^1\text{H}) = 10,45$  Hz,  $^2J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 2,65$  Hz, 4H,  $\text{OCH}_2$ );  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (125,8 MHz, THF- $d_8$ , 295 K)  $\delta = 20,79$  ( $\text{CCH}_3$ ); 22,88 ( $\text{CCH}_3$ ); 32,98 (d,  $^3J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 5,30$  Hz;  $\text{CCH}_3$ ); 43,76 ( $\text{NCH}_3$ ); 45,52 (dd,  $^2J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 12,65$  Hz,  $^3J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 5,37$  Hz  $\text{NCH}_2$ ), 76,90 (d,  $^2J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 5,76$  Hz,  $\text{OCH}_2$ );  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (161,92 MHz, THF- $d_8$ , 295K)  $\delta = 69,40$  (s,  $^2J(^{119}\text{Sn}, ^{31}\text{P}) = 167$  Hz.  $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$  NMR (186,36 MHz, THF- $d_8$ , 295K)  $\delta = -185,78$  (t,  $^2J(^{31}\text{P}, ^{119}\text{Sn}) = 167$  Hz. Elementární analýza pro  $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{O}_4\text{P}_2\text{S}_2\text{Sn}$  (M = 593,27 g/mol). Vypočteno (%): C 32,39; H 6,12; N 9,44. Nalezeno (%): C 31,99; H 6,02; N 9,12.

## 2.2.15 Příprava sloučeniny 15



**Schéma 38**

### Pracovní postup:

0,721 g sloučeniny **1** bylo rozpuštěno ve 30 ml THF a ochlazeno na  $-50^{\circ}\text{C}$ . Následně bylo přidáno 2,3 ml *n*-BuLi (1,6M roztok v hexanu) a reakční směs byla míchána 1 hod. a byla pozvolna vytemperována na laboratorní teplotu. Následně byla opět ochlazena na  $-50^{\circ}\text{C}$  a *in situ* přidána k roztoku 0,52 g  $\text{PbCl}_2$  v THF, který byl také ochlazen na  $-50^{\circ}\text{C}$ . Poté byla reakční směs pozvolna vytemperována na laboratorní teplotu a míchána do druhého dne. Následně byla extrahována toluenem, zfiltrována, zahuštěna na 1/3 svého původního objemu a ponechána ke krystalizaci při teplotě  $4^{\circ}\text{C}$ . Výtěžek reakce: 0,484 g monokrystalického materiálu vhodného pro XRD analýzu, což odpovídá 44 % teoretického výtěžku. Rozklad:  $93^{\circ}\text{C}$ .  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz, THF- $d_8$ , 295K)  $\delta$  = 0,77 (s, 6H,  $\text{CCH}_3$ ); 1,19 (s, 6H,  $\text{CCH}_3$ ); 3,54 (dd,  $^3J(^{31}\text{P}, ^1\text{H}) = 24,9$  Hz,  $^2J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 10,65$  Hz, 4H,  $\text{OCH}_2$ ); 4,02 (m-rozšíř., 4H,  $\text{NCH}_2$ ); 4,28 (dd,  $^2J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 10,35$  Hz,  $^3J(^{31}\text{P}, ^1\text{H}) = 3,0$  Hz, 4H,  $\text{OCH}_2$ );  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (125,8 MHz, THF- $d_8$ , 295 K)  $\delta$  = 23,02 ( $\text{CCH}_3$ ); 26,51 ( $\text{CCH}_3$ ); 32,70 (d,  $^3J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 4,80$  Hz;  $\text{CCH}_3$ ); 51,81 (dd-rozšíř.,  $^2J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 14,09$  Hz,  $^3J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 6,21$  Hz,  $\text{NCH}_2$ ); 76,02 (d,  $^2J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 5,98$  Hz;  $\text{OCH}_2$ );  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (202,4 MHz, THF- $d_8$ , 295K)  $\delta$  = 67,59 (s). Elementární analýza pro  $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_4\text{P}_2\text{PbS}_2$  (M = 593,31 g/mol). Vypočteno (%): C 24,28; H 4,08; N 4,72. Nalezeno (%): C 24,67; H 4,51; N 4,98.

## 2.3 Krystalografická data

**Tabulka 1** Krystalografická data pro sloučeniny **2, 3, 4**

Parametr	Sloučenina		
	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>
Sumární vzorec	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> P <sub>2</sub> S <sub>2</sub> Si ·C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	C <sub>20</sub> H <sub>40</sub> I <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> P <sub>2</sub> S <sub>2</sub> Si ·C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> I <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> P <sub>2</sub> S <sub>2</sub> Si ·C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>
Krystalový systém	Jednoklonný	Jednoklonný	Jednoklonný
Prostorová grupa	<i>C2/c</i>	<i>P2<sub>1</sub>/m</i>	<i>P2<sub>1</sub></i>
a (Å)	18,3889(19)	17,2584(19)	10,6183(11)
b (Å)	12,2542(19)	13,2750(13)	13,5816(13)
c (Å)	11,8969(13)	17,7312(19)	10,7040(11)
α (°)	90	90	90
β (°)	98,234(7)	112,350(4)	109,315(3)
γ (°)	90	90	90
Počet vzorcových jednotek, Z	2	4	2
Objem el. buňky (Å <sup>3</sup> )	2653,2(6)	3757,1(7)	1456,8(3)
μ (mm <sup>-1</sup> )	4,525	1,941	2,480
Vypočtená hustota (g.cm <sup>-3</sup> )	1,279	1,599	1,734
Velikost krystalu (mm)	0,256 x 0,357 x 0,444	0,461 x 0,566 x 0,595	0,144 x 0,149 x 0,266
Tvar krystalu	Kvádr	Kvádr	Kvádr
Barva krystalu	Bezbarvý	Bezbarvý	Bezbarvý
F(000)	1064	1816	748
θ <sub>min; max</sub> (°)	0,999-67,679	0,993-27,579	0,981-27,756
Teplota měření (K)	150(2)	150(2)	150(2)
Počet reflexí	29834	87315	28049
- nezávislých (R <sub>int</sub> ) <sup>a)</sup>	2845; 0,1005	8654; 0,0383	6716; 0,0595
- pozorovaných [I>2σ(I)]	1659	6839	5742
Počet upřesňovaných parametrů	143	389	294
GOF <sup>b)</sup>	1,891	1,032	1,082
R <sup>c)</sup> / wR <sup>c)</sup>	0,1301 / 0,3268	0,0517 / 0,1190	0,1050 / 0,2821
Max/min ρ/eÅ <sup>-3</sup>	3,137 / -1,572	0,348 / -0,263	4,452 / -4,236

<sup>a)</sup>R<sub>int</sub> = ∑ |F<sub>o</sub><sup>2</sup> - F<sub>o,mean</sub><sup>2</sup>| / ∑ F<sub>o</sub><sup>2</sup>; <sup>b)</sup>S = [∑(w(F<sub>o</sub><sup>2</sup> - F<sub>c</sub><sup>2</sup>))<sup>2</sup> / (N<sub>diff.</sub> - N<sub>param.</sub>)]<sup>1/2</sup>; <sup>c)</sup>Váhové schéma : w = [σ<sup>2</sup>(F<sub>o</sub><sup>2</sup>) + (w<sub>1</sub>P)<sup>2</sup> + w<sub>2</sub>P]<sup>-1</sup>, kde P = [max(F<sub>o</sub><sup>2</sup>) + 2F<sub>c</sub><sup>2</sup>], R(F) = ∑ ||F<sub>o</sub> - |F<sub>c</sub>|| / ∑ |F<sub>o</sub>|, wR(F<sup>2</sup>) = [∑(w(F<sub>o</sub><sup>2</sup> - F<sub>c</sub><sup>2</sup>))<sup>2</sup> / (∑w(F<sub>o</sub><sup>2</sup>))]<sup>1/2</sup>



**Tabulka 2** Krystalografická data pro sloučeniny **5, 8, 9**

Parametr	Sloučenina		
	<b>5</b>	<b>8</b>	<b>9</b>
Sumární vzorec	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> P <sub>2</sub> S <sub>2</sub> Si ·C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> GeI <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> P <sub>2</sub> S <sub>2</sub> ·C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> Cl <sub>2</sub> GeN <sub>2</sub> O <sub>4</sub> P <sub>2</sub> S <sub>2</sub> ·C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>
Krystalový systém	Kosočtverečný	Jednoklonný	Kosočtverečný
Prostorová grupa	<i>Pnma</i>	<i>P2<sub>1</sub></i>	<i>Pnma</i>
a (Å)	12,949(3)	10,6854(15)	13,0815(16)
b (Å)	17,025(3)	13,6753(16)	17,1056(19)
c (Å)	12,388(3)	10,7299(15)	12,3350(14)
α (°)	90	90	90
β (°)	90	109,783(5)	90
γ (°)	90	90	90
Počet vzorcových jednotek, Z	4	2	4
Objem el. buňky (Å <sup>3</sup> )	2731,(11)	1475,4(3)	2760,2(6)
μ (mm <sup>-1</sup> )	0,580	3,272	1,598
Vypočtená hustota (g.cm <sup>-3</sup> )	1,405	1,677	1,497
Velikost krystalu (mm)	0,068 x 0,551 x 0,598	0,102 x 0,121 x 0,139	0,191 x 0,404 x 0,428
Tvar krystalu	Destička	Kvádr	Kvádr
Barva krystalu	Bezbarvý	Žlutá	Bezbarvý
F(000)	1208	718	1280
θ <sub>min</sub> ; max (°)	0,993-27,547	0,990-26,325	0,998-27,529
Teplota měření (K)	150(2)	150(2)	150(2)
Počet reflexí	23185	3113	21629
- nezávislých (R <sub>int</sub> ) <sup>a)</sup>	3238; 0,0284	3113; 0,1362	3275; 0,0377
- pozorovaných [I>2σ(I)]	2378	2198	2514
Počet upřesňovaných parametrů	156	280	156
GOF <sup>b)</sup>	1,060	1,607	1,085
R <sup>c)</sup> / wR <sup>c)</sup>	0,0512 / 0,1322	0,1341 / 0,2577	0,0456 / 0,1017
Max/min ρ/eÅ <sup>-3</sup>	0,804 / -0,801	1,874 / -1,762	0,679 / -0,498

<sup>a)</sup>R<sub>int</sub> = ∑ |F<sub>o</sub><sup>2</sup> - F<sub>o,mean</sub><sup>2</sup>| / ∑ F<sub>o</sub><sup>2</sup>; <sup>b)</sup>S = [∑(w(F<sub>o</sub><sup>2</sup> - F<sub>c</sub><sup>2</sup>)<sup>2</sup>) / (N<sub>diff.</sub> - N<sub>param.</sub>)]<sup>1/2</sup>; <sup>c)</sup>Váhové schéma : w = [σ<sup>2</sup>(F<sub>o</sub><sup>2</sup>) + (w<sub>1</sub>P)<sup>2</sup> + w<sub>2</sub>P]<sup>-1</sup>, kde P = [max(F<sub>o</sub><sup>2</sup>) + 2F<sub>c</sub><sup>2</sup>], R(F) = ∑ ||F<sub>o</sub>| - |F<sub>c</sub>|| / ∑ |F<sub>o</sub>|, wR(F<sup>2</sup>) = [∑(w(F<sub>o</sub><sup>2</sup> - F<sub>c</sub><sup>2</sup>)<sup>2</sup>) / (∑w(F<sub>o</sub><sup>2</sup>)<sup>2</sup>)]<sup>1/2</sup>

**Tabulka 3** Krystalografická data pro sloučeniny **10**, **11**, **12**

Parametr	Sloučenina		
	10	11	12
Sumární vzorec	C <sub>17</sub> H <sub>29</sub> GeN <sub>3</sub> O <sub>4</sub> P <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	C <sub>24</sub> H <sub>48</sub> GeI <sub>2</sub> Li <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>8</sub> P <sub>4</sub> S <sub>4</sub> 3·C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>24</sub> H <sub>48</sub> N <sub>4</sub> O <sub>8</sub> P <sub>4</sub> S <sub>4</sub> Sn 2·C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>
Krystalový systém	Jednoklonný	Trojklonný	Čtverečný
Prostorová grupa	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>I</i> 4 <sub>1</sub> / <i>a</i>
a (Å)	10,1756(5)	13,4197(5)	23,722(2)
b (Å)	7,3439(3)	13,7378(5)	13,722(2)
c (Å)	32,9702(16)	17,5711(6)	13,0490(10)
$\alpha$ (°)	90	71,700(2)	90
$\beta$ (°)	90,732(2)	89,721(2)	90
$\gamma$ (°)	90	79,655(2)	90
Počet vzorcových jednotek, Z	4	2	4
Objem el. buňky (Å <sup>3</sup> )	2463,6(2)	3020,93(19)	7343,2(15)
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	1,569	1,822	0,597
Vypočtená hustota (g.cm <sup>-3</sup> )	1,451	1,528	1,230
Velikost krystalu (mm)	0,108 x 0,126 x 0,262	0,204 x 0,313 x 0,411	0,332 x 0,422 x 0,431
Tvar krystalu	Kvádr	Kvádr	Kvádr
Barva krystalu	Bezbarvý	Oranžová	Bezbarvý
F(000)	1112	1404	2840
$\theta_{\min; \max}$ (°)	0,997-27,544	0,999-27,529	0,997-27,544
Teplota měření (K)	150(2)	150(2)	150(2)
Počet reflexí	49512	106728	27896
- nezávislých ( $R_{\text{int}}$ ) <sup>a)</sup>	5682; 0,0475	13949; 0,0212	4232; 0,0359
- pozorovaných [I>2 $\sigma$ (I)]	4368	12116	3369
Počet upřesňovaných parametrů	266	642	185
GOF <sup>b)</sup>	1,097	1,052	1,140
R <sup>c)</sup> / wR <sup>c)</sup>	0,0471 / 0,0824	0,0225 / 0,0501	0,0805 / 0,2514
Max/min $\rho$ /eÅ <sup>-3</sup>	0,637 / -0,445	1,040 / -0,894	3,667 / -0,595

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

**Tabulka 4** Krystalografická data pro sloučeniny **13**, **14** a **15**

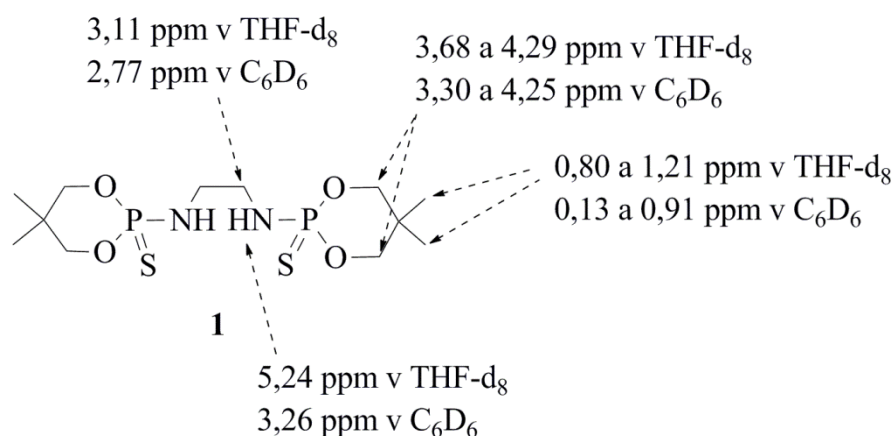
Parametr	Sloučenina		
	13	14	15
Sumární vzorec	C <sub>22</sub> H <sub>34</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> P <sub>2</sub> S <sub>2</sub> Sn ·3/4 C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N	C <sub>16</sub> H <sub>36</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> P <sub>2</sub> S <sub>2</sub> Sn	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> P <sub>2</sub> PbS <sub>2</sub> ·C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O
Krystalový systém	Jednoklonný	Trojklonný	Trojklonný
Prostorová grupa	C2/c	Pī	Pī
a (Å)	18,535(8)	9,5003(16)	9,3588(6)
b (Å)	16,904(7)	11,503(2)	10,8951(7)
c (Å)	20,630(4)	14,153(3)	12,3111(8)
α (°)	90	72,825(8)	85,819(2)
β (°)	96,907(14)	89,842(8)	72,960(3)
γ (°)	90	70,796(7)	83,138(2)
Počet vzorcových jednotek, Z	4	2	2
Objem el. buňky (Å <sup>3</sup> )	3306(2)	1387,7(4)	1190,65(13)
μ (mm <sup>-1</sup> )	1,033	1,212	7,423
Vypočtená hustota (g.cm <sup>-3</sup> )	1,452	1,420	1,857
Velikost krystalu (mm)	0,202 x 0,217 x 0,450	0,214 x 0,335 x 0,349	0,118 x 0,179 x 0,252
Tvar krystalu	Kvádr	Kvádr	Kvádr
Barva krystalu	Bezbarvý	Bezbarvý	Bezbarvý
F(000)	1552	608	652
θ <sub>min</sub> ; max (°)	0,998-27,540	0,987-27,633	0,997-28,351
Teplota měření (K)	150(2)	150(2)	150(2)
Počet reflexí	35251	33334	41310
- nezávislých (R <sub>int</sub> ) <sup>a)</sup>	3798; 0,0389	6360; 0,0360	5947; 0,0288
- pozorovaných [I>2σ(I)]	3307	6034	5451
Počet upřesňovaných parametrů	161	295	257
GOF <sup>b)</sup>	1,129	1,208	1,087
R <sup>c)</sup> / wR <sup>c)</sup>	0,0433 / 0,1252	0,1574 / 0,4094	0,0191 / 0,0425
Max/min ρ/eÅ <sup>-3</sup>	1,710 / -0,839	9,525 / -6,640	1,290 / -1,003

<sup>a)</sup>R<sub>int</sub> = ∑ |F<sub>o</sub><sup>2</sup> - F<sub>o,mean</sub><sup>2</sup>| / ∑ F<sub>o</sub><sup>2</sup>; <sup>b)</sup>S = [∑(w(F<sub>o</sub><sup>2</sup> - F<sub>c</sub><sup>2</sup>)<sup>2</sup>) / (N<sub>diff.</sub> - N<sub>param.</sub>)]<sup>1/2</sup>; <sup>c)</sup>Váhové schéma : w = [σ<sup>2</sup>(F<sub>o</sub><sup>2</sup>) + (w<sub>1</sub>P)<sup>2</sup> + w<sub>2</sub>P]<sup>-1</sup>, kde P = [max(F<sub>o</sub><sup>2</sup>) + 2F<sub>c</sub><sup>2</sup>], R(F) = ∑ ||F<sub>o</sub>| - |F<sub>c</sub>|| / ∑ |F<sub>o</sub>|, wR(F<sup>2</sup>) = [∑(w(F<sub>o</sub><sup>2</sup> - F<sub>c</sub><sup>2</sup>)<sup>2</sup>) / (∑w(F<sub>o</sub><sup>2</sup>)<sup>2</sup>)]<sup>1/2</sup>

### 3 Výsledky a diskuze

Na základě zvolených cílů této diplomové práce byla prozkoumána reaktivita výchozího ligandu se 14. skupinou prvků. Dosažené výsledky budou diskutovány v této kapitole z hlediska popisu struktury a chování sloučenin jak v pevné, tak i kapalně fázi, které je studováno pomocí rentgenostrukturní analýzy a NMR spektroskopie. Z důvodu lepší orientace v této části, jsou produkty reakcí rozděleny do tří kapitol, a to na diamidy a tetraamidy prvků 14. skupiny v oxidačním stavu IV a sloučeniny s centrálním atomem v oxidačním stavu II.

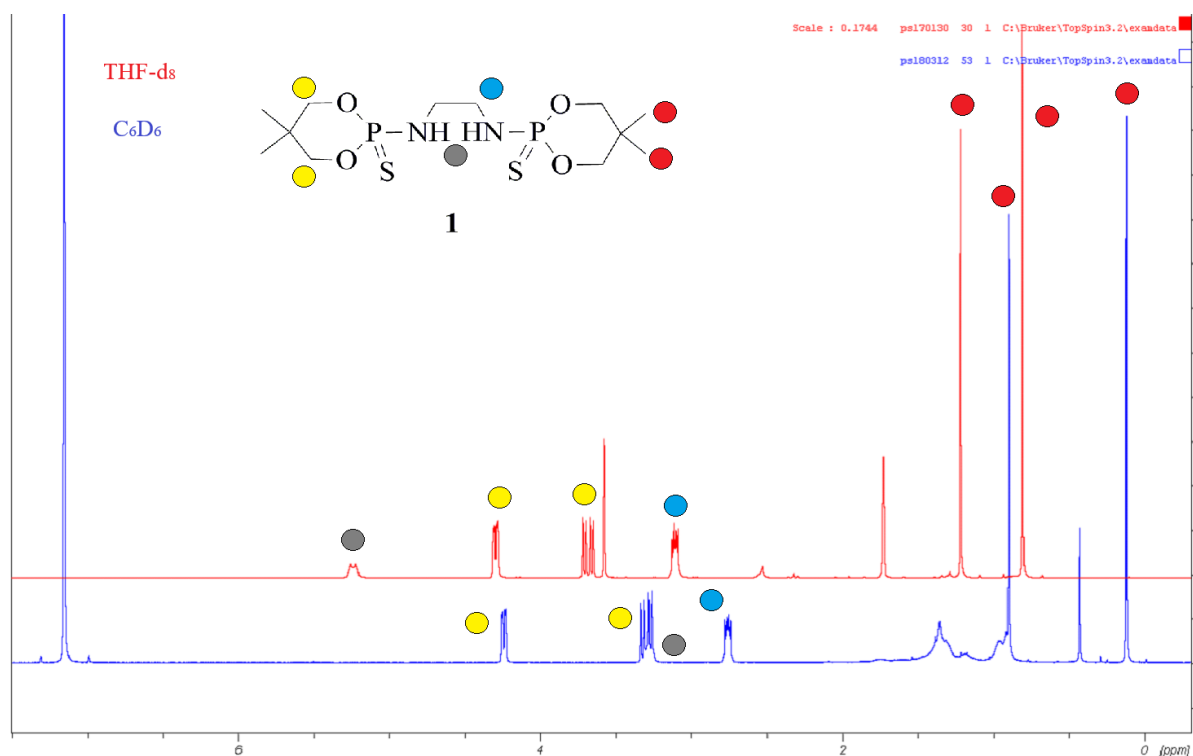
Připravené sloučeniny jsou v jednotlivých kapitolách porovnávány mezi sebou, ale také s výchozím SNOOPY ligandem, jehož struktura byla potvrzená jak pomocí NMR spektroskopie, tak i rentgenové difrakční analýzy<sup>[29]</sup>. V  $^1\text{H}$  NMR spektrech je pozorovatelných šest charakteristických signálů (obr. 12), z nichž nejdůležitější je signál s chemickým posunem 5,24 ppm v THF- $d_8$ , respektive 3,26 ppm v  $\text{C}_6\text{D}_6$  pro vodíky NH skupin. Tento signál je rozšířen z důvodu přítomnosti jak elektronegativních atomů dusíků, jejich kvadrupólovému charakteru, tak i pomalé výměně v roztocích.



**Obrázek 12** chemické posuny v  $^1\text{H}$  NMR spektrech výchozího SNOOPY ligandu

V  $\text{C}_6\text{D}_6$  je však tento signál překryt signálem jedné z  $\text{OCH}_2$  skupin, a je tak obtížně identifikovatelný. Signály  $\text{OCH}_2$  skupin jsou zobrazeny jako dublety dubletů, neboť jsou vzájemně chemicky neekvivalentní, a navíc vodíky každé z těchto skupin vykazují diastereotopní chování. Díky štěpení atomem fosforu a vodíku tedy vznikají dublety dubletů s interakčními konstantami  $^3J(^{31}\text{P}, ^1\text{H}) \sim 23$  Hz a  $^2J(^1\text{H}, ^1\text{H}) \sim 10$  Hz pro skupinu  $\text{OCH}_2$  s chemickým posunem  $\sim 3,7$  ppm a  $^2J(^1\text{H}, ^1\text{H}) \sim 10$  Hz a  $^3J(^{31}\text{P}, ^1\text{H}) \sim 3$  Hz pro druhou  $\text{OCH}_2$  skupinu s chemickým posunem  $\sim 4,3$  ppm. Interakční konstanta  $\sim 10$  Hz patří štěpení vodíkem, zatímco interakční konstanta odpovídající štěpení fosforem je rozdílná. Tento fakt si

lze vysvětlit zejména různým natočením ligandu, jak v tuhé fázi, tak v roztoku. Dvě alifatické CH<sub>3</sub> skupiny jsou zobrazeny jako dvojice singletů, a jsou posunuty oproti ostatním signálům silně k vyššímu poli. K objasnění interakčních konstant a přiřazení všech signálů lze použít i článek z roku 1966<sup>[33]</sup>, kde se právě autoři problematikou <sup>1</sup>H NMR spekter u obdobných sloučenin zabývají. CH<sub>2</sub> skupiny přímo vázané na atomy dusíku v <sup>1</sup>H NMR spektrech rezonují jako komplikovaný systém multipletů s chemickým posunem okolo 2,7 ppm v C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, respektive 3,1 ppm v THF-d<sub>8</sub>. <sup>1</sup>H NMR spektra SNOOPY ligandu jak v THF-d<sub>8</sub>, tak v C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> jsou znázorněna na obrázku 13.



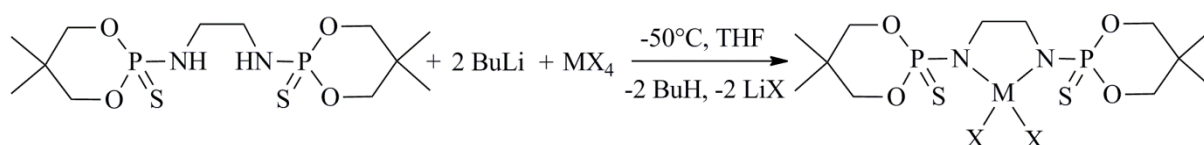
**Obrázek 13** <sup>1</sup>H NMR spektra SNOOPY ligandu v THF-d<sub>8</sub> a C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>

V <sup>13</sup>C NMR spektrech je v roztoku THF-d<sub>8</sub> pozorovatelných šest signálů, z toho dva signály methylových skupin, jeden signál náležící kvarternímu uhlíku, dva signály OCH<sub>2</sub> skupin, lišící se pouze o 0,04 ppm a triplet NHCH<sub>2</sub> skupin s interakční konstantou odpovídající štěpení izotopem <sup>14</sup>N o hodnotě 13 Hz. Signál v <sup>31</sup>P NMR spektrech rezonuje při 69,2 ppm v C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, respektive 69,8 ppm v THF-d<sub>8</sub>, což je zhruba v oblasti kde rezonuje atom fosforu z obdobné sloučeniny (obr. 9) (59,6 ppm), již popsané v teoretické části této práce<sup>[30]</sup>.

Tato sloučenina byla v rámci této práce také charakterizována pomocí XRD analýzy, kdy byl stejně jako v literatuře nalezen jednoklonný polymorf. V průběhu byly ovšem získány ještě další čtyři polymorfy, které zde nebudou dále diskutovány.

### 3.1 Diamidy prvků 14. skupiny

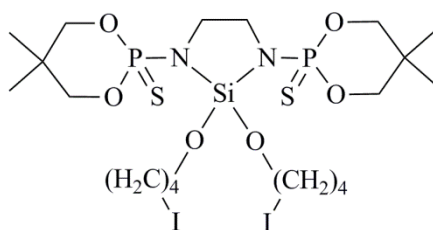
Do této kapitoly jsou zahrnuty sloučeniny **2**, **3**, **4**, **5**, **8** a **9**. Všechny tyto sloučeniny byly připraveny obdobnou syntézou, a to v prvním kroku reakcí dvou ekvivalentů *n*-BuLi k výchozímu ligandu SNOOPY, rozpuštěném v THF, při teplotě -50°C. Reakční směs byla míchána 2 hod. a byla vytemperována na laboratorní teplotu. V druhém kroku byla takto vzniklá bílá suspenze přidána k roztoku příslušného tetrahalogenidu také v THF opět při -50°C (schéma 39). Reakční směs byla následně extrahována toluenem z důvodu odstranění halogenidu lithného z reakce, a tím dosažení čistoty produktu.



1

Schéma 39 obecný postup přípravy diamidů prvků 14. skupiny

Výtěžky těchto reakcí se pohybovaly okolo 50%. Velmi důležitým faktorem v této syntéze je přidávání suspenze dilithného meziproductu k tetrahalogenidu prvku 14. skupiny. V opačném případě totiž v roztoku dochází z důvodu přebytku výchozího ligandu ke vzniku sloučenin obsahující dva ligandy, tedy tetraamidy, které budou diskutovány v další kapitole. Dalším důležitým faktorem u těchto syntéz je teplota, neboť při nedostatečném chlazení dochází ke vzniku směsi požadovaných produktů s tetraamidy. U sloučeniny **2** nebyl použit tetrahalogenid prvku 14. skupiny, ale trichlorsilan. U sloučeniny **3** při reakci dochází k rozštěpení dvou molekul tetrahydrofuranu a k jeho vmezeření mezi atomy křemíku a jodu (obr. 14).

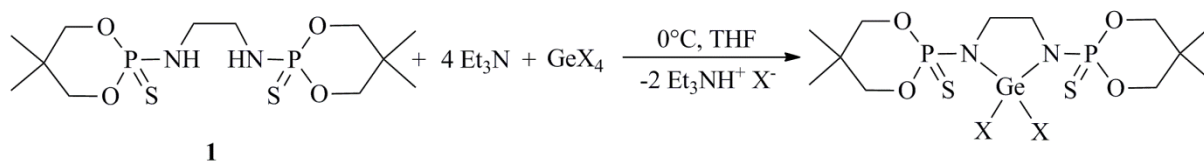


3

Obrázek 14 vmezeření dvou molekul tetrahydrofuranu mezi atomy křemíku a jodu u sloučeniny **3**

Z toho důvodu byla sloučenina **4** připravena v diethyletheru, kde k tomuto jevu již nedochází. Sloučeniny **8** a **9** po prozkoumání literatury byly připraveny ještě další syntézou, a to reakcí

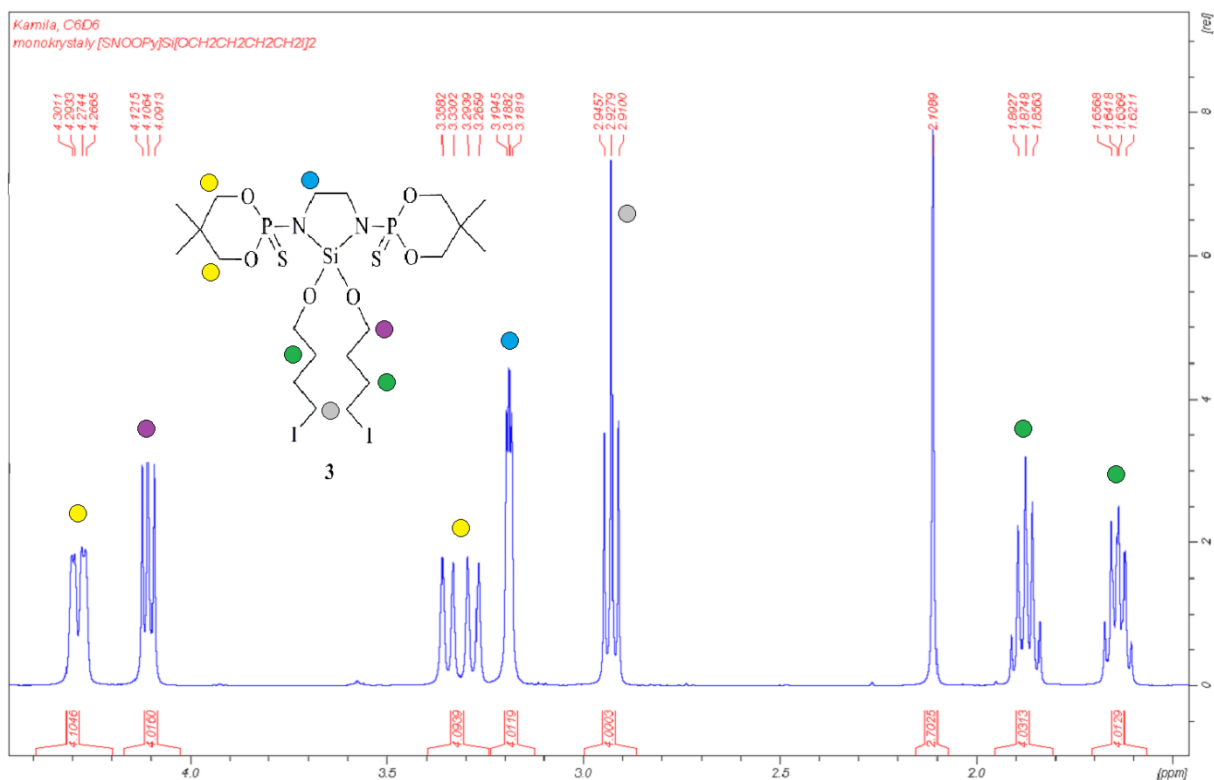
výchozího SNOOPY ligandu s nadbytkem triethylaminu a halogenidem germaničitým (schéma 40).



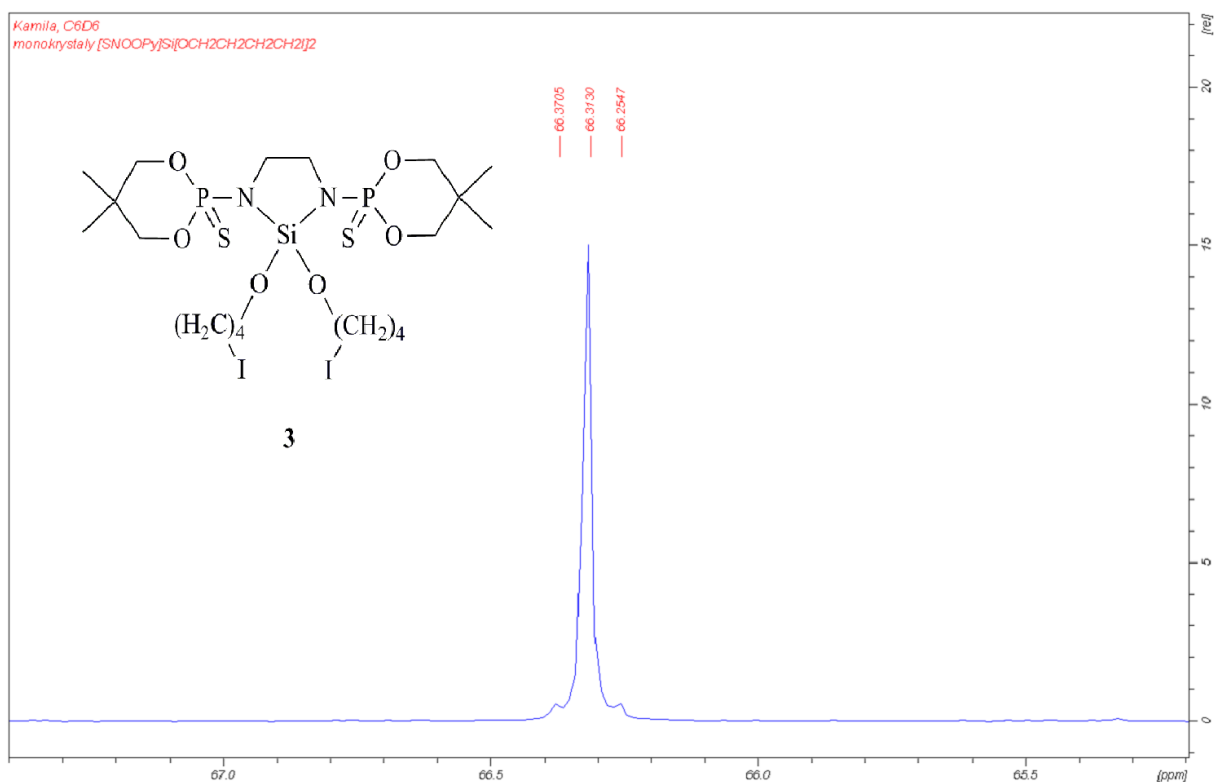
#### Schéma 40 obecný postup přípravy diamidů germaničitých

Tato cesta se ukázala jako produktivní, neboť výtěžky po reakci byly téměř kvantitativní a po izolaci dosahovaly zhruba 80 %.

Všechny prezentované sloučeniny v této kapitole byly charakterizovány pomocí NMR spektroskopie a porovnáním signálu zejména v  $^1\text{H}$  spektrech byla prokázána čistota těchto látek. Paradoxně největší změnou v porovnání  $^1\text{H}$  a  $^{13}\text{C}$  NMR spekter **2**, **3**, **4**, **5**, **8** a **9** s odpovídajícími spektry volného ligandu je nepřítomnost signálu s chemickým posunem 5,24 ppm v THF- $d_8$ , respektive 3,26 ppm v  $\text{C}_6\text{D}_6$ , který poukazuje na přítomnost NH skupin, a tedy na přítomnost výchozího ligandu. Ostatní signály se téměř ani svým charakterem ani chemickým posunem nemění. U sloučeniny **2** byl nalezen také charakteristický signál pro vodík vázaný na atom křemíku s chemickým posunem 6,51 ppm, který rezonuje jako triplet z důvodu štěpení tohoto vodíku dvěma atomy fosforu, s pozorovatelnými satelity zapříčiněnými štěpením jádrem  $^{29}\text{Si}$ . U sloučeniny **3** lze nalézt kromě ostatních signálů signály charakterizující vodíky rozštěpeného tetrahydrofuranu (4-jodobutoxy substituentů). Jedná se o čtyři signály a to dva kvintety a dva triplety (obr. 15). V  $^{31}\text{P}$  NMR spektrech sloučenin **3** (obr. 16), **4**, a **5** byly pozorovány singlety se satelity odpovídající štěpení signálů atomy křemíku. Triplet se stejnou interakční konstantou lze pozorovat i v  $^{29}\text{Si}$  NMR spektrech, který je viditelný kromě uvedených sloučenin i u sloučeniny **2**.



Obrázek 15 výřez z  $^1\text{H}$  NMR spektra sloučeniny 3



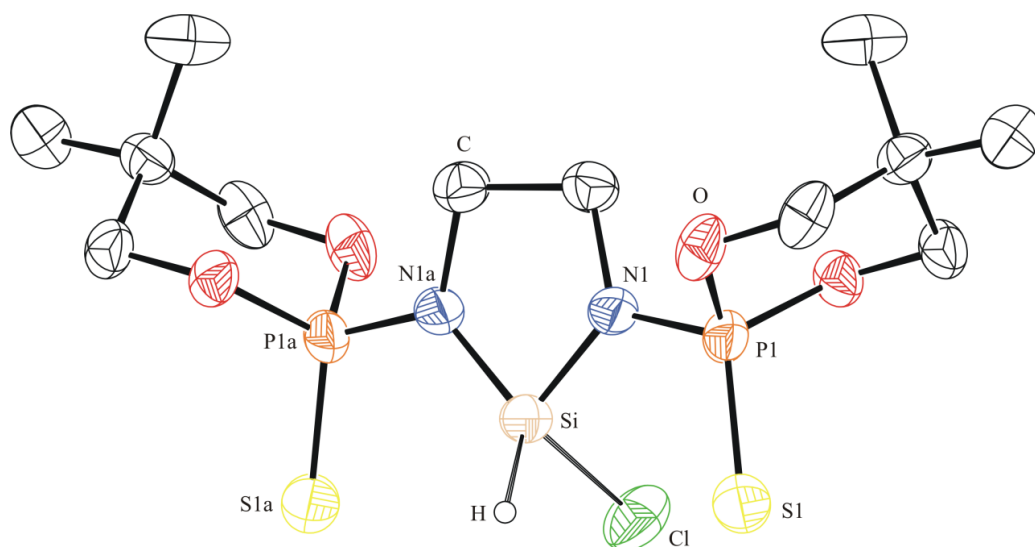
Obrázek 16  $^{31}\text{P}$  NMR spektrum sloučeniny 3

Všechny uvedené sloučeniny byly dále charakterizovány pomocí rentgenostrukturní analýzy. Pro zjednodušení popisu budou sloučeniny rozděleny podle centrálního atomu na



dvě skupiny, tedy sloučeniny obsahující jako centrální atom křemík – **2, 3, 4, 5** a sloučeniny obsahující jako centrální atom germanium – **8, 9**.

Z molekulových struktur sloučenin **2, 3, 4** a **5** lze určit, že centrální atomy křemíku s koordinačním číslem čtyři zaujímají vždy pseudotetraedrické uspořádání. Dalším společným znakem, je *gauche* kongormace „ethylendiaminového“ uspořádání u sloučenin **2, 3** a **4** s vychýlením od roviny N-Si-S 0,265 Å pro sloučeninu **2**, 0,308 Å a -0,243 Å pro sloučeninu **3** a 0,383 Å a -0,193 Å pro sloučeninu **4**. U sloučeniny **5** je pětičlenný kruh N-C-C-N-Si planární se zanedbatelným odklonem od roviny N-M-N  $\pm 0,063$  Å. Meziatomové vzdálenosti N-Si se pohybují v rozmezí 1,70 – 1,747 Å, což poukazuje na zkrácení předpokládané jednoduché kovalentní vazby ( $\Sigma$  cov.  $\emptyset = 1,87$  Å). Tento jev je způsoben přítomností volných elektronových párů na atomech dusíku, které donují elektronovou hustotu do vakantních orbitalů křemíku, a tím tedy dochází k zesílení vazby N-Si ( $p\pi-d\pi$ ). Meziatomové vzdálenosti Si-S se pohybují v rozmezí 3,441 – 3,497 Å, což nedosahuje vzdálenosti pro jednoduchou kovalentní vazbu ( $\Sigma$  cov.  $\emptyset = 2,19$  Å), ale při srovnání se součtem van der Waalsových poloměrů = 4,08 Å lze vidět, že zde dochází ke slabé nekovalentní interakci. Meziatomový úhel N-Si-N se pohybuje v rozmezí 92,7-94,3 °.

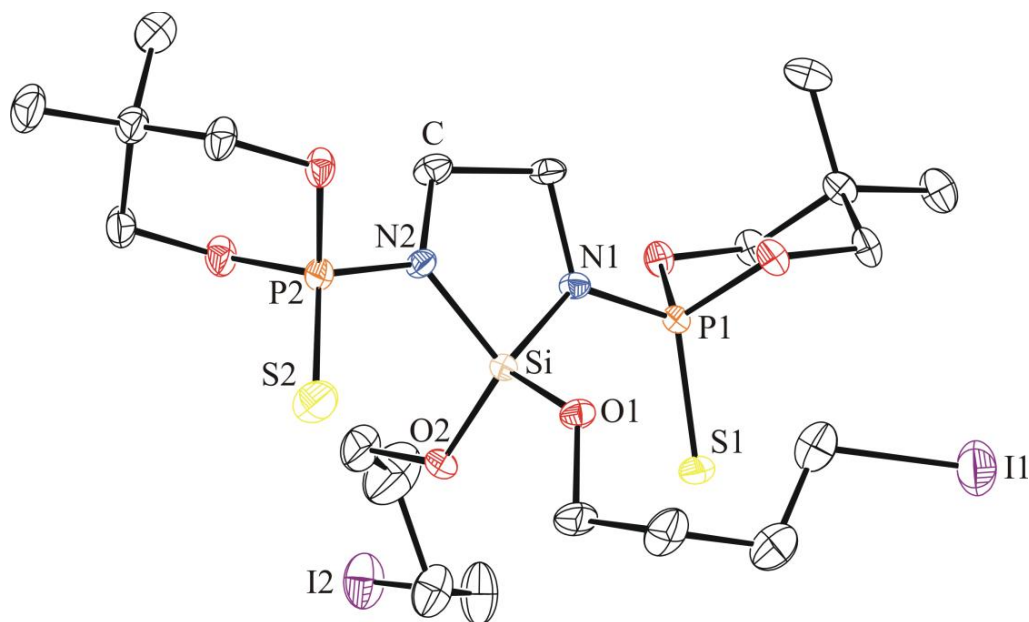


**Obrázek 17** molekulová struktura sloučeniny **2**

Zobrazení typu ORTEP (pravděpodobnost 30%). Vybrané meziatomové vzdálenosti (Å) a úhly (°): P1-N1 1.626(3), P1-S1 1.9186(16), N1-Si 1.726(3), Si-Cl 1.980(2), Si-H 1,67(7), N1-Si-N1a 92.7(2).

Atom křemíku v centrosymetrické molekulové struktuře sloučeniny **2** (obr 17) tvoří kromě dvou kovalentních vazeb s dvěma atomy dusíku, které byly diskutovány výše, ještě

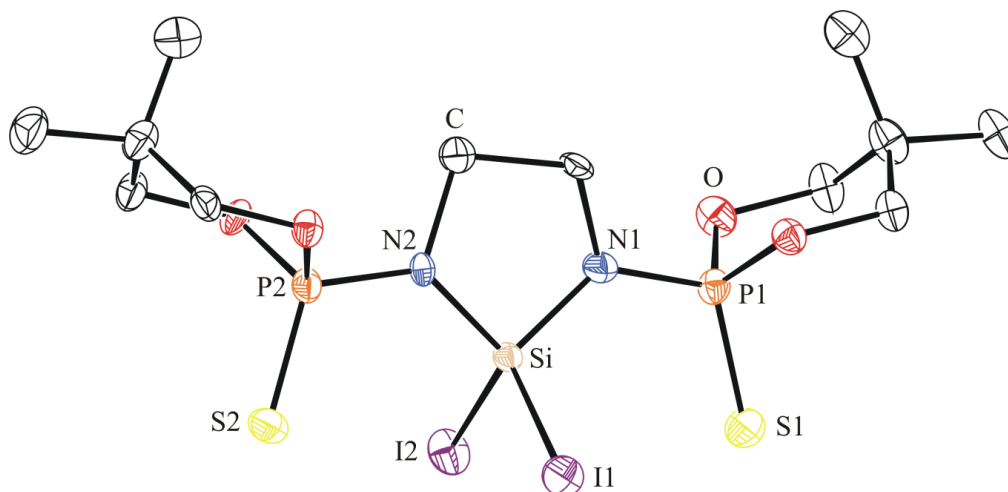
kovalentní vazbu s jedním atomem chloru s meziatomovou vzdáleností Si-Cl 1,980 Å, na které lze vidět výrazné zkrácení oproti součtu kovalentních poloměrů (2,15 Å), což je způsobeno donací volných elektronových párů atomu chloru do vakantních orbitalů křemíku, a jedním atomem vodíku s meziatomovou vzdáleností 1,67 Å, kde naopak dochází k prodloužení vazby ( $\Sigma$  cov.  $\emptyset = 1,48$  Å).



**Obrázek 18** molekulová struktura sloučeniny **3**

Zobrazení typu ORTEP (pravděpodobnost 40%). Vybrané meziatomové vzdálenosti (Å) a úhly (°): P1-N1 1.624(3), P2-N2 1.620(3), S1-P1 1.9243(14), S2-P2 1.9225, Si-N2 1.747(3), Si-N1 1.739(3), Si-O1 1.603(3), Si-O2 1.613(3), N2-Si-N1 92.33(16)

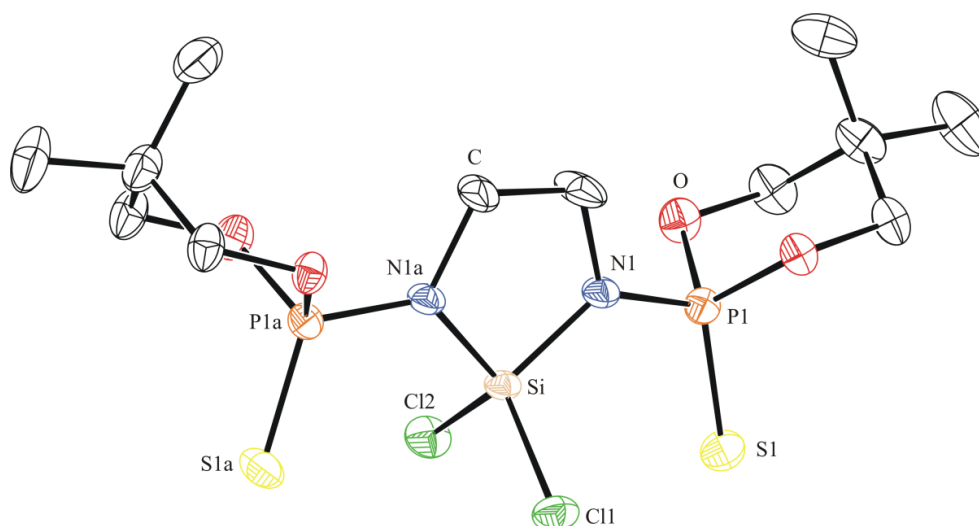
Středový atom křemíku u molekulové struktury sloučeniny **3** (obr. 18) tvoří dvě kovalentní vazby s atomy dusíku, které byly diskutovány výše, a dvě kovalentní vazby s atomy kyslíku s meziatomovou vzdáleností 1,603 Å-1,613 Å. Tyto vzdálenosti poukazují na zkrácení oproti součtu kovalentních poloměrů Si-O (1,79 Å), což je způsobeno donací volných elektronových párů kyslíků do vakantních orbitalů atomu křemíku.



**Obrázek 19** molekulová struktura sloučeniny **4**

Zobrazení typu ORTEP (pravděpodobnost 40%). Vybrané meziatomové vzdálenosti (Å) a úhly (°): P1-N1 1.62(2), P2-N- 1.64(2), S1-P1 1.940(11), S2-P2 1.907(11), Si-N1 1.73(2), Si-N2 1.70(2), Si-I1 2.420(7), Si-I2 2.417(7), N1-Si-N2 94.2(11)

Středový atom křemíku v molekulové struktuře sloučeniny **4** (obr. 19) tvoří dvě kovalentní vazby s atomy dusíku a dvě kovalentní vazby s atomy jodu s průměrnou meziatomovou vzdáleností 2,419 Å. Tato vzdálenost je téměř rovna součtu kovalentních poloměrů Si-I (2,49 Å) a poukazuje tak na to, že se zde volné elektronové páry jodu téměř nezapojují do interakce a nedochází tak k výraznému zkrácení této vazby.

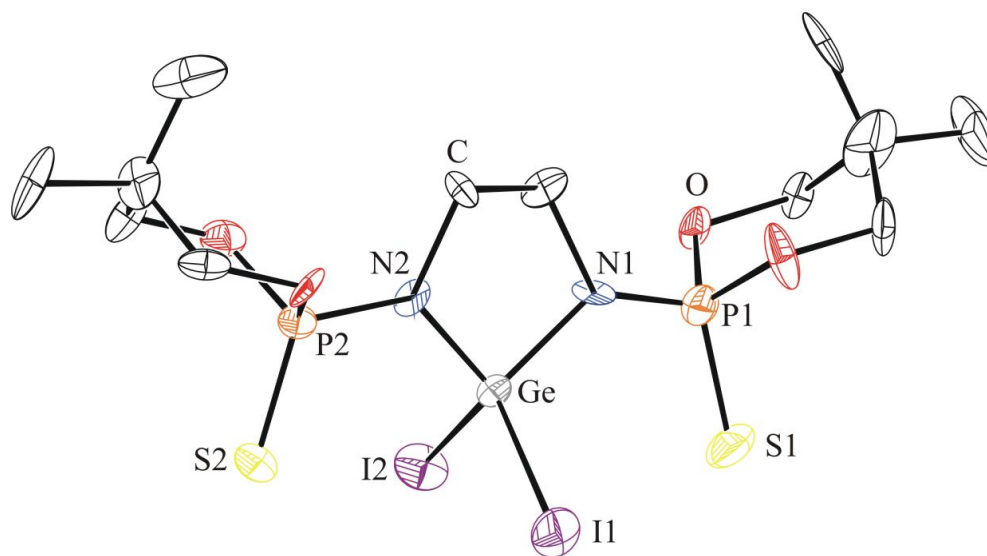


**Obrázek 20** molekulová struktura sloučeniny **5**

Zobrazení typu ORTEP (pravděpodobnost 40%). Vybrané meziatomové vzdálenosti (Å) a úhly (°): P1-N 1.634(3), S1-P1 1.9171(12), Si-N1 1.717(3), Si-Cl1 2.0144(17), Si-Cl2 2.0144(17), N1-Si-N1(a) 94.30(18)

Atom křemíku v centrosymetrické molekulové struktuře sloučeniny **5** (obr 20) tvoří kovalentní vazby s dvěma atomy dusíku a dvěma atomy chloru s meziatomovou vzdáleností Si-Cl 2,0144 Å, na které lze vidět zkrácení oproti součtu kovalentních poloměrů Si-Cl (2,15 Å). Tento fakt je způsoben donací elektronových párů atomů chloru do vakantních orbitalů křemíku.

Sloučeniny **8** a **9** obsahují jako centrální atom germanium s koordinačním číslem čtyři, které zaujímá v obou případech pseudotetraedrické uspořádání. Meziatomové vzdálenosti Ge-N se pohybují v rozmezí 1,79 – 1,84 Å, a lze na nich pozorovat zkrácení oproti součtu kovalentních poloměrů Ge-N 1,92 Å, což je stejně jako v předchozích případech způsobeno donací volných elektronových párů atomů dusíku do vakantních orbitalů germania. Meziatomové vzdálenosti Ge-S se pohybují v rozmezí 3,433 – 3,496 Å, což jsou hodnoty blížíící se spíše součtu van der Waalových poloměrů Ge-S 4,18 Å než součtu kovalentních poloměrů (2,24 Å), nicméně tyto hodnoty poukazují na slabou nekovalentní interakci. Vazebný úhel N-Ge-N je pro sloučeniny **8** a **9** velmi podobný (91,01°; 91,8°).

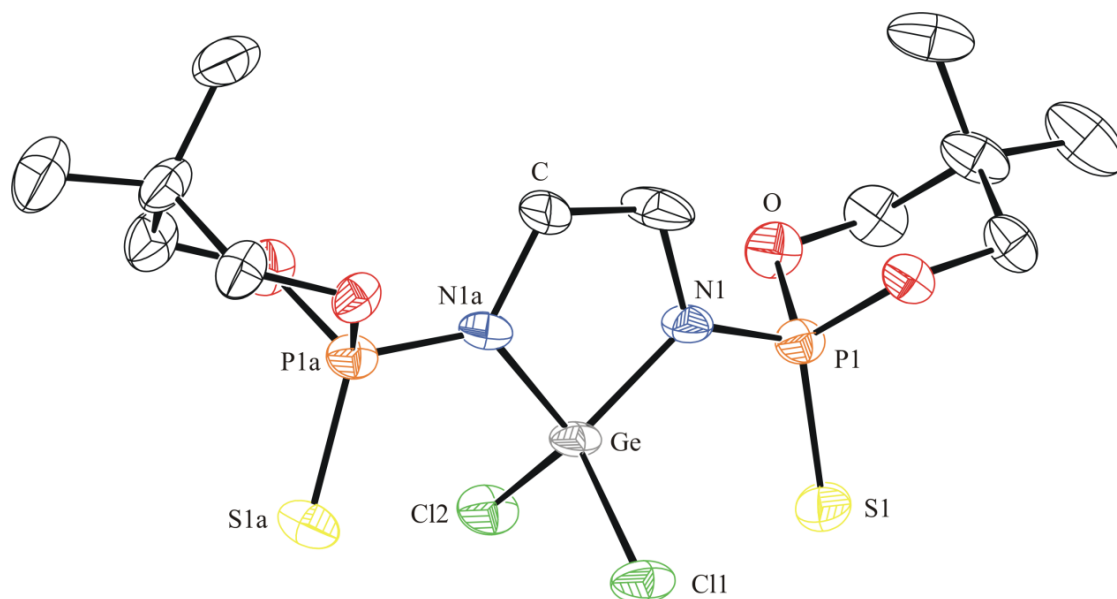


**Obrázek 21** molekulová struktura sloučeniny **8**

Zobrazení typu ORTEP (pravděpodobnost 40%). Vybrané meziatomové vzdálenosti (Å) a úhly (°): N2-P2 1.66(3), P1-N1 1.56(3), S1-P1 1.923(12), S2-P2 1.908(11), Ge-N1 1.84(2), Ge-N2 1.79(2), I1-Ge 2.493(3), I2-Ge 2.486(3), N1-Ge-N2 91.8(11)

Středový atom germania u molekulové struktury sloučeniny **8** (obr. 21) tvoří dvě kovalentní vazby s atomy dusíku, které byly diskutovány výše, a dvě kovalentní vazby s atomy jodu s meziatomovou vzdáleností Ge-I1 2,493 Å a Ge-I2 2,486 Å. Tyto hodnoty poukazují na mírné zkrácení, neboť se téměř rovnají součtu kovalentních poloměrů Ge-I

(2,54 Å), a tím i na to, že volné elektronové páry atomů jodu se téměř nezapojují do vazebné interakce Ge-I. Ethylendiaminové uspořádání má *gauche* konformaci s vychýlením od roviny N1-Ge-N2 0,075 Å a -0,323 Å.

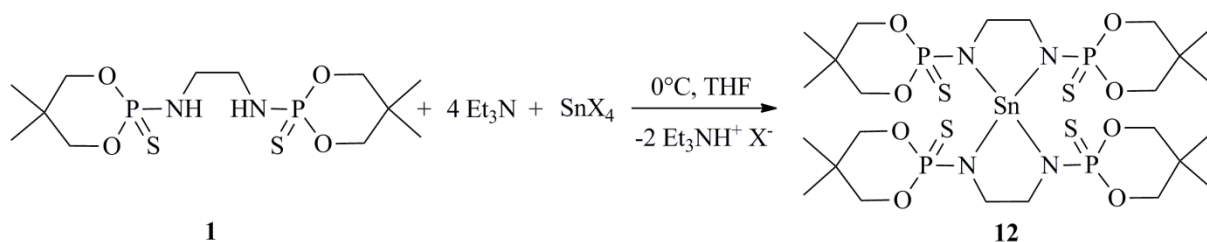


**Obrázek 22** molekulová struktura sloučeniny **9**

Zobrazení typu ORTEP (pravděpodobnost 40%). Vybrané meziatomové vzdálenosti (Å) a úhly (°): P1-N 1.624(3), S1-P1 1.9228(14), Ge-N 1.822(3), Ge-Cl1 2.1107(13), Ge-Cl2 2.1093(13), N1-Ge-N1a 91,01(18)

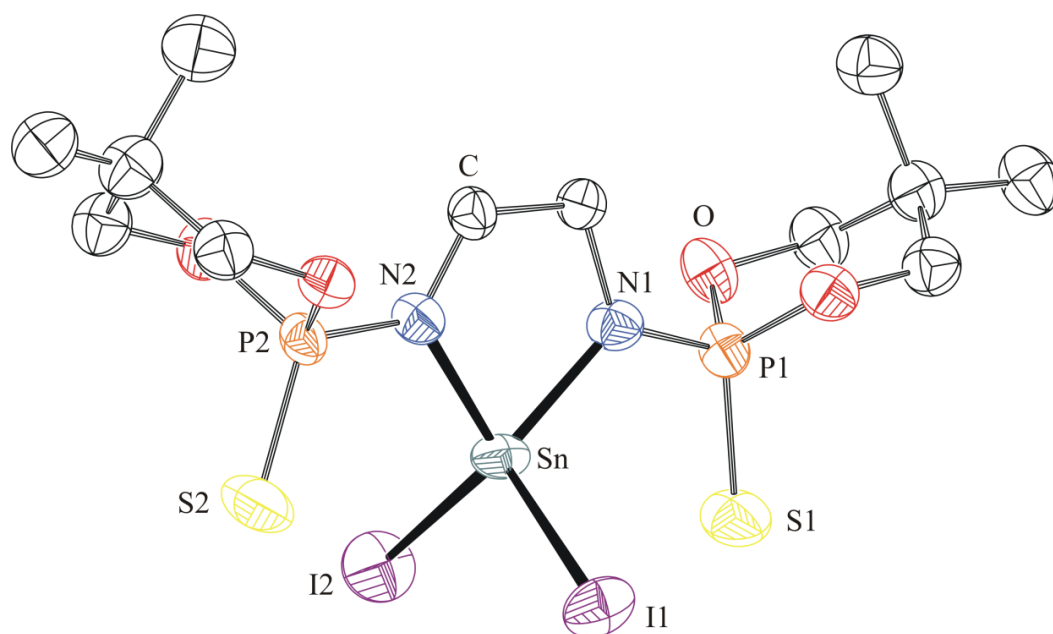
U centrosymetrické molekulové struktury sloučeniny **9** (obr. 22) lze pozorovat, že středový atom germania tvoří dvě kovalentní vazby s atomy dusíků a dvě kovalentní vazby s atomy chlorů s průměrnou meziatomovou vzdáleností 2,11 Å. Tato hodnota poukazuje na mírné zkrácení kovalentní vazby ( $\Sigma$  cov.  $\emptyset = 2,20$  Å) a také na to, že volné elektronové páry atomů chlorů se téměř nezapojují do vazebné interakce Ge-Cl. Pětičlenný kruh N1-C-C-N1-Ge tvoří v této sloučenině planární uspořádání se zanedbatelným vychýlením od roviny N-Ge-N  $\pm 0,074$  Å.

Pokusy o syntézy dichloridů a diiodidů byly provedeny také od cíničitých sloučenin a to oběma způsoby příprav. V případě reakce výchozího SNOOPY ligandu s triethylaminem a halogenidem cíničitým vzniká jako produkt tetraamid, tedy sloučenina **12** ve směsi se zbytkem nezreagovaného halogenidu cíničitého (schéma 41).



**Schéma 41** neúspěšný pokus přípravy diamidu cíničitého

V případě reakce výchozího SNOOPY ligandu s dvěma ekvivalenty *n*-BuLi a halogenidem cíničitým se nepodařilo syntetizovat dichlorid, nicméně v jednom případě se podařilo syntetizovat diamid diiodid cíničitý. Tento produkt však vznikl v minoritním množství a tuto syntézu se bohužel již nepodařilo zreprodukovat. Ve všech opakovaných syntézách vzniká jako jediná složka - tetraamid. Nicméně i přesto, že se tuto sloučeninu podařilo připravit pouze jedinkrát, bylo z tohoto pokusu dosaženo reprezentativních výsledků jak při měření NMR spekter, tak v rentgenové difrakční analýze. V  $^{31}\text{P}$  NMR spektru byl nalezen signál s chemickým posunem 68,45 ppm v THF- $d_8$ , který je zobrazován jako singlet se satelity cínu s interakční konstantou 182 Hz. Faktem o přítomnosti této sloučeniny je dále nalezený signál (triplet) v  $^{119}\text{Sn}$  NMR spektrech s chemickým posunem -1073,54 ppm a interakční konstantou 185 Hz. Z  $^1\text{H}$  NMR spekter jsou však viditelné dvě sady signálů. Na přítomnosti tetraamidu ukazuje přítomnost ještě další signál, a to kvintetu, v  $^{119}\text{Sn}$  NMR spektrech s chemickým posunem -282 ppm, který je pro tetraamid charakteristický. Po krystalizaci reakční směsi byla určena struktura pomocí rentgenostrukturní analýzy (obr. 20).



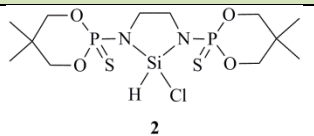
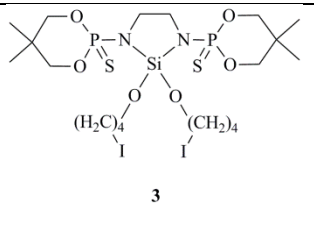
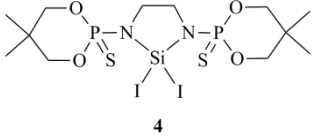
**Obrázek 23** molekulová struktura diamidu diiodidu cíničitého

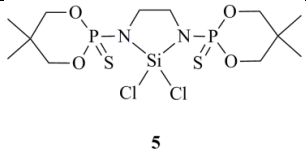
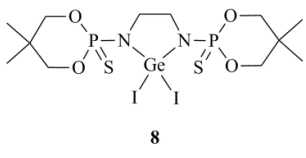
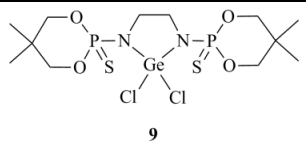
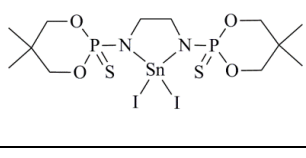
Zobrazení typu ORTEP (pravděpodobnost 40%). Vybrané meziatomové vzdálenosti (Å) a úhly (°): P1-N1 1.58(3), P2-N2 1.58(3), S1-P1 1.929(16), S2-P2 1.913(16), Sn-N1 2.00(3), Sn-N2 2.05(3), Sn-I1 2.627(3), Sn-I2 2.635(4), N1-Sn1-N2 81.9(13)

Z molekulové struktury (obr. 23) lze vidět, že čtyřkoordinovaný centrální atom cínu zaujímá pseudotetraedrické uspořádání. Tvoří dvě kovalentní vazby s atomy dusíků s průměrnou meziatomovou vzdáleností 2,025 Å, což poukazuje na zkrácení vazeb Sn-N oproti součtu kovalentních poloměrů Sn-N (2,11 Å), opět způsobené donací volných elektronových párů dusíků do vakantních orbitalů cínu, a dvě kovalentní vazby Sn-I s průměrnou meziatomovou vzdáleností 2,631 Å, na které lze vidět opětovné zkrácení vazby ( $\Sigma$  cov.  $\emptyset$  = 2,73 Å). Vazebné vzdálenosti Sn-S1 3,306(17) Å a Sn-S2 3,339(19) Å se těsně blíží spíše součtu kovalentních poloměrů Sn-S (2,43 Å) než součtu van der Waalsových poloměrů Sn-S (4,31 Å), což ukazuje na již silnější nekovalentní interakci, která způsobí vyšší koordinační číslo atomu cínu až na šest s tvarem koordinačního polyedru tzv. „bicapped“ tetraedru. Meziatomový úhel N-Sn-N má hodnotu 81,9° a pětičlenný kruh N-C-C-N-Si by se dal označit za planární, neboť vychýlení od roviny N1-Sn-N2 činí 0,103 Å a -0,004 Å.

Nejdůležitější posuny v NMR spektrech, meziatomové délky a úhly pro tuto kapitolu diamidů 14. skupiny jsou shrnuty v následující tabulce (tab. 5).

**Tabulka 5** vybraná nejdůležitější data pro sloučeniny **2**, **3**, **4**, **5**, **8**, **9** a diamid diiodid cíničitý

Sloučenina	$^{29}\text{Si}/^{119}\text{Sn}$ [ppm]	S-M [Å]	M-N [Å]	N-M-N [°]
 <b>2</b>	-20,69 (t)	3,441(3) ( $\Sigma$ cov. $\emptyset$ S-Si = 2,19)	1,726(3) ( $\Sigma$ cov. $\emptyset$ Si-N = 1,87)	92,7
 <b>3</b>	-59,25 (t)	3,497(2) 3,4906(18) ( $\Sigma$ cov. $\emptyset$ S-Si = 2,19)	1,747(3) 1,739(3) ( $\Sigma$ cov. $\emptyset$ Si-N = 1,87)	92,33(16)
 <b>4</b>	-59,13 (t)	3,481(12) 3,525(15) ( $\Sigma$ cov. $\emptyset$ S-Si = 2,19)	1,73(2) 1,70(2) ( $\Sigma$ cov. $\emptyset$ Si-N = 1,87)	94,3(11)

 <p style="text-align: center;"><b>5</b></p>	-44,39 (t)	3,4596(14) ( $\Sigma$ cov. $\emptyset$ S-Si = 2,19)	1,717(3) ( $\Sigma$ cov. $\emptyset$ Si-N = 1,87)	94,31(13)
 <p style="text-align: center;"><b>8</b></p>	—	3,496(14) 3,449(11) ( $\Sigma$ cov. $\emptyset$ S-Ge = 2,24)	1,84(2) 1,79(2) ( $\Sigma$ cov. $\emptyset$ Ge-N = 1,92)	92,0(11)
 <p style="text-align: center;"><b>9</b></p>	—	3,4329(13) ( $\Sigma$ cov. $\emptyset$ S-Ge = 2,24)	1,822(3) ( $\Sigma$ cov. $\emptyset$ Si-N = 1,92)	90,98(13)
 <p style="text-align: center;"><b>4</b></p>	-1073,54	3,306(17) 3,339(19) ( $\Sigma$ cov. $\emptyset$ S-Sn = 2,43)	2,00(3) 2,05(3) ( $\Sigma$ cov. $\emptyset$ Sn-N = 2,11)	81,9(13)

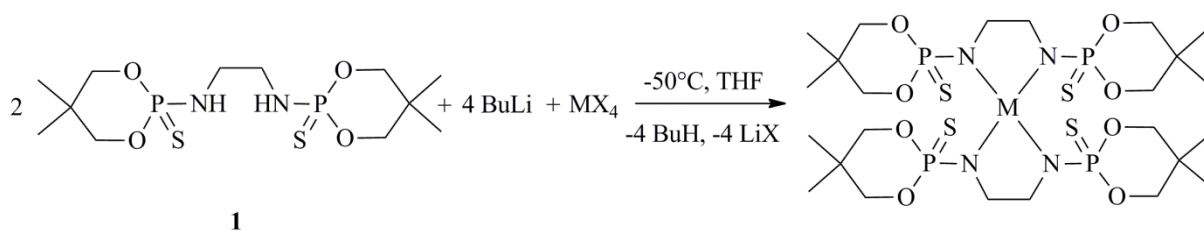
Porovnáním signálů v  $^{29}\text{Si}$  NMR spektrech sloučeniny **4** (-59,13 ppm) a **5** (-44,39 ppm) lze vidět efekt elektronegativnějšího substituentu, kde vlivem elektronegativnějších atomů chloru klesá stínící konstanta  $\sigma$ , a tím roste hodnota chemického posunu. Porovnáním meziatomových vzdáleností M-S pro jednotlivé sloučeniny s příslušným součtem konventních poloměrů (Si-S = 2,19 Å; Ge-S = 2,24 Å; Sn-S = 2,43 Å) lze vidět, že se zvyšující se kyselostí centrálního atomu se meziatomová vzdálenost M-S čím dál více blíží součtu kovalentních poloměrů. Dále je zde vidět trend, který vykazuje vazebný úhel N-M-N, který se se zvyšujícím atomovým poloměrem centrálního atomu zmenšuje. Úměrně s tímto jevem se zmenšuje rozdíl vazebných vzdáleností M-N se součtem kovalentních poloměrů M-N, kde pro atom křemíku má tento rozdíl hodnotu 0,1465 Å, pro atom germania 0,105 Å a pro atom cínu 0,085 Å.

V porovnání s obdobnými sloučeninami uvedenými v literatuře lze detekovat přibližně stejné zkrácení vazeb M-N, pro sloučeniny křemíku (o 0,183 Å<sup>[34]</sup>) i sloučeniny germania (o 0,12 Å<sup>[35]</sup>). Obdobný diamid diiodid cíničitý bohužel v literatuře nebyl nalezen, byl ovšem nalezen diamid dichlorid cíničitý, u kterého naopak došlo k prodloužení vazeb M-N. Na tomto diiodidu lze porovnat i zostření úhlu N-M-N, který je pro tuto sloučeninu 87,64°<sup>[36]</sup>, a tedy je v souladu s experimentální částí této práce. Dále byly porovnávány s literaturou vazby M-S. Pro obdobné sloučeniny byly nalezeny průměrné hodnoty Si-S 2,268 Å<sup>[37]</sup>, Ge-S 2,323 Å<sup>[38]</sup> a Sn-S 2,465 Å<sup>[39]</sup>, které téměř odpovídají jejich součtu kovalentních poloměrů a proto se na rozdíl od této práce dají považovat za kovalentní vazby.



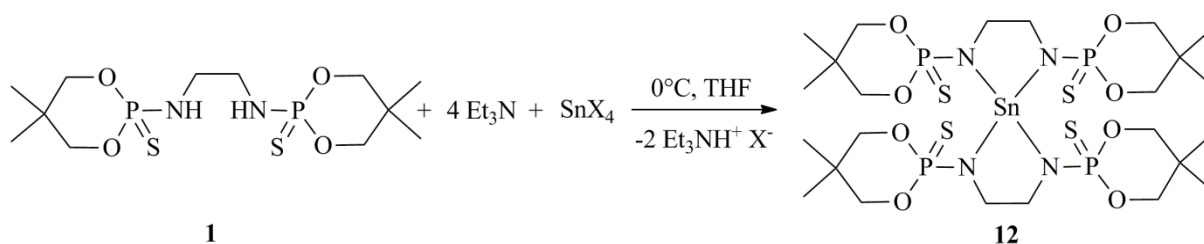
### 3.2 Tetraamidy

Po úspěšné syntéze diamidu dihalogenidu prvků 14. skupiny byl z důvodu zkoumání reaktivity výchozího ligandu logickým krokem pokus o přípravu sloučeniny, kde prvek 14. skupiny bude chelatován dvěma bisamidy, a vznikne tak tetraamid. Byly tedy provedeny obdobné reakce pro sloučeniny Si, Ge i Sn, a to reakce dvou ekvivalentů výchozího SNOOPY ligandu, rozpuštěného v THF, se čtyřmi ekvivalenty *n*-BuLi, při  $-50^{\circ}\text{C}$ , a tetrahalogenidem prvku 14. skupiny. Chlazení na  $-50^{\circ}\text{C}$  se později ukázalo jako zbytečné a teplota pro tuto syntézu byla upravena na  $0^{\circ}\text{C}$ . V závěru syntézy byla reakční směs extrahována toluenem pro odstranění nerozpustného halogenidu lithného, a tak vznikl čistý produkt (schéma 42).



**Schéma 42** obecná příprava tetraamidů prvků 14. skupiny

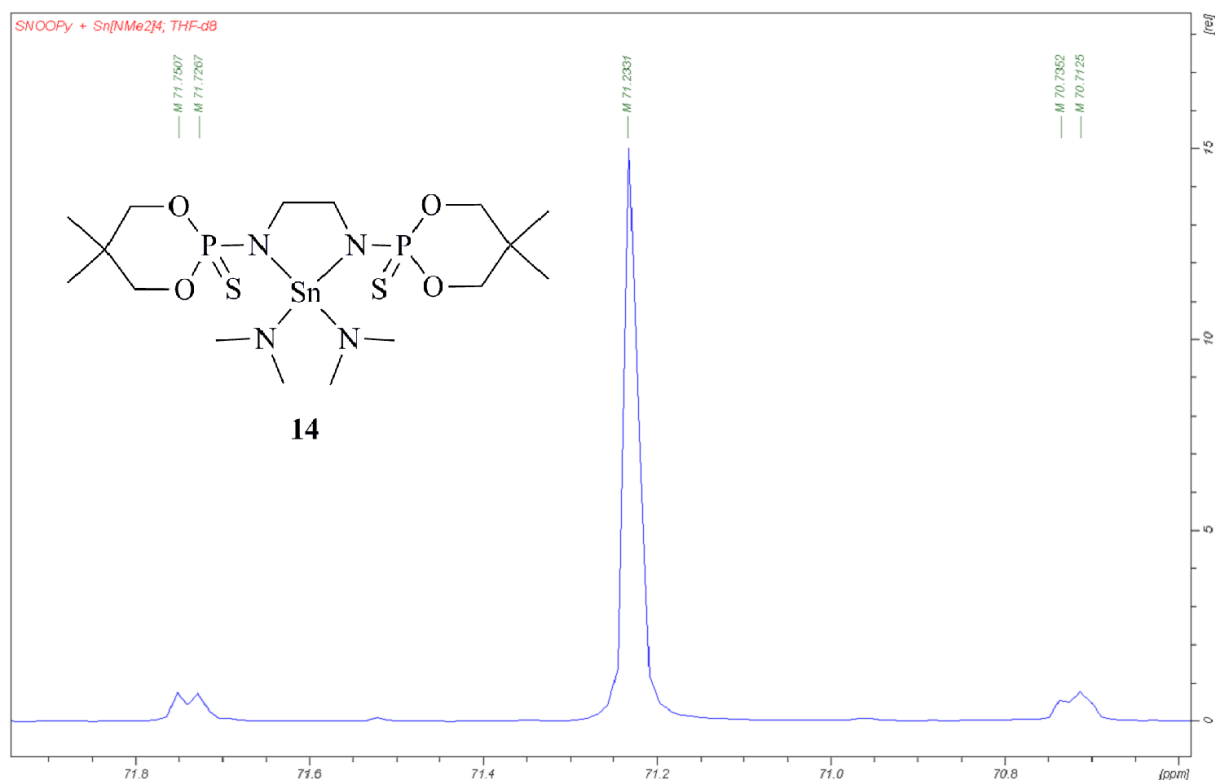
V případě křemičitého komplexu byl použit chlorid křemičitý, neboť reakcí s jodidem křemičitým se nepodařilo dosáhnout pozitivních výsledků. Z NMR spekter lze předpokládat, že v případě použití jodidu křemičitého vzniká směs nezreagovaného výchozího ligandu, bisamidu a tetraamidu. V případě použití chloridu křemičitého vzniká také směs bisamidu s tetraamidem, v tomto případě má však bisamid mnohem menší rozpustnost v toluenu, a proto se tato směs dá rozdělit krystalizací. V případě sloučenin Ge a Sn byl použit tetrajodid a to zejména z obavy přítomnosti kyseliny chlorovodíkové při manipulaci s chloridem germaničitým/cínčitým a možnosti reakce lithné soli ligandu zpět na výchozí SNOOPY ligand. V případě sloučenin Ge a Sn byly vyzkoušeny i reakce s triethylaminem. V případě sloučenin germania vzniká v těchto reakcích pouze monoligand, a to i po zahřátí reakční směsi na  $60^{\circ}\text{C}$ , zatímco, jak už bylo řečeno v kapitole diamidů, v případě sloučenin cínu byla reakce úspěšná a jejím jediným produktem je tetraamid (schéma 43).



**Schéma 43** syntéza tetraamidu cínčitého

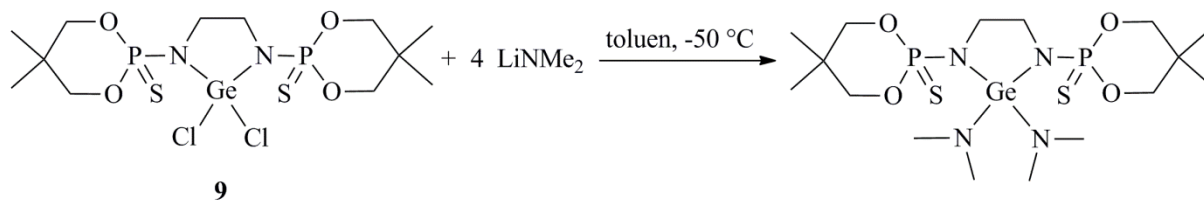
Popsanou reaktivitou tedy vznikly sloučeniny **7**, **11** a **12**. V naměřených NMR spektr sloučeniny **7** lze v  $^{31}\text{P}$  NMR spektrech vidět velmi rozšířený signál pravděpodobně z důvodu přítomnosti dynamických procesů s hodnotou chemického posunu 64,68 ppm. Rozšířený signál lze nalézt i v  $^{13}\text{C}$  NMR spektrech s chemickým posunem 47,86 ppm, náležící  $\text{NCH}_2$  uhlíku. V  $^{29}\text{Si}$  NMR spektru se bohužel žádný signál nalézt nepodařilo. Lze předpokládat, že tento signál by měl být zobrazován jako kvintet, měl by být velmi rozšířen, a proto zaniká v šumu. V  $^{31}\text{P}$  NMR spektru sloučeniny **11** lze nalézt signál s chemickým posunem 66,0 ppm, u sloučeniny **12** lze nalézt signál s chemickým posunem 70,45 ppm se satelity cínu s interakční konstantou 226 Hz. Stejnou interakční konstantu lze nalézt i v  $^{119}\text{Sn}$  NMR spektrech, kde lze pozorovat signál zobrazený jako kvintet s chemickým posunem -284,55 ppm.

Poslední komplex patřící do této kapitoly je sloučenina **14**, která byla syntetizována jako úplně první na základě analogie s reaktivitou bis(fosfínoselenového) diaminu<sup>[29]</sup>, představené v teoretické části této diplomové práce. Reakcí výchozího SNOOPY ligandu s tetrakis(dimethylamidem) cíničitým při  $-50^\circ\text{C}$  za eliminace dvou molekul dimethylaminu vznikl požadovaný produkt, tedy sloučenina **14** (schéma 37). V  $^{31}\text{P}$  NMR spektru lze detekovat signál, zobrazený jako singlet se satelity cínu s chemickým posunem 69,40 ppm s interakční konstantou 167 Hz (obr. 24). Stejnou interakční konstantu lze nalézt v  $^{119}\text{Sn}$  NMR spektru u signálu s chemickým posunem -185,78 ppm, který je zobrazován jako triplet.



Obrázek 24  $^{31}\text{P}$  NMR spektrum sloučeniny **14**

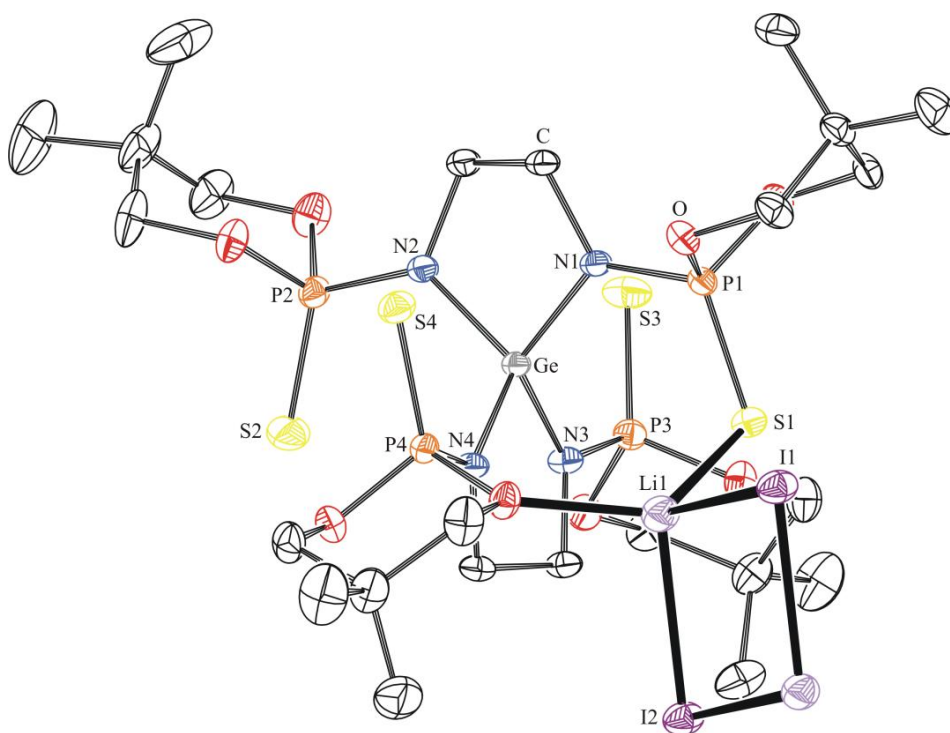
Pokus o přípravu obdobného komplexu germaničitého byl ovšem neúspěšný, a to i po zahřátí reakční směsi na 80°C po dobu 24 hod. Dalším pokusem o přípravu obdobného germaničitého komplexu byla reakce sloučeniny **9** s nadbytkem dimethylamidu lithného (schéma 44).



#### Schéma 44 pokus o přípravu heteroleptického tetraamidu germaničitého

Tato reakce probíhala v toluenu při chlazení na -50°C a reakční směs byla míchána do druhého dne. Následně byla zfiltrována od nezreagovaného dimethylamidu lithného. Z NMR spekter reakční směsi lze pouze říct, že zde vzniká směs látek.

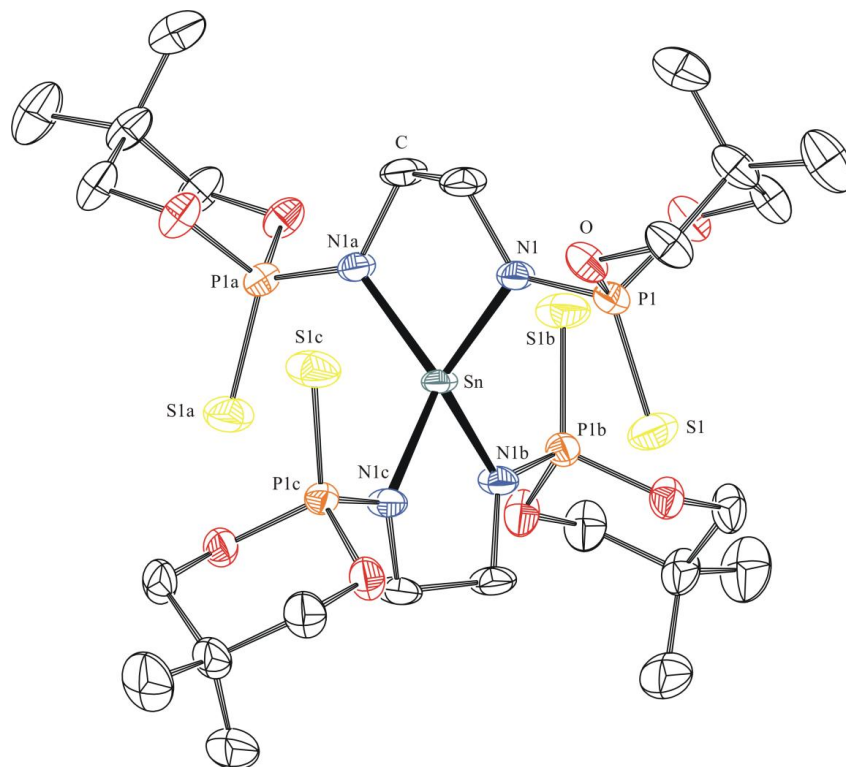
Sloučeniny **11**, **12** a **14** byly charakterizovány pomocí rentgenové difrakční analýzy. Všechny struktury vykazují psudotetraedrické uspořádání okolí centrálního atomu se zkrácenými vazbami M-N, což je způsobené donací volných elektronových párů atomů dusíku do vakantních orbitalů kovu ( $\Sigma$  cov.  $\text{Ø Ge-N} = 1,92 \text{ \AA}$ ;  $\text{Sn-N} = 2,11 \text{ \AA}$ ). „Ethyldiaminové“ uspořádání ligandu je společné všem strukturám a tvoří *gauche* konformaci.



Obrázek 25 molekulová struktura sloučeniny **11·LiI**

Zobrazení typu ORTEP (pravděpodobnost 50%). Vybrané meziatomové vzdálenosti (Å) a úhly (°): P1-N1 1.6184(15), P2-N2 1.6199(15), P3-N3 1.6265(16), P4-N4 1.6106(16), S1-P1 1.9424(7), S2-P2 1.9088(7), S3-P3 1.9194(7), S4-P4 1.9324(6), Ge-N1 1.8240(15), Ge-N2 1.8223(15), Ge-N3 1.8189(15), Ge-N4 1.8381(15), I1-Li1 2.714(3), Li1-I2 2,745(4), O-Li1 2.062(4), Li1-S1 2.499(4), N1-Ge-N2 90.21(7), N3-Ge-N4 90.38(7)

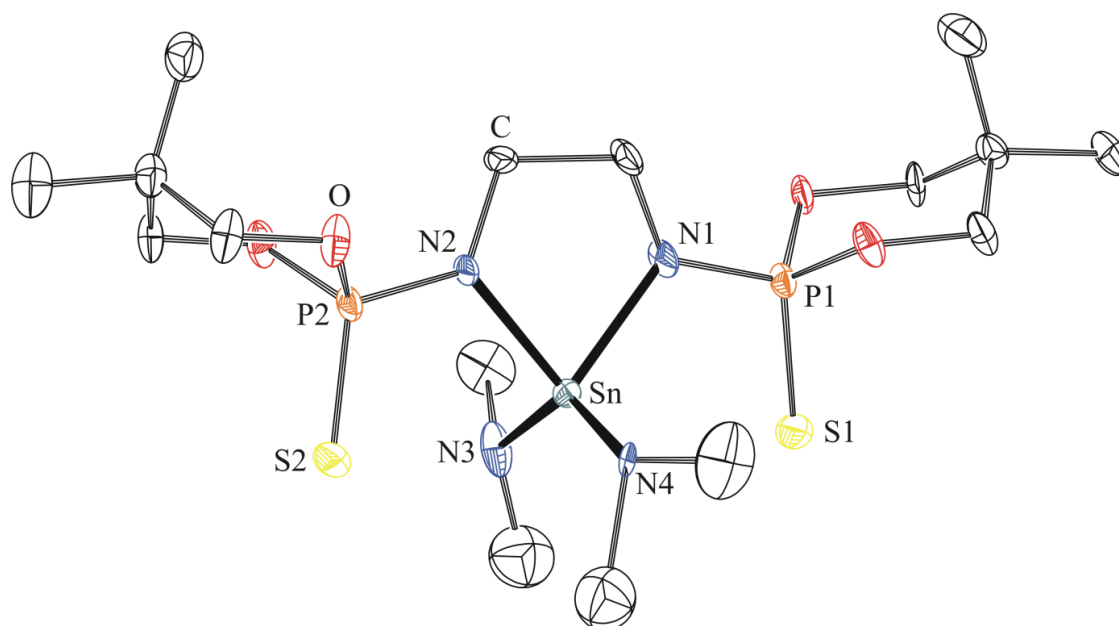
Sloučenina **11** tvoří tzv. „ate“ komplex s jodidem lithným, který můstkujie vždy dvojici molekul **11**. Molekulová struktura (obr. 25) s centrálním atomem germania tvoří čtyři kovalentní vazby s atomy dusíků s průměrnou hodnotou meziatomových vzdáleností Ge-N 1,826 Å. Meziatomové vzdálenosti Ge-S, s rozmezím hodnot 3,4550 Å – 3,5248 Å, se blíží spíše součtu van der Waalsových poloměrů Ge-S (4,18 Å) a poukazuje na slabou nekovalentní interakci. Meziatomové úhly N1-Ge-N2 a N3-Ge-N4 mají téměř srovnatelnou hodnotu, a to 90,21° a 90,38°. Ve sloučenině **11·LiI** dále krystalizuje jodid lithný a to interakcemi lithia se sírou jednoho ligandu a kyslíkem druhého ligandu. Jodid lithný dále vykazuje centrosymetrický dinukleární charakter a interaguje s další jednotkou sloučeniny **11**. **11·LiI** tak vykazuje polymerní charakter. Lithium s koordinačním číslem čtyři zaujímá tetraedrické uspořádání. Tvoří čtyři koordinační vazby, dvě s atomy jodu s meziatomovými vzdálenostmi 2,715 Å a 2,745 Å, jednu s atomem síry (2,499 Å) a jednu s atomem kyslíku (2,062 Å). Všechny tyto vzdálenosti jsou lehce prodloužené oproti součtu příslušných kovalentních poloměrů ( $\Sigma$  cov.  $\emptyset$  Li-I = 2,66 Å; Li-S = 2,36 Å; Li-O = 1,96 Å).



**Obrázek 26** molekulová struktura sloučeniny **12**

Zobrazení typu ORTEP (pravděpodobnost 40%). Vybrané meziatomové vzdálenosti (Å) a úhly (°): P1-N1 1,603(5), S1-P1 1,925(2), Sn-N1 2,026 (4), N1(a, c)-Sn-N1(b) 82.3(3)

Centrosymetrická molekulová struktura sloučeniny **12** (obr. 26) se středovým atomem cínu, který tvoří čtyři kovalentní vazby s atomy dusíku s meziatomovými vzdálenostmi 2,026 Å. Dále tvoří čtyři nekovalentní interakce s atomy síry s meziatomovými vzdálenostmi 3,428 Å, která se blíží spíše součtu van der Waalsových poloměrů Sn-S 2,11 Å. Meziatomový úhel N-Sn-N má hodnotu 82,3°.



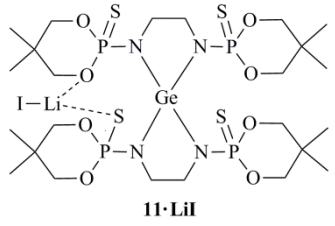
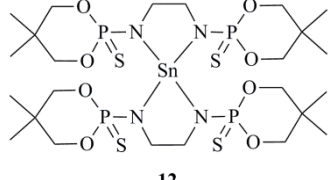
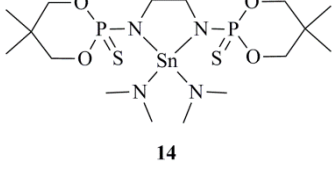
**Obrázek 27** molekulová struktura sloučeniny **14**

Zobrazení typu ORTEP (pravděpodobnost 40%). Vybrané meziatomové vzdálenosti (Å) a úhly (°): P1-N1 1.598(16), P2-N2 1.601(15), S1-P1 1.945(7), S2-P2 1.930(7), Sn-N1 2.057(16), Sn-N2 2.080(15), Sn-N3 1.997(16), Sn-N4 1.954(12), N1-Sn-N2 79.1(6), N3-Sn-N4 135.1(8)

Molekulová struktura sloučeniny **14** (obr. 27) se středovým atomem cínu, který tvoří čtyři kovalentní vazby s atomy dusíku v rozmezí hodnot 1,954 – 2,080 Å. Dále tvoří dvě nekovalentní interakce s atomy síry s meziatomovými vzdálenostmi 3,189 Å a 3,309 Å, která se blíží spíše součtu kovalentních poloměrů Sn-S 2,43 Å. Meziatomový úhel N-Sn-N má hodnotu 79,1°.

Nejdůležitější posuny v NMR spektrech, vazebné délky a úhly pro tuto kapitolu tetraamidů jsou shrnuty v následující tabulce (tab. 6). Sloučenina **7** v tabulce není uvedena z důvodu nenalezení signálu v  $^{29}\text{Si}$  NMR spektrech a dále proto, že se nepodařilo získat monokrystalický materiál pro XRD analýzu.

**Tabulka 6** vybraná nejdůležitější data pro sloučeniny **11·LiI**, **12** a **14**

Sloučenina	$^{119}\text{Sn}$ [ppm]	S-M [Å]	M-N [Å]	N-M-N [°]
 <p style="text-align: center;"><b>11·LiI</b></p>	—	3,5248(6) 3,4619(7) 3,5170(7) 3,4550(6) (Σ cov. Ø S-Ge = 2,24)	1,8240(15) 1,8223(15) 1,8189(15) 1,8381(15) (Σ cov. Ø Ge-N = 1,92)	90,21
 <p style="text-align: center;"><b>12</b></p>	-284,55(q)	3,428(2) (Σ cov. Ø S-Sn = 2,43)	2,026(4) (Σ cov. Ø Sn-N = 2,11)	82,3(3)
 <p style="text-align: center;"><b>14</b></p>	-185,78(t)	3,189(6) 3,309(6) (Σ cov. Ø S-Sn = 2,43)	2,057(16) 2,080(15) 1,997(16) 1,954(12) (Σ cov. Ø Sn-N = 2,11)	79,1(6)

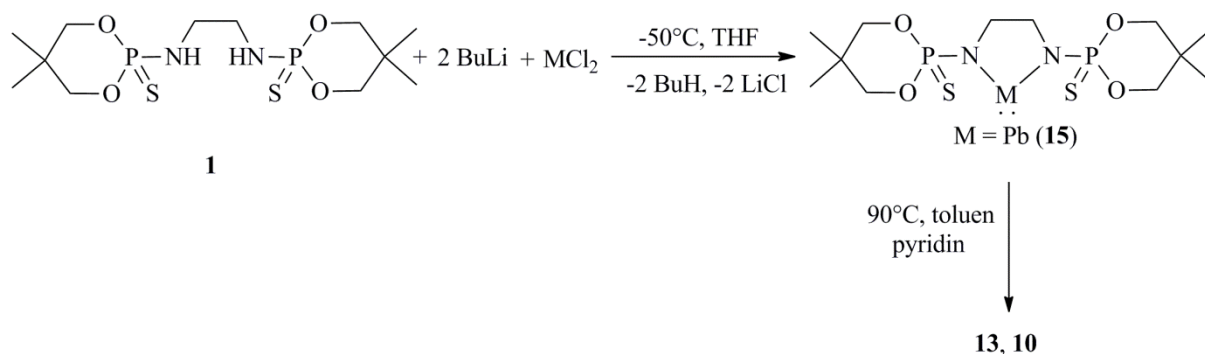
Porovnáním signálů ve  $^{119}\text{Sn}$  NMR spektrech sloučenin **12** a **14** lze pozorovat výrazný posun k vyššímu poli pro sloučeninu **12**, pravděpodobně způsobený přítomností více elektronegativních substituentů v blízkosti centrálního atomu cínu. Porovnáním meziatomových vzdáleností M-S lze opět pozorovat trend, kdy se zvyšující se kyselostí centrálního atomu se průměrná hodnota meziatomových vzdáleností blíží spíše součtu kovalentních poloměrů. Z meziatomových úhlů N-M-N lze dále pozorovat se zvětšujícím se atomovým poloměrem jeho snižující se hodnotu a úměrně s tím i zvyšující se hodnoty meziatomových vzdáleností vazeb M-N.

Obdobné sloučeniny pro porovnání vazby M-S bohužel v literatuře nebyly nalezeny, a proto zde nebudou diskutovány. Meziatomové vzdálenosti M-N a úhly N-M-N vykazují stejný trend, který byl již porovnáván s literaturou v kapitole 3.1.

### 3.3 Sloučeniny s centrálním prvkem 14. skupiny v oxidačním stavu II

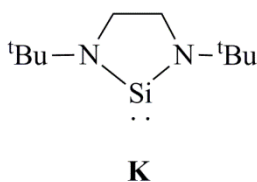
Po přípravě bisamidů a prostudování literatury byla vyzkoušena reaktivita za vzniku komplexů s centrálním atomem 14. skupiny v oxidačním stavu II. Germylem (**10**), stannylem (**13**) a plumbylen (**15**) byly připraveny obdobnou syntézou, a to reakcí výchozího SNOOPY

ligandu, rozpuštěného v THF, s dvěma ekvivalenty *n*-BuLi při -50°C a dichloridem kovu. Následně byla reakční směs extrahována toluenem. Takto vzniklé komplexy jsou však značně nerozpustné, z důvodu tvorby polymerů přes interakce kov-síra-kov, a proto u stannylenu a germylenu musel být do reakce přidán pyridin jako silná báze a reakční směs musela být zahřívána na 90°C do druhého dne. Z těchto komplexů překvapivě plumblyen vykazuje největší rozpustnost, ačkoli stále jen omezenou, a proto zde přidání pyridinu nebylo nutné (schéma 45).



**Schéma 45** příprava plumbylenu, stannylenu a germylenu

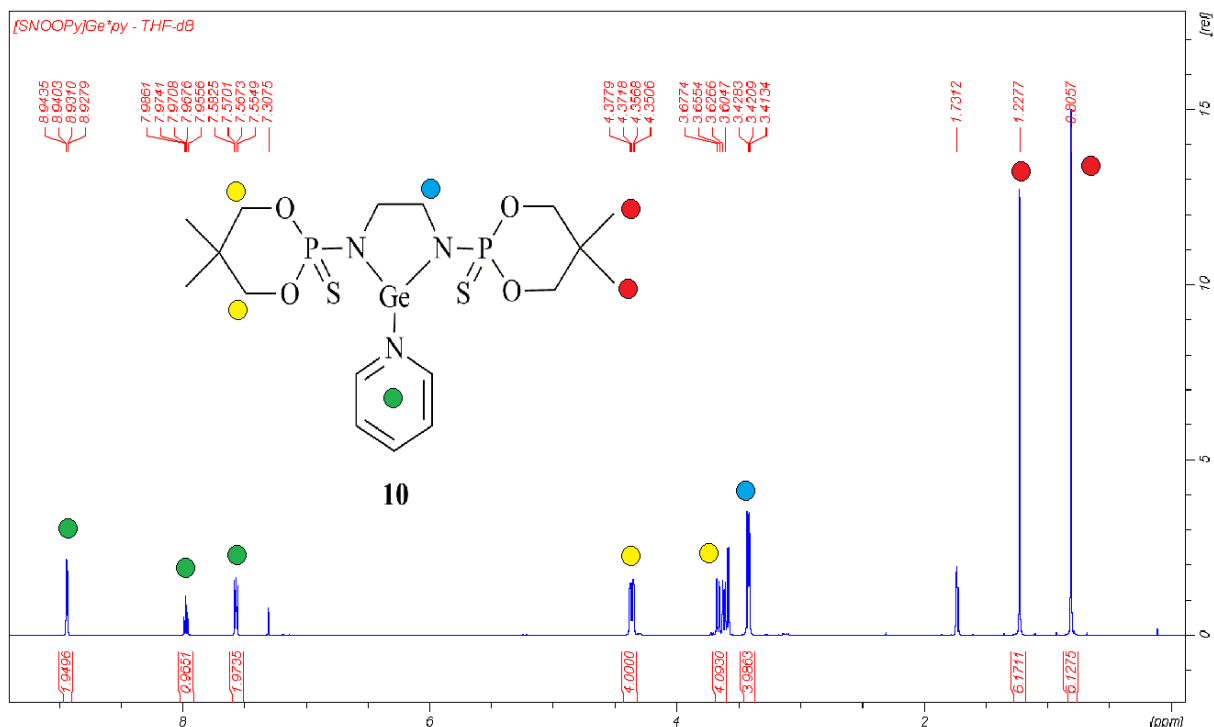
Silylen (**6**) byl připravován reakcí sloučeniny **2** s  $\text{NHC}^{\text{Dipp}}$  v toluenu při 0°C a reakční směs byla míchána do druhého dne. Následně byla zfiltrována od vzniklého  $\text{NHC}^{\text{Dipp}}\text{HCl}$ , který je v toluenu nerozpustný (schéma 29) a z reakční směsi byl změřen vzorek NMR, z čehož výsledků lze říci, že zde vzniká směs látek. Jako majoritní produkt ovšem vzniká silylen, což lze pozorovat v  $^{31}\text{P}$  NMR spektru, kde lze detekovat signál (singlet) s chemickým posunem 64,14 ppm a se satelity zapříčiněnými štěpením jádrem  $^{29}\text{Si}$  s interakční konstantou 20,1 Hz. Triplet se stejnou hodnotou interakční konstanty lze pozorovat v  $^{29}\text{Si}$  NMR spektru s chemickým posunem -48,52 ppm. V porovnání s literaturou s komplexem **K**<sup>[40]</sup> (obr. 28), s chemickým posunem 118,9 ppm v  $^{29}\text{Si}$  NMR spektroskopii dochází u sloučeniny **6** k silnému posunu k vyššímu poli způsobenou nejspíše přítomností elektronegativních atomů fosforu a síry, kde zejména atomy síry mohou s atomem křemíku interagovat a zvýšit tak koordinační číslo, respektive zapříčinit posun k vyššímu poli.



**Obrázek 28** Komplex **K**

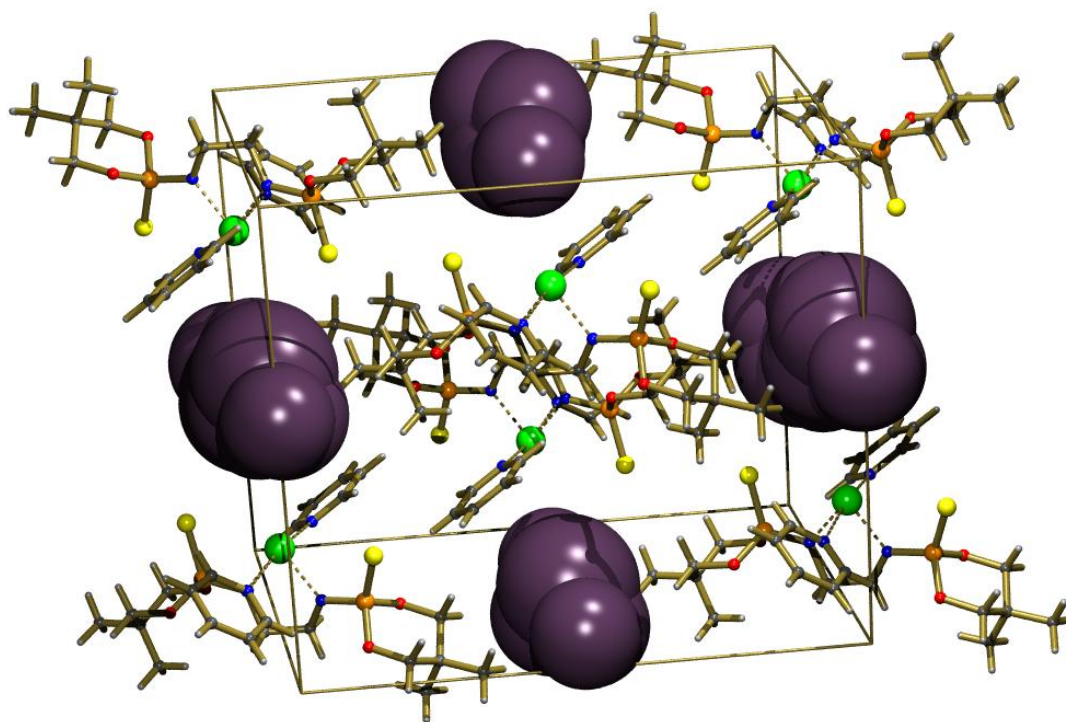


V  $^1\text{H}$  NMR spektru sloučeniny **10** lze pozorovat kromě pěti signálů charakteristických pro SNOOPY ligand také tři multiplety s chemickými posuny 7,57 ppm, 7,97 ppm a 8,94 ppm a s integrální intenzitou 2, 1 a 2 náležící vodíkům jedné molekuly pyridinu vázané na centrální atom germania (obr. 29). V  $^{13}\text{C}$  NMR spektru sloučeniny **10** mají uhlíky molekuly pyridinu posuny 126,0 ppm, 140,3 ppm a 148,2 ppm.



**Obrázek 29**  $^1\text{H}$  NMR spektrum sloučeniny **10**

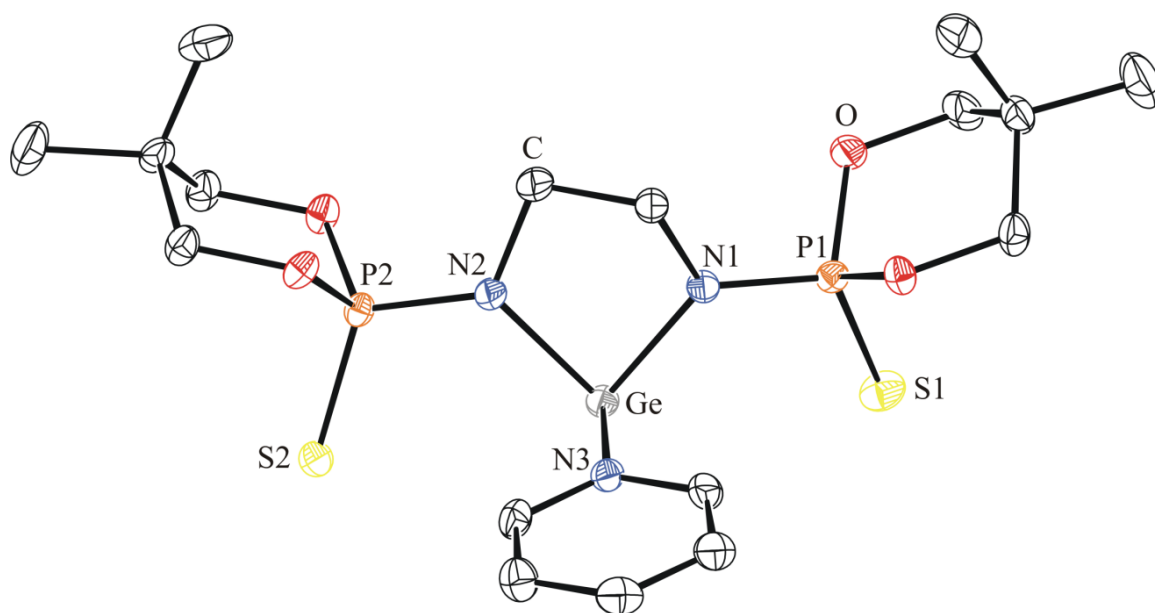
$^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$  NMR spektru monokrystalů sloučeniny **13** lze také nalézt signály charakteristické pro molekulu pyridinu, nicméně tyto signály mají v  $^1\text{H}$  NMR spektru integrální intenzitu 12, 6 a 12. U molekulové struktury sloučeniny **13** (obr. 31) lze ovšem pozorovat pouze dvě molekuly pyridinu vázané na centrální atom cínu, tedy v  $^1\text{H}$  NMR spektru by měly mít integrální intenzitu 4, 2 a 4, z čehož bylo usouzeno, že nebyly řádně vysušeny a tak se v tomto spektru projevil nadbytečný pyridin, který obsahovala reakční směs, navíc se v monokrystalech sloučeniny **13** v mezimolekulových prostorech nachází molekuly pyridinu – solváty, které tuto stechiometrii výrazně ovlivní (obr. 30).



**Obrázek 30** molekuly pyridinu v mezimolekulových prostorech sloučeniny **13**

V  $^1\text{H}$  NMR spektru je dále pozorovatelná ojedinělost oproti všem syntetizovaným sloučeninám, a to, že signál za vodíky  $\text{NCH}_2$  skupiny mají větší posun k nižšímu poli než signál za vodíky  $\text{OCH}_2$  skupiny. V  $^{31}\text{P}$  a  $^{119}\text{Sn}$  NMR spektrech sloučeniny **13** lze pozorovat singlety s chemickým posunem 68,0 ppm a -254,8 ppm. V  $^1\text{H}$  NMR spektru sloučeniny **15** lze pozorovat rozšířený multiplet, pravděpodobně z přítomnosti dynamických procesů, s chemickým posunem 4,02 ppm náležící vodíkům z  $\text{NCH}_2$  skupin. Rozšířený signál lze nalézt i v  $^{13}\text{C}$  NMR spektru náležící uhlíkům  $\text{NCH}_2$  skupin. V  $^{31}\text{P}$  NMR spektru sloučeniny **15** lze detekovat singlet s chemickým posunem 67,59 ppm.

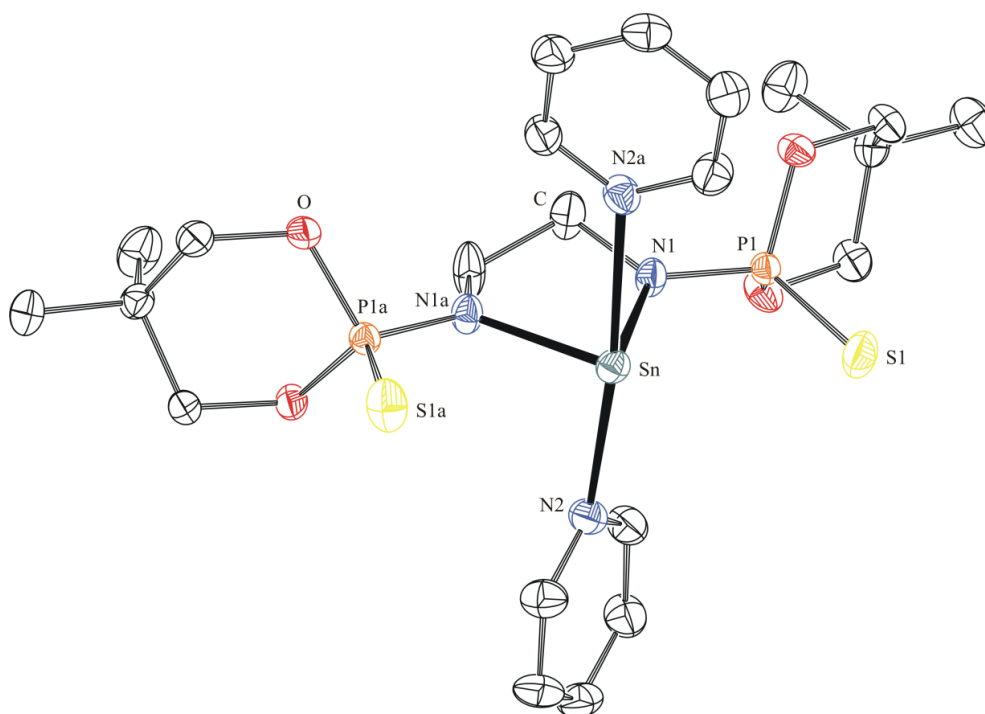
Sloučeniny **10**, **13** a **15** byly charakterizovány také pomocí rentgenostrukturní analýzy. Všechny tyto struktury vykazují jako společný znak *gauche* konformaci pro ethylendiaminové uspořádání ligandu s vychýlením od roviny N-M-N 0,467 Å a -0,121 Å pro sloučeninu germania,  $\pm 0,288$  Å pro sloučeninu cínu a 0,148 Å a -0,425 Å pro sloučeninu olova. Vazby M-N v těchto komplexech nevykazují zkrácení, jako tomu bylo v předchozích případech, ale buď odpovídají součtu kovalentních poloměrů, nebo dokonce dochází k jejich prodloužení. Je předpokládáno, že k tomuto faktu dochází z důvodu zvětšujícího se atomového poloměru v kombinaci s vynucenou geometrií, ke které dochází vlivem chelátového efektu.



**Obrázek 31** molekulová struktura sloučeniny **10**

Zobrazení typu ORTEP (pravděpodobnost 40%). Vybrané meziatomové vzdálenosti (Å) a úhly (°): P1-N1 1.608(2), P2-N2 1.608(2), P1-S1 1.9306(11), S2-P2 1.9407(11), Ge-N1 1.921(2), Ge-N2 1.938(2), Ge-N3 2.190(2), N1-Ge-N2 82.55(10), N1-Ge-N3 89.50(10), N2-Ge-N3 91.40(10)

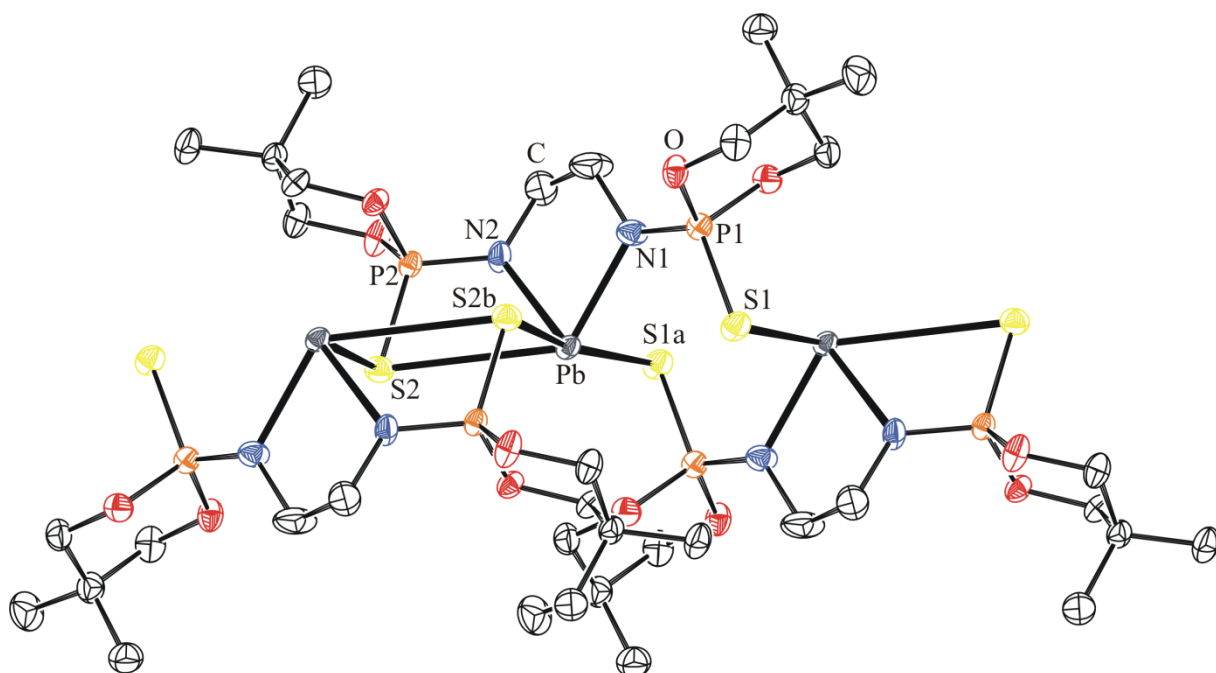
U molekulové struktury sloučeniny **10** (obr. 31) lze pozorovat tříkoordinovaný centrální atom germania, jehož geometrii lze nejlépe popsat jako  $\Psi$ -tetraedr s volným elektronovým párem atomu germania ve vrcholu tohoto polyedru. Tvoří kromě dvou kovalentních vazeb s atomy dusíků od SNOOPY ligandu s průměrnou meziatomovou vzdáleností 1,930 Å ( $\Sigma$  cov.  $\emptyset$  Ge-N = 1,92 Å), ještě jednu koordinační vazbu s atomem dusíku, který pochází z molekuly pyridinu. Tato vazba, s meziatomovou vzdáleností 2,190 Å, je prodloužena oproti součtu jejich kovalentních poloměrů, avšak stále ji lze považovat za silnou koordinační vazbu. Meziatomové vzdálenosti Ge-S s průměrnou hodnotou 3,514 Å se blíží spíše součtu van der Waalových poloměrů (4,18 Å), a poukazuje tak na slabou nekovalentní interakci. Meziatomový úhel N1-Ge-N2 má hodnotu 82,55°.



**Obrázek 32** molekulová struktura sloučeniny **13**

Zobrazení typu ORTEP (pravděpodobnost 40%). Vybrané meziatomové vzdálenosti (Å) a úhly (°): P1-N1 1.590(3), S1-P1 1.9467(18), Sn-N1 2.168(4), Sn-N2 2.580(4), N1-Sn-N1a 75.80(18), N2-Sn-N2a 168.48(19), N1-Sn-N2a 85,00(13), N1-Sn-N2 85,92(13)

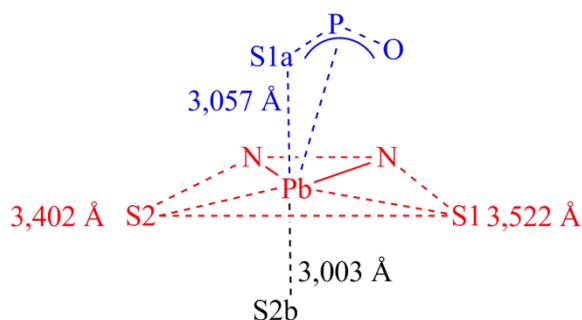
U centrosymetrické molekulové struktury sloučeniny **13** (obr. 32) lze detekovat čtyřkoordinovaný atom cínu. Jeho geometrie by se dala označit za  $\Psi$ -trigonální bipyramidu. Tvoří dvě kovalentní vazby s atomy dusíků pocházejících ze SNOOPY ligandu s meziatomovou vzdáleností N-Sn 2,168 Å, která již byla diskutována výše, a dvě koordinační vazby s dvěma atomy dusíku pocházejících z molekul pyridinu s meziatomovou vzdáleností 2,580(4), která poukazuje na prodloužení této vazby oproti součtu kovalentních poloměrů Sn-N 2,11 Å, avšak lze je považovat stále za silné koordinační vazby. Meziatomová vzdálenost Sn-S má hodnotu 3,489 Å, která se těsně blíží spíše součtu van der Waalsových poloměrů (4,31 Å) a lze říci, že se zde jedná o již silnější nekovalentní interakci než v případě sloučeniny **6**. Meziatomový úhel N1-Ge-N1 má hodnotu 75,80°.



**Obrázek 33** molekulová struktura sloučeniny **15**

Zobrazení typu ORTEP (pravděpodobnost 40%). Vybrané meziatomové vzdálenosti (Å) a úhly (°): P1-N1 1.573(2), P2-N2 1.570(2), S1-P1 1.9742(10), P2-S2 1.9691(10), Pb-N1 2.279(2), Pb-N2 2.317(2), Pb-S2b 3.0031(7), Pb-S2 3,4019(8), Pb-S1a 3.0572(7), Pb-S1 3,5218(8), N1-Pb-N2 72.62(8)

U poslední molekulové struktury znázorňující prvek 14. skupiny v oxidačním stavu II, tedy u sloučeniny **15** (obr 33) lze pozorovat centrální atom olova s koordinačním číslem šest. Vzhledem k poměrně velkému množství intermolekulárních donor-akceptorových vazeb přítomných ve struktuře této sloučeniny je nutné do popisu koordinačního polyedru zahrnout i interakce atomu olova s atomy síry z mateřské molekuly, i molekul sousedících, potažmo i interakcí s dalšími heteroatomy P a O. Tento netradiční koordinační polyedr je s jistou mírou nepřesnosti v anglické literatuře nazýván jako „skewed trapezoidal bipyramid“ a v českém ekvivalentu by se dal připodobnit jako bipyramida s neplanární lichoběžníkovou základnou. Součástí tohoto polyedru je také nesespecifická interakce atomu olova s S-P-O fragmentem sousední molekuly. Pro přehlednost je tento útvar schematicky znázorněn na obrázku 34 i s meziatomovými vzdálenostmi Pb-S, přičemž jednotlivé barvy atomů a vazeb odpovídají jednotlivým molekulám. Meziatomové atomové vzdálenosti Pb-N mají průměrnou hodnotu 2,298 Å a meziatomový úhel N1-Pb-N2 má velikost 72,62°.



**Obrázek 34** sloučenina **15**; bipyramida s neplanární lichoběžníkovou základnou

Nejdůležitější posuny v NMR spektrech, vazebné délky a úhly pro tuto kapitolu bisamidů s centrálním prvkem 14. skupiny v oxidačním stavu II jsou shrnuty v následující tabulce (tab. 7)

**Tabulka 7** vybraná nejdůležitější data pro sloučeniny **6**, **10**, **13** a **15**

Sloučenina	$^{29}\text{Si}/^{119}\text{Sn}$ [ppm]	S-M [Å]	M-N [Å]	N-M-N [°]
 <b>6</b>	-48,52	—	—	—
 <b>10</b>	—	3,5118(8) 3,5155(10) ( $\Sigma$ cov. $\emptyset$ S-Ge = 2,24)	1,921(2) 1,938(2) ( $\Sigma$ cov. $\emptyset$ Ge-N = 1,92)	82,55(10)
 <b>13</b>	-254,8	3,489(2) ( $\Sigma$ cov. $\emptyset$ S-Sn = 2,43)	2,168(4) ( $\Sigma$ cov. $\emptyset$ Sn-N = 2,11)	75,80(18)
 <b>15</b>	—	3,0572(7) 3,0031(7) 3,4019(8) 3,5218(8) ( $\Sigma$ cov. $\emptyset$ S-Pb = 2,47)	2,279(2) 2,317(2) ( $\Sigma$ cov. $\emptyset$ Pb-N = 2,15)	72,62(8)

Porovnáním meziatomových vzdáleností M-N lze pozorovat, že zatímco u sloučeniny germania a cínu jsou tyto vzdálenosti téměř rovny součtu kovalentních poloměrů, respektive tento rozdíl činí 0,01 a 0,058 Å, u sloučeniny olova je tento rozdíl již větší, a to 0,148 Å. Tento fakt souvisí se zvětšujícím se atomovým poloměrem, a také s vynucenou geometrií vlivem chelátového efektu. S tímto jevem úměrně souvisí i zmenšování meziatomových úhlů

N-M-N, kdy tento rozdíl mezi sloučeninou germania a sloučeninou olova dosahuje téměř  $10^\circ$ . Naopak s rostoucí kyselostí centrálního atomu, roste síla interakce mezi M-S, která se u sloučeniny olova, na rozdíl od sloučenin germania a cínu, blíží spíše součtu kovalentních poloměrů, a tvoří tak přes tyto interakce polymerní charakter. Sloučeniny **10** a **13** obsahující koordinačně vázané atomy pyridinu mají analoga ve sloučeninách popsanych v literatuře, kdy meziatomové vzdálenosti Ge-N, respektive Sn-N z pyridinových kruhů, jsou podobné jako ve sloučeninách germanatého kationtu obsahujícího bis(oxazolinový) ligand<sup>[41]</sup>, respektive cínatému komplexu obsahujícímu dva izokyanátové ligandy<sup>[42]</sup>.

Veškeré součty kovalentních a van der Waalsových poloměrů, které zde byly uváděny, byly získány z literatury<sup>[43, 44]</sup>.

## 4 Závěr

V rámci této diplomové práce byla prostudována reaktivita výchozího SNOOPY ligandu s prvky 14. skupiny. Bylo připraveno celkem 14 originálních sloučenin, a to šest bisamidů s centrálním kovem v oxidačním stavu IV, čtyři bisamidy s centrálním kovem v oxidačním stavu II, tři sloučeniny, které mají centrální atom chelatován dvěma SNOOPY ligandy a jeden tetraamid.

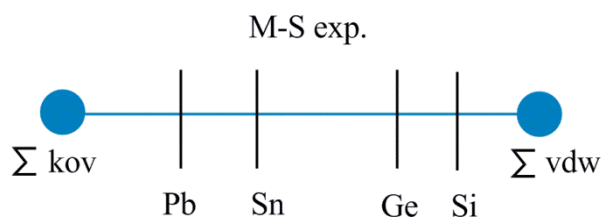
Bisamidy s centrálním atomem v oxidačním stavu IV byly připraveny reakcí výchozího SNOOPY ligandu s dvěma ekvivalenty *n*-BuLi a s tetrahalogenidem prvku 14. skupiny v tetrahydrofuranu (schéma 39). Tímto způsobem byly získány sloučeniny **3**, **5**, **8**, **9**. Unikátní je sloučenina **3**, kdy při její syntéze dochází k rozštěpení dvou molekul tetrahydrofuranu a k jejich vmezežení mezi vazby Si-I (obr. 14). Z tohoto důvodu byla upravena syntéza sloučeniny **4**, která byla připravována v diethyletheru. Prezentovanou přípravou se podařilo získat i obdobný bisamid diiodid cíničitý, nicméně tuto syntézu se již bohužel nepodařilo zreplikovat a proto není uvedena v experimentální části této práce, ale pouze diskutována v kapitole 3.1. U syntézy sloučeniny **2** nebyl použit tetrahalogenid, ale trichlorosilan za vzniku bisamidu hydridochloridu. Všechny připravené bisamidy s prvkem 14. skupiny v oxidačním stavu IV byly charakterizovány pomocí NMR spektroskopie a XRD analýzy, z jejichž naměřených molekulových struktur je patrné, že všechny tyto sloučeniny tvoří pseudotetraedrické koordinační okolí centrálního atomu.

Tetraamidy, s centrálním atomem, který je chelatován dvěma bisamidy byly připraveny reakcí dvou ekvivalentů SNOOPY ligandu se čtyřmi ekvivalenty *n*-BuLi a tetrahalogenidem prvku 14. skupiny (schéma 42). Takto byly získány tři komplexy, a to sloučeniny **7**, **11·LiI** a **12**. Sloučenina **7** byla získána dělením krystalizací ze směsi se sloučeninou **5**, která vykazuje vyšší rozpustnost v toluenu. Sloučenina **11** tvoří „ate“ komplex s jodidem lithným, který tyto sloučeniny můstkují (obr. 25). Komplex **12** vzniká i reakcí SNOOPY ligandu s nadbytkem triethylaminu a s halogenidem cíničitým, a to ve vyšším výtěžku (schéma 43). Do této skupiny patří ještě sloučenina **14**, která byla získána jako úplně první komplex SNOOPY ligandu s prvkem 14. skupiny, a to na základě reaktivity uvedené v literatuře<sup>[28]</sup>. Syntéza vychází ze SNOOPY ligandu, který reaguje s tetrakis(dimethylamidem) cíničitým v tetrahydrofuranu (schéma 37). Struktury všech těchto sloučenin byly potvrzeny pomocí NMR spektroskopie, a sloučeniny **11·LiI**, **12** a **14** byly dále charakterizovány pomocí XRD analýzy. Ze získaných molekulových struktur lze říci, že geometrie všech charakterizovaných centrálních atomů tvoří pseudotetraedrické uspořádání.



Jako poslední skupina byly připraveny bisamidy s centrálním kovem v oxidačním stavu II, které byly syntetizovány reakcí SNOOPy ligandu s dvěma ekvivalenty *n*-BuLi a dihalogenidem prvku 14. skupiny. Takto vzniklá sloučenina **15** má polymerní charakter přes interakce kov-síra-kov a z toho důvodu vykazuje pouze omezenou rozpustnost. Stannylen a germylen, vznikající popsanou reakcí, vykazují úplnou nerozpustnost z předpokládaného důvodu opětovné tvorby polymerního charakteru. Z tohoto důvodu byl u sloučenin cínu a germania přidán do reakční směsi nadbytek pyridinu jako silné báze za vzniku sloučenin **10** a **13** (schéma 45). Sloučenina **10** byla připravena reakcí sloučeniny **2** s NHC<sup>Dipp</sup> (schéma 29), kdy ovšem dochází k tvorbě směsi produktů, a přestože se sloučeninu **2** nepodařilo z této směsi získat jako čistý produkt, z jejich naměřených NMR spekter vyplývá, že se opravdu jedná o tento silýlen.

Ve všech získaných sloučeninách lze pozorovat trend, o kterém lze obecně říci, že s rostoucím atomovým poloměrem centrálního atomu 14. skupiny, a tedy s jeho zvyšující se kyselostí, dochází ke zkracování meziatomových vzdáleností M-S, a tím ke zvyšování míry intramolekulární interakce. Tento trend je ilustrován na ose.(obr. 35).



**Obrázek 35** Znárodnění meziatomových vzdáleností M-S na ose

Nově připravená sloučenina **4** je díky schopnosti štěpit tetrahydrofuran a vmezeřit ho do své struktury studována v současné době pro možné využití při otevírání kruhů cyklických sloučenin za vzniku polyetheralkoholů, které se v dnešní době hojně využívají pro výrobu medicínálních materiálů.

## 5 Seznam použité literatury

- [1] Pearson R. G.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, 85, 3533.
- [2] Zhang W.-H.; Sheau W. CH.; Andy Hor T. S.; *Coord. Chem. Rev.*, **2011**, 255, 1991.
- [3] Braunstein P.; Naud F.; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, 40, 680.
- [4] Atkinson R. C.; Gibson V. C.; Long N. J.; White A. J.; *Dalton. Trans.*, **2010**, 39, 7540.
- [5] Štěpnička P.; Podlaha J.; Gyepes R.; Polášek M.; *J. Organomet. Chem.*, **1998**, 552, 293.
- [6] Mach K.; Kubišta J.; Císařová I.; Štěpnička P.; *Acta Crystallogr.*, **2002**, C58, m116.
- [7] Štěpnička P.; Císařová I.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1998**, 2807.
- [8] Eller K.; Henkes E.; Roszbacher R.; Höke H.; *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., **2000**, 2, 677.
- [9] Paoletti, P.; *Pure Appl. Chem.*, **1984**, 56, 491.
- [10] US2130505
- [11] Hart J. R.; *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., **2000**, 13., 573.
- [12] Rajan K. S.; Murase I.; Martell A. E.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1969**, 91, 4408.
- [13] Green M. L. H.; *J. Organomet. Chem.* **1995**, 500, 127.
- [14] Liu Y. H.; *Synlett*, **2011**, 5, 732.
- [15] Davies A. G.; *Organotin chemistry*. 2nd, Weinheim: Wiley-VCH, **2004**. 266.
- [16] Padělková Z.; Nechaev M. S.; Lyčka A.; Holubová J.; Zevaco T. A.; Růžička A.; *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2009**, 14, 2058.
- [17] Burford N.; Rupert E.; Spence H.; Whalen J. M.; *Organometallics*, **1990**, 9, 2854.
- [18] Harris D. H.; Lappert M. F.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 21, 895.
- [19] Roskamp C. A.; Roskamp E. J.; Bis[ N,N bis(trimethylsilyl)amino]tin(II). *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*. Chichester, UK: John Wiley & Sons, **2001**.
- [20] Chivers T.; Liblong S. W.; Richardson J. F.; Ziegler T.; *Inorg. Chem.* , **1988**, 27, 860.
- [21] Herrmann W. A.; Denk M.; Behm J.; Scherer W.; Klingan F. R.; Bock H.; Solouki B.; Wagner M.; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1992**, 31, 1485.
- [22] Mansell S. M.; Russell C. A.; Wass D. F.; *Dalton Trans.*, **2015**, 44, 9756.
- [23] Haaf M.; Schmedake T. A.; West R.; *Acc. Chem. Res.*, **2000**, 33, 704.
- [24] Tomasik A. C.; Mitra A.; West R.; *Organometallics*, **2009**, 28, 378.
- [25] Schlosser T.; Sladek A.; Hiller W.; Schmidbaur H.; *Naturforsch. B.* **1994**, 49, 1247.
- [26] Álvarez-Rodríguez L.; Brugos J.; Cabeza J. A.; García-Álvarez P.; Pérez-Carreño E.; Polo D.; *Chem. Commun.*, **2017**, 53, 893.
- [27] Charmant J. P. H.; Haddow M. F.; Hahn F. E.; Heitmann D.; Fröhlich R.; Mansell S. M.; Russell Ch. A.; Wass D. F.; *Dalton Trans.*, **2008**, 43, 6055.
- [28] Kokozay V. N.; Sienkiewicz A. V.; *Polyhedron*, **1995**, 14, 1547.
- [29] Hai L.; Bing Y. L.; Xiong D.-J.; Tian D.-M.; *Acta Crystallogr.*, **2007**, E63, o606.
- [30] Kottlanka R. K.; Adimulam H.; Bhattacharjee J.; Babu H. V.; Panda T. K.; *Dalton Trans*, **2014**, 43, 8757.
- [31] Patt S.; Shoolery J. N.; *J. Magn. Reson.*, **1982**, 46, 535.
- [32] Sheldrick G. M.; *Acta Crystallogr.*, **2015**, A71, 3.
- [33] Bartle K. D.; Edmundson R. S.; Jones D. W.; *Tetrahedron*, **1967**, 23, 1701.
- [34] Bohme U.; Bendrath F.; Gunther B.; *Acta Crystallogr.*, **2007**, C63, o631.
- [35] Wagler J.; Knopf C.; *Osobní sdělení do CCDC*, **2014**.
- [36] Ibarra-Rodríguez M.; Muñoz-Flores B. M.; Rasika Dias H. V.; Hernandez-Ahuactzi I. F.; Sanchez M.; Jimenez-Perez V. M.; *Arab. J. Chem.*, **2016**, v tisku.
- [37] Baus J. A.; Burschka C.; Bertermann R.; Guerra C. F.; Matthias Bickelhaupt F.; Tacke R.; *Inorg. Chem.*, **2013**, 52, 10664.
- [38] Waechter E.; Gericke R.; Kutter S.; Brendler E.; Wagler J.; *Main Group Met. Chem.*, **2013**, 36, 181.

- [39] Masaki M.; Matsunami S.; Ueda H.; *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **1978**, *51*, 3298.
- [40] Haaf M.; Schmedake T. A.; Paradise B. J.; West R.; *Can. J. Chem.*, **2000**, *78*, 1526.
- [41] Ariei H.; Nakadate F.; Mochida K.; Kawashima T.; *Organometallics*, **2011**, *30*, 4471.
- [42] Saria J. A.; Duesler E. N.; Dickie D. A.; Kemp R. A.; *Osobní sdělení do CCDC*, **2016**.
- [43] Pyykkö P.; Atsumi M.; *Chem. Eur. J.*, **2009**, *15*, 186.
- [44] Santiago A.; *Dalton Trans.*, **2013**, *42*, 8621.