

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ
KATEDRA OBECNÉ A ANORGANICKÉ CHEMIE

**Reaktivita germylenu stabilizovaného boraguanidinátovým
ligandem vůči nenasyceným systémům**

Disertační práce

2018

Autor: Ing. Jiří Böserle

Vedoucí práce: doc. Ing. Libor Dostál, Ph.D.

UNIVERSITY OF PARDUBICE
FACULTY OF CHEMICAL TECHNOLOGY
DEPARTMENT OF GENERAL AND INORGANIC CHEMISTRY

**Reactivity of Germylene Stabilized by a Boraguanidinate
Ligand towards Unsaturated Systems**

Doctoral Dissertation

2018

Author: Ing. Jiří Böserle

Supervisor: doc. Ing. Libor Dostál, Ph.D.

Prohlašuji:

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

Byl jsem seznámen s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy 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 14. 9. 2018

Ing. Jiří Böserle

Na tomto místě bych rád poděkoval mému vedoucímu disertační práce doc. Ing. Liborovi Dostálovi Ph.D. za odborné vedení a pomoc při řešení problémů a také za jeho trpělivost, kterou se mnou po celou dobu práce měl. Dále bych chtěl poděkovat Katedře obecné a anorganické chemie na Fakultě chemicko-technologické za poskytnutí potřebného vybavení a zázemí. V neposlední řadě bych chtěl poděkovat svým rodičům, kteří mi studium na této škole umožnili a své partnerce Báře za její podporu po dobu mého doktorského studia. Dovoluji si také poděkovat Grantové agentuře České Republiky (projekt P207/12/0223 a 17-10377S).

ANOTACE

Tato disertační práce je zaměřena na komplexní rozšíření a prohloubení znalostí o reaktivitě germylenů vůči nenasyceným sloučeninám, přičemž dosavadní poznatky na tomto poli jsou spolu s popisem obecných elektronových vlastností tetrylenů shrnuty v teoretické části.

V další části této práce je diskutován průběh reakcí germylenu, N,N-chelatovaného boraguanidinátovým ligandem $[(iPr)_2NB(NDmp)_2]Ge:$, s alkyny, dialkyny, alleny, nenasycenými sloučeninami dusíku, karbonylovými sloučeninami a dalšími substráty. Také jsou zde popsány takto připravené sloučeniny z hlediska jejich struktury, která byla charakterizována především pomocí multinukleární NMR spektroskopie, infračervené a Ramanovy spektroskopie a také rentgenostrukturní difrakční analýzy. Mechanismus vybraných reakcí byl objasněn kvantově-chemickými výpočty. Experimentální část pak obsahuje postupy příprav všech 36 originálních sloučenin.

KLÍČOVÁ SLOVA

Boraguanidináty, germyleny, nenasycené sloučeniny, cykloadiční reakce, heterocyklické sloučeniny.

ANNOTATION

The Doctoral Dissertation is focused on the comprehensive expansion and deepening of the knowledge about the reactivity of germylenes toward unsaturated compounds. The theoretical part of this thesis describes general electron properties of tetrylenes and selected relevant reactions of germanium(II) compounds.

The main part of this Thesis deals with the reactivity of the germylene N,N-chelated by a boraguanidinate ligand, i.e. [(iPr)₂NB(NDmp)₂]Ge:, toward alkynes, dialkynes, allenes, unsaturated compounds of nitrogen, carbonyl compounds and other substrates. All prepared compounds were characterized by multinuclear NMR spectroscopy and in most cases by infrared and Raman spectroscopy, while their molecular structures were determined by the help of X-ray diffraction analysis. Reaction mechanisms were clarified by quantum chemical calculations. The experimental part then summarizes description of the preparation of all 36 discussed compounds.

KEYWORDS

Boraguanidates, Germylenes, Unsaturated compounds, Cycloaddition reactions, Heterocyclic compounds.

OBSAH

1. ÚVOD	13
2. TEORETICKÁ ČÁST.....	14
2.1. Elektronové vlastnosti tetrylenů.....	14
2.1.1. <i>Singletový vs. tripletový stav</i>	<i>15</i>
2.1.2. <i>Vliv substituentů na základní stav tetrylenů</i>	<i>17</i>
2.1.2.1. Indukční efekt	17
2.1.2.2. Mezomerní efekt	18
2.1.2.3. Sterický efekt	20
2.1.3. <i>Reakční mechanismy singletových a tripletových tetrylenů.....</i>	<i>20</i>
2.2. Těžší analoga karbenů - Germyleny	21
2.2.1. <i>Metastabilní germyleny.....</i>	<i>22</i>
2.2.1.1. Příprava metastabilních germylenů	22
2.2.2. <i>Stabilní germyleny</i>	<i>24</i>
2.2.2.1. Aryl- a alkylsubstituované germyleny	24
2.2.2.1.1. Příprava aryl- a alkylsubstituovaných germylenů	26
2.2.2.2. Germyleny stabilizované donorovými atomy 15. a 16. skupiny	27
2.3. Reaktivita germylenů.....	30
2.3.1. <i>Reaktivita metastabilních germylenů.....</i>	<i>31</i>
2.3.1.1. Vliv substituentů na oligomerizaci	31
2.3.1.2. Cykloadice na nenasycené systémy	32
2.3.2. <i>Reaktivita stabilních germylenů</i>	<i>36</i>
2.4. Reaktivita digermenů a digermynů	41
2.5. Cíle a záměry disertační práce	47
3. VÝSLEDKY A DISKUZE.....	50
3.1. Reaktivita sloučeniny 1 vůči C-/Fc-substituovaným alkynům	50
3.2. Reaktivita sloučeniny 1 vůči substituovaným dialkynům	61
3.3. Reaktivita sloučeniny 1 vůči alkynům substituovaným funkčními skupinami.....	69
3.4. Reaktivita sloučeniny 1 vůči systémům kumulovaných dvojných vazeb uhlík-uhlík a vybranému alkenu.....	79
3.5. Reaktivita sloučeniny 1 vůči nenasyceným sloučeninám dusíku.	84

3.5.1. Isonitrily R-NC	84
3.5.2. Sloučeniny dusíku obsahující systém kumulovaných násobných vazeb R-XNY	95
3.5.2.1. Isokyanáty R-NCO	95
3.5.2.1. Isothiokyanáty R-NCS	101
3.5.2.3. Azid Ad-N ₃	104
3.6. Reaktivita sloučeniny 1 vůči fluorovaným karbonylovým sloučeninám.....	107
3.7. Reaktivita sloučeniny 1 vůči substituovaným chlorofosfinům	112
4. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	121
4.1. Použité chemikálie.....	121
4.1.1. Použitá rozpouštědla	121
4.1.2. Použité výchozí sloučeniny.....	121
4.2. Použité experimentální techniky	123
4.2.1. Teplota tání.....	123
4.2.2. Elementární analýza	123
4.2.3. Multinukleární NMR spektroskopie	123
4.2.4. Infračervená a Ramanova spektroskopie	124
4.2.5. Rentgenostrukturní difrakční analýza	124
4.2.6. Kvantově-chemické výpočty	125
4.3. Reakce $[(iPr)_2NB(NDmp)_2]Ge$ (1) s alkyny a dialkyny	125
4.3.1. Obecný postup přípravy (bis)cyklodigermabutenů.....	125
4.3.2. Syntéza $\{[(iPr)_2NB(NDmp)_2]Ge\}_2(MeC=CMe)$ (2)	125
4.3.3. Syntéza $\{[(iPr)_2NB(NDmp)_2]Ge\}_2(PhC=CPh)$ (3).....	126
4.3.4. Syntéza $\{[(iPr)_2NB(NDmp)_2]Ge\}_2(tBuC=CH)$ (4).....	126
4.3.5. Syntéza $\{[(iPr)_2NB(NDmp)_2]Ge\}_2(CyC=CH)$ (5).....	127
4.3.6. Syntéza $\{[(iPr)_2NB(NDmp)_2]Ge\}_2(PhC=CH)$ (6)	127
4.3.7. Syntéza $\{[(iPr)_2NB(NDmp)_2]Ge\}_2(FcC=CFc)$ (7).....	128
4.3.8. Syntéza $\{[(iPr)_2NB(NDmp)_2]Ge\}_2(FcC=CH)$ (8)	128
4.3.9. Syntéza $\{[(iPr)_2NB(NDmp)_2]Ge\}_2(FcC=CMe)$ (9)	129
4.3.10. Syntéza $\{[(iPr)_2NB(NDmp)_2]Ge\}_2(FcC=CPh)$ (10)	129
4.3.11. Syntéza $\{[(iPr)_2NB(NDmp)_2]Ge\}_2(tBuC=CC\equiv CtBu)$ (11).....	130
4.3.12. Syntéza $\{[(iPr)_2NB(NDmp)_2]Ge\}_2(PhC=CC\equiv CPh)$ (12).....	131

4.3.13. Syntéza $\{[(iPr)_2NB(NDmp)_2]Ge\}_2(FcC=CC\equiv CFc)$ (13).....	131
4.3.14. Syntéza $\{[(iPr)_2NB(NDmp)_2]Ge\}_2[1,4-(HC=C)_2Ph]\{[(iPr)_2NB(NDmp)_2]Ge\}_2$ (14).....	132
4.3.15. Syntéza $\{[(iPr)_2NB(NDmp)_2]Ge\}_2[1,1'-(PhC=C)_2fc]\{[(iPr)_2NB(NDmp)_2]Ge\}_2$ (15)	132
4.3.16. Syntéza $\{[(iPr)_2NB(NDmp)_2]Ge\}_2[FcC=CC(O)Me]$ (16).....	133
4.3.17. Syntéza $\{[(iPr)_2NB(NDmp)_2]Ge\}_2[FcC=CC(O)OEt]$ (17)	134
4.3.18. Syntéza $\{[(iPr)_2NB(NDmp)_2]Ge\}_2[FcC=CC(O)N(Me)_2]$ (18).....	134
4.3.19. Syntéza $\{[(iPr)_2NB(NDmp)_2]Ge\}_2[PhC(O)=CC=C(O)Ph]$ (19)	135
4.4. Reakce $[(iPr)_2NB(DmpN)_2]Ge$ (1) se systémy dvojných vazeb	135
4.4.1. Obecný postup přípravy cyklodigermabutanů	135
4.4.2. Syntéza $\{[(iPr)_2NB(NDmp)_2]Ge\}_2[H_2C-C=C(Me)_2]$ (20).....	136
4.4.3. Syntéza $\{[(iPr)_2NB(NDmp)_2]Ge\}_2[H_2C-C=CH(OMe)]$ (21).....	136
4.4.4. Syntéza $\{[(iPr)_2NB(NDmp)_2]Ge\}_2(C_5H_5NO_2)$ (22)	137
4.5. Reakce $[(iPr)_2NB(DmpN)_2]Ge$ (1) s nenasycenými sloučeninami dusíku.....	138
4.5.1. Syntéza $[(iPr)_2NB(NDmp)_2]Ge(C\equiv N)(tBu)$ (23)	138
4.5.2. Syntéza $[(iPr)_2NB(NDmp)_2]Ge[\mu-(iPr)_2NB(NDmp)_2]Ge(C\equiv NCy)$ (24).....	138
4.5.3. Syntéza $[(iPr)_2NB(NDmp)_2]Ge[\mu-(iPr)_2NB(NDmp)_2]Ge(C\equiv NAd)$ (25).....	139
4.5.4. Syntéza $[(tBu)NC(O)(Dmp)N(iPr_2N)BN(Dmp)Ge]$ (26)	140
4.5.5. Syntéza $[(Ad)NC(O)(Dmp)N(iPr_2N)BN(Dmp)Ge]$ (27).....	141
4.5.6. Syntéza $\{[(iPr)_2NB(NDmp)_2]Ge\}_3S$ (28).....	141
4.5.7. Syntéza $\{[(iPr)_2NB(NDmp)_2]Ge\}_2N(Ad)$ (29)	142
4.6. Reakce $[(iPr)_2NB(DmpN)_2]Ge$ (1) s fluorovanými karbonylovými sloučeninami	142
4.6.1. Syntéza $\{[(iPr)_2NB(NDmp)_2]Ge\}_2[O-CH(C_6F_5)]$ (30).....	142
4.6.2. Syntéza $\{[(iPr)_2NB(NDmp)_2]Ge\}_2[O-C(Ph)(CF_3)]$ (31).....	143
4.6.3. Syntéza $[(iPr)_2NB(NDmp)_2]Ge[\mu-(iPr)_2NB(NDmp)_2]Ge(F)[C_6F_4C(O)Me]$ (32)	144
4.7. Reakce $[(iPr)_2NB(DmpN)_2]Ge$ (1) se substituovanými chlorofosfíny	145
4.7.1. Obecný postup přípravy fosfinových derivátů	145
4.7.2. Syntéza $[(iPr)_2NB(NDmp)_2]Ge(PPh_2)Cl$ (33).....	146
4.7.3. Syntéza $\{[(iPr)_2NB(NDmp)_2]GeCl\}_2(\mu^2-PtBu)$ (34).....	146
4.7.4. Syntéza $\{[(iPr)_2NB(NDmp)_2]GeCl\}_2(\mu^2-PPh)$ (35)	147
4.7.5. Syntéza $[(iPr)_2NB(NDmp)_2]Ge(Cl)(\mu^2-PtBu)[(iPr)_2NB(NDmp)(NHDmp)]Ge(Cl)_2$ (36) .	147
4.7.6. Syntéza $\{[(iPr)_2NB(NDmp)(NHDmp)]GeCl\}_2(\mu^2-PtBu)$ (37).....	148

4.8. Krystalografická data	149
5. ZÁVĚR.....	154
6. POUŽITÁ LITERATURA.....	159
7. PŘÍLOHY	167

Seznam použitých zkratek a symbolů

Ad	adamantyl
Ar	obecně aromatický substituent
Ar*	objemný ligand -N[2,6-(CHPh ₂) ₂ -4- <i>i</i> PrC ₆ H ₂] ₂ (Si <i>i</i> Pr ₃)
Ar ^{Dip}	2,6-bis(2,6-di <i>iso</i> -propylfenyl)fenyl
Ar ^{Mes}	2,6-bis(2,4,6-trimethylfenyl)fenyl
Ar ^{Np}	2,6-di(1-naftyl)fenyl
Bdt	2,6-bis(bis(trimethylsilyl)methyl)-4-(tri <i>iso</i> -propylsilyl)fenyl
Bmp	6- <i>terc</i> -butyl-2,3,4-trimethylfenyl
<i>n</i> Bu	<i>n</i> -butyl
Bz	benzyl
Δ	termolýza
Dep	2,6-diethylfenyl
Dip	2,6-di <i>iso</i> -propylfenyl
Dis	bis(trimethylsilyl)methyl
DMAP	4-(N,N-dimethylamino)pyridin
Dmp	2,6-dimethylfenyl
Dpp	2,6-difenylfenyl
diox	dioxan
Et	ethyl
Fc	1-ferrocenyl
fc	1,1'-ferrocendiyl
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
<i>i</i> Pr	<i>iso</i> -propyl
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
Me	methyl
Mes	2,4,6-trimethylfenyl
Mes*	2,4,6-tri <i>terc</i> -butylfenyl
Np ⁻	naftalenid
Ph	fenyl
R, R ¹ , R ² , ...	obecně substituent

$\Sigma_{\text{kov}}(X,Y)$	součet kovalentních poloměrů vazebných partnerů X a Y
SOMO	Singly Occupied Molecular Orbital
<i>t</i> Bu	<i>terc</i> -butyl
Tbt	2,4,6-tris(bis(trimethylsilyl)methyl)fenyl
Tip	2,4,6-tri <i>iso</i> -propylfenyl
Tis	tri <i>iso</i> -propylsilyl
Tpp	2,4,6-trifenylfenyl
Tms	trimethylsilyl
Tsi	tris(trimethylsilyl)methyl
⊙	symbol pro roztok

1. Úvod

Organokovové sloučeniny* prvků 14. skupiny těžších než uhlík, tvoří neustále se rozvíjející oblast moderní chemie hlavních skupin. K tomu přispívá i velká variabilita koordinačních čísel těchto tetrelů, které mohou tvořit sloučeniny jednak hypo(mono, di a tri)-koordinované, obvyklé tetra-koordinované, ale i sloučeniny hyper(penta a hexa)-koordinované.^[1] Z nich, zvláště pak v nedávné době, zažívají pomyslnou renesanci především nízko-valentní sloučeniny s centrálním atomem v oxidačním stavu II+, tzv. metalyleny 14. skupiny označované také jako těžší tetryleny.^[2] Výzkum těchto analog karbenů obecného vzorce R_2E^\dagger , tedy silylenů ($R_2Si:$), germolenů ($R_2Ge:$), stannolenů ($R_2Sn:$) a plumbylenů ($R_2Pb:$), je spojen s rozvojem syntézních a spektroskopických technik, stejně tak jako teoretických základů a výpočetních metod.^[1,2] Jak je patrné z mnoha publikací, tyto sloučeniny mají velký význam pro základní, ale také pro aplikovanou chemii a to vzhledem k jejich podobnostem s karbeny.^[3]

Konkrétně germoleny a jejich reaktivita, na kterou je tato disertační práce primárně zaměřena, jsou studovány již téměř 50 let. Za tu dobu se jejich výzkum posunul od nedetekovatelných nestabilních germolenů, přes metastabilní germoleny zachytávané tzv. trapingovými reakcemi, až k plně charakterizovaným stabilním sloučeninám. A právě syntéza nejprve metastabilních a později i za laboratorních podmínek stabilních germolenů postupně vedla k objasnění celé řady elektronických, fyzikálních a chemických vlastností této skupiny látek. Významným milníkem na této cestě bylo pochopení vlivu substituentů na základní stav germolenů, které otevřelo prostor k přesnému „ladění“ vlastností germolenů. Taktéž výzkum reaktivity a možných aplikací germolenů v dalších odvětvích chemie šel ruku v ruce s rozvojem znalostí o chování germolenů. I přes intenzivní výzkum však zůstává v chemii germolenů celá řada otázek stále nezodpovězených.^[1,2]

* Organokovové sloučeniny je velmi obecné, avšak v literatuře používané, označení, které často zahrnuje i sloučeniny nevyhovující přesné definici slova organokovové, jako jsou například sloučeniny germania jakožto polokovu.

† V obecném vzorci těžších tetrylenů $R_2E:$, kde $E = Si, Ge, Sn$ nebo Pb , dvojtečka vyjadřuje volný elektronový pár lokalizovaný na centrálním atomu.

2. Teoretická část

V úvodu této kapitoly budou nejprve diskutovány elektronové vlastnosti tetrylenů v závislosti na jejich struktuře a geometrii na centrálním atomu. Další část kapitoly bude již zaměřena na popis struktury, vlastností a možných metod přípravy jednak metastabilních germolenů, ale hlavně těch stabilních. V závěrečné části pak bude, vzhledem k zaměření disertační práce, diskutována a porovnávána reaktivita konkrétních germolenů a sloučenin obsahujících násobnou vazbu mezi atomy germania (digermenů a digermynů) s nenasycenými systémy.

2.1. Elektronové vlastnosti tetrylenů

Karbeny a jejich těžší analoga obecného vzorce R_2E : jsou neutrální sloučeniny obsahující ve své struktuře dvojmocný centrální atom se šesti elektrony ve valenční sféře. Nekompletnost elektronového oktetu a koordinační nenasycenost předurčuje tyto sloučeniny k vysoké reaktivitě vůči různým substrátům, ale zároveň i k nestabilitě těchto sloučenin.^[1,2,4] Avšak se zvyšujícím se hlavním kvantovým číslem n se stabilita tetrylenů zvyšuje. Zatímco u uhlíku náboj jádra působí na elektrony v orbitalech $2s$ a $2p$ přibližně stejně, nedostatečné stínění jádra elektrony d - a posléze i f -orbitalů u těžších prvků 14. skupiny zvyšuje efektivní náboj jádra působící na elektrony ve valenčních ns orbitalech. Vzhledem k tomu dochází ke kontrakci těchto orbitalů a růstu rozdílu mezi maximy radiálního rozdělení elektronové hustoty (r_{\max}) valenčních ns a np orbitalů od C k Pb (Tabulka 1). Tímto ztížením účinného překryvu atomových orbitalů ns a np se přechod ze základního stavu na stav hybridizovaný v některých případech stává natolik energeticky náročným, že ani vznik čtyř kovalentních vazeb jej není schopen kompenzovat. Elektrony v ns orbitalu proto nabývají stále více charakteru nevazebného elektronového páru a ve skupině směrem dolů tak roste stabilita oxidačního stavu $II+$ (tzv. účinek inertního páru).^[5]

Tabulka 1: Maxima radiálního rozdělení elektronové hustoty ns a np orbitalů^[5]

Atom	C	Si	Ge	Sn	Pb
$r_{\max} ns$ [pm]	65	95	95	110	107
$r_{\max} np$ [pm]	64	115	119	137	140
Rozdíl [pm]	-	20	24	27	33

Tento trend názorně ilustruje stabilita monomerních dichloroderivátů, kdy dichlorokarben Cl_2C : a dichlorosilylen Cl_2Si : jsou téměř neizolovatelné kovalentní sloučeniny, které lze ovšem připravit *in-situ* z příslušných prekurzorů (Cl_2C : např. z HCCl_3 ^[6] nebo Seyferthova činidla PhHgCCl_3 ^[7], Cl_2Si : např. z HSiCl_3 ^[8] nebo $\text{Me}_3\text{GeSiCl}_3$ ^[9]).^[2] Naproti tomu dichlorogermýlen, dichlorostannylen a dichloroplumbylen resp. dioxanový komplex chloridu germanatého $\text{GeCl}_2 \cdot \text{diox}$, chlorid cínatý SnCl_2 a chlorid olovnatý PbCl_2 jsou látky kovalentní až iontové (iontový charakter roste od Ge k Pb), stabilní a snadno izolovatelné.^[10]

2.1.1. Singletový vs. tripletový stav

Na rozdíl od těžších prvků 14. skupiny, uhlík, právě díky schopnosti tvořit hybridní orbitály, může vystupovat v jednom ze dvou základních stavů s rozdílnou multiplicitou. A to tedy v singletovém I, ale také v tripletovém II stavu (Schéma 1).^[1,2,4b]

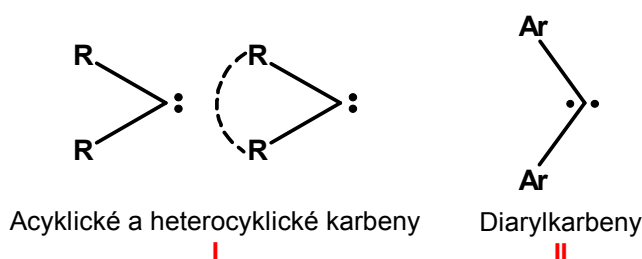


Schéma 1: Obecné příklady singletových I a tripletových II karbenů (substituent R představuje různé ligandy na bázi B, N, P, O, nebo S)^{†[4b]}

Základní stav je spojen se stupněm hybridizace centrálního atomu uhlíku a tím také s geometrií karbenu. Karbeny v tripletovém stavu ($^3\text{B}_1$) mají v ideálním případě lineární geometrii, přičemž hybridizace na centrálním uhlíku je sp (Schéma 2). Nevazebné degenerované centrální orbitály p_x a p_y jsou u těchto karbenů obsazeny vždy jedním nepárovým elektronem se vzájemnou paralelní orientací (SOMO). Změnou geometrie na lomenou dochází zároveň k porušení této degenerace a ke změně hybridizace na atomu uhlíku na hybridizaci sp^2 . Zbýlý p_y orbital symetrie typu π zůstává prakticky nezměněn, a proto bývá obvykle označován jako hraniční orbital p_π (nejčastěji LUMO). Naopak původní p_x orbital nabývá značného charakteru nevazebného orbitalu se symetrií typu σ (nejčastěji HOMO). Bývá tak označován jako σ hraniční orbital. Tyto karbeny se poté nazývají singletové ($^1\text{A}_1$)

[†] Lineární geometrie u tripletových karbenů je extrémním případem, proto i zde jsou tyto karbeny schematicky znázorněny jako mírně lomené (viz níže).

(Schéma 2). Vzhledem k tomu, že lineární struktura tripletových karbenů je extrémním případem a tedy většina karbenů je více či méně lomených, bývají u obou typů základních stavů hraniční orbitály označovány jako σ a p_π .^[1,2,4b]

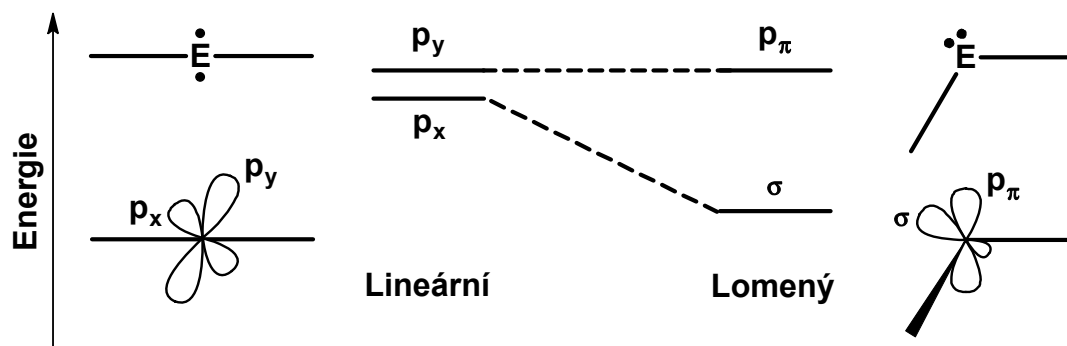


Schéma 2: Vztah mezi vazebným úhlem v tetrylenech a povahou hraničních orbitalů
(E = C – Pb)^[1,4b]

Zatímco u tripletových karbenů (3B_1) je možná pouze jediná konfigurace $\sigma^1 p_\pi^1$ paralelně orientovaných elektronů, u singletových karbenů přicházejí v úvahu tři konfigurace, dva rozdílné 1A_1 stavy a jeden 1B_1 stav (Schéma 3). Nevazebný elektronový pár může být totiž lokalizován v σ orbitalu (σ^2 konfigurace), ale také v p_π orbitalu (p_π^2), přičemž σ^2 konfigurace je mnohem stabilnější než p_π^2 . Posledním možným stavem je excitovaný singlet 1B_1 s $\sigma^1 p_\pi^1$ konfigurací elektronů s antiparalelní orientací.^[4b]

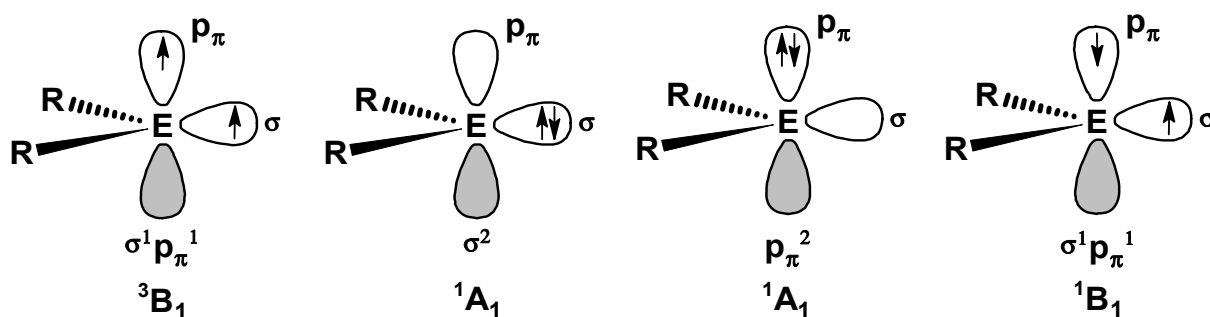


Schéma 3: Elektronové konfigurace karbenů a jejich těžších analog (E = C – Pb)^[1,4b]

Snižující se schopnosti tvořit hybridní orbitály v řadě C > Si > Ge > Sn > Pb způsobuje, že u těžších tetrylenů je stabilnější singletový základní stav 1A_1 se σ^2 konfigurací valenčních elektronů centrálního atomu v hraničních orbitalech oproti značně destabilizovanému tripletovému stavu 3B_1 (Schéma 2 a 3). Za hraniční orbital σ je u těchto tetrylenů označován orbital ns , obsahující nevazebný elektronový pár (HOMO), a jako p_π je označován vakantní p_z

orbital (LUMO).^[1,2] Zvyšující se preference singletového stavu ve skupině směrem dolů je patrná z vypočtených rozdílů energií ΔE_{ST} mezi singletovým a tripletovým stavem u nejjednodušších tetrylenů H_2E , kde $E = C - Pb$. Pro H_2C : byla vypočtena hodnota $\Delta E_{ST} = -9$ kcal/mol, což indikuje stabilnější tripletový stav tohoto karbenu. Naopak u těžších analog je již hodnota kladná (21 kcal/mol pro H_2Si ., 23,1 kcal/mol pro H_2Ge ., 23,8 kcal/mol pro H_2Sn : a 41 kcal/mol pro H_2Pb :)[§], a proto tyto sloučeniny jsou v základním stavu singletové.^[11]

2.1.2. Vliv substituentů na základní stav tetrylenů

Multiplicita tetrylenů souvisí s relativní energií σ a p_π orbitalů tedy HOMO a LUMO. (Schéma 2). Pro stabilizaci singletového stavu je nutné, aby energetický rozdíl mezi těmito orbitaly byl minimálně 2 eV (2,25 eV u singletového H_2Si :). Na druhou stranu, hodnota rozdílu energie orbitalů pod 1,5 eV vede k preferenci tripletového stavu (1,17 eV u tripletového H_2C :).^[1,12] Lze navíc nalézt jistou podobnost s teorií ligandového pole (silné pole = nízkospinové komplexy, slabé pole = vysokospinové komplexy). Proto o tom, který ze základních stavů v rámci jednoho centrálního atomu bude u dané sloučeniny preferován, rozhodují především ligandy na něj vázané, resp. jejich elektronické (indukční a mezomerní efekt) a sterické vlastnosti. Jelikož vliv substituentů na základní stav je nejlépe popsán pro karbeny a také pro silyleny, u kterých je jako u jediných z těžších tetrylenů tripletový stav reálně ještě možný, budou v této kapitole dále diskutovány pouze tyto sloučeniny.^[1,4b]

2.1.2.1. Indukční efekt

Projevy indukčního efektu (elektronegativity substituentů) jsou u karbenů a silylenů podobné a byly pro ně podrobně popsány. Substituenty se záporným indukčním efektem, tzn. σ -elektronakceptorní substituenty elektronegativnější než vodík (-F, -CF₃), stabilizují nevázebný σ orbital těchto tetrylenů odčerpáváním elektronů z tohoto orbitalu a zvyšují tak jeho s charakter, přičemž p_π orbital zůstává nezměněný. Energetický rozdíl mezi těmito orbitaly se zvětšuje (modrý posun v UV spektrech) a dochází ke stabilizaci singletového 1A_1 stavu (Schéma 3). Naopak σ -elektrondonorní substituenty elektropozitivnější než vodík (-Li, -SiH₃), tedy substituenty s kladným indukčním efektem, poskytují své elektrony do σ orbitalu přičemž se snižuje energetický rozdíl mezi HOMO a LUMO (červený posun v UV spektrech)

[§] Podstatný nárůst ΔE_{ST} u H_2Pb : je dán relativistickou kontrakcí 6s orbitalu a spin-orbitální interakcí.^[1]

a umožňují tak snadný přechod jednoho elektronu do p_π orbitalu. U karbenů se tímto stabilizuje tripletový stav 3B_1 , zatímco u silylenů se stabilizuje 1B_1 excitovaný stav (Schéma 3).^[13,14]

2.1.2.2. Mezomerní efekt

Indukční efekt substituentů má co se týče stabilizace/destabilizace příslušného základního stavu rozhodující vliv, avšak nezanedbatelnou roli v tomto hraje i jejich mezomerní efekt. Skupiny vázané na centrální atom lze z hlediska znaménka efektu rozdělit na substituenty X s kladným mezomerním efektem (π -elektrondonorní skupiny např. $-NR_2$, $-PR_2$, $-OR$, $-F$ atd.) a na substituenty Z se záporným mezomerním efektem (π -elektronakceptorní skupiny např. $-COR$, $-CN$, $-BR_2$, $-SiR_3$ atd.). Pomocí těchto X a Z substituentů pak můžeme dále kategorizovat singletové karbeny na silně lomené (substituenty typu X a X), lineární (Z,Z) a kvazi-lineární (X,Z). Silyleny byly, z hlediska vlivu mezomerního efektu, studovány většinou typu (X,X) a to v základním stavu 1A_1 nebo 1B_1 (Schéma 3).^[1,4b]

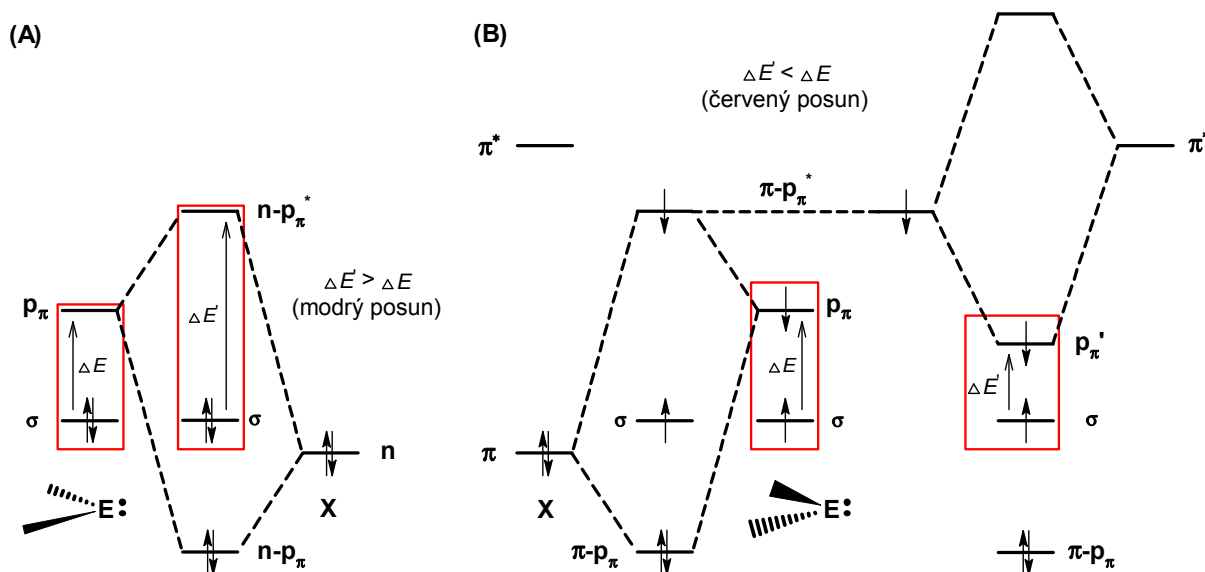


Schéma 4: Mezomerní efekt π -elektrondonorních skupin X (E = C nebo Si)^[4b,13d]

U singletových (X,X) karbenů a silylenů, kde substituenty X jsou například NR₂ skupiny, dochází v důsledku interakce volného elektronového páru *n* substituentu s vakantním p_{π} orbitalem centrálního atomu k celkovému zvýšení rozdílu energie mezi HOMO a LUMO a tedy k modrému posunu v UV spektrech (Schéma 4A). Tato donace má za následek vznik polarizovaného třicentrického čtyřelektronového π -systému.^[12b,15] Naproti tomu v (X,X) silylenech, v nichž jsou X například vinylové substituenty, nejprve interaguje zaplněný π orbital substituentu a částečně zaplněný p_{π} orbital za vzniku vazebného a protivazebného π - p_{π}^* orbitalu (Schéma 4B). Následná interakce protivazebného π - p_{π}^* orbitalu s π^* orbitalem vede k vytvoření nového orbitalu p_{π}' s nižší energií než původní p_{π} orbital (červený posun v UV spektrech). Vznikem tohoto systému se snižuje ΔE_{ST} (červený posun v UV spektrech) a stabilizuje se excitovaný ¹B₁ stav (Schéma 3). Vzhledem ke značnému násobnému charakteru vazeb E-X lze tyto karbeny a silyleny považovat za zwitteriontové sloučeniny s negativním nábojem na centrálním atomu (Schéma 5).^[13b-d]

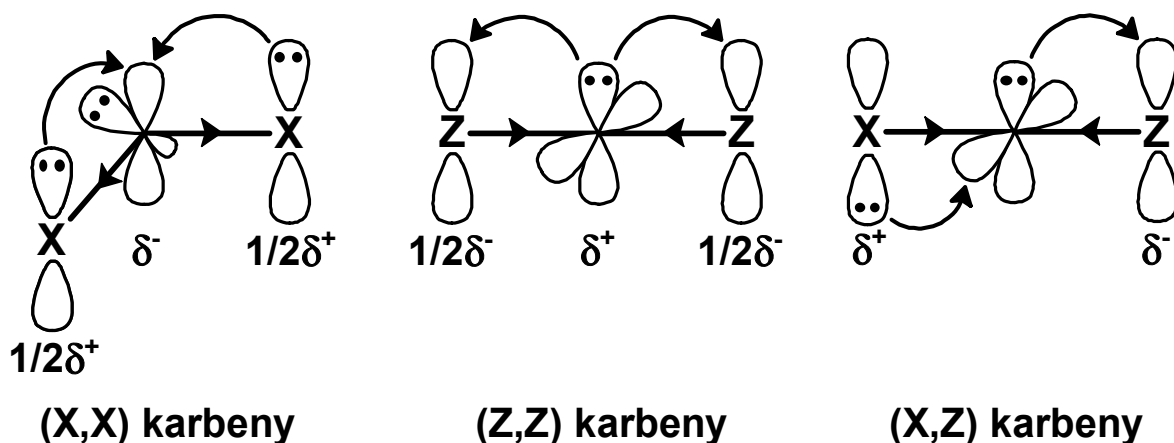


Schéma 5: Elektronické efekty substituentů v karbenech^[4b]

Mezomerní efekt v (Z,Z) karbenech způsobuje interakci vakantního orbitalu substituentu s p_y orbitalem kolmým na valenční rovinu (Schéma 6). Tímto zaniká degenerace p_x a p_y orbitalů a tyto karbeny jsou lineární i v singletovém stavu. V těchto karbenech tak vznikají polarizované třicentrické dvouelektronové π -systémy s násobným charakterem vazeb E-Z a zwitteriontovým rozdělením náboje v molekule, přičemž na centrálním atomu uhlíku je lokalizován kladný náboj (Schéma 5).^[12b,15]

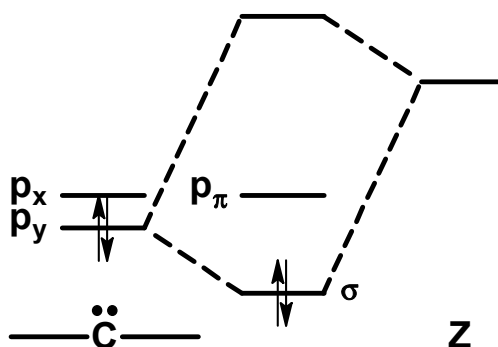


Schéma 6: Mezomerní efekt π -elektronakceptorních skupin Z^[4b]

Poslední (X,Z) karbeny kombinují obě zmíněné předešlé elektronické interakce a tyto sloučeniny tak lze popsat jako polarizovaný systém allenového typu s E-X a E-Z násobnými vazbami (Schéma 5).^[4b]

2.1.2.3. Sterický efekt

Vliv sterické náročnosti substituentů na základní stav se nejvíce projevuje, jestliže jsou jejich elektronické efekty zanedbatelné. Velký valenční úhel R-C-R ($\sim 130^\circ - 150^\circ$) u karbenů s objemnými substituenty vyvolaný právě sterickou repulzí těchto substituentů umožňuje účinný překryv valenčních orbitalů a vznik hybridních orbitalů (Schéma 2). Dochází tak k poklesu energie tripletového stavu 3B_1 a jeho preferenci před singletovým 1A_1 a naopak (Schéma 3). Valenční úhel R-C-R u singletových karbenů se pohybuje v rozmezí přibližně $100^\circ - 110^\circ$. Názorným příkladem jsou rozdílné vazebné úhly R-C-R mezi tripletovým Ad_2C : (152°)^[17] a singletovým Me_2C : (111°)^[18].^[4b,16,19] Obdobný trend lze vypočítat i u silylenů. U těchto sloučenin opět platí, že čím je vazebný úhel R-Si-R větší, v intervalu mezních hodnot $93,2^\circ$ až 140° , tím více dochází ke stabilizaci excitovaného singletového stavu 1B_1 a zároveň k destabilizaci singletového stavu 1A_1 (Schéma 3). To má za následek celkový pokles ΔE_{ST} a tudíž červený posun v UV spektrech.^[13]

2.1.3. Reakční mechanismy singletových a tripletových tetrylenů

Chemické chování tetrylenů se odvíjí právě od jejich základního elektronového stavu. Singletové tetryleny vykazují ambifilní charakter (elektrofilní i nukleofilní charakter) a tedy jsou jednak Lewisovsky kyselé (vakantní p_π orbital) a zároveň Lewisovsky bazické (obsazený σ orbital). Oproti tomu je chování tripletových karbenů a některých silylenů biradikálové. Tato rozdílnost v chování se projevuje například při adičních reakcích na dvojnou vazbu, kterých se

využívá pro zjištění základního stavu v daném tetrylenu, kdy singletové tetryleny reagují stereospecificky, zatímco tripletové karbeny reagují stereoselektivně (Schéma 7).^[1,16]

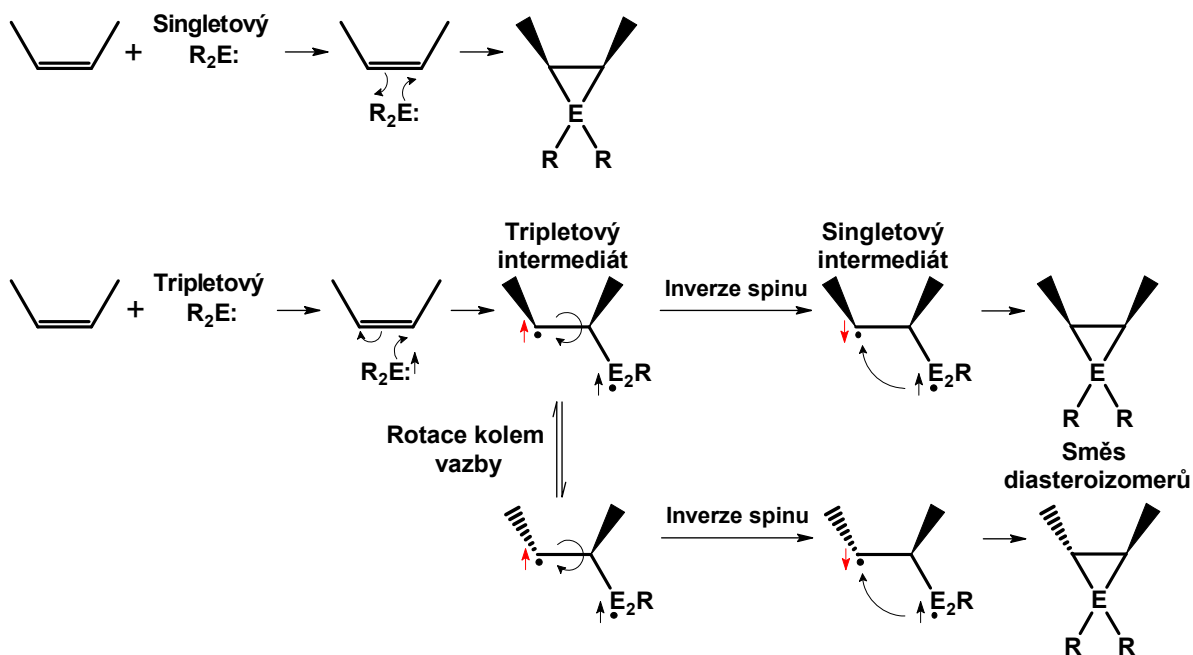


Schéma 7: Mechanismus adice singletových a tripletových tetrylenů na alken ($E = C - Pb$)^[16]

Adici singletových tetrylenů na alkeny lze popsat jako [1+2] resp. [1+n] cykloadiční reakci (cheletropní reakce), při které zůstává zachována geometrická izomerie původního alkeny (Schéma 7). Odlišně tomu je u adice tripletových karbenů a silylenů probíhající radikálovým mechanismem, přičemž v prvním kroku vzniká tripletový (biradikálový) intermediát. Ke vzniku druhé C-E vazby je nutná inverze jednoho ze spinů, která je nejčastěji indukována kolizí molekuly s molekulou rozpouštědla. Inverze spinu je však relativně pomalý reakční krok a může tak během něj dojít i k rotaci kolem osy jednoduché vazby a změně geometrie. Následně vzniklý singletový intermediát pak rychle podléhá intramolekulárnímu C-E couplingu za vzniku příslušného produktu (Schéma 7).^[16]

2.2. Těžší analoga karbenů - Germyleny

Metalyleny 14. skupiny neboli těžší analoga karbenů jsou studovány od 60. let 20. století, kdy byly připraveny první nestabilní silyleny a germyleny.^[20,21] Od té doby bylo připraveno obrovské množství sloučenin obsahujících atom 14. skupiny v oxidačním čísle II+. Jelikož si tato rešerše neklade za cíl popsat podrobně všechny těžší tetryleny (což by vzhledem k rozsahu práce ani nebylo možné), a také z důvodů zaměření disertační práce, budou dále

diskutovány pouze nejvýznamnější, a pro naši potřebu nejdůležitější, sloučeniny dvojmocného germania. Doposud popsané germyleny lze rozdělit na metastabilní, připravované za speciálních podmínek, a stabilní, které lze izolovat a uchovávat za standardních podmínek. I když je hranice mezi oběma „typy“ velmi tenká, bude pro přehlednost toto dělení i nadále používáno.

2.2.1. Metastabilní germyleny

Metastabilní germyleny jsou vysoce reaktivní intermediáty s krátkou dobou života. Jsou to tedy sloučeniny, které nejsou stabilizovány ani kineticky ani termodynamicky a snadno podléhají reakcím s různými substráty. Pokud nepočítáme anorganické sloučeniny germania v oxidačním čísle II+ (např. halogenidy germanaté), stály tyto germyleny na počátku výzkumu této velké skupiny sloučenin.^[21] S rozvojem spektroskopických a především syntetických technik postupně narůstal počet připravených stabilních a izolovatelných germylenů na úkor těch metastabilních. Nicméně metastabilní germyleny jsou dodnes stále připravovány a studovány především v kinetických a spektroskopických studiích a využívají se pro přípravu neobvyklých organogermaničitých sloučenin.^[1,22]

2.2.1.1. Příprava metastabilních germylenů

Použití příslušné metody přípravy metastabilních germylenů se odvíjí od chemických vlastností výchozích substrátů, účelu použití připravovaných germylenů a také od substituentů na centrálním atomu germania.^[1,22]

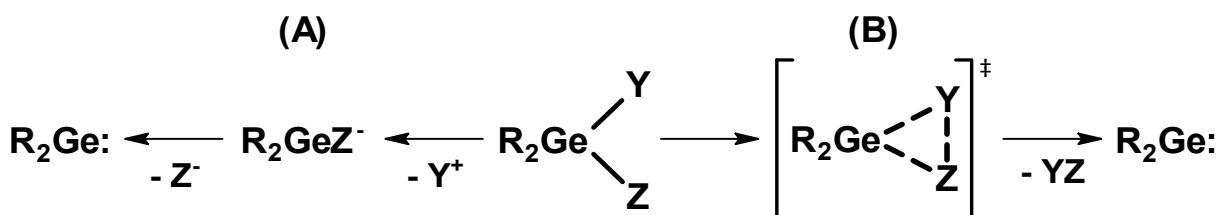


Schéma 8: Možné mechanismy přípravy metastabilních germylenů^[22]

Přípravy těchto germylenů lze obecně popsat dvěma mechanismy (Schéma 8). Jestliže jedna nebo obě odstupující skupiny mají tendenci tvořit ionty, dochází k jejich postupnému odštěpování za vzniku volného germylenu (Schéma 8A). V opačném případě nejprve interagují obě odstupující skupiny a vytváří tak nestabilní intermediát, který se následně rozpadá na volný germylen a vedlejší produkt YZ (Schéma 8B).^[22]

Pro přípravu metastabilních germulenů se nejčastěji využívá fotolýzy (UV lampa, LASER), termolýzy ve vakuu nebo redukce příslušných organogermaničitých prekurzorů.^[1,22]

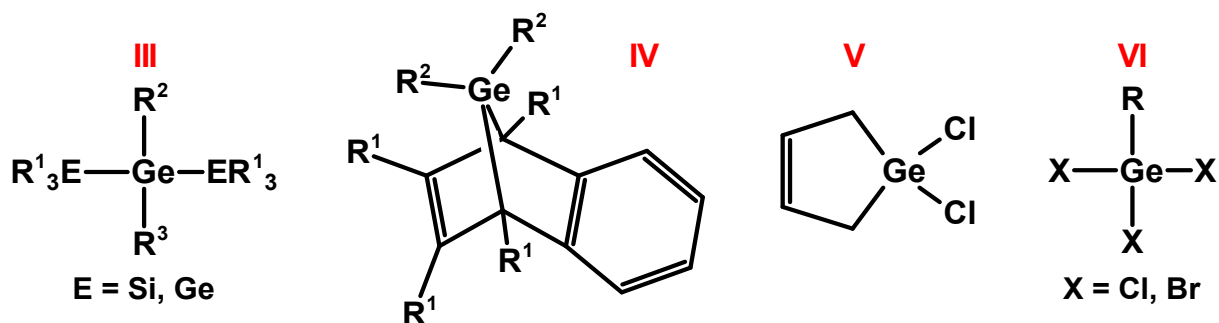


Schéma 9: Příklady prekurzorů pro přípravu metastabilních germulenů^[1,22]

Při fotolytickém štěpení acyklických oligo- a polymetalanů, například sloučeniny **III** (Schéma 9), se vazba Si-Ge nebo Ge-Ge, na rozdíl od vazby Si-Si v oligo- a polysilanech, štěpí heterolyticky, a to UV zářením o vlnové délce okolo 250 nm. Těchto substrátů se nejčastěji využívá pro přípravu diarylgermylenů Ar_2Ge , ale také nejjednoduššího dimethyl- a diethylgermylenu R_2Ge .^[1,22-26]

Fotolyticky lze štěpit i cyklické germany, přičemž hnací silou je zde napětí v přítomném kruhu. Této fotolýze tak nejnadhěji podléhají silně napjaté tří a čtyřčlenné cykly. Homolytické štěpení pěti a vícečlenných kruhů je navíc spojeno s intramolekulární terminací radikálů a uzavřením nového kontrahovaného kruhu. Další možnou hnací silou štěpení cyklických germanů, například při štěpení 7,7-disubstitovaného-7-germanorbornadienu **IV** (Schéma 9), je vznik stabilní aromatické sloučeniny (v tomto případě substituovaného naftalenu).^[1,13a,22,24a,25b,26d,27-29]

Metastabilní germuly lze připravit i termolytickým štěpením germanů, které probíhá zpravidla oproti analogickým sloučeninám křemíku za mnohem mírnějších podmínek. Velmi markantní je tento rozdíl například u sloučeniny **V** (Schéma 9) a jejího křemíkového analoga, kde volný Cl_2Ge : vzniká při 80°C, kdežto silylen až v rozmezí 500 – 650 °C.^[1,22,29-31]

Kromě výše zmíněných fyzikálně-chemických metod lze pro přípravu metastabilních germulenů využít i formálních redukcí germaničitých sloučenin, například sloučeniny **VI** (Schéma 9). Jako činidel se nejčastěji využívá alkalických kovů, kovů alkalických zemin a jejich derivátů, sloučenin rtuti, triethylaminu nebo diazosloučenin.^[1,22,32]

2.2.2. Stabilní germyleny

Z pohledu struktury lze za stabilní germyleny R_2Ge : považovat takové sloučeniny, ve kterých je reaktivní vakantní p_π orbital lokalizovaný na centrálním atomu germania, stabilizován ligandy R elektronicky (termodynamicky), stericky (kineticky) nebo kombinací obou faktorů. Germyleny stabilizované termodynamicky obsahují ve své struktuře buďto π -elektrondonorní ligandy, které mají tedy kladný mezomerní efekt M+ (viz Kapitola 2.1.2.2.), nebo ligandy schopné intramolekulární donace volného elektronového páru z donorového atomu do vakantního p_π orbitalu atomu germania. Další možností jak termodynamicky stabilizovat germyleny je intermolekulární interakce s Lewisovskou bází. Objemné ligandy pak stabilizují germyleny kineticky, přičemž jejich prostorová náročnost brání vakantní p_π orbital proti ataku nukleofilu sterickou repulzí.^[1-3a]

2.2.2.1. Aryl- a alkylsubstituované germyleny

Vzhledem k omezené schopnosti alkylových a arylových substituentů stabilizovat germyleny R_2Ge : termodynamicky je nezbytné, aby tyto ligandy byly schopny germyleny stabilizovat kineticky a tedy, aby byly dostatečně stericky náročné. Sterická náročnost ligandů na atomu germania také ovlivňuje strukturu těchto germylenů v roztoku i v pevné fázi. Se zvětšující se sterickou náročností roste u těchto germylenů preference monomerní struktury před dimerní. Sloučeniny VIII^[33a] a VIII^[33b] jsou v roztoku metastabilní monomery, avšak v pevné fázi jsou to stabilní dimery (Schéma 10). U sloučeniny IX^[34] se v roztoku ustanovuje rovnováha mezi monomerem a dimerem (Schéma 10). Naopak sloučeniny X až XV jsou monomerní jak v roztoku, tak v pevné fázi (Schéma 10)^{[35]. [2]}

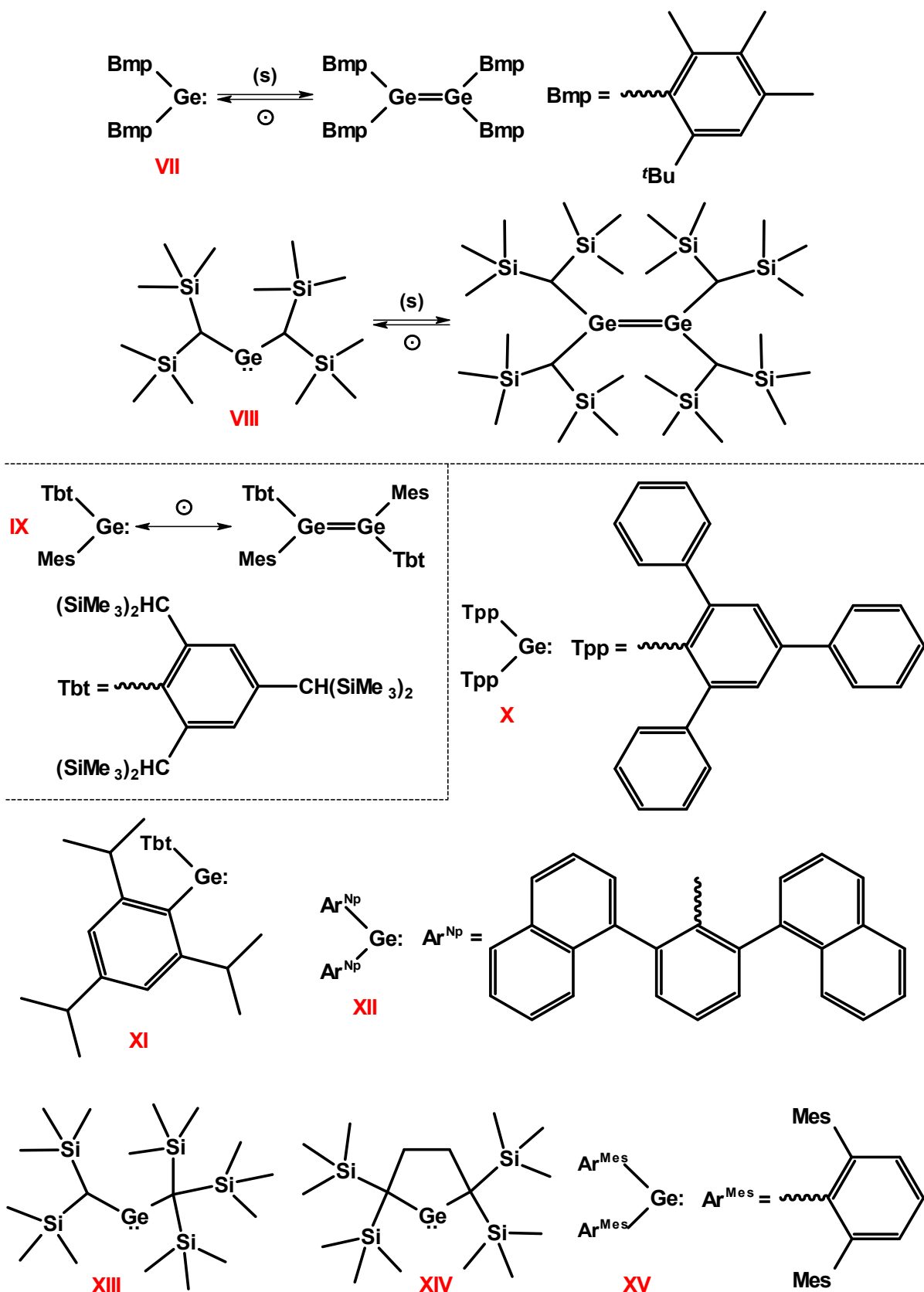


Schéma 10: Příkladky alky- nebo arylsubstituovaných stabilních germyleňů^o [2,33-35]

Sterická náročnost ligandů v kombinaci s jejich indukčními efekty také souvisí s velikostí vazebného úhlu C-Ge-C ve stabilních germylenech, který je obvykle v rozmezí 90° až 120°. Alkylly, jakožto σ -elektrondonorní substituenty, zvětšují vazebný úhel C-Ge-C. Naopak σ -elektronakceptorní arylly jej zmenšují. Avšak z hlediska sterické náročnosti lze říct, že objemnější substituenty zvětšují vazebný úhel C-M-C a naopak. Z tohoto tedy vyplývá, že elektronické a sterické působení alkylových a aryllových ligandů na vazebný úhel C-Ge-C je komplexní.^[2] Z rentgenostrukturních analýz řady sloučenin je také patrné prodloužení vazeb C-Ge^{II+} v těchto germylenech v porovnání s délkami vazeb C-Ge^{IV+} v analogických sloučeninách čtyřmocného germania. Toto prodloužení naznačuje menší p -charakter C-Ge^{II+} vazeb.^[36] Obecně také platí, že tyto sloučeniny tvoří v organických rozpouštědlech barevné roztoky a to díky symetricky zakázanému elektronovému přechodu ze σ do p_π orbitalu.^[2]

2.2.2.1.1. Příprava aryl- a alkylsubstituovaných germulenů

Je několik možností jak výše zmíněné germyleney připravit. Mezi nejpoužívanější metody patří substituční reakce (Schéma 11A) nejčastěji pomocí lithných derivátů RLi nebo ArLi. Dále je možné využít redukce germaničitých sloučenin, které lze rozdělit na termické a/nebo fotochemické reduktivní eliminace disilenů z $R^1_2Ge(SiR^2_3)_2$ (Schéma 11B), digermenů z trigermanů (Schéma 11C) nebo alkenů či alkynů z germiranů resp. germirenů (Schéma 11D). Další možností je redukce dihalogenidů obecného vzorce R_2GeX_2 (X = Cl, Br, I) použitím naftalenidu lithného Li^+Np^- nebo KC_8 . Vznikající dimerní meziproduct je v závislosti na sterické náročnosti substituentů R stabilní nebo se štěpí na monomer (Schéma 11E).^[2] Tyto přípravy stabilních germulenů jsou tak podobné již popsaným přípravám metastabilních germulenů (viz Kapitola 2.2.1.1.).

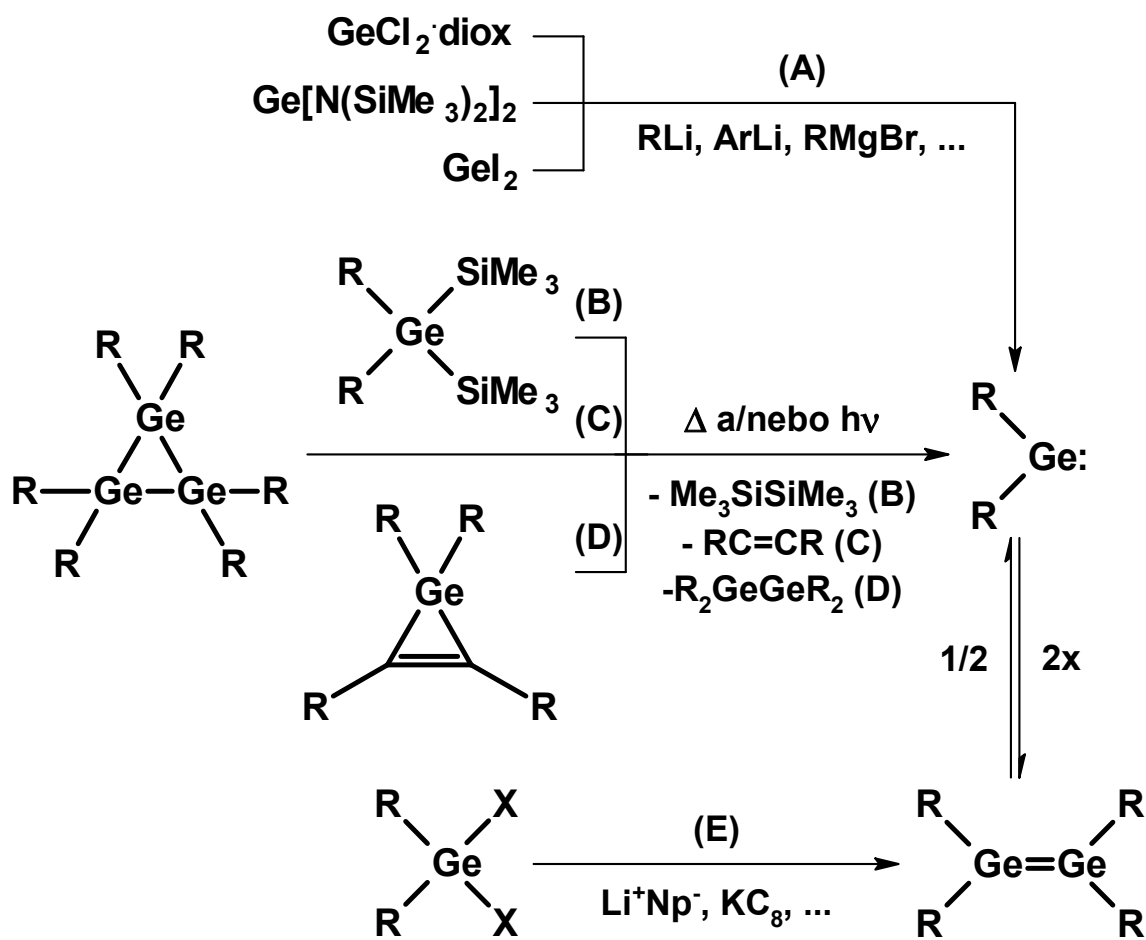


Schéma 11: Metody přípravy aryl a/nebo alkyl substituovaných germyleňů^[2]

2.2.2.2. Germyleny stabilizované donorovými atomy 15. a 16. skupiny

Germyleny stabilizované ligandy na bázi dusíku, fosforu, kyslíku nebo síry patří k největší a nejdéle studované skupině stabilních germyleňů. Na rozdíl od heteroatomem nesubstituovaných alkyl a aryl substituentů, ligandy obsahující heteroatom Y (např. N, P, O, nebo S) poskytují volný elektronový pár centrálnímu atomu germania a stabilizují tak tyto germyleny termodynamicky. A to především přímou donací (Schéma 12A), intramolekulární koordinací (Schéma 12B) nebo delokalizací náboje v bidentátních ligandech (Schéma 12C). Tato donace elektronů z heteroatomů má za následek značné ovlivnění vlastností hraničních orbitalů centrálního atomu a tedy i ovlivnění reaktivity těchto germyleňů, která je v mnoha případech odlišná od analogických karbenů.^[2]

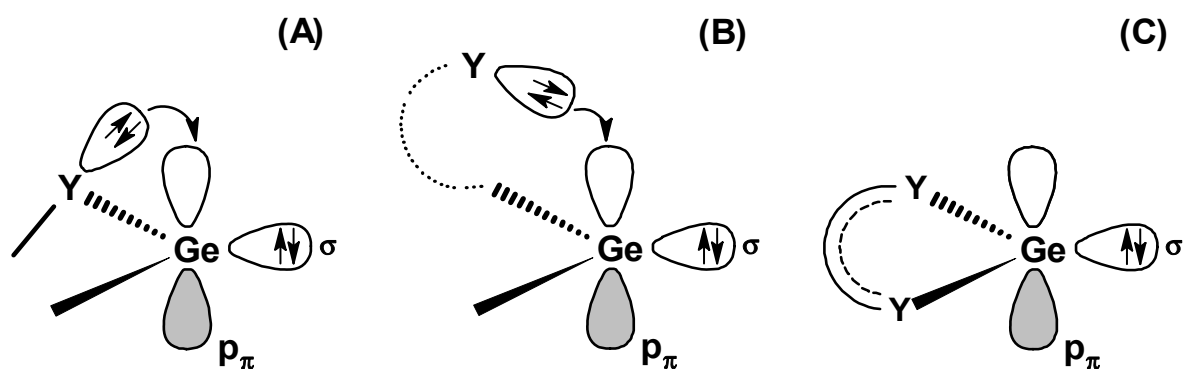


Schéma 12: Termodynamická stabilizace germyleňů heteroatomy (Y = N, P, O, S atd.).^[2]

Germyleny stabilizované prvky 15. a 16. skupiny tvoří strukturně velmi rozmanitou skupinu látek zahrnující acyklické a cyklické dvoukoordinované germyleny, tří- a vícekoordinované germyleny a germyleny obsahující monoanionické bidentátní ligandy s delokalizovaným nábojem.^[2]

Typickými zástupci první skupiny jsou Lappertův germyleň **XVI**^[37a], těžší analog N-heterocyklického karbenu **XVII**^[37b], germyleny stabilizované silasubstituovaným amidem **XVIII**^[37c] a boraguanidinátem **XIX**^[37d] (Schéma 13). V tomto přehledu jsou z historického hlediska nejvýznamnější tzv. Lappertův germyleň a následně jeho analoga. Z hlediska stability jsou pak zajímavá analoga N-heterocyklických karbenů. Tyto germyleny jsou totiž stabilizovány jednak chelátovým efektem ligandu a donací elektronů z atomů dusíku, ale také rezonancí u nenasycených ligandů. Toto zvýšení stability má však za následek snížení jejich reaktivity.^[2]

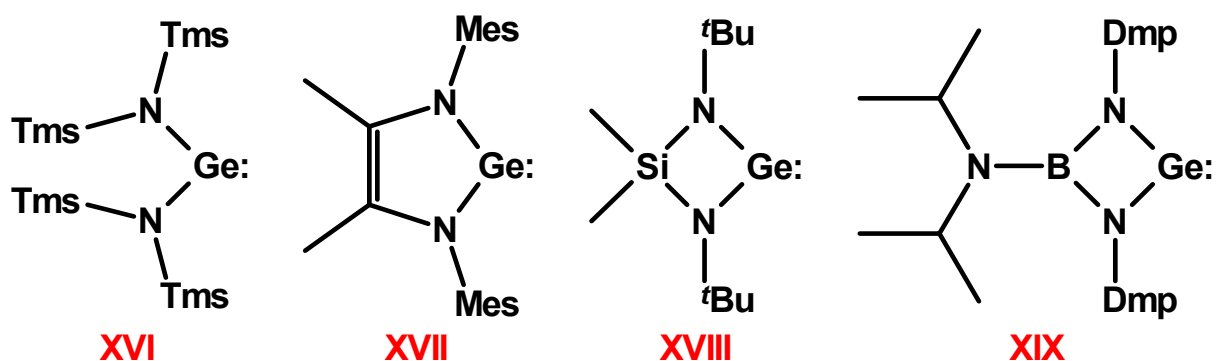


Schéma 13: Lappertův germyleň **LXVI** a příklady N-heterocyklických germyleňů^[2,37]

Ačkoliv germyleny stabilizované dusíkatými ligandy tvoří největší skupinu, existuje i celá řada germyleňů obsahující ve své struktuře acyklické či cyklické ligandy na bázi P (sloučeniny **XX**^[38a] a **XXI**^[38b]), O (sloučenina **XXII**^[38c]), nebo S (sloučenina **XXIII**^[38d]) (Schéma 14). Velkou

skupinu také tvoří heteroeptické germoleny, stabilizované acyklickými nebo cyklickými ligandy, kombinující ve své struktuře donorové atomy 15. a 16. skupiny.^[2]

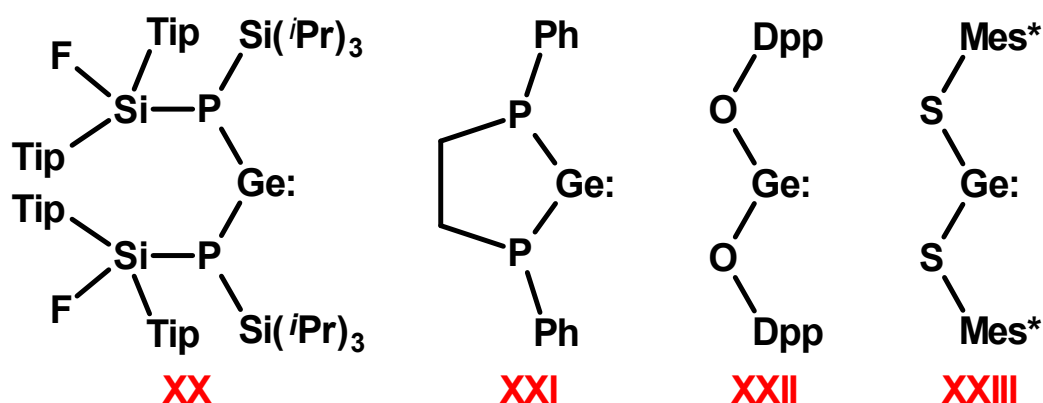


Schéma 14: Příklady acyklických a cyklických ligandů na bázi P, O nebo S^[38]

Druhá skupina tří- a vícekoordinovaných germolenů je zastoupena sloučeninami, obsahujícími ve své struktuře především různé chelatující ligandy typu C,Y nebo Y,C,Y, kde Y = N, P, O, S atd. Koordinační módy těchto ligandů s heteroatomem Y v postranním řetězci lze sumarizovat do tří skupin podle koordinačních čísel (k. č.) centrálního atomu germania na: k. č. = 3 zahrnující jeden C,Y ligand a jeden substituent R (Schéma 15A), k. č. = 4 v důsledku jednoho Y,C,Y či dvou navázaných C,Y ligandů (Schéma 15B). Posledním příkladem jsou sloučeniny se dvěma ligandy a k. č. = 3 (Schéma 15C), přičemž jeden z C,Y ligandů se k centrálnímu atomu nekoordinuje heteroatomem Y, což je většinou důsledek sterické repulze mezi oběma C,Y ligandy.^[2]

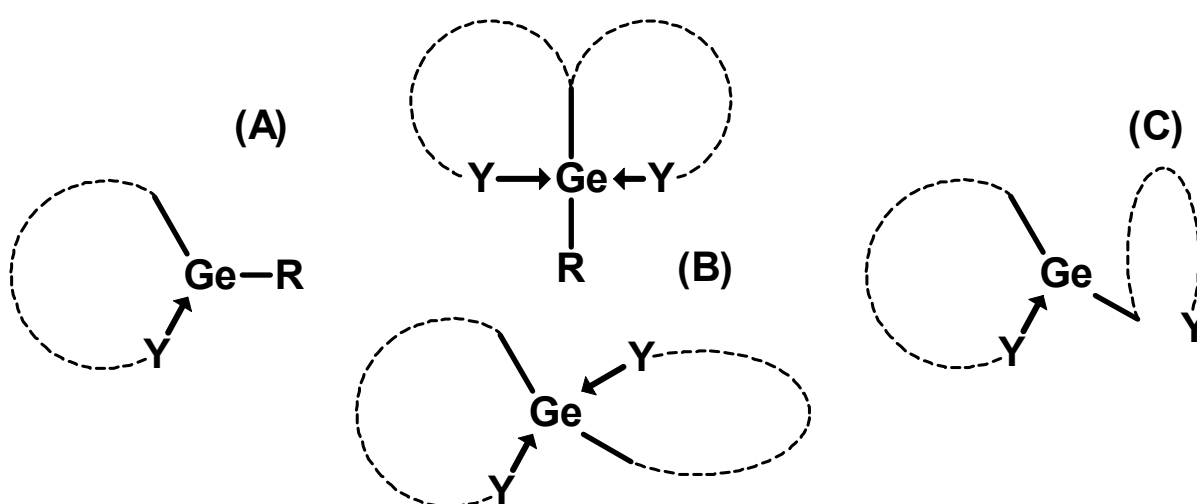


Schéma 15: Koordinační módy substituentů s heteroatomem Y v postranním řetězci

(Y = N, P, O, S atd.)^[2]

Mezi monoanionické bidentátní ligandy s delokalizovaným nábojem schopné stabilizovat germanium v oxidačním stavu II+ patří amidináty, guanidináty, bis(imino)fosfináty, β -diketimináty, β -diketonáty, aminotroponimináty a mnoho dalších (Schéma 16). Tyto ligandy lze rozdělit podle počtu π elektronů na 4π elektronové systémy (amidináty, guanidináty a bis(imino)fosfináty), 6π elektronové systémy (β -diketimináty a β -diketonáty) a 10π elektronové systémy (aminotroponimináty). Využívání široké škály těchto ligandů pro stabilizaci Ge^{II} má původ ve snadném a přesném „ladění“ jejich sterických a elektronických vlastností pomocí různých substituentů na atomech dusíku, resp. kyslíku.^[2]

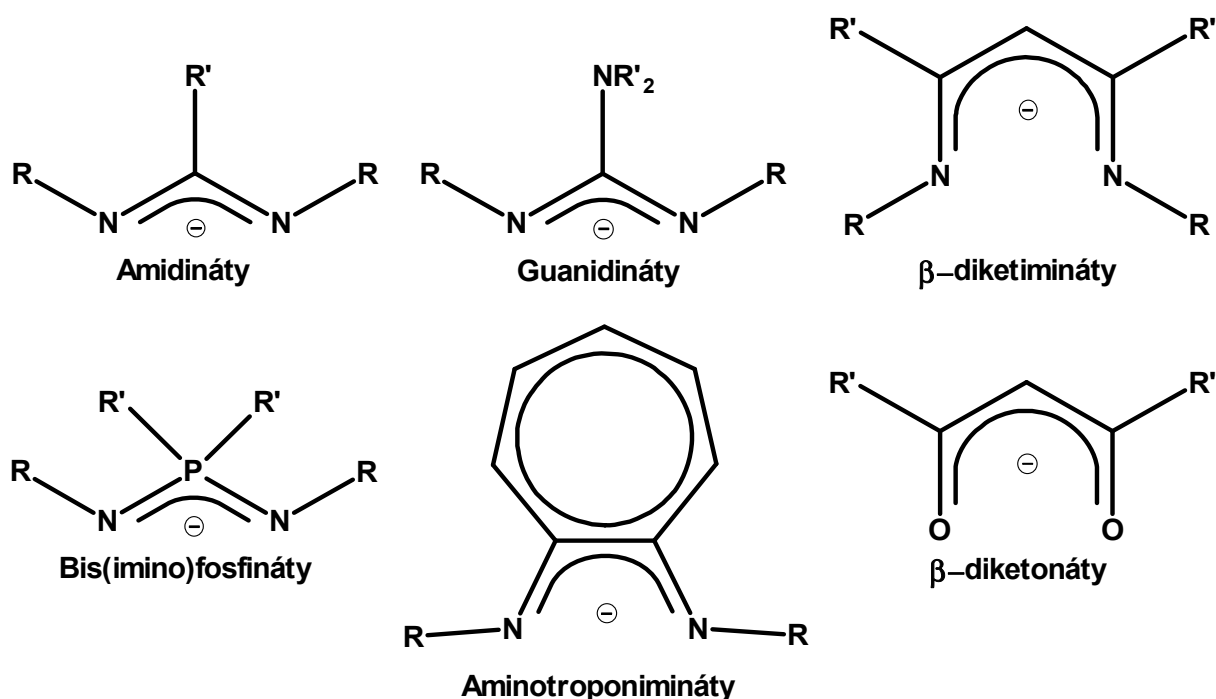


Schéma 16: Příklady bidentátních ligandů^[2]

Germyleny obsahující ve své struktuře výše zmíněné ligandy na bázi N, P, O a S se nejčastěji připravují reakcí lithných derivátů prekurzorů příslušných ligandů s $\text{GeCl}_2 \cdot \text{diox}$.^[2]

2.3. Reaktivita germylenů

Vzhledem k rozmanitosti struktur metastabilních a stabilních germylenů je i spektrum reakcí těchto germylenů velmi různorodé. Typickými reakcemi pro germyleny jsou však inserce, cykloadice a interakce s Lewisovými bázemi. Jak bylo popsáno v úvodu, germyleny mají ambifilní charakter (viz Kapitola 2.1.3.). Bylo také teoreticky i experimentálně prokázáno, že v drtivé většině případů reakce germylenů R_2Ge : probíhají krokově, přičemž elektrofilní

interakce předchází interakci nukleofilní. To vede ke vzniku nestabilního komplexu ylidového typu. Centrem reaktivity germolenů R_2Ge : je tedy vakantní p_π orbital na atomu germania (Schéma 17).^[1,22]

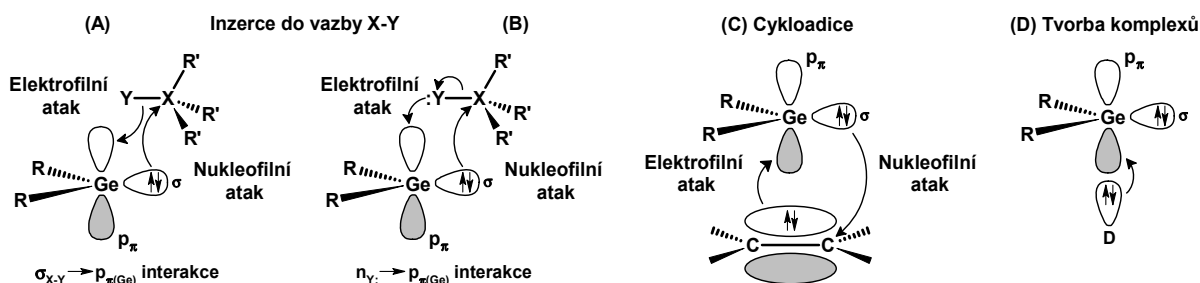


Schéma 17: Interakce orbitalů při inzerčních a cykloadičních reakcích a tvorbě komplexů^[1,22]

V souladu se zaměřením této disertační práce bude v této kapitole dále diskutována reaktivita metastabilních a stabilních germolenů převážně vůči sloučeninám obsahující nenasycené (násobné) vazby.

2.3.1. Reaktivita metastabilních germolenů

Jak již bylo zmíněno (viz Kapitola 2.2.1.), metastabilní germoleny velmi snadno podléhají reakcím s různými substráty. Kromě reakcí s cíleně předloženými substráty mohou tyto germoleny podléhat také samovolným oligomerizačním až polymerizačním reakcím. V některých případech, zvláště pak jsou-li při přípravě germolenů v odstupující molekule zachovány vazby Ge-Si nebo Ge-Ge, anebo je-li tato molekula nestabilní, může navíc docházet i ke zpětnému zabudování vzniklého volného germoleny R_2Ge : do struktury těchto vedlejších produktů. Vedlejší produkt při syntéze daného metastabilního germoleny tak může sloužit zároveň jako záchytový reagent.^[1,22]

2.3.1.1. Vliv substituentů na oligomerizaci

Obecně platí, že čím větší jsou substituenty na atomu germania, tím menší ochotu k oligomerizaci bude tento germolen vykazovat (Schéma 18). U germolenů substituovaných například vodíkem nebo methylovými substituenty je aktivační energie oligomerizačních reakcí prakticky zanedbatelná a dochází tak k velmi rychlému vzniku oligogermanů $(R_2Ge)_n$, kde je nejčastěji $n = 4, 5$ nebo 6 .^[21,22] Teprve u germoleny substituovaného fenylem je dimerizací vznikající tetrafenyldigermen $Ph_2Ge=GePh_2$ natolik stabilní, že je možné jej v reakční směsi

detekovat^{**}.^[24g] Pomocí ještě více stericky náročných ligandů lze pak stabilizovat nejen digermen $R_2Ge=GeR_2$ ($R = 2,6-Et_2Ph$)^[24a], ale i samotný germolen $R_2Ge:$ ($R = 1,3,5-tBu_3Ph$)^[39a]. U některých germolenů dochází v roztoku k ustanovení rovnováhy mezi monomerem a dimerem.^[22]

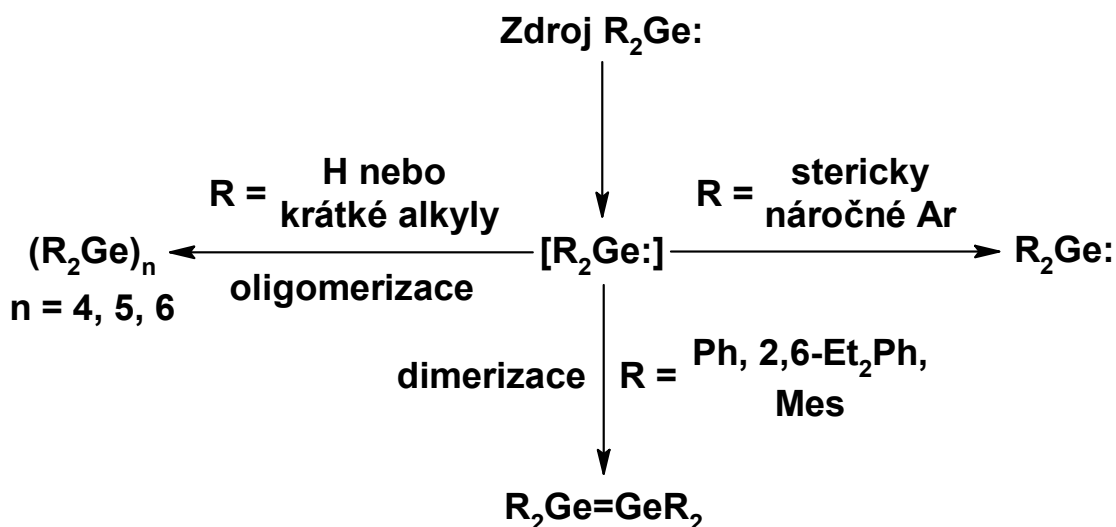


Schéma 18: Vliv substituentů na oligomerizaci germoleny^[22,39b]

2.3.1.2. Cykloadice na nenasycené systémy

Reaktivita metastabilních germolenů vůči nenasyceným systémům, jako jsou například alkeny, alkyiny, konjugované dieny, kumulované systémy a jejich heteroanalogy, byla nejpodrobněji studována u dimethylgermoleny $Me_2Ge:$. V souladu s obecnou reaktivitou je i při cykloadicích metastabilních germolenů prvním krokem elektrofilní atak násobné vazby (Schéma 17C).^[22]

Zatímco jednoduché alkeny (okta-1-en, but-2-en, cyklohexen a další) jsou vůči tomuto ataku $Me_2Ge:$ inertní, aktivované alkeny, například styreny, adici podléhají snadno.^[22] V prvním kroku reaguje příslušný styren $Ph(R)C=CH_2$ ($R = H, Me, Ph$) s $Me_2Ge:$ v poměru 1:1 za vzniku nestabilního germiranu **XXIV**, který následně podléhá reakci s dalším ekvivalentem styrenu. Tato reakce tak poskytuje substituovaný 1-germacyklopentan **XXV** jako směs jeho *syn/anti* izomerů v poměru 1:1 (Schéma 19).^[40]

^{**} Poločas „rozpadu“ tetrafenylgermenu $Ph_2Ge=GePh_2$ je 270 μs .^[25g]

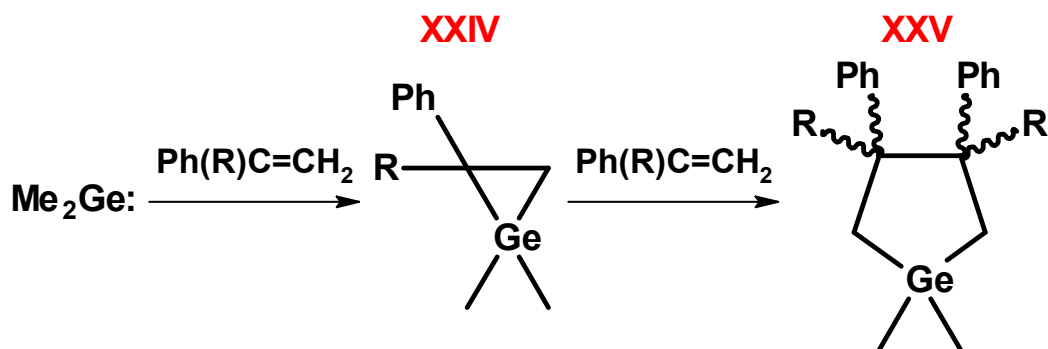


Schéma 19: Adice $\text{Me}_2\text{Ge:}$ na styreny^[40]

Obdobný nestabilní germiran **XXVI** vzniká i při reakci metastabilního germylenu $\text{Dis}_2\text{Ge:}$ s ethenem. Konečným produktem této reakce je pak 1,2-digermacyklobutan **XXVII** (Schéma 20).^[41a] Stabilní germirany **XXVIII** nebo **XXIX** lze však připravit reakcí tohoto $\text{Dis}_2\text{Ge:}$ s 2,5-dimethylhexa-2,3,4-trienem nebo N-phenylmaleinimidem (Schéma 20).^[41b]

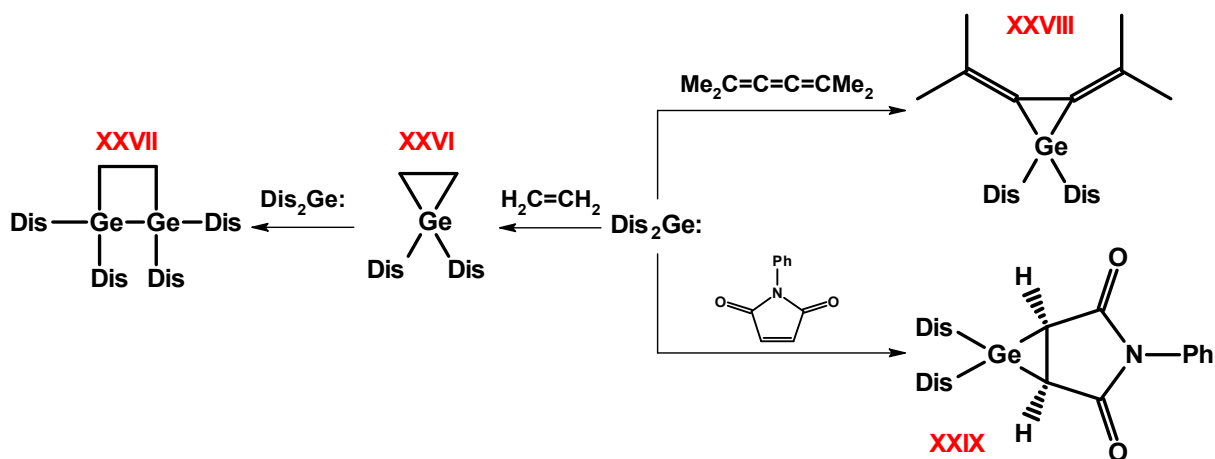


Schéma 20: Reaktivita $\text{Dis}_2\text{Ge:}$ s nenasycenými systémy^[41]

Allenové systémy $\text{R}_2\text{C}=\text{C}=\text{CR}_2$ obecně reagují s metastabilními germyleny $\text{R}_2\text{Ge:}$ výhradně jednou dvojnou vazbou. V drtivé většině případů však vzniklý intermediát snadno podléhá dimerizaci nebo inserci další molekuly, a proto je tedy velmi obtížné získat produkty jako chemická individua.^[22]

[1+4] cykloadice metastabilního germylenu $\text{Me}_2\text{Ge:}$ na substituované 1,3-dieny poskytuje, v případě stechiometrie 1:1, příslušné 1-germacyklopent-3-eny **XXX** (Schéma 21). Při stechiometrii 1:2 však dochází nejprve k [1+2] adici následované insercí druhé molekuly 1,3-dienů a k vytvoření pětičlenného divinyl-1-germacyklopentanového kruhu **XXXI** se zachovanou jednou dvojnou vazbou z každého z dienů (Schéma 21).^[42]

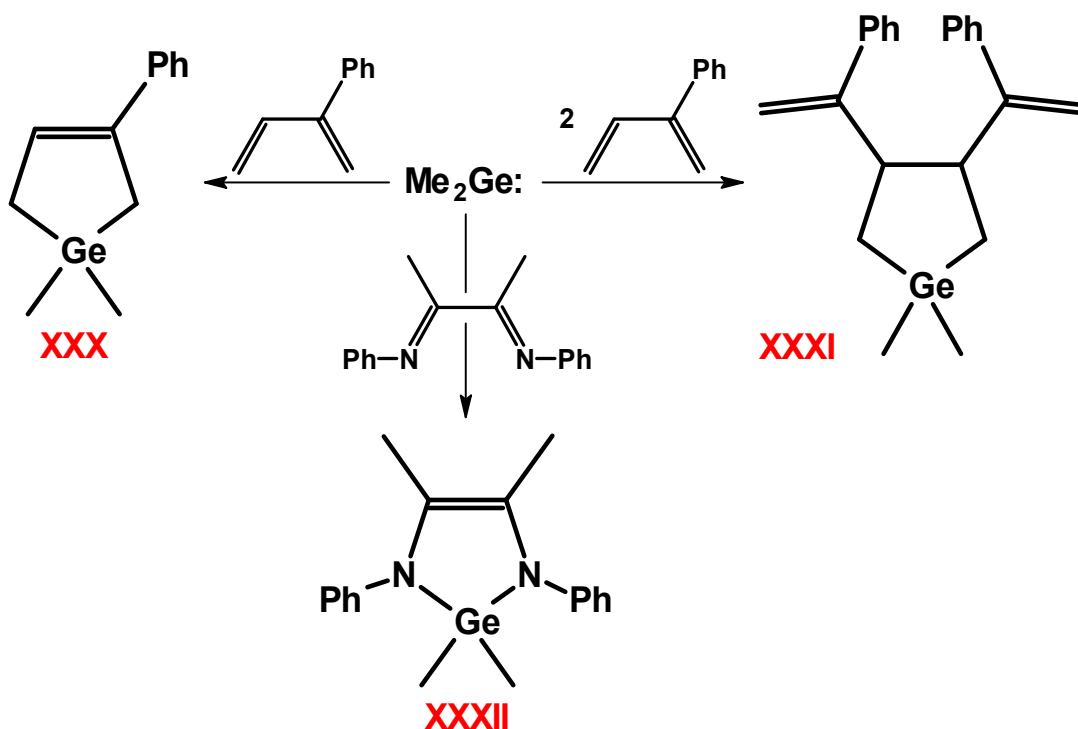


Schéma 21: Příklad cykloadičních reakcí Me_2Ge : s konjugovanými dieny a heterodieny^[42,43]

Pětičlenné kruhy obsahující heteroatom/y (např. sloučenina **XXXII**) analogické ke sloučeninám typu **XXX** vznikají i při použití substituovaných heterodienů obecného vzorce $\text{R}^2\text{Z}=\text{C}(\text{R}^1)\text{C}(\text{R}^1)=\text{Z}'\text{R}^2$, kde Z a Z' je N, O, nebo C, resp. kombinace těchto prvků (Schéma 21).^[43]

Substituované alkyne $\text{RC}\equiv\text{CR}'$ tvoří s metastabilním dimethylgermylenem Me_2Ge : celou řadu produktů s rozdílnou strukturou v závislosti na poměru mezi rychlostí oligomerizace tohoto germylenu a rychlostí příslušné cykloadiční reakce (viz Kapitola 2.3.1.1.). Jestliže je rychlostní konstanta větší pro cykloadici dochází k tvorbě germirenu **XXXIII** (Schéma 22). Tento germiren **XXXIII** může dále podléhat inserci druhé molekuly alkyne ($\text{R} = \text{Ph}$, $\text{R}' = \text{H}$) za vzniku 1-germacyklopenta-2,4-dienu **XXXIV** nebo, je-li dostatečně stabilní ($\text{R} = \text{Ph}$, $\text{R}' = \text{H}$; $\text{R} = n\text{Bu}$, $\text{R}' = \text{H}$; $\text{R} = \text{R}' = \text{CH}_2\text{OMe}$; $\text{R} = t\text{Bu}$ nebo $n\text{Bu}$, $\text{R}' = \text{CN}$), může docházet k jeho dimerizaci na 1,4-digermacyklohexa-2,5-dien **XXXV** (Schéma 22). Inzercí další molekuly Me_2Ge : může germiren **XXXIII** vratně přecházet na 1,2-digermacyklobut-3-en **XXXVI**, který lze také připravit formální [2+2] cykloadicí digermenu $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{GeMe}_2$ s alkynem $\text{RC}\equiv\text{CR}'$ (Schéma 22). Posledním pozorovaným produktem je 1,2,3-trigermacyklopent-4-en **XXXVII**, vzniklý reakcí trigermanu $(\text{Me}_2\text{Ge}:)_3$ s alkynem $\text{RC}\equiv\text{CR}'$ (Schéma 22). Digermen $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{GeMe}_2$, stejně jako trigerman $(\text{Me}_2\text{Ge}:)_3$, v reakční směsi vzniká v případě, že je rychlostní konstanta oligomerizace větší než rychlostní konstanta cykloadice (Schéma 22).^[44]

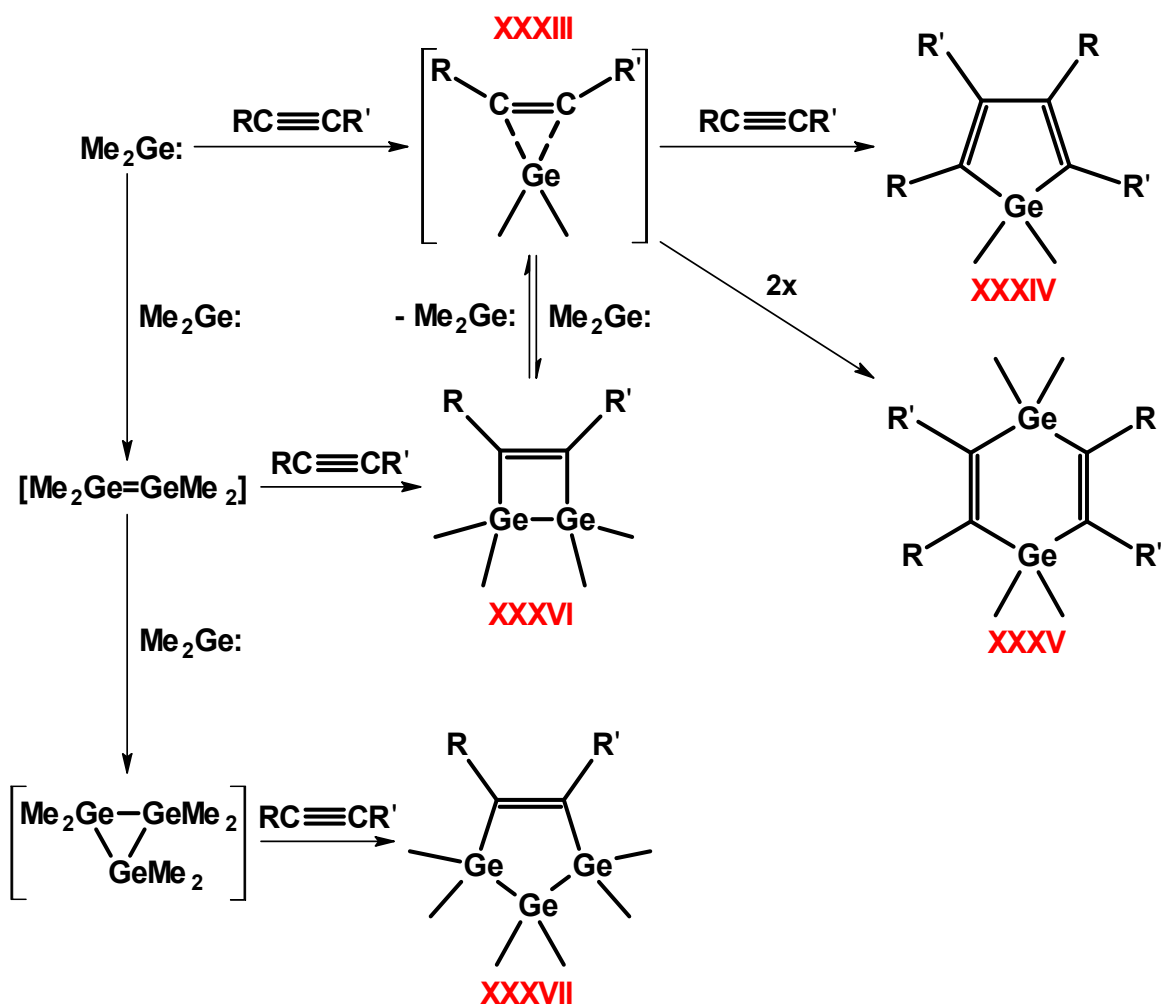


Schéma 22: Možné produkty cykloadičných reakcií $\text{Me}_2\text{Ge}:$ se substituovanými acetyleny v závislosti na reakčných podmínekách^[44]

Stabilní germiren **XXXVIII** byl připraven cykloadiční reakcí metastabilního germylenu $\text{R}_2\text{Ge}:$ se stericky náročným thiacyklopentynem (Schéma 23).^[45] Za určitých podmínek však může i tento germiren **XXXVIII** reagovat s další molekulou germylenu $\text{R}_2\text{Ge}:$ na 1,2-digermacyklobut-3-en. Výtěžek této reakce je ovšem pouze 3 – 5 %.^[45c] Analogickou reakcí $\text{Dis}_2\text{Ge}:$ s fosfaalkynem $t\text{BuC}\equiv\text{P}$ byl připraven i stabilní fosfagermiren **XXXIX** (Schéma 23).^[46]

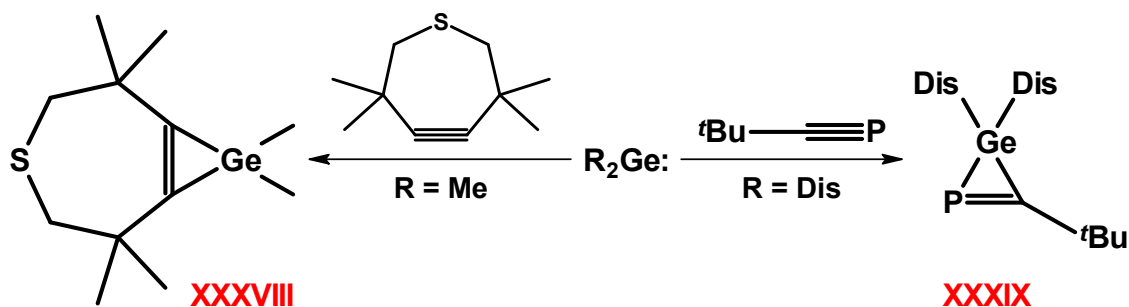


Schéma 23: Příprava stabilního germirenu **XXXVIII** a fosfagermirenu **XXXIX**^[45,46]

Obdobně jako kumulované alkeny (Schéma 20) reagují s Me_2Ge : i stericky stíněné thioketeny, avšak konečné produkty těchto reakcí jsou izolovatelné. V prvním kroku vzniká 3-alkylidenthiafermír **XL**, který následně podléhá reakci s další molekulou Me_2Ge : za vzniku stabilního 4-alkyliden-1,2,3-thiafermírcyklobutanu **XLI** (Schéma 24).^[47] Stabilní thiafermír **XLII** byl připraven reakcí Mes_2Ge : s adamantathionem (Schéma 24).^[48]

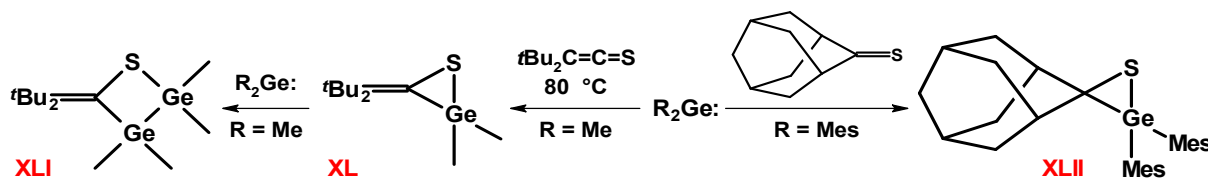


Schéma 24: Reaktivita R_2Ge : se sloučeninami obsahujícími vazbu $\text{C}=\text{S}$ ^[47,48]

2.3.2. Reaktivita stabilních germulenů

Obdobně jako metastabilní germuly tak i stabilní podléhají různým cykloadičním reakcím s nenasycenými systémy. Vznikající produkty jsou v drtivé většině strukturně podobné (viz Kapitola 2.3.1.2.). Avšak struktury produktů a/nebo reakční mechanismy mohou být do jisté míry ovlivněny potlačenou tendencí stabilních germulenů k dimerizaci či dokonce oligomerizaci (viz Kapitola 2.2.2.).

Reakce stabilních germulenů s alkeny či alkyny jsou z hlediska struktury produktů analogické s reakcemi metastabilních germulenů. Nejmenší tříčlenné germiry (sloučenina **XLIII**), obsahující ve své struktuře dvojnou vazbu $\text{C}=\text{C}$, vznikají [1+2] cykloadičními reakcemi stabilních germulenů (sloučenina **XI**) s alkynem (Schéma 25). Tyto reakce mohou být v některých případech vratné, přičemž germulen **XI** lze například zahřevem z molekuly **XLIII** zpětně uvolnit (Schéma 25).^[2,49]

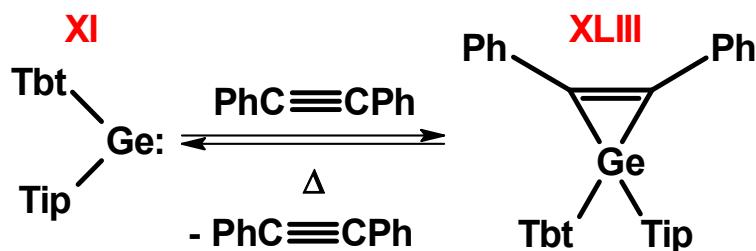


Schéma 25: Vratná příprava stabilního germirenu **XLIII**^[49]

Obdobný germiren **XLIV** vzniká i reakcí germylenu $(\text{Bmp})_2\text{Ge}$: **VII** s perfluorovaným alkynem $\text{F}_3\text{CC}\equiv\text{CCF}_3$ (Schéma 26). Tato reakce je však na rozdíl od té předchozí (Schéma 25) nevratná.^[50] Naproti tomu, stabilní germirany, obsahující pouze jednoduchou vazbu C-C, nebyly reakcemi alkenů se stabilními germyleny dosud připraveny. Popis struktur těchto cyklických sloučenin tak prozatím probíhá pouze pomocí četných DFT studií.^[51]

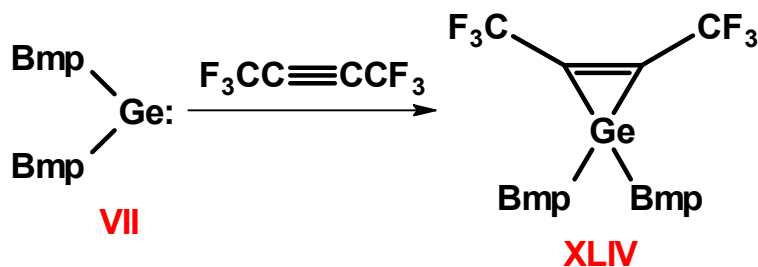


Schéma 26: [1+2] cykloadiční reakce germylenu $(\text{Bmp})_2\text{Ge}$: **VII**^[50]

Germiranové i germirenové kruhy však často v reakcích vystupují jen jako intermediáty, přičemž značné napětí těchto kruhů napomáhá k následné inzerci další molekuly germylenu.^[2] Tuto nestabilitu tříčlenných kruhů názorně ilustrují reakce sloučeniny **XLV** s ethenem a 1-fenylethyne, které probíhají se stechiometrií 2:1 a při kterých, jako jediný produkt, vzniká 1,2-digermacyklobutan **XLVI**, resp. 1,2-digermacyklobut-3-en **XLVII** (Schéma 27).^[2,52]

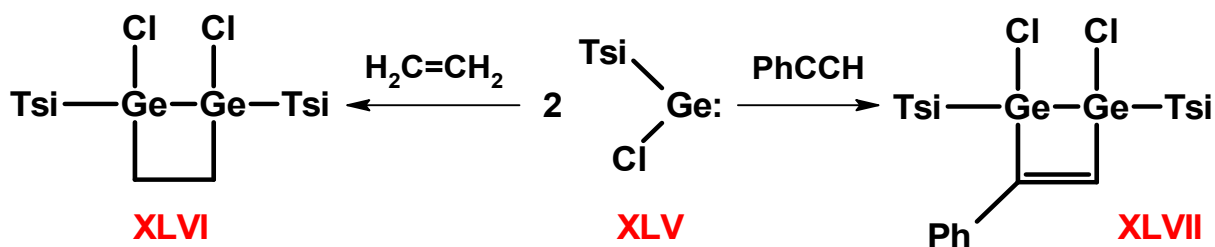


Schéma 27: Reaktivita germylenu $(\text{Tsi})\text{ClGe}$: **XLV** s ethenem a 1-fenylethyne^[52]

Na rozdíl od reakce Me_2Ge : se stericky náročným thiacyklopentynem, kdy vzniká germiren **XXXVIII** (Schéma 23), reakce stabilního germylenu **XVIII** s tímto alkynem probíhá se stechiometrií 2:1 a vzniká tak přímo substituovaný 1,2-digermacyklobut-3-en **XLVIII** (Schéma 28). Nicméně průběh této reakce přes nestabilní germirenový intermediát je i zde pravděpodobný a autory diskutovaný.^[53]

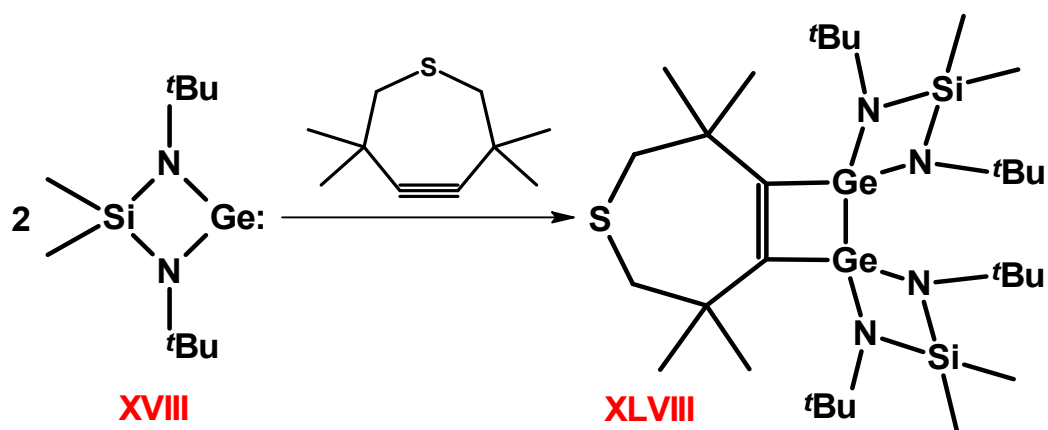


Schéma 28: Příprava 1,2-digermacyklobut-3-enu XLVIII^[53]

Cykloadici podléhají stabilní germyleny i s nenasycenými systémy obsahujícími ve své struktuře jeden či více heteroatomů.^[54] Jako příklad lze uvést vratnou [2+1+1] cykloadiční reakci dvou ekvivalentů germylenu XLIX s benzaldehydem, při které vzniká heterocyklický analog 1,2-digermacyklobutanu L (Schéma 29).^[55]

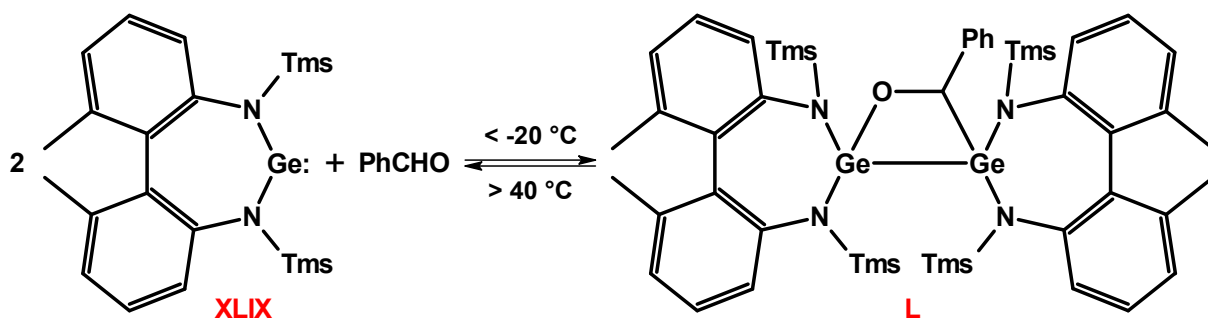


Schéma 29: Reaktivita stabilního germylenu XLIX s benzaldehydem^[55]

Nenasycený čtyřčlenný heterocyklus CGeNO LI vzniká [1+3] cykloadiční reakcí germylenu (Tbt)(Tip)Ge: XI s aromatickým kyanátem MesCNO. Tato sloučenina LI snadno podléhá termolýze, přičemž se odštěpuje nitril MesCN a vzniká těžší analog ketonů, tzv. germanon LII (Schéma 30).^[56]

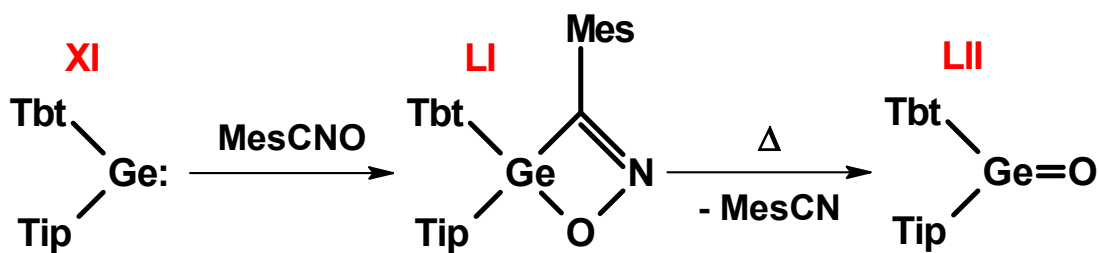


Schéma 30: Reaktivita germylenu (Tbt)(Tip)Ge: IX s MesCNO^[56]

Oproti reakci metastabilního germylenu s fosfaalkynem $t\text{BuC}\equiv\text{P}$, kdy vzniká fosfagermiren **XXXIX** (Schéma 23), reakcí stabilního germylenu $(\text{Bmp})_2\text{Ge: VII}$ s tímto fosfaalkynem vzniká neočekávaná sloučenina **LIII** (Schéma 31). Tato sloučenina je pravděpodobně výsledkem značné nestability nedetekovatelného fosfagermirenového intermediátu, který interaguje s druhou molekulou za vzniku konečného produktu **LIII**.^[57a] Podobné chování bylo pozorováno i u reakce tohoto germylenu $(\text{Bmp})_2\text{Ge: VII}$ se substituovanými buta-1,3-diyiny $n\text{BuC}\equiv\text{CC}\equiv\text{C}n\text{Bu}$ nebo $\text{PhC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CPh}$, kdy místo nestabilního bis(germirenu) vzniká přesmykem bis(germaethen) **LIV** (Schéma 31).^[57b]

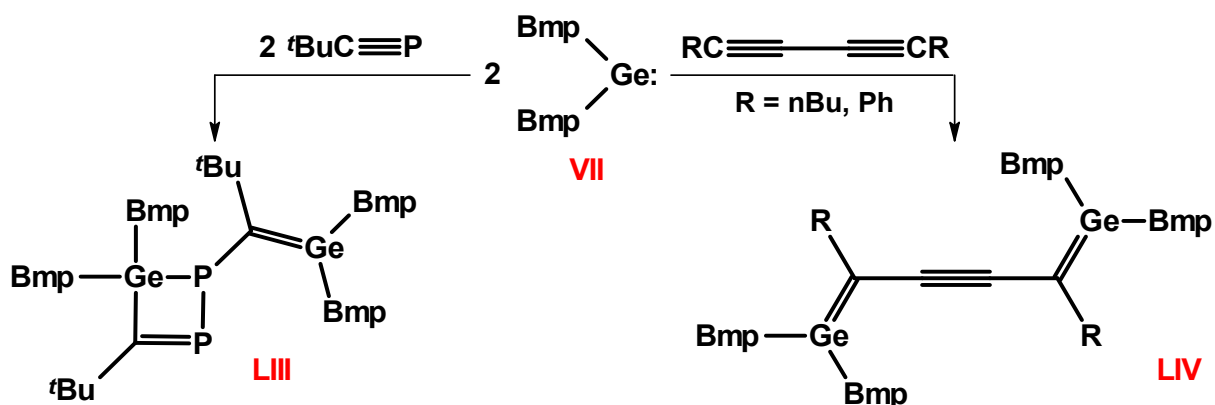


Schéma 31: Reaktivita germylenu $(\text{Bmp})_2\text{Ge: VII}$ s fosfaalkynem a diyem^[57]

[1+4] cykloadičními reakcemi stabilních germylenů (sloučenina **XI**) se substituovanými buta-1,3-dieny vznikají pětičlenné 1-germacyklopent-3-eny (sloučenina **LV**) (Schéma 32).^[2,58a] Obdobné pětičlenné kruhy GeZ_2C_2 , kde $\text{Z} = \text{N}$ nebo O , vznikají i při reakcích stabilních germylenů s diketony (Schéma 32, sloučenina **LVI**)^[58a], $\text{N,N}'$ -substituovanými ethan-1,2-diiminy^[37d], *ortho*-chinony^[58b], 2-ethylenpyridinem^[58c] a dalšími konjugovanými heterodieny.^[2,54]

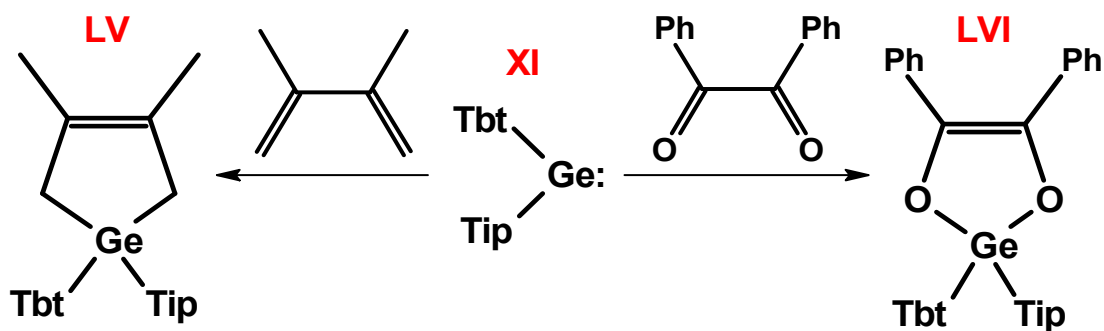


Schéma 32: [1+4] cykloadiční reakce germylenu $(\text{Tbt})(\text{Tip})\text{Ge: XI}$ ^[58a]

Stabilní germyleny jsou aktivní i v reakcích s isonitrily RNC. Reakcí sloučeniny **XV** s *t*BuNC vzniká nejprve adukt **LVII**, ve kterém je isonitril koordinován k centrálnímu atomu germania pomocí svého volného elektronového páru na atomu uhlíku. Zahřátím tohoto aduktu **LVII** dochází ke C-H aktivaci koordinovaného *t*BuNC a vzniku produktu oxidativní adice **LVIII** za současného odštěpení *iso*-butenu (Schéma 33).^[59a] Při použití stericky méně náročného MeCN probíhá reakce odlišným mechanismem. Stejně jako v předchozím případě vzniká adukt **LVII**, který však následně podléhá spontánnímu přesmyku, při kterém dochází k migraci molekuly MeCN a její inzerci do vazby Ge-C(Ar^{Mes}). Takto vzniklý produkt **LIX** může v nadbytku MeCN podléhat následné reakci, přičemž dochází k vmezeření dalších dvou molekul MeCN a vzniku konečného produktu **LX** (Schéma 33).^[59b]

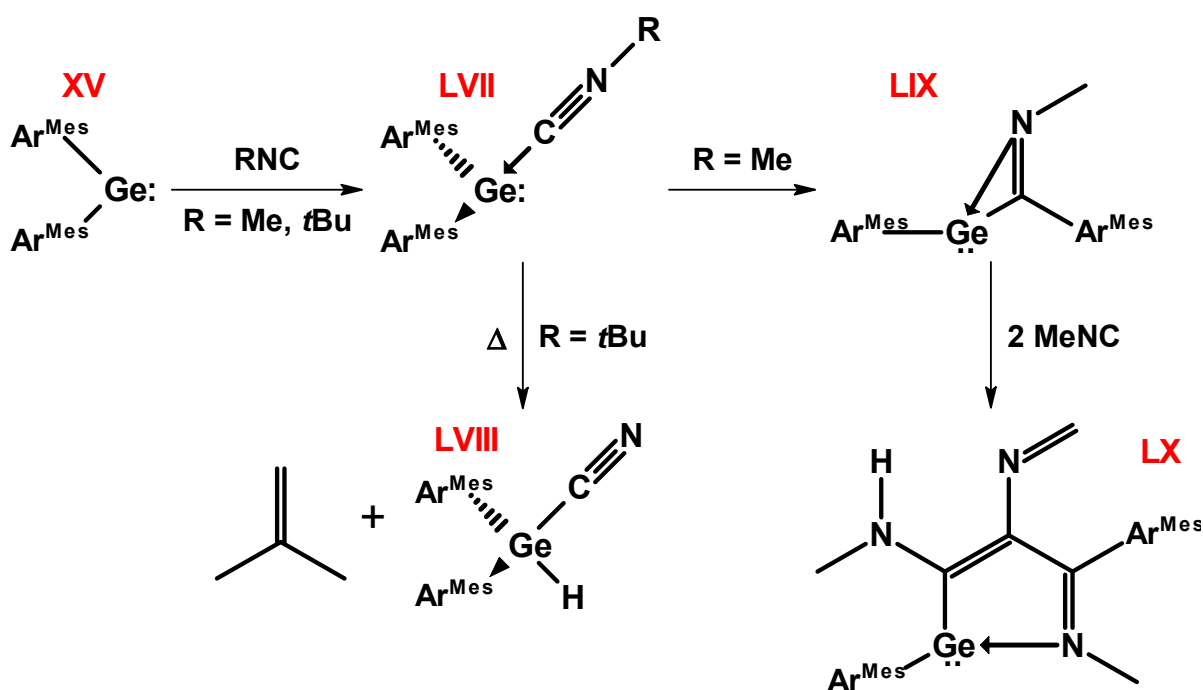


Schéma 33: Reaktivita $(\text{Ar}^{\text{Mes}})_2\text{Ge}:$ **XV** s různě substituovanými isonitrily RNC^[59]

Mezi cykloadice lze zařadit i reakce cyklického diaminogermylenu $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}t\text{Bu})_2]\text{Ge}:$ **XVIII** s organickými azidy RN_3 . Možnými produkty těchto reakcí jsou buď deriváty gerमतetrazolinu **LXII** vzniklé právě 1,3-dipolární cykloadicí další molekuly azidu RN_3 na germaininu **LXI**, nebo substituované dispirodigermatricyklodekany **LXIII** vzniklé dimerizací dvou molekul germaininu **LXI** (Schéma 34).^[22,60]

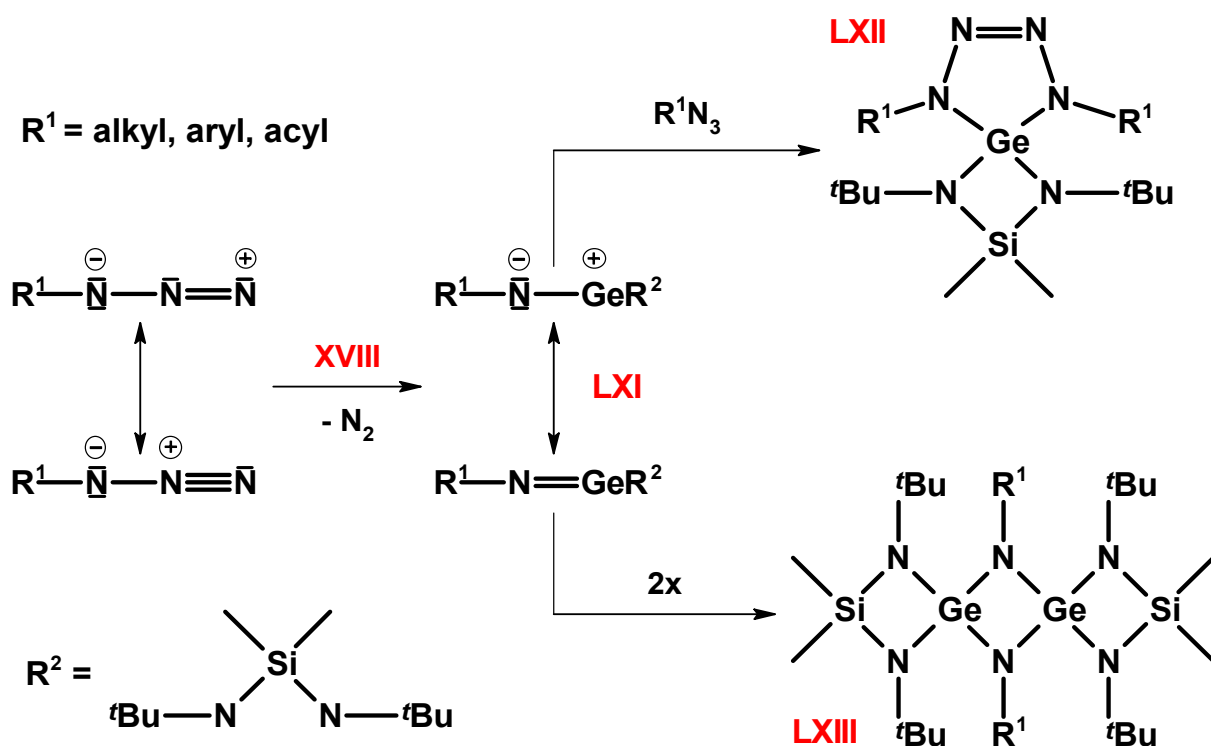


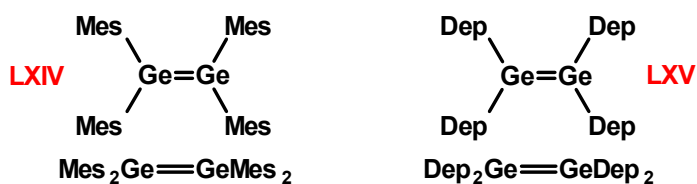
Schéma 34: Reaktivita $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{NtBu})_2]\text{Ge}$: XVIII s organickými azidy^[22,60]

2.4. Reaktivita digermenů a digermynů

Těžší analoga alkenů a alkynů, tedy digermeny a digermyny, jsou sloučeniny obecného vzorce $\text{R}_2\text{Ge}=\text{GeR}_2$ a $\text{RGe}\equiv\text{GeR}$, které ve své struktuře obsahují reaktivní dvojnou $\text{Ge}=\text{Ge}$, resp. trojnou $\text{Ge}\equiv\text{Ge}$ vazbu mezi atomy germania.^{††} I když tyto sloučeniny jako takové zcela nezapadají do tématu této disertační práce, produkty jejich reakcí s nenasycenými systémy jsou velmi často analogické s produkty stejných reakcí germylenů.^[2] V této kapitole tak bude diskutována reaktivita vybraných zástupců z těchto dvou skupin sloučenin (Schéma 35)^[61] vůči některým nenasyceným systémům.

^{††} Násobná vazba ($\text{Ge}=\text{Ge}$ a $\text{Ge}\equiv\text{Ge}$) mezi atomy germania v singletových digermenech a digermynech je pouze formálním vyjádřením vazebné situace v těchto sloučeninách. Ve skutečnosti se nejedná o klasickou násobnou vazbu, jak ji známe u sloučenin uhlíku, ale o jistou formu vzájemné donace elektronů z hraničního σ orbitalu, obsazeného dvěma elektrony, do vakantního $p\pi$ orbitalu druhého atomu germania. Tato donace, resp. interakce těchto orbitalů je umožněna geometrií celé molekuly, která se označuje jako *trans*-lomená struktura. Z tohoto důvodu je i rovinný, resp. lineární zápis digermenů a digermynů v této disertační práci značně zkreslený a je používán čistě pro zjednodušení. Jen pro úplnost, jednoduchá vazba $\text{Ge}-\text{Ge}$ u digermynů je tvořena účinným překryvem hybridních sp^2 orbitalů poskytnutých do vazby vždy po jednom od každého z atomů germania.^[61d,62]

Digermeny



Digermyny

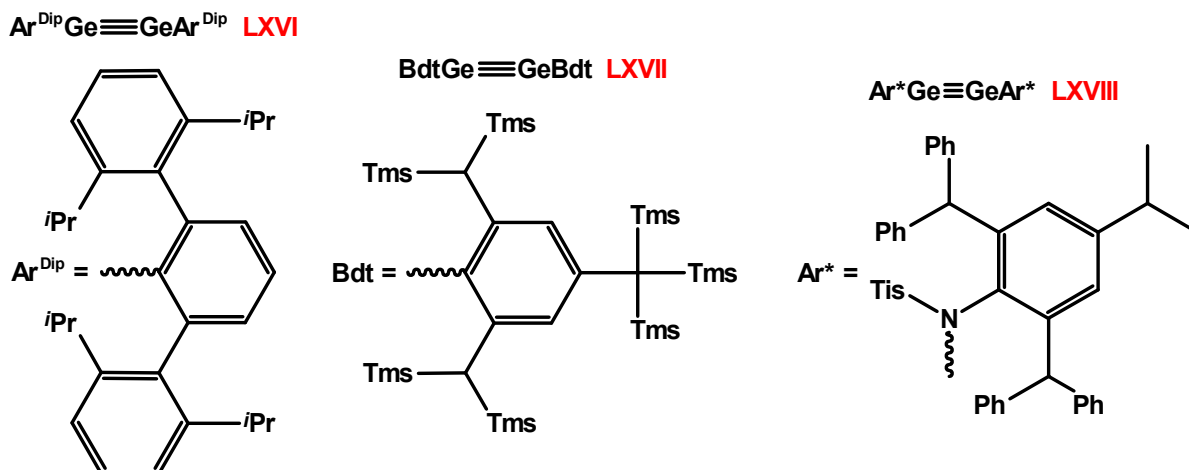


Schéma 35: Příklady digermenů a digermynů^[61]

Násobná vazba mezi atomy germania předurčuje digermeny a digermyny k vysoké reaktivitě vůči nenasyceným systémům. Především digermyny tak ochotně reagují i s ethenem a to dokonce vícenásobně. [2+2] cykloadiční reakce digermynu **LXVII** s jedním ekvivalentem ethenu poskytuje 1,2-digermacyklobut-1-en **LXIX** (Schéma 36). Dvojná vazba ve sloučenině **LXIX** je však stále dostatečně reaktivní a reakcí s další molekulou ethenu poskytuje bicyklický 1,4-digermabicyclo[2.2.0]hexan **LXX** (Schéma 36). Tato sloučenina **LXX** je však jen jedním z možných produktů, tzv. termodynamickým produktem reakce s ethenem. Druhou možností je kinetický produkt **LXXI**, který vratně vzniká [1+2] cykloadiční a zároveň inserční reakcí molekul ethenu za vyššího tlaku tohoto plynu (Schéma 36).^[63a] Obdobně i digermyny **LXVI** a **LXVIII** reagují s ethenem, avšak jediným izolovatelným produktem těchto reakcí je sloučenina **LXX** (Schéma 36).^[63b,c] Oproti tomu, při reakci substituovaného alkenu $\text{PhHC}=\text{CH}_2$ nebo $n\text{BuHC}=\text{CH}_2$ s digermynem **LXVII** dochází pouze k první cykloadiční reakci a vzniku 3-substituovaného 1,2-digermacyklobut-1-enu, tzn. analoga sloučeniny **LXIX** (Schéma 36). Tato reakce je navíc vratná.^[63d]

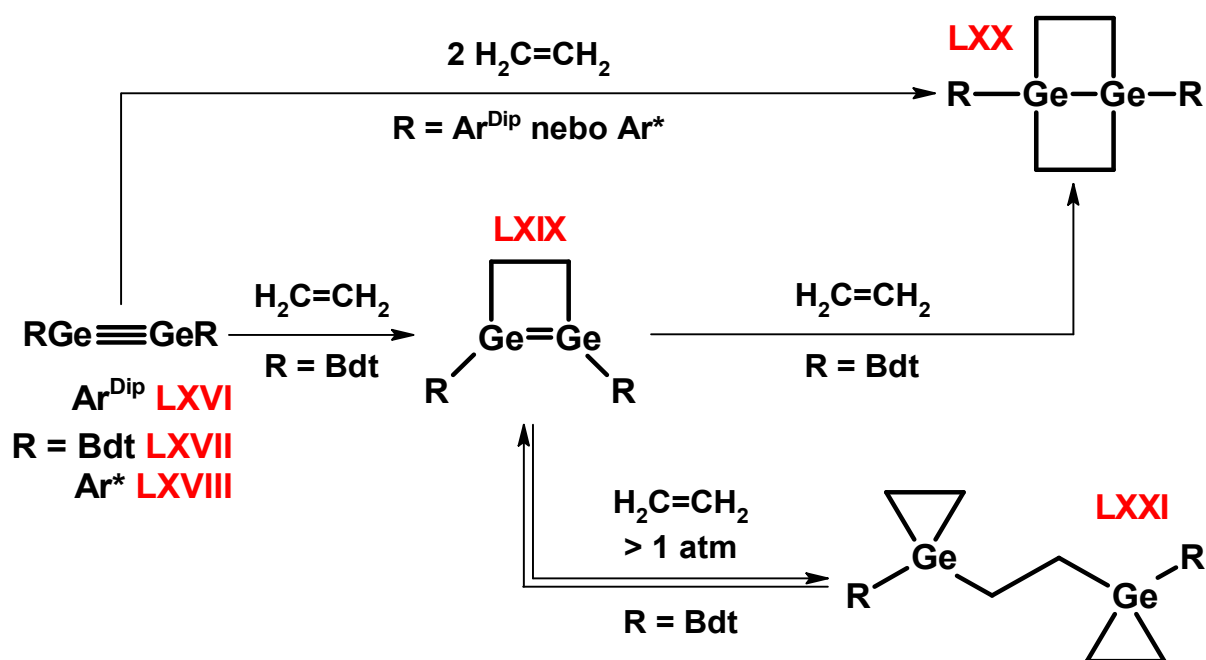


Schéma 36: Reaktivita digermynů vůči ethenu^[63]

I když samotná reakce digermenu LXIV nebo LXV s ethenem nebyla prozatím popsána, reagují tyto sloučeniny s formaldehydem, acetonem (LXXII) nebo thiobenzofenonem (LXXIII) (Schéma 37) za vzniku nasycených heteroanalog sloučeniny LXIX (Schéma 36).^[39b,64]

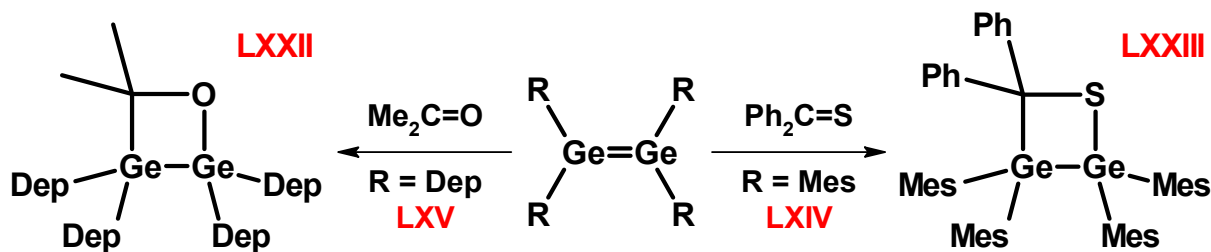


Schéma 37: Reaktivita digermenů LXIV a LXV vůči heteroalkenům^[39b,64]

Digermeny i digermyny reagují také s butadieny a to [2+4] cykloadicí. Reakcí digermenu Mes₂Ge=GeMes₂ LXIV mohou vznikat dva produkty LXXIV a LXXV (Schéma 38) a to pravděpodobně v závislosti na způsobu provedení reakce.^[39b,65] Jestliže se výchozí hexamesitylcyklotrigrerman Ge₃Mes₆ zahřívá v přítomnosti 2,3-dimethylbuta-1,3-dienů vzniká sloučenina LXXIV.^[39b] Druhá sloučenina LXXV vzniká, pokud se pro reakci používá předem připravený a izolovaný digermen LXIV. Tato sloučenina LXXV je výsledkem 1,2-posunu mesitylové skupiny mezi atomy germania.^[65] Digermyn BdtGe≡GeBdt LXVII pak se dvěma molekulami 2,3-dimethylbuta-1,3-dienů poskytuje sloučeninu LXXVI obsahující ve své struktuře dva 1-germacyklopent-3-enové kruhy (Schéma 38).^[61d]

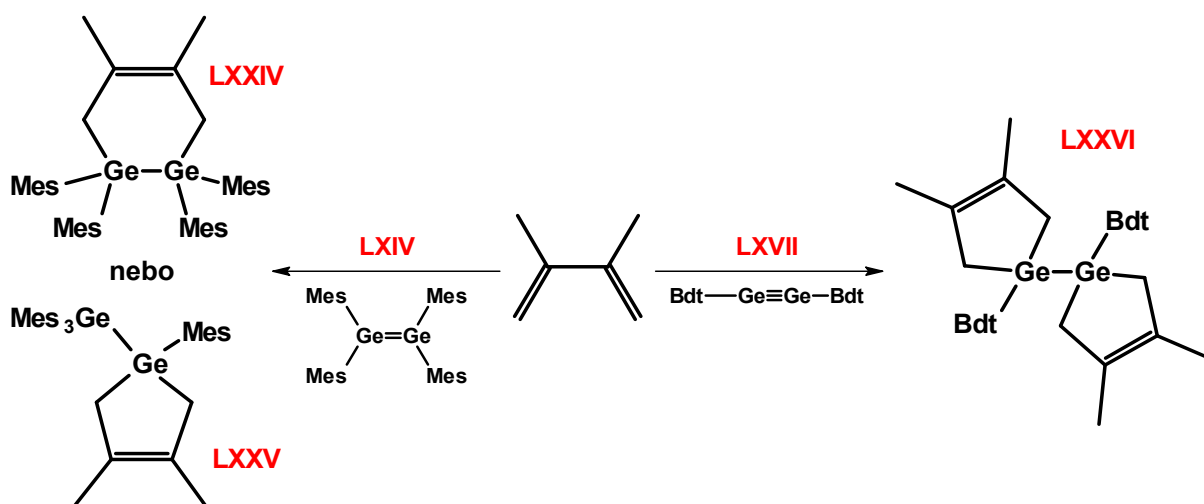


Schéma 38: [2+4] cykloadiční reakce digermenu **LXIV** a digermynu **LXVII**^[39b,61d,65]

Jak již bylo zmíněno v kapitole 2.3.1.2., 1,2-digermacyklobut-3-eny mohou vznikat buďto postupnou reakcí dvou molekul metastabilního germylenu Me_2Ge : s příslušným alkyne $\text{RC}\equiv\text{CR}'$ nebo reakcí odpovídajícího digermenu $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{GeMe}_2$ (formálně tedy produktu dimerizace germylenu Me_2Ge ;) opět s alkyne $\text{RC}\equiv\text{CR}'$ (Schéma 22).^[44] Není tedy překvapující, že analogický 1,2-digermacyklobut-3-en **LXXVII** vzniká i při reakci stabilního digermenu **LXIV** se substituovaným alkyne $\text{PhC}\equiv\text{CH}$ (Schéma 39).^[39b]

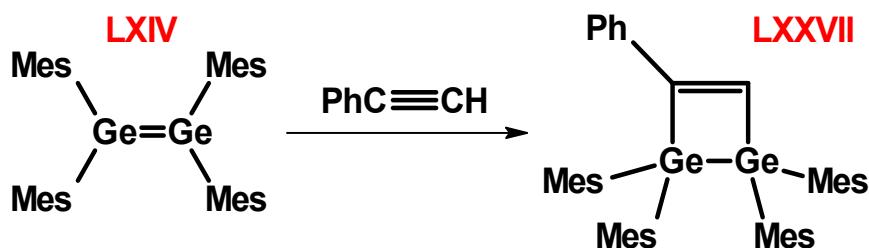


Schéma 39: Reakce digermenu **LXIV** s $\text{PhC}\equiv\text{CH}$ ^[39b]

Zajímavé produkty vznikají reakcemi digermynů s alkyne nebo dialkyne. Reakcí digermynu **LXVI** s 1,2-difenylethyne vzniká 1,2-digermacyklobut-1,3-dien **LXXVIII** (Schéma 40). Strukturně složitější sloučenina **LXXIX** pak vzniká reakcí stejného digermynu **LXVI** se dvěma molekulami 1,4-difenylobuta-1,3-diyne (Schéma 40). Při této reakci je pouze jedna trojná vazba každé z molekul diyne $\text{PhC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CPh}$ zapojena do [2+2] cykloadiční reakce, přičemž druhá trojná vazba zůstává zachována. Také dochází k intramolekulární interakci reaktivního centra tvořeného atomem germania s jedním z ligandů. Analogická sloučenina vzniká i při použití $\text{HC}\equiv\text{CSiMe}_3$.^[66]

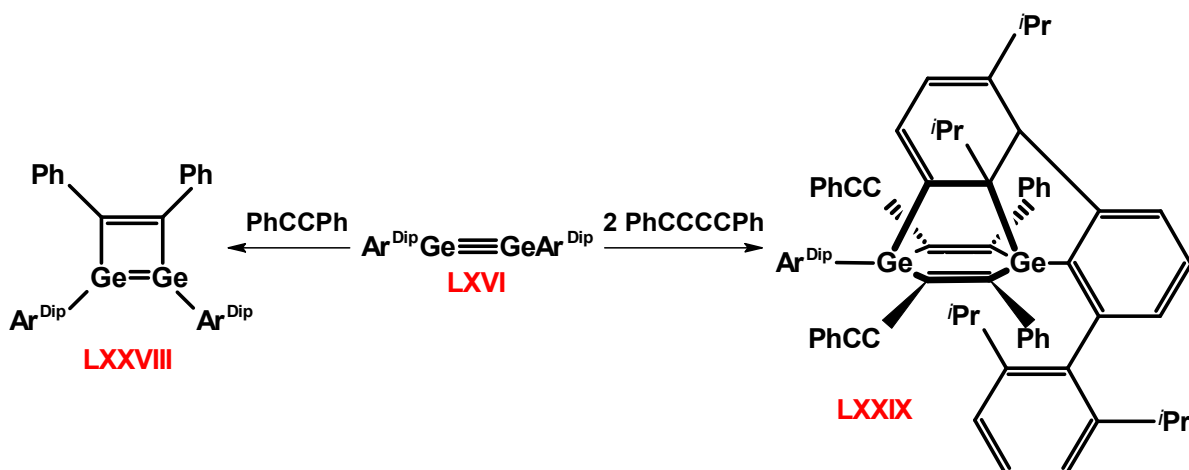


Schéma 40: Reakce digermynu **LXVI** s alkynem a dialkynem^[66]

Zcela odlišný produkt vzniká reakcí digermynu **LXVIII** s $\text{MeC}\equiv\text{CH}$. I zde zřejmě dochází v prvním kroku k [2+2] cykloadici za vzniku 1,2-digermacyklobut-1,3-dienů jako v předchozím případě (Schéma 40), avšak značné napětí na dvojnou vazbu $\text{Ge}=\text{Ge}$ vede ke štěpení této vazby a vzniku konečného produktu **LXXX** (Schéma 41).^[63c]

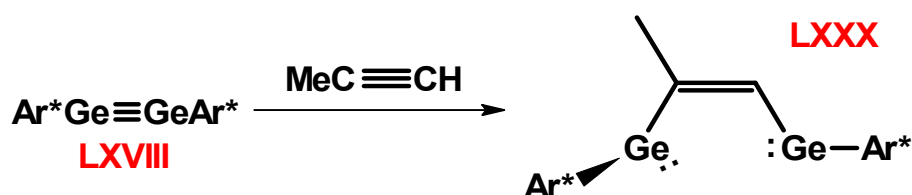


Schéma 41: Reakce digermynu **LXVIII** s $\text{MeC}\equiv\text{CH}$ ^[63c]

S nitrily reagují digermeny a digermyny odlišně. Zatímco digermen **LXIV** poskytuje s acetonitrilem 1,2-digerma-3-azacyklobut-3-en **LXXXI**^[67], digermyn **LXVI** reaguje se dvěma molekulami benzonitrilu za vzniku sloučeniny **LXXXII**^[66b], přičemž dochází k C-C couplingu mezi koordinovanými molekulami benzonitrilu (Schéma 42).

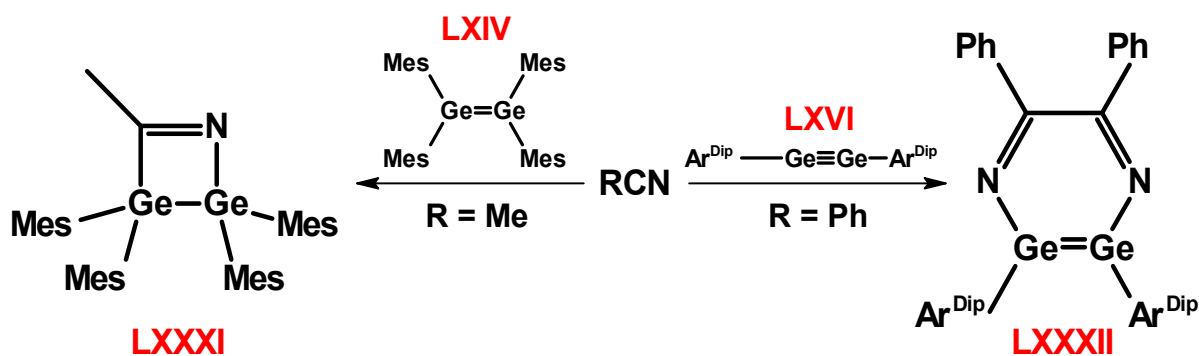


Schéma 42: Odlišnosti v reaktivitě digermenu a digermynu s nitrily^[66b,67]

Stejný digermyn **LXVI** reaguje i s *t*BuNC a MesNC, avšak v tomto případě se isonitrily pouze koordinují pomocí svého volného elektronového páru na atomu uhlíku k atomu germania. Vznikají tak sloučeniny **LXXXIII** a **LXXXIV** (Schéma 43), které jsou analogické ke sloučenině **LVII** (Schéma 33). Na rozdíl od sloučeniny **LXXXI** je koordinace dvou molekul isonitrilu ve sloučenině **LXXXII** umožněna snížením sterické repulze ligandů v okolí vazby Ge-Ge. Nicméně i přesto je vazba Ge-Ge značně prodloužena.^[66b,68]

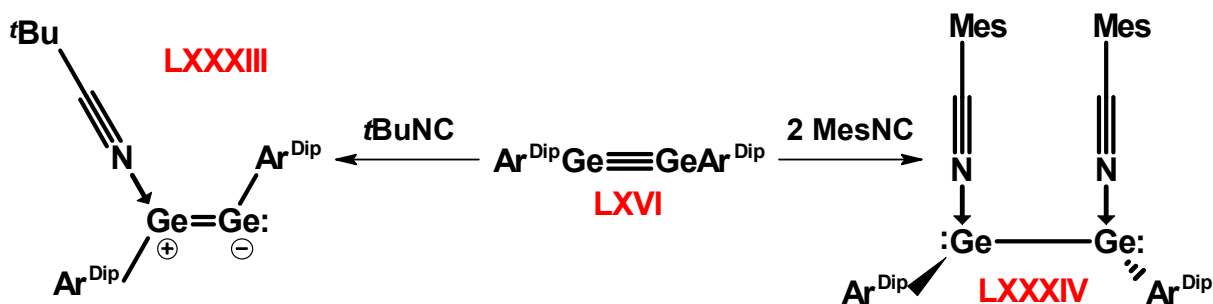


Schéma 43: Reakce digermynu **LXVI** s isonitrily^[66b,68]

Zajímavou reaktivitu vůči *t*BuNC vykazuje digermyn **LXXXV**. Při reakci se dvěma ekvivalenty tohoto isonitrilu dochází k interakci koordinovaných molekul isonitrilu za současného štěpení násobné vazby Ge≡Ge. Ve vzniklé dimerní digermabicyklické sloučenině **LXXXVI** jsou tak isonitrilové jednotky navzájem spojeny C-C vazbou (Schéma 44). Tento digermyn reaguje také s isokyanátem *t*BuNCO, přičemž dochází k inzerci atomu kyslíku do násobné vazby Ge≡Ge za současného odštěpení isonitrilu *t*BuNC a vzniku sloučeniny **LXXXVII** (Schéma 44).^[69]

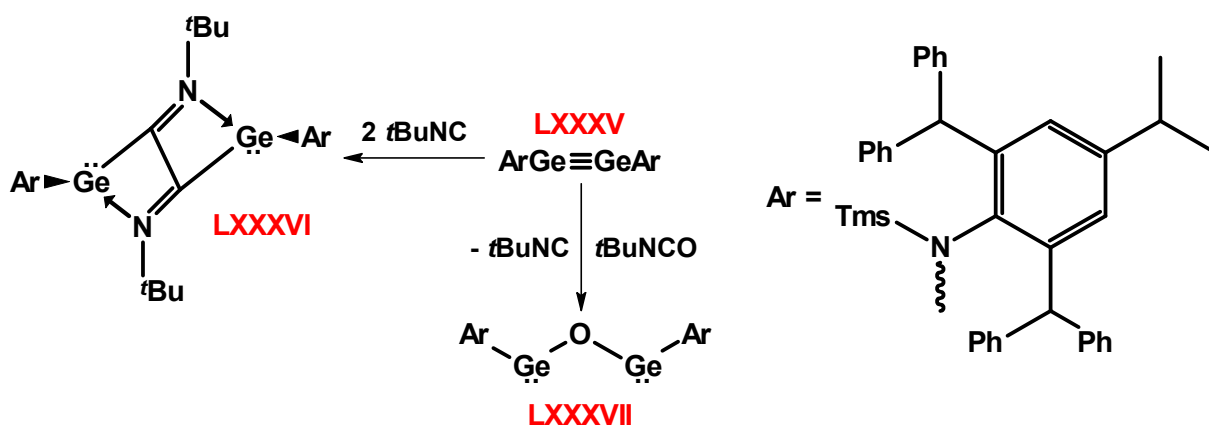


Schéma 44: Reaktivita digermynu **LXXXV**^[69]

Syntéza tohoto germylenu **XIX** spočívá v reakci prekursoru ligandu **XCII** se dvěma ekvivalenty *n*BuLi za vzniku dilithného derivátu **XCIII**, přičemž sloučenina **XCIII** následně podléhá *in-situ* reakci s jedním ekvivalentem GeCl₂.diox (Schéma 47).^[37d]

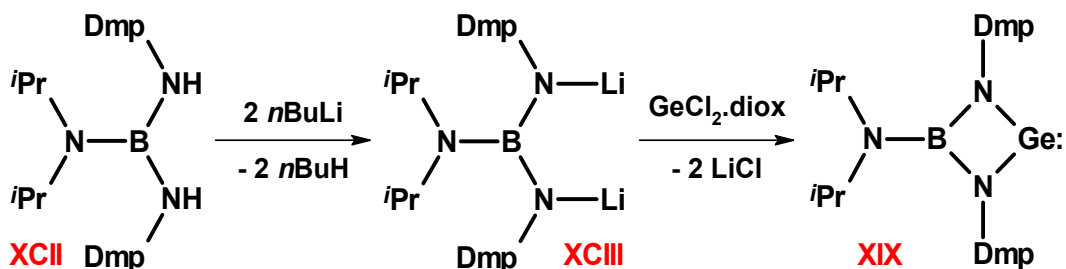


Schéma 47: Příprava germylenu **XIX** stabilizovaného boraguanidinátovým ligandem^[37d]

Reakce s PhEPh prokázaly, že tento germylen **XIX** snadno podléhá oxidativně-adičním, přičemž vznikají očekávané sloučeniny čtyřmocného germania **XCIV** až **XCVI** (Schéma 48).^[37d]

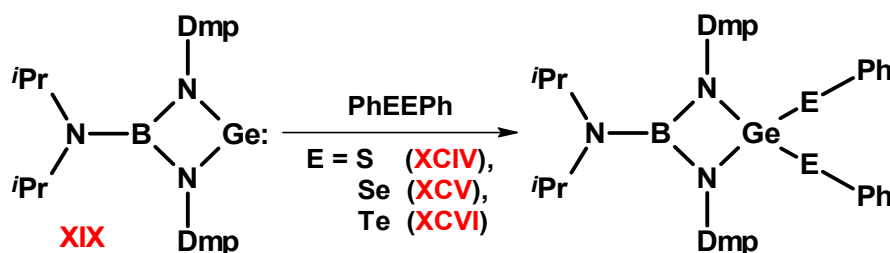


Schéma 48: Oxidativní adice PhEPh na germylen **XIX**^[37d]

Také [1+4] cykloadiční reakce s H₂C=C(R)-C(R)=CH₂ a DipN=CH-CH=NDip probíhají standardně dle již mnohokrát popsaného mechanismu za vzniku spirocyklických sloučenin **XCVII** až **XCIX** očekávané struktury (Schéma 49).^[37d]

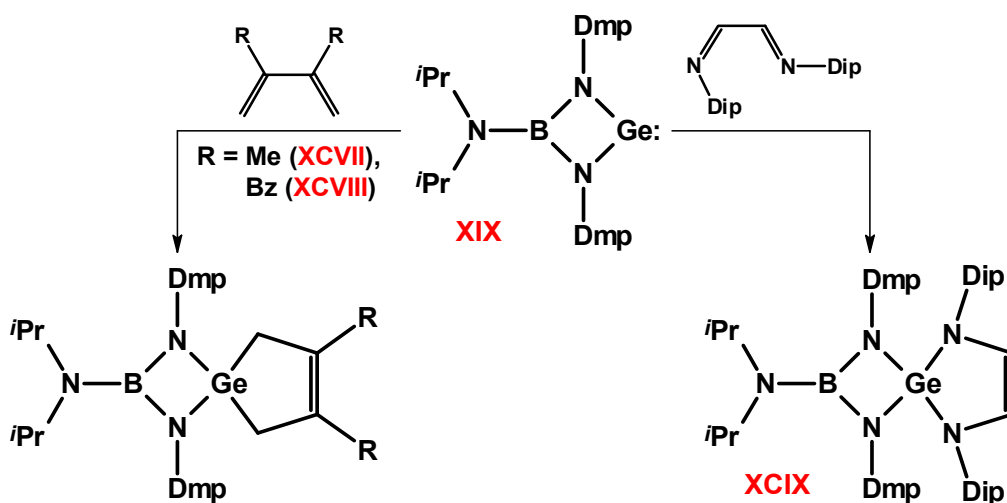
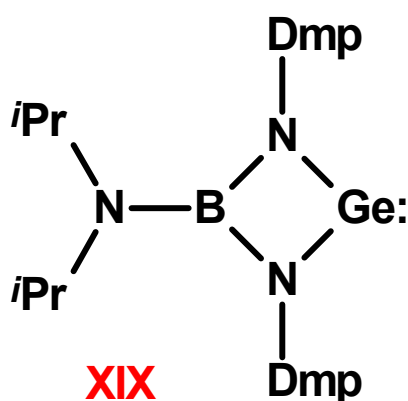


Schéma 49: [1+4] cykloadiční reakce germylenu **XIX**^[37d]

Získané výsledky jasně prokázaly vysokou reaktivitu připraveného germylenu **XIX** a tedy i jeho perspektivnost pro další studium. Navíc, jak vyplývá z literární rešerše uvedené výše, germyleny a obecně nízkovaleční sloučeniny germania vykazují zajímavou reaktivitu vůči různým nenasyceným vazbám. V literatuře sice existuje celá řada těchto studií, ovšem jen velmi malá část z nich popisuje reaktivitu jednoho identického germylenu s celou škálou různých substrátů. I z tohoto důvodu je tato disertační práce zaměřena na komplexní výzkum reaktivity germylenu **XIX** s nenasycenými systémy a tedy konkrétní cíle této práce lze formulovat v následujících bodech:



1. Studium reaktivity s C-/Fc-substituovanými alkyny a dialkyny.
2. Studium reaktivity s alkyny substituovanými funkčními skupinami.
3. Studium reaktivity se systémy kumulovaných dvojných vazeb uhlík-uhlík.
4. Studium reaktivity s nenasycenými sloučeninami dusíku (isonitrily, isokyanáty atd.).
5. Studium reaktivity s fluorovanými karbonylovými sloučeninami.
6. Charakterizace a popis struktury připravených sloučenin v roztoku zejména s využitím multinukleární NMR spektroskopie a v pevné fázi za pomoci rentgenostrukturní difrakční analýzy a infračervené a Ramanovy spektroskopie.
7. Diskuze výsledků.

3. Výsledky a diskuze

V následujících odstavcích budou shrnuty a komentovány dosažené výsledky jednak v syntéze, při charakterizaci připravených sloučenin v roztoku a v pevné fázi, ale také budou diskutovány i možné reakční mechanismy. Pro jasné odlišení a také pro větší přehlednost bude výchozí germylen^[37d], označovaný v teoretické části této disertační práce jako sloučenina XIX, dále v textu označován arabským číslem 1.

3.1. Reaktivita sloučeniny 1 vůči C-/Fc-substituovaným alkyňům

Z literární rešerše výše je zřejmé, že reaktivita germylenů vůči alkyňům je obecně vysoká a také, že těmito reakcemi nejčastěji vznikají germirenové nebo 1,2-digermacyklobut-3-enové cykly. Ovšem v literatuře popsané příklady se většinou omezují na popis úzkého okruhu alkyňů. Z tohoto důvodu byla část této disertační práce zaměřena na reakce s různě substituovanými alkyňmi obsahující alkylové nebo arylové skupiny či ferrocenylový zbytek.

Za tímto účelem byl germylen 1 podroben reakcím s řadou devíti symetricky i nesymetricky substituovaných alkyňů. Tyto reakce, které lze označit jako [2+2+2] cykloadiční reakce, byly prováděny za laboratorní teploty, kdy do roztoku germylenu 1 v toluenu byl přidán příslušný alkyň v molárním poměru 2:1 ve prospěch germylenu 1 (Schéma 50). Pouze při přípravě sloučeniny 3 byl germylen 1 rozpuštěn v hexanu. Při těchto reakcích vznikaly sloučeniny 2 až 10, které ve své struktuře obsahují právě centrální 1,2-digermacyklobut-3-enový C₂Ge₂ kruh.

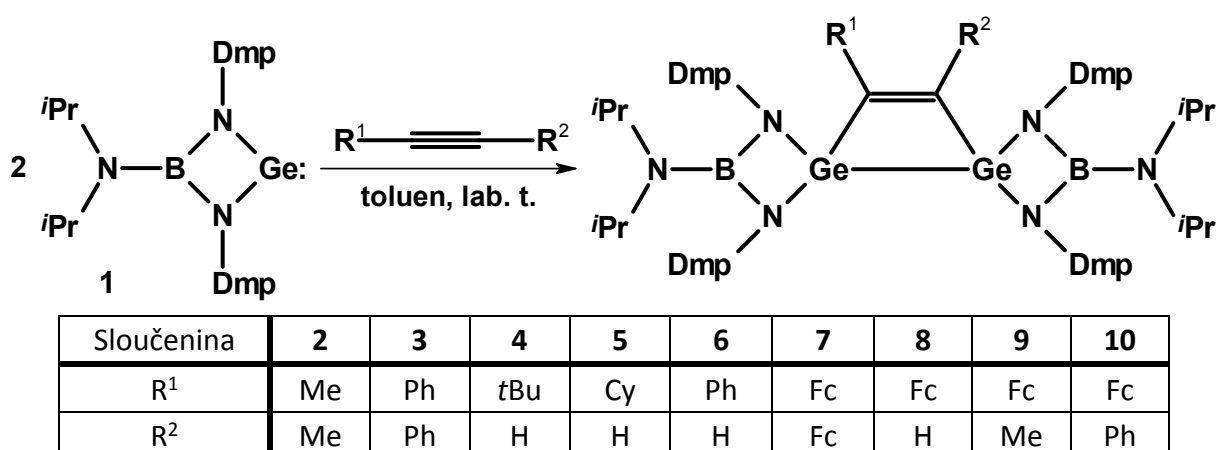


Schéma 50: Příprava 1,2-digermacyklobut-3-enových sloučenin 2 až 10

Takto připravené sloučeniny **2** až **10** byly izolovány ve výtěžcích 31 – 62 % jako bezbarvé krystaly v případě použití C-substituovaných alkynů, nebo jako červené až tmavě červené krystaly v případě Fc-substituovaných alkynů. Všechny tyto sloučeniny, rozpustné v alifatických rozpouštědlech a dobře rozpustné v aromatických rozpouštědlech, byly charakterizovány pomocí roztokové ^1H a $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spektroskopie v C_6D_6 s využitím 2D NMR technik a infračervené a Ramanovy spektroskopie. Molekulová struktura byla jednoznačně určena pomocí rentgenostrukturní difrakční analýzy u sloučenin **2**, **3**, **6**, **8** a **10**. Mechanismus vzniku zmíněných produktů byl objasněn pomocí kvantově-chemických výpočtů na modelové reakci vedoucí ke vzniku sloučeniny **2** (viz schémata 51 a 52).

^1H NMR spektra sloučenin **2** až **10** vykazovala v alifatické části vždy jedinou sadu signálů očekávanou u tohoto typu sloučenin. V této části spektra jsou pro boraguanidinátový ligand typické signály Dmp- CH_3 skupin, přičemž jejich počet souvisí se symetrií dané sloučeniny. U sloučenin **2**, **3** a **7** (kde $\text{R}^1 = \text{R}^2$) byly v ^1H NMR spektrech přítomny dva singlety s chemickým posunem v rozmezí 2,27 – 2,47 ppm, každý s integrální intenzitou 12 (Tabulka 2). Tento fakt indikuje jejich magnetickou neekvivalentnost, přičemž jedna čtveřice Dmp- CH_3 skupin je v molekule orientována směrem k centrálnímu C_2Ge_2 kruhu zatímco druhá je orientována vně kruhu (viz molekulové struktury příslušných sloučenin níže nebo v příloze A). U nesymetricky substituovaných sloučenin **4**, **5**, **6**, **8**, **9** a **10** pak byly nalezeny čtyři singlety s integrální intenzitou 6 pro tyto skupiny a to z důvodu snížené symetrie molekul vlivem rozdílných substituentů R^1 a R^2 . Chemické posuny Dmp- CH_3 skupin se v těchto sloučeninách pohybovaly v rozmezí 2,16 – 2,73 ppm (Tabulka 2). Pro srovnání chemický posun signálu protonů Dmp- CH_3 skupiny ve volné germylenu **1** je 2,43 ppm.^[37d] Druhým typickým signálem boraguanidinátového ligandu v alifatické části ^1H NMR spekter byly signály *iPr-CH* skupin, které byly nalezeny v oblasti 3,14 – 3,28 ppm (Tabulka 2), přičemž byly obdrženy jako heptet(y) (sloučeniny **2**, **3**, **7** a **10**) nebo jako komplikovaný multiplot (sloučeniny **4**, **5**, **6**, **8** a **9**) vždy s celkovou integrální intenzitou 4. V alifatické části ^1H NMR spekter byly také nalezeny singlety substituentů Me (**2**: 1,76 ppm; **9**: 2,21 ppm) a *t*Bu skupiny (**4**: 0,85 ppm), případně multiplety odpovídající protonům Cy skupiny (**5**: 0,76; 0,92; 1,08; 1,49 a 2,35 ppm). Signály ferrocenylových fragmentů sloučenin **7** až **10** se vyskytovaly v oblasti 3,60 – 5,68 ppm. Aromatické části spekter studovaných sloučenin pak obsahovaly sady signálů Dmp skupin a fenylových substituentů na centrálním 1,2-digermacyklobut-3-enovém kruhu. Navíc

u sloučenin **4**, **5**, **6** a **8** byly v oblasti nízkých polí (7,85 – 8,28 ppm) nalezeny i singlety odpovídající rezonanci protonu vázaného na jeden z atomů uhlíku HC=C v rámci 1,2-digermacyklobut-3-enového kruhu (Tabulka 2).

Tabulka 2: Vybrané ^1H a $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR parametry skupin [ppm, C_6D_6] sloučenin **2** až **10**

Sloučenina	<i>iPr-CH</i>		<i>Dmp-CH₃</i>		<i>C=CH</i>	<i>C=C</i>
	$\delta(^1\text{H})$	$\delta(^{13}\text{C}\{^1\text{H}\})$	$\delta(^1\text{H})$	$\delta(^{13}\text{C}\{^1\text{H}\})$	$\delta(^1\text{H})$	$\delta(^{13}\text{C}\{^1\text{H}\})$
2	3,14	46,2	2,28; 2,47	19,9; 20,5	-	172,2
3	3,14	46,2	2,23; 2,42	20,5; 20,7	-	176,3
4	3,18	46,1; 46,5	2,30; 2,38; 2,51; 2,53	20,2; 20,5; 20,6; 21,1	7,90	156,0 (CH); 198,0
5	3,15	46,1; 46,3	2,30; 2,36; 2,47; 2,49	19,9; 20,0; 20,3; 20,5	7,85	157,6 (CH); 192,8
6	3,16	46,2	2,16; 2,37; 2,42; 2,44	19,9; 20,2; 20,7; 20,8	8,28	160,2 (CH); 182,8
7	3,18	46,3	2,40	21,3; 21,8	-	163,7
8	3,17	46,2; 46,3	2,33; 2,35; 2,49; 2,53	19,8; 20,4; 20,4; 21,2	8,10	155,8 (CH); 181,0
9	3,20	46,3	2,33; 2,39; 2,54	20,3; 20,8; 21,6	-	168,3; 170,9
10	3,12; 3,28	46,3; 46,5	2,27; 2,35; 2,41; 2,73	20,8; 21,1; 21,8; 23,4	-	169,8; 171,8

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spektra studovaných sloučenin opět potvrdila jejich strukturu a obsahovala vždy jednu sadu signálů pro boraguanidinátový ligand u sloučenin **2**, **3** a **7**, přičemž z důvodu snížené symetrie molekul byly v případě nesymetricky substituovaných sloučenin **4**, **5**, **6**, **8**, **9** a **10** obdrženy dvě tyto sady (Tabulka 2). Dále kromě signálů náležících atomům uhlíků substituentů R^1 a R^2 byly v $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spektrech připravených sloučenin nalezeny také signály uhlíků centrálního kruhu C_2Ge_2 s chemickým posunem v oblasti 163,7 – 176,3 ppm u sloučenin **2**, **3** a **7** a 155,1 – 198 ppm u sloučenin **4**, **5**, **6**, **8**, **9** a **10** (Tabulka 2). Tyto signály jsou tak výrazně posunuty směrem k nižším polím v porovnání s chemickými posuny signálů uhlíků trojné vazby $\text{C}\equiv\text{C}$ ve výchozích alkynech^[71], ale srovnatelné s posuny signálů uhlíků dvojné vazby $\text{C}=\text{C}$ v analogických 1,2-digermacyklobut-3-enových sloučeninách.^[32a,39b,52,72]

Přítomnost dvojné vazby mezi atomy uhlíku v C_2Ge_2 kruhu byla také potvrzena především Ramanovou spektroskopií, kdy ve spektrech byly v oblasti 1511 – 1557 cm^{-1} nalezeny pásy charakteristické pro valenční vibrace vazby $\text{C}=\text{C}$ (Tabulka 3). Širší rozsah

frekvencí těchto vibrací je pravděpodobně způsoben vlivem elektronických vlastností substituentů na atomech uhlíku a také různou tenzí C₂Ge₂ kruhu v jednotlivých sloučeninách. I tak polohy těchto pásů korespondují se spektry substituovaných cyklobutenů (1520 – 1600 cm⁻¹)^[73a,b] nebo analogických 1,2-disilacyklobut-3-enů (1558 – 1610 cm⁻¹)^[73c]. Z důvodu nízké intenzity pásů byly v infračervených spektrech tyto vibrace pozorovány pouze u sloučenin **7** až **10**. V infračervených i Ramanových spektrech sloučenin obsahující ferrocenylovou skupinu byly dále v oblasti okolo 1110 cm⁻¹ nalezeny středně či velmi intenzivní pásy, které odpovídají vibračním dvojným vazeb C=C v nesubstituovaném η⁵-Cp ligandu (Tabulka 3). Tyto vibrace jsou v anglické literatuře označovány jako tzv. „ring breathing“ vibrace.^[74]

Tabulka 3: Vlnočty pásů [cm⁻¹] odpovídající vibračním C=C vazeb ve sloučeninách **2** až **10**

Sloučenina	ν(C=C)		ν(C=C)	
	IČ	Ra	IČ	Ra
2	-	1547m	-	-
3	-	1557m	-	-
4	-	1517m	-	-
5	-	1511m	-	-
6	-	1514s	-	-
7	1537w	1539vvs	1107s	1108s
8	1519m	1521vs	1109m	1111s
9^{a)}	1547w, 1537w	1549s, 1537s	1108m	1108s
10	1535m	1535vs	1107m	1108s

^{a)} Rozštěpení pásů je způsobeno vlivem lokálních symetrií v krystalu.

Vhodný monokrystalický materiál pro rentgenostrukturní difrakční analýzu byl získán pouze ze sloučenin **2** (Obr. 1), **3**, **6** (Obr. 2), **8** (Obr. 3) a **10**. Molekulové struktury těchto sloučenin odhalily jejich vzájemnou podobnost v geometrickém uspořádání, délkách jednotlivých vazeb i mezivazebných úhlech.^{**} Hodnoty těchto parametrů jsou ovlivněny pouze vlastnostmi substituentů na C₂Ge₂ kruhu a nejvýznamnější z nich jsou shrnuty v tabulce 4. Centrální atomy germania jsou v těchto sloučeninách N,N-chelatovány boraguanidinátovým ligandem a jejich koordinační polyedr lze označit jako deformovaný tetraedr s průměrnou hodnotou mezivazebných úhlů na jednotlivých atomech germania 110,33 – 110,89°. Délky

^{**} Všechny diskutované molekulové struktury byly již publikovány (viz příloha A). Z tohoto důvodu jsou zde zobrazeny pouze vybrané z nich.

vazeb Ge-N se pohybují v rozmezí 1,846(2) – 1,866(3) Å (Tabulka 4) a jsou tak nepatrně kratší v porovnání s hodnotou $\Sigma_{\text{kov}}(\text{Ge},\text{N}) = 1,92 \text{ Å}^{[75]}$ pro jednoduchou vazbu.

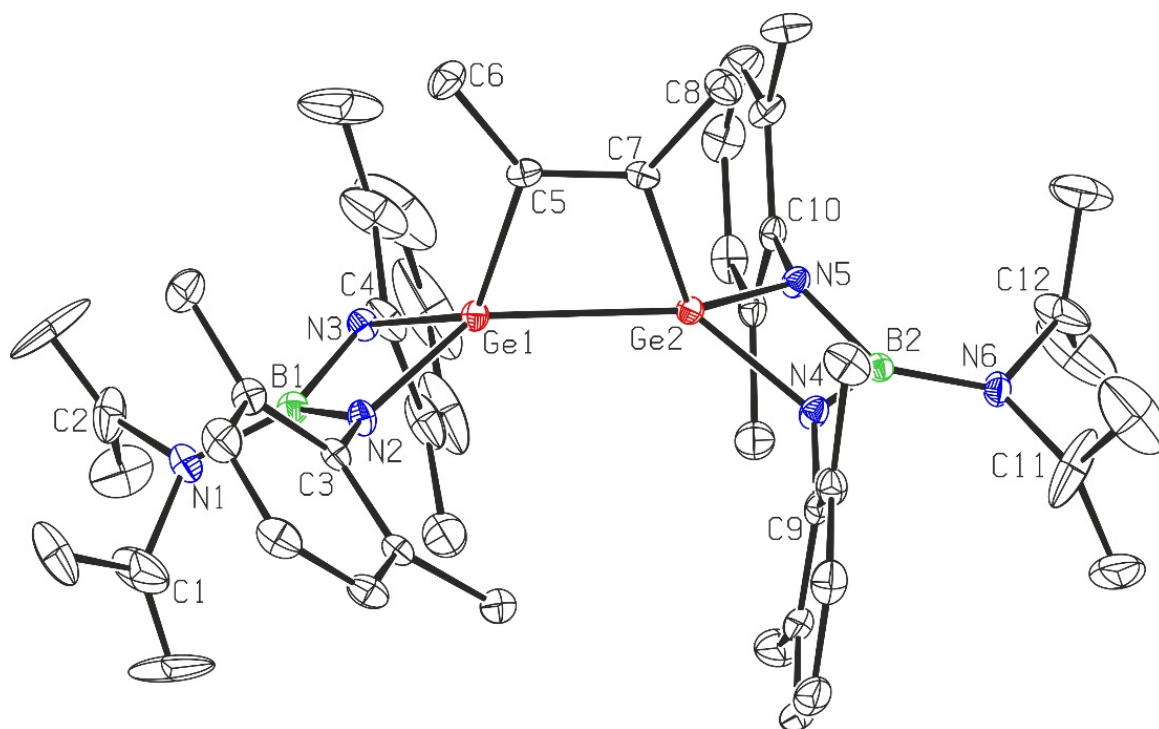
Tabulka 4: Porovnání vybraných vazebných vzdáleností a mezivazebných úhlů

ve strukturách sloučenin **2, 3, 6, 8 a 10**

Sloučenina	Délka vazby [Å]				Mezivazebný úhel [°]	
	Ge-N	C=C	Ge-C	Ge-Ge	C-Ge-Ge	C=C-Ge
2	1,859(3); 1,857(3); 1,855(3); 1,857(3)	1,343(5)	1,974(4); 1,975(4)	2,4426(6)	73,87(10); 73,65(11)	105,9(3); 106,2(2)
3	1,855(3); 1,846(2); 1,861(2); 1,860(3)	1,337(4)	1,984(4); 1,988(4)	2,4426(6)	73,44(9); 73,71(9)	106,1(3); 105,3(3)
6^{a)}	1,852	1,337	1,972	2,4572	73,43	106,4
8	1,864(2); 1,866(3); 1,857(2); 1,864(2)	1,341(5)	1,945(3); 1,987(3)	2,5029(5)	72,60(10); 72,98(10)	109,3(2); 105,1(2)
10	1,854(5); 1,865(4) 1,864(4); 1,859(4)	1,346(8)	1,991(6); 1,995(4)	2,4469(9)	73,63(18); 74,07(17)	106,4(4); 105,3(4)

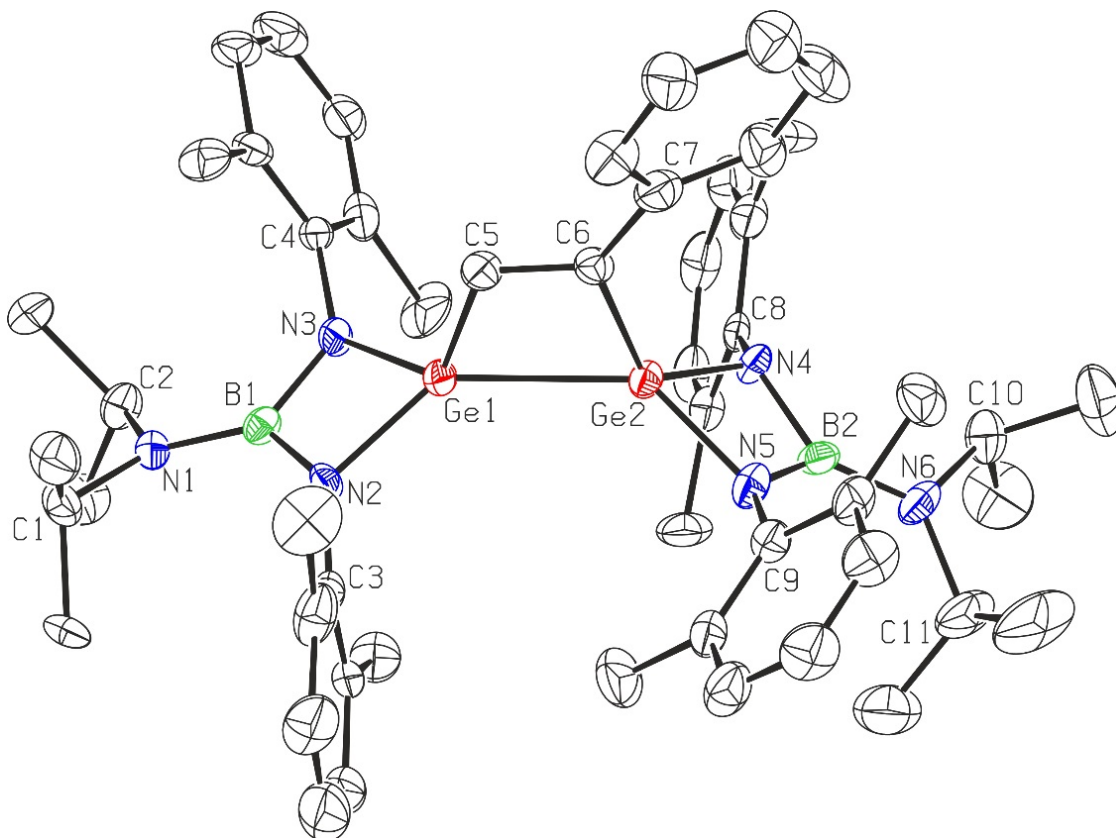
^{a)} Průměrné hodnoty stanovené ze čtyř nezávislých molekul sloučeniny **6** obsažených v elementární buňce.

Ve všech sloučeninách je centrální kruh C_2Ge_2 téměř planární a má tvar deformovaného lichoběžníku, přičemž vazby C-Ge-Ge svírají ostrý úhel (72,60(10) – 74,07(17)°) a vazby C=C-Ge tupý úhel (105,1(2) – 109,3(2)°) (Tabulka 4). Roviny kruhů BGeN_2 boraguanidinátového ligandu jsou navíc téměř kolmé na rovinu kruhu C_2Ge_2 (průměrný mezirovinný úhel ve sloučeninách se pohybuje v intervalu 83,85 – 86,18°). Délky vazeb C=C v C_2Ge_2 kruzích se pohybují v rozmezí 1,337(4) – 1,346(8) Å (Tabulka 4). Tyto hodnoty jsou tedy shodné s $\Sigma_{\text{kov}}(\text{C},\text{C}) = 1,34 \text{ Å}^{[75]}$ pro dvojnou vazbu. Taktéž délky vazeb Ge-C (1,945(3) – 1,995(3) Å) (Tabulka 4) dobře korespondují s hodnotou s $\Sigma_{\text{kov}}(\text{Ge},\text{C}) = 1,96 \text{ Å}^{[75]}$ pro jednoduchou vazbu. Naproti tomu, u vazeb Ge-Ge, jejichž délky se pohybují v oblasti 2,4426(6) – 2,5029(5) Å (Tabulka 4), dochází vlivem napnuté geometrie celého centrálního kruhu k jejich prodloužení. Velikost tohoto prodloužení je dobře patrná při porovnání s hodnotou $\Sigma_{\text{kov}}(\text{Ge},\text{Ge}) = 2,42 \text{ Å}^{[75]}$ pro jednoduchou vazbu. Délky vazeb Ge-Ge jsou však srovnatelné s těmi v analogických sloučeninách jako je 1,1,2,2-(*i*Pr)₄-3-Ph-1,2-digermacyklobut-3-en (2,439(7) Å)^[72a], 1,2-dihydro-1,2-(Tsi)₂-3,4-Ph₂-1,2-digermacyklobut-3-en (2,514(6) Å)^[32a] nebo 1,1,2,2-(*t*Bu)₄-3-Ph-1,2-digermacyklobut-3-en (2,531(6) Å)^[71b].



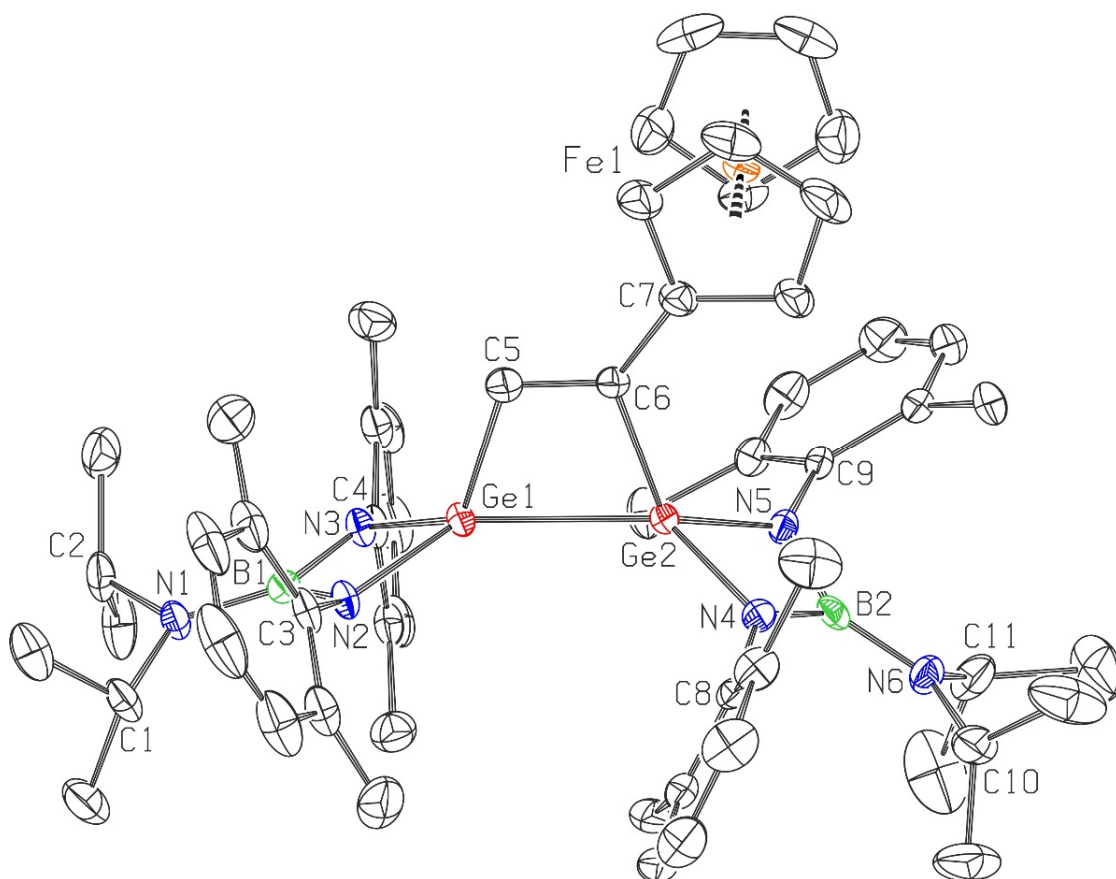
Délka vazby [Å] (2)					
B1-N1	1,408(6)	B2-N4	1,468(5)	Ge1-Ge2	2,4426(6)
B1-N2	1,465(5)	B2-N5	1,470(5)	Ge1-C5	1,974(4)
B1-N3	1,475(6)	B2-N6	1,415(5)	Ge2-C7	1,975(4)
N2-Ge1	1,859(3)	N4-Ge2	1,855(3)	C5-C7	1,343(5)
N3-Ge1	1,857(3)	N5-Ge2	1,857(3)		
Mezivazebný úhel [°] (2)					
N2-B1-N3	102,5(3)	N4-B2-N5	102,4(3)		
B1-N2-Ge1	90,8(3)	B2-N4-Ge2	90,7(2)	Ge1-C5-C7	105,9(3)
B1-N3-Ge1	90,6(2)	B2-N5-Ge2	90,6(2)	C5-C7-Ge2	106,2(3)
N2-Ge1-N3	76,20(14)	N4-Ge2-N5	76,17(13)	C7-Ge2-Ge1	73,65(11)
N2-Ge1-Ge2	136,36(10)	N4-Ge2-Ge1	136,91(10)	Ge2-Ge1-C5	73,87(10)
N3-Ge1-Ge2	130,31(9)	N5-Ge2-Ge1	133,47(9)		
N2-Ge1-C5	121,62(14)	N4-Ge2-C7	125,48(14)		
N3-Ge1-C5	126,84(14)	N5-Ge2-C7	117,79(16)		

Obr. 1: Molekulová struktura vybrané sloučeniny **2** a vybrané vazebné vzdálenosti [Å] a mezivazebné úhly [°]. Pro přehlednost jsou vodíkové atomy vynechány. Termální elipsoidy reprezentující jednotlivé atomy jsou zobrazeny s 50% pravděpodobností.



Délka vazby [Å] (6)					
B1-N1	1,425(8)	B2-N4	1,494(8)	Ge1-Ge2	2,4704(9)
B1-N2	1,493(8)	B2-N5	1,460(9)	Ge1-C5	1,961(6)
B1-N3	1,447(9)	B2-N6	1,419(8)	Ge2-C6	1,990(6)
N2-Ge1	1,861(4)	N4-Ge2	1,861(5)	C5-C6	1,347(9)
N3-Ge1	1,853(5)	N5-Ge2	1,851(5)		
Mezivazebný úhel [°] (6)					
N2-B1-N3	103,2(5)	N4-B2-N5	102,0(5)		
B1-N2-Ge1	89,2(3)	B2-N4-Ge2	90,0(4)	Ge1-C5-C6	106,8(4)
B1-N3-Ge1	90,9(4)	B2-N5-Ge2	91,4(4)	C5-C6-Ge2	106,1(4)
N2-Ge1-N3	76,7(2)	N4-Ge2-N5	76,4(2)	C6-Ge2-Ge1	73,02(17)
N2-Ge1-Ge2	136,12(15)	N4-Ge2-Ge1	131,86(15)	Ge2-Ge1-C5	73,89(18)
N3-Ge1-Ge2	134,91(17)	N5-Ge2-Ge1	134,25(17)		
N2-Ge1-C5	122,0(2)	N4-Ge2-C6	128,2(2)		
N3-Ge1-C5	119,4(2)	N5-Ge2-C6	121,6(2)		

Obr. 2: Molekulová struktura vybrané sloučeniny **6** (jedné ze čtyř nezávislých molekul obsažených v elementární buňce) a vybrané vazebné vzdálenosti [Å] a mezivazebné úhly [°]. Pro přehlednost jsou vodíkové atomy vynechány. Termální elipsoidy reprezentující jednotlivé atomy jsou zobrazeny s 50% pravděpodobností.



Délka vazby [Å] (8)					
B1-N1	1,414(5)	B2-N4	1,471(4)	Ge1-Ge2	2,5029(5)
B1-N2	1,469(4)	B2-N5	1,478(4)	Ge1-C5	1,945(3)
B1-N3	1,466(4)	B2-N6	1,403(4)	Ge2-C6	1,987(3)
N2-Ge1	1,864(2)	N4-Ge2	1,857(2)	C5-C6	1,341(5)
N3-Ge1	1,866(3)	N5-Ge2	1,864(2)		
Mezivazebný úhel [°] (8)					
N2-B1-N3	102,6(3)	N4-B2-N5	101,5(2)		
B1-N2-Ge1	90,71(17)	B2-N4-Ge2	91,40(17)		
B1-N3-Ge1	90,76(19)	B2-N5-Ge2	90,90(16)	Ge1-C5-C6	109,3(2)
N2-Ge1-N3	75,77(11)	N4-Ge2-N5	75,67(10)	C5-C6-Ge2	105,1(2)
N2-Ge1-Ge2	138,09(8)	N4-Ge2-Ge1	129,94(8)	C6-Ge2-Ge1	72,98(10)
N3-Ge1-Ge2	134,05(7)	N5-Ge2-Ge1	138,80(8)	Ge2-Ge1-C5	72,60(10)
N2-Ge1-C5	119,64(12)	N4-Ge2-C6	123,53(12)		
N3-Ge1-C5	123,63(12)	N5-Ge2-C6	123,89(11)		

Obr. 3: Molekulová struktura vybrané sloučeniny **8** a vybrané vazebné vzdálenosti [Å] a mezivazebné úhly [°]. Pro přehlednost jsou vodíkové atomy vynechány. Termální elipsoidy reprezentující jednotlivé atomy jsou zobrazeny s 50% pravděpodobností.

Za účelem objasnění mechanismu reakce vedoucí ke vzniku sloučenin **2** až **10** byla pomocí kvantově-chemických výpočtů studována reakce germylenu **1** s but-2-enem (Me-C≡C-Me) (Schéma 51). Vzhledem k tomu, že germylen **1** tvoří v pevné fázi dimerní sloučeninu^[37d] **D1**, v počátečním kroku nejprve dochází k jejímu štěpení za vzniku monomerní jednotky germylenu **1** (Schéma 51). Toto štěpení bylo potvrzeno již dříve provedenými NMR studiemi chování germylenu **1** v C₆D₆ roztoku.^[37d] Výpočtem bylo navíc dokázáno, že monomer **1** se nachází v singletovém stavu, přičemž energetický rozdíl mezi tímto a energeticky výše položeným tripletovým stavem je 56,6 kcal.mol⁻¹.

Samotná reakce je pak iniciována interakcí mezi monomerem **1** a Me-C≡C-Me. Ve vzniklém komplexu **M1** lineární alkyn donuje elektronovou hustotu z trojné vazby do vakantního p_{π} orbitalu atomu germania (Schéma 51). Z výchozího komplexu **M1** byly navrženy dva hlavní možné mechanismy vedoucí ke vzniku produktu **2**. Z termodynamického i kinetického hlediska je preferována cesta vedoucí přes dimer **D2** vznikající interakcí komplexu **M1** s další molekulou germylenu **1** (Schéma 51). Vznik tohoto dimeru je spojen se snížením elektronické energie ($\Delta E_{el} = -12,9$ kcal.mol⁻¹) a je charakterizován jako mírně endergonický ($\Delta G = 2,7$ kcal.mol⁻¹). Konečným krokem, s aktivační energií v plynné fázi 15,7 kcal.mol⁻¹, je pak transformace **D2** na produkt **2**, přičemž tento krok je silně exergonický ($\Delta G = -26,9$ kcal.mol⁻¹) a dochází při něm ke značnému snížení elektronické energie ($\Delta E_{el} = -30,0$ kcal.mol⁻¹).

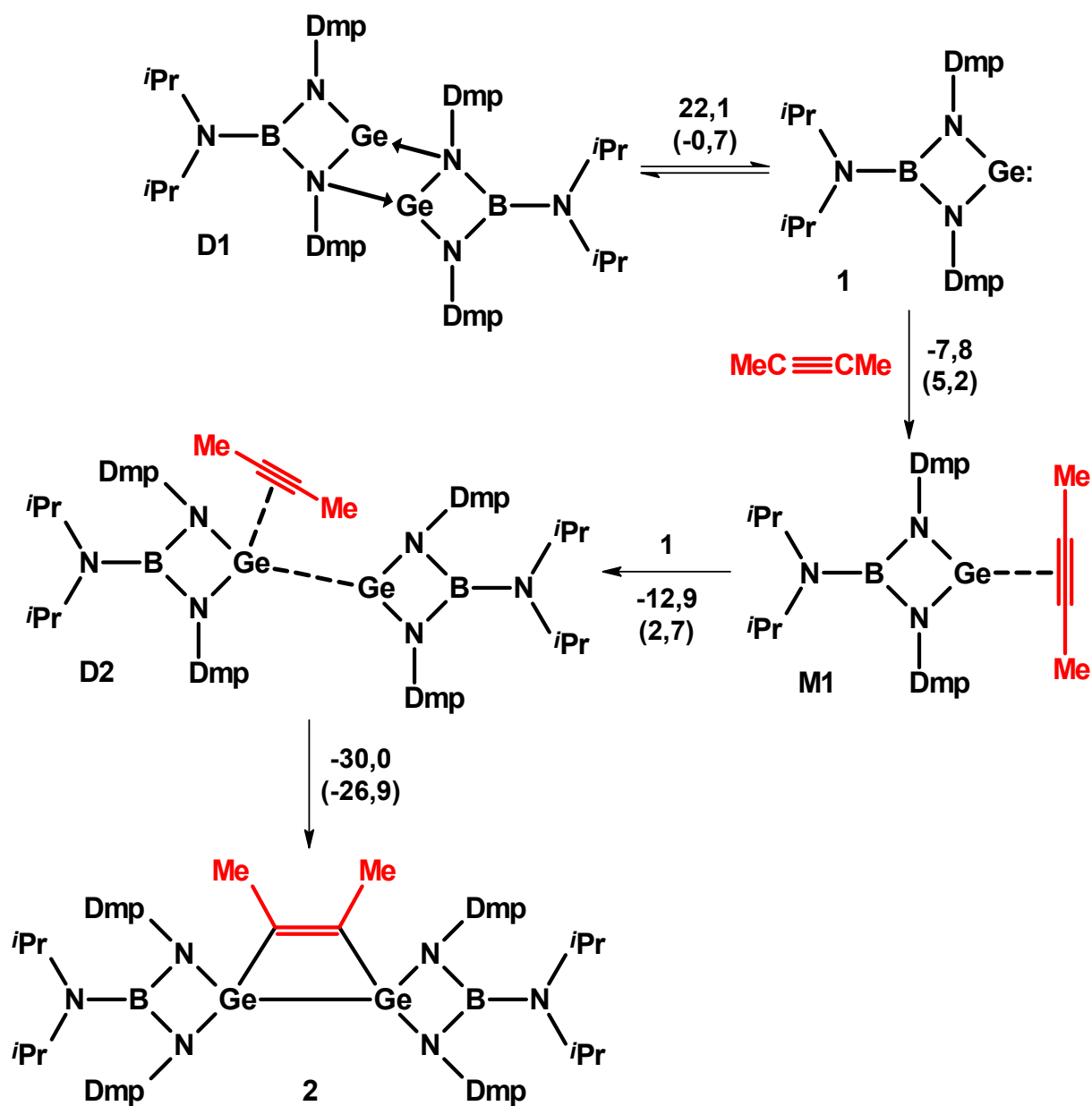


Schéma 51: Navržený mechanismus vzniku 1,2-digermycyclobut-3-enové sloučeniny **2**.

Vypočítané změny elektronické a Gibbsovi volné energie (v závorkách) v C_6H_6 jsou uvedeny v kcal.mol⁻¹.

Druhá reakční koordináta také vychází z produktu interakce germylenu **1** s Me-C≡C-Me, tedy z monomerního komplexu **M1**, který se však přesmykuje na germiren **M2** a následně přes formální dimer **D3**, vzniklý reakcí s další molekulou germylenu **1** a obsahující taktéž germirenový fragment, vede ke vzniku produktu **2** (Schéma 52). Určujícím krokem v tomto navrženém mechanismu je především přesmyk **M1** → **M2**. Ten je endergonický ($\Delta G = 7,0 \text{ kcal.mol}^{-1}$) a je spojen se zvýšením elektronické energie ($\Delta E_{el} = 6,0 \text{ kcal.mol}^{-1}$). Navíc hodnota aktivační energie v plynné fázi je $24,7 \text{ kcal.mol}^{-1}$, a tedy podstatně vyšší než v případě prvního navrženého mechanismu (Schéma 51). Ze vzájemného porovnání je tedy zřejmá energetická nevýhodnost tohoto kroku, resp. celého navrženého mechanismu (Schéma 52), což koresponduje i s experimentálními výsledky, kdy v žádné z reakčních směsí, analyzovaných při přípravách sloučenin **2** až **10**, nebyla detekována molekula obsahující tříčlenný germirenový cyklus.

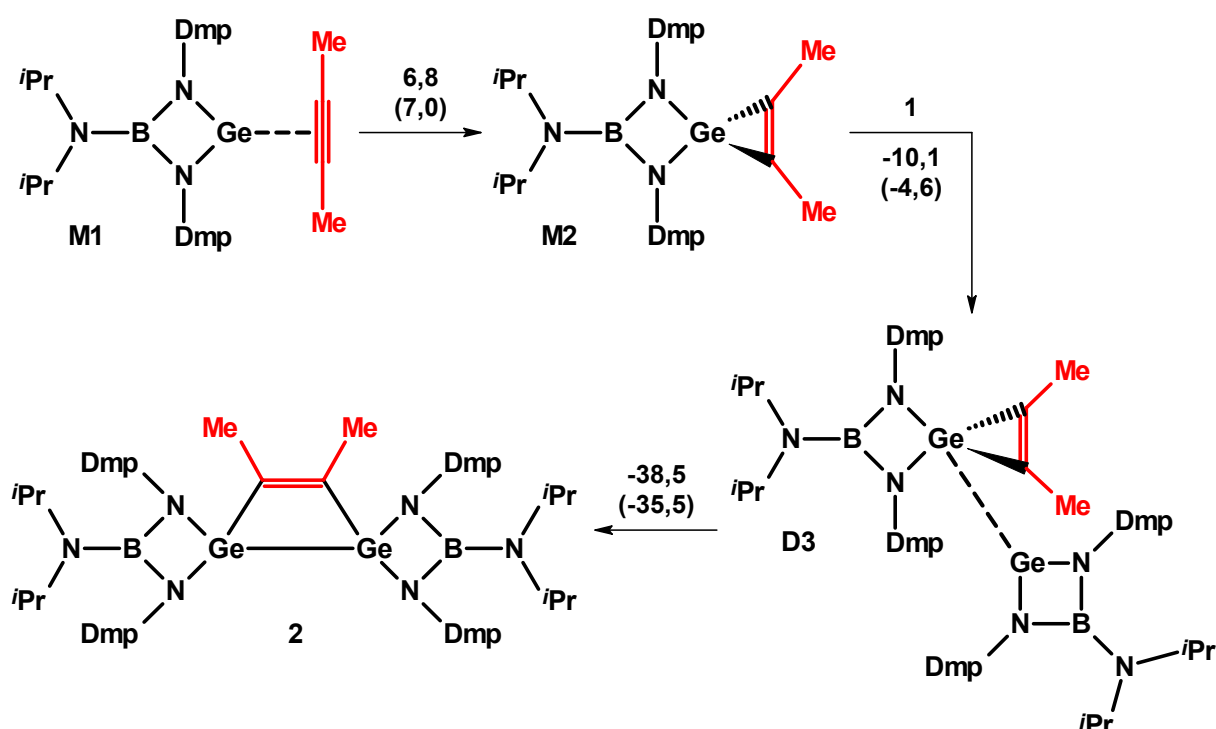


Schéma 52: Alternativní mechanismus vzniku 1,2-digermacyklobut-3-enové sloučeniny **2** přes germirenový intermediát. Vypočítané změny elektronické a Gibbsovi volné energie (v závorkách) v C₆H₆ jsou uvedeny v kcal.mol⁻¹.

3.2. Reaktivita sloučeniny **1** vůči substituovaným dialkynům

Pokud nepočítáme reakce s digermyny, v literatuře je, dle našich znalostí, popsána pouze jediná reakce germylenu s dialkyny obecného vzorce $R-C\equiv C-C\equiv C-R$ ($R = nBu, Ph$). Při této reakci vzniká nejprve bis(germiren), který je však nestabilní a ihned se přesmykuje na bis(germaethen) (viz schéma 31, str. 39). Z pohledu produktu se tak nejedná o cykloadiční reakci v pravém slova smyslu.^[57b]

Pro reakci s germylenem **1** byly jako substráty využity také dialkyny $R-C\equiv C-C\equiv C-R$ ($R = tBu, Ph$, nebo Fc) s konjugovanými trojnými vazbami (Schéma 53), ale i dialkyny obecného vzorce $(R^1C\equiv C)_2R^2$ s trojnými vazbami izolovanými pomocí benzenového jádra nebo ferrocenu (Schéma 54). Reakce s těmito sloučeninami probíhaly vždy v toluenu za laboratorní teploty obvykle po dobu několika dní při stechiometrii 2:1 ($R-C\equiv C-C\equiv C-R$), resp. 4:1 ($(R^1C\equiv C)_2R^2$) ve prospěch germylenu **1**. V závislosti na použitém alkyne vznikaly dva druhy sloučenin, přičemž v obou případech se jedná o produkty [2+2+2] cykloadiční reakce.

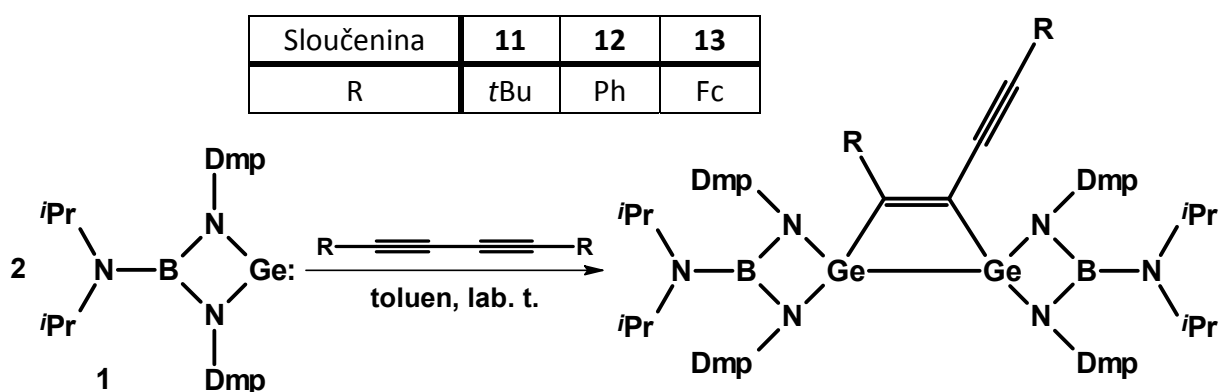
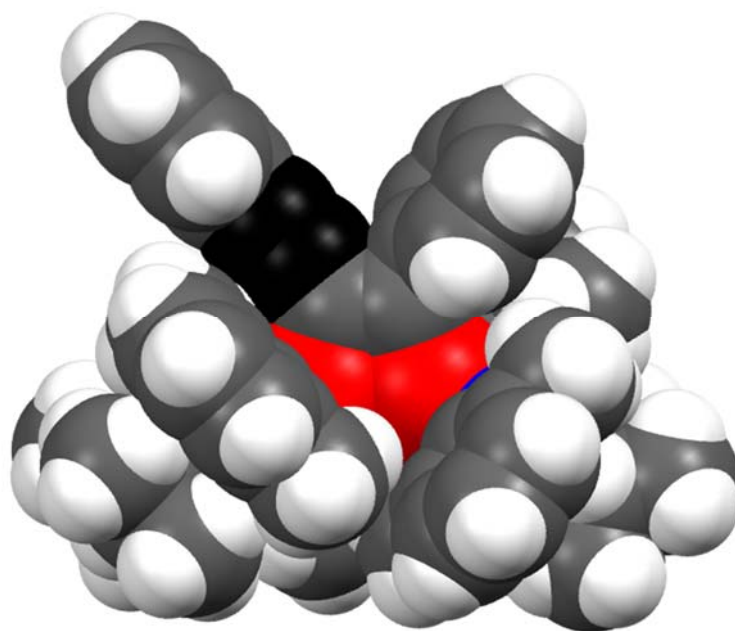


Schéma 53: Příprava 1,2-digermacyklobut-3-enových sloučenin **11** až **13**

Při použití $R-C\equiv C-C\equiv C-R$ ($R = tBu, Ph$, nebo Fc) byly z reakčních směsí izolovány sloučeniny **11** až **13** obsahující jednak očekávaný 1,2-digermacyklobut-3-enový C_2Ge_2 kruh, ale také jednu zachovanou trojnou vazbu (Schéma 53). Jak následně ukázaly provedené NMR experimenty v C_6D_6 , trojná vazba v těchto sloučeninách je natolik nereaktivní, že ani při zahřevu na $80\text{ }^\circ\text{C}$ ve značném nadbytku výchozího germylenu **1** nedochází k její aktivaci a vzniku druhého C_2Ge_2 kruhu. Inertnost této vazby je velmi pravděpodobně způsobena rigiditou celé struktury a z toho pramenícího sterického stínění této vazby, které je dobře patrné z kalotového modelu sloučeniny **12** (Obr. 4).



Obr. 4: Kalotový model sloučeniny **12** zobrazující sterické stínění trojné vazby (atomy uhlíku trojné vazby jsou vyznačeny černě)

Naproti tomu u dialkynů $(R^1C\equiv C)_2R^2$ ($R^1 = H$, $R^2 = 1,4-C_6H_4$; $R^1 = Ph$, $R^2 = fc$), jejichž skelet je mnohem flexibilnější, byly obě trojné vazby zapojeny do cykloadiční reakce a připravené sloučeniny **14** a **15** tedy obsahují dva C_2Ge_2 kruhy (Schéma 54).

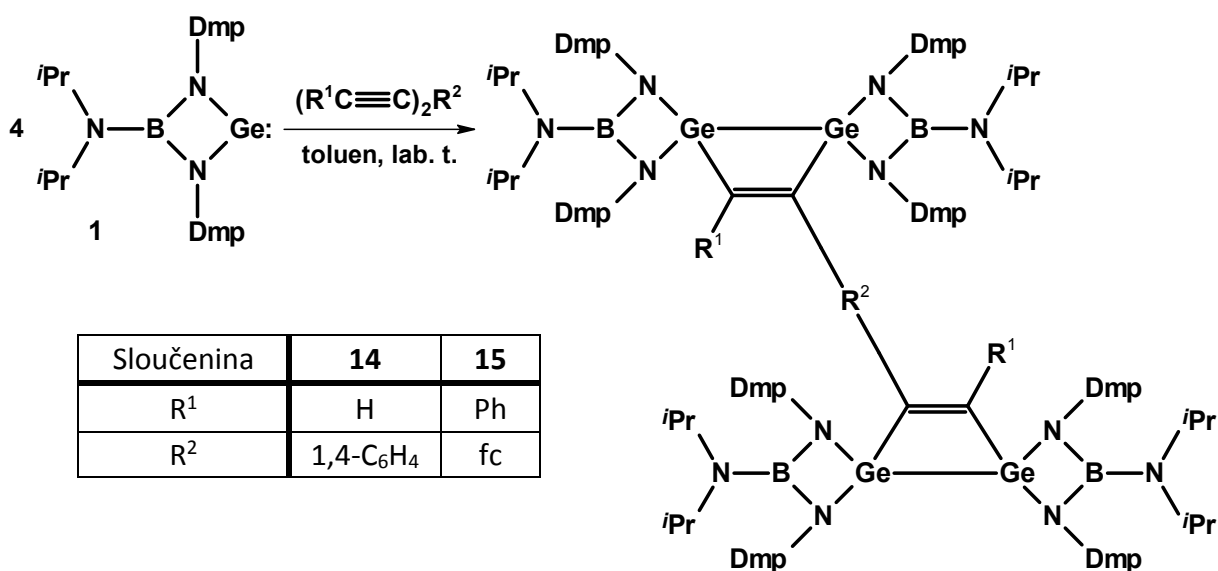


Schéma 54: Příprava bis(1,2-digermacyclobut-3-enových) sloučenin **14** a **15**

Sloučeniny **11** až **15**, které byly izolovány ve výtěžcích 38 – 77 % jako sytě barevné sloučeniny (od žlutých až po červené), jsou dobře rozpustné v aromatických rozpouštědlech. S výjimkou sloučeniny **15** jsou tyto sloučeniny také rozpustné v alifatických rozpouštědlech. Všechny sloučeniny byly charakterizovány pomocí roztokové ^1H a $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spektroskopie v C_6D_6 s využitím 2D NMR technik a infračervené a Ramanovy spektroskopie. Vyjma sloučenin **13** a **14** se také podařilo vypěstovat vhodný monokrystalický materiál, a tedy molekulová struktura připravených sloučenin byla jednoznačně určena rentgenostrukturní difrakční analýzou.

^1H i $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spektra sloučenin **11** až **15** obsahovala očekávanou sadu signálů pro boraguanidinátový ligand a to jak v alifatické, tak v aromatické části spektra. NMR parametry charakterizující jednotlivé sloučeniny jsou shrnuty v tabulce 5.

Stejně tak jako v případě strukturně velmi podobných nesymetricky substituovaných sloučenin **4**, **5**, **6**, **8**, **9** a **10**, v předchozí kapitole 3.1., byly i v ^1H NMR spektrech sloučenin **11** až **13** magneticky neekvivalentní Dmp-CH_3 skupiny zastoupeny čtyřmi singlety (2,15 – 2,81 ppm) s integrální intenzitou 6 a $i\text{Pr-CH}$ skupiny jedním signálem (3,18 – 3,22 ppm) s integrální intenzitou 4 (Tabulka 5). V ^1H NMR spektrech těchto sloučenin byly dále nalezeny vždy dvě sady signálů, pro neekvivalentních substituenty ($t\text{Bu}$, Ph , nebo Fc) vázané na dvojnou, resp. trojnou vazbu v centrální části molekuly.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spektra sloučenin **11** až **13** obsahovala signály uhlíků boraguanidinátového ligandu (Tabulka 5) a signály pro substituenty R ($t\text{Bu}$, Ph , nebo Fc) na centrálním skeletu $\text{R-C=C-C}\equiv\text{C-R}$ v předpokládaných oblastech chemických posunů. Signály uhlíků vazby C=C v rámci C_2Ge_2 cyklu byly zastoupeny dvojicí singletů nalezených v oblasti okolo 153,1 – 193,6 ppm. Stejně tak jako v případě sloučenin **2** až **10** jsou tyto signály výrazně posunuty směrem k nižším polím v porovnání s chemickými posuny signálů uhlíků trojné vazby $\text{C}\equiv\text{C}$ ve výchozích alkynech^[76a,b], ale srovnatelné s posuny signálů uhlíků v analogických 1,2-digermaryklobut-3-enových sloučeninách.^[32a,39b,52,72] Pro atomy uhlíku tvořící zachovanou trojnou vazbu $\text{C}\equiv\text{C}$ vázanou na C_2Ge_2 kruh, byly v jednotlivých sloučeninách nalezeny dva singlety v rozmezí 78,2 – 88,4 ppm pro uhlík substituovaný skupinou R v $\text{C}\equiv\text{C-R}$ a singlety nalézající se v oblasti nižších polí (108,7 – 120,4 ppm) odpovídající atomu uhlíku přímo vázaného na dvojnou vazbu centrálního kruhu C_2Ge_2 .

I přes rozdíl ve struktuře bis(1,2-digermacyklobut-3-enových) sloučenin **14** a **15** způsobený můstkovým substituentem R^2 (1,4- C_6H_4 nebo fc), lze v 1H a $^{13}C\{^1H\}$ NMR spektrech těchto sloučenin nalézt vzájemnou podobnost. Chemické posuny signálů náležících boraguanidinátovým ligandů nijak nevybočovaly z očekávaných hodnot (Tabulka 5). Avšak z důvodu vzájemné magnetické neekvivalence těchto ligandů, byly ve spektrech pozorovány vždy dvě sady signálů pro tyto boraguanidináty. Typický signál v 1H NMR spektru sloučeniny **14** s chemickým posunem 8,43 ppm a integrální intenzitou 2 spolu se singletem v $^{13}C\{^1H\}$ NMR spektru s chemickým posunem 160,5 ppm odpovídaly $C=CH$ skupině v rámci C_2Ge_2 kruhů. Benzenové jádro, sloužící jako můstek mezi oběma C_2Ge_2 kruhy, bylo ve spektrech sloučeniny **14** zastoupeno singletem při 7,63 ppm (1H NMR) a dvěma signály při 129,4 a 138,6 ppm (^{13}C NMR). Molekula ferrocenu ve sloučenině **15** byla zastoupena párem signálů (3,37 a 4,30 ppm) v 1H NMR spektrech a třemi signály v $^{13}C\{^1H\}$ NMR spektru (73,5; 74,7 a 79,2 ppm). $^{13}C\{^1H\}$ NMR spektra obou sloučenin navíc obsahovala dva signály okolo 170 ppm potvrzující přítomnost dvojné vazby $C=C$ v C_2Ge_2 kruzích (Tabulka 5). Tyto signály jsou tak opět srovnatelné se signály uhlíků v analogických 1,2-digermacyklobut-3-enových sloučeninách **2** až **10** a také výrazně posunuty směrem k nižším polím v porovnání s chemickými posuny signálů uhlíků trojné vazby $C\equiv C$ ve výchozích alkynech^[76c,d]. Absence píků okolo 80 ppm a 115 ppm pak jen potvrzovala nepřítomnost nezreagovaných vazeb $C\equiv C$ v molekulách sloučenin **14** a **15**.

Tabulka 5: Vybrané 1H a $^{13}C\{^1H\}$ NMR parametry skupin [ppm, C_6D_6] sloučenin **11** až **15**

Sloučenina	<i>iPr-CH</i>		Dmp- CH_3		$C=C$	$C\equiv C$
	$\delta(^1H)$	$\delta(^{13}C\{^1H\})$	$\delta(^1H)$	$\delta(^{13}C\{^1H\})$	$\delta(^{13}C\{^1H\})$	$\delta(^{13}C\{^1H\})$
11	3,21	46,2; 46,6	2,27; 2,39; 2,55; 2,74	20,7; 21,0; 21,4; 21,7	154,3; 193,6	78,2; 120,4
12	3,18	46,2; 46,3	2,15; 2,39; 2,46; 2,72	20,2; 20,6; 20,8; 20,9	153,1; 180,4	88,4; 108,7
13	3,22	46,3; 46,4	2,35; 2,38; 2,69; 2,81	20,1; 20,6; 21,2; 21,5	148,1; 177,2	87,2; 110,4
14	3,18	46,2	2,24; 2,36; 2,41; 2,47	19,9; 20,2; 20,9; 21,3	160,5 (CH); 180,3	-
15	3,09; 3,25	46,2; 46,4	2,22; 2,31; 2,36; 2,59	20,9; 21,0; 21,1; 21,6	169,9; 170,6	-

Krom NMR spektroskopie byla přítomnost či nepřítomnost jednotlivých násobných vazeb uhlík-uhlík potvrzena také infračervenou a Ramanovou spektroskopií. A právě intenzivní pásy v Ramanových spektrech nalezené v oblasti 1512 – 1539 cm^{-1} odpovídají vibračním dvojně vazby C=C (Tabulka 6). U sloučenin **13** až **15** pak byly pro tyto vazby nalezeny pásy s nízkou intenzitou i v infračervených spektrech (Tabulka 6). Přítomnost trojně vazby C \equiv C ve strukturách sloučenin **11** až **13** byla potvrzena oběma technikami, přičemž v infračervených spektrech vibraci této vazby odpovídaly pásy nízké intenzity s vlnočtem 2175 – 2191 cm^{-1} a v Ramanových spektrech pásy střední až velmi silné intenzity nalezené ve stejném intervalu recipročných centimetrů (Tabulka 6). V obou spektrech sloučeniny **13** byly navíc nalezeny očekávané pásy se shodným vlnočtem 1107 cm^{-1} odpovídající tzv. „ring breathing“ C \equiv C vibračním Fe(η^5 -Cp) fragmentu (Tabulka 6).

Tabulka 6: Vlnočty pásů [cm^{-1}] odpovídající vibračním vazeb C=C a C \equiv C ve sloučeninách **11** až **15**

Sloučenina	$\nu(\text{C}=\text{C})$		$\nu(\text{C}\equiv\text{C})$		$\nu(\text{C}\equiv\text{C})$	
	IČ	Ra	IČ	Ra	IČ	Ra
11 ^a	-	1512m	-	-	2179w	2264m, 2180vs
12	-	1539m	-	-	2191w	2191vs
13 ^{a)}	1528w	1528vs	1107s	1107s	2175m	2217m, 2175vs
14	-	1527m	-	-	-	-
15	1537w	1537vs	-	-	-	-

^{a)} Rozštěpení pásů je způsobeno vlivem lokálních symetrií v krystalu.

Z délek vazeb a velikostí mezivazebných úhlů (Tabulka 7), zjištěných pomocí rentgenostrukturní difrakční analýzy monokrystalického materiálu, je jasně patrná vzájemná strukturní podobnost sloučenin **11**, **12** (Obr. 5) a **15** (Obr. 6).^{§§} Koordinační polyedr na centrálních atomech germania, N,N-chelatovaných boraguanidinátovým ligandem, lze označit jako deformovaný tetraedr, přičemž průměrná hodnota mezivazebných úhlů se v těchto „tetraedrech“ pohybuje v rozmezí 110,06 – 110,91°. Délky vazeb Ge-N, které se pohybují v rozmezí 1,846(3) – 1,873(8) Å (Tabulka 7) a jsou tak kratší v porovnání s hodnotou $\Sigma_{\text{kov}}(\text{Ge},\text{N}) = 1,92 \text{ Å}^{[75]}$ pro jednoduchou vazbu.

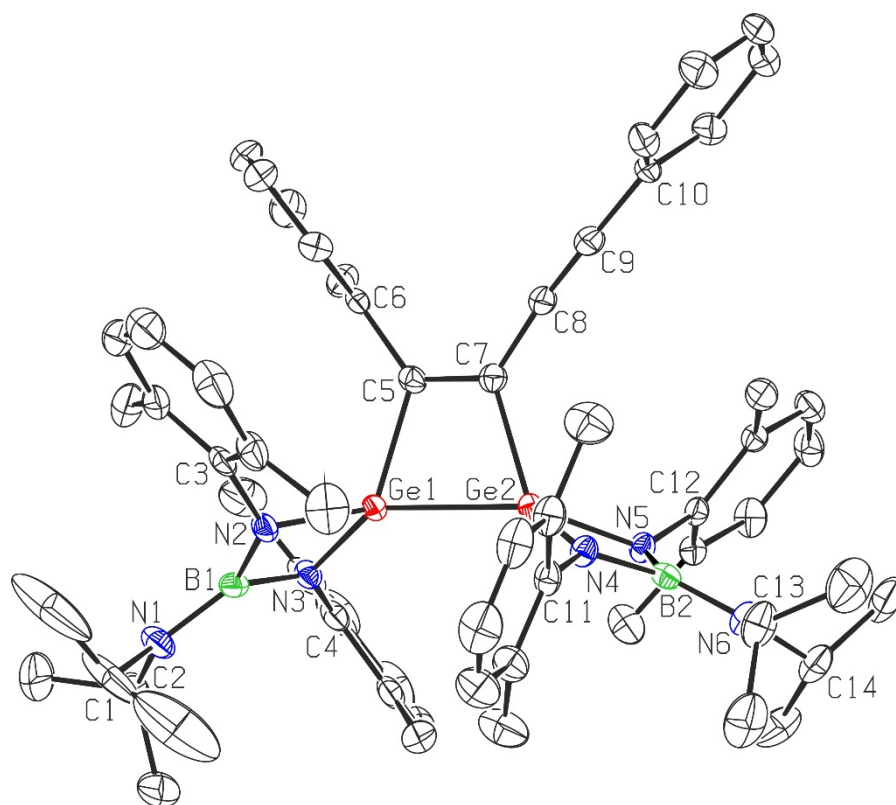
^{§§} Molekulové struktury sloučenin **11** a **12** si jsou velmi analogické a navíc již publikované (viz příloha A). Proto je zde zobrazena pouze molekulová sloučenina **12**.

Tabulka 7: Porovnání vybraných vazebných vzdáleností a mezivazebných úhlů
ve strukturách sloučenin **11**, **12** a **15**

Sloučenina	Délka vazby [Å]				Mezivazebný úhel [°]	
	Ge-N	C=C	Ge-C	Ge-Ge	C-Ge-Ge	C=C-Ge
11	1,865(4); 1,855(4); 1,848(4); 1,866(4)	1,347(7)	1,976(5); 1,994(3)	2,4607(8)	74,38(16); 73,51(15)	105,0(4); 105,1(4)
12	1,859(3); 1,848(3); 1,846(3); 1,855(2)	1,349(4)	1,975(3); 1,994(3)	2,4682(6)	74,49(8); 72,46(10)	105,0(2); 107,2(2)
15	1,868(9); 1,873(8) 1,868(8); 1,861(8)	1,350(14)	1,994(10); 1,971(10)	2,4504(15)	73,6(3); 74,0(3)	105,4(7); 106,5(7)

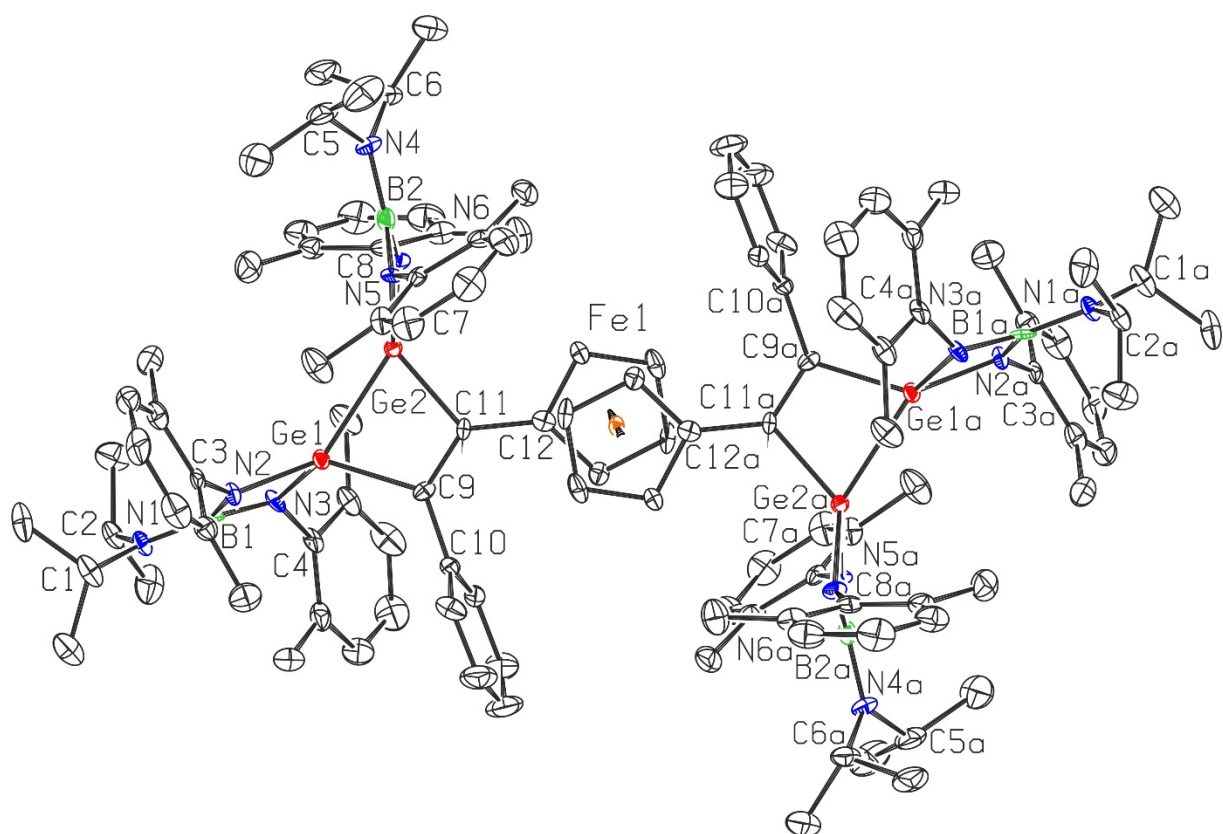
Centrální kruh, popřípadě kruhy C_2Ge_2 , jsou v těchto sloučeninách téměř planární a jejich tvar by se dal popsat jako deformovaný lichoběžník s ostrými úhly (72,46(10) – 74,49(8)°) u atomů germania a tupými úhly u atomů uhlíku (105,0(2) – 107,2(2)°) (Tabulka 7). Úhel mezi rovinami kruhů C_2Ge_2 a $BGeN_2$ se vzhledem k sterické repulzi mezi objemnými substituenty centrálního kruhu a boraguanidinátovými ligandy pohybuje v rozmezí 82,94 – 84,11°. U sloučeniny **15**, která krystalizuje v centrosymetrické prostorové grupě $P-1$ a ve které je inverzním centrem střed ferocendiylového můstku, tedy atom železa, jsou pak C_2Ge_2 kruhy strukturně ekvivalentní a jejich roviny jsou vůči sobě paralelně orientovány. Rentgenostrukturní difrakční analýza také odhalila střídavou konformaci cyklopentadienových kruhů tvořící ferrocendiylový můstek ve sloučenině **15**.

Vazby Ge-Ge jsou prodlouženy oproti očekávané hodnotě pro jednoduchou vazbu ($\Sigma_{kov}(Ge,Ge) = 2,42 \text{ Å}$)^[75] a u všech sloučenin se pohybují v rozmezí 2,4504(15) – 2,4682(6) Å (Tabulka 7). Jsou však srovnatelné s délkami vazeb u sloučenin zmíněných v kapitole 3.1. a dalších, v literatuře zmíněných, analogiích^[32a,72]. Naopak vazby C=C v centrálních kruzích analyzovaných sloučenin natolik ovlivněny nejsou (Tabulka 7) a jejich délky korespondují s odpovídající hodnotou $\Sigma_{kov}(C,C) = 1,34 \text{ Å}$ ^[75] pro dvojnou vazbu. Ve strukturách sloučenin **11** a **12** byla také definitivně potvrzena přítomnost trojné vazby s délkou 1,182(7), resp. 1,187(5) Å ($\Sigma_{kov}(C,C) = 1,2 \text{ Å}$ pro trojnou vazbu)^[75], přičemž mezivazebný úhel C-C≡C je téměř lineární s hodnotami 177,3(6), resp. 174,1(3)°.



Délka vazby [Å] (12)					
B1-N1	1,403(5)	B2-N4	1,471(4)	Ge1-Ge2	2,4682(6)
B1-N2	1,474(5)	B2-N5	1,470(5)	Ge1-C5	1,975(3)
B1-N3	1,473(4)	B2-N6	1,408(5)	Ge2-C7	1,994(3)
N2-Ge1	1,859(3)	N4-Ge2	1,846(3)	C5-C7	1,349(4)
N3-Ge1	1,848(3)	N5-Ge2	1,855(2)	C7-C8	1,423(5)
				C8-C9	1,187(5)
Mezivazebný úhel [°] (12)					
N2-B1-N3	102,3(3)	N4-B2-N5	102,1(3)	Ge1-C5-C7	105,0(2)
B1-N2-Ge1	90,18(19)	B2-N4-Ge2	90,9(2)	C5-C7-Ge2	107,2(2)
B1-N3-Ge1	90,7(2)	B2-N5-Ge2	90,62(19)	C7-Ge2-Ge1	72,46(10)
N2-Ge1-N3	76,48(12)	N4-Ge2-N5	76,33(11)	Ge2-Ge1-C5	74,49(8)
N2-Ge1-Ge2	129,58(9)	N4-Ge2-Ge1	136,64(8)	C5-C7-C8	127,2(3)
N3-Ge1-Ge2	137,63(8)	N5-Ge2-Ge1	135,16(9)	Ge2-C7-C8	125,7(2)
N2-Ge1-C5	113,74(12)	N4-Ge2-C7	125,14(12)	C7-C8-C9	174,1(3)
N3-Ge1-C5	130,85(12)	N5-Ge2-C7	120,64(13)		

Obr. 5: Molekulová struktura vybrané sloučeniny **12**, vybrané vazebné vzdálenosti [Å] a mezivazebné úhly [°]. Pro přehlednost jsou vodíkové atomy vynechány. Termální elipsoidy reprezentující jednotlivé atomy jsou zobrazeny s 50% pravděpodobností.



Délka vazby [Å] (15)					
B1-N1	1,402(14)	B2-N4	1,400(16)	Ge1-Ge2	2,4504(15)
B1-N2	1,464(15)	B2-N5	1,469(16)	Ge1-C9	1,994(10)
B1-N3	1,475(16)	B2-N6	1,473(16)	Ge2-C11	1,971(10)
N2-Ge1	1,868(9)	N5-Ge2	1,868(8)	C9-C11	1,350(14)
N3-Ge1	1,873(8)	N6-Ge2	1,861(8)		
Mezivazebný úhel [°] (15)					
N2-B1-N3	102,6(9)	N5-B2-N6	102,3(9)		
B1-N2-Ge1	91,1(7)	B2-N5-Ge2	90,3(7)	Ge1-C9-C11	105,4(7)
B1-N3-Ge1	90,6(6)	B2-N6-Ge2	90,4(7)	C9-C11-Ge2	106,5(7)
N2-Ge1-N3	75,6(4)	N5-Ge2-N6	75,8(4)	C11-Ge2-Ge1	74,0(3)
N2-Ge1-Ge2	135,4(3)	N5-Ge2-Ge1	132,1(3)	Ge2-Ge1-C9	73,6(3)
N3-Ge1-Ge2	132,4(3)	N6-Ge2-Ge1	132,8(2)		
N2-Ge1-C9	132,9(4)	N5-Ge2-C11	123,3(4)		
N3-Ge1-C9	114,2(4)	N6-Ge2-C11	127,5(4)		

Obr. 6: Molekulová struktura sloučeniny **15**, vybrané vazebné vzdálenosti [Å] a mezivazebné úhly [°]. Pro přehlednost jsou vodíkové atomy vynechány. Termální elipsoidy reprezentující jednotlivé atomy jsou zobrazeny s 50% pravděpodobností. Operátor symetrie

$$a = 1-x, 1-y, 1-z.$$

3.3. Reaktivita sloučeniny **1** vůči alkynům substituovaným funkčními skupinami

Výsledky popsané výše jasně dokládají vysokou reaktivitu germylenu **1** vůči alkynům nebo dialkynům. Zároveň z nich také vyplývá, že veškeré vznikající produkty obsahovaly ve své struktuře centrální 1,2-digermacyklobut-3-enový kruh. Nutno však podotknout, že všechny předložené (di)alkyny byly substituovány, pro germyleny, nereaktivními skupinami a tedy preferovaným reakčním centrem v těchto sloučeninách byla vždy trojná vazba. Proto byly k dalšímu výzkumu reaktivity germylenu **1** využity alkyny obsahující jednu či dvě funkční skupiny C=O vázané na trojnou vazbu. Pro použití tohoto typu substrátů v reakcích s germyleny neexistuje, dle našich znalostí, v literatuře v podstatě žádný záznam.

K tomuto účelu byly tedy použity alkyny obecného vzorce $\text{Fc-C}\equiv\text{C-R}$ ($\text{R} = \text{C}(\text{O})\text{Me}$, $\text{C}(\text{O})\text{OEt}$, nebo $\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{Me})_2$) substituované jednou funkční skupinou (Schéma 55). Reakce s těmito alkyny probíhaly za laboratorní teploty, v toluenu a při stechiometrickém poměru 2:1 ve prospěch germylenu **1**.

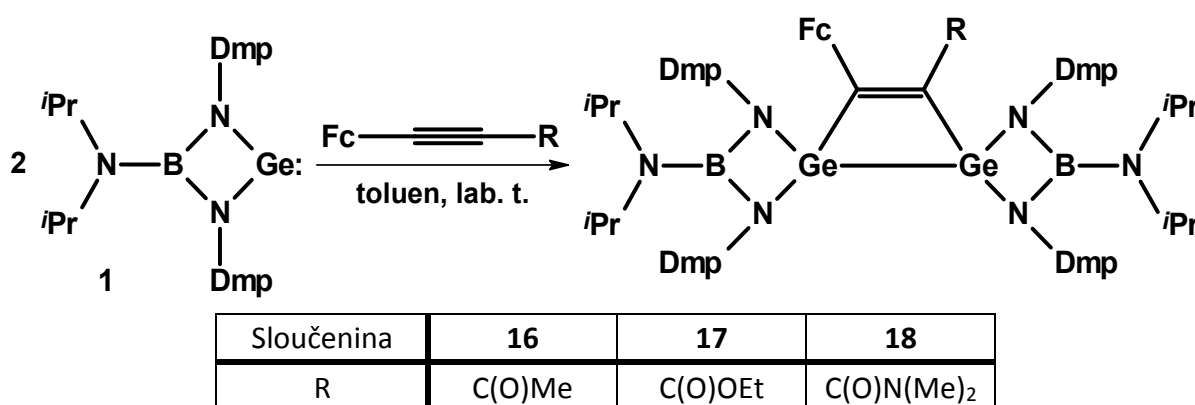


Schéma 55: Příprava 1,2-digermacyklobut-3-enových sloučenin **16** až **18**

Jak však vyplynulo z obdržných výsledků, prvotní předpoklad zapojení příslušných funkčních skupiny do reakcí byl mylný, a tedy při reakcích s alkyny $\text{Fc-C}\equiv\text{C-R}$ obsahujícími jednu funkční skupinu vznikaly pouze 1,2-digermacyklobut-3-enové sloučeniny **16** až **18** (Schéma 55). Jedná se tak opět o produkty [2+2+2] cykloadiční reakce.

Připravené sloučeniny **16** až **18** byly izolovány ve výtěžcích 46 – 91 % jako krystaly červené až fialové barvy rozpustné v alifatických rozpouštědlech a dobře rozpustné v aromatických rozpouštědlech. Všechny tyto sloučeniny byly charakterizovány pomocí roztokové ^1H a $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spektroskopie v C_6D_6 s využitím 2D NMR technik a infračervené

a Ramanovy spektroskopie. Molekulová struktura byla jednoznačně určena pomocí rentgenostrukturní difrakční analýzy u sloučenin **17** a **18**.

V ^1H i $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spektrech sloučenin **16** až **18** byly nalezeny signály, náležící boroguanidinátovým ligandům, s chemickými posuny typickými pro tento typ sloučenin. V tabulce 8 jsou shrnuty nejdůležitější z nich. Stejně jako v případě již výše popsaných nesymetricky substituovaných 1,2-digermacyklobut-3-enových sloučenin se v ^1H NMR spektrech sloučenin **16** a **17** jedná především o čtyři singlety, každý s integrální intenzitou 6, pro magneticky neekvivalentní Dmp- CH_3 skupiny (2,27 – 2,93 ppm) a jeden komplexní signál, eventuálně dva heptety náležící *iPr-CH* skupinám (3,16 – 3,21 ppm) s integrální intenzitou 4, resp. 2 a 2 (Tabulka 8). V $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spektrech byly Dmp skupiny reprezentovány čtyřmi signály pro methylové substituenty a dvanácti signály pro uhlíky aromatických kruhů. V ^1H i $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spektrech sloučeniny **18** bylo pro Dmp- CH_3 skupiny nalezeno dokonce osm signálů namísto obvyklých čtyř (Tabulka 8). Ve všech případech signály náležící ferrocenylové skupině byly v ^1H NMR (3,70 – 5,01 ppm) a $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (68,8 – 79,2 ppm) spektrech nalezeny v očekávaném rozmezí chemických posunů. V $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spektrech byly také detekovány tři signály dokazující přítomnost C=C-C(O) skeletu. Signál odpovídající uhlíku karbonylové skupiny byl nalezen při 203,9 (**16**), 156,2 (**17**) a 160,0 ppm (**18**), což vypovídá o jejich paramagnetickém posunu oproti signálům ve výchozích sloučeninách.^[77] Dva signály uhlíků zapojených do C=C vazby pak byly nalezeny v očekávaném intervalu chemických posunů 166,6 – 176,0 ppm (viz Tabulka 8).

Tabulka 8: Vybrané ^1H a $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR parametry skupin [ppm, C_6D_6] sloučenin **16** až **19**

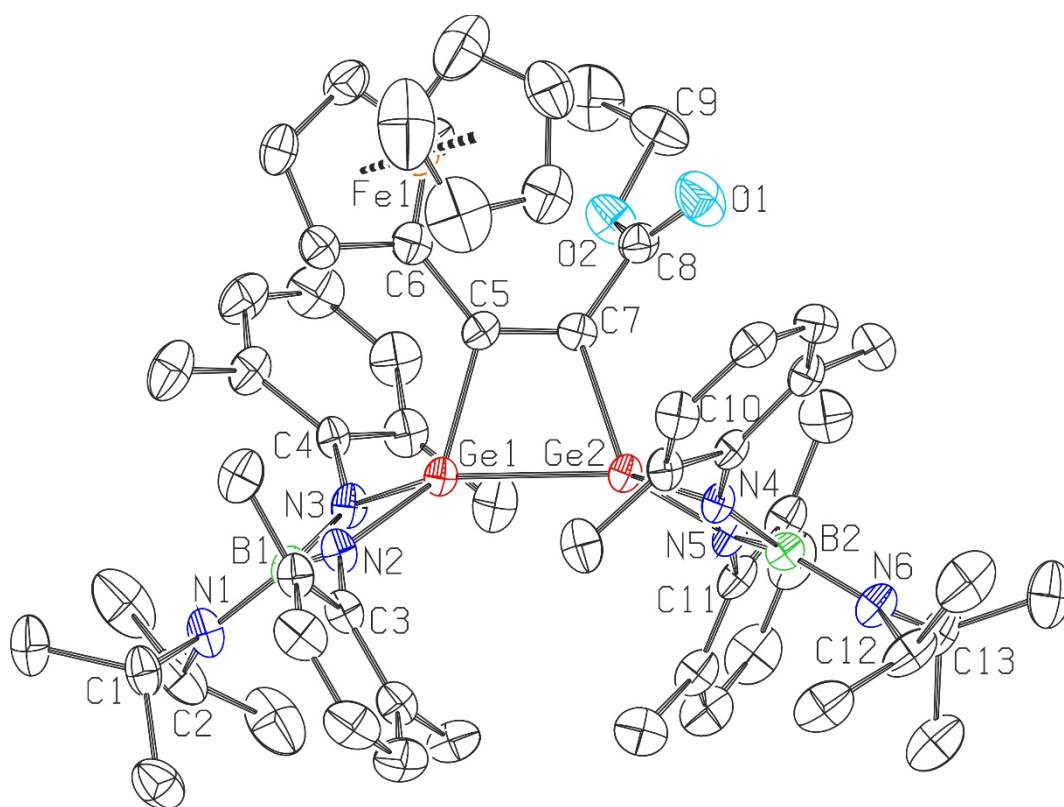
Sloučenina	<i>iPr-CH</i>		Dmp- CH_3		C=C
	$\delta(^1\text{H})$	$\delta(^{13}\text{C}\{^1\text{H}\})$	$\delta(^1\text{H})$	$\delta(^{13}\text{C}\{^1\text{H}\})$	$\delta(^{13}\text{C}\{^1\text{H}\})$
16	3,16; 3,21	46,4; 46,5	2,32; 2,36; 2,60; 2,64	20,6; 20,9; 21,5	166,6; 170,1
17	3,19	46,3; 46,4	2,33; 2,38; 2,56; 2,63	20,6; 20,8; 21,0; 21,6	169,0; 176,0
18	3,20	46,3; 46,5	2,27; 2,30; 2,31; 2,33; 2,45; 2,55; 2,84; 2,93	19,9; 20,2; 20,3; 20,6; 20,9; 21,0; 21,3; 22,1	169,9; 171,2
19	3,22	46,7	2,21; 2,70	20,4; 20,7	106,5; 163,8

V infračervených i Ramanových spektrech byly nalezeny jednak pásy odpovídající vibraci C=C vazby s očekávaným vlnočtem okolo 1535 cm^{-1} , ale také pásy v rozmezí $1630 - 1708\text{ cm}^{-1}$, resp. $1629 - 1706\text{ cm}^{-1}$ odpovídající vibraci C=O vazby u sloučenin **16** až **18**. Hodnoty vlnočtů pro vibrace C=O vazby jsou v souladu s hodnotami nalezenými v literatuře pro výchozí alkyne a potvrzují tak zachování těchto vazeb i v konečných produktech **16** až **18**.^[77] Nepravidelný průběh jejich hodnot pak odráží příspěvky indukčních a mezomerních efektů Me, OEt a N(Me)₂ skupiny.

Tabulka 9: Vlnočty pásů [cm^{-1}] odpovídající vibraci vazeb C=C, popřípadě C=O ve sloučeninách **16** až **19**

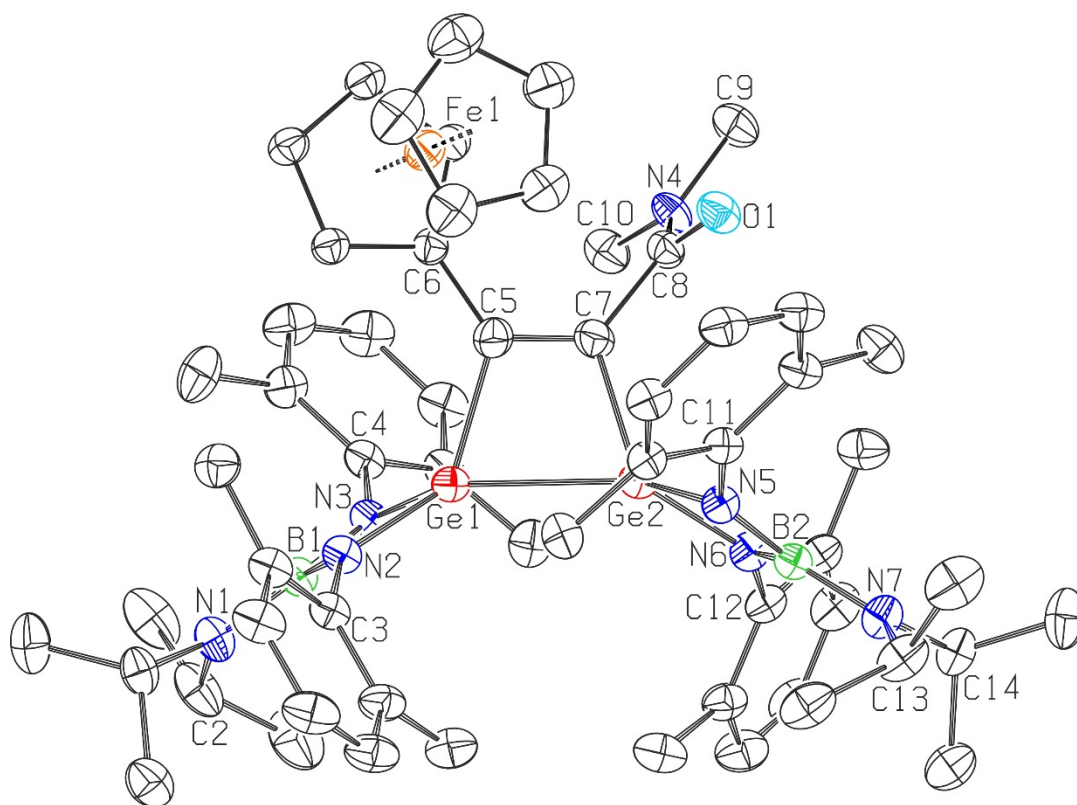
Sloučenina	$\nu(\text{C}=\text{C})$		$\nu(\text{C}=\text{O})$	
	IČ	Ra	IČ	Ra
16	1532w	1535vs	1666m	1675w
17	1545w	1547vs	1708m	1706w
18	1541w	1541vs	1630s	1629w
19	1551m	1518vs	-	-

Rentgenostrukturní difrakční analýzou získané molekulové struktury sloučenin **17** (Obr. 7) a **18** (Obr. 8) a z nich odečtené hodnoty vazebných vzdáleností a mezivazebných úhlů jasně vypovídají o značné podobnosti s výše diskutovanými 1,2-digermacyklobut-3-enovými sloučeninami. Z těchto struktur jsou jasně patrné zachované karbonylové funkční skupiny, přičemž délka vazby C8-O1 ($1,176(9)$ (**17**), resp. $1,223(15)$ Å (**18**)) je nepatrně kratší než hodnota $\Sigma_{\text{kov}}(\text{C},\text{O}) = 1,24$ Å^[75] pro dvojnou vazbu. Koordinační polyedr na centrálních atomech germania je opět deformovaným tetraedrem s průměrnými mezivazebnými úhly pohybujícími se v rozmezí $110,28 - 110,56^\circ$. Délky vazeb Ge-N se pohybují v očekávaných hodnotách ($\Sigma_{\text{kov}}(\text{Ge},\text{N}) = 1,92$ Å pro jednoduchou vazbu)^[75] v rozmezí $1,835(6) - 1,870(5)$ Å (Tabulka 10). Ani délky vazeb C=C či Ge-Ge (Tabulka 10) v centrálním C₂Ge₂ kruhu nijak nevybočují z hodnot nalezených u sloučenin popsanych v předchozích kapitolách ($\Sigma_{\text{kov}}(\text{C},\text{C}) = 1,34$ Å pro dvojnou vazbu a $\Sigma_{\text{kov}}(\text{Ge},\text{Ge}) = 2,42$ Å pro jednoduchou vazbu)^[75]. V podobném souladu jsou i další strukturní parametry týkající se lichoběžníkového C₂Ge₂ kruhu sloučenin **17** a **18** (Tabulka 10). Úhel mezi rovinami kruhů BGeN₂ a rovinou kruhu C₂Ge₂ je v těchto sloučeninách $80,29$ a $88,62^\circ$, resp. $81,70$ a $85,82^\circ$.



Délka vazby [Å] (17)					
B1-N1	1,414(9)	B2-N4	1,462(9)	Ge1-Ge2	2,4376(10)
B1-N2	1,479(8)	B2-N5	1,479(9)	C5-C7	1,334(10)
B1-N3	1,465(8)	B2-N6	1,411(10)	C7-C8	1,495(10)
N2-Ge1	1,870(5)	N4-Ge2	1,860(5)	C8-O1	1,176(9)
N3-Ge1	1,859(5)	N5-Ge2	1,842(5)	C8-O2	1,351(8)
Ge1-C5	1,994(5)	Ge2-C7	1,978(7)		
Mezivazebný úhel [°] (17)					
N2-B1-N3	103,1(5)	N4-B2-N5	102,3(6)	Ge1-C5-C7	104,0(4)
B1-N2-Ge1	89,6(3)	B2-N4-Ge2	90,5(4)	C5-C7-Ge2	106,3(5)
B1-N3-Ge1	90,5(3)	B2-N5-Ge2	90,7(4)	C7-Ge2-Ge1	73,1(2)
N2-Ge1-N3	76,4(2)	N4-Ge2-N5	76,4(2)	Ge2-Ge1-C5	73,59(19)
N2-Ge1-Ge2	139,51(16)	N4-Ge2-Ge1	126,56(15)	C5-C7-C8	126,9(6)
N3-Ge1-Ge2	126,25(15)	N5-Ge2-Ge1	141,18(16)	Ge2-C7-C8	126,7(5)
N2-Ge1-C5	134,2(2)	N4-Ge2-C7	119,0(2)	C7-C8-O1	127,0(6)
N3-Ge1-C5	111,7(2)	N5-Ge2-C7	127,1(2)	C7-C8-O2	108,8(6)
				O1-C8-O2	124,2(7)

Obr. 7: Molekulová struktura sloučeniny **17**, vybrané vazebné vzdálenosti [Å] a mezivazebné úhly [°]. Pro přehlednost jsou vodíkové atomy vynechány. Termální elipsoidy reprezentující jednotlivé atomy jsou zobrazeny s 50% pravděpodobností.



Délka vazby [Å] (18)					
B1-N1	1,404(11)	B2-N5	1,459(10)	Ge1-Ge2	2,4408(12)
B1-N2	1,473(10)	B2-N6	1,455(10)	C5-C7	1,345(12)
B1-N3	1,462(10)	B2-N7	1,416(11)	C7-C8	1,527(14)
N2-Ge1	1,835(6)	N5-Ge2	1,851(6)	C8-O1	1,223(15)
N3-Ge1	1,848(6)	N6-Ge2	1,845(6)	C8-N4	1,363(14)
Ge1-C5	1,984(7)	Ge2-C7	1,960(7)		
Mezivazebný úhel [°] (18)					
N2-B1-N3	100,5(6)	N5-B2-N6	102,7(6)	Ge1-C5-C7	105,0(5)
B1-N2-Ge1	91,9(4)	B2-N5-Ge2	90,4(4)	C5-C7-Ge2	105,1(5)
B1-N3-Ge1	91,7(4)	B2-N6-Ge2	90,7(4)	C7-Ge2-Ge1	73,8(3)
N2-Ge1-N3	75,6(3)	N5-Ge2-N6	76,0(3)	Ge2-Ge1-C5	72,8(2)
N2-Ge1-Ge2	140,2(2)	N5-Ge2-Ge1	126,7(2)	C5-C7-C8	129,5(8)
N3-Ge1-Ge2	126,6(2)	N6-Ge2-Ge1	139,8(2)	Ge2-C7-C8	125,1(7)
N2-Ge1-C5	133,5(3)	N5-Ge2-C7	117,5(3)	C7-C8-O1	118,7(10)
N3-Ge1-C5	113,7(3)	N6-Ge2-C7	129,5(3)	C7-C8-N4	120,9(10)
				O1-C8-N4	120,4(11)

Obr. 8: Molekulová struktura sloučeniny **18**, vybrané vazebné vzdálenosti [Å] a mezivazebné úhly [°]. Pro přehlednost jsou vodíkové atomy vynechány. Termální elipsoidy reprezentující jednotlivé atomy jsou zobrazeny s 30% pravděpodobností.

Tabulka 10: Porovnání vybraných vazebných vzdáleností a mezivazebných úhlů
ve strukturách sloučenin **17** až **19**

Sloučenina	Délka vazby [Å]				Mezivazebný úhel [°]	
	Ge-N	C=C	Ge-C	Ge-Ge	C-Ge-Ge	C=C-Ge
17	1,870(5); 1,859(5); 1,860(5); 1,842(5)	1,334(10)	1,994(5); 1,978(7)	2,4376(10)	73,59(19); 73,1(2)	104,0(4); 106,3(5)
18	1,835(6); 1,848(6) 1,851(6); 1,845(6)	1,345(12)	1,984(7); 1,960(7)	2,4408(12)	72,8(2); 73,8(3)	105,0(5); 105,1(5)
19	1,828(2); 1,835(2)	1,362(3)	1,905(2)	Ge-O 1,8280(17)	-	138,00(19)

Na rozdíl o výše diskutovaných ferrocenylem substituovaných alkynů, při reakci alkynu Ph-C(O)-C≡C-C(O)-Ph se dvěma ekvivalenty germylenu **1** opravdu došlo k očekávanému zapojení karbonylových funkčních skupin do reakce, přičemž vznikla sloučenina **19** (Schéma 56). Tato sloučenina obsahuje centrální bicyklus tvořený dvěma pětičlennými C₃GeO kruhy vzájemně sdílejícími jednu C-C vazbu (Schéma 56).

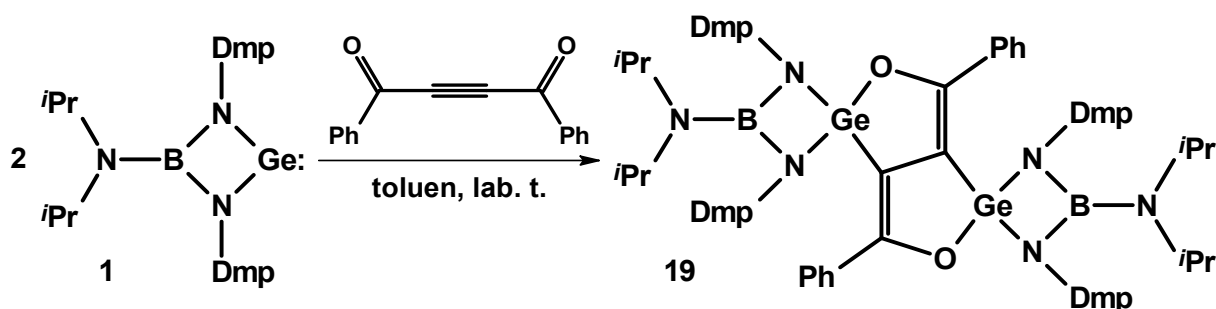


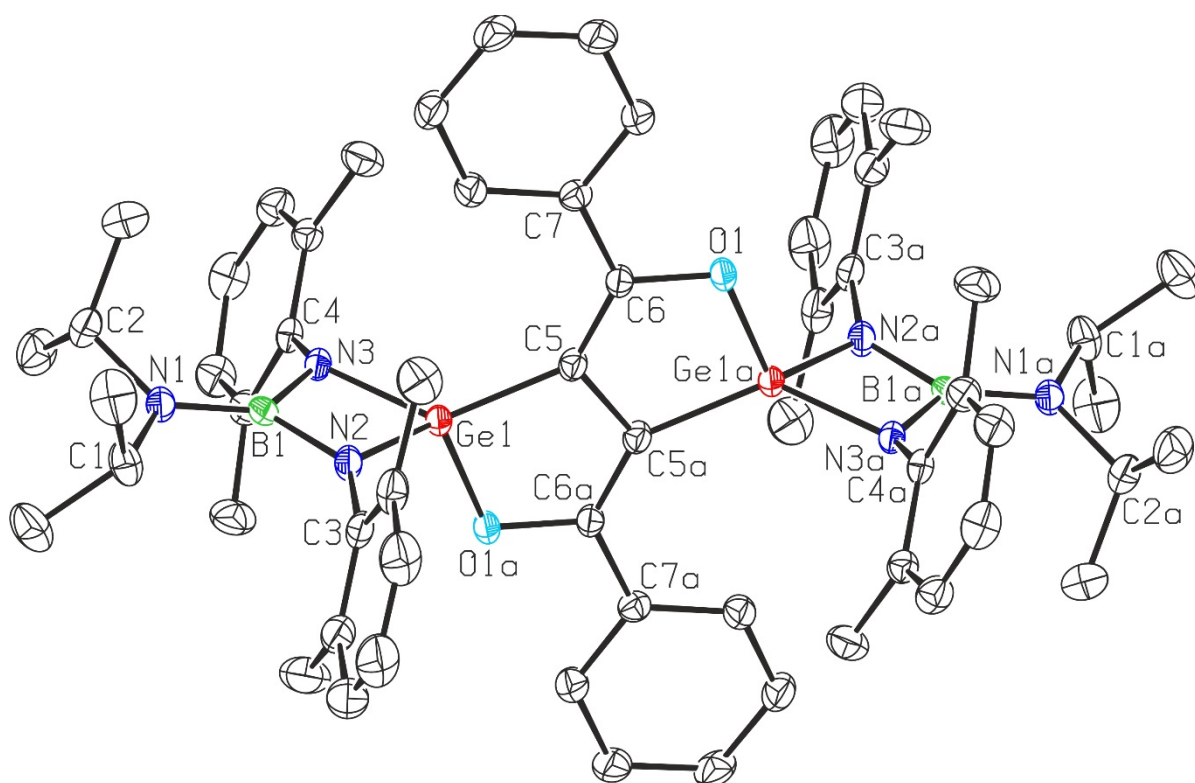
Schéma 56: Příprava sloučeniny **19**

Sloučenina **19**, izolovaná v 31% výtěžku jako krystaly žluté barvy, je rozpustná v alifatických rozpouštědlech a dobře rozpustná v aromatických rozpouštědlech. ¹H a ¹³C{¹H} NMR spektroskopie v C₆D₆ s využitím 2D NMR technik a infračervené a Ramanovy spektroskopie potvrdila její strukturu. Molekulová struktura sloučeniny **19** poté byla jednoznačně určena i pomocí rentgenostrukturní difrakční analýzy.

Symetrická struktura sloučeniny **19** byla v ^1H NMR spektrech dokumentována jedinou sadou signálů pro oba ekvivalentní boraguanidinátové ligandy. V ^1H NMR spektru této sloučeniny byly přítomny dva singlety Dmp- CH_3 skupin (2,21 a 2,70 ppm) s integrální intenzitou 12 a jeden signál pro *i*Pr- CH skupinu s chemickým posunem 3,22 ppm a integrální intenzitou 4 (Tabulka 8). Aromatická část spektra obsahovala, kromě signálů boraguanidinátového ligandu, i tři signály fenylových substituentů se souhrnnou integrální intenzitou 10. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spektrum opět poskytlo očekávanou sadu signálů odpovídající struktuře sloučeniny **19**. Chemické posuny signálů uhlíků vazby $\text{C}=\text{C}$ byly 106,5 a 163,8 ppm (Tabulka 8), přičemž singlet v oblasti nižších polí náleží atomu uhlíku $\text{C}=\text{C}-\text{O}$ vázanému na atom kyslíku.

V souladu s výběrovými pravidly infračervené spektroskopie byl ve spektrech symetrické sloučeniny **19** nalezen pás střední intenzity s vlnočtem 1551 cm^{-1} odpovídající antisymetrické vibraci vazby $\text{C}=\text{C}$ (Tabulka 9). Naopak v komplementárních Ramanových spektrech byl nalezen pouze pás velmi vysoké intenzity s vlnočtem 1518 cm^{-1} odpovídající symetrické vibraci této vazby $\text{C}=\text{C}$ (Tabulka 9). Ani v jednom z příslušných spekter pak nebyl nalezen pás náležící vibraci vazby $\text{C}=\text{O}$, což potvrzuje zmíněné zapojení karbonylových funkčních skupin do reakce.

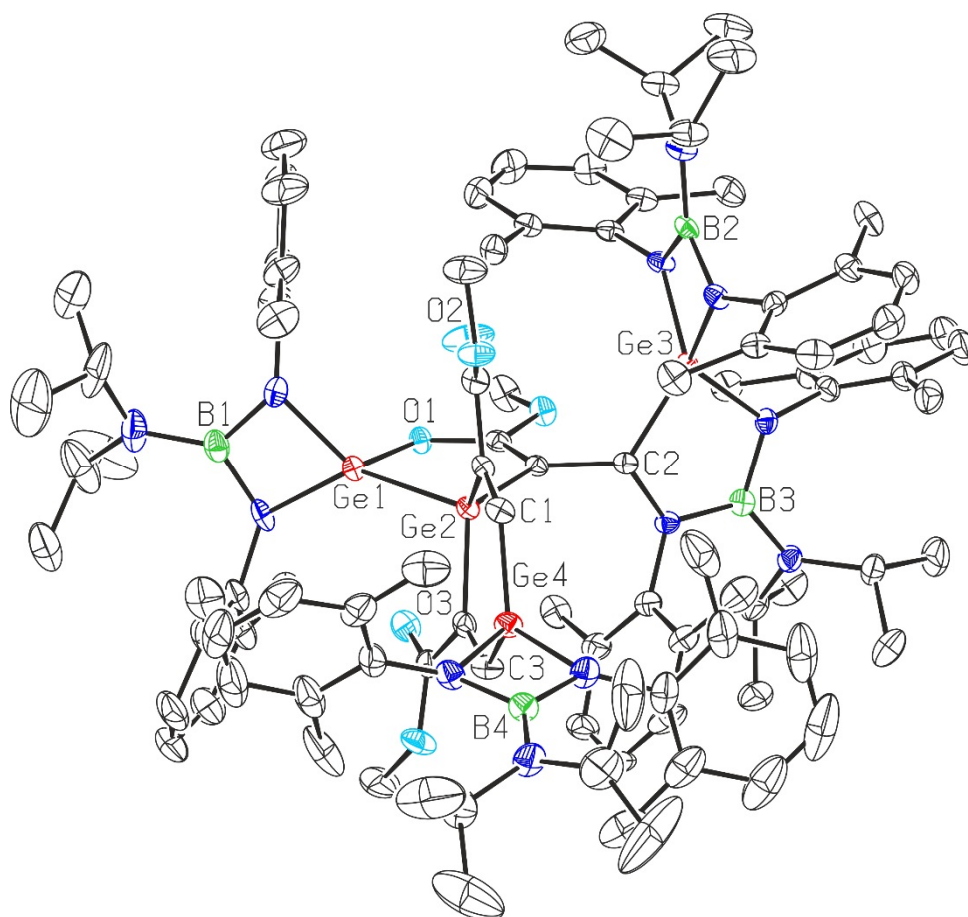
Oproti všem výše diskutovaným sloučeninám je struktura sloučeniny **19** značně odlišná (Obr. 9). Centrální bicyklus $\text{C}_4\text{Ge}_2\text{O}_2$ je téměř planární a je tvořen dvěma identickými pětičlennými kruhy C_3GeO sdílející jednu stranu, přičemž střed symetrie se nachází ve středu vazby $\text{C5}-\text{C5a}$, která má délku $1,461(3)\text{ \AA}$ ($\Sigma_{\text{kov}}(\text{C},\text{C}) = 1,50\text{ \AA}$ pro jednoduchou vazbu)^[75]. Délka vazby mezi uhlíky $\text{C5}-\text{C6}$ je $1,362(3)\text{ \AA}$ (Tabulka 10), což srovnáním s $\Sigma_{\text{kov}}(\text{C},\text{C}) = 1,34\text{ \AA}$ ^[75] pro dvojnou vazbu ukazuje na násobný charakter této vazby. Vazba $\text{C}-\text{O}$ má pak délku $1,369(3)\text{ \AA}$ ($\Sigma_{\text{kov}}(\text{C},\text{O}) = 1,38\text{ \AA}$ pro jednoduchou vazbu)^[75]. Úhel mezi rovinou centrálního bicyklu $\text{C}_4\text{Ge}_2\text{O}_2$ a rovinou boraguanidinátového ligandu BGeN_2 chelatujícího atom germania je $86,76^\circ$. Koordinační polyedr na atomu germania lze označit jako deformovaný tetraedr s průměrným mezivazebným úhlem $109,79^\circ$. Vazby $\text{Ge}-\text{N}$ jsou s délkou $1,828(2)$ a $1,835(2)\text{ \AA}$ (Tabulka 10) nepatrně zkrácené oproti $\Sigma_{\text{kov}}(\text{Ge},\text{N}) = 1,92\text{ \AA}$ ^[75] pro jednoduchou vazbu.



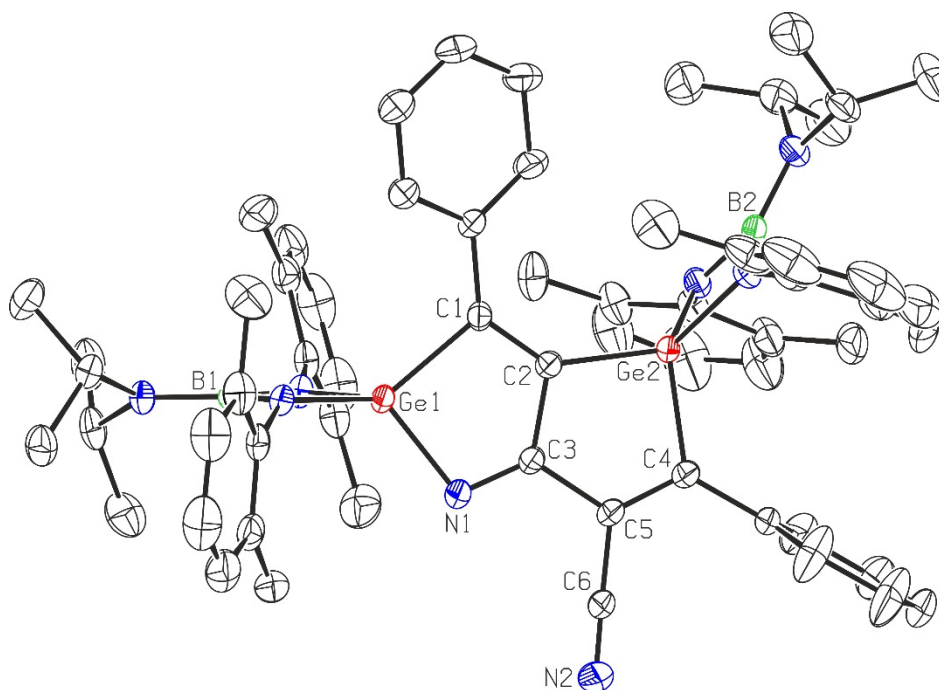
Délka vazby [Å] (19)					
B1-N1	1,403(3)	N2-Ge1	1,828(2)	C5-C6	1,362(3)
B1-N2	1,481(3)	N3-Ge1	1,835(2)	C5-C5a	1,461(3)
B1-N3	1,488(3)	Ge1-C5	1,905(2)	C6-O1	1,369(3)
		Ge1-O1a	1,8280(17)		
Mezivazebný úhel [°] (19)					
N2-B1-N3	101,16(19)	N2-Ge1-O1a	111,78(9)	Ge1-C5-C6	138,00(19)
B1-N2-Ge1	90,89(14)	N3-Ge1-O1a	115,53(8)	Ge1-C5-C5a	104,67(16)
B1-N3-Ge1	90,40(14)	N2-Ge1-C5	132,45(10)	C5-C5a-C6a	117,3(2)
N2-Ge1-N3	77,52(9)	N3-Ge1-C5	131,07(10)	C5a-C6a-O1a	116,7(2)
				C6a-O1a-Ge1	110,87(14)
				O1a-Ge1-C5	90,39(9)

Obr. 9: Molekulová sloučeniny **19**, vybrané vazebné vzdálenosti [Å] a mezivazebné úhly [°]. Pro přehlednost jsou vodíkové atomy vynechány. Termální elipsoidy reprezentující jednotlivé atomy jsou zobrazeny s 50% pravděpodobností. Operátor symetrie $a = 1-x, 1-y, -z$.

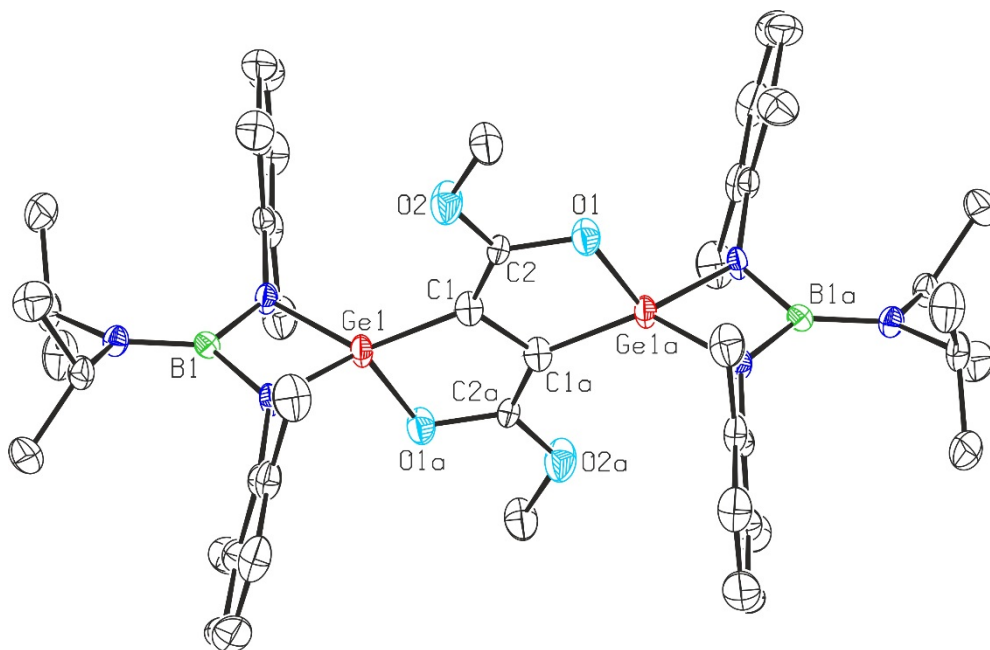
Krom výše zmíněných reakcí byly samozřejmě provedeny i některé další, opět s alkynty obsahujícími funkční skupinu. Tyto alkynty byly podrobeny reakci s germylenem **1** taktéž ve stechiometrickém poměru 2:1 ve prospěch germylenu **1**. V těchto reakcích bohužel vznikaly komplikované směsi produktů často neodpovídající stechiometrii reakce, jak bylo detekováno pomocí NMR spektroskopie. Ovšem v některých případech bylo možné určit strukturu alespoň jednoho z produktů pomocí rentgenostrukturní analýzy, kdy byly dané monokrystaly manuálně vybrány z reakčních směsí. Odpovídající struktury jsou uvedeny na obrázcích 10 až 12. Bohužel i přes mnoho pokusů nebylo možné dané sloučeniny připravit reprodukovatelně ve větším množství, což znemožnilo jejich další charakterizaci. Tudíž jejich struktury, i když poměrně zajímavé, budou dále diskutovány velmi stručně, jen pro ilustraci. Konkrétně z reakce sloučeniny **1** s methyl-propiolátem $\text{HC}\equiv\text{CC}(\text{O})\text{Me}$ byl vybrán monokrystal charakterizován jako sloučenina $\{[(i\text{Pr})_2\text{NB}(\text{NDmp})_2]\text{Ge}\}_4(\text{HC}=\text{CCOOCH}_3)_3$, která obsahuje čtyři jednotky odpovídající výchozímu germylenu a tři jednotky odpovídající alkyntu, přičemž pouze jedna z karbonylových skupin (atom kyslíku O1) byla do reakce zapojena (Obr. 10). Také sloučenina $\{[(i\text{Pr})_2\text{NB}(\text{NDmp})_2]\text{Ge}\}_2(\text{PhC}=\text{CCN})_2$, vzniklá při reakci germylenu **1** s 3-fenylprop-2-ynnitrilem $\text{PhC}\equiv\text{CCN}$, byla tímto způsobem strukturně charakterizována. V této sloučenině je jedna nitrilová skupina $\text{C}6\equiv\text{N}2$ zachována, zatímco druhá je jako vazba $\text{C}3=\text{N}1$ zapojena do centrálního planárního bicyklu $\text{C}_5\text{Ge}_2\text{N}$ (Obr. 11). Tendence symetrických alkyntů substituovaných karbonylovými skupinami poskytovat karbonylové kyslíky do reakce byla potvrzena i reakcí germylenu **1** s dimethyl-but-2-ynedioátem $\text{MeOC}(\text{O})\text{C}\equiv\text{CC}(\text{O})\text{OMe}$. Následnou analýzou vybraných monokrystalů byla totiž získána molekulová struktura sloučeniny $\{[(i\text{Pr})_2\text{NB}(\text{NDmp})_2]\text{Ge}\}_2(\text{MeCOOC}=\text{CC}=\text{COOMe})$ (Obr. 12), která je v podstatě analogická se strukturou sloučeniny **19** (Obr. 9). Na rozdíl od ní ji bohužel není možné připravovat reprodukovatelně v rozumném výtěžku.



Obr. 10: Molekulová struktura sloučeniny $\{[(iPr)_2NB(NDmp)_2]Ge\}_4(HC=CCOOCH_3)_3$



Obr. 11: Molekulová struktura sloučeniny $\{[(iPr)_2NB(NDmp)_2]Ge\}_2(PhC=CCN)_2$



Obr. 12: Molekulová struktura sloučeniny $\{[(iPr)_2NB(ND)_2]Ge\}_2(MeCOOC=CC=COOMe)$

3.4. Reaktivita sloučeniny **1** vůči systémům kumulovaných dvojných vazeb uhlík-uhlík a vybranému alkenu

Náhledem do literatury zabývající se cykloadičními reakcemi germolenů lze zjistit, že krom alkyňů jsou hojně využívány i alkeny, přičemž takovými substráty jsou typicky deriváty ethenu nebo substituované butadieny.^[40-42,37d,58a] Také germolen **1** byl podroben reakcím s těmito sloučeninami, konkrétně 2,3-disubstituovanými butadieny, přičemž vznikaly očekávané spirocyklické sloučeniny (viz schéma 49, str. 48). Na opačném konci této škály zájmu jsou naopak systémy kumulovaných dvojných vazeb, jako jsou např. alleny. Dosavadní poznatky o průběhu těchto reakcí totiž vypovídají o značné nestabilitě vznikajících germiranů, které snadno podléhají dimerizaci nebo inserci další molekuly germolenu. Zároveň je však nutné zmínit, že tyto reakce byly prováděny pouze s metastabilními germoleny.^[22] Stabilní germiran tak bylo možné připravit až použitím stericky náročnějšího 2,5-dimethylhexa-2,3,4-trieny (viz schéma 20, str. 33).^[41b]

Vzhledem k tomu, že sterickou objemnost germolenu **1** dostatečně zajišťuje již boroguanidinátový ligand, byly za substráty vybrány reaktivní alleny $H_2C=C=C(Me)_2$ a $H_2C=C=CH(OMe)$ (Schéma 57) i elektronově deficitní N-methylmaleinimid (Schéma 58). Reakce s těmito sloučeninami byly prováděny za laboratorní teploty v benzenu a ve stechiometrickém poměru 2:1 ve prospěch germolenu **1**.

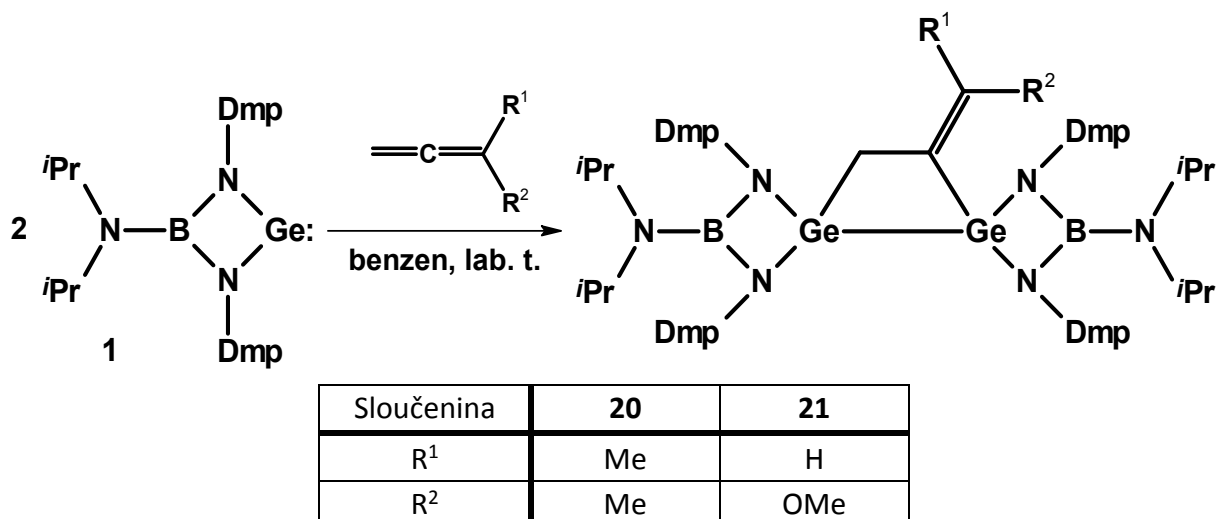


Schéma 57: Příprava 1,2-digermycyclobutanových sloučenin **20** a **21**

Oproti germiranovým produktům zmíněným výše, sloučeniny **20** a **21** připravené reakcí germylenu **1** s příslušnými alleny obsahovaly ve své struktuře čtyřčlenný 1,2-digermycyclobutanový kruh (Schéma 57). V obou případech se tedy jedná o produkty [2+2+2] cykloadiční reakce, přičemž do reakce byla zapojena pouze jedna, a to terminální dvojná vazba, zatímco druhá dvojná vazba zůstala zachována. Tato skutečnost je v souladu s průběhem reakcí popsaných v literatuře.^[22] Analogický 1,2-digermycyclobutanový kruh byl nalezen i ve struktuře sloučeniny **22**, připravené reakcí N-methylmaleinimidu s germylem **1** (Schéma 58). I zde tedy došlo k [2+2+2] cykloadici.

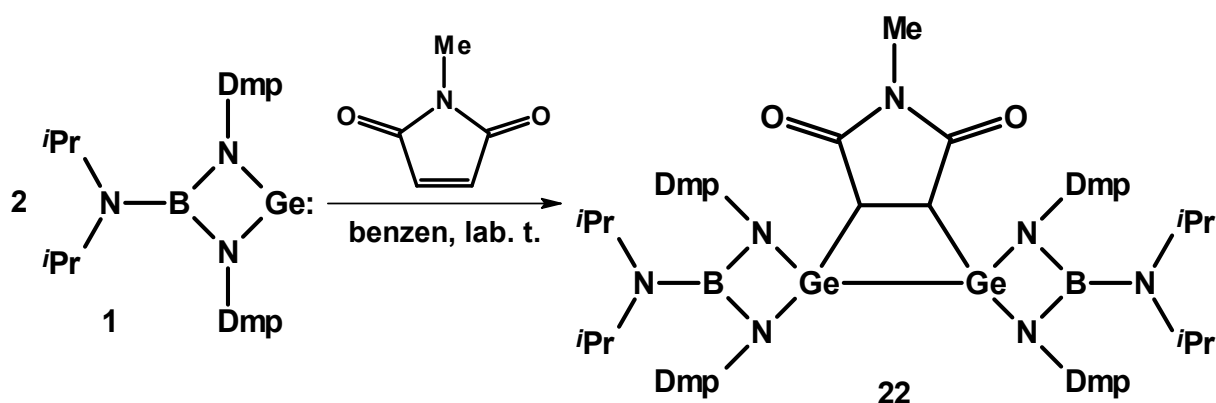


Schéma 58: Příprava 1,2-digermycyclobutanové sloučeniny **22**

Všechny připravené sloučeniny **20** až **22** byly izolovány v rozmezí výtěžků 23 – 70 % jako bezbarvé krystaly. Všechny tyto sloučeniny, rozpustné v alifatických rozpouštědlech a dobře rozpustné v aromatických rozpouštědlech, byly charakterizovány pomocí roztokové ¹H a ¹³C{¹H} NMR spektroskopie v C₆D₆ s využitím 2D NMR technik a infračervené a Ramanovy

spektroskopie. Molekulová struktura sloučenin **21** byla stanovena pomocí rentgenostrukturní difrakční analýzy.

Tabulka 11: Vybrané ^1H a $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR parametry skupin [ppm, C_6D_6] sloučenin **20** až **22**

Sloučenina	<i>iPr-CH</i>		Dmp- CH_3		$\text{H}_2\text{C-C=C}$	
	$\delta(^1\text{H})$	$\delta(^{13}\text{C}\{^1\text{H}\})$	$\delta(^1\text{H})$	$\delta(^{13}\text{C}\{^1\text{H}\})$	$\delta(^1\text{H})$	$\delta(^{13}\text{C}\{^1\text{H}\})$
20	3,15	46,1; 46,3	2,35; 2,39; 2,41; 2,44	20,1; 20,2; 20,8; 20,9	2,14	31,3 (H_2C); 139,9; 147,0
21	3,16	46,0; 46,2	2,33; 2,35; 2,44; 2,58	19,9; 20,0; 20,2; 20,3	2,06	27,4 (H_2C); 116,3; 153,7 (CH)
22	3,10	46,1	2,11; 2,17; 2,67; 2,81	20,0; 20,4; 20,6; 21,0	<i>HC-CH</i>	
					2,68	49,2

Počet signálů a jejich chemické posuny náležící boraguanidinátovým ligandům odpovídaly navrženým strukturám sloučenin **20** až **22** (Tabulka 11) a jsou také velmi podobné těm v analogických 1,2-digermacyklobut-3-enových sloučeninách popsanych výše.

Z ^1H NMR spekter sloučenin **20** a **21** bylo hlavně patrné zapojení terminální dvojně vazby původního allenu $\text{H}_2\text{C}=\text{C}$ do reakce, což dokládaly především signály H_2C skupiny s chemickým posunem 2,14 a 2,06 ppm, které jsou tak výrazně posunuty k vyšším polím v porovnání s výchozími alleny $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{C}(\text{Me})_2$ (4,59 ppm) a $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}(\text{OMe})$ (5,25 ppm). ^1H a $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spektra těchto sloučenin navíc obsahovala signály methylových skupin u sloučeniny **20** (^1H : 1,26 a 2,03 ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$: 23,7 a 29,1 ppm), resp. CH_3O skupiny sloučeniny **21** (^1H : 2,86 ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$: 59,1 ppm). V případě sloučeniny **21** byl detekován i triplet s chemickým posunem 5,60 ppm odpovídající CH skupině. Celý skelet $\text{H}_2\text{C}-\text{C}=\text{C}$ byl v $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spektru zastoupen v obou případech sadou tří signálů, přičemž jejich chemické posuny taktéž dokládaly přítomnost alifatické CH_2 (31,3, resp. 27,4 ppm) skupiny a zachování původně vnitřní dvojně vazby $\text{C}=\text{C}$ (139,9 a 147,0 ppm, resp. 116,3 a 153,7 ppm) allenů (Tabulka 11).

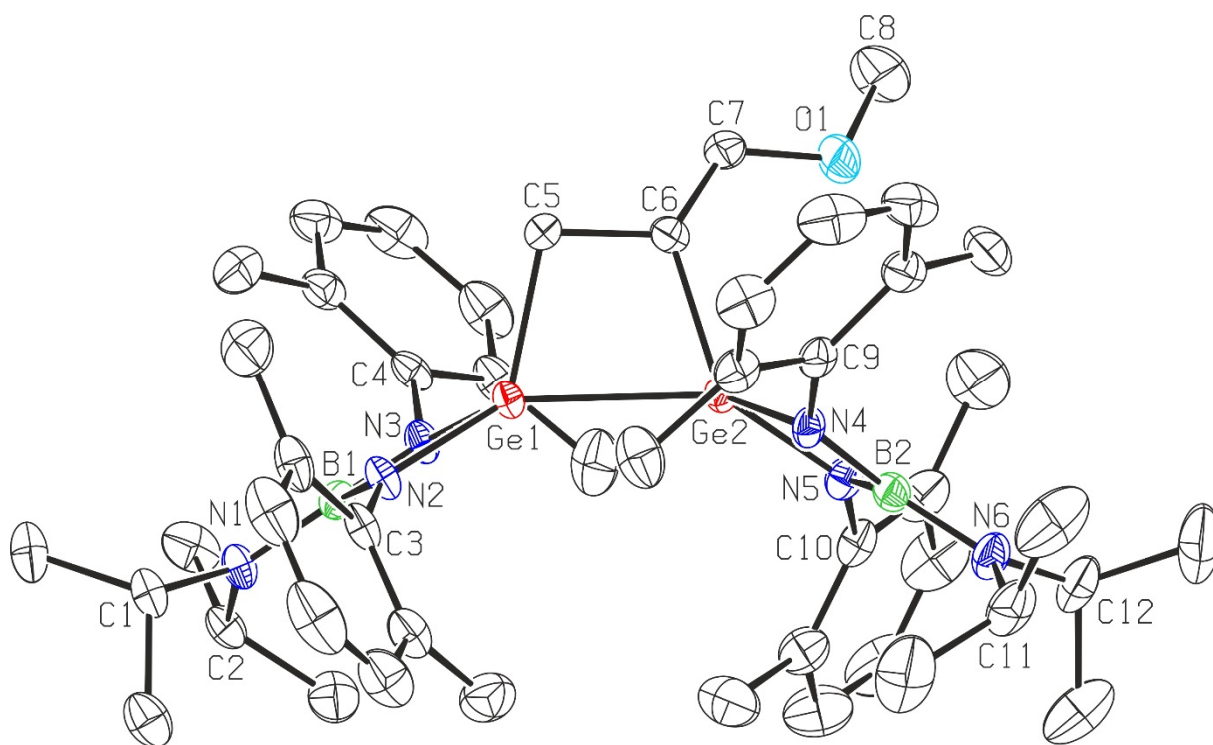
I přes absenci vhodného monokrystalického materiálu sloučeniny **22** byla její struktura jednoznačně určena pomocí NMR spektroskopie. Především singlet v ^1H NMR spektru s chemickým posunem 2,68 ppm a integrální intenzitou 2 odpovídal HC-CH vodíkům vázaným na atomy uhlíků C_2Ge_2 kruhu (Tabulka 11). Tato hodnota chemického posunu je navíc srovnatelná s hodnotou 2,70 ppm, která byla nalezena pro tyto vodíky u analogické sloučeniny $(\text{Dis})_2\text{Ge}(\text{C}_5\text{H}_5\text{NO}_2)$ popsané v literatuře^[41b], ale značně posunuta k vyšším polím v porovnání

s výchozím imidem (5,77 ppm). Singlet pro atomy uhlíku této HC-CH skupiny byl v $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spektru sloučeniny **22** nalezen při 49,2 ppm (Tabulka 11), zatímco ve výchozím imidu při 133,8 ppm. Obdobně lze srovnat i signál v $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spektru odpovídající atomům uhlíků tvořící ve sloučenině **22** C=O vazby (172,5 ppm) se signálem ve výchozím imidu (170,7 ppm) a u výše zmíněné sloučeniny $(\text{Dis})_2\text{Ge}(\text{C}_5\text{H}_5\text{NO}_2)$ (173,9 ppm)^[41b], což potvrzuje zachování C=O skupiny ve sloučenině **22**. V spektrech sloučeniny **22** byl navíc nalezen signál s chemickým posunem 1,97 ppm a integrální intenzitou 3 (^1H NMR) a signál s posunem 24,4 ppm (^{13}C NMR) odpovídající NCH_3 skupině.

Tabulka 12: Vlnočty pásů [cm^{-1}] odpovídající vibračním vazby C=C nebo C=O ve sloučeninách **20** až **22**

Sloučenina	$\nu(\text{C}=\text{C})$		$\nu(\text{C}=\text{O})$	
	IČ	Ra	IČ	Ra
20	1622w	1623m	-	-
21	1630m	1629m	-	-
22	-	-	1757m, 1692s	1759m

Pro vibraci exocyklické dvojně vazby C=C byly v infračervených spektrech sloučenin **20** a **21** nalezeny pásy nízké až střední intenzity s vlnočtem 1622, resp. 1630 cm^{-1} (Tabulka 12), které jsou tak oproti poloze pásu antisymetrické valenční vibrace vazeb C=C=C (okolo 1950 cm^{-1})^[78] ve výchozích allenech značně posunuty. Infračervené spektrum sloučeniny **22** obsahovalo dva hlavní pásy odpovídající symetrické (1757 cm^{-1}) a antisymetrické (1692 cm^{-1}) vibraci vazby C=O (Tabulka 12). V infračervených spektrech výchozího N-methylmaleinimidu se pásy vibrace vazby C=O nachází při 1751 (ν_s) a 1701 cm^{-1} (ν_a) a pás odpovídající vibraci vazby C=C při 1586 cm^{-1} .^[79] Právě nepřítomnost pásu okolo 1580 cm^{-1} v infračerveném spektru sloučeniny **22** dokládá zapojení vazby C=C do reakce. V Ramanově spektru téže sloučeniny byla symetrická vibrace vazby C=O dokumentována středně intenzivním pásem při 1759 cm^{-1} (Tabulka 12), přičemž symetrická vibrace této vazby zde nebyla pozorována.



Délka vazby [Å] (21)					
B1-N1	1,408(5)	B2-N4	1,468(5)	Ge1-Ge2	2,4496(4)
B1-N2	1,466(5)	B2-N5	1,472(5)	C5-C6	1,511(4)
B1-N3	1,473(5)	B2-N6	1,415(5)	C6-C7	1,321(5)
N2-Ge1	1,855(3)	N4-Ge2	1,855(3)	C7-O1	1,359(5)
N3-Ge1	1,860(3)	N5-Ge2	1,852(3)	O1-C8	1,426(6)
Ge1-C5	1,992(3)	Ge2-C6	1,972(3)		

Mezivazebný úhel [°] (21)					
N2-B1-N3	102,9(3)	N4-B2-N5	102,7(3)	Ge1-C5-C6	98,9(2)
B1-N2-Ge1	90,6(2)	B2-N4-Ge2	90,4(2)	C5-C6-Ge2	105,4(2)
B1-N3-Ge1	90,12(19)	B2-N5-Ge2	90,4(2)	C6-Ge2-Ge1	73,75(9)
N2-Ge1-N3	76,44(11)	N4-Ge2-N5	76,52(11)	Ge2-Ge1-C5	76,90(8)
N2-Ge1-Ge2	141,19(8)	N4-Ge2-Ge1	124,84(8)	C5-C6-C7	124,6(3)
N3-Ge1-Ge2	124,78(8)	N5-Ge2-Ge1	137,83(9)	Ge2-C6-C7	129,2(3)
N2-Ge1-C5	125,47(12)	N4-Ge2-C6	119,75(13)	C6-C7-O1	121,4(3)
N3-Ge1-C5	114,49(13)	N5-Ge2-C6	131,24(13)	C7-O1-C8	115,0(3)

Obr. 13: Molekulová struktura sloučeniny **21**, vybrané vazebné vzdálenosti [Å] a mezivazebné úhly [°]. Pro přehlednost jsou vodíkové atomy vynechány. Termální elipsoidy reprezentující jednotlivé atomy jsou zobrazeny s 50% pravděpodobností.

Molekulová struktura obdržena pouze u sloučeniny **21** (Obr. 13) potvrdila strukturu navrženou pomocí analýzy ^1H a $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spekter. Centrální kruh C_2Ge_2 , který by se dal popsat jako deformovaný lichoběžník s ostrými úhly ($76,90(8)$ a $73,75(9)^\circ$) u atomů germania a tupými úhly u atomů uhlíku ($98,9(2)$ a $105,4(2)^\circ$), vykazuje značnou odchylku od planarity s torsním úhlem C5-Ge1-Ge2-C6 o velikosti $-13,03(15)^\circ$. Vazba Ge-Ge ($2,4496(4)$ Å) v centrálním C_2Ge_2 kruhu je nepatrně prodloužena oproti očekávané hodnotě pro jednoduchou vazbu ($\Sigma_{\text{kov}}(\text{Ge,Ge}) = 2,42$ Å)^[75]. Naopak délky vazeb C5-C6 ($1,511(4)$ Å) a C6=C7 ($1,321(5)$ Å) odpovídají hodnotě $\Sigma_{\text{kov}}(\text{C,C}) = 1,50$ Å^[75] pro jednoduchou vazbu, resp. $\Sigma_{\text{kov}}(\text{C,C}) = 1,34$ Å^[75] pro dvojnou vazbu.

3.5. Reaktivita sloučeniny 1 vůči nenasyčeným sloučeninám dusíku.

V rámci této disertační práce byly využity nenasyčené sloučeniny dusíku obsahující ve své struktuře formálně násobnou vazbu dusík-uhlík, tedy isonitrily R-NC a sloučeniny obsahující systém kumulovaných násobných vazeb (isokyanáty R-NCO, isothiokyanáty R-NCS a azid Ad-N_3).^{***} Jednotlivé typy sloučenin budou dále diskutovány odděleně.

3.5.1. Isonitrily R-NC

Isonitrily R-NC, jakožto silné donory, velmi ochotně interagují skrze svůj volný elektronový pár na atomu uhlíku s Lewisovsky kyselým vakantním p_π orbitalem lokalizovaným na centrálním atomu germania. Touto donor-akceptorovou interakcí zároveň může ve vzniklém aduktu docházet k aktivaci vazby C-N, která v následných reakcích snadno podléhá štěpení nebo C-C couplingu s druhou molekulou isonitrilu (viz schéma 33, str. 40).^[59]

Pro reakci germylenu **1** byl nejprve vybrán $t\text{Bu-NC}$, přičemž tato reakce probíhala v toluenu a ve stechiometrickém poměru 1:1 (Schéma 59). Touto reakcí byla připravena sloučenina **23**, která ve své struktuře obsahuje kyanidový fragment Ge-C \equiv N (Schéma 59). Při této reakci tak došlo ke štěpení vazby N-C v původním isonitrilu a oxidativní adici obou fragmentů na centrální atom germania. Obdobná reakce vedoucí k analogické sloučenině je v literatuře popsána pouze u bis(amino)silylenu^[80a], zatímco v případě germylenů tomu tak, dle našich znalostí, není.

^{***} Tento zápis molekul nenasyčených sloučenin dusíku je čistě formální. Nereflektuje tak skutečné vazebné uspořádání, parciální náboje ani volné elektronové páry na heteroatomech v těchto sloučeninách a je používán pouze pro zjednodušení, namísto jinak komplikovaného znázornění pomocí několika možných rezonančních struktur.

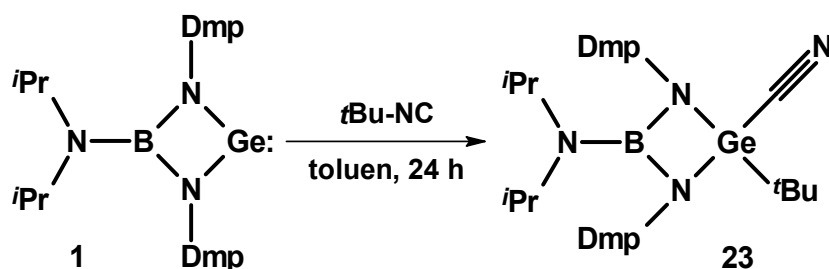


Schéma 59: Příprava sloučeniny **23** obsahující kyanidový fragment Ge-C≡N

Sloučenina **23** byla, z důvodu její vysoké rozpustnosti v alifatických i aromatických rozpouštědlech, izolována s výtěžkem pouze 20 % jako krystaly světle žluté barvy. Ovšem NMR analýza reakční směsi potvrdila prakticky kvantitativní průběh reakce. Její struktura byla charakterizována pomocí roztokové ^1H , ^{11}B a $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spektroskopie v C_6D_6 s využitím 2D NMR technik a infračervené a Ramanovy spektroskopie. Molekulová struktura sloučeniny **23** byla pak jednoznačně určena pomocí rentgenostrukturní difrakční analýzy.

Tabulka 13: Vybrané ^1H a $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR parametry skupin [ppm, C_6D_6] sloučenin **23** až **25**

Sloučenina	<i>iPr-CH</i>		Dmp- CH_3		$\text{C}\equiv\text{N}$
	$\delta(^1\text{H})$	$\delta(^{13}\text{C}\{^1\text{H}\})$	$\delta(^1\text{H})$	$\delta(^{13}\text{C}\{^1\text{H}\})$	$\delta(^{13}\text{C}\{^1\text{H}\})$
23	3,16; 3,21	46,4; 46,5	2,42; 2,76	20,1, 20,6	124,6
24^{a)}	<u>3,13</u> ; 3,31; 3,50	<u>45,6</u> ; 46,7; 48,9	<u>2,44</u> ; 2,75	<u>20,5</u> ; 21,1; 21,7; 22,3	151,3
25^{a)}	<u>3,13</u> ; 3,32; 3,51	<u>45,6</u> ; 46,6; 48,8	<u>2,44</u> ; 2,76	<u>20,5</u> ; 21,1; 21,2; 21,9; 22,3	151,5

^{a)} Podtržené signály zahrnují nebo přímo náleží skupinám boroguanidinátového ligandu ve volném germylenu **1**.

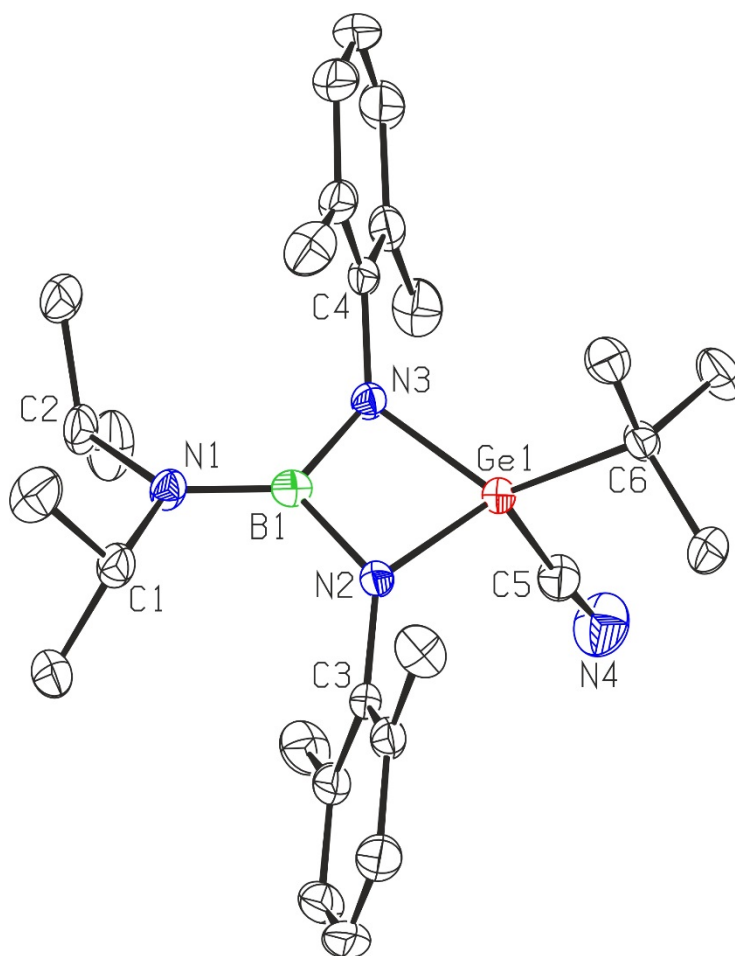
Jediná sada signálů nalezená v ^1H NMR spektru sloučeniny **23** potvrzovala její navrženou strukturu. V alifatické části nalezený rozšířený komplexní signál, s chemickým posunem 0,83 ppm a integrální intenzitou 21, zahrnoval jednak signály dvanácti protonů *iPr-CH₃* skupin, ale i signály devíti protonů *tBu-CH₃* skupin. Dvojice singletů, každý s integrální intenzitou 6, nalezených při hodnotě chemického posunu 2,42 a 2,76 ppm odpovídala protonům neekvivalentních Dmp- CH_3 skupin (Tabulka 13). Aromatická část ^1H NMR spektra pak obsahovala pouze očekávanou sadu signálů pro boroguanidinátový ligand s celkovou integrální intenzitou 6. Také $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spektra sloučeniny **23** obsahovala jedinou sadu signálů. Neekvivalentní Dmp- CH_3 skupiny byly zastoupeny dvojicí signálů s chemickým posunem 20,1 a 20,6 ppm (Tabulka 13). Signály reprezentující *tBu* skupinu byly nalezeny při

25,8 (*t*Bu-CH₃) a 33,4 ppm (*t*Bu-C). V aromatické části ¹³C{¹H} NMR spektra byl pak nalezen singlet s chemickým posunem 124,6 ppm, který odpovídal atomu uhlíku v C≡N skupině (Tabulka 13). Přítomnost vazby C≡N ve sloučenině **23** byla jasně patrná i z infračervených a Ramanových spekter, ve kterých byl nalezen pás s vlnočtem 2170, resp. 2173 cm⁻¹ (Tabulka 14), zatímco volný *t*Bu-NC absorbuje při 2135 cm⁻¹. Tyto pásy, typické pro vibraci vazby C≡N, byly nalezeny i ve spektrech obdobných kyanidových komplexů.^[78]

Tabulka 14: Vlnočty pásů [cm⁻¹] odpovídající vibraci vazby C≡N ve sloučeninách **23** až **25**

Sloučenina	ν(C≡N)	
	IČ	Ra
23	2170w	2173m
24	2195m	2193vs
25	2189w	2186vs

Struktura sloučeniny **23** byla potvrzena také rentgenostrukturní difrakční analýzou (Obr. 14). Koordináční polyedr na centrálním atomu germania lze popsat jako deformovaný tetraedr s průměrnou hodnotou mezivazebných úhlů 109,24°. Délky vazeb Ge1-N (Tabulka 15) v centrálním BGeN₂ kruhu jsou nepatrně kratší než hodnoty Σ_{kov}(Ge,N) = 1,92 Å^[75] pro jednoduchou vazbu. Délky vazeb Ge1-C (1,968(2) a 1,959(2) Å) a vazby C5-N4 (1,129(3) Å) v terminální kyanoskupině (Tabulka 15) jsou srovnatelné s hodnotou Σ_{kov}(Ge,C) = 1,96 Å^[75] pro jednoduchou vazbu, resp. Σ_{kov}(C,N) = 1,14 Å^[75] pro trojnou vazbu. Vazebný úhel Ge1-C5-N4 pak má velikost 175,1(2)° (Tabulka 15). Obdobné vazebné uspořádání lze nalézt například v kyanidovém komplexu (Dis)₂Ge(CN)₂, ve kterém jsou vazby Ge-C(N) dlouhé 1,944(7), resp. 1,956(6) Å, vazba C-N v kyanidovém ligandu má délku 1,121(10) Å a velikost mezivazebného úhlu Ge-C≡N je 173,8(6)°.^[80b]



Délka vazby [Å] (23)					
B1-N1	1,407(3)	N2-Ge1	1,8407(17)	Ge1-C5	1,968(2)
B1-N2	1,474(3)	N3-Ge1	1,8453(16)	Ge1-C6	1,959(2)
B1-N3	1,472(3)			C5-N4	1,129(3)
Mezivazebný úhel [°] (23)					
N2-B1-N3	102,34(16)	N2-Ge1-C5	111,09(8)	C6-Ge1-C5	104,04(9)
B1-N2-Ge1	90,35(12)	N2-Ge1-C6	125,61(8)	Ge1-C5-N4	175,1(2)
B1-N3-Ge1	90,23(12)	N3-Ge1-C5	113,74(8)		
N2-Ge1-N3	77,01(7)	N3-Ge1-C6	123,96(8)		

Obr. 14: Molekulová struktura sloučeniny **23**, vybrané vazebné vzdálenosti [Å] a mezivazebné úhly [°]. Pro přehlednost jsou vodíkové atomy vynechány. Termální elipsoidy reprezentující jednotlivé atomy jsou zobrazeny s 50% pravděpodobností.

Tabulka 15: Porovnání vybraných vazebných vzdáleností a mezivazebných úhlů ve strukturách sloučenin **23** až **25**

Sloučenina	Délka vazby [Å]				Mezivazebný úhel [°] Ge-C≡N
	Ge-N	Ge-C	C≡N	Ge-Ge	
23	1,8407(17); 1,8453(16)	1,968(2); 1,959(2)	1,129(3)	-	175,1(2)
24	1,874(3); 1,883(3) 1,871(2); 1,913(2)	2,098(3)	1,146(4)	2,4679(5)	165,9(3)
25	1,889(4); 1,868(4) 1,872(4); 1,905(4)	2,056(6)	1,157(8)	2,4753(8)	169,7(5)

Vzhledem k zajímavému průběhu reakce vedoucí k produktu **23** byly provedeny reakce s dalšími dvěma isonitridy R-NC (R = Cy nebo Ad) (Schéma 60). Při použití těchto stericky náročnějších cyklohexyl nebo adamantyl substituovaných isonitridů R-NC ovšem nedocházelo ke vzniku očekávaných analog sloučeniny **23** (Schéma 59). Z reakčních směsí však bylo možné krystalizací vyizolovat sloučeniny **24** a **25**, které ve své struktuře obsahují dvě jednotky výchozího germylenu **1** uspořádané do centrálního pětičlenného kruhu BGe₂N₂ tvořeného, mimo jiné, dvěma atomy germania ve formálně rozdílném oxidačním stavu (IV+ a II+), přičemž daný R-NC je zde pouze koordinován k atomu dvoumocného germania (Schéma 60).

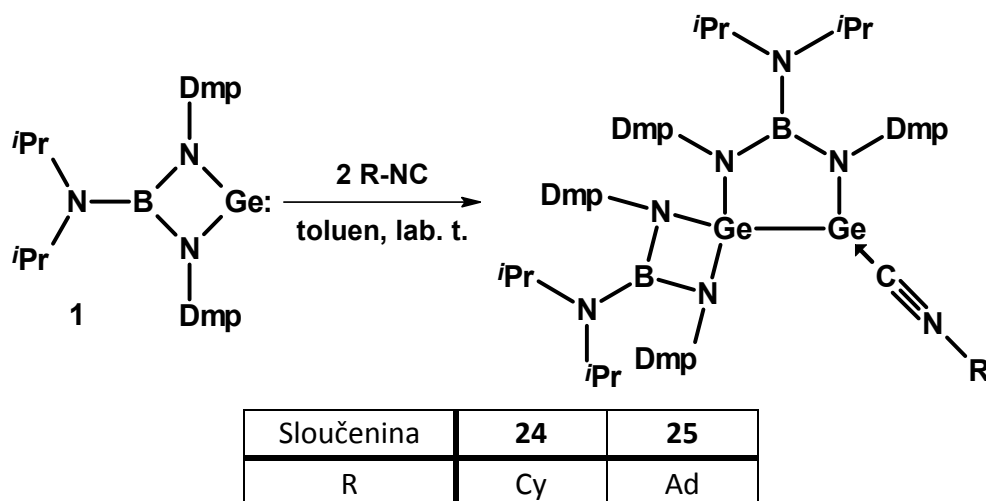
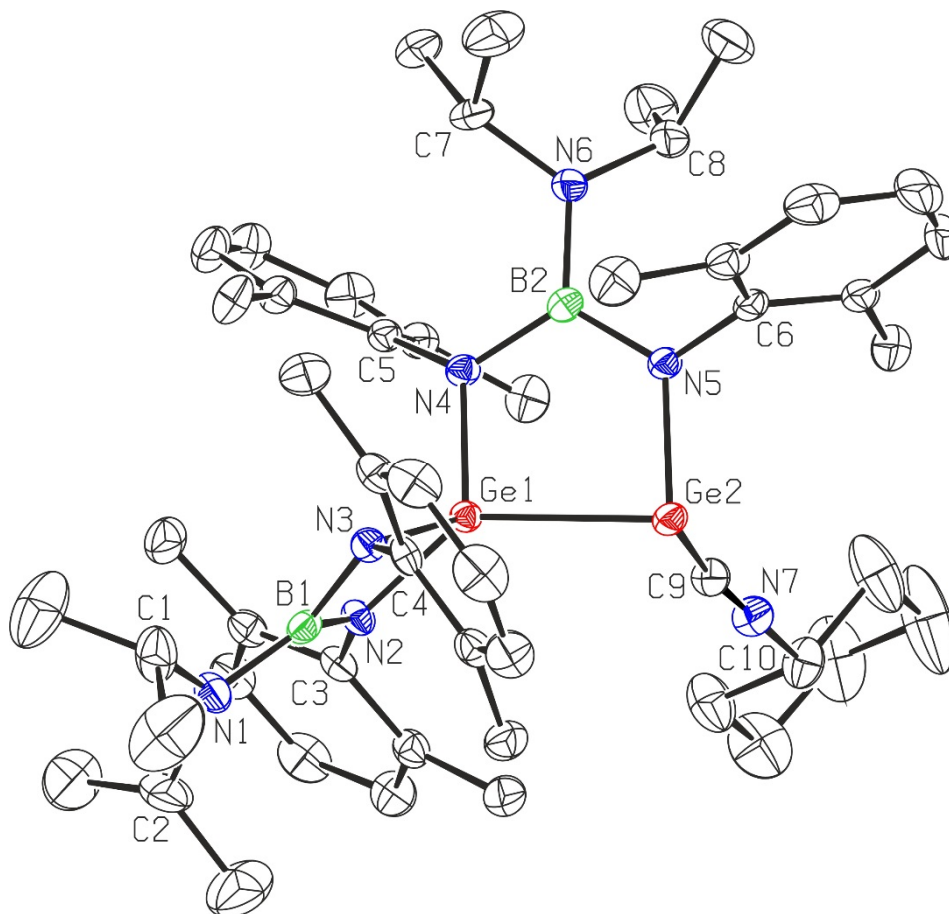


Schéma 60: Příprava neobvyklých sloučenin **24** a **25**

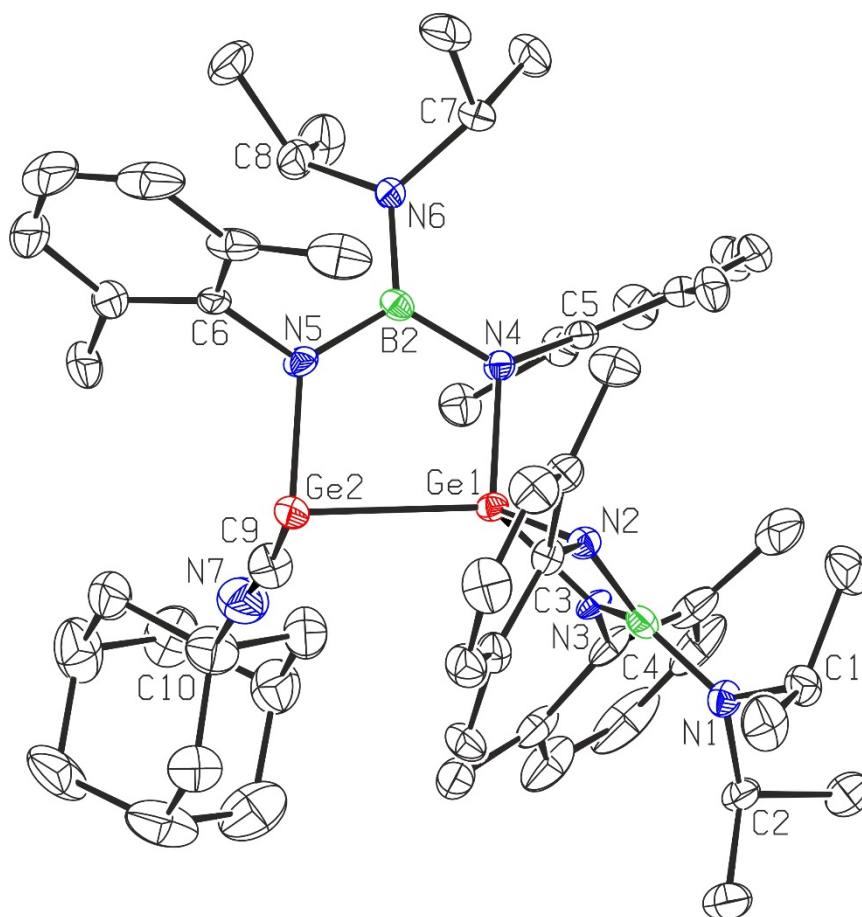
Připravené sloučeniny **24** a **25** byly izolovány v dobrém výtěžku 45, resp. 54 % jako krystaly žluté až žlutooranžové barvy. Molekulová struktura byla u obou sloučenin jednoznačně určena pomocí rentgenostrukturní difrakční analýzy.

Obdržené molekulové struktury sloučenin **24** (Obr. 15) a **25** (Obr. 16) odhalily zcela rozdílné vazebné uspořádání, než bylo nalezeno ve sloučenině **23** (Obr. 14). V centrálním pětičlenném kruhu BGe₂N₂, který je téměř planární, je pouze atom germania Ge1 stále N,N-chelatován boraguanidinátovým ligandem, zatímco druhý atom germania Ge2 je k můstkujícímu boraguanidinátovému fragmentu vázán pouze monodentátně. Vzhledem k přítomnosti volného elektronového páru na atomu Ge2 lze jeho koordinační geometrii popsat jako deformovanou trigonální pyramidu se součtem mezivazebných úhlů 273,9 (**24**), resp. 272,65° (**25**) (ideální hodnota je 270°). Koordinační polyedr na atomu germania Ge1 je deformovaným tetraedrem s průměrným mezivazebným úhlem 110,01, resp. 109,76°. Úhel mezi rovinou centrálního BGe₂N₂ kruhu a rovinou BGeN₂ ligandu je 84,57, resp. 84,41°. Sterická repulze mezi oběma ligandy je patrná z délek vazeb Ge-N, pohybujících se v rozmezí 1,868(4) až 1,913(2) Å, které jsou tak prodloužené oproti očekávané hodnotě (viz tabulka 15, porovnání se sloučeninou **23**) a jejichž délka tak mnohem lépe odpovídá hodnotě $\Sigma_{\text{kov}}(\text{Ge},\text{N}) = 1,92 \text{ Å}^{[75]}$ pro jednoduchou vazbu. Atom Ge2 dále tvoří vazbu s atomem Ge1, která je dlouhá 2,4679(5), resp. 2,4753(8) Å (Tabulka 15), a je navíc koordinován příslušným isonitrilem R-NC skrze volný elektronový pár na atomu uhlíku C9. Tato donor-akceptorová interakce je definována vazebnou délkou 2,098(3), resp. 2,056(6) Å (Tabulka 15), což je delší než $\Sigma_{\text{kov}}(\text{Ge},\text{C}) = 1,96 \text{ Å}^{[75]}$ pro jednoduchou vazbu. Úhel N4-Ge2-C9 (**24**), resp. N5-Ge2-C9 (**25**) činí 91,22(10), resp. 90,33(16)°. Z těchto úhlů tak jednoznačně vyplývá, že se isonitrily R-NC jsou koordinovány do původně vakantního p_{π} orbitalu atomu germania Ge2. Obdobná hodnoty ($|\angle \text{B1-Ge1-N1}| = 98,97(6)^\circ$) byla pozorována i u strukturně analogického uspořádání ve sloučenině [(iPr)₂NB(NDmp)₂]Ge(DMAP) (Obr. 17) připravené dříve.^[81] Délka vazby C9-N7 (Tabulka 15) ve sloučeninách **24** a **25** je v dobrém souladu s $\Sigma_{\text{kov}}(\text{C},\text{N}) = 1,14 \text{ Å}^{[75]}$ pro trojnou vazbu. Mezivazebný úhel Ge2-C9-N7 má hodnotu 165,9(3), resp. 169,7(5)° (Tabulka 15).



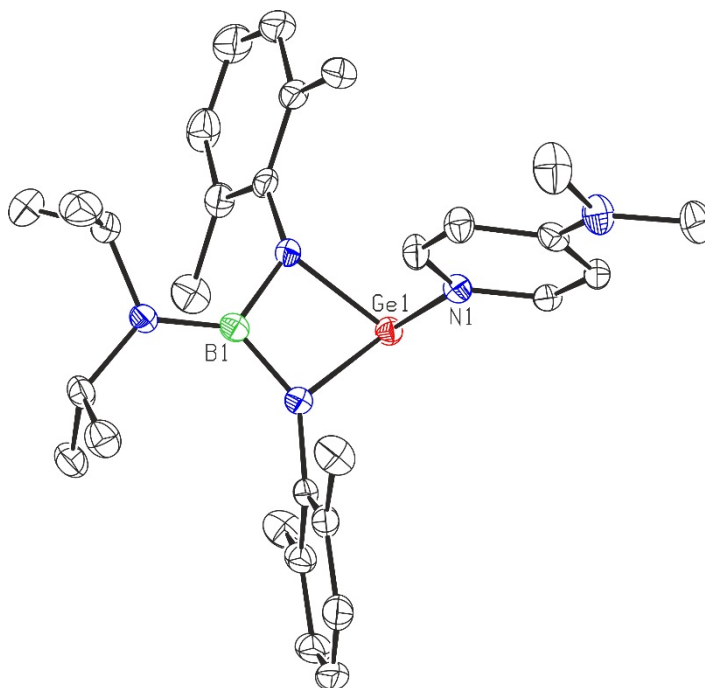
Délka vazby [Å] (24)					
B1-N1	1,416(5)	B2-N4	1,456(4)	Ge1-Ge2	2,4679(5)
B1-N2	1,459(5)	B2-N5	1,462(4)	Ge2-C9	2,098(3)
B1-N3	1,478(4)	B2-N6	1,448(4)	C9-N7	1,146(4)
N2-Ge1	1,874(3)	N4-Ge1	1,871(2)	N7-C10	1,448(4)
N3-Ge1	1,883(3)	N5-Ge2	1,913(2)		
Mezivazebný úhel [°] (24)					
N2-B1-N3	102,9(3)	N4-B2-N5	117,9(2)	Ge1-Ge2-C9	92,58(9)
B1-N2-Ge1	91,21(19)	B2-N4-Ge1	115,60(19)	N5-Ge2-C9	96,42(11)
B1-N3-Ge1	90,3(2)	B2-N5-Ge2	124,65(19)	Ge2-C9-N7	165,9(3)
N2-Ge1-N3	78,38(11)	N2-Ge1-Ge2	137,05(8)	C9-N7-C10	177,8(3)
N2-Ge1-N4	116,82(11)	N3-Ge1-Ge2	116,33(8)		
N3-Ge1-N4	115,72(11)	N4-Ge1-Ge2	95,79(7)		
		N5-Ge2-Ge1	84,90(7)		

Obr. 15: Molekulová struktura sloučeniny **24**, vybrané vazebné vzdálenosti [Å] a mezivazebné úhly [°]. Pro přehlednost jsou vodíkové atomy vynechány. Termální elipsoidy reprezentující jednotlivé atomy jsou zobrazeny s 50% pravděpodobností.



Délka vazby [Å] (25)					
B1-N1	1,423(7)	B2-N4	1,463(7)	Ge1-Ge2	2,4753(8)
B1-N2	1,476(6)	B2-N5	1,460(6)	Ge2-C9	2,056(6)
B1-N3	1,448(7)	B2-N6	1,442(7)	C9-N7	1,157(8)
N2-Ge1	1,889(4)	N4-Ge1	1,872(4)	N7-C10	1,464(8)
N3-Ge1	1,868(4)	N5-Ge2	1,905(4)		
Mezivazebný úhel [°] (25)					
N2-B1-N3	103,0(4)	N4-B2-N5	117,0(4)		
B1-N2-Ge1	90,0(3)	B2-N4-Ge1	115,5(3)	Ge1-Ge2-C9	92,65(17)
B1-N3-Ge1	91,7(3)	B2-N5-Ge2	126,1(3)	N5-Ge2-C9	96,1(2)
N2-Ge1-N3	75,01(18)	N2-Ge1-Ge2	120,88(11)	Ge2-C9-N7	169,7(5)
N2-Ge1-N4	118,48(16)	N3-Ge1-Ge2	133,10(11)	C9-N7-C10	176,5(6)
N3-Ge1-N4	114,89(16)	N4-Ge1-Ge2	96,20(12)		
		N5-Ge2-Ge1	83,90(12)		

Obr. 16: Molekulová struktura sloučeniny **25**, vybrané vazebné vzdálenosti [Å] a mezivazebné úhly [°]. Pro přehlednost jsou vodíkové atomy vynechány. Termální elipsoidy reprezentující jednotlivé atomy jsou zobrazeny s 50% pravděpodobností.



Obr. 17: Molekulová struktura sloučeniny $[(iPr)_2NB(NDmp)_2]Ge(DMAP)^{[81]}$

Sloučeniny **24** a **25** byly charakterizovány v pevné fázi také pomocí infračervené a Ramanovy spektroskopie. V infračervených spektrech byly nalezeny pásy nízké až střední intenzity při 2195, resp. 2189 cm^{-1} a v Ramanových spektrech velmi intenzivní pásy při 2193, resp. 2186 cm^{-1} (Tabulka 14), které jsou typické pro vibraci vazby $N\equiv C$. Z porovnání s absorpčními pásy vazby $N\equiv C$ v infračervených spektrech výchozích sloučenin (Cy- $N\equiv C$: 2138 cm^{-1} , Ad- $N\equiv C$: 2123 cm^{-1}) jasně vyplývá posun těchto pásů u sloučeniny **24** a **25** k vyšším vlnočtům, a to o 57, resp. 66 cm^{-1} . Tento posun tak indikuje zvýšení podílu iontové formy slabě vázané isonitrilové skupiny, kterou lze vyjádřit rezonanční strukturou $IC\equiv N^+-R$, na interakci s atomem germania. Touto interakcí se v koordinovaném isonitrilu posiluje σ vazba C-N, čímž se zvyšuje její silová konstanta, a tedy dochází ke zvýšení vlnočtu vibrace vazby $N\equiv C$.^[78] Tato zjištění velmi dobře korespondují s vlnočtem 2132 cm^{-1} nalezeným v infračerveném spektru analogického komplexu $(Ar^{Mes})_2GeH(C\equiv N)$.^[59]

Struktura sloučenin **24** a **25** byla studována i v roztoku, konkrétně rozpuštěním monokrystalů po rentgenostrukturní difrakční analýze v C_6D_6 , a to pomocí 1H a $^{13}C\{^1H\}$ NMR spektroskopie. Avšak naměřená spektra neodpovídala počtem signálů ani jejich chemickými posuny spektrům očekávaným u sloučenin takovéto struktury. Analýzou těchto spekter bylo následně zjištěno, že sloučeniny **24** a **25** se v roztoku rozpadají na dvě sloučeniny (Schéma 61), přičemž jedna sada signálů byla přiřazena volnému germylenu **1** a druhá nové sloučenině **24a**,

resp., **25a** (Tabulka 13). Obě sady signálů pak, v ^1H NMR spektrech, byly obdrženy ve vzájemném poměru integrálních intenzit 1:1.

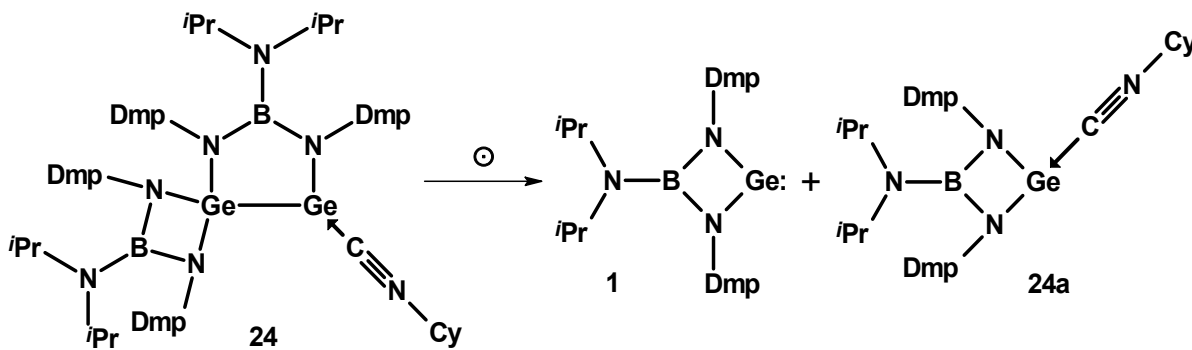


Schéma 61: Rozpad vybrané sloučeniny **24** v roztoku

Germylene **1** byl v ^1H NMR spektrech sloučenin **24** a **25** zastoupen třemi signály v alifatické části (0,83; 2,44 a 3,13 ppm) a dvěma signály v aromatické části (6,92 a 7,11 ppm), přičemž jejich chemické posuny i integrální intenzity se zcela shodují se signály germylenu **1** popsány v literatuře^[37d]. V $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spektrech pak byl germylene zastoupen očekávanými sedmi singlety (20,5; 23,9; 45,6; 123,4; 128,8; 133,9 a 147,2 ppm).

Struktura sloučenin **24a** a **25a** byla objasněna ze zbývajících počtu signálů a z jejich integrálních intenzit v ^1H NMR spektrech z čehož vyplývalo, že tyto produkty obsahují pouze jeden boraguanidinátový ligand jehož skupiny jsou však magneticky neekvivalentní. Pro *i*Pr-CH skupiny tak byly nalezeny dva signály s integrálními intenzitami 1 (Tabulka 13), pro *i*Pr-CH₃ skupiny také dva signály s integrálními intenzitami 6 v rozmezí chemických posunů 0,72 až 1,18 ppm a pro Dmp-CH₃ skupiny dva signály s integrálními intenzitami 9 (značně rozšířený singlet s chemickým posunem 2,44 ppm) a 3 (Tabulka 13). V aromatické části ^1H NMR spekter náležely sloučeninám **24a** nebo **25a** vždy tři signály se souhrnnou integrální intenzitou 6. V $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spektrech pak, kromě osmi signálů v alifatické části a dvanácti signálů v aromatické části pro boraguanidinátový ligand, odpovídal sloučeninám **24a** nebo **25a** hlavně signál v oblasti nízkých polí (151,3, resp. 151,5 ppm) náležící atomu uhlíku skupiny $\text{C}\equiv\text{N}$ (Tabulka 13). Porovnání chemických posunů těchto signálů se signálem nalezeným ve $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spektru sloučeniny **23** (124,6 ppm) a signálem výchozích sloučenin (okolo 150 ppm) potvrdilo, že isonitril R-NC je ve sloučeninách **24a** (R = *t*Bu) a **25a** (R = Ad) k atomu germania pouze koordinován. Navíc hodnota tohoto chemického posunu velmi dobře odpovídá spektru analogického komplexu $(\text{Ar}^{\text{Mes}})_2\text{GeH}(\text{C}\equiv\text{N})$, kde byl signál pro koordinovanou $\text{C}\equiv\text{N}$ skupinu

detekován při 154,1 ppm.^[59] Jak ^1H NMR spektra tak i $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spektra navíc obsahovala jednu sadu signálů pro substituent R (Cy nebo Ad) v koordinovaném isonitrilu.

Tyto roztoky byly dále studovány i pomocí ^1H - ^1H EXSY NMR spekter, ze kterých jasně vyplývá, že mezi sloučeninou **1** (výchozí germylen) a adukty **24a**, resp. **25a** dochází k vzájemné dynamické rovnováze. Tento fakt indikuje, že z těchto směsí poté přednostně vykrytalizovaly sloučeniny **24** a **25**. Navíc ani v jednom z případů nebyla získána žádná evidence pro štěpení vazby C-N jak tomu bylo u sloučeniny **23** (Schéma 59).

Vzhledem k novým poznatkům byl následně pomocí ^1H NMR spektroskopie sledován i průběh reakce germylenu **1** s $t\text{Bu-NC}$ vedoucí ke sloučenině **23**. Bylo tak prokázáno, že v reakční směsi nejprve dochází ke koordinaci $t\text{Bu-NC}$ k atomu germania za vzniku aduktu **23a** (Schéma 63), který nebylo přes veškerou snahu možné izolovat a jehož struktura je pravděpodobně analogická s výše zmíněnými sloučeninami **24a** a **25a** (viz výše, schéma 61). Vazba N-C v koordinovaném isonitrilu, která je tímto aktivována, se následně štěpí a uvolněný $t\text{Bu}^+$ fragment zpětně atakuje atom germania za vzniku konečného produktu **23** (Schéma 62). Tomuto štěpení s vysokou pravděpodobností napomáhá i značná stabilita odstupujícího karbokationtu $t\text{Bu}^+$. Po 24 hodinách tak již není adukt **23a** v reakční směsi detekovatelný.

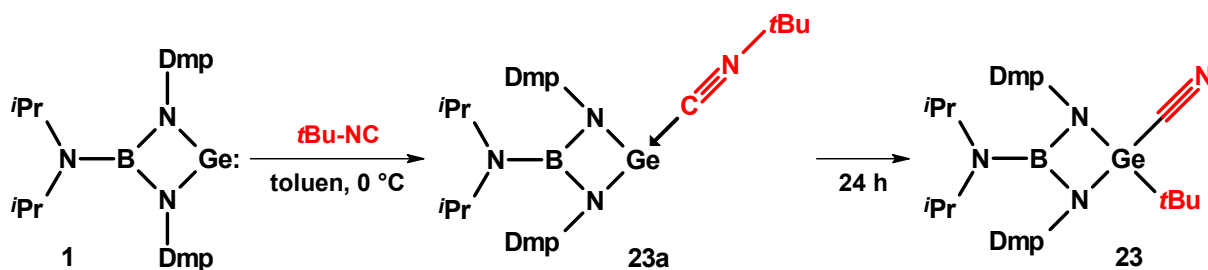


Schéma 62: Mechanismu vzniku sloučeniny **23** navržený dle naměřených ^1H NMR spekter

Přítomnost aduktu **23a** bylo možné sledovat i pomocí ^{11}B NMR spektroskopie, kdy ve spektrech byl, kromě signálu pro výchozí germylen **1** (29,6 ppm) a signálu pro sloučeninu **23** (25,8 ppm), pozorován vznik a následné mizení signálu s chemickým posunem 23,1 ppm odpovídajícímu právě aduktu **23a**. Navíc NMR analýza čerstvě připraveného aduktu **23a** prokázala značnou podobnost získaných spekter s výše popsanými **24a** a **25a**. Tudiž v ^1H NMR spektru aduktu **23a** byly nalezeny dva multiplety s integrálními intenzitami 1 a chemickým posunem 3,33 a 3,51 ppm odpovídající $i\text{Pr-CH}$ skupinám a dublet a rozšířený singlet při 0,69 resp. 0,96 ppm s integrálními intenzitami 6 odpovídající $i\text{Pr-CH}_3$ skupinám. Dmp- CH_3 skupiny náležící aduktu **23a** byly v tomto ^1H NMR spektru zastoupeny čtyřmi singlety s hodnotami

chemických posunů 2,39; 2,40; 2,46 a 2,72 ppm, každý s integrální intenzitou 3, což opět souhlasí s navrženou strukturou. Také $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spektrum aduktu **23a** obsahovalo analogickou sadu signálů. V alifatické části bylo nalezeno osm signálů pro boraguanidinátový ligand (Dmp-CH₃: 21,0; 21,1; 21,8 a 22,2 ppm, *i*Pr-CH₃: 24,7 a 26,2 ppm, *i*Pr-CH: 46,6 a 48,8 ppm) a dva signály pro *t*Bu substituent (*t*Bu-CH₃: 30,0 ppm, *t*Bu-C: 55,3 ppm). Aromatické uhlíky boraguanidinátového ligandu pak byly v tomto spektru zastoupeny očekávanými dvanácti signály (Dmp-C4: 122,6 a 123,0 ppm, Dmp-C3,5: 128,5, 128,8, 129,3 a 129,5 ppm, Dmp-C2,6: 135,2; 135,6; 137,1 a 137,8 ppm, Dmp-C1: 147,0 a 148,9 ppm). Koordinace C≡N skupiny isonitrilu *t*Bu-NC byla potvrzena signálem při 151,4 ppm, který je tak srovnatelný se signálem nalezeným ve spektrech aduktů **24a** a **25a** (Tabulka 13) a sloučeniny (Ar^{Mes})₂GeC≡N*t*Bu popsané v literatuře (154,1 ppm)^[59].

3.5.2. Sloučeniny dusíku obsahující systém kumulovaných násobných vazeb R-XNY

Výsledky popsané v předchozí kapitole dokládají snahu vakantního p_π orbitalu na centrálním atomu germania o interakci s donorovým atomem uhlíku v isonitrilech a také, že touto interakcí dochází k aktivaci vazby C-N v samotném isonitrilu R-NC nebo vazby Ge-N v boraguanidinátovém ligandu. Z tohoto důvodu byly pro další reakce s germylem **1** vybrány sloučeniny, ve kterých je atom dusíku zapojen do systému kumulovaných násobných vazeb (R-NCO, R-NCS nebo R-N₃). Pro použití tohoto typu substrátů však v literatuře neexistuje žádné (isothiokyanáty) nebo jen velmi omezené množství záznamů (isokyanáty a organické azidy), přičemž tyto reakce většinou vedou ke vzniku čtyř- či pětičlenných kruhů.^[22,56,60]

3.5.2.1. Isokyanáty R-NCO

Reakce germylem **1** s isokyanáty R-NCO, kde R = *t*Bu nebo Ad, probíhaly v molárním poměru 1:1 v benzenu, při 0 °C (Schéma 63). Na rozdíl od analogických reakcí zmíněných v literatuře (viz schéma 30, str. 38)^[56] však při těchto reakcích došlo k inzerci isokyanátu, resp. k inzerci N=C fragmentu isokyanátu do vazby Ge-N ve výchozím germylem **1** a tedy k expanzi původního čtyřčlenného BGeN₂ kruhu. Vzniklé sloučeniny **26** a **27** tak ve své struktuře obsahují centrální šestičlenný CBGeN₃ kruh, ve kterém je oxidační stav II+ atomu germania zachován (Schéma 63).

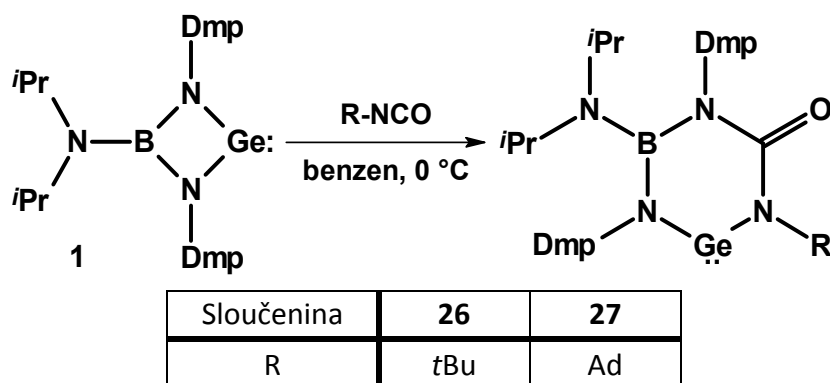


Schéma 63: Příprava germylenů **26** a **27**

Připravené sloučeniny **26** a **27** byly izolovány ve výtěžku 31, resp. 76 % jako bezbarvé krystaly. Tyto sloučeniny, dobře rozpustné v alifatických i aromatických rozpouštědlech, byly charakterizovány pomocí ^1H a $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spektroskopie v C_6D_6 s využitím 2D NMR technik a infračervené a Ramanovy spektroskopie. Molekulová struktura obou sloučenin byla jednoznačně určena pomocí rentgenostrukturní difrakční analýzy. Mechanismus vzniku zmíněných produktů byl studován pomocí kvantově-chemických výpočtů na modelové reakci vedoucí ke vzniku sloučeniny **26** (viz níže, schéma 64).

Tabulka 16: Vybrané ^1H a $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR parametry skupin [ppm, C_6D_6] sloučenin **26** až **29**

Sloučenina	<i>i</i> Pr-CH		Dmp-CH ₃		C=O
	$\delta(^1\text{H})$	$\delta(^{13}\text{C}\{^1\text{H}\})$	$\delta(^1\text{H})$	$\delta(^{13}\text{C}\{^1\text{H}\})$	$\delta(^{13}\text{C}\{^1\text{H}\})$
26	3,32	49,3	2,25; 2,34	20,1; 21,2	159,1
27	3,35	49,3	2,29; 2,35	20,1; 21,2	158,6
28	3,02; 3,09	46,2; 46,3	2,30; 2,36; 2,49	20,8; 21,3; 21,4	-
29	3,18	46,8	2,27; 2,52	19,7; 20,6	-

Signály nalezené v ^1H i $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spektrech potvrzovaly navrženou strukturu sloučenin **26** a **27**. Neekvivalentní Dmp-CH₃ skupiny boraguanidinátového ligandu byly v těchto spektrech zastoupeny vždy dvojicí singletů (Tabulka 16). Kromě dvojice signálů pro *i*Pr skupiny (Tabulka 16) a signálů aromatických CH skupin byly ^1H i $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spektrech nalezeny i sady signálů pro *t*Bu (**26**) nebo Ad (**27**) skupinu. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spektra obou sloučenin obsahovala v aromatické části, kromě očekávané sady signálů pro boraguanidinátový ligand, ještě singlet okolo 159 ppm odpovídající atomu uhlíku karbonylové skupiny C=O (Tabulka 16).

Tabulka 17: Vlnočty pásů [cm^{-1}] odpovídající vibraci vazby C=O ve sloučeninách **26** a **27**

Sloučenina	$\nu(\text{C}=\text{O})$	
	IČ	Ra
26	1639s	1641m
27	1635vs	1636m

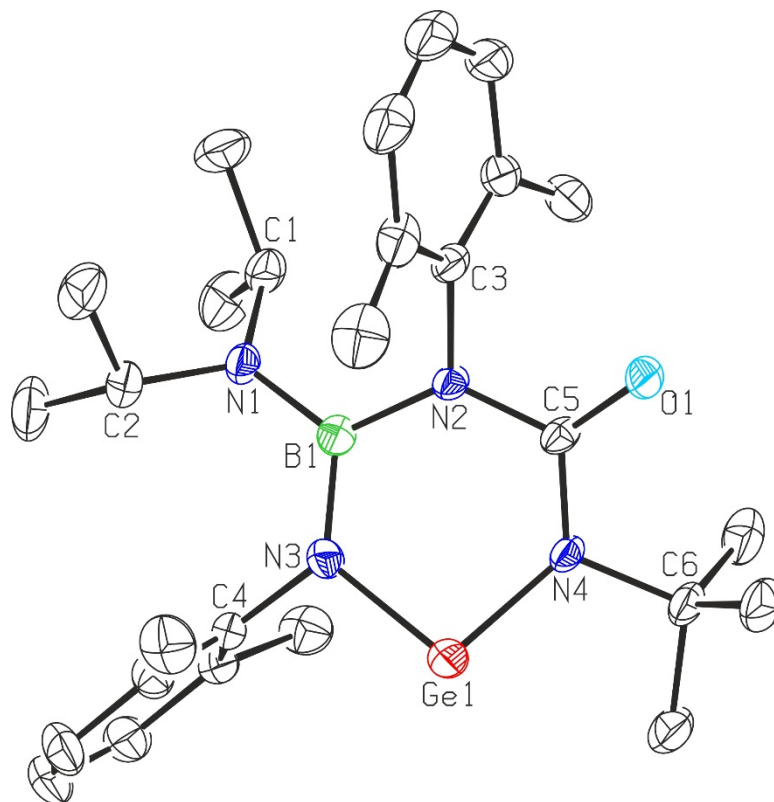
Přítomnost karbonylové skupiny C=O byla ve sloučeninách **26** a **27** potvrzena i v infračervených a Ramanových spektrech, kde nalezené pásy vysoké nebo střední intenzity s vlnočtem okolo 1640 (**26**), resp. 1635 cm^{-1} (**27**) odpovídaly valenční vibraci této C=O skupiny (Tabulka 17).

Výsledky rentgenostrukturní difrakční analýzy ukázaly značnou podobnost molekulových struktur sloučenin **26** (Obr. 18) a **27** (Obr. 19), které obsahují deformovaný centrální šestičlenný CBGeN_3 kruh. Délky vazeb Ge-N (Tabulka 18), které se pohybují v rozmezí 1,8395 – 1,857 Å (**26**), resp. 1,816(10) – 1,866(10) Å (**27**), jsou nepatrně kratší než je hodnota $\Sigma_{\text{kov}}(\text{Ge},\text{N}) = 1,92 \text{ Å}^{[75]}$ pro jednoduchou vazbu. Vazby B-N a C5-N jsou, v porovnání s hodnotami $\Sigma_{\text{kov}}(\text{B},\text{N}) = 1,56 \text{ Å}^{[75]}$, resp. $\Sigma_{\text{kov}}(\text{C},\text{N}) = 1,46 \text{ Å}^{[75]}$ pro jednoduchou vazbu, prodloužené (Tabulka 18). Naopak zkrácení bylo pozorováno u vazby C-O (**26**: 1,17 Å; **27**: 1,225(16) Å), kdy pro tuto dvojnou vazbu je očekávaná hodnota $\Sigma_{\text{kov}}(\text{C},\text{O}) = 1,24 \text{ Å}^{[75]}$. Toto porovnání je tak důkazem přítomnosti této dvojně vazby C=O ve struktuře obou molekul. Expanzí kruhu se také zřetelně změnil mezivazebný úhel N-Ge-N (Tabulka 18), který v původním čtyřčlenném kruhu germylenu **1** činí 70,53(8) $^\circ$ ^[37d], zatímco ve sloučeninách **26** a **27** je jeho hodnota 97,095, resp. 97,8(5) $^\circ$ (Tabulka 18).

Tabulka 18: Porovnání vybraných vazebných vzdáleností a mezivazebných úhlů ve strukturách sloučenin **26** a **27**

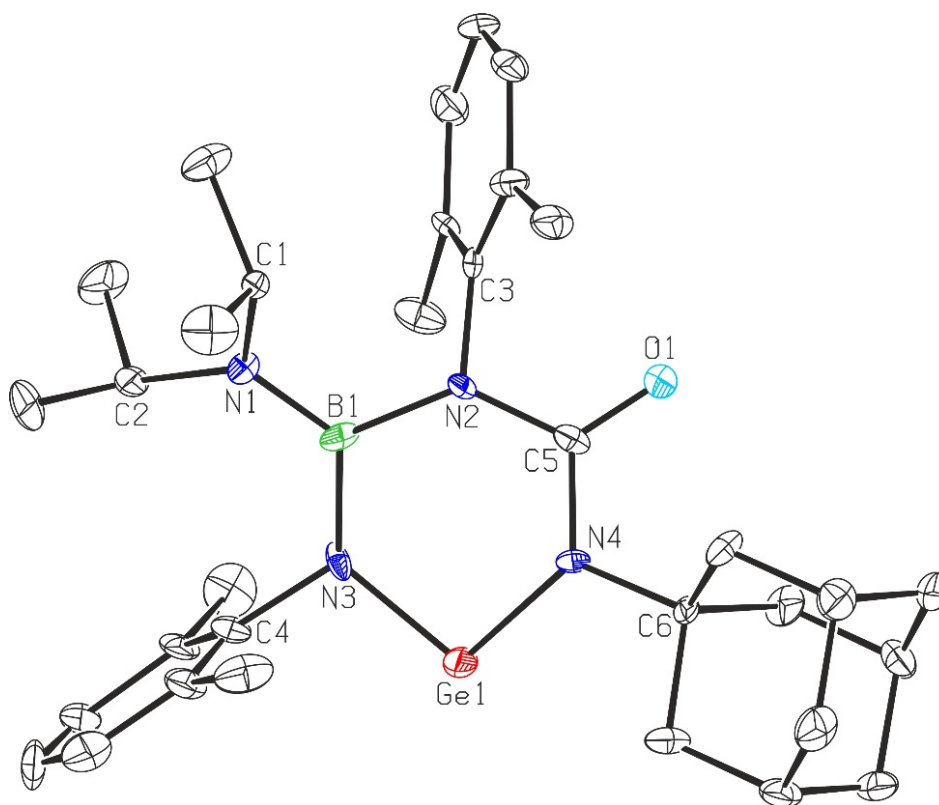
Sloučenina	Délka vazby [Å]				Mezivazebný úhel [$^\circ$] N-Ge-N
	Ge-N	B-N	C5-N	C=O	
26^{a)}	1,8395; 1,857	1,471 1,447(6)	1,426; 1,3985	1,17	97,095
27	1,816(10); 1,866(10)	1,518(17); 1,487(18)	1,397(17); 1,421(17)	1,225(16)	97,8(5)

^{a)} Průměrné hodnoty stanovené ze dvou nezávislých molekul sloučeniny **26** obsažených v elementární buňce.



Délka vazby [Å] (26)					
B1-N1	1,432(6)	C5-N2	1,407(5)	N3-Ge1	1,848(4)
B1-N2	1,479(6)	C5-N4	1,381(6)	N4-Ge1	1,860(3)
B1-N3	1,447(6)	C5-O1	1,220(6)		
Mezivazebný úhel [°] (26)					
N2-B1-N3	116,2(4)	N2-C5-N4	117,2(4)	C5-N4-Ge1	124,0(3)
B1-N3-Ge1	125,1(3)	N2-C5-O1	120,1(4)	N3-Ge1-N4	96,84(15)
B1-N2-C5	129,7(4)	O1-C5-N4	122,7(4)		

Obr. 18: Molekulová struktura sloučeniny **26** a vybrané vazebné vzdálenosti [Å] a mezivazebné úhly [°]. Pro přehlednost jsou vodíkové atomy vynechány. Termální elipsoidy reprezentující jednotlivé atomy jsou zobrazeny s 50% pravděpodobností.



Délka vazby [Å] (27)					
B1-N1	1,404(18)	C5-N2	1,397(17)	N3-Ge1	1,816(10)
B1-N2	1,518(17)	C5-N4	1,421(17)	N4-Ge1	1,866(10)
B1-N3	1,487(18)	C5-O1	1,225(16)		
Mezivazebný úhel [°] (27)					
N2-B1-N3	112,3(11)	N2-C5-N4	115,9(11)	C5-N4-Ge1	122,9(9)
B1-N2-C5	131,9(10)	N2-C5-O1	121,0(12)	N3-Ge1-N4	97,8(5)
B1-N3-Ge1	127,5(9)	O1-C5-N4	122,9(12)		

Obr. 19: Molekulová struktura sloučeniny **27** a vybrané vazebné vzdálenosti [Å] a mezivazebné úhly [°]. Pro přehlednost jsou vodíkové atomy vynechány. Termální elipsoidy reprezentující jednotlivé atomy jsou zobrazeny s 50% pravděpodobností.

Mechanismus vzniku sloučenin **26** byl zkoumán za pomoci kvantově-chemických výpočtů simulací reakce germylenu **1** s jedním ekvivalentem příslušného isokyanátu *t*Bu-NCO (Schéma 64). Reakční koordináta vychází z monomerní jednotky germylenu **1** vzniklé štěpením jeho dimeru (viz kapitola 3.1., schéma 51). V prvním kroku uvolněný monomer **1** interaguje s *t*Bu-NCO skrze donaci volného elektronového páru z atomu dusíku do vakantního p_π orbitalu na atomu germania orientovaného kolmo na rovinu tvořenou BGeN₂ kruhem. Teoreticky možná donace elektronového páru z atomu kyslíku je v tomto případě energeticky méně výhodná ($\Delta H = -5,8 \text{ kcal.mol}^{-1}$). V takto vzniklém aduktu **M1** následně dochází k interakci mezi atomem uhlíku N=C=O fragmentu a jedním z atomů dusíku boraguanidinátového ligandu, přičemž se ve vznikajícím intermediátu **TS** uzavírá nový čtyřčlenný kruh CGeN₂. Touto interakcí oslabená původní vazba mezi atomem germania a atomem dusíku, který náleží ligandu, se nakonec štěpí za vzniku konečného produktu **26** (Schéma 64). I přesto, že je aktivační energie dílčího reakčního kroku **M1** → **TS** je značná je celkově reakce **M1** → **26** exotermická ($\Delta H = -20,4 \text{ kcal.mol}^{-1}$) a exergonická ($\Delta G = -15,9 \text{ kcal.mol}^{-1}$). Pro první krok (**1** → **M1**) analogické reakce germylenu **1** s Ad-NCO, činí vypočítaná změna entalpie $-8,4 \text{ kcal.mol}^{-1}$, což indikuje, že reakce probíhá pravděpodobně stejným mechanismem (Schéma 64).

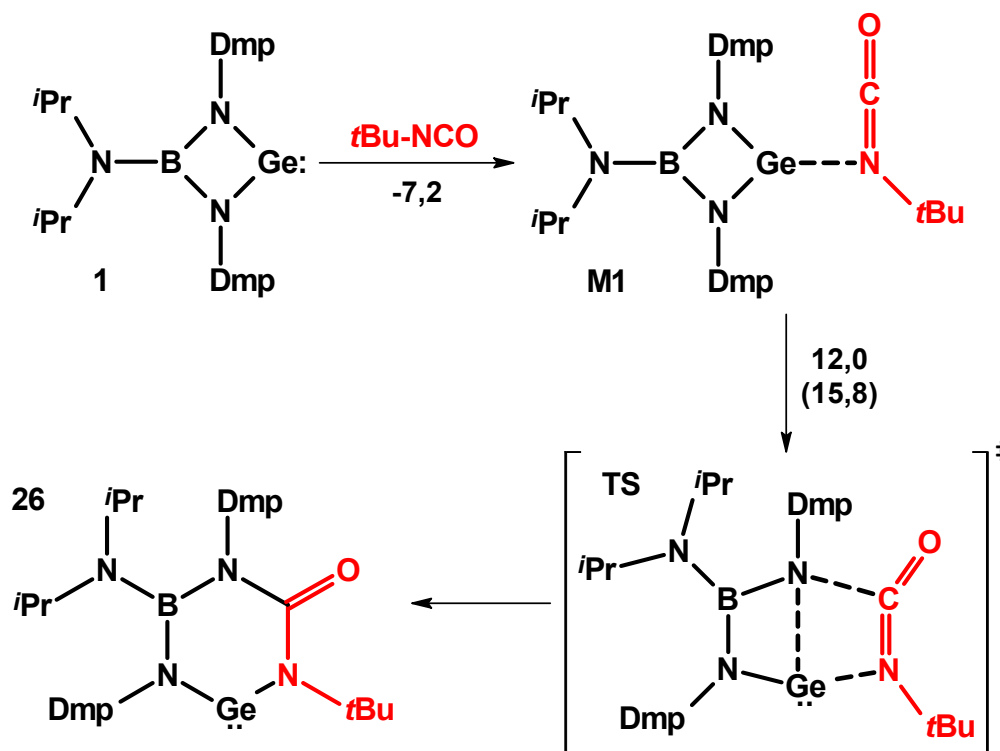


Schéma 64: Navržený mechanismus vzniku germylenu **26**. Vypočítané změny entalpie a Gibbsovi volné energie (v závorkách) v C₆H₆ při T = 298 K jsou uvedeny v kcal.mol⁻¹.

3.5.2.1. Isothiokyanáty R-NCS

Pro reakci s germylenem **1** byly vybrány dva isothiokyanáty R-NCS, ve kterých substituent R odpovídal *t*Bu nebo Ad skupině (Schéma 65). Obě reakce probíhaly ve stechiometrickém poměru 1:1, v benzenu (*t*Bu-NCS), resp. za laboratorní teploty (Ad-NCS). Navzdory výsledkům obdržným v předchozí kapitole, reakce germylenu **1** s R-NCS poskytovaly vždy stejný produkt **28**, neodpovídající svou strukturou stechiometrii reakce, ve kterém jsou tři jednotky výchozího germylenu spolu s jedním atomem síry uspořádány do centrálního čtyřčlenného Ge₃S kruhu (Schéma 65). Nutno podotknout, že ani změna molárního poměru reaktantů v reakční směsi nevedla k izolaci produktů jiné struktury a z reakčních směsí tedy vždy krystalovala přednostně sloučenina **28**, přičemž matečný louh obsahoval komplikované směsi vedlejší produktů.

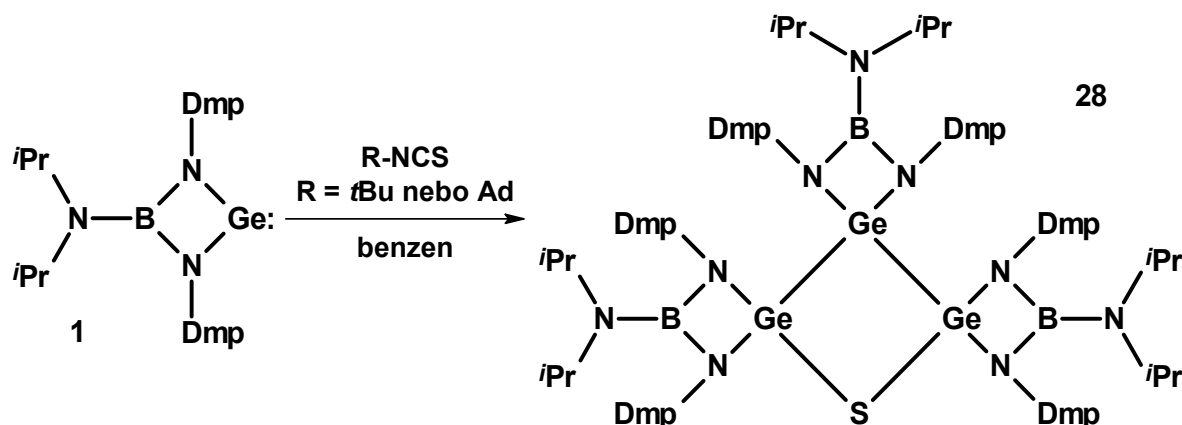


Schéma 65: Příprava unikátní sloučeniny **28** obsahující ve své struktuře Ge₃S kruh

Sloučenina **28** byla izolována ve výtěžku 46 % jako krystaly jasně žluté barvy. Tato sloučenina, rozpustná v alifatických rozpouštědlech a dobře rozpustná v aromatických rozpouštědlech, byla charakterizována pomocí roztokové ¹H a ¹³C{¹H} NMR spektroskopie v C₆D₆ s využitím 2D NMR technik. Molekulová struktura této sloučeniny **28** byla jednoznačně určena pomocí rentgenostrukturní difrakční analýzy.

Naměřená ¹H a ¹³C{¹H} NMR spektra potvrzovala navrženou strukturu sloučeniny **28** a také poskytla důkaz stability centrálního Ge₃S kruhu i v roztoku, kdy v těchto spektrech byly nalezeny vždy dvě sady signálů pro neekvivalentní boraguanidinátové ligandy ve vzájemném poměru integrálních intenzit 1:2 (Tabulka 16). Pomocí ¹H NMR spektroskopie byl analyzován

i matečný lough zbylý po izolaci krystalů sloučeniny **28**, ve kterém bylo takto odhaleno velké množství neizolovatelných vedlejších produktů.

Struktura sloučeniny **28** byla jednoznačně určena rentgenovou difrakční analýzou (Obr. 20), která odhalila, že centrální Ge₃S kruh je prohnutý, přičemž dvě poloroviny (hraniční přímkou polorovin je teoretická spojnice atomů Ge2-S1) tvořené vždy skeletem Ge2-Ge-S1 mezi sebou svírají úhel 154,42°. Délky vazeb Ge-Ge (2,4832(7) a 2,5068(9) Å) v tomto Ge₃S kruh jsou nepatrně prodloužené oproti hodnotě $\Sigma_{\text{kov}}(\text{Ge,Ge}) = 2,42 \text{ Å}^{[75]}$ pro jednoduchou vazbu. Délky vazeb Ge-S (2,2397(12) a 2,2485(11) Å) jsou pak shodné s odpovídající hodnotou $\Sigma_{\text{kov}}(\text{Ge,S}) = 2,24 \text{ Å}^{[75]}$ pro jednoduchou vazbu. Koordináční polyedr na atomech germania lze označit jako deformovaný tetraedr s průměrnou hodnotou mezivazebných úhlů 109,94° na protilehlých atomech germania Ge1 a Ge3 a 110,21° na atomu germania Ge2. Vazebné vzdálenosti Ge-N jsou opět nepatrně kratší než hodnoty $\Sigma_{\text{kov}}(\text{Ge,N}) = 1,92 \text{ Å}^{[75]}$ pro jednoduchou vazbu.

K objasnění, který z donorových atomů NCS fragmentu se v prvním kroku (**1** → **M1**) reakčního mechanismu vedoucího ke sloučenině **28** účastní interakce s vakantním p_{π} orbitalem atomu germania, byly opět využity kvantově-chemické výpočty. Těmi bylo zjištěno, že oproti analogické interakci germylenu **1** s R-NCO (Schéma 64) je v tomto případě z termodynamického hlediska preferována interakce s atomem síry ($\Delta H = -8,8 \text{ kcal.mol}^{-1}$) před interakcí s atomem dusíku ($\Delta H = -6,7 \text{ kcal.mol}^{-1}$) (Schéma 66). Tento fakt pravděpodobně vede k zabudování síry do struktury vznikajícího produktu **28**. Obdobný průběh je v literatuře popsán u reakce digermenu ArGe≡GeAr s *t*Bu-NCO (viz schéma 44, str. 46).^[69]

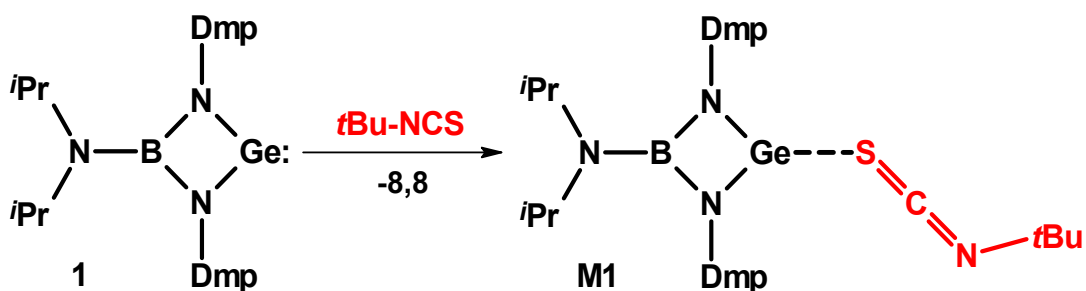
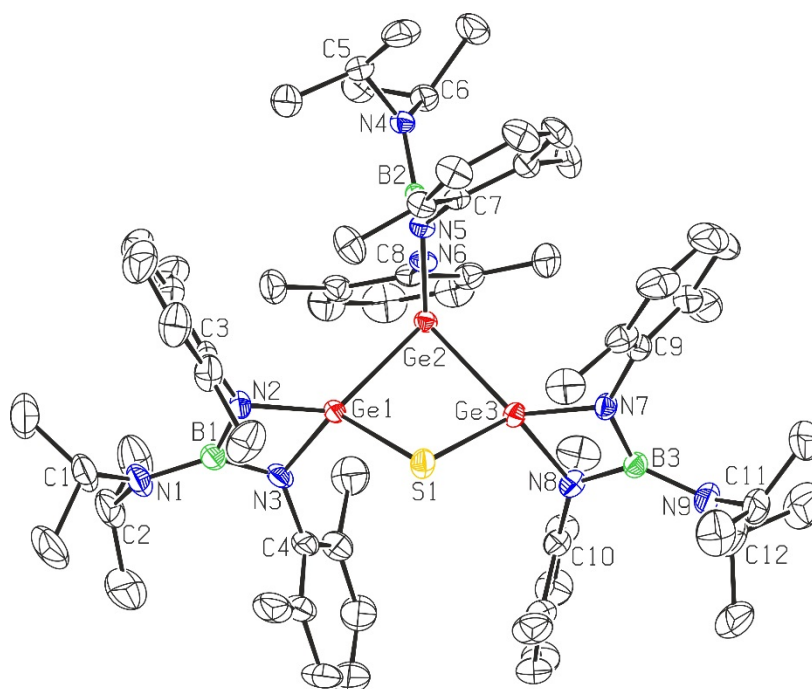


Schéma 66: První krok reakčního mechanismu vzniku sloučeniny **28**. Vypočítaná změna entalpie v C₆H₆ při T = 298 K jsou uvedeny v kcal.mol⁻¹.



Délka vazby [Å] (28)					
B1-N1	1,418(6)	B2-N4	1,406(5)		
B1-N2	1,468(6)	B2-N5	1,471(5)	B3-N7	1,426(5)
B1-N3	1,470(6)	B2-N6	1,473(6)	B3-N8	1,466(6)
N2-Ge1	1,860(3)	N5-Ge2	1,858(3)	B3-N9	1,460(5)
N3-Ge1	1,857(3)	N6-Ge2	1,865(3)	N7-Ge3	1,855(23)
Ge1-Ge2	2,4832(7)	Ge1-S1	2,2397(12)	N8-Ge3	1,850(3)
Ge2-Ge3	2,5086(9)	Ge3-S1	2,2485(11)		
Mezivazebný úhel [°] (28)					
N2-B1-N3	103,4(4)	N5-B2-N6	102,8(3)	N7-B3-N8	102,6(3)
B1-N2-Ge1	89,9(3)	B2-N5-Ge2	90,5(2)	B3-N7-Ge3	90,5(2)
B1-N3-Ge1	90,0(3)	B2-N6-Ge2	90,1(2)	B3-N8-Ge3	90,9(2)
N2-Ge1-N3	76,69(15)	N5-Ge2-N6	76,35(15)	N7-Ge3-N8	76,09(15)
N2-Ge1-Ge2	134,97(11)	N5-Ge2-Ge1	116,74(10)	N7-Ge3-Ge2	132,80(11)
N3-Ge1-Ge2	124,35(11)	N6-Ge2-Ge1	131,28(10)	N8-Ge3-Ge2	130,08(11)
N2-Ge1-S1	117,54(11)	N5-Ge2-Ge3	120,51(10)	N7-Ge3-S1	116,72(11)
N3-Ge1-S1	115,63(11)	N6-Ge2-Ge3	134,93(10)	N8-Ge3-S1	114,39(11)
Ge1-Ge2-Ge3	81,42(3)	Ge2-Ge3-S1	89,54(3)	Ge3-S1-Ge1	93,00(4)
		S1-Ge1-Ge2	90,39(3)		

Obr. 20: Molekulová struktura sloučeniny **28** a vybrané vazebné vzdálenosti [Å] a mezivazebné úhly [°]. Pro přehlednost jsou vodíkové atomy vynechány. Termální elipsoidy reprezentující jednotlivé atomy jsou zobrazeny s 50% pravděpodobností.

3.5.2.3. Azid Ad-N₃

Reakce germylenu **1** s adamantylazidem Ad-N₃ probíhala v benzenu za laboratorní teploty a ve stechiometrickém poměru 1:1 (Schéma 67). Při této reakci došlo k uvolnění molekuly dusíku N₂ z použitého azidu a uzavření azadigermidinového Ge₂N kruhu za pomoci Ad-N fragmentu. Obdobný průběh byl v literatuře popsán pouze pro reakci digermenu Dep₂Ge=GeDep₂ s fenylazidem Ph-N₃ (viz schéma 45, str. 47)^[64], zatímco germylen [Me₂Si(NtBu)₂]Ge: reaguje s organickými azidy R-N₃ za vzniku sloučenin obsahujících ve své struktuře GeN₄ nebo Ge₂N₂ kruhy (viz schéma 34, str. 41)^[22,60].

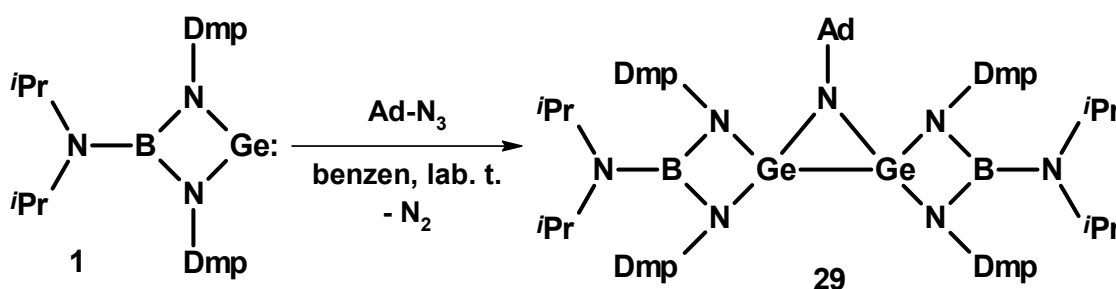


Schéma 67: Příprava azadigermidinové sloučeniny **29**

Sloučenin **29** byla izolována ve 45% výtěžku jako bezbarvé krystaly. Tato sloučenina, rozpustná v alifatických rozpouštědlech a dobře rozpustná v aromatických rozpouštědlech, byla charakterizována pomocí roztokové ¹H a ¹³C{¹H} NMR spektroskopie v C₆D₆ s využitím 2D NMR technik. Molekulová struktura této sloučeniny **29** byla jednoznačně určena i pomocí rentgenostrukturní difrakční analýzy.

¹H i ¹³C{¹H} NMR spektra potvrdily navrženou strukturu sloučeniny **29**. V těchto spektrech byla nalezena jediná sada signálů pro oba ekvivalentní boraguanidínátové ligandy (dva signály pro *iPr* skupinu a dva singlety pro Dmp-CH₃ skupiny) (Tabulka 16) a také sada signálů pro Ad substituent, která je v ¹H NMR spektrech tvořena třemi signály (1,42; 1,54 a 1,85 ppm) se souhrnnou integrální intenzitou 15.

Struktura sloučeniny **29** byla potvrzena také rentgenovou difrakční analýzou (Obr. 21). Koordinační polyedr na atomech germania je deformovaným tetraedrem s průměrnými hodnotami mezivazebných úhlů 102,45° (Ge1) a 101,99° (Ge2). Centrální Ge₂N kruh je planární přičemž jeho rovina svírá s rovinami boraguanidínátových ligandů, tvořenými centrálním BGeN₂ kruhem, úhel 80,01, resp. 81,01°. Délky vazeb Ge-N, pohybující se v rozmezí 1,848(2) – 1,863(2) Å, a délky vazeb Ge-N₄ (1,848(2) a 1,867(2) Å) jsou o málo kratší než

$\Sigma_{\text{kov}}(\text{Ge},\text{N}) = 1,92 \text{ \AA}^{[75]}$ pro jednoduchou vazbu. Délka vazby Ge-Ge (2,3738(7) Å) koresponduje s hodnotou $\Sigma_{\text{kov}}(\text{Ge},\text{Ge}) = 2,42 \text{ \AA}^{[75]}$ pro jednoduchou vazbu. V analogické sloučenině $[(\text{Dep})_2\text{Ge}]_2\text{N}(\text{Ph})$ je délka vazby Ge-Ge 2,379(1) Å a vazby Ge-N(Ad) jsou zde dlouhé 1,876(1) Å.^[64,82]

Pomocí kvantově-chemických výpočtů byl, stejně jako v případě sloučeniny **28** (Schéma 66), simulován pouze první krok (**1** → **M1**) reakčního mechanismu vedoucího ke sloučenině **29**, přičemž bylo zjištěno, že tato interakce je exotermická s $\Delta H = -12,2 \text{ kcal.mol}^{-1}$ (Schéma 68). Ve vzniklém aduktu **M1** je pak elektronová hustota donována z atomu dusíku s parciálním záporným nábojem,⁺⁺⁺ přičemž toto uspořádání je samozřejmě výhodné pro eliminaci molekuly dusíku.

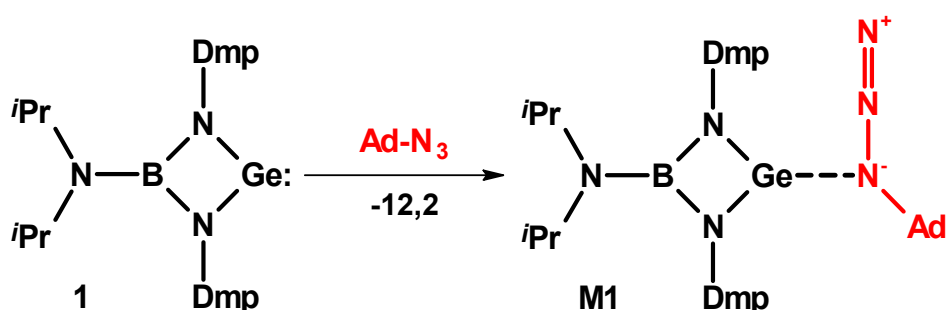
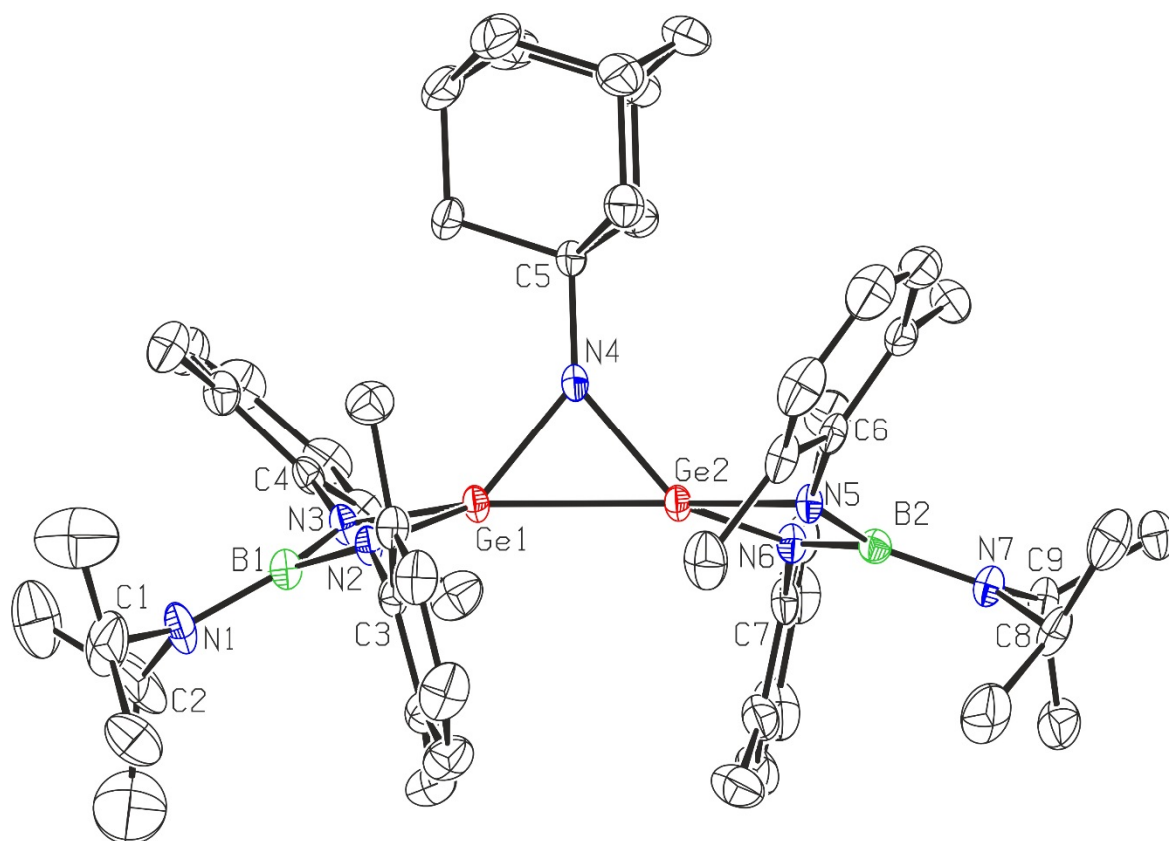


Schéma 68: První krok reakčního mechanismu vzniku sloučeniny **29**. Vypočítané změny entalpie v C_6H_6 při $T = 298 \text{ K}$ jsou uvedeny v kcal.mol^{-1} .

⁺⁺⁺ Vazebné uspořádání v molekule adamantylazidu lze znázornit pomocí třech hlavních rezonančních struktur $[\text{Ad}-\bar{\text{N}}-\text{N}^+\equiv\text{N}] \leftrightarrow \text{Ad}-\bar{\text{N}}-\underline{\text{N}}=\text{N}|^+ \leftrightarrow \text{Ad}-\underline{\text{N}}=\text{N}^+=\bar{\text{N}}^-]$, z nichž právě prostřední má pro tento reakční krok největší význam.



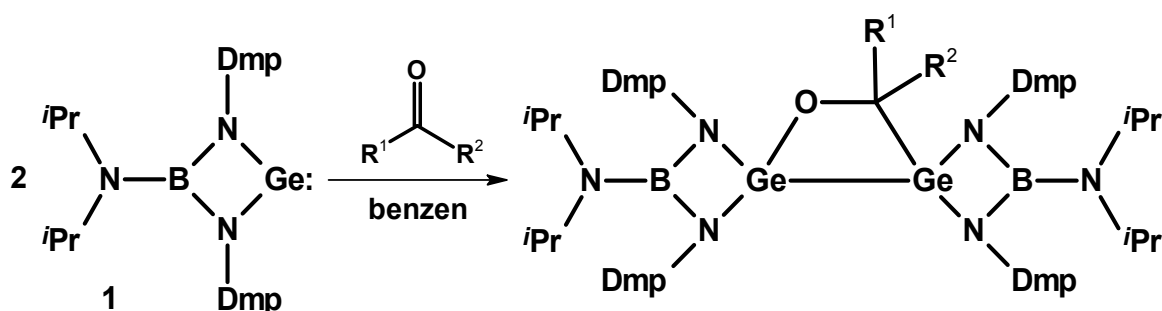
Délka vazby [Å] (29)					
B1-N1	1,417(3)	B2-N5	1,463(3)	Ge1-Ge2	2,3738(7)
B1-N2	1,472(3)	B2-N6	1,473(3)	Ge1-N4	1,848(2)
B1-N3	1,469(3)	B2-N7	1,419(3)	Ge2-N4	1,867(2)
N2-Ge1	1,863(2)	N5-Ge2	1,8583(19)		
N3-Ge1	1,848(2)	N6-Ge2	1,860(2)		
Mezivazebný úhel [°] (29)					
N2-B1-N3	102,42(19)	N5-B2-N6	102,93(19)		
B1-N2-Ge1	89,73(15)	B2-N5-Ge2	90,33(14)	Ge1-N4-C5	139,30(16)
B1-N3-Ge1	90,42(14)	B2-N6-Ge2	89,94(14)	C5-N4-Ge2	141,28(16)
N2-Ge1-N3	76,30(9)	N5-Ge2-N6	76,29(9)	N4-Ge2-Ge1	49,94(6)
N2-Ge1-Ge2	135,54(7)	N5-Ge2-Ge1	143,08(6)	Ge2-Ge1-N4	50,64(7)
N3-Ge1-Ge2	143,91(7)	N6-Ge2-Ge1	138,69(6)	Ge1-N4-Ge2	79,42(8)
N2-Ge1-N4	132,86(9)	N5-Ge2-N4	122,92(9)		
N3-Ge1-N4	126,09(9)	N6-Ge2-N4	130,97(9)		

Obr. 21: Molekulová struktura sloučeniny **29** a vybrané vazebné vzdálenosti [Å] a mezivazebné úhly [°]. Pro přehlednost jsou vodíkové atomy vynechány. Termální elipsoidy reprezentující jednotlivé atomy jsou zobrazeny s 50% pravděpodobností.

3.6. Reaktivita sloučeniny **1** vůči fluorovaným karbonylovým sloučeninám

Nenasycené substráty obecného vzorce $\text{Fc-C}\equiv\text{C-C(O)R}$, které byly použity v rámci kapitoly 3.3., sice obsahovaly ve své struktuře karbonylovou skupinu, ale také trojnou vazbu $\text{C}\equiv\text{C}$, která, jak se ukázalo, byla při reakcích s germylenem **1** preferovaným reakčním centrem (Schéma 55). K zapojení funkčních skupin tak došlo až při použití sloučeniny $\text{Ph-C(O)-C}\equiv\text{C-C(O)-Ph}$ (Schéma 56). Obdobně, tedy za vzniku pětičlenných kruhů, reagují s germyleny i diketony^[43a,58a,83a] nebo chinony^[43a,58,83]. V literatuře však byly popsány reakce germylenů s karbonylovými sloučeninami, konkrétně s aldehydy^[55] a ketony^[83b], při kterých docházelo k cykloadici germylenů pouze na vazbu C=O za vzniku, pro nás zajímavých, heterocyklických analog 1,2-digermacyklobutanových sloučenin. Z tohoto důvodu byl germylen **1** podroben reakcím s benzaldehydem, acetonem, acetofenonem a benzofenonem. Avšak ve všech těchto případech nedocházelo k očekávané cykloadici. V reakčních směsích tak byly detekovány buďto výchozí sloučeniny, nebo byly obdrženy komplikované směsi produktů. Izolovatelné produkty byly obdrženy až použitím fluorovaných karbonylových sloučenin.

Reakce germylenu **1** s fluorovaným benzaldehydem $\text{C}_6\text{F}_5\text{-CHO}$ a acetofenonem Ph-C(O)-CF_3 probíhaly v benzenu a ve stechiometrickém poměru 2:1 ve prospěch výchozího germylenu **1** (Schéma 69). Sloučeniny **30** a **31** připravené touto reakcí obsahují ve své struktuře centrální čtyřčlenný CGe_2O kruh vzniklý [2+2+2] cykloadicí dvou molekul germylenu **1** s jedním ekvivalentem příslušné karbonylové sloučeniny.



Sloučenina	30	31
R^1	C_6F_5	Ph
R^2	H	CF_3

Schéma 69: Příprava sloučenin **30** a **31** obsahujících centrální CGe_2O kruh

Obě sloučeniny **30** a **31**, které jsou omezeně rozpustné v alifatických rozpouštědlech, byly izolovány jako bezbarvé krystaly s výtěžkem 69, resp. 58 %. Jejich struktura byla charakterizována v roztoku pomocí ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ a ^{19}F NMR spektroskopie v C_6D_6 s využitím 2D NMR technik. Molekulová struktura sloučeniny **31** pak byla jednoznačně určena pomocí rentgenostrukturní difrakční analýzy.

Navržená struktura sloučenin **30** a **31** byla potvrzena ^1H a $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spektroskopii. Pro magneticky neekvivalentní Dmp- CH_3 skupiny boraguanidinátových ligandů tak bylo nalezeno vždy osm singletů (^1H : 1,60 – 2,73 ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$: 19,1 – 20,4 ppm), které v ^1H NMR spektrech měly každý integrální intenzitu 3 (Tabulka 19). *iPr-CH* skupiny pak byly v těchto spektrech zastoupeny dvěma signály (Tabulka 19). Aromatická část ^1H NMR spekter obsahovala v obou případech několik signálů se souhrnnou integrální intenzitou 12 (**30**), resp. 17 (**31**) protonů. V NMR spektrech sloučeniny **30** byl, v očekávané oblasti chemických posunů, nalezen také signál odpovídající O- CH skupině (^1H : 5,71 ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$: 73,3 ppm). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spektrum této sloučeniny obsahovalo i čtyři signály (116,7; 137,6; 140,6 a 144,9 ppm) pro atomy uhlíků fluorovaného substituentu C_6F_5 . Atomy uhlíku v O-C- CF_3 skeletu sloučeniny **31** byly v $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spektrech zastoupeny kvartetem s interakční konstantou $^2J(^{19}\text{F},^{13}\text{C}) = 32,2$ Hz při 93,2 ppm (O-C) a kvartetem s interakční konstantou $^1J(^{19}\text{F},^{13}\text{C}) = 291,4$ Hz při 117,7 ppm (CF_3). Obě sloučeniny byly charakterizovány také pomocí ^{19}F NMR spektroskopie, kdy pro C_6F_5 fragment (**30**) byly v těchto spektrech nalezeny tři signály v rozmezí -162,7 až -142,6 ppm a pro CF_3 skupinu (**31**) byl nalezen jediný signál při -69,0 ppm (Tabulka 19).

Tabulka 19: Vybrané ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ a ^{19}F NMR parametry skupin [ppm, C_6D_6] sloučenin **30** až **32**

Sloučenina	<i>iPr-CH</i>		Dmp- CH_3		<i>F</i>
	$\delta(^1\text{H})$	$\delta(^{13}\text{C}\{^1\text{H}\})$	$\delta(^1\text{H})$	$\delta(^{13}\text{C}\{^1\text{H}\})$	$\delta(^{19}\text{F})$
30	2,94; 3,14	46,2; 46,4	1,87; 2,08; 2,10; 2,50; 2,57; 2,60; 2,66	19,1; 19,4; 19,6; 19,7; 19,9; 20,0; 20,1; 20,3	-162,7; -157,0; -142,6
31	2,98; 3,16	46,4	1,60; 2,07; 2,09; 2,38; 2,49; 2,55; 2,62; 2,73	19,1; 19,4; 19,5; 19,9; 20,0; 20,2; 20,4	-69,0
32	3,12; 3,20; 3,48	46,1; 47,6; 49,0	1,78; 2,13; 2,18; 2,24; 2,38; 2,82; 2,96; 3,00	19,4; 19,7; 20,4; 20,6; 21,0; 21,5; 22,1; 22,2	-147,6; -142,7; -132,6; -124,2 (GeF); -120,4

Germylen **1** byl také podroben reakci s 2',3',4',5',6'-pentafluoroacetofenonem ($C_6F_5-C(O)-Me$) v benzenu a ve stechiometrickém poměru 2:1 ve prospěch výchozího germylenu **1** (Schéma 70). Oproti reakci s $Ph-C(O)-CF_3$ popsané výše (Schéma 69), kdy docházelo k cykloadiční reakci, se při této reakci germylen **1** inzeroval do vazby C-F za vzniku produktu **32** (Schéma 70). Obdobný průběh byl v literatuře popsán pro reakci germylenu $[PhC(NtBu)_2]Ge]N(iPr)_2$ s pentafluoropyridinem.^[84]

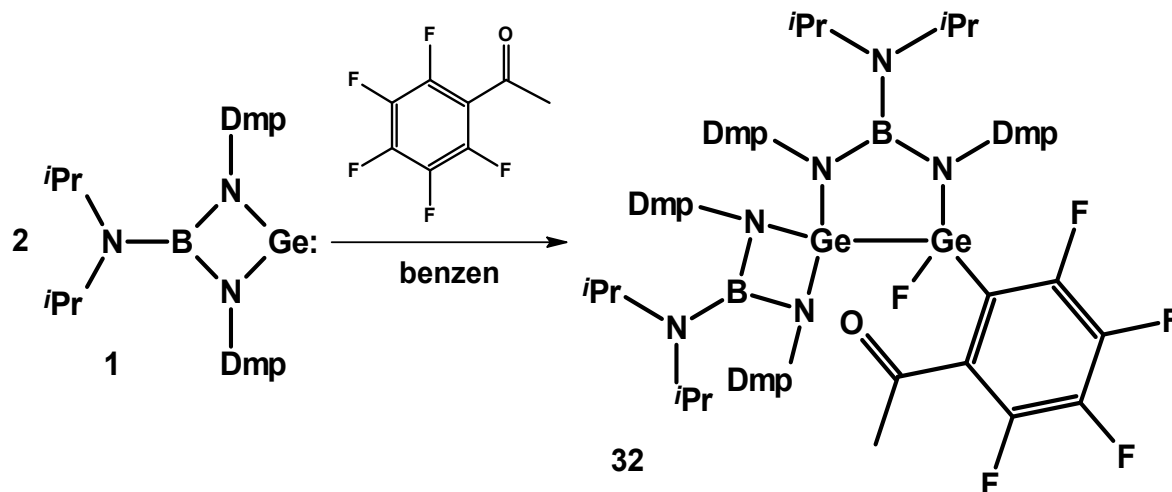


Schéma 70: Inzerce germylenu **1** do vazby C-F za vzniku sloučeniny **32**

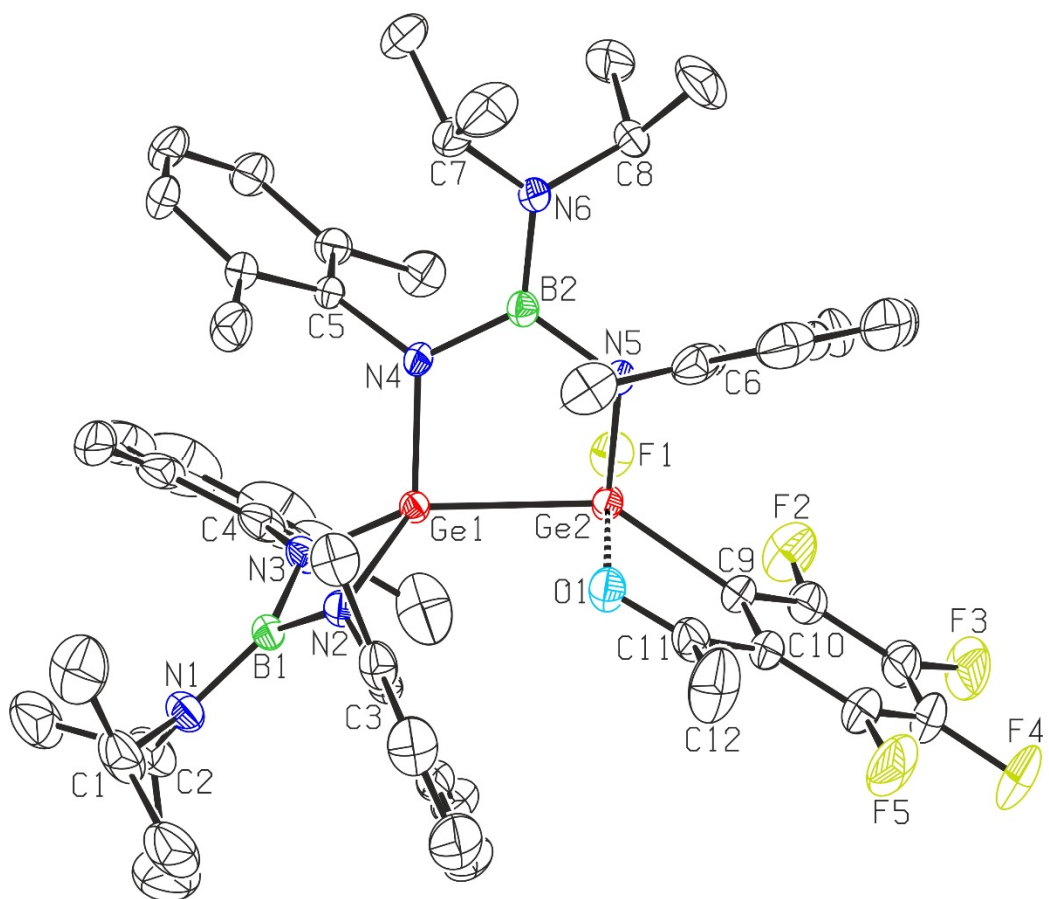
Připravená sloučenina **32**, která byla izolována ve výtěžku 50 % jako krystaly oranžové barvy, obsahuje ve své struktuře dvě jednotky výchozího germylenu **1**, které tvoří centrální pětičlenný kruh BGe_2N_2 . Oba atomy germania jsou zde ve stejném formálním oxidačním stavu IV+, přičemž jeden z nich je stále N,N-chelátován boraguanidinátovým ligandem, zatímco druhý tvoří vazbu Ge-F a je k můstkovému boraguanidinátovému ligandu vázán pouze monodentátně (Schéma 70). Tato sloučenina **32** je rozpustná v alifatických i aromatických rozpouštědlech. Její struktura byla v roztoku (C_6D_6) určena pomocí 1H , $^{13}C\{^1H\}$ a ^{19}F NMR spektroskopie s využitím 2D NMR technik. V pevné fázi pak byla charakterizována infračervenou a Ramanovou spektroskopií a její molekulová struktura byla jednoznačně určena pomocí rentgenostrukturní difrakční analýzy.

Struktura sloučeniny **32** byla v NMR spektrech reprezentována sadou osmi signálů pro magneticky neekvivalentní Dmp- CH_3 skupiny (Tabulka 19), třemi signály pro $iPr-CH$ skupiny (Tabulka 19) a šesti signály pro $iPr-CH_3$ skupiny (1H : 0,27 – 1,05 ppm; $^{13}C\{^1H\}$: 22,4 – 27,3 ppm). V aromatické části NMR spekter pak bylo pro Dmp skupiny nalezeno dvanáct signálů se souhrnnou integrální intenzitou 12 (1H), resp. dvacet čtyři signálů (^{13}C). Skelet $C(O)-CH_3$ byl

v ^1H NMR spektru zastoupen jedním singletem při 1,58 ppm. V $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spektru pak byl nalezen signál při 28,9 ppm náležící CH_3 skupině a singlet při 193,7 ppm náležící karbonylové skupině $\text{C}=\text{O}$. Pro atomy uhlíků C_6F_4 fragmentu bylo v $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spektru nalezeno šest signálů, přičemž signály atomů uhlíků s přímo vázaným atomem fluoru byly štěpeny na dublety multipletů s přibližnou hodnotou interakční konstanty $^1J(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C}) \sim 260$ Hz. V ^{19}F NMR spektru pak byla tato sloučenina **32** zastoupena pěti signály, přičemž čtyři signály při -147,6; -142,7; -124,2 a -120,4 ppm odpovídaly atomům fluoru aromatického fragmentu C_6F_4 (Tabulka 19). Dublet s interakční konstantou $^4J(^{19}\text{F}, ^{19}\text{F}) = 85,3$ Hz nalezený při -124,2 ppm pak odpovídal atomu fluoru vázaného na atom germania.

Přítomnost zachované karbonylové skupiny $\text{C}=\text{O}$ ve sloučenině **32** byla potvrzena i infračervenou a Ramanovou spektroskopií, kde v obdržených spektrech byl nalezen středně intenzivní pás s vlnočtem 1667, resp. 1669 cm^{-1} odpovídající valenční vibraci $\text{C}=\text{O}$ skupiny.

Obdržená molekulová struktura sloučeniny **32** (Obr. 22) jednoznačně potvrdila odlišné vazebné uspořádání, než jaké bylo nalezeno u předchozích sloučenin **30** a **31** (Schéma 69). Centrální pětičlenný kruh BGe_2N_2 sloučeniny **32** vykazuje značnou odchylku od planarity s torsním úhlem N4-Ge1-Ge2-N5 o velikosti $20,94(10)^\circ$. V tomto kruhu je pouze atom germania Ge1 N,N-chelatován boraguanidinátovým ligandem. Druhý boraguanidinátový ligand pak v kruhu BGe_2N_2 tvoří můstek mezi atomy germania Ge1 a Ge2 , přičemž délka vazby Ge1-Ge2 je $2,4051(5)$ Å. Koordinační polyedr atomů germania by se dal označit jako deformovaný tetraedr s průměrným mezivazebným úhlem $110,28$ (Ge1), resp. $108,37^\circ$ (Ge2). Délky vazeb Ge-N jsou s hodnotou v rozmezí $1,844(2) - 1,871(2)$ Å velmi blízké hodnotě $\Sigma_{\text{kov}}(\text{Ge},\text{N}) = 1,92$ Å^[75] pro jednoduchou vazbu. Atom germania Ge2 navíc tvoří vazbu Ge2-F1 jejíž délka $1,7755(18)$ Å koresponduje s $\Sigma_{\text{kov}}(\text{Ge},\text{F}) = 1,85$ Å^[75] pro jednoduchou vazbu. Velikost vazebných úhlů X-Ge2-F1 ($\text{X} = \text{Ge1}$ nebo N5) se pak pohybuje okolo 100° . O zachování dvojně vazby mezi atomy $\text{C11}=\text{O1}$ v karbonylové skupině vypovídá i její délka $1,223(3)$ Å, která tak odpovídá $\Sigma_{\text{kov}}(\text{C},\text{O}) = 1,24$ Å^[75] pro dvojnou vazbu. Tato skupina skrze atom kyslíku O1 slabě interaguje s atomem germania Ge2 , přičemž délka této interakce O1-Ge2 je $2,369(2)$ Å (pro srovnání: $\Sigma_{\text{kov}}(\text{Ge},\text{O}) = 1,84$ Å^[75] pro jednoduchou vazbu). Navíc interakce O1-Ge2 vede k další deformaci koordinačního okolí atomu germania Ge2 .



Délka vazby [Å] (32)					
B1-N1	1,424(4)	B2-N4	1,472(3)	Ge1-Ge2	2,4051(5)
B1-N2	1,474(3)	B2-N5	1,464(3)	Ge2-F1	1,7755(18)
B1-N3	1,466(4)	B2-N6	1,445(4)	Ge2-C9	1,972(3)
N2-Ge1	1,870(2)	N4-Ge1	1,871(2)	C11-O1	1,223(3)
N3-Ge1	1,8509(19)	N5-Ge2	1,844(2)		
Mezivazebný úhel [°] (32)					
N2-B1-N3	102,7(2)	N4-B2-N5	117,7(2)		
B1-N2-Ge1	89,97(16)	B2-N4-Ge1	118,70(16)	Ge1-Ge2-C9	143,61(8)
B1-N3-Ge1	90,96(15)	B2-N5-Ge2	115,79(16)	Ge1-Ge2-F1	99,08(5)
N2-Ge1-N3	76,20(10)	N4-Ge1-Ge2	88,89(6)	F1-Ge2-C9	99,44(10)
N2-Ge1-N4	124,02(9)	N5-Ge2-Ge1	91,62(7)		
N3-Ge1-N4	116,53(10)	N5-Ge2-C9	114,74(10)		
N2-Ge1-Ge2	124,46(7)	N5-Ge2-F1	101,72(9)		
N3-Ge1-Ge2	131,60(7)				

Obr. 22: Molekulová struktura sloučeniny **32**, vybrané vazebné vzdálenosti [Å] a mezivazebné úhly [°]. Pro přehlednost jsou vodíkové atomy vynechány. Termální elipsoidy reprezentující jednotlivé atomy jsou zobrazeny s 50% pravděpodobností.

3.7. Reaktivita sloučeniny **1** vůči substituovaným chlorofosfinům

Oxidativní adice 2',3',4',5',6'-pentafluoroacetofenonu ($C_6F_5C(O)Me$) na atom germania popsaná v předchozí kapitole byla impulzem pro výzkum inserce germylenu **1** i do dalších vazeb. Tento germylen **1** tak byl podroben reakcím s mnoha sloučeninami obsahujícími ve své struktuře vazbu B-H ($H_3B.S(Me)_2$), B-Cl ($PhBCl_2$), Al-Cl ($EtAlCl_2$), Si-H (Ph_3SiH , Ph_2SiH_2), Si-Cl (Me_2SiCl_2), Sn-Cl (Me_2SnCl_2), nebo P-Cl (Ph_2PCl , $RPCl_2$ a PCl_3). Zatímco při použití sloučenin B, Al, Si, nebo Sn vznikaly nedělitelné směsi několika produktů či nedocházelo k požadované inserci atomu Ge do vazby prvek-Cl, při reakcích se sloučeninou Ph_2PCl nebo sloučeninami typu $RPCl_2$ ($R = tBu$ nebo Ph) se germylen **1** inzeroval do vazby P-Cl. Vzniklé produkty oxidativní adice tak obsahovaly ve své struktuře P-Ge-Cl fragment. Ze sloučenin obsahujících vazbu P-Cl pouze reakce s PCl_3 nevedla ke kýžené inserci germylenu **1** a byla opět získána jen směs neizolovatelných produktů.

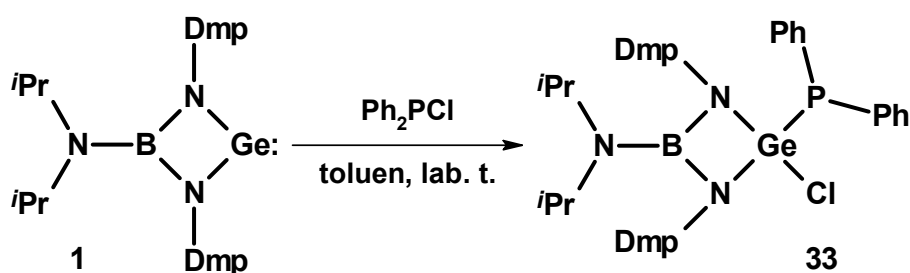


Schéma 71: Příprava produktu **33** oxidativní adicí

Reakce se substituovanými chlorofosfíny Ph_2PCl (Schéma 71) a $RPCl_2$ (Schéma 72), kde $R = tBu$ nebo Ph , probíhaly v toluenu za laboratorní teploty a stechiometrickém poměru 1:1 (Ph_2PCl), resp. 2:1 ($RPCl_2$) ve prospěch výchozího germylenu **1**. Připravené sloučeniny **33** až **35** byly izolovány jako bezbarvé krystaly ve výtěžcích 56 – 59 %. Všechny tyto sloučeniny, rozpustné v alifatických i aromatických rozpouštědlech, byly charakterizovány pomocí roztokové 1H , $^{13}C\{^1H\}$ a ^{31}P NMR spektroskopie v C_6D_6 s využitím 2D NMR technik. Molekulová struktura sloučenin **33** a **34** byla jednoznačně určena pomocí rentgenostrukturní difrakční analýzy.

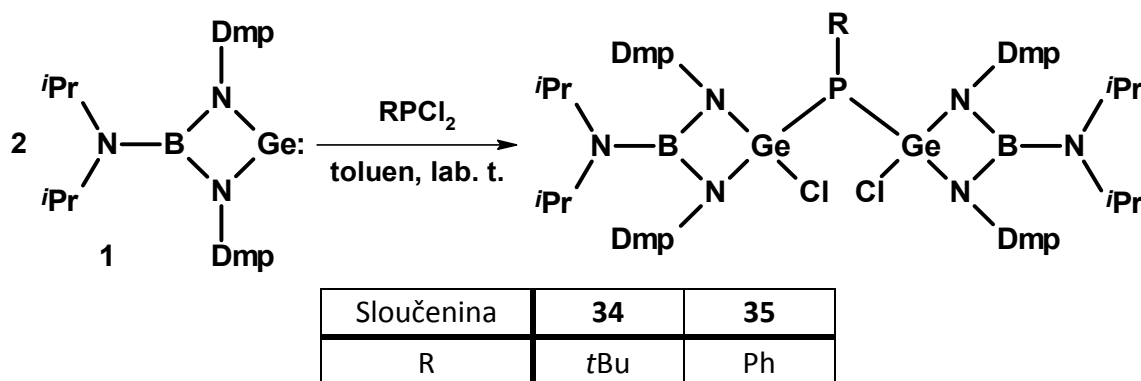


Schéma 72: Příprava sloučenin **34** a **35** obsahující ve své struktuře můstkový fosfinový ligand

^1H a $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spektra sloučeniny **33** obsahovala očekávanou sadu signálů pro boroguanidinátový ligand zahrnující dva signály pro *i*Pr skupiny (0,87, resp. 23,8 ppm pro *i*Pr- CH_3 a 3,17, resp. 46,5 ppm pro *i*Pr- CH) a sadu singletů pro neekvivalentní Dmp- CH_3 skupiny (Tabulka 20). Také v ^1H a $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spektrech sloučenin **34** a **35** byly nalezeny signály odpovídající navržené struktuře, kdy magneticky neekvivalentní Dmp- CH_3 byly zastoupeny čtyřmi singlety (Tabulka 20). V ^1H i $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spektrech všech tří sloučenin byly navíc detekovány také signály pro C-substituenty na atomu fosforu, tedy pro fenylové skupiny v PPh₂ (**33**) a v PPh (**35**) a pro *t*Bu skupinu ve sloučenině **34**. ^{31}P NMR spektra sloučenin **33** a **35** obsahovala jediný singlet s chemickým posunem -10,4, resp. -34,4 ppm (Tabulka 20). Ty jsou tak v porovnání s chemickými posuny signálů v ^{31}P NMR spektrech analogických sloučenin $[(\text{TMS})_2\text{N}]_2\text{Ge}(\text{PPh}_2)\text{Cl}$ (-16,0 ppm)^[85a] a $\{[\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}t\text{Bu})_2]\text{GeCl}\}_2(\mu^2\text{-PPh})$ (-55,2 ppm)^[85a] posunuty k nižším polím. Mnohem znatelnější posun k nižším polím lze pozorovat srovnáním posunů signálů v ^{31}P NMR spektrech u připravené sloučeniny **34** (44,5 ppm) (Tabulka 20) a u sloučeniny $\{[\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}t\text{Bu})_2]\text{GeCl}\}_2(\mu^2\text{-PtBu})$ (3,2 ppm)^[85b] popsané v literatuře.

Tabulka 20: Vybrané ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ a ^{31}P NMR parametry skupin [ppm, C_6D_6] sloučenin **33** až **37**

Sloučenina	<i>iPr-CH</i>		Dmp- CH_3		NH	P
	$\delta(^1\text{H})$	$\delta(^{13}\text{C}\{^1\text{H}\})$	$\delta(^1\text{H})$	$\delta(^{13}\text{C}\{^1\text{H}\})$	$\delta(^1\text{H})$	$\delta(^{31}\text{P})$
33	3,17	46,5	2,61; 2,62	20,6; 20,7; 20,8	-	-10,4
34	3,14	46,6	2,32; 2,55; 2,62; 2,65	21,0; 21,1; 21,3; 21,6	-	44,5
35	3,04	46,5	2,14; 2,41; 2,51; 2,66	20,4; 20,6; 20,7; 20,9	-	-34,4
36	3,18; 3,36	46,5; 48,3;	2,33; 2,50; 2,58; 2,62; 2,65; 2,72; 2,76;	20,1; 20,8; 21,0; 21,2; 21,3; 22,0;	5,28	23,1
37	3,42	48,4	2,46; 2,53; 2,61	20,7; 21,2; 22,1	5,42	17,6

Navržená struktura sloučeniny **33** byla jednoznačně potvrzena rentgenostrukturní difrakční analýzou (Obr. 23). Koordinační polyedr na centrálním atomu germania lze označit jako deformovaný tetraedr s průměrnou hodnotou mezivazebných úhlů $108,83^\circ$. Vzhledem k přítomnosti stereochemicky aktivního volného elektronového páru je koordinační polyedr na atomu fosforu trigonální pyramidou. Délky vazeb Ge-N (Tabulka 21) jsou srovnatelné s výše popsanými sloučeninami, a tedy kratší než hodnoty $\Sigma_{\text{kov}}(\text{Ge},\text{N}) = 1,92 \text{ \AA}^{[75]}$ pro jednoduchou vazbu. Vazebná vzdálenost Ge1-Cl1 (Tabulka 21) je srovnatelná s hodnotou $\Sigma_{\text{kov}}(\text{Ge},\text{Cl}) = 2,20 \text{ \AA}^{[75]}$. Obdobně i vazebná vzdálenost Ge1-P1 ($2,3116 \text{ \AA}$) (Tabulka 21) velmi dobře koresponduje s $\Sigma_{\text{kov}}(\text{Ge},\text{P}) = 2,32 \text{ \AA}^{[75]}$ pro jednoduchou vazbu, avšak v porovnání se stejnou vazbou Ge-P ve sloučenině $[(\text{TMS})_2\text{N}]_2\text{Ge}(\text{PPh}_2)\text{Cl}$ ($2,3432(7) \text{ \AA}$)^[85a] je tato vazebná vzdálenost nepatrně kratší. U sloučeniny popsané v literatuře je toto prodloužení vazby Ge-P pravděpodobně způsobeno vyšší sterickou repulzí ligandů v okolí atomu germania.^[85a]

Ve struktuře sloučeniny **34** (Obr. 24) je centrální fragment Ge1-P1-Ge2 výsledkem inserce dvou molekul germylenu **1** do vazeb P-Cl. Stejně jako v případě sloučeniny **33** (Obr. 23) jsou atomy germania N,N-chelatovány boraguanidinátovým ligandem a jejich koordinační polyedr lze označit jako deformovaný tetraedr s průměrnou hodnotou mezivazebných úhlů na jednotlivých atomech germania $109,25 - 108,88^\circ$. Délky vazeb Ge-N (Tabulka 21), pohybující se v rozmezí $1,838(3) - 1,848(3) \text{ \AA}$, a délky vazeb Ge-Cl ($2,1773(11)$ a $2,1761(11) \text{ \AA}$) odpovídají očekávaným hodnotám pro tento typ sloučenin (Tabulka 21). Koordinační polyedr na atomu

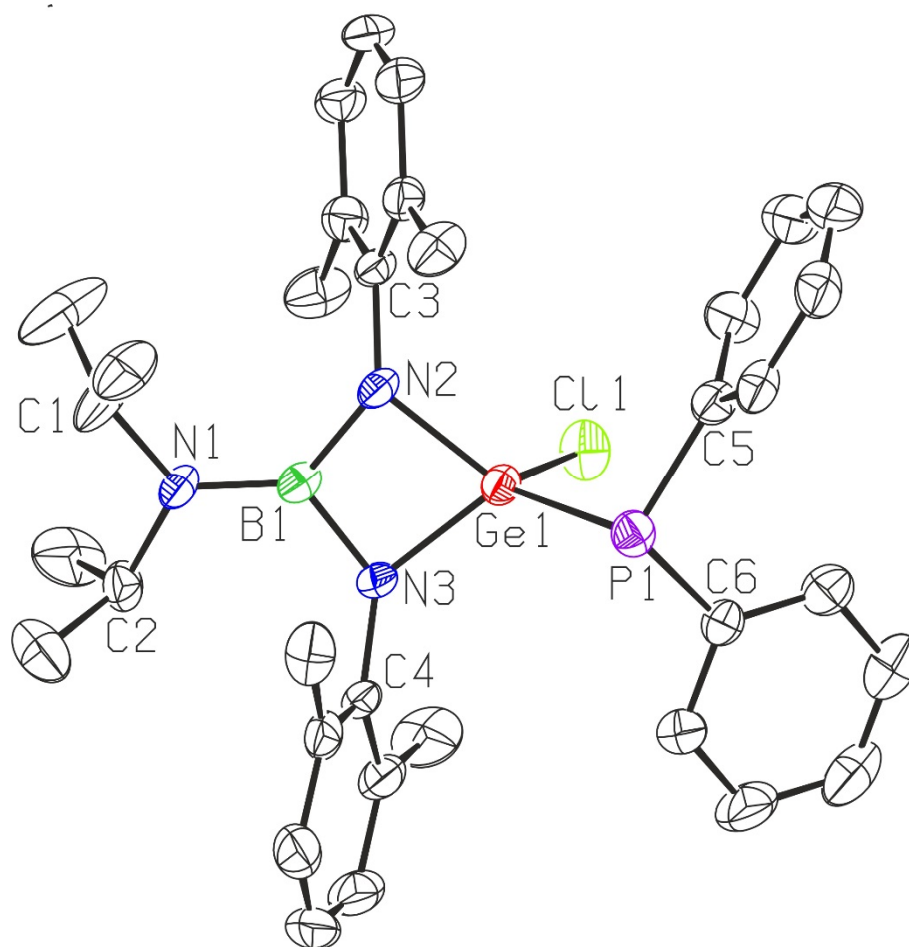
fosforu je opět trigonální pyramida (přítomnost stereochemicky aktivního volného elektronového páru), přičemž délky vazeb Ge-P (2,3200(11) a 2,3229(11) Å) jsou oproti vazbě Ge1-P1 ve sloučenině **33** (2,3116 Å) prodlouženy, a to pravděpodobně vlivem sterické repulze ligandů (Tabulka 21). Tyto hodnoty jsou však srovnatelné s délkami vazeb Ge-P (2,3365(5) a 2,3286(5) Å), které byly nalezeny ve strukturně podobnější sloučenině $\{[\text{Me}_2\text{Si}(\text{NtBu})_2]\text{GeCl}\}_2(\mu^2\text{-PtBu})$.^[84b]

Tabulka 21: Porovnání vybraných vazebných vzdáleností ve strukturách sloučenin **33**, **34** a **36**

Sloučenina	Délka vazby [Å]			
	Ge-N	Ge-P	Ge-Cl	B1-N2; B1-N3
33 ^{a)}	1,842; 1,8385	2,3116	2,17925	1,463; 1,4835
34	1,845(3); 1,846(3) 1,838(3); 1,848(3)	2,3200(11); 2,3229(11)	2,1773(11); 2,1761(11)	1,478(6); 1,471(5)
36	1,822(3); 1,848(3); 1,841(3)	2,3158(9); 2,3373(10)	2,1832(9); 2,1541(9); 2,1668(10)	1,430(5); 1,485(3)

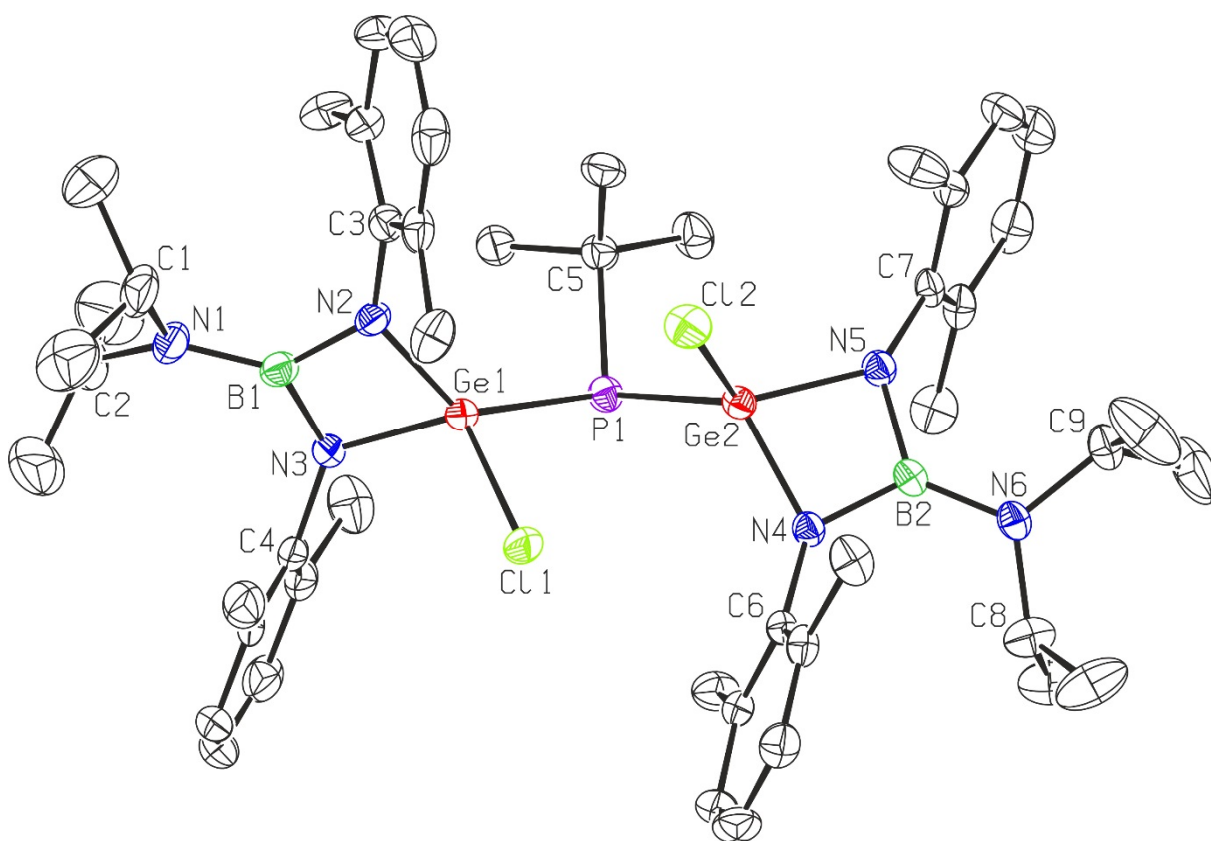
^{a)} Průměrné hodnoty stanovené ze dvou nezávislých molekul sloučeniny **33** obsažených v elementární buňce.

Během prvotních pokusů o přípravu monokrystalického materiálu sloučeniny **34**, vhodného pro rentgenostrukturní analýzu, bylo několik vybraných monokrystalů charakterizováno jako sloučenina **36** (Obr. 25), jejíž struktura je výsledkem formální reakce sloučeniny **34** s jedním ekvivalentem HCl vedoucí ke štěpení jedné z vazeb Ge-N. Získaná molekulová struktura odhalila, že atom Ge1 je k boraguanidinátovému ligandu vázán pouze monodentátně, kdy délka vazby Ge1-N3 je pouze 1,822(3) Å, a je navíc koordinován dvěma atomy chloru, přičemž délka vazby Ge1-Cl1 je 2,1832(9) Å a vazby Ge1-Cl2 je 2,1541(9) Å (Tabulka 21). Průměrný mezivazebný úhel v deformovaném tetraedru na atomu Ge1 je 109,8°. Změna způsobu vazby boraguanidinátového ligandu na atom Ge1 se projevila i na délce vazby B1-N2 (Tabulka 21. Protonovaný atom dusíku N2 pak s atomem chloru Cl1 interaguje skrze vodíkovou vazbu, kdy délka této interakce (N2)H-Cl1 je 2,49(3) Å. Změna vazebného uspořádání se projevila i v odlišných délkách vazeb Ge-P, které jsou však s délkou 2,3158(9) Å (Ge1) a 2,3373(10) Å (Ge2) (Tabulka 21) stále srovnatelné s $\Sigma_{\text{kov}}(\text{Ge,P}) = 2,32 \text{ Å}$ ^[75] pro jednoduchou vazbu. Koordináční okolí atomu Ge2 je pak srovnatelné s těmi ve sloučenině **34** (Tabulka 21).



Délka vazby [Å] (33)					
B1-N1	1,411(7)	N2-Ge1	1,847(4)	Ge1-P1	2,3107(16)
B1-N2	1,457(7)	N3-Ge1	1,838(4)	Ge1-Cl1	2,1786(17)
B1-N3	1,478(7)				
Mezivazebný úhel [°] (33)					
N2-B1-N3	102,7(4)	N2-Ge1-P1	125,83(13)		
B1-N2-Ge1	90,3(3)	N2-Ge1-Cl1	110,15(14)	P1-Ge1-Cl1	110,83(6)
B1-N3-Ge1	90,0(3)	N3-Ge1-P1	116,38(13)		
N2-Ge1-N3	76,93(18)	N3-Ge1-Cl1	112,70(14)		

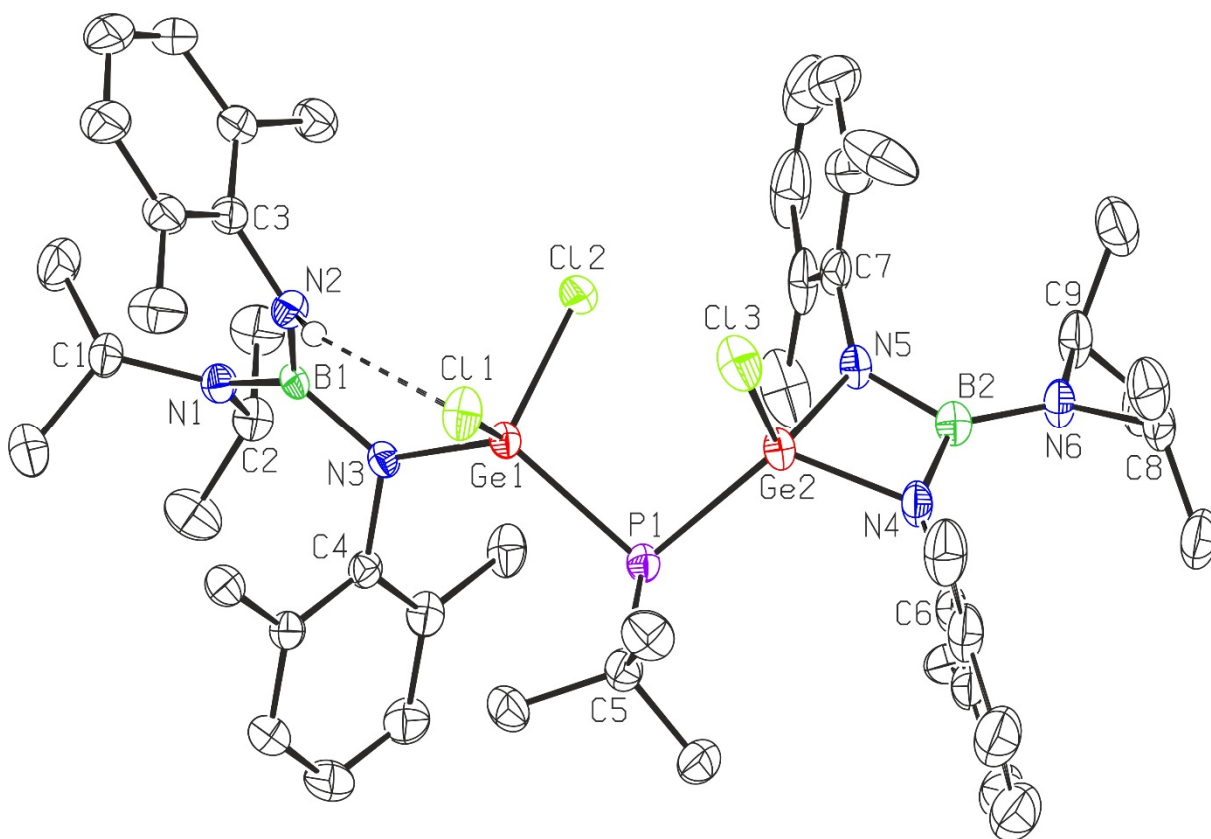
Obr. 23: Molekulová struktura sloučeniny **33** a vybrané vazebné vzdálenosti [Å] a mezivazebné úhly [°]. Pro přehlednost jsou vodíkové atomy vynechány. Termální elipsoidy reprezentující jednotlivé atomy jsou zobrazeny s 50% pravděpodobností.



Délka vazby [Å] (34)					
B1-N1	1,415(6)	B2-N4	1,466(6)	Ge1-P1	2,3200(11)
B1-N2	1,478(6)	B2-N5	1,473(5)	Ge1-Cl1	2,1773(11)
B1-N3	1,471(5)	B2-N6	1,409(6)	Ge2-P1	2,3229(11)
N2-Ge1	1,845(3)	N4-Ge2	1,838(3)	Ge2-Cl2	2,1761(11)
N3-Ge1	1,846(3)	N5-Ge2	1,848(3)		

Mezivazebný úhel [°] (34)					
N2-B1-N3	102,1(3)	N4-B2-N5	102,8(3)		
B1-N2-Ge1	90,4(2)	B2-N4-Ge2	90,3(2)		
B1-N3-Ge1	90,6(2)	B2-N5-Ge2	89,7(2)	P1-Ge1-Cl1	98,19(4)
N2-Ge1-N3	76,86(13)	N4-Ge2-N5	77,09(13)	P1-Ge2-Cl2	110,56(4)
N2-Ge1-P1	132,86(10)	N4-Ge2-P1	118,17(10)	Ge1-P1-Ge2	97,64(4)
N2-Ge1-Cl1	117,63(11)	N4-Ge2-Cl2	114,50(10)		
N3-Ge1-P1	121,38(10)	N5-Ge2-P1	122,81(10)		
N3-Ge1-Cl1	108,60(10)	N5-Ge2-Cl2	110,14(10)		

Obr. 24: Molekulová struktura sloučeniny **34** a vybrané vazebné vzdálenosti [Å] a mezivazebné úhly [°]. Pro přehlednost jsou vodíkové atomy vynechány. Termální elipsoidy reprezentující jednotlivé atomy jsou zobrazeny s 50% pravděpodobností.



Délka vazby [Å] (36)					
B1-N1	1,427(4)	B2-N4	1,472(4)	Ge1-P1	2,3158(9)
B1-N2	1,430(5)	B2-N5	1,454(4)	Ge1-Cl1	2,1832(9)
B1-N3	1,485(4)	B2-N6	1,422(4)	Ge1-Cl2	2,1541(9)
N3-Ge1	1,822(3)	N4-Ge2	1,848(3)	Ge2-P1	2,3373(10)
		N5-Ge2	1,841(3)	Ge2-Cl3	2,1668(10)

Mezivazebný úhel [°] (36)					
		N4-B2-N5	103,3(3)		
N2-B1-N3	114,8(3)	B2-N4-Ge2	89,47(19)	P1-Ge1-Cl1	112,08(3)
B1-N3-Ge1	123,5(2)	B2-N5-Ge2	90,27(19)	P1-Ge1-Cl2	102,28(3)
N3-Ge1-P1	121,38(10)	N4-Ge2-N5	76,93(12)	Cl1-Ge1-Cl2	106,71(3)
N3-Ge1-Cl1	109,58(8)	N4-Ge2-P1	118,18(9)	P1-Ge2-Cl3	113,71(4)
N3-Ge1-Cl2	106,77(9)	N4-Ge2-Cl3	109,84(9)	Ge1-P1-Ge2	96,11(3)
		N5-Ge2-P1	120,57(9)		
		N5-Ge2-Cl3	112,39(9)		

Obr. 25: Molekulová struktura sloučeniny **36** a vybrané vazebné vzdálenosti [Å] a mezivazebné úhly [°]. Kromě skupiny NH jsou pro přehlednost vodíkové atomy vynechány. Termální elipsoidy reprezentující jednotlivé atomy jsou zobrazeny s 50% pravděpodobností.

^{31}P NMR spektrum sloučeniny **36** obsahovalo jediný singlet s chemickým posunem 23,1 ppm (Tabulka 20), který je tak oproti signálu ve ^{31}P NMR spektru sloučeniny **34** (44,5 ppm) výrazně posunut k vyšším polím. Ve shodě s obdrženou molekulovou strukturou byly v ^1H NMR spektrum sloučeniny **36** nalezeny dvě sady signálů pro neekvivalentní boroguanidinátové ligandy zahrnující 2x tři signály pro *i*Pr skupiny a celkem osm singletů pro Dmp- CH_3 skupiny (Tabulka 20). Kromě signálu *t*Bu- CH_3 skupin byl navíc při 5,28 ppm nalezen singlet s integrální intenzitou 1 odpovídající NH skupině (Tabulka 20). Přítomnost NH skupiny ve struktuře sloučeniny **36** pak byla potvrzena také infračervenou a Ramanovou spektroskopií, kdy v těchto spektrech byl nalezen pás s vlnočtem 3396, resp. 3397 cm^{-1} (Tabulka 22), který je typický právě pro NH skupinu.

Tabulka 22: Vlnočty pásů [cm^{-1}] odpovídající vibracím vazby NH ve sloučeninách **36** a **37**

Sloučenina	$\nu(\text{NH})$	
	IČ	Ra
36	3396m	3397m
37	3395m, 3374m	3396m, 3374m

Jak již bylo zmíněno, sloučenina **36** je formálním derivátem sloučeniny **34**. Za účelem cílené přípravy sloučeniny **36** tak byla provedena reakce sloučeniny **34** s jedním ekvivalentem HCl použitého ve formě 1 M roztoku v Et_2O , která probíhala v hexanu při $-30\text{ }^\circ\text{C}$ (Schéma 73). Následnou analýzou reakční směsi pomocí ^{31}P NMR spektroskopie však byly detekovány celkem tři sloučeniny. Mimo signálu při 44,5 ppm odpovídajícímu nezreagované výchozí sloučenině **34**, byl nalezen signálu při 23,1 ppm náležícímu požadované sloučenině **36** a také signál při 17,6 ppm přiřazený k doposud neznámé sloučenině. Frakční krystalizací však byla z této reakční směsi sloučenina **36** izolována a to ve výtěžku 30 % jako bezbarvé krystaly omezeně rozpustné v alifatických rozpouštědlech.

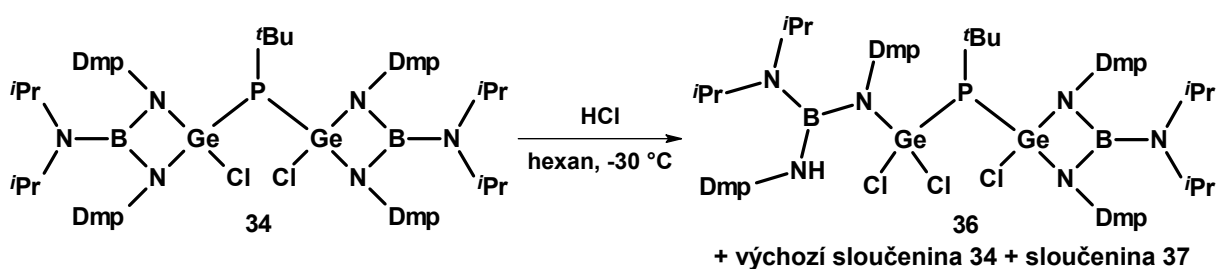


Schéma 73: Reakce zaměřená na přípravu sloučenin **36**

Singlet nalezený v ^{31}P NMR spektru při 17,6 ppm byl následně přiřazen sloučenině **37**, jakožto produktu reakce sloučeniny **34** se dvěma ekvivalenty HCl. Tímto postupem byla nakonec sloučenina **37** i cíleně připravena, přičemž reakce probíhala v hexanu při $-30\text{ }^\circ\text{C}$ (Schéma 74). Při této reakci tak došlo ke štěpení obou BGeN₂ chelátových kruhů. Sloučeniny **37**, omezeně rozpustná v alifatických rozpouštědlech, byla izolována jako bezbarvé krystaly ve 40% výtěžku a charakterizována pomocí roztokové ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ a ^{31}P NMR spektroskopie v C₆D₆ s využitím 2D NMR technik.

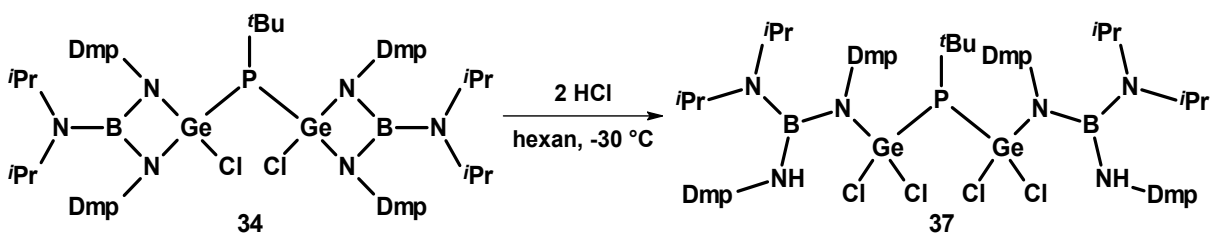


Schéma 74: Cílená příprava sloučenin **37**

Vyšší symetrie sloučeniny **37**, v porovnání se strukturou sloučeniny **36**, vedla ke snížení počtu signálů v ^1H i $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spektru, kdy pro *iPr* skupiny i pro Dmp-CH₃ skupiny obou ekvivalentních ligandů byly nalezeny vždy tři signály (Tabulka 20). Dvě ekvivalentní NH skupiny byly v ^1H NMR spektru sloučeniny **37** zastoupeny jedním singletem s chemickým posunem 5,41 ppm a integrální intenzitou 2 (Tabulka 20). V infračerveném a Ramanově spektru pak byly tyto NH skupiny reprezentovány typickými pásy při vlnočtu 3395 a 3374 cm⁻¹, resp. 3396 a 3374 cm⁻¹ (Tabulka 22).

4. Experimentální část

Všechny operace a reakce popsané v experimentální části, pokud není uvedeno jinak, byly prováděny pod inertní atmosférou argonu (99,999 %, Linde technoplyn a.s.) s využitím standardní Schlenkovy techniky a techniky sept a kanyl. Sloučenina **1** byla pro následující reakce připravována postupem popsaným v literatuře.^[37d]

4.1. Použité chemikálie

Rozpouštědla a výchozí sloučeniny byly použity a popřípadě upraveny tak, aby svou čistotou a kvalitou byly vhodné pro přípravu sloučenin citlivých na vodu a kyslík.

4.1.1. Použitá rozpouštědla

Všechna použitá rozpouštědla byla zbavena vlhkosti a kyslíku pomocí zařízení PureSolv MD 7 od firmy Innovative Technology pro sušení rozpouštědel pod atmosférou argonu a pracující na bázi průtočných kolon s molekulovými sítý.

Deuterovaný benzen C₆D₆ (99,6% obsah atomů D, Sigma-Aldrich) byl v atmosféře argonu zahříván k varu s Li[AlH₄] a následně oddestilován.

Všechna rozpouštědla byla skladována v zásobnících opatřených teflonovými kohouty Young. Zásobníky s deuterovaným benzen C₆D₆ byl navíc naplněn (1/10 objemu zásobníku) aktivovanými molekulovými sítý (3 Å) ve formě kuliček.

4.1.2. Použitá výchozí sloučeniny

Argon	99,99%, Linde Gas a.s.
[(<i>i</i> Pr) ₂ NB(NDmp) ₂]Ge 1	připraven dle literatury 37d
but-2-yn - MeC≡CMe	99%, Sigma-Aldrich
1,2-difenylethyn - PhC≡CPh	98%, Sigma-Aldrich
3,3-dimethylbut-1-yn - <i>t</i> BuC≡CH	99%, Sigma-Aldrich
1-cyklohexylethyn - CyC≡CH	98%, Sigma-Aldrich
1-fenylethyn - PhC≡CH	98%, Sigma-Aldrich
1,2-diferrocenylethyn - FcC≡CFC	připraven dle literatury 71a
1-ferrocenylethyn - FcC≡CH	připraven dle literatury 71b
1-ferrocenylprop-1-yn - FcC≡CMe	připraven dle literatury 71c

2-fenylethynylferrocen - $\text{FcC}\equiv\text{CPh}$	připraven dle literatury 71d
2,2,7,7-tetramethylocta-3,5-diyne - $t\text{BuC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CtBu}$	99%, Sigma-Aldrich
1,4-difenylbuta-1,3-diyne - $\text{PhC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CPh}$	99%, Alfa Aesar
1,4-diferrocenylbuta-1,3-diyne - $\text{FcC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CFc}$	připraven dle literatury 76a
1,4-diethynylbenzen - $1,4\text{-(HC}\equiv\text{C)}_2\text{Ph}$	96%, Sigma-Aldrich
1, 1'-bis(2-fenylethynyl)ferrocen - $1,1'\text{-(PhC}\equiv\text{C)}_2\text{fc}$	připraven dle literatury 76c
4-ferrocenylbut-3-yn-2-on - $\text{FcC}\equiv\text{CC(O)Me}$	připraven dle literatury 77
ethyl-3-ferrocenylpropiolát - $\text{FcC}\equiv\text{CC(O)OEt}$	připraven dle literatury 77
3-ferrocenyl-N,N-dimethylpropiolamid - $\text{FcC}\equiv\text{CC(O)N(Me)}_2$	ze zásob PŘF UK Praha
methyl-propiolát - $\text{HC}\equiv\text{CC(O)Me}$	99%, Sigma-Aldrich
3-fenylprop-2-ynitril - $\text{PhC}\equiv\text{CCN}$	98%, Sigma-Aldrich
1,4-difenyl-but-2-yn-1,4-dion - $\text{PhC(O)C}\equiv\text{CC(O)Ph}$	>95%, Sigma-Aldrich
dimethyl-but-2-yndioát - $\text{MeOC(O)C}\equiv\text{CC(O)OMe}$	99%, Sigma-Aldrich
3-methylbuta-1,2-dien - $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{C(Me)}_2$	97%, Sigma-Aldrich
1-methoxypropa-1,2-dien - $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH(OMe)}$	<90%, Sigma-Aldrich
N-methylmaleinimid - $\text{C}_5\text{H}_5\text{NO}_2$	97%, Sigma-Aldrich
<i>tert</i> -butylisonitril - $t\text{BuNC}$	98%, Sigma-Aldrich
cyklohexylisonitril - CyNC	98%, Sigma-Aldrich
adamantylisonitril - AdNC	95%, Sigma-Aldrich
<i>tert</i> -butylisokyanát - $t\text{BuNCO}$	97%, Sigma-Aldrich
adamantylisokyanát - AdNCO	97%, Sigma-Aldrich
<i>tert</i> -butylisothiokyanát - $t\text{BuNCS}$	99%, Sigma-Aldrich
adamantylisothiokyanát - AdNCS	99%, Sigma-Aldrich
1-azidoadamantan - AdN_3	97%, Sigma-Aldrich
2,3,4,5,6-pentafluorobenzaldehyd - $\text{C}_6\text{F}_5\text{CHO}$	98%, Sigma-Aldrich
2,2,2-trifluoroacetofenon - PhC(O)CF_3	99%, Sigma-Aldrich
2',3',4',5',6'-pentafluoroacetofenon - $\text{C}_6\text{F}_5\text{C(O)Me}$	97%, Sigma-Aldrich
P-chlorodifenylfosfin - Ph_2PCl	97%, Sigma-Aldrich
P,P-dichloro- <i>tert</i> -butylfosfin - $t\text{BuPCl}_2$	1M roztok v Et_2O , Sigma-Aldrich
P,P-dichlorofenylfosfin - PhPCl_2	97%, Sigma-Aldrich
chlorovodík - HCl	1M roztok v Et_2O , Sigma-Aldrich

4.2. Použité experimentální techniky

Průběh chemických reakcí byl sledován pomocí nukleární magnetické rezonance (NMR) a to především v případech, kdy bylo možné využít ^{19}F nebo ^{31}P NMR spektroskopii (syntéza sloučenin **30** až **32**, resp. **33** až **37**). Pro určení struktury připravených sloučenin byla ze spektrálních metod využívána multinukleární NMR spektroskopie, rentgenostrukturní difrakční analýza a infračervená a Ramanova spektroskopie. Produkty byly také charakterizovány pomocí elementární analýzy a teploty tání.

4.2.1. Teplota tání

Bod tání připravených sloučenin byl měřen ve skleněných kapilárách na bodotávku Stuart SMP3.

4.2.2. Elementární analýza

Elementární analýza byla měřena na automatickém elementárním analyzátoru Leco CHNS-932.

4.2.3. Multinukleární NMR spektroskopie

^1H , ^{13}C , ^{11}B , ^{19}F a ^{31}P NMR spektra studovaných sloučenin byla měřena na přístrojích Bruker UltraShield 400 MHz se standardní laditelnou širokopásmovou sondou a Bruker Ascend 500 MHz se širokopásmovou laditelnou sondou s chlazenými RF cívkami (CryoProbe Prodigy) v deuterovaných rozpouštědlech (C_6D_6). K totálnímu přiřazení signálů v NMR spektrech bylo dále využito několika 1D i 2D homo- a heteronukleárních technik: ^1H - ^1H COSY, ^1H - ^1H TOCSY, ^1H - ^1H EXSY, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ APT, ^1H - ^{13}C HSQC a ^1H - ^{13}C HMQC, ^1H - ^{13}C HMBC. Všechny ^1H chemické posuny byly kalibrovány na reziduální signál C_6D_6 ($\delta(^1\text{H}) = 7,16$ ppm). Totéž platí pro hodnoty ^{13}C NMR chemických posunů, které byly opět vztaženy vůči C_6D_6 ($\delta(^{13}\text{C}) = 128,39$ ppm). Chemické posuny signálů v ^{11}B NMR spektrech byly kalibrovány na externí standart $\text{B}(\text{OMe})_3$ ($\delta(^{11}\text{B}) = 18,1$ ppm), ^{19}F NMR spektra byla kalibrovány na externí standart CFCl_3 ($\delta(^{19}\text{F}) = 0,00$ ppm) a ^{31}P NMR spektra byla kalibrovány na externí standart 85% H_3PO_4 ($\delta(^{31}\text{P}) = 0,00$ ppm). Roztoky byly měřeny v pětimilimetrových kyvetách. Zkratky při popisu NMR spekter v experimentální části jsou následující: s – singlet, d – dublet, dd – dublet

dubletů, dm – dublet multipletů, t – triplet, td – triplet dubletů, q – kvartet, h – heptet, m – multiplet (komplexní signál).

4.2.4. Infračervená a Ramanova spektroskopie

Infračervená spektra připravených sloučenin **2** až **27**, **32**, **36** a **37** byla měřena na spektrometru Nicolet 6700 FT-IR v rozmezí 4500-600 cm^{-1} . Jednotlivé vzorky byly měřeny na křemíkovém i diamantovém ATR krystalu s rozlišením 2 cm^{-1} . Ramanova spektra připravených sloučenin **2** až **27**, **32**, **36** a **37** byla měřena v zatavené křemíkové kapiláře na spektrometru Nicolet iS50 vybaveném iS50 Ramanovým modulem s excitačním laserem o vlnové délce $\lambda = 1064 \text{ nm}$ a rozlišením 2 cm^{-1} . Zkratky při popisu intenzity infračervených a Ramanových pásů ve spektrech sloučenin v experimentální části jsou následující: vw – velmi slabý (very weak), w – slabý (weak), m – střední (medium), s – silný (strong), vs – velmi silný (very strong), vvs – velmi velmi silný (very very strong).

4.2.5. Rentgenostrukturní difrakční analýza

Krystalografická data byla naměřena na čtyřkruhovém difraktometru Nonius KappaCCD s plošným CCD detektorem, Mo/ K_{α} zdrojem a grafitovým monochromátorem, nebo na difraktometru Bruker D8-Venture s Photon CMOS detektorem, Cu/ K_{α} nebo Mo/ K_{α} mikrofokusovanými RTG ($I_{\mu\text{S}}$) zdroji a chladičím přístrojem Cryostream 800, a to na skleněném vlákne v inertním oleji při vlnové délce $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ (Mo) nebo $\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$ (Cu) a teplotě 150(2) K. Struktury byly vyřešeny přímými metodami (SIR92).^[86a] Při upřesňování pomocí softwaru SHELXL97 (F^2 metodu nejmenších čtverců) byly použity všechny reflexe.^[86b] Korekce na absorpci byly provedeny za použití Gaussovské integrace z tvaru krystalu.^[86c] V případě druhého přístroje byly difrakční záznamy integrovány a škálovány pomocí programového balíku Bruker SAINT. Korekce na absorpci byly provedeny použitím metod Multi-Scan (SADABS). Struktury byly ze získaných dat vyřešeny pomocí programů XT-version 2014/5 a SHELXL-2014/7 implementovaných v systému APEX3 v2016.5-0 (Bruker AXS).^[86d] 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 $H_{\text{iso}}(\text{H}) = 1,2 U_{\text{eq}}$ pro arylové skupiny a $H_{\text{iso}}(\text{H}) = 1,5 U_{\text{eq}}$ 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 Å pro N-H. Krystalografická data, detaily měření a řešení struktur pro publikované sloučeniny lze nalézt v přílohách A a D (Kapitola 7.). Krystalografická data nepublikovaných sloučenin jsou uvedeny v tabulce 24 (Kapitola 4.8.), přičemž detaily měření a řešení struktur lze nalézt v přílohách B a C (Kapitola 7.).

4.2.6. Kvantově-chemické výpočty

Kvantově-chemické výpočty byly provedeny ve spolupráci s Prof. Dr. Sergeyem Ketkovem (Ústav organokovové chemie G. A. Razuvaeva, Nižnij Novgorod, Ruská federace) pomocí softwaru Gaussian 09 (Revision B.01)^[87a] s použitím funkcionálu M062X^[87b] a báze DGDZVP^[87c,d] v plynné fázi.

4.3. Reakce $[(iPr)_2NB(NDmp)_2]Ge$ (**1**) s alkyny a dialkyny

4.3.1. Obecný postup přípravy (bis)cyklodigermabutenů

Pokud není uvedeno jinak sloučenina **1** byla rozpuštěna v 10 ml toluenu. Do takto připraveného světla žlutého roztoku sloučeniny **1** byl přidán příslušný substituovaný alkyn či dialkyn za laboratorní teploty a reakční směs byla při této teplotě míchána po danou dobu. Poté byla reakční směs odpařena za sníženého tlaku a získaný odparek byl extrahován 15 ml hexanu. Vzniklý extrakt byl zahuštěn na 1/3 objemu a ponechán ke krystalizaci za dané teploty. Získané krystaly byly oddekantovány a usušeny za sníženého tlaku.

4.3.2. Syntéza $\{[(iPr)_2NB(NDmp)_2]Ge\}_2(MeC=CMe)$ (**2**)

K 0,25 g (0,59 mmol) sloučeniny **1** bylo přidáno 0,02 ml (0,30 mmol) $MeC\equiv CMe$ a reakční směs byla míchána 24 h. Po zpracování reakční směsi byl světle žlutý extrakt ponechán ke krystalizaci za laboratorní teploty. Výtěžek reakce byl 0,10 g (38 %) bezbarvých krystalů sloučeniny **2** s teplotou tání 210 °C (rozklad). **Elementární analýza** pro $C_{48}H_{70}B_2Ge_2N_6$ (Mr = 898,01 g/mol): C 64,2 %; H 7,9 % Nalezeno: C 64,3 %; H 7,7 %. **1H NMR** (500 MHz, C_6D_6) δ [ppm]: 0,88 (24H, rozšířený s, $iPr-CH_3$); 1,76 (6H, s, $C=C-CH_3$); 2,28 (12H, s, $Dmp-CH_3$); 2,47 (12H, s, $Dmp-CH_3$); 3,14 (4H, h, $iPr-CH$, $^3J_{H,H} = 6,9$ Hz); 6,85 (4H, t, $Dmp-H_4$, $^3J_{H,H} = 7,4$ Hz); 6,94 (4H, rozšířený d, $Dmp-H_{3,5}$); 6,99 (4H, rozšířený d, $Dmp-H_{3,5}$). **$^{13}C\{^1H\}$ NMR** (125,7 MHz, C_6D_6) δ [ppm]: 18,1 (s, $C=C-CH_3$); 19,9 (s, $Dmp-CH_3$); 20,5 (s, $Dmp-CH_3$); 23,8 (s, $iPr-CH_3$); 46,2 (s, $iPr-$

CH); 124,1 (s, Dmp-C4); 128,7 (s, Dmp-C3,5); 128,9 (s, Dmp-C3,5); 135,3 (s, Dmp-C2,6); 136,0 (s, Dmp-C2,6); 145,3 (s, Dmp-C1); 172,7 (s, C=C). $^{11}\text{B NMR}$ (160,4 MHz, C_6D_6) δ [ppm]: 26,6 (s, B). Ra [cm^{-1}]: 1547m [$\nu(\text{C}=\text{C})$].

4.3.3. Syntéza $\{[(i\text{Pr})_2\text{NB}(\text{NDmp})_2]\text{Ge}\}_2(\text{PhC}=\text{CPh})$ (3)

K 0,35 g (0,83 mmol) sloučeniny **1** v hexanu bylo přidáno 0,07 g (0,42 mmol) $\text{PhC}\equiv\text{CPh}$ a reakční směs byla míchána 2 h. Poté byla reakční směs zahuštěna na 1/2 původního objemu za sníženého tlaku a vzniklý světle žlutý roztok byl ponechán ke krystalizaci za laboratorní teploty. Výtěžek reakce byl 0,30 g (62 %) bezbarvých krystalů sloučeniny **3** s teplotou tání 183 °C (rozklad). **Elementární analýza** pro $\text{C}_{58}\text{H}_{74}\text{B}_2\text{Ge}_2\text{N}_6$ ($M_r = 1022,15$ g/mol): C 68,2 %; H 7,3 % Nalezeno: C 68,3 %; H 7,5 %. $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, C_6D_6) δ [ppm]: 0,88 (24H, rozšířený s, $i\text{Pr}-\text{CH}_3$); 2,23 (12H, s, Dmp- CH_3); 2,42 (12H, s, Dmp- CH_3); 3,14 (4H, h, $i\text{Pr}-\text{CH}$, $^3J_{\text{H,H}} = 6,8$ Hz); 6,71 (4H, d, Ph- $\text{H}_{2,6}$, $^3J_{\text{H,H}} = 7,8$ Hz); 6,81 (2H, m, Ph- H_4); 6,88 (8H, m, Dmp- H_4 + Ph- $\text{H}_{3,5}$); 6,95 (4H, rozšířený d, Dmp- $\text{H}_{3,5}$); 7,00 (4H, rozšířený d, Dmp- $\text{H}_{3,5}$). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125,7 MHz, C_6D_6) δ [ppm]: 20,5 (s, Dmp- CH_3); 20,7 (s, Dmp- CH_3); 23,8 (s, $i\text{Pr}-\text{CH}_3$); 46,2 (s, $i\text{Pr}-\text{CH}$); 124,2 (s, Dmp-C4); 127,3 (s, Ph-C4); 127,8 (s, Ph-C3,5); 128,5 (s, Ph-C2,6); 128,8 (s, Dmp-C3,5); 129,0 (s, Dmp-C3,5); 135,5 (s, Dmp-C2,6); 136,2 (s, Dmp-C2,6); 139,4 (s, Ph-C1); 145,1 (s, Dmp-C1); 176,3 (s, C=C). $^{11}\text{B NMR}$ (160,4 MHz, C_6D_6) δ [ppm]: 26,7 (s, B). Ra [cm^{-1}]: 1557m [$\nu(\text{C}=\text{C})$].

4.3.4. Syntéza $\{[(i\text{Pr})_2\text{NB}(\text{NDmp})_2]\text{Ge}\}_2(\text{tBuC}=\text{CH})$ (4)

K 0,24 g (0,57 mmol) sloučeniny **1** bylo přidáno 0,04 ml (0,28 mmol) $\text{tBuC}\equiv\text{CH}$ a reakční směs byla míchána 2 h. Po zpracování reakční směsi byl světle žlutý extrakt ponechán ke krystalizaci při -8 °C. Výtěžek reakce byl 0,16 g (61 %) bezbarvých krystalů sloučeniny **4** s teplotou tání 153 °C (rozklad). **Elementární analýza** pro $\text{C}_{50}\text{H}_{74}\text{B}_2\text{Ge}_2\text{N}_6$ ($M_r = 926,06$ g/mol): C 64,9 %; H 8,1 % Nalezeno: C 64,8 %; H 8,0 %. $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, C_6D_6) δ [ppm]: 0,85 (9H, s, $\text{tBu}-\text{CH}_3$); 0,90 (24H, d, $i\text{Pr}-\text{CH}_3$, $^3J_{\text{H,H}} = 6,8$ Hz); 2,30 (6H, s, Dmp- CH_3); 2,38 (6H, s, Dmp- CH_3); 2,51 (6H, s, Dmp- CH_3); 2,53 (6H, s, Dmp- CH_3); 3,18 (4H, h, $i\text{Pr}-\text{CH}$, $^3J_{\text{H,H}} = 6,8$ Hz); 6,85 (4H, m, Dmp- H_4); 6,97 (8H, m, Dmp- $\text{H}_{3,5}$); 7,90 (1H, s, C=CH). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125,7 MHz, C_6D_6) δ [ppm]: 20,2 (s, Dmp- CH_3); 20,5 (s, Dmp- CH_3); 20,6 (s, Dmp- CH_3); 21,1 (s, Dmp- CH_3); 23,9 (s, $i\text{Pr}-\text{CH}_3$); 31,0 (s, $\text{tBu}-\text{CH}_3$); 39,2 (s, $\text{tBu}-\text{C}$); 46,1 (s, $i\text{Pr}-\text{CH}$); 46,5 (s, $i\text{Pr}-\text{CH}$); 124,0 (s, Dmp-C4); 124,1 (s, Dmp-C4); 128,7 (s, Dmp-C3,5); 128,9 (s, Dmp-C3,5); 129,0 (s, Dmp-C3,5); 129,1 (s, Dmp-C3,5);

135,2 (s, Dmp-C2,6); 135,5 (s, Dmp-C2,6); 135,7 (s, Dmp-C2,6); 136,3 (s, Dmp-C2,6); 144,9 (s, Dmp-C1); 145,5 (s, Dmp-C1); 156,0 (s, C=CH); 198,0 (s, C=CH). ^{11}B NMR (160,4 MHz, C_6D_6) δ [ppm]: 26,7 (s, B). Ra [cm^{-1}]: 1517m [$\nu(\text{C}=\text{C})$].

4.3.5. Syntéza $\{[(i\text{Pr})_2\text{NB}(\text{NDmp})_2]\text{Ge}\}_2(\text{CyC}=\text{CH})$ (5)

K 0,29 g (0,69 mmol) sloučeniny **1** bylo přidáno 0,04 ml (0,35 mmol) $\text{CyC}\equiv\text{CH}$ a reakční směs byla míchána 2 h. Po zpracování reakční směsi byl světle žlutý extrakt ponechán ke krystalizaci při -8 °C. Výtěžek reakce byl 0,10 g (47 %) bezbarvých krystalů sloučeniny **5** s teplotou tání $182 - 184$ °C. **Elementární analýza** pro $\text{C}_{52}\text{H}_{76}\text{B}_2\text{Ge}_2\text{N}_6$ ($M_r = 952,10$ g/mol): C 65,6 %; H 8,1 % Nalezeno: C 65,7 %; H 8,2 %. ^1H NMR (500 MHz, C_6D_6) δ [ppm]: 0,76 (2H, s, Cy-H); 0,88 (24H, d, $i\text{Pr}-\text{CH}_3$, $^3J_{\text{H,H}} = 6,9$ Hz); 0,92 (2H, m, Cy-H4); 1,08 (2H, m, Cy-H); 1,49 (4H, m, Cy-H); 2,30 (6H, s, Dmp- CH_3); 2,35 (1H, m, Cy-H1); 2,36 (6H, s, Dmp- CH_3); 2,47 (6H, s, Dmp- CH_3); 2,49 (6H, s, Dmp- CH_3); 3,15 (4H, m, $i\text{Pr}-\text{CH}$); 6,85 (4H, m, Dmp-H4); 6,98 (8H, m, Dmp-H3,5); 7,85 (1H, s, C=CH). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125,7 MHz, C_6D_6) δ [ppm]: 19,9 (s, Dmp- CH_3); 20,0 (s, Dmp- CH_3); 20,3 (s, Dmp- CH_3); 20,5 (s, Dmp- CH_3); 23,9 (s, $i\text{Pr}-\text{CH}_3$); 26,3 (s, Cy-C4); 26,8 (s, Cy-C); 33,6 (s, Cy-C); 44,9 (s, Cy-C1); 46,1 (s, $i\text{Pr}-\text{CH}$); 46,3 (s, $i\text{Pr}-\text{CH}$); 124,1 (s, Dmp-C4); 124,2 (s, Dmp-C4); 128,6 (s, Dmp-C3,5); 128,7 (s, Dmp-C3,5); 128,8 (s, Dmp-C3,5); 129,0 (s, Dmp-C3,5); 135,4 (s, Dmp-C2,6); 135,5 (s, Dmp-C2,6); 135,7 (s, Dmp-C2,6); 136,5 (s, Dmp-C2,6); 145,0 (s, Dmp-C1); 145,3 (s, Dmp-C1); 157,6 (s, C=CH); 192,8 (s, C=CH). ^{11}B NMR (160,4 MHz, C_6D_6) δ [ppm]: 27,0 (s, B). Ra [cm^{-1}]: 1511m [$\nu(\text{C}=\text{C})$].

4.3.6. Syntéza $\{[(i\text{Pr})_2\text{NB}(\text{NDmp})_2]\text{Ge}\}_2(\text{PhC}=\text{CH})$ (6)

K 0,45 g (1,07 mmol) sloučeniny **1** bylo přidáno 0,06 ml (0,53 mmol) $\text{PhC}\equiv\text{CH}$ a reakční směs byla míchána 24 h. Po zpracování reakční směsi byl světle žlutý extrakt ponechán ke krystalizaci při -8 °C. Výtěžek reakce byl 0,28 g (55 %) bezbarvých krystalů sloučeniny **6** s teplotou tání 111 °C (rozklad). **Elementární analýza** pro $\text{C}_{52}\text{H}_{70}\text{B}_2\text{Ge}_2\text{N}_6$ ($M_r = 946,05$ g/mol): C 66,0 %; H 7,5 % Nalezeno: C 65,9 %; H 7,2 %. ^1H NMR (500 MHz, C_6D_6) δ [ppm]: 0,87 (24H, d, $i\text{Pr}-\text{CH}_3$, $^3J_{\text{H,H}} = 6,8$ Hz); 2,16 (6H, s, Dmp- CH_3); 2,37 (6H, s, Dmp- CH_3); 2,42 (6H, s, Dmp- CH_3); 2,44 (6H, s, Dmp- CH_3); 3,16 (4H, h, $i\text{Pr}-\text{CH}$, $^3J_{\text{H,H}} = 6,9$ Hz); 6,83 (6H, m, Dmp-H + Ph-H); 6,95 (6H, m, Dmp-H + Ph-H); 7,03 (3H, m, Dmp-H + Ph-H); 7,43 (2H, m, Ph-H2,6); 8,28 (1H, s, C=CH). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125,7 MHz, C_6D_6) δ [ppm]: 19,9 (s, Dmp- CH_3); 20,2 (s, Dmp- CH_3); 20,7 (s, Dmp-

CH₃); 20,8 (s, Dmp-CH₃); 23,8 (s, *i*Pr-CH₃); 23,9 (s, *i*Pr-CH₃); 46,2 (s, *i*Pr-CH); 124,2 (s, Dmp-C4); 124,3 (s, Dmp-C4); 128,7 (s, Ph-C); 128,8 (s, Ph-C); 128,9 (s, Dmp-C3,5); 129,0 (s, Dmp-C3,5); 129,4 (s, Ph-C); 135,3 (s, Dmp-C2,6); 135,4 (s, Dmp-C2,6); 136,1 (s, Dmp-C2,6); 136,4 (s, Dmp-C2,6); 138,5 (s, Ph-C1); 144,9 (s, Dmp-C1); 160,2 (s, C=CH); 182,8 (s, C=CH). ¹¹B NMR (160,4 MHz, C₆D₆) δ [ppm]: 27,0 (s, B). Ra [cm⁻¹]: 1514s [ν(C=C)].

4.3.7. Syntéza {[(*i*Pr)₂NB(NDmp)₂Ge]₂(FcC=CFc) (7)

K 0,22 g (0,52 mmol) sloučeniny **1** bylo přidáno 0,10 g (0,26 mmol) FcC≡CFc a reakční směs byla míchána 24 h. Po zpracování reakční směsi byl červený extrakt ponechán ke krystalizaci za laboratorní teploty. Výtěžek reakce byl 0,11 g (34 %) červených krystalů sloučeniny **7** s teplotou tání 210 – 212 °C. **Elementární analýza** pro C₆₆H₈₂B₂Fe₂Ge₂N₆ (Mr = 1237,99 g/mol): C 64,0 %; H 6,7 % Nalezeno: C 64,2 %; H 6,6 %. ¹H NMR (500 MHz, C₆D₆) δ [ppm]: 0,89 (24H, rozšířený s, *i*Pr-CH₃); 2,40 (24H, rozšířený s, Dmp-CH₃); 3,18 (4H, h, *i*Pr-CH, ³J_{H,H} = 6,9 Hz); 3,79 (10H, s, Cp-H); 4,31 (2H, s, C=CCp-H); 5,68 (2H, s, C=CCp-H); 6,86 (4H, rozšířený s, Dmp-H4); 7,00 (4H, rozšířený s, Dmp-H3,5); 7,06 (4H, rozšířený d, Dmp-H3,5, ³J_{H,H} = 6,9 Hz). ¹³C{¹H} NMR (125,7 MHz, C₆D₆) δ [ppm]: 21,3 (rozšířený s, Dmp-CH₃); 21,8 (rozšířený s, Dmp-CH₃); 24,1 (rozšířený s, *i*Pr-CH₃); 46,3 (s, *i*Pr-CH); 70,3 (rozšířený s, C=CCp-C); 70,9 (s, Cp-C); 72,9 (rozšířený s, C=CCp-C); 80,9 (s, C=CCp-C1); 124,3 (s, Dmp-C4); 128,8 (s, Dmp-C3,5); 129,1 (s, Dmp-C3,5); 135,8 (s, Dmp-C2,6); 136,9 (s, Dmp-C1); 163,7 (s, C=C). IČ [cm⁻¹]: 1537w [ν(C=C)]; 1107s [ν(C≡C)]. Ra [cm⁻¹]: 1539vvs [ν(C=C)]; 1108s [ν(C≡C)].

4.3.8. Syntéza {[(*i*Pr)₂NB(NDmp)₂Ge]₂(FcC=CH) (8)

K 0,22 g (0,52 mmol) sloučeniny **1** bylo přidáno 0,06 g (0,26 mmol) FcC≡CH a reakční směs byla míchána 24 h. Po zpracování reakční směsi byl rudý extrakt ponechán ke krystalizaci při 4 °C. Výtěžek reakce byl 0,15 g (55 %) tmavě červených krystalů sloučeniny **8** s teplotou tání 195 – 197 °C. **Elementární analýza** pro C₅₆H₇₄B₂FeGe₂N₆ (Mr = 1053,97 g/mol): C 63,8 %; H 7,1 % Nalezeno: C 63,6 %; H 7,3 %. ¹H NMR (500 MHz, C₆D₆) δ [ppm]: 0,88 (24H, m, *i*Pr-CH₃); 2,33 (6H, s, Dmp-CH₃); 2,35 (6H, s, Dmp-CH₃); 2,49 (6H, s, Dmp-CH₃); 2,53 (6H, s, Dmp-CH₃); 3,17 (4H, h, *i*Pr-CH, ³J_{H,H} = 6,8 Hz); 3,60 (5H, s, Cp-H); 4,06 (2H, t, C=CCp-H, ³J_{H,H} = 1,9 Hz); 4,58 (2H, t, C=CCp-H, ³J_{H,H} = 1,9 Hz); 6,83 (4H, m, Dmp-H4); 6,93 (4H, m, Dmp-H3,5); 7,00 (4H, m, Dmp-H3,5); 8,10 (1H, s, C=CH). ¹³C{¹H} NMR (125,7 MHz, C₆D₆) δ [ppm]: 19,8 (s, Dmp-CH₃);

20,4 (s, Dmp-CH₃); 20,4 (s, Dmp-CH₃); 21,2 (s, Dmp-CH₃); 23,9 (s, *i*Pr-CH₃); 24,1 (s, *i*Pr-CH₃); 46,2 (s, *i*Pr-CH); 46,3 (s, *i*Pr-CH); 70,4 (s, C=CCp-C); 71,1 (s, Cp-C); 71,2 (s, C=CCp-C); 80,9 (s, C=CCp-C1); 124,3 (s, Dmp-C4); 124,4 (s, Dmp-C4); 128,7 (s, Dmp-C3,5); 128,8 (překryv dvou signálů, Dmp-C3,5); 128,9 (s, Dmp-C3,5); 135,6 (s, Dmp-C2,6); 135,7 (s, Dmp-C2,6); 136,3 (s, Dmp-C2,6); 136,5 (s, Dmp-C2,6); 144,9 (s, Dmp-C1); 145,3 (s, Dmp-C1); 155,8 (s, C=CH); 181,0 (s, C=CH). **IČ** [cm⁻¹]: 1519m [ν(C=C)]; 1109m [ν(C≡C)]. **Ra** [cm⁻¹]: 1521vs [ν(C=C)]; 1111s [ν(C≡C)].

4.3.9. Syntéza $\{[(iPr)_2NB(NDmp)_2]Ge\}_2(FcC=CMe)$ (**9**)

K 0,20 g (0,47 mmol) sloučeniny **1** bylo přidáno 0,05 g (0,24 mmol) FcC≡CMe a reakční směs byla míchána 24 h. Po zpracování reakční směsi byl tmavě červený extrakt ponechán ke krystalizaci při 4 °C. Výtěžek reakce byl 0,08 g (31 %) tmavě červených krystalů sloučeniny **9** s teplotou tání 232 – 234 °C. **Elementární analýza** pro C₅₇H₇₆B₂FeGe₂N₆ (Mr = 1068,00 g/mol): C 64,1 %; H 7,2 % Nalezeno: C 64,4 %; H 7,3 %. **¹H NMR** (500 MHz, C₆D₆) δ [ppm]: 0,91 (24H, m, *i*Pr-CH₃); 2,21 (3H, s, C=C-CH₃); 2,33 (6H, s, Dmp-CH₃); 2,39 (6H, s, Dmp-CH₃); 2,54 (12H, s, Dmp-CH₃); 3,20 (4H, m, *i*Pr-CH); 3,69 (5H, s, Cp-H); 4,08 (2H, s, C=CCp-H); 4,71 (2H, s, C=CCp-H); 6,80 (2H, m, Dmp-H4); 6,86 (2H, m, Dmp-H4); 6,93 (4H, m, Dmp-H3,5); 6,97 (2H, d, Dmp-H3,5, ³J_{H,H} = 7,4 Hz); 7,03 (2H, d, Dmp-H3,5, ³J_{H,H} = 7,6 Hz). **¹³C{¹H} NMR** (125,7 MHz, C₆D₆) δ [ppm]: 20,3 (s, Dmp-CH₃); 20,7 (s, C=C-CH₃); 20,8 (s, Dmp-CH₃); 21,6 (s, Dmp-CH₃); 24,0 (s, *i*Pr-CH₃); 24,1 (s, *i*Pr-CH₃); 46,3 (s, *i*Pr-CH); 69,9 (s, C=CCp-C); 70,4 (s, Cp-C); 71,8 (s, C=CCp-C); 81,3 (s, C=CCp-C1); 124,0 (s, Dmp-C4); 124,1 (s, Dmp-C4); 128,7 (s, Dmp-C3,5); 128,9 (s, Dmp-C3,5); 129,0 (s, Dmp-C3,5); 135,1 (s, Dmp-C2,6); 135,6 (s, Dmp-C2,6); 136,1 (s, Dmp-C2,6); 136,2 (s, Dmp-C2,6); 145,1 (s, Dmp-C1); 145,4 (s, Dmp-C1); 168,3 (s, C=C); 170,9 (s, C=C). **IČ** [cm⁻¹]: 1547w, 1537w [ν(C=C)]; 1109m [ν(C≡C)]. **Ra** [cm⁻¹]: 1549s, 1537s [ν(C=C)]; 1108s [ν(C≡C)].

4.3.10. Syntéza $\{[(iPr)_2NB(NDmp)_2]Ge\}_2(FcC=CPh)$ (**10**)

K 0,23 g (0,54 mmol) sloučeniny **1** bylo přidáno 0,08 g (0,27 mmol) FcC≡CPh a reakční směs byla míchána 24 h. Po zpracování reakční směsi byl tmavě červený extrakt ponechán ke krystalizaci při 4 °C. Výtěžek reakce byl 0,18 g (59 %) tmavě červených krystalů sloučeniny **10** s teplotou tání 236 – 237 °C. **Elementární analýza** pro C₆₂H₇₈B₂FeGe₂N₆ (Mr = 1130,07 g/mol): C 65,1 %; H 7,0 % Nalezeno: C 65,2 %; H 7,1 %. **¹H NMR** (500 MHz, C₆D₆) δ [ppm]: 0,77 (6H, rozšířený s, *i*Pr-CH₃); 0,96 (18H, rozšířený s, *i*Pr-CH₃); 2,27 (6H, s, Dmp-CH₃); 2,35 (6H, s, Dmp-

CH₃); 2,41 (6H, s, Dmp-CH₃); 2,73 (6H, s, Dmp-CH₃); 3,12 (2H, h, *i*Pr-CH, ³J_{H,H} = 6,8 Hz); 3,28 (2H, h, *i*Pr-CH, ³J_{H,H} = 6,8 Hz); 3,64 (5H, s, Cp-H); 3,88 (2H, t, C=CCp-H, ³J_{H,H} = 1,9 Hz); 4,35 (2H, t, C=CCp-H, ³J_{H,H} = 1,9 Hz); 6,58 (2H, m, Ph-H3,5); 6,86 (4H, m, Dmp-H4); 6,99 (9H, m, Dmp-H3,5 + Ph-H2,6 + Ph-H4); 7,06 (2H, m, Dmp-H3,5). ¹³C{¹H} NMR (125,7 MHz, C₆D₆) δ [ppm]: 20,8 (s, Dmp-CH₃); 21,1 (s, Dmp-CH₃); 21,8 (s, Dmp-CH₃); 23,4 (s, Dmp-CH₃); 24,1 (rozšířený s, *i*Pr-CH₃); 46,3 (s, *i*Pr-CH); 46,5 (s, *i*Pr-CH); 70,3 (s, C=CCp-C); 70,7 (s, Cp-C); 71,9 (s, C=CCp-C); 80,5 (s, C=CCp-C1); 124,0 (s, Dmp-C4); 126,9 (s, Ph-C4); 127,0 (s, Ph-C3,5); 128,8 (s, Dmp-C3,5); 128,9 (s, Dmp-C3,5); 129,0 (s, Dmp-C3,5); 129,0 (s, Dmp-C3,5); 129,2 (s, Ph-C2,6); 135,2 (s, Dmp-C2,6); 135,3 (s, Dmp-C2,6); 135,5 (s, Dmp-C2,6); 136,5 (s, Dmp-C2,6); 142,1 (s, Ph-C1); 145,2 (s, Dmp-C1); 145,6 (s, Dmp-C1); 169,8 (s, C=C); 171,8 (s, C=C). IČ [cm⁻¹]: 1535m [ν(C=C)]; 1107m [ν(C≡C)]. Ra [cm⁻¹]: 1535vs [ν(C=C)]; 1108s [ν(C≡C)].

4.3.11. Syntéza {[(*i*Pr)₂NB(NDmp)₂]Ge}₂(*t*BuC=CC≡C*t*Bu) (11)

K 0,23 g (0,55 mmol) sloučeniny **1** bylo přidáno 0,05 g (0,27 mmol) *t*BuC≡CC≡C*t*Bu a reakční směs byla míchána 5 dní. Po zpracování reakční směsi byl žlutý extrakt ponechán ke krystalizaci za laboratorní teploty. Výtěžek reakce byl 0,11 g (38 %) žlutých krystalů sloučeniny **11** s teplotou tání 201 – 203 °C. **Elementární analýza** pro C₅₆H₈₂B₂Ge₂N₆ (Mr = 1006,19 g/mol): C 66,9 %; H 8,2 % Nalezeno: C 67,0 %; H 8,1 %. ¹H NMR (500 MHz, C₆D₆) δ [ppm]: 0,95 (24H, d, *i*Pr-CH₃, ³J_{H,H} = 6,8 Hz); 1,17 (9H, s, *t*Bu-CH₃); 1,19 (9H, s, *t*Bu-CH₃); 2,27 (6H, s, Dmp-CH₃); 2,39 (6H, s, Dmp-CH₃); 2,55 (6H, s, Dmp-CH₃); 2,74 (6H, s, Dmp-CH₃); 3,21 (4H, h, *i*Pr-CH, ³J_{H,H} = 6,8 Hz); 6,81 (2H, t, Dmp-H4, ³J_{H,H} = 7,4 Hz); 6,87 (4H, m, Dmp-H3,5 + Dmp-H4); 6,98 (4H, m, Dmp-H3,5); 7,06 (2H, rozšířený d, Dmp-H3,5). ¹³C{¹H} NMR (125,7 MHz, C₆D₆) δ [ppm]: 20,7 (s, Dmp-CH₃); 21,0 (s, Dmp-CH₃); 21,4 (s, Dmp-CH₃); 21,7 (s, Dmp-CH₃); 23,9 (překryv dvou signálů, *i*Pr-CH₃); 30,3 (s, *t*Bu-CH₃); 30,8 (s, *t*Bu-CH₃); 40,0 (s, *t*Bu-C); 46,2 (s, *i*Pr-CH); 46,6 (s, *i*Pr-CH); 78,2 (s, C≡C-*t*Bu); 120,4 (s, C=C-C≡C); 123,9 (s, Dmp-C4); 124,1 (s, Dmp-C4); 128,7 (s, Dmp-C3,5); 128,8 (s, Dmp-C3,5); 129,1 (s, Dmp-C3,5); 129,2 (s, Dmp-C3,5); 134,8 (s, Dmp-C2,6); 135,1 (s, Dmp-C2,6); 135,7 (s, Dmp-C2,6); 135,9 (s, Dmp-C2,6); 144,8 (s, Dmp-C1); 145,3 (s, Dmp-C1); 154,3 (s, C=C-*t*Bu); 193,6 (s, C=C-C≡C). ¹¹B NMR (160,4 MHz, C₆D₆) δ [ppm]: 26,1 (s, B). IČ [cm⁻¹]: 2179w [ν(C≡C)]. Ra [cm⁻¹]: 1512m [ν(C=C)]; 2264m, 2180vs [ν(C≡C)].

4.3.12. Syntéza $\{[(iPr)_2NB(NDmp)_2]Ge\}_2(PhC=CC\equiv CPh)$ (**12**)

K 0,27 g (0,65 mmol) sloučeniny **1** bylo přidáno 0,07 g (0,33 mmol) $PhC\equiv CC\equiv CPh$ a reakční směs byla míchána 5 dní. Po zpracování reakční směsi byl žlutý extrakt ponechán ke krystalizaci za laboratorní teploty. Výtěžek reakce byl 0,17 g (51 %) žlutých krystalů sloučeniny **12** s teplotou tání 175 – 177 °C. **Elementární analýza** pro $C_{60}H_{74}B_2Ge_2N_6$ ($Mr = 1046,17$ g/mol): C 68,9 %; H 7,1 % Nalezeno: C 69,0 %; H 7,1 %. **1H NMR** (500 MHz, C_6D_6) δ [ppm]: 0,89 (24H, m, *iPr-CH*₃); 2,15 (6H, s, Dmp-*CH*₃); 2,39 (6H, s, Dmp-*CH*₃); 2,46 (6H, s, Dmp-*CH*₃); 2,72 (6H, s, Dmp-*CH*₃); 3,18 (4H, m, *iPr-CH*); 6,83 (6H, m, Dmp-*H* + Ph-*H*); 7,00 (10H, m, Dmp-*H* + Ph-*H*); 7,10 (2H, m, Dmp-*H* + Ph-*H*); 7,41 (2H, d, Ph-*H*_{2,6}, $^3J_{H,H} = 7,7$ Hz); 7,84 (2H, d, Ph-*H*_{2,6}, $^3J_{H,H} = 7,7$ Hz). **$^{13}C\{^1H\}$ NMR** (125,7 MHz, C_6D_6) δ [ppm]: 20,2 (s, Dmp-*CH*₃); 20,6 (s, Dmp-*CH*₃); 20,8 (s, Dmp-*CH*₃); 20,9 (s, Dmp-*CH*₃); 23,9 (s, *iPr-CH*₃); 23,9 (s, *iPr-CH*₃); 46,2 (s, *iPr-CH*); 46,3 (s, *iPr-CH*); 88,4 (s, $C\equiv C-Ph$); 108,7 (s, $C=C-C\equiv C$); 124,3 (s, Dmp-*C*₄); 124,5 (s, Dmp-*C*₄); 128,6 (s, Ph-*C*₄); 128,7 (s, Ph-*C*_{3,5}); 128,8 (s, Ph-*C*_{2,6}); 128,9 (s, Dmp-*C*_{3,5}); 129,1 (překryv dvou signálů, Dmp-*C*_{3,5} + Ph-*C*); 129,4 (s, Dmp-*C*_{3,5}); 132,1 (s, Ph-*C*_{2,6}); 135,5 (s, Dmp-*C*_{2,6}); 135,9 (s, Dmp-*C*_{2,6}); 136,0 (s, Dmp-*C*_{2,6}); 136,0 (s, Dmp-*C*_{2,6}); 138,7 (s, Ph-*C*₁); 144,6 (s, Dmp-*C*₁); 144,7 (s, Dmp-*C*₁); 153,1 (s, $C=C-Ph$); 180,4 (s, $C=C-C\equiv C$). **^{11}B NMR** (160,4 MHz, C_6D_6) δ [ppm]: 26,9 (s, B). **IČ** [cm^{-1}]: 2191w [$\nu(C\equiv C)$]. **Ra** [cm^{-1}]: 1539m [$\nu(C=C)$]; 2191vs [$\nu(C\equiv C)$].

4.3.13. Syntéza $\{[(iPr)_2NB(NDmp)_2]Ge\}_2(FcC=CC\equiv CFc)$ (**13**)

K 0,30 g (0,71 mmol) sloučeniny **1** bylo přidáno 0,15 g (0,35 mmol) $FcC\equiv CC\equiv CFc$ a reakční směs byla míchána 5 dní. Po zpracování reakční směsi byl rudý extrakt ponechán ke krystalizaci za laboratorní teploty. Výtěžek reakce byl 0,35 g (77 %) rudých krystalů sloučeniny **13** s teplotou tání 211 – 213 °C. **Elementární analýza** pro $C_{68}H_{82}B_2Fe_2Ge_2N_6$ ($Mr = 1262,01$ g/mol): C 64,7 %; H 6,6 % Nalezeno: C 64,9 %; H 6,7 %. **1H NMR** (500 MHz, C_6D_6) δ [ppm]: 0,89 (12H, d, *iPr-CH*₃, $^3J_{H,H} = 6,5$ Hz); 0,96 (12H, d, *iPr-CH*₃, $^3J_{H,H} = 6,5$ Hz); 2,35 (6H, s, Dmp-*CH*₃); 2,38 (6H, s, Dmp-*CH*₃); 2,59 (6H, s, Dmp-*CH*₃); 2,81 (6H, s, Dmp-*CH*₃); 3,22 (4H, m, *iPr-CH*); 3,87 (5H, s, Cp-*H*); 4,04 (2H, m, subst.-Cp-*H*); 4,17 (5H, s, Cp-*H*); 4,22 (2H, m, subst.-Cp-*H*); 4,45 (2H, m, subst.-Cp-*H*); 5,39 (2H, m, subst. Cp-*H*); 6,80 (2H, t, Dmp-*H*₄, $^3J_{H,H} = 7,5$ Hz); 6,86 (2H, t, Dmp-*H*₄, $^3J_{H,H} = 7,5$ Hz); 6,91 (2H, d, Dmp-*H*_{3,5}, $^3J_{H,H} = 7,0$ Hz); 6,93 (2H, d, Dmp-*H*_{3,5}, $^3J_{H,H} = 7,5$ Hz); 6,99 (2H, d, Dmp-*H*_{3,5}, $^3J_{H,H} = 7,0$ Hz); 7,06 (2H, d, Dmp-*H*_{3,5}, $^3J_{H,H} = 7,0$ Hz). **$^{13}C\{^1H\}$ NMR** (125,7 MHz, C_6D_6) δ [ppm]: 20,1 (s, Dmp-*CH*₃); 20,6 (s, Dmp-*CH*₃); 21,2 (s, Dmp-*CH*₃); 21,5 (s,

Dmp-CH₃); 24,0 (s, *i*Pr-CH₃); 24,1 (s, *i*Pr-CH₃); 46,3 (s, *i*Pr-CH); 46,4 (s, *i*Pr-CH); 66,8 (s, Cp-C1); 70,2 (s, subst.-Cp-C); 70,6 (s, subst.-Cp-C); 70,7 (s, Cp-C); 71,2 (s, Cp-C); 71,5 (s, subst.-Cp-C); 71,9 (s, subst.-Cp-C); 81,8 (s, Cp-C1); 87,2 (s, C≡C-Fc); 110,4 (s, C=C-C≡C); 124,4 (překryv dvou signálů, Dmp-C4); 128,8 (s, Dmp-C3,5); 128,9 (s, Dmp-C3,5); 129,0 (s, Dmp-C3,5); 129,0 (s, Dmp-C3,5); 135,7 (s, Dmp-C2,6); 136,1 (s, Dmp-C2,6); 136,1 (s, Dmp-C2,6); 136,2 (s, Dmp-C2,6); 144,8 (s, Dmp-C1); 145,1 (s, Dmp-C1); 148,1 (s, C=C-Fc); 177,2 (s, C=C-C≡C). ¹¹B NMR (128,3 MHz, C₆D₆) δ [ppm]: 26,2 (s, B). **IČ** [cm⁻¹]: 1528w [ν(C=C)]; 2175m [ν(C≡C)]; 1107s [ν(C=C)]. **Ra** [cm⁻¹]: 1528vs [ν(C=C)]; 2217m, 2175vs [ν(C≡C)]; 1107s [ν(C=C)].

4.3.14. Syntéza $\{[(iPr)_2NB(NDmp)_2]Ge\}_2[1,4-(HC=C)_2Ph]\{[(iPr)_2NB(NDmp)_2]Ge\}_2$ (**14**)

K 0,26 g (0,61 mmol) sloučeniny **1** bylo přidáno 0,02g (0,15 mmol) 1,4-(HC≡C)₂Ph a reakční směs byla míchána 4 h. Po zpracování reakční směsi byl okrový extrakt ponechán ke krystalizaci za laboratorní teploty. Výtěžek reakce byl 0,21 g (76 %) okrových krystalů sloučeniny **14** s teplotou tání 250 – 252 °C. **Elementární analýza** pro C₆₈H₁₃₄B₄Ge₄N₁₂ (Mr = 1814,00 g/mol): C 64,9 %; H 7,5 % Nalezeno: C 65,0 %; H 7,3 %. ¹H NMR (400 MHz, C₆D₆) δ [ppm]: 0,89 (48H, m, *i*Pr-CH₃); 2,24 (12H, s, Dmp-CH₃); 2,36 (12H, s, Dmp-CH₃); 2,41 (12H, s, Dmp-CH₃); 2,47 (12H, s, Dmp-CH₃); 3,18 (8H, m, *i*Pr-CH); 6,80 – 6,98 (24H, m, Dmp-H); 7,63 (4H, s, Ph-H); 8,43 (2H, s, C=CH). ¹³C{¹H} NMR (10,6 MHz, C₆D₆) δ [ppm]: 19,9 (s, Dmp-CH₃); 20,2 (s, Dmp-CH₃); 20,9 (s, Dmp-CH₃); 21,3 (s, Dmp-CH₃); 23,9 (s, *i*Pr-CH₃); 24,1 (s, *i*Pr-CH₃); 46,2 (překryv dvou signálů, *i*Pr-CH); 124,3 (s, Dmp-C4); 124,4 (s, Dmp-C4); 128,8 (s, Dmp-C3,5); 128,9 (s, Dmp-C3,5); 129,0 (s, Dmp-C3,5); 129,1 (s, Dmp-C3,5); 129,4 (s, Ph-C); 135,2 (s, Dmp-C2,6); 135,3 (s, Dmp-C2,6); 136,2 (s, Dmp-C2,6); 136,4 (s, Dmp-C2,6); 138,6 (s, Ph-C1,4); 144,8 (s, Dmp-C1); 144,9 (s, Dmp-C1); 160,5 (s, C=CH); 180,3 (s, C=CH). **Ra** [cm⁻¹]: 1527m [ν(C=C)].

4.3.15. Syntéza $\{[(iPr)_2NB(NDmp)_2]Ge\}_2[1,1'-(PhC=C)_2fc]\{[(iPr)_2NB(NDmp)_2]Ge\}_2$ (**15**)

K 0,22 g (0,52 mmol) sloučeniny **1** bylo přidáno 0,05 g (0,13 mmol) 1,1'-(PhC≡C)₂fc a reakční směs byla míchána 7 dní. Po uplynutí této doby byla reakční směs odpařena za sníženého tlaku a oranžová pevná látka byla promyta 50 ml hexanu. Sloučenina **15** byla poté izolována jako oranžový prášek. Po rekrystalizaci byl výtěžek reakce 0,12 g (45 %) vzniklých rudých krystalů sloučeniny **15** s teplotou tání 239 – 241 °C. **Elementární analýza** pro C₁₁₄H₁₄₆B₄FeGe₄N₁₂ (Mr = 2074,11 g/mol): C 66,0 %; H 7,1 % Nalezeno: C 65,9 %; H 7,0 %. ¹H

NMR (500 MHz, C₆D₆) δ [ppm]: 0,75 (12H, rozšířený s, *iPr-CH*₃); 0,95 (36H, rozšířený s, *iPr-CH*₃), 2,22 (12H, s, Dmp-*CH*₃); 2,31 (12H, s, Dmp-*CH*₃); 2,36 (12H, s, Dmp-*CH*₃); 2,59 (12H, s, Dmp-*CH*₃); 3,09 (4H, h, *iPr-CH*, ³J_{H,H} = 6,8 Hz); 3,25 (4H, h, *iPr-CH*, ³J_{H,H} = 6,8 Hz); 3,37 (4H, s, Cp-*H*); 4,30 (4H, s, Cp-*H*); 6,50 (4H, m, Dmp-*H* + Ph-*H*); 6,83 (8H, m, Dmp-*H* + Ph-*H*); 6,91 (8H, m, Dmp-*H* + Ph-*H*); 6,96 (8H, m, Dmp-*H* + Ph-*H*); 7,04 (6H, m, Dmp-*H* + Ph-*H*). **¹³C{¹H} NMR** (125,7 MHz, C₆D₆) δ [ppm]: 20,9 (s, Dmp-*CH*₃); 21,0 (s, Dmp-*CH*₃); 21,1 (s, Dmp-*CH*₃); 21,6 (s, Dmp-*CH*₃); 24,1 (rozšířený s, *iPr-CH*₃); 46,2 (s, *iPr-CH*); 46,4 (s, *iPr-CH*); 73,5 (s, Cp-*C*); 74,7 (s, Cp-*C*); 79,2 (s, Cp-*C*1); 124,0 (překryv dvou signálů, Dmp-*C*4); 126,8 (s, Ph-*C*3,5); 126,9 (s, Ph-*C*4); 128,9 (překryv dvou signálů, Dmp-*C*3,5 + Ph-*C*2,6); 129,0 (s, Dmp-*C*3,5); 129,1 (s, Dmp-*C*3,5); 129,1 (s, Dmp-*C*3,5); 135,2 (s, Dmp-*C*2,6); 135,2 (s, Dmp-*C*2,6); 135,5 (s, Dmp-*C*2,6); 136,3 (s, Dmp-*C*2,6); 141,8 (s, Ph-*C*1); 145,0 (s, Dmp-*C*1); 145,4 (s, Dmp-*C*1); 169,9 (s, C=C); 170,6 (s, C=C). **IČ** [cm⁻¹]: 1537w [ν (C=C)]. **Ra** [cm⁻¹]: 1537vs [ν (C=C)].

4.3.16. Syntéza **{[(*iPr*)₂NB(NDmp)₂]Ge}₂[FcC=CC(O)Me] (16)**

K 0,25 g (0,59 mmol) sloučeniny **1** bylo přidáno 0,07 g (0,30 mmol) FcC≡CC(O)Me a reakční směs byla míchána 2 h. Po zpracování reakční směsi byl rudý extrakt ponechán ke krystalizaci za laboratorní teploty. Výtěžek reakce byl 0,15 g (46 %) rudých krystalů sloučeniny **16** s teplotou tání 193 – 195 °C. **Elementární analýza** pro C₅₈H₇₆B₂FeGe₂N₆O (Mr = 1096,01 g/mol): C 63,6 %; H 7,0 % Nalezeno: C 63,5 %; H 7,0 %. **¹H NMR** (500 MHz, C₆D₆) δ [ppm]: 0,89 (24H, m, *iPr-CH*₃); 1,89 (3H, s, C-C(O)-*CH*₃); 2,32 (6H, s, Dmp-*CH*₃); 2,36 (6H, s, Dmp-*CH*₃); 2,60 (6H, s, Dmp-*CH*₃); 2,64 (6H, s, Dmp-*CH*₃); 3,16 (2H, h, *iPr-CH*, ³J_{H,H} = 6,8 Hz); 3,21 (2H, h, *iPr-CH*, ³J_{H,H} = 6,8 Hz); 3,70 (5H, s, Cp-*H*); 4,05 (2H, s, C=CCp-*H*); 4,62 (2H, s, C=CCp-*H*); 6,83 (4H, m, Dmp-*H*4); 6,94 (6H, m, Dmp-*H*3,5); 7,02 (2H, d, Dmp-*H*3,5, ³J_{H,H} = 7,4 Hz). **¹³C{¹H} NMR** (125,7 MHz, C₆D₆) δ [ppm]: 20,6 (s, Dmp-*CH*₃); 20,9 (překryv dvou signálů, Dmp-*CH*₃); 21,5 (s, Dmp-*CH*₃); 23,9 (s, *iPr-CH*₃); 24,1 (s, *iPr-CH*₃); 30,9 (s, C-C(O)-*CH*₃); 46,4 (s, *iPr-CH*); 46,5 (s, *iPr-CH*); 71,4 (s, Cp-*C*); 71,4 (s, C=CCp-*C*); 71,7 (s, C=CCp-*C*); 79,0 (s, C=CCp-*C*1); 124,2 (s, Dmp-*C*4); 124,4 (s, Dmp-*C*4); 128,8 (s, Dmp-*C*3,5); 129,0 (s, Dmp-*C*3,5); 129,1 (s, Dmp-*C*3,5); 129,2 (s, Dmp-*C*3,5); 135,4 (s, Dmp-*C*2,6); 135,5 (rozšířený s, Dmp-*C*2,6); 136,7 (s, Dmp-*C*2,6); 144,8 (s, Dmp-*C*1); 145,0 (s, Dmp-*C*1); 166,6 (s, C=C); 170,1 (s, C=C); 203,9 (s, C=C-C=O). **IČ** [cm⁻¹]: 1666m [ν (C=O)]; 1532w [ν (C=C)]. **Ra** [cm⁻¹]: 1675w [ν (C=O)]; 1535vs [ν (C=C)]; 1110s [ν (C≡C)].

4.3.17. Syntéza $\{[(iPr)_2NB(NDmp)_2]Ge\}_2[FcC=CC(O)OEt]$ (**17**)

K 0,27 g (0,63 mmol) sloučeniny **1** bylo přidáno 0,09 g (0,31 mmol) $FcC\equiv CC(O)OEt$ a reakční směs byla míchána 3 h. Po zpracování reakční směsi byl černý extrakt ponechán ke krystalizaci při $-8\text{ }^\circ\text{C}$. Výtěžek reakce byl 0,22 g (62 %) tmavě fialových krystalů sloučeniny **17** s teplotou tání $177 - 179\text{ }^\circ\text{C}$. **Elementární analýza** pro $C_{59}H_{78}B_2FeGe_2N_6O_2$ ($M_r = 1126,04$ g/mol): C 62,9 %; H 7,0 % Nalezeno: C 62,7 %; H 7,1 %. **1H NMR** (500 MHz, C_6D_6) δ [ppm]: 0,90 (24H, m, *iPr-CH*₃); 1,00 (3H, t, *OEt-CH*₃, $^3J_{H,H} = 7,1$ Hz); 2,33 (6H, s, *Dmp-CH*₃); 2,38 (6H, s, *Dmp-CH*₃); 2,56 (6H, s, *Dmp-CH*₃); 2,63 (6H, s, *Dmp-CH*₃); 3,19 (4H, m, *iPr-CH*); 3,82 (5H, s, *Cp-H*); 4,04 (2H, q, *OEt-CH*₂, $^3J_{H,H} = 7,1$ Hz); 4,13 (2H, s, *C=CCp-H*); 4,93 (2H, s, *C=CCp-H*); 6,80 (2H, t, *Dmp-H*₄, $^3J_{H,H} = 7,4$ Hz); 6,86 (2H, t, *Dmp-H*₄, $^3J_{H,H} = 7,4$ Hz); 6,91 (2H, d, *Dmp-H*_{3,5}, $^3J_{H,H} = 7,3$ Hz); 6,94 (4H, m, *Dmp-H*_{3,5}); 7,05 (2H, d, *Dmp-H*_{3,5}, $^3J_{H,H} = 7,3$ Hz). **$^{13}C\{^1H\}$ NMR** (125,7 MHz, C_6D_6) δ [ppm]: 14,5 (s, *OEt-CH*₃); 20,6 (s, *Dmp-CH*₃); 20,8 (s, *Dmp-CH*₃); 21,0 (s, *Dmp-CH*₃); 21,6 (s, *Dmp-CH*₃); 24,1 (s, *iPr-CH*₃); 46,3 (s, *iPr-CH*); 46,4 (s, *iPr-CH*); 61,2 (s, *OEt-CH*₂); 71,2 (s, *C=CCp-C*); 71,3 (s, *Cp-C*); 72,4 (s, *C=CCp-C*); 78,8 (s, *C=CCp-C*₁); 124,3 (s, *Dmp-C*₄); 124,3 (s, *Dmp-C*₄); 128,8 (s, *Dmp-C*_{3,5}); 129,0 (s, *Dmp-C*_{3,5}); 129,0 (s, *Dmp-C*_{3,5}); 129,1 (s, *Dmp-C*_{3,5}); 135,4 (s, *Dmp-C*_{2,6}); 135,6 (s, *Dmp-C*_{2,6}); 135,6 (s, *Dmp-C*_{2,6}); 136,4 (s, *Dmp-C*_{2,6}); 144,7 (s, *Dmp-C*₁); 144,9 (s, *Dmp-C*₁); 156,2 (s, *C=C-C=O*); 169,0 (s, *C=C*); 176,0 (s, *C=C*). **ÍČ** [cm^{-1}]: 1708m [$\nu(C=O)$]; 1545w [$\nu(C=C)$]. **Ra** [cm^{-1}]: 1706w [$\nu(C=O)$]; 1547vs [$\nu(C=C)$]; 1108s [$\nu(C\equiv C)$].

4.3.18. Syntéza $\{[(iPr)_2NB(NDmp)_2]Ge\}_2[FcC=CC(O)N(Me)_2]$ (**18**)

K 0,26 g (0,61 mmol) sloučeniny **1** bylo přidáno 0,09 g (0,30 mmol) $FcC\equiv CC(O)N(Me)_2$ a reakční směs byla míchána 3 h. Po zpracování reakční směsi byl rudý extrakt ponechán ke krystalizaci při $-8\text{ }^\circ\text{C}$. Výtěžek reakce byl 0,31 g (91 %) červených krystalů sloučeniny **18** s teplotou tání $125 - 127\text{ }^\circ\text{C}$. **Elementární analýza** pro $C_{59}H_{79}B_2FeGe_2N_7O$ ($M_r = 1125,05$ g/mol): C 63,0 %; H 7,1 % Nalezeno: C 62,9 %; H 7,3 %. **1H NMR** (500 MHz, C_6D_6) δ [ppm]: 0,91 (24H, m, *iPr-CH*₃); 1,66 (3H, s, *N(CH*₃*)*₂); 2,27 (3H, s, *Dmp-CH*₃); 2,30 (3H, s, *Dmp-CH*₃); 2,31 (3H, s, *Dmp-CH*₃); 2,33 (3H, s, *Dmp-CH*₃); 2,45 (3H, s, *Dmp-CH*₃); 2,55 (3H, s, *Dmp-CH*₃); 2,69 (3H, s, *N(CH*₃*)*₂); 2,84 (3H, s, *Dmp-CH*₃); 2,93 (3H, s, *Dmp-CH*₃); 3,20 (4H, m, *iPr-CH*); 3,84 (5H, s, *Cp-H*); 4,12 (1H, s, *C=CCp-H*); 4,19 (1H, s, *C=CCp-H*); 4,42 (1H, s, *C=CCp-H*); 5,01 (1H, s, *C=CCp-H*); 6,75 (2H, m, *Dmp-H*_{3,5} + *Dmp-H*₄); 6,84 (3H, m, *Dmp-H*_{3,5} + *Dmp-H*₄); 6,91 (2H, m, *Dmp-H*_{3,5} + *Dmp-H*₄); 6,99 (3H, m, *Dmp-H*_{3,5}); 7,07 (1H, m, *Dmp-H*_{3,5}); 7,12 (1H, m, *Dmp-H*_{3,5}). **$^{13}C\{^1H\}$**

NMR (125,7 MHz, C₆D₆) δ [ppm]: 19,9 (s, Dmp-CH₃); 20,2 (s, Dmp-CH₃); 20,3 (s, Dmp-CH₃); 20,6 (s, Dmp-CH₃); 20,9 (s, Dmp-CH₃); 21,0 (s, Dmp-CH₃); 21,3 (s, Dmp-CH₃); 22,1 (s, Dmp-CH₃); 23,8 (s, *i*Pr-CH₃); 24,1 (s, *i*Pr-CH₃); 33,7 (s, N(CH₃)₂); 36,1 (s, N(CH₃)₂); 46,3 (s, *i*Pr-CH); 46,5 (s, *i*Pr-CH); 68,8 (s, C=CCp-C); 70,4 (s, C=CCp-C); 71,7 (s, Cp-C); 72,1 (s, C=CCp-C); 73,4 (s, C=CCp-C); 79,2 (s, C=CCp-C1); 124,0 (s, Dmp-C4); 124,1 (s, Dmp-C4); 124,2 (s, Dmp-C4); 124,5 (s, Dmp-C4); 128,7 (překryv pěti signálů, Dmp-C3,5); 129,2 (s, Dmp-C3,5); 129,4 (s, Dmp-C3,5); 129,5 (s, Dmp-C3,5); 134,8 (s, Dmp-C2,6); 135,3 (s, Dmp-C2,6); 135,4 (s, Dmp-C2,6); 136,1 (s, Dmp-C2,6); 136,2 (s, Dmp-C2,6); 136,3 (s, Dmp-C2,6); 136,6 (s, Dmp-C2,6); 138,1 (s, Dmp-C2,6); 144,3 (s, Dmp-C1); 144,5 (s, Dmp-C1); 145,6 (s, Dmp-C1); 145,8 (s, Dmp-C1); 160,0 (s, C=C-C=O); 169,9 (s, C=C); 171,2 (s, C=C). **IČ** [cm⁻¹]: 1630s [ν (C=O)]; 1541w [ν (C=C)]. **Ra** [cm⁻¹]: 1629w [ν (C=O)]; 1541vs [ν (C=C)]; 1108s [ν (C=C)].

4.3.19. Syntéza $\{[(iPr)_2NB(NDmp)_2]Ge\}_2[PhC(O)=CC=C(O)Ph]$ (**19**)

K 0,26 g (0,62 mmol) sloučeniny **1** bylo přidáno 0,08 g (0,31 mmol) PhC(O)C≡C(O)Ph a reakční směs byla míchána 1 h. Po zpracování reakční směsi byl oranžový extrakt ponechán ke krystalizaci při -8 °C. Výtěžek reakce byl 0,10 g (31 %) tmavě okrových krystalů sloučeniny **19** s teplotou tání 229 – 231 °C. **Elementární analýza** pro C₆₀H₇₄B₂Ge₂N₆O₂ (Mr = 1078,17 g/mol): C 66,8 %; H 6,9 % Nalezeno: C 67,0 %; H 6,8 %. **¹H NMR** (500 MHz, C₆D₆) δ [ppm]: 0,90 (24H, d, *i*Pr-CH₃, ³J_{H,H} = 6,9 Hz); 2,21 (12H, s, Dmp-CH₃); 2,70 (12H, s, Dmp-CH₃); 3,22 (4H, h, *i*Pr-CH, ³J_{H,H} = 6,9 Hz); 6,78 (8H, m, Dmp-H3,5 + Dmp-H4); 6,92 (4H, rozšířený t, Dmp-H3,5); 7,13 (2H, rozšířený t, Ph-H4); 7,27 (4H, rozšířený t, Ph-H3,5); 8,21 (4H, rozšířený d, Ph-H2,6). **¹³C{¹H} NMR** (125,7 MHz, C₆D₆) δ [ppm]: 20,4 (s, Dmp-CH₃); 20,7 (s, Dmp-CH₃); 23,9 (s, *i*Pr-CH₃); 24,1 (s, *i*Pr-CH₃); 46,7 (s, *i*Pr-CH); 106,5 (s, C=C-O); 124,7 (s, Dmp-C4); 127,7 (s, Ph-C2,6); 128,9 (s, Dmp-C3,5); 129,1 (s, Ph-C3,5); 129,2 (s, Dmp-C3,5); 130,4 (s, Ph-C4); 134,9 (s, Ph-C1); 135,9 (s, Dmp-C2,6); 136,6 (s, Dmp-C2,6); 143,2 (s, Dmp-C1); 163,8 (s, C=C-O). **IČ** [cm⁻¹]: 1551m [ν_a (C=C)]. **Ra** [cm⁻¹]: 1518vs [ν_s (C=C)].

4.4. Reakce $[(iPr)_2NB(DmpN)_2]Ge$ (**1**) se systémy dvojných vazeb

4.4.1. Obecný postup přípravy cyklodigermabutanů

Pokud není uvedeno jinak, sloučenina **1** byla rozpuštěna v 10 ml toluenu a do takto připraveného světla žlutého roztoku byl přidán příslušný substrát za laboratorní teploty a

reakční směs byla při této teplotě míchána po danou dobu. Poté byla reakční směs odpařena za sníženého tlaku a získaný odparek byl extrahován 15 ml hexanu. Vzniklý extrakt byl zahuštěn na 1/3 objemu a ponechán ke krystalizaci za dané teploty. Získané krystaly byly oddekantovány a usušeny za sníženého tlaku.

4.4.2. Syntéza $\{[(iPr)_2NB(NDmp)_2]Ge\}_2[H_2C-C=C(Me)_2]$ (**20**)

K 0,24 g (0,56 mmol) sloučeniny **1** v benzenu bylo přidáno 0,03 ml (0,28 mmol) $H_2C=C=C(Me)_2$ a reakční směs byla míchána 3 h. Po zpracování reakční směsi byl bezbarvý extrakt ponechán ke krystalizaci při $-8\text{ }^\circ\text{C}$. Výtěžek reakce byl 0,18 g (70 %) bezbarvých krystalů sloučeniny **20** s teplotou tání $72\text{ }^\circ\text{C}$ (rozklad). **Elementární analýza** pro $C_{49}H_{72}B_2Ge_2N_6$ ($M_r = 912,04\text{ g/mol}$): C 64,5 %; H 8,0 % Nalezeno: C 64,5 %; H 8,1 %. **1H NMR** (500 MHz, C_6D_6) δ [ppm]: 0,87 (24H, m, *iPr-CH*₃); 1,26 (3H, s, C=C-*CH*₃); 2,03 (3H, s, C=C-*CH*₃); 2,14 (2H, rozšířený s, C=C-*CH*₂); 2,35 (6H, s, Dmp-*CH*₃); 2,39 (6H, s, Dmp-*CH*₃); 2,41 (6H, s, Dmp-*CH*₃); 2,44 (6H, s, Dmp-*CH*₃); 3,15 (4H, h, *iPr-CH*, $^3J_{H,H} = 6,9\text{ Hz}$); 6,86 (4H, td, Dmp-*H*₄, $^3J_{H,H} = 7,4\text{ Hz}$, $^nJ_{H,H} = 3,4\text{ Hz}$); 6,95 (4H, d, Dmp-*H*_{3,5}, $^3J_{H,H} = 7,3\text{ Hz}$); 6,99 (4H, d, Dmp-*H*_{3,5}, $^3J_{H,H} = 7,3\text{ Hz}$). **$^{13}C\{^1H\}$ NMR** (125,7 MHz, C_6D_6) δ [ppm]: 20,1 (s, Dmp-*CH*₃); 20,2 (s, Dmp-*CH*₃); 20,8 (s, Dmp-*CH*₃); 20,9 (s, Dmp-*CH*₃); 23,7 (s, C=C-(*CH*₃)₂); 23,8 (s, *iPr-CH*₃); 24,0 (s, *iPr-CH*₃); 29,1 (s, C=C-(*CH*₃)₂); 31,3 (s, C=C-*CH*₂); 46,1 (s, *iPr-CH*); 46,3 (s, *iPr-CH*); 124,1 (s, Dmp-*C*₄); 124,1 (s, Dmp-*C*₄); 128,7 (s, Dmp-*C*_{3,5}); 129,0 (překryv dvou signálů, Dmp-*C*_{3,5}); 129,0 (s, Dmp-*C*_{3,5}); 135,5 (s, Dmp-*C*_{2,6}); 135,6 (s, Dmp-*C*_{2,6}); 135,9 (s, Dmp-*C*_{2,6}); 136,3 (s, Dmp-*C*_{2,6}); 139,9 (s, $H_2C-C=C$); 145,4 (s, Dmp-*C*₁); 145,4 (s, Dmp-*C*₁); 147,0 (s, C=C-(*CH*₃)₂). **IČ** [cm^{-1}]: 1622w [$\nu(C=C)$]. **Ra** [cm^{-1}]: 1623m [$\nu(C=C)$].

4.4.3. Syntéza $\{[(iPr)_2NB(NDmp)_2]Ge\}_2[H_2C-C=CH(OMe)]$ (**21**)

K 0,26 g (0,62 mmol) sloučeniny **1** v benzenu bylo přidáno 0,03 ml (0,31 mmol) $H_2C=C=CH(OMe)$ a reakční směs byla míchána 1 h. Po zpracování reakční směsi byl bezbarvý extrakt ponechán ke krystalizaci při $4\text{ }^\circ\text{C}$. Výtěžek reakce byl 0,07 g (23 %) bezbarvých krystalů sloučeniny **21** s teplotou tání $175 - 177\text{ }^\circ\text{C}$. **Elementární analýza** pro $C_{48}H_{70}B_2Ge_2N_6O$ ($M_r = 914,01\text{ g/mol}$): C 63,1 %; H 7,7 % Nalezeno: C 63,2 %; H 7,8 %. **1H NMR** (500 MHz, C_6D_6) δ [ppm]: 0,89 (24H, m, *iPr-CH*₃); 2,06 (2H, d, HC=C-*CH*₂, $^nJ_{H,H} = 2,0\text{ Hz}$); 2,33 (6H, s, Dmp-*CH*₃); 2,35 (6H, s, Dmp-*CH*₃); 2,44 (6H, s, Dmp-*CH*₃); 2,58 (6H, s, Dmp-*CH*₃); 2,86 (3H, s, C=CH-*OCH*₃);

3,16 (4H, m, *iPr-CH*); 5,60 (1H, t, C=CH-OCH₃, ¹J_{H,H} = 2,0 Hz); 6,88 (4H, m, Dmp-H4); 6,96 (2H, d, Dmp-H3,5, ³J_{H,H} = 7,3 Hz); 6,98 (2H, d, Dmp-H3,5, ³J_{H,H} = 7,3 Hz); 7,02 (2H, d, Dmp-H3,5, ³J_{H,H} = 7,3 Hz); 7,07 (2H, d, Dmp-H3,5, ³J_{H,H} = 7,3 Hz). **¹³C{¹H} NMR** (125,7 MHz, C₆D₆) δ [ppm]: 19,9 (s, Dmp-CH₃); 20,0 (s, Dmp-CH₃); 20,2 (s, Dmp-CH₃); 20,3 (s, Dmp-CH₃); 23,8 (s, *iPr-CH*₃); 23,9 (s, *iPr-CH*₃); 27,4 (s, HC=C-CH₂); 46,0 (s, *iPr-CH*); 46,2 (s, *iPr-CH*); 59,1 (s, C=CH-OCH₃); 116,3 (s, H₂C=C=CH); 124,1 (s, Dmp-C4); 124,1 (s, Dmp-C4); 128,7 (překryv dvou signálů, Dmp-C3,5); 128,8 (s, Dmp-C3,5); 129,0 (s, Dmp-C3,5); 135,7 (s, Dmp-C2,6); 135,9 (s, Dmp-C2,6); 136,2 (s, Dmp-C2,6); 136,8 (s, Dmp-C2,6); 145,4 (s, Dmp-C1); 145,5 (s, Dmp-C1); 153,7 (s, C=CH-OCH₃). **IČ** [cm⁻¹]: 1630m [ν(C=C)]. **Ra** [cm⁻¹]: 1629m [ν(C=C)].

4.4.4. Syntéza {[(*iPr*)₂NB(NDmp)₂]Ge}₂(C₅H₅NO₂) (**22**)

0,21 g (0,49 mmol) sloučeniny **1** bylo rozpuštěno v 10 ml benzenu a do takto připraveného světle žlutého roztoku bylo přidáno 0,03 g (0,24 mmol) N-methylmaleinimidu za laboratorní teploty a reakční směs byla při této teplotě následně míchána 30 min. Poté byla reakční směs zahuštěna na 1/3 objemu za sníženého tlaku a tento bezbarvý roztok byl ponechán ke krystalizaci za laboratorní teploty. Získané krystaly sloučeniny **22** byly oddekantovány a usušeny za sníženého tlaku. Výtěžek reakce byl 0,11 g (47 %) bezbarvých krystalů sloučeniny **22** s teplotou tání 158 °C (rozklad). **Elementární analýza** pro C₄₉H₆₉B₂Ge₂N₇O₂ (Mr = 955,02 g/mol): C 61,6 %; H 7,3 % Nalezeno: C 61,8 %; H 7,4 %. **¹H NMR** (500 MHz, C₆D₆) δ [ppm]: 0,82 (24H, rozšířený s, *iPr-CH*₃); 1,97 (3H, s, NCH₃); 2,11 (6H, s, Dmp-CH₃); 2,17 (6H, s, Dmp-CH₃); 2,67 (6H, s, Dmp-CH₃); 2,68 (2H, s, HC-CH); 2,81 (6H, s, Dmp-CH₃); 3,10 (4H, rozšířený h, *iPr-CH*); 6,80 (4H, m, Dmp-H3,5 + Dmp-H4); 6,88 (2H, d, Dmp-H3,5, ³J_{H,H} = 7,4 Hz); 6,93 (2H, rozšířený d, Dmp-H3,5); 7,03 (4H, rozšířený d, Dmp-H3,5). **¹³C{¹H} NMR** (125,7 MHz, C₆D₆) δ [ppm]: 20,0 (s, Dmp-CH₃); 20,4 (s, Dmp-CH₃); 20,6 (s, Dmp-CH₃); 21,0 (s, Dmp-CH₃); 23,5 (rozšířený s, *iPr-CH*₃); 24,4 (s, NCH₃); 46,1 (rozšířený s, *iPr-CH*); 49,2 (s, HC-CH); 124,6 (s, Dmp-C4); 124,8 (s, Dmp-C4); 128,3 (s, Dmp-C3,5); 129,0 (s, Dmp-C3,5); 129,2 (s, Dmp-C3,5); 129,5 (s, Dmp-C3,5); 134,2 (s, Dmp-C2,6); 135,3 (s, Dmp-C2,6); 136,7 (s, Dmp-C2,6); 137,9 (s, Dmp-C2,6); 143,7 (s, Dmp-C1); 144,4 (s, Dmp-C1); 172,5 (s, C=O). **IČ** [cm⁻¹]: 1757m [ν_s(C=O)]; 1629m [ν_a(C=O)]. **Ra** [cm⁻¹]: 1759w [ν_s(C=O)].

4.5. Reakce $[(iPr)_2NB(DmpN)_2]Ge$ (**1**) s nenasycenými sloučeninami dusíku

4.5.1. Syntéza $[(iPr)_2NB(NDmp)_2]Ge(C\equiv N)(tBu)$ (**23**)

Tato sloučenina byla připravena již dříve^[81], avšak poměr mezi reaktanty byl 1:2 ve prospěch výchozího $tBuNC$.

0,24 g (0,57 mmol) sloučeniny **1** bylo rozpuštěno v 10 ml toluenu a do takto připraveného světle žlutého roztoku bylo přidáno 0,06 ml (0,57 mmol) $tBuNC$ při 0 °C a reakční směs byla následně míchána 24 h za laboratorní teploty. Poté byla reakční směs odpařena za sníženého tlaku a získaný odparek byl extrahován 15 ml hexanu. Vzniklý bezbarvý extrakt byl zahuštěn na 1/3 objemu za sníženého tlaku a ponechán ke krystalizaci při -8 °C. Získané krystaly sloučeniny **23** byly oddekantovány a usušeny za sníženého tlaku. Výtěžek reakce byl 0,06 g (20 %) světle žlutých krystalů sloučeniny **23** s teplotou tání 153 – 156 °C. **Elementární analýza** pro $C_{27}H_{41}BGeN_4$ ($M_r = 505,09$ g/mol): C 64,2 %; H 8,2 % Nalezeno: C 64,5 %; H 8,4 %. **1H NMR** (500 MHz, C_6D_6) δ [ppm]: 0,83 (21H, s, $iPr-CH_3 + tBu-CH_3$); 2,42 (6H, s, $Dmp-CH_3$); 2,76 (6H, s, $Dmp-CH_3$); 3,09 (2H, h, $iPr-CH$, $^3J_{H,H} = 6,9$ Hz); 6,89 (2H, t, $Dmp-H_4$, $^3J_{H,H} = 7,5$ Hz); 6,99 (4H, m, $Dmp-H_{3,5}$). **$^{13}C\{^1H\}$ NMR** (100,6 MHz, C_6D_6) δ [ppm]: 20,6 (s, $Dmp-CH_3$); 21,0 (s, $Dmp-CH_3$); 23,9 (s, $iPr-CH_3$); 25,8 (s, $tBu-CH_3$); 33,4 (s, $tBu-C(CH_3)_3$); 46,5 (s, $iPr-CH$); 124,7 (s, $Ge-C\equiv N$); 124,9 (s, $Dmp-C_4$); 129,0 (s, $Dmp-C_{3,5}$); 129,6 (s, $Dmp-C_{3,5}$); 135,2 (s, $Dmp-C_{2,6}$); 136,5 (s, $Dmp-C_{2,6}$); 143,5 (s, $Dmp-C_1$). **^{11}B NMR** (128,3 MHz, C_6D_6) δ [ppm]: 25,8 (s, B). **IČ** [cm^{-1}]: 2170w [$\nu(C\equiv N)$]. **Ra** [cm^{-1}]: 2173m [$\nu(C\equiv N)$].

4.5.2. Syntéza $[(iPr)_2NB(NDmep)_2]Ge[\mu-(iPr)_2NB(NDmep)_2]Ge(C\equiv NCy)$ (**24**)

0,29 g (0,69 mmol) sloučeniny **1** bylo rozpuštěno v 10 ml toluenu a do takto připraveného světle žlutého roztoku bylo přidáno 0,18 ml (1,38 mmol) $CyNC$ za laboratorní teploty a reakční směs byla při této teplotě následně míchána 5 dní. Poté byla reakční směs odpařena za sníženého tlaku a získaný odparek byl rozpuštěn v 10 ml hexanu. Vzniklý oranžový roztok byl a ponechán ke krystalizaci při -8 °C. Získané krystaly sloučeniny **24** byly oddekantovány a usušeny za sníženého tlaku. Výtěžek reakce byl 0,18 g (54 %) žlutooranžových krystalů sloučeniny **24** s teplotou tání 142 – 144 °C. **Elementární analýza** pro $C_{51}H_{75}B_2Ge_2N_7$ ($M_r = 953,09$ g/mol): C 64,3 %; H 7,9 % Nalezeno: C 64,4 %; H 7,7 %. V následujícím popisu podtržené signály zahrnují nebo přímo odpovídají sloučenině **1** vzniklé rozkladem sloučeniny **24** v roztoku (viz Kapitola 3.5.1.). **1H NMR** (400 MHz, C_6D_6) δ [ppm]: 0,72

(6H, rozšířený d, *iPr-CH*₃); 0,78 (2H, m, *Cy-H*); 0,84 (12H, d, *iPr-CH*₃, ³J_{H,H} = 6,8 Hz); 0,89 (2H, m, *Cy-H*); 0,97 (6H, rozšířený s, *iPr-CH*₃); 1,05 (2H, m, *Cy-H*); 1,18 (4H, rozšířený d, *Cy-H*); 2,44 (21H, rozšířený s, *Dmp-CH*₃); 2,75 (3H, s, *Dmp-CH*₃); 2,83 (1H, m, *Cy-H*₁); 3,13 (2H, h, *iPr-CH*, ³J_{H,H} = 6,9 Hz); 3,31 (1H, h, *iPr-CH*, ³J_{H,H} = 6,9 Hz); 3,50 (1H, h, *iPr-CH*, ³J_{H,H} = 6,9 Hz); 6,76 (2H, m, *Dmp-H*₄); 6,92 (2H, t, *Dmp-H*₄, ³J_{H,H} = 7,5 Hz); 6,96 (2H, d, *Dmp-H*_{3,5}, ³J_{H,H} = 7,4 Hz); 7,00 (2H, d, *Dmp-H*_{3,5}, ³J_{H,H} = 7,4 Hz); 7,11 (4H, d, *Dmp-H*_{3,5}, ³J_{H,H} = 7,5 Hz). ¹³C{¹H} NMR (100,6 MHz, C₆D₆) δ [ppm]: 20,5 (s, *Dmp-CH*₃); 21,1 (překryv dvou signálů, *Dmp-CH*₃); 21,7 (s, *Dmp-CH*₃); 22,3 (s, *Dmp-CH*₃); 23,1 (s, *Cy-C*); 24,0 (s, *iPr-CH*₃); 24,8 (rozšířený s, *iPr-CH*₃); 25,1 (s, *Cy-C*); 26,2 (rozšířený s, *iPr-CH*₃); 32,3 (rozšířený s, *Cy-C*); 45,6 (s, *iPr-CH*); 46,7 (s, *iPr-CH*); 48,9 (s, *iPr-CH*); 53,1 (rozšířený s, *Cy-C*₁); 122,6 (s, *Dmp-C*₄); 123,1 (s, *Dmp-C*₄); 123,4 (s, *Dmp-C*₄); 128,2 (s, *Dmp-C*_{3,5}); 128,8 (s, *Dmp-C*_{3,5}); 128,8 (s, *Dmp-C*_{3,5}); 129,3 (s, *Dmp-C*_{3,5}); 129,6 (s, *Dmp-C*_{3,5}); 133,9 (překryv dvou signálů, *Dmp-C*_{2,6}); 135,1 (s, *Dmp-C*_{2,6}); 137,1 (s, *Dmp-C*_{2,6}); 137,9 (rozšířený s, *Dmp-C*_{2,6}); 147,2 (překryv dvou signálů, *Dmp-C*₁); 148,9 (s, *Dmp-C*₁); 151,3 (s, C≡N). ¹¹B NMR (160,4 MHz, C₆D₆) δ [ppm]: 30,3 (s, *B*). IČ [cm⁻¹]: 2195m [ν(C≡N)]. Ra [cm⁻¹]: 2193vs [ν(C≡N)].

4.5.3. Syntéza [(*iPr*)₂NB(NDmep)₂]Ge[μ-(*iPr*)₂NB(NDmep)₂]Ge(C≡NAd) (**25**)

0,25 g (0,59 mmol) sloučeniny **1** bylo rozpuštěno v 10 ml toluenu a do takto připraveného světle žlutého roztoku bylo přidáno 0,19 g (1,18 mmol) AdNC za laboratorní teploty a reakční směs byla při této teplotě následně míchána 4 dny. Poté byla reakční směs odpařena za sníženého tlaku a získaný odparek byl extrahován 10 ml horkého hexanu. Vzniklý žlutý roztok byl a ponechán ke krystalizaci při 4 °C. Získané krystaly sloučeniny **25** byly oddekantovány a usušeny za sníženého tlaku. Výtěžek reakce byl 0,13 g (45 %) žlutých krystalů sloučeniny **25** s teplotou tání 169 – 171 °C. **Elementární analýza** pro C₅₅H₇₉B₂Ge₂N₇ (Mr = 1005,16 g/mol): C 65,7 %; H 7,9 % Nalezeno: C 65,6 %; H 7,8 %. V následujícím popisu podtržené signály zahrnují nebo přímo odpovídají výchozí sloučenině **1** vzniklé rozkladem sloučeniny **25** v roztoku (viz Kapitola 3.5.1.). ¹H NMR (500 MHz, C₆D₆) δ [ppm]: 0,72 (6H, rozšířený s, *iPr-CH*₃); 0,84 (12H, d, *iPr-CH*₃, ³J_{H,H} = 6,9 Hz); 0,98 (6H, rozšířený d, *iPr-CH*₃); 1,21 (6H, rozšířený t, Ad-CH₂); 1,45 (6H, rozšířený s, Ad-CH₂); 1,59 (3H, s, Ad-CH); 2,44 (21H, rozšířený s, *Dmp-CH*₃); 2,76 (3H, s, *Dmp-CH*₃); 3,13 (2H, h, *iPr-CH*, ³J_{H,H} = 6,9 Hz); 3,32 (1H, h, *iPr-CH*, ³J_{H,H} = 6,9 Hz); 3,51 (1H, h, *iPr-CH*, ³J_{H,H} = 6,9 Hz); 6,80 (1H, t, *Dmp-H*₄, ³J_{H,H} = 7,4 Hz);

6,89 (1H, t, Dmp-H4, $^3J_{H,H} = 7,4$ Hz); 6,92 (2H, t, Dmp-H4, $^3J_{H,H} = 7,4$ Hz); 6,97 (2H, rozšířený d, Dmp-H3,5); 7,02 (2H, rozšířený d, Dmp-H3,5); 7,11 (4H, d, Dmp-H3,5, $^3J_{H,H} = 7,4$ Hz). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125,7 MHz, C_6D_6) δ [ppm]: 20,5 (s, Dmp-CH₃); 21,1 (rozšířený s, Dmp-CH₃); 21,2 (s, Dmp-CH₃); 21,9 (rozšířený s, Dmp-CH₃); 22,3 (s, Dmp-CH₃); 24,0 (s, iPr-CH₃); 25,0 (rozšířený s, iPr-CH₃); 26,2 (s, iPr-CH₃); 29,0 (s, Ad-CH); 35,5 (s, Ad-CH₂); 42,3 (rozšířený s, Ad-CH₂); 45,6 (s, iPr-CH); 46,6 (s, iPr-CH); 48,8 (s, iPr-CH); 52,9 (rozšířený s, Ad-C1); 122,5 (s, Dmp-C4); 123,1 (s, Dmp-C4); 123,4 (s, Dmp-C4); 128,7 (s, Dmp-C3,5); 128,8 (s, Dmp-C3,5); 128,8 (s, Dmp-C3,5); 129,3 (s, Dmp-C3,5); 129,5 (s, Dmp-C3,5); 133,9 (s, Dmp-C2,6); 135,4 (s, Dmp-C2,6); 137,1 (překryv dvou signálů, Dmp-C2,6); 137,9 (rozšířený s, Dmp-C2,6); 147,2 (s, Dmp-C1); 148,9 (s, Dmp-C1); 149,7 (s, Dmp-C1); 151,5 (s, C \equiv N). ^{11}B NMR (160,4 MHz, C_6D_6) δ [ppm]: 30,3 (s, B). IČ [cm^{-1}]: 2189w [$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$]. Ra [cm^{-1}]: 2186vs [$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$].

4.5.4. Syntéza [(tBu)NC(O)(Dmp)N(iPr₂N)BN(Dmp)Ge] (26)

0,57 g (1,35 mmol) sloučeniny **1** bylo rozpuštěno v 15 ml benzenu a do takto připraveného světle žlutého roztoku bylo přidáno 0,15 ml (1,35 mmol) tBuNCO při 0 °C a reakční směs byla následně míchána 30 min za laboratorní teploty. Poté byla reakční směs odpařena za sníženého tlaku a získaný odparek byl extrahován 5 ml hexanu. Vzniklý světle žlutý extrakt byl ponechán ke krystalizaci při 4 °C. Získané krystaly sloučeniny **26** byly oddekantovány a usušeny za sníženého tlaku. Výtěžek reakce byl 0,22 g (31 %) světle žlutých krystalů sloučeniny **26** s teplotou tání 94 °C (rozklad). **Elementární analýza** pro $\text{C}_{27}\text{H}_{41}\text{BGeN}_4\text{O}$ (Mr = 521,09 g/mol): C 62,2 %; H 7,9 % Nalezeno: C 62,4 %; H 7,8 %. ^1H NMR (400 MHz, C_6D_6) δ [ppm]: 0,65 (12H, d, iPr-CH₃, $^3J_{H,H} = 7,0$ Hz); 1,67 (9H, s, tBu-CH₃); 2,25 (6H, s, Dmp-CH₃); 2,34 (6H, s, Dmp-CH₃); 3,32 (2H, h, iPr-CH, $^3J_{H,H} = 7,0$ Hz); 6,97 (1H, m, Dmp-H4); 7,03 (5H, m, Dmp-H3,5 + Dmp-H4). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100,6 MHz, C_6D_6) δ [ppm]: 20,1 (s, Dmp-CH₃); 21,2 (s, Dmp-CH₃); 25,8 (s, iPr-CH₃); 33,4 (s, tBu-CH₃); 49,3 (s, iPr-CH); 59,0 (s, iBu-C); 126,0 (s, Dmp-C4); 126,3 (s, Dmp-C4); 128,9 (s, Dmp-C3,5); 129,4 (s, Dmp-C3,5); 136,1 (s, Dmp-C2,6); 137,2 (s, Dmp-C2,6); 144,5 (s, Dmp-C1); 144,6 (s, Dmp-C1); 159,1 (s, C=O). IČ [cm^{-1}]: 1639s [$\nu(\text{C}=\text{O})$]. Ra [cm^{-1}]: 1641m [$\nu(\text{C}=\text{O})$].

4.5.5. Syntéza [(Ad)NC(O)(Dmp)N(*i*Pr₂N)BN(Dmp)Ge] (27)

0,86 g (2,03 mmol) sloučeniny **1** bylo rozpuštěno v 15 ml benzenu a do takto připraveného světle žlutého roztoku bylo přidáno 0,36 g (2,03 mmol) AdNCO při 0 °C a reakční směs byla následně míchána 1 h za laboratorní teploty. Poté byla reakční směs zahuštěna na 1/2 původního objemu za sníženého tlaku a vzniklá bílá suspenze byla zfiltrována. Získaný filtrační koláč byl rozpuštěn v horkém benzenu a takto vzniklý roztok byl ponechán ke krystalizaci za laboratorní teploty. Získané krystaly sloučeniny **27** byly oddekantovány a usušeny za sníženého tlaku. Výtěžek reakce byl 0,93 g (76 %) světle žlutých krystalů sloučeniny **27** s teplotou tání 145 – 147 °C. **Elementární analýza** pro C₃₃H₄₇BGeN₄O (Mr = 599,20 g/mol): C 66,2 %; H 7,9 % Nalezeno: C 66,4 %; H 7,8 %. **¹H NMR** (500 MHz, C₆D₆) δ [ppm]: 0,67 (12H, d, *i*Pr-CH₃, ³J_{H,H} = 7,1 Hz); 1,58 (3H, d, Ad-CH₂, ¹J_{H,H} = 12,1 Hz); 1,67 (3H, d, Ad-CH₂, ¹J_{H,H} = 12,1 Hz); 2,04 (3H, s, Ad-CH); 2,29 (6H, s, Dmp-CH₃); 2,35 (6H, s, Dmp-CH₃); 2,50 (6H, d, Ad-CH₂, ¹J_{H,H} = 2,0 Hz); 3,35 (2H, h, *i*Pr-CH, ³J_{H,H} = 7,1 Hz); 6,98 (1H, m, Dmp-H4); 7,05 (5H, m, Dmp-H3,5 + Dmp-H4). **¹³C{¹H} NMR** (125,7 MHz, C₆D₆) δ [ppm]: 20,1 (s, Dmp-CH₃); 21,2 (s, Dmp-CH₃); 25,8 (s, *i*Pr-CH₃); 31,2 (s, Ad-CH); 37,2 (s, Ad-CH₂); 45,9 (s, Ad-CH₂); 49,3 (s, *i*Pr-CH); 60,9 (s, Ad-C); 125,9 (s, Dmp-C4); 126,3 (s, Dmp-C4); 128,9 (s, Dmp-C3,5); 129,4 (s, Dmp-C3,5); 136,1 (s, Dmp-C2,6); 137,2 (s, Dmp-C2,6); 144,7 (s, Dmp-C1); 144,8 (s, Dmp-C1); 158,6 (s, C=O). **IČ** [cm⁻¹]: 1635vs [ν(C=O)]. **Ra** [cm⁻¹]: 1636m [ν(C=O)].

4.5.6. Syntéza {[(*i*Pr)₂NB(NDmp)₂]Ge}₃S (28)

a) 0,38 g (0,89 mmol) sloučeniny **1** bylo rozpuštěno v 10 ml benzenu a do takto připraveného světle žlutého roztoku bylo přidáno 0,11 ml (0,89 mmol) *t*BuNCS při 0 °C a reakční směs byla následně míchána 1 h za laboratorní teploty.

b) 0,21 g (0,51 mmol) sloučeniny **1** bylo rozpuštěno v 10 ml benzenu a do takto připraveného světle žlutého roztoku bylo přidáno 0,10 g (0,51 mmol) AdNCS za laboratorní teploty a reakční směs byla při této teplotě následně míchána 1 h.

Obě reakční směsi byly poté zpracovávány stejným postupem. Nejprve byly reakční směsi odpařeny za sníženého tlaku a získané odparky byly extrahovány 10 ml hexanu. Vzniklé žluté extrakty byly zahuštěny na 1/3 objemu a ponechány ke krystalizaci za laboratorní teploty. Získané krystaly sloučeniny **28** byly oddekantovány a usušeny za sníženého tlaku. Výtěžky reakce byly 0,18 g (46 %) a 0,11 g (49 %) žlutých krystalů sloučeniny **28** s teplotou tání 202 –

204 °C. **Elementární analýza** pro $C_{66}H_{96}B_3Ge_3N_9S$ ($M_r = 1297,95$ g/mol): C 61,1 %; H 7,5 %
Nalezeno: C 61,2 %; H 7,4 %. **1H NMR** (500 MHz, C_6D_6) δ [ppm]: 0,77 (24H, d, *iPr-CH₃*, $^3J_{H,H} = 7,1$ Hz); 0,82 (12H, d, *iPr-CH₃*, $^3J_{H,H} = 7,1$ Hz); 2,30 (12H, s, Dmp-*CH₃*); 2,36 (12H, s, Dmp-*CH₃*); 2,49 (12H, s, Dmp-*CH₃*); 3,02 (4H, h, *iPr-CH*, $^3J_{H,H} = 7,1$ Hz); 3,09 (2H, h, *iPr-CH*, $^3J_{H,H} = 7,1$ Hz); 6,72 – 6,82 (18H, m, Dmp-*H3,5* + Dmp-*H4*). **$^{13}C\{^1H\}$ NMR** (125,7 MHz, C_6D_6) δ [ppm]: 20,8 (s, Dmp-*CH₃*); 21,3 (s, Dmp-*CH₃*); 21,4 (s, Dmp-*CH₃*); 23,8 (s, *iPr-CH₃*); 23,9 (s, *iPr-CH₃*); 46,2 (s, *iPr-CH*); 46,3 (s, *iPr-CH*); 124,7 (s, Dmp-*C4*); 125,1 (s, Dmp-*C4*); 129,0 (s, Dmp-*C3,5*); 129,2 (s, Dmp-*C3,5*); 135,2 (s, Dmp-*C2,6*); 135,7 (s, Dmp-*C2,6*); 136,7 (s, Dmp-*C2,6*); 143,9 (s, Dmp-*C1*); 144,2 (s, Dmp-*C1*).

4.5.7. Syntéza $\{[(iPr)_2NB(NDmp)_2]Ge\}_2N(Ad)$ (29)

0,53 g (1,26 mmol) sloučeniny **1** bylo rozpuštěno v 15 ml benzenu a do takto připraveného světle žlutého roztoku bylo přidáno 0,22 g (1,26 mmol) AdN_3 za laboratorní teploty a reakční směs byla při této teplotě následně míchána 2 h. Poté byla reakční směs zfiltrována a vzniklý bezbarvý filtrát byl zahuštěn na 1/3 objemu za sníženého tlaku. Zahuštěný filtrát byl převrstven 10 ml hexanu a takto ponechán ke krystalizaci při 4 °C. Získané krystaly sloučeniny **29** byly oddekantovány a usušeny za sníženého tlaku. Výtěžek reakce byl 0,28 g (45 %) bezbarvých krystalů sloučeniny **29** s teplotou tání 182 – 184 °C. **Elementární analýza** pro $C_{54}H_{79}B_2Ge_2N_7$ ($M_r = 993,15$ g/mol): C 65,3 %; H 8,0 % Nalezeno: C 65,4 %; H 8,2 %. **1H NMR** (400 MHz, C_6D_6) δ [ppm]: 0,86 (24H, rozšířený s, *iPr-CH₃*); 1,42 (6H, rozšířený s, *Ad-CH₂*); 1,54 (6H, m, *Ad-CH₂*); 1,85 (3H, s, *Ad-CH*); 2,27 (12H, s, Dmp-*CH₃*); 2,52 (12H, s, Dmp-*CH₃*); 3,18 (4H, h, *iPr-CH*, $^3J_{H,H} = 6,8$ Hz); 6,90 (4H, t, Dmp-*H4*, $^3J_{H,H} = 7,5$ Hz); 7,01 (8H, m, Dmp-*H3,5*). **$^{13}C\{^1H\}$ NMR** (100,6 MHz, C_6D_6) δ [ppm]: 19,7 (s, Dmp-*CH₃*); 20,6 (s, Dmp-*CH₃*); 24,0 (s, *iPr-CH₃*); 30,7 (s, *Ad-CH*); 36,6 (s, *Ad-CH₂*); 46,8 (s, *iPr-CH*); 47,9 (s, *Ad-CH₂*); 56,2 (s, *Ad-C1*); 124,2 (s, Dmp-*C4*); 128,7 (s, Dmp-*C3,5*); 128,8 (s, Dmp-*C3,5*); 135,7 (s, Dmp-*C2,6*); 136,0 (s, Dmp-*C2,6*); 144,3 (s, Dmp-*C1*).

4.6. Reakce $\{[(iPr)_2NB(DmpN)_2]Ge$ (1) s fluorovanými karbonylovými sloučeninami

4.6.1. Syntéza $\{[(iPr)_2NB(NDmp)_2]Ge\}_2[O-CH(C_6F_5)]$ (30)

0,79 g (1,88 mmol) sloučeniny **1** bylo rozpuštěno v 10 ml benzenu a do takto připraveného světle žlutého roztoku bylo přidáno 0,12 ml (0,94 mmol) C_6F_5CHO při 0 °C a

reakční směs byla následně míchána 2 h za laboratorní teploty. Poté byla reakční směs odpařena za sníženého tlaku a získaný odparek byl rozpuštěn v 10 ml hexanu. Vzniklý bezbarvý roztok byl ponechán ke krystalizaci při -30 °C. Získané krystaly sloučeniny **30** byly oddekantovány a usušeny za sníženého tlaku. Výtěžek reakce byl 0,67 g (69 %) bezbarvých krystalů sloučeniny **30** s teplotou tání 103 °C (rozklad). **Elementární analýza** pro C₅₁H₆₅B₂F₅Ge₂N₆O (Mr = 1040,00 g/mol): C 58,9 %; H 6,3 % Nalezeno: C 58,7 %; H 6,4 %. **¹H NMR** (500 MHz, C₆D₆) δ [ppm]: 0,63 (6H, rozšířený s, *iPr-CH₃*); 0,69 (6H, d, *iPr-CH₃*, ³J_{H,H} = 6,8 Hz); 0,81 (6H, d, *iPr-CH₃*, ³J_{H,H} = 7,0 Hz); 0,83 (6H, d, *iPr-CH₃*, ³J_{H,H} = 6,8 Hz); 1,87 (3H, s, Dmp-CH₃); 2,08 (3H, s, Dmp-CH₃); 2,10 (6H, s, Dmp-CH₃); 2,50 (3H, s, Dmp-CH₃); 2,57 (3H, s, Dmp-CH₃); 2,60 (3H, s, Dmp-CH₃); 2,66 (3H, s, Dmp-CH₃); 2,94 (2H, h, *iPr-CH*, ³J_{H,H} = 6,8 Hz); 3,14 (2H, rozšířený s, *iPr-CH*); 5,71 (1H, s, O-CH); 6,39 (1H, d, Dmp-H3,5, ³J_{H,H} = 7,4 Hz); 6,63 (1H, t, Dmp-H4, ³J_{H,H} = 7,5 Hz); 6,83 (2H, rozšířený t, Dmp-H4); 6,93 (5H, m, Dmp-H3,5 + Dmp-H4); 7,00 (1H, d, Dmp-H3,5, ³J_{H,H} = 7,5 Hz); 7,08 (2H, d, Dmp-H3,5, ³J_{H,H} = 7,5 Hz). **¹³C{¹H} NMR** (125,7 MHz, C₆D₆) δ [ppm]: 19,1 (s, Dmp-CH₃); 19,4 (s, Dmp-CH₃); 19,6 (s, Dmp-CH₃); 19,7 (s, Dmp-CH₃); 19,9 (s, Dmp-CH₃); 20,0 (s, Dmp-CH₃); 20,1 (s, Dmp-CH₃); 20,3 (s, Dmp-CH₃); 22,9 (s, *iPr-CH₃*); 23,8 (s, *iPr-CH₃*); 23,9 (s, *iPr-CH₃*); 24,1 (s, *iPr-CH₃*); 46,2 (s, *iPr-CH*); 46,4 (rozšířený s, *iPr-CH*); 73,3 (s, O-CH); 116,7 (rozšířený t, Ph-C1); 124,7 (s, Dmp-C4); 124,7 (s, Dmp-C4); 125,1 (s, Dmp-C4); 1252 (s, Dmp-C4); 127,8 (s, Dmp-C3,5); 128,7 (rozšířený s, Dmp-C3,5); 129,0 (s, Dmp-C3,5); 129,1 (s, Dmp-C3,5); 129,1 (s, Dmp-C3,5); 129,1 (s, Dmp-C3,5); 129,3 (s, Dmp-C3,5); 135,1 (s, Dmp-C2,6); 135,4 (s, Dmp-C2,6); 135,6 (s, Dmp-C2,6); 135,8 (s, Dmp-C2,6); 136,0 (s, Dmp-C2,6); 136,1 (s, Dmp-C2,6); 136,5 (s, Dmp-C2,6); 137,3 (s, Dmp-C2,6); 137,6 (rozšířený dm, Ph-C); 140,6 (rozšířený dm, Ph-C); 143,1 (s, Dmp-C1); 143,8 (s, Dmp-C1); 144,1 (s, Dmp-C1); 144,2 (s, Dmp-C1); 144,9 (rozšířený dm, Ph-C). **¹⁹F NMR** (376,4 MHz, C₆D₆) δ [ppm]: -162,7 (2F, tm, Ph-F3,5, ³J_{F,F} = 22,2 Hz), -157,0 (1F, t, Ph-F4, ³J_{F,F} = 21,3 Hz), -142,6 (2F, d, Ph-F2,6, ³J_{F,F} = 19,4 Hz).

4.6.2. Syntéza {[(*iPr*)₂NB(NDmp)₂]Ge}₂[O-C(Ph)(CF₃)] (**31**)

0,82 g (1,93 mmol) sloučeniny **1** bylo rozpuštěno v 10 ml benzenu a do takto připraveného světle žlutého roztoku bylo přidáno 0,12 ml (0,97 mmol) PhC(O)CF₃ při 0 °C a reakční směs byla následně míchána 2 h za laboratorní teploty. Poté byla reakční směs odpařena za sníženého tlaku a k získanému odparku bylo přidáno 10 ml hexanu. Vzniklá

sraženina byla znovu rozpuštěna zahřátím a získaný bezbarvý roztok byl ponechán ke krystalizaci při 4 °C. Získané krystaly sloučeniny **31** byly oddekantovány a usušeny za sníženého tlaku. Výtěžek reakce byl 0,57 g (58 %) bezbarvých krystalů sloučeniny **1** s teplotou tání 72 °C (rozklad). **Elementární analýza** pro C₅₂H₆₉B₂F₃Ge₂N₆O (Mr = 1018,04 g/mol): C 61,4 %; H 6,8 % Nalezeno: C 61,2 %; H 6,7 %. **¹H NMR** (500 MHz, C₆D₆) δ [ppm]: 0,70 (6H, rozšířený s, *i*Pr-CH₃, ³J_{H,H} = 6,6 Hz); 0,75 (3H, rozšířený d, *i*Pr-CH₃, ³J_{H,H} = 6,6 Hz); 0,84 (15H, m, *i*Pr-CH₃); 1,60 (3H, s, Dmp-CH₃); 2,07 (3H, s, Dmp-CH₃); 2,09 (3H, s, Dmp-CH₃); 2,38 (3H, s, Dmp-CH₃); 2,49 (3H, s, Dmp-CH₃); 2,55 (3H, s, Dmp-CH₃); 2,62 (3H, s, Dmp-CH₃); 2,73 (3H, s, Dmp-CH₃); 2,98 (2H, rozšířený s, *i*Pr-CH); 3,16 (2H, rozšířený h, *i*Pr-CH); 6,66 (1H, d, Dmp-H3,5, ³J_{H,H} = 7,3 Hz); 6,73 (1H, t, Dmp-H4, ³J_{H,H} = 7,5 Hz); 6,81 (1H, d, Dmp-H3,5, ³J_{H,H} = 7,4 Hz); 6,81 (3H, m, Ph-H3,5 + Ph-H4); 6,93 (5H, m, Dmp-H3,5 + Dmp-H4); 7,03 (4H, m, Dmp-H3,5); 7,21 (2H, m, Ph-H2,6). **¹³C{¹H} NMR** (125,7 MHz, C₆D₆) δ [ppm]: 19,1 (s, Dmp-CH₃); 19,4 (s, Dmp-CH₃); 19,5 (s, Dmp-CH₃); 19,9 (překryv dvou signálů, Dmp-CH₃); 20,0 (s, Dmp-CH₃); 20,2 (s, Dmp-CH₃); 20,4 (s, Dmp-CH₃); 24,0 (rozšířený s, *i*Pr-CH₃) 46,4 (rozšířený s, *i*Pr-CH); 93,2 (q, O-C, ²J_{F,C} = 32,2 Hz); 117,7 (q, CF₃, ¹J_{F,C} = 291,4 Hz); 124,8 (s, Dmp-C4); 125,1 (s, Dmp-C4); 125,2 (s, Dmp-C4); 125,2 (s, Dmp-C4); 125,5 (rozšířený s, Ph-C2,6); 128,5 (s, Ph-C4); 128,6 (s, Dmp-C3,5); 128,7 (s, Dmp-C3,5); 128,8 (rozšířený s, Dmp-C3,5); 128,9 (s, Dmp-C3,5); 129,1 (s, Dmp-C3,5); 129,2 (s, Dmp-C3,5); 129,2 (rozšířený s, Dmp-C3,5 + Ph-C3,5); 129,3 (s, Ph-C3,5); 135,2 (s, Dmp-C2,6); 135,6 (s, Dmp-C2,6); 135,9 (s, Dmp-C2,6); 136,0 (s, Dmp-C2,6); 136,3 (s, Dmp-C2,6); 136,7 (s, Dmp-C2,6); 137,1 (s, Ph-C1); 137,3 (s, Dmp-C2,6); 137,6 (s, Dmp-C2,6); 143,1 (s, Dmp-C1); 143,4 (s, Dmp-C1); 144,1 (s, Dmp-C1); 144,4 (s, Dmp-C1). **¹⁹F NMR** (376,4 MHz, C₆D₆) δ [ppm]: -69,0 (3F, s, CF₃).

4.6.3. Syntéza [(*i*Pr)₂NB(NDmp)₂]Ge[μ-(*i*Pr)₂NB(NDmp)₂]Ge(F)[C₆F₄C(O)Me] (**32**)

0,45 g (1,07 mmol) sloučeniny **1** bylo rozpuštěno v 10 ml benzenu a do takto připraveného světle žlutého roztoku bylo přidáno 0,08 ml (0,53 mmol) C₆F₅C(O)Me při 0 °C a reakční směs byla následně míchána 2 h za laboratorní teploty. Poté byla reakční směs odpařena za sníženého tlaku a získaný odparek byl extrahován 10 ml hexanu. Vzniklý oranžovočervený roztok byl ponechán ke krystalizaci při -30 °C. Získané krystaly sloučeniny **32** byly oddekantovány a usušeny za sníženého tlaku. Výtěžek reakce byl 0,28 g (50 %) oranžových krystalů sloučeniny **32** s teplotou tání 156 °C (rozklad). **Elementární analýza** pro

$C_{52}H_{67}B_2F_5Ge_2N_6O$ (Mr = 1054,02 g/mol): C 59,3 %; H 6,4 % Nalezeno: C 59,4 %; H 6,6 %. 1H NMR (500 MHz, C_6D_6) δ [ppm]: 0,27 (6H, d, *iPr-CH₃*, $^3J_{H,H} = 6,7$ Hz); 0,71 (3H, rozšířený d, *iPr-CH₃*); 0,75 (3H, rozšířený d, *iPr-CH₃*); 0,84 (3H, rozšířený d, *iPr-CH₃*); 0,92 (3H, rozšířený d, *iPr-CH₃*); 1,05 (6H, d, *iPr-CH₃*, $^3J_{H,H} = 6,7$ Hz); 1,58 (3H, d, C(O)-CH₃, $^1J_{F,H} = 5,6$ Hz); 1,78 (3H, s, Dmp-CH₃); 2,13 (3H, s, Dmp-CH₃); 2,18 (3H, s, Dmp-CH₃); 2,24 (3H, s, Dmp-CH₃); 2,38 (3H, s, Dmp-CH₃); 2,82 (3H, s, Dmp-CH₃); 2,96 (3H, s, Dmp-CH₃); 3,00 (3H, s, Dmp-CH₃); 3,12 (1H, rozšířený s, *iPr-CH*); 3,20 (1H, rozšířený s, *iPr-CH*); 3,48 (2H, h, *iPr-CH*, $^3J_{H,H} = 6,8$ Hz); 6,40 (1H, d, Dmp-H3,5, $^3J_{H,H} = 7,1$ Hz); 6,60 (3H, m, Dmp-H3,5 + Dmp-H4); 6,69 (2H, m, Dmp-H3,5); 6,78 (1H, d, Dmp-H3,5, $^3J_{H,H} = 7,1$ Hz); 6,89 (2H, m, Dmp-H4); 6,97 (1H, d, Dmp-H3,5, $^3J_{H,H} = 7,1$ Hz); 7,03 (2H, m, Dmp-H3,5). $^{13}C\{^1H\}$ NMR (125,7 MHz, C_6D_6) δ [ppm]: 19,4 (s, Dmp-CH₃); 19,7 (d, Dmp-CH₃, $^1J_{F,C} = 3,2$ Hz); 20,4 (d, Dmp-CH₃, $^1J_{F,C} = 7,3$ Hz); 20,6 (s, Dmp-CH₃); 21,0 (d, Dmp-CH₃, $^1J_{F,C} = 4,6$ Hz); 21,5 (s, Dmp-CH₃); 22,1 (s, Dmp-CH₃); 22,2 (s, Dmp-CH₃); 22,4 (rozšířený s, *iPr-CH₃*); 23,8 (rozšířený s, *iPr-CH₃*); 24,6 (s, *iPr-CH₃*); 25,7 (překryv dvou signálů, *iPr-CH₃*); 27,3 (s, *iPr-CH₃*); 28,9 (d, C(O)-CH₃, $^1J_{F,C} = 9,4$ Hz); 46,1 (rozšířený s, *iPr-CH*); 47,6 (rozšířený s, *iPr-CH*); 49,0 (s, *iPr-CH*); 121,4 (rozšířený q, Ph-C2); 122,8 (rozšířený d, Ph-C1); 123,7 (s, Dmp-C4); 124,4 (s, Dmp-C4); 124,5 (s, Dmp-C4); 125,6 (s, Dmp-C4); 128,0 (s, Dmp-C3,5); 128,3 (s, Dmp-C3,5); 128,4 (s, Dmp-C3,5); 128,9 (s, Dmp-C3,5); 129,1 (s, Dmp-C3,5); 29,1 (s, Dmp-C3,5); 129,3 (s, Dmp-C3,5); 130,2 (s, Dmp-C3,5); 135,7 (s, Dmp-C2,6); 136,0 (s, Dmp-C2,6); 136,3 (d, Dmp-C2,6, $^1J_{F,C} = 2,4$ Hz); 137,4 (s, Dmp-C2,6); 137,7 (s, Dmp-C2,6); 137,8 (s, Dmp-C2,6); 138,4 (s, Dmp-C2,6); 138,8 (s, Dmp-C2,6); 142,5 (rozšířený dm, Ph-C); 142,7 (s, Dmp-C1); 145,1 (rozšířený dm, Ph-C); 145,5 (s, Dmp-C1); 146,4 (s, Dmp-C1); 147,4 (s, Dmp-C1); 148,8 (rozšířený dm, Ph-C); 152,8 (rozšířený dm, Ph-C); 193,7 (s, C=O). ^{19}F NMR (376,4 MHz, C_6D_6) δ [ppm]: -147,6 (1F, m, Ph-F); -142,7 (1F, m, Ph-F); -132,6 (1F, m, Ph-F); -124,2 (1F, d, GeF, $^4J_{F,F} = 85,3$ Hz); -120,4 (1F, dm, Ph-F2, $^4J_{F,F} = 85,3$ Hz). IČ [cm^{-1}]: 1667m [$\nu(C=O)$]. Ra [cm^{-1}]: 1669m [$\nu(C=O)$].

4.7. Reakce [(*iPr*)₂NB(DmpN)₂]Ge (1) se substituovanými chlorofosfíny

4.7.1. Obecný postup přípravy fosfinových derivátů

Pokud není uvedeno jinak, sloučenina **1** byla rozpuštěna v 10 ml toluenu a do takto připraveného světla žlutého roztoku byl přidán příslušný substituovaný chlorofosfin za laboratorní teploty a reakční směs byla při této teplotě míchána po danou dobu. Poté byla reakční směs odpařena za sníženého tlaku a získaný odparek byl extrahován 15 ml hexanu.

Vzniklý extrakt byl zahuštěn na 1/3 objemu a ponechán ke krystalizaci za dané teploty. Získané krystaly byly oddekantovány a usušeny za sníženého tlaku.

4.7.2. Syntéza $[(iPr)_2NB(NDmp)_2]Ge(PPh_2)Cl$ (**33**)

K 0,18 g (0,42 mmol) sloučeniny **1** bylo přidáno 0,08 ml (0,42 mmol) Ph_2PCL a reakční směs byla míchána 30 min. Po zpracování reakční směsi byl bezbarvý extrakt ponechán ke krystalizaci při 4 °C. Výtěžek reakce byl 0,15 g (56 %) bezbarvých krystalů sloučeniny **33** s teplotou tání 127 – 129 °C. **Elementární analýza** pro $C_{34}H_{42}B_2ClGeN_3P$ ($M_r = 642,60$ g/mol): C 63,6 %; H 6,6 % Nalezeno: C 63,6 %; H 6,6 %. **1H NMR** (500 MHz, C_6D_6) δ [ppm]: 0,87 (12H, s, *iPr-CH*₃, $^3J_{H,H} = 6,8$ Hz); 2,61 (6H, s, Dmp-*CH*₃); 2,62 (6H, s, Dmp-*CH*₃); 3,17 (2H, h, *iPr-CH*, $^3J_{H,H} = 6,8$ Hz); 6,79 – 6,86 (6H, m, PPh-*H*_{3,5} + PPh-*H*₄); 6,92 (2H, t, Dmp-*H*₄, $^3J_{H,H} = 7,4$ Hz); 6,98 – 7,01 (4H, m, Dmp-*H*_{3,5}); 7,17 – 7,21 (4H, m, PPh-*H*_{2,6}). **$^{13}C\{^1H\}$ NMR** (100,6 MHz, C_6D_6) δ [ppm]: 20,6 (překryv dvou signálů, Dmp-*CH*₃); 20,7 (s, Dmp-*CH*₃); 20,8 (s, Dmp-*CH*₃); 23,8 (s, *iPr-CH*₃); 46,5 (s, *iPr-CH*); 124,9 (s, Dmp-*C*₄); 128,8 (s, Dmp-*C*_{3,5}); 129,2 (s, Dmp-*C*_{3,5}); 129,4 (d, PPh-*C*_{3,5}, $^3J_{P,C} = 6,8$ Hz); 129,8 (s, PPh-*C*₄); 130,8 (d, PPh-*C*₁, $^1J_{P,C} = 21,2$ Hz); 134,8 (d, PPh-*C*_{2,6}, $^2J_{P,C} = 19,3$ Hz); 136,3 (s, Dmp-*C*_{2,6}); 137,3 (s, Dmp-*C*_{2,6}); 144,1 (s, Dmp-*C*₁). **^{11}B NMR** (160,4 MHz, C_6D_6) δ [ppm]: 26,7 (s, *B*). **^{31}P NMR** (161,9 MHz, C_6D_6) δ [ppm]: -10,4 (s, *P*).

4.7.3. Syntéza $\{[(iPr)_2NB(NDmp)_2]GeCl\}_2(\mu^2-PtBu)$ (**34**)

K 0,31 g (0,74 mmol) sloučeniny **1** bylo přidáno 0,37 ml (0,37 mmol) 1,0 M roztoku $tBuPCL_2$ v Et_2O a reakční směs byla míchána 24 h. Po zpracování reakční směsi byl bezbarvý extrakt ponechán ke krystalizaci za laboratorní teploty. Výtěžek reakce byl 0,22 g (59 %) bezbarvých krystalů sloučeniny **34** s teplotou tání 205 °C (rozklad). **Elementární analýza** pro $C_{48}H_{73}B_2Cl_2Ge_2N_6P$ ($M_r = 1002,92$ g/mol): C 57,5 %; H 7,3 % Nalezeno: C 57,6 %; H 7,4 %. **1H NMR** (500 MHz, C_6D_6) δ [ppm]: 0,79 (12H, d, *iPr-CH*₃, $^3J_{H,H} = 7,0$ Hz); 0,83 (12H, d, *iPr-CH*₃, $^3J_{H,H} = 7,0$ Hz); 0,95 (9H, d, *PtBu-CH*₃, $^3J_{P,H} = 15,0$ Hz); 2,32 (6H, s, Dmp-*CH*₃); 2,55 (6H, s, Dmp-*CH*₃); 2,62 (6H, s, Dmp-*CH*₃); 2,65 (6H, s, Dmp-*CH*₃); 3,14 (4H, h, *iPr-CH*, $^3J_{H,H} = 6,9$ Hz); 6,86 (2H, t, Dmp-*H*₄, $^3J_{H,H} = 7,6$ Hz); 6,92 (2H, d, Dmp-*H*_{3,5}, $^3J_{H,H} = 7,2$ Hz); 6,96 – 7,00 (6H, m, Dmp-*H*_{3,5} + Dmp-*H*₄); 7,09 (2H, m, Dmp-*H*_{3,5}). **$^{13}C\{^1H\}$ NMR** (125,7 MHz, C_6D_6) δ [ppm]: 21,0 (s, Dmp-*CH*₃); 21,1 (d, Dmp-*CH*₃, $^1J_{P,C} = 5,5$ Hz); 21,3 (d, Dmp-*CH*₃, $^1J_{P,C} = 3,5$ Hz); 21,6 (s, Dmp-*CH*₃); 23,3 (s, *iPr-CH*₃); 24,9 (s, *iPr-CH*₃); 34,2 (d, *PtBu-CH*₃, $^2J_{P,C} = 13,5$ Hz); 37,8 (d, *PtBu-C*, $^1J_{P,C} = 30,0$ Hz);

46,6 (s, *iPr*-CH); 125,0 (s, Dmp-C4); 125,2 (s, Dmp-C4); 128,7 (s, Dmp-C3,5); 128,8 (s, Dmp-C3,5); 129,2 (s, Dmp-C3,5); 129,3 (s, Dmp-C3,5); 136,6 (s, Dmp-C2,6); 137,2 (s, Dmp-C2,6); 137,3 (s, Dmp-C2,6); 137,8 (s, Dmp-C2,6); 143,5 (s, Dmp-C1); 144,5 (s, Dmp-C1). ¹¹B NMR (160,4 MHz, C₆D₆) δ [ppm]: 26,2 (s, B). ³¹P NMR (202,4 MHz, C₆D₆) δ [ppm]: 44,5 (s, P).

4.7.4. Syntéza {[(*iPr*)₂NB(NDmp)₂]GeCl}₂(μ²-PPh) (35)

K 0,22 g (0,53 mmol) sloučeniny **1** bylo přidáno 0,04 ml (0,27 mmol) PhPCl₂ a reakční směs byla míchána 30 min. Po zpracování reakční směsi byl bezbarvý extrakt ponechán ke krystalizaci při 4 °C. Výtěžek reakce byl 0,16 g (59 %) bezbarvých krystalů sloučeniny **35** s teplotou tání 185 – 187 °C. **Elementární analýza** pro C₅₀H₆₉B₂Cl₂Ge₂N₆P (Mr = 1022,91 g/mol): C 58,7 %; H 6,8 % Nalezeno: C 58,7 %; H 6,8 %. ¹H NMR (500 MHz, C₆D₆) δ [ppm]: 0,72 – 0,76 (24H, m, *iPr*-CH₃); 2,14 (6H, s, Dmp-CH₃); 2,41 (6H, s, Dmp-CH₃); 2,51 (6H, s, Dmp-CH₃); 2,66 (6H, s, Dmp-CH₃); 3,04 (4H, h, *iPr*-CH, ³J_{H,H} = 6,9 Hz); 6,62 (2H, t, PPh-H3,5, ³J_{H,H} = 7,6 Hz); 6,70 (2H, d, Dmp-H3,5, ³J_{H,H} = 7,9 Hz); 6,77 (3H, m Dmp-H + PPh-H4); 6,87 (2H, d, Dmp-H3,5, ³J_{H,H} = 7,4 Hz); 6,92 – 6,98 (4H, m, Dmp-H); 7,03 (2H, d, Dmp-H3,5, ³J_{H,H} = 7,5 Hz); 7,20 (2H, t, PPh-H2,6, ³J_{H,H} = 7,5 Hz). ¹³C{¹H} NMR (125,7 MHz, C₆D₆) δ [ppm]: 20,4 (d, Dmp-CH₃, ¹J_{P,C} = 3,6 Hz); 20,6 (s, Dmp-CH₃); 20,7 (s Dmp--CH₃); 20,9 (d, Dmp-CH₃, ¹J_{P,C} = 5,4 Hz); 23,3 (s, *iPr*-CH₃); 46,5 (s, *iPr*-CH); 124,9 (s, Dmp-C4); 125,2 (s, Dmp-C4); 128,4 (s, Dmp-C3,5); 128,7 (s, Dmp-C3,5); 128,8 (d, PPh-C3,5, ³J_{P,C} = 21,8 Hz); 129,0 (s, Dmp-C3,5); 129,3 (s, Dmp-C3,5); 130,8 (s, PPh-C4); 136,5 (s, Dmp-C2,6); 136,6 (s, Dmp-C2,6); 137,1 (s, Dmp-C2,6); 137,4 (s, Dmp-C2,6); 137,4 (d, PPh-C2,6, ²J_{P,C} = 19,9 Hz); 143,2 (s, Dmp-C1); 143,8 (s, Dmp-C1). ¹¹B NMR (160,4 MHz, C₆D₆) δ [ppm]: 26,0 (s, B). ³¹P NMR (202,4 MHz, C₆D₆) δ [ppm]: -34,4 (s, P).

4.7.5. Syntéza [(*iPr*)₂NB(NDmp)₂]Ge(Cl)(μ²-PtBu)[(*iPr*)₂NB(NDmp)(NHDmp)]Ge(Cl)₂ (36)

0,17 g (0,17 mmol) sloučeniny **35** bylo rozpuštěno ve 20 ml hexanu a do takto připraveného bezbarvého roztoku bylo přidáno 0,17 ml (0,17 mmol) 1 M roztoku HCl v Et₂O při -30 °C a reakční směs byla míchána 1 h za laboratorní teploty. Poté byla reakční směs zahuštěna na 1/2 původního objemu za sníženého tlaku a vzniklá bílá suspenze byla zfiltrována. Získaný bezbarvý filtrát byl ponechán k frakční krystalizaci při 4 °C. Krystaly sloučeniny **36** získané z druhého podílu byly oddekantovány a usušeny za sníženého tlaku.

Výtěžek reakce byl 0,05 g (30 %) bezbarvých krystalů sloučeniny **36** s teplotou tání 179 – 181 °C. **Elementární analýza** pro $C_{48}H_{74}B_2Cl_3Ge_2N_6P$ ($M_r = 1039,38$ g/mol): C 55,5 %; H 7,2 % Nalezeno: C 55,5 %; H 7,2 %. **1H NMR** (500 MHz, C_6D_6) δ [ppm]: 0,55 (6H, d, *iPr-CH₃*, $^3J_{H,H} = 6,9$ Hz); 0,78 – 0,81 (15H, m, *iPr-CH₃* + *PtBu-CH₃*); 0,87 (6H, d, *iPr-CH₃*, $^3J_{H,H} = 6,2$ Hz); 0,97 (6H, d, *iPr-CH₃*, $^3J_{H,H} = 6,9$ Hz); 2,33 (3H, s, *Dmp-CH₃*); 2,50 (3H, s, *Dmp-CH₃*); 2,58 (6H, s, *Dmp-CH₃*); 2,62 (3H, s, *Dmp-CH₃*); 2,65 (3H, s, *Dmp-CH₃*); 2,72 (3H, s, *Dmp-CH₃*); 2,76 (3H, s, *Dmp-CH₃*); 3,18 (2H, rozšířený h, *iPr-CH*); 3,36 (2H, h, *iPr-CH*, $^3J_{H,H} = 6,9$ Hz); 5,28 (1H, s, *NH*); 6,77 – 7,06 (12H, m, *Dmp-H3,5* + *Dmp-H4*). **$^{13}C\{^1H\}$ NMR** (125,7 MHz, C_6D_6) δ [ppm]: 20,1 (s, *Dmp-CH₃*); 20,8 (s, *Dmp-CH₃*); 21,0 (s, *Dmp-CH₃*); 21,2 (s, *Dmp-CH₃*); 21,3 (překryv dvou signálů, *Dmp-CH₃*); 22,0 (s, *Dmp-CH₃*); 23,3 (s, *iPr-CH₃*); 24,0 (s, *iPr-CH₃*); 24,8 (s, *iPr-CH₃*); 26,5 (s, *iPr-CH₃*); 33,4 (d, *PtBu-CH₃*, $^2J_{P,C} = 15,2$ Hz); 38,3 (d, *PtBu-C*, $^1J_{P,C} = 33,4$ Hz); 46,5 (s, *iPr-CH*); 48,3 (s, *iPr-CH*); 123,2 (s, *Dmp-C4*); 125,1 (s, *Dmp-C4*); 125,3 (s, *Dmp-C4*); 126,6 (s, *Dmp-C4*); 128,7 (s, *Dmp-C3,5*); 128,7 (s, *Dmp-C3,5*); 128,8 (s, *Dmp-C3,5*); 129,0 (s, *Dmp-C3,5*); 129,3 (s, *Dmp-C3,5*); 129,5 (s, *Dmp-C3,5*); 129,8 (s, *Dmp-C3,5*); 129,9 (s, *Dmp-C3,5*); 131,2 (s, *Dmp-C2,6*); 132,0 (s, *Dmp-C2,6*); 137,0 (s, *Dmp-C2,6*); 137,7 (překryv dvou signálů, *Dmp-C2,6*); 137,7 (s, *Dmp-C2,6*); 137,9 (s, *Dmp-C2,6*); 139,5 (s, *Dmp-C2,6*); 142,7 (s, *Dmp-C1*); 143,4 (s, *Dmp-C1*); 143,9 (s, *Dmp-C1*); 145,2 (s, *Dmp-C1*). **^{11}B NMR** (160,4 MHz, C_6D_6) δ [ppm]: 26,7 (s, *B*). **^{31}P NMR** (161,9 MHz, C_6D_6) δ [ppm]: 23,1 (s, *P*). **$I\check{C}$** [cm^{-1}]: 3396m [$\nu(NH)$]. **Ra** [cm^{-1}]: 3397m [$\nu(NH)$].

4.7.6. Syntéza $\{[(iPr)_2NB(NDmp)(NHDmp)]GeCl_2\}_2(\mu^2-PtBu)$ (**37**)

0,19 g (0,20 mmol) sloučeniny **35** bylo rozpuštěno ve 20 ml hexanu a do takto připraveného bezbarvého roztoku bylo přidáno 0,40 ml (0,40 mmol) 1 M roztoku HCl v Et_2O při -30 °C a reakční směs byla následně míchána 1 h za laboratorní teploty. Poté byla reakční směs zahuštěna na 1/2 původního objemu za sníženého tlaku a vzniklá bílá suspenze byla zfiltrována. Získaný bezbarvý filtrát byl ponechán k frakční krystalizaci při 4 °C. Získané krystaly sloučeniny **37** byly oddekantovány a usušeny za sníženého tlaku. Výtěžek reakce byl 0,06 g (40 %) bezbarvých krystalů sloučeniny **37** s teplotou tání 167 – 168 °C. **Elementární analýza** pro $C_{48}H_{75}B_2Cl_4Ge_2N_6P$ ($M_r = 1075,84$ g/mol): C 53,6 %; H 7,0 % Nalezeno: C 53,6 %; H 7,1 %. **1H NMR** (500 MHz, C_6D_6) δ [ppm]: 0,69 (12H, rozšířený s, *iPr-CH₃*); 0,86 (12H, rozšířený s, *iPr-CH₃*); 1,37 (9H, d, *PtBu-CH₃*, $^3J_{P,H} = 15,5$ Hz); 2,46 (12H, rozšířený s, *Dmp-CH₃*); 2,53 (6H, rozšířený s, *Dmp-CH₃*); 2,61 (6H, rozšířený s, *Dmp-CH₃*); 3,42 (4H, h, *iPr-CH*, $^3J_{H,H} = 7,0$ Hz); 5,42 (2H, s, *NH*);

6,86 (4H, m, Dmp-H3,5 + Dmp-H4); 6,91 (4H, m, Dmp-H3,5 + Dmp-H4); 7,00 (4H, d, Dmp-H3,5, $^3J_{H,H} = 7,5$ Hz). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125,7 MHz, C_6D_6) δ [ppm]: 20,7 (rozšířený s, Dmp-CH₃); 21,2 (rozšířený s, Dmp-CH₃); 22,1 (překryv dvou signálů, Dmp-CH₃); 24,8 (rozšířený s, *i*Pr-CH₃); 26,0 (rozšířený s, *i*Pr-CH₃); 32,6 (d, PtBu-CH₃, $^2J_{P,C} = 15,0$ Hz); 39,6 (d, PtBu-C, $^1J_{P,C} = 35,7$ Hz); 48,4 (s, *i*Pr-CH); 123,4 (s, Dmp-C4); 126,5 (s, Dmp-C4); 129,2 (rozšířený s, Dmp-C3,5); 129,6 (rozšířený s, Dmp-C3,5); 129,9 (překryv dvou signálů, Dmp-C3,5); 131,7 (rozšířený s, Dmp-C2,6); 132,1 (rozšířený s, Dmp-C2,6); 138,2 (rozšířený s, Dmp-C2,6); 138,6 (rozšířený s, Dmp-C2,6); 142,7 (s, Dmp-C1); 143,8 (s, Dmp-C1). ^{31}P NMR (202,4 MHz, C_6D_6) δ [ppm]: 17,6 (s, P). IČ [cm⁻¹]: 3395m, 3374m [$\nu(\text{NH})$]. Ra [cm⁻¹]: 3396m, 3374m [$\nu(\text{NH})$].

4.8. Krystalografická data

Tabulka 23: Seznam krystalových struktur publikovaných sloučenin

Sloučenina	Číslo v databázi CCDC
2	153462
3	153463
6	153464
8	153465
10	153466
11	153468
12	153467
15	153469
26	1860362
27	1860360
28	1860361
29	1860359
33	1574387
34	1574388
36	1574389

Tabulka 24: Krystalografické parametry nepublikovaných sloučenin **17** až **19**

Parametr	Sloučenina		
	17	18	19
Sumární vzorec	C ₆₆ H ₈₆ B ₂ FeGe ₂ N ₆ O ₂	C ₅₉ H ₇₉ B ₂ FeGe ₂ N ₇ O	C ₆₀ H ₇₄ B ₂ Ge ₂ N ₆ O ₂ · 6(C ₇ H ₈)
Krystalový systém	triklinický	triklinický	triklinický
Prostorová grupa	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1
a [Å]	10,9536(7)	10,9893(3)	12,6089(12)
b [Å]	16,3047(10)	16,3281(5)	12,7881(12)
c [Å]	18,7414(12)	19,0933(6)	14,9370(10)
α [°]	70,369(3)	68,574(2)	102,392(6)
β [°]	86,298(3)	85,215(2)	95,786(6)
γ [°]	87,035(3)	85,382(2)	101,710(7)
Počet vzorcových jednotek v mřížce, Z	2	2	1
Objem el. buňky [Å ³]	3144,4(3)	3173,48(17)	2277,0(3)
μ [mm ⁻¹]	1,225	3,275	0,712
Vypočtená hustota [g.cm ⁻³]	1,286	1,274	1,189
Velikost krystalu [mm]	0,29 x 0,07 x 0,05	0,10 x 0,09 x 0,07	0,59 x 0,47 x 0,33
Tvar krystalu	jehlice	kvádr	kvádr
Barva krystalu	oranžový	oranžový	světle žlutý
F(000)	1280	1280	866
θ _{min} – θ _{max} [°]	1 – 25,5	1 – 27,5	1 – 27,3
Teplota měření (K)	150(2)	150(2)	150(1)
Počet reflexí	17718	94427	46860
- nezávislých (R _{int}) ^{a)}	17718 (0,062)	11882 (0,124)	10196 (0,042)
- pozorovaných [I>2σ(I)]	14740	6462	8427
Počet upřesňovaných parametrů	731	787	514
GOF ^{b)}	1,045	1,021	1,145
R ^{c)} / wR ^{c)}	0,0663 / 0,1774	0,0833 / 0,1888	0,0446 / 0,0989
Max / min Δρ [e.Å ⁻³]	1,974 / -1,293	0,980 / -0,778	0,866 / -0,471

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

Tabulka 24 (Pokračování): Krystalografické parametry nepublikované sloučeniny **21**

Parametr	Sloučenina
	21
Sumární vzorec	C ₄₈ H ₇₀ B ₂ Ge ₂ N ₆ O
Krystalový systém	triklinický
Prostorová grupa	<i>P</i> -1
a [Å]	11,1524(6)
b [Å]	14,9100(8)
c [Å]	17,4842(9)
α [°]	98,160(3)
β [°]	94,959(3)
γ [°]	110,782(2)
Počet vzorcových jednotek v mřížce, Z	2
Objem el. buňky [Å ³]	2661,1(2)
μ [mm ⁻¹]	1,172
Vypočtená hustota [g.cm ⁻³]	1,238
Velikost krystalu [mm]	0,53 x 0,23 x 0,15
Tvar krystalu	kvádr
Barva krystalu	bezbarvý
F(000)	1048
θ _{min} – θ _{max} [°]	1 – 27,5
Teplota měření (K)	150(2)
Počet reflexí	92289
- nezávislých (R _{int}) ^{a)}	12250 (0,071)
- pozorovaných [I > 2σ(I)]	8505
Počet upřesňovaných parametrů	567
GOF ^{b)}	1,070
R ^{c)} / wR ^{c)}	0,0502 / 0,1078
Max / min Δρ [e.Å ⁻³]	1,162 / -0,426

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

Tabulka 24 (Pokračování): Krystalografické parametry nepublikovaných sloučenin **23** až **25**

Parametr	Sloučenina		
	23	24	25
Sumární vzorec	C ₂₇ H ₄₁ BGeN ₄	C ₅₁ H ₇₅ B ₂ Ge ₂ N ₇	C ₅₅ H ₇₉ B ₂ Ge ₂ N ₇
Krystalový systém	monoklinický	monoklinický	monoklinický
Prostorová grupa	<i>P2₁/c</i>	<i>P2₁/c</i>	<i>P2₁/c</i>
a [Å]	13,3961(8)	16,2360(11)	14,1030(17)
b [Å]	10,9681(6)	14,0030(13)	22,561(2)
c [Å]	19,050(2)	23,556(3)	18,1100(18)
α [°]	90	90	90
β [°]	100,283(7)	106,592(7)	112,285(6)
γ [°]	90	90	90
Počet vzorcových jednotek v mřížce, Z	4	4	4
Objem el. buňky [Å ³]	2754,1(4)	5132,5(9)	5331,8(10)
μ [mm ⁻¹]	1,133	1,211	1,170
Vypočtená hustota [g.cm ⁻³]	1,218	1,232	1,252
Velikost krystalu [mm]	0,59 x 0,51 x 0,39	0,43 x 0,27 x 0,25	0,35 x 0,19 x 0,15
Tvar krystalu	kvádr	kvádr	kvádr
Barva krystalu	bezbarvý	světle žlutý	bezbarvý
F(000)	1072	2012	2128
θ _{min} – θ _{max} [°]	1 – 27,5	1 – 27	1 – 27,5
Teplota měření (K)	150(1)	150(1)	150(1)
Počet reflexí	24311	54633	61097
- nezávislých (R _{int}) ^{a)}	5924 (0,029)	11084 (0,056)	12060 (0,081)
- pozorovaných [I > 2σ(I)]	5027	8035	7887
Počet upřesňovaných parametrů	298	559	595
GOF ^{b)}	1,111	1,116	1,093
R ^{c)} / wR ^{c)}	0,0331 / 0,735	0,0450 / 0,0804	0,0678 / 0,1214
Max / min Δρ [e.Å ⁻³]	0,406 / - 0,443	0,765 / -0,618	3,109 / -2,445

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

Tabulka 24 (Pokračování): Krystalografické parametry nepublikované sloučeniny **32**

Parametr	Sloučenina
	32
Sumární vzorec	C ₅₂ H ₆₇ B ₂ F ₅ Ge ₂ N ₆ O
Krystalový systém	triklinický
Prostorová grupa	<i>P</i> -1
a [Å]	13,2217(10)
b [Å]	13,5451(11)
c [Å]	20,1024(15)
α [°]	78,791(2)
β [°]	74,532(2)
γ [°]	66,824(2)
Počet vzorcových jednotek v mřížce, Z	2
Objem el. buňky [Å ³]	3173,4(4)
μ [mm ⁻¹]	1,009
Vypočtená hustota [g.cm ⁻³]	1,307
Velikost krystalu [mm]	0,29 x 0,20 x 0,19
Tvar krystalu	kvádr
Barva krystalu	žlutý
F(000)	1306
θ _{min} – θ _{max} [°]	1 – 27,5
Teplota měření (K)	150(2)
Počet reflexí	120157
- nezávislých (R _{int}) ^{a)}	14697 (0,035)
- pozorovaných [I>2σ(I)]	12691
Počet upřesňovaných parametrů	765
GOF ^{b)}	1,086
R ^{c)} / wR ^{c)}	0,431 / 0,1108
Max / min Δρ [e.Å ⁻³]	0,727 / -0,788

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

5. Závěr

I když byla oblast reaktivity germyleňů s nenasycenými substráty poměrně intenzivně studována a v odborné literatuře také často publikována, dle našich znalostí nebyla dosud vypracována ucelenější práce na toto téma zabývající se jedním konkrétním germylenem. Záměrem této disertační práce bylo právě vytvořit komplexní studii zabývající se reaktivitou germylenu **1** (tj. $[(iPr)_2NB(NDmp)_2]Ge$:) vůči nejrůznějším sloučeninám obsahujícím násobnou vazbu uhlík-uhlík, uhlík-dusík, uhlík-kyslík atd. Následující odstavce shrnují získané výsledky.

V první fázi byla studována reaktivita sloučeniny **1** s alkyny. Série provedených [2+2+2] cykloadičních reakcí germylenu **1** s různě substituovanými alkyny $R^1-C\equiv C-R^2$ prokázala, že struktura produktu prakticky nezávisí na elektronických a sterických vlastnostech substituentů R^1 a R^2 . Všechny připravené sloučeniny **2** až **10** tak ve své struktuře obsahovaly 1,2-digermacyklobut-3-enový centrální kruh (Schéma 75A). Tento strukturní motiv byl nalezen i ve sloučeninách **11** až **13** vzniklých reakcí germylenu **1** s dialkyny $R-C\equiv C-C\equiv C-R$, přičemž tato reakce probíhala pouze na jedné z přítomných trojných vazeb. Druhá trojná vazba tak zůstala zachována (Schéma 75B), pravděpodobně z důvodu jejího sterického bránění. Bis(1,2-digermacyklobut-3-enové) sloučeniny **14** a **15** tak byly připraveny až reakcí germylenu **1** s dialkyny $(R^1C\equiv C)_2R^2$, ve kterých je flexibilita celého skeletu zajištěna můstkovým substituentem R^2 zde zobrazeným zástupným symbolem \bigcirc (Schéma 75C).

Dále byly studovány alkyny substituované vazbou $C=O$ s ohledem na možnost studia místa ataku germylenu na $C\equiv C$ vs. $C=O$ vazbě. Reakce germylenu **1** s alkyny obecného vzorce $Fc-C\equiv C-C(O)-R$, však vedly opět pouze k 1,2-digermacyklobut-3-enovým sloučeninám **16** až **18**, v jejichž struktuře byla zachovaná karbonylová skupina $C=O$ (Schéma 75D). K zapojení vazby $C=O$ do reakce tak došlo až při použití symetricky substituovaného alkynu $Ph-C(O)-C\equiv C-C(O)-Ph$, kdy reakcí s germylenem **1** vznikala sloučenina **19** obsahující ve své struktuře centrální $C_4Ge_2O_2$ bicyklus (Schéma 75E).

Germylen **1** reagoval [2+2+2] cykloadiční reakcí i s alleny $H_2C=C=C(R^1)(R^2)$, přičemž tato reakce probíhala výhradně na terminální dvojně vazbě za vzniku 1,2-digermacyklobutanových sloučenin **20** a **21**. Původně vnitřní dvojná vazba allenů tak zůstala zachována v připravených sloučeninách jako exocyklická vazba $C=C$ (Schéma 75F). Obdobné reakce nebyly v literatuře dosud popsány.

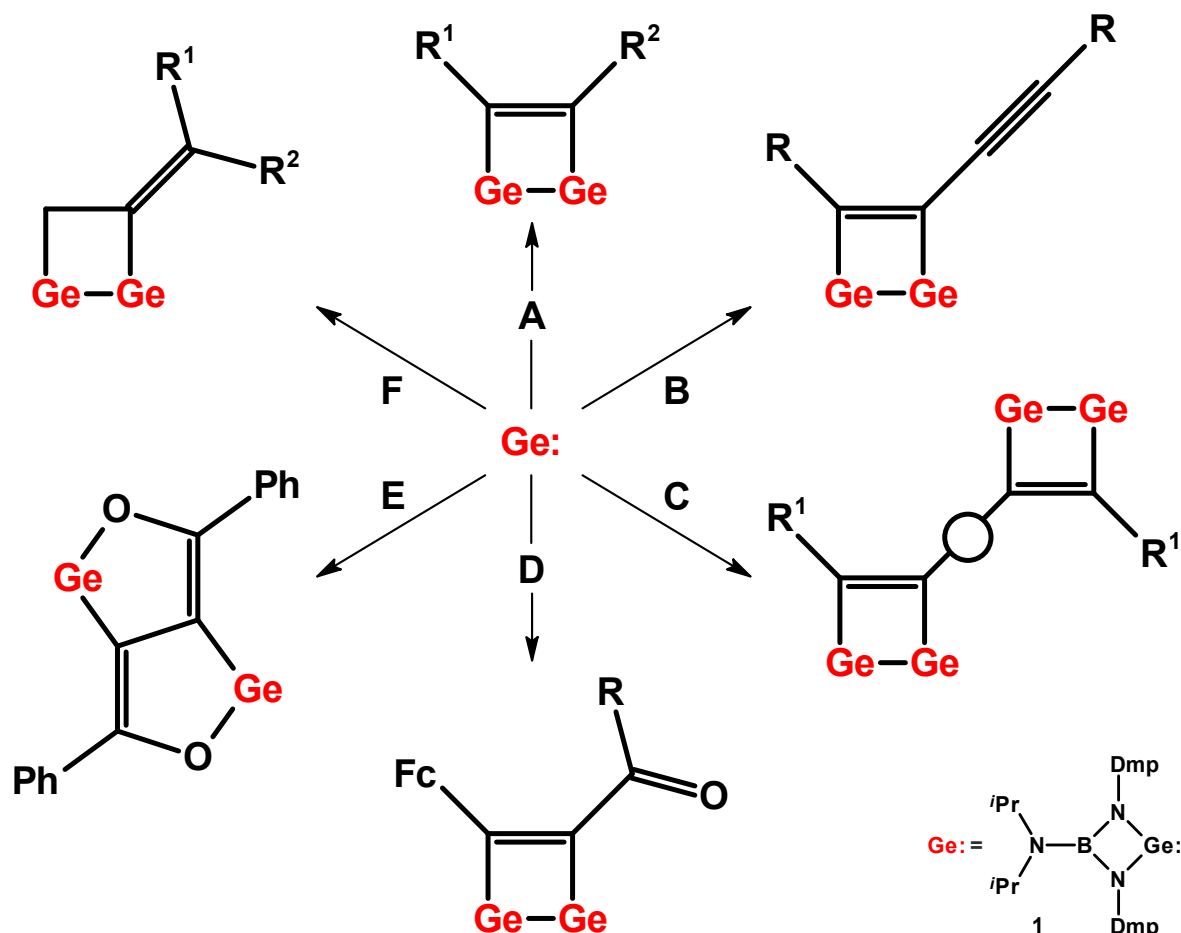


Schéma 75: Zjednodušené znázornění produktů cykloadičních reakcí germylenu **1** se sloučeninami obsahující násobnou vazbu uhlík-uhlík

Struktura produktů vzniklých reakcí germylenu **1** s isonitridy R-NC závisí na vlastnostech substituentů R. Zatímco reakcí s *t*Bu-NC docházelo vlivem štěpení vazby C-N ke vzniku sloučeniny **23**, obsahující kyanidový fragment Ge-C≡N (Schéma 76A), použitím stericky náročnějších isonitridů R-NC vznikaly sloučeniny **24** a **25** s centrálním skeletem tvořeným pětičlenným kruhem BGe₂N₂ a molekulou isonitridu pouze koordinovanou k jednomu z atomů germania (Schéma 76B). Reakcí germylenu **1** s izokyanáty R-NCO byly získány nové germyleny **26** a **27** obsahující ve své struktuře šestičlenný CBGeN₃ kruh (Schéma 76C). Zcela rozdílný produkt **28** byl poté izolován z reakce germylenu **1** s isothiokyanátem R-NCS, ve kterém je centrální kruh tvořen třemi atomy germania a jedním atomem síry (Schéma 76D). Germylen **1** byl také podroben reakci s azidem Ad-N₃, kdy vznikala sloučenina **29** očekávané azadigermiridinové struktury (Schéma 76E).

Kromě výše zmíněných sloučenin, obsahujících především násobnou vazbu C-C nebo C-N, byl germolen **1** podroben i reakcím s fluorovanými karbonylovými sloučeninami. Při použití C_6F_5-CHO nebo $Ph-C(O)-CF_3$ docházelo k [2+2+2] cykloadiční reakci a uzavírání heterocyklického analoga 1,2-digermacyklobutanového kruhu ve vznikajících sloučeninách **30** a **31** (Schéma 76F). Oproti tomu, při vzniku sloučeniny **32** se atom germania inzeroval do vazby C-F ve výchozím $C_6F_5-C(O)-Me$. Tato sloučenina navíc obsahuje centrální pětičlenný BGe_2N_2 kruh (Schéma 76G).

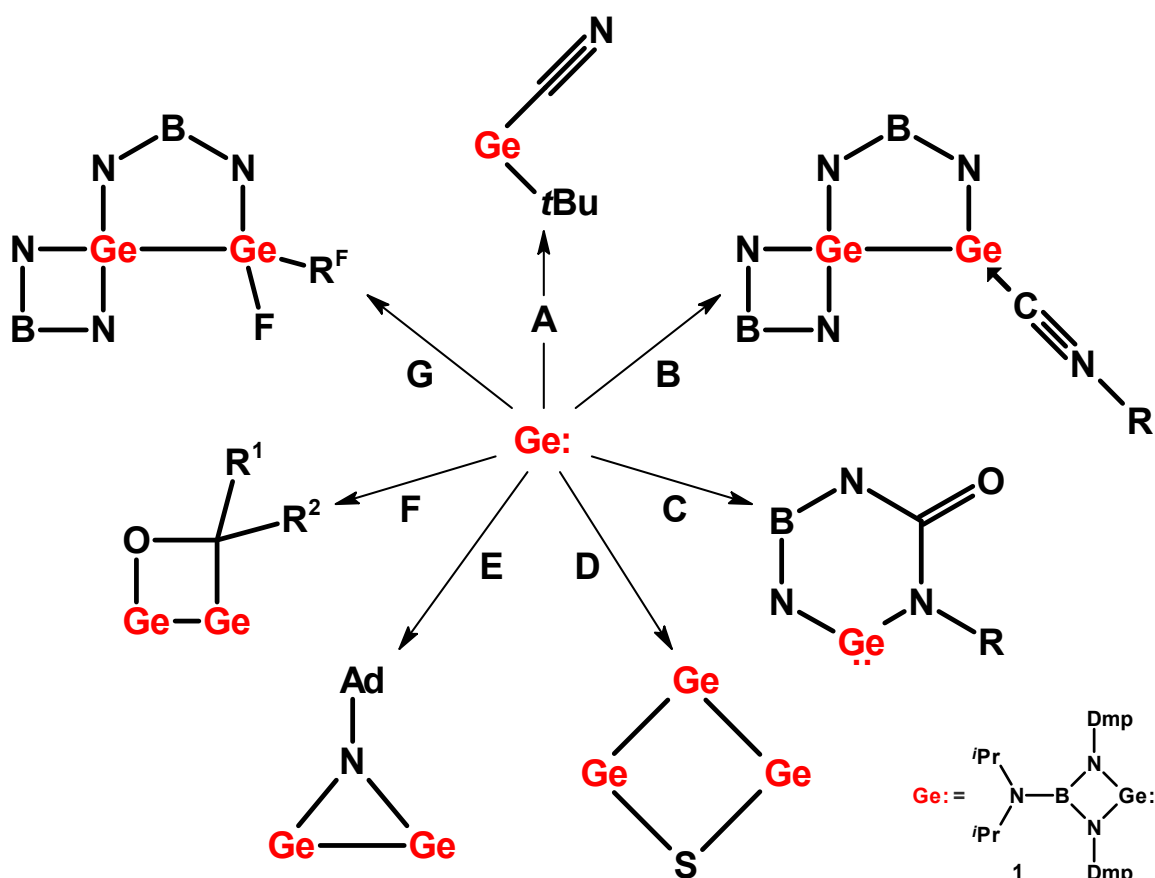


Schéma 76: Zjednodušené znázornění produktů reakcí germylenu **1** s nenasycenými sloučeninami dusíku nebo kyslíku

V rámci disertační práce byla studována i možnost inzerce germylenu **1** do různých vazeb prvek-halogen. V tomto případě jsme byli úspěšní pouze při reakcích germylenu **1** se substráty obsahujícími P-Cl vazbu, přičemž reakcí s Ph_2PCl vznikající produkt **33** obsahoval fragment $Ph_2P-Ge-Cl$ (Schéma 77A), zatímco produkty **34** a **35**, vzniklé reakcí s dichlorofosfíny $RPCl_2$, obsahovaly základní motiv $RP(GeCl)_2$ (Schéma 77B).

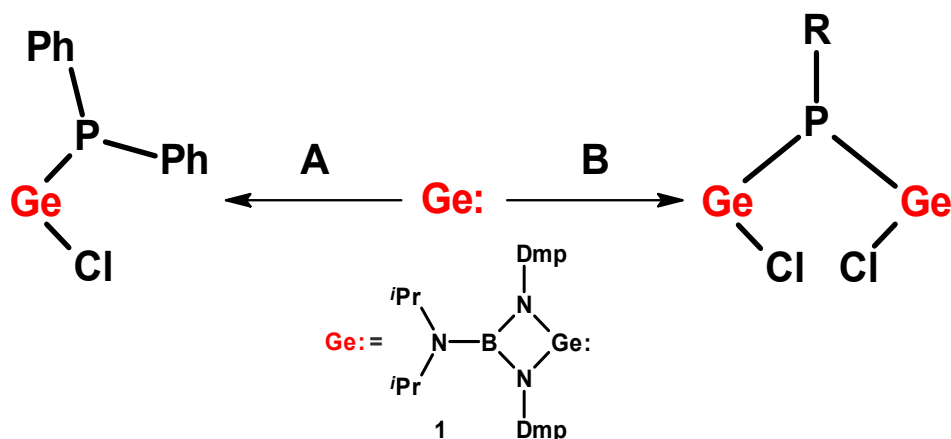


Schéma 77: Zjednodušené znázornění hlavních strukturních motivů nalezených u připravených fosfinových derivátů

V rámci této disertační práce bylo tedy připraveno celkem 36 originálních sloučenin, které byly charakterizovány v roztoku pomocí multinukleární NMR spektroskopie a často i v pevné fázi především pomocí infračervené a Ramanovy spektroskopie a rentgenostrukturní difrakční analýzy. Obdržené výsledky jasně prokázaly vysokou reaktivitu germylenu **1** vůči celé řadě substrátů. Zatímco reakce s nenasycenými sloučeninami uhlíku probíhaly vždy cykloadičním mechanismem za vzniku příslušných germa-heterocyklických sloučenin (Schéma 75), pro reakce s nenasycenými sloučeninami dusíku a kyslíku takového zobecnění nelze použít (Schéma 76). Struktury připravených produktů tak byly výsledkem nejen cykloadicí, ale i insercí, přesmyků, aktivací vazeb atd. Z hlediska struktury pak lze zejména sloučeniny **24** až **28** a sloučeninu **32** označit jako unikátní a v literatuře dosud nepopsané. Dalším zajímavým poznatkem, vyplývajícím z této práce, jsou rozdíly v reaktivitách pozorované u jednotlivých isonitrilů a karbonylových sloučenin v závislosti na přítomných organických substituentech. Také byla prokázána tendence germylenu **1** k inserci do vazby P-Cl (Schéma 77). Je však zároveň nutné podotknout, že inserce do vazeb B-Cl, Al-Cl, Si-H a mnoha dalších dosud nevedly ke kýženým produktům.

Pro budoucí výzkum reaktivity se ze série připravených derivátů, vzhledem k přítomnosti volného elektronového páru a vakantního orbitalu na atomu germania, jeví jako nejvhodnější sloučeniny **26** a **27**. Ovšem ani reaktivitu výchozího germylenu **1** nelze považovat za vyčerpanou, zejména poté, co prokázal svůj slibný potenciál při reakcích s násobnými vazbami uhlík-heteroatom. Nabízí se tak budoucí studium se substráty jako CO₂, CO, CS₂ atd. Nesporně zajímavým krokem pro budoucnost může být i modifikace samotného N,N-chelatujícího ligandu, použitého ke stabilizaci germylenu **1**, a studium vlivu jeho nových vlastností na reakce provedené v rámci této disertační práce.

6. Použitá literatura

1. Sekiguchi A., Lee V. Ya. v knize *Organometallic Compound of Low-Coordinate Si, Ge, Sn and Pb: From Phantom Species to Stable Compounds*; John Wiley & Sons, Chichester, Spojené království, **2010**.
2. Mizuhata Y., Sasamori T., Tokitoh N.; *Chem. Rev.*, **2009**, 109, 3479.
3. Příklady z nedávné doby: (a) Cabeza J. A., García-Álvarez P., Polo D.; *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2016**, 1, 10. (b) Zaitsev K. V., Cherepakhin V. S., Churakov A. V., Peregudov A. S., Tarasevich B. N., Egorov M. P., Zaitseva G. S., Karlov S. S.; *Inorg. Chim. Acta.*, **2016**, 443, 91. (c) Zhong F., Yang X., Shen L., Zhao Y., Wu B., Yang X.-J., Ma H.; *Inorg. Chem.*, **2016**, 17, 9112.
4. (a) Hopkinson M. N., Richter C., Schedler M., Glorius F.; *Nature*, **2014**, 510, 485. (b) Bourissou D., Guerret O., Gabbai F. P., Bertrand G.; *Chem. Rev.*, **2000**, 100, 39.
5. (a) Jursík F. v knize *Anorganická chemie nekovů*; VŠCHT Praha, Praha, Česká republika, **2008**. (b) Jursík F. v knize *Anorganická chemie kovů*; VŠCHT Praha, Praha, Česká republika, **2008**.
6. Doering W. von E., Hoffman A. K.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1954**, 76, 6162.
7. Seyferth D., Burlitch J., Heeren J.; *J. Org. Chem.*, **1962**, 27, 1491.
8. Karsch H. H., Bienlein F., Sladek A., Heckel M., Burger K.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 5160.
9. du Mont W. W., Gust T., Seppälä E., Wismach C., Jones P. G., Ernst L., Grunenberg J., Marsmann H. C.; *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2002**, 41, 3829.
10. (a) Greenwood N. N., Earnshaw A. v knize *Chemie prvků*; Informatorium, Praha, Česká republika, **1993**. (b) Roskamp C. A., Roskamp E. J. v knize *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*; John Wiley & Sons, Chichester, Spojené království, **2001**.
11. (a) McKellar A. R. W., Bunker P. R., Sears T. J., Evenson K. M., Saykally R. J., Langhoff S. R.; *J. Chem. Phys.*, **1983**, 78, 5251. (b) Sears T. J., Bunker P. R.; *J. Chem. Phys.*, **1983**, 78, 5265. (c) Balasubramanian K., McLean A. D.; *J. Chem. Phys.*, **1986**, 85, 5117. (d) Berkowitz J., Greene J. P., Cho H., Ruscic R.; *J. Chem. Phys.*, **1987**, 86, 1235. (e) Balasubramanian K.; *J. Chem. Phys.*, **1988**, 89, 5731.

12. (a) Hoffman R.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, 90, 1475. (b) Hoffman R., Zeiss G. D., van Dine G. W.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, 90, 1485. (c) Gleiter R., Hoffman R.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, 90, 5457.
13. (a) Gaspar P. P., West R. v knize *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, Vol. 2; John Wiley & Sons, Chichester, Spojené království, **1998**. (b) Apeloig Y., Karni M., Müller T. v knize *Organosilicon Chemistry: From Molecules to Materials*; VCH, Weinheim, Německo, **1996**. (c) Apelogi Y., Karni M.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1985**, 1048. (d) Apelogi Y., Karni M., West R., Welsh K.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 9719.
14. (a) Harrison J. F.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1971**, 93, 4112. (b) Harrison J. F., Liedtke C. R., Liebman, J. F.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, 101, 7162.
15. (a) Baird N. C., Taylor K. F.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, 100, 1333. (b) Schoeller W. W.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1980**, 124. (c) Pauling L.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1980**, 688. (d) Irikura K. I., Goddard III W. A., Beauchamp J. L.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 48.
16. Clayden J., Greeves N., Warren S. v knize *Organic chemistry*; Oxford University Press, New York, Spojené státy americké, **2012**.
17. Myers D. R., Senthilnathan V. P., Platz M. S., Jones Jr. J.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, 108, 4232.
18. Richards Jr. C. A., Kim S. J., Yamaguchi, Y., Schaefer III H. F.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 10104.
19. Gilbert B. C., Griller D., Nazran A. S.; *J. Org. Chem.*, **1985**, 50, 4738.
20. Atwell W. H., Weyenberg D. R.; *J. Organomet. Chem.*, **1966**, 5, 594.
21. Satgé J., Massol M., Rivière P.; *J. Organomet. Chem.*, **1973**, 56, 1.
22. Neumann W. P.; *Chem. Rev.*, **1991**, 91, 311.
23. (a) Karatsu T., Miller R. D., Sooriyakumaran R., Michl J.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, 111, 1140. (b) Trefonas III P., West R., Miller R. D.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, 107, 2737.
24. (a) Collins S., Murakami S, Snow J. T., Masamune S.; *Tetrahedron Lett.*, **1985**, 26, 1281. (b) Ando W., Tsumuraya T., Sekiguchi A.; *Chem. Lett.*, **1987**, 317. (c) Ando W., Itoh H., Tsumuraya T.; *Organometallics*, **1989**, 8, 2759. (d) Ando W., Itoh H., Tsumuraya T., Yoshida H.; *Organometallics*, **1988**, 7, 1880. (e) Wakasa M., Yoneda I., Mochida K.; *J.*

- Organomet. Chem.*, **1989**, 366, C1. (f) Mochida K., Yoneda I., Wakasa M.; *J. Organomet. Chem.*, **1990**, 399, 53. (g) Konieczny S., Jacobs S. J., Braddock-Wilking J. K., Gaspar P. P.; *J. Organomet. Chem.*, **1988**, 341, C17. (h) Bobbitt K. L., Maloney V. M., Gaspar P. P., *Organometallics*, **1991**, 10, 2772.
25. (a) Rivière P., Castel A., Satgé J., Guyot D.; *J. Organomet. Chem.*, **1986**, 315, 157. (b) Becerra R., Boganov S. E., Egorov M. P., Lee V. Ya., Nefedov O. M., Walsh R.; *Chem. Phys. Lett.*, **1996**, 250, 111. (c) Becerra R., Egorov M. P., Krylova I. V., Nefedov O. M., Walsh R.; *Chem. Phys. Lett.*, **2002**, 351, 47.
26. (a) Saito K., Obi K.; *Chem. Phys. Lett.*, **1993**, 215, 193. (b) Obi K., Fukushima M., Saito K.; *Appl. Surf. Sci.*, **1994**, 79/80, 465. (c) Saito K., Obi K.; *Chem. Phys.*, **1994**, 187, 381. (d) Becerra R., Boganov S. E., Egorov M. P., Nefedov O. M., Walsh R.; *Chem. Phys. Lett.*, **1996**, 260, 433. (e) Alexander U. N., Trout N. A., King K. D., Lawrance W. D.; *Chem. Phys. Lett.*, **1999**, 299, 291. (f) Barrau J., Bean D. L., Welsh K. M., West R., Michl J., *Organometallics*, **1989**, 8, 2606. (g) Barrau J., Balaji V., Michl J.; *Organometallics*, **1989**, 8, 2034.
27. (a) Ando W., Tsumuraya T.; *Tetrahedron Lett.*, **1986**, 27, 3251. (b) Ando W., Tsumuraya T.; *Organometallics*, **1988**, 7, 1882. (c) Tsumuraya T., Sato S., Ando W.; *Organometallics*, **1988**, 7, 2015.
28. (a) Kira M., Sakamoto K., Sakurai H.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, 105, 7469. (b) Sakurai H., Sakamoto K., Kira M.; *Chem. Lett.*, **1984**, 1379. (c) Mochida K., Kanno N., Kato R., Kotani M., Yamauchi S., Wakasa M., Hayasho H.; *J. Organomet. Chem.*, **1991**, 415, 191.
29. (a) Steinmetz M. G., Yu C.; *Organometallics*, **1992**, 11, 2686. (b) Neumann W. P., Schriewer M.; *Tetrahedron Lett.*, **1980**, 21, 3273. (c) Schriewer M., Neumann W. P.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, 105, 897.
30. (a) Gilman H., Cottis S. G., Atwell W. H.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1964**, 86, 1596. (b) Kolesnikov S. P., Rogozhin I. S., Safarov M. G., Nefedov O. M.; *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, **1981**, 1423.
31. (a) Ma E. C. L., Paquin D. P., Gaspar P. P.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1980**, 381. (b) Estacio P., Sefcik M. D., Chan E. K., Ring M. A.; *Inorg. Chem.*, **1970**, 9, 1068.
32. (a) Ohgaki H., Fukaya N., Ando W.; *Organometallics*, **1997**, 16, 4956. (b) Nefedov O. M., Manakov M. N.; *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1964**, 3, 226. (c) Rivière P., Castel A., Satgé J.;

- J. Organomet. Chem.*, **1982**, 232, 123. (d) Rivière P., Castel A., Satgé J.; *J. Organomet. Chem.*, **1981**, 212, 351.
33. Weidenbruch M., Stürmann M., Kilian H., Pohl S., Saak W.; *Chem. Ber./Recl.*, **1997**, 30, 735. (b) Davidson P. J., Harris D. H., Lappert M. F.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1976**, 2268.
34. Kishikawa K., Tokitoh N., Okazaki R.; *Chem. Lett.*, **1998**, 27, 239.
35. (a) Wegner G. L., Berger R. J. F., Schier A., Schmidbaur H.; *Organometallics*, **2001**, 20, 418. (b) Tokitoh N., Matsumoto T., Manmaru K., Okazaki R.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 8855. (c) Matsumoto T., Tokitoh N., Okazaki R.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 8811. (d) Jutzi P., Becker A., Stämmler H. G., Neumann B.; *Organometallics*, **1991**, 10, 1647. (e) Kira M., Ishida S., Iwamoto T., Ichinohe M., Kabuto C., Ignatovich L., Sakurai H.; *Chem. Lett.*, **1999**, 28, 263. (f) Simons R. S., Pu L., Olmstead M. M., Power P. P.; *Organometallics*, **1997**, 16, 1920. (g) Tokitoh N., Kishikawa K., Matsumoto T., Okazaki R.; *Chem. Lett.*, **1995**, 827.
36. (a) Sasamori T., Tokitoh N. v knize *Encyclopedia of Inorganic Chemistry II*; John Wiley & Sons, Chichester, Spojené království, **2005**. (b) *The Transition State: A Theoretical Approach*; Gordon and Breach Science Publishers, Langhorne, **1999**.
37. (a) Harris D. H., Lappert M. F.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1974**, 895. (b) Asay, M., Jones C., Driess M.; *Chem. Rev.*, **2011**, 111, 354. (c) Veith M.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1987**, 26, 1. (d) Böserle J., Jambor R., Růžička A., Dostál L., *RSC Adv.*, **2016**, 6, 19377.
38. (a) Driess M., Janoschek R., Pritzkow H., Rell S., Winkler U.; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1995**, 34, 1614. (b) Andriamizaka J. D., Coutet C., Escudíé J., Satgé J.; *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **1991**, 63, 341. (c) Weinert C. S., Fenwick A. E., Fanwick P. E., Rothwell I. P.; *Dalton Trans.*, **2003**, 532. (d) Hitchcock P. B., Lappert M. F., Samways B. J., Weinberg E. L.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1983**, 1492.
39. (a) Lange L., Meyer B., Du Mont W. W.; *J. Organomet. Chem.*, **1987**, 329, C17. (b) Ando W., Tsumuraya T.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1989**, 770.
40. Köcher J., Neumann W. P.; *Organometallics*, **1985**, 4, 400.
41. (a) Ohgaki H., Kabe Y., Ando W.; *Organometallics*, **1995**, 14, 2139. (b) Ando W., Ohgaki H., Kabe Y.; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1994**, 33, 659.

42. (a) Neumann W. P., Michels E., Köcher J.; *Tetrahedron Lett.*, **1987**, 28, 3783. (b) Köcher J., Neumann W. P.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, 106, 3861.
43. (a) Michels E., Neumann W. P.; *Tetrahedron Lett.*, **1986**, 27, 2455. (b) Bootz K., Neumann W. P.; *Tetrahedron Lett.*, **1989**, 30, 6669.
44. (a) Billeb G., Neumann W. P., Steinhoff G.; *Tetrahedron Lett.*, **1988**, 29, 5245. (b) Batcheller S. A., Masamune S.; *Tetrahedron Lett.*, **1988**, 29, 3383.
45. (a) Krebs A., Berndt J.; *Tetrahedron Lett.*, **1983**, 24, 4083. (b) Egorov M. P., Kolesnikov S. P., Struchkov Yu. T., Antipin M. Yu., Sereda S. V., Nefedov O. M.; *J. Organomet. Chem.*, **1985**, 290, C27. (c) Nefedov O. M., Egorov M. P., Gal' minas A. M., Kolesnikov S. P., Krebs A., Berndt J.; *J. Organomet. Chem.*, **1986**, 301, C 21.
46. Cowley A. H., Hall S. W., Nunn C. M., Power J. M.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1988**, 753.
47. Ando W., Tsumuraya T.; *Organometallics*, **1989**, 8, 1467.
48. Tsumuraya T., Sato S., Ando W.; *Organometallics*, **1989**, 8, 161.
49. (a) Tokitoh N., Kishikawa K., Matsumoto T., Okazaki R.; *Chem. Lett.*, **1995**, 827. (b) Tokitoh N., Matsumoto T., Okazaki R.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 2337.
50. Meiners F., Saak W., Weidenbruch M.; *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2002**, 628, 2821.
51. (a) Wu C.-S., Su M.-D.; *Dalton Trans.*, **2012**, 41, 3253. (b) Chen J.-Y., Su M.-D.; *Dalton Trans.*, **2011**, 40, 7898. (c) Wu C.-S., Su M.-D.; *J. Comput. Chem.*, **2011**, 32, 1896. (d) Wang R.-H., Su M.-D.; *Organometallics*, **2009**, 28, 4324.
52. Ohtaki T., Ando W.; *Organometallics*, **1996**, 15, 3103.
53. Krebs A., Jacobsen-Bauer A., Haupt E., Veith M., Huch V.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1989**, 28, 603.
54. Crabtree R. H., Mingos D. M. P. v knize *Comprehensive Organometallic Chemistry III*; Elsevier, Amsterdam, Nizozemsko, **2007**.
55. Arii H., Amari T., Kobayashi J., Mochida K., Kawashima T.; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, 51, 6738.
56. Matsumoto T., Tokitoh N., Okazaki R.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1997**, 1553.
57. (a) Meiners F., Saak W., Weidenbruch M.; *Chem. Commun.*, **2001**, 215. (b) Meiners F., Saak W., Weidenbruch M.; *Organometallics*, **2000**, 19, 2835.

58. (a) Tokitoh N., Manmaru K., Okazaki R.; *Organometallics*, **1994**, 13, 167. (b) Mcheik A., Katir N., Castel A., Gornitzka H., Massou S., Rivière P., Hamieh T.; *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2008**, 5397. (c) Iwata S., Shoda S.-I., Kobayashi S.; *Organometallics*, **1995**, 14, 5533.
59. (a) Brown Z. D., Vasko P., Fettinger J. C., Tuononen H. M., Power, P. P.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 4045. (b) Brown Z. D., Vasko P., Erickson J. D., Fettinger J. C., Tuononen H. M., Power, P. P.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135, 6257.
60. Neumann W. P., Obloh R. C.; *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **1991**, 100, 145.
61. (a) Dixon C. E., Liu H. W., Vander Kant C. M., Baines K. M.; *Organometallics*, **1996**, 15, 5701. (b) Schäfer H., Saak W., Weidenbruch M.; *Organometallics*, **1999**, 18, 3159. (c) Stender M., Phillips A. D., Wright R. J., Power P. P.; *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2002**, 41, 1785. (d) Sugiyama Y., Sasamori T., Hosoi Y., Furukawa Y., Takagi N., Nagase S., Tokitoh N.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 1023. (e) Hadlington T. J., Hermann M., Li J., Frenking G., Jones C.; *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2013**, 52, 10199.
62. Lee V. Ya.; *CheM*, **2012**, 2, 35.
63. (a) Sasamori T., Sugahara T., Agou T., Sugamata K., Guo J.-D., Nagase S., Tokitoh N.; *Chem. Sci.*, **2015**, 6, 5526. (b) Peng Y., Ellis B. D., Wang X., Fettinger J. C., Power, P. P.; *Science*, **2009**, 325, 1668. (c) Hadlington T. J., Li J., Hermann M., Davey A., Frenking G., Jones C.; *Organometallics*, **2015**, 34, 3175. (d) Sugahara T.; Guo J.-D., Sasamori T., Nagase S., Tokitoh N.; *Chem. Commun.*, **2018**, 54, 519.
64. Batcheller S. A., Masamune S.; *Tetrahedron Lett.*, **1988**, 29, 3383.
65. Hurni K. L., Rugar P. A., Payne N. C., Baines K. M.; *Organometallics*, **2007**, 26, 5569.
66. (a) Cui C., Olmstead M. M., Power P. P.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 5062. (b) Cui C., Olmstead M. M., Fettinger J. C., Spikes G. H., Power P. P.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 17530.
67. Hardwick J. A., Baines K. M.; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, 54, 6600.
68. Spikes G. H., Power P. P.; *Chem. Commun.*, **2007**, 43, 85.
69. Li J., Hermann M., Frenking G., Jones C.; *Angew Chem Int Ed Engl.*, **2012**, 51, 8611.
70. (a) Wang X., Ni C., Zhu Z., Fettinger J. C., Power P. P.; *Inorg. Chem.*, **2009**, 48, 2464. (b) Cui C., Brynda M., Olmstead M., Power P. P.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 6510.
71. (a) Kotora M., Nečas D., Štěpnička P.; *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **2003**, 68, 1897. (b) Rosenblum M., Brawn N., Papenmeier J., Applebaum M.; *J. Organomet. Chem.*,

- 1966, 6, 173. (c) Doisneau G., Balavonie G., Fillebeen-Khan T.; *J. Organomet. Chem.*, **1995**, 425, 113. (d) Dyadchenko V. P., Dyadchenko M. A., Okulov V. N., Lemenovskii D. A.; *J. Organomet. Chem.*, **2012**, 696, 468.
72. (a) Mochida K., Karube H., Nanjo M., Nakadaira Y.; *J. Organomet. Chem.*, **2005**, 690, 2967. (b) Weidenbruch M., Hagendorn A., Peters K., von Schnering H. G., *Angew. Chem.; Int. Ed. Engl.*, **1995**, 34, 1085.
73. (a) Wiberg K. B., Rosenberg R. E.; *J. Phys. Chem.*, **1992**, 96, 8282. (b) Craig N. C., Borick S. S., Tucker T. R., Xiao Y. Z.; *J. Phys. Chem.*, **1991**, 95, 3549. (c) Liu C. S., Margrave J. L., Thompson J. C.; *Can. J. Chem.*, **1972**, 50, 465.
74. (a) Pavlišta M., Bína R., Černošek Z., Erben M., Vinklárek J., Pavlík I.; *Appl. Organomet. Chem.*, **2005**, 19, 90. (b) Diana E., Rossetti R., Stanghellini P. L., Kettle S. F. A.; *Inorg. Chem.*, **1997**, 36, 382.
75. (a) Pyykkö P., M. Atsumi M.; *Chem. Eur. J.*, **2009**, 15, 186. (b) Pyykkö P., M. Atsumi M.; *Chem. Eur. J.*, **2009**, 15, 12770. (c) Pyykkö P., Riedel S., Patzschke M.; *Chem. Eur. J.*, **2005**, 11, 3511.
76. (a) Egger H., Schlögl K.; *Monatsh. Chem.*, **1964**, 95, 1750. (b) Yuan Z., Stringer G., Jobe I. R., Kreller D., Scott K., Koch L., Taylor N. J., Marder T. B.; *J. Organomet. Chem.*, **1993**, 452, 115. (c) Inkpen M. S., White A. J. P., Albrecht T., Long N. J.; *Chem. Commun.*, **2013**, 49, 5663. (d) Onitsuka K., Tao X.-Q., Wang W.-Q., Otsuka Y., Sonogashira K., Adachi T., Yoshoda T.; *J. Organomet. Chem.*, **1994**, 473, 195.
77. Štěpnička P., Trojan L., Kubišta J., Ludvík J.; *J. Organomet. Chem.*, **2001**, 637 – 639, 291.
78. Horák M., Papoušek D. v knize *Infračervená spektra a struktura molekul*; Academia, Praha, Česká republika, **1976**.
79. Parker R. F.; *Spectrochim. Acta A*, **1995**, 51, 2067.
80. (a) Gehrhus B., Lappert M. F.; *Polyhedron*, **1998**, 17, 999. (b) Hihara G., Hynes r. C., Lebus A.-M., Riviere-Baudet M., Wharf I., Onyszchuk M.; *J. Organomet. Chem.*, **2000**, 598, 276.
81. Böserle, J.; *Diplomová práce: Příprava nových ligandů obsahující B-N vazbu a jejich využití v koordinační chemii těžších prvků 14. skupiny*, Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická, **2014**.
82. Tsumuraya T., Sato S., Ando W.; *Organometallics*, **1990**, 9, 2061.

83. (a) Sweeder R. D., Gdula R. L., Ludwig B. J., Banaszak Holl M. M., Kompf J. W.; *Organometallics*, **2003**, 22, 3222 (b). Valentin B., Castel A., Rivière P., Mauzac M., Onyszchuk M., Lebuis A. M.; *Heteroatom Chem.*, **1999**, 10, 125.
84. Samuel P. P., Singh A. P., Sarish S. P., Matussek J., Objartel I., Roesky H. W., Stalke D.; *Inorg. Chem.*, **2013**, 52, 1544.
85. (a) West J. K., Stahl L.; *Organometallics*, **2012**, 31, 2042. (b) Miller K. A., Watson T. W., Bender J. E., Banaszak Holl M. M., Kampf J. W.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 982
86. (a) Altomare A., Cascarano G., Giacovazzo C., Guagliardi A.; *J. Appl. Crystallogr.*, **1994**, 27, 1045. (b) Sheldrick G. M. v knize SHELXL-97, A Program for Crystal Structure Refinement; University of Göttingen, Göttingen, Německo, **1997**. (c) P. Coppens, v knize Crystallographic Computing; Munksgaard, Kodaň, Dánsko, **1970**. (d) Sheldrick G. M.; *Acta Cryst.*, **2015**, A71, 3.
87. (a) Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., Scuseria G. E., Robb M. A., Cheeseman J. R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G. A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H. P., Izmaylov A. F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J. L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery Jr. J. A., Peralta J. E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J. J., Brothers E., Kudin K. N., Staroverov V. N., Keith T., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J. C., Iyengar S. S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J. M., Klene M., Knox J. E., Cross J. B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R. E., Yazyev O., Austin A. J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J. W., Martin R. L., Morokuma K., Zakrzewski V. G., Voth G. A., Salvador P., Dannenberg J. J., Dapprich S., Daniels A. D., Farkas O., Foresman J. B., Ortiz J. V., Cioslowski J., Fox D. J.; Gaussian 09, Revision B.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2010**. (b) Zhao Y., Truhlar D. G.; *Theor. Chem. Acc.*, **2008**, 120, 215. (c) Godbout N., Salahub D. R., Andzelm J., Wimmer E.; *Can. J. Chem.*, **1992**, 70, 560. (d) Sosa C., Andzelm J., Elkin B. C., Wimmer E., Dobbs K. D., Dixon D. A.; *J. Phys. Chem.*, **1992**, 96, 6630.

7. Přílohy

Seznam publikací týkajících se tématu disertační práce a publikovaných během doktorského studia:

- A. Böserle J., Zhigulin G., Štěpnička P., Horký F., Erben M., Jambor R., Růžička A., Ketkov S., Dostál L.; Facile Activation of Alkynes with a Boraguanidinato-Stabilized Germylene: combined Experimental and Theoretical Study, *Dalton Trans.*, **2017**, 46, 12339.
- B. Böserle J., Jambor R., Erben M., Horký F., Štěpnička P., Růžička A., Dostál L.; Reactivity of an N,N-chelated germylene toward substituted alkynes, alkenes and allenes, připraven k odeslání do časopisu *Eur. J. Inorg. Chem.*
- C. Böserle J., Zhigulin G., Ketkov S., Jambor R., Růžička A., Dostál L.; Diverse Reactivity of a Boraguanidinato Germylene toward Organic Pseudohalogens, v revizním procesu časopisu *Dalton Trans.*
- D. Böserle J., Jambor R., Růžička A., Dostál L.; Insertion of the N,B,N-chelated Germylene into P-Cl Bond(s) in Selected Chlorophosphines, *J. Organomet. Chem.*, **2018**, 855, 44.