

UNIVERZITA PARDUBICE  
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

2018

Kristýna Břichová

Univerzita Pardubice

Fakulta chemicko-technologická

Katedra biologických a biochemických věd

Reaktivita organických sloučenin obsahujících nitrilové skupiny s amidy  
nepřechodných kovů

Kristýna Brichová

Bakalářská práce

2018

Univerzita Pardubice  
Fakulta chemicko-technologická  
Akademický rok: 2016/2017

## ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Kristýna Brichová**  
Osobní číslo: **C14242**  
Studijní program: **B3912 Speciální chemicko-biologické obory**  
Studijní obor: **Zdravotní laborant**  
Název tématu: **Reaktivita organických sloučenin obsahujících nitrilové skupiny s amidy nepřechodných kovů**  
Zadávající katedra: **Katedra biologických a biochemických věd**

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

1. Vypracovat literární rešerši na zadané téma
2. Připravit vybrané amidy nepřechodných kovů
3. Prostudovat reaktivitu mono- a oligonitrilových sloučenin s amidy nepřechodných kovů
4. Strukturně charakterizovat připravené sloučeniny a zhodnotit jejich biologické vlastnosti

Rozsah grafických prací: **dle potřeby**

Rozsah pracovní zprávy:

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

**Podle pokynů vedoucího bakalářské práce.**

Vedoucí bakalářské práce: **prof. Ing. Aleš Růžička, Ph.D.**  
Katedra obecné a anorganické chemie

Konzultant bakalářské práce: **Ing. Tomáš Chlupatý, Ph.D.**  
Katedra obecné a anorganické chemie

Datum zadání bakalářské práce: **28. listopadu 2016**

Termín odevzdání bakalářské práce: **7. července 2017**



prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.  
děkan

L.S.



prof. Ing. Alexander Čegan, CSc.  
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 28. února 2017

## **Prohlášení autorky**

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

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

Nesouhlasím s uveřejněním této práce v Univerzitní knihovně.

V Pardubicích dne 30. 6. 2018

Kristýna Břichová

## **Poděkování**

Především bych chtěla poděkovat svému vedoucímu prof. Ing. Alešovi Růžičkovi, Ph.D. za ochotu, trpělivost a odborný vhled při vypracování této bakalářské práce a svému mentorovi Ing. Tomáši Chlupatému, Ph.D. za vedení a pomoc v experimentální části. Dále bych chtěla poděkovat Ing. Zdeňce Růžičkové, Ph.D. za XRD analýzu a Ing. Petru Švecovi, Ph.D. za NMR analýzu. V neposlední řadě bych chtěla poděkovat své rodině a svým blízkým za jejich obrovskou podporu při mém studiu.

## **Anotace**

Tato bakalářská práce je zaměřena na studium reaktivity nukleofilní adice Lappertova stannylenu  $[(\text{TMS})_2\text{N}]_2\text{Sn}$  na polarizované násobné  $\text{C}\equiv\text{N}$  vazby benzonitrilu, 1,2-dikyanobenzenu, 1,3-dikyanobenzenu, 1,4-dikyanobenzenu a 1,3,5-trikyanobenzenu s následným přesmykem trimethylsilylové skupiny, v různých stechiometrických poměrech a za různých reakčních podmínek na lince vakuum-inert za vzniku nové skupiny  $N,N'$ -disubstituovaných amidinátů cínu.

Rešeršní část obsahuje obecné seznámení s kyanidy a nitrily, jejich strukturami a vlastnostmi, přípravu amidinátů příslušného kovu pomocí amidinů, karbodiimidů a karbonitrilů. V případě sloučenin cínu s centrálním atomem v oxidačním stavu +II vznikají tzv. stannyleny.

Monitorování reaktivity syntéz společně se strukturami a čistotou připravených produktů probíhalo pomocí multinukleární NMR spektroskopie pro spektra jader  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  a  $^{119}\text{Sn}$ . V případě vhodných monokrystalů také pomocí XRD analýzy.

## **Klíčová slova**

Amidinát, amidín, Lappertův stannylen, nitril, biologická aktivita.

## **Title**

Reactivity of organic compounds containing nitrile groups with amides of non-transition metals.

## **Annotation**

This bachelor work is focused on study of reactivity nucleophilic addition of Lappert's stannylene  $[(\text{TMS})_2\text{N}]_2\text{Sn}$  on polarised multiple  $\text{C}\equiv\text{N}$  bonds of benzonitrile, 1,2-dicyanobenzene, 1,3-dicyanobenzene, 1,4-dicyanobenzene and 1,3,5-tricyanobenzene with subsequent rearrangement of trimethylsilyl group, in various stoichiometric ratios and in various reactive conditions in vakuum-inert lines along with creation of new group  $N,N'$ -disubstituted amidines of lead.

The literature research part contains general introduction to the cases of inorganic cyanides and organic nitriles, their structures and properties, preparation of amidinate of appropriate metal via amine, carbodiimide and carbonitrile. In the case of the tin (II) complexes so-called stannylenes are formed.

Monitoring reactivity of syntheses together with structures and purity of prepared products took its course with the aid of multinuclear NMR spectroscopy for cores' spektra of  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{H}$  and  $^{119}\text{Sn}$ . In case of suitable monocrystals also with aid of XRD analysis.

## **Keywords**

Amidinate, amidine, Lappert's stannylene, nitrile, biological activity.



# OBSAH

1	TEORETICKÁ ČÁST .....	16
1.1	Sloučeniny obsahující kyanidové skupiny a jejich vlastnosti .....	16
1.1.1	Kyanidy .....	16
1.1.2	Komplexy kyanidů s kovy .....	17
1.1.3	Nitrilová skupina v organické chemii .....	18
1.2	Amidináty .....	20
1.2.1	Příprava amidinátů z amidinů .....	20
1.2.2	Příprava amidinátů z karbodiimidů .....	21
1.2.3	Příprava amidinátů z karbonitrilů .....	22
1.3	Amidináty cínu .....	23
2	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST .....	25
2.1	Použité techniky a metody .....	25
2.1.1	Syntéza .....	25
2.1.2	NMR spektroskopie .....	25
2.1.3	Rentgenostrukturní analýza .....	25
2.2	Příprava sloučenin .....	26
2.2.1	Příprava sloučeniny 1 .....	26
2.2.2	Příprava sloučeniny 2 .....	27
2.2.3	Příprava sloučeniny 3 .....	27
2.2.4	Příprava sloučeniny 4 .....	28
2.2.5	Příprava sloučeniny 5 .....	29

2.2.6	Příprava sloučeniny <b>6</b> .....	29
3	VÝSLEDKY a DISKUZE .....	31
3.1	Obecná syntéza.....	31
3.2	Monitorování reaktivity připravených sloučenin .....	31
3.3	XRD analýza získaných monokrystalů .....	32
3.4	Studie reaktivity připravených sloučenin.....	34
3.5	Reaktivita disubstituovaných benzonitrilů .....	36
3.6	Reaktivita trisubstituovaných benzonitrilů .....	37
4	ZÁVĚR .....	40
5	POUŽITÁ LITERATURA .....	42

# SEZNAM ILUSTRACÍ A TABULEK

## Obrázky

Obrázek 1: <i>Příklad homoleptického (A) a heteroleptického (B) kyanometalátu</i> .....	18
Obrázek 2: <i>Hexakvanoželeznatan (A) a hexakvanoželezitan (B) draselný</i> .....	18
Obrázek 3: <i>Obecný vzorec lithného amidinátu</i> .....	20
Obrázek 4: <i>Obecné příklady karbenových analogů</i> .....	23
Obrázek 5: <i>Molekulová struktura sloučeniny 3 (ORTEP, míra pravděpodobnosti 30 %, vodíkové atomy pro lepší přehlednost zanedbány). Vybrané meziatomové vzdálenosti [Å] a mezivazebné úhly [°]: Sn1-N1 2.228(4), Sn1-N2 2.250(4), Sn1-N4 2.110(3), C8-N3 1.140(6), N1-Sn1-N2 60.53(12), N4-Sn1-N1 99.39(13), N4-Sn1-N2 103.34(13)</i> .....	33
Obrázek 6: <i>Molekulová struktura sloučeniny 5 (ORTEP, míra pravděpodobnosti 30 %, vodíkové atomy pro lepší přehlednost zanedbány). Vybrané meziatomové vzdálenosti [Å] a mezivazebné úhly [°]: Sn1-N1 2.241(4), Sn1-N2 2.233(4), Sn1-N3 2.099(4), N1-Sn1-N2 60.13(9), N3-Sn1-N1 101.09(10), N3-Sn1-N2 103.39(9)</i> .....	33
Obrázek 7: <i><sup>119</sup>Sn NMR spektra spektroskopické studie reaktivity nadbytku benzonitrilu s Lappertovým stannylem po 5 dnech</i> .....	35
Obrázek 8: <i><sup>119</sup>Sn NMR spektra spektroskopické studie reaktivity nadbytku benzonitrilu s Lappertovým stannylem v závislosti na čase a teplotě</i> .....	36

## Tabulky

Tabulka 1: <i>Hodnoty letálních dávek při požití per oral</i> .....	17
Tabulka 2: <i>Vybrané krystalografické parametry sloučenin 3 a 5</i> .....	30

## Schémata

Schéma 1: <i>Obecný příklad nukleofilní adice</i> .....	19
Schéma 2: <i>Obecný příklad nukleofilní substituce</i> .....	19

Schéma 3: <i>Eliminační reakce obecného amidu s thionylchloridem.</i> .....	19
Schéma 4: <i>Obecná příprava mono- (B) a bidentátního (C) amidinátu lithia z amidínu (A).</i> ...	20
Schéma 5: <i>Rezonanční struktury formamidinátů/amidinátů.</i> .....	21
Schéma 6: <i>Obecná příprava mono- (B) a bidentátního (C) amidinátu lithia z karbodiimidu (A).</i> .....	21
Schéma 7: <i>Rezonanční struktury karbodiimidů.</i> .....	22
Schéma 8: <i>Adiční reakce u karbodiimidů.</i> .....	22
Schéma 9: <i>Příprava amidinátu lithia z furan-3-karbonitrilu.</i> .....	23
Schéma 10: <i>Lewisovský amfoter/ambifil.</i> .....	23
Schéma 11: <i>Způsoby vazby amidinátů cínu: monodentátní (A), isobidentátní (B), anisobidentátní (C) a můstkový (D).</i> .....	24
Schéma 12.....	26
Schéma 13.....	27
Schéma 14.....	27
Schéma 15.....	28
Schéma 16.....	29
Schéma 17.....	29
Schéma 18: <i>Mechanismus adice Lappertova stannylenu na polarizované CN vazby kyanobenzenů s následným přesmykem za vzniku amidinátů cínu.</i> .....	31
Schéma 19: <i>Reakce Lappertova stannylenu s nadbytkem benzonitrilu za vzniku kinetického (A) a termodynamického (B) produktu.</i> .....	34
Schéma 20: <i>Obecné schéma reakcí disubstituovaných benzonitrilů s Lappertovými stannyleny v různých stechiometrických poměrech.</i> .....	36

Schéma 21.....	37
Schéma 22.....	37
Schéma 23.....	38
Schéma 24.....	38
Schéma 25.....	39

## SEZNAM ZKRATEK A ZNAČEK

B.t. = bod tání

BuLi = butyllithium

C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> = deuterovaný benzen

E = elektrofil

Et<sub>2</sub>O = diethylether

Me = methyl

NMR = nuclear magnetic resonance (nukleární magnetická rezonance)

Nu = nukleofil

Ph = fenyl

RT = room temperature (pokojová teplota)

TEA = triethanolamin

THF-d<sub>8</sub> = deuterovaný tetrahydrofuran

TMS = trimethylsilyl

XRD = X-ray diffraction (rentgenostrukturní)

## ÚVOD A CÍLE BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Organokovová a koordinační chemie amidinátů  $[R^1C(NR^2)_2]$  [1-4] v posledních letech dospěla k velkému rozvoji. Zvýšené využití těchto ligandů je způsobeno především jejich schopností stabilizovat centrální atom kovu z hlediska jak elektronových, tak i sterických vlastností. Využití těchto sloučenin spočívá v katalytických procesech, v syntéze složitějších molekul a v materiálovém inženýrství.

V této chemii je velkou předností uzavření čtyřčlenného  $\pi$ -elektronově bohatého diazametallacyklu, a tedy tvorba monodentátního nebo bidentátního typu vazby. Syntézu těchto komplexů lze provést třemi hlavními cestami. Prvním postupem je substituce  $\pi$ -elektronově bohaté deprotonované amidinové kostry, kterou atakuje elektrofilní částice kovu během odloučení vodíku na vedlejší produkt [5]. Druhým „přímým“ postupem je adice alkyly nebo arylu příslušného kovu na kumulovaný systém dvojných vazeb  $N=C=N$  skeletu  $N,N'$ -disubstituovaných karbodiimidů [6-11] bez transmetalárního kroku. Posledním postupem je kondenzační reakce polarizovaných  $C\equiv N$  vazeb s amidem příslušného kovu, ve většině případů s amidem lithia, a následnou migrací jednoho ze substituentů na amidové skupině za tvorby na stabilnější amidinát daného kovu [12; 13].

# 1 TEORETICKÁ ČÁST

## 1.1 Sloučeniny obsahující kyanidové skupiny a jejich vlastnosti

Sloučeniny obsahující  $C\equiv N$  skupiny mají různé využití v anorganické i organické chemii.

### 1.1.1 Kyanidy

Kyanidy jsou chemickými sloučeninami obsahující tzv. kyano skupinu, která je složena z atomu uhlíku trojnásobně vázaným k atomu dusíku ( $C\equiv N$ ) [14]. V anorganické chemii je kyano skupina přítomna jako záporně nabitý ion  $CN^-$ , který tvoří iontovou vazbu s kladně nabitými ionty jako jsou např.  $Na^+$ ,  $K^+$  aj. Toxicita vzniklých solí závisí na jejich rozpustnosti ve vodě, tzn. čím vyšší je jejich disociace, tím více se uvolní volného  $CN^-$ , který je společně s  $HCN$ , v plynném či kapalném stavu, nejtoxičtější formou kyanidů [15].

Příznaky otravy kyanidy nastupují během několika minut. Časným příznaky pak jsou bolesti hlavy, vysoká srdeční frekvence, pocity závratě, dušnosti a zvracení. V následujícím stádiu můžeme najít záchvaty, nízkou srdeční frekvenci, nízký krevní tlak, ztráty vědomí a zástavu srdce. Pokud dotyčná osoba otravu přežije, může mít dlouhodobé neurologické problémy [16; 17].

Otrava kyanidy může být akutní a chronická. Jako příklad akutní otravy můžeme uvést vdechnutí kyanidového plynu, který může způsobit ve vysokých dávkách během několika vteřin bezvědomí se záchvaty, zástavu dýchání a srdce a následnou smrt. U nižších dávek před ztrátou vědomí dochází k všeobecné slabosti, závratím, bolestem hlavy, zmatenosti a potížím s dýcháním. Při ztrátě vědomí dochází v prvotním stádiu k normálnímu či zrychlenému dýchání někdy doprovázenému plicními edémy a zástavou srdce. Mezi specifické syndromy u akutní otravy kyanidy patří třešňově červená barva kůže, která se postupně ztmavuje, jako následek zvýšené saturace venózního hemoglobinu kyslíkem [18; 19].

Dochází-li k opakovanému vystavení nižším dávkám kyanidu mluvíme o otravě chronické. Častými příklady jsou kouření a nesprávné zpracování kořenů manioku, tzv. kasavy. Jelikož se zvyšuje hladina  $CN^-$  v krvi, může docházet k celkové slabosti, poruchám štítné žlázy a nervového systému (trvalá paralýza, nervové léze) [20-22], poškození jater a ledvin [23; 24], potratům [25; 26]. Pokud je žena v těhotenství kuřačka, dochází k přenosu  $CN^-$  z krve matky



do pupečnickové krve plodu a může docházet k jeho mentální retardaci a nižší porodní váze, k předčasnému porodu nebo k potratu.

Jako antidotum otravy kyanidy se nejprve inhaluje malá dávka amylnitrilu. Dále se podává intravenózně dusitan sodný následovaný thiosíranem sodným nebo se nově používá hydroxokobalamin známý také pod pojmem vitamin B<sub>12a</sub> [27]. V současné době je v experimentálním používání sulfanagen TEA [28].

V Tabulce 1 jsou zobrazeny dva příklady kyanidů, které byly experimentálně podány *per oral* vypsáným zvířatům za účelem zjištění letální dávky dané formy CN<sup>-</sup>.

**Tabulka 1: Hodnoty letálních dávek při požití *per oral*.**

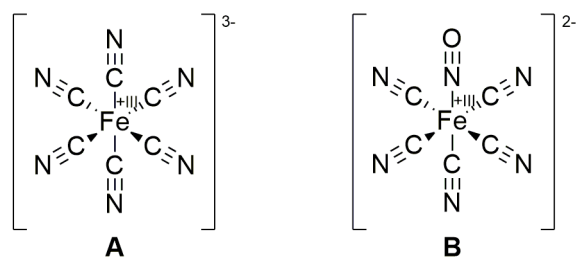
Forma CN <sup>-</sup>	Druh	LD <sub>50</sub> [mg/kg]	Reference
NaCN	Ovce	4	[29]
	Krysa	6,44	[30]
	Savec	15	[31]
	Krysa	8	[32]
KCN	Králík	5	[33]
	Krysa	10	[34]
	Krysa	5	[35]
	Myš	8,5	[36]

### 1.1.2 Komplexy kyanidů s kovy

Komplexy kyanidů s kovy, neboli kyanometaláty, jsou třídou koordinačních sloučenin nejčastěji se skládajících pouze z kyanidových ligandů [37]. Kyanidové ligandy jsou velice malé a zásadité, z tohoto důvodu snadno nasatí koordinační sféru kovových iontů. Tyto kyanometaláty jsou většinou záporně nabitě a jsou hojně využívány pro tvorbu koordinačních polymerů, jako je například Pruská nebo Berlínská modř [38].

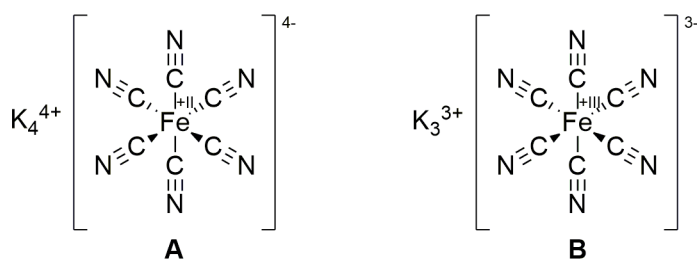
Podle typu přítomných ligandů rozdělujeme komplexy na homoleptické a heteroleptické (Obrázek 1). U homoleptických kyanometalátů jsou přítomny pouze ligandy CN<sup>-</sup> nejčastěji v podobě hexakyanidů. Kovovými ionty pro tyto tzv. hexakyanometaláty jsou např. Mn(III), Co(III), Fe(II), Fe(III) atd. Deriváty těchto vybraných příkladů tvoří velice silnou vazbu s CN<sup>-</sup> a jsou nerozpustné. Kromě hexakyanometalátů můžeme najít zmínku také o tzv. tetrakyanometalátech nejčastěji ve spojení s kovy 10. skupiny, jinak známými jako d<sup>8</sup>-prvky, kterými jsou Ni(II), Pd(II) a Pt(II). U heteroleptických kyanometalátů jsou přítomny smíšené

typy ligandů. Jako příklad si můžeme uvést nitroprusid sodný, u kterého je jedna skupina CN nahrazena skupinou NO (Obrázek 1B).



Obrázek 1: Příklad homoleptického (A) a heteroleptického (B) kyanometalátu.

Mezi homoleptické kyanometaláty dále patří hexakynoželeznan draselný, který je také známý jako žlutá krevní sůl (Obrázek 2A) a hexakynoželezitan draselný, který je známý jako červená krevní sůl (Obrázek 2B). Svoje přívsky získaly díky bývalé metodě přípravy tavením uhličitane draselného s železnými pilinami a organickými sloučeninami obsahujícími dusík, např. sušenou krví zvířat, za vzniku žluté a červené krystalické látky [39]. Tyto soli nejsou toxické, jelikož po jejich požití se nerozpouštějí a neuvolňují volný  $\text{CN}^-$ . K toxickým účinkům dochází pouze v případě rozpuštění jejich komplexů v silné kyselině. Hexakynoželezitan může dráždit oči a kůži.



Obrázek 2: Hexakynoželeznan (A) a hexakynoželezitan (B) draselný.

### 1.1.3 Nitrilová skupina v organické chemii

Kyanidy v organické chemii nacházíme pod pojmem nitrily, u kterých se skupina CN váže na atom uhlíku za vzniku kovalentní vazby. Z důvodu nepřítomnosti aniontu  $\text{CN}^-$  jsou nitrily obecně významně méně toxické než soli anorganických kyanidů. Příprava nitrilů může probíhat čtyřmi hlavními typy reakcí: adicí, substitucí, eliminací a konverzí z jiných nitrilů.

V případě syntézy nitrilů pomocí prvního typu reakce dochází k nukleofilní adici HCN nebo jeho solí na násobnou vazbu mezi atomy uhlíku, kyslíku a dusíku. Mechanismus reakce je znázorněn ve Schématu 1.

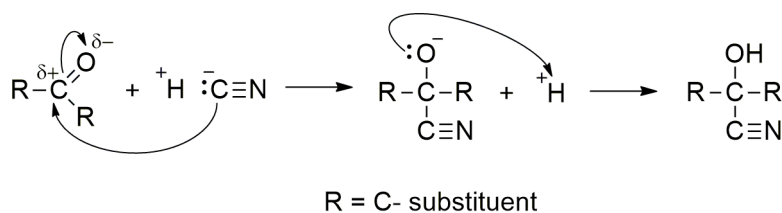


Schéma 1: Obecný příklad nukleofilní adice.

Druhým typem reakce je substituce, při níž dochází k nahrazení vhodné odštěpitelné skupiny, např. halogenidu [40], v organické sloučenině za CN skupinu (Schéma 2).

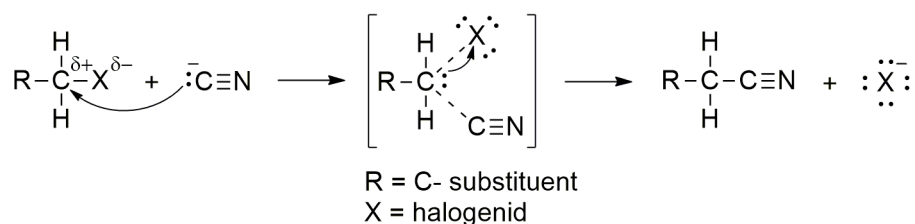


Schéma 2: Obecný příklad nukleofilní substituce.

Zatímco oba výše zmíněné reakční typy zavádějí CN skupinu jako celek, u třetího způsobu dochází k eliminační reakci, kdy se přeměňuje v molekule již přítomný systém C–N na nitrilovou skupinu. Příkladem může být reakce amidu s thionylchloridem zobrazená na Schématu 3, kdy nukleofilní amidový atom kyslíku napadá SOCl<sub>2</sub>, s následnou deprotonací a eliminací, za vzniku požadovaného nitrilu a oxidu siřičitého.

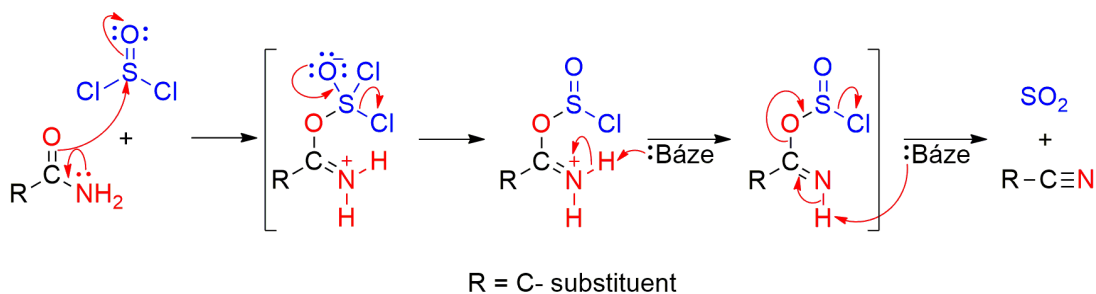
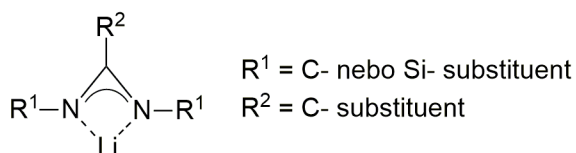


Schéma 3: Eliminační reakce obecného amidu s thionylchloridem.

Konverze nitrilů na jiné nitrily bez ovlivnění CN skupiny je posledním typem reakce, která je hojně využívána pro jejich přípravu.

## 1.2 Amidináty

Amidináty lze popsat jako deriváty karboxylových sloučenin, tzv. amidíny, u kterých je atom vodíku nahrazen nějakou elektro pozitivní částicí, např. kovem. Do této skupiny ligandů však nepatří amidoimidy kyseliny mravenčí, tzv. formamidíny. Obecný vzorec organokovového amidinátu je zobrazen na Obrázku 3.



Obrázek 3: Obecný vzorec lithného amidinátu.

Amidináty jsou díky svému základnímu  $\pi$ -elektronově bohatému N–C–N skeletu schopny vázat a stabilizovat centrální atom kovu za vzniku monodentátního a bidentátního typu vazby.

### 1.2.1 Příprava amidinátů z amidínů

První třída příprav lithných amidinátů přes deprotonaci amidínů nějakým zdrojem lithia je popsána na Schématu 4. Mechanismem je elektrofilní substituce, kde je atom vodíku jednoduše nahrazen atomem lithia. Hnací silou pro reakci je atak elektrofilní částice lithia na  $\pi$ -elektronově bohatou deprotonovanou amidínovou kostru během eliminace vedlejšího vodíku na vedlejší produkt. Tento proces je podobný deprotonaci formamidínů ve smyslu reakční cesty (přechodných stavů a meziproductů) a podmínek.

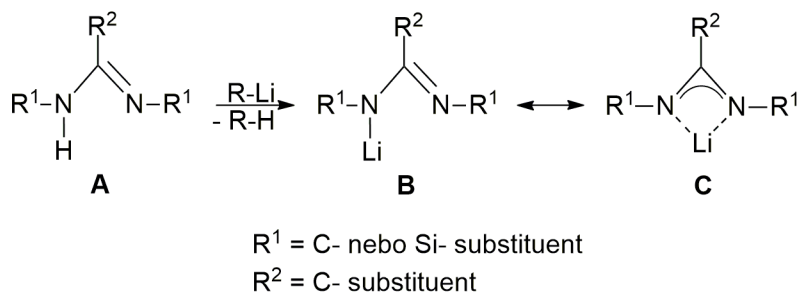


Schéma 4: Obecná příprava mono- (B) a bidentátního (C) amidinátu lithia z amidínu (A).

Příprava lithných formamidinátů z formamidínů je jediná metoda popsána v literatuře. Vodíkový atom amino skupiny formamidínu se může volně přemísťovat (v závislosti na typu substituentu) mezi oběma dusíkovými atomy a vytvářet rovnováhu mezi amino a imino formou v základní kostře N=C(H)–NH formamidínu a jeho komplexním analogem – amidínem (N=C–

NH). Extrémní případy donace elektronů formamidínu popsané ve Schématu 5 nám pomohou k lepšímu pochopení tohoto fenoménu a také ke správnému poznání reakčních mechanismů.

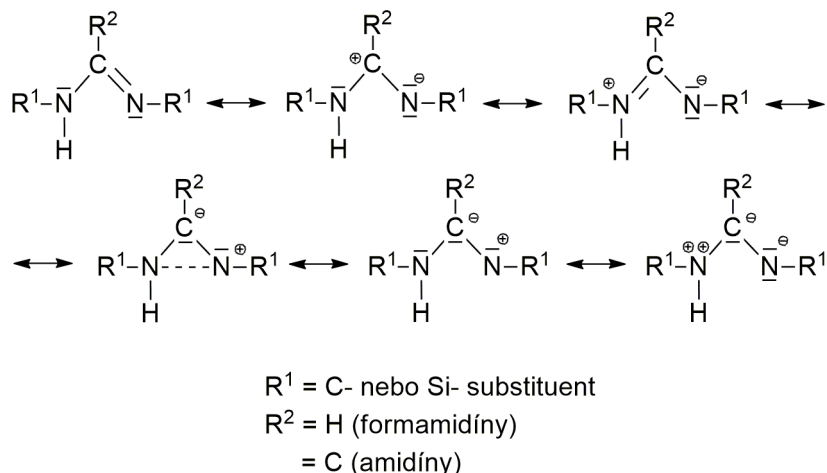


Schéma 5: Rezonanční struktury formamidinátů/amidinátů.

### 1.2.2 Příprava amidinátů z karbodiimidů

Velká část příprav vedoucí k lithným amidinátům je založena na přidání báze obsahující atom lithia k polarizovaným kumulovaným dvojným vazbám  $\text{N}=\text{C}=\text{N}$  kostry karba- nebo sila- $N,N'$ -disubstituovaným karbodiimidů (Schéma 6). V této syntéze dochází k ataku nukleofilní částice uhlíku z lithného zdroje, jenž je hnací silou adice, na *ipso*-uhlíkový atom ve středu  $\text{N}-\text{C}-\text{N}$  skeletu. Tvorba negativně nabitě amidinátové jednotky spojené s kationtem lithia probíhá ve dvou možných cestách – mono- (Schéma 6B) nebo bidentátně (Schéma 6C).

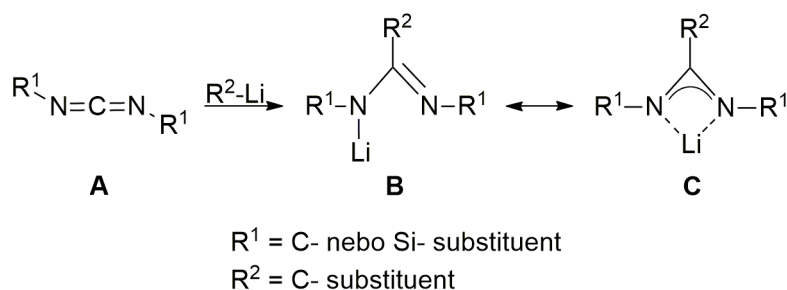


Schéma 6: Obecná příprava mono- (B) a bidentátního (C) amidinátu lithia z karbodiimidu (A).

Rozdělení vazebných elektronů a jednotlivých elektronových párů karbodiimidové skupiny je zobrazeno v rezonanční struktuře na Schématu 7. *Ips*o-uhlíkový atom uprostřed  $\text{N}=\text{C}=\text{N}$  uspořádání je parciálně velmi pozitivně nabitý kvůli negativnímu substitučnímu účinku sousedících imido skupin. na druhé straně mají oba atomy dusíku parciální záporný náboj [41].

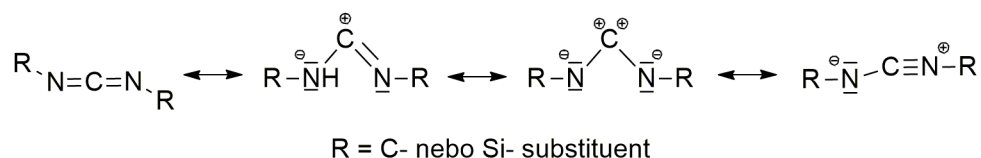


Schéma 7: Rezonanční struktury karbodiimidů.

Tento základní N=C=N skelet je díky svému uspořádání schopen podstoupit elektrofilní i nukleofilní adici (Schéma 8). Hnací silou elektrofilní adice je tvorba pozitivně nabitého meziprojektu, kde jsou elektrofilní částice vázány k jednomu z atomů dusíku. V případě nukleofilní adice je negativně nabitý meziprojekt vhodný pro polymerační reakci (nukleofilní atak na další karbodiimidovou jednotku) [42].

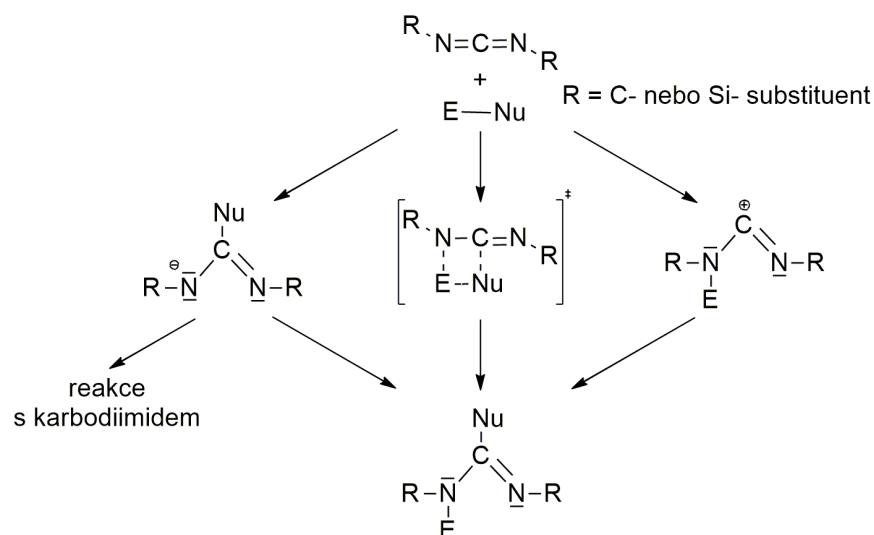


Schéma 8: Adiční reakce u karbodiimidů.

### 1.2.3 Příprava amidinátů z karbonitrilů

Poslední možnost přípravy amidinátů lithia je kondenzační reakce výchozí karbonitrilové skupiny se zdrojem lithia s následnou migrací substituentů mezi atomy dusíku. V tomto případě dochází k přidání zásady obsahující lithium k vysoce polarizované C≡N vazbě.

Příprava bidentátního monomerního amidinátu obsahující čtyřkoordinovaný centrální atom lithia stabilizovaného dvěma donorovými atomy zobrazená ve Schématu 9 je nejčastěji citovaný příklad reakce karbonitrilové skupiny se zdrojem lithia [43-46]. Počáteční furan-3-karbonitril reaguje s hexamethyldisilazanem v přítomnosti butyllithia s následnou migrací trimethylsilylové skupiny za vzniku lithného amidinátu, konečného symetrického produktu reakce [44].

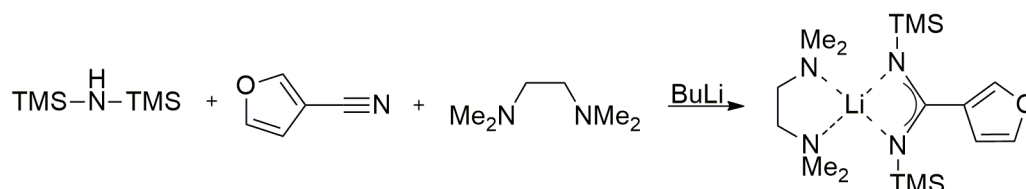


Schéma 9: Příprava amidinátu lithia z furan-3-karbonitrilu.

### 1.3 Amidináty cínu

Mezi výchozí látky syntézy amidinátů cínu patří tzv. stannyleny, což jsou sloučeniny cínu s centrálním atomem v oxidačním stavu +II, které jsou často chápány jako těžší analoga karbenů a které obsahují volný elektronový pár na atomu cínu v singletovém stavu. Z tohoto důvodu patří do skupiny tzv. Lewisovských amfoterů/ambifilů (Schéma 10). Stannyleny dále hrají významnou roli v oblasti organokovové a koordinační chemie z důvodu jejich možného použití při aktivaci malých molekul nebo adicích na násobné vazby.

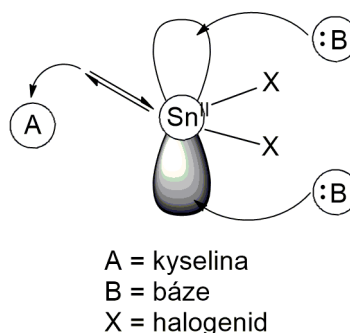
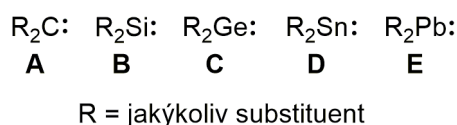


Schéma 10: Lewisovský amfoter/ambifil.

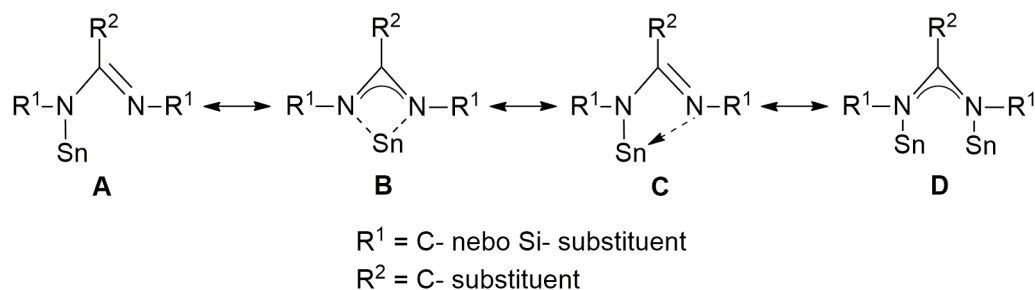
V chemii jako analoga karbenů rozumíme karbeny (Obrázek 4A), které mají svůj uhlíkový atom nahrazený jiným chemickým prvkem. Nejznámější příklady těchto analog jsou silyleny, germyleny, stannyleny a plumbyleny (Obrázek 4B-E, zleva), které patří do 14. skupiny, mají oxidační stav II+, obecně se nazývají metallilyeny a se zvyšujícím kvantovým číslem se zvyšuje jejich stabilita.



Obrázek 4: Obecné příklady karbenových analogů.

Jako příklady kovů v nízkých oxidačních stavech použitých a zkoumaných v organokovové a koordinační chemii můžeme uvést atomy Mg, Sb a Bi v oxidačním stavu I+ [47] a Sn, Si a Ge v oxidačních stavech I+, II+ a III+ [48]. Všechny tyto sloučeniny díky své reaktivitě přinášejí možnosti širšího využití, např. možnost reverzibilní aktivace ethyleny, vodíku a amoniaku cínatými analogy alkynů a sloučeninami s Ge(II) a Sn(II) [49-52] nebo přezkoumání a přínos ke speciální reaktivitě *N*-heterocyklických karbenových analogů skupin 13 a 14 [1 str. 15]. Dále se lze zmínit o aplikaci chemie objemných terfenylových ligandů na přechodné kovy o nižších oxidačních stavech [53], přezkoumání jiných karbenů včetně karbenů abnormálních a jejich komplexů [54-56]. Posledním zde uvedeným příkladem je kooperace dvou různých kovů v polární organokovové chemii [57-61] následovanou deprotonací a *ortho*-substitucí aromatických sloučenin silnou zásadou [62].

Cín se na amidinát váže čtyřmi způsoby: monodentátně (Schéma 11A), isobidentátně (Schéma 11B), anisobidentátně (Schéma 11C) a můstkově (Schéma 11D).



**Schéma 11: Způsoby vazby amidinátů cínu: monodentátní (A), isobidentátní (B), anisobidentátní (C) a můstkový (D).**



## 2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

### 2.1 Použité techniky a metody

#### 2.1.1 Syntéza

Příprava sloučenin byla prováděna pomocí tzv. Schlenkovy techniky za použití linky vakuum-inert v argonové atmosféře čistoty 5.0 s využitím sept a kanyl. Všechny chemikálie a rozpouštědla byla získána ze zdrojů katedry nebo od komerčních dodavatelů. Použitá rozpouštědla byla dosušena pomocí sušicího systému PureSolv MD 7 společnosti Innovative Technology, Inc., následně odplyněna a uchována v atmosféře argonu v Youngových zásobnících nad draselným či sodným zrcátkem. Deuterovaná rozpouštědla používaná při přípravě vzorků byla dosušena destilací se slitinou sodík/draslík, následně odplyněna a uchována pod atmosférou argonu v Youngových zásobnících nad draselným či sodným zrcátkem.

#### 2.1.2 NMR spektroskopie

NMR spektra v roztocích  $C_6D_6$  a THF- $d_8$  byla měřena na spektrometru Burker Avance 500 (vybaveném Z-gradientní 5 mm kryto sondou) při frekvencích pro  $^1H$  (500,13 MHz),  $^{13}C\{^1H\}$  (125,76 MHz) a  $^{119}Sn\{^1H\}$  (186,50 MHz) a teplotě 295 K. Roztoky byly připraveny rozpuštěním přibližně 40 mg příslušné sloučeniny v cca 0,5 ml deuterovaného rozpouštědla. Hodnoty chemických posunů pro  $^1H$  byly kalibrovány na residuální signály benzenu ( $\delta(^1H) = 7,16$ ) a THF ( $\delta(^1H) = 3,58$  nebo  $1,73$ ) a pro hodnoty  $^{13}C$  NMR spekter na signály benzenu ( $\delta(^{13}C) = 128,4$ ), respektive THF ( $\delta(^{13}C) = 67,57$ ). Hodnoty chemických posunů  $^{119}Sn$  byly kalibrovány na externí tetramethylstannan ( $\delta(^{119}Sn) = 0,0$ ). Všechna  $^{13}C$  spektra byla měřena se standardním dekaplinkem protonů a CH s  $CH_3$  vs. C s  $CH_2$  skupinami byly rozlišeny pomocí metody APT. Měření  $^{119}Sn$  NMR spekter probíhalo se širokopásmovým inverse gated dekaplinkem protonů. Body tání připravených sloučeniny byly naměřeny v perfluoroalkyl etheru a nebyly korigovány.

#### 2.1.3 Rentgenostrukturní analýza

Monokrystaly vhodné pro XRD analýzu byly získány ochlazením nasycených roztoků připravených sloučenin v příslušném organickém rozpouštědle na  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  v uzavřeném systému Schlenkovy nádoby pod inertní atmosférou argonu. Krystalografická data byla naměřena při 150 K na difraktometru Nonius KappaCCD s plošným detektorem,  $MoK\alpha$  zdrojem

a grafitovým monochromátorem, a to na skleněném vlákne v inertním oleji, při vlnové délce 0,71073 Å. Redukce a škálování dat byly provedeny pomocí programu DENZO-SMN. Struktury byly vyřešeny přímými metodami SIR92. Při upřesňování pomocí metody SHELXL97 ( $F^2$  metodou nejmenších čtverců) byly použity všechny reflexe. Vodíkové atomy byly většinou lokalizovány na diferenční Fourierově mapě, ale pro přesné vyřešení krystalové struktury byly všechny vodíkové atomy přepočítány do ideálních pozic (riding model) podle přiřazených teplotních faktorů  $H_{iso}(H) = 1,2 U_{eq}$  pro arylové skupiny,  $1,5 U_{eq}$  pro methylové skupiny s C-H = 0,96, 0,97, 0,98 a 0,93 Å pro methyl, methylen, methin a vodíkový atom na aromatickém kruhu. Korekce na absorpci byly provedeny ze použití Gaussovské integrace z tvaru krystalu. Disorder trimethylsilylových skupin byly řešeny rozštěpením elektronové hustoty všech methylových fragmentů do dvou pozic se zastoupením elektronové hustoty přibližně 6:4.

## 2.2 Příprava sloučenin

### 2.2.1 Příprava sloučeniny 1

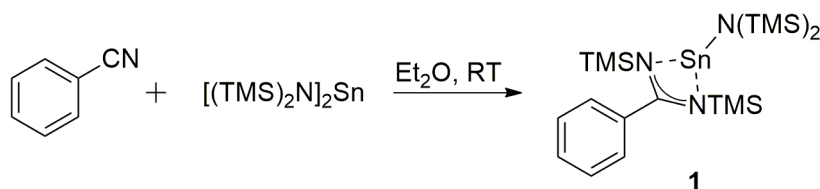


Schéma 12

Bezbarvý roztok 0,293 ml (2,32 mmol) kyanobenzenu v 30 ml Et<sub>2</sub>O byl za laboratorní teploty přidán k oranžovému roztoku 1,020 g [(TMS)<sub>2</sub>N]<sub>2</sub>Sn (2,32 mmol) v Et<sub>2</sub>O. Po přidání došlo ke vzniku nažloutlé sraženiny. Reakční směs byla míchána přes noc za vzniku žluté suspenze. Následně bylo vakuově odpařeno rozpouštědlo a surový produkt byl extrahován v 15 ml hexanu. Po filtraci suspenze a odpaření rozpouštědla bylo získáno 1,058 g (84 %) světle žlutého práškového produktu **1** v požadované čistotě. B. t. <50 °C. <sup>1</sup>H NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 500 MHz, 295 K) δ: 7,11 (m, 2H, ArH); 6,98 (m, 3H, ArH); 0,46 (s, 18H, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>N); -0,04 (s, 18H, [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si]<sub>2</sub>NSn). <sup>13</sup>C NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 125 MHz, 295 K) δ: 177,8 (N=C(Ph)-N,  $J_{C,Sn} = 62$  Hz); 142,4 (Ar,  $J_{C,Sn} = 42$  Hz); 129,4 (Ar); 128,6 (Ar); 126,7 (Ar); 6,9 ((CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>N); 1,9 ((CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si]<sub>2</sub>NSn). <sup>119</sup>Sn NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 186 MHz, 295 K) δ: 42.

### 2.2.2 Příprava sloučeniny 2

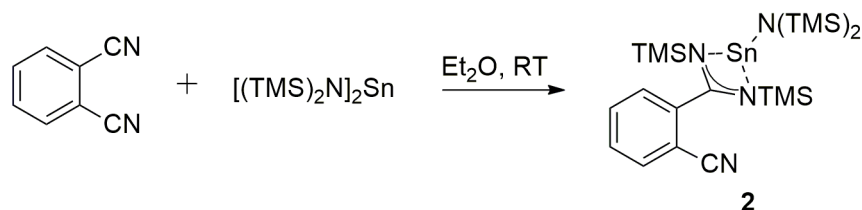


Schéma 13

Bezbarvý roztok 0,434 g (3,38 mmol) 1,2-dikyanobenzenu v 30 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  byl za laboratorní teploty přidán k oranžovému roztoku 1,487 g  $[(\text{TMS})_2\text{N}]_2\text{Sn}$  (3,38 mmol). Po přidání došlo k postupnému červenání až černání roztoku. Reakční směs byla míchána přes noc za vzniku tmavě hnědého až černého roztoku. Následně bylo vakuově odpařeno rozpouštědlo a surový produkt **2** byl extrahován v 15 ml hexanu. Po filtraci suspenze a odpaření rozpouštědla bylo získáno 1,748 g (91 %) žlutého krystalického produktu **2** v požadované čistotě. B. t. 72–73 °C.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 500 MHz, 295 K)  $\delta$ : 7,12 (d,  $^2J_{\text{H,H}} = 7,6$  Hz, 1H, ArH); 6,90 (d,  $^2J_{\text{H,H}} = 7,7$  Hz, 1H, ArH); 6,78 (t,  $^2J_{\text{H,H}} = 7,6$  Hz, 1H, ArH); 6,62 (t,  $^2J_{\text{H,H}} = 7,6$  Hz, 1H, ArH); 0,46 (s, 18H,  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}_2\text{N}$ ); -0,01 (s, 18H,  $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NSn}$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 125 MHz, 295 K)  $\delta$ : 171,4 (N=C(Ph)-N,  $J_{\text{C,Sn}} = 64$  Hz); 144,7 (Ar,  $J_{\text{C,Sn}} = 47$  Hz); 132,6 (br s, 2x Ar); 129,2 (Ar); 127,0 ( $J_{\text{C,Sn}} = 14$  Hz, Ar); 117,4 (CN); 111,6 (Ar); 6,8 ( $(\text{CH}_3)_3\text{Si}_2\text{N}$ ); 1,5 ( $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NSn}$ ).  $^{119}\text{Sn}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 186 MHz, 295 K)  $\delta$ : 34.

### 2.2.3 Příprava sloučeniny 3

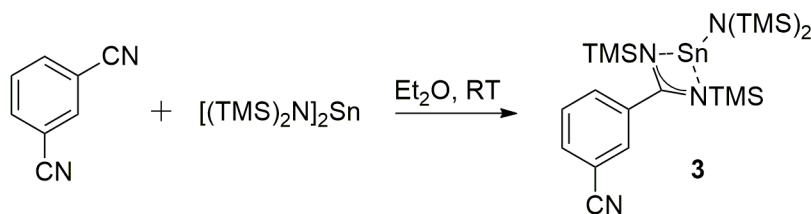


Schéma 14

Bezbarvý roztok 0,258 g (2,01 mmol) 1,3-dikyanobenzenu v 30 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  byl za laboratorní teploty přidán k oranžovému roztoku 0,884 g  $[(\text{TMS})_2\text{N}]_2\text{Sn}$  (2,01 mmol). Po přidání došlo ke vzniku oranžové suspenze, která postupně hnědla. Reakční směs byla míchána přes noc za vzniku tmavě hnědé suspenze. Následně bylo vakuově odpařeno rozpouštědlo a surový produkt **3** byl extrahován v 20 ml hexanu. Po filtraci suspenze a odpaření rozpouštědla bylo

získáno 1,028 g (90 %) žlutého krystalického produktu **3** v požadované čistotě. Zachlazením nasyceného roztoku **3** v hexanu na -30 °C byly získány monokrystaly vhodné pro XRD analýzu. B. t. <50°C. <sup>1</sup>H NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 500 MHz, 295 K) δ: 7,27 (s, 1H, ArH); 7,06 (d, <sup>2</sup>J<sub>H,H</sub> = 7,7 Hz, 1H, ArH); 6,91 (d, <sup>2</sup>J<sub>H,H</sub> = 7,7 Hz, 1H, ArH); 6,60 (t, <sup>2</sup>J<sub>H,H</sub> = 7,8 Hz, 1H, ArH); 0,42 (s, 18H, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>N); -0,13 (s, 18H, [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si]<sub>2</sub>NSn). <sup>13</sup>C NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 125 MHz, 295 K) δ: 174,1 (N=C(Ph)-N); 143,0 (Ar, J<sub>C,Sn</sub> = 44 Hz); 132,6 (Ar); 130,2 (Ar); 130,1 (Ar); 129,5 (Ar); 118,2 (CN); 113,4 (Ar); 6,8 ((CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>N); 1,7 ([(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si]<sub>2</sub>NSn). <sup>119</sup>Sn NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 186 MHz, 295 K) δ: 47.

#### 2.2.4 Příprava sloučeniny **4**

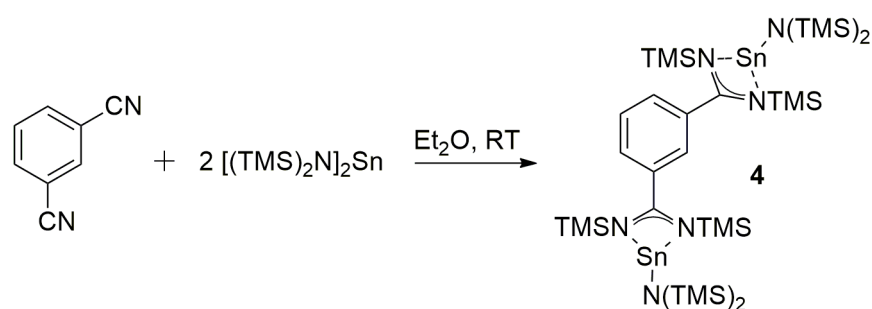
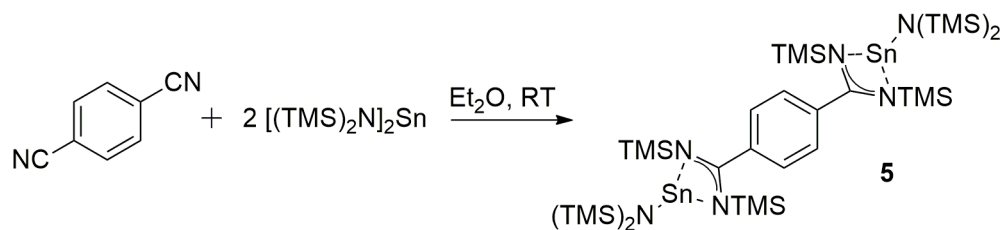


Schéma 15

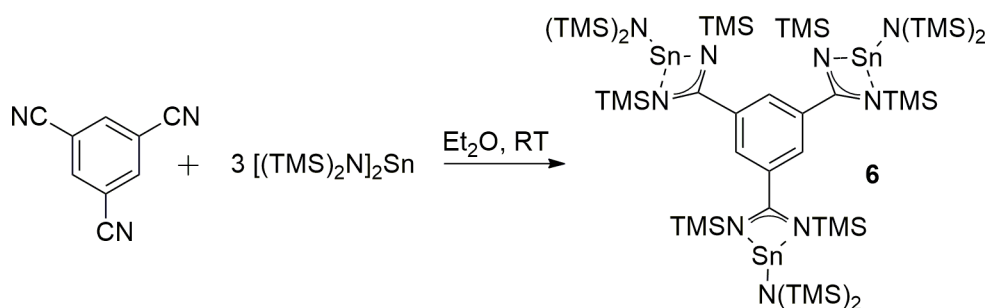
Bezbarvý roztok 0,100 g (0,78 mmol) 1,3-dikyanobenzenu v 30 ml Et<sub>2</sub>O byl za laboratorní teploty přidán k oranžovému roztoku 0,683 g [(TMS)<sub>2</sub>N]<sub>2</sub>Sn (1,55 mmol). Po přidání došlo ke vzniku oranžové suspenze. Reakční směs byla míchána přes noc za vzniku světle oranžové suspenze. Následně bylo vakuově odpařeno rozpouštědlo a surový produkt **4** byl extrahován v 20 ml hexanu. Po filtraci suspenze a odpaření rozpouštědla bylo získáno 0,673 g (86 %) žlutého krystalického produktu **4** v požadované čistotě. B. t. 113–114 °C. <sup>1</sup>H NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 500 MHz, 295 K) δ: 7,40 (s, 1H, ArH); 7,11 (d, <sup>2</sup>J<sub>H,H</sub> = 7,6 Hz, 2H, ArH); 7,04 (t, <sup>2</sup>J<sub>H,H</sub> = 7,7 Hz, 1H, ArH); 0,45 (s, 36H, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>N); 0,05 (s, 36H, [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si]<sub>2</sub>NSn). <sup>13</sup>C NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 125 MHz, 295 K) δ: 175,3 (N=C(Ph)-N); 142,9 (Ar); 128,4 (Ar); 128,2 (Ar); 123,8 (Ar); 6,9 ((CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>N); 2,6 ([(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si]<sub>2</sub>NSn). <sup>119</sup>Sn NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 186 MHz, 295 K) δ: 29.

## 2.2.5 Příprava sloučeniny 5



Bezbarvý roztok 0,195 g (1,52 mmol) 1,4-dikyanobenzenu v 30 ml Et<sub>2</sub>O byl za laboratorní teploty přidán k oranžovému roztoku 1,340 g [(TMS)<sub>2</sub>N]<sub>2</sub>Sn (3,04 mmol). Po přidání došlo ke vzniku oranžové suspenze. Reakční směs byla míchána přes noc za vzniku žluté suspenze. Následně bylo vakuově odpařeno rozpouštědlo a surový produkt **5** byl extrahován v 30 ml hexanu. Po filtraci suspenze a odpaření rozpouštědla bylo získáno 1,413 g (92 %) hnědého krystalického produktu **5** v požadované čistotě. Zachlazením nasyceného roztoku **5** v hexanu na -30 °C byly získány monokrystaly vhodné pro XRD analýzu. B. t. 95–96 °C. <sup>1</sup>H NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 500 MHz, 295 K) δ: 7,01 (s, 4H, ArH); 0,47 (s, 36H, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>N); -0,01 (s, 36H, [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si]<sub>2</sub>NSn). <sup>13</sup>C NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 125 MHz, 295 K) δ: 176,4 (N=C(Ph)-N); 142,6 (Ar, J<sub>C,Sn</sub> = 43 Hz); 126,9 (Ar, J<sub>C,Sn</sub> = 24 Hz); 6,9 ((CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>N); 2,0 ([(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si]<sub>2</sub>NSn). <sup>119</sup>Sn NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 186 MHz, 295 K) δ: 38.

## 2.2.6 Příprava sloučeniny 6



Bezbarvý roztok 0,255 g (1,66 mmol) 1,3,5-trikyanobenzenu v 40 ml Et<sub>2</sub>O byl za laboratorní teploty přidán k oranžovému roztoku 2,191 g [(TMS)<sub>2</sub>N]<sub>2</sub>Sn (4,98 mmol). Po přidání došlo ke vzniku oranžového roztoku, který s postupem času tmavl. Reakční směs byla míchána přes noc za vzniku tmavě hnědého roztoku. Následně bylo vakuově odpařeno rozpouštědlo a surový

produkt **6** byl extrahován v 10 ml hexanu. Po filtraci suspenze a odpaření rozpouštědla bylo získáno 1,907 g (78 %) hnědého produktu **6** v požadované čistotě. B. t. 90,5–91,5 °C. <sup>1</sup>H NMR (THF-d<sub>8</sub>, 500 MHz, 295 K) δ: 7,64 (s, 3H, ArH); 0,24 (s, 54H, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>N); 0,14 (s, 54H, [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si]<sub>2</sub>NSn). <sup>13</sup>C NMR (THF-d<sub>8</sub>, 125 MHz, 295 K) δ: 173,2 (N=C(Ph)-N, J<sub>C,Sn</sub> = 61 Hz); 143,1 (Ar, J<sub>C,Sn</sub> = 44 Hz); 128,2 (Ar); 6,9 ((CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>N); 3,1 ([(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si]<sub>2</sub>NSn). <sup>119</sup>Sn NMR (THF-d<sub>8</sub>, 186 MHz, 295 K) δ: -6.

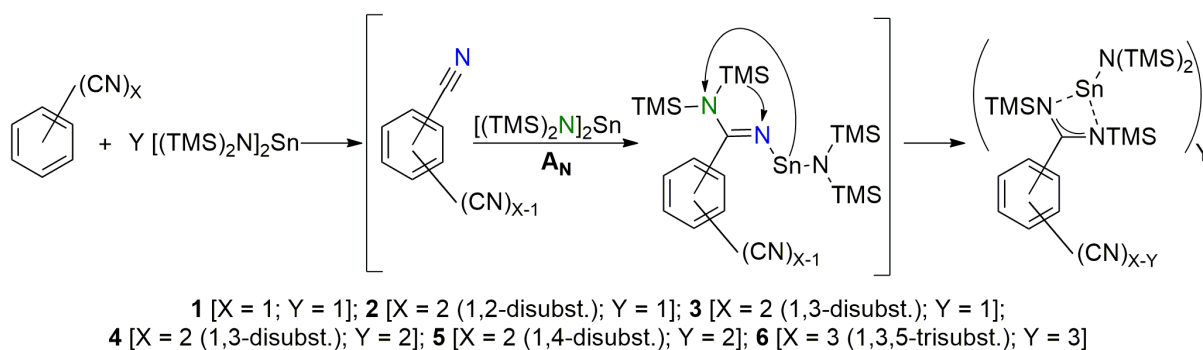
Tabulka 2: Vybrané krystalografické parametry sloučenin **3** a **5**.

Sloučenina	<b>5</b>	<b>3</b>
Sumární vzorec	C <sub>32</sub> H <sub>76</sub> N <sub>6</sub> Si <sub>8</sub> Sn <sub>2</sub>	C <sub>20</sub> H <sub>40</sub> N <sub>4</sub> Si <sub>4</sub> Sn
Molekulová hmotnost [g/mol]	1007,08	567,61
Krystalografická soustava	Jednoklonná	Trojklonná
<i>a</i> [Å]	15,7127 (5)	10,1620 (4)
<i>b</i> [Å]	13,8541 (3)	11,2190 (6)
<i>c</i> [Å]	24,4276 (4)	14,3991 (10)
<i>α</i> [°]	90	68,279 (5)
<i>β</i> [°]	101,591 (5)	73,507 (4)
<i>γ</i> [°]	90	80,199 (4)
Jednotkový objem buňky [Å <sup>3</sup> ]	5208,7 (4)	1458,38 (15)
Teplota [K]	150 (2)	150 (1)
Prostorová grupa	<i>C2/c</i>	<i>P1</i> , <sup>-</sup>
Počet vzorcových jednotek v elementární buňce, <i>Z</i>	4	2
Počet změřených reflexí	27817	29840
Počet nezávislých reflexí	5967	6672
<i>R</i> <sub>int</sub>	0,0559	0,0468
<i>R</i> <sub>I</sub> hodnoty ( <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ))	0,0342	0,0423
w <i>R</i> ( <i>F</i> <sup>2</sup> ) hodnoty ( <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ))	0,0735	0,0949
<i>R</i> <sub>I</sub> hodnoty (vše)	0,0490	0,0521
w <i>R</i> ( <i>F</i> <sup>2</sup> ) hodnoty (vše)	0,0830	0,0992
<i>S</i>	1,044	1,233

## 3 VÝSLEDKY A DISKUZE

### 3.1 Obecná syntéza

Amidináty cínu vznikají reakcí amidu příslušného kovu s polarizovanými  $C\equiv N$  vazbami s následným přesmykem jednoho substituentu na stabilnější formu amidinátového komplexu. v našem případě se jedná o nukleofilní adici Lappertova stannylenu na polarizované  $C\equiv N$  vazby výchozích mono-, di- a trikyanobenzenů s následnou migrací trimethylsilylové skupiny za vzniku isobidentátních amidinátů cínu zobrazenou na Schématu 18. Syntézy sloučenin byly prováděny standardní Schlenkovou technikou za použití sept, kanyl a linky vakuum-inert. Výsledné surové produkty byly vždy extrahovány hexanem, filtrovány a odpařeny za vzniku konečných sloučenin **1–6** v požadované čistotě jejichž výtěžky odpovídaly  $85\pm 7\%$ .



**Schéma 18: Mechanismus adice Lappertova stannylenu na polarizované CN vazby kyanobenzenů s následným přesmykem za vzniku amidinátů cínu.**

### 3.2 Monitorování reaktivity připravených sloučenin

Monitorování reaktivity Lappertova stannylenu s mono-, di- a tri-substituovanými kyanobenzeny společně se strukturami a čistotou připravených produktů **1–6** probíhalo pomocí multinukleární NMR spektroskopie v roztoku  $C_6D_6$ , v případě produktu **6** následně i v THF- $d_8$ . Monitorování probíhalo pro NMR spektra jader  $^1H$ ,  $^{13}C$  a  $^{119}Sn$ .

Charakteristickým signálem připravených sloučenin v  $^{13}C$  NMR spektru byl středový atom uhlíku v základním amidinátovém skeletu NCN rezonující při přibližném chemickém posunu 175 ppm. Tento signál je oproti signálu uhlíku výchozí skupiny CN kyanobenzenu odpovídajícímu hodnotě 117 ppm posunut o 60 ppm směrem k nižšímu poli. Signál odpovídající uhlíku výchozí skupiny CN kyanobenzenu byl dále společně s charakteristickým uhlíkovým signálem amidinátového skeletu NCN identifikován ve spektrech produktů **2 a 3**.

Charakteristickým signálem připravených sloučenin v  $^{119}\text{Sn}$  NMR spektru byl atom cínu isobidentátně vázaný na amidinátový NCN skelet rezonující při přibližném chemickém posunu 30 ppm nezávislém na použitém deuterovaném rozpouštědle. Tento signál je oproti výchozímu signálu cínu obsaženému v Lappertově stannylenu odpovídajícímu hodnotě 765 ppm v rozpouštědle  $\text{C}_6\text{D}_6$  posunut o 700 ppm směrem k vyššímu poli.

### 3.3 XRD analýza získaných monokrystalů

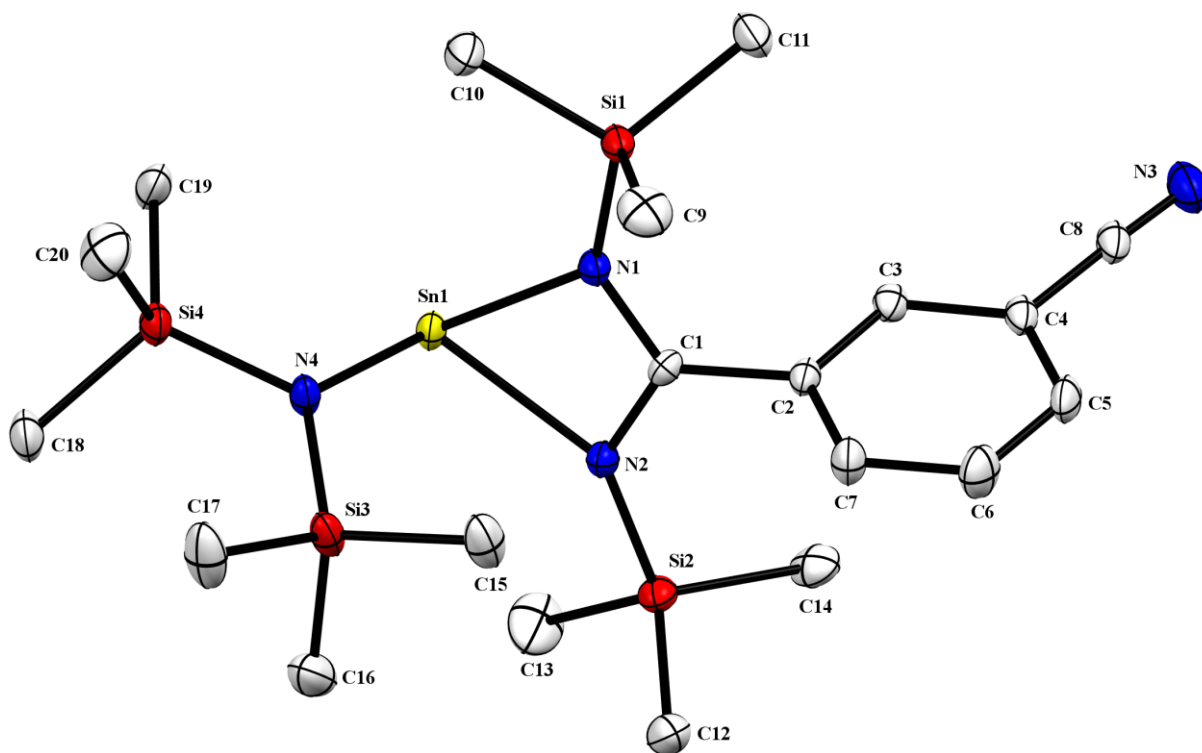
Monokrystalů vhodných pro XRD analýzu bylo dosaženo zachlazením nasycených roztoků sloučenin v hexanu na  $-30\text{ }^\circ\text{C}$ . Tímto způsobem byly získány monokrystalové sloučenin **3** a **5**.

V připravených amido-amidinátech cínatých jsou charakteristické vzdálenosti Sn–N amidinátového cyklu, které jsou prodloužené oproti součtu kovalentních poloměrů pro oba atomy o cca 0,15 Å. Další vzdáleností, kterou je třeba diskutovat je vzdálenost Sn–N amidické části, která je téměř identická se součtem kovalentních poloměrů Sn a N. Meziatomové úhly N–Sn–N v obou sloučeninách jsou okolo  $60^\circ$  pro amidinátové jednotky a okolo  $100^\circ$  pro úhel mezi N–Sn–N amidinátu a amidu. Všechny tyto úhly a vzdálenosti jsou velice podobné jedinému trimethylsilyl-substituovanému amido-amidinátu popsánému v literatuře [63].

U obou molekulových struktur produktů **3** a **5** byla zjištěna isobidentátní vazba tvořena dusíky N1 a N2 společně s tříkoordinovaným centrálním atomem cínu Sn1. Geometrie koordinačního okolí těchto struktur utvářela formu deformovaného  $\psi$ -tetraedru s volným elektronovým párem na atomu cínu v apikální pozici.

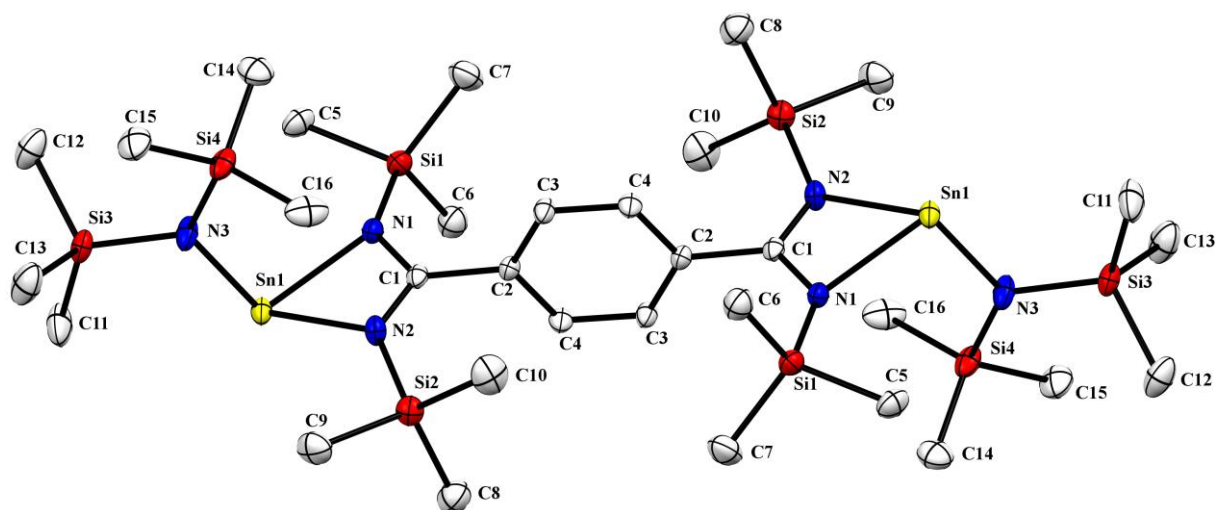
V případě monoamidinátní sloučeniny **3** struktura obsahovala skupinu CN, která byla navázána v poloze *meta* a která byla koplanární s benzenovým kruhem (Obrázek 5).





Obrázek 5: Molekulová struktura sloučeniny 3 (ORTEP, míra pravděpodobnosti 30 %, vodíkové atomy pro lepší přehlednost zanedbány). Vybrané meziatomové vzdálenosti [Å] a mezivazebné úhly [°]: Sn1-N1 2.228(4), Sn1-N2 2.250(4), Sn1-N4 2.110(3), C8-N3 1.140(6), N1-Sn1-N2 60.53(12), N4-Sn1-N1 99.39(13), N4-Sn1-N2 103.34(13).

V případě bisamidinátu 5 struktura obsahovala dva amidinátové ligandy navázané na benzenovém jádře v pozici *para* (Obrázek 6).

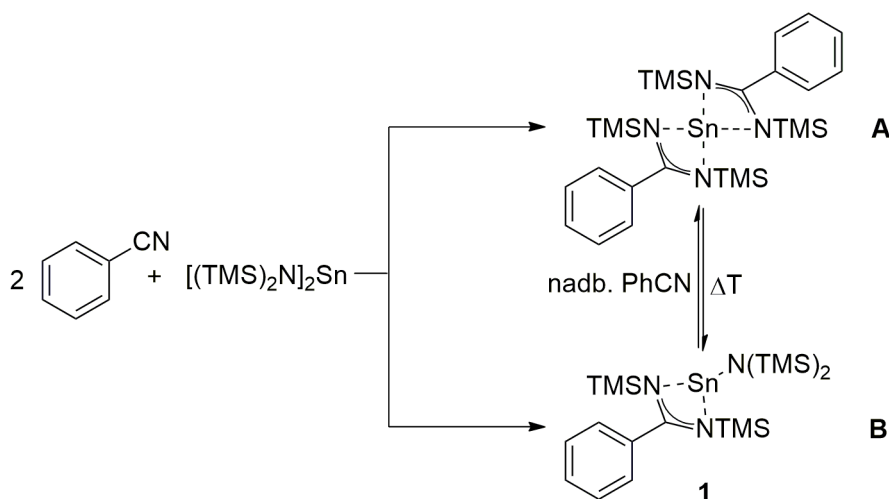


Obrázek 6: Molekulová struktura sloučeniny 5 (ORTEP, míra pravděpodobnosti 30 %, vodíkové atomy pro lepší přehlednost zanedbány). Vybrané meziatomové vzdálenosti [Å] a mezivazebné úhly [°]: Sn1-N1

2.241(4), Sn1-N2 2.233(4), Sn1-N3 2.099(4), N1-Sn1-N2 60.13(9), N3-Sn1-N1 101.09(10), N3-Sn1-N2 103.39(9).

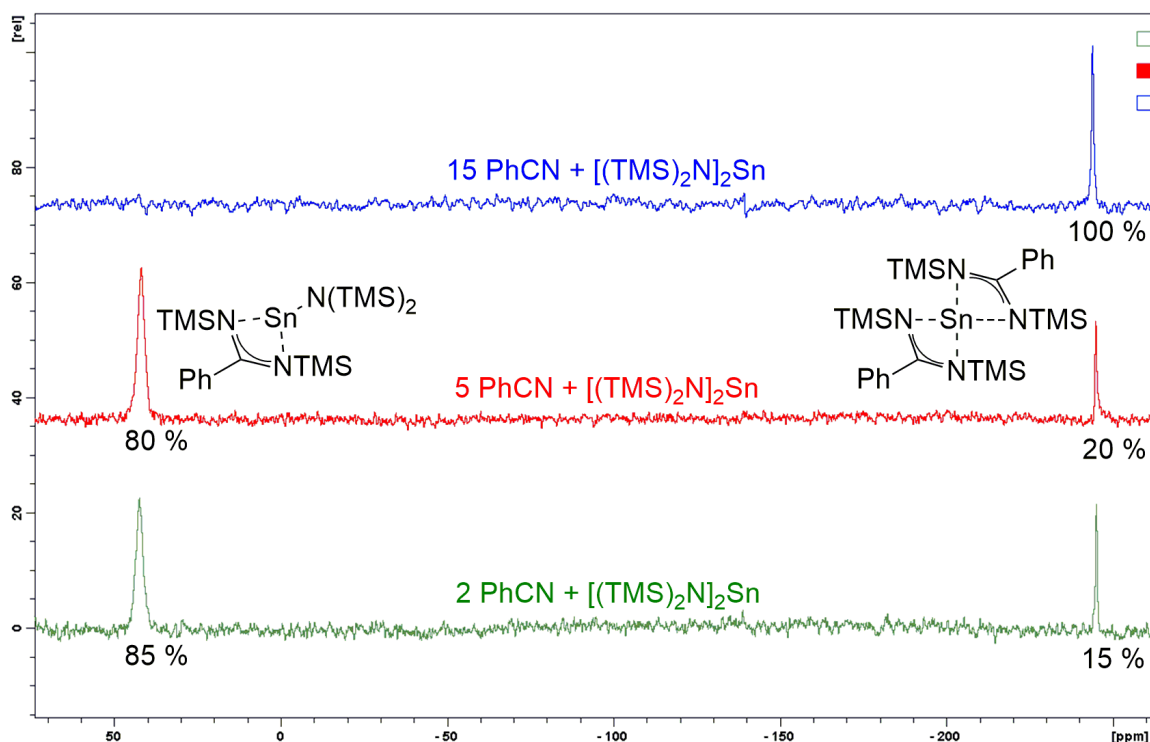
### 3.4 Studie reaktivity připravených sloučenin

Při změně reakčních podmínek nedocházelo ke změně reaktivity ani výtěžku produktů. Jedinou výjimkou zde byla reakce nadbytku benzonitrilu s jedním ekvivalentem Lappertova stannylenu, při níž v závislosti na reakčních podmínkách docházelo ke tvorbě termodynamického (Schéma 19A) a kinetického (Schéma 19B) produktu v různých poměrech.



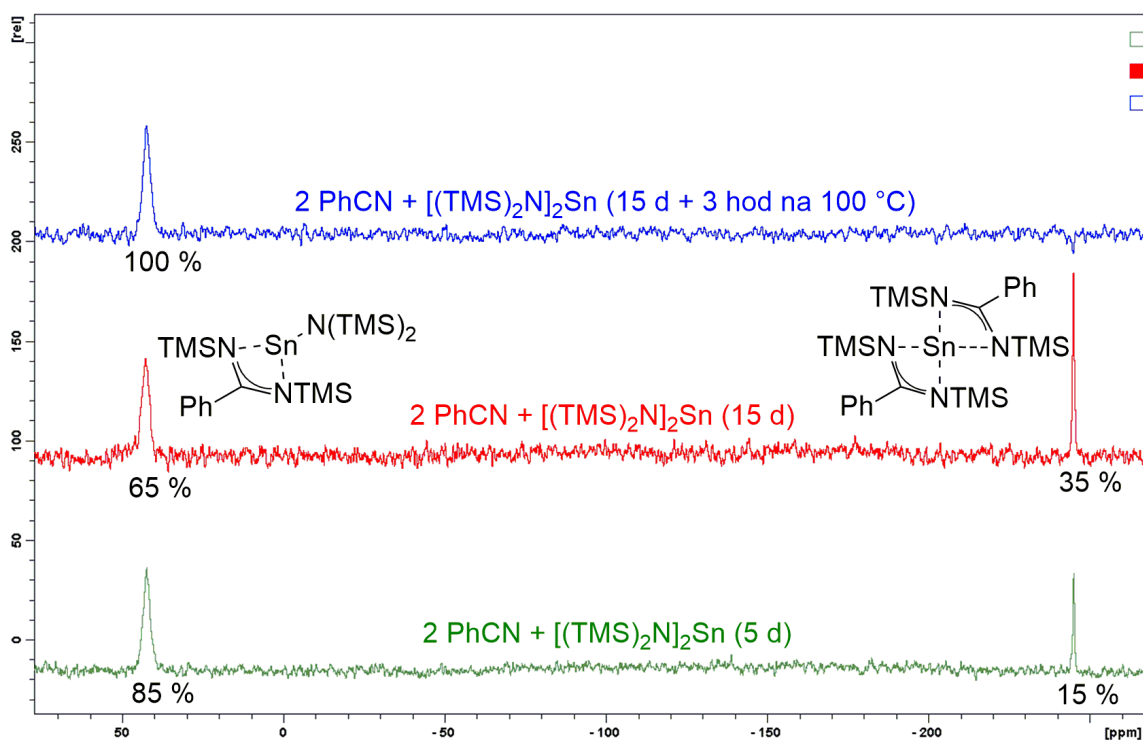
**Schéma 19: Reakce Lappertova stannylenu s nadbytkem benzonitrilu za vzniku kinetického (A) a termodynamického (B) produktu.**

Reakce nadbytku benzonitrilu s jedním ekvivalentem Lappertova stannylenu byla tedy studována z hlediska jejího možného termodynamického či kinetického řízení. V případě použití velkého nadbytku výchozího benzonitrilu či dostatečně dlouhé reakční době docházelo ke zvýšení výtěžku nebo výlučnému vzniku bisamidinátu cínatého (Obrázek 7) jakožto kinetického produktu s chemickým posunem -245 ppm v  $^{119}\text{Sn}$  NMR spektrech.



**Obrázek 7:**  $^{119}\text{Sn}$  NMR spektra spektroskopické studie reaktivity nadbytku benzonitrilu s Lappertovým stannylem po 5 dnech.

V případě zahřívání reakční směsi v olejové lázni po dobu 3 hodin docházelo k opětovné eliminaci benzonitrilu z bisamidinátu cínatého, neboli kinetického produktu, a ke vzniku termodynamicky stabilnějšího monoamidinátu cínatého (Obrázek 8) jakožto termodynamického produktu s chemickým posunem 42 ppm v  $^{119}\text{Sn}$  NMR spektrech.



Obrázek 8:  $^{119}\text{Sn}$  NMR spektra spektroskopické studie reaktivity nadbytku benzonitrilu s Lappertovým stannylem v závislosti na čase a teplotě.

### 3.5 Reaktivita disubstituovaných benzonitrilů

Ve studii reaktivity disubstituovaných benzonitrilů s různým stechiometrickým množstvím Lappertova stannylenu mezi vznikajícími čistými sloučeninami **2**, **3**, **4** a **5** vyčnívají dvě reakce, které do této řady nezapadají. Jedná se o reakce Lappertova stannylenu s 1,2-dikyanobenzenem v poměru 2:1 a s 1,4-dikyanobenzenem v poměru 1:1. Syntézy produktů **2**, **3**, **4** a **5** probíhaly podle obecného Schéma 20 a chemické posuny jejich charakteristických signálů v  $^{119}\text{Sn}$  NMR spektru přibližně odpovídaly 34 ppm pro sloučeninu **2**, 47 ppm pro sloučeninu **3**, 29 ppm pro sloučeninu **4** a 38 ppm pro sloučeninu **5**.

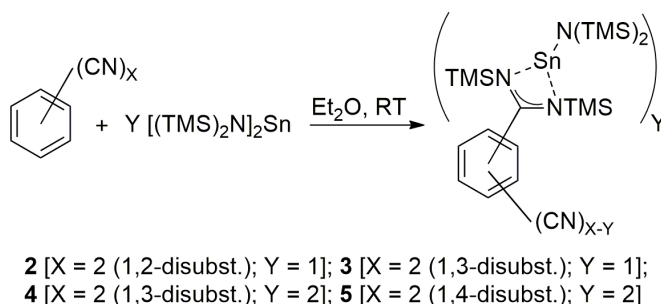


Schéma 20: Obecné schéma reakcí disubstituovaných benzonitrilů s Lappertovými stannylem v různých stechiometrických poměrech.

V případě reakce Lappertova stannylenu s 1,2-dikyanobenzenem v poměru 2:1 syntéza neposkytovala ani po 14denní reakci, případně po 7denní reakci v toluenu, jako produkt bisamidinát cínatý, ale pouze monoamidinát cínatý a nezreagovaný výchozí stannylem (Schéma 21). Tuto adici pouze do prvního stupně reakce lze vysvětlit vysokou sterickou náročností druhé výchozí stannylenové skupiny při navázání do polohy *ortho*. Charakteristickými signály pro  $^{119}\text{Sn}$  NMR spektra byly chemické posuny o přibližné hodnotě 33 ppm pro monoamidinát a 767 ppm pro nezreagovaný stannylem.

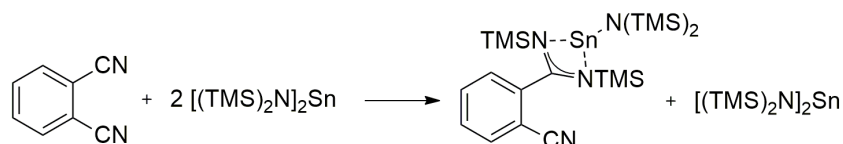


Schéma 21

Druhým výše zmíněným případem je reakce Lappertova stannylenu s 1,4-dikyanobenzenem v ekvivalentním poměru (Schéma 22). Při této reakci docházelo ke vzniku nerozdělitelné směsi mono- a bisamidinátů cínatého v poměru 1:1 i při úpravě reakčních podmínek, tedy při zchlazení na  $-90\text{ }^\circ\text{C}$ . Tato nerozdělitelná směs produktů se tvořila z důvodu velice podobných termodynamických vlastností obou vznikajících sloučenin. Chemické posuny ve  $^{119}\text{Sn}$  NMR spektru byly pro monoamidinát přibližně 51 ppm a pro bisamidinát přibližně 38 ppm.

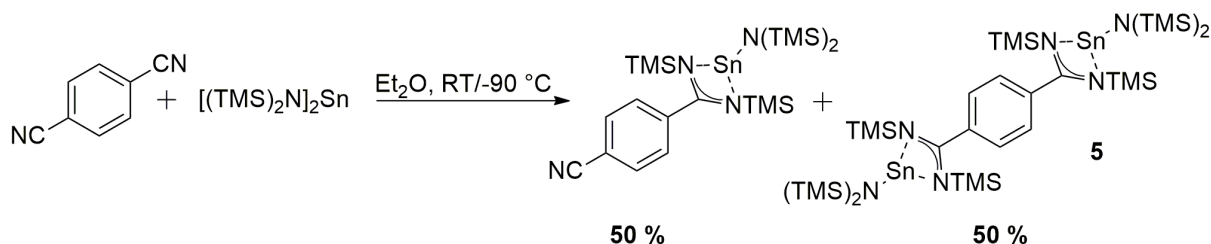


Schéma 22

### 3.6 Reaktivita trisubstitovaných benzonitrilů

Syntézami 1,3,5-trikyanobenzenu s Lappertovým stannylem v poměrech 1:1, 1:2 a 1:3 byly studovány možnosti vzniku kinetického produktu. Adice tří ekvivalentů Lappertova stannylenu na 1,3,5-trikyanobenzen poskytovala za laboratorní teploty výlučnou syntézu trisamidinátu cínu (produkt 6), avšak při reakcích v poměrech 1:1 a 1:2 docházelo vždy k tvorbě nerozdělitelných směsí. Tuto tvorbu nerozdělitelných směsí lze zdůvodnit minimálně třemi způsoby. Vysokou reaktivitou výchozího 1,3,5-trikyanobenzenu, nedodržením přesného poměru mezi výchozími

látkami a velice podobnými termodynamickými vlastnostmi vznikajících sloučenin. Charakteristickými signály těchto připravených sloučenin v  $^{119}\text{Sn}$  NMR spektru byly chemické posuny o přibližné hodnotě 45 ppm pro monoamidinát, 32 ppm pro bisamidinát a -6 ppm pro trisamidinát.

Reakcí 1,3,5-triyanobenzenu s Lappertovým stannylem ve ekvivalentním poměru vznikala i za snížené teploty směs mono- a bisamidinátu cínatého zobrazená na Schématu 23 v poměru 70:30.

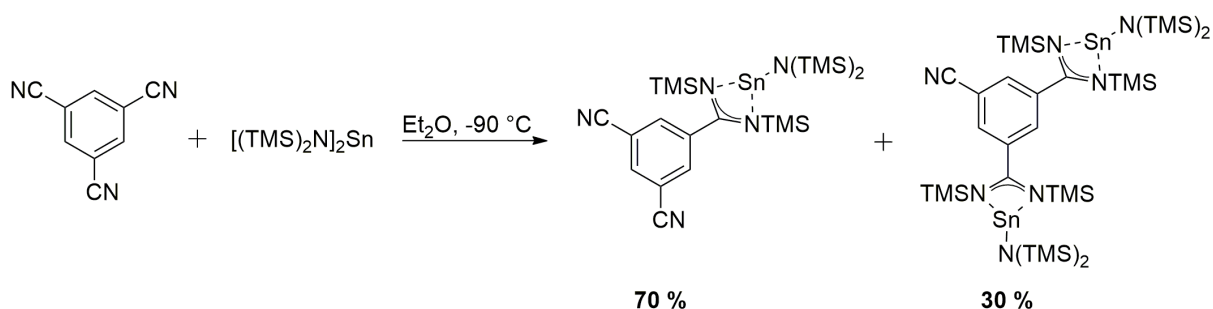


Schéma 23

Reakcí jednoho ekvivalentu 1,3,5-triyanobenzenu se dvěma ekvivalenty Lappertova stannylenu docházelo i za snížené teploty ke vzniku nerozdělitelné směsi bis- a trisamidinátu cínatého v poměru 80:20 (Schéma 24).

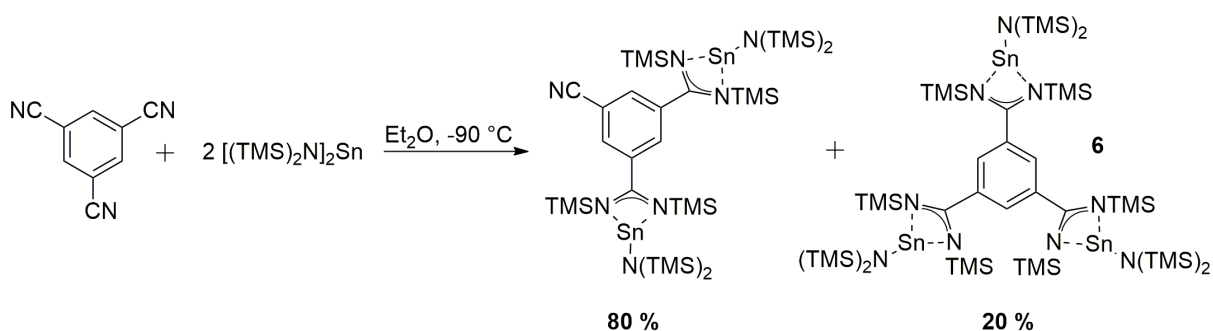


Schéma 24

Reakcí 1,3,5-triyanobenzenu s Lappertovým stannylem v poměru 1:3, zobrazené ve Schématu 25, docházelo k výlučnému vzniku trisamidinátu cínatého.

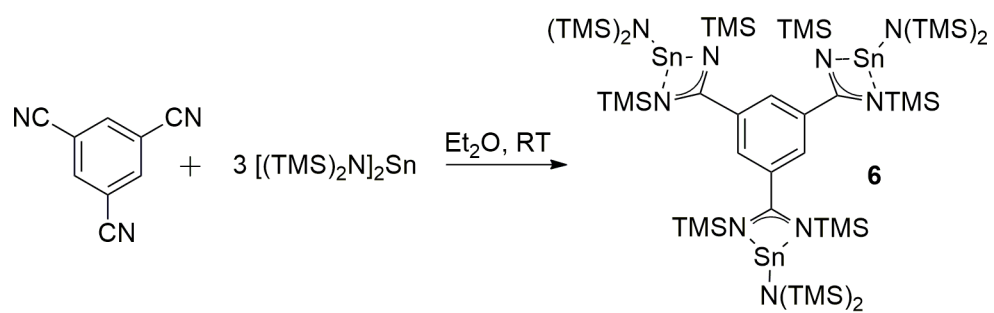


Schéma 25

## 4 ZÁVĚR

Tato bakalářská práce se zabývala adicí Lappertova stannylenu na polarizované násobné  $C\equiv N$  vazby benzonitrilu, 1,2-dikyanobenzenu, 1,3-dikyanobenzenu, 1,4-dikyanobenzenu a 1,3,5-trikyanobenzenu v různých poměrech s následným přesmykem trimethylsilylové skupiny pomocí linky vakuum-inert za vzniku šesti nových  $N,N'$ -disubstituovaných amidinátů cínatých. Teoretická část byla zaměřena na seznámení s výchozími látkami a jejich vlastnostmi, proč byly právě tyto látky použity a studovány a jakou měly reaktivitu a biologické vlastnosti. V experimentální části byly popsány použité techniky a spektroskopicko-rentgenografické metody všech syntéz a přesné postupy přípravy produktů **1-6**.

Všechny reakce byly sledovány z hlediska možnosti kinetického a termodynamického vlivu na řízení syntézy vznikajících produktů. Při změně reakčních podmínek nedocházelo v případě produktů **1-6** ke změně reaktivity ani výtěžnosti. Výjimkami, které nezapadaly do této řady sloučenin, byly produkty reakcí Lappertova stannylenu s benzonitrilem v poměru 1:2, s 1,2-dikyanobenzenem v poměru 2:1, s 1,4-dikyanobenzenem v poměru 1:1 a s 1,3,5-trikyanobenzenem v poměru 1:1 a 2:1.

U reakce Lappertova stannylenu s nadbytkem benzonitrilu docházelo v závislosti na reakčních podmínkách ke vzniku termodynamického a kinetického produktu v různých poměrech. V případě použití velkého nadbytku výchozího benzonitrilu nebo dostatečně dlouhé reakční době docházelo k postupnému zvýšení výtěžku až k výlučnému vzniku bisamidinátu cínatého, jakožto kinetického produktu. Pokud byla reakční směs zahřívána v olejové lázni na 100 °C po dobu tří hodin, docházelo k posunutí rovnováhy ve prospěch termodynamického produktu, tedy k rozpadu bisamidinátu cínatého na termodynamicky stabilnější monoamidinát.

V případě reakce Lappertova stannylenu s 1,2-dikyanobenzenem v poměru 2:1 syntéza poskytovala i po 14denní reakci v  $Et_2O$ , případně 7denní reakci v toluenu, jako produkt monoamidinát cínatý a nezreagovaný výchozí stannylen. Jako vysvětlení se zde nabízí skutečnost, že reagující stannylenové skupiny jsou vysoce stericky náročné, proto již po adici do prvního stupně nezbylo dostatek místa pro navázání druhého stannylenu do polohy *ortho*.

Reakcí Lappertova stannylenu s 1,4-dikyanobenzenem v ekvivalentním poměru docházelo i při zchlazení na -90 °C ke vzniku nerozdělitelné směsi mono- a bisamidinátu cínatého v poměru 1:1 z důvodu velice podobných termodynamických vlastností obou vznikajících sloučenin.



U reakcí Lappertova stannylenu s 1,3,5-trikyanobenzenem v poměrech 1:1 a 2:1 docházelo vždy ke vzniku nerozdělitelných směsí, které lze zdůvodnit vysokou reaktivitou výchozího 1,3,5-trikyanobenzenu, nedodržením přesného poměru mezi výchozími látkami a velice podobnými termodynamickými vlastnosti vznikajících sloučenin. U reakce 1,3,5-trikyanobenzenu s Lappertovým stannylem v ekvivalentním poměru docházelo ke vzniku směsi mono- a bisamidinátu cínatého v poměru 70:30 a u reakce jednoho ekvivalentu 1,3,5-trikyanobenzenu se dvěma ekvivalenty stannylenu docházelo ke vzniku směsi bis- a trisamidinátu cínatého v poměru 80:20.

## 5 POUŽITÁ LITERATURA

- [1] ASAY, M., JONES, C. a DRIESS, M. *Chem. Rev.* 2011, **111**, 354.
- [2] JONES, C. *Coord. Chem. Rev.* 2010, **254**, 1273.
- [3] MOHAMED, A. A. *Coord. Chem. Rev.* 2010, **254**, 1918.
- [4] TSAI, Y.-C. *Coord. Chem. Rev.* 2012, **256**, 722.
- [5] COOPER, D. L. *Theoretical and Computational Chemistry.* 2002, **10**.
- [6] BAYRAM, M., BLAESER, D., WOELPER, CH. a SCHULZ, S. *Organometallics.* 2014, **33**, 2080.
- [7] CASELY, I. J., ZILLER, J. W. a EVANS, W. J. *Organometallics.* 2011, **30**, 4873.
- [8] CHLUPATÝ, T., PADĚLKOVÁ, Z., LYČKA, A. a RŮŽIČKA, A. *J. Organometallics.* 2011, **696**, 2346.
- [9] LI, S., CHENG, J., CHEN, Y., NISHIURA, M. a HOU, Z. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2011, **50**, 6360.
- [10] NEVORALOVÁ, J., CHLUPATÝ, T., PADĚLKOVÁ, Z. a RŮŽIČKA, A. *J. Organomet. Chem.* 20113, **745-746**, 186.
- [11] EVANS, W. J., TAKESE, M. K., ZILLER, J. W. a REINGOLD, A. L. *Organometallics.* 2009, **28**, 5802.
- [12] TONG, H.-B., LI, M., BAU, S.-D., YUAN, S.-F., CHAO, J.-B., HUANG, S. a LIU, D.-S. *Dalton Trans.* 2011, **40**, 4236.
- [13] WEI, X.-H., FARWELL, J. D., HITCHCOCK, P. B. a LAPPERT, M. F. *Dalton Trans.* 2008, **8**, 1073.
- [14] MOSS, G. P., SMITH, P. A. S. a TAVERNIER, D. *Pure and Applied Chemistry.* 1995, **67**(8-9), 1307-1375.
- [15] Cyanide Chemistry. *International Cyanide Management Code for the Manufacture, Transport and Use of Cyanide in the Production of Gold.* [Online] International Cyanide

Management Code, 2018. [Cit: 2018-6-30]. Dostupné z:  
<https://www.cyanidecode.org/cyanide-facts/cyanide-chemistry>.

- [16] ANSEEUW, K., DELVAU, N., BURILLO-PUTZE, G., DE LACO, F., GELDNER, G., HOLMSTRÖM, P., LAMBERT, Y. a SABBE, M. *European Journal of Emergency Medicine*. 2013, **20**, 2-9.
- [17] HAMEL, J. *Critical Care Nurse*. 2011, **31**, 72-81.
- [18] MAKENE, W. J. a WILSON, J. *Journal of Neurology, Neurosurgery & Psychiatry*. 1972, **35**, 31-33.
- [19] OSUNTOKUN, B. O., MONEKOSSO, G. L. a WILSON, J. *British Medical Journal*. 1969, **1**, 549-550.
- [20] SOTO-BLANCO, B., MAIORKA, P. C. a GÓRNIAK, S. L. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 2002, **53**, 37-41.
- [21] SOTO-BLANCO, B., STEGELMEIER, B. L., PFISTER, J. A., GARDNER, D. R. a PANTER, K. E. *Journal of Applied Toxicology*. 2008, **28**, 356-363.
- [22] SOTO-BLANCO, B., MAIORKA, P. C. a GÓRNIAK, S. L. *Food and Chemical Toxicology*. 2002, **40**, 1693-1698.
- [23] DE SOUSA, A. B., SOTO-BLANCO, B., GUERRA, J. L., KIMURA, E. T. a GÓRNIAK, S. L. *Toxicology*. 2002, **174**, 87-95.
- [24] MANZANO, H., DE SOUSA, A. B., SOTO-BLANCO, B., GUERRA, J. L., MAIORKA, P. C. a GÓRNIAK, S. L. *Veterinary Research Communications*. 2007, **31**, 93-104.
- [25] SOTO-BLANCO, B. A GÓRNIAK, S. L. *Theriogenology*. 2004, **62**, 1012-1026.
- [26] SOTO-BLANCO, B., PEREIRA, F. T. V., DE CARVALHO, A. F., MIGLINO, M. A. a GÓRNIAK, S. L. *Small Ruminant Research*. 2009, **87**, 76-80.
- [27] CUMMINGS, T. F. *Occupational Medicine*. 2004, **54**, 82-85.

- [28] NAGASAWA, H. T., GOON, D. J. W., CRANKSHAW, D. L., VINCE, R. a PETERSON, S. E. *Journal of Medicinal Chemistry*. 2007, **50**, 6462-6464.
- [29] BURROWS, G. E., WILLIAMS, C. E. a WAY, I. L. *Abstracts. Seventh Annual Meeting*. San Francisco : Society of Toxicology, 1978, 359-360.
- [30] MARHOLD, J. V. *Sborník výsledků toxikologického vyšetření látek a přípravků, které byly zkoušeny v toxikologickém oddělení Výzkumného ústavu organických syntéz (TOXILA) v Pardubicích-Rybitví v letech 1951-1970*. **1**. vydání. Praha : Institut pro výchovu vedoucích pracovníků chemického průmyslu, 1972. 358 stran.
- [31] SMYTH, H. F., CARPENTER, CH. P., WEIL, C. S., POZZANI, U. C., STRIEGEL, J. A. a NYCUM, J. S. *American Industry Hygiene Association Journal*. 1969, **30**, 470-476.
- [32] STERNER, R. T. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*. 1979, **26**, 211-217.
- [33] BARNES, C. D. a ELTHERINGTON, L. G. *Science*. 1965, **148**, 65-66.
- [34] GAINES, T. B. *Toxicology and Applied Pharmacology*. 1969, **14**, 515-534.
- [35] LORKE, D. *Archives of Toxicology*. 1983, **54**, 275-287.
- [36] SHEEHY, M. a WAY, J. L. *Journal of Pharmacology and Experimental Therapeutics*. 1968, **161**, 163-168.
- [37] SHARPE, A. G. *The Chemistry of Cyano Complexes of the Transition Metals*. Londýn : Academic Press, 1976. ISBN 0-12-638450-9.
- [38] DUNBAR, K. R. a HEINTZ, R. A. *Progress in Inorganic Chemistry*. 1997, **45**, 283-382.
- [39] VON WAGNER, R. *Manual of Chemical Technology*. New York : D. Appleton & Co., 1897.
- [40] RAPPOPORT, Z. (editace). *The Chemistry of the Cyano Group*. Londýn : Interscience Publishers, 1970. ISBN 9780470771242.

- [41] CHLUPATÝ, T., OLEJNÍK, R. a RŮŽIČKA, A. Synthesis, Structure and Reactivity of Formamidinato, Amidinato and Guanidinato Lithium Complexes. TABARÉS, F. L. (editor). *Lithium: Technology, Performance and Safety*. **1**. vydání. New York : Nova Science Publishers, Inc., 2013, 4. kapitola, 77-132. ISBN 9781624176708.
- [42] WILLIAMS, A. a IBRAHIM, I. T. *Chem. Rev.* 1981, **81**, 589-636.
- [43] MULTANI, K., STANLAKE, L. J. E. a STEPHAN, D. W. *Dalton Trans.* 2010, **39**, 8957-8966.
- [44] AHARONOVICH, S., BOTOSHANSKI, M., RABINOVICH, Z., WAYMOUTH, R. M. a EISEN, M. S. *Inorg. Chem.* 2010, **49**, 1220-1229.
- [45] AHARONOVICH, S., KAPON, M., BOTOSHANSKI, M. a EISEN, M. S. *Organometallics*. 2008, **27**, 1869-1877.
- [46] ANTOLINI, F., HITCHCOCK, P. B., KHVOSTOV, A. V. a LAPPERT, M. F. *Can. J. Chem.* 2006, **84**, 269-276.
- [47] GREEN, S. P., JONES, C. a STASCH, A. *Science*. 2007, **318**, 1754-1757.
- [48] SIMON, P., JAMBOR, R., RŮŽIČKA, A., DOSTÁL, L. a DE PROFT, F. *Angew. Chem. - Int. Ed.* 2010, **49**, 5468-5471.
- [49] POWER, P. P. *Nature*. 2010, **463**, 171-177.
- [50] PENG, Y., GUI, J.-D., ELLIS, B. D., ZHU, Z., FETTINGER, J. C., NAGASE, S. a POWER, P. P. *J. Am. Chem. Soc.* 2009, **131**, 16272-16282.
- [51] PENG, Y., ELLIS, B. D., WANG, X., FETTINGER, J. C. a POWER, P. P. *Science*. 2009, **325**, 1668-1670.
- [52] SPIKES, G. H., FETTINGER, J. C. a POWER, P. P. *J. Am. Chem. Soc.* 2005, **127**, 12232-12233.
- [53] CARRASCO, M., MENDOZA, I., FAUST, M., LÓPEZ-SERRANO, J., PELOSO, R., RODRÍGUEZ, A., ÁLVAREZ, E., MAYA, C., POWER, P. P. a CARMONA, E. *J. Am. Chem. Soc.* 2014, **136**, 9173-9180.

- [54] BELLEMIN-LAPONNAZ, S. a DAGORNE, S. *Chem. Rev.* 2014, **114**, 8747-8774.
- [55] UZELAC, M., HERNÁN-GÓMEZ, A., ARMSTRONG, D. R., KENNEDY, A. R. A HEVIA, E. *Chem. Sci.* 2015, **6**, 5719-5728.
- [56] MARTÍNEZ-MARTÍNEZ, A. J., FUENTES, M. A., HERNÁN-GÓMEZ, A., HEVIA, E., KENNEDY, A. R., MULVEY, R. E. a O'HARA, CH. T. *Angew. Chem. - Int. Ed.* 2015, **54**, 14075-14079.
- [57] ABARBRI, M., DEHMEL, F. a KNOCHEL, P. *Tetrahedron Lett.* 1999, **40**, 7449-7453.
- [58] KNOCHEL, P., DOHLE, W., GOMMERMANN, N., KNEISEL, F. F., KOPP, F., KORN, T., SAPOUNTZIS, I. a ANH VU, V. *Angew. Chem. - Int. Ed.* 2003, **42**, 4302-4320.
- [59] KRASOVSKIY, A. a KNOCHEL, P. *Angew. Chem. - Int. Ed.* 2004, **43**, 3333-3336.
- [60] KOPP, F., KRASOVSKIY, A. a KNOCHEL, P. *Chem. Commun.* 2004, 2288.
- [61] LI-YUAN BAO, R., ZHAO, R. a SHI, L. *Chem. Commun.* 2015, **51**, 6884-6900.
- [62] MARTÍNEZ-MARTÍNEZ, A. J., KENNEDY, A. R., MULVEY, R. E. a O'HARA, C. T. *Science.* 2014, **346**, 834.
- [63] FOLEY, S. R., ZHOU, Y., YAP, G. P. A. a RICHESON, D. S. *Inorg. Chem.* 2000, **39**, 924.