

UNIVERZITA PARDUBICE
Fakulta chemicko-technologická
Katedra obecné a anorganické chemie

**Reaktivita *NCN* chelatovaných pniktinidinů:
ligandy pro přechodné kovy vs. skryté
heterodieny**

Disertační práce

2020

Autor: Ing. Monika Kořenková

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

UNIVERSITY OF PARDUBICE
Faculty of Chemical Technology
Department of General and Inorganic Chemistry

**Reactivity of *NCN* chelated pnictinidines:
ligands for transition metals vs hidden
heterodienes**

Doctoral Thesis

2020

Author: Ing. Monika Kořenková

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

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

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

V Pardubicích dne 12. 3. 2020

Monika Kořenková

Na tomto místě bych ráda poděkovala mému školiteli doc. Ing. Liboru Dostálovi, Ph.D. nejen za odborné vedení, ale i za vstřícnost, a především trpělivost po celou dobu studia. Dále děkuji členům Katedry obecné a anorganické chemie za přátelský přístup a pohodové pracovní prostředí. V neposlední řadě patří velké díky mé rodině za psychickou podporu po dobu studia, především pak partnerovi Martinovi za velkou dávku trpělivosti během psaní této práce. Za poskytnutí finanční podpory děkuji Grantové agentuře ČR (projekt P207/15-06609S a 18-10222S).

Anotace

Tato disertační práce je zaměřena na studium doposud téměř neznámé reaktivity *NCN* chelatovaných těžších pniktinidinů, které obsahují antimon nebo bismut, a následného popisu struktury produktů. Teoretická část je tedy literární rešerší zaměřenou na shrnutí přípravy a vlastností doposud prostudovaných fosfinidinů, arsenidinů, především však stibinidinů a bismutinidinů. Diskuze výsledků je rozdělena do dvou částí na základě dvou možných způsobů reaktivity pniktinidinů. První část popisuje využití volných elektronových párů na centrálním atomu antimonu nebo bismutu pro koordinaci ke komplexům přechodných kovů 9. – 11. skupiny za vzniku koordinačních sloučenin obsahujících dativní vazbu $\text{Sb(I)/Bi(I)} \rightarrow \text{M}$. Druhá část je věnována dienovému charakteru pniktinidinů, a tedy jejich možnému využití v hetero Diels-Alderových reakcích, přičemž cykloadiční reakcí s násobnými vazbami organických substrátů vznikají unikátní heterocyklické sloučeniny. Připravené sloučeniny a jejich struktury byly v roztoku charakterizovány především pomocí multinukleární NMR spektroskopie s využitím 2D korelovaných experimentů a ve většině případů byla struktura v pevné fázi potvrzena také rentgenostrukturní analýzou monokrystalického materiálu. Dalšími metodami charakterizace byly IČ a Ramanova spektroskopie, ESI-hmotnostní spektrometrie, elementární analýza a bod tání.

Klíčová slova

antimon, bismut, chelatující ligand, komplexní sloučeniny, přechodné kovy, heterodieny, hetero Diels-Alderovy reakce

Annotation

This doctoral thesis deals with so far almost unknown reactivity of *NCN* chelated heavier pnictinidenes containing antimony or bismuth atom, followed by description of products' structure. Consequently, theoretical part represents a literary research focused on preparation and properties summary of known phosphinidenes, arsinidenes, but mainly stibinidenes and bismuthinidenes. The discussion of the results is divided into two parts based on two possible ways of pnictinidene reactivity. First part describes utilization of lone electron pairs of central antimony or bismuth atom for coordination to Group 9 – 11 transition metal complexes forming coordination compounds containing dative bond $\text{Sb(I)/Bi(I)} \rightarrow \text{TM}$. The second part is devoted to the diene character of the pnictinidenes. Their possible use in hetero Diels-Alder reactions was investigated, whereas unique heterocyclic compounds are formed by cycloaddition reaction with multiple bonds of organic substrates. The prepared compounds and their structure in solution were characterized mainly by multinuclear NMR spectroscopy using 2D correlated experiments and also in most cases the solid phase structure was confirmed by XRD analysis of single-crystalline material. Other methods of characterization included IR and Raman spectroscopy, ESI mass spectrometry, elemental analysis and melting point.

Keywords

antimony, bismuth, chelating ligand, complexes, transition metals, heterodienes, hetero Diels-Alder reactions

Seznam použitých zkratek

Ar	obecně aryl
ATR	zeslabená úplná reflektance (attenuated total reflectance)
CAAC	cyklický alkyl-amino karben
cod	1,5-cyklooktadien
COSY	korelovaná spektroskopie (correlated spectroscopy)
cot	cyklookten
Cp	cyklopentadienyl
Cy	cyklohexyl
DAC	diamidokarben
DFT	přístup ke kvantově-chemickým výpočtům metodou funkcionálu hustoty (density functional theory)
Dipp	2,6-diisopropylfenyl
DMAD	dimethylacetylendikarboxylát
Dmp	2,6-dimethylfenyl
dmso	dimethylsulfoxid
ekv.	ekvivalent
ESI-MS	hmotnostní spektrometrie s ionizací elektrosprejem
Et	ethyl
EXSY	výměnná spektroskopie (exchange spectroscopy)
HMBC	heteronuclear multiple bond correlation
HOMO	nejvyšší obsazený molekulový orbital
HSQC	heteronuclear single quantum correlation
<i>i</i> Bu	<i>iso</i> -butyl
IČ	infračervená oblast
IPr	1,3-bis(2,6-diisopropylfenyl)-1,3-dihydro-2H-imidazol-2-yliden
<i>i</i> Pr	<i>iso</i> -propyl
LUMO	nejnižší neobsazený molekulový orbital
M	obecně přechodný kov
Me	methyl
Mes	2,4,6-trimethylfenyl
NBO	natural bond orbital
<i>n</i> Bu	<i>n</i> -butyl
NHC	N-heterocyklický karben
NMR	nukleární magnetická rezonance
NOE	nukleární Overhauserův efekt
NOESY	spektroskopie nukleárního Overhauserova efektu (nuclear Overhauser effect spectroscopy)
OTf	trifluormethansulfonát
Ph	fenyl
<i>s</i> Bu	<i>sec</i> -butyl
<i>t</i> Bu	<i>terc</i> -butyl
thf	tetrahydrofuran
TMS	trimethylsilyl
UV/VIS	ultrafialová viditelná oblast
VT-NMR	teplotně závislá NMR spektroskopie
$\Sigma_{\text{kov}}(\text{X}-\text{Y}), \Sigma_{\text{kov}}(\text{X}=\text{Y})$	suma kovalentních poloměrů pro jednoduchou a dvojnou vazbu
$\Sigma_{\text{vdW}}(\text{X}-\text{Y})$	suma Van der Waalsových poloměrů

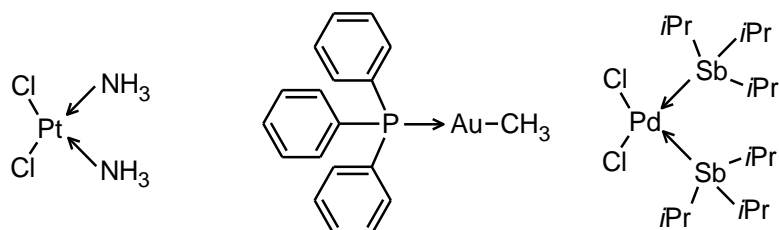
OBSAH

1. TEORETICKÁ ČÁST	9
1.1. Obecné vlastnosti pniktinidinů.....	9
1.2. Fosfinidiny.....	11
1.2.1. NHC karbenové adukty fosfinidinů.....	12
1.2.2. Fosfanylidenfosforany.....	14
1.2.3. Intramolekulárně koordinované fosfinidiny.....	16
1.2.4. Nekoordinované fosfinidiny.....	19
1.3. Arsenidiny	20
1.4. Stibinidiny a bismutinidiny	23
2. DOVĚTEK K TEORETICKÉ ČÁSTI A ZÁMĚRY DISERTAČNÍ PRÁCE.....	32
3. DISKUZE VÝSLEDKŮ	36
3.1. Příprava výchozích sloučenin.....	36
3.2. Koordinace pniktinidinových ligandů k přechodným kovům	37
3.2.1. Komplexy s přechodnými kovy 9. skupiny.....	37
3.2.2. Komplexy s přechodnými kovy 10. skupiny.....	42
3.2.3. Komplexy s přechodnými kovy 11. skupiny.....	60
3.3. Reaktivita pniktinidinů vůči silným dienofilům	66
3.3.1. Reakce se substituovanými alkyny.....	67
3.3.2. Reakce s N-substituovanými maleinimidy.....	71
4. ZÁVĚR.....	78
5. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	80
5.1. Použitá technika.....	80
5.2. Použitá rozpouštědla pro syntézy a měření.....	80
5.3. Použité výchozí sloučeniny	81
5.4. Použité experimentální techniky	82
5.4.1. NMR spektroskopie.....	82
5.4.2. Rentgenostrukturní analýza.....	83
5.4.3. Infračervená spektroskopie.....	84
5.4.4. Ramanova spektroskopie	84
5.4.5. ESI-hmotnostní spektrometrie.....	84
5.4.6. Elementární analýza.....	84
5.4.7. Bod tání.....	85
5.5. Příprava sloučenin	85
6. LITERATURA.....	104
7. PŘÍLOHY.....	109

1. TEORETICKÁ ČÁST

1.1. Obecné vlastnosti pniktinidů

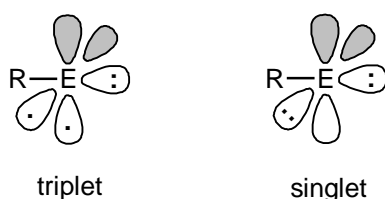
Prvky 15. skupiny periodické soustavy prvků, označované jako pniktogeny (mimo jiné také pentely), mají elektronovou konfiguraci valenční sféry $ns^2 np^3$. Na základě stabilních elektronových konfigurací můžeme pozorovat typické oxidační stavy $+V$ $(n-1)s^2 (n-1)p^6 (n-1)d^{10}$ (pro As až Bi odpovídající tzv. elektronové osmnáctce), nebo $+III$ $(n-1)s^2 (n-1)p^6 (n-1)d^{10} ns^2$ (pro As až Bi odpovídající tzv. elektronové dvacítce). Sloučeniny obsahující centrální atom v oxidačním stavu $+V$ většinou vystupují jako Lewisovy kyseliny. V druhém případě se na pniktogenu nachází jeden volný elektronový pár, a může se tudíž chovat i jako Lewisova báze. Už v minulosti proto byly tyto trivalentní sloučeniny běžně využívány jako ligandy pro přechodné kovy (Obrázek 1).¹ Mezi ty nejrozšířenější patří v rámci celé skupiny samozřejmě aminy a fosfiny, přičemž s rostoucím atomovým číslem daného prvku 15. skupiny příkladů v literatuře výrazně ubývá.



Obrázek 1 Příklady využití trivalentních sloučenin pniktogenů ke koordinaci přechodných kovů.

Již ke konci 20. století začal rozvoj syntézy a izolace nízkovalečních sloučenin prvků p -bloku.² Obzvláště chemie karbenů, neutrálních sloučenin uhlíku v oxidačním stavu $+II$, jejichž první izolace se podařila skupině prof. Bertranda v roce 1988,³ vedla spolu s chemií jejich těžších analogů k významnému pokroku na tomto poli. Tyto sloučeniny jsou zajímavé nejen díky svým unikátním elektronovým vlastnostem, ale také díky jejich potenciálu v oblasti syntézy, jak bylo prokázáno u mnohých příkladů.⁴ Bylo také zjištěno, že nízkovaleční sloučeniny těžších prvků p -bloku vykazují některé žádané vlastnosti typické pro přechodné kovy, a to vysokou reaktivitu a schopnost aktivovat malé molekuly jako např. vodík.⁵

Na rozdíl od prvků 14. skupiny je chemie nízkovalemtních sloučenin 15. skupiny znatelně méně prostudována a tyto neutrální monomerní sloučeniny se označují právě jako pniktinidiny* R-E (kde E = P, As, Sb nebo Bi) a obsahují centrální atom v oxidačním stavu +I, což odpovídá formálně elektronové konfiguraci $(n-1)s^2 (n-1)p^6 (n-1)d^{10} ns^2 np^2$ (Obrázek 2). Dva z nevazebných elektronů mohou být ve dvou různých *p*-orbitalech s paralelním spinem (tripletový stav) nebo spárované ve stejném orbitalu (singletový stav). V tripletovém stavu se považují všechny částice za diradikály a jsou vysoce nestabilní. Zatímco pro fosfor je základní právě tripletový stav, pro těžší analoga je patrná tendence preferovat stav singletový.



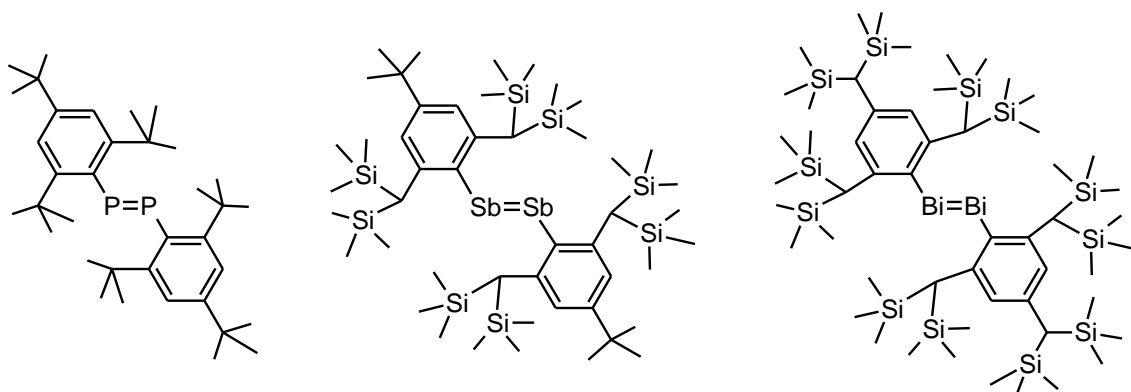
Obrázek 2 Elektronová situace tripletového a singletového stavu pniktinidinu.

V případě singletového stavu z elektronové konfigurace pniktogenu vyplývá, že na centrálním atomu se tedy nachází dva volné elektronové páry, které mohou pniktinidiny využít pro donaci a následný vznik komplexů s přechodnými kovy.⁶ Tvorba těchto komplexů patří zároveň mezi jednu z prvních metod, jak bylo vůbec možné tyto částice izolovat. Kvůli neúplnému elektronovému oktetu disponují i Lewisovou kyselostí, a jsou tedy schopny tvořit komplexy s Lewisovými bázemi, což je další z možných variant jejich izolace.

Především v případě těžších prvků by mělo jít o poměrně stabilní sloučeniny a existenci takové sloučeniny bismutu se dvěma volnými páry elektronů předpověděl na základě relativistického efektu profesor Pyykkö.⁷ Přesto jsou dané sloučeniny vysoce reaktivní a jejich izolace není jednoduchá. Pniktinidiny jsou poměrně silná redukční činidla, s čímž souvisí vysoká citlivost na vzdušný kyslík, a také velice snadno podléhají oligomerizační reakci za vzniku dimerů nebo vyšších oligomerů s přítomností násobných vazeb mezi centrálními atomy. Tím dochází ke ztrátě jejich unikátních elektronových vlastností. Z toho důvodu je k jejich stabilizaci potřebná vhodná volba

* České názvosloví zatím nepokrývá tyto sloučeniny (lze je nazývat jako sloučeniny organofosforové, organoarsenné, organoantimonné, příp. organobismutné), a proto byl přejat název pniktinidiny z anglického pnictinidenes.

podpůrných ligandů. Pro termodynamickou stabilizaci je nutná koordinace s účastí Lewisových bází nebo kyselin, zatímco pro kinetickou stabilizaci je nutná poměrně velká sterická náročnost. Z literatury vyplývá, že využití klasických stericky objemných ligandů úspěšně používaných při syntéze jiných nízkovalemtních sloučenin není dostatečné pro stabilizaci monomerních pniktinidinů a místo toho byly izolovány pouze odpovídající dimery (Obrázek 3).⁸



Obrázek 3 Příklady dimerních struktur se stericky objemnými ligandy.

Tato teoretická část je tedy zaměřena na sloučeniny obsahující centrální atom v oxidačním stavu $+I$, které jsou stabilní za pokojové teploty a které je možné izolovat v monomerním stavu bez nutnosti použití koordinace k přechodným kovům. Nejlépe prostudovanými z pniktinidinů jsou fosfinidiny a o něco méně arsenidiny. Vzhledem k zaměření této práce na těžší prvky 15. skupiny budou tyto první dvě skupiny popsány poněkud stručněji s uvedením pouze nejvýznamnějších příkladů, zatímco detailnější pozornost bude věnována stibinidinům a bismutinidinům.

1.2. Fosfinidiny

První zmínky o izolovaných fosfinidinových částicích se objevily v roce 1987, což bylo možné díky komplexaci s přechodnými kovy $[M(CO)_5]$, kde $M = Cr, Mo, W$.⁹ Fosfinidiny $R-P$ jsou elektronově deficitní vysoce reaktivní sloučeniny a jejich základní stabilní stav je tripletový ($R = H, BR_2, CR_3, SiR_3$). Pokud má substituent R volný pár elektronů π -typu, začíná být stabilnější singletový stav ($R = NR_2, PR_2, OR, SR$). Nejlépe realizovatelný způsob pro přípravu singletových fosfinidinů je tedy použití amido

R'_2N-P nebo fosfido R'_2P-P substituentů obsahující v β -poloze objemné skupiny (viz další diskuze str. 19).¹⁰

Obecně mají fosfinidiny tendenci zaplnit svou koordinační sféru (Obrázek 2) a vytvořit elektronový oktet, k čemuž jim napomáhá koordinace Lewisovy báze jako dvou-elektronového donoru. Tento způsob patří dnes mezi nejrozšířenější možnosti jejich izolace v žádoucí monomerní podobě.

1.2.1. NHC karbenové adukty fosfinidinů

Nejvýznamnější třídou donorů pro stabilizaci fosfinidinů jsou bezesporu N-heterocyklické karbeny (NHC). Již v roce 1997 publikovala skupina prof. Arduenga¹¹ fosfaalkeny (Schéma 1, A), jejichž NMR data v roztoku při pokojové teplotě indikují volnou rotaci okolo vazby P-C, což napovídá silně polarizované $p\pi-p\pi$ interakci, a tím pravděpodobnějším ylidovému charakteru (Schéma 1, B).^{*} Syntéza vychází z rozštěpení P-P vazeb v cyklickém oligomeru právě pomocí NHC. Délky vazeb C(NHC)-P v těchto sloučeninách jsou 1,76 a 1,78 Å a jsou kratší než jednoduchá vazba [$\Sigma_{kov}(P-C) = 1,86 \text{ Å}$],³¹ ale delší než hodnota typická pro fosfaalkeny (1,70 Å), z čehož vyplývá, že se nejedná o typicky dvojnou vazbu. $^{31}P\{^1H\}$ NMR spektrum obou sloučenin obsahuje jeden signál posunutý k vyššímu poli (tj. -23,0 a -23,6 ppm), a tedy vyšší elektronové hustotě na centrálním atomu fosforu (viz další diskuze).

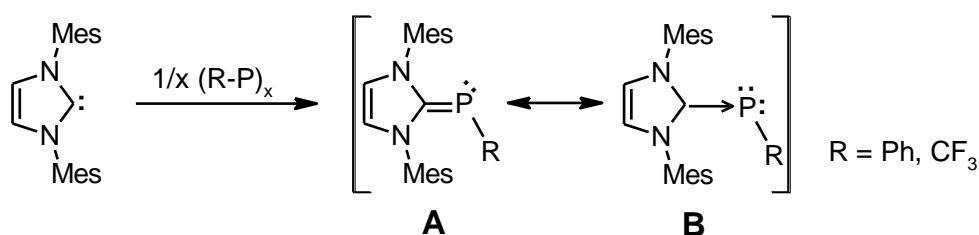


Schéma 1 Příprava fosfinidinů stabilizovaných pomocí NHC

(pro $R = Ph$: $x=5$, pro $R = CF_3$: $x=4$).

Analogický produkt je možné připravit také přímou reakcí dvou ekvivalentů NHC s fenyldichlorofosfinem bez nutnosti předchozí přípravy cyklických sloučenin obsahujících P-P vazby (Schéma 2).¹¹

* Volné elektronové páry jsou ve schématech zobrazovány pouze v případech, kdy to autorka považuje za zásadní pro pochopení elektronové situace.

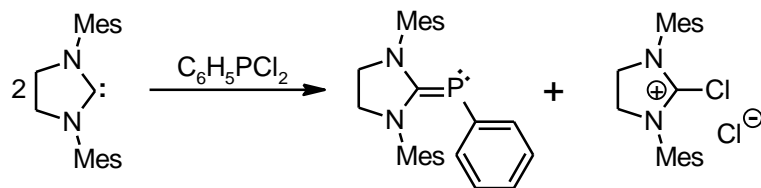


Schéma 2 Příprava fosfinidinu stabilizovaného pomocí NHC.

Stejná skupina také prokázala možnost vzniku komplexu se dvěma ekvivalenty BH_3 (Schéma 3).¹² Nebyly nalezeny žádné stopy komplexu 1:1, čímž byla demonstrována preferencí využití obou volných elektronových párů na atomu fosforu.

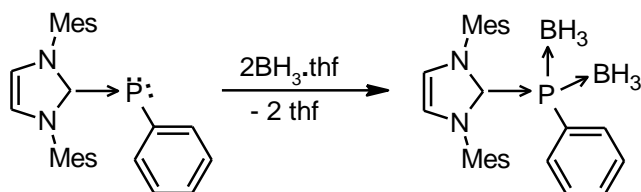


Schéma 3 Vznik komplexu pomocí obou volných elektronových párů atomu P.

Nedávno připravila skupina prof. Robinsona dokonce NHC komplex mateřského, nesubstituovaného fosfinidinu P–H, a to z prekursoru obsahujícího vazbu P–P (Schéma 4), přičemž dochází jednak ke štěpení této centrální vazby, zároveň ale i k C–H aktivaci imidazolového kruhu zprostředkované lithiem.¹³ Hodnota $\delta(^{31}\text{P}) = -143,0$ ppm odpovídá značně stíněnému atomu fosforu, a je tedy v souladu s chemickým posunem očekávaným pro strukturu fosfinidinu. Stejně tak jako délka vazby C(NHC)–P, která je rovna 1,76 Å, je srovnatelná s předchozími R–P adukty.

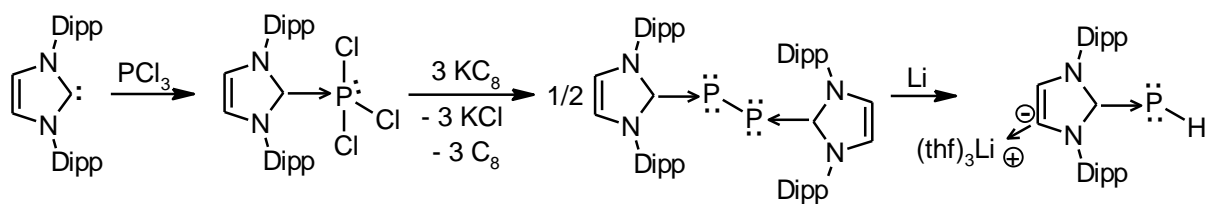


Schéma 4 Příprava nesubstituovaného fosfinidinu P–H.

Skupina prof. Bertranda se zaměřila na rozsáhlou studii sady NHC aduktů fosfinidinu P–Ph.¹⁴ Cílem této studie bylo získat vhodnou metodu, která by umožňovala zhodnotit π -akceptorní vlastnosti jednotlivých karbenů (a zároveň i jejich schopnosti σ -donující). Tato studie prokázala, že fosfinidiny mohou existovat ve dvou rezonančních strukturách (Schéma 5). Rezananční forma A odpovídá typickému fosfaalkenu s formální

dvojnou vazbou P=C, zatímco forma B odpovídá karbenovým aduktům fosfinidinů obsahujících P←C dativní vazbu se dvěma volnými elektronovými páry na centrálním atomu fosforu. Celá metoda je založena na posuzování hodnot $\delta(^{31}\text{P})$ odpovídajících jednoduše dostupných fosfinidinů. Čím více je daný karben π -akceptorní, tím více dochází k donaci volného páru z atomu fosforu do vakantního orbitalu atomu uhlíku, čímž se zvyšuje příspěvek rezonanční struktury A, a hodnoty $\delta(^{31}\text{P})$ se nacházejí v nižších polích. Pro rezonanční strukturu B pak platí přesný opak, to znamená, že karbены vykazující pouze slabé π -akceptorní chování preferují formálně stabilizaci fosfinidinů (hodnoty $\delta(^{31}\text{P})$ jsou posunuty k vyšším polím).

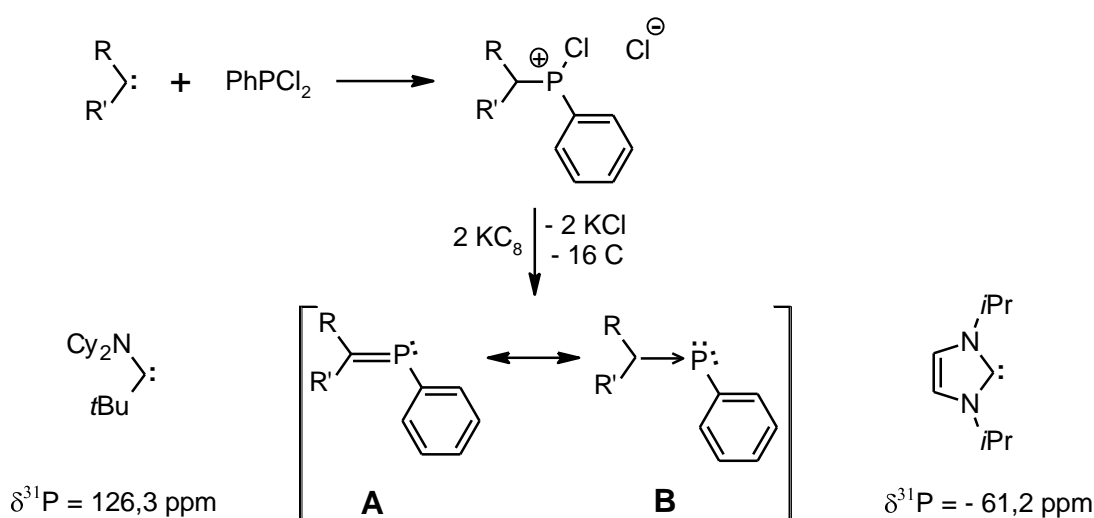


Schéma 5 Rezonanční struktury fosfinidinů a jejich limitní příklady.

Syntézu těchto sloučenin lze uplatnit v rámci širokého rozpětí substituentů R a R' použitého karbenu. V prvním kroku reaguje karben s jedním ekvivalentem dichlorofenylfosfinu a vzniklá sůl je v druhém kroku podrobena reakci se dvěma ekvivalenty KC_8 nebo Mg.

1.2.2. Fosfanylidenfosforany

Další třídu tvoří fosfanylidenfosforany, formálně fosfinové adukty fosfinidinů. Jejich vazba může být popsána několika rezonančními strukturami (Schéma 6).

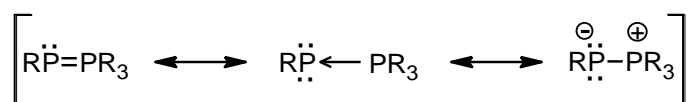


Schéma 6 Rezonanční struktury fosfanylidenfosforanů.

První stabilní příklad těchto sloučenin $\text{CF}_3\text{P}=\text{PMe}_3$ vznikl reakcí cyklických oligomerů $(\text{CF}_3\text{P})_4$ nebo $(\text{CF}_3\text{P})_5$ s nadbytkem PMe_3 .¹⁵ Tento proces je vratný a ve vakuu dochází k eliminaci PMe_3 za vzniku směsi oligomerů. Skupina prof. Protasiewiczze připravila poměrně jednoduchou syntézou fosfanylidenfosforany s objemnými arylovými skupinami ve vysokém výtěžku (Schéma 7).¹⁶ Redukcí ArPCl_2 s nadbytkem práškového Zn a PMe_3 vzniká $\text{ArP}=\text{PMe}_3$, kde $\text{Ar} = 2,6\text{-Mes}_2\text{C}_6\text{H}_3$ nebo $2,4,6\text{-tBu}_3\text{C}_6\text{H}_2$. Použití méně stericky objemného Ar nevede k cíleným fosfanylidenfosforanům, ale vznikají cyklické oligomerní fosfinidiny.¹⁵ Zároveň může být koordinovaný PMe_3 nahrazen i jinými analogy. Tento postup je ale limitován na menší alkylové skupiny, neboť za přítomnosti větších skupin než Et probíhají reakce velice pomalu a za velmi nízkých výtěžků.

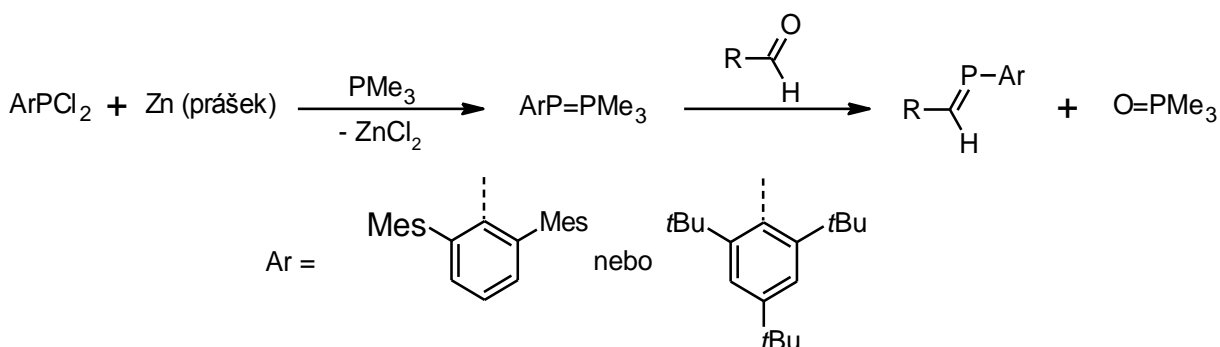


Schéma 7 Příprava fosfanylidenfosforanů a jejich reaktivita jako fosfa-Wittigova činidla.

Výše zmíněné sloučeniny našli i praktické využití. Vzhledem k podobnosti rezonanční struktury fosfanylidenfosforanů a Wittigova činidla $\text{R}_2\text{C}=\text{PR}_3$ bylo předpokládáno, že by fosfanylidenfosforany mohly vystupovat jako potenciální "fosfa-Wittigova" činidla a reagovat s aldehydy za vzniku fosfaalkenů $\text{RP}=\text{C}(\text{H})\text{R}$ (Schéma 7). Tyto reakce byly prostudovány na sérii *para*-substituovaných benzaldehydů a řada fosfaalkenů byla izolována v kvantitativním výtěžku.¹⁶

1.2.3. Intramolekulárně koordinované fosfinidiny

Doposud byly diskutovány fosfinidiny stabilizované externí Lewisovou bází, existují však sloučeniny stabilizované chelatujícími ligandy s koordinací Lewisovy báze intramolekulárním způsobem, které ale zatím nejsou natolik prostudované.

Skupina prof. Kiliana v podstatě rozšířila ne příliš bohatou skupinu fosfanylidenfosforanů o cyklickou sloučeninu, díky čemuž je termálně stabilnější (Schéma 8).¹⁷ Tato sloučenina má stericky ne příliš bráněnou fosfanylidenovou částici, přesto je stabilní natolik, aby ji bylo možné izolovat a skladovat za pokojové teploty. Reakcí prekursoru s $\text{BH}_3 \cdot \text{Me}_2\text{S}$ vzniká bis(boranový) komplex, který v podstatě obsahuje fosfinidinový fragment donující dvě Lewisovy kyseliny, přičemž odstraněním boranů pomocí dimethylaminu vzniká již výše zmíněný fosfanylidenfosforan.

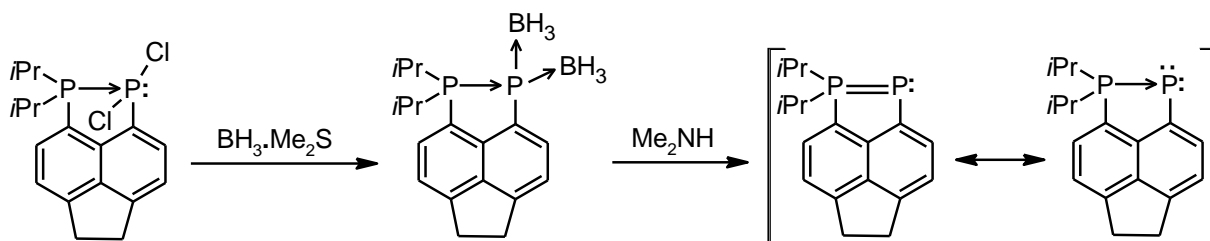


Schéma 8 Příprava cyklického fosfanylidenfosforanu a jeho rezonanční struktury.

Hodnota $\delta(^{31}\text{P})$ fosfanylidenu $-157,7$ ppm posunuta k vyšším polím vypovídá o ylidové rezonanční struktuře, a tedy vyšší elektronové hustotě na atomu fosforu. Toto tvrzení podporuje i prodloužená vazba P–P $2,15$ Å oproti ideální dvojně vazbě [$\Sigma_{\text{kov}}(\text{P}=\text{P}) = 2,04$ Å].³¹

Nízkovalentní atom fosforu může být stabilizován také v koordinační kavitě *NCN* pincerového ligandu.¹⁸ Syntéza probíhá z prekursoru reakcí s *n*BuLi, konverzí s PCl_3 a následnou redukcí pomocí hořčíku, zcela bez nutnosti izolace fosforitého meziprojektu (Schéma 9). V pevném stavu jde o nesymetrickou strukturu, kde jeden atom dusíku ligandu koordinuje atom fosforu ($1,76$ Å; $\Sigma_{\text{kov}}(\text{P}-\text{N}) = 1,82$ Å³¹), zatímco druhý atom dusíku zůstává pouze velmi slabě koordinovaný ($2,68$ Å, Obrázek 4, I). Silná interakce vede k dearomatizaci centrálního benzenového kruhu ligandu, což je kompenzováno vznikem pětičlenného aromatického kruhu C_3NP . Naproti tomu v roztoku dochází na základě NMR spekter k rychlé výměně rolí obou atomů dusíku i při

-60 °C. Hodnota $\delta(^{31}\text{P}) = 150,6$ ppm odpovídá spíše rezonanční struktuře s trojvazným uspořádáním na atomu fosforu.

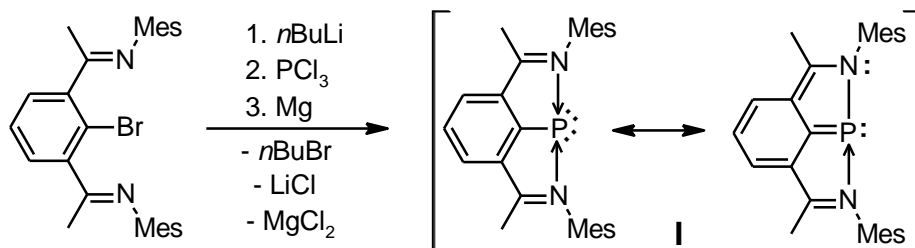


Schéma 9 Příprava fosfinidinu **I** stabilizovaného NCN pincerovým ligandem.

Analogická sloučenina byla připravena skupinou prof. Nikonova nepatrně odlišným postupem (Schéma 10). Hlavní poznatky o této sloučenině odpovídají jejímu analogu **I** (Obrázek 4), existují však i jisté rozdíly.¹⁹ V molekulové struktuře fosfinidinu **II** je k atomu fosforu opět pevně koordinován pouze jeden atom dusíku. Vazebná vzdálenost P–N je ale významně kratší v porovnání se sloučeninou **I** (1,69 vs. 1,76 Å), zatímco vzdálenost P–C je delší (1,78 vs. 1,74 Å). Tato data indikují silnější π -akceptorní vlastnosti aldiminové skupiny oproti ketiminové skupině. Stejně jako v předchozím případě poukazují NMR data v roztoku na symetrickou strukturu až do -70 °C. Hodnota $\delta(^{31}\text{P}) = 178,2$ ppm je posunuta k nižšímu poli.

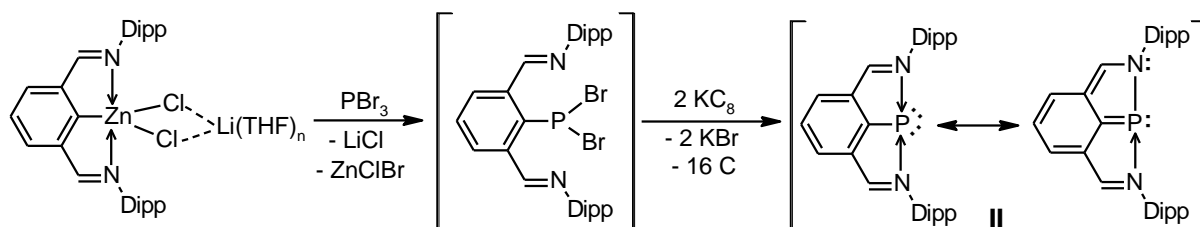
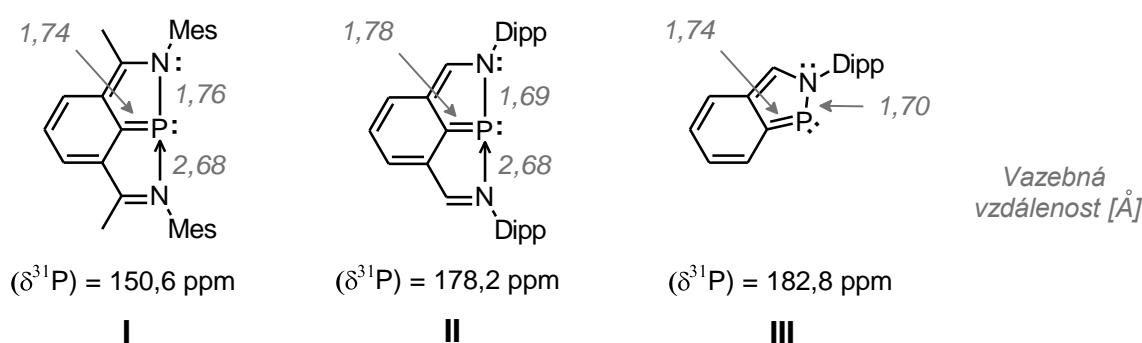


Schéma 10 Příprava fosfinidinu **II** stabilizovaného NCN pincerovým ligandem.

Pokud budeme nahlížet na sloučeniny **I** a **II** pouze jako na heterocykly obsahující vazbu P–N, ve kterých se druhá donorová skupina ligandu neúčastní interakce s atomem fosforu, můžeme mluvit o 2,1-benzazafosfolech. Je nutno podotknout, že 2,1-benzazafosfol **III** postrádající druhou donorovou skupinu byl již dříve připraven skupinou prof. Tokitoha²⁰ a strukturně charakterizován (Obrázek 4).^{20,21} Vazebná vzdálenost P–N je v této sloučenině nepatrně delší než u fosfinidinu **II** (1,70 Å vs. 1,69 Å). Oproti tomu vazba P=C v 2,1-benzazafosfolu **III** 1,74 Å je blízká průměru vzdáleností P=C ve fosfaalkenech (1,70 Å), ale kratší než P=C ve fosfinidinu **II** (1,78 Å).

Mezi uhlíky pětičlenného kruhu fosfinidinu **II** jsou vazebné vzdálenosti mezi atomy uhlíků naprosto totožné (1,42 Å), což by odpovídalo delokalizaci π -elektronové hustoty. Na základě výše uvedeného srovnání hodnot vazebných vzdáleností P=C vazeb v těchto sloučeninách je ale možné říci, že fosfinidin **II** má v této vazbě nižší násobný charakter. Použití názvu 2,1-benzazafosfol tak nevystihuje tuto skutečnost, a tedy označení této sloučeniny jako fosfinidin stabilizovaný dativní interakcí N \rightarrow P je blíže realitě. Další podpůrný argument, že na tyto sloučeniny není možné nahlížet jen jako na 2,1-benzazafosfoly, vychází z již dříve uvedené fluxionální povahy koordinace dusíkových atomů, která byla pozorována v roztokových NMR spektrech.¹⁹



Obrázek 4 Srovnání vazebných vzdáleností ve fosfinidinech a 2,1-benzazafosfolu.

Iminovou skupinou stabilizovaný fosfinidin připravila také skupina prof. Xie, kdy jako intramolekulární bázi použili chelatující karboranyl (Schéma 11).²² DFT studie prokázala, že iminový fragment poskytuje elektronový pár atomu fosforu a zároveň napomáhá stabilizaci monomerní formy svojí objemností. Z tohoto důvodu nedochází k dimerizaci za tvorby vazby P=P nebo vyšších oligomerů. Syntéza je analogická předchozímu případu. Hodnota $\delta(^{31}\text{P}) = 210,5$ ppm je výrazně posunuta k nižšímu poli, což není v souladu s výše uvedenými výsledky, ovšem vazebná vzdálenost P-C je rovna 1,81 Å, což je hodnota velice blízká jednoduché vazbě [$\Sigma_{\text{kov}}(\text{P-C}) = 1,86$ Å]³¹. Reakcí fosfinidinu se dvěma ekvivalenty trimethylsilyldiazomethanu došlo k [1+1+3] cykloadici a vzniku nového pětičlenného heterocyklu.

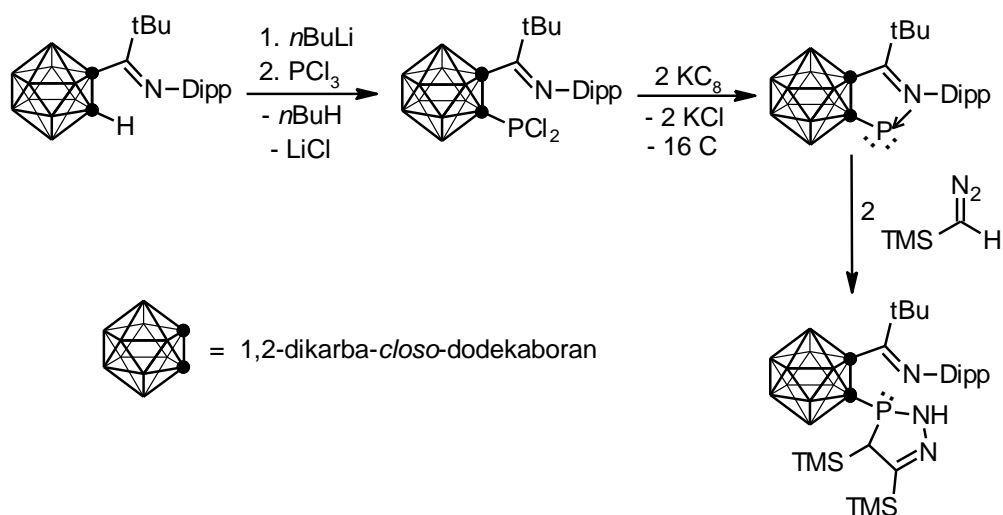
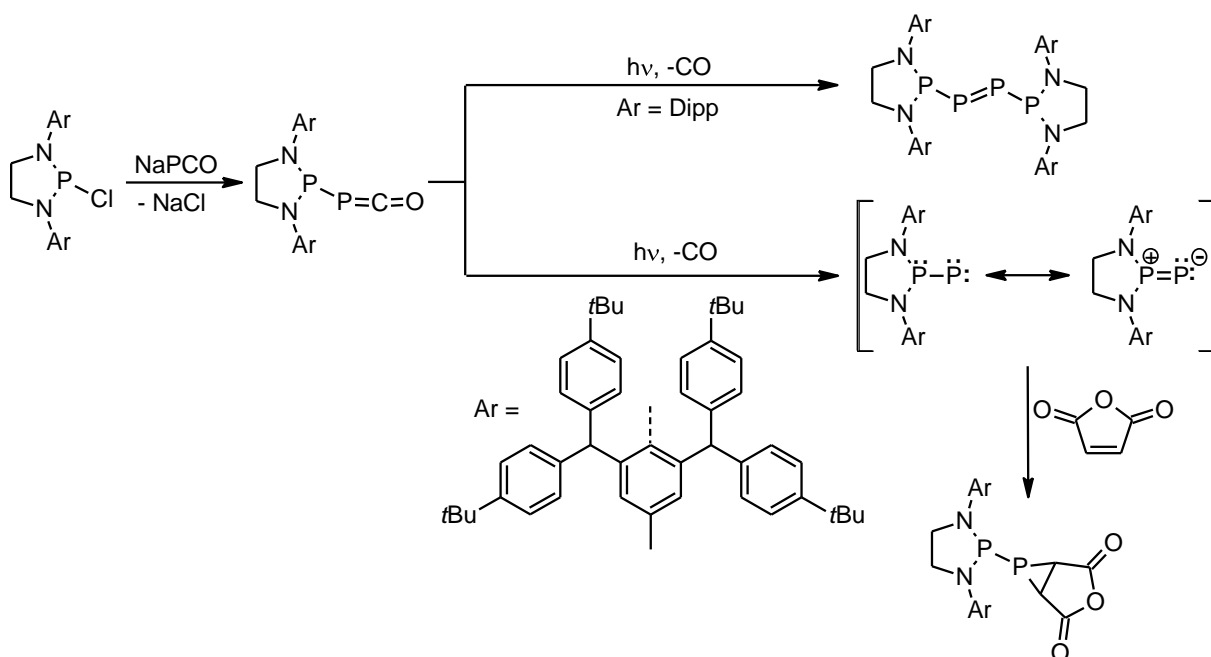


Schéma 11 Příprava fosfinidinu stabilizovaného chelatujícím karboranylem a jeho použití v cykloadičních reakcích.

1.2.4. Nekoordinované fosfinidiny

Jak již bylo zmíněno,¹⁰ π -donorové substituenty, nejlépe amido či fosfido deriváty obsahující v β poloze objemné alkyl skupiny, by měly být schopné stabilizovat fosfinidiny v singletovém základním stavu. Této skutečnosti využila skupina prof. Bertranda a teprve v roce 2016 přišla s takovým substituentem, který se ukázal být vhodný pro izolaci nekoordinovaného fosfinofosfinidinu v singletovém stavu (Schéma 12).²³ Syntéza vychází z fosfaketenu, ze kterého vyzářováním fosfinofosfinidin za uvolnění CO. Základní skelet substituentu tvoří 1,3,2-diazafosfolidin, který musí obsahovat extrémně objemné skupiny, v opačném případě dochází ke vzniku dimerů. ³¹P NMR spektrum odhalilo signál terminálního atomu fosforu při -200,4 ppm posunutý výrazně k vyššímu poli, tedy přesně v souladu s výše uvedenými úvahami o hodnotách $\delta(^{31}\text{P})$.

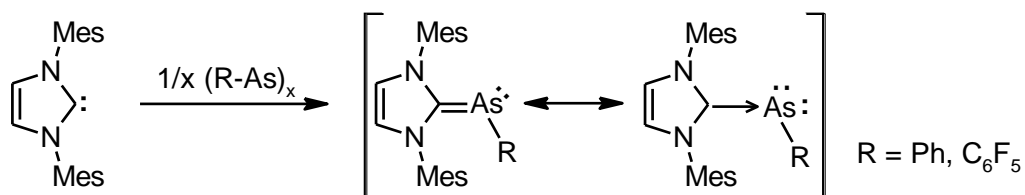
Navíc jak lze očekávat pro fosfinidin, jako analog nukleofilních karbenů reaguje s elektronově chudým alkenem za vzniku fosfiranu pomocí [2+1] cykloadiční reakce (Schéma 12).



1.3. Arsenidiny

Chemie arsenidinů je výrazně méně rozšířená a do značné míry je analogií chemie fosfinidinů. Stabilizace je také možná koordinací k přechodnému kovu nebo vzniku komplexu s Lewisovou bází. Volné arsenidiny nejsou známe díky vysoké reaktivitě a následné dimerizaci.

Reakcí nukleofilního NHC karbenu a cyklického oligomeru $(R-As)_x$ vznikají arsenidiny (Schéma 13), a jde tak o analogickou syntézu jako v případě fosfinidinů (Schéma 1).¹¹ NMR data i rentgenostrukturní analýza naznačují vzájemnou velmi blízkou podobnost těchto sloučenin. Arsenidiny vykazují pouze slabou $p\pi-p\pi$ interakci ve vazbě $As-C(NHC)$, významnější roli tedy hraje v popisu jejich struktury ylidový charakter.



NHC karbenem je opět možné stabilizovat také nesubstituované arsenidiny As–H, a to hned dvěma rozdílnými cestami (Schéma 14).²⁴ Buď reakcí difluoroimidazolinu s $\text{As}(\text{SiMe}_3)_3$ a následnou desilylací, nebo reakcí imidazolium chloridu s $[\text{Na}(\text{dioxan})_x][\text{AsCO}]$. Vazebné vzdálenosti As–C(NHC) produktů jsou v rozmezí 1,88 – 1,90 Å a jsou významně delší, než je $\Sigma_{\text{kov}}(\text{As}=\text{C}) = 1,81 \text{ Å}$ ³¹ naznačující jistý arsenidinový charakter.

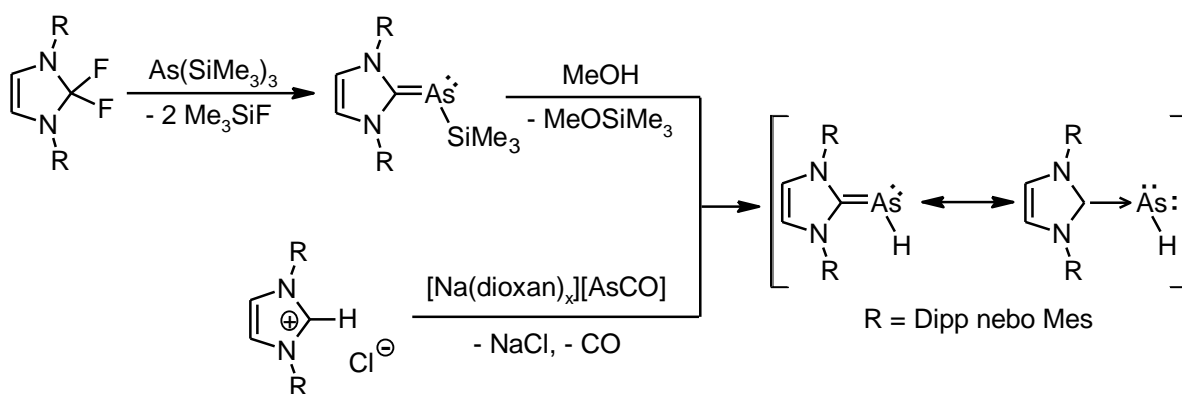


Schéma 14 Příprava nesubstituovaného arsenidinu As–H.

Skupina prof. Protasiewiczze připravila první těžší analog neboli také arsa-Wittigovo činidlo $\text{ArAs}=\text{PR}_3$.²⁵ Redukcí ArAsCl_2 za přítomnosti nadbytku PMe_3 vzniká fosfinový adukt arsenidinu, který je poměrně labilní. Zahříváním v roztoku po dobu pár minut nebo stáním po dobu dnů dochází k uvolnění volného fosfinu, a dojde tak k dimerizaci, což brání izolaci čistého produktu (Schéma 15).

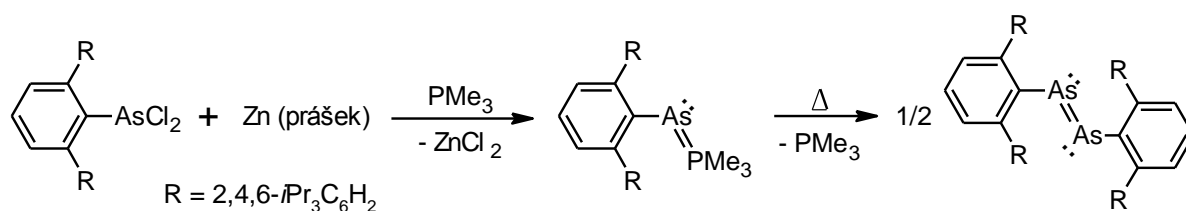


Schéma 15 Příprava fosfinového aduktu arsenidinu a jeho termická nestabilita.

První arsanylidenfosforan stabilní při pokojové teplotě je stabilizovaný chelatujícím ligandem a jde o cyklickou sloučeninu analogickou fosfanylidenfosforanu (Schéma 8). Syntéza zahrnuje lithiaci prekursoru, reakci s AsCl_3 a $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ za vzniku hydridu, který při pokojové teplotě pomalu uvolňuje vodík a vzniká stabilní finální produkt (Schéma 16, A).²⁶ Vazebná vzdálenost P–As 2,26 Å odpovídá jednoduché vazbě

$[\Sigma_{\text{kov}}(\text{As-P}) = 2,32 \text{ \AA}]^{31}$ s mírným příspěvkem dvojné vazby naznačující převažující ylidový charakter, což potvrdily také teoretické výpočty.

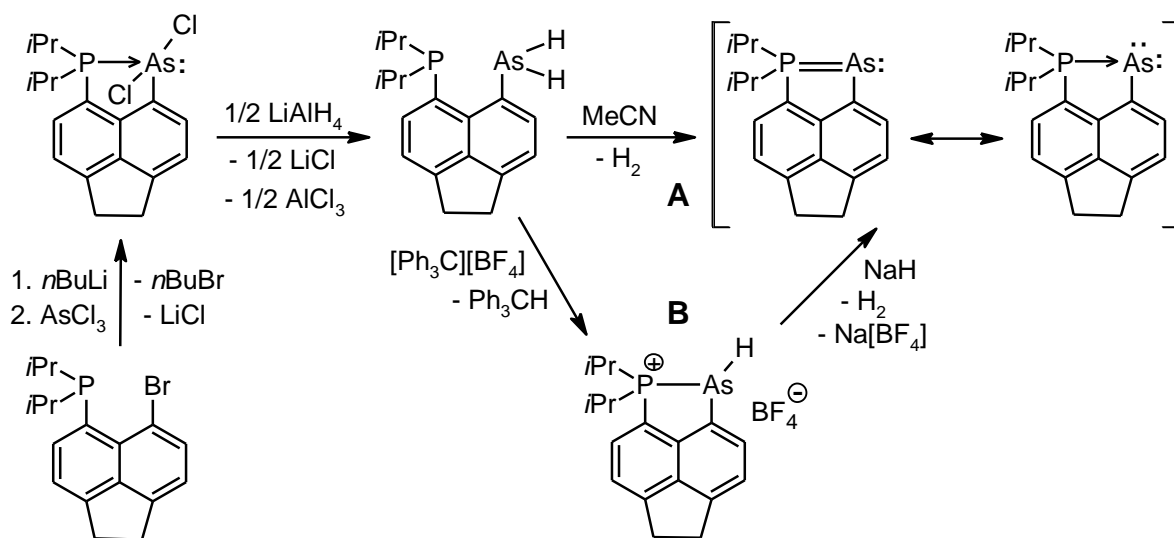


Schéma 16 Příprava cyklického arsanylidenfosforanu a jeho rezonanční struktury.

Na základně myšlenky, že kuvolnění vodíku dochází za vzniku iontového meziprojektu, navrhla později stejná skupina jiný způsob eliminace vodíku. Použila $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{BF}_4]$ za vzniku očekávaného iontu, jehož reakcí s hydridem sodným došlo ke vzniku požadovaného produktu (Schéma 16, B).²⁷

Stejně jako v případě fosfinidinů existuje také několik příkladů arsenidinů stabilizovaných NCN pincerovým ligandem. První takový arsenidin (Schéma 17, a) byl připraven naší skupinou redukcí trivalentní sloučeniny interkalátem KC_8 .²⁸ Nepodařilo se však připravit vhodný monokrystal pro rentgenostrukturní analýzu, a nebylo tedy možné popsat strukturu v pevném stavu.

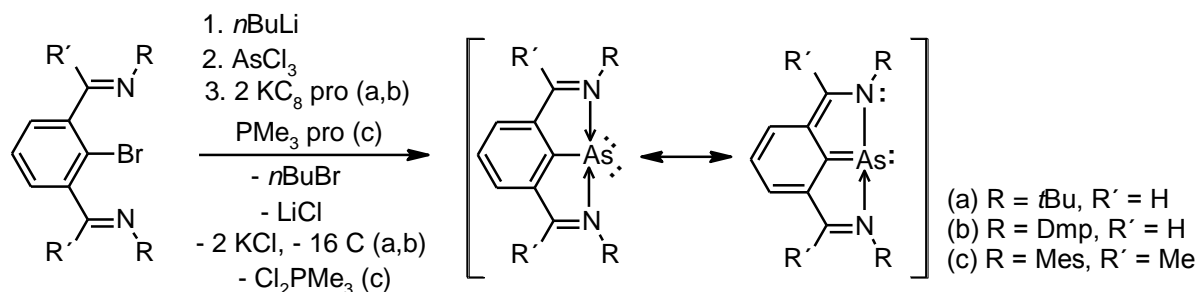


Schéma 17 Příprava arsenidinů stabilizovaných NCN pincerovým ligandem.

Ve spolupráci naší skupiny se skupinou prof. Caina²¹ byly připraveny obdobně další dva deriváty arsenu (Schéma 17, b-c). Oba svojí strukturou v pevném stavu odpovídají výše zmíněným derivátům fosforu (str. 17). Atom arsenu je tedy koordinovaný pouze jednou donorovou skupinou ligandu za vzniku aromatického AsC₃N heterocyklu. Naproti tomu, dle měření NMR, v roztoku dochází u všech tří sloučenin (Schéma 17) k velmi rychlé chemické výměně mezi oběma donorovými skupinami, což na NMR časové škále odpovídá jejich symetrické koordinaci.

Pro objasnění, zda je potřeba druhá donorová skupina pro stabilizaci arsenu ve formálním oxidačním stavu +I, byla odstraněna jedna iminová skupina ligandu. Stejně jako v případě 2,1-benzazafosfolu bylo skutečně možné izolovat 2,1-benzazaarsol neboli arsenidin stabilizovaný CN ligandem s podobnými vlastnostmi jako jeho fosforový analog (Schéma 18).

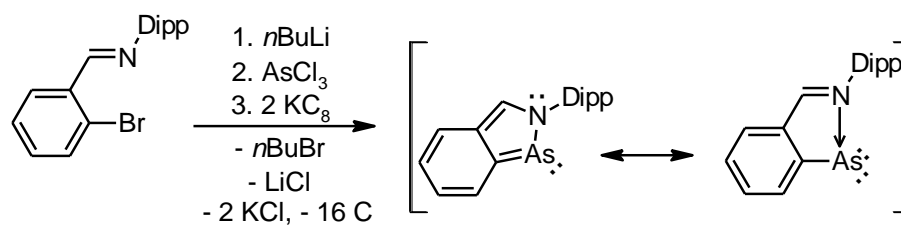


Schéma 18 Příprava 2,1-benzazaarsolu.

1.4. Stibinidiny a bismutinidiny

Stejně jako u lehčích analogů 15. skupiny se mezi prvními objevily stibinidiny stabilizované N-heterocyklickými karbeny. Na rozdíl od relativně rozšířené chemie fosfinidinů jsou dle našich znalostí v literatuře známy pouze dvě sloučeniny obsahující antimon.

Skupina prof. Bertranda připravila koordinací chloridu antimonitého k cyklickému alkyl-amino karbenu (tzv. CAAC) prekurzor, který bylo možné redukovat dvěma ekvivalenty KC₈ (Schéma 19).²⁹ Hodnota $\delta(^{13}\text{C})$ karbenového uhlíku se rovná 241,3 ppm a je posunuta k nižšímu poli oproti prekurzoru.

Teoretické výpočty ukázaly, že interakce C–Sb má jen částečný charakter dvojně vazby [vazebná vzdálenost z rentgenostrukturní analýzy je 2.08 Å;

$\Sigma_{\text{kov}}(\text{Sb}=\text{C}) = 2,00 \text{ \AA}$.³¹ Neboli σ -vazba C–Sb vzniká donací volného páru karbenu do vakantního orbitalu atomu antimonu, ta je ovšem doprovázena poměrně slabou π -zpětnou vazbou využívající volného páru antimonu s převažujícím p -charakterem. Druhý volný pár antimonu je především s -charakteru. Z těchto výsledků je dle autorů možné učinit závěr, že namísto rezonanční formy stibaalkenu je relevantnější forma stibinidinu.

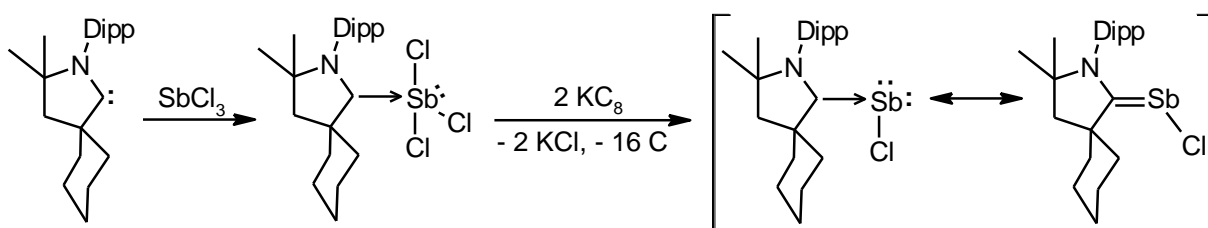


Schéma 19 Příprava stibinidinu stabilizovaného CAAC karbenem.

Ve stejném roce byl syntetizován stibinidin stabilizovaný diamidokarbenem (DAC) (Schéma 20).³⁰ Redukce antimonitého prekurzoru v tomto případě proběhla hořčíkem. ¹H NMR spektrum obsahuje dva signály pro neekvivalentní Mes substituenty, což naznačuje bráněnou rotaci okolo vazby Sb–C(DAC). Z rentgenostrukturní analýzy bylo zjištěno, že vazebná vzdálenost Sb–C(DAC) je rovna 2,07 Å, a je tedy kratší než $\Sigma_{\text{kov}}(\text{Sb}–\text{C}) = 2,15 \text{ \AA}$,³¹ což opět napovídá částečnému násobnému charakteru vazby. Stejně tak teoretické výpočty potvrdily přítomnost π -vazby. Na strukturu by se tedy dalo pohlížet spíše jako na stibaalken, přestože autoři tuto sloučeninu označují jako monomerní stibinidin.

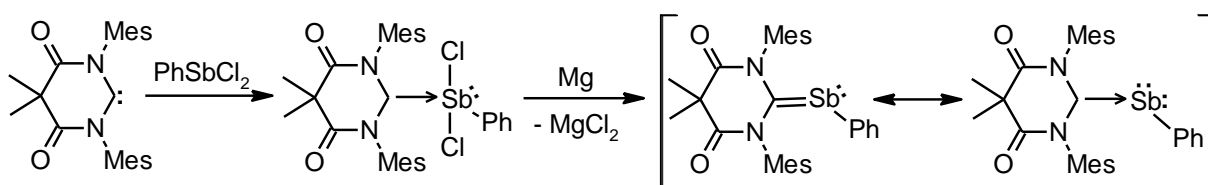


Schéma 20 Příprava stibinidinu stabilizovaného diamidokarbenem.

Bismutinidin stabilizovaný karbenem se objevil až v roce 2019. Skupina prof. Gilliarda se pokusila redukovat prekurzor (CAAC)Bi(Ph)Cl₂ interkalátem KC₈ a pomocí UV/VIS spektrometrie byl opravdu potvrzen vznik zredukované částice.³² Došlo ovšem k okamžitému rozkladu za vzniku kovového bismutu, což bylo odůvodněno dlouhým reakčním časem, potenciálními reaktivními intermediáty nebo silnými redukčními vlastnosti KC₈, a produkt nemohl být izolován. Pozornost byla tedy

zaměřena na vysoce rozpustné slabší redukční činidlo, kterým byla karbenová sloučenina beryllia. Až pomocí tohoto činidla se podařilo připravit požadovaný bismutinidin (Schéma 21, A). Ta samá sloučenina beryllia může sloužit také jako zdroj CAAC ligandu, a tedy přímá reakce s $\text{PhBiCl}_2(\text{thf})$ je druhým způsobem přípravy produktu (Schéma 21, B). Výtěžek je v obou případech pouhých 10 % z důvodu extrémní reaktivity bismutinidinu. V roztoku dochází k rozkladu během 5 minut, ve formě krystalů pod atmosférou argonu si zachovává svou strukturu po dobu 2 týdnů.

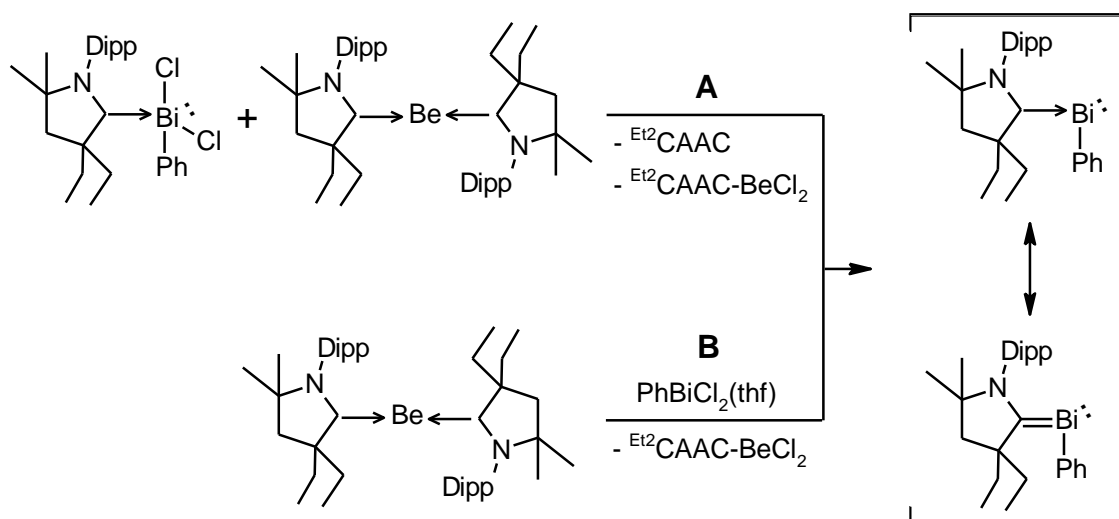


Schéma 21 Příprava bismutinidinu stabilizovaného CAAC karbenem.

V ^{13}C NMR spektru se objevuje charakteristický singlet s posunem 190 ppm pro karbenový uhlík, který je posunutý k vyššímu poli ve srovnání s volným CAAC karbenem [$\delta(^{13}\text{C}) = 317$ ppm]. Struktura sloučeniny v pevném stavu byla potvrzena difrakčními technikami, a obsahuje tedy atom bismutu s koordinačním číslem dva v lomeném uspořádání. Vazebná vzdálenost $\text{Bi}-\text{C}(\text{CAAC}) = 2,20 \text{ \AA}$ je kratší než kovalentní vazba $\text{Bi}-\text{C}(\text{Ph}) (2,28 \text{ \AA})$, což naznačuje částečný násobný charakter.

Další příklad monomerní sloučeniny bismutu, pro kterou teoretické výpočty naznačují elektronovou strukturu $\text{Bi}(\text{I})$, avšak reaktivita odpovídá klasickým $\text{Bi}(\text{III})$ sloučeninám, je uveden na Schématu 22 a je stabilizován tridentátním N,N,N ligandem.³³ Reakcí ligandu-prekurzoru obsahujícím tři $\text{N}-\text{H}$ funkční skupiny s $\text{Bi}(\text{NMe}_2)_3$ vzniká meziprodukt, který ve vakuu eliminuje při reakci vznikající dimethylaminy za vzniku výsledného produktu (Schéma 22). Ten může být připraven s nižším výtěžkem také lithiací výchozího triaminu a následnou reakcí s BiCl_3 . Produkt je stabilní v pevném stavu pod inertní atmosférou alespoň dva měsíce. Struktura v pevném stavu zaujímá

T-tvar a odpovídá přítomnosti dvou stereochemicky aktivních volných elektronových párů na centrálním kovu, což podporuje jeho interpretaci jako Bi(I) centra.

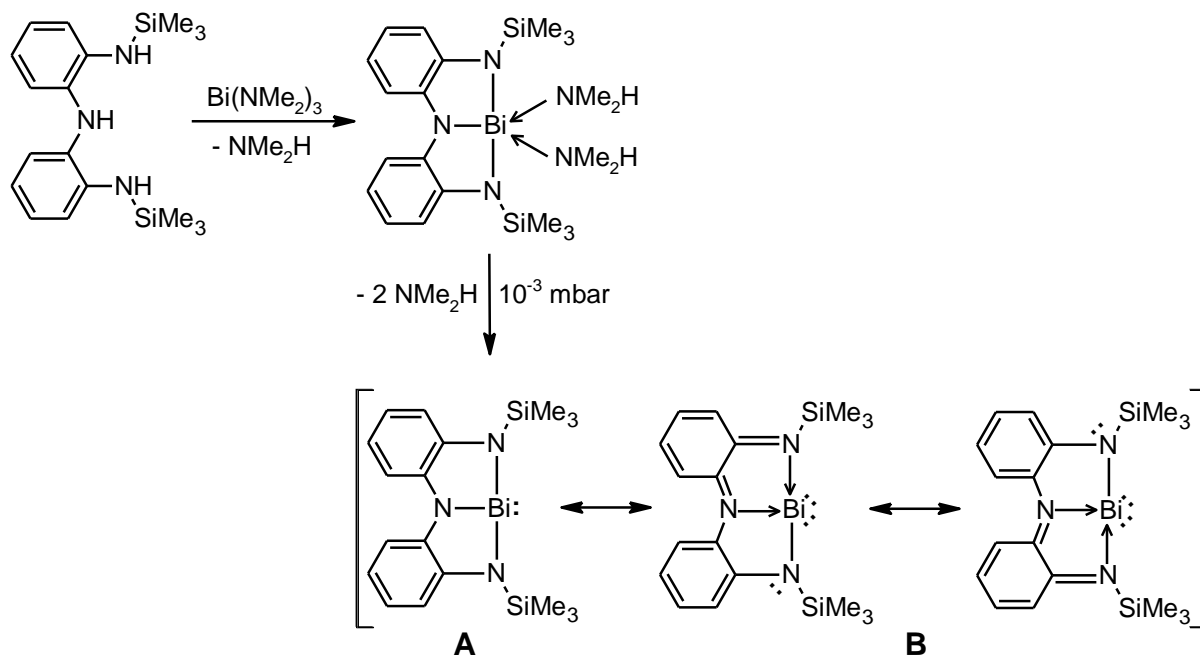


Schéma 22 Příprava komplexu Bi(I)/Bi(III) bez použití externího redukčního činidla.

Vzhledem k tomu, že nebylo při syntéze použito žádné externí redukční činidlo, konverze Bi(III) v prekurzoru na Bi(I) v bismutinidinu vyžaduje oxidaci ligandu z trianionické formy (triamido) na monoanionickou formu (amido-diimino). Průměr vazebných vzdáleností C–N v bismutinidinu (1,37 Å) je kratší než $\Sigma_{\text{kov}}(\text{C}-\text{N}) = 1,46 \text{ Å}^{31}$ a odpovídá částečnému násobnému charakteru (větší příspěvek rezonanční formy B), čemuž nasvědčují také provedené teoretické výpočty. Strukturu bismutinidinu naznačuje také intenzivní modré zbarvení produktu rozdílné od bezbarvých až světle žlutých triamidů bismutitých.

První příklad stibinidinu a bismutinidinu stabilizovaného *NCN* pincerovým ligandem byl publikován naší skupinou v roce 2010.³⁴ Pro jejich stabilizaci bylo využito termodynamického i kinetického vlivu za použití stericky objemného *NCN* ligandu s ketiminovými skupinami. Byly připraveny redukcí trivalentních prekurzorů dvěma ekvivalenty $\text{K}[\text{B}(\textit{i}\text{Bu})_3\text{H}]$ za vzniku nestabilních hydridů, z nichž okamžitým uvolněním vodíku vznikají odpovídající produkty (Schéma 23).

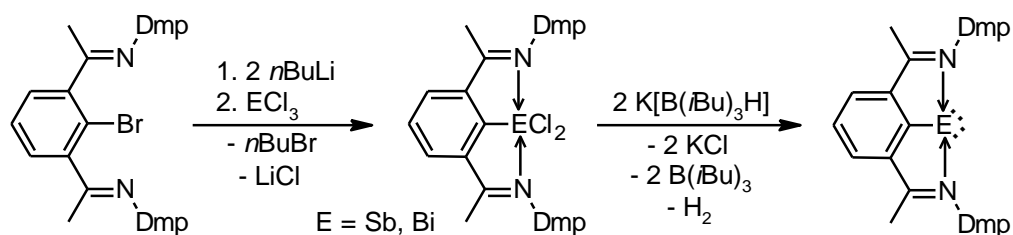


Schéma 23 Příprava těžších pniktinidinů stabilizovaných NCN pincerovým ligandem.

^1H a ^{13}C NMR spektra obou sloučenin obsahují jednu sadu signálů odpovídající ligandu, včetně ekvivalentních Dmp substituentů. Molekulové struktury v pevném stavu byly popsány díky rentgenostrukturní analýze a pro obě sloučeniny jsou si velice blízké. Základní informací je, že nebyl nalezen žádný intermolekulární kontakt mezi centrálními atomy Sb, resp. Bi a jinými atomy, což potvrdilo jejich monomerní povahu. Centrální atom kovu nacházející se uprostřed kavity ligandu má koordinační číslo tři. S *ipso*-uhlíkem tvoří kovalentní vazbu [pro Sb 2,05 Å, $\Sigma_{\text{kov}}(\text{Sb}-\text{C}) = 2,15$ Å, pro Bi 2,15 Å, $\Sigma_{\text{kov}}(\text{Bi}-\text{C}) = 2,26$ Å].³¹ Zároveň je však dále stabilizován dvěma dusíkovými donory, které jsou pevně koordinované k danému centrálnímu atomu, a blokují tak vakantní *p*-orbital, čímž kompenzují elektronový nedostatek na centrálním atomu. Vazebná vzdálenost Sb–N je 2,35 Å, $\Sigma_{\text{vdw}}(\text{Sb}-\text{N}) = 3,74$ Å,³¹ vazebná vzdálenost Bi–N je 2,46 Å, $\Sigma_{\text{vdw}}(\text{Bi}-\text{N}) = 3,94$ Å.³¹ Koordinace obou atomů dusíku k atomu E je tedy symetrická v roztoku i v pevném stavu, čímž se tyto sloučeniny liší od jejich lehčích analogů.

Teoretické výpočty potvrdily výše popsanou strukturu, tedy jednoduchou σ -vazbu mezi atomem uhlíku a atomem E zprostředkovanou jedním *p*-orbitalem centrálního atomu. Na něm se dále nacházejí dva volné elektronové páry, jeden jako inertní *s*-typ a druhý jako *p*-typ orientovaný kolmo na centrální rovinu ligandu. Zbývající vakantní *p*-orbital pniktogenu se nachází v rovině centrálního kruhu ligandu a je prokazatelně stabilizován překryvem s volnými páry atomů dusíku, což potvrzuje myšlenku jeho stabilizace interakcí s dusíkovými donory ligandu.

Na základě těchto výsledků byla vykonána podrobnější studie zabývající se těžšími pniktinidiny, pouze místo původního ligandu byl použit aldiminový pincerový ligand. Dále byl zkoumán vliv substituentů na atomech dusíku a použitých redukčních činidlech.

NCN chelatované antimonité prekurzory je tedy možné redukovat například dvěma ekvivalenty KC_8 za vzniku monomerních stibinidinů obdobných předchozímu případu (Schéma 24, A).³⁵ Díky nestabilitě vazeb Sb-H je možné uplatnit i redukci vhodným množstvím $\text{Li}[\text{AlH}_4]$, kdy dojde k okamžitému spontánnímu uvolnění vodíku za vzniku produktů. Ovšem při použití objemnějšího zdroje hydridu, tj. $\text{K}[\text{B}(\text{sBu})_3\text{H}]$, byly detekovány překvapivé rozdíly při použití různých substituentů na atomech dusíku (Schéma 24, B). V případě ligandů obsahujících jako skupinu $\text{R} = \text{Ph}$ a *t*Bu probíhá reakce analogicky k výše uvedené, pro $\text{R} = \text{Dipp}$ však dochází k redukci jedné iminové skupiny ligandu na amino skupinu a zároveň i k redukci centrálního atomu.

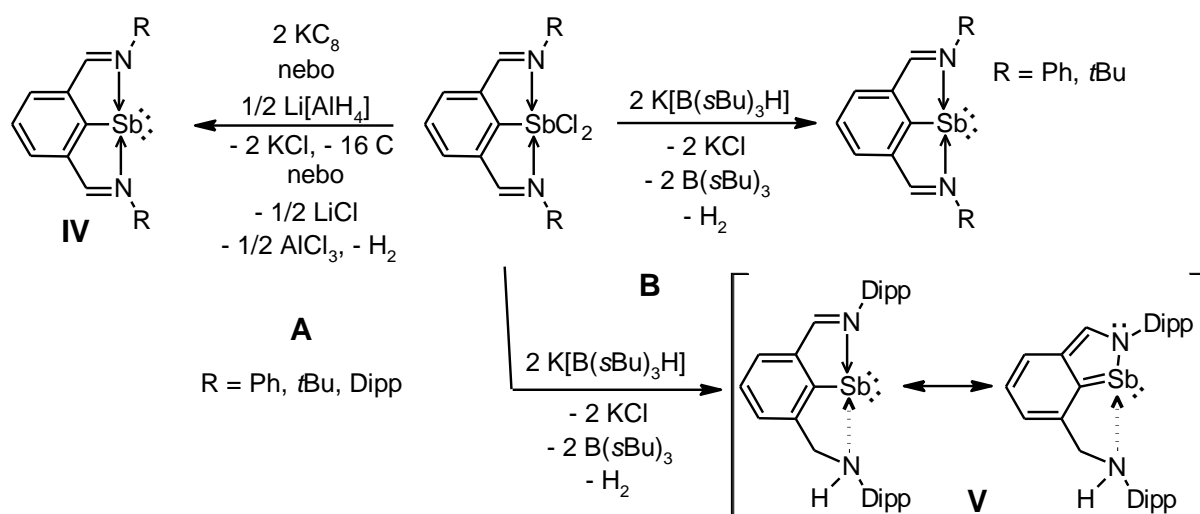
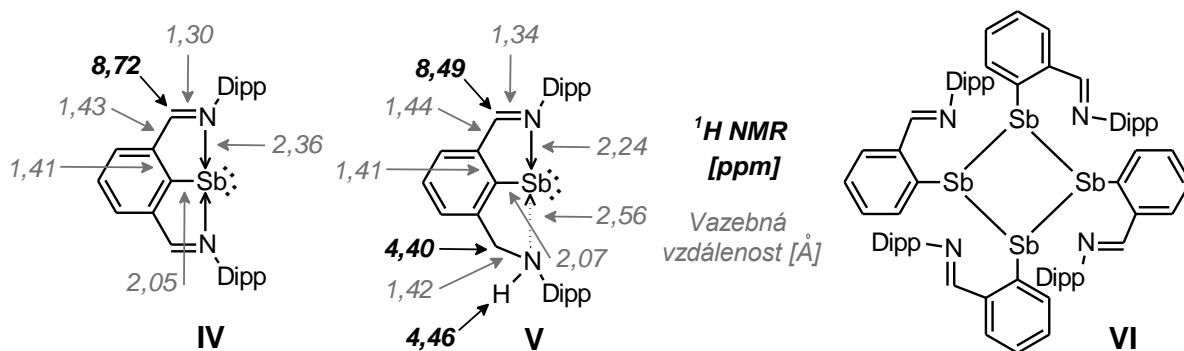


Schéma 24 Příprava stibinidinů za využití různých redukčních činidel.

Zatímco předešlé sloučeniny svojí strukturou odpovídají ketiminovým analogům (srovnej Schéma 23 a 24), poslední derivát je podstatně zajímavější. ^1H NMR spektrum této nesymetricky substituované sloučeniny **V** odhalilo přítomnost obou funkčních skupin (Obrázek 5), signál pro CH_2N skupinu s posunem 4,40 ppm spolu s NH protonem při 4,46 ppm a typický signál $\text{CH}=\text{N}$ skupiny s posunem 8,49 ppm v odpovídajícím integrálním poměru. Naproti tomu analogický ketiminový stibinidin **IV** (Obrázek 5) vykazoval pouze jednu sadu signálů pro obě *Dipp* skupiny [pro $\text{CH}=\text{N}$ skupinu $\delta(^1\text{H}) = 8,72$ ppm]. Ještě zajímavější je vzájemné srovnání struktur v pevném stavu. Struktura sloučeniny **IV** je symetrická s ohledem na koordinace centrálního atomu antimonu. Vazebná vzdálenost Sb-C 2,05 Å odpovídá očekávané hodnotě pro kovalentní jednoduchou vazbu [$\Sigma_{\text{kov}}(\text{Sb-C}) = 2,15$ Å]³¹ a hodnoty Sb-N 2,34 a 2,37 Å naznačují přítomnost silných intramolekulárních interakcí [$\Sigma_{\text{vdw}}(\text{Sb-N}) = 3,74$ Å].³¹ Zároveň

vazebná vzdálenost C=N 1,30 Å potvrzuje zachování násobného charakteru této vazby [$\Sigma_{\text{kov}}(\text{C}=\text{N}) = 1,27 \text{ \AA}$].³¹

Sloučenina **V** se však ve srovnání s **IV** liší primární koordinační sférou. Obsahuje jednu imino (vazebná vzdálenost C=N je 1,34 Å) a jednu amino (vazebná vzdálenost C–N je 1,42 Å) skupinu. Tato skutečnost má zásadní vliv na vazebné vzdálenosti Sb–N. Vazebná vzdálenost Sb–N(amino) 2,56 Å je výrazně delší než u **IV** (2,36 Å). To zároveň vede u sloučeniny **V** ke zkrácení vazby Sb–N(imino) na délku 2,24 Å, což naznačuje nerovnoměrné dativní vazby mezi oběma rameny ligandu a vznik nesymetrické struktury podobné lehčím analogům 15. skupiny. Následkem je opět vznik pětičlenného kruhu SbC₃N s jistým aromatickým charakterem a je možné na tuto sloučeninu nahlížet i jako na 2,1-benzazastibol (Schéma 24).



Obrázek 5 Srovnání vazebných vzdáleností a $\delta(^1\text{H})$ v symetrickém a nesymetrickém stibinidinu a struktura tetramerního CN chelatovaného stibinidinu.

Hlavní rozdíl struktury stibinidinů oproti lehčím analogům 15. skupiny spočívá v nutnosti přítomnosti dvou atomů dusíku jako donorových skupin. Jak bylo totiž ukázáno dříve, použitím CN ligandu je možné připravit 2,1-benzazafosfol i 2,1-benzazaarsol (str. 18 a 23). Naproti tomu u CN chelatovaného stibinidinu dochází ke vzniku tetrameru s centrálním kruhem Sb₄, jelikož jedna iminová skupina není schopna stabilizovat monomerní strukturu (Obrázek 5, **VI**).³⁶

Analogickým postupem jako u derivátů antimonu je možné připravit NCN chelatované bismutinidiny (Schéma 25).³⁷ Je nutno podotknout, že v případě bismutu u dosud připravených derivátů vždy docházelo k redukci centrálního atomu a nikoli iminové funkce, jak tomu bylo u sloučeniny **V** (Obrázek 5; Schéma 24, B). V roztoku byla struktura opět potvrzena ¹H a ¹³C NMR spektroskopií, přičemž spektra

obsahovala jednu sadu signálů odpovídající symetrické koordinaci ligandu obdobně jako u předchozích stibinidinů. Struktura v pevném stavu (získána pouze pro R = *t*Bu a 4-Me₂NC₆H₄) opět potvrdila monomerní povahu sloučenin na základě absence jakéhokoli intermolekulárního kontaktu zahrnujícího centrální atom. Vazebné vzdálenosti Bi–N spadají do rozmezí 2,47 – 2,53 Å pro R = *t*Bu a 2,49 Å pro R = 4-Me₂NC₆H₄. Tyto hodnoty jsou v blízké shodě se strukturou ketiminem substituovaného bismutinidinu (Schéma 23).

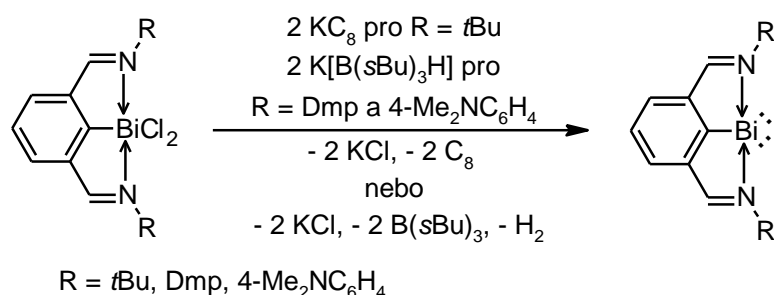


Schéma 25 Příprava bismutinidinů různými redukčními činidly.

Kromě *NCN* pincerového ligandu byl využit pro stabilizaci bismutinidinu i *CN* chelatující ligand (Schéma 26), ten musel být ovšem v druhé *ortho*-poloze substituován stericky objemnou *t*Bu skupinou.³⁷ ¹H NMR spektrum této sloučeniny obsahuje jednu sadu signálů zahrnující singlet pro CH=N skupinu, jeden heptet a dva dublety pro *i*Pr skupiny a dva singlety pro magneticky neekvivalentní *t*Bu skupiny, což odpovídá přítomnosti významné N–Bi intramolekulární interakci v roztoku, a tím bráněné rotaci donorové skupiny ligandu.

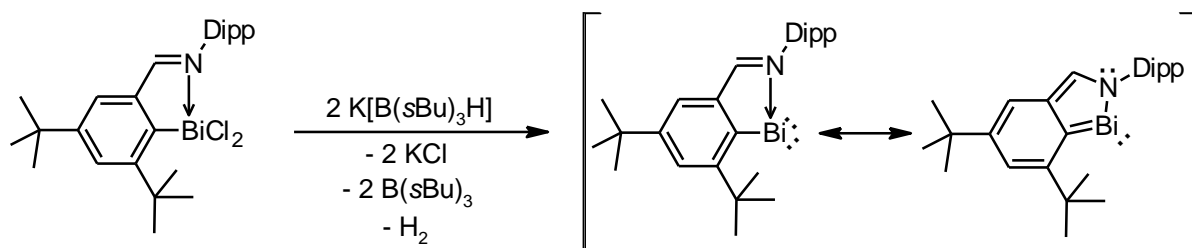


Schéma 26 Příprava *CN* chelatovaného bismutinidinu.

V pevném stavu byla opět potvrzena monomerní struktura, ale centrální atom má na rozdíl od předchozích derivátů koordinační číslo dva. Ve srovnání s předchozími *NCN* chelatovanými bismutinidiny je vazebná vzdálenost Bi–N 2,23 Å výrazně kratší (vs. 2,47 – 2,53 Å) a odpovídá hodnotě $\Sigma_{\text{kov}}(\text{Bi–N}) = 2,22 \text{ \AA}$,³¹ což naznačuje přítomnost

významného kovalentního charakteru. Vazebná vzdálenost C–N 1,32 Å je nepatrně prodloužena (vs. 1,27 – 1,30 Å v *NCN* derivátech) a je především zdatelně delší než $\Sigma_{\text{kov}}(\text{C}=\text{N}) = 1,27 \text{ Å}$.³¹ Volný elektronový pár *p*-typu bismutu je částečně delokalizovaný, a v důsledku toho má BiC₃N kruh významný aromatický charakter a může na něj být nahlíženo jako na substituovaný 2,1-benzazabismol. Jde tak o první příklad aromatického kruhu obsahující nejtěžší prvek 15. skupiny.

2. DOVĚTEK K TEORETICKÉ ČÁSTI A ZÁMĚRY DISERTAČNÍ PRÁCE

Jak vyplývá z předchozích kapitol, chemie monomerních sloučenin obsahujících centrální atom pniktogenu v oxidačním stavu $+I$ (tj. pniktinidinů) nabízí různá vazebná uspořádání často odpovídající různým variantám výkladu jejich struktury. Vzhledem ke své povaze jsou také dostatečně reaktivní, což skýtá do budoucna široké pole působnosti. Je jasně patrné, že zatímco chemie fosforu začíná být poměrně bohatá, s rostoucím protonovým číslem centrálního atomu naopak počet izolovaných derivátů strmě klesá.

Jak bylo naznačeno v teoretické části, mohou stibinidiny a bismutinidiny vzhledem k přítomnosti dvou volných elektronových párů na centrálním atomu najít uplatnění jako zajímavé ligandy pro přechodné kovy (M). Nicméně tato oblast byla donedávna téměř neprostudována. Právě naše pracovní skupina se dlouhodobě zabývá izolací monomerních nízkovalemtních sloučenin antimonu a bismutu, přičemž se podařilo prokázat vysoký potenciál těchto sloučenin koordinací k přechodným kovům 6. – 9. skupiny, čímž otevřela cestu do této oblasti koordinační chemie.

Tato studie byla započata reakcemi již výše diskutovaných pniktinidinů ArE , kde $Ar = C_6H_3-2,6-(CH=NtBu)_2$ a $E = Sb$ nebo Bi , s $Co_2(CO)_8$ a $Mn_2(CO)_{10}$, kdy v toluenu došlo k okamžitému vysrážení iontových komplexů (Schéma 27).³⁸ U všech sloučenin jde o dobře separované iontové páry, přičemž oba anionty jsou již známé komplexní částice. Naopak kationty mají zajímavější strukturu, kterou stabilizují karbonylové skupiny spolu s donujícím atomem antimonu nebo bismutu.

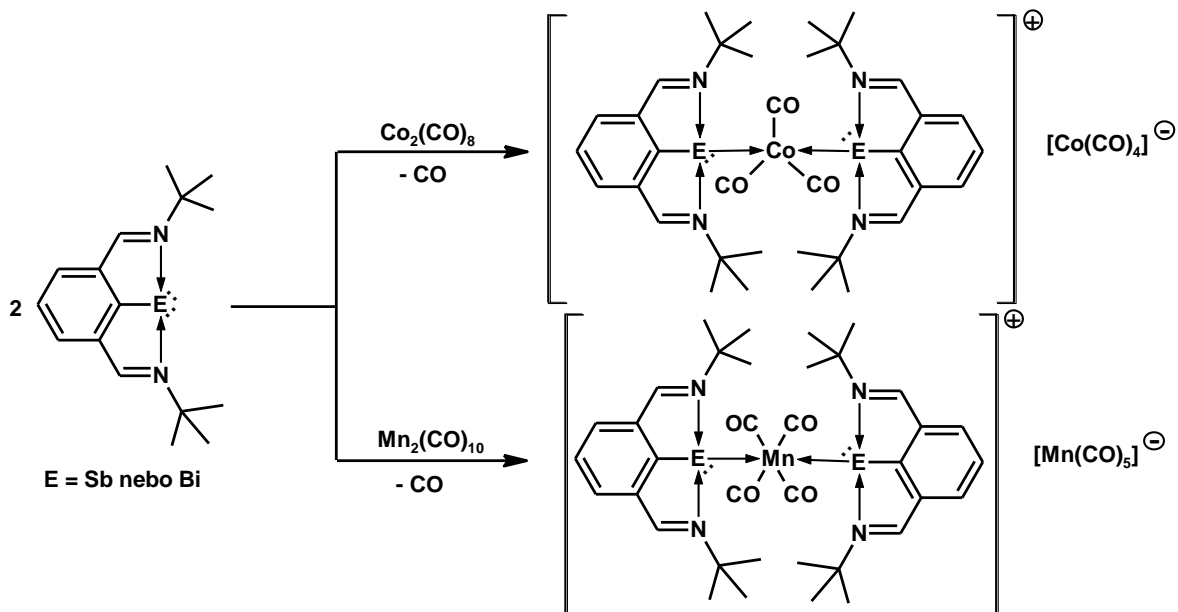


Schéma 27 Koordinace pniktinidinů k přechodným kovům 7. a 9. skupiny.

Vazebné délky určené pomocí rentgenostrukturní analýzy mezi antimonem (nebo bismutem) a odpovídajícím přechodným kovem odpovídají sumě kovalentních poloměrů daných prvků. Zásadní je způsob koordinace pniktinidinu k přechodnému kovu. Vazebné úhly M-E-C(*ipso*) jsou v rozmezí 96,5 – 101,5° a naznačují tak, že přechodné kovy jsou koordinovány volným elektronovým párem *p*-charakteru (Schéma 28). Teoretické výpočty tuto myšlenku potvrdily. Jejich pomocí bylo zjištěno, že σ -vazba E-M je tvořena volným párem *p*-typu atomu E a orbitalem d_{z^2} atomu M, zatímco druhý volný pár *s*-typu atomu pniktogenu E zůstává inertní.

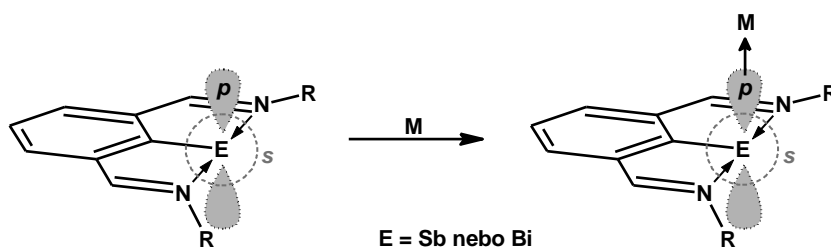


Schéma 28 Zobrazení koordinace pniktinidinů k přechodnému kovu.

Později byly obdobné studii podrobeny také kovy 6. skupiny ve formě jejich pentakarbonyl komplexů a také nonakarbonyl diželeza.²⁸ Reakce pniktinidinů *s in situ* připravenými $[M(CO)_5thf]$, kde M = Cr nebo W, dala vzniknout 1:1 komplexům

(Schéma 29). Analogické produkty byly obdrženy i reakcí s $[\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{Me}_3\text{N})]$. V případě použití stechiometrického množství $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ vznikaly komplexy železa.

Pro všechny sloučeniny byla rentgenostrukturní analýzou potvrzena molekulární struktura v pevném stavu. Způsob koordinace pniktinidinového ligandu k přechodným kovům je společným rysem všech komplexů. Přechodný kov je vázán téměř kolmo na rovinu aromatického kruhu pincerového ligandu (tedy jinak řečeno také bočně), což je opět v souladu s předchozím tvrzením, že k vazbě s přechodným kovem dochází pomocí volného elektronového p -páru antimonu, resp. bismutu. Je tedy patrné, že je způsob koordinace pniktinidinů k přechodným kovům unikátní a zcela odlišný od klasických trivalentních ligandů typu R_3E . Je ovšem nutno podotknout, že studie byly zcela omezeny na karbonylové komplexy.

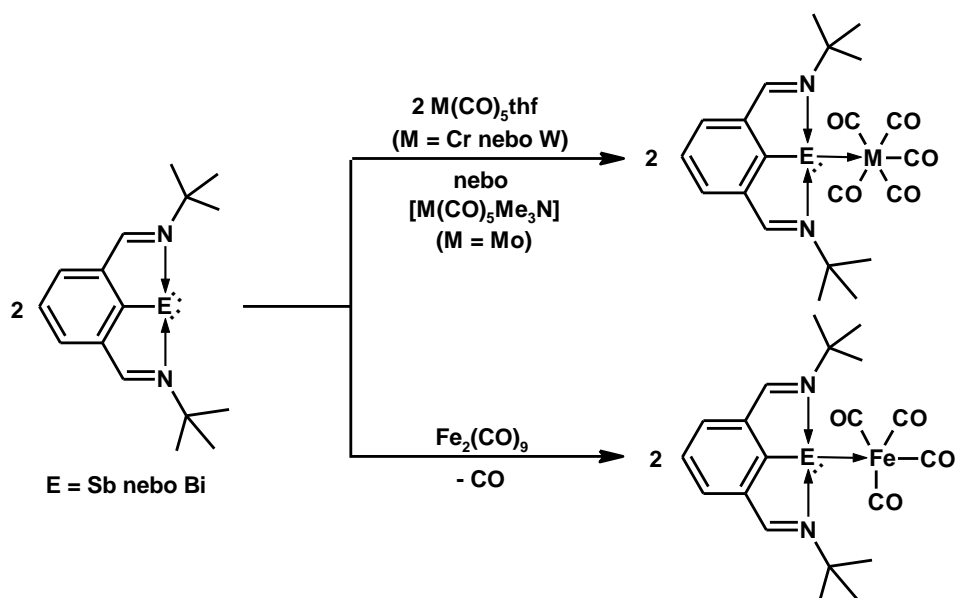


Schéma 29 Koordinace pniktinidinů k přechodným kovům 6. a 8. skupiny.

Dalším zajímavým rysem nízkovaleนต์ních sloučenin pniktogenů, zejména derivátů fosforu a arsenu, je jejich znatelný heterocyklický charakter (dienový, nebo dokonce aromatický v rámci vznikajícího 2,1-benzazafosfolu a 2,1-benzazaarsolu, viz Obrázek 4 a Schéma 18 v teoretické části). U těžších analogů je logické očekávat, že toto vazebné uspořádání bude podstatně potlačeno, nicméně však nebylo nikdy experimentálně vyloučeno. Tato oblast si bezesporu také zaslouhuje pozornost.

Na závěr tohoto dovětku je tedy nutné definovat konkrétní záměry této disertační práce. Ty byly pečlivě sestaveny na základě předcházející literární rešerše a poznatků

uvedených v této kapitole. Logickým vyústěním snahy je rozšíření znalostí o zajímavé třídě sloučenin, tj. intramolekulárně koordinovaných stibinidinech a bismutinidinech. Cíle tedy byly formulovány následujícím způsobem:

1. Prověřit koordinační možnosti stibinidinových a bismutinidinových ligandů v chemii prvků 9. – 11. skupiny.
2. Prověřit reaktivitu dostupných *NCN* chelatovaných stibinidinů a bismutinidinů vůči silným dienofilům, a tím potvrdit nebo vyvrátit jejich schopnost fungovat jako skryté heterodieny.
3. Charakterizovat připravené sloučeniny pomocí dostupných experimentálních technik.
4. Studovat struktury připravených sloučenin v roztoku, a to zejména pomocí multinukleárních NMR parametrů. Současně také v pevné fázi pomocí rentgenostrukturní analýzy v případě, že se podaří připravit monokrystalický materiál, ale i pomocí IČ a Ramanovy spektroskopie.

3. DISKUZE VÝSLEDKŮ

Tato část disertační práce bude věnována shrnutí a zhodnocení výsledků dosažených v průběhu doktorského studia jednak v syntéze, charakterizaci připravených sloučenin, ale i popisu struktury v roztoku a v pevné fázi. Již publikované výsledky jsou uvedené v Přílohách 1 – 6.

3.1. Příprava výchozích sloučenin

Tato podkapitola se zabývá stručným popisem syntézy stibinidinu a bismutinidinu, které představují výchozí sloučeniny pro další studium v následujících kapitolách.

Syntéza probíhala na základě již dříve získaných poznatků, a vycházela tedy z odpovídajících organokovových chloridů.³⁵ Pro jejich přípravu byly prekurzory ArBr [kde Ar = C₆H₃-2,6-(CH=NtBu)₂] lithiovány v prostředí thf při -70 °C pomocí *n*BuLi a následně *in situ* přidány při -50 °C k thf roztoku SbCl₃ nebo BiCl₃ v molárním poměru 1:1 (Schéma 30). Následně byly po filtraci a extrakci CH₂Cl₂ izolovány požadované chloridy ArECl₂ (E = Sb nebo Bi) ve formě světle žlutých prášků.

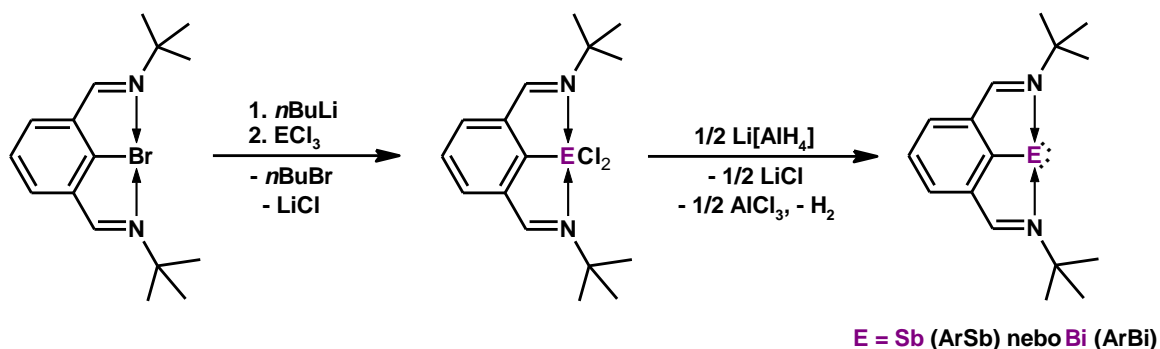


Schéma 30 Příprava výchozích pniktinidinů.

Pro jejich redukci bylo využito komplexního hydridu Li[AlH₄] v thf, jehož účinkem dochází při pokojové teplotě ke vzniku nestabilních hydridů, které se poté samovolně rozkládají za uvolnění vodíku, a dochází tak již po několika minutách k redukci centrálního atomu. Po extrakci horkým hexanem a následné krystalizaci byly při -20 °C získány sloučeniny ArSb a ArBi ve formě modrých a zelených krystalů a výtěžky reakcí se pohybovaly okolo 80 %. Zejména v roztoku jsou obě sloučeniny velice citlivé

na přítomnost kyslíku. Tyto sloučeniny vykazují velmi dobrou rozpustnost v aromatických (benzen, toluen) i etherických (Et₂O, thf) rozpouštědlech, ale pouze omezenou rozpustnost v hexanu. Při práci s těmito sloučeninami je vyloučeno používat chlorovaná rozpouštědla (CHCl₃, CH₂Cl₂), neboť dochází k jejich vzájemné reakci za vzniku výchozích chloridů ArECl₂.

3.2. Koordinace pniktinidinových ligandů k přechodným kovům

Chemie fosfinidinů tvoří důležitou třídu sloučenin a jejich koordinační chemie s přechodnými kovy je za poslední dobu poměrně rozšířená.³⁹ Naproti tomu obdobná koordinační chemie těžších pniktinidinů zůstává neprobádaná zejména v důsledku nesnází při jejich izolaci. V návaznosti na předchozí práce^{28,38} (viz kapitola 2), které prokázaly, že i těžší pniktinidiny mohou být použity jako cenné dvou-elektronové donory, byla provedena studie reaktivity k vybraným komplexům přechodných kovů. Cílem bylo prokázat, zda jsou diskutované sloučeniny schopny koordinace i k jiným než karbonylovým komplexům a zejména zda mohou posloužit také jako čtyř-elektronové donory.

V následující části této práce budou připravené komplexy rozděleny do podkapitol na základě jejich umístění v periodické soustavě prvků.

3.2.1. Komplexy s přechodnými kovy 9. skupiny

Organostibiny R₃Sb jsou těžší analogy značně využívaných fosfinů a v koordinační chemii se vyskytují jako ligandy pro přechodné kovy. Takovéto komplexy s atomy rhodia a iridia, jež obsahují koordinační vazbu Sb(III)→Rh nebo Sb(III)→Ir, jsou již známé.⁴⁰ Cílem této práce bylo připravit komplexy obsahující dativní vazbu Sb(I)→Rh nebo Sb(I)→Ir, které dle našich znalostí zatím nejsou popsány.

I když byly učiněny mnohé pokusy o přípravu analogických komplexů s ArBi, většinou docházelo k redoxním reakcím za vzniku elementárních kovů, přičemž pomocí NMR spektroskopie byly detekovány pouze velmi komplikované směsi rozkladných produktů.

Sloučenina ArSb byla v toluenu při pokojové teplotě ponechána reagovat s dimerním komplexem $[(cod)M(\mu-Cl)]_2$, kde cod = 1,5-cyklooktadien, M = Rh nebo Ir, a během 5 minut došlo ke vzniku žádaných komplexů $[ArSbM(Cl)(cod)]$ ve formě oranžového prášku pro sloučeninu **1** (M = Ir) nebo cihlově červeného prášku pro sloučeninu **2** (M = Rh) s výtěžky 90, resp. 80 % (Schéma 31). Obě sloučeniny jsou velmi dobře rozpustné v chlorovaných rozpouštědlech (CH_2Cl_2 , $CHCl_3$), ale pouze omezeně rozpustné v toluenu.

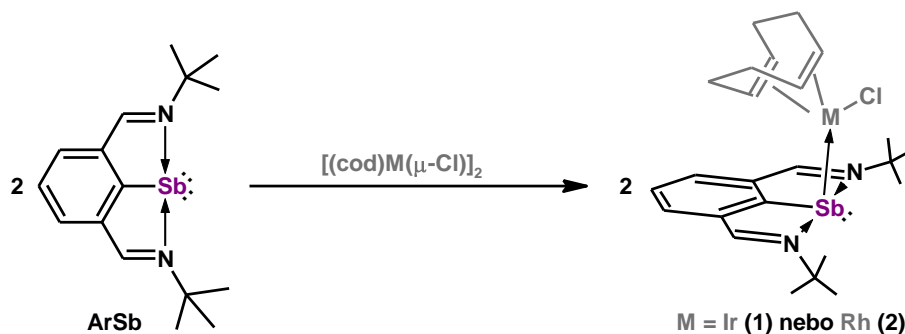
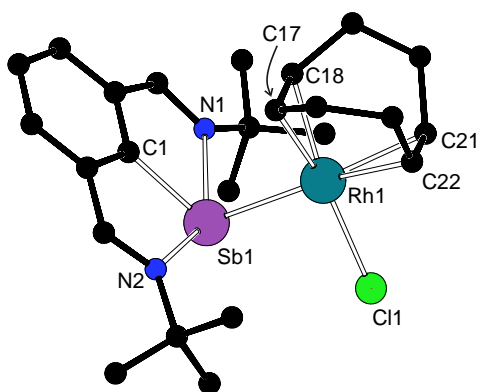


Schéma 31 Příprava komplexních sloučenin **1** a **2**.

Charakterizace v roztoku proběhla pomocí 1H a $^{13}C\{^1H\}$ NMR spektroskopie v C_6D_6 . Obě spektra obsahují u sloučenin **1** a **2** jednu sadu ostrých signálů odpovídající pincerovému ligandu včetně jednoho typického singletu pro $CH=N$ skupinu s hodnotou $\delta(^1H) = 8,41$ a $8,50$ ppm a $\delta(^{13}C) = 157,4$ a $156,7$ ppm a jednoho singletu pro $(CH_3)_3C$ skupinu s hodnotou $\delta(^1H) = 1,54$ a $1,65$ ppm a $\delta(^{13}C) = 32,7$ a $33,0$ ppm. Typická sada signálů byla detekována také pro ligand cod. V 1H i $^{13}C\{^1H\}$ NMR spektru byly pozorovány pro skupiny $CH-cod$ dva signály s hodnotou $\delta(^1H) = 1,88$ a $5,02$ ppm pro **1** a $1,91$ a $5,50$ ppm pro **2** [$\delta(^{13}C) = 51,4$ a $78,9$ ppm pro **1** a $67,8$ a $94,4$ ppm pro **2**]. V případě $^{13}C\{^1H\}$ NMR spektra u sloučeniny **2** jsou oba signály štěpené na dublety vlivem přítomnosti atomu rhodia (100% zastoupení ^{103}Rh , $I = 1/2$) s interakční konstantou $^1J_{RhC} = 14,0$ a $9,0$ Hz. Pro skupinu CH_2-cod jsou v 1H NMR spektru detekovány čtyři signály s chemickými posuny v intervalu $1,11 - 1,94$ ppm pro **1** a $1,36 - 2,08$ ppm pro **2**, zatímco v $^{13}C\{^1H\}$ NMR spektru zůstávají dva signály s chemickými posuny $30,4$ a $35,2$ ppm pro **1** a $29,5$ a $34,4$ ppm pro **2**.

Vhodné monokrystaly sloučeniny **2** byly obdrženy rekrytalizací ze směsi toluen/hexan, a molekulová struktura tak byla jednoznačně potvrzena pomocí rentgenostrukturní analýzy (Obrázek 6). Krystalografické parametry jsou uvedeny

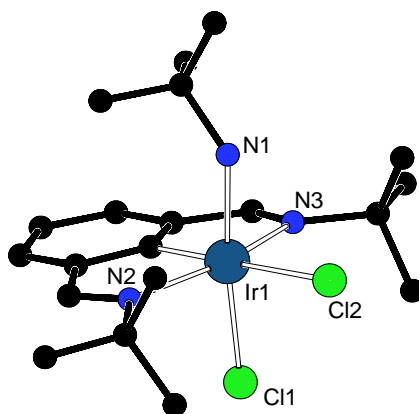
v Příloze 1. Sloučenina **2** krystalizuje v prostorové grupě $P4_2/n$. Atom Sb se nachází pevně koordinován v kavitě pincerového ligandu, čemuž odpovídá kovalentní vazba C1–Sb 2,092(3) Å, a je dále stabilizován přítomností silných intramolekulárních interakcí N→Sb, které jsou charakterizovány vazebnými vzdálenostmi 2,423(2) a 2,348(2) Å. Tyto hodnoty se blíží sumě kovalentních poloměrů $\Sigma_{\text{kov}}(\text{N–Sb}) = 2,11 \text{ Å}^{31}$ a jsou výrazně menší než $\Sigma_{\text{vdW}}(\text{Sb–N}) = 3,74 \text{ Å}^{31}$. Mezivazebný úhel N1–Sb–N2 146,18(8)° odpovídá pseudo-meridionální koordinaci pincerového ligandu. Jak bylo předpokládáno,^{28,38} atom rhodia je koordinovaný téměř kolmo na rovinu ligandu ArSb, přičemž mezivazebný úhel C1–Sb1–Rh1 je 107,30(5)°. Tento jev je opět důsledkem využití elektronového páru *p*-typu atomu antimonu pro vznik dativní vazby s vakantním orbitalem rhodia. Odchylka od hypotetického pravého úhlu je pravděpodobně způsobena skutečností, že *p*-orbital není zapojen do vazby ze 100 %, a dále také možnými sterickými důvody. Na centrálním atomu Rh je nepatrně deformované čtvercově-planární uspořádání a vazebná vzdálenost Sb–Rh 2,6511(3) Å odpovídá $\Sigma_{\text{kov}}(\text{Rh–Sb}) = 2,65 \text{ Å}^{31}$ je ale nepatrně prodloužená ve srovnání s podobným čtvercově-planárním rhodným komplexem $[(i\text{Pr}_3\text{Sb})_2\text{Rh}(\text{N}_2\text{C}_5\text{Cl}_4)\text{Cl}]$ s průměrnou hodnotou 2,5967(6) Å.⁴¹ Vazebné vzdálenosti Rh–Cl 2,3829(8) Å a Rh–C s průměrnou hodnotou 2,14 Å jsou mírně prodloužené vůči $\Sigma_{\text{kov}}(\text{Rh–Cl}) = 2,24 \text{ Å}$ a $\Sigma_{\text{kov}}(\text{Rh–C}) = 2,00 \text{ Å}^{31}$



Obrázek 6 Molekulová struktura sloučeniny **2**. Vodíkové atomy byly pro přehlednost vynechány.

Bohužel v případě sloučeniny **1** všechny pokusy o přípravu monokrystalického materiálu selhaly. Během krystalizace z horkého toluenu došlo k rozkladu sloučeniny **1** a vzniku komplexu $[\text{ArIrCl}_2(\text{tBuNH}_2)]$, jehož struktura v pevném stavu byla objasněna

pomocí rentgenostrukturní analýzy (Obrázek 7). Tento komplex krystalizuje v prostorové grupě $P2_1/c$. Centrální atom Ir se nachází pevně koordinován v kavitě pincerového ligandu s deformovaným oktaedrickým uspořádáním. Intramolekulární interakce $N \rightarrow Ir$ je silná s vazebnými vzdálenostmi 2,122(2) a 2,115(2) Å [$\Sigma_{kov}(Ir-N) = 1,93$ Å].³¹ K atomu Ir je také pevně koordinována molekula $tBuNH_2$ a vazebná vzdálenost Ir-N1 je 2,124(3) Å. Všechny tyto hodnoty jsou srovnatelné s hodnotami nalezenými v analogickém komplexu $[ArIrBr_2(NCCH_3)]$, kde $Ar = C_6H_3-2,6-(CH=NR)_2$, $R = Ph, 2,4,6-Me_3C_6H_2$.⁴² Nicméně je nutné podotknout, že sloučeninu $[ArIrCl_2(tBuNH_2)]$ nelze výše uvedeným způsobem reprodukovatelně připravovat, tedy alespoň v uspokojivém výtěžku.



Obrázek 7 Molekulová struktura sloučeniny $[ArIrCl_2(tBuNH_2)]$. Vodíkové atomy byly pro přehlednost vynechány.

Reakcí stibinidinu $ArSb$ s analogickým dimerním komplexem $[(cot)_2Rh(\mu-Cl)]_2$, kde $cot =$ cyklookten, došlo při pokojové teplotě po 5 minutách k vysrážení nerozpustné černé sraženiny (Schéma 32). Po odpaření směsi a následné extrakci benzenem bylo možné izolovat sloučeninu **3** ve formě žlutého prášku. Její vznik je důsledkem transmetalace za vzniku komplexu $ArRhCl_2$. Výtěžek reakce je 45 %.

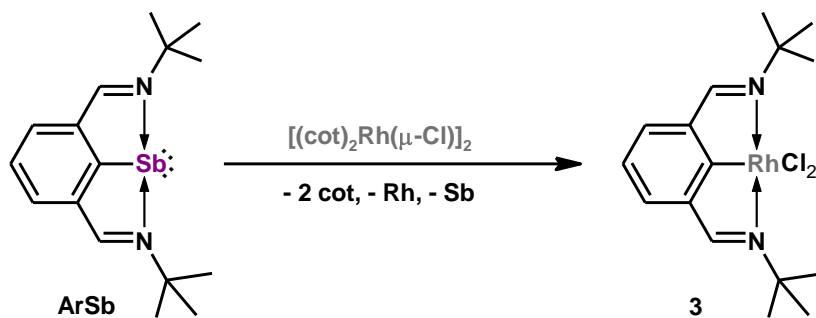
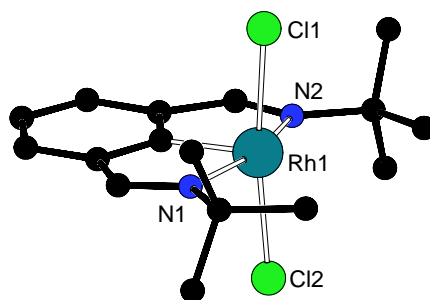


Schéma 32 Příprava komplexní sloučeniny 3.

Charakterizace sloučeniny **3** v roztoku byla provedena pomocí 1H a $^{13}C\{^1H\}$ NMR spektroskopie v C_6D_6 . Byla pozorována jedna sada ostrých signálů, které odpovídají pincerovému ligandu. Signál pro skupiny $CH=N$ je při typických posunech $\delta(^1H) = 7,55$ ppm a $\delta(^{13}C) = 167,6$ ppm, v případě 1H NMR spektra se jedná o dublet v důsledku spin-spinové interakce s atomem rhodia, přičemž interakční konstanta ${}^nJ_{RhH} = 3,9$ Hz. Stejně tak se tato interakce projevuje v $^{13}C\{^1H\}$ NMR spektru v případě *ipso*-uhlíku, který je možné pozorovat jako dublet s posunem $\delta(^{13}C) = 184,0$ ppm a ${}^1J_{RhC} = 30,2$ Hz.

Pomalým odpařováním z benzenového roztoku došlo ke vzniku monokrystalického materiálu sloučeniny **3**, a molekulová struktura tak mohla být potvrzena rentgenostrukturní analýzou (Obrázek 8). Krystalografické parametry jsou uvedeny v Příloze 1. Sloučenina **3** krystalizuje v prostorové grupě $P2_1/c$ jako solvát s benzenem. Centrální atom Rh je opět pevně koordinován pincerovým ligandem tridentátním pseudo-meridionálním způsobem s mezivazebným úhlem $N1-Rh-N2$ $161,87(9)^\circ$. Vazebné vzdálenosti $Rh-N$ $2,052(2)$ a $2,053(2)$ Å odpovídají $\Sigma_{kov}(Rh-N) = 1,96$ Å³¹ a jsou jen nepatrně kratší než ve strukturách analogických rhoditých pincerových komplexů, např. $[C_6H_3-2,6-(CH=NiPr)_2]RhX_2(D)$, kde $D = thf$ a $X = Cl$ nebo $D = H_2O$ a $X = Br$ [$2,058(2) - 2,100(2)$ Å].⁴³ Oproti nim však sloučenina **3** neobsahuje žádné další donory (D) vázané k centrálnímu atomu Rh.



Obrázek 8 Molekulová struktura sloučeniny 3. Vodíkové atomy a molekula benzenu byly pro přehlednost vynechány.

3.2.2. Komplexy s přechodnými kovy 10. skupiny

Koordinační sloučeniny palladia a platiny mají široké uplatnění, a patří proto k nejrozsáhleji studovanému poli chemie přechodných kovů.⁴⁴ Pro stabilizaci těchto typicky čtvercově-planárních komplexů je využívána řada donorů, s velmi častým využitím fosfinových ligandů. Koordinační chemie organostibinů R_3Sb jako těžších analogů fosfinů již byla do jisté míry také prostudována.⁴⁵ Tyto sloučeniny ve své struktuře obsahují $Sb(III) \rightarrow Pd(II)$ nebo $Sb(III) \rightarrow Pt(II)$ donor-akceptorové vazby. V návaznosti na tyto studie bylo tedy cílem připravit komplexy obsahující dativní vazbu $Sb(I) \rightarrow Pd(II)$ nebo $Sb(I) \rightarrow Pt(II)$.

Obdobně jako v případě předchozích komplexů však nebylo možné připravit analogické komplexy s $ArBi$, neboť opět docházelo k redoxnímu ději, který vedl ke vzniku elementárních kovů spolu s komplikovanou směsí produktů.

Stibinidin $ArSb$ byl v thf při pokojové teplotě podroben reakci s jedním ekvivalentem $[PtCl_2L_2]$, kde $L = Me_2S$ nebo $dmsO$, přičemž po 30 minutách byl odfiltrován vysrážený komplex 1:1 *cis*- $[PtCl_2L(ArSb)]$ ve formě žlutého prášku v případě sloučeniny **4** ($L = Me_2S$) a bílého prášku u sloučeniny **5** ($L = dmsO$) s výtěžkem 77, resp. 81 % (Schéma 33). Změnou stechiometrického poměru výchozích sloučenin byl učiněn pokus o přípravu komplexu v poměru 2:1, ale i při využití nadbytku $ArSb$ nedošlo ke vzniku požadovaných produktů. Tento fakt lze pravděpodobně přičíst sterickým důvodům. Sloučeniny **4** a **5** jsou dobře rozpustné v chlorovaných rozpouštědlech (CH_2Cl_2 , $CHCl_3$), ale jsou jen omezeně rozpustné v aromatických rozpouštědlech (benzen, toluen).

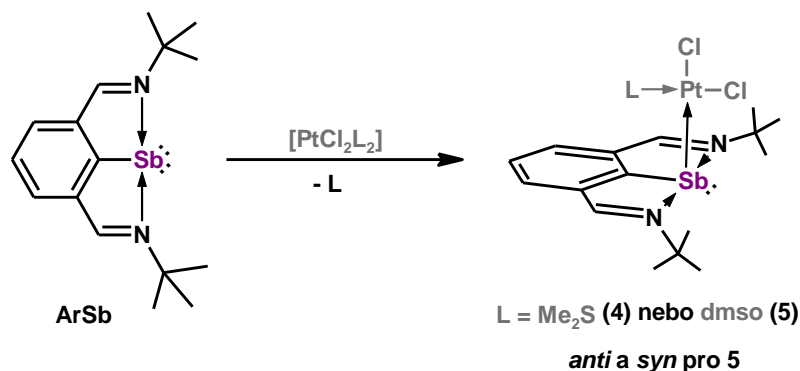
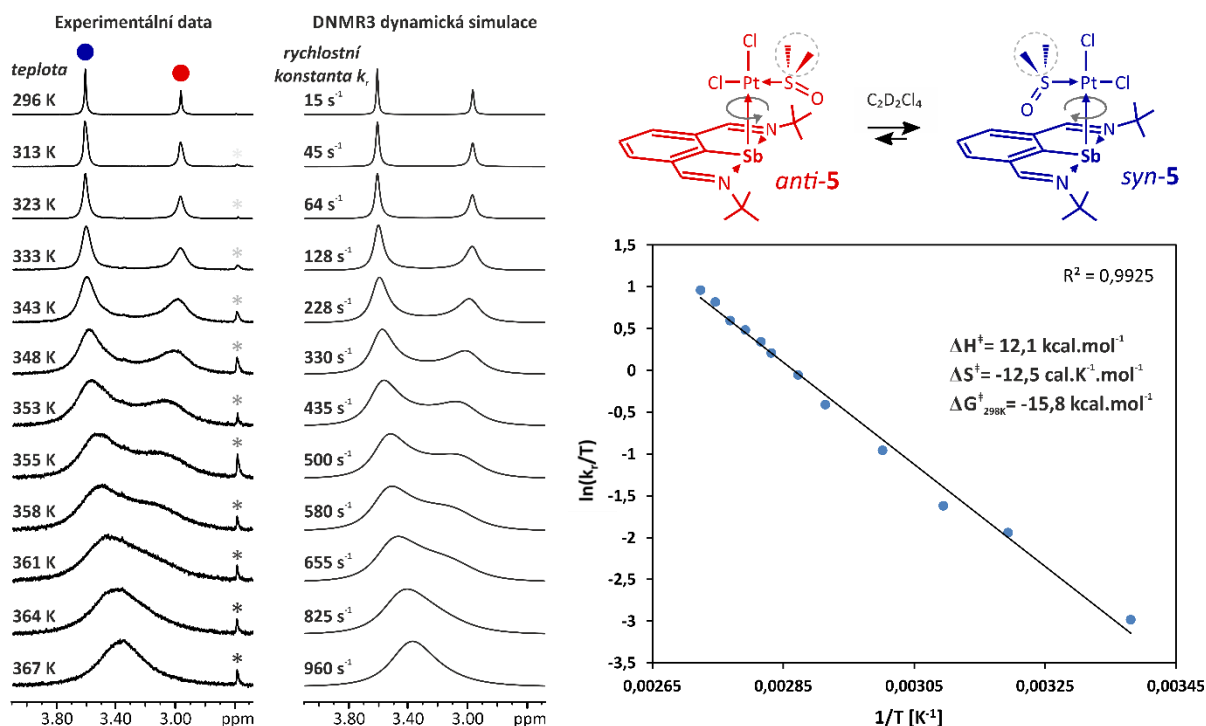


Schéma 33 Příprava komplexních sloučenin 4 a 5.

Struktura v roztoku byla určena pomocí 1H a $^{13}C\{^1H\}$ NMR spektroskopie v $CDCl_3$. Spektra sloučeniny **4** obsahují jednu sadu signálů pincerového ligandu s typickým posunem $CH=N$ skupin $\delta(^1H) = 8,86$ ppm a $\delta(^{13}C) = 159,3$ ppm. Navrhovanou strukturu dále potvrzuje typický singlet Me_2S ligandu s posunem $\delta(^1H) = 2,06$ ppm a $\delta(^{13}C) = 23,5$ ppm, přičemž v 1H NMR spektru je možné pozorovat satelity způsobené interakcí s izotopem ^{195}Pt ($^3J_{PtH} = 53,4$ Hz). V případě sloučeniny **5** je však situace poněkud komplikovanější. NMR spektra obsahují dvě sady signálů ve vzájemném poměru 1:0,9, které jsou způsobeny vznikem dvou rotamerů. Jejich existenci zapříčinila omezená rotace okolo dativní $Sb \rightarrow Pt$ vazby, a tím různá orientace $ArSb$ ligandu vůči $dmsso$ ligandu. Pokud je benzenové jádro ligandu $ArSb$ natočené k atomu chloru na atomu platiny, jedná se o rotamer *anti-5* (ten byl charakterizován i v pevné fázi pomocí rentgenostrukturní analýzy, viz níže). V druhém případě, kdy je benzenové jádro ligandu $ArSb$ natočené k $dmsso$ ligandu, lze hovořit o rotameru *syn-5* (Obrázek 9). V případě sloučeniny **4** nedochází ke vzniku rotamerů pravděpodobně z důvodu méně objemného ligandu Me_2S , který z pohledu NMR časové škály nebrání volné rotaci okolo $Sb-Pt$ vazby.

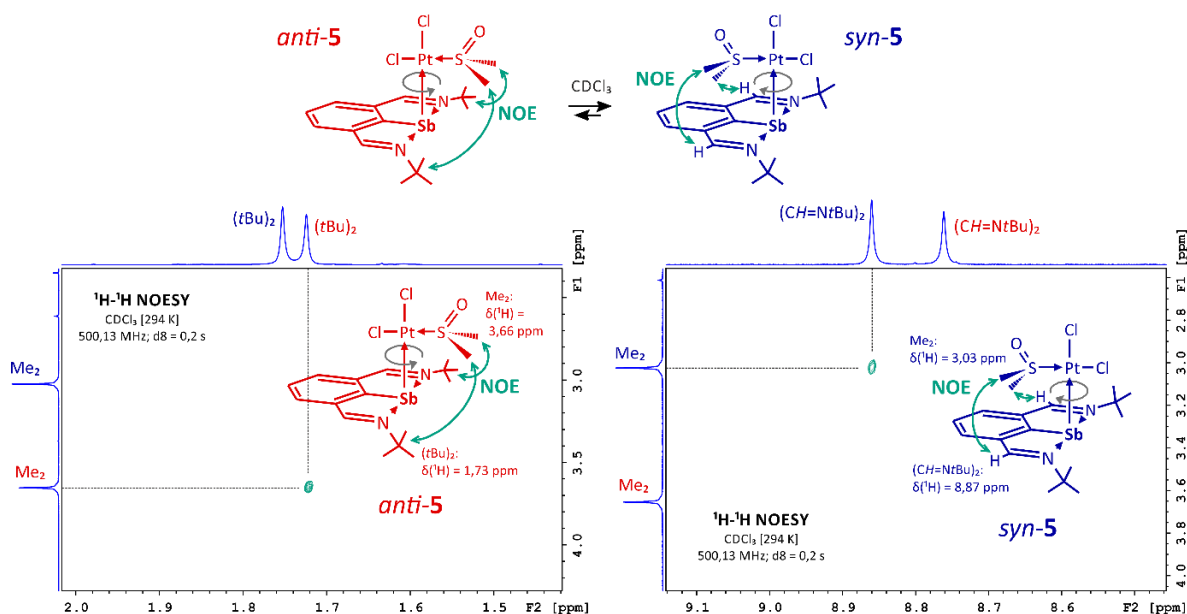


Obrázek 9 Výsledky měření ^1H VT-NMR spektroskopie (400,13 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$) sloučeniny **5** v oblasti signálů Me skupin dmsu ligandu a dynamická NMR simulace experimentálních dat včetně získaných rychlostních konstant k_r z modulu DNMR3, umožňující vynesení Eyringovy závislosti k vypočítání hodnot aktivních parametrů bráněné rotace Sb→Pt vazby. * označuje stopu nečistoty.

Výše uvedený jev se v NMR spektrech projevuje tím, že např. signál $\text{CH}=\text{N}$ skupin ve sloučenině **5** potvrzující přítomnost pincerového ligandu se vyskytuje při dvou posunech $\delta(^1\text{H}) = 8,87$ a $8,77$ ppm a $\delta(^{13}\text{C}) = 160,1$ a $160,7$ ppm pro *anti/syn-5*. Methylové skupiny ligandu dmsu daného rotameru jsou v obou rotamerech ekvivalentní, a poskytují tak singlet s posunem $\delta(^1\text{H}) = 3,03$ a $3,66$ ppm pro *anti/syn-5* a $\delta(^{13}\text{C}) = 46,8$ ppm, který odpovídá překryvu signálů obou rotamerů.

Povaha tohoto dynamického procesu byla studována také ^1H VT-NMR spektroskopii (Obrázek 9). V CDCl_3 však nebylo možné dosáhnout koalescence signálů z důvodu teplotního limitu rozpouštědla daného jeho nízkým bodem varu. Zvyšováním teploty vzorku ve vysokovroucím $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ skutečně došlo k postupnému rozšiřování signálů, a nakonec i k jejich koalescenci. Tento proces je vratný. Z experimentálních dat byly s pomocí DNMR3 simulace (založené na matematické analýze tvaru signálů) získány rychlostní konstanty k_r , z jejichž závislosti na $1/T$ byly dosazením do Eyringovy

rovnice vypočteny termodynamické aktivační parametry: $\Delta G^\ddagger_{298\text{K}} = 15,8 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$; $\Delta H^\ddagger = 12,1 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ a $\Delta S^\ddagger = -12,5 \text{ cal}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$.



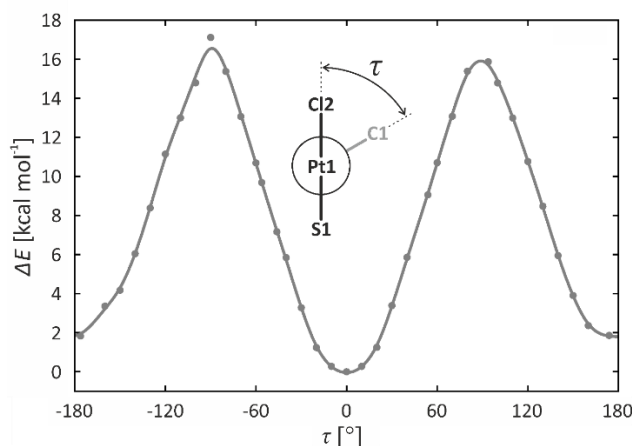
Obrázek 10 Výřezy z ^1H - ^1H NOESY měření, které posloužilo k přiřazení *syn*- a *anti*-konformace k signálům těchto rotamerů sloučeniny **5**.

Ke studiu struktury a dynamického chování obou rotamerů v roztoku byl využit i ^1H - ^1H NOESY NMR experiment, který byl měřen v CDCl_3 (Obrázek 10). V případě *syn-5* je možné pozorovat NOE krospek mezi signály methyl skupin dmsu [$\delta(^1\text{H}) = 3,03 \text{ ppm}$] a $\text{CH}=\text{N}$ skupin [$\delta(^1\text{H}) = 8,87 \text{ ppm}$], zatímco NOE krospek mezi methyl skupinami dmsu [$\delta(^1\text{H}) = 3,66 \text{ ppm}$] a $t\text{Bu}$ [$\delta(^1\text{H}) = 1,73 \text{ ppm}$] skupinami umožnil ztotožnění sady signálů s *anti-5*. V ^1H - ^1H NOESY NMR spektrech je dále možné pozorovat také EXSY krospek potvrzující výměnu mezi dmso signály obou rotamerů, což potvrzuje přechod jedné formy na druhou.

Sloučenina **5** byla také studována pomocí DFT kalkulací.* Vedle optimalizace struktur (určením minima energie na křivce potenciální energie) byl určen i energetický profil torzního úhlu $\text{Cl}_2\text{-Pt-Sb-C1}$ (úroveň výpočtu B3LYP/SVP), a tím tak byla určena aktivační bariéra rotace na vazbě Pt-Sb1 (Obrázek 11). Tento profil ukázal dvě minima s podobnými energiemi odpovídajícími konformacím *syn-5* a *anti-5*, které byly

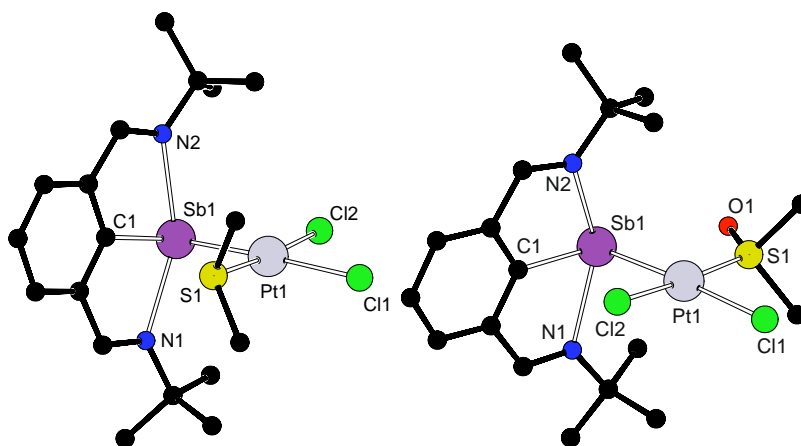
* Teoretické výpočty byly vypracovány ve spolupráci se skupinou doc. Uhlíka z Univerzity Karlovy v Praze a jsou zde uvedeny pouze pro doplnění. Bližší informace jsou uvedeny v části Příloha 2 této disertační práce.

od sebe odděleny poměrně vysokou energetickou bariérou s hodnotou $16 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, což dobře souhlasí s experimentálně určenou aktivační energií z ^1H VT-NMR spekter ($15,8 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$). Právě velmi malý energetický rozdíl $\Delta E_0(\text{syn-anti}) = 0,75 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ a změna Gibbsovy energie $\Delta G_{298\text{K}} = 0,31 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ a současně nepříliš vysoká hodnota rotační bariéry je důvodem, proč jsou v NMR spektrech zastoupeny oba rotamery takřka ekvimolárně (přesněji 1:0,9).



Obrázek 11 DFT kalkulacemi (B3LYP/SVP) získaný energetický profil torzního úhlu Cl2-Pt1-Sb1-C1.

Rekrystalizací ze směsi $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{hexan}$ při $5 \text{ }^\circ\text{C}$ byl získán vhodný monokrystalický materiál sloučeniny **4** a *anti*-**5** pro rentgenostrukturní analýzu (Obrázek 12). Krystalografické parametry jsou uvedeny v Příloze 2. Obě sloučeniny krystalizují v prostorové grupě $P2_1/c$, přičemž sloučenina *anti*-**5** krystalizuje jako solvát s dichlormethanem. Vazebné uspořádání v rámci ArSb ligandu je analogické k předchozím případům. Atom Sb se tedy nachází v kavitě pincerového ligandu s intramolekulárními interakcemi $\text{N}\rightarrow\text{Sb}$ [$2,378(3)$ a $2,479(4)$ Å pro **4**; $2,425(7)$ a $2,399(7)$ Å pro *anti*-**5**]. Centrální atom Pt představuje čtvercově-planární okolí s atomy Cl s *cis*-orientací. Vazebné vzdálenosti Pt-Sb $2,5432(5)$ a $2,5694(7)$ Å ve **4** a *anti*-**5** jsou kratší ve srovnání s $\Sigma_{\text{kov}}(\text{Sb-Pt}) = 2,63 \text{ Å}$,³¹ ale zároveň delší než je hodnota nalezená v antimonitém komplexu *cis*-[PtCl₂(dmsO)(Ph₃Sb)] $2,5119(5)$ Å.⁴⁶ ArSb ligand je koordinovaný opět téměř kolmo, přičemž mezivazebný úhel C1-Sb1-Pt1 je $103,98(14)^\circ$ pro **4** a $106,0(2)^\circ$ pro *anti*-**5**.



Obrázek 12 Molekulová struktura sloučenin 4 (vlevo) a anti-5 (vpravo). Vodíkové atomy a molekula dichlormethanu (anti-5) byly pro přehlednost vynechány.

Snaha o přípravu analogického komplexu palladnatého reakcí ArSb s $[\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2]$ nebyla úspěšná, neboť při reakci okamžitě docházelo ke vzniku elementárního palladia. Majoritním vedlejším produktem byla sloučenina ArSbCl_2 , jak bylo zjištěno na základě NMR spektroskopie. Tento fakt byl přičten vysoké redoxní reaktivitě výchozího ligandu ArSb.

Pro zvýšení stability vznikajících komplexů byla při následném studiu věnována pozornost komplexům obsahujícím další stabilizující CN chelatující ligand. Reakce ArSb v thf při pokojové teplotě s $[\text{RPd}(\mu\text{-Cl})_2]$ a $[\text{RPtCl}(\text{dms})]$, kde $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_4\text{-2-(CH}_2\text{NMe}_2)$, vedla po 5 minutách ke vzniku očekávaného komplexu $[\text{RMCl}(\text{ArSb})]$ ve formě oranžového prášku pro sloučeninu 6 ($\text{M} = \text{Pd}$) a žlutého prášku pro sloučeninu 7 ($\text{M} = \text{Pt}$) v téměř kvantitativním výtěžku 93, resp. 97 % (Schéma 34). Obě sloučeniny jsou dobře rozpustné v aromatických (benzen, toluen) i chlorovaných (CH_2Cl_2 , CHCl_3) rozpouštědlech.

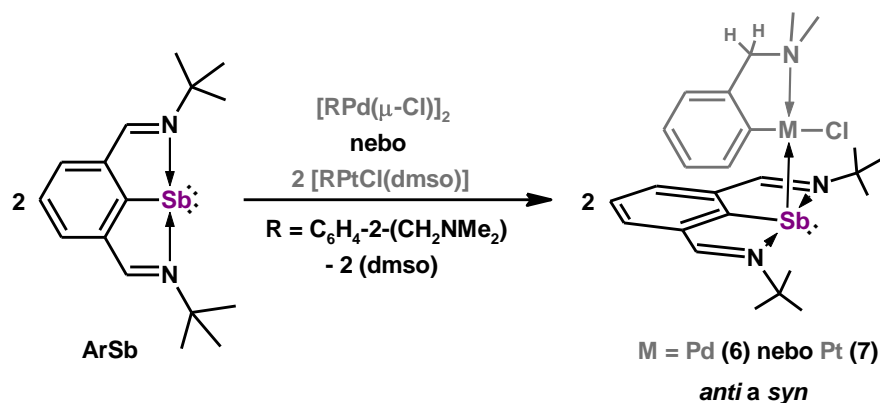
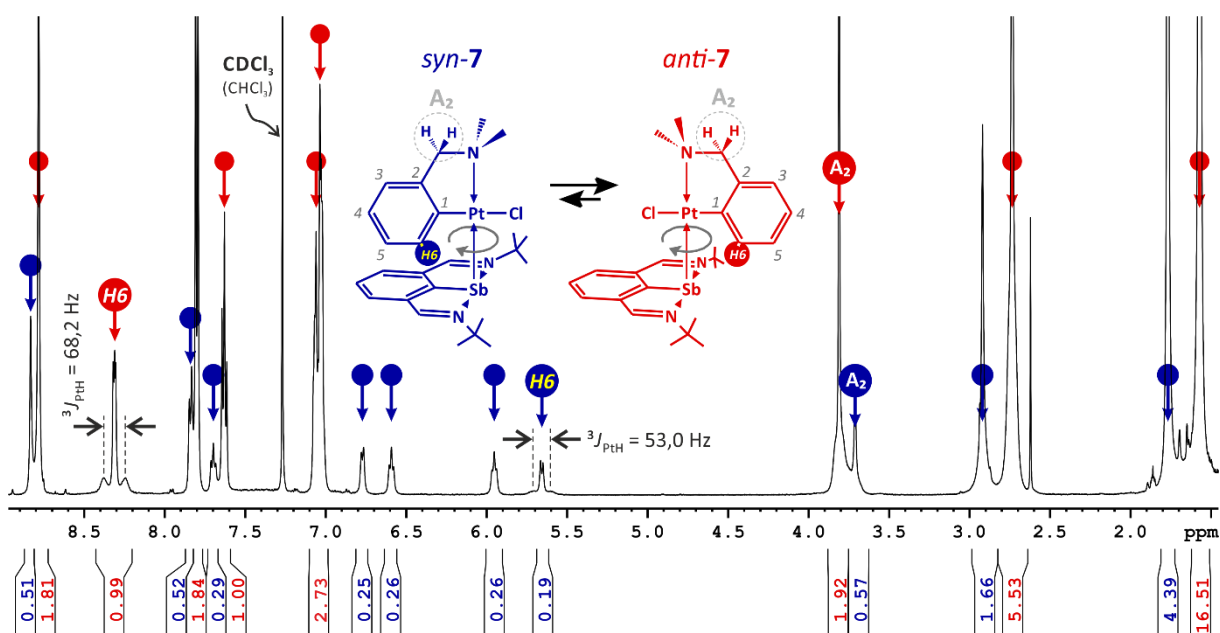


Schéma 34 Příprava komplexních sloučenin 6 a 7.

Stejně jako u sloučeniny 5, i v případě těchto komplexů může být ArSb ligand orientovaný pod atomem chloru (*anti*-rotamer), nebo je orientovaný pod benzenový kruh CN chelatujícího ligandu připojeného k atomu palladia nebo platiny (*syn*-rotamer, Obrázek 13).



Obrázek 13 Pozorování *syn*- a *anti*-rotamerů v ¹H NMR spektru (500,20 MHz, 294 K, CDCl₃) sloučeniny 7.

¹H a ¹³C{¹H} NMR spektra sloučenin 6 a 7 byla měřena v CDCl₃ a obsahují dvě sady signálů ve vzájemném poměru 1:0,5 pro 6 a 1:0,2 pro 7. Signály CH=N skupiny charakteristický pro ArSb ligand je možné pozorovat s posuny v intervalu $\delta(^1H) = 8,78 - 8,88 \text{ ppm}$ a $\delta(^{13}C) = 157,8 - 159,3 \text{ ppm}$. Pro CN chelát je typický singlet (CH₃)₂N s posunem v intervalu $\delta(^1H) = 2,61 - 2,92 \text{ ppm}$ a $\delta(^{13}C) = 49,7 - 50,6 \text{ ppm}$;

a singlet CH_2N A_2 spinového systému s posunem $\delta(^1H) = 3,81 - 3,73$ ppm a $\delta(^{13}C) = 72,3 - 73,9$ ppm.

Ukázalo se, že každá sada signálů může být jednoznačně přiřazena danému rotameru. V důsledku natočení *syn*-rotameru dochází k ovlivnění H_6 protonu *CN* chelátu pomocí anizotropního efektu benzenového kruhu *ArSb* ligandu (Obrázek 13). Tento proton je tak významně posunut k vyššímu poli [srovnej $\delta(^1H) = 8,25$ ppm pro *anti-6* vs. $5,46$ ppm pro *syn-6* nebo $\delta(^1H) = 8,31$ ppm ($^3J_{PtH} = 68,2$ Hz) pro *anti-7* vs. $5,66$ ppm ($^3J_{PtH} = 53,0$ Hz) pro *syn-7*].

Toto pozorování koresponduje také s výsledky DFT výpočtů pro 1H NMR posuny H_6 protonů: $8,52/5,82$ pro *anti/syn-6* a $8,45/5,97$ pro *anti/syn-7* (vše na úrovni B3LYP/TZVP). Rovněž i poměry izomerů jsou v NMR spektrech ve prospěch *anti*-rotamerů, které jsou pravděpodobně stericky méně bráněné, což je zcela v souladu s DFT výpočty (Tabulka 1).

Parametr	6	7	8	9
ΔE^\ddagger [kcal·mol ⁻¹] ^a	14,8	16,4	15,7	17,2
ΔE_o (<i>syn-anti</i>) ^b [kcal·mol ⁻¹]	0,0	0,0	-0,7	-0,8
ΔG_{298K} (<i>syn-anti</i>) ^b [kcal·mol ⁻¹]	0,7	0,6	-0,8	-1,8

Tabulka 1 DFT výpočty pro aktivační energie (ΔE^\ddagger), energetické rozdíly (ΔE_o) a změny Gibbsových volných energií (ΔG_{298K}) pro rotamery sloučenin 6 – 9.

^aB3LYP/SVP level v $CDCl_3$. ^bB3LYP/TZVP level v $CDCl_3$.

Pro objasnění dynamických procesů ve sloučeninách **6** a **7** v roztoku byly provedeny 1H VT-NMR měření. Zvyšování teploty směsi *anti/syn-6* vedlo ke koalescenci dvou sad signálů v jednu už v $CDCl_3$, výměna je tedy mezi jednotlivými rotamery poměrně rychlá. Při zahřívání směsi *anti/syn-7* došlo pouze k významnému rozšíření signálů, nedošlo však ke koalescenci dřív, než bylo dosaženo teplotního limitu rozpouštědla. Proto bylo zvoleno jako rozpouštědlo C_6D_6 , ve kterém již ke koalescenci při vyšší teplotě došlo. Z těchto experimentálních dat byly s pomocí DNMR3 simulace získané energetické parametry spojené s tímto dynamickým procesem: $\Delta G^\ddagger_{298K} = 15,1$ kcal·mol⁻¹; $\Delta H^\ddagger = 15,0$ kcal·mol⁻¹; $\Delta S^\ddagger = -0,4$ cal·K⁻¹·mol⁻¹ pro **6**; $\Delta G^\ddagger_{298K} = 16,0$ kcal·mol⁻¹; $\Delta H^\ddagger = 14,3$ kcal·mol⁻¹; $\Delta S^\ddagger = -5,8$ cal·K⁻¹·mol⁻¹ pro **7**. Tyto parametry jsou také ve shodě s hodnotami určenými z DFT kalkulací (Tabulka 1).

Analogickým případem jsou produkty vzniklé reakcí ArSb v toluenu při pokojové teplotě s ferrocenyl-substituovanými CN cheláty palladia a platiny [RPd(μ -Cl)]₂ nebo [RPtCl(dmsO)], kde R = Fc- η^5 -C₅H₅][η^5 -C₅H₃-2-(CH₂NMe₂)]. Po zpracování byly izolovány odpovídající komplexy [RMCl(ArSb)] ve formě červených krystalů sloučeniny **8** (M = Pd) a sloučeniny **9** (M = Pt) ve vysokém výtěžku 87, resp. 91 % (Schéma 35). Oproti předchozím sloučeninám vykazují sloučeniny **8** a **9** dobrou rozpustnost pouze v chlorovaných rozpouštědlech (CH₂Cl₂, CHCl₃).

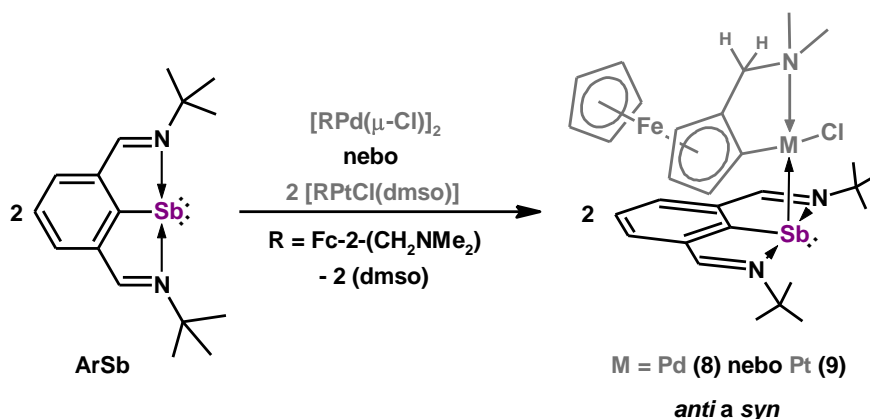
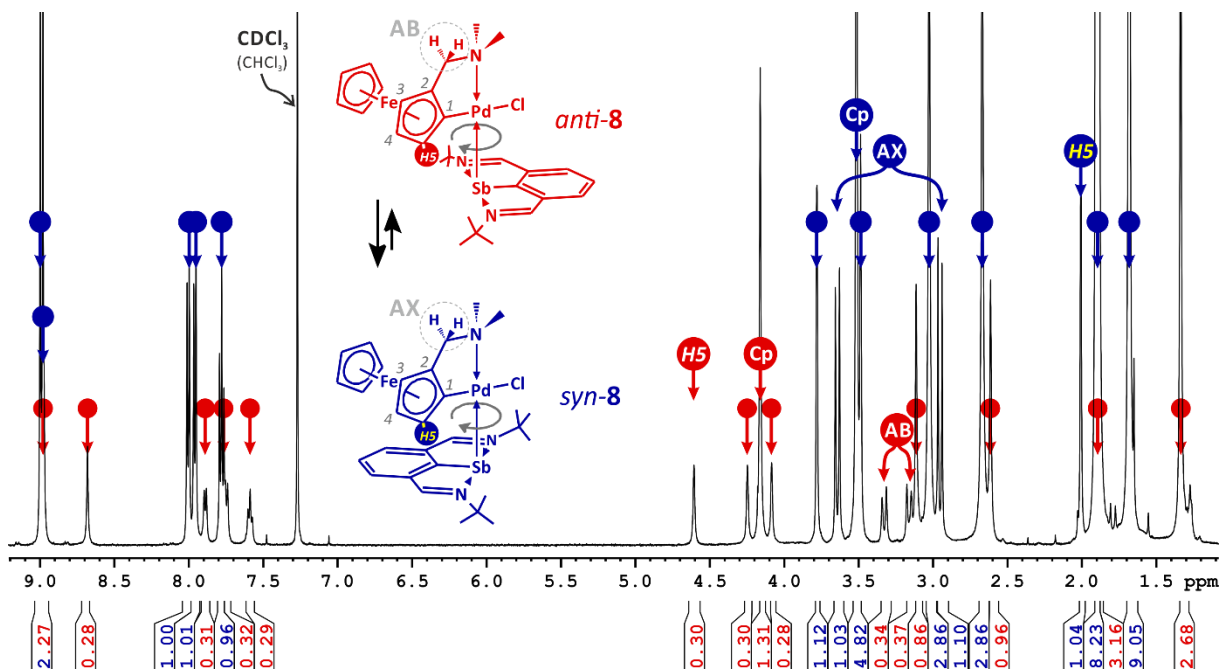


Schéma 35 Příprava komplexních sloučenin **8** a **9**.

Sloučeniny **8** a **9** tvoří také rotamery v roztoku, a to *anti/syn-8* a *anti/syn-9* (Obrázek 14) a obsahují v ¹H a ¹³C(¹H) NMR spektrech dvě sady signálů, které jsou více komplexní kvůli přítomnosti planárně-chirálního ferrocenylového fragmentu. Skupiny CH=N pincerového ligandu obou rotamerů jsou tak neekvivalentní navzájem a je možné pozorovat dokonce čtyři singlety s posuny v intervalu $\delta(^1H) = 8,64 - 9,00$ ppm pro *anti/syn-8* i pro *anti/syn-9*; a $\delta(^{13}C) = 157,5 - 160,5$ ppm pro *anti/syn-8* i pro *anti/syn-9*. Skupiny (CH₃)₂N jsou zastoupeny také čtyřmi singlety u obou sloučenin s posuny $\delta(^1H) = 2,61 - 3,22$ ppm pro *anti/syn-8* i pro *anti/syn-9*; $\delta(^{13}C) = 50,0 - 52,8$ ppm pro *anti/syn-8* i pro *anti/syn-9*. Signály CH₂N jsou součástí AX nebo AB spinového systému s posuny $\delta(^1H) = 3,15/3,16$ a $3,32/3,33$ ppm (AB spinový systém, ²J_{HH} = 14,6/14,2 Hz) pro *anti-8/9*; $\delta(^1H) = 2,95/2,99$ a $3,64/3,60$ ppm (AX spinový systém, ²J_{HH} = 13,7 Hz) pro *syn-8/9*. Dva signály této skupiny jsou také pozorovány v ¹³C(¹H) NMR spektrech s posuny $\delta(^{13}C) = 64,2 - 66,8$ ppm pro *anti/syn-8* i pro *anti/syn-9*.

Stejně jako v předchozích případech byla měřena ^1H VT-NMR spektra směsí *anti/syn-8* i *anti/syn-9* v CDCl_3 . V dostupném teplotním rozmezí nebylo dosaženo koalescence, ale pouze výrazného rozšíření signálů. Na základě této skutečnosti bylo použito vysokovroucí rozpouštědlo $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$. Ani přesto však nebylo dosaženo koalescence, neboť docházelo pouze k postupnému nereversibilnímu rozkladu vzorku.



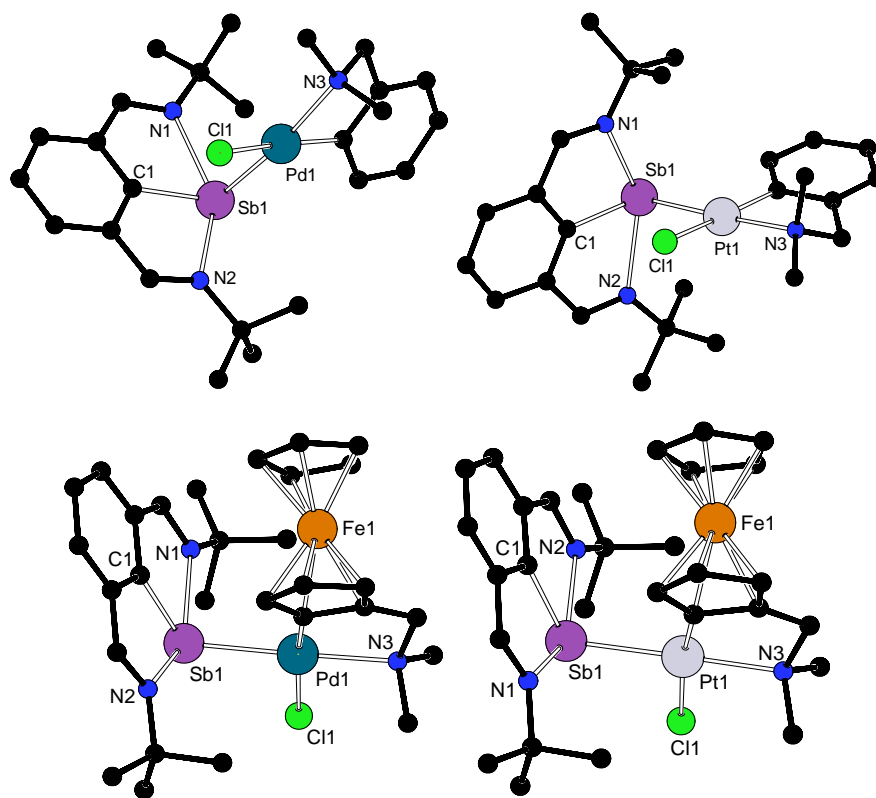
Obrázek 14 Pozorování *syn-* a *anti-*rotamerů v ^1H NMR spektru (500,20 MHz, 294 K, CDCl_3) sloučeniny **8**.

Analogicky ke sloučeninám *syn-6* a *syn-7* dochází i u sloučenin *syn-8* a *syn-9* k ovlivňování Cp' kruhu ferrocenyly anizotropním efektem aromatického kruhu ArSb ligandu. Protony $\text{Cp}'\text{-H5}$ situované nad aromatickým kruhem ligandu jsou výrazně posunuty k vyšším polím [$\delta(^1\text{H}) = 4,60$ ppm pro *anti-8* vs. 2,00 ppm pro *syn-8*; $\delta(^1\text{H}) = 4,54$ ppm pro *anti-9* vs. 2,02 ppm pro *syn-9*] (Obrázek 14).

Tyto hodnoty jsou opět v dobré shodě s DFT kalkulacemi pro ^1H NMR posuny $\text{Cp}'\text{-H5}$ protonů: 4,29/1,84 pro *anti/syn-8* a 4,30/1,96 pro *anti/syn-9* (vše na úrovni B3LYP/TZVP). Oproti sloučenině **6** a **7** je vzájemný poměr rotamerů *anti/syn-8* a *anti/syn-9* opačný (0,3:1 a 0,4:1), což je opět potvrzeno DFT kalkulacemi (Tabulka 1). V případě sloučenin **8** a **9** jsou tedy preferovány *syn*-rotamery, což je zřejmě způsobeno repulzí ferrocenylového zbytku a dvou *t*Bu skupin vedoucích k destabilizaci *anti*-rotamerů. Tato skutečnost se projevuje také v rentgenostrukturální analýze.

Vhodný monokrystalický materiál pro rentgenostrukturní analýzu byl získán rekrystalizací z thf roztoku při -30 °C pro sloučeninu **6** a ze směsi toluen/hexan při -30 °C pro sloučeninu **7** (Obrázek 15). Obě sloučeniny krystalizují v prostorové grupě *P*-1, a to ve formě *anti*-rotamerů. V elementární buňce mají obě sloučeniny obsaženy dvě nezávislé molekuly, které jsou si strukturně velmi blízké (a nejedná se tedy o přítomnost obou rotamerů). Monokrystalický materiál sloučeniny **8** a **9** byl získán z nasyceného roztoku toluenu při 5 °C. Obě sloučeniny krystalizují jako solvát s toluenem v centrosymetrické prostorové grupě *P*2₁/*c* jako racemát, a to ve formě *syn*-rotamerů. Krystalografické parametry jsou uvedeny v Příloze 2. Boční koordinace ArSb ligandu ve sloučeninách **6** – **9** se odráží v C1–Sb1–M1 (M1 = Pt1 nebo Pd1) úhlech v rozmezí 103,21(17)° – 116,1(3)°. Aromatický kruh ArSb ligandu je orientován k atomu C11 ve struktuře *anti*-**6** a *anti*-**7**, zatímco v *syn*-**8** a *syn*-**9** je orientován k ferrocenylovému zbytku. Atom Sb se opět nachází v kavitě pincerového ligandu s intramolekulárními interakcemi N→Sb v rozmezí 2,330(10) – 2,465(9) Å. Navíc se ve všech sloučeninách nachází v *trans* pozici k atomu N3, mezivazebné úhly Sb1–M1–N3 (M1 = Pt1 nebo Pd1) jsou v rozmezí 166,26(14) – 176,9(2)°.

Atomy palladia (*anti*-**6** a *syn*-**8**) a platiny (*anti*-**7** a *syn*-**9**) jsou v rámci očekávaného čtvercově-planárního koordinačního okolí součástí pevného CN chelátového kruhu. Vazebné vzdálenosti Pd1–N3 {2.180(5) Å [2,172(5) Å pro druhou nezávislou molekulu] v *anti*-**6** a 2.207(8) Å v *syn*-**8**} a Pt1–N3 {2.153(5) Å [2,150(5) Å pro druhou nezávislou molekulu] v *anti*-**7** a 2.173(9) Å v *syn*-**9**} se blíží $\Sigma_{\text{kov}}(\text{N-M}) = 1,91 \text{ \AA}^{31}$ (M = Pd) a 1,94 Å (M = Pt), což naznačuje silné intramolekulární interakce, které jsou srovnatelné s hodnotami typicky nacházenými v příbuzných CN chelátech palladia a platiny.⁴⁷ Vazebná vzdálenost Sb1–Pd1 2,5363(6) Å [2,5227(6) Å pro druhou nezávislou molekulu] v *anti*-**6** a 2,541(4) Å v *syn*-**8** je významně kratší než $\Sigma_{\text{kov}}(\text{Sb-Pd}) = 2,60 \text{ \AA}^{31}$ ale srovnatelná s hodnotami pro [RPdCl(Ph₃Sb)], kde R = C₆H₄-2-(CH₂NMe₂), 2,5063(3) Å; nebo R = Fe[η⁵-C₅H₅][η⁵-C₅H₃-2-(CH₂NMe₂)], 2,4853(5) Å.⁴⁸ Podobně vazebné vzdálenosti Sb1–Pt1 2,5179(6) Å [2,5291(6) Å pro druhou nezávislou molekulu] v *anti*-**7** a 2,5346(7) Å v *syn*-**9** jsou kratší než $\Sigma_{\text{kov}}(\text{Sb-Pt}) = 2,63 \text{ \AA}^{31}$ ale jsou srovnatelné s hodnotami pro sloučeninu **4** a *anti*-**5**.

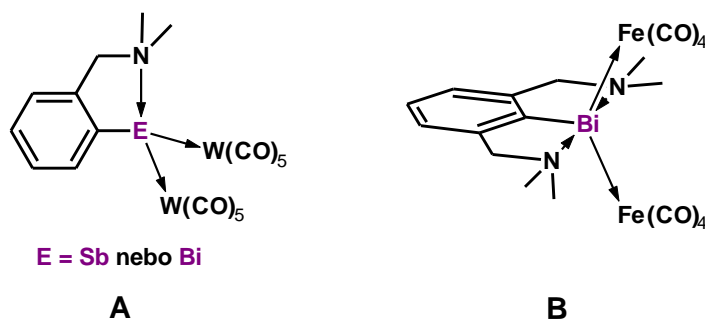


Obrázek 15 Molekulová struktura sloučenin *anti-6* (nahore vlevo), *anti-7* (nahore vpravo), *syn-8* (dole vlevo) a *syn-9* (dole vpravo). Vodíkové atomy a molekula toluenu (*syn-8* a *syn-9*) byly pro přehlednost vynechány. Druhá nezávislá molekula sloučenin *syn-6* a *syn-7* obsažená v elementární krystalové buňce není v obou případech zobrazena.

Elektrochemické chování sloučenin **8** a **9** obsahujících redoxně aktivní ferrocenylový fragment bylo studováno cyklickou voltametrií (v CH_2Cl_2 s 0,1M $\text{Bu}_4\text{N}[\text{PF}_6]$, GC pracovní elektroda). Cyklické voltamogramy sloučenin **8** a **9** jsou si navzájem velmi podobné a v anodické oblasti se nejprve u obou sloučenin nachází reversibilní redoxní proces, který je řízen difuzí a koresponduje s jedno-elektronovým procesem. Tento děj odpovídající oxidaci substituovaného ferrocenu na odpovídající ferrocenium probíhá značně jednodušeji než oxidace nesubstituovaného ferrocenu, a to při -0,33 V (**8**) a -0,42 V (**9**) (vs. Ag/AgCl). To znamená, že ArSb ligand je poměrně silně elektron-donující. Druhá oxidace pozorovaná při +0,69 V (**8**) a +0,76 V (**9**) je nereverzibilní a vede ke vzniku dekompozičních produktů.

Ve všech doposud diskutovaných komplexech s různými přechodnými kovy je vazba mezi atomem antimonu a přechodného kovu zprostředkována volným elektronovým párem *p*-typu na antimonu, přičemž elektronový pár *s*-typu zůstává

inertní. Z toho vyplývá, že stibinidin preferuje tvorbu 1:1 komplexů. Je známo pouze několik případů, kdy těžší pniktinidin tvoří můstek mezi dvěma přechodnými kovy, a chová se tedy jako čtyř-elektronový donor. Mezi řídké příklady patří komplex, který vznikl reakcí tetramerního CN-chelatovaného stibinidinu a bismutinidinu s $[W(CO)_5(thf)]$ (Obrázek 16, A). Při této reakci dochází k monomerizaci za vzniku komplexů v poměru 1:2 $\{[W(CO)_5]_2[\mu-(C_6H_4-2-(CH_2NMe_2)E)]\}$, kde E = Sb nebo Bi.^{6a,49} Dalším příkladem je komplex $\{[Fe(CO)_4]_2[\mu-(C_6H_3-2,6-(CH_2NMe_2)_2Bi)]\}$ (Obrázek 16, B), který byl připraven pouze jako minoritní vedlejší produkt, přičemž jeho syntézy v rozumném výtěžku nelze docílit, neboť hlavním produktem je komplex obsahující pouze jeden atom železa, tj. $\{[Fe(CO)_4][C_6H_3-2,6-(CH_2NMe_2)_2Bi]\}$.⁵⁰



*Obrázek 16 Pniktinidin jako čtyř-elektronový donor tvořící můstek
pro dva přechodné kovy*

Na základě těchto výsledků je patrné, že kontrolovaná příprava komplexů, kde by stibinidin nebo bismutinidin sloužil jako můstkový ligand (čtyř-elektronový donor), je prakticky neznámá. Během našich pokusů s různými komplexy přechodných kovů se ukázalo, že dimerní komplexy palladia(II), které obsahují allylový ligand, poskytují při reakci s ArSb poměrně neočekávaně právě komplexy, kde atom antimonu slouží jako čtyř-elektronový donor. Jak již bylo zmíněno dříve, pokusy s ArBi vedly pouze ke vzniku elementárního palladia a směsi dalších rozkladných produktů.

Na základě výše uvedené skutečnosti vedla cílená reakce stibinidinu ArSb s jedním ekvivalentem dimerního komplexu $[Pd(\eta^3-C_3H_5)(\mu-Cl)]_2$ v thf při pokojové teplotě ke vzniku komplexu **10** $[(Pd(\eta^3-C_3H_5)Cl)_2(\mu-ArSb)]$ izolovaného ve formě žlutých krystalů s výtěžkem 95 % (Schéma 36). Opravdu tedy došlo ke vzniku požadovaného komplexu v poměru 1:2.

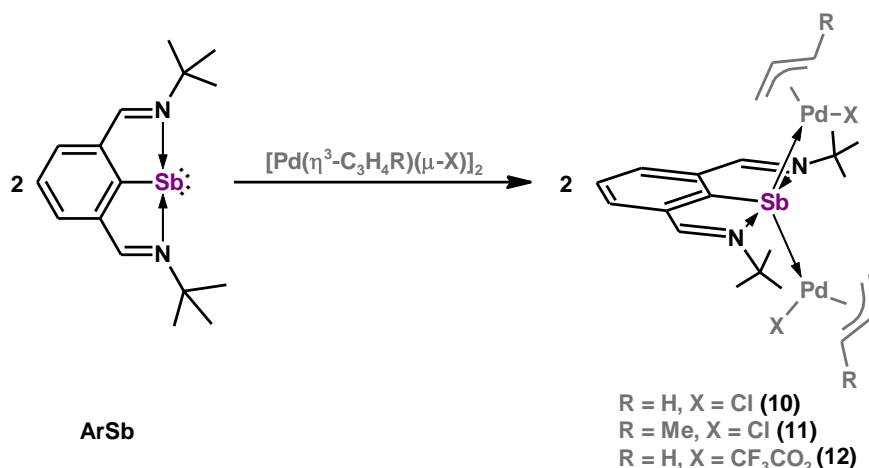


Schéma 36 Příprava komplexních sloučenin 10 – 12.

K prokázání obecného charakteru tohoto postupu byly provedeny reakce s komplexy $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{Me})(\mu\text{-Cl})]_2$ a $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\mu\text{-CF}_3\text{CO}_2)]_2$ za vzniku analogických sloučenin **11** a **12** ve formě žlutých a žlutooranžových krystalů s výtěžkem 91, resp. 80 % (Schéma 36). Sloučeniny **10** – **12** jsou dobře rozpustné v thf či CH₃CN a omezeně rozpustné v benzenu. Jsou stabilní jako pevné látky v inertní atmosféře po dobu měsíců, v roztoku však dochází (především při zahřívání) k rozkladu za vzniku elementárního palladia.

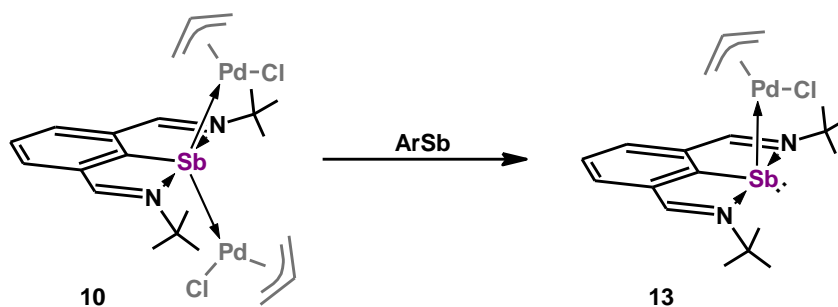


Schéma 37 Příprava komplexní sloučeniny 13.

Byla studována také možnost přípravy komplexu 1:1, a tedy komplex $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Me})(\mu\text{-Cl})]_2$ byl podroben reakci v thf se dvěma ekvivalenty stibinidinu, přičemž skutečně vznikal očekávaný komplex **13** $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{Cl})(\text{ArSb})]$ ve formě oranžových krystalů. Později se však ukázalo, že lepších výtěžků (93 %) lze dosáhnout reakcí již připraveného komplexu **10** s dalším ekvivalentem stibinidinu (Schéma 37). Sloučenina **13** je dobře rozpustná v thf a omezeně rozpustná v benzenu. Podobně jako

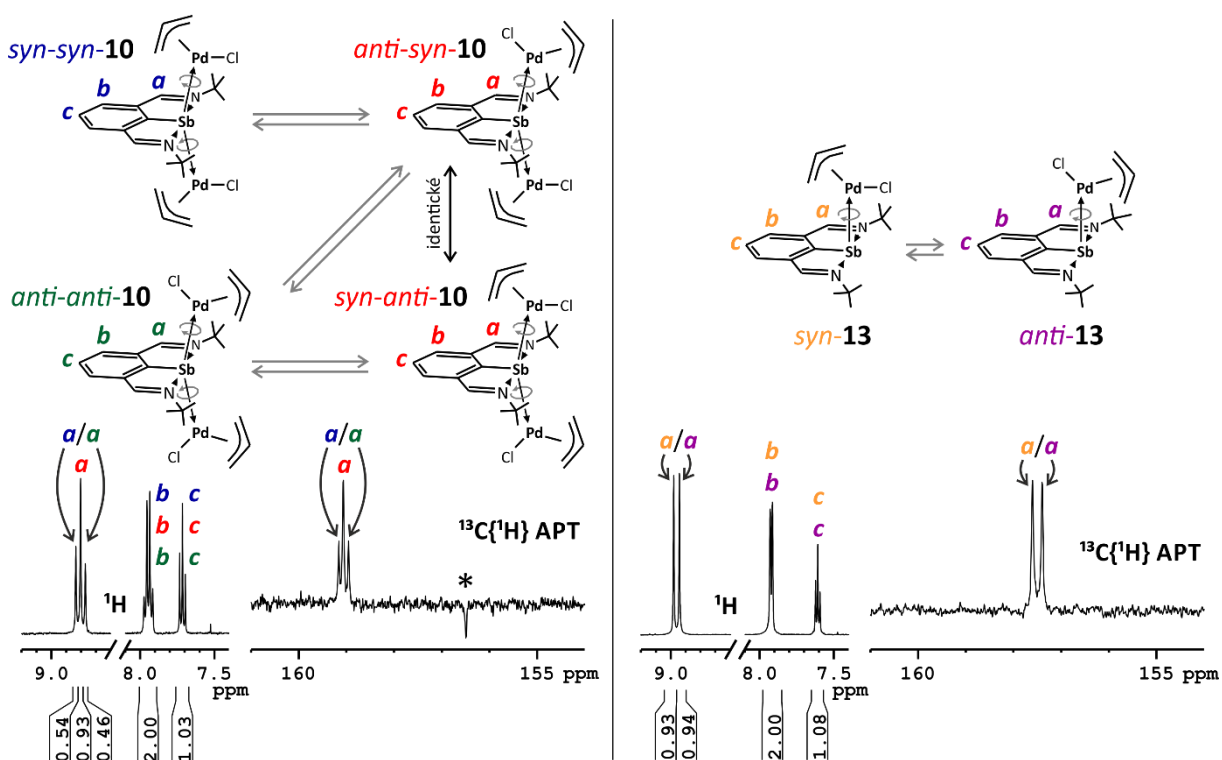
u předchozích komplexů vykazuje pouze omezenou stabilitu v roztoku, je však stabilní v pevném stavu.

Složení sloučenin **10** – **13** bylo jednoznačně stanoveno pomocí ESI-MS s hmotnostní odchylkou pod 5 ppm. Hmotnostní spektra měřená v plném rozsahu v pozitivním módu obsahovala signály charakteristických iontů $[M - Cl]^+$ (**10** a **11**) nebo $[M - CF_3COO]^+$ (**12**) při m/z 692,9457; m/z 720,9748 a m/z 770,9611. Naproti tomu spektrum sloučeniny **13** obsahovalo signál nejvíce zastoupeného iontu vzniklého odštěpením allylového fragmentu $[M - C_3H_5]^+$ při m/z 504,9643 spolu s protonovanou molekulou $[M + H]^+$ při m/z 547,0089.

Všechny sloučeniny byly charakterizovány pomocí 1H a $^{13}C\{^1H\}$ NMR spektroskopie v CD_3CN . Spektra sloučenin **10** – **12** obsahují očekávané signály pro pincerový ligand s typickými singlety pro $CH=N$ skupiny v úzkém rozmezí $\delta(^1H) = 8,98 - 9,10$ ppm a $\delta(^{13}C) = 160,0 - 161,9$ ppm. V případě sloučeniny **12** byly pro CF_3CO_2 skupinu v $^{13}C\{^1H\}$ NMR spektru nalezeny dva kvartety s posuny $\delta(^{13}C) = 118,2$ ($^1J_{CF} = 295,4$ Hz) pro CF_3 a $160,7$ ppm ($^2J_{CF} = 33,0$ Hz) pro CO_2 a v ^{19}F NMR spektru singlet s posunem $-74,8$ ppm. Odpovídající allylové substituenty byly ve spektrech pro sloučeniny **10** – **12** pozorovány v očekávaném celkovém integrálním poměru vůči ArSb tj. 2:1 (ArSb), zatímco pro sloučeninu **13** v poměru 1:1.

Z důvodu relativně nízké rozpustnosti sloučeniny **10** v CD_3CN byla provedena 1H a $^{13}C\{^1H\}$ NMR měření také v $CDCl_3$, čímž byla zjištěna zajímavá skutečnost. Oproti předchozím měřením byly nyní pozorovány tři sady signálů pro pincerový ligand v poměru 1:1:2 (Obrázek 17). Analogická spektra byla naměřena také pro sloučeniny **11** a **12**, zatímco v případě sloučeniny **13** v $CDCl_3$ se v NMR spektrech nacházely dvě sady signálů v poměru 1:1. Toto chování se podobá sloučeninám **5** – **9**, a bylo proto přisouzeno existenci rotamerů vzniklých na základě různé vzájemné orientace Ar pincerového ligandu a allylového ligandu na atomu palladia. Z důvodu nízké stability studovaných komplexů při zvýšených teplotách však nebylo možné uskutečnit VT-NMR měření, neboť se ireversibilně rozkládají za vzniku elementárního palladia a $ArSbCl_2$.

Pravděpodobné rotamery sloučenin **10** a **13** tak byly studovány pouze teoreticky pomocí DFT výpočtů* na úrovni M06/def2-tzvp. Ukázalo se, že energetické rozdíly rotamerů jednotlivých sloučenin jsou skutečně velice malé [$\Delta E(\text{anti-13}/\text{syn-13}) = 3,1 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta E(\text{anti-anti-10}/\text{syn-anti-10}) = 3,5 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ a $\Delta E(\text{syn-syn-10}/\text{syn-anti-10}) = 3,5 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$]. Dá se tedy říci, že vypočítané hodnoty rozdílů Gibbsových volných energií mezi rotamery jsou velmi malé, což je plně v souladu s výše uvedenou domněnkou navrženou na základě pozorování v NMR spektrech.

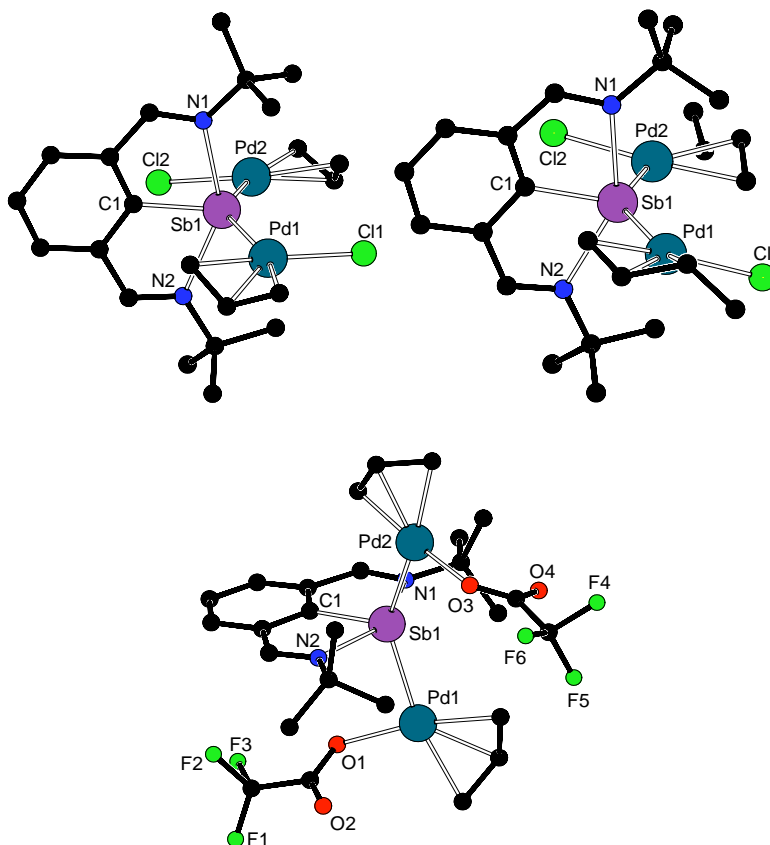


Obrázek 17 Pozorování rotamerů v ^1H NMR (500,20 MHz, 294 K) a $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ APT NMR (125,78 MHz, 294 K) spektrech sloučenin **10** (vlevo) a **13** (vpravo) v CDCl_3 .

Vhodné monokrystaly byly obdrženy rekrystalizací z benzenu a totální molekulové struktury sloučenin **10** – **13** v pevné fázi byly získány pomocí rentgenostrukturní analýzy. Krystalografické parametry jsou uvedeny v Příloze 3. Většina těchto sloučenin krystalizuje jako solvát, a to v prostorové grupě $P2_1/c$ (**10** a **13**) a v grupě $Pca2_1$ (**11** a **12**). Sloučeniny **11** a **13** obsahují v elementární buňce dvě strukturálně blízké nezávislé molekuly.

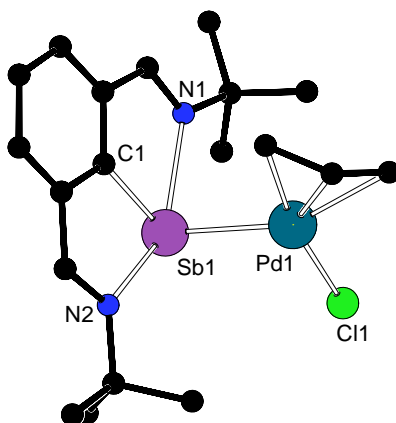
* Teoretické výpočty byly vypracovány ve spolupráci se skupinou doc. Uhlíka z Univerzity Karlovy v Praze a jsou zde uvedeny pouze pro doplnění. Bližší informace jsou uvedeny v části Příloha 3 této disertační práce.

Molekulové struktury sloučenin **10** – **12** jsou si velmi podobné a atom Sb můstkují dva atomy Pd téměř zcela symetricky (Obrázek 18). Mezivazebné úhly Pd1–Sb–Pd2 jsou v rozmezí 137,88(4) – 140,99(4)° a úhly C1–Sb1–Pd1 jsou v rozmezí 106,5(3) – 114,1(3)°, což odpovídá představě o hybridizaci s účastí atomových orbitalů *s* a *p*, viz dále. Ve všech studovaných sloučeninách je atom Sb efektivně koordinován pincerovým ligandem a vazebné vzdálenosti N→Sb poukazují na silnou intramolekulární interakci s hodnotami v úzkém rozmezí 2,360(2) – 2,432(2) Å, jak tomu bylo již u výše uvedených komplexů. Mezivazebné úhly N1–Sb–N2 v rozmezí 145,46(11) – 147,1(3)° odpovídají pseudo-meridionální koordinaci pincerového ligandu. Vazebné vzdálenosti Sb–Pd se nacházejí v intervalu 2,5585(5) – 2,6610(11) Å a velmi dobře odpovídají jednoduché vazbě [$\Sigma_{\text{kov}}(\text{Sb-Pd}) = 2.60 \text{ \AA}$]³¹ a jsou jen nepatrně prodloužené ve srovnání se sloučeninami **6** [2,5363(6) Å] a **8** [2,541(4) Å] viz strana 52.



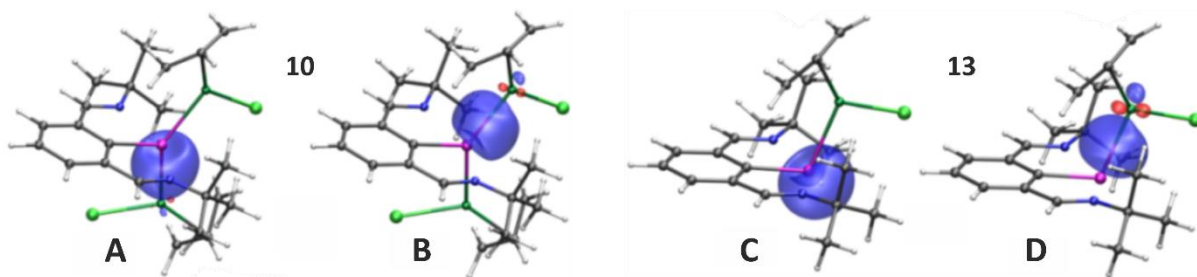
*Obrázek 18 Molekulová struktura sloučenin **10** (nahore vlevo), **11** (nahore vpravo) a **12** (dole). Vodíkové atomy a molekula benzenu byly pro přehlednost vynechány ve všech případech. Ve strukturách je zobrazena pouze jedna pozice disorderovaných allyl (**11** a **12**), tBu a CF₃ (**12**) skupin. Druhá nezávislá molekula sloučeniny **11** obsažená v elementární krystalové buňce není zobrazena.*

Naproti tomu ve sloučenině **13** je k atomu antimonu koordinován pouze jeden atom palladia a vazebná vzdálenost Sb–Pd je 2,5871(5) Å [2,5585(5) Å pro druhou nezávislou molekulu], což je srovnatelné se sloučeninami **10** – **12** (Obrázek 19). Hodnota mezivazebného úhlu C1–Sb1–Pd1 104,66(14)° [110,22(15)° pro druhou nezávislou molekulu] odpovídá boční koordinaci ligandu ArSb, analogicky k doposud připraveným komplexům 1:1 (Sb:M).



Obrázek 19 Molekulová struktura sloučeniny 13. Vodíkové atomy byly pro přehlednost vynechány. Ve struktuře je zobrazena pouze jedna pozice disorderovaných allyl a tBu skupin. Druhá nezávislá molekula sloučeniny 13 obsažená v elementární krystalové buňce není zobrazena.

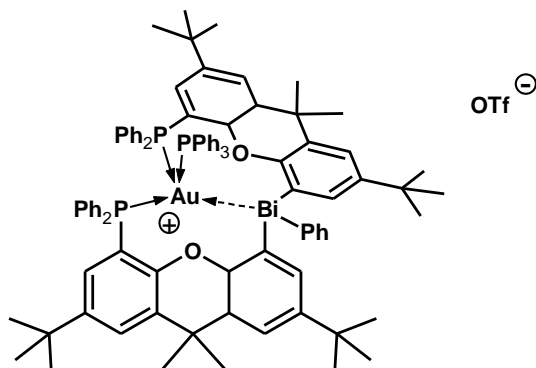
Podobně jako v předchozích komplexech je ve vazbě Sb–Pd u sloučeniny **13** předpokládáno zapojení volného elektronového páru *p*-typu na atomu Sb. Ve sloučeninách **10** – **12** však stibinidin vystupuje jako čtyř-elektronový ligand a vazebná situace ligandu ArSb bude v tomto případě jiná. Byly proto provedeny teoretické výpočty pro sloučeninu **10** a **13** pomocí analýzy Natural bond orbital (NBO, Obrázek 20). Ve výchozím stibinidinu má atom Sb dva volné elektronové páry, kdy jeden má převážně *s*-charakter (83 % *s*) a druhý čistě *p*-charakter (100 % *p*). Ve sloučenině **13**, kde dochází ke koordinaci pouze jednoho atomu Pd, je vazba Sb–Pd tvořena překryvem $sp^{5,25}$ hybridního orbitalu z atomu Sb a $sp^{0,5d^{0,67}}$ hybridního orbitalu z atomu Pd, přičemž volný pár na Sb má *s*-charakter (71 % *s*). Ve struktuře sloučeniny **10**, kde jsou koordinovány dva atomy Pd, se na atomu Sb nenachází žádný volný elektronový pár, dochází však ke vzniku takřka dvou analogických hybridních orbitalů ($sp^{1,68}$, resp. $sp^{1,56}$) a jejich překryvem s hybridním orbitalem ze dvou atomů Pd ($sp^{0,80d^{0,63}}$, resp. $sp^{1,03d^{0,61}}$) vznikají dvě vazby Sb–Pd.



Obrázek 20 NBO analýza koordinačního okolí atomu Sb v komplexech **10** a **13** (povrch orbitalů je vykreslen při elektronové hustotě 0,03 a.u.): dva ekvivalentní Sb–Pd vazebné orbitály v **10** (A, B), volný elektronový pár (*s*-typu) v **13** (C) a Sb–Pd vazebný orbital v **13** (D).

3.2.3. Komplexy s přechodnými kovy 11. skupiny

Koordinační chemie zlatných sloučenin je rozsáhle studovaná především díky širokému využití těchto sloučenin v katalýze a organické chemii.⁵¹ Jejich komplexy s lehčími pniktogeny v oxidačním stavu *+III* jsou poměrně známé, avšak existuje jen několik příkladů s interakcí Sb(III)→Au(I).⁵² Komplexy obsahující dativní vazbu Bi(III)→Au(I) byly až donedávna neznámé, první sloučenina s touto interakcí byla publikována až v roce 2017 (Obrázek 21). V tomto případě je však vzájemná koordinace vynucena geometrií použitých ligandů a vazebná vzdálenost Bi–Au s hodnotou 3,18 Å je poměrně slabá s ohledem na $\Sigma_{\text{kov}}(\text{Au–Bi}) = 2,75 \text{ \AA}$.³¹ Důvodem je pravděpodobně snížená Lewisovská kyselost atomu Au způsobená fosfinovým ligandem spolu se sterickými důvody.⁵³ Naším dalším cílem tedy bylo prostudovat schopnost těžších pniktinidinů koordinovat zlatné komplexy za vzniku Sb(I)→Au(I), příp. Bi(I)→Au(I) interakce.



Obrázek 21 Příklad sloučeniny s dativní vazbou Bi(III)→Au(I)

Stibinidin ArSb byl v toluenu při pokojové teplotě podroben reakci s $[\text{AuCl}(\text{Me}_2\text{S})]$, přičemž po 20 minutách byl odfiltrován vysrážený komplex $[\text{AuCl}(\text{ArSb})]$ (**14**) ve formě žlutého prášku s výtěžkem 86 % (Schéma 38). Tato sloučenina je dobře rozpustná v chlorovaných rozpouštědlech (CH_2Cl_2 , CHCl_3) a nerozpustná v aromatických rozpouštědlech (toluen, benzen). V pevném stavu může být uchovávána po dobu několika týdnů pod inertní atmosférou při $-30\text{ }^\circ\text{C}$, v roztoku chloroformu nebo dichlormethanu se však postupně rozkládá za vzniku elementárního zlata a ArSbCl_2 . Analogická reakce bismutinidinu vede k okamžité redukci výchozího zlatného komplexu a vzniku ArBiCl_2 .

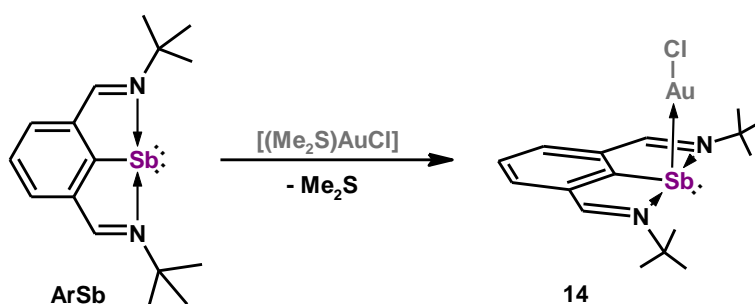


Schéma 38 Příprava komplexní sloučeniny 14.

^1H a $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spektra v CDCl_3 obsahují očekávanou jednu sadu signálů pro pincerový ligand s charakteristickým posunem skupin $\text{CH}=\text{N}$ $\delta(^1\text{H}) = 8,92\text{ ppm}$ a $\delta(^{13}\text{C}) = 159,6\text{ ppm}$.

Pro zvýšení stability produktu a omezení rozkladu za vzniku ArSbCl_2 byla provedena reakce stibinidinu v benzenu při pokojové teplotě s tetramerním komplexem $[\text{Au}(\text{C}\equiv\text{CPh})]_4$ za vzniku iontového komplexu $[\text{Au}(\text{ArSb})_2]^+[\text{Au}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2]^-$ (**15**) ve formě žlutých krystalů s výtěžkem 85 % (Schéma 39). Tento komplex vykazuje lepší stabilitu v pevném stavu ve srovnání se sloučeninou **14**, nicméně v roztoku dochází opět k pomalé dekompozici. Rozpustnost je dobrá v thf a chlorovaných rozpouštědlech (CH_2Cl_2 , CHCl_3). Reakcí tetramerního komplexu s bismutinidinem došlo opět jen k okamžitému vzniku elementárního zlata spolu s komplikovanou směsí vedlejších produktů.

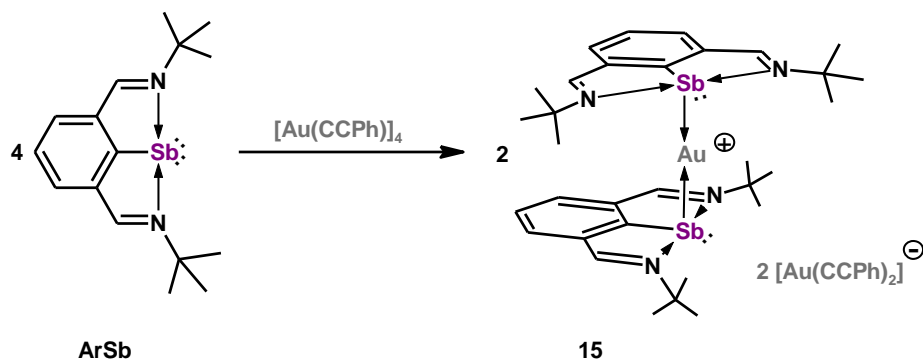


Schéma 39 Příprava komplexní sloučeniny **15**.

Složení sloučeniny **15** bylo jednoznačně určeno pomocí ESI-MS s hmotnostní odchylkou pod 7 ppm. Získané charakteristické hmotnostní spektrum obsahuje dva komplementární ionty, a to kladně nabitou kationtovou část $[(\text{ArSb})_2\text{Au}]^+$ při m/z 925,1431 a záporně nabitou aniontovou část $[(\text{PhCC})_2\text{Au}]^-$ při m/z 399,0456. Přítomnost aniontu ve sloučenině **15** byla potvrzena také vibračními spektry. IČ spektrum obsahuje mimo jiné jeden pás při 2104 cm^{-1} a Ramanovo spektrum jeden pás při 2109 cm^{-1} , což potvrzuje jeho lineární centrosymetrickou geometrii.

V ^1H a $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spektrech v CDCl_3 je analogicky možné pozorovat jednu sadu signálů ArSb ligandu s posuny $\text{CH}=\text{N}$ skupin $\delta(^1\text{H}) = 9,00\text{ ppm}$ a $\delta(^{13}\text{C}) = 159,6\text{ ppm}$. Aromatická část spekter obsahuje také odpovídající signály fenylové skupiny v očekávaném integrálním poměru potvrzující přítomnost kompenzujícího aniontu $[\text{Au}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2]^-$. Signály kvarterních uhlíků $\text{C}\equiv\text{C}$ vazby však nebyly v odpovídajících $\delta(^{13}\text{C}\{^1\text{H}\})$ NMR spektrech pozorovány. Z toho důvodu bylo uskutečněno měření také v $\text{thf}-d_8$. Oproti předchozím spektrům byl nově detekován signál při $\delta(^{13}\text{C}) = 102,6\text{ ppm}$, který na základě znalosti analogického aniontu v komplexu $[\text{nBu}_4\text{N}]^+[\text{Au}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2]^-$ byl přiřazen atomu uhlíku $\text{C}\equiv\text{CAu}$.⁵⁴

Karbenové ligandy jsou známy svojí schopností stabilizovat nejrůznější komplexy zlatné, z tohoto důvodu byly využity i v této studii. Studované pniktinidiny byly tedy při pokojové teplotě v thf podrobeny reakci se zlatným komplexem $[\text{Au}(\text{IPr})(\text{MeCN})]^+[\text{BF}_4]^-$ [kde IPr = 1,3-bis(2,6-diisopropylfenyl)-1,3-dihydro-2H-imidazol-2-yliden], což skutečně vedlo ke vzniku požadovaných komplexů $[\text{Au}(\text{IPr})(\text{ArE})]^+[\text{BF}_4]^-$, kde E = Sb (**16**) a Bi (**17**) ve formě žlutého a bílého prášku s výtěžkem 92, resp. 71 % (Schéma 40).

V tomto případě došlo poprvé ke vzniku také stabilního bismutinidinového komplexu. Obě sloučeniny jsou dobře rozpustné v thf.

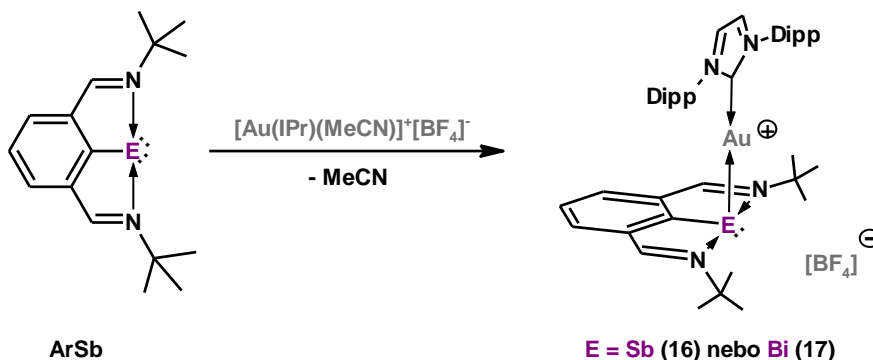


Schéma 40 Příprava komplexních sloučenin 16 a 17.

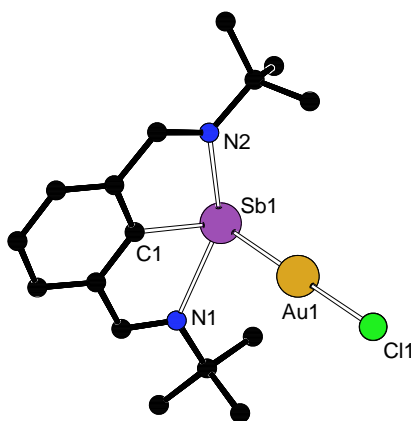
Oba komplexy byly měřeny také s pomocí ESI-MS s hmotnostní odchylkou pod 7 ppm. Hmotnostní spektrum obsahuje dva komplementární ionty. V pozitivním módu byly pozorovány ionty odpovídající elementárnímu složení kationtu [(ArE)Au(IPr)]⁺, kde E = Sb nebo Bi, při m/z 949,3431 a 1037,4188, zatímco přítomnost aniontu [BF₄]⁻ byla potvrzena v negativním módu při m/z 87,0029 a 87,0040.

Charakterizace sloučenin **16** a **17** v roztoku proběhla pomocí ¹H a ¹³C{¹H} NMR spektroskopie v thf-*d*₈. Byla pozorována jedna sada signálů pro pincerový ligand včetně signálu pro CH=N skupinu $\delta(^1\text{H}) = 9,13$ a $9,51$ ppm a $\delta(^{13}\text{C}) = 162,3$ a $167,7$ ppm. Přítomnost karbenového ligandu bylo možné potvrdit pomocí signálů typických pro Dipp skupiny v odpovídajícím integrálním poměru spolu s IPr-CH skupinou s posunem $\delta(^1\text{H}) = 7,53$ a $7,56$ ppm a $\delta(^{13}\text{C}) = 125,1$ a $126,2$ ppm. ¹³C{¹H} NMR spektra obsahují také signál karbenového uhlíku s $\delta(^{13}\text{C}) = 197,2$ a $217,3$ ppm. Obě tyto hodnoty jsou významně posunuty k nižším polím ve srovnání s hodnotou pro výchozí komplex [Au(IPr)(MeCN)]⁺[BF₄]⁻ [$\delta(^{13}\text{C}) = 165,9$ ppm]⁵⁵ a [AuCl(IPr)] [$\delta(^{13}\text{C}) = 175,1$ ppm].⁵⁶ Z literatury je známo, že hodnota $\delta(^{13}\text{C})$ karbenového uhlíku se snižuje, jakmile se zvyšuje Lewisovská kyselost vazebného partnera.⁵⁷ Za dva extrémní příklady je tedy možné považovat protonovanou formu karbenu IPr·HCl [$\delta(^{13}\text{C}) = 132,2$ ppm]⁵⁶ a volný karben IPr [$\delta(^{13}\text{C}) = 220,6$ ppm].⁵⁸ Kationty sloučenin **16** a **17** se se svými $\delta(^{13}\text{C})$ posuny blíží hodnotě volného karbenu, což naznačuje velmi dobré elektron-donorové vlastnosti pniktinidinů, a to především bismutinidinu. Ten evidentně velmi efektivně donuje

elektronovou hustotu na atom zlata, což vede k jistému oslabení vazby zlatného iontu s karbenovým ligandem, tedy alespoň na základě výše uvedených NMR dat.

Vhodný monokrystalický materiál byl získán rekrystalizací ze směsi CH₂Cl₂/toluen v případě sloučeniny **14** (Obrázek 22) a z thf při -30 °C pro sloučeniny **15** – **17** (Obrázek 23 a 24). Krystalografické parametry jsou uvedeny v Příloze 4. Všechny sloučeniny krystalizují v prostorové grupě *P2₁/c*, přičemž některé z nich krystalizují jako solváty. Všechny sloučeniny vykazují několik společných strukturních motivů. Centrální atom pniktogenu je pevně koordinován pincerovým ligandem a vazebné vzdálenosti N→E v intervalu 2,362(9) – 2,420(4) Å pro E = Sb a 2,503(17) – 2,505(16) Å pro E = Bi prokazují silné intramolekulární interakce [$\Sigma_{\text{kov}}(\text{N-Sb}) = 2,11$ Å a $\Sigma_{\text{kov}}(\text{N-Bi}) = 2,22$ Å].³¹ Hodnoty mezivazebných úhlů N1–E–N2 jsou v intervalu 141,7(5) – 155,6(3)°, což odpovídá pseudo-meridionálnímu způsobu koordinace ligandu. Boční koordinace ArE ligandu se odráží na mezivazebných úhlech C(*ipso*)–E–Au spadajících do poměrně úzkého intervalu 91,73(11) – 103,28(7)°.

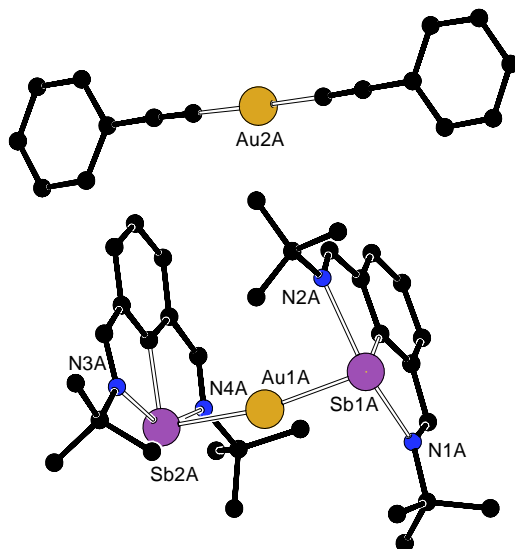
Vazebná vzdálenost Au–Sb 2,5204(5) Å ve sloučenině **14** (Obrázek 22) je srovnatelná se $\Sigma_{\text{kov}}(\text{Au-Sb}) = 2,64$ Å³¹ a také s hodnotou 2,5100(2) Å v analogickém komplexu [AuCl(SbMes₃)].^{52a} Mezivazebný úhel Cl1–Au1–Sb1 má hodnotu 176,95(5)°.



Obrázek 22 Molekulová struktura sloučeniny **14**. Vodíkové atomy a molekula dichlormethanu byly pro přehlednost vynechány.

Sloučenina **15** obsahuje v elementární buňce dvě nezávislé molekuly. Strukturní parametry aniontu [Au(C≡CPh)₂]⁻ jsou podobné těm publikovaným např. v iontovém komplexu [Ph₃PMe]⁺[Au(C≡CPh)₂]⁻.⁵⁹ Zajímavější je však struktura kationtu (Obrázek 23). Centrální atom Au je koordinován dvěma atomy Sb s téměř lineární

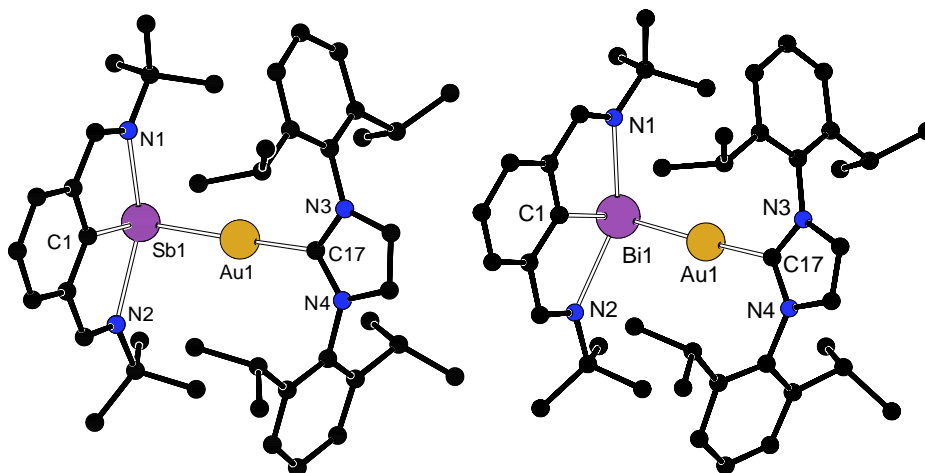
geometrií s mezivazebným úhlem Sb1A–Au1A–Sb2A 168,47(3)° [173.40(2)° pro druhou nezávislou molekulu]. Vazebné vzdálenosti Sb–Au se nacházejí v intervalu 2,5918(6) – 2,6027(6) Å a jsou srovnatelné s těmi publikovanými pro analogický komplex [Au(SbMes₃)₂][X], kde X = ClO₄, CF₃SO₃, SbF₆, [2,5591(4) – 2,5855(3) Å].^{52a} Jsou však delší než hodnoty pozorované ve sloučenině **14** [2,5204(5) Å], což neodpovídá vyšší Lewisovské kyselosti atomu Au v kationtu sloučeniny **15**, nicméně může jít o důsledek sterické repulze mezi dvěma pincerovými ligandy.



*Obrázek 23 Molekulová struktura sloučeniny **15**. Vodíkové atomy a molekula thf byly pro přehlednost vynechány. Druhá nezávislá molekula sloučeniny **15** obsažená v elementární krystalové buňce není zobrazena.*

Struktury kationtů **16** a **17** (Obrázek 24) vykazují dle očekávání téměř lineární centrální uspořádání s mezivazebnými úhly C(karben)–Au–E 176,0(3) a 176,5(10)°. Vazebné vzdálenosti C(karben)–Au jsou podobné pro obě sloučeniny, s hodnotou 2,051(11) Å pro **16** a 2,03(2) Å pro **17**. Tyto hodnoty jsou dobře srovnatelné s vazebnými vzdálenostmi v rozmezí 2,033(7) – 2,079(14) Å v analogických komplexech [Au(IPr)(PR₃)₂]⁺[SbF₆]⁻, kde R = Ph, *t*Bu nebo *n*Bu.⁶⁰ Vazebná vzdálenost Sb–Au 2,5851(10) Å v kationtu **16** je delší než hodnota v komplexu **14** [2,5204(5) Å], ale srovnatelná s hodnotami v kationtu **15** [2,5918(6) – 2,6027(6) Å]. Vazebná vzdálenost Bi–Au 2,659(11) Å v kationtu **17** je podstatně kratší než $\Sigma_{kov}(Au-Bi) = 2,75$ Å.³¹ Tím se výrazně liší od výše zmíněného komplexu (Obrázek 21), kde vazebná vzdálenost Bi–Au je mnohem delší (3,18 Å) a jedná se pouze o slabou interakci.⁵³ V případě sloučeniny **17** tak lze hovořit o velmi silné interakci mezi zmiňovanými atomy, což tuto sloučeninu dělá

zcela unikátní. Na základě NBO teoretických výpočtů bylo také zjištěno, že k této σ -vazbě dochází donací z orbitalu 6p atomu Bi do vakantního orbitalu 6s atomu Au.



Obrázek 24 Molekulová struktura sloučenin **16** (vlevo) a **17** (vpravo). Vodíkové atomy a anionty $[BF_4]^-$ byly pro přehlednost vynechány. Ve strukturách je zobrazena pouze jedna pozice disorderovaných Dipp skupin.

3.3. Reaktivita pniktinidinů vůči silným dienofilům

Jak již bylo zmíněno v teoretické části, nízkovaleční sloučeniny těžších prvků p -bloku se některými svými vlastnostmi podobají přechodným kovům, především svou zvýšenou reaktivitou a schopností aktivovat malé molekuly. Zásadním aspektem těchto reakcí přechodných kovů je však jejich reversibilita. Přestože bylo za poslední dobu připraveno mnoho takových sloučenin obsahujících těžší pniktogen, jejich využití pro aktivaci C–C vazeb je téměř neprostudováno.⁶¹ Teprve nedávno skupina prof. Cornella publikovala využití bismutinidinu ArBi, připraveného naší skupinou, jako katalyzátoru pro hydrogenaci azosloučenin, přičemž katalytický cyklus je pravděpodobně založen na Bi(I)/Bi(III) redoxním páru.⁶²

Na základě již dříve zjištěného dienového charakteru chelatovaných pniktinidinů^{18,21} (viz str. 18 a 23) byla provedena studie reaktivity ArE ($E = Sb$ nebo Bi) k vybraným silným dienofilům s cílem prostudovat, zda jsou diskutované pniktinidiny schopné adice na násobnou vazbu za vzniku odpovídajícího 6-členného kruhu. Tyto Diels-Alderovy reakce, které v heterocyklických produktech obsahují atom dusíku, jsou poměrně známé.⁶³ V případě těžších pniktogenů je však tato oblast prostudována méně.

Teprve nedávno byla publikována studie, kde byl takový heterocyclus obsahující atom bismutu připraven z bismabenzenu za použití $RC\equiv CR$, kde $R = CO_2Me$ (DMAD).⁶⁴

3.3.1. Reakce se substituovanými alkyny

Stibinidin $ArSb$ reaguje ochotně v hexanu při 0 °C s elektronově deficitními alkyny $RC\equiv CR'$ ($R = CO_2Me$, $R' = CO_2Me$ nebo H) a cykloadicí vznikají 1-stiba-1,4-dihydroiminonaftaleny ve formě žluté sraženiny jako sloučenina **18** a **19** s výtěžkem 88, resp. 81 % (Schéma 41). Tyto sloučeniny jsou dobře rozpustné v etherických (Et_2O , thf) a aromatických (toluen, benzen) rozpouštědlech a nerozpustné v hexanu. Sloučeniny **18** a **19** však vykazují nízkou stabilitu v roztoku a k jejich rozkladu dochází již po několika hodinách.

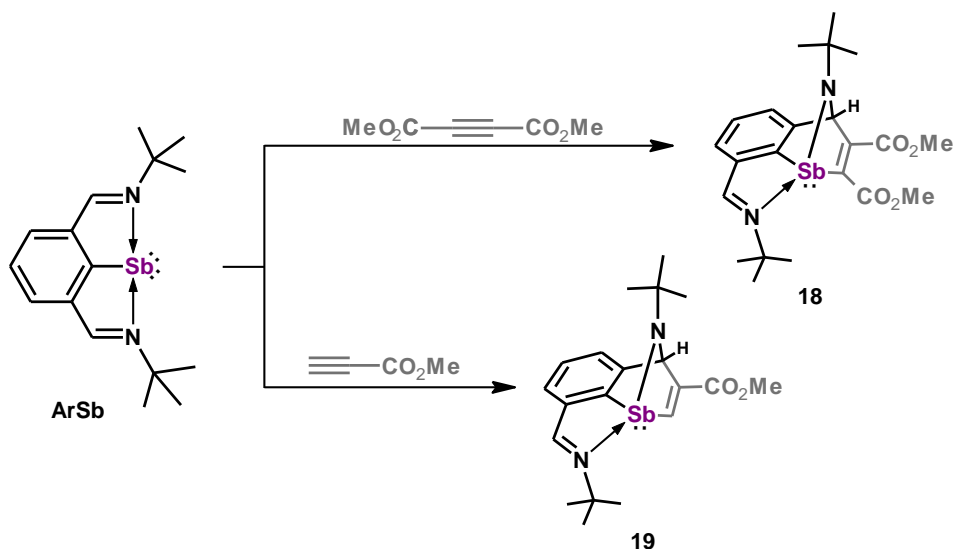
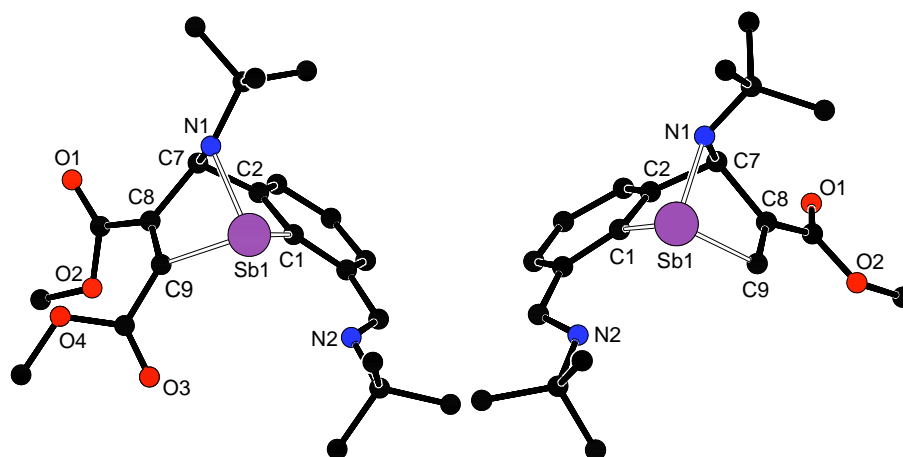


Schéma 41 Příprava heterocyklických sloučenin **18** a **19**.

Přítomnost dvojné vazby vzniklé z původní $C\equiv C$ vazby alkynu v obou sloučeninách byla potvrzena také vibračními spektry v pevném stavu. V IČ a Ramanově spektru sloučeniny **18** byly pozorovány dva pásy valenčních vibrací $C=O$ esterové skupiny v rozmezí $1697 - 1725\text{ cm}^{-1}$, zatímco u sloučeniny **19** byl v obou spektrech pozorován jen jeden pás při 1703 a 1706 cm^{-1} . Byla potvrzena také přítomnost pouze jedné vazby $C=N$ iminové skupiny s jedním pásem při 1633 cm^{-1} pro **18** a 1629 cm^{-1} pro **19**.

Struktura v roztoku byla určena pomocí ^1H a $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spektroskopie v C_6D_6 . Bylo také potvrzeno, že sloučenina **19** vzniká jako jeden regioizomer, tedy CH skupina nesymetrického alkynu je vázaná na atom antimonu. Spektra sloučenin **18** a **19** obsahují jednu sadu signálů pincerového ligandu s typickým posunem jedné nedotčené $\text{CH}=\text{N}$ skupiny $\delta(^1\text{H}) = 7,97$ a $8,04$ ppm a $\delta(^{13}\text{C}) = 155,0$ a $155,7$ ppm. Druhá původně iminová skupina, která se účastní reakce, poskytuje signály typické pro $\text{CH}-\text{N}$ skupinu $\delta(^1\text{H}) = 6,99$ a $7,00$ ppm a $\delta(^{13}\text{C}) = 81,4$ a $78,9$ ppm. Atomy uhlíku z původní vazby $\text{C}\equiv\text{C}$ alkynu poskytují dva signály $\delta(^{13}\text{C}) = 159,1$ a $162,9$ pro **18**; $160,2$ a $162,7$ pro **19**. Byla měřena také $^1\text{H}-^{15}\text{N}$ HMBC spektra, kde jsou vždy pozorovány dva signály s posuny $\delta(^{15}\text{N}) = -32,1$ a $-32,4$ ppm pro nedotčenou $\text{CH}=\text{N}$ skupinu a $-237,6$ a $-244,6$ ppm pro můstkovou $\text{CH}-\text{N}$ skupinu.

Vhodné monokrystaly byly obdrženy rekrystalizací z Et_2O (**18**) nebo z matečného louhu (**19**) při 5°C a molekulové struktury v pevné fázi byly získány pomocí rentgenostrukturní analýzy (Obrázek 25). Krystalografické parametry jsou uvedeny v Příloze 5. Obě sloučeniny krystalizují v prostorové grupě $P-1$ a jsou si navzájem velmi podobné. Centrální atom Sb je koordinovaný třemi atomy a obsahuje jeden volný elektronový pár. Jeho geometrie se tedy blíží trigonální pyramidě se sumou vazebných úhlů na atomu Sb $243,3$ nebo $243,0^\circ$ (pro sloučeninu **18** nebo **19**). Původní vazba $\text{Sb1}-\text{C1}$, která je zachována i v produktech, odpovídá jednoduché vazbě $[2,1496(15)$ nebo $2,1316(15)$ Å]. Dále na atomu Sb vznikly dvě nové kovalentní vazby, a to $\text{Sb1}-\text{C9}$ s vazebnou vzdáleností $2,1785(15)$ nebo $2,1775(17)$ Å a $\text{Sb1}-\text{N1}$ s vazebnou vzdáleností $2,0881(13)$ nebo $2,0902(15)$ Å. Obě vazby odpovídají hodnotám pro jednoduchou vazbu $[\Sigma_{\text{kov}}(\text{Sb}-\text{N}) = 2,11$ Å a $\Sigma_{\text{kov}}(\text{Sb}-\text{C}) = 2,15$ Å].³¹ Naproti tomu vazebná vzdálenost $\text{Sb1}-\text{N2}$ je $2,9970(13)$ nebo $2,9696(16)$ Å, což znamená, že dochází jen ke slabé vzájemné interakci s druhou donorovou skupinou ligandu. Další nově vzniklá jednoduchá kovalentní vazba je $\text{C7}-\text{C8}$ a její délka odpovídá $1,534(2)$ nebo $1,555(2)$ Å $[\Sigma_{\text{kov}}(\text{C}-\text{C}) = 1,50$ Å].³¹ Centrální heterocyklus s anulovaným benzenovým kruhem je díky dvojným vazbám $\text{C1}-\text{C2}$ s vazebnou vzdáleností $1,384(2)$ nebo $1,394(2)$ Å a $\text{C9}-\text{C8}$ s vazebnou vzdáleností $1,335(2)$ nebo $1,336(2)$ Å podobný 7-azabenzonorbornadienu.⁶⁵ Stojí za zmínku, že sloučeniny **18** a **19** jsou prvním strukturně charakterizovaným příkladem obsahujícím v této struktuře také druhý těžší pniktogen.



Obrázek 25 Molekulová struktura sloučenin **18** (vlevo) a **19** (vpravo). Vodíkové atomy byly pro přehlednost vynechány.

Reakce bismutinidinu ArBi se symetricky substituovaným alkynem DMAD v hexanu při 0 °C vedla ke vzniku světlé sraženiny sloučeniny **20** s výtěžkem 81 % (Schéma 42). Jedná se o analog sloučeniny **18**, jehož stabilita v roztoku je ale podstatně nižší. Z toho důvodu mohla být sloučenina **20** charakterizována pouze NMR spektroskopii. Jiný průběh má však reakce s nesymetricky substituovaným alkynem $RC\equiv CR'$, kde $R/R' = H/CO_2Me$. Dle NMR spektroskopie vznikala směs sloučeniny **21** spolu s výchozím bismutinidinem. Po přidání dalšího ekvivalentu alkynu došlo ke kvantitativnímu vzniku sloučeniny **21**. Stejný výsledek lze získat reakcí ArBi přímo se dvěma ekvivalenty alkynu, a sloučenina **21** tak byla izolována jako světlý prášek s výtěžkem 91 %. První krok jejího vzniku probíhá s největší pravděpodobností analogicky jako u sloučeniny **19**, avšak tato struktura je v tomto případě nezachytitelný meziprodukt. Přítomností kyselého protonu další molekuly alkynu nejspíše okamžitě dochází ke štěpení vazby Bi–N v meziproduktu za vzniku sloučeniny **21**. Analogické štěpení alkynem $HC\equiv CPh$ bylo již dříve popsáno v případě vazby Bi–NMe₂.⁶⁶

Přítomnost volného alkynu byla potvrzena vibračními spektry. IČ spektrum sloučeniny **20** je velmi podobné sloučenině **18** a potvrzuje přítomnost dvou esterových skupin valenčními vibracemi při 1724 a 1693 cm^{-1} a přítomnost iminové skupiny valenční vibrací při 1631 cm^{-1} . Struktura sloučeniny **21** byla potvrzena i spektry s charakteristickým pásem pro sekundární aminovou skupinu (3304 cm^{-1}), nesymetricky substituovaný alkyň (2120 cm^{-1}), iminovou skupinu (1637 cm^{-1}) a dvěma pásy pro esterové skupiny (1690 – 1700 cm^{-1}).

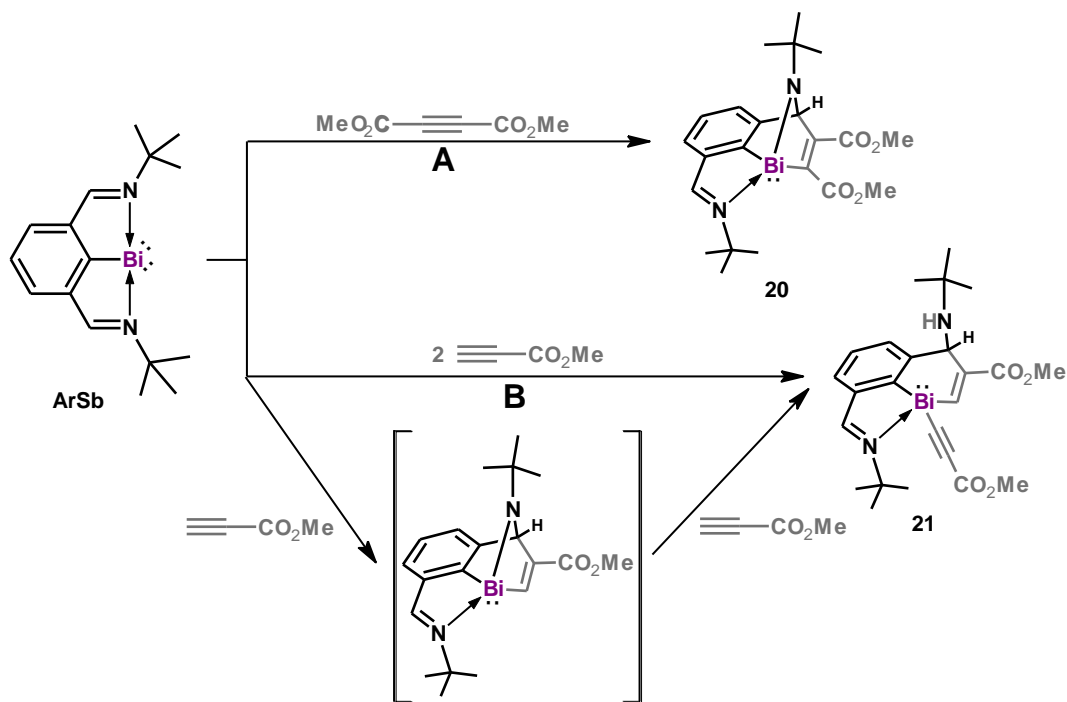
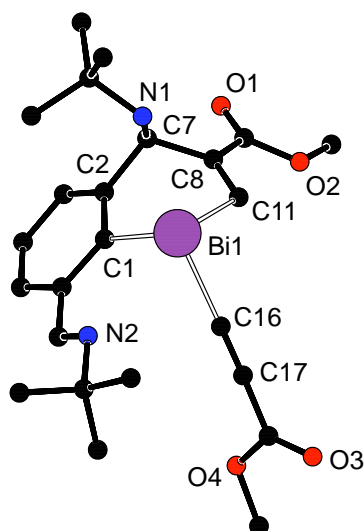


Schéma 42 Příprava heterocyklických sloučenin **20** a **21**.

Charakterizace obou sloučenin v roztoku proběhla pomocí ^1H a $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spektroskopie v C_6D_6 . Spektrum sloučeniny **20** je analogické tomu pro sloučeninu **18**. Pro sloučeniny **20** a **21** byly pozorovány signály pro jednu $\text{CH}=\text{N}$ skupinu s $\delta(^1\text{H}) = 8,03$ nebo $8,32$ ppm; $\delta(^{13}\text{C}) = 157,2$ nebo $159,9$ ppm a pro $\text{CH}-\text{N}$ skupinu s $\delta(^1\text{H}) = 10,48$ nebo $6,20$ ppm; $\delta(^{13}\text{C}) = 92,9$ nebo $67,7$ ppm. Kvarterní uhlíky původního alkynu spojené dvojnou vazbou poskytují signály s $\delta(^{13}\text{C}) = 161,8$ a $181,2$ ppm pro **20**; $145,5$ a $179,5$ ppm pro **21**. Analogicky odpovídají také $\delta(^{15}\text{N})$ posuny pro $\text{CH}=\text{N}$ skupinu ($-38,4$ nebo $-34,1$ ppm). Sloučenina **20** obsahuje můstkující $\text{CH}-\text{N}$ skupinu s $\delta(^{15}\text{N}) = -213,9$ ppm, zatímco ve sloučenině **21** se vzniklá aminová skupina NH v $^1\text{H}-^{15}\text{N}$ HMBC projevuje dubletem při $\delta(^{15}\text{N}) = -288,1$ ppm ($^1J_{\text{NH}} = 69$ Hz), a charakteristickým singletem v ^1H spektru s posunem $0,80$ ppm. Druhý alkyne ve sloučenině **21** se zachovanou trojnou vazbou poskytuje signály s $\delta(^{13}\text{C}) = 100,1$ a $111,1$ ppm.

Rekrystalizací z Et_2O při 5°C se podařilo připravit vhodný monokrystalický materiál pouze pro sloučeninu **21**, která krystalizuje v prostorové grupě $P2_1$ (Obrázek 26). Krystalografické parametry jsou uvedeny v Příloze 5. Centrální atom Bi sloučeniny **21** je koordinován třemi atomy a obsahuje jeden volný elektronový pár. Analogicky jako u sloučenin **18** a **19** dochází k adici jednoho alkynu za vzniku nových kovalentních vazeb $\text{Bi1}-\text{C11}$ s vazebnou vzdáleností $2,261(5)$ Å a $\text{C7}-\text{C8}$ s vazebnou

vzdáleností 1,522(7) Å [$\Sigma_{\text{kov}}(\text{Bi}-\text{C}) = 2,26$ Å a $\Sigma_{\text{kov}}(\text{C}-\text{C}) = 1,50$ Å].³¹ K atomu Bi je však terminálně vázaný i druhý alkyn s Bi1–C16 vazebnou vzdáleností 2,301(5) Å, přičemž mezi atomy C16 a C17 zůstává zachována trojná vazba se vzdáleností 1,198(8) Å [$\Sigma_{\text{kov}}(\text{C}\equiv\text{C}) = 1,20$ Å].³¹ Koordinační polyedr na atomu Bi tedy odpovídá trigonální pyramidě a vazebná vzdálenost Bi1–N1 s hodnotou 2,811(4) Å má oproti sloučeninám **18** a **19** charakter pouze intramolekulární interakce [$\Sigma_{\text{kov}}(\text{Bi}-\text{N}) = 2,22$ Å].³¹ Koordinace druhého atomu N2–Bi1 je ještě slabší [2,990(4) Å]. Centrální heterocyklus je možné označit jako bismacyklohexadien se dvěma vazbami C1–C2 [1,383(9) Å] a C8–C11 [1,318(7) Å] odpovídajícími dvojnými vazbami [$\Sigma_{\text{kov}}(\text{C}=\text{C}) = 1,34$ Å].³¹ Jsou známy podobné strukturální fragmenty fosforu, v případě bismutu však existuje jen jeden analogický příklad.⁶⁴



Obrázek 26 Molekulová struktura sloučeniny **21**. Vodíkové atomy byly pro přehlednost vynechány.

3.3.2. Reakce s *N*-substituovanými maleinimidy

Na základě výše uvedených slibných výsledků byla vykonána studie reaktivity pniktinidinů také s vybranými heterocykly obsahujícími násobnou vazbu C=C. Sloučenina ArSb byla tedy v hexanu při pokojové teplotě ponechána reagovat s *N*-substituovanými maleinimidy $\text{RN}(\text{C}(\text{O})\text{CH})_2$, kde R = Me, *t*Bu nebo Ph, a během 5 minut došlo ke vzniku adičních produktů **23** – **25** ve formě bílé sraženiny s výtěžky 98,

96, resp. 85 % (Schéma 43). Tyto sloučeniny jsou dobře rozpustné v etherických (Et₂O, thf) a aromatických (toluen, benzen) rozpouštědlech a nerozpustné v hexanu.

Analogické reakce byly učiněny také s bismutinidinem ArBi. V jeho případě však nedocházelo ke vzniku požadovaných produktů, ale dle NMR spektroskopie bylo možné v reakční směsi detekovat nezreagované výchozí látky.

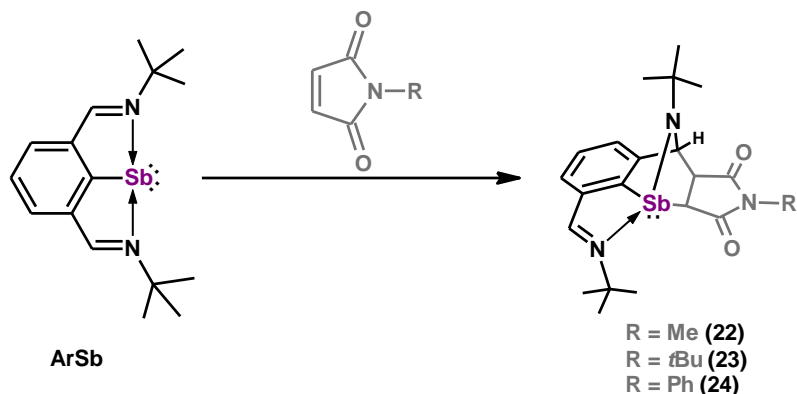
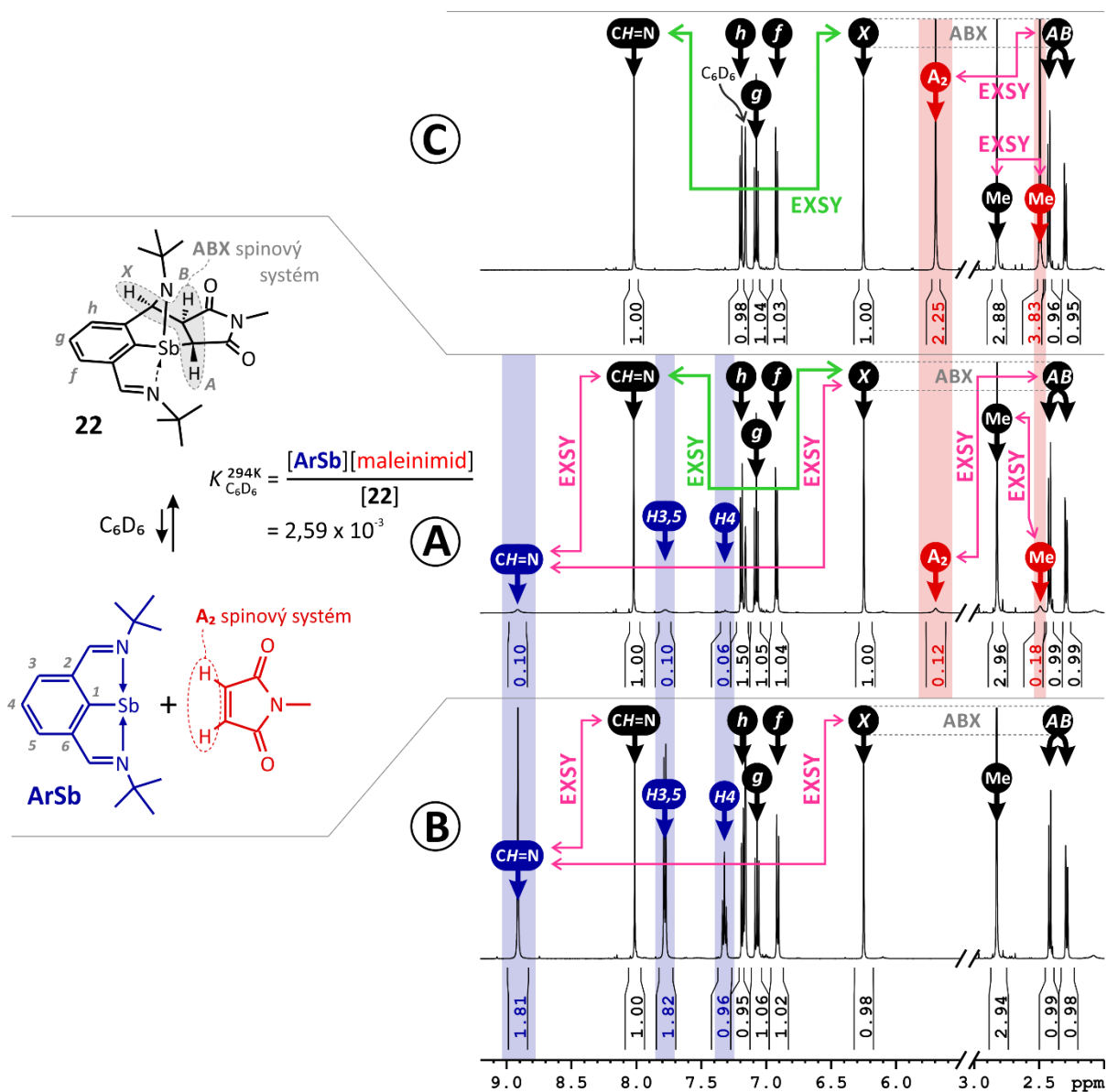


Schéma 43 Příprava heterocyklických sloučenin **22** – **24**.

Složení všech sloučenin bylo jednoznačně stanoveno pomocí ESI-MS s hmotnostní odchylkou pod 3 ppm. Hmotnostní spektra měřená v plném rozsahu v pozitivním módu obsahovala signály charakteristických iontů [M + H]⁺ při *m/z* 476,1294; 518,1765 a 538,1433. Přítomnost imidového fragmentu ve sloučeninách **23** – **25** byla potvrzena také vibračními spektry, přičemž v IČ a Ramanově spektru byly pozorovány pásy valenčních vibrací C=O skupiny v rozmezí 1750 – 1772, resp. 1684 – 1704 cm⁻¹.

Struktura v roztoku byla určena pomocí ¹H, ¹³C{¹H} a ¹⁵N NMR spektroskopie v C₆D₆. NMR spektra všech tří sloučenin obsahují tři sady signálů. Majoritní sada odpovídá přítomnosti daného produktu, zatímco dvě minoritní sady poukazují na přítomnost výchozích sloučenin, tedy stibinidinu a odpovídajícího maleinimidu. Sloučeniny **23** – **25** se projevují typickým signálem CH=N skupiny s posuny δ(¹H) = 7,99 – 8,00 ppm a δ(¹³C) = 155,6 – 155,7 ppm. Výrazně posunuté jsou oproti této skupině chemické posuny nově vzniklé CH–N skupiny δ(¹H) = 6,24 – 6,37 ppm a δ(¹³C) = 75,3 – 76,2 ppm (tj. signál X z ABX spinového systému, viz Obrázek 27). Signály pro dvě CH skupiny maleinimidového fragmentu jsou součástí výše zmíněného ABX spinového systému s posuny δ(¹H) = 2,21 – 2,42 a 2,36 – 2,56 ppm (tj. signál B a A) a chemické posuny δ(¹³C) jsou v intervalu 42,6 – 49,8 ppm. Jsou tedy významně

posunuty ve srovnání s CH=CH vazbou výchozích maleinimidů [$\delta(^1\text{H}) = 5,65 - 5,73$ ppm a $\delta(^{13}\text{C}) = 133,7$ ppm]. V ^1H - ^{15}N HMBC spektrech je možné pozorovat tři signály, a to pro CH=N skupinu [$\delta(^{15}\text{N}) = -30,9 - -37,2$ ppm], CH-N skupinu [$\delta(^{15}\text{N}) = -271,2 - -277,9$ ppm] a N-imidu [$\delta(^{15}\text{N}) = -190,3 - -209,9$ ppm].

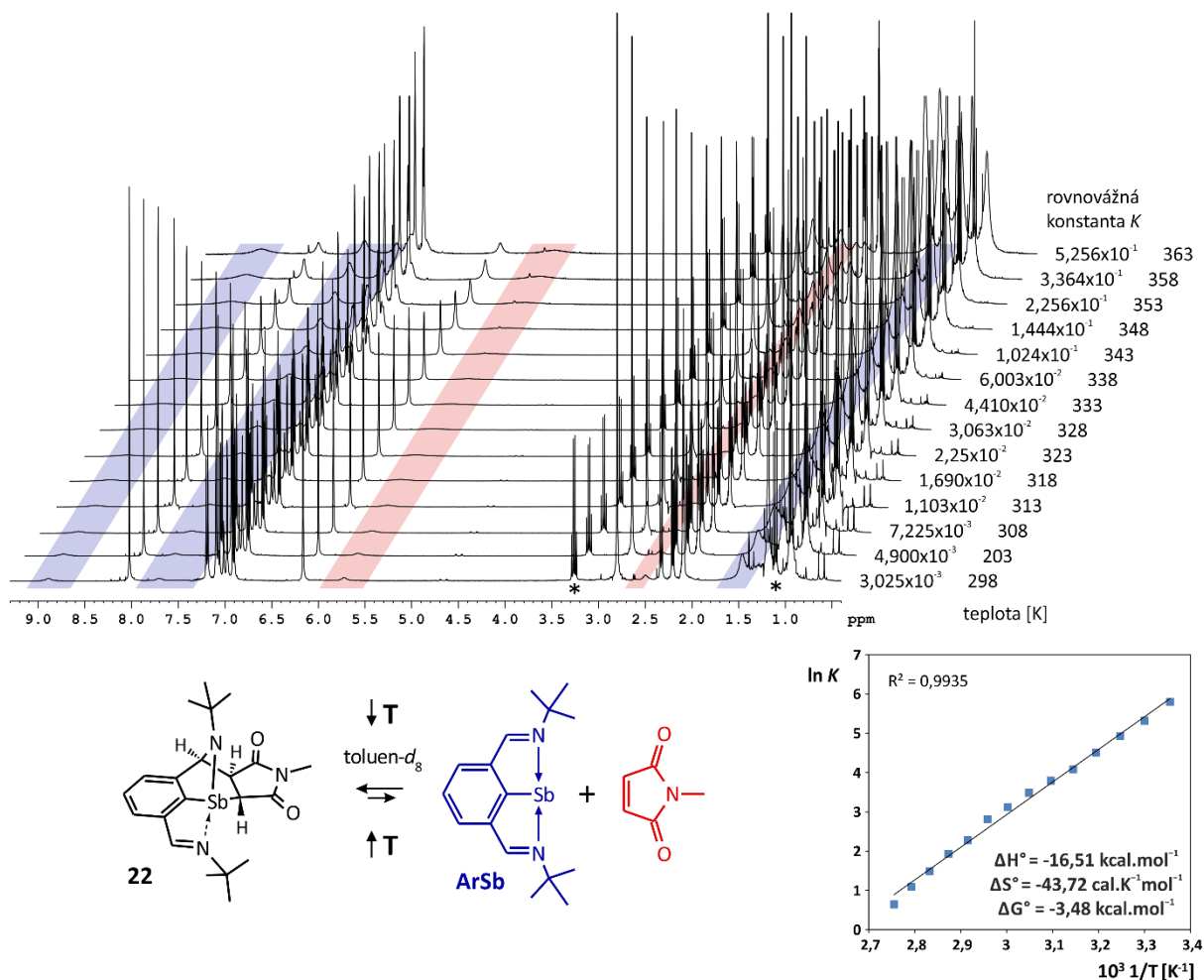


Obrázek 27 Vývoj v ^1H NMR spektrech (500,20 MHz, C_6D_6 , 294 K) při měření nejprve samotných rozpuštěných monokrystalů sloučeniny **22** (A), dále po přidavku **ArSb** (B) a nakonec po přidavku N-methylmaleinimidu (C). Šipky označené popiskem EXSY znamenají, že mezi těmito signály byla v ^1H - ^1H EXSY spektru pozorována chemická výměna. Signály tBu skupiny nejsou zobrazeny z důvodu přehlednosti.

Dynamická rovnováha mezi oběma výchozími látkami a daným produktem v roztoku byla prokázána přidávkem nadbytku ArSb, což vedlo k posunutí rovnováhy ve prospěch produktů a úplnému vymizení NMR signálů pro odpovídající maleinimid, a analogicky docházelo k tomuto ději také přidáním nadbytku maleinimidu (Obrázek 27). Tento jev byl potvrzen také ^1H - ^1H EXSY spektroskopii. Na příklad pro sloučeninu **22** je možné pozorovat chemickou výměnu mezi Me skupinou produktu [$\delta(^1\text{H}) = 2,82$ ppm] a výchozího maleinimidu [$\delta(^1\text{H}) = 2,49$ ppm], nebo mezi CH=N skupinou produktu [$\delta(^1\text{H}) = 8,02$ ppm] a výchozího stibinidinu [$\delta(^1\text{H}) = 8,91$ ppm] (růžové EXSY šipky v Obrázku 27). Tento fakt naznačuje, že sloučeniny **23** – **25** se v roztoku rozkládají zpět na výchozí látky, a adice vazby CH=CH maleinimidu je tedy reversibilní.

Všechny sloučeniny z toho důvodu byly studovány také pomocí ^1H VT-NMR spektroskopie (Obrázek 28). Zvyšováním teploty toluenových roztoků sloučenin **23** – **25** docházelo k posunu rovnováhy ve prospěch výchozích látek. Opakovaným zahříváním a chlazením vzorků byla prokázána reversibilita tohoto procesu. Na základě teplotní závislosti rovnovážné konstanty K byly pro reakci v toluenu- d_8 vypočítány termodynamické parametry s následujícími hodnotami: $\Delta G^\circ = -3,48$ kcal·mol $^{-1}$; $\Delta H^\circ = -16,51$ kcal·mol $^{-1}$; $\Delta S^\circ = -43,72$ cal·K $^{-1}$ ·mol $^{-1}$ (**23**); $\Delta G^\circ = -1,94$ kcal·mol $^{-1}$; $\Delta H^\circ = -16,39$ kcal·mol $^{-1}$; $\Delta S^\circ = -48,48$ cal·K $^{-1}$ ·mol $^{-1}$ (**24**); $\Delta G^\circ = -2,59$ kcal·mol $^{-1}$; $\Delta H^\circ = -16,56$ kcal·mol $^{-1}$; $\Delta S^\circ = -46,87$ cal·K $^{-1}$ ·mol $^{-1}$ (**25**).

Dalším pozorovaným dějem v ^1H - ^1H EXSY spektrech je také chemická výměna mezi CH=N skupinou a signálem X z ABX spinového systému finálního produktu, odpovídajícího nově vzniklé CH–N skupině, čímž byla prokázána dynamická enantiomerizace v roztoku pro všechny tři sloučeniny (zelené EXSY šipky v Obrázku 27). K těmto adičním reakcím může docházet přiblížením maleinimidu z jedné nebo druhé strany roviny stibinidinu a za účasti pouze jednoho CH=N fragmentu, tudíž by mohlo docházet ke čtyřem možnostem ataku maleinimidu. Z důvodu vzájemné symetrie však vznikají ve všech případech pouze dva enantiomery, které mají jedno stereogenní centrum na nově vzniklém CH–N fragmentu.

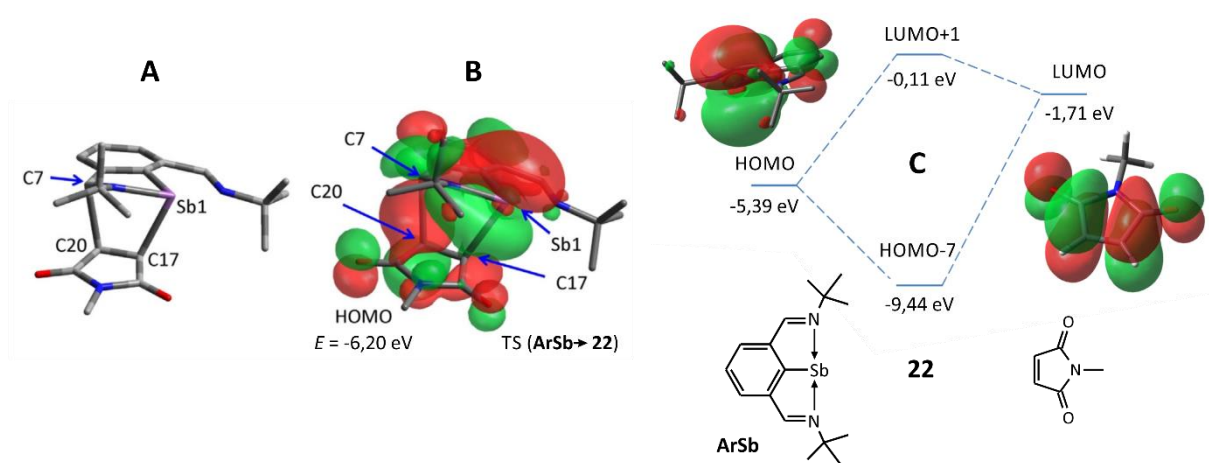


Obrázek 28 Výsledky měření ^1H VT-NMR spektroskopie (400,13 MHz, toluen- d_8) sloučeniny **22** umožňující vynesení van't Hoffovy závislosti k vypočítání hodnot termodynamických parametrů dané reakce. * označuje stopu Et_2O .

V souladu s experimentálně určenými termodynamickými parametry jsou z teoretických výpočtů* získané hodnoty $|\Delta H|$ a $|\Delta G|$ větší v případě **23** a **25** než v případě **24**. Na druhou stranu hodnoty aktivačních parametrů $\Delta^\ddagger H$ a $\Delta^\ddagger G$ adice maleinimidu na ArSb jsou menší pro $R = \text{Me}$ a Ph , než pro $t\text{Bu}$. Stericky objemný substituent jako je $t\text{Bu}$ tedy jednoznačně vede k destabilizaci produktu a odpovídajícího tranzitního stavu. Ten lze zjednodušeně popsat jako interakci mezi HOMO sloučeniny ArSb, který je zodpovědný za Sb1-C1 π -interakci, a LUMO maleinimidu (Obrázek 29). V nově vzniklém HOMO takového tranzitního stavu, vedoucího k výsledným

* Teoretické výpočty byly vypracovány ve spolupráci se skupinou prof. Ketkova z G.A. Razuvayev Institute of Organometallic Chemistry RAS a jsou zde uvedeny pouze pro doplnění. Bližší informace jsou uvedeny v části Příloha 6 této disertační práce.

produktům **23** – **25**, snižuje popisovaná vazebná interakce mezi orbitaly jeho energii a usnadňuje adici maleinimidu na ArSb, což završuje danou reakci.

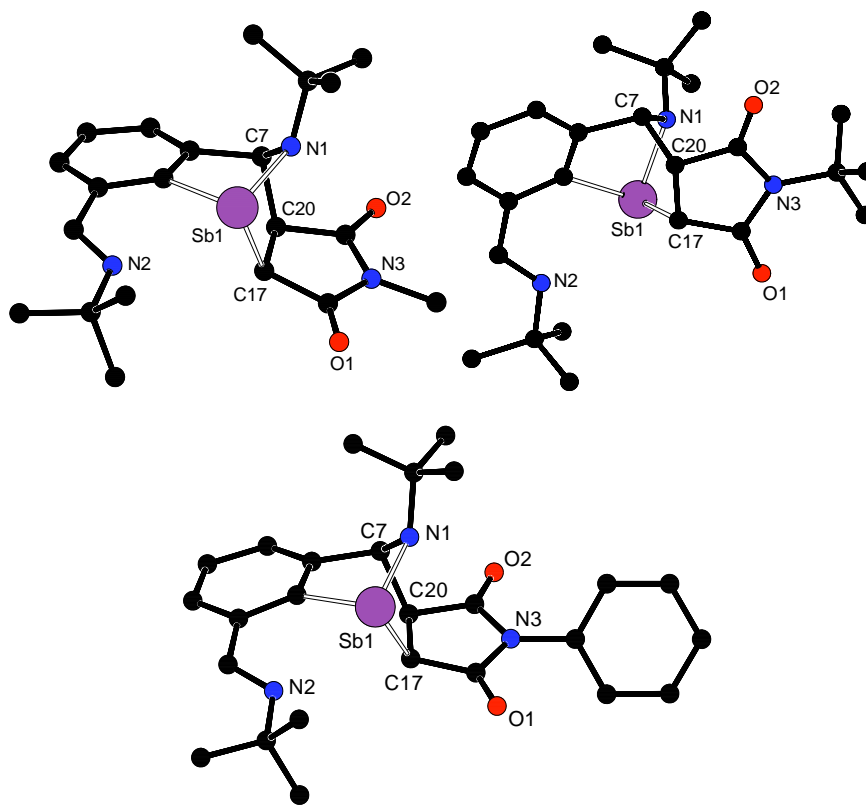


Obrázek 29 Optimalizovaná geometrie tranzitního stavu (A), HOMO (povrch vykreslen při elektronové hustotě 0,02 a.u.) (B) a energetický diagram (M06-2X/Def2-TZVP) interakce mezi HOMO ArSb a LUMO maleinimidu (C) při vzniku sloučeniny **22**.

Kromě výše uvedeného mechanismu byl však zvažován i zcela jiný založený na teoretické možnosti [1+2] cykloadice maleinimidů na ArSb a následné redistribucí vazeb za vzniku finálních produktů. Tato úvaha vycházela z nedávno publikované práce skupiny prof. Bertranda,²³ která tento mechanismus popsala u singletového fosfinidinu (viz Schéma 12 v teoretické části). Nicméně zcela odlišná elektronová struktura sloučeniny ArSb ve srovnání s uvedenou sloučeninou fosforu dělá tento mechanismus zcela nepravděpodobným, což bylo potvrzeno i teoretickou studií.

Vhodný monokrystalický materiál byl u všech sloučenin obdrženo rekrystalizací z roztoku diethyletheru při 5 °C a všechny tři deriváty krystalizují v centrosymetrické prostorové grupě $P-1$ (**23** a **25**) nebo $P2_1/c$ (**24**) jako racemát (Obrázek 30). Krystalografické parametry jsou uvedeny v Příloze 6. Centrální atom Sb zaujímá geometrii trigonální pyramid v důsledku vzniku vazeb Sb1–C17 s vazebnou vzdáleností 2,199(3) – 2,211(3) Å odpovídající $\Sigma_{\text{kov}}(\text{Sb}-\text{C}) = 2,15$ Å³¹ a Sb1–N1 s vazebnou vzdáleností 2,082(2) – 2,090(7) Å, která velmi dobře odpovídá kovalentní vazbě [$\Sigma_{\text{kov}}(\text{Sb}-\text{N}) = 2,11$ Å].³¹ Naproti tomu druhý atom N2 zůstává pouze slabě intramolekulárně koordinován [2,9405(18) – 2,962(3) Å]. Další nově vzniklá kovalentní vazba C7–C20 vykazuje vazebné délky 1,564(4) – 1,565(5) Å odpovídající jednoduché vazbě [$\Sigma_{\text{kov}}(\text{C}-\text{C}) = 1,50$ Å],³¹ přičemž atom C7 původně z CH=N skupiny vykazuje

tetraedrickou geometrii. Původně násobná vazba mezi atomy C17 a C20 odpovídá s vazebnými vzdálenostmi 1,528(5) – 1,535(12) Å jednoduché vazbě.

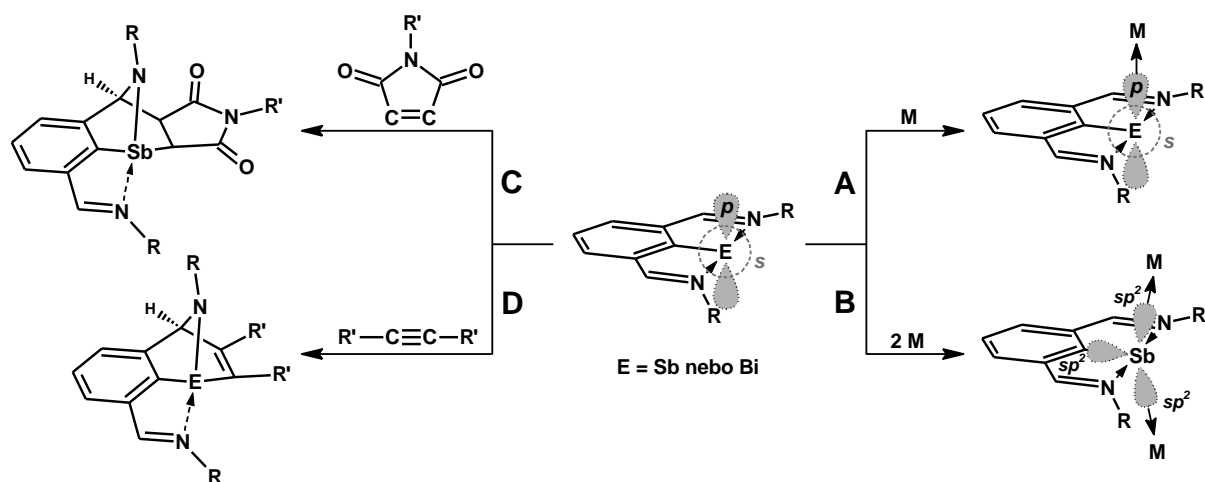


Obrázek 30 Molekulová struktura sloučenin **22** (nahore vlevo), **23** (nahore vpravo) a **24** (dole). Vodíkové atomy byly pro přehlednost vynečány.

4. ZÁVĚR

Jak vyplynulo z teoretické části této práce, o chemii těžších pniktinidinů toho není příliš známo, a proto zatím nebyla věnována dostatečná pozornost ani jejich reaktivitě. V otázce elektronové struktury diskutovaných pniktinidinů je na ně možné nahlížet primárně jako na sloučeniny, které obsahují na centrálním atomu 15. skupiny dva volné elektronové páry. Na základě dřívějších prací^{28,38} bylo studium zaměřeno na prověření jejich koordinačních možností, tj. využití jako ligandů v chemii dalších přechodných kovů, a to i s jinými než karbonylovými komplexy, a pozornost při tom byla směřována na potenciální využití obou elektronových párů pro koordinaci. Jak bylo uvedeno, lehčí (*N*)*CN* chelatované pniktinidiny mohou zároveň vykazovat dienové nebo aromatické chování. Z tohoto důvodu byla v rámci této disertační práce studována také reaktivita těžších analogů vůči silným dienofilům.

První část věnovaná koordinační chemii je rozdělena na základě skupin periodické soustavy prvků (přičemž v případě bismutinidinových derivátů byly tyto pokusy v drtivé většině neúspěšné v důsledku redukce daného přechodného kovu). S přechodnými kovy 9., 10. a 11. skupiny došlo ke vzniku odpovídajících komplexů. V případě komplexů zlatných se poprvé podařilo připravit také koordinační sloučeninu obsahující dativní vazbu Bi(I)→Au(I). Společným znakem všech izolovaných komplexů je vzájemná stechiometrie 1:1, kdy tedy vzniká jedna koordinační vazba mezi atomem E a přechodným kovem M. K jejímu vzniku se využívá *p*-orbitalu atomu E (viz schéma níže, reakce A). Ovšem v případě allyl-palladnatých komplexů došlo ke vzniku žádaných komplexů ve stechiometrickém poměru 1:2 (Sb:Pd). Tím bylo prokázáno, že stibinidin tedy skutečně může vystupovat jako čtyř-elektronový donor. Teoretickými výpočty bylo potvrzeno, že ke koordinaci centrálního atomu Pd jsou využívány dva formálně *sp*² hybridní orbitaly atomu Sb (reakce B). Současně bylo možné změnou stechiometrie připravit i komplex obsahující pouze jeden koordinovaný fragment Pd, přičemž vazbená situace je stejná, jako tomu je u výše uvedených komplexů (reakce A). Tento fakt jasně indikuje možnost budoucího využití studovaných sloučenin jako ligandů s přepínatelnou dvou-elektronovou či čtyř-elektronovou donační schopností.



Druhá část disertační práce byla věnována reakcím pniktinidinů s vybranými organickými substráty obsahujícími násobné vazby s cílem experimentálně potvrdit či vyvrátit jejich skrytou heterodienovou povahu. Byly uskutečněny reakce se substituovanými elektronově deficitními alkyny a s heterocyklickými sloučeninami obsahujícími izolovanou C=C vazbu (tj. *N*-substituovanými maleinimidy), přičemž se ukázalo, že dle předpokladu skutečně dochází k cykloadiční reakci za vzniku unikátních heterocyklických sloučenin (reakce C, D). Tím byl potvrzen uvažovaný dienový charakter i u těžších *NCN* chelatovaných pniktinidinů. Došlo také k zásadnímu zjištění, neboť se prokázalo, že reakce s maleinimidy jsou zcela reversibilní v závislosti na teplotě.

Závěrem lze říci, že v rámci této disertační práce byly nejen připraveny nové zajímavé sloučeniny prvků 15. skupiny. Rovněž bylo také potvrzeno, že *NCN* chelatované pniktinidiny mohou skutečně vystupovat jako ligandy pro přechodné kovy, přičemž se může jednat o dvou-, ale i čtyř-elektronové donory (v případě antimonu). Mohou ovšem vystupovat i jako skryté heterodieny v Diels-Alderových reakcích a tímto způsobem poskytovat zcela nové heterocyklické sloučeniny na bázi těžkých prvků 15. skupiny. Zvláště tento poznatek se zdá být velmi významným s ohledem na využití v organické syntéze obdobných heterocyklů, přičemž za zmínku stojí i reversibilita adičního kroku, která se zdá být slibná s ohledem na budoucí testování v katalýze.

5. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

5.1. Použitá technika

Všechny operace popsané v experimentální části byly provedeny, pokud není uvedeno jinak, v přísně inertní atmosféře argonu (99,999%; Linde technoplyn a.s., Praha). Syntézy byly provedeny technikou Schlenkových nádobek, předem ve vakuu důkladně vyžíhaných, s využitím sept a kanyl, připojených k lince s rozvodem vakuu/argon. Filtrace byly prováděny pomocí předem vysušených (při 130 °C) nerez-ocelových filtračních kanyl opatřených filtračním papírem ze skelných vláken.

5.2. Použitá rozpouštědla pro syntézy a měření

Všechna rozpouštědla použitá pro syntézy 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 sítí.

Deuterovaná rozpouštědla pro NMR spektroskopii byla sušena a zbavena kyslíku následujícím způsobem: Deuterovaný benzen (C_6D_6 ; 99,6% obsah atomů D, Sigma-Aldrich) byl v atmosféře argonu zahříván k varu s $Li[AlH_4]$, oddestilován a následně převeden na předem vysušená (zahříváním na 400 °C ve vakuu po dobu 3 hodin) molekulová síta (3 Å) ve formě kuliček. Deuterovaný chloroform ($CDCl_3$; 99,6% obsah atomů D, Sigma-Aldrich) byl v atmosféře argonu zahříván k varu s CaH_2 , oddestilován a následně opět převeden na předem vysušená (zahříváním na 400 °C ve vakuu po dobu 3 hodin) molekulová síta (3 Å) ve formě kuliček. Deuterovaný tetrahydrofuran ($thf-d_8$; 99,5% obsah atomů D, Sigma-Aldrich) byl v atmosféře argonu zahříván k varu po dobu několika hodin s draslíkem v přítomnosti benzofenonu a těsně před použitím oddestilován. Deuterovaný acetonitril (CD_3CN ; 99,8% obsah atomů D, Sigma-Aldrich), deuterovaný tetrachlorethan ($C_2D_2Cl_4$; 99,5% obsah atomů D, Sigma-Aldrich) a deuterovaný toluen (toluen- d_8 ; 99% obsah atomů D, Sigma-Aldrich) byly sušeny stáním na předem vysušených (zahříváním na 400 °C ve vakuu po dobu 3 hodin) molekulových sítích (3 Å) ve formě kuliček.

5.3. Použité výchozí sloučeniny

ArSb [Ar = C ₆ H ₃ -2,6-(CH=N <i>t</i> Bu) ₂]	připraven dle literatury ³⁵
ArBi [Ar = C ₆ H ₃ -2,6-(CH=N <i>t</i> Bu) ₂]	připraven dle literatury ³⁷
[RPtCl(dmsO)] a [RPd(μ-Cl)] ₂	
R = C ₆ H ₄ -2-(CH ₂ NMe ₂)	připraven dle literatury ⁶⁷
R = Fe[η ⁵ -C ₅ H ₅][η ⁵ -C ₅ H ₃ -2-(CH ₂ NMe ₂)	připraven dle literatury ⁶⁸
[Au(C≡CPh)] ₄	připraven dle literatury ⁶⁹
n-Butyllithium (<i>n</i> BuLi)	Sigma-Aldrich; 1,6M roztok v hexanu
Chlorid antimonitý (SbCl ₃)	Sigma-Aldrich; 99,99+%
Chlorid bismutitý (BiCl ₃)	Sigma-Aldrich; 99,99+%
Li[AlH ₄]	Sigma-Aldrich; 2M roztok v thf
[(cod)Ir(μ-Cl)] ₂	Sigma-Aldrich; 97%
[(cod)Rh(μ-Cl)] ₂	Sigma-Aldrich; 98%
[(cot) ₂ Rh(μ-Cl)] ₂	Sigma-Aldrich; 98%
<i>cis</i> -[PtCl ₂ (Me ₂ S) ₂]	Sigma-Aldrich
<i>cis</i> -[PtCl ₂ (dmsO) ₂]	Sigma-Aldrich; 97%
[PdCl ₂ (MeCN) ₂]	Sigma-Aldrich
[Pd(η ³ -C ₃ H ₅)(μ-Cl)] ₂	Sigma-Aldrich; 98%
[Pd(η ³ -C ₃ H ₄ Me)(μ-Cl)] ₂	Sigma-Aldrich; 97%
[Pd(η ³ -C ₃ H ₅)(μ-CF ₃ CO ₂)] ₂	Sigma-Aldrich; 98%
[AuCl(Me ₂ S)]	Sigma-Aldrich
[Au(IPr)(MeCN)] ⁺ [BF ₄] ⁻	Sigma-Aldrich; 97%
Dimethylacetylendikarboxylát (DMAD)	Sigma-Aldrich; 99%
Methyl propiolát	Sigma-Aldrich; 99%

<i>N</i> -methylmaleinimid	Sigma-Aldrich; 97%
<i>N</i> - <i>t</i> -butylmaleinimid	Sigma-Aldrich; 97%
<i>N</i> -fenylmaleinimid	Sigma-Aldrich; 97%
Celite (křemelina)	Sigma-Aldrich

5.4. Použité experimentální techniky

5.4.1. NMR spektroskopie

Roztoková ^1H , ^{13}C , ^{15}N a ^{19}F NMR spektra byla měřena na přístrojích Bruker Ascend 500 MHz nebo Bruker Ultrashield 400 MHz, vybavených buďto širokopásmovou laditelnou sondou s chlazenými RF cívkami (CryoProbe Prodigy) nebo standardní širokopásmovou laditelnou sondou, a to ve standardních 5 mm uzavíratelných kyvetách plněných pod atmosférou argonu. Z důvodu značné citlivosti byly vybrané vzorky plněny v argonové atmosféře do NMR kyvet opatřených teflonovým vzduchotěsným šroubovacím uzávěrem.

K přiřazení signálů v NMR spektrech bylo využito různých 1D a 2D homo- i heteronukleárních technik, zahrnujících ^1H , ^1H - ^1H COSY, ^1H - ^1H EXSY, ^1H - ^1H NOESY, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ APT, ^1H - ^{13}C HSQC a ^1H - ^{13}C HMBC. ^{15}N NMR chemické posuny byly získány technikou ^1H - ^{15}N HMBC.

Chemické posuny v ^1H a ^{13}C NMR spektrech byly kalibrovány na reziduální signál rozpouštědel: C_6D_6 [$\delta(^1\text{H}) = 7,16$ ppm a $\delta(^{13}\text{C}) = 128,39$ ppm], CDCl_3 [$\delta(^1\text{H}) = 7,27$ ppm a $\delta(^{13}\text{C}) = 77,23$ ppm], $\text{thf-}d_8$ [$\delta(^1\text{H}) = 1,73$ a $3,58$ ppm a $\delta(^{13}\text{C}) = 25,37$ a $67,57$ ppm], CD_3CN [$\delta(^1\text{H}) = 1,94$ ppm a $\delta(^{13}\text{C}) = 1,39$ ppm] a $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ [$\delta(^1\text{H}) = 6,00$ ppm]. ^{15}N NMR spektra byla kalibrována na CH_3NO_2 (externí standard) [$\delta(^{15}\text{N}) = 0,0$ ppm] a ^{19}F NMR spektra byla kalibrována na CFCl_3 (externí standard) [$\delta(^{19}\text{F}) = 0,0$ ppm].

Tvary signálů v NMR spektrech (multiplicita) jsou v této práci označovány následujícími zkratkami: s = singlet, d = dublet, t = triplet, q = kvartet, pent = pentet, hep = heptet, dd = dublet dubletu, m = multiplet. Singletový tvar signálů je v případě potřeby dále upřesněn: br = široký, vbr = velmi široký.

Dynamické simulace VT-NMR spekter byly provedeny pomocí modulu DNMR3, jenž je součástí softwaru SpinWorks 4.2.8 (autor Kirk Marat, University of Manitoba).

5.4.2. Rentgenostrukturní analýza

Vhodný monokrystalický materiál pokrytý vrstvou inertního oleje (perfluoralkyl ether) byl umístěn na skleněném vlákne. Pro monokrystaly většiny sloučenin byla kompletní difrakční data získána na difraktometru typu Bruker D8-Venture s Cu ($\text{Cu}/\text{K}\alpha$ zdroj; $\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$) nebo Mo ($\text{Mo}/\text{K}\alpha$ zdroj; $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) mikrofokusovaným RTG ($\text{I}\mu\text{S}$) zdrojem při 150(2) K. Data byla zaznamenána pomocí detektoru Photon CMOS. Vzorek byl chlazen přístrojem Cryostream 800, firmy Oxford Cryosystems.

Difrakční záznamy byly integrovány a škálovány pomocí programového balíku Bruker SAINT. Korekce na absorpci byly provedeny použitím metod Multi-Scan (SADABS). Fázový problém a struktura byla vyřešena a dopřesněna pomocí programů XT-version 2014/5 a SHELXL-2014/7 implementovaných v systému APEX3 v2016.5-0 (Bruker AXS).⁷⁰

Minoritní množství monokrystalických vzorků bylo měřeno na čtyřkruhovém difraktometru Nonius KappaCCD s CCD plošným detektorem monochromatizovaným MoK/α zářením ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) za teploty 150(1) K. Korekce na absorpci záření byly provedeny za použití Gaussovské integrace z tvaru krystalu.⁷¹ Struktury byly vyřešeny pomocí přímých metod (SIR92)⁷² a upřesněny pomocí softwaru SHELXL97⁷³ (metodou nejmenších čtverců F_2) za použití všech vyškálovaných reflexí.

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 $H_{\text{iso}}(\text{H}) = 1,5U_{\text{eq}}$ pro alifatické skupiny s délkami vazeb C–H = 0,96; 0,97; 0,98 a 0,93 \AA pro methyl, methylen, methin a vinyliden, resp. vodíkové atomy aromatických kruhů, resp. 0,86 nebo 0,82 \AA pro N–H nebo O–H vazby.

Krystalografická data pro všechny připravené sloučeniny lze nalézt v Přílohách 1 – 6 této práce.

5.4.3. Infračervená spektroskopie

Infračervená spektra⁷⁴ připravených sloučenin **15** a **18 – 24** byla měřena na přístroji Nicolet 6700 metodou ATR na diamantovém krystalu v oblasti 4000 – 100 cm⁻¹. Intenzita pásů je v rámci experimentální části uvedena pomocí zkratk br – široký, vs – velmi silný, s – silný, m – střední, w – slabý, vw – velmi slabý, sh – rameno.

5.4.4. Ramanova spektroskopie

Ramanova spektra⁷⁴ připravených sloučenin **15** a **18 – 24** byla měřena na přístroji Nicolet iS50 (excitační laser 1064 nm) v oblasti 4000 – 100 cm⁻¹. Intenzita pásů je v rámci experimentální části uvedena pomocí zkratk br – široký, vs – velmi silný, s – silný, m – střední, w – slabý, vw – velmi slabý, sh – rameno.

5.4.5. ESI-hmotnostní spektrometrie

ESI-MS spektra připravených sloučenin **10 – 13, 15 – 17** a **22 – 24** byla měřena na hmotnostním spektrometru Esquire 3000 (BrukerDaltonics) s elektrosprejem jako iontovým zdrojem a s analyzátozem microTOF-Q. Hmotnostní spektra prvního řádu byla zaznamenána v rozsahu m/z 50 – 1200 při záznamu kladných nebo záporných iontů. Sloučeniny byly rozpuštěny v acetonitrilu nebo dichlormethanu a pomocí infuzní pumpy přivedeny do hmotnostního spektrometru. Průtok rozpuštěného vzorku byl 3 nebo 5 $\mu\text{l}/\text{min}$. Všechny uvedené hodnoty m/z odpovídají monoizotopické konfiguraci příslušných iontů.

5.4.6. Elementární analýza

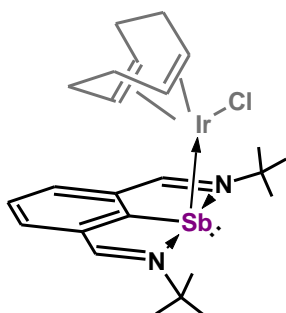
Elementární analýza byla provedena na přístroji LECO-CHNS-932.

5.4.7. Bod tání

Bod tání připravených sloučenin byl měřen ve skleněných kapilárách na bodotávku Stuart SMP3 (Bibby Sterilin Ltd.).

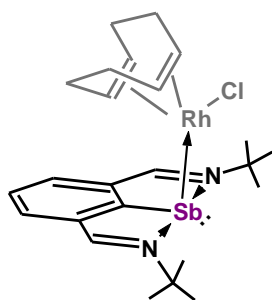
5.5. Příprava sloučenin

Příprava sloučeniny 1



Roztok 155 mg ArSb (1,1 ekv., 0,43 mmol) v 20 ml toluenu byl při pokojové teplotě přidán k 20 ml toluenového roztoku 130 mg [(cod)Ir(μ -Cl)]₂ (0,19 mmol). Vzniklá směs byla míchána 5 minut. Barva reakční směsi se okamžitě změnila z tmavě modré na oranžovohnědou. Poté bylo za sníženého tlaku odpařeno rozpouštědlo a směs byla promyta malým množstvím hexanu a vysušena ve vakuu za vzniku oranžového prášku sloučeniny **1**. **Izolovaný výtěžek** 242 mg (90 %), **teplota tání** 204 – 207 °C. **Elementární analýza** pro C₂₄H₃₅ClIrN₂Sb (M = 700,98 g/mol): C 41,1 %; H 5,0 %; Nalezeno: C 40,8 %; H 5,2 %. **¹H NMR** (500 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ = 1,11 (m, 2H, CH₂-cod), 1,19 (m, 2H, CH₂-cod), 1,54 [s, 18H, (CH₃)₃C], 1,82 (m, 2H, CH₂-cod), 1,88 (m, 2H, CH-cod), 1,94 (m, 2H, CH₂-cod), 5,02 (m, 2H, CH-cod), 7,24 (t, ³J_{HH} = 7,3 Hz, 1H, Ar-H4), 7,36 (d, ³J_{HH} = 7,3 Hz, 2H, Ar-H3,5), 8,41 (s, 2H, CH=N). **¹³C{¹H} NMR** (125,76 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ = 30,4 (s, CH₂-cod), 32,7 [s, (CH₃)₃C], 35,2 (s, CH₂-cod), 51,4 (s, CH-cod), 60,6 [s, (CH₃)₃C], 78,9 (s, CH-cod), 126,3 (s, Ar-C4), 131,7 (s, Ar-C3,5), 141,3 (s, Ar-C2,6), 157,4 (s, CH=N), 166,7 (s, Ar-C1).

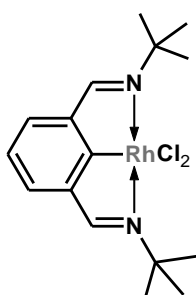
Příprava sloučeniny 2



Sloučenina **2** byla připravena analogickým postupem, jak bylo popsáno pro sloučeninu **1**. Z ArSb (112 mg, 1,1 ekv., 0,31 mmol) a [(cod)Rh(μ -Cl)]₂ (69 mg, 0,14 mmol) vznikl cihlově červený prášek sloučeniny **2**. **Izolovaný výtěžek** 136 mg (80 %), **teplota rozkladu** 184 – 187 °C. Vhodné monokrystaly byly obdrženy rekrystalizací z roztoku toluenu s přidavkem malého množství hexanu. **Elementární analýza**

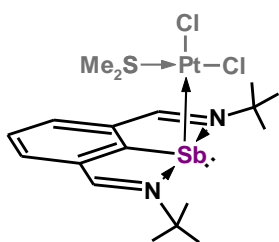
pro $C_{24}H_{35}ClN_2RhSb$ ($M = 611,67$ g/mol): C 47,1 %; H 5,8 %; Nalezeno: C 47,3 %; H 5,4 %. 1H NMR (500 MHz, C_6D_6 , 25 °C): $\delta = 1,36$ (m, 2H, CH_2 -cod), 1,54 (m, 2H, CH_2 -cod), 1,65 [s, 18H, $(CH_3)_3C$], 1,91 (m, 4H, CH_2 - a CH -cod), 2,08 (m, 2H, CH_2 -cod), 5,50 (m, 2H, CH -cod), 7,24 (t, $^3J_{HH} = 7,5$ Hz, 1H, Ar- H_4), 7,37 (d, $^3J_{HH} = 7,5$ Hz, 2H, Ar- $H_{3,5}$), 8,50 (s, 2H, $CH=N$). $^{13}C\{^1H\}$ NMR (125,76 MHz, C_6D_6 , 25 °C): $\delta = 29,5$ (s, CH_2 -cod), 33,0 [s, $(CH_3)_3C$], 34,4 (s, CH_2 -cod), 60,8 [s, $(CH_3)_3C$], 67,8 (d, $^1J_{RhC} = 14,0$ Hz, CH -cod), 94,4 (d, $^1J_{RhC} = 9,0$ Hz, CH -cod), 125,7 (s, Ar- C_4), 131,7 (s, Ar- $C_{3,5}$), 140,8 (s, Ar- $C_{2,6}$), 156,7 (s, $CH=N$), 169,9 (s, Ar- C_1).

Příprava sloučeniny 3



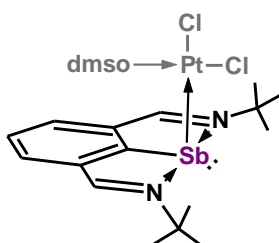
Roztok 76 mg ArSb (1,1 ekv., 0,21 mmol) v 20 ml thf byl při pokojové teplotě přidán k 30 ml thf roztoku 136 mg $[(cot)_2Rh(\mu-Cl)]_2$ (0,19 mmol). Směs byla poté míchána 5 minut. Barva reakční směsi se změnila z tmavě modré na hnědou za vzniku černé sraženiny. Poté bylo za sníženého tlaku odpařeno rozpouštědlo, směs byla na vzduchu extrahována 70 ml benzenu a zfiltrována přes fritu S4 s vrstvou Celitu za vzniku žlutooranžového roztoku. Pomalým odpařováním tohoto roztoku za laboratorní teploty byly obdrženy žlutooranžové monokrystaly sloučeniny 3. **Izolovaný výtěžek** 44 mg (45 %), **teplota rozkladu** 140 °C. **Elementární analýza** pro $C_{16}H_{23}Cl_2N_2Rh$ ($M = 417,18$ g/mol): C 46,1 %; H 5,6 %; Nalezeno: C 46,2 %; H 5,3 %. 1H NMR (400 MHz, C_6D_6 , 25 °C): $\delta = 1,54$ [s, 18H, $(CH_3)_3C$], 6,83 (t, $^3J_{HH} = 8$ Hz, 1H, Ar- H_4), 6,95 (d, $^3J_{HH} = 8$ Hz, 2H, Ar- $H_{3,5}$), 7,55 (d, $^nJ_{RhH} = 3,9$ Hz, 2H, $CH=N$). 1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$, 25 °C): $\delta = 1,74$ [s, 18H, $(CH_3)_3C$], 7,24 (t, $^3J_{HH} = 7,6$ Hz, 1H, Ar- H_4), 7,54 (d, $^3J_{HH} = 7,6$ Hz, 2H, Ar- $H_{3,5}$), 8,26 (d, $^nJ_{RhH} = 3,6$ Hz, 2H, $CH=N$). $^{13}C\{^1H\}$ NMR (100,61 MHz, C_6D_6 , 25 °C): $\delta = 31,0$ [s, $(CH_3)_3C$], 62,6 [s, $(CH_3)_3C$], 122,9 (s, Ar- C_4), 128,9 (d, $^3J_{RhC} = 6,5$ Hz, Ar- $C_{3,5}$), 143,1 (s, Ar- $C_{2,6}$), 167,6 (s, $CH=N$), 184,0 (d, $^1J_{RhC} = 30,2$ Hz, Ar- C_1). $^{13}C\{^1H\}$ NMR (125,76 MHz, $CDCl_3$, 25 °C): $\delta = 31,0$ [s, $(CH_3)_3C$], 62,7 [s, $(CH_3)_3C$], 123,7 (s, Ar- C_4), 129,4 (s, Ar- $C_{3,5}$), 142,3 (s, Ar- $C_{2,6}$), 167,6 (s, $CH=N$), 181,7 (d, $^1J_{RhC} = 30,0$ Hz, Ar- C_1).

Příprava sloučeniny 4



Roztok 183 mg ArSb (1,1 ekv., 0,50 mmol) v 20 ml thf byl při pokojové teplotě přidán k 20 ml thf roztoku 178 mg *cis*-[PtCl₂(Me₂S)₂] (0,46 mmol). Barva reakční směsi se změnila z tmavě modré na světlou, přičemž došlo k vyloučení žluté sraženiny. Směs byla míchána dalších 30 minut, a poté byl roztok odfiltrován. Vzniklý žlutý prášek byl promyt malým množstvím hexanu a vysušen ve vakuu za vzniku sloučeniny **4**. **Izolovaný výtěžek** 243 mg (77 %), **teplota rozkladu** 210 – 213 °C. Vhodné monokrystaly byly obdrženy rekrystalizací ze směsi dichlormethan/hexan při 5 °C. **Elementární analýza** pro C₁₈H₂₉Cl₂N₂PtSSb (M = 693,25 g/mol): C 31,2 %; H 4,2 %; N 4,0 %; Nalezeno: C 31,5 %; H 4,4 %; N 4,2 %. **¹H NMR** (500 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 1,74 [s, 18H, (CH₃)₃C], 2,06 [s, ³J_{PtH} = 53,4 Hz, 6H, (CH₃)₂S], 7,77 (t, ³J_{HH} = 7,7 Hz, 1H, Ar-H₄), 7,88 (d, ³J_{HH} = 7,7 Hz, 2H, Ar-H_{3,5}), 8,86 (s, 2H, CH=N). **¹³C{¹H} NMR** (125,76 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 23,5 [s, (CH₃)₂S], 32,3 [s, (CH₃)₃C], 61,5 (s, (CH₃)₃C), 128,8 (s, Ar-C₄), 132,5 (s, Ar-C_{3,5}), 141,4 (s, Ar-C_{2,6}), 159,3 (s, CH=N), 159,8 (s, Ar-C₁).

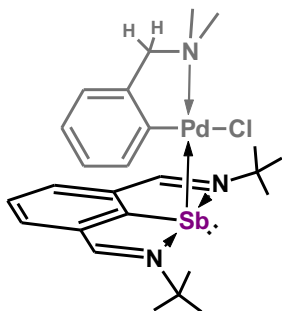
Příprava sloučeniny 5



Sloučenina **5** byla připravena analogickým postupem, jak bylo popsáno pro sloučeninu **4**. Z ArSb (283 mg, 1,1 ekv., 0,78 mmol) a *cis*-[PtCl₂(dmsO)₂] (297 mg, 0,70 mmol) vznikla sloučenina **5**. **Izolovaný výtěžek** 402 mg (81 %), **teplota rozkladu** 150 °C. Vhodné monokrystaly *anti*-**5** byly obdrženy rekrystalizací ze směsi dichlormethan/hexan při 5 °C. **Elementární analýza** pro C₁₈H₂₉Cl₂N₂OPtSSb (M = 709,25 g/mol): C 30,5 %; H 4,1 %; N 4,0 %; Nalezeno: C 30,7 %; H 4,5 %; N 4,2 %. NMR spektra obsahují dvě sady signálů pro sloučeniny *anti*-**5** a *syn*-**5** ve vzájemném integrálním poměru 0,9:1. Data pro *anti*-**5**: **¹H NMR** (500 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 1,73 [s, 18H, (CH₃)₃C], 3,66 [s, 6H, (CH₃)₂SO], 7,70 (t, ³J_{HH} = 7,6 Hz, 1H, Ar-H₄), 7,83 (d, ³J_{HH} = 7,6 Hz, 2H, Ar-H_{3,5}), 8,77 (s, 2H, CH=N). **¹³C{¹H} NMR** (125,76 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 32,2 [s, (CH₃)₃C], 46,8 [překryv dvou singletů *anti*-**5** a *syn*-**5**, ²J_{PtC} = 60 Hz, (CH₃)₂SO], 60,8 [s, (CH₃)₃C], 128,8 (s, Ar-C₄), 133,0 (s, Ar-C_{3,5}), 140,5 (s, Ar-C_{2,6}), 159,9 (s, Ar-C₁), 160,7 (s, CH=N). Data pro *syn*-**5**: **¹H NMR**

(500 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 1,76 [s, 18H, (CH₃)₃C], 3,03 [s, 6H, (CH₃)₂SO], 7,73 (t, ³J_{HH} = 7,6 Hz, 1H, Ar-H₄), 7,85 (d, ³J_{HH} = 7,6 Hz, 2H, Ar-H_{3,5}), 8,87 (s, 2H, CH=N). ¹³C{¹H} NMR (125,76 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 32,3 [s, (CH₃)₃C], 46,8 [překryv dvou singletů *anti*-**5** a *syn*-**5**, ²J_{PtC} = 60 Hz, (CH₃)₂SO], 61,5 [s, (CH₃)₃C], 129,1 (s, Ar-C₄), 132,7 (s, Ar-C_{3,5}), 141,0 (s, Ar-C_{2,6}), 159,3 (s, Ar-C₁), 160,1 (s, CH=N).

Příprava sloučeniny 6



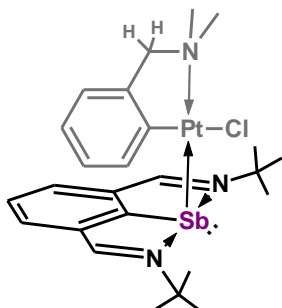
Roztok 101 mg ArSb (2,2 ekv., 0,28 mmol) v 20 ml thf byl při pokojové teplotě přidán k 20 ml thf roztoku 69 mg [(C₆H₄-2-(CH₂NMe₂))Pd(μ-Cl)]₂ (0,13 mmol). Reakční směs byla míchána 5 minut. Barva reakční směsi se změnila z tmavě modré na tmavě oranžovou. Poté bylo za sníženého tlaku odpařeno rozpouštědlo a směs byla promyta malým množstvím hexanu a vysušena ve vakuu za vzniku oranžového

prášku sloučeniny **6**. **Izolovaný výtěžek** 148 mg (93 %), **teplota rozkladu** 201 – 204 °C. Vhodné monokrystaly *anti*-**6** byly obdrženy rekrystalizací z thf roztoku při -30 °C.

Elementární analýza pro C₂₅H₃₅ClN₃PdSb (M = 641,20 g/mol): C 46,8 %; H 5,5 %; N 6,6 %; Nalezeno: C 46,9 %; H 5,3 %; N 6,3 %. NMR spektra obsahují dvě sady signálů *anti*-**6** a *syn*-**6** ve vzájemném poměru 1:0,5. Data pro *anti*-**6**: ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 1,56 [s, 18H, (CH₃)₃C], 2,61 [s, 6H, (CH₃)₂N], 3,81 (s, 2H, NCH₂), 7,07 [m(br), 3H, C₆H₄-H_{3,4,5}], 7,63 (překryv dvou signálů *anti*-**6** a *syn*-**6**, Ar-H₄), 7,85 (překryv dvou signálů *anti*-**6** a *syn*-**6**, Ar-H_{3,5}), 8,25 [s(br), 1H, C₆H₄-H₆], 8,85 (s, 2H, CH=N). ¹³C{¹H} NMR (125,76 Hz, CDCl₃, 25 °C): δ = 32,3 [s, (CH₃)₃C], 49,7 [s, (CH₃)₂N], 60,4 [s, (CH₃)₃C], 72,5 (s, NCH₂), 122,7 a 123,2 (s, C₆H₄-C_{4,5}), 126,2 (s, C₆H₄-C₃), 126,9 (překryv dvou singletů *anti*-**6** a *syn*-**6**, Ar-C₄), 132,0 (překryv dvou singletů *anti*-**6** a *syn*-**6**, Ar-C_{3,5}), 138,6 (s, C₆H₄-C₆), 139,7 (s, Ar-C_{2,6}), 148,9 (s, C₆H₄-C₁), 149,8 (s, C₆H₄-C₂), 159,0 (s, CH=N), 165,4 (s, Ar-C₁). Data pro *syn*-**6**: ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 1,80 [s, 18H, (CH₃)₃C], 2,75 [s, 6H, (CH₃)₂N], 3,73 (s, 2H, NCH₂), 5,46 [s(br), 1H, C₆H₄-H₆], 5,98 a 6,57 [s(br), 1H + 1H, C₆H₄-H_{4,5}], 6,74 [s(br), 1H, C₆H₄-H₃], 7,63 (překryv dvou signálů *anti*-**6** a *syn*-**6**, Ar-H₄), 7,85 (překryv dvou signálů *anti*-**6** a *syn*-**6**, Ar-H_{3,5}), 8,88 (s, 2H, CH=N). ¹³C{¹H} NMR (125,76 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 32,8 [s, (CH₃)₃C], 49,9 [s, (CH₃)₂N], 61,3 [s, (CH₃)₃C], 72,3 (s, NCH₂), 122,1 a 124,7 (s, C₆H₄-C_{4,5}), 122,4 (s, C₆H₄-C₃), 126,9 (překryv dvou singletů *anti*-**6** a *syn*-**6**, Ar-C₄), 132,0 (překryv dvou singletů *anti*-**6**

a *syn*-**6**, Ar-C3,5), 137,7 (s, C₆H₄-C6), 140,3 (s, Ar-C2,6), 146,7 (s, C₆H₄-C1), 151,2 (s, C₆H₄-C2), 157,8 (s, CH=N), 166,9 (s, Ar-C1).

Příprava sloučeniny 7

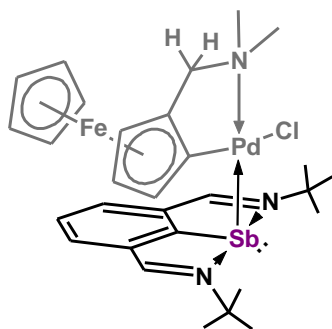


Sloučenina **7** byla připravena analogickým postupem, jak bylo popsáno pro sloučeninu **6**. Z ArSb (93 mg, 1,1 ekv., 0,25 mmol) a [(C₆H₄-2-(CH₂NMe₂))PtCl(dmsO)] (103 mg, 0,23 mmol) vznikla sloučenina **7**. **Izolovaný výtěžek** 165 mg (97 %), **teplota rozkladu** 130 °C. Vhodné monokrystaly *anti*-**7** byly obdrženy rekrystalizací ze směsi toluenu/hexan při -30 °C.

Elementární analýza pro C₂₅H₃₅ClN₃PtSb (M = 729,86 g/mol):

C 41,1 %; H 4,8 %; N 5,8 %; Nalezeno: C 40,9 %; H 4,7 %; N 5,9 %. NMR spektra obsahují dvě sady signálů *anti*-**7** a *syn*-**7** ve vzájemném integrálním poměru 1:0,2. Data pro *anti*-**7**: **¹H NMR** (500 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 1,57 [s, 18H, (CH₃)₃C], 2,73 [s, 6H, (CH₃)₂N], 3,81 (s, 2H, NCH₂), 7,05 (m, 3H, C₆H₄-H3,4,5), 7,63 (t, ³J_{HH} = 7,5 Hz, 1H, Ar-H4), 7,80 (d, ³J_{HH} = 7,5 Hz, 2H, Ar-H3,5), 8,31 (dd, ³J_{HH} = 8,3 Hz, ³J_{PtH} = 68,2, 1H, C₆H₄-H6), 8,78 (s, 2H, CH=N). **¹³C{¹H} NMR** (125,76 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 32,1 [s, (CH₃)₃C], 50,1 [s, (CH₃)₂N], 60,3 [s, (CH₃)₃C], 73,9 (s, ⁿJ_{PtC} = 47 Hz, NCH₂), 121,7 (s, C₆H₄-C3), 122,1 a 126,3 (s, C₆H₄-C4,5), 127,1 (s, Ar-C4), 131,8 (s, Ar-C3,5), 136,2 (s, C₆H₄-C1), 137,4 (s, C₆H₄-C6), 140,3 (s, Ar-C2,6), 149,2 (s, C₆H₄-C2), 159,3 (s, CH=N), 163,8 (s, Ar-C1). Data pro *syn*-**7**: **¹H NMR** (500 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 1,77 [s, 18H, (CH₃)₃C], 2,92 [s, 6H, (CH₃)₂N], 3,71 (s, 2H, NCH₂), 5,66 (d, ³J_{HH} = 7,6 Hz, ³J_{PtH} = 53,0 Hz, 1H, C₆H₄-H6), 5,95 a 6,59 (t, ⁿJ_{HH} = 7,0 Hz, ⁿJ_{HH} = 6,7 Hz, 1H + 1H, C₆H₄-H4,5), 6,77 (d, ³J_{HH} = 6,7 Hz, 1H, C₆H₄-H3), 7,70 (t, ³J_{HH} = 7,3 Hz, 1H, Ar-H4), 7,84 (d, ³J_{HH} = 7,3 Hz, 2H, Ar-H3,5), 8,83 (s, 2H, CH=N). **¹³C{¹H} NMR** (125,76 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 32,4 [s, (CH₃)₃C], 50,6 [s, (CH₃)₂N], 61,3 [s, (CH₃)₃C], 73,7 (s, NCH₂), 121,1 (s, C₆H₄-C3), 121,5 a 125,0 (s, C₆H₄-C4,5), 127,3 (s, Ar-C4), 132,1 (s, Ar-C3,5), 137,7 (s, C₆H₄-C6), 140,7 (s, Ar-C2,6), 148,4 (s, C₆H₄-C2), 158,1 (s, CH=N), 164,9 (s, Ar-C1), (C₆H₄-C1) nebyl pozorován.

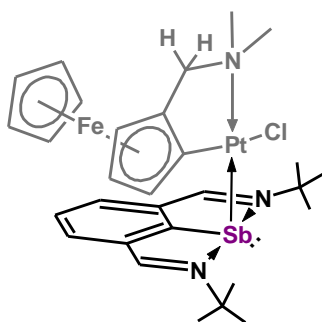
Příprava sloučeniny 8



Roztok 429 mg ArSb (1,1 ekv., 1,17 mmol) v 20 ml toluenu byl při pokojové teplotě přidán k suspenzi 406 mg $[\{\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-2-(CH}_2\text{NMe}_2)\})\text{Pd}(\mu\text{-Cl})\}_2$ (0,53 mmol) v 20 ml thf a směs byla míchána 20 minut. Barva reakční směsi se změnila z tmavě modré na tmavě červenou. Poté byl roztok zahuštěn zhruba na $\frac{1}{4}$ objemu a ponechán krystalizovat při 5 °C. Byly obdrženy tmavě

červené krystaly sloučeniny **8**. **Izolovaný výtěžek** 686 mg (87 %), **teplota tání** 173 – 176 °C. Vhodné monokrystaly *syn-8* byly obdrženy rekrystalizací z nasyceného roztoku toluenu při 5 °C. **Elementární analýza** pro $\text{C}_{29}\text{H}_{39}\text{ClFeN}_3\text{PdSb}$ ($M = 749,12$ g/mol): C 46,5 %; H 5,3 %; N 5,6 %; Nalezeno: C 46,7 %; H 5,5 %; N 5,5 %. NMR spektra obsahují dvě sady signálů *anti-8* a *syn-8* ve vzájemném integrálním poměru 0,3:1. Data pro *anti-8*: **^1H NMR** (500 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 1,33$ [s, 9H, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$], 1,88 [s, 9H, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$], 2,61 [s, 3H, $(\text{CH}_3)\text{N}$], 3,11 [s, 3H, $(\text{CH}_3)\text{N}$], 3,15 a 3,32 (AB spinový systém, $J_{\text{AB}} = {}^2J_{\text{HH}} = 14,6$ Hz, 2H, NCH_2), 4,08 (s, 1H, $\text{Cp}'\text{-H}_3$), 4,16 (s, 5H, Cp), 4,24 (s, 1H, $\text{Cp}'\text{-H}_4$), 4,60 (s, 1H, $\text{Cp}'\text{-H}_5$), 7,58 (t, ${}^3J_{\text{HH}} = 7,6$ Hz, 1H, Ar- H_4), 7,74 a 7,89 (d + d, ${}^3J_{\text{HH}} = 7,6$ Hz, 1H + 1H, Ar- $\text{H}_3,5$), 8,68 (s, 1H, $\text{CH}=\text{N}$), 8,98 (s, 1H, $\text{CH}=\text{N}$). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR** (125,76 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 31,9$ [s, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$], 32,9 [s, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$], 50,0 [s, $(\text{CH}_3)\text{N}$], 52,5 [s, $(\text{CH}_3)\text{N}$], 60,6 [s, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$] – druhý signál pro $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ nebyl pozorován, 60,9 (s, $\text{Cp}'\text{-C}_3$), 64,2 (s, NCH_2), 66,2 (s, $\text{Cp}'\text{-C}_4$), 69,2 (s, Cp), 72,6 (s, $\text{Cp}'\text{-C}_5$), 95,4 a 96,2 (s, $\text{Cp}'\text{-C}_{1,2}$), 126,8 (s, Ar- C_4), 131,9 a 132,1 (s, Ar- $\text{C}_{3,5}$), 138,7 a 141,1 (s, Ar- $\text{C}_{2,6}$), 157,8 (s, $\text{CH}=\text{N}$), 160,1 (s, $\text{CH}=\text{N}$), 166,2 (s, Ar- C_1). Data pro *syn-8*: **^1H NMR** (500 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 1,68$ [s, 9H, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$], 1,90 [s, 9H, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$], 2,00 (d, ${}^3J_{\text{HH}} = 1,3$ Hz, 1H, $\text{Cp}'\text{-H}_5$), 2,66 [s, 3H, $(\text{CH}_3)\text{N}$], 3,02 [s, 3H, $(\text{CH}_3)\text{N}$], 2,95 a 3,64 (AX spinový systém, $J_{\text{AX}} = {}^2J_{\text{HH}} = 13,7$ Hz, 2H, NCH_2), 3,48 (t, ${}^3J_{\text{HH}} = 2,3$ Hz, 1H, $\text{Cp}'\text{-H}_4$), 3,51 (s, 5H, Cp), 3,78 (d, ${}^3J_{\text{HH}} = 1,5$ Hz, 1H, $\text{Cp}'\text{-H}_3$), 7,78 (t, ${}^3J_{\text{HH}} = 7,5$ Hz, 1H, Ar- H_4), 7,96 a 8,00 (d, ${}^3J_{\text{HH}} = 7,5$ Hz, 1H + 1H, Ar- $\text{H}_3,5$), 8,98 (s, 1H, $\text{CH}=\text{N}$), 9,00 (s, 1H, $\text{CH}=\text{N}$). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR** (125,76 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 32,6$ [s, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$], 32,9 [s, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$], 50,1 [s, $(\text{CH}_3)\text{N}$], 51,0 [s, $(\text{CH}_3)\text{N}$], 61,2 [s, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$], 61,7 [s, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$], 61,9 (s, $\text{Cp}'\text{-C}_3$), 65,2 (s, NCH_2), 65,9 (s, $\text{Cp}'\text{-C}_4$), 68,9 (s, Cp), 70,4 (s, $\text{Cp}'\text{-C}_5$), 88,9 a 95,7 (s, $\text{Cp}'\text{-C}_{1,2}$), 127,2 (s, Ar- C_4), 131,9 a 132,3 (s, Ar- $\text{C}_{3,5}$), 140,1 a 140,9 (s, Ar- $\text{C}_{2,6}$), 157,5 (s, $\text{CH}=\text{N}$), 158,6 (s, $\text{CH}=\text{N}$), 167,3 (s, Ar- C_1).

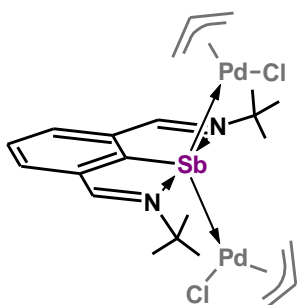
Příprava sloučeniny 9



Roztok 200 mg ArSb (1,1 ekv., 0,55 mmol) v 20 ml toluenu byl při pokojové teplotě přidán k 20 ml thf roztoku 272 mg $[\{\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-2-(CH}_2\text{NMe}_2)\})\text{PtCl(dmsO)}]$ (0,49 mmol) a směs byla míchána 3 hodiny. Barva reakční směsi se změnila postupně z tmavě modré na oranžovou. Poté byl roztok zahuštěn zhruba na $\frac{1}{4}$ objemu, přičemž během odpařování došlo k vysrážení červenooranžového prášku. Přebytečný roztok byl odfiltrován a prášek byl vysušen ve vakuu za vzniku sloučeniny **9**. **Izolovaný výtěžek** 376 mg (91 %), **teplota tání** 251 – 254 °C. Vhodné monokrystaly *syn-9* byly obdrženy rekrystalizací z nasyceného roztoku toluenu při 5 °C. **Elementární analýza** pro $\text{C}_{29}\text{H}_{39}\text{ClFeN}_3\text{PtSb}$ ($M = 837,78$ g/mol): C 41,6 %; H 4,7 %; N 5,0 %; Nalezeno: C 41,2 %; H 4,8 %; N 5,3 %. NMR spektra obsahují dvě sady signálů *anti-9* a *syn-9* ve vzájemném integrálním poměru 0,4:1. Data pro *anti-9*: **$^1\text{H NMR}$** (500 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 1,37$ [s, 9H, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$], 1,89 [s, 9H, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$], 2,78 [s, 3H, $(\text{CH}_3)\text{N}$], 3,16 a 3,33 (AB spinový systém, $J_{\text{AB}} = {}^2J_{\text{HH}} = 14,2$ Hz, 2H, NCH_2), 3,22 [s, 3H, $(\text{CH}_3)\text{N}$], 4,12 (s, 5H, Cp), 4,12 (s, 1H, $\text{Cp}'\text{-H}_3$), 4,26 (t, ${}^3J_{\text{HH}} = 2,1$ Hz, 1H, $\text{Cp}'\text{-H}_4$), 4,54 (s, 1H, $\text{Cp}'\text{-H}_5$), 7,60 (t, ${}^3J_{\text{HH}} = 7,5$ Hz, 1H, Ar- H_4), 7,73 a 7,84 (d + d, ${}^3J_{\text{HH}} = 7,5$ Hz, 1H + 1H, Ar- $\text{H}_3,5$), 8,64 (s, 1H, $\text{CH}=\text{N}$), 8,89 (s, 1H, $\text{CH}=\text{N}$). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR** (125,76 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 31,7$ [s, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$], 32,5 [s, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$], 50,8 [s, $(\text{CH}_3)\text{N}$], 52,8 [s, $(\text{CH}_3)\text{N}$], 59,9 (s, $\text{Cp}'\text{-C}_3$), 60,3 [s, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$], 60,5 [s, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$], 66,3 (s, NCH_2), 66,4 (s, $\text{Cp}'\text{-C}_4$), 68,9 (s, Cp), 70,9 (s, $\text{Cp}'\text{-C}_5$), 78,0 a 96,5 (s, $\text{Cp}'\text{-C}_{1,2}$), 127,0 (s, Ar- C_4), 131,6 a 132,2 (s, Ar- $\text{C}_{3,5}$), 139,3 a 141,7 (s, Ar- $\text{C}_{2,6}$), 158,0 (s, $\text{CH}=\text{N}$), 160,5 (s, $\text{CH}=\text{N}$), 164,2 (s, Ar- C_1). Data pro *syn-9*: **$^1\text{H NMR}$** (500 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 1,68$ [s, 9H, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$], 1,87 [s, 9H, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$], 2,02 (d, ${}^3J_{\text{HH}} = 1,3$ Hz, 1H, $\text{Cp}'\text{-H}_5$), 2,79 [s, 3H, $(\text{CH}_3)\text{N}$], 2,99 a 3,60 (AX spinový systém, $J_{\text{AX}} = {}^2J_{\text{HH}} = 13,7$ Hz, 2H, NCH_2), 3,19 [s, 3H, $(\text{CH}_3)\text{N}$], 3,49 (s, 5H, Cp), 3,51 (t, ${}^3J_{\text{HH}} = 2,2$ Hz, 1H, $\text{Cp}'\text{-H}_4$), 3,85 (d, ${}^3J_{\text{HH}} = 1,4$ Hz, 1H, $\text{Cp}'\text{-H}_3$), 7,79 (t, ${}^3J_{\text{HH}} = 7,4$ Hz, 1H, Ar- H_4), 7,94 a 7,97 (d + d, ${}^3J_{\text{HH}} = 7,4$ Hz, 1H + 1H, Ar- $\text{H}_3,5$), 8,94 (s, 1H, $\text{CH}=\text{N}$), 8,96 (s, 1H, $\text{CH}=\text{N}$). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR** (125,76 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 32,4$ [s, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$], 32,5 [s, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$], 51,0 [s, $(\text{CH}_3)\text{N}$], 51,6 [s, $(\text{CH}_3)\text{N}$], 61,1 [s, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$], 61,2 (s, $\text{Cp}'\text{-C}_3$), 61,6 [s, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$], 66,3 (s, $\text{Cp}'\text{-C}_4$), 66,8 (s, NCH_2), 68,8 (s, Cp),

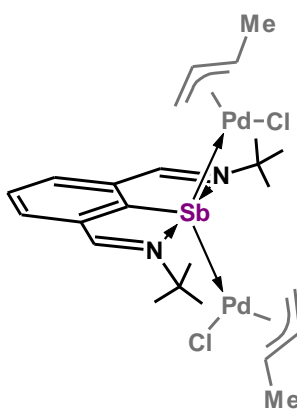
69,6 (s, Cp'-C5), 72,1 a 96,7 (s, Cp'-C1,2), 127,6 (s, Ar-C4), 132,0 a 132,3 (s, Ar-C3,5), 140,5 a 141,3 (s, Ar-C2,6), 157,5 (s, CH=N), 159,0 (s, CH=N), 165,5 (s, Ar-C1).

Příprava sloučeniny 10



Roztok 250 mg ArSb (1,1 ekv., 0,69 mmol) v 20 ml thf byl při pokojové teplotě přidán k 20 ml thf roztoku 228 mg $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\mu\text{-Cl})]_2$ (0,62 mmol) a směs byla míchána 30 minut. Barva reakční směsi se okamžitě změnila z tmavě modré na oranžovou. Poté bylo za sníženého tlaku odpařeno rozpouštědlo. Odparek byl rekrystalizován z nasyceného roztoku acetonitrilu při 5 °C. Vzniklé žluté krystaly byly izolovány filtrací, vysušeny ve vakuu a charakterizovány jako sloučenina **10**. **Izolovaný výtěžek** 433 mg (95 %), **teplota rozkladu** 139 – 142 °C. Vhodné monokrystaly byly obdrženy rekrystalizací z benzenového roztoku. **$^1\text{H NMR}$** (500 MHz, CD_3CN , 25 °C): δ = 1,58 [s, 18H, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$], 2,12 [s(br), 2H, CH_2 -allyl], 3,34 [s(br), 2H, CH_2 -allyl], 3,55 [s(br), 2H, CH_2 -allyl], 4,34 [s(br), 2H, CH_2 -allyl], 5,10 (pent, $^3J_{\text{HH}}$ = 9,9 Hz, 2H, CH-allyl), 7,76 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 7,6 Hz, 1H, Ar-H4), 8,04 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 7,6 Hz, 2H, Ar-H3,5), 8,99 (s, 2H, CH=N). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR** (125,76 MHz, CD_3CN , 25 °C): δ = 32,5 [s, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$], 53,8 [s(br), CH_2 -allyl], 61,3 [s, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$], 77,1 (s(br), CH_2 -allyl), 113,4 (s, CH-allyl), 129,6 (s, Ar-C4), 133,5 (s, Ar-C3,5), 140,2 (s, Ar-C2,6), 161,0 (s, CH=N), (Ar-C1) nebyl pozorován. **ESI-MS (pozitivní mód)**: m/z 692,9457 $[\text{M} - \text{Cl}]^+$ (77%), m/z 511,0348 $[\text{ArSbPd}(\text{allyl})]^+$ (100%).

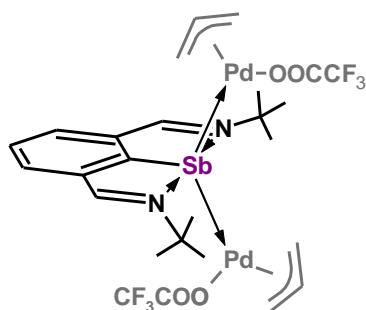
Příprava sloučeniny 11



Roztok 255 mg ArSb (1,1 ekv., 0,34 mmol) v 20 ml thf byl při pokojové teplotě přidán k 20 ml thf roztoku 120 mg $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{Me})(\mu\text{-Cl})]_2$ (0,31 mmol) a směs byla míchána 15 minut. Barva reakční směsi se okamžitě změnila z tmavě modré na žlutou. Poté bylo za sníženého tlaku odpařeno rozpouštědlo. Vzniklý odparek byl krystalizován z nasyceného roztoku benzenu při 5 °C. Byly obdrženy žluté monokrystaly sloučeniny **11**, které bylo možno izolovat filtrací. **Izolovaný výtěžek** 210 mg (91 %), **teplota rozkladu** 116 – 118 °C. **$^1\text{H NMR}$**

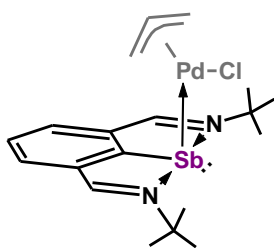
(500 MHz, CD₃CN, 25 °C): δ = 1,57 [s(překryv), 18H, (CH₃)₃C], 1,93 [s(překryv), 6H, CH₃-allyl], 3,18 [s(br), 2H, CH₂-allyl], 4,12 [s(br), 2H, CH-allyl], 4,94 (q, ³J_{HH} = 10,1 Hz, 2H, CH-allyl), 7,74 (t, ³J_{HH} = 7,5 Hz, 1H, Ar-H₄), 8,03 (d, ³J_{HH} = 7,5 Hz, 2H, Ar-H_{3,5}), 8,98 (s, 2H, CH=N). **¹³C{¹H} NMR** (125,76 MHz, CD₃CN, 25 °C): δ = 17,9 (s, CH₃-allyl), 32,5 [s, (CH₃)₃C], 50,1 [s(br), CH₂-allyl], 61,3 [s, (CH₃)₃C], 96,0 [s(br), CH-allyl], 113,1 (s, CH-allyl), 129,3 (s, Ar-C₄), 133,4 (s, Ar-C_{3,5}), 140,2 (s, Ar-C_{2,6}), 160,8 (s, CH=N), (Ar-C₁) nebyl pozorován. **ESI-MS (pozitivní mód):** *m/z* 720,9748 [M - Cl]⁺ (100%), *m/z* 525,0485 [ArSbPd(CH₂-allyl)]⁺ (56%).

Příprava sloučeniny 12



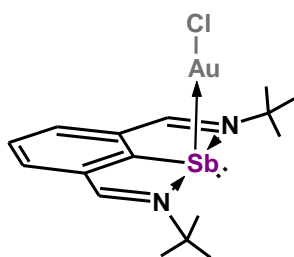
Roztok 214 mg ArSb (1,1 ekv., 0,59 mmol) v 20 ml thf byl při pokojové teplotě přidán k suspenzi 278 mg [Pd(η^3 -C₃H₅)(μ -CF₃CO₂)]₂ (0,53 mmol) ve 20 ml thf a směs byla míchána 5 minut. Barva reakční směsi se okamžitě změnila z tmavě modré na tmavě oranžovou. Poté byla zfiltrována a filtrát byl odpařen za sníženého tlaku. Směs byla rozpuštěna v 5 ml benzenu, bylo přidáno 5 ml hexanu a následně byla lehce zahuštěna ve vakuu. Krystalizací při pokojové teplotě byly obdrženy žlutooranžové monokrystaly sloučeniny **12**, které bylo možno izolovat filtrací. **Izolovaný výtěžek** 416 mg (80 %), **teplota rozkladu** 92 – 95 °C. **¹H NMR** (500 MHz, CD₃CN, 25 °C): δ = 1,56 [s, 18H, (CH₃)₃C], 3,00 [s(vbr), 8H, CH₂-allyl], 3,93 [s(vbr), 8H, CH₂-allyl], 5,26 (pent, ³J_{HH} = 10,0 Hz, 2H, CH-allyl), 7,85 (t, ³J_{HH} = 7,6 Hz, 1H, Ar-H₄), 8,16 (d, ³J_{HH} = 7,6 Hz, 2H, Ar-H_{3,5}), 9,10 (s, 2H, CH=N). **¹³C{¹H} NMR** (125,76 MHz, CD₃CN, 25 °C): δ = 32,3 [s, (CH₃)₃C], 61,6 [s, (CH₃)₃C], signál (CH₂-allyl) nebyl pozorován pravděpodobně kvůli výraznému rozšíření, 116,4 (s, CH-allyl), 118,2 (q, ¹J_{CF} = 295,4 Hz, CF₃), 130,7 (s, Ar-C₄), 134,6 (s, Ar-C_{3,5}), 139,7 (s, Ar-C_{2,6}), 153,5 (s, Ar-C₁), 160,7 (q, ²J_{CF} = 33,0 Hz, C=O), 161,9 (s, CH=N). **¹⁹F NMR** (376,50 MHz, CD₃CN, 25 °C): δ = -74,8 (s, CF₃). **ESI-MS (pozitivní mód):** *m/z* 770,9611 [M - CF₃COO]⁺ (100%), *m/z* 511,0311 [ArSbPd(allyl)]⁺ (5%).

Příprava sloučeniny 13



Roztok 137 mg ArSb (1,1 ekv., 0,38 mmol) v 20 ml thf byl při pokojové teplotě přidán k 20 ml thf roztoku 249 mg sloučeniny **10** (0,34 mmol). Barva reakční směsi se postupně změnila z tmavě modré na červenou a byla míchána dalších 10 minut. Poté bylo bez zahřívání za sníženého tlaku odpařeno rozpouštědlo. Přidáním benzenu došlo k vysrážení oranžových mikrokrystalů sloučeniny **13**. Matečný louh byl zahuštěn a na tmavém místě při 5 °C vznikla druhá frakce oranžových krystalů sloučeniny **13**. Obě frakce byly vysušeny ve vakuu bez zahřívání. **Izolovaný výtěžek** 346 mg (93 %), **teplota rozkladu** 120 – 123 °C. **¹H NMR** (500 MHz, CD₃CN, 25 °C): δ = 1,13 [s(br), 1H, CH₂-allyl], 1,23 [s(br), 1H, CH₂-allyl], 1,57 [s, 18H, (CH₃)₃C], 3,10 (d, ⁿJ_{HH} = 13,9 Hz, 1H, CH₂-allyl), 4,11 (d, ⁿJ_{HH} = 6,9 Hz, 1H, CH₂-allyl), 4,69 (m, 1H, CH-allyl), 7,66 (t, ³J_{HH} = 7,5 Hz, 1H, Ar-H₄), 8,03 (d, ³J_{HH} = 7,5 Hz, 2H, Ar-H_{3,5}), 9,10 (s, 2H, CH=N). **¹³C{¹H} NMR** (125,76 MHz, CD₃CN, 25 °C): δ = 32,5 [s, (CH₃)₃C], 51,0 (s, CH₂-allyl), 61,1 [s, (CH₃)₃C], 77,8 [s(br), CH₂-allyl], 112,2 (s, CH-allyl), 127,1 (s, Ar-C₄), 133,2 (s, Ar-C_{3,5}), 140,0 (s, Ar-C_{2,6}), 159,9 (s, CH=N), 167,3 (s, Ar-C₁). **ESI-MS (pozitivní mód):** *m/z* 547,0089 [M + H]⁺ (36%), *m/z* 504,9643 [M – C₃H₅]⁺ (100%).

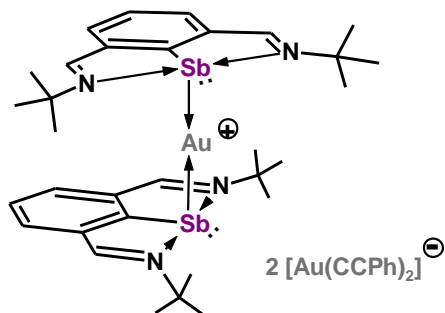
Příprava sloučeniny 14



247 mg ArSb (1,1 ekv., 0,68 mmol) bylo rozpuštěno v 20 ml toluenu a při pokojové teplotě přidáno k 20 ml toluenového roztoku 181 mg [AuCl(Me₂S)] (0,61 mmol). Barva reakční směsi se změnila z tmavě modré na světle zelenou a po chvíli došlo k vysrážení žluté sraženiny. Směs byla míchána 20 minut, a poté byl roztok odfiltrován. Vzniklý prášek byl promyt směsí hexan:toluen (9:1) a vysušen ve vakuu za vzniku sloučeniny **14**. **Izolovaný výtěžek** 315 mg (86 %), **teplota tání** 106 – 109 °C. Vhodné monokrystaly byly obdrženy rekrystalizací ze směsi dichlormethanu s přídatkem malého množství toluenu. **Elementární analýza** pro C₁₆H₂₃AuClN₂Sb (M = 597,55 g/mol): C 32,2 %; H 3,9 %; N 4,7 %; Nalezeno: C 32,3 %; H 4,1 %; N 4,5 %. **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 1,61 [s, 18H, (CH₃)₃C], 7,66 (t, ³J_{HH} = 7,5 Hz, 1H, Ar-H₄), 7,94 (d, ³J_{HH} = 7,5 Hz, 2H, Ar-H_{3,5}), 8,92 (s, 2H, CH=N). **¹³C{¹H} NMR** (125,76 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 32,4 [s,

(CH₃)₃C], 60,8 [s, (CH₃)₃C], 127,8 (s, Ar-C₄), 132,7 (s, Ar-C_{3,5}), 139,3 (s, Ar-C_{2,6}), 159,1 (s, Ar-C₁), 159,6 (s, CH=N).

Příprava sloučeniny 15



328 mg ArSb (0,90 mmol) bylo rozpuštěno v 30 ml benzenu a za stálého míchání bylo najednou přidáno 268 mg pevného [AuC≡CPh]₄ (0,22 mmol). Po 48 hodinách míchání při pokojové teplotě roztok změnil barvu na žlutozelenou a vznikla zářivě žlutá sraženina. Poté bylo za sníženého tlaku odpařeno rozpouštědlo, směs

promyta malým množstvím hexanu a vysušena ve vakuu za vzniku sloučeniny **15**.

Izolovaný výtěžek 508 mg (85 %), **teplota rozkladu** 130 °C. Vhodné monokrystaly

byly obdrženy rekrystalizací ze směsi thf s přídavkem malého množství hexanu

při -20 °C. **Elementární analýza** pro C₄₈H₅₈Au₂N₄Sb₂ (M = 1328,46 g/mol): C 43,4 %; H

4,4 %; N 4,2 %; Nalezeno: C 43,4 %; H 4,2 %; N 4,1 %. **¹H NMR** (500 MHz, CDCl₃, 25 °C):

δ = 1,40 [s(br), 36H, (CH₃)₃C], 7,09 [m(br), 2H, Ph-H₄], 7,14 (m, 4H, Ph-H_{3,5}), 7,38

[d(br), 4H, Ph-H_{2,6}], 7,63 (t, ³J_{HH} = 7,5 Hz, 2H, Ar-H₄), 8,07 [d(br), 4H, Ar-H_{3,5}], 9,00 (s,

4H, CH=N). **¹³C{¹H} NMR** (125,76 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 32,4 [s, (CH₃)₃C], 60,5 [s,

(CH₃)₃C], 125,8 (s, Ph-C₄), 127,5 (s, Ar-C₄), 127,9 (s, Ph-C_{3,5}), 132,3 (s, Ph-C_{2,6}), 133,3

(s, Ar-C_{3,5}), 138,8 (s, Ar-C_{2,6}), 157,9 (s, Ar-C₁), 159,6 (s, CH=N), signály (C≡C) a (Ph-C₁)

nebyly pozorovány pravděpodobně kvůli výraznému rozšíření; z toho důvodu byla

měřena spektra v thf-d₈. **¹H NMR** (500 MHz, thf-d₈, 25 °C): δ = 1,38 [s, 36H, (CH₃)₃C],

6,95 [m(br), 2H, Ph-H₄], 7,05 (m, 4H, Ph-H_{3,5}), 7,23 [d(br), 4H, Ph-H_{2,6}], 7,64 [t(br), 2H,

Ar-H₄], 8,25 (d, ³J_{HH} = 5,8 Hz, 4H, Ar-H_{3,5}), 9,34 (s, 4H, CH=N). **¹³C{¹H} NMR** (125,76

MHz, thf-d₈, 25 °C): δ = 32,6 [s, (CH₃)₃C], 61,1 [s, (CH₃)₃C], 102,6 (s, C≡CAu), 125,1 (s,

Ph-C₄), 128,1 (s, Ar-C₄), 128,4 (s, Ph-C_{3,5}), 132,6 (s, Ph-C_{2,6}), 134,5 (s, Ar-C_{3,5}), 140,1

(s, Ph-C₁), 140,2 (s, Ar-C_{2,6}), 158,3 (s, Ar-C₁), 161,8 (s, CH=N), (C≡CAu) nebyl

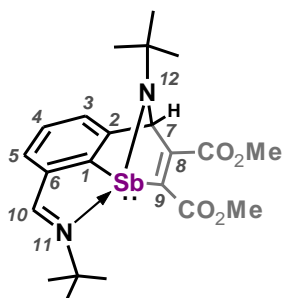
pozorován. **IČ** (cm⁻¹): 2104m (ν_{C=C}). **Raman** (cm⁻¹): 2109vs (ν_{C≡C}). **ESI-MS (pozitivní**

mód): m/z 925,1431 [(ArSb)₂Au]⁺ (100%). **ESI-MS (negativní mód)**: m/z 399,0456

[(PhCC)₂Au]⁻ (100%).

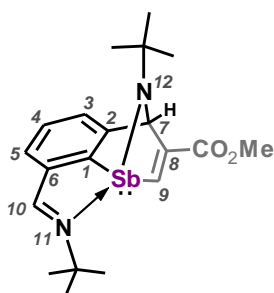
C 45,6 %; H 5,5 %; N 5,1 %. **¹H NMR** (400 MHz, thf-*d*₈, 25 °C): δ = 0,99 [d, ³J_{HH} = 6,9 Hz, 12H, (CH₃)₂CH], 1,10 [s, 18H, (CH₃)₃C], 1,14 [d, ³J_{HH} = 6,9 Hz, 12H, (CH₃)₂CH], 2,37 [hep, ³J_{HH} = 6,9 Hz, 4H, (CH₃)₂CH], 7,34 [d, ³J_{HH} = 7,8 Hz, 4H, Dip-*H*_{3,5}], 7,52 [t, ³J_{HH} = 7,8 Hz, 2H, Dip-*H*₄], 7,56 [s, 2H, IPr-*CH*], 7,64 [t, ³J_{HH} = 7,5 Hz, 1H, Ar-*H*₄], 8,15 [d, ³J_{HH} = 7,5 Hz, 2H, Ar-*H*_{3,5}], 9,51 [s, 2H, CH=N]. **¹³C{¹H} NMR** (125,76 MHz, thf-*d*₈, 25 °C): δ = 23,8 [s, (CH₃)₂CH], 25,6 [s, (CH₃)₂CH], 29,7 [s, (CH₃)₂CH], 32,3 [s, (CH₃)₃C], 61,1 [s, (CH₃)₃C], 125,4 [s, Dip-*C*_{3,5}], 126,2 [s, IPr-*CH*], 127,9 [s, Ar-*C*₄], 132,0 [s, Dip-*C*₄], 135,5 [s, Ar-*C*_{2,6} nebo Dip-*C*₁], 136,4 [s, Ar-*C*_{3,5}], 146,7 [s, Dip-*C*_{2,6}], 149,3 [s, Ar-*C*_{2,6} nebo Dip-*C*₁], 167,7 [s, CH=N], 173,3 [s, Ar-*C*₁], 217,3 [s, IPr-*C*]. **ESI-MS (pozitivní mód):** *m/z* 1037,4188 [(ArBi)Au(IPr)]⁺ (100%). **ESI-MS (negativní mód):** *m/z* 87,004 [BF₄]⁻ (100%).

Příprava sloučeniny 18



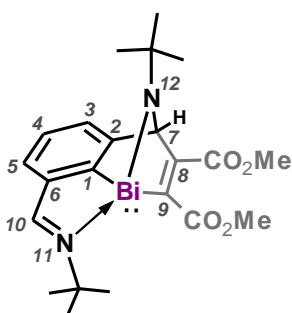
275 mg ArSb (0,75 mmol) bylo rozpuštěno v 20 ml hexanu, zchlazeno na 0 °C a po kapkách bylo přidáno 92 μL DMAD (0,75 mmol). Reakční směs byla míchána 30 minut, poté byla zahuštěna při 0 °C na 5 ml. Výsledná žlutá sraženina byla odfiltrována, promyta malým množstvím hexanu a vysušena ve vakuu za vzniku sloučeniny **18**. **Izolovaný výtěžek** 338 mg (88 %), **teplota rozkladu** 115 °C. Vhodné monokrystaly byly obdrženy rekrystalizací z roztoku diethyletheru při 5 °C. **Elementární analýza** pro C₂₂H₂₉N₂O₄Sb (M = 507,24 g/mol): C 52,1 %; H 5,8 %; N 5,5 %; Nalezeno: C 52,2 %; H 5,5 %; N 5,3 %. **¹H NMR** (500 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ = 1,16 [s, 9H, (CH₃)₃C(N11)], 1,20 [s, 9H, (CH₃)₃C(N12)], 3,33 [s, 3H, OCH₃(C8)], 3,40 [s, 3H, OCH₃(C9)], 6,72 [d, ³J_{HH} = 7,4 Hz, 1H, *H*₅], 6,98 [t, ³J_{HH} = 7,4 Hz, 1H, *H*₄], 6,99 [s, 1H, *H*₇, tj. CH-N], 7,70 [d, ³J_{HH} = 7,2 Hz, 1H, *H*₃], 7,97 [s, 1H, *H*₁₀, tj. CH=N]. **¹³C{¹H} NMR** (125,76 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ = 30,2 [s, (CH₃)₃C(N11)], 32,8 [s, (CH₃)₃C(N12)], 51,7 [s, OCH₃(C9)], 52,1 [s, OCH₃(C8)], 55,9 [s, (CH₃)₃C(N12)], 58,1 [s, (CH₃)₃C(N11)], 81,4 [s, *C*₇, tj. CH-N], 125,8 [s, *C*₅], 126,3 [s, *C*₃], 128,3 [s, *C*₄], 140,1 [s, *C*₆], 154,0 [s, *C*₁], 154,0 [s, *C*₂], 155,0 [s, *C*₁₀, tj. CH=N], 159,1 [s, *C*₈], 162,9 [s, *C*₉], 166,2 [s, C=O(*C*₈)], 170,9 [s, C=O(*C*₉)]. **¹⁵N NMR** (50,70 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ = -237,6 (s, *N*₁₂), -32,1 (s, *N*₁₁). **IČ** (cm⁻¹): 1725m-br, 1697vs (ν_{C=O}), 1633m (ν_{C=N}). **Raman** (cm⁻¹): 1724w-br, 1706s (ν_{C=O}), 1634s (ν_{C=N}).

Příprava sloučeniny 19



638 mg ArSb (1,75 mmol) bylo rozpuštěno v 20 ml hexanu, zchlazeno na 0 °C a po kapkách bylo přidáno 155 μ L methyl propiolátu (1,74 mmol). Reakční směs byla míchána 1 hodinu, poté byla zahuštěna při 0 °C na 5 ml. Výsledná žlutá sraženina byla zfiltrována, promyta malým množstvím hexanu a vysušena ve vakuu za vzniku sloučeniny **19**. **Izolovaný výtěžek** 637 mg (81 %), **teplota rozkladu** 118 °C. Vhodné monokrystaly byly obdrženy rekrystalizací z roztoku matečného louhu při 5 °C. **Elementární analýza** pro C₂₀H₂₇N₂O₂Sb (M = 449,20 g/mol): C 53,5 %; H 6,1 %; N 6,2 %; Nalezeno: C 53,7 %; H 5,8 %; N 6,0 %. **¹H NMR** (500 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ = 1,13 [s, 9H, (CH₃)₃C(N12)], 1,15 [s, 9H, (CH₃)₃C(N11)], 3,30 [s, 3H, OCH₃(C8)], 6,78 (d, ³J_{HH} = 7,5 Hz, 1H, H5), 7,00 (s, 1H, H7, tj. CH-N), 7,01 (t, ³J_{HH} = 7,4 Hz, 1H, H4), 7,82 (d, ³J_{HH} = 7,2 Hz, 1H, H3), 8,04 (s, 1H, H10, tj. CH=N), 8,87 (s, 1H, H9). **¹³C{¹H} NMR** (125,76 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ = 30,4 [s, (CH₃)₃C(N11)], 32,9 [s, (CH₃)₃C(N12)], 51,6 [s, OCH₃(C8)], 55,5 [s, (CH₃)₃C(N12)], 58,0 [s, (CH₃)₃C(N11)], 78,9 (s, C7, tj. CH-N), 125,7 (s, C5), 126,3 (s, C3), 128,0 (s, C4), 140,1 (s, C6), 153,4 (s, C1), 155,5 (s, C2), 155,7 (s, C10, tj. CH=N), 160,2 (s, C8), 162,7 (s, C9), 165,1 [s, C=O(C8)]. **¹⁵N NMR** (50,70 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ = -244,9 (s, N12), -32,4 (s, N11). **IČ** (cm⁻¹): 1703vs (ν_{C=O}), 1628m (ν_{C=N}). **Raman** (cm⁻¹): 1706s (ν_{C=O}), 1629s (ν_{C=N}).

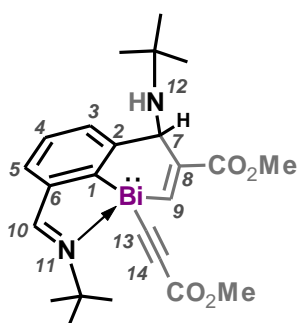
Příprava sloučeniny 20



468 mg ArBi (1,04 mmol) bylo rozpuštěno v 20 ml hexanu, zchlazeno na 0 °C a po kapkách bylo přidáno 127 μ L DMAD (1,03 mmol). Reakční směs byla ponechána postupně ohřát na pokojovou teplotu a míchána přes noc. Vysrážel se světlý prášek a směs byla zahuštěna na 5 ml. Filtrací, promytím malým množstvím hexanu a vysušením ve vakuu vznikla sloučenina **20**. **Izolovaný výtěžek** 496 mg (81 %), **teplota rozkladu** 110 °C. **Elementární analýza** pro C₂₂H₂₉BiN₂O₄ (M = 594,46 g/mol): C 44,5 %; H 4,9 %; N 4,7 %; Nalezeno: C 44,1 %; H 4,6 %; N 4,8 %. **¹H NMR** (500 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ = 1,08 [s, 9H, (CH₃)₃C(N11)], 1,20 [s, 9H, (CH₃)₃C(N12)], 3,32 [s, 3H, OCH₃(C8)], 3,44 [s, 3H, OCH₃(C9)], 6,82 (d, ³J_{HH} = 7,4 Hz, 1H,

H5), 7,08 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7,4$ Hz, 1H, H4), 8,03 (s, 1H, H10, tj. CH=N), 8,20 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7,2$ Hz, 1H, H3), 10,48 (s, 1H, H7, tj. CH-N). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125,76 MHz, C_6D_6 , 25 °C): $\delta = 30,2$ [s, $(\text{CH}_3)_3\text{C}(\text{N11})$], 34,4 [s, $(\text{CH}_3)_3\text{C}(\text{N12})$], 51,6 [s, $\text{OCH}_3(\text{C9})$], 52,1 [s, $\text{OCH}_3(\text{C8})$], 57,1 [s, $(\text{CH}_3)_3\text{C}(\text{N12})$], 57,9 [s, $(\text{CH}_3)_3\text{C}(\text{N11})$], 92,9 (s, C7, tj. CH-N), 127,4 (s, překryv dvou signálů pro C3 a C5), 128,5 (s, C4), 142,3 (s, C6), 157,2 (s, C10, tj. CH=N), 158,7 (s, C2), 161,8 (s, C8), 169,6 [s, $\text{C}=\text{O}(\text{C8})$], 174,5 [s, $\text{C}=\text{O}(\text{C9})$], 181,2 (s, C9), 183,7 (s, C1). ^{15}N NMR (50,70 MHz, C_6D_6 , 25 °C): $\delta = -213,9$ (s, N12), -38,4 (s, N11). IČ (cm^{-1}): 1724m-br, 1693vs ($\nu_{\text{C}=\text{O}}$), 1631m ($\nu_{\text{C}=\text{N}}$). Raman (cm^{-1}): 1697s ($\nu_{\text{C}=\text{O}}$), 1633vs ($\nu_{\text{C}=\text{N}}$).

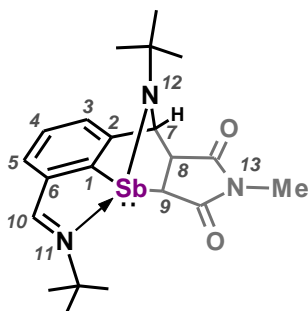
Příprava sloučeniny 21



429 mg ArBi (0,95 mmol) bylo rozpuštěno v 20 ml toluenu, zchlazeno na 0 °C a po kapkách bylo přidáno 169 μL methyl propiolátu (1,90 mmol). Reakční směs byla ponechána postupně ohřát na pokojovou teplotu a míchána přes noc. Poté byla odpařena, promyta malým množstvím hexanu a vysušena ve vakuu za vzniku sloučeniny **21**. **Izolovaný výtěžek** 535 mg (91 %), **teplota rozkladu** 135 °C. Vhodné monokrystaly byly

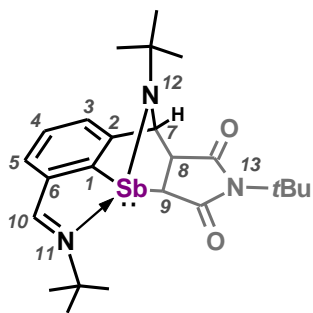
obdrženy rekrystalizací z roztoku diethyletheru při 5 °C. **Elementární analýza** pro $\text{C}_{24}\text{H}_{31}\text{BiN}_2\text{O}_4$ (M = 620,49 g/mol): C 46,5 %; H 5,0 %; N 4,5 %; Nalezeno: C 46,7 %; H 5,1 %; N 4,4 %. ^1H NMR (500 MHz, C_6D_6 , 25 °C): $\delta = 0,64$ [s, 9H, $(\text{CH}_3)_3\text{C}(\text{N12})$], 0,80 (s, 1H, NH12), 1,43 [s, 9H, $(\text{CH}_3)_3\text{C}(\text{N11})$], 3,23 [s, 3H, $\text{OCH}_3(\text{C14})$], 3,32 [s, 3H, $\text{OCH}_3(\text{C8})$], 6,20 (s, 1H, H7, tj. CH-N), 6,96 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7,3$ Hz, 1H, H5), 7,03 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7,4$ Hz, 1H, H4), 7,67 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7,2$ Hz, 1H, H3), 8,32 (s, 1H, H10, tj. CH=N), 10,46 (s, 1H, H9). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125,76 MHz, C_6D_6 , 25 °C): $\delta = 30,2$ [s, $(\text{CH}_3)_3\text{C}(\text{N12})$], 30,8 [s, $(\text{CH}_3)_3\text{C}(\text{N11})$], 51,8 [s, $\text{OCH}_3(\text{C14})$], 51,9 [s, $\text{OCH}_3(\text{C8})$], 52,6 [s, $(\text{CH}_3)_3\text{C}(\text{N12})$], 58,7 [s, $(\text{CH}_3)_3\text{C}(\text{N11})$], 67,7 (s, C7, tj. CH-N), 100,1 (s, C14), 111,1 (s, C13), 128,8 (s, C4), 130,3 (s, C3), 131,5 (s, C5), 144,7 (s, C6), 146,5 (s, C8), 151,4 (s, C2), 154,5 [s, $\text{C}=\text{O}(\text{C14})$], 159,5 (s, C10, tj. CH=N), 163,1 (s, C1), 167,0 [s, $\text{C}=\text{O}(\text{C8})$], 179,5 (s, C9). ^{15}N NMR (50,70 MHz, C_6D_6 , 25 °C): $\delta = -288,1$ (d, $^1J_{\text{NH}} = 69$ Hz, N12), -34,1 (s, N11). IČ (cm^{-1}): 3305w (ν_{NH}), 2120m ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$), 1699m-sh, 1690vs ($\nu_{\text{C}=\text{O}}$), 1636m ($\nu_{\text{C}=\text{N}}$). Raman (cm^{-1}): 3303w (ν_{NH}), 2120vs ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$), 1700m-sh, 1690m ($\nu_{\text{C}=\text{O}}$), 1638vs ($\nu_{\text{C}=\text{N}}$).

Příprava sloučeniny 22



Roztok 239 mg *N*-methylmaleinimidu (2,15 mmol) v 20 ml hexanu byl při pokojové teplotě přidán k 30 ml roztoku hexanu 784 mg ArSb (2,15 mmol). Barva reakční směsi se okamžitě změnila z tmavě modré na světlou za vzniku bílé sraženiny. Směs byla míchána dalších 5 minut. Poté byla zchlazena na $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ a objem byl zredukován na přibližně 5 ml. Přebytný roztok byl odfiltrován a následným vysušením sraženiny ve vakuu byla izolována sloučenina **22**. **Izolovaný výtěžek** 1,00 g (98 %), **teplota rozkladu** $114\text{ }^{\circ}\text{C}$. Vhodné monokrystaly byly obdrženy rekrystalizací z roztoku diethyletheru při $5\text{ }^{\circ}\text{C}$. NMR spektra obsahují tři sady signálů z důvodu přítomnosti produktu **22** a výchozích sloučenin tj. ArSb a *N*-methylmaleinimidu ve vzájemném poměru 1:0,06:0,06 při $21\text{ }^{\circ}\text{C}$. Data pro **22**: **^1H NMR** (500 MHz, C_6D_6 , $21\text{ }^{\circ}\text{C}$): $\delta = 0,96$ [s, 9H, $(\text{CH}_3)_3\text{C}(\text{N}12)$], $1,15$ [s, 9H, $(\text{CH}_3)_3\text{C}(\text{N}11)$], $2,29$ (dd, $J_{\text{AB}} = {}^3J_{\text{HH}} = 7,6\text{ Hz}$, $J_{\text{BX}} = {}^3J_{\text{HH}} = 1,3\text{ Hz}$, 1H, *H*8, tj. signál B z ABX spinového systému), $2,42$ (d, $J_{\text{AB}} = {}^3J_{\text{HH}} = 7,6\text{ Hz}$, $J_{\text{AX}} = {}^3J_{\text{HH}} = 0\text{ Hz}$; 1H, *H*9, tj. signál A z ABX spinového systému), $2,82$ [s, 3H, $\text{CH}_3(\text{N}13)$], $6,25$ (d, $J_{\text{BX}} = {}^3J_{\text{HH}} = 1,3\text{ Hz}$, 1H, *H*7, tj. *CH*-N, tj. signál X z ABX spinového systému), $6,92$ (d, ${}^3J_{\text{HH}} = 7,3\text{ Hz}$, 1H, *H*5), $7,08$ (t, ${}^3J_{\text{HH}} = 7,3\text{ Hz}$, 1H, *H*4), $7,19$ (d, ${}^3J_{\text{HH}} = 7,3\text{ Hz}$, 1H, *H*3), $8,02$ (s, 1H, *H*10, tj. *CH*=N). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR** (125,76 MHz, C_6D_6 , $21\text{ }^{\circ}\text{C}$): $\delta = 24,9$ [s, $\text{CH}_3(\text{N}13)$], $30,4$ [s, $(\text{CH}_3)_3\text{C}(\text{N}11)$], $33,0$ [s, $(\text{CH}_3)_3\text{C}(\text{N}12)$], $42,6$ (s, *C*9), $49,8$ (s, *C*8), $54,6$ [s, $(\text{CH}_3)_3\text{C}(\text{N}12)$], $58,3$ [s, $(\text{CH}_3)_3\text{C}(\text{N}11)$], $75,3$ (s, *C*7, tj. *CH*-N), $124,1$ (s, *C*3), $127,6$ (s, *C*5), $129,4$ (s, *C*4), $140,5$ (s, *C*6), $147,2$ (s, *C*1), $155,6$ (s, *C*10, tj. *CH*=N), $157,2$ (s, *C*2), $177,8$ a $178,8$ [s, *C*=O(*C*8) a *C*=O(*C*9)]. **^{15}N NMR** (50,70 MHz, C_6D_6 , $21\text{ }^{\circ}\text{C}$): $\delta = -272,1$ (s, *N*12), $-209,9$ (s, *N*13), $-31,0$ (s, *N*11). **$\text{I}\check{\text{C}}$** (cm^{-1}): 1765w , 1751m (ν_{s} , *c*=o), 1694vs-br (ν_{a} , *c*=o). **Raman** (cm^{-1}): 1766s , 1758vs (ν_{s} , *c*=o), 1696w (ν_{a} , *c*=o). **ESI-MS (pozitivní mód)**: m/z 494,1397 [*M* + *H* + H_2O]⁺ (44%), m/z 476,1294 [*M* + *H*]⁺ (100%), m/z 381,0903 [ArSbOH]⁺ (17%). Data pro výchozí ArSb a *N*-methylmaleinimid: **^1H NMR** (500 MHz, C_6D_6 , $21\text{ }^{\circ}\text{C}$): $\delta = 1,45$ [s(br), 18H, ArSb- $(\text{CH}_3)_3\text{C}$], $2,49$ [s(br), 3H, Imid- CH_3], $5,69$ [s(br), 2H, Imid-*CH*], $7,32$ [s(br), 1H, ArSb-*H*4], $7,77$ [s(br), 2H, ArSb-*H*3,5], $8,91$ [s(br), 2H, ArSb-*CH*=N]. **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR** (125,76 MHz, C_6D_6 , $21\text{ }^{\circ}\text{C}$): Signály nebyly pozorovány z důvodu velmi nízké relativní koncentrace výchozích sloučenin ve vzorku a rozšíření signálů.

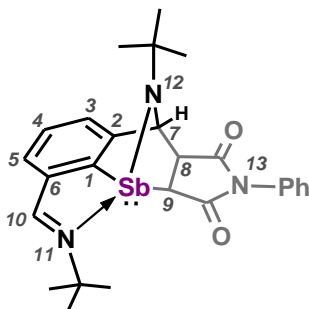
Příprava sloučeniny 23



120 μL *N-t*-butylmaleinimidu (0,83 mmol) bylo po kapkách při pokojové teplotě přidáno k 30 ml roztoku hexanu 304 mg ArSb (0,83 mmol). Barva reakční směsi se okamžitě změnila z tmavě modré na světlou za vzniku bílé sraženiny. Směs byla míchána dalších 5 minut. Poté byla zchlazena na $-30\text{ }^\circ\text{C}$ a objem byl zredukován na přibližně 5 ml. Přebytečný roztok byl odfiltrován a následným vysušením sraženiny ve vakuu vznikla sloučenina **23**. **Izolovaný výtěžek** 414 mg (96 %), **teplota rozkladu** $91\text{ }^\circ\text{C}$. Vhodné monokrystaly byly obdrženy rekrystalizací z roztoku diethyletheru při $5\text{ }^\circ\text{C}$. NMR spektra obsahují tři sady signálů z důvodu přítomnosti produktu **23** a výchozích sloučenin tj. ArSb a *N-t*-butylmaleinimidu ve vzájemném poměru 1:0,19:0,19 při $21\text{ }^\circ\text{C}$. Data pro **23**: **^1H NMR** (500 MHz, C_6D_6 , $21\text{ }^\circ\text{C}$): $\delta = 1,00$ [s, 9H, $(\text{CH}_3)_3\text{C}(\text{N}12)$], $1,13$ [s, 9H, $(\text{CH}_3)_3\text{C}(\text{N}11)$], $1,71$ [s, 9H, $(\text{CH}_3)_3\text{C}(\text{N}13)$], $2,21$ (dd, $J_{\text{AB}} = {}^3J_{\text{HH}} = 7,9\text{ Hz}$, $J_{\text{BX}} = {}^3J_{\text{HH}} = 1,6\text{ Hz}$, 1H, H8, tj. signál B z ABX spinového systému), $2,36$ (d, $J_{\text{AB}} = {}^3J_{\text{HH}} = 7,9\text{ Hz}$, $J_{\text{AX}} = {}^3J_{\text{HH}} = 0\text{ Hz}$, 1H, H9, tj. signál A z ABX spinového systému), $6,24$ (d, $J_{\text{BX}} = {}^3J_{\text{HH}} = 1,6\text{ Hz}$, 1H, H7, tj. CH-N, tj. signál X z ABX spinového systému), $6,89$ (dd, ${}^3J_{\text{HH}} = 7,4\text{ Hz}$, ${}^4J_{\text{HH}} = 0,8\text{ Hz}$, 1H, H5), $7,04$ (t, ${}^3J_{\text{HH}} = 7,3\text{ Hz}$, H4), $7,15$ (dd, ${}^3J_{\text{HH}} = 7,2\text{ Hz}$, ${}^4J_{\text{HH}} = 0,7\text{ Hz}$, 1H, H3), $7,99$ (s, 1H, H10, tj. CH=N). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR** (125,76 MHz, C_6D_6 , $21\text{ }^\circ\text{C}$): $\delta = 29,4$ [s, $(\text{CH}_3)_3\text{C}(\text{N}13)$], $30,4$ [s, $(\text{CH}_3)_3\text{C}(\text{N}11)$], $33,0$ [s, $(\text{CH}_3)_3\text{C}(\text{N}12)$], $42,9$ [s, C9], $49,0$ [s, C8], $54,6$ [s, $(\text{CH}_3)_3\text{C}(\text{N}12)$], $58,2$ [s, $(\text{CH}_3)_3\text{C}(\text{N}11)$], $58,3$ [s, $(\text{CH}_3)_3\text{C}(\text{N}13)$], $76,2$ [s, C7, tj. CH-N], $124,1$ [s, C3], $127,5$ [s, C5], $129,3$ [s, C4], $140,4$ [s, C6], $147,4$ [s, C1], $155,6$ [s, C10, tj. CH=N], $157,2$ [s, C2], $178,9$ a $180,2$ [s, C=O(C8) a C=O(C9)]. **^{15}N NMR** (50,70 MHz, C_6D_6 , $21\text{ }^\circ\text{C}$): $\delta = -277,9$ [s, N12], $-194,0$ [s, N13], $-37,2$ [s, N11]. **IČ** (cm^{-1}): 1772w , 1750m ($\nu_{\text{s, C=O}}$), 1704s , 1686vs ($\nu_{\text{a, C=O}}$). **Raman** (cm^{-1}): 1769m , 1755m ($\nu_{\text{s, C=O}}$), 1700vw , 1684w ($\nu_{\text{a, C=O}}$). **ESI-MS (pozitivní mód)**: m/z 536,1806 [$\text{M} + \text{H} + \text{H}_2\text{O}$]⁺ (38%), m/z 518,1765 [$\text{M} + \text{H}$]⁺ (100%), m/z 381,0917 [ArSbOH]⁺ (10%). Data pro výchozí ArSb a *N-t*-butylmaleinimid: **^1H NMR** (500 MHz, C_6D_6 , $21\text{ }^\circ\text{C}$): $\delta = 1,46$ [s, 27H, překryv dvou singletů pro Imid- $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ a ArSb- $(\text{CH}_3)_3\text{C}$], $5,65$ [s, 2H, Imid-CH], $7,32$ (t, ${}^3J_{\text{HH}} = 7,4\text{ Hz}$, 1H, ArSb-H4), $7,78$ (d, ${}^3J_{\text{HH}} = 7,4\text{ Hz}$, 2H, ArSb-H3,5), $8,91$ [s, 2H, ArSb-CH=N]. **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR** (125,76 MHz, C_6D_6 , $21\text{ }^\circ\text{C}$): $\delta = 29,2$ [s, Imid- $(\text{CH}_3)_3\text{C}$], $33,2$ [s, ArSb- $(\text{CH}_3)_3\text{C}$], $57,3$ [s, Imid- $(\text{CH}_3)_3\text{C}$], $59,5$ [s, ArSb- $(\text{CH}_3)_3\text{C}$], $120,6$ [s, ArSb-C4], $131,7$ [s, ArSb-C3,5], $133,7$ [s, Imid-CH], $137,4$ [s,

ArSb-C2,6), 153,5 (s, ArSb-CH=N), 168,4 (s, ArSb-C1), 172,2 (s, Imid-C=O). ¹⁵N NMR (50,70 MHz, C₆D₆, 21 °C): δ = -225,4 (s, Imid-N), -74,0 (s, ArSb-CH=N).

Příprava sloučeniny 24



Roztok 171 mg *N*-fenylmaleinimidu (0,99 mmol) v 5 ml toluenu byl při pokojové teplotě přidán k 50 ml roztoku hexanu 360 mg ArSb (0,99 mmol). Barva reakční směsi se okamžitě změnila z tmavě modré na světlou za vzniku bílé sraženiny. Směs byla míchána dalších 5 minut. Poté byla zchlazena na -30 °C, přebytečný roztok byl odfiltrován a následným vysušením sraženiny ve vakuu vznikla sloučenina **24**. **Izolovaný výtěžek** 452 mg (85 %), **teplota rozkladu** 89 – 92 °C. Vhodné monokrystaly byly obdrženy rekrystalizací z roztoku diethyletheru při 5 °C. NMR spektra obsahují tři sady signálů z důvodu přítomnosti produktu **24** a výchozích sloučenin tj. ArSb a *N*-fenylmaleinimidu ve vzájemném poměru 1:0,08:0,08 při 21 °C. Data pro **24**: ¹H NMR (500 MHz, C₆D₆, 21 °C): δ = 0,98 [s, 9H, (CH₃)₃C(N12)], 1,17 [s, 9H, (CH₃)₃C(N11)], 2,42 (dd, *J*_{AB} = ³*J*_{HH} = 7,7 Hz, *J*_{BX} = ³*J*_{HH} = 1,4 Hz, 1H, H8, tj. signál B z ABX spinového systému), 2,56 (d, *J*_{AB} = ³*J*_{HH} = 7,7 Hz, *J*_{AX} = ³*J*_{HH} = 0 Hz, 1H, H9, tj. signál A z ABX spinového systému), 6,37 (d, *J*_{BX} = ³*J*_{HH} = 1,4 Hz, 1H, H7, tj. CH-N, tj. signál X z ABX spinového systému), 6,94 (d, ³*J*_{HH} = 7,3 Hz, 1H, H5), 7,02 (t, ³*J*_{HH} = 7,5 Hz, 1H, Ph-H4), 7,10 (t, ³*J*_{HH} = 7,3 Hz, 1H, H4), 7,17 (t, ³*J*_{HH} = 7,7 Hz, 2H, Ph-H3,5), 7,23 (d, ³*J*_{HH} = 7,2 Hz, 1H, H3), 7,59 (d, ³*J*_{HH} = 8,5 Hz, 2H, Ph-H2,6), 8,03 (s, 1H, H10, tj. CH=N). ¹³C{¹H} NMR (125,76 MHz, C₆D₆, 21 °C): δ = 30,4 [s, (CH₃)₃C(N11)], 33,1 [s, (CH₃)₃C(N12)], 42,7 (s, C9), 49,5 (s, C8), 54,8 [s, (CH₃)₃C(N12)], 58,3 [s, (CH₃)₃C(N11)], 76,0 (s, C7, tj. CH-N), 124,2 (s, C3), 127,4 (s, Ph-C2,6), 127,7 (s, C5), 128,2 (s, Ph-C4), 129,2 (s, Ph-C3,5), 129,5 (s, C4), 134,3 (s, Ph-C1), 140,5 (s, C6), 147,3 (s, C1), 155,7 (s, C10, tj. CH=N), 157,1 (s, C2), 176,8 a 177,9 [s, C=O(C8) a C=O(C9)]. ¹⁵N NMR (50,70 MHz, C₆D₆, 21 °C): δ = -271,2 (s, N12), -190,3 (s, N13), -30,9 (s, N11). **IČ** (cm⁻¹): 1760m (v_s, C=O), 1698vs (v_a, C=O). **Raman** (cm⁻¹): 1763m (v_s, C=O), 1702w (v_a, C=O). **ESI-MS (pozitivní mód)**: *m/z* 556,1535 [M + H + H₂O]⁺ (23%), *m/z* 538,1433 [M + H]⁺ (100%). Data pro výchozí ArSb a *N*-fenylmaleinimid: ¹H NMR (500 MHz, C₆D₆, 21 °C): δ = 1,46 [s(br), 18H, ArSb-(CH₃)₃C], 5,73 [s(br), 2H, Imid-CH], 7,32 [s(br), 3H, překryv dvou signálů

pro ArSb-*H4* a Imid-Ph-*H2,6*], 7,77 [s(br), 2H, ArSb-*H3,5*], 8,91 [s(br), 2H, ArSb-*CH=N*], (Imid-Ph-*H3,5* a Imid-Ph-*H4*) nebyly pozorovány. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125,76 MHz, C_6D_6 , 21 °C): Signály nebyly pozorovány z důvodu velmi nízké relativní koncentrace výchozích sloučenin ve vzorku a rozšíření signálů.

6. LITERATURA

1. P. P. Phadnis, V. K. Jain, B. Varghese, *Appl. Organometal. Chem.*, **2002**, *16*, 61.
2. a) D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbaï, G. Bertrand, *Chem. Rev.*, **2000**, *100*, 39. b) M. Melaimi, M. Soleihavoup, G. Bertrand, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2010**, *49*, 8810. c) G. Dequierez, V. Pons, P. Dauban, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2012**, *51*, 7384. d) C. Wentrup, *Acc. Chem. Res.*, **2011**, *44*, 393.
3. A. Igau, H. Grutzmacher, A. Baceiredo, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, *110*, 6463.
4. a) P. L. Floch, *Coord. Chem. Rev.*, **2006**, *250*, 627. b) M. Balmer, H. Gottschling, C. von Hänisch, *Chem. Commun.*, **2018**, *54*, 2659. c) S. Kundu, S. Sinhababu, A. V. Luebben, T. Mondal, D. Koley, B. Dittrich, H. W. Roesky, *J. Am. Chem. Soc.*, **2018**, *140*, 151. d) T. Krachko, M. Bispinghoff, A. M. Tondreau, D. Stein, M. Baker, A. W. Ehlers, J. C. Slootweg, H. Grützmacher, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, *56*, 7948; *Angew. Chem.*, **2017**, *129*, 8056.
5. a) M. Assay, C. Jones, M. Driess, *Chem. Rev.*, **2011**, *111*, 354. b) P. P. Power, *Nature*, **2010**, *463*, 171. c) S. Gonzáles-Gallardo, T. Bollermann, R. A. Fischer, R. Murugavel, *Chem. Rev.*, **2012**, *112*, 3136.
6. a) L. M. Opris, A. Silvestru, C. Silvestru, H. J. Breunig, E. Lork, *Dalton Trans.*, **2004**, 3575. b) H. J. Breunig, L. Balazs, *Organometallics*, **2004**, *23*, 304. c) R. Waterman, T. D. Tilley, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2006**, *45*, 2926. d) G. Huttner, K. Evertz, *Acc. Chem. Res.*, **1986**, *19*, 406.
7. P. Pyykkö, *Chem. Rev.*, **1988**, *88*, 563.
8. a) M. Yoshifuji, I. Shima, N. Inamoto, K. Hirotsu, T. Higuchi, *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, *103*, 4587. b) P. K. Majhi, H. Ikeda, T. Sasamori, H. Tsurugi, K. Mashima, N. Tokitoh, *Organometallics*, **2017**, *36*, 1224. c) N. Tokitoh, Y. Arai, R. Okazaki, S. Nagase, *Science*, **1997**, *277*, 78.
9. F. Mathey, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1987**, *26*, 275.
10. M. T. Nguyen, A. van Keer, L. G. Vanquickenborne, *J. Org. Chem.*, **1996**, *61*, 7077.
11. A. J. Arduengo, J. C. Calabrese, A. H. Cowley, H. V. Rasika Dias, J. R. Goerlich, W. J. Marshall, B. Riegel, *Inorg. Chem.*, **1997**, *36*, 2151.
12. A. J. Arduengo, C. J. Carmalt, J. A. C. Clyburne, A. H. Cowley, R. Pyati, *Chem. Commun.*, **1997**, 981.
13. Y. Wang, Y. Xie, M. Y. Abraham, R. J. Gilliard Jr., P. Wei, H. F. Schaefer III, P. v. R. Schleyer, G. H. Robinson, *Organometallics*, **2010**, *29*, 4778.
14. O. Back, M. Henry-Ellinger, C. D. Martin, D. Martin, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, *52*, 2939.
15. J. D. Protasiewicz, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2012**, 4539.
16. S. Shah, J. D. Protasiewicz, *Chem. Commun.*, **1998**, 1585.

17. B. A. Surgenor, M. Bühl, A. M. Z. Slawin, J. D. Woollins, P. Kilian, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, *51*, 10150.
18. J. Hyvl, W. Y. Yoshida, A. L. Rheingold, R. P. Hughes, M. F. Cain, *Chem. Eur. J.*, **2016**, *22*, 17562.
19. M. T. Nguyen, B. Gabidullin, G. I. Nikonov, *Dalton Trans.*, **2018**, *47*, 17011.
20. N. Tokitoh, T. Matsumoto, T. Sasamori, *Heterocycles*, **2008**, *76*, 981.
21. V. Kremláček, J. Hyvl, W. Y. Yoshida, A. Růžička, A. L. Rheingold, J. Turek, R. P. Hughes, L. Dostál, M. F. Cain, *Organometallics*, **2018**, *37*, 2481.
22. T. L. Chan, Z. Xie, *Chem. Commun.*, **2016**, *52*, 7280.
23. L. Liu, D. A. Ruiz, D. Munz, G. Bertrand, *Chem* **1**, **2016**, 147.
24. A. Doddi, M. Weinhart, A. Hinz, D. Bockfeld, J. M. Goicoechea, M. Scheer, M. Tamm, *Chem. Commun.*, **2017**, *53*, 6069.
25. R. C. Smith, P. Gantzel, A. L. Rheingold, J. D. Protasiewicz, *Organometallics*, **2004**, *23*, 5124.
26. B. A. Chalmers, M. Bühl, K. S. Athukorala Arachchige, A. M. Z. Slawin, P. Kilian, *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, *136*, 6247.
27. L. J. Taylor, M. Bühl, P. Wawrzyniak, B. A. Chalmers, J. D. Woollins, A. M. Z. Slawin, A. L. Fuller, P. Kilian, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2016**, 659.
28. I. Vránová, V. Kremláček, M. Erben, J. Turek, R. Jambor, A. Růžička, M. Alonso, L. Dostál, *Dalton Trans.*, **2017**, *46*, 3556.
29. R. Kretschmer, D. A. Ruiz, C. E. Moore, A. L. Rheingold, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, *53*, 8176.
30. C. L. Dorsey, R. M. Mushinski, T. W. Hudnall, *Chem. Eur. J.*, **2014**, *20*, 8914.
31. a) P. Pyykkö, M. Atsumi, *Chem. Eur. J.*, **2009**, *15*, 186. b) P. Pyykkö, M. Atsumi, *J. Chem. Eur. J.*, **2009**, *15*, 12770. c) M. Mantina, A. C. Chamberlin, R. Valero, C. J. Cramer, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A*, **2009**, *113*, 5806.
32. G. Wang, L. A. Freeman, D. A. Dickie, R. Mokrai, Z. Benkö, R. J. Gilliard, Jr., *Chem. Eur. J.*, **2019**, *25*, 4335.
33. M. B. Kindervater, K. M. Marczenko, U. Werner-Zwanziger, S. S. Chitnis, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2019**, *58*, 7850.
34. P. Šimon, F. de Proft, R. Jambor, A. Růžička, L. Dostál, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, *49*, 5468.
35. I. Vránová, M. Alonso, R. Jambor, A. Růžička, J. Turek, L. Dostál, *Chem. Eur. J.*, **2017**, *23*, 2340.
36. L. Dostál, R. Jambor, A. Růžička, P. Šimon, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2011**, 2380.

37. I. Vránová, M. Alonso, R. Lo, R. Sedlák, R. Jambor, A. Růžička, F. de Proft, P. Hobza, L. Dostál, *Chem. Eur. J.*, **2015**, *21*, 16917.
38. I. Vránová, M. Alonso, R. Jambor, A. Růžička, M. Erben, L. Dostál, *Chem. Eur. J.*, **2016**, *22*, 7376.
39. a) A. Doddi, D. Bockfeld, T. Bannenberg, P. G. Jones, M. Tamm, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2014**, *53*, 13568. b) M. Bispinghoff, H. Grützmacher, *Chimia*, **2016**, *70*, 279. c) L. Liu, D. A. Ruiz, F. Dahcheh, G. Bertrand, *Chem. Commun.*, **2015**, *51*, 12732. d) V. A. Adiraju, M. Yousufuddin, H. V. R. Dias, *Dalton Trans.*, **2015**, *44*, 4449.
40. a) G. Fries, J. Wolf, K. Ilg, B. Walfort, D. Stalke, *Dalton Trans.*, **2004**, 1873. b) H. Werner, N. Mahr, J. Wolf, A. Fries, *Organometallics*, **2003**, *22*, 3566. c) D. F. Brayton, P. R. Beaumaont, E. Y. Fukushima, H. T. Sartain, D. Morales-Morales, C. M. Jensen, *Organometallics*, **2014**, *33*, 5198. d) D. A. Ortmann, B. Weberndorfer, K. Ilg, M. Laubender, H. Werner, *Organometallics*, **2002**, *21*, 2369.
41. H. Werner, N. Mahr, J. Wolf, A. Fries, M. Laubender, E. Bleuel, R. Garde, P. Lahuerta, *Organometallics*, **2003**, *22*, 3566.
42. S. H. Oakley, M. P. Coogan, R. J. Arthur, *Organometallics*, **2007**, *26*, 2285.
43. W. J. Hoogervorst, K. Goubitz, J. Fraanje, M. Lutz, A. L. Spek, J. M. Ernsting, C. J. Elsevier, *Organometallics*, **2004**, *23*, 4550.
44. a) G. J. Zhou, W. Y. Wong, *Chem. Rev.*, **2011**, *40*, 2541. b) M. A. van Spronsen, J. W. M. Frenken, I. M. N. Groot, *Chem. Soc. Rev.*, **2017**, *46*, 4347. c) N. Selander, J. K. Szabo, *Chem. Rev.*, **2011**, *111*, 2048. d) P. Das, W. Linert, *Coord. Chem. Rev.*, **2016**, *311*, 1.
45. a) D. Perez, P. Sharma, N. Rosas, A. Cabrera, J. L. Arias, F. del Rio-Portilla, J. Vazquez, R. Gutierrez, R. A. Toscano, *J. Organomet. Chem.*, **2008**, *693*, 3357. b) M. D. Brown, W. Levason, G. Reid, M. Webster, *Dalton Trans.*, **2006**, 1667. c) J. Yang, P. Li, Y. Zhang, L. Wang, *Dalton Trans.*, **2014**, *43*, 14114. d) H. Wang, J. Yang, *Appl. Organomet. Chem.*, **2016**, *30*, 262.
46. V. V. Sharutin, V. S. Senchurin, A. P. Pakusina, O. K. Sharutina, B. B. Kunkurdonova, *Russ. J. Gen. Chem.*, **2010**, *80*, 1753.
47. a) K.-W. Tan, X.-Y. Yang, Y. Li, Y. Huang, S. A. Pullarkat, P. H. Leung, *Organometallics*, **2012**, *31*, 8407. b) A. W. Kleij, R. J. M. Klein Gebbink, M. Lutz, A. L. Spek, G. van Koten, *J. Organomet. Chem.*, **2001**, *621*, 190. c) A. Mentès, R. D. W. Kemmitt, J. Fawcett, D. R. Russell, *J. Mol. Struct.*, **2004**, *693*, 241.
48. a) A. Mentès, O. Buyukgungor, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online*, **2004**, *60*, m601. b) D. Perez, P. Sharma, M. Sharma, S. Hernandez, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online*, **2013**, *69*, m372.
49. L. Balázs, H. J. Breunig, E. Lork, C. Silvestru, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2003**, 1361.
50. I. Vránová, T. Dušková, M. Erben, R. Jambor, A. Růžička, L. Dostál, *J. Organomet. Chem.*, **2018**, *863*, 15.

51. a) D. B. Huple, S. Ghorpade, R. S. Liu, *Adv. Synth. Catal.*, **2016**, *358*, 1348. b) D. P. Day, P. W. Chan, *Adv. Synth. Catal.*, **2016**, *358*, 1368. c) Z. Zheng, Z. Wang, Y. Wang, L. Zhang, *Chem. Soc. Rev.*, **2016**, *45*, 4448. d) W. Zi, F. D. Toste, *Chem. Soc. Rev.*, **2016**, *45*, 4567.
52. a) V. B. Bojan, E. J. Fernández, A. Laguna, J. M. López-de-Luzuriaga, M. Monge, M. E. Olmos, R. C. Puelles, C. Silvestru, *Inorg. Chem.*, **2010**, *49*, 5530. b) H. Yang, F. P. Gabbai, *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, *137*, 13425. c) C. R. Wade, F. P. Gabbai, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2011**, *50*, 7369.
53. K. Materne, S. Hoof, N. Frank, C. Herwig, C. Limberg, *Organometallics*, **2017**, *36*, 4891.
54. O. Schuster, H. Schmidbaur, *Organometallics*, **2005**, *24*, 2289.
55. P. de Frémont, N. Marion, S. P. Nolan, *J. Organomet. Chem.*, **2009**, *694*, 551.
56. P. de Frémont, N. M. Scott, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *Organometallics*, **2005**, *24*, 2411.
57. W. A. Herrmann, O. Runte, G. Artus, *J. Organomet. Chem.*, **1995**, *501*, C1.
58. A. J. Arduengo III, R. Krafczyk, R. Schmutzler, H. Craig, J. R. Goerlich, W. J. Marshall, M. Unverzagt, *Tetrahedron*, **1999**, *55*, 14523.
59. O. Schuster, H. Schmidbaur, *Inorg. Chim. Acta*, **2006**, *359*, 3769.
60. S. Gaillard, P. Nun, A. M. Z. Slawin, S. P. Nolan, *Organometallics*, **2010**, *29*, 5402.
61. a) R. J. Schwamm, M. Lein, M. P. Coles, C. M. Fitchett, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, *55*, 14798. b) R. J. Schwamm, M. Lein, M. P. Coles, C. M. Fitchett, *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, *139*, 16490. c) T. Chu, G. I. Nikonov, *Chem. Rev.*, **2018**, *118*, 3608.
62. F. Wang, O. Planas, J. Cornella, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 4235–4240.
63. a) D. G. Hall, T. Rybak, T. Verdelet, *Acc. Chem. Res.*, **2016**, *49*, 2489. b) J. J. Zhao, S. B. Sun, S. H. He, Q. Wu, F. Shi, *Angew. Chem.*, **2015**, *127*, 5550. c) S. Jayakumar, K. Louven, C. Strohmam, K. Kumar, *Angew. Chem.*, **2017**, *129*, 16161. d) A. Moyano, R. Rios, *Chem. Rev.*, **2011**, *111*, 4703. e) R. A. A. Foster, M. C. Willis, *Coord. Chem. Rev.*, **2013**, *42*, 63.
64. T. Ishii, K. Suzuki, T. Nakamura, M. Yamashita, *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, *138*, 12787.
65. L. A. Carpino, D. E. Barr, *J. Org. Chem.*, **1966**, *31*, 764.
66. B. Nekoueshahraki, P. P. Samuel, H. W. Roesky, D. Stern, J. Matussek, D. Stalke, *Organometallics*, **2012**, *31*, 6697.
67. M. D. Meijer, A. W. Kleij, B. S. Williams, D. Ellis, M. Lutz, A. L. Spek, G. P. M. van Klink, G. van Koten, *Organometallics*, **2002**, *21*, 264.
68. C. Lopez, R. Bosque, X. Solans, M. Font-Bardia, D. Tramuns, G. Fern, J. Silver, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1994**, 3039.
69. A. Alsalmé, M. Jaafar, X. Lie, F. Dielmann, F. E. Hahn, K. Al-farhan, J. Reedijk, *Polyhedron*, **2015**, *88*, 1.
70. G. M. Sheldrick, *Acta Cryst. A71*, **2015**, 3.

71. P. Coppens, v knize *Crystallographic Computing*, (e. F. R. Ahmed), Copenhagen, Munksgaard, **1970**, 255.
72. A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, *J. Appl. Cryst.*, **1994**, 27, 1045.
73. G. M. Sheldrick, *SHELXL-97, A Program for Crystal Structure Refinement*, University of Göttingen, Germany, **1997**.
74. a) M. Horák, D. Papoušek, v knize *Infračervená spektra a struktura molekul*, (Academia Praha), **1976**. b) K. Nakamoto, v knize *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, (John Wiley & Sons, Inc.), **2008**, 149.

7. PŘÍLOHY

Seznam publikací souvisejících s náplní disertační práce:

1. *Reactions of N,C,N-chelated pnictinidenes with Rh(I) and Ir(I) complexes: Coordination vs. Transmetalation*; M. Kořenková, V. Kremláček, M. Erben, R. Jambor, Z. Růžičková, L. Dostál, *J. Organomet. Chem.*, **2017**, 845, 49. DOI: [10.1016/j.jorganchem.2017.02.022](https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2017.02.022)
2. *Synthesis and non-conventional structure of square-planar Pd(II) and Pt(II) complexes with an N,C,N-chelated stibinidene ligand*; M. Kořenková, M. Hejda, P. Štěpnička, F. Uhlík, R. Jambor, A. Růžička, L. Dostál, *Dalton Trans.*, **2018**, 47, 5812. DOI: [10.1039/c8dt00714d](https://doi.org/10.1039/c8dt00714d)
3. *Antimony(I) → Pd(II) complexes with the (μ-Sb)Pd₂ coordination framework*; M. Kořenková, M. Hejda, R. Jirásko, T. Block, F. Uhlík, R. Jambor, A. Růžička, R. Pöttgen, L. Dostál, *Dalton Trans.*, **2019**, 48, 11912. DOI: [10.1039/c9dt02340b](https://doi.org/10.1039/c9dt02340b)
4. *Heavier pnictinidene gold(I) complexes*; M. Kořenková, V. Kremláček, M. Erben, R. Jirásko, F. De Proft, J. Turek, R. Jambor, A. Růžička, I. Císařová, L. Dostál, *Dalton Trans.*, **2018**, 47, 14503. DOI: [10.1039/c8dt03022g](https://doi.org/10.1039/c8dt03022g)
5. *Hetero Diels-Alder Reactions of Masked Dienes Containing Heavy Group 15 Elements*; M. Kořenková, V. Kremláček, M. Hejda, J. Turek, R. Khudaverdyan, M. Erben, R. Jambor, A. Růžička, L. Dostál, *Chem. Eur. J.*, **2020**, 26, 1144. DOI: [10.1002/chem.201904953](https://doi.org/10.1002/chem.201904953)
6. *Reversible C=C Bond Activation by an Intramolecularly Coordinated Antimony(I) Compound*; M. Kořenková, M. Hejda, M. Erben, R. Jirásko, R. Jambor, A. Růžička, E. Rychagova, S. Ketkov, L. Dostál, *Chem. Eur. J.*, **2019**, 25, 12884. DOI: [10.1002/chem.201902968](https://doi.org/10.1002/chem.201902968)

Seznam publikací nesouvisejících s náplní disertační práce:

7. *Different hydrolytic stabilities of some C,N-chelated germanium alkoxides*; M. Kořenková, R. Jambor, Z. Růžičková, L. Dostál, *Inorg. Chem. Commun.*, **2016**, 69, 28. DOI: [10.1016/j.inoche.2016.04.020](https://doi.org/10.1016/j.inoche.2016.04.020)
8. *The reactivity of N,C,N-intramolecularly coordinated antimony(III) and bismuth(III) oxides with the sterically encumbered organoboronic acid 2,6-i-Pr₂C₆H₃B(OH)₂*; M. Kořenková, M. Erben, R. Jambor, A. Růžička, L. Dostál, *J. Organomet. Chem.*, **2014**, 772 - 773, 287. DOI: [10.1016/j.jorganchem.2014.09.032](https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2014.09.032)

9. *Synthesis of heteroboroxines with MB₂O₃ core (M = Sb, Bi, Sn)—an influence of the substitution of parent boronic acids*; M. Kořenková, B. Mairychová, A. Růžička, R. Jambor, L. Dostál, *Dalton Trans.*, **2014**, 43, 7096. DOI: **10.1039/c3dt53012d**
10. *Opening of boroxines by N,C,N-chelated antimony(III), bismuth(III) and tin(IV) compounds*; M. Kořenková, B. Mairychová, R. Jambor, Z. Růžičková, L. Dostál, *Inorg. Chem. Commun.*, **2014**, 47, 128. DOI: **10.1016/j.inoche.2014.07.028**