

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ
KATEDRA OBECNÉ A ANORGANICKÉ CHEMIE

Ligandy na bázi cínu v chemii prvků 11. skupiny

Diplomová práce

Autor: Bc. Jitka Raisová

Vedoucí práce: prof. Ing. Roman Jambor, Ph.D.

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

Tin-based ligands in the chemistry of the 11th group of elements
Thesis

Author: Bc. Jitka Raisová

Supervisor: prof. Ing. Roman Jambor, Ph.D.

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

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Jitka Raisová**
Osobní číslo: **C16558**
Studijní program: **N1407 Chemie**
Studijní obor: **Anorganická a bioanorganická chemie**
Název tématu: **Ligandy na bázi cínu v chemii prvků 11. skupiny**
Zadávající katedra: **Katedra obecné a anorganické chemie**

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

1. Literární rešerše zaměřená na využití stannylénů jako ligandů v chemii přechodných prvků.
2. Syntéza vybraných komplexů.

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy:

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

Davies, A.G: Comprehensive Organometallic Chemistry II

Vedoucí diplomové práce:

prof. Ing. Roman Jambor, Ph.D.

Katedra obecné a anorganické chemie

Datum zadání diplomové práce: **28. února 2018**

Termín odevzdání diplomové práce: **11. května 2018**



prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

L.S.



prof. Ing. Zdeněk Černošek, CSc.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 27. února 2018

Prohlašuji:

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

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

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

V Pardubicích dne 10. 5. 2018

Jitka Raisová

Poděkování

V úvodu své diplomové práce bych chtěla poděkovat především prof. doc. Ing. Romanu Jamborovi, Ph.D. za odbornou pomoc v průběhu celé práce.

Dále bych chtěla poděkovat své rodině a přátelům za jejich podporu v průběhu mého studia.

Anotace

V rámci této diplomové práce byla vypracována rešerše na téma chemie tetrylenů s prvky 11. skupiny. Tato rešerše prokázala schopnost tetrylenů koordinovat prvky 11. skupiny. V rámci experimentální části byly připraveny sloučeniny LSnCl (**I**), $\text{LSn(C}\equiv\text{CPh)}$ (**II**), $\text{LSn(C}\equiv\text{CSiMe}_3)$ (**III**) a $\text{LSn(C}\equiv\text{CCH}_2\text{NMe}_2)$ (**IV**) (kde $\text{L} = 2,6\text{-bis}[(\text{dimethylamino})\text{methyl}]\text{fenyl}$), u nichž byla zkoumána reaktivita s prvky 11. skupiny. Reakcemi sloučenin **I-IV** s M^{I} solemi ($\text{M} = \text{Cu, Ag, Au}$) byly připraveny sloučeniny **V-X**. Všechny nově připravené sloučeniny byly analyzovány pomocí NMR spektroskopie, ESI-MS hmotnostní spektrometrie a rentgenové difrakční analýzy.

Klíčová slova:

tetryleny, prvky 11. skupiny, stannyleny

Title

Tin-based ligands in the chemistry of the 11th group of elements

Anotation

As part of this Diploma work was written out a literature review on the theme of chemistry of tetrylenes with elements of the 11th group. This research demonstrated the ability of tetrylenes to coordinate the elements of the 11th group. In the experimental part, have been prepared compounds LSnCl (**I**), $\text{LSn(C}\equiv\text{CPh)}$ (**II**), $\text{LSn(C}\equiv\text{CSiMe}_3)$ (**III**) and $\text{LSn(C}\equiv\text{CCH}_2\text{NMe}_2)$ (**IV**) (where $\text{L} = 2,6\text{-bis}[(\text{dimethylamino})\text{methyl}]\text{phenyl}$), for which reactivity with 11th group elements was investigated. By reactions of compounds **I-IV** with M^{I} salts ($\text{M} = \text{Cu, Ag, Au}$), compounds **V-X** were prepared. All newly prepared compounds were analyzed by NMR spectroscopy, ESI-MS mass spectrometry and X-ray diffraction analysis.

Keywords

tetrylenes, elements of the 11th group, stannylenes

OBSAH

1. ÚVOD	11
2. TEORETICKÁ ČÁST	13
2.1. Chemie tetrylenů	13
2.1.1. Reaktivita silylenů s prvky 11.skupiny	14
2.1.1. Reaktivita germylenů s prvky 11.skupiny	15
2.1.3. Reaktivita stannylenů s prvky 11.skupiny	25
2.2. CÍLE A ZÁMĚRY DIPLOMOVÉ PRÁCE	30
3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	32
3.1. Seznam použitých chemikálií	32
3.1.1. Rozpouštědla	32
3.1.2. Výchozí sloučeniny	32
3.2. Přehled připravených ligandů a sloučenin	34
3.2.1. Příprava sloučeniny LSnCl (I)	36
3.2.2. Příprava sloučeniny $\text{LSn}(\text{C}\equiv\text{CPh})$ (II)	37
3.2.3. Příprava sloučeniny $\text{LSn}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)$ (III)	38
3.2.4. Příprava sloučeniny $\text{LSn}(\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{NMe}_2)$ (IV)	39
3.2.5. Reaktivita sloučeniny LSnCl (I) s Cu^{I} solemi	40
3.2.6. Reaktivita sloučeniny LSnCl (I) s Ag^{I} solemi	41
3.2.6.1. Interakce s AgOAc : Příprava sloučeniny V	41
3.2.6.2. Interakce s $\text{Ag}(\text{acac})$: Příprava sloučeniny VI	43
3.2.6.3. Interakce s $(\text{COD})\text{Ag}\{\text{acac}(\text{CF}_3)_2\}$: Příprava sloučeniny VII	44
3.2.6.4. Interakce s $\text{Ag}[\text{HB}(3,5-(\text{CF}_3)_2\text{Pz})_3]$: Příprava sloučeniny VIII	45
3.2.7. Reaktivita sloučeniny LSnCl (I) s Au^{I} solemi	46
3.2.7.1. Interakce s $\text{AuCl}\cdot\text{SMe}_2$: Příprava sloučeniny IX	46
3.2.8. Reaktivita sloučenin $\text{LSn}(\text{C}\equiv\text{CPh})$ (II), $\text{LSn}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)$ (III) a $\text{LSn}(\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{NMe}_2)$ (IV) s M^{I} solemi ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$)	47
3.2.8.1. Interakce s CuOAc : Příprava sloučeniny X	47
3.2.8.2. Interakce s AgOAc : Příprava sloučeniny X	48
3.2.8.3. Interakce s $\text{AuCl}\cdot\text{SMe}_2$: Příprava sloučeniny IX	49
3.3. Použité experimentální techniky	50
3.3.1. NMR spektroskopie	50
3.3.2. Rentgenostrukturní analýza	50
3.3.3. Bod tání	52
3.3.4. ESI-MS hmotnostní spektrometrie	52
4. VÝSLEDKY A DISKUZE	53
4.1. Reaktivita sloučeniny LSnCl (I) s Cu^{I} solemi	53
4.2. Reaktivita sloučeniny LSnCl (I) s Ag^{I} solemi	53
4.3. Reaktivita sloučeniny LSnCl (I) s Au^{I} solemi	64

4.4. Příprava sloučenin $\text{LSn}(\text{C}\equiv\text{CPh})$ (II), $\text{LSn}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)$ (III) a $\text{LSn}(\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{NMe}_2)$ (IV)	66
4.5. Reaktivita sloučenin $\text{LSn}(\text{C}\equiv\text{CPh})$ (II), $\text{LSn}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)$ (III) a $\text{LSn}(\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{NMe}_2)$ (IV) s M^{I} solemi ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$)	69
5. ZÁVĚR	71
6. LITERATURA.....	72

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

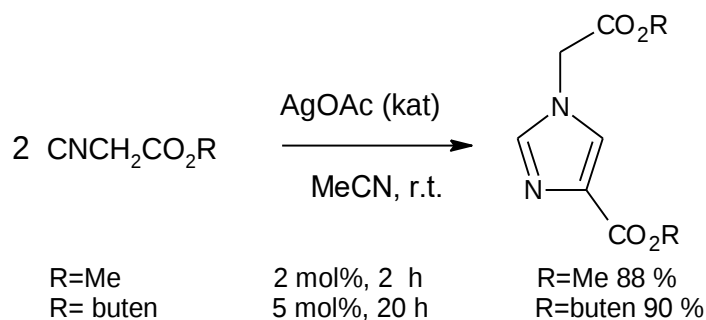
COD	cyklooktadien
Me	methyl
M	kov
R	alkyl
Ar	aryl
r. t.	laboratorní teplota
Pz	pyrazol
TMEDA	tetramethylethylendiamin
tBu	terc butyl
iBu	isobutyl
nPr	propyl
OTf	trifluoromethansulfonát

1. ÚVOD

Prvky 11. skupiny periodické tabulky jsou významnou součástí chemie. Už od pravěku jsou tyto kovy používány jako měna či dekorativní předměty a později začaly být používány jako vodiče. Teprve nedávno byly rozpoznány jejich katalytické vlastnosti pro řadu organických syntéz. ^[1]

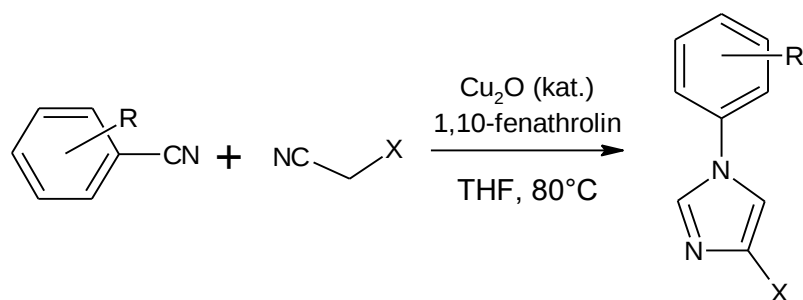
Z této skupiny byla s největším zájmem a nejdéle studována chemie mědi, u níž byla prokázána důležitá úloha v řadě couplingových reakcí (např. v Ullmannově, Glaser–Hayově a Cadiot–Chodkiewiczově reakci). Zatímco objevení použití stříbra a zlata jako katalyzátorů v organické syntéze nastalo až v posledních letech. ^[2] Tyto kovy dále katalyzují například: aldehyd-alkyl-aminový coupling, inserci karbenu, cyklizaci α -thioallenů, pinakolový přesmyk a další reakce. ^[3]

V literatuře byla také popsána cyklodimerizace isokyanoacetátů vedoucí ke vzniku substituovaných imidazolů (rovnice 1), jež jsou důležitými heterocyklickými sloučeninami mající široké využití. Imidazoly jsou často součástí přírodně získaných a biologicky aktivních sloučenin. Tato reakce isokyanoacetátů je homogenně katalyzovaná jednoduchými stříbrnými solemi. Nejlepší katalytický účinek z těchto solí měl acetát stříbrný (AgOAc) a to až 90 % za mírných reakčních podmínek. Naopak při použití triflouromethansulfonátu stříbrného (AgOTf) jako katalyzátoru bylo nezbytné použít i dusíkatou bázi a reakční doba se několikanásobně prodloužila. ^[4,5]



Rovnice 1: Dimerizace isokyanoacetátů

Na základě tohoto výzkumu se začal Chikashi Kanazawa a jeho spolupracovníci zabývat možností přípravy substituovaných imidazolů ze dvou různých isokyanidů. Tato mědi katalyzovaná cross-cykloadiční reakce vede ke vzniku 1,4 - disubstituovaných imidazolů ve vysokých výtěžcích (rovnice 2). Nejúčinnějším katalyzátorem se ukázal být oxid měďný s výtěžkem cross-cykloadice okolo 83 %. V této reakci byla do reakční směsi přidána i dusíkatá báze, a to konkrétně 1,10-fenanthrolin, neboť má důležitý vliv na výtěžnost reakce. ^[4,5]



Rovnice 2: Cross-cykloadice dvou různých isokyanidů

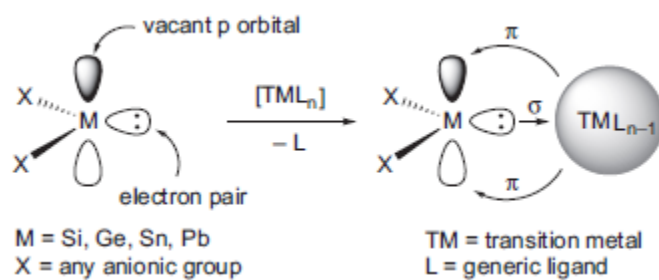
Vzhledem k důležité roli prvků 11. skupiny v katalýze organických syntéz jsme se rozhodli zkoumat možnou interakci solí těchto prvků s jinými netradičními ligandy. Jako potenciální ligandy byly vybrány prvky 14. skupiny v oxidačním stavu +II, které mohou být náhradou za dusíkaté báze používané při katalýze. Tyto sloučeniny prvků 14. skupiny v oxidačním stavu +II jsou také označovány jako tzv. tetryleny.

2. TEORETICKÁ ČÁST

2.1. Chemie tetrylenů

Tetryleny jsou sloučeniny obsahující atom 14. skupiny v oxidačním stavu +II. Tyto sloučeniny vykazují jedinečnou a bohatou reaktivitu. Jsou například schopné: aktivovat malé molekuly, inserce do organických i anorganických σ -vazeb, adice na nenasycené substráty, iniciace cykloadice, podílet se na redoxních reakcích a vytvářet donor-akceptorové Lewisovské adukty. [6]

Už 40 let je známo jejich využití jako ligandů v komplexech s přechodnými kovy. Tyto komplexy přechodných kovů byly již dříve rozpoznány jako vhodné prekurzory katalyzátorů přeměny organických substrátů (např. Sonogashirův, Kumadů a Negishiův cross-coupling, hydrosilylace ketonů, cykloadice a C-H borylace arenů a další). [6]

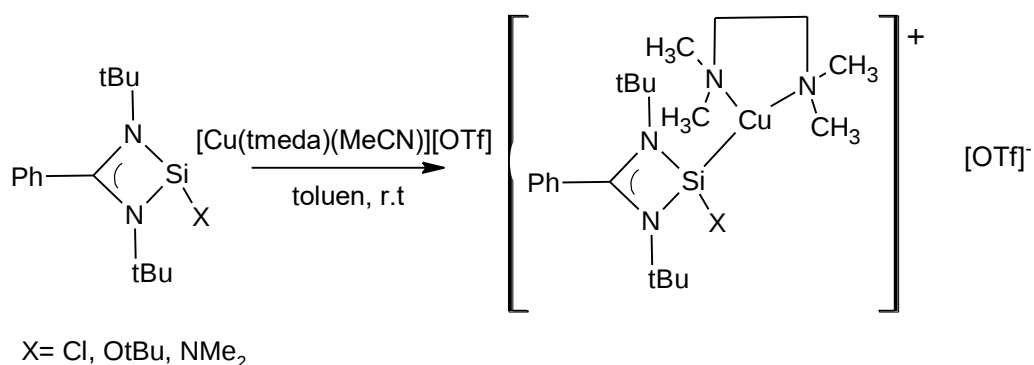


Obrázek 1: Vazebná situace u tetrylenů

Díky přítomnosti volného elektronového páru se tetryleny mohou chovat jako Lewisovské báze a to je tedy předurčuje jako vhodné ligandy pro koordinaci přechodných kovů. Zatímco komplexy tetrylenů s katalyticky aktivními kovy jako jsou Pd, Pt, Ru a Rh jsou v chemii těchto sloučenin často zastoupené, chemie komplexů prvků 11. skupiny obsahující tetryleny jako ligandy není příliš bohatá.

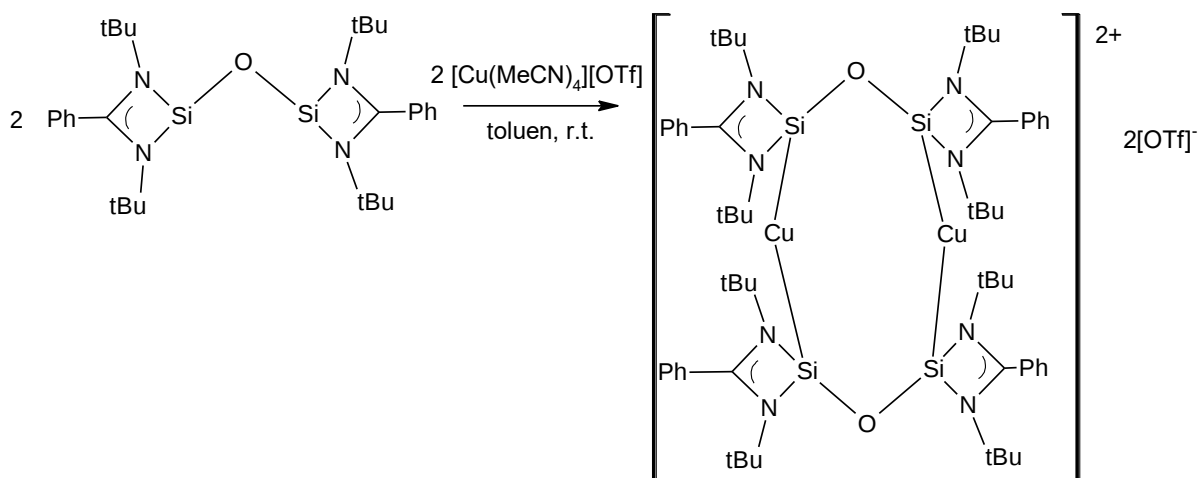
2.1.1. Reaktivita silylenů s prvky 11.skupiny

V roce 2014 Driess a jeho spolupracovníci publikovali reakce benzamidinatových silylenů $\text{Si}(\text{tBu}_2\text{bzam})\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{OtBu}, \text{NMe}_2$) s komplexem mědi $[\text{Cu}(\text{tmeda})(\text{MeCN})][\text{OTf}]$. Tyto reakce vedly k přípravě analogických komplexů $[\text{Cu}(\text{tmeda})\{\text{Si}(\text{tBu}_2\text{bzam})\}\text{X}][\text{OTf}]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{OtBu}, \text{NMe}_2$) (rovnice 3), přičemž rozdílné substituenty ovlivňovaly pouze zformování komplexů v pevném stavu a interakci OTf aniontu se skupinou X. ^[6]



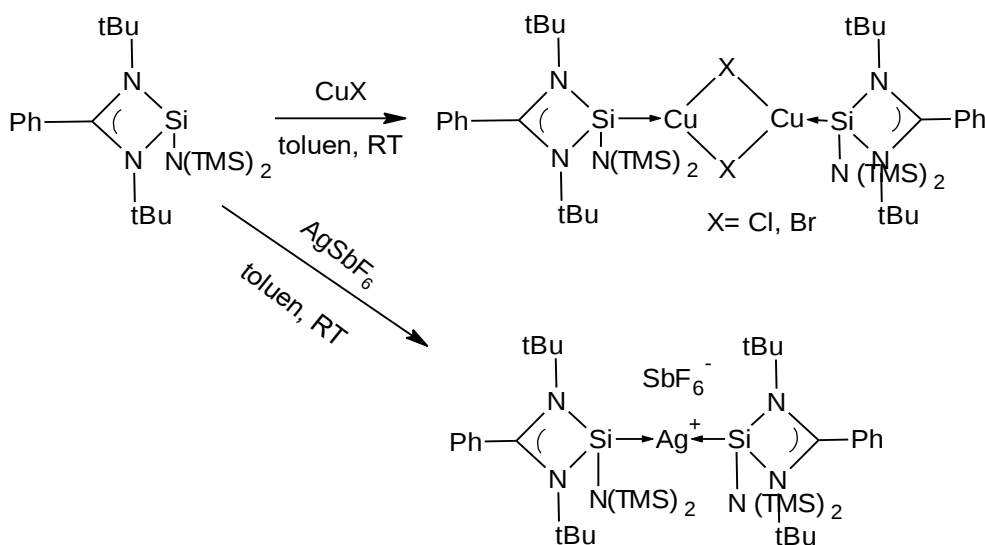
Rovnice 3: Reakce amidinatosilylenů s $[\text{Cu}(\text{tmeda})(\text{MeCN})][\text{OTf}]$

Binukleární sůl $[\text{Cu}\{\kappa^2\text{Si}, \text{Si}-(\text{Si}(\text{tBu}_2\text{bzam}))_2\text{O}\}_2][\text{OTf}]_2$ byla připravena taktéž v roce 2014 reakcí bis(silylen)oxidu $\{\text{Si}(\text{tBu}_2\text{bzam})\}_2\text{O}$ s $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4][\text{OTf}]$. ^[6]



Rovnice 4: Reakce bis(silylen)oxidu s $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4][\text{OTf}]$

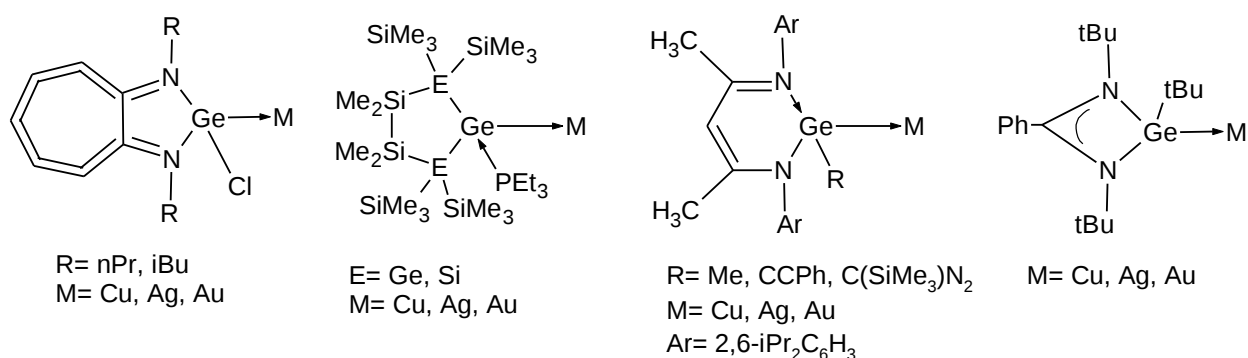
Nedávno byly také připraveny komplexy silylenu $[\text{PhC}(\text{NtBu})_2\text{SiN}(\text{SiMe}_3)_2]$ s CuX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) a AgSbF_6 . Připravený komplex $[(\{\text{PhC}(\text{NtBu})_2\}\text{Si}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\})_2\text{Cu}_2\text{X}_2]$ obsahoval interakci $\text{Si} \rightarrow \text{Cu}$, jež se projevila změnou chemického posunu v ^{29}Si NMR k nižšímu poli (δ 5,72 a δ 4,79 ppm) v porovnání s původním silylenem (δ -8,07 ppm). Analogicky připravený komplex $[(\{\text{PhC}(\text{NtBu})_2\}\text{Si}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\})_2\text{Ag}][\text{SbF}_6]$ obsahoval interakci $\text{Si} \rightarrow \text{Ag}$, která byla potvrzena pomocí ^{29}Si NMR spektroskopie, kdy byl detekován signál s chemickým posunem δ 11,62 ppm a interakčními konstantami $^1J(^{29}\text{Si}, ^{109}\text{Ag}) = 333,05 \text{ Hz}$ a $^1J(^{29}\text{Si}, ^{107}\text{Ag}) = 288,50 \text{ Hz}$.^[7]



Rovnice 5: Reakce silylenu $[\text{PhC}(\text{NtBu})_2\text{SiN}(\text{SiMe}_3)_2]$ se solemi Cu^{I} a Ag^{I}

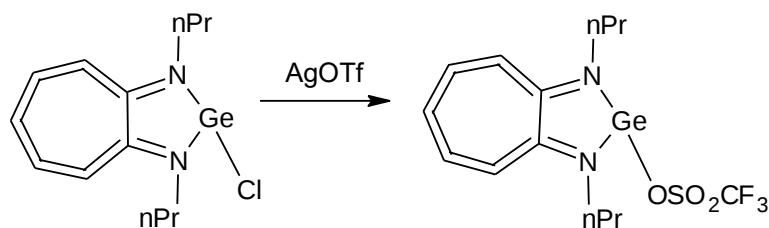
2.1.2 Reaktivita germylenů s prvky 11. skupiny

Zatímco reakcí silylenů s prvky 11. skupiny bylo popsáno poměrně malé množství, počet připravených komplexů germylenů s prvky 11. skupiny je o poznání větší.



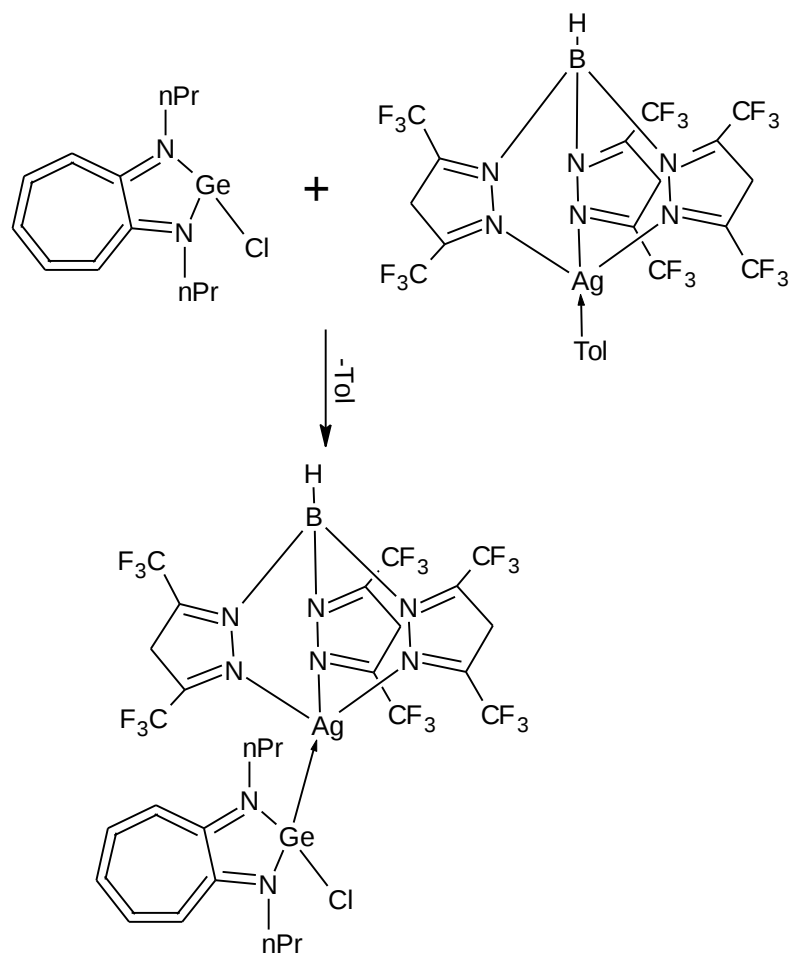
Obrázek 2: Typy používaných germylenů pro interakce s prvky 11. skupiny

V roce 2002 byla zkoumána reaktivita aminotroponimináto(chloro)germylenu $[(n\text{Pr})_2\text{ATI}]\text{GeCl}$ (ATI = aminotroponiminát) se stříbrnými deriváty trifluoromethansulfonátu (AgOTf) a fluorovaného tris(pyrazolyl)borátu $\text{Ag}[\text{HB}(3,5\text{-(CF}_3)_2\text{Pz})_3]$ za účelem syntézy kationtu $\{[(n\text{Pr})_2\text{ATI}]\text{Ge}\}^+$. Zatímco v případě interakce $[(n\text{Pr})_2\text{ATI}]\text{GeCl}$ s AgOTf došlo k očekávané metatézni reakci za vzniku komplexu $\{[(n\text{Pr})_2\text{ATI}]\text{Ge}\}[\text{SO}_3\text{CF}_3]$ (rovnice 6),



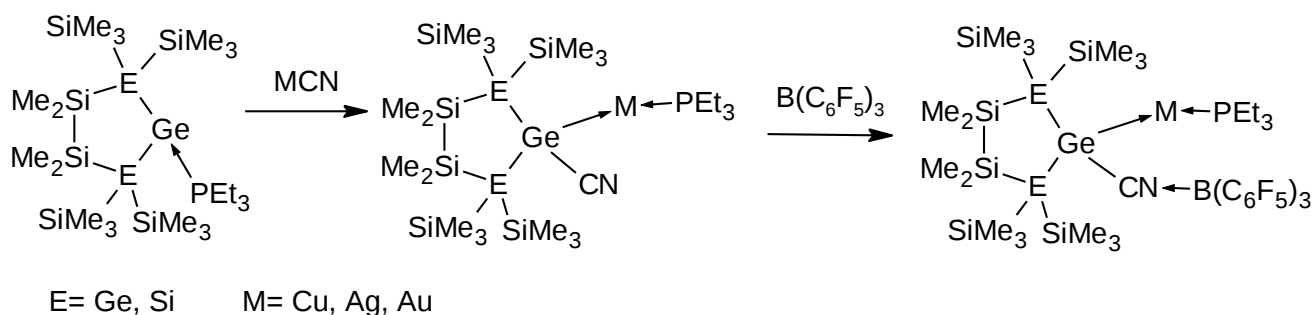
Rovnice 6: Interakce germylenu $[(n\text{Pr})_2\text{ATI}]\text{GeCl}$ s AgOTf

v případě interakce $[(n\text{Pr})_2\text{ATI}]\text{GeCl}$ s $\text{Ag}[\text{HB}(3,5\text{-(CF}_3)_2\text{Pz})_3]$ byl získán komplex $[\text{HB}(3,5\text{-(CF}_3)_2\text{Pz})_3]\text{AgGe}(\text{Cl})[(n\text{Pr})_2\text{ATI}]$ (viz rovnice 7). V tomto komplexu byla prokázána vazba Ge-Ag rentgenovou difrakční analýzou s vazebnou vzdáleností $2,4142 \text{ \AA}$ ^[8]



Rovnice 7: Interakce germylenu [(nPr)₂ATI]GeCl s Ag[HB(3,5-(CF₃)₂Pz)₃]

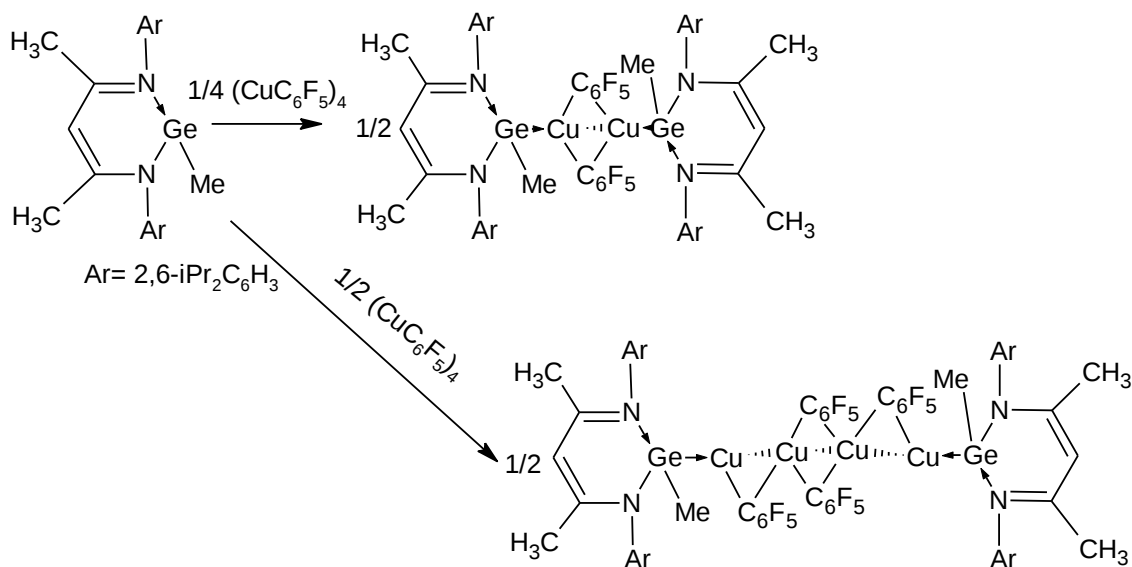
Dále byla publikována reaktivita Et₃P-koordinovaných bis(silyl)germylenů [{Me₂SiE(SiMe₃)₂]₂Ge (E = Ge, Si) s kyanidy prvků 11. skupiny. Reakcemi s MCN (M = Cu, Ag, Au) byly získány kyano-germylové komplexy příslušných kovů [{Me₂SiE(SiMe₃)₂]₂Ge(CN)MPEt₃] (rovnice 8).^[2]



Rovnice 8: Reakce bis(silyl)germylenů s kyanidy 11.skupiny

Během těchto reakcí se molekula PET_3 navázala na atom M, zatímco kyanidový ligand migroval na atom Ge. Pokus o odstranění PET_3 ligandu pomocí molekuly $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ vedl pouze k formaci aduktu s molekulou $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$, která se koordinovala na atom dusíku kyanidové skupiny. Kyano-germylové komplexy zlata byly vždy monomerní, kdežto komplexy stříbra a mědi měly tendenci v tuhém stavu dimerizovat. [2]

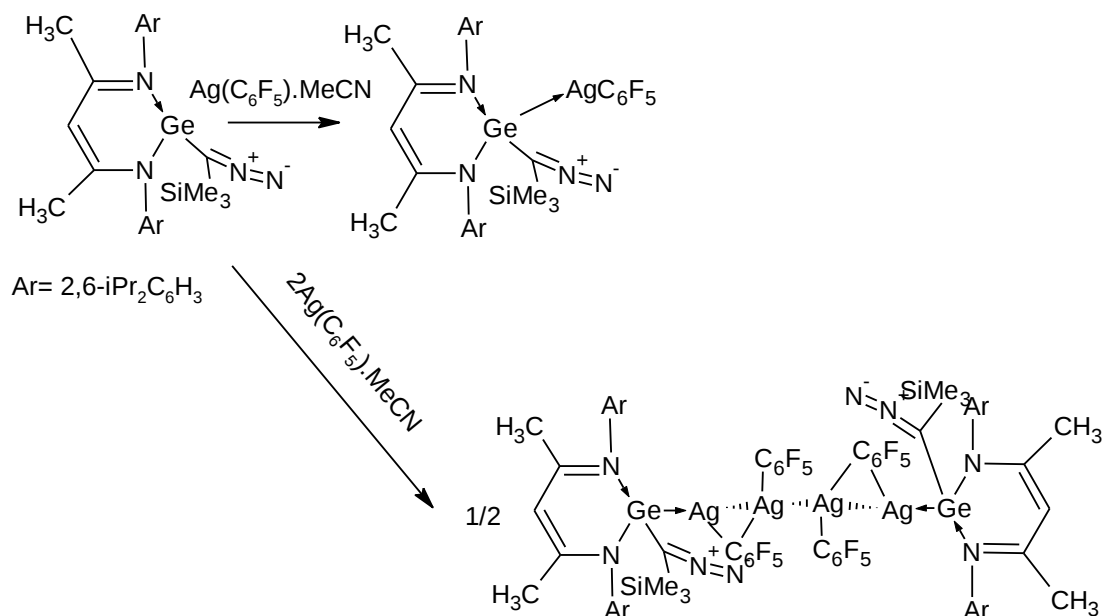
V roce 2012 byly syntetizovány komplexy mědi a zlata s germylenem $\{\text{HC}[(\text{Me})\text{C}=\text{N}(\text{C}_6\text{H}_3-2,6\text{-iPr}_2)]_2\}\text{GeMe}$ obsahujícím β -diketiminatový ligand $\{\text{HC}[(\text{Me})\text{C}=\text{N}(\text{C}_6\text{H}_3-2,6\text{-iPr}_2)]_2\}^-$. Prvotní reakce mezi germylenem $\{\text{HC}[(\text{Me})\text{C}=\text{N}(\text{C}_6\text{H}_3-2,6\text{-iPr}_2)]_2\}\text{GeMe}$ a $(\text{CuMes})_4$ ($\text{Mes} = 2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$) vůbec neproběhla. Naopak reakce $\{\text{HC}[(\text{Me})\text{C}=\text{N}(\text{C}_6\text{H}_3-2,6\text{-iPr}_2)]_2\}\text{GeMe}$ s analogickou sloučeninou $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{F}_5)]_4$ již probíhala hladce (rovnice 9) a z této reakce byl izolován jak komplex $[\{\text{HC}[(\text{Me})\text{C}=\text{N}(\text{C}_6\text{H}_3-2,6\text{-iPr}_2)]_2\}(\text{Me})\text{GeCu}(\text{C}_6\text{F}_5)]_2$, tak i $[\{\text{HC}[(\text{Me})\text{C}=\text{N}(\text{C}_6\text{H}_3-2,6\text{-iPr}_2)]_2\}(\text{Me})\text{GeCu}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_2$ v závislosti na poměru výchozích sloučenin (rovnice 9). [9]



Rovnice 9: Interakce germylenu $[\{\text{HC}[(\text{Me})\text{C}=\text{N}(\text{C}_6\text{H}_3-2,6\text{-iPr}_2)]_2\}\text{GeMe}$ s $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{F}_5)]_4$

Struktury těchto komplexů byly určeny pomocí rentgenové difrakční analýzy. Zatímco komplex $[\{\text{HC}[(\text{Me})\text{C}=\text{N}(\text{C}_6\text{H}_3-2,6\text{-iPr}_2)]_2\}(\text{Me})\text{GeCu}(\text{C}_6\text{F}_5)]_2$ obsahuje vazbu Ge-Cu o velikosti 2,3228 Å a vazbu Cu-Cu o velikosti 2,3819 Å, v případě komplexu $[\{\text{HC}[(\text{Me})\text{C}=\text{N}(\text{C}_6\text{H}_3-2,6\text{-iPr}_2)]_2\}(\text{Me})\text{GeCu}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_2$ došlo ke zmenšení vazebné vzdálenosti vazby Ge-Cu na 2,2867 Å a zvětšení vazebné vzdálenosti vazby Cu-Cu na 2,4157 Å. [9]

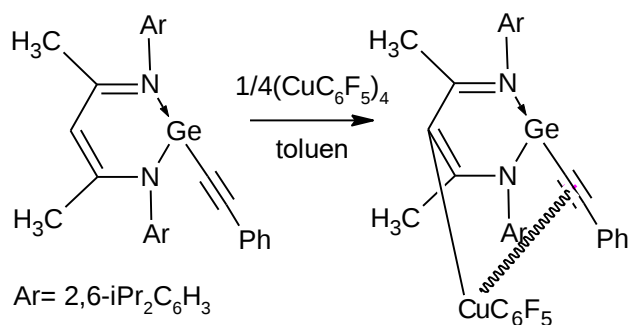
Dále byla zkoumána interakce germylenu $\{\text{HC}[(\text{Me})\text{C}=\text{N}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}\text{iPr}_2)]_2\}\text{Ge}[\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{N}_2]$ s $\text{Ag}(\text{C}_6\text{F}_5)\cdot\text{MeCN}$ (rovnice 10), která vedla v závislosti na molárním poměru ke komplexům $[\{\text{HC}[(\text{Me})\text{C}=\text{N}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}\text{iPr}_2)]_2\}[\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{N}_2]\text{GeAg}(\text{C}_6\text{F}_5)]$ a $[\{\text{HC}[(\text{Me})\text{C}=\text{N}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}\text{iPr}_2)]_2\}[\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{N}_2]\text{GeAg}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$ (rovnice 10).^[9]



Rovnice 10: Interakce germylenu $[\{\text{HC}[(\text{Me})\text{C}=\text{N}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}\text{iPr}_2)]_2\}\text{GeC}(\text{SiMe}_3)\text{N}_2]$ s $\text{Ag}(\text{C}_6\text{F}_5)\cdot\text{MeCN}$

Tyto komplexy byly charakterizovány pomocí rentgenové difrakční analýzy. Ačkoliv má komplex $[\{\text{HC}[(\text{Me})\text{C}=\text{N}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}\text{iPr}_2)]_2\}[\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{N}_2]\text{GeAg}(\text{C}_6\text{F}_5)]$ ve srovnání s komplexem $[\{\text{HC}[(\text{Me})\text{C}=\text{N}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}\text{iPr}_2)]_2\}[\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{N}_2]\text{GeAg}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$ monomerní uspořádání, vzdálenosti vazeb Ge-Ag jsou v obou případech velmi podobné (2,4480 Å a 2,4258 Å). Je tedy patrné, že velikost a míra interakce $\text{Ge}\rightarrow\text{Ag}$ v těchto komplexech nezávisí na stupni aglomerace.^[9]

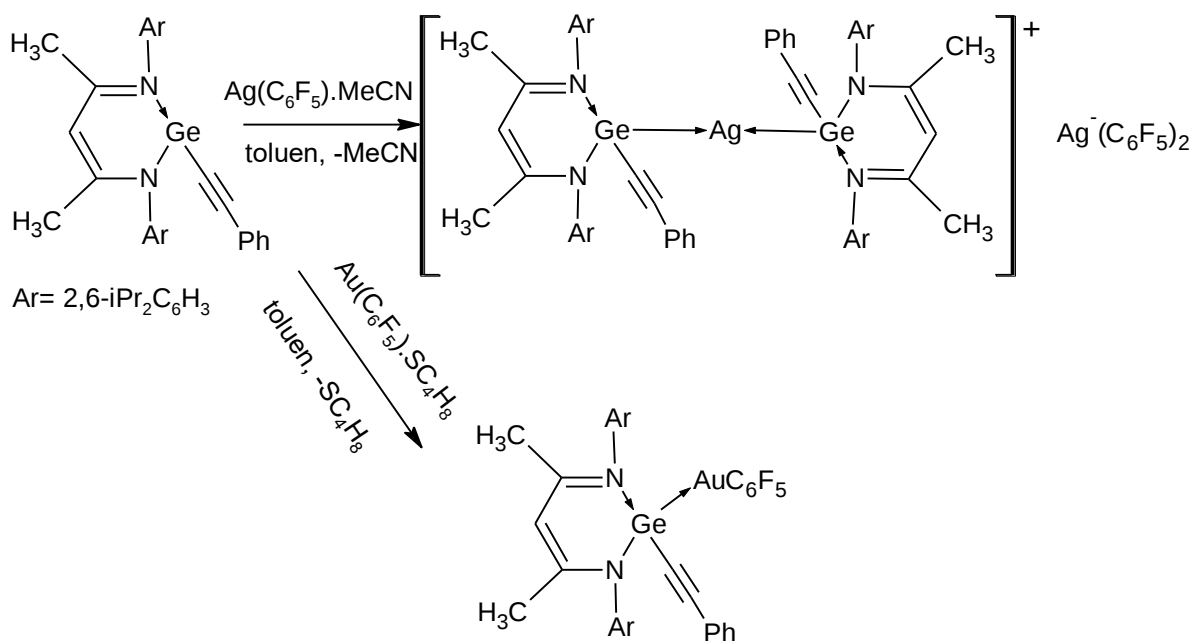
Následně byla také zkoumána reaktivita prvků 11. skupiny s fenyletynyl-germylenem $[\{\text{HC}[(\text{Me})\text{C}=\text{N}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}\text{iPr}_2)]_2\}\text{GeC}\equiv\text{CPh}]$, který byl připraven reakcí germylenu $[\{\text{HC}[(\text{Me})\text{C}=\text{N}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}\text{iPr}_2)]_2\}\text{GeCl}]$ s fenylacetylidem lithným. Nejprve byla provedena reakce s komplexem $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{F}_5)]_4$, kdy byla získána sloučenina $[\{\text{HC}[(\text{Me})\text{C}=\text{N}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}\text{iPr}_2)]_2\}(\text{PhC}\equiv\text{C})\text{GeCu}(\text{C}_6\text{F}_5)]$ (rovnice 11).^[10]



Rovnice 11: Reakce germylenu $\{HC[(Me)C=N(C_6H_3-2,6-iPr_2)]_2\}GeC\equiv CPh$ s $[Cu(C_6F_5)]_4$

Strukturní analýza prokázala, že tento komplex může obsahovat silnou interakci $Cu(C_6F_5)$ fragmentu s trojnou vazbou $C\equiv CPh$ a rovněž s $\gamma-CH$ skupinou β -diketiminatového ligandu $\{HC[(Me)C=N(C_6H_3-2,6-iPr_2)]_2\}^-$. 1H a ^{13}C NMR spektra ukazují, že proton $\gamma-CH$ skupiny rezonuje s chemickým posunem δ 1H 5,75 ppm a uhlík $\gamma-CH$ skupiny rezonuje s chemickým posunem δ ^{13}C 88,79 ppm. Tyto hodnoty jsou jednoznačně rozdílné v porovnání s chemickými posuny původního germylenu $\{HC[(Me)C=N(C_6H_3-2,6-iPr_2)]_2\}GeC\equiv CPh$ (δ 1H 5,10; δ ^{13}C 100,1 ppm). Koordinace fragmentu $Cu(C_6F_5)$ na vazbu $C\equiv CPh$ byla také prokázána pomocí ^{13}C NMR spektroskopie, kdy chemické posuny těchto uhlíkových atomů jsou posunuty k nižšímu poli (δ ^{13}C 121,18; 115,58 ppm) oproti výchozímu germylenu $\{HC[(Me)C=N(C_6H_3-2,6-iPr_2)]_2\}GeC\equiv CPh$ (δ ^{13}C 113,0; 103,3 ppm). ^[10]

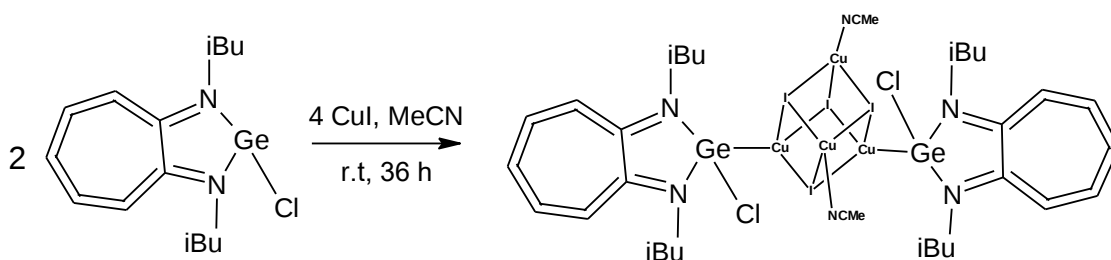
Dále byly studovány reakce germylenu $\{HC[(Me)C=N(C_6H_3-2,6-iPr_2)]_2\}GeC\equiv CPh$ s $Ag(C_6F_5)$ a $Au(C_6F_5)$. Z těchto reakcí byly získány sloučeniny $\{[HC[(Me)C=N(C_6H_3-2,6-iPr_2)]_2\}(PhC\equiv C)Ge\}_2Ag\}^+[Ag(C_6F_5)_2]^-$ a $\{[HC[(Me)C=N(C_6H_3-2,6-iPr_2)]_2\}(PhC\equiv C)GeAu(C_6F_5)\}$ (rovnice 12). ^[10]



Rovnice 12: Reakce germylenu $\text{[HC(Me)C=N(C}_6\text{H}_3\text{-2,6-iPr}_2\text{)]}_2\text{GeC}\equiv\text{CPh}$ s $\text{Ag(C}_6\text{F}_5\text{)}$ a AuC_6F_5

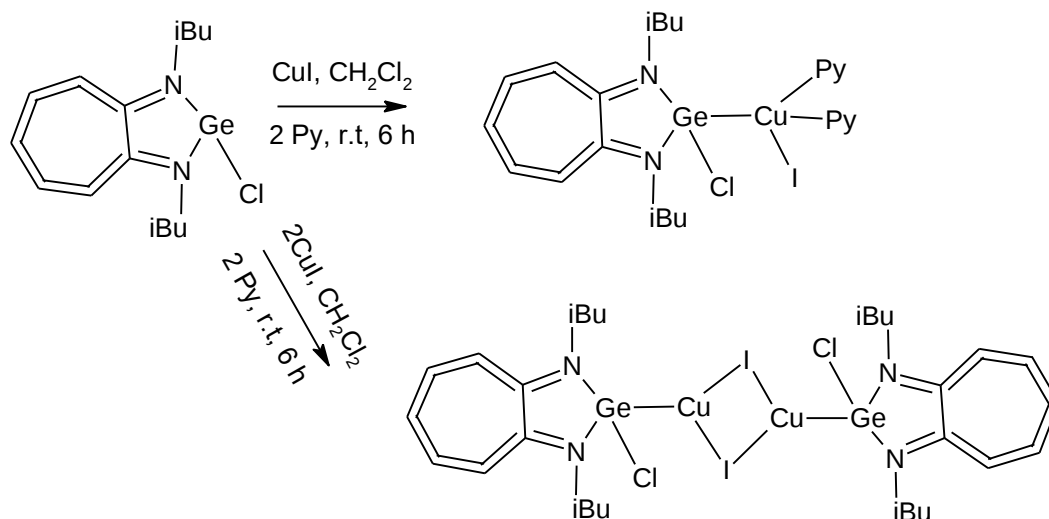
V obou případech bylo díky ^{13}C NMR spektroskopii prokázáno, že $\text{Ag(C}_6\text{F}_5\text{)}$ a $\text{Au(C}_6\text{F}_5\text{)}$ fragmenty nekoordinují $\text{C}\equiv\text{CPh}$ vazbu. ^[10]

V roce 2013 byly publikovány komplexy aminotroponimináto(chloro)germylenu $\text{[(iBu)}_2\text{ATIGeCl]}$ (ATI = aminotroponiminát) s CuI. Reakce germylenu $\text{[(iBu)}_2\text{ATIGeCl]}$ s CuI v acetonitrilu poskytla komplex $\text{[(iBu)}_2\text{ATIGeCl}]_2(\text{Cu}_4\text{I}_4)(\text{CH}_3\text{CN})_2$ s tetramerní strukturou fragmentu Cu_4I_4 typu deformovaného kubánu (rovnice 13). ^[11]



Rovnice 13: Interakce germylenu $\text{[(iBu)}_2\text{ATIGeCl]}$ s CuI v acetonitrilu

Dále pak reakce $[(iBu)_2ATiGeCl]$ s CuI v dichlormethanu a v přítomnosti 2 ekvivalentů pyridinu vedla k přípravě prvního komplexu $[(iBu)_2ATiGeCl](CuI)(C_5H_5N)_2$ obsahujícího monomerní uspořádání CuI fragmentu (rovnice 14). ^[11]

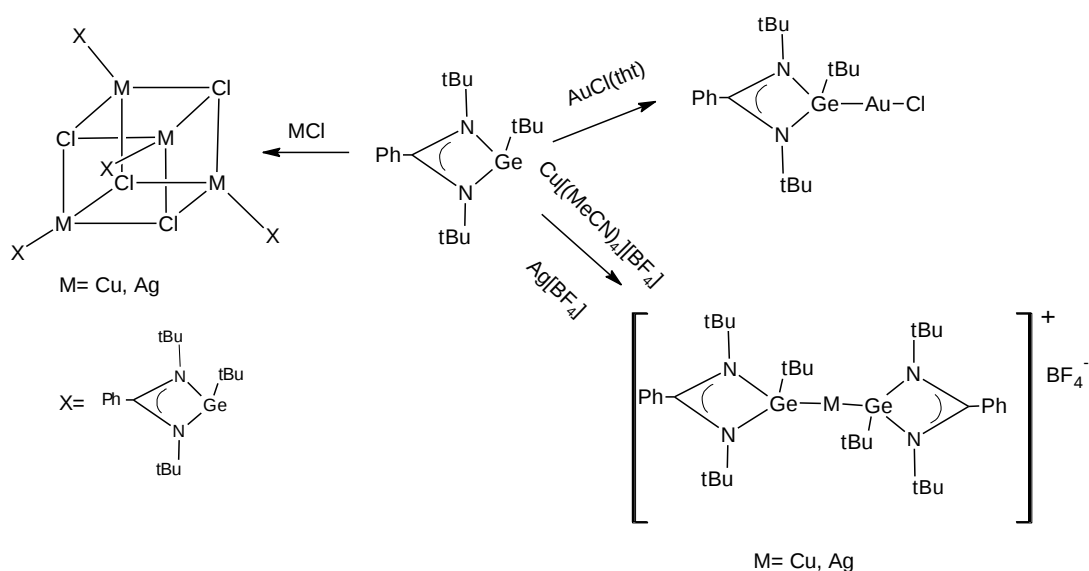


Rovnice 14: Interakce germylenu $[(iBu)_2ATiGeCl]$ s CuI a pyridinem v různých poměrech

Následně reakce $[(iBu)_2ATiGeCl]$ s ekvimolární množstvím CuI a pyridinu poskytla komplex $[(iBu)_2ATiGeCl]_2(Cu_2I_2)(C_5H_5N)_2$, obsahující jednotku CuI v dimerním uspořádání (rovnice 14). ^[11]

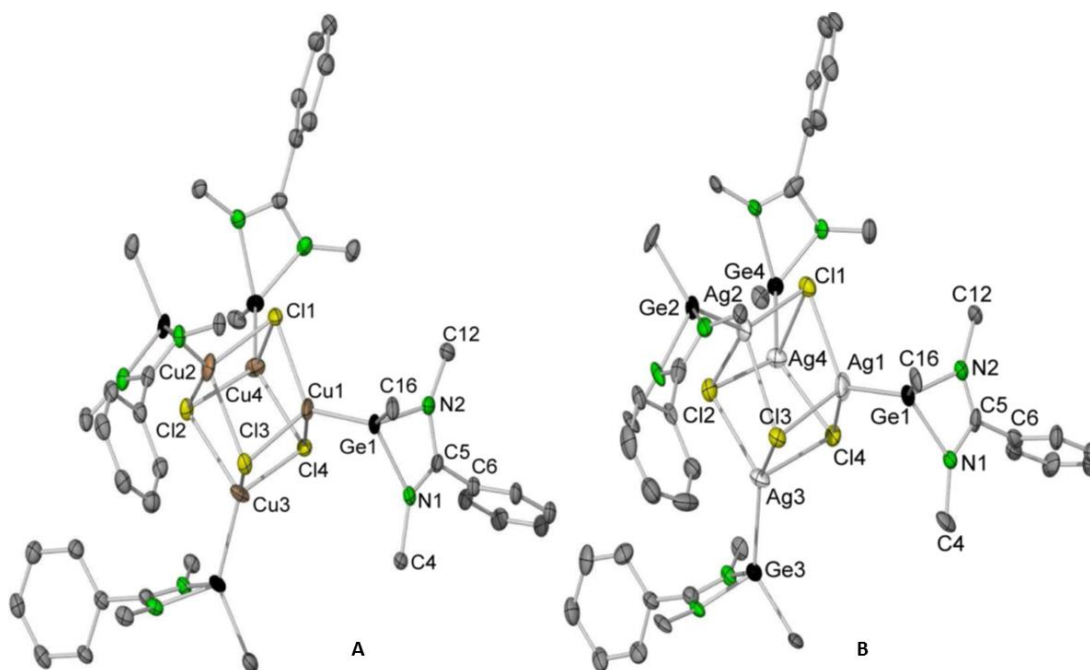
I když tyto komplexy $[(iBu)_2ATiGeCl]_2(Cu_4I_4)(CH_3CN)_2$, $[(iBu)_2ATiGeCl](CuI)(C_5H_5N)_2$ a $[(iBu)_2ATiGeCl]_2(Cu_2I_2)(C_5H_5N)_2$ mají rozdílnou strukturu, délka vazby $Ge-Cu$ v těchto komplexech je jen minimálně odlišná (2,341; 2,308 a 2,345 Å). ^[11]

Posléze v roce 2015 byl proveden průzkum interakce amidinato-germylenu $Ge(tBu_2bzam)tBu$ s prvky 11. skupiny. Sloučenina $Ge(tBu_2bzam)tBu$ reagovala s $AgCl$ a $CuCl$ za vzniku komplexů $[Cu_4(\mu_3-Cl)_4\{Ge(tBu_2bzam)tBu\}_4]$ a $[Ag_4(\mu_3-Cl)_4\{Ge(tBu_2bzam)tBu\}_4]$ s tetramerní strukturou fragmentů Cu_4Cl_4 a Ag_4Cl_4 (rovnice 15). ^[12]



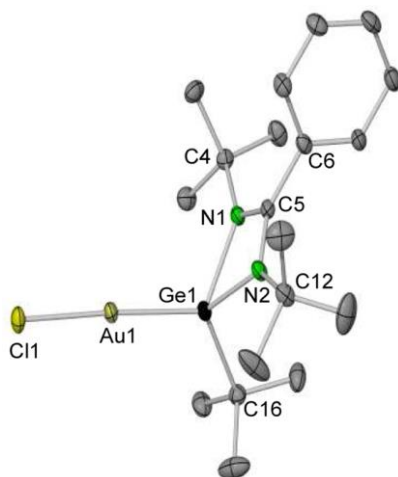
Rovnice 15: Reaktivita germylenu $\text{Ge}(\text{tBu}_2\text{bzam})\text{tBu}$ se sloučeninami prvků 11.skupiny

V obou případech bylo toto tetramerní uspořádání prokázáno pomocí rentgenové difrakční analýzy (obrázek 3) V komplexu $[\text{Cu}_4(\mu_3\text{-Cl})_4\{\text{Ge}(\text{tBu}_2\text{bzam})\text{tBu}\}_4]$ byla prokázána vazba Ge-Cu s vazebnou vzdáleností 2,2765 Å a v komplexu $[\text{Ag}_4(\mu_3\text{-Cl})_4\{\text{Ge}(\text{tBu}_2\text{bzam})\text{tBu}\}_4]$ vazba Ge-Ag s vazebnou vzdáleností 2,424 Å. ^[12]



Obrázek 3: Nalezené tetramerní struktury komplexů $[\text{Cu}_4(\mu_3\text{-Cl})_4\{\text{Ge}(\text{tBu}_2\text{bzam})\text{tBu}\}_4]$ (A) a $[\text{Ag}_4(\mu_3\text{-Cl})_4\{\text{Ge}(\text{tBu}_2\text{bzam})\text{tBu}\}_4]$ (B)

Naopak bylo prokázáno, že reakce $\text{Ge}(\text{tBu}_2\text{bzam})\text{tBu}$ s $\text{AuCl}\cdot\text{THT}$ (THT = tetrahydrothiofen) poskytla komplex $[\text{AuCl}\{\text{Ge}(\text{tBu}_2\text{bzam})\text{tBu}\}]$ s monomerní strukturou (rovnice 15). Tato sloučenina byla charakterizována pomocí rentgenové difrakční analýzy (obrázek 4) a bylo prokázáno, že vazba $\text{Ge}-\text{Au}$ je 2,3271 Å, kdy zároveň byla v této molekule zjištěna absence interakce $\text{Au}-\text{Au}$.^[12]



Obrázek 4: Nalezená monomerní struktura komplexu $[\text{AuCl}\{\text{Ge}(\text{tBu}_2\text{bzam})\text{tBu}\}]$

V neposlední řadě, interakce germylenu $\text{Ge}(\text{tBu}_2\text{bzam})\text{tBu}$ s AgBF_4 a CuBF_4 vedly k přípravě iontových komplexů $[\text{Cu}\{\text{Ge}(\text{tBu}_2\text{bzam})\text{tBu}\}_2][\text{BF}_4]$ a $[\text{Ag}\{\text{Ge}(\text{tBu}_2\text{bzam})\text{tBu}\}_2][\text{BF}_4]$ (rovnice 15).^[12]

Vzhledem k faktu, že prakticky všechny diskutované komplexy byly charakterizovány pomocí rentgenové difrakční analýzy, pro přehlednost byly všechny vzdálenosti $\text{Ge}-\text{M}$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$) shrnuty do tabulky 1. Z ní je patrné, že vzdálenosti $\text{Ge}-\text{Cu}$ jsou v rozmezí od 2,2765 Å do 2,379 Å a jsou tedy v souladu se součtem kovalentních poloměrů obou atomů Ge a Cu ($\Sigma_{\text{kov}}\text{Ge}, \text{Cu} = 2,33$ Å).^[13] Nejkratší vazba $\text{Ge}-\text{Cu}$ byla tedy nalezena v komplexu $[\text{Cu}_4(\mu_3\text{-Cl})_4\{\text{Ge}(\text{tBu}_2\text{bzam})\text{tBu}\}_4]$ s tetramerním uspořádáním. Dále je patrné, že vzdálenosti $\text{Ge}-\text{Ag}$ jsou v rozmezí od 2,4142 Å do 2,4848 Å a jsou opět v souladu se součtem kovalentních poloměrů obou atomů Ge a Ag ($\Sigma_{\text{kov}}\text{Ge}, \text{Ag} = 2,49$ Å).^[13] Nejkratší vazba $\text{Ge}-\text{Ag}$ byla nalezena v komplexu $[\text{HB}(3,5\text{-(CF}_3)_2\text{Pz})_3]\text{AgGe}(\text{Cl})[(\text{nPr})_2\text{ATI}]$, který má monomerní charakter. Dále z tabulky 1 vyplývá, že vzdálenosti $\text{Ge}-\text{Au}$ jsou v rozmezí od 2,3271 Å do 2,4277 Å a jsou opět v souladu se součtem kovalentních poloměrů obou atomů Ge a Au ($\Sigma_{\text{kov}}\text{Ge}, \text{Au} = 2,45$ Å).^[13] Nejkratší vazba $\text{Ge}-\text{Au}$ byla nalezena v komplexu $([\text{Me}_2\text{Si}_2(\text{SiMe}_3)_2])_2\text{Ge}(\text{CN})\text{AuPEt}_3$, který opět vykazuje monomerní charakter.

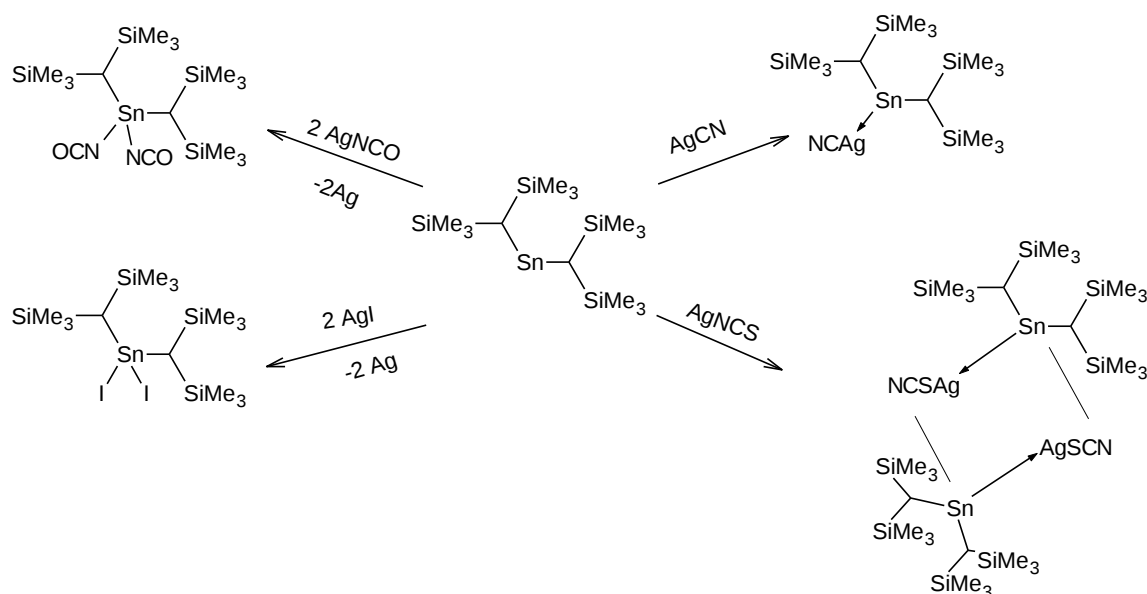
Tabulka 1: Délka vazeb Ge-M v komplexech germolenů s prvky 11.skupiny

Komplex	vzdálenost vazby [Å]		
	Ge-Cu	Ge-Ag	Ge-Au
[HB(3,5-(CF ₃) ₂ Pz) ₃]AgGe(Cl)[(nPr) ₂ ATI]	-	2,4142	-
([{Me ₂ SiGe(SiMe ₃) ₂ }] ₂ Ge(CN)MPeEt ₃)	2,379	2,4848	2,4277
([{Me ₂ Si ₂ (SiMe ₃) ₂ }] ₂ Ge(CN)AuPEt ₃)	-	-	2,415
[LGe(Me)Cu(C ₆ F ₅) ₂]	2,3228	-	-
[LGe(Me)(CuC ₆ F ₅) ₂] ₂	2,2867	-	-
LGe[C(SiMe ₃)N ₂]Ag(C ₆ F ₅)	-	2,4480	-
{LGe[C(SiMe ₃)N ₂](AgC ₆ F ₅) ₂] ₂		2,4258	
[(LGeC≡CPh) ₂ Ag] ⁺ [Ag(C ₆ F ₅) ₂] ⁻	-	2,4732	
LGe(C≡CPh)(AuC ₆ F ₅)			2,3683
[{(iBu) ₂ ATIGeCl} ₂ (Cu ₄ I ₄)(CH ₃ CN) ₂]	2,341	-	-
[{(iBu) ₂ ATIGeCl}(CuI)(C ₅ H ₅ N) ₂]	2,308	-	-
[{(iBu) ₂ ATIGeCl] ₂ (Cu ₂ I ₂)(C ₅ H ₅ N) ₂]	2,345	-	-
[M ₄ (μ ₃ -Cl) ₄ {Ge(tBu ₂ bzam)tBu} ₄]	2,2765	2,424	-
[AuCl{Ge(tBu ₂ bzam)tBu}]	-	-	2,3271
[Ag{Ge(tBu ₂ bzam)tBu} ₂][BF ₄]	-	2,4539	-

L= {HC[(Me)C=N(C₆H₃-2,6-iPr₂)]₂}

2.1.3 Reaktivita stannylenů s prvky 11. skupiny

V roce 1998 byla studována reaktivita stannylenů Sn[CH(SiMe₃)₂]₂ s Ag^I solemi, kdy reakce sloučeniny Sn[CH(SiMe₃)₂]₂ s AgNCO a AgI vedla ke vzniku organocínitých sloučenin {Sn[CH(SiMe₃)₂]₂(NCO)₂} a {Sn[CH(SiMe₃)₂]₂I₂}, produktů redoxní reakce (rovnice 16). Naopak reakcemi stannylenů Sn[CH(SiMe₃)₂]₂ s AgCN a AgSCN byly připraveny komplexy {[Me₃Si]₂CH]₂SnAgCN} a {[Me₃Si]₂CH]₂SnAgSCN}₂ ve kterých je atom cínu v původním oxidačním stavu +II koordinovaný na atom Ag (rovnice 16).^[14]

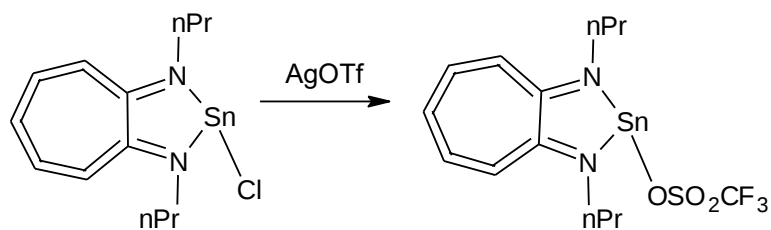


Rovnice 16: Reaktivita stannylenu $\text{Sn}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ se solemi Ag^I

Přítomnost interakcí $\text{Sn} \rightarrow \text{Ag}$ potvrzují i ^{119}Sn NMR spektra. V případě sloučeniny $\{[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}]_2\text{SnAgCN}\}$ byl v ^{119}Sn NMR spektru naměřen dublet s chemickým posunem δ 288 ppm a hodnotou interakční konstanty $^1J(^{119}\text{Sn}, ^{109}\text{Ag}) = 2951 \text{ Hz}$ a $^1J(^{119}\text{Sn}, ^{107}\text{Ag}) = 2558 \text{ Hz}$. Pro sloučeninu $\{[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}]_2\text{SnAgSCN}\}_2$ byl nalezen dublet s chemickým posunem δ 250 ppm a interakční konstantou $^1J(^{119}\text{Sn}, ^{109}\text{Ag}) = 4632 \text{ Hz}$ a $^1J(^{119}\text{Sn}, ^{107}\text{Ag}) = 4063 \text{ Hz}$.^[14]

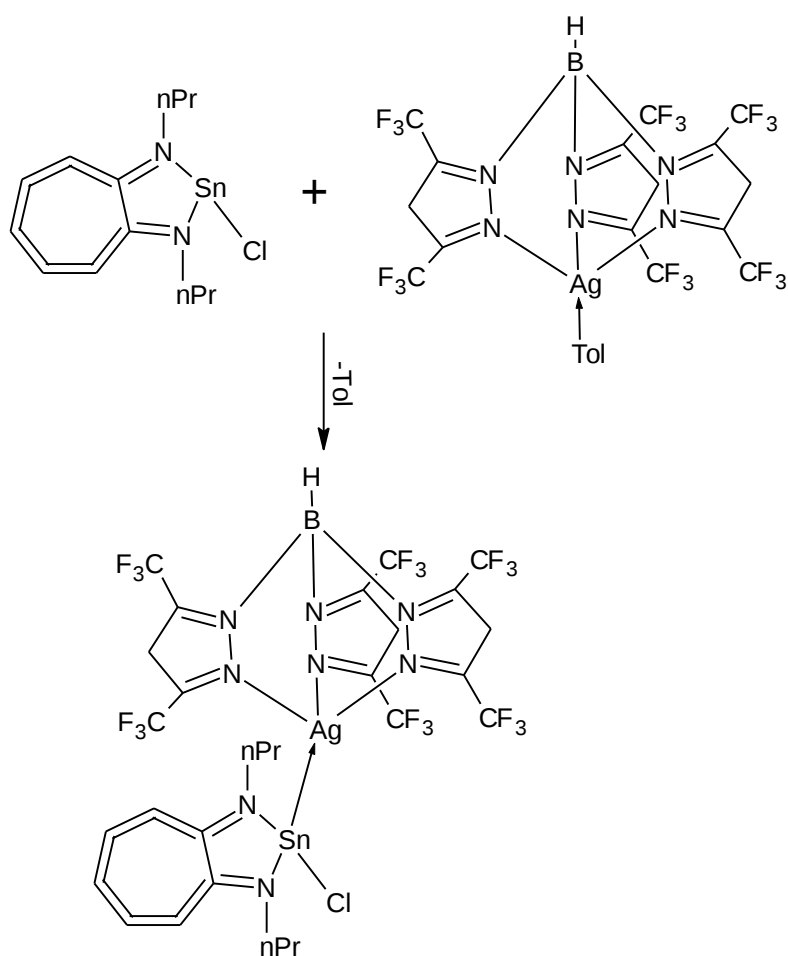
Molekulovou strukturu sloučeniny $\{[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}]_2\text{SnAgSCN}\}_2$ potvrdila rentgenová difrakční analýza. Tato sloučenina má dimerní uspořádání s délkou vazby $\text{Sn}-\text{Ag}$ 2,598 Å. Dále bylo prokázáno, že došlo k interakci mezi atomem Sn a atomem N polární skupiny SCN , kdy velikost této interakce je 2,188 Å.^[14]

Následně v roce 2002 byla také zkoumána reaktivita aminotroponimináto(chloro) stannylenu $[(\text{nPr})_2\text{ATI}]\text{SnCl}$ (ATI = aminotroponiminát) s AgOTf a $\text{Ag}[\text{HB}(3,5-(\text{CF}_3)_2\text{Pz})_3]$. Tyto reakce vedly k podobným výsledkům jako u výše uvedeného analogického germylenu $[(\text{nPr})_2\text{ATI}]\text{GeCl}$. Reakcí s AgOTf opět došlo k syntéze iontového komplexu $\{[(\text{nPr})_2\text{ATI}]\text{Sn}\}[\text{SO}_3\text{CF}_3]$ (rovnice 17), jako produktu metatezní reakce.^[8]



Rovnice 17: Interakce stannylenu [(nPr)₂ATI]SnCl s AgOTf

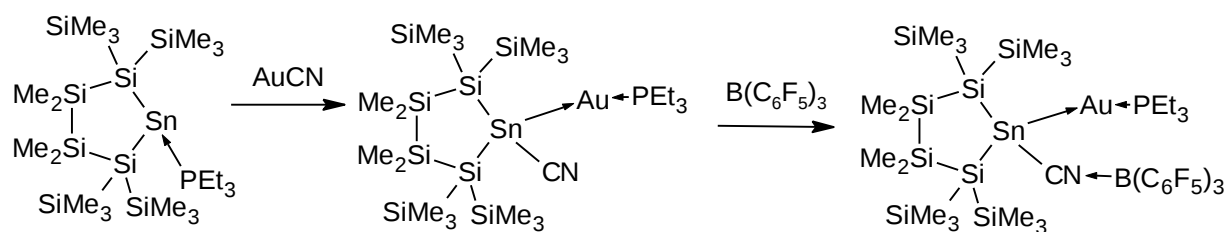
Naproti tomu reakce [(nPr)₂ATI]SnCl s Ag[HB(3,5-(CF₃)₂Pz)₃] již vedla k přípravě komplexu [HB(3,5-(CF₃)₂Pz)₃]AgSn(Cl)[(nPr)₂ATI] obsahujícímu interakci Sn→Ag (rovnice 18).^[8]



Rovnice 18: Interakce stannylenu [(nPr)₂ATI]SnCl s Ag[HB(3,5-(CF₃)₂Pz)₃]

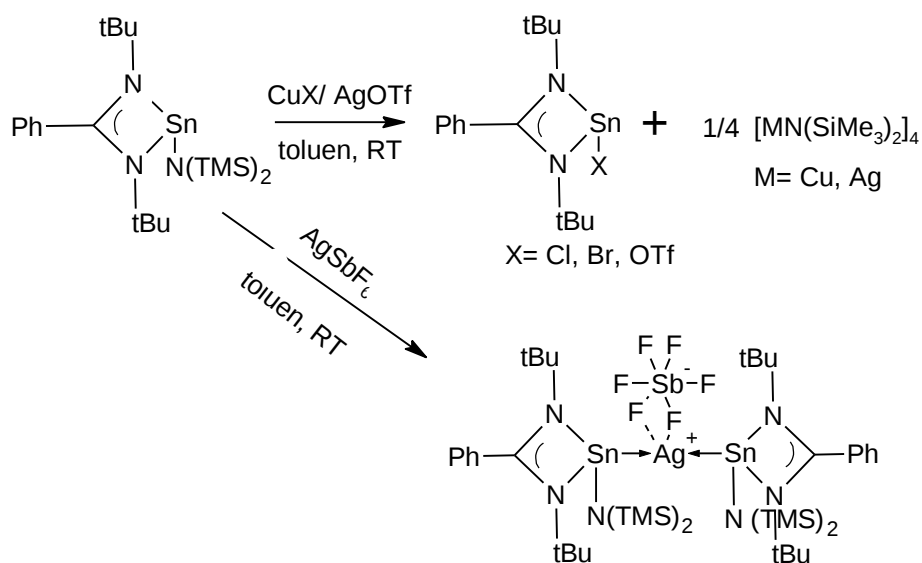
Struktura této sloučeniny byla prokázána rentgenovou difrakční analýzou, kdy bylo potvrzeno monomerní uspořádání této sloučeniny s délkou vazby Sn-Ag 2,5863 Å.^[8]

Dále byla publikována reaktivita Et_3P -koordinovaného stannacyklopentasilanu $[\{\text{Me}_2\text{Si}_2(\text{SiMe}_3)_2\}]_2\text{Sn}$ s AuCN . Touto reakcí byl získán komplex $([\{\text{Me}_2\text{Si}_2(\text{SiMe}_3)_2\}]_2\text{Sn}(\text{CN})\text{AuPEt}_3)$ (rovnice 19). Během této reakce se molekula PEt_3 navázala na atom Au , zatímco kyanidový ligand migroval na atom Sn . Pokus o odstranění PEt_3 ligandu pomocí molekuly $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ vedl pouze k formaci aduktu s molekulou $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$, která se koordinovala na dusíkový atom kyanidové skupiny. Pomocí rentgenové difrakční analýzy byla u komplexu $([\{\text{Me}_2\text{Si}_2(\text{SiMe}_3)_2\}]_2\text{Sn}(\text{CN})\text{AuPEt}_3)$ prokázána přítomnost vazby Sn-Au s délkou 2,5876 Å. [2]



Rovnice 19: Reakce stannacyklopentasilanu s AuCN

V roce 2017 byly také zkoumány reakce stannylenu $[\text{PhC}(\text{NtBu})_2\text{SnN}(\text{SiMe}_3)_2]$ s CuX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$), AgOTf a AgSbF_6 . Reakce $[\text{PhC}(\text{NtBu})_2\text{SnN}(\text{SiMe}_3)_2]$ s CuX a AgOTf vedla k přípravě produktů metatezních konverzí $[\text{PhC}(\text{NtBu})_2\text{SnX}]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{OTf}$) (rovnice 20), což je v kontrastu s reakcemi analogického silylenu $[\text{PhC}(\text{NtBu})_2\text{SiN}(\text{SiMe}_3)_2]$ s těmito solemi, kdy došlo k přípravě požadovaných komplexů obsahujících vazbu Si-M . [7]



Rovnice 20: Reakce stannylenu $[\text{PhC}(\text{NtBu})_2\text{SnN}(\text{SiMe}_3)_2]$ se solemi Cu^{I} a Ag^{I}

Nicméně reakce $[\text{PhC}(\text{NtBu})_2\text{SnN}(\text{SiMe}_3)_2]$ s AgSbF_6 vedla k přípravě iontového komplexu $[(\{\text{PhC}(\text{NtBu})_2\}\text{Sn}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\})_2\text{Ag}][\text{SbF}_6]$ (rovnice 20) obsahujícího interakci $\text{Sn} \rightarrow \text{Ag}$ s vazebnou délkou 2,6217 Å. Rozdílná reaktivita tohoto stannyleny vůči AgOTf a AgSbF_6 může být připisována, jak větší Lewisovské kyselosti na atomu Ag v molekule AgSbF_6 , tak objemnější skupině SbF_6^- .^[7]

Vzhledem k faktu, že téměř všechny diskutované komplexy byly charakterizovány pomocí rentgenové difrakční analýzy, pro přehlednost byly všechny vzdálenosti Sn-M shrnuty do tabulky 2. Z této tabulky je patrné, že komplexy obsahující vazbu Sn-Cu nebyly dosud úspěšně připraveny. Dále je patrné, že vzdálenosti vazeb Sn-Ag jsou v rozmezí od 2,5863 Å do 2,6217 Å a jsou mírně kratší než součet kovalentních poloměrů obou atomů Sn a Ag ($\Sigma_{\text{kov}}\text{Sn}, \text{Ag} = 2,68 \text{ Å}$).^[13] Dále z tabulky 2 vyplývá, že komplexů obsahujících vazbu Sn-Au bylo dosud připraveno velmi málo a délka vazby Sn-Au v komplexu $([\{\text{Me}_2\text{Si}_2(\text{SiMe}_3)_2\}]_2\text{Sn}(\text{CN})\text{AuPEt}_3)$ je opět mírně kratší než součet kovalentních poloměrů obou atomů Sn a Au ($\Sigma_{\text{kov}}\text{Sn}, \text{Au} = 2,64 \text{ Å}$).^[13]

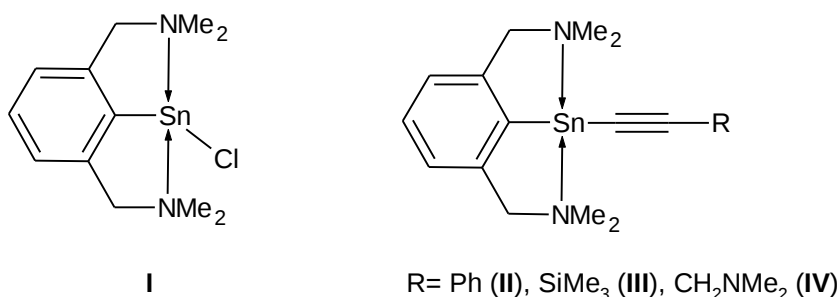
Tabulka 2: Délka vazeb Sn-M v komplexech stannylenů s prvky 11. skupiny

Komplex	Vzdálenost vazby [Å]	
	Sn-Ag	Sn-Au
$\{[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}]_2\text{SnAgSCN}\}_2$	2,598	-
$[\text{HB}(3,5-(\text{CF}_3)_2\text{Pz})_3]\text{AgSn}(\text{Cl})[(\text{nPr})_2\text{ATI}]$	2,5863	-
$([\{\text{Me}_2\text{Si}_2(\text{SiMe}_3)_2\}]_2\text{Sn}(\text{CN})\text{AuPEt}_3)$	-	2,5876
$[(\{\text{PhC}(\text{NtBu})_2\}\text{Sn}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\})_2\text{Ag}][\text{SbF}_6]$	2,6217	-

2.2. Cíle a záměry diplomové práce

Na základě literární rešerše bylo zjištěno, že tetryleny jsou schopné také koordinovat prvky 11. skupiny. Nicméně při výzkumu interakce atomu Sn v oxidačním stavu +II bylo doposud připraveno pouze malé množství sloučenin. Bylo také jednoznačně prokázáno, že finální produkt a typ reakce je výrazně ovlivněn charakterem polárních skupin X solí prvků 11. skupiny.

Z toho důvodu jsme se tedy v diplomové práci zaměřili na výzkum interakcí vybraných sloučenin s atomem Sn v ox. stavu +II s prvky 11. skupiny. Jako vhodný kandidát byl vybrán intramolekulárně koordinovaný [2,6-bis[(dimethylamino)methyl]fenyl]chlorostannylen LSnCl (**I**) (kde $\text{L} = 2,6\text{-bis}[(\text{dimethylamino})\text{methyl}]\text{fenyl}$), který je díky $\text{N} \rightarrow \text{Sn}$ koordinaci elektronově bohatý a může se chovat jako Lewisova báze (obrázek 5).



Obrázek 5: $\text{N} \rightarrow \text{Sn}$ koordinovaný stannylen **I** a ethynyl stannyleny **II-IV**

Z teoretické části také vyplývá, že v případě reakcí β -diketiminátem-stabilizovaného (fenylethynyl)-germylenu $\{\text{HC}[(\text{Me})\text{C}=\text{N}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-}2,6\text{-iPr}_2)]_2\}\text{GeC}\equiv\text{CPh}$, obsahujícího další fragment vhodný pro koordinaci prvku 11. skupiny, došlo ke koordinaci prvku 11. skupiny jak atomem Ge, tak $\text{C}\equiv\text{C}$ funkční skupinou. Je tedy zřejmé, že tato molekula se chová jako čtyř elektronový donor pro přechodné kovy. Z tohoto důvodu bude dalším dílčím cílem připravit analogické $\text{N} \rightarrow \text{Sn}$ intramolekulárně koordinované ethynyl stannyleny **II – IV** (obrázek 5). Cílem bude tedy prozkoumat reaktivitu obou navržených sloučenin, jako potenciálních dvou a čtyř elektronových donorů, s prvky 11. skupiny.

Cíle diplomové práce se tedy dají shrnout na:

1. Syntéza sloučeniny **I**
2. Syntéza $N \rightarrow Sn$ koordinovaných ethynyl stannylenů obsahujících různé skupiny R
3. Prozkoumání reaktivity navržených sloučenin s různými solemi 11. skupiny lišících se polární skupinou X
4. U úspěšně připravených komplexů provést úplnou charakterizaci a analýzu pomocí dostupných technik.

3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Syntézy popsané v experimentální části provedeny v inertní atmosféře argonu klasickou technikou Schlenkových nádobek s využitím sept a kanyl.

3.1. Použité chemikálie

3.1.1. Rozpouštědla

Toluen, Hexan a Tetrahydrofuran (THF) byly použity jako rozpouštědla pro syntézu a byly sušeny pomocí zařízení PureSolv MD 7 od firmy Innovative Technology a skladovány v zásobnících opatřených teflonovými kohouty.

Deuterovaný benzen (C_6D_6) a deuterovaný chloroform ($CDCl_3$) a byly použity pro NMR analýzu. Deuterovaný benzen a chloroform byly sušeny pomocí $LiAlH_4$ a následně skladovány nad molekulovými síty.

3.1.2. Výchozí sloučeniny

n-Butyllithium:	2,5 M roztok v hexanu, Sigma-Aldrich
2,6-Bis[(dimethylamino)methyl]benzen	ze zásob katedry
$SnCl_2$	ze zásob katedry
fenylacetylen	Sigma-Aldrich
trimethylsilylacetylen	Sigma-Aldrich
N,N-(dimethylamino)propyn	Sigma-Aldrich
$CuCl$	Sigma-Aldrich
$CuOAc$	ze zásob katedry
$CuBr \cdot SMe_2$	Sigma-Aldrich
$AgOAc$	Sigma-Aldrich
$Ag(acac)$	Sigma-Aldrich

(COD)Ag[acac(CF₃)₂]

Sigma-Aldrich

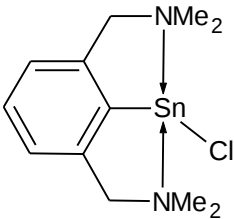
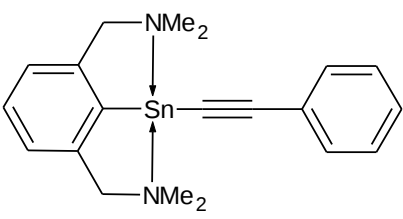
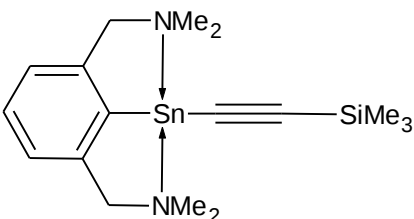
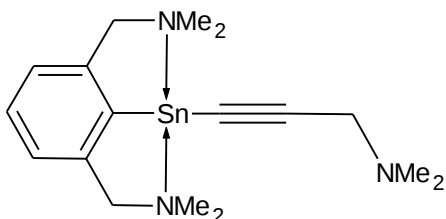
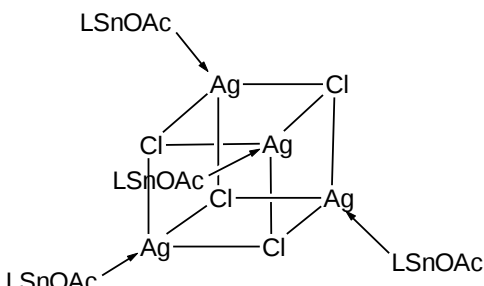
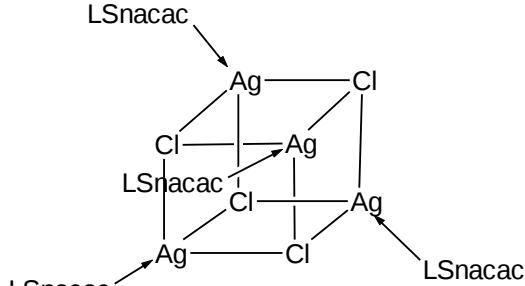
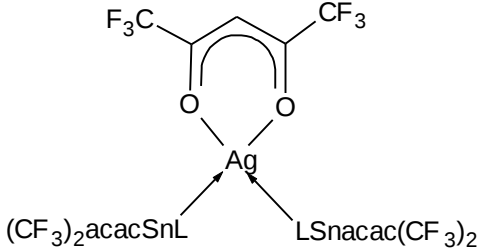
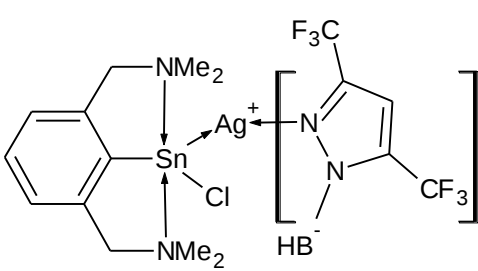
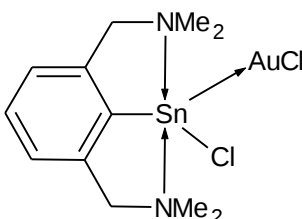
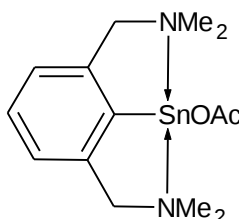
Ag{HB(3,5-(CF₃)₂Pz)₃}·THF

ze zásob katedry

AuCl·SMe₂

Sigma-Aldrich

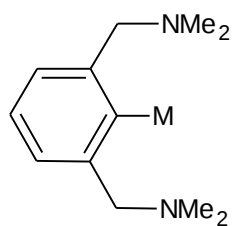
3.1.3. Přehled připravených sloučenin

I		II	
III		IV	
V		VII	
VI		VIII	
IX		X	

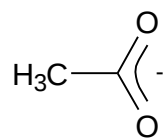
Tabulka 3: Přehled připravených sloučenin

Seznam použitých zkratek:

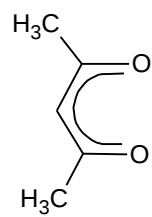
L =



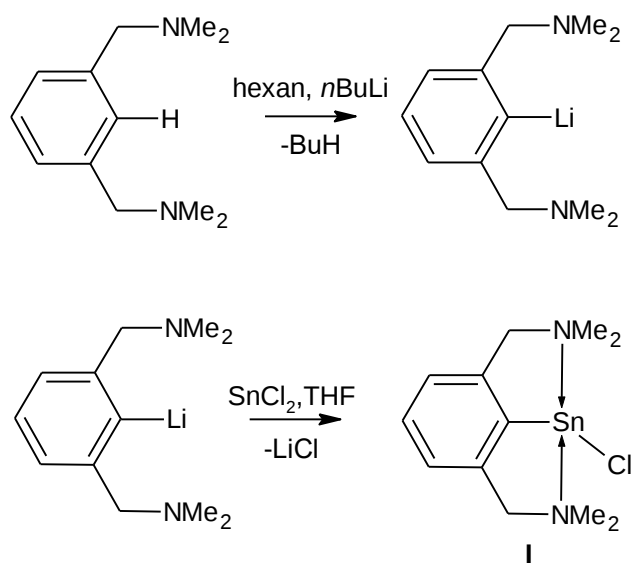
OAc=



Acac =

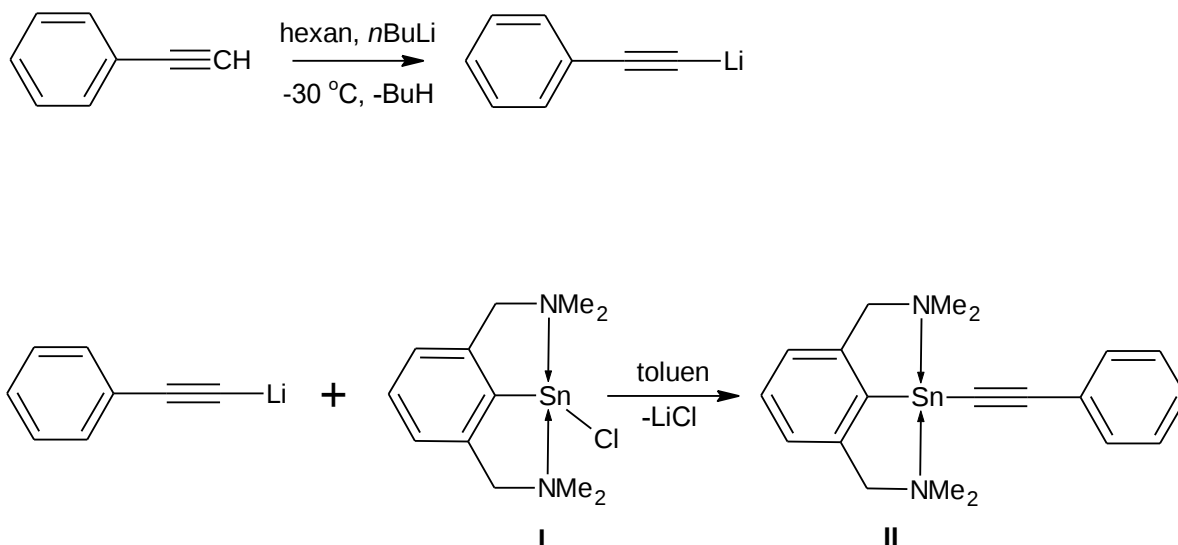


3.2.1. Příprava sloučeniny LSnCl (I)



Pracovní postup a charakterizace dle literatury. ^[15]

3.2.2. Příprava sloučeniny $\text{LSn}(\text{C}\equiv\text{CPh})$ (II)



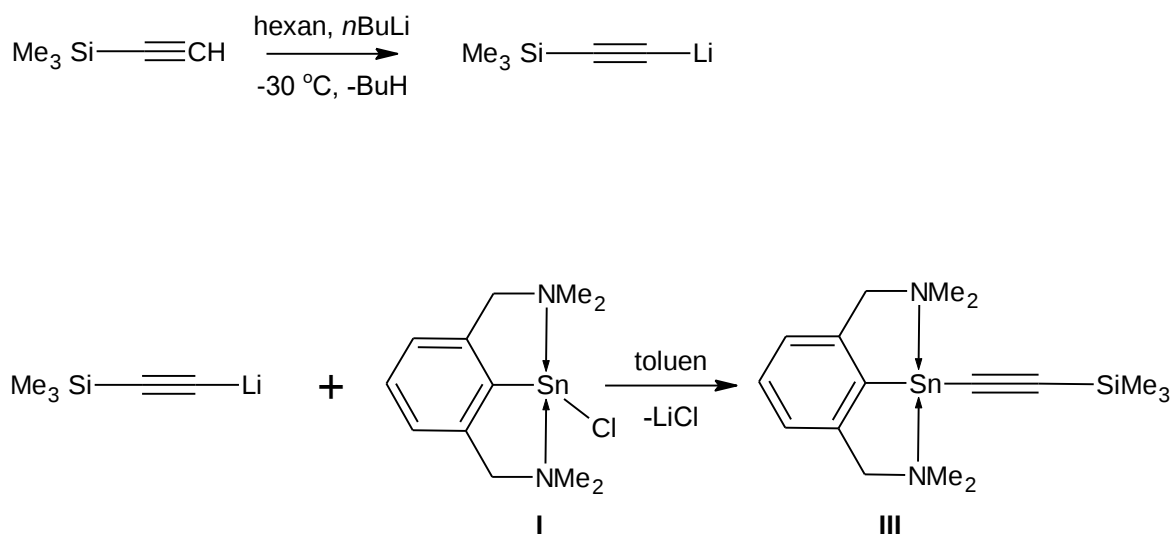
Pracovní postup:

K výchozímu fenylacetyleny (0,266 ml, 2,42 mmol) rozpuštěnému v 10 ml hexanu bylo při -30 °C po kapkách přidáno 0,97 ml n-BuLi (2,5M). Po 1 hodině míchání na r.t. byla vzniklá suspenze po kapkách přidána k roztoku sloučeniny I (0,8364 g, 2,42 mmol) rozpuštěné v 10 ml toluenu. Reakční směs byla míchána 24 hodin na r.t. Poté byl nerozpustný materiál odfiltrován. Filtrát byl zahuštěn a ponechán ke krystalizaci při -8°C. Získaný monokrystalický materiál byl charakterizován pomocí ^1H , ^{13}C a ^{119}Sn NMR spektroskopie a rentgenové difrakční analýzy jako sloučenina $\text{LSn}(\text{C}\equiv\text{CPh})$ (II). Celkem bylo získáno 0,981 g (98,5%) této sloučeniny.

Charakterizace:

MW = 411,128 g/mol; **b.t.** = 110,5 – 112°C. **^1H NMR $\delta(\text{ppm})$:** 2,16 (bs, 12H, NCH_3), 3,45 (AB systém, 4H, CH_2N , $^2J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 14$ Hz), 6,99 (m, 6H, Ph), 7,12 (t, 1H, ArH, $^2J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 1,4$ Hz), 7,46 (d, 2H, ArH, $^2J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 1,5$ Hz). **^{13}C NMR $\delta(\text{ppm})$:** 45,99 (NCH_3), 66,6 (CH_2N), 111,64 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 118,3 ($\text{C}(1)\text{Ph}$), 123,89 ($\text{C}(3,5)$), 126,5 ($\text{C}(3,5)\text{Ph}$), 126,8 ($\text{C}(4)\text{Ph}$), 128,9 ($\text{C}(4)$), 131,39 ($\text{C}(2,6)\text{Ph}$), 137,5 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 146,0 ($\text{C}(2,6)$), 165,9 ($\text{C}(1)$). **^{119}Sn NMR $\delta(\text{ppm})$:** 16.

3.2.3. Příprava sloučeniny $\text{LSn}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)$ (III)



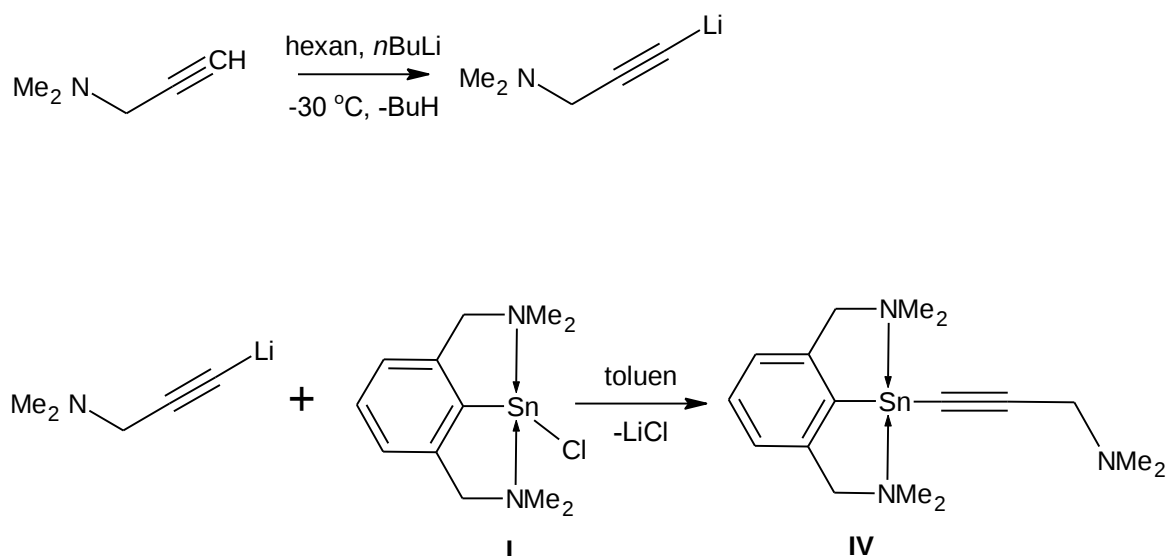
Pracovní postup:

K výchozímu trimethylsilylacetyleny (0,100 ml, 0,724 mmol) rozpuštěnému v 10 ml hexanu bylo při $-30\text{ }^\circ\text{C}$ po kapkách přidáno 0,29 ml $n\text{-BuLi}$ (2,5M). Po 1 hodině míchání na r.t. byla vzniklá suspenze po kapkách přidána k roztoku sloučeniny I (0,250 g, 0,724 mmol) rozpuštěné v 10 ml toluenu. Reakční směs byla míchána 24 hodin na r.t. Poté byl nerozpustný materiál odfiltrován a z filtrátu bylo odpařeno rozpouštědlo. Získaná olejovitá látka byla charakterizována pomocí ^1H , ^{13}C a ^{119}Sn NMR spektroskopie jako sloučenina $\text{LSn}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)$ (III). Celkem bylo získáno 0,286 g (97%) této sloučeniny.

Charakterizace:

MW = 407,213 g/mol;. **^1H NMR $\delta(\text{ppm})$:** 0,15 (s, 9H, CH_3), 2,11 (bs, 12H, NCH_3), 3,42 (AB systém, 4H, CH_2N , $^2J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 14\text{ Hz}$), 6,90 (d, 2H, ArH , $^2J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 1,8\text{ Hz}$), 7,07 (t, 1H, ArH , $^2J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 3,7\text{ Hz}$). **^{13}C NMR $\delta(\text{ppm})$:** 0,715 (CH_3), 45,60 (NCH_3), 66,6 (CH_2N), 116,9 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 123,9 ($\text{C}(3,5)$), 126,8 ($\text{C}(4)$), 139,6 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 146,0 ($\text{C}(2,6)$), 165,9 ($\text{C}(1)$). **^{119}Sn NMR $\delta(\text{ppm})$:** 15,8.

3.2.4 Příprava sloučeniny $\text{LSn}(\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{NMe}_2)$ (**IV**)



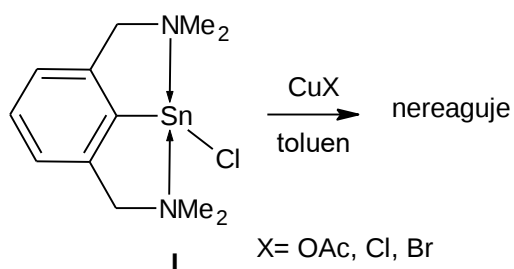
Pracovní postup:

K výchozímu N,N-(dimethylamino)propynu (0,131 ml, 1,22 mmol) rozpuštěnému v 10 ml hexanu bylo při $-30\text{ }^\circ\text{C}$ po kapkách přidáno 0,49 ml n-BuLi (2,5M). Po 1 hodině míchání na r.t. byla vzniklá suspenze po kapkách přidána k roztoku sloučeniny **I** (0,422 g, 1,22 mmol) rozpuštěné v 10 ml toluenu. Reakční směs byla míchána 24 hodin na r.t. Poté byl nerozpustný materiál odfiltrován a z filtrátu bylo odpařeno rozpouštědlo. Získaná olejovitá látka byla charakterizována pomocí ^1H , ^{13}C a ^{119}Sn NMR spektroskopie jako sloučenina $\text{LSn}(\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{NMe}_2)$ (**IV**). Celkem bylo získáno 0,464 g (97%) této sloučeniny.

Charakterizace:

MW = 392,126 g/mol;. **^1H NMR $\delta(\text{ppm})$:** 2,19 (bs, 18H, CH_3), 3,24 (s, 2H, CH_2), 3,46 (AB systém, 4H, CH_2N , $^2J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 13\text{ Hz}$), 6,94 (d, 2H, ArH, $^2J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 1,7\text{ Hz}$), 7,13 (t, 1H, ArH, $^2J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 3,4\text{ Hz}$). **^{13}C NMR $\delta(\text{ppm})$:** 44,60 (NCH_3), 49,9 (CH_3), 64,29 (CH_2), 66,6 (CH_2N), 106,1 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 123,8 (C(3,5)), 128,2 (C(4)), 139,6 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 145,9 (C(2,6)), 166,6 (C(1)). **^{119}Sn NMR $\delta(\text{ppm})$:** 26

3.2.5. Reaktivita sloučeniny LSnCl (**I**) s Cu^{I} solemi

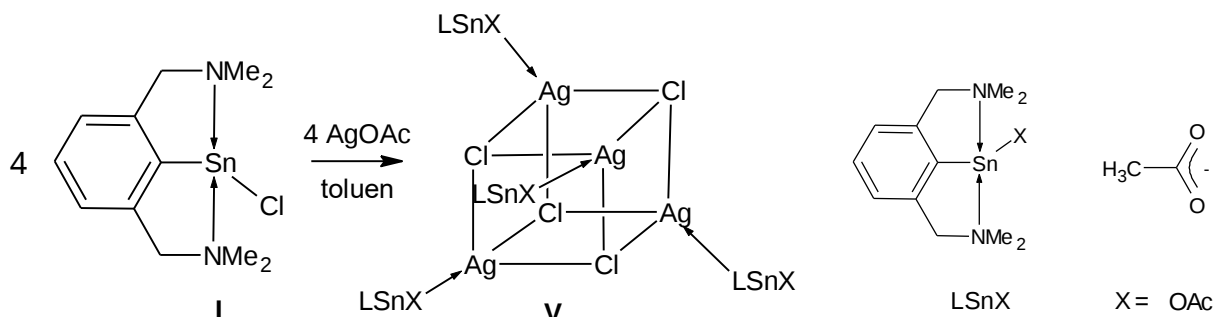


Pracovní postup:

0,250 g (0,724 mmol) sloučeniny **I** bylo rozpuštěno v 10 ml toluenu. K tomuto roztoku bylo přidáno ekvivalentní množství CuX soli ($\text{X} = \text{OAc}, \text{Cl}, \text{Br}$) a reakční směs byla míchána 2 h na r.t. Po této době byla reakční směs monitorována pomocí NMR spektroskopie, kdy v roztoku byla identifikována pouze výchozí sloučenina **I**.

3.2.6. Reaktivita sloučeniny LSnCl (**I**) s Ag^{I} solemi

3.2.6.1 Interakce s AgOAc : Příprava sloučeniny $[\{\text{LSnOAc}\}\text{AgCl}]_4$ (**V**)



Pracovní postup:

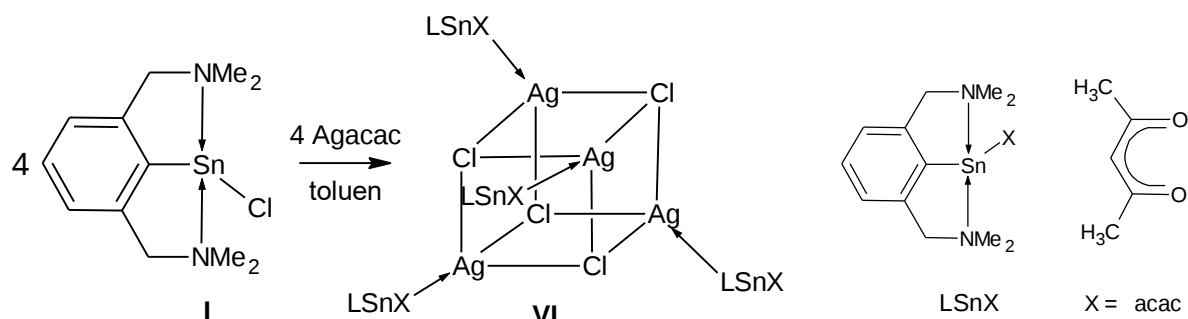
0,147 g (0,426 mmol) sloučeniny **I** bylo rozpuštěno v 10 ml toluenu. K tomuto roztoku bylo přidáno 0,071 g (0,426 mmol) acetátu stříbrného a reakční směs byla míchána 2 h na r.t. Roztok byl zahuštěn a ponechán ke krystalizaci při 4°C . Získaný monokrystalický materiál byl charakterizován pomocí ^1H , ^{13}C a ^{119}Sn NMR spektroskopie, rentgenové difrakční analýzy a hmotnostní spektrometrie jako sloučenina **V**. Celkem bylo získáno 0,205 g (94 %) této sloučeniny.

Charakterizace:

MW = 512,368 g/mol; **b.t.** = 148°C s dekompozicí. **^1H NMR $\delta(\text{ppm})$:** 1,55 (bs, 3H, CH_3), 2,33 (bs, 6H, NCH_3), 2,86 (bs, 6H, NCH_3), 3,06 (bs, 2H, CH_2N), 4,06 (2H, CH_2N), 6,87 (d, 2H, ArH , $^2J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 11$ Hz), 7,08 (t, 1H, ArH , $^2J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 11$ Hz). **^{13}C NMR $\delta(\text{ppm})$:** 29,8 (CH_3), 42,2 (NCH_3), 44,7 (NCH_3), 64,2 (CH_2N), 124,7 ($\text{C}(3,5)$), 128,6 ($\text{C}(4)$), 139,1 ($\text{C}(1)$), 146,5 ($\text{C}(2,6)$), 157,8 (CH_3CO_2). **^{119}Sn NMR $\delta(\text{ppm})$:** 14,5 (d, $^1J(^{119}\text{Sn}, ^{107}\text{Ag}) = 4470$ Hz). Pozitivně-iontová **ESI-MS**: m/z 452.9282 [$\text{M}_{\text{mono}}\text{-C}_2\text{H}_3\text{O}_2$] $^+$ (25%), m/z 476.9732 [$\text{M}_{\text{mono}}\text{-Cl}$] $^+$ (51%), m/z 798.9520 [$\text{L}_2\text{Sn}_2\text{AgCl}_2$] $^+$ (20%), m/z 822.9978 [$\text{L}_2\text{Sn}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)\text{AgCl}$] $^+$ (61%), m/z 847.0438 [$\text{L}_2\text{Sn}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2\text{Ag}$] $^+$ (94%), m/z 964.8753 [$\text{L}_2\text{Sn}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)\text{Ag}_2\text{Cl}_2$] $^+$ (30%), m/z 988.9196 [$\text{L}_2\text{Sn}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2\text{Ag}_2\text{Cl}$] $^+$ (52%), m/z 1452.7701 [$\text{L}_3\text{Sn}_3(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)\text{Ag}_3\text{Cl}_4$] $^+$ (34%), m/z 1476.8212 [$\text{L}_3\text{Sn}_3(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2\text{Ag}_3\text{Cl}_3$] $^+$ (88%), m/z 1500.8642 [$\text{L}_3\text{Sn}_3(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3\text{Ag}_3\text{Cl}_2$] $^+$

(100%), m/z 1822.8498 $[\text{L}_4\text{Sn}_4(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2\text{Ag}_3\text{Cl}_4]^+$ (29%), m/z 1846.8876 $[\text{L}_4\text{Sn}_4(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3\text{Ag}_3\text{Cl}_3]^+$ (35%), m/z 1940.6701 $[\text{L}_4\text{Sn}_4(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)\text{Ag}_4\text{Cl}_6]^+$ (18%), m/z 1964.7208 $[\text{L}_4\text{Sn}_4(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2\text{Ag}_4\text{Cl}_5]^+$ (43%), m/z 1988.7619 $[\text{L}_4\text{Sn}_4(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3\text{Ag}_4\text{Cl}_4]^+$ (58%), m/z 2012.8117 $[\text{L}_4\text{Sn}_4(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_4\text{Ag}_4\text{Cl}_3]^+$ (40%), m/z 2082.5358 $[\text{L}_4\text{Sn}_4(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)\text{Ag}_5\text{Cl}_7]^+$ (16%), m/z 2106.5886 $[\text{L}_4\text{Sn}_4(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2\text{Ag}_5\text{Cl}_6]^+$ (34%), m/z 2130.6365 $[\text{L}_4\text{Sn}_4(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3\text{Ag}_5\text{Cl}_5]^+$ (39%), m/z 2154.6833 $[\text{L}_4\text{Sn}_4(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_4\text{Ag}_5\text{Cl}_4]^+$ (21%), m/z 2452.6274 $[\text{L}_5\text{Sn}_5(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2\text{Ag}_5\text{Cl}_7]^+$ (36%), m/z 2476.6655 $[\text{L}_5\text{Sn}_5(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3\text{Ag}_5\text{Cl}_6]^+$ (63%), m/z 2500.6967 $[\text{L}_5\text{Sn}_5(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_4\text{Ag}_5\text{Cl}_5]^+$ (56%), m/z 2524.7484 $[\text{L}_5\text{Sn}_5(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_5\text{Ag}_5\text{Cl}_4]^+$ (23%), m/z 2594.4873 $[\text{L}_5\text{Sn}_5(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2\text{Ag}_6\text{Cl}_8]^+$ (16%), m/z 2618.5271 $[\text{L}_5\text{Sn}_5(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3\text{Ag}_6\text{Cl}_7]^+$ (20%), m/z 2642.5812 $[\text{L}_5\text{Sn}_5(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_4\text{Ag}_6\text{Cl}_6]^+$ (16%), m/z 2666.6289 $[\text{L}_5\text{Sn}_5(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_5\text{Ag}_6\text{Cl}_5]^+$ (6%).

3.2.6.2 Interakce s Ag(acac): Příprava sloučeniny [$\{L\text{Sn}(\text{acac})\}\text{AgCl}\}_4$ (VI)



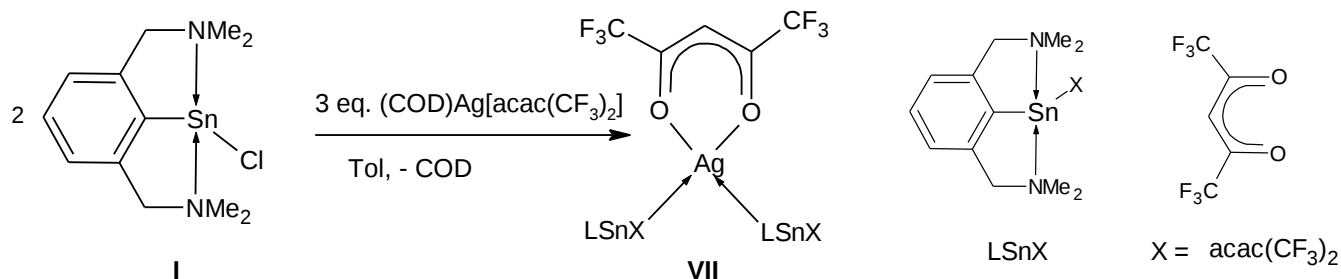
Pracovní postup:

0,199 g (0,578 mmol) sloučeniny **I** bylo rozpuštěno v 10 ml toluenu. K tomuto roztoku bylo přidáno 0,120 g (0,578 mmol) acetylacetonátu stříbrného a reakční směs byla míchána 2 h na r.t. Poté byl nerozpustný materiál odfiltrován. Filtrát byl zahuštěn a ponechán ke krystalizaci při 4°C. Získaný monokrystalický materiál byl charakterizován pomocí ^1H , ^{13}C a ^{119}Sn NMR spektroskopie, rentgenové difrakční analýzy a hmotnostní spektrometrie jako sloučenina **VI**. Celkem bylo získáno 0,290 g (91 %) této sloučeniny.

Charakterizace:

MW = 552,432 g/mol; **b.t.** = 140,4–141,1 °C. ^1H NMR $\delta(\text{ppm})$: 1,61 (s, 6H, CCH_3), 2,47 (bs, 12H, NCH_3), 2,98 (AX systém, 2H, CH_2N , $^2J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 11$ Hz), 4,28 (AX systém, 2H, CH_2N , $^2J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 11$ Hz), 5,01 (s, 1H, CHC), 6,91 (d, 2H, ArH , $^2J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 10$ Hz), 7,08 (t, 1H, ArH , $^2J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 10$ Hz). ^{13}C NMR $\delta(\text{ppm})$: 26,9 (CCH_3), 45,7 (NCH_3), 63,8 (CH_2N), 100,5 (CHC), 125,1 (C(3,5)), 128,9 (C(4)), 137,5 (C(1)) 147,3 (C(2,6)), 191,8 (CO). ^{119}Sn NMR $\delta(\text{ppm})$: - 79,5 (d, $^1J(^{119}\text{Sn}, ^{107}\text{Ag}) = 3927$ Hz). Pozitivně-iontová **ESI-MS**: m/z 427.1049 [$\text{LSn}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)(\text{OH})$] $^+$ (86%), m/z 452.9300 [$\text{M}_{\text{mono}}\text{-C}_5\text{H}_7\text{O}_2$] $^+$ (100%), m/z 671.1052 [$\text{L}_2\text{Sn}_2(\text{OH})\text{O}_2$] $^+$ (89%), m/z 798.9576 [$\text{L}_2\text{Sn}_2\text{AgCl}_2$] $^+$ (29%), m/z 997.1517 [$\text{L}_3\text{Sn}_3\text{O}_4$] $^+$ (78%).

3.2.6.3. Interakce s (COD)Ag{acac(CF₃)₂}: Příprava sloučeniny [LSn{acac(CF₃)₂}]₂Ag{acac(CF₃)₂} (**VII**)



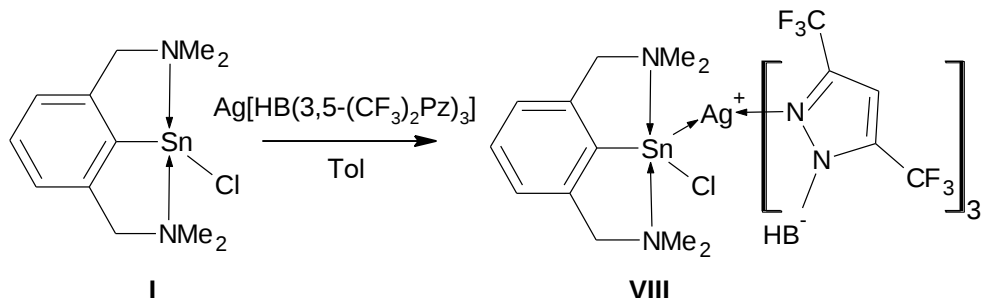
Pracovní postup:

0,156 g (0,452 mmol) sloučeniny **I** bylo rozpuštěno v 10 ml toluenu. K tomuto roztoku bylo přidáno 0,287 g (0,679 mmol) komplexu (COD)Ag{acac(CF₃)₂} a reakční směs byla míchána 2 h na r.t. Následně bylo z roztoku odpařeno rozpouštědlo a odparek byl extrahován 10 ml hexanu a hexanová frakce byla odfiltrována. Získaný hexanový roztok byl zahuštěn a ponechán ke krystalizaci při 4°C. Získaný monokrystalický materiál byl charakterizován pomocí ¹H, ¹³C, ¹⁹F a ¹¹⁹Sn NMR spektroskopie, rentgenové difrakční analýzy a hmotnostní spektrometrie jako sloučenina **VII**. Celkem bylo získáno 0,422 g (97 %) této sloučeniny.

Charakterizace:

MW = 1353,058 g/mol; **b,t** = 139,5-140 °C, **¹H NMR δ(ppm):** 2,27 (s, 12H, NCH₃), 2,38 (bs, 12H, NCH₃), 3,36 (bs, 8H, CH₂N), 5,64 (s, 3H, CHC), 6,85 (d, 4H, ArH, ²J(¹H, ¹H) = 10 Hz), 7,10 (t, 2H, ArH, ²J(¹H, ¹H) = 10 Hz). **¹³C NMR δ(ppm):** 42,3 (NCH₃), 45,1 (NCH₃), 63,5 (CH₂N), 88,3 (CHC), 118,3 (q, CF₃, 1J(¹⁹F, ¹³C)), 125,1 (C(3,5)), 129,8 (C(4)), 146,7 (C(2,6)), 157,2 (C(1)), 177,5 (CO). **¹⁹F NMR δ(ppm):** -76,3. **¹¹⁹Sn NMR δ(ppm):** - 6,5 (d, ¹J(¹¹⁹Sn, ¹⁰⁷Ag) = 3586 Hz), ¹J(¹¹⁹Sn, ¹⁰⁹Ag) = 3511 Hz)). Pozitivně-iontová **ESI-MS**: *m/z* 861.0876 [L₂Sn₂O₂(C₅HF₆O₂)]⁺ (26%), *m/z* 879.0999 [L₂Sn₂O(OH)₂(C₅HF₆O₂)]⁺ (100%). Negativně-iontová **ESI-MS**: *m/z* 759.0424 [LSn(OH)₂(C₅HF₆O₂)₂]⁻ (100%).

3.2.6.4 Interakce s $\text{Ag}\{\text{HB}(3,5\text{-(CF}_3)_2\text{Pz})_3\}$: Příprava sloučeniny $(\text{LSnCl})\text{Ag}\{\text{HB}(3,5\text{-(CF}_3)_2\text{Pz})_3\}$ (**VIII**)



Pracovní postup:

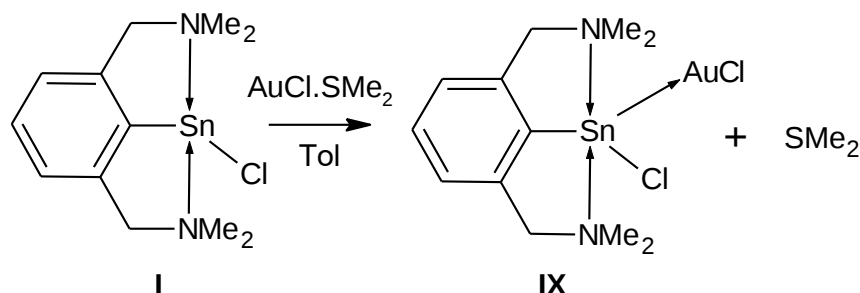
0,152 g (0,440 mmol) sloučeniny **I** bylo rozpuštěno v 10 ml toluenu. K tomuto roztoku bylo přidáno 0,352 g (0,440 mmol) komplexu $\text{Ag}[\text{HB}(3,5\text{-(CF}_3)_2\text{Pz})_3] \cdot \text{THF}$ a reakční směs byla míchána 2 h na r.t. Poté byl nerozpustný materiál odfiltrován. Filtrát byl zahuštěn a ponechán ke krystalizaci při 4°C. Získaný monokrystalický materiál byl charakterizován pomocí ^1H , ^{13}C , ^{19}F a ^{119}Sn NMR spektroskopie, rentgenové difrakční analýzy a hmotnostní spektrometrie jako sloučenina **VIII**. Celkem bylo získáno 0,494 g (98 %) této sloučeniny.

Charakterizace:

MW = 1073,332 g/mol; **b.t.** = 151 °C s dekompozicí. ^1H NMR $\delta(\text{ppm})$: 2,20 (s, 6H, NCH_3), 2,44 (s, 6H, NCH_3), 3,39 (s, 4H, CH_2N), 5,66 (bs, 1H, BH), 6,48 (s, 3H, CH), 6,90 (d, 2H, ArH , $^2J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 10$ Hz), 7,20 (t, 1H, ArH , $^2J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 10$ Hz). ^{13}C NMR $\delta(\text{ppm})$: 44,7 (NCH_3), 45,3 (NCH_3), 64,2 (CH_2N), 106,6 (CH), 118,3 (q, CF_3 , $1J(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C})$), 125,3 (q, CF_3 , $1J(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C})$), 125,1 (C(3,5)), 129,0 (C(4)), 137,6 (C(1)), 139,2 (q, CCF_3 , $^2J(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C})$), 140,2 (q, CCF_3 , $^2J(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C})$), 143,3 (C(2,6)). ^{19}F NMR $\delta(\text{ppm})$: - 58,6, - 59,6. ^{119}Sn NMR $\delta(\text{ppm})$: 200 (d, $1J(^{119}\text{Sn}, ^{107}\text{Ag}) = 5037$ Hz). Pozitivně-iontová **ESI-MS**: m/z 671.1044 [$\text{L}_2\text{Sn}_2(\text{OH})\text{O}_2$] $^+$ (42%), m/z 689.0694 [$\text{L}_2\text{Sn}_2\text{ClO}_2$] $^+$ (92%), m/z 725.0515 [$\text{L}_2\text{Sn}_2\text{Cl}_2\text{O}_2 + \text{H}$] $^+$ (56%), m/z 997.1564 [$\text{L}_3\text{Sn}_3\text{O}_4$] $^+$ (15%), m/z 1051.0913 [$\text{L}_3\text{Sn}_3\text{Cl}_2\text{O}_3$] $^+$ (19%). Negativně-iontová **ESI-MS**: m/z 621.0278 [$\text{C}_{15}\text{H}_4\text{BF}_{18}\text{N}_6$] $^-$ (100%).

3.2.7. Reaktivita sloučeniny LSnCl (**I**) s Au^{I} solemi

3.2.7.1. Interakce s $\text{AuCl} \cdot \text{SMe}_3$: Příprava sloučeniny $(\text{LSnCl})\text{AuCl}$ (**IX**)



Pracovní postup:

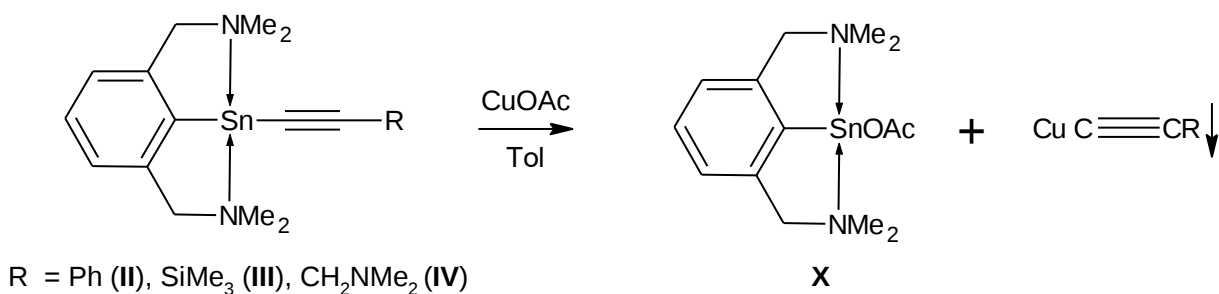
0,155 g (0,449 mmol) sloučeniny **I** bylo rozpuštěno v 10 ml toluenu. K tomuto roztoku bylo přidáno 0,132 g (0,449 mmol) komplexu $\text{AuCl} \cdot \text{SMe}_3$ a reakční směs byla míchána 2 h na r.t. Poté byl nerozpustný materiál odfiltrován. Filtrát byl zahuštěn a ponechán ke krystalizaci při 4°C . Získaný monokrystalický materiál byl charakterizován pomocí ^1H , ^{13}C a ^{119}Sn NMR spektroskopie, rentgenové difrakční analýzy a hmotnostní spektrometrie jako sloučenina **IX**. Celkem bylo získáno 0,275 g (96 %) této sloučeniny.

Charakterizace:

MW = 577,875 g/mol; **b.t.** = $191,5\text{--}192^\circ\text{C}$. ^1H NMR $\delta(\text{ppm})$: 2,28 (s, 12H, NCH_3), 3,40 (s, 4H, CH_2N), 6,85 (d, 2H, ArH , $^2J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 1,7$ Hz), 7,19 (t, 1H, ArH , $^2J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 3,7$ Hz). ^{13}C NMR $\delta(\text{ppm})$: 46,1 (NCH_3), 63,12 (CH_2N), 125,40 (C(3,5)), 130,31 (C(4)), 143,14 (C(2,6)), 148,68 (C(1)). ^{119}Sn NMR $\delta(\text{ppm})$: 170,2. Positivně-iontová **ESI-MS**: m/z 423.0881 [LAuCl] $^+$ (45%), m/z 579.2739 [L_2Au] $^+$ (100%), m/z 735.1541 [$\text{L}_2\text{SnHAuCl}$] $^+$ (33%), m/z 771.1263 [$\text{L}_2\text{SnH}_2\text{AuCl}_2$] $^+$ (13%), m/z 889.0199 [$\text{L}_2\text{Sn}_2\text{AuCl}_2$] $^+$ (38%), m/z 1120.9508 [$\text{L}_2\text{Sn}_2\text{Au}_2\text{Cl}_3$] $^+$ (58%), m/z 1120.9508 [$\text{L}_2\text{Sn}_2\text{Au}_2\text{Cl}_3$] $^+$ = [$\text{M}_{\text{dimer}} - \text{Cl}$] $^+$ (58%), m/z 1178.9077 [$\text{L}_2\text{Sn}_2\text{Au}_2\text{Cl}_4\text{Na}$] $^+$ = [$\text{M}_{\text{dimer}} + \text{Na}$] $^+$ (11%), m/z 1756.8661 [$\text{L}_3\text{Sn}_3\text{Au}_3\text{Cl}_6\text{Na}$] $^+$ = [$\text{M}_{\text{trimer}} + \text{Na}$] $^+$ (12%), m/z 1756.8661 [$\text{L}_3\text{Sn}_3\text{Au}_3\text{Cl}_6\text{Na}$] $^+$ = [$\text{M}_{\text{trimer}} + \text{Na}$] $^+$ (12%).

3.2.8. Reaktivita sloučenin $\text{LSn}(\text{C}\equiv\text{CPh})$ (**II**), $\text{LSn}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)$ (**III**) a $\text{LSn}(\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{NMe}_2)$ (**IV**) s M^{I} solemi ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$)

3.2.8.1. Interakce s CuOAc : Příprava sloučeniny LSnOAc (**X**)



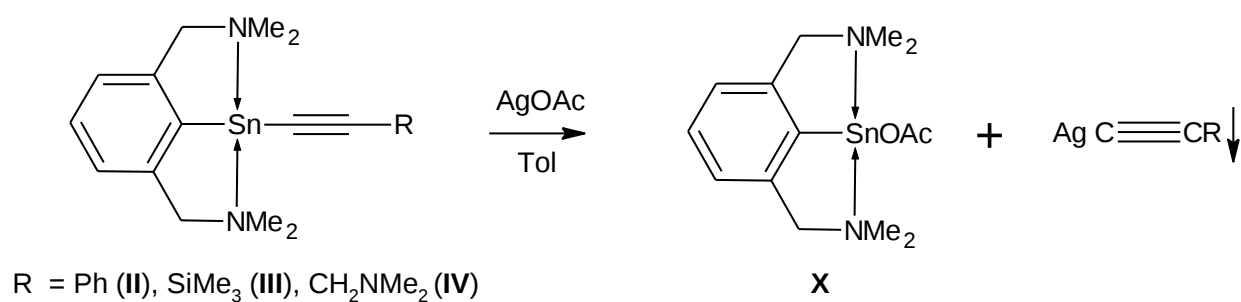
Pracovní postup:

Sloučeniny **II**, **III** a **IV** byly rozpuštěny v 10 ml toluenu. K tomuto roztoku bylo přidáno ekvivalentní množství acetátu měďného a reakční směs byla míchána 2 h na r.t. Během této doby došlo vysrážení nerozpustného pevného materiálu, který byl posléze odfiltrován. V toluenovém filtrátu byl pomocí ^1H , ^{13}C a ^{119}Sn NMR spektroskopie detekována sloučenina **X**.

Charakterizace:

MW = 369,046 g/mol. ^1H NMR $\delta(\text{ppm})$: 2,01 (s, 1H, CH_3), 2,43 (bs, 12H, NCH_3), 3,40 (s, 4H, CH_2N), 7,09 (d, 2H, ArH , $^2J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 1,5 \text{ Hz}$), 7,27 (t, 1H, ArH , $^2J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 1,5 \text{ Hz}$). ^{13}C NMR $\delta(\text{ppm})$: 25,15 (CH_3), 47,34 (NCH_3), 67,46 (CH_2N), 124,78 (C(3,5)), 128,94 (C(4)), 130,86 (C(2,6)), 131,87 (C(1)) 149,23 (CH_3CO_2). ^{119}Sn NMR $\delta(\text{ppm})$: 24,7.

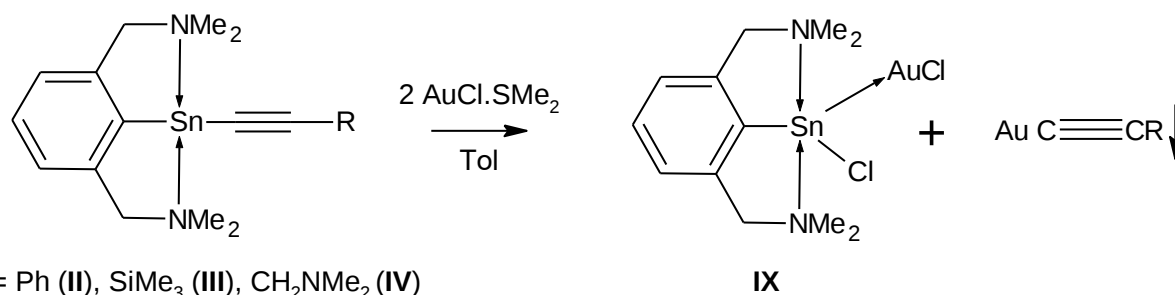
3.2.8.2. Interakce s AgOAc: Příprava sloučeniny LSnOAc (**X**)



Pracovní postup:

Sloučeniny **II**, **III** a **IV** byly rozpuštěny v 10 ml toluenu. K tomuto roztoku bylo přidáno ekvivalentní množství acetátu stříbrného a reakční směs byla míchána 2 h na r.t. Během této doby došlo vysrážení nerozpustného pevného materiálu, který byl posléze odfiltrován. V toluenovém filtrátu byl pomocí ^1H , ^{13}C a ^{119}Sn NMR spektroskopie detekována sloučenina **X**.

3.2.8.3. Interakce s $\text{AuCl} \cdot \text{SMe}_2$: Příprava sloučeniny $(\text{LSnCl})\text{AuCl}$ (**IX**)



Pracovní postup:

Sloučeniny **II**, **III** a **IV** byly rozpuštěny v 10 ml toluenu. K tomuto roztoku bylo přidáno ekvivalentní množství acetátu stříbrného a reakční směs byla míchána 2 h na r.t. Během této doby došlo vysrážení nerozpustného pevného materiálu, který byl posléze odfiltrován. V toluenovém filtrátu byl pomocí ^1H , ^{13}C a ^{119}Sn NMR spektroskopie detekována sloučenina **IX**.

3.3. Použité experimentální techniky

3.3.1. NMR spektroskopie

^1H , ^{13}C , ^{29}Sn , ^{19}F NMR spektra studovaných sloučenin byla měřena na přístroji Bruker Avance 400 a 500 v deuterovaných rozpouštědlech (CDCl_3 a C_6D_6). Všechny ^1H chemické posuny byly kalibrovány na reziduální signál CDCl_3 ($\delta(^1\text{H}) = 7,27$ ppm) a C_6D_6 ($\delta(^1\text{H}) = 7,16$ ppm). Totéž platí pro hodnoty ^{13}C NMR chemických posunů, které byly opět vztaženy vůči CDCl_3 ($\delta(^{13}\text{C}) = 77,23$ ppm) a C_6D_6 ($\delta(^{13}\text{C}) = 128,29$ ppm). Chemické posuny ^{119}Sn NMR byly vztaženy na interní standard tetramethylstannan (δ 0,00 ppm) a chemické posuny ^{19}F NMR byly vztaženy na interní standard CF_3COOH (δ 0,00 ppm). Roztoky byly měřeny v pětimilimetrových kyvetách.

3.3.2. Rentgenostrukturní analýza

Krystalografická data byla naměřena na čtyřkruhovém difraktometru Nonius KappaCCD s plošným detektorem, $\text{MoK}\alpha$ zdrojem a grafitovým monochromátorem, a to na skleněném vlákne v inertním oleji, při vlnové délce 0,71073 Å. Struktury byly vyřešeny přímými metodami (SIR92).^[16] Při upřesňování pomocí softwaru SHELXL97^[17] (F^2 metodou nejmenších čtverců) byly použity všechny reflexe. Těžké atomy byly upřesněny anizotropicky. Vodíkové atomy byly většinou lokalizovány na diferenční Fourierově mapě, a do ideálních pozic (riding model) byly přepočítány podle přiřazených teplotních faktorů $\text{Hiso}(\text{H}) = 1.2 \text{ Ueq}$ pro arylové skupiny a $\text{Hiso}(\text{H}) = 1.5 \text{ Ueq}$ pro alifatické skupiny. Korekce na absorpci byly provedeny za použití Gaussovské integrace z tvaru krystalu.^[18] Krystalografická data pro sloučeniny **II**, **V**, **VI**, **VII**, **VIII** a **IX** jsou uvedena v Tabulce 4.

Tabulka 4: Krystalografická data pro sloučeniny **II**, **V**, **VI**, **VII**, **VIII** a **IX**

Parametr	II	V	VI
Empirický vzorec	$C_{20}H_{24}N_2Sn$	$C_{70}H_{104}Ag_4Cl_4N_8O_8Sn_4$	$C_{68}H_{104}Ag_4Cl_4N_8O_8Sn_4, C_7H_8$
Molekulová hmotnost[g.mol ⁻¹]	411.10	2233.65	2301.77
λ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
T [K]	150(1)	150(1)	150(1)
Krystalový systém	Ortorhombický	Monoklinický	Triklinický
Velikost krystalu [mm]	0.27x0.15x0.08	0.27x0.13x0.07	0.41x0.36x0.34
Prostorová grupa	P_{ca21}	$C2$	$P-1$
a [Å]	16.7640(12)	27.870(5)	15.7880(12)
b [Å]	12.8622(10)	10.0259(18)	17.2311(19)
c [Å]	34.850(3)	17.968(3)	19.1180(15)
α [°]	90	90	92.644(8)
β [°]	90	115.754(5)	99.637(6)
γ [°]	90	90	112.633(6)
Parametr	VII	VIII	IX
Empirický vzorec	$C_{39}H_{41}AgF_{18}N_4O_6Sn_2$	$C_{27}H_{23}AgBClF_{18}N_8Sn, C_7H_8$	$C_{12}H_{19}AuCl_2N_2Sn, 0.5(C_6H_6)$
Molekulová hmotnost [g.mol ⁻¹]	1349.01	1166.49	616.90
λ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
T [K]	150(1)	150(1)	150(1)
Krystalový systém	Monoklinický	Triklinický	Triklinický
Velikost krystalu [mm]	0.46x0.29x0.07	0.32x0.31x0.18	0.59x0.22x0.18
Prostorová grupa	$C 2/c$	$P-1$	$P-1$
a [Å]	19.0696(10)	11.3930(3)	7.1930(4)
b [Å]	16.3156(8)	19.1731(13)	9.9641(6)
c [Å]	17.0596(9)	20.4180(14)	13.6750(5)
α [°]	90	109.095(7)	74.466(4)
β [°]	111.707(2)	96.895(4)	79.541(3)
γ [°]	90	93.544(4)	83.565(6)

3.3.3. Teplota tání

Teploty tání byly měřeny na bodotávku Stuart MP3.

3.3.4. Hmotnostní spektrometrie

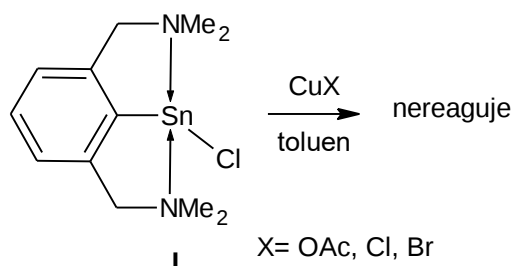
Positivně-iontová a negativně-iontová hmotnostní spektra ionizovaná elektrosprejem (ESI-MS) byla naměřena na hybridním kvadrupólovém hmotnostním detektoru, který měří čas průletu (microTOF-Q, Bruker Daltonics, Německo) v rozmezí m/z 50-3000. Vzorky byly rozpuštěny v acetonitrilu a analyzovány přímým vstříknutím do proudu rychlostí 3 $\mu\text{L}/\text{min}$. Hmotnostní spektrometr byl použit s následujícím nastavením ladících parametrů: kapilární napětí 3,5 kV, sušící teplota 180 °C, rychlost proudění a tlak dusíku byly 4 L/min a 0,4 bar. Externí hmotnostní kalibrace hmotnostního spektrometru byla provedena stokrát zředěným ESI Tuning Mixem (Agilent Technologies, Santa Clara, CA, United States) před individuálními měřeními. Všechny ionty uvedené v této práci souvisejí s monoistopickými hmotami.

Elementární kompozice studovaných iontů byla jednoznačně stanovena pomocí ESI-hmotnostní spektrometrie s hmotnostní chybou pod 5 ppm. Počet polyisotopických atomů ve všech studovaných iontech byl ověřen porovnáním naměřené experimentální isotopické distribuce s teoreticky vypočítaným vzorem očekávaného sumárního vzorce.

4. VÝSLEDKY A DISKUZE

4.1. Reaktivita sloučeniny LSnCl (**I**) s Cu^{I} solemi

Sloučenina LSnCl (**I**) byla podrobena reakcím s CuCl , CuBr a CuOAc v toluenu (rovnice 21).

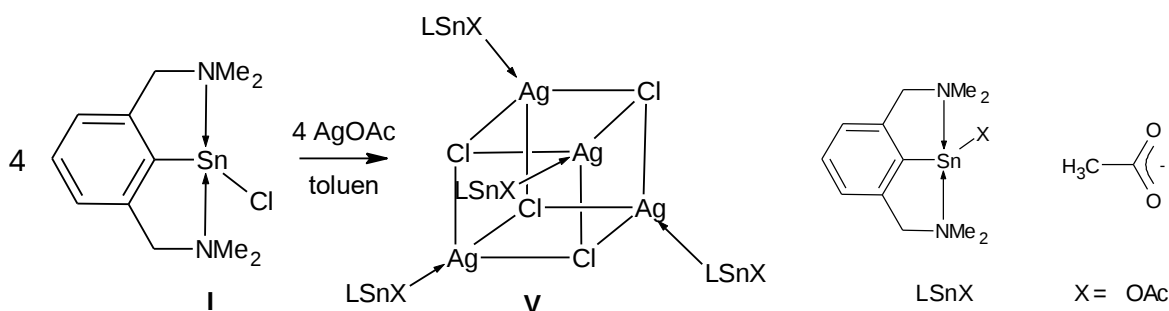


Rovnice 21: Reaktivita sloučeniny LSnCl (I**) s Cu^{I} solemi**

Reakční směs byla monitorována pomocí ^1H a ^{119}Sn NMR, kdy v roztoku byla identifikována pouze výchozí sloučenina LSnCl (**I**). Z tohoto je patrné, že sloučenina **I** s CuX solemi nereaguje.

4.2. Reaktivita sloučeniny LSnCl (**I**) s Ag^{I} solemi

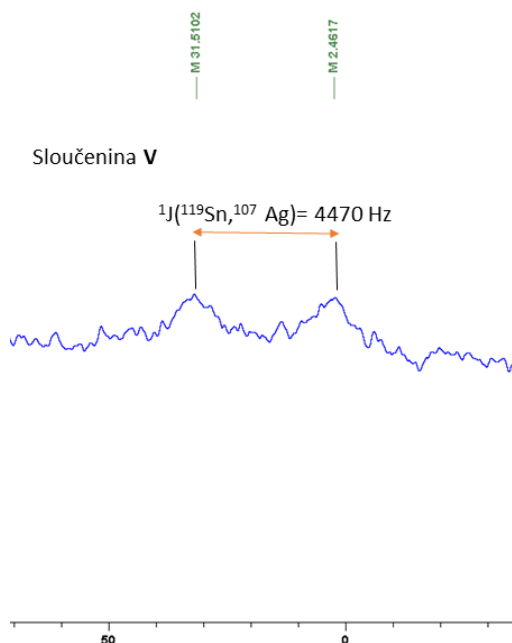
Sloučenina LSnCl (**I**) reagovala s AgOAc v toluenu za vzniku sloučeniny $[\{\text{LSnOAc}\}\text{AgCl}]_4$ (**V**) (rovnice 22), která byla analyzována pomocí NMR spektroskopie, ESI-MS hmotnostní spektrometrie a rentgenové difrakční analýzy.



Rovnice 22: Reaktivita sloučeniny LSnCl (I**) s AgOAc**

Sloučenina $[\{\text{LSnOAc}\}\text{AgCl}]_4$ (**V**) byla v roztoku C_6D_6 charakterizována pomocí ^1H , ^{13}C a ^{119}Sn NMR spektroskopie. V ^1H NMR spektru byl nalezen široký signál odpovídající CH_3CO_2 funkční skupině s chemickým posunem $\delta = 1,55$ ppm a dále signály

s chemickými posuny $\delta = 2,33$ ppm a $\delta = 2,86$ ppm odpovídající neekvivalentním NCH_3 skupinám ligandu L. Dále byly nalezeny signály s chemickými posuny $\delta = 3,06$ ppm a $\delta = 4,06$ ppm patřící neekvivalentním CH_2N skupinám ligandu L. V ^{13}C NMR spektru byl nalezen signál odpovídající skupině CH_3CO_2 s chemickým posunem $\delta = 29,8$ ppm, dále pak signály odpovídající neekvivalentním NCH_3 skupinám ligandu L s chemickými posuny $\delta = 42,2$ a $44,7$ ppm a také signál s chemickým posunem $\delta = 157,8$ ppm odpovídající CH_3CO_2 funkční skupině. V ^{119}Sn NMR spektru byl nalezen dublet s chemickým posunem $\delta = 14,5$ ppm (obrázek 8) a interakční konstantou $^1J(^{119}\text{Sn}, ^{107}\text{Ag}) = 4470$ Hz, indikující přítomnost interakce $\text{Sn} \rightarrow \text{Ag}$. V porovnání s chemickými posuny dubletů v ^{119}Sn NMR již připravených komplexů $\{[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}]_2\text{SnAgSCN}\}_2$ ($\delta = 250$ ppm) s interakční konstantou $^1J(^{119}\text{Sn}, ^{107}\text{Ag}) = 4063$ Hz ^[14], $[\text{HB}(3,5\text{-(CF}_3)_2\text{Pz})_3]\text{AgSn}(\text{Cl})[(\text{nPr})_2\text{ATI}]$ ($\delta = 117$ ppm) s interakční konstantou $^1J(^{119}\text{Sn}, ^{107}\text{Ag}) = 5234$ Hz ^[8] a $\{[(\text{PhC}(\text{NtBu})_2)\text{Sn}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}]_2\text{Ag}\}[\text{SbF}_6]$ ($\delta = 99,15$ ppm) s interakční konstantou $^1J(^{119}\text{Sn}, ^{107}\text{Ag}) = 3668$ Hz ^[7] je signál sloučeniny V posunut k vyššímu poli.

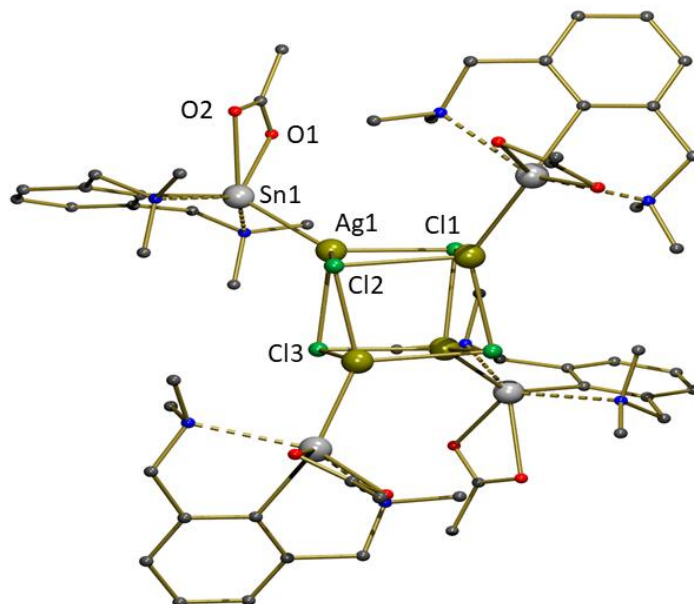


Obrázek 8: ^{119}Sn NMR spektrum sloučeniny $[\{\text{LSnOAc}\}\text{AgCl}]_4$ (V)

Dále byla sloučenina $[\{\text{LSnOAc}\}\text{AgCl}]_4$ (V) charakterizována pomocí ESI-MS hmotnostní spektrometrie, kdy v pozitivně-iontovém hmotnostním spektru byly nalezeny fragmenty m/z 1940.6701 $[\text{L}_4\text{Sn}_4(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)\text{Ag}_4\text{Cl}_6]^+$ (18%), m/z 1988.7619

$[\text{L}_4\text{Sn}_4(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3\text{Ag}_4\text{Cl}_4]^+$ (58%), m/z 2012.8117 $[\text{L}_4\text{Sn}_4(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_4\text{Ag}_4\text{Cl}_3]^+$ (40%), které potvrzují tetramerní strukturu této sloučeniny a také přítomnost $\text{Sn} \rightarrow \text{Ag}$ interakce.

Tetramerní struktura sloučeniny $[\{\text{LSnOAc}\}\text{AgCl}]_4$ (**V**) byla jednoznačně potvrzena pomocí rentgenové difrakční analýzy (obrázek 9).



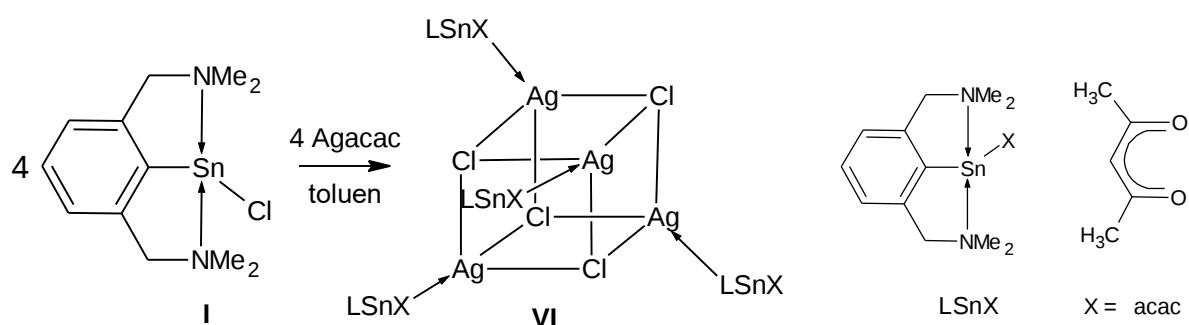
Obrázek 9: Molekulová struktura sloučeniny $[\{\text{LSnOAc}\}\text{AgCl}]_4$ (V**)**

Tato sloučenina obsahuje tetramerní fragment Ag_4Cl_4 se strukturou kubánu, kdy délky vazeb $\text{Ag}-\text{Cl}$ v této sloučenině jsou v rozmezí 2,558–2,726 Å, což je velmi podobné hodnotám, jež byly zjištěny pro již dříve připravený germylenový komplex $[\text{Ag}_4(\mu_3\text{-Cl})_4\{\text{Ge}(\text{tBu}_2\text{bzam})\text{tBu}\}_4]$ (rozmezí 2,594–2,749 Å) s tetramerní strukturou.^[12] Atom $\text{Ag}1$ je čtyř-koordinovaný pomocí tří atomů $\text{Cl}1$, $\text{Cl}2$, $\text{Cl}3$ a jednoho atomu $\text{Sn}1$ s výsledným tvarem deformovaného tetraedru, což lze dokumentovat pomocí nalezeného vazebného úhlu $\text{Sn}1-\text{Ag}1-\text{Cl}1 = 118,61^\circ$. Nalezená délka vazby $\text{Sn}1-\text{Ag}1$ u sloučeniny **V** je 2,587 Å, čímž je srovnatelná s těmi, jež byly nalezeny v již dříve připravených stannulenových komplexech $\{[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}]_2\text{SnAgSCN}\}_2$ (2,598 Å)^[14], $[\text{HB}(3,5-(\text{CF}_3)_2\text{Pz})_3]\text{AgSn}(\text{Cl})[(\text{nPr})_2\text{ATI}]$ (2,5863 Å)^[8] a $\{[(\text{PhC}(\text{NtBu})_2)\text{Sn}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}]_2\text{Ag}\}[\text{SbF}_6]$ (2,6217 Å)^[7]. Dále bylo prokázáno, že skupina CH_3CO_2 je na atom $\text{Sn}1$ vázána bidentátně s vazebnými vzdálenostmi $\text{O}1-\text{Sn}1$ 2,237 Å a $\text{O}2-\text{Sn}1$ 2,239 Å a vazebným úhlem $\text{O}1-\text{Sn}1-\text{O}2$ $58,44^\circ$.

Z uvedených dat je zřejmé, že při reakci sloučeniny **I** s AgOAc v toluenu došlo nejprve k metatézni reakci za vzniku sloučeniny LSnOAc , která následně koordinovala

vzniklou molekulu AgCl. Vazba Sn-Ag vzniklé sloučeniny je v souladu s již publikovanými komplexy, nicméně nálezené uspořádání je naprosto unikátní. Doposud nebyla nalezena struktura kubánu Ag solí koordinovaných stannylenovým ligandem. Dále pak je zřejmé, že se také jedná o první příklad interakce stannylenu s fragmentem AgCl. Z tohoto důvodu byly tedy provedeny analogické reakce, které se pouze liší v použité polární skupině AgX. Jako další reakce byla provedena reakce s acetylacetonátem stříbrným Ag(acac).

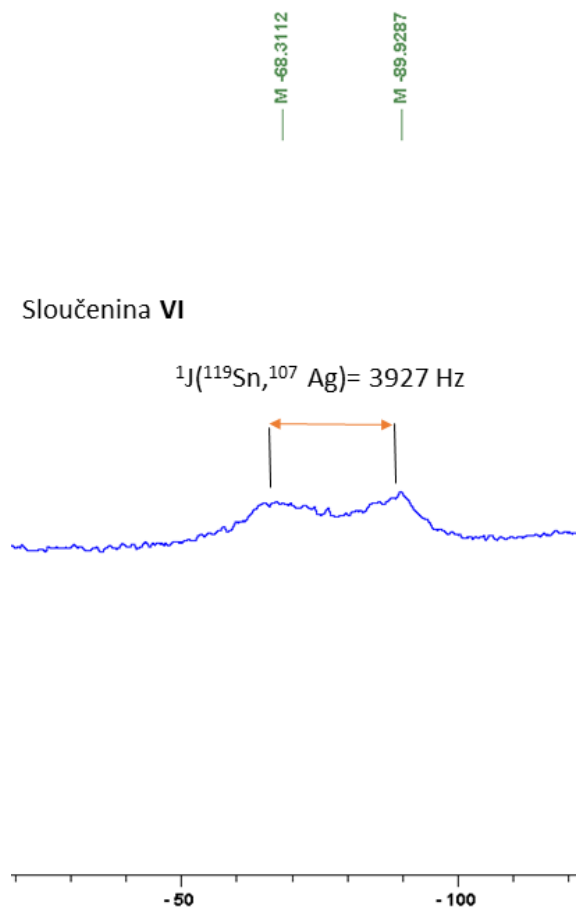
Sloučenina **I** reagovala s Ag(acac) v toluenu za vzniku sloučeniny $[\{LSn(acac)\}AgCl]_4$ (**VI**) (rovnice 23), která byla analyzována pomocí NMR spektroskopie, ESI-MS hmotnostní spektrometrie a rentgenové difrakční analýzy.



Rovnice 23: Reaktivita sloučeniny LSnCl (I**) s Ag(acac)**

Sloučenina $[\{LSn(acac)\}AgCl]_4$ (**VI**) byla v roztoku C_6D_6 charakterizována pomocí 1H , ^{13}C a ^{119}Sn NMR spektroskopie. V 1H NMR spektru byl nalezen signál odpovídající CH_3 skupině acetylacetonátu s chemickým posunem $\delta = 1,61$ ppm a dále signál s chemickým posunem $\delta = 2,47$ ppm odpovídající NCH_3 skupině ligandu L. Dále byly nalezeny signály s chemickými posuny $\delta_A = 2,98$ ppm a $\delta_X = 4,28$ ppm patřící AX spinovému systému CH_2N skupin ligandu L s interakční konstantou $^2J(^1H, ^1H) = 11$ Hz. V ^{13}C NMR spektru byl nalezen signál odpovídající skupině CH_3 acetylacetonátu s chemickým posunem $\delta = 26,9$ ppm, dále pak signál odpovídající NCH_3 skupině ligandu L s chemickým posunem $\delta = 45,7$ ppm a také signál s chemickým posunem $\delta = 191,8$ ppm odpovídající CO funkční skupině acetylacetonátu. V ^{119}Sn NMR spektru byl nalezen dublet s chemickým posunem $\delta = -79,5$ ppm (obrázek 10) a interakční konstantou $^1J(^{119}Sn, ^{107}Ag) = 3927$ Hz, indikující přítomnost interakce $Sn \rightarrow Ag$. V porovnání s chemickými posuny dubletů v ^{119}Sn NMR již připravených komplexů $\{[(Me_3Si)_2CH]_2SnAgSCN\}_2$ ($\delta = 250$ ppm) s interakční konstantou $^1J(^{119}Sn, ^{107}Ag) = 4063$ Hz ^[14], $[HB(3,5-(CF_3)_2Pz)_3]AgSn(Cl)[(nPr)_2ATI]$ ($\delta = 117$ ppm) s interakční konstantou $^1J(^{119}Sn, ^{107}Ag) = 5234$ Hz ^[8] a

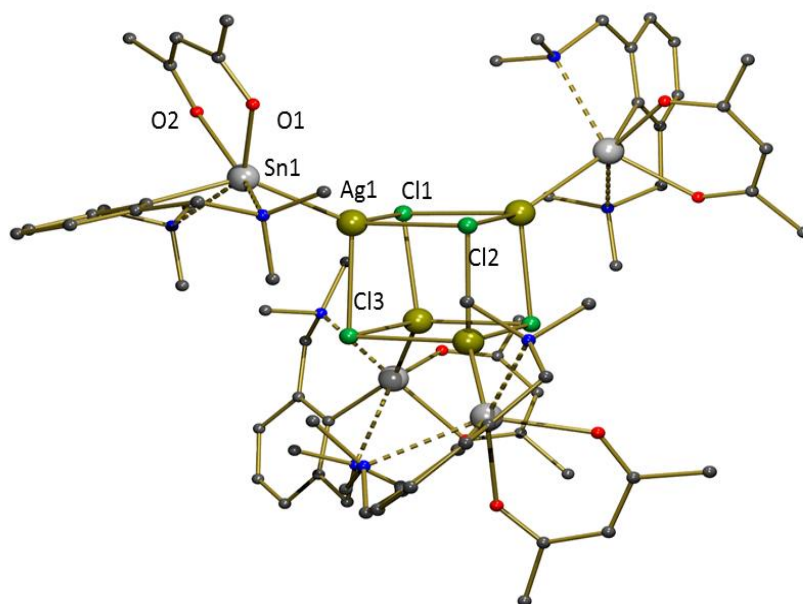
$[(\{\text{PhC}(\text{NtBu})_2\}\text{Sn}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\})_2\text{Ag}][\text{SbF}_6]$ ($\delta = 99,15$ ppm) s interakční konstantou $^1J(^{119}\text{Sn}, ^{107}\text{Ag}) = 3668$ Hz ^[7] je signál sloučeniny **VI** posunut výrazně k vyššímu poli.



Obrázek 10: ^{119}Sn NMR spektrum sloučeniny $[\{\text{LSn}(\text{acac})\}\text{AgCl}]_4$ (**VI**)

Dále byla sloučenina $[\{\text{LSn}(\text{acac})\}\text{AgCl}]_4$ (**VI**) charakterizována pomocí ESI-MS hmotnostní spektrometrie, kdy v pozitivně-iontovém hmotnostním spektru byly nalezeny fragmenty m/z 427.1049 $[\text{LSn}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)(\text{OH})]^+$, m/z 798.9576 $[\text{L}_2\text{Sn}_2\text{AgCl}_2]^+$ (29%), které potvrzují přítomnost $\text{Sn} \rightarrow \text{Ag}$ interakce a koordinaci s molekulou AgCl .

Tato sloučenina $\{\text{LSn}(\text{acac})\}\text{AgCl}]_4$ (**VI**) opět vykazuje tetramerní strukturu, která byla jednoznačně potvrzena pomocí rentgenové difrakční analýzy (obrázek 11).



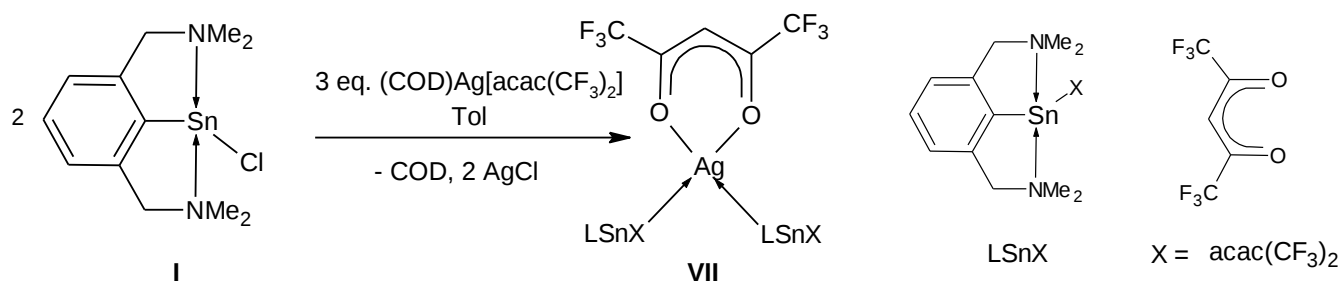
Obrázek 11: Molekulová struktura sloučeniny $[\{LSn(acac)\}AgCl]_4$ (VI)

Tato sloučenina opět obsahuje tetramerní fragment Ag_4Cl_4 se strukturou kubánu, kdy délky vazeb Ag-Cl v této sloučenině jsou v rozmezí 2,599-2,715 Å, což je velmi podobné hodnotám, jež byly zjištěny pro již dříve připravený germylenový komplex $[Ag_4(\mu_3-Cl)_4\{Ge(tBu_2bzam)tBu\}_4]$ (rozmezí 2,594-2,749 Å) s tetramerní strukturou ^[12] a také je zde velká podobnost s výše uvedeným komplexem $[\{LSnOAc\}AgCl]_4$ (V). Atom Ag1 je čtyřkoordinovaný pomocí tří atomů Cl1, Cl2, Cl3 a jednoho atomu Sn1 s výsledným tvarem deformovaného tetraedru, což lze dokumentovat pomocí nalezeného vazebného úhlu Sn1-Ag1-Cl1= 124,30°. Nalezená délka vazby Sn1-Ag1 u sloučeniny VI je 2,588 Å a je srovnatelná s těmi jež byly nalezeny v již dříve připravených stannulenových komplexech $\{[(Me_3Si)_2CH]_2SnAgSCN\}_2$ (2,598 Å)^[14], $[HB(3,5-(CF_3)_2Pz)_3]AgSn(Cl)[(nPr)_2ATI]$ (2,5863 Å)^[8] a $[\{PhC(NtBu)_2\}Sn\{N(SiMe_3)_2\}_2Ag][SbF_6]$ (2,6217 Å)^[7] a zároveň je srovnatelná i s vazbou Sn1-Ag1 nalezenou u sloučeniny V. Dále bylo prokázáno, že acetylacetonátová skupina je na atom Sn vázána bidentátně s vazebnými vzdálenostmi O1-Sn1 2,204 Å a O2-Sn1 2,208 Å a vazebným úhlem O1-Sn1-O2 50,64 °.

Z uvedených dat je zřejmé, že při reakci sloučeniny I s Ag(acac) v toluenu došlo nejprve k metatézni reakci za vzniku sloučeniny $LSn(acac)$, která následně koordinovala vzniklou molekulu AgCl. Vazba Sn-Ag a tetramerní uspořádání vzniklé sloučeniny VI, jsou analogické jako v případě sloučeniny V, což ukazuje, že i když byla použita jiná polární skupina AgX, nedošlo k výrazné změně výsledného produktu. Dále je také patrné, že hodnoty interakčních konstant $^1J(^{119}Sn, ^{107}Ag)$ tetramerních komplexů V a VI jsou menší než u

v literatuře popsaných monomerních komplexů. Z tohoto lze usuzovat, na slabší interakce $\text{Sn} \rightarrow \text{Ag}$ v tetramerních sloučeninách **V** a **VI**.

Následně byla acetylacetonátová skupina nahrazena triflouromethylacetylacetonátovou skupinou a sloučenina **I** reagovala s $(\text{COD})\text{Ag}\{\text{acac}(\text{CF}_3)_2\}$ v toluenu za vzniku sloučeniny $[\text{LSn}\{\text{acac}(\text{CF}_3)_2\}]_2\text{Ag}\{\text{acac}(\text{CF}_3)_2\}$ (**VII**) (rovnice 24), která byla analyzována pomocí NMR spektroskopie, ESI-MS hmotnostní spektrometrie a rentgenové difrakční analýzy.

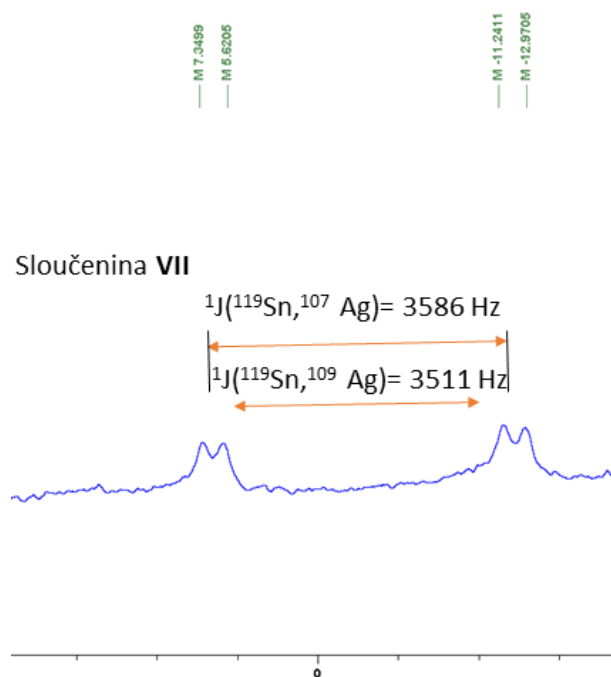


Rovnice 24: Reaktivita sloučeniny LSnCl (I**) s $\text{Ag}\{\text{acac}(\text{CF}_3)_2\}$**

Sloučenina $[\text{LSn}\{\text{acac}(\text{CF}_3)_2\}]_2\text{Ag}\{\text{acac}(\text{CF}_3)_2\}$ (**VII**) byla v roztoku C_6D_6 charakterizována pomocí ^1H , ^{13}C , ^{19}F a ^{119}Sn NMR spektroskopie. V ^1H NMR spektru byly nalezeny signály odpovídající neekvivalentním NCH_3 skupinám ligandu L s chemickými posuny $\delta = 2,27$ ppm a $\delta = 2,38$ ppm a dále signál s chemickým posunem $\delta = 3,36$ ppm odpovídající CH_2N skupině ligandu L. Dále byl nalezen signál s chemickým posunem $\delta = 5,64$ ppm odpovídající CHC skupině fluorovaného acetylacetonátu. V ^{13}C NMR spektru byly nalezeny signály odpovídající neekvivalentním NCH_3 skupinám ligandu L s chemickými posuny $\delta = 42,3$ ppm a $\delta = 45,1$ ppm, dále pak signál odpovídající CH fluorovaného acetylacetonátu s chemickým posunem $\delta = 88,3$ ppm a také signál s chemickým posunem $\delta = 177,5$ ppm odpovídající CO funkční skupině fluorovaného acetylacetonátu. V ^{19}F NMR spektru byl nalezen signál s chemickým posunem $\delta = -76,3$ ppm odpovídající CF_3 skupině. V ^{119}Sn NMR spektru byly nalezeny 2 dublety s chemickým posunem $\delta = -6,5$ ppm (obrázek 12) a interakční konstantou $^1J(^{119}\text{Sn}, ^{107}\text{Ag}) = 3586$ Hz a $^1J(^{119}\text{Sn}, ^{109}\text{Ag}) = 3511$ Hz, indikující přítomnost interakce $\text{Sn} \rightarrow \text{Ag}$. V porovnání s chemickými posuny dubletů v ^{119}Sn NMR již připravených komplexů $\{[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}]_2\text{SnAgSCN}\}_2$ ($\delta = 250$ ppm) s interakční konstantou $^1J(^{119}\text{Sn}, ^{107}\text{Ag}) = 4063$ Hz ^[14], $[\text{HB}(3,5-(\text{CF}_3)_2\text{Pz})_3]\text{AgSn}(\text{Cl})[(\text{nPr})_2\text{ATI}]$ ($\delta = 117$ ppm) s interakční konstantou $^1J(^{119}\text{Sn}, ^{107}\text{Ag}) = 5234$ Hz ^[8] a

$[(\{\text{PhC}(\text{NtBu})_2\}\text{Sn}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\})_2\text{Ag}][\text{SbF}_6]$ ($\delta = 99,15$ ppm) s interakční konstantou $^1J(^{119}\text{Sn}, ^{107}\text{Ag}) = 3668$ Hz ^[7] je signál sloučeniny **VII** posunut výrazně k vyššímu poli.

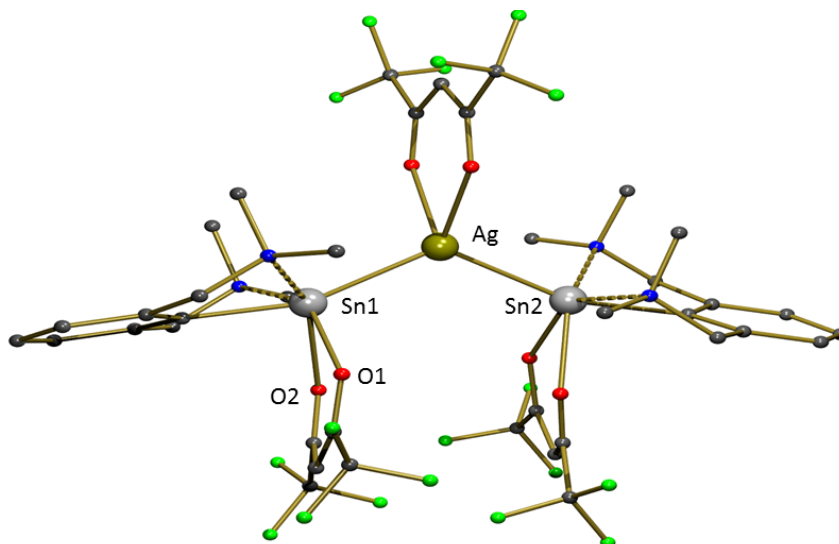
Z porovnání hodnot interakčních konstant $^1J(^{119}\text{Sn}, ^{107}\text{Ag})$ sloučeniny **VII** a sloučeniny $[(\{\text{PhC}(\text{NtBu})_2\}\text{Sn}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\})_2\text{Ag}][\text{SbF}_6]$ lze usuzovat velmi podobné uspořádání v obou komplexech.



Obrázek 12: ^{119}Sn NMR spektrum sloučeniny $[\text{LSn}\{\text{acac}(\text{CF}_3)_2\}]_2\text{Ag}\{\text{acac}(\text{CF}_3)_2\}$ (**VII**)

Dále byla sloučenina $[\text{LSn}\{\text{acac}(\text{CF}_3)_2\}]_2\text{Ag}\{\text{acac}(\text{CF}_3)_2\}$ (**VII**) charakterizována pomocí ESI-MS hmotnostní spektrometrie, kdy v pozitivně-iontovém hmotnostním spektru byly nalezeny fragmenty m/z 861.0876 $[\text{L}_2\text{Sn}_2\text{O}_2(\text{C}_5\text{HF}_6\text{O}_2)]^+$ (26%), m/z 879.0999 $[\text{L}_2\text{Sn}_2\text{O}(\text{OH})_2(\text{C}_5\text{HF}_6\text{O}_2)]^+$ (100) a v negativně-iontovém hmotnostním spektru fragment m/z 759.0424 $[\text{LSn}(\text{OH})_2(\text{C}_5\text{HF}_6\text{O}_2)_2]^-$ (100%), které prokazují navázání skupiny $\{\text{acac}(\text{CF}_3)_2\}$ na atom Sn.

Sloučenina $[\text{LSn}\{\text{acac}(\text{CF}_3)_2\}]_2\text{Ag}\{\text{acac}(\text{CF}_3)_2\}$ (**VII**) vykazuje monomerní strukturu, která byla jednoznačně potvrzena pomocí rentgenové difrakční analýzy (obrázek 13).



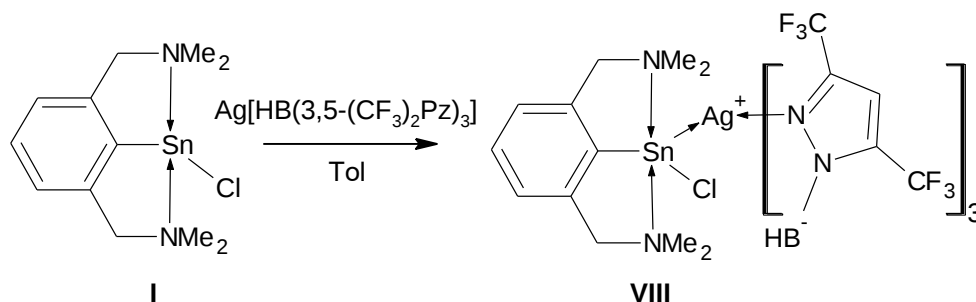
Obrázek 13: Molekulová struktura sloučeniny $[\text{LSn}\{\text{acac}(\text{CF}_3)_2\}_2\text{Ag}\{\text{acac}(\text{CF}_3)_2\}$ (VII)

Tato sloučenina obsahuje fragment $\text{Ag}\{\text{acac}(\text{CF}_3)_2\}$ koordinovaný dvěma molekulami $\text{LSn}\{\text{acac}(\text{CF}_3)_2\}$. Délka vazby Sn1-Ag u sloučeniny **VII** je 2,625 Å, čímž je srovnatelná s vazbami, jež byly nalezeny v již dříve připravených stannulenových komplexech $\{[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}]_2\text{SnAgSCN}\}_2$ (2,598 Å)^[14], $[\text{HB}(3,5-(\text{CF}_3)_2\text{Pz})_3]\text{AgSn}(\text{Cl})[(\text{nPr})_2\text{ATI}]$ (2,5863 Å)^[8], zvláště pak v $\{[(\text{PhC}(\text{NtBu})_2)\text{Sn}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}]_2\text{Ag}\}[\text{SbF}_6]$ s délkou vazby Sn-Ag 2,6217 Å^[7]. Vazebný úhel atomů Sn1-Ag-Sn2 je 123,67°, čímž se mírně liší od toho nalezeného v komplexu $\{[(\text{PhC}(\text{NtBu})_2)\text{Sn}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}]_2\text{Ag}\}[\text{SbF}_6]$, který je 147,57°.^[7] Dále bylo prokázáno, že skupina $\{\text{acac}(\text{CF}_3)_2\}$ je na atom Sn vázána bidentátně s vazebnými vzdálenostmi O1-Sn1 2,358 Å a O2-Sn1 2,358 Å a vazebným úhlem O1-Sn1-O2 50,58°.

Z uvedených dat je zřejmé, že při reakci sloučeniny **I** s $(\text{COD})\text{Ag}\{\text{acac}(\text{CF}_3)_2\}$ v toluenu došlo nejprve k metatézni reakci za vzniku 2 molekul $\text{LSn}\{\text{acac}(\text{CF}_3)_2\}$, které následně koordinovaly molekulu $\text{Ag}\{\text{acac}(\text{CF}_3)_2\}$ za uvolnění COD molekuly. Vazba Sn-Ag a monomerní uspořádání vzniklé sloučeniny, jsou analogické jako v případě sloučeniny $\{[(\text{PhC}(\text{NtBu})_2)\text{Sn}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}]_2\text{Ag}\}[\text{SbF}_6]$.

Jako poslední, byla provedena reakce se sloučeninou $\text{Ag}[\text{HB}(3,5-(\text{CF}_3)_2\text{Pz})_3]$ u které již v literatuře bylo prokázáno, že je schopna stabilizovat monomerní uspořádání, ve kterém se stannulen koordinuje na jednu jednotku $\text{Ag}[\text{HB}(3,5-(\text{CF}_3)_2\text{Pz})_3]$ ^[8].

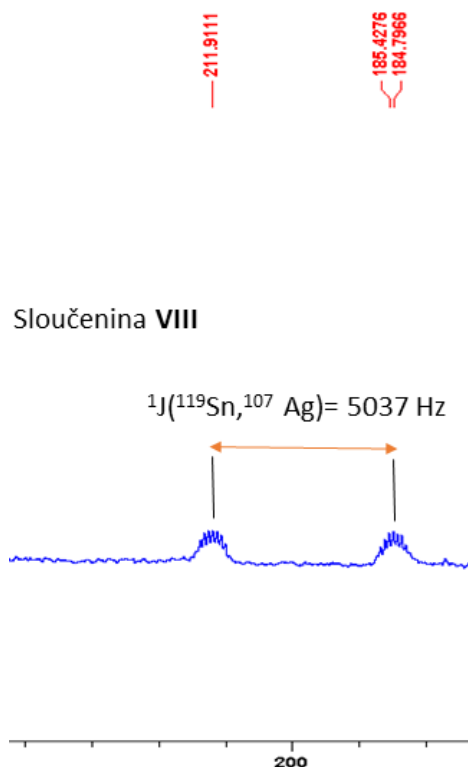
Sloučenina **I** reagovala s $\text{Ag}[\text{HB}(3,5\text{-(CF}_3)_2\text{Pz})_3]$ v toluenu za vzniku sloučeniny $\{(\text{LSnCl})\text{Ag}[\text{HB}(3,5\text{-(CF}_3)_2\text{Pz})_3]\}$ (**VIII**) (rovnice 25), která byla analyzována pomocí NMR spektroskopie, ESI- MS hmotnostní spektrometrie a rentgenové difrakční analýzy.



Rovnice 25: Reaktivita sloučeniny LSnCl (**I**) s $\text{Ag}[\text{HB}(3,5\text{-(CF}_3)_2\text{Pz})_3]$

Sloučenina $\{(\text{LSnCl})\text{Ag}[\text{HB}(3,5\text{-(CF}_3)_2\text{Pz})_3]\}$ (**VIII**) byla v roztoku C_6D_6 charakterizována pomocí ^1H , ^{13}C , ^{19}F a ^{119}Sn NMR spektroskopie. V ^1H NMR spektru byly nalezeny signály odpovídající neekvivalentním NCH_3 skupinám ligandu **L** s chemickými posuny $\delta = 2,20$ ppm a $\delta = 2,44$ ppm a dále signál s chemickým posunem $\delta = 3,39$ ppm odpovídající CH_2N skupině ligandu **L**. Dále byl nalezen signál s chemickým posunem $\delta = 5,66$ ppm odpovídající skupině BH a signál s chemickým posunem $\delta = 6,48$ ppm odpovídající CHC skupině fluorovaného tris(pyrazolborátu). V ^{13}C NMR spektru byly nalezeny signály odpovídající neekvivalentním NCH_3 skupinám ligandu **L** s chemickými posuny $\delta = 44,7$ ppm a $\delta = 45,3$ ppm, dále pak signál odpovídající CH skupině fluorovaného tris(pyrazolborátu) s chemickým posunem $\delta = 106,6$ ppm. V ^{19}F NMR spektru byl nalezeny signály s chemickými posuny $\delta = -58,6$ ppm a $\delta = -59,6$ ppm odpovídající neekvivalentním CF_3 skupinám. V ^{119}Sn NMR spektru byl nalezen dublet s chemickým posunem $\delta = 200$ ppm (obrázek 14) a interakční konstantou $^1J(^{119}\text{Sn}, ^{107}\text{Ag}) = 5037$ Hz, indikující přítomnost interakce $\text{Sn} \rightarrow \text{Ag}$. V porovnání s chemickými posuny dubletů v ^{119}Sn NMR již připravených komplexů $[\text{HB}(3,5\text{-(CF}_3)_2\text{Pz})_3]\text{AgSn}(\text{Cl})[(\text{nPr})_2\text{ATI}]$ ($\delta = 117$ ppm) s interakční konstantou $^1J(^{119}\text{Sn}, ^{107}\text{Ag}) = 5234$ Hz ^[8] a $[(\text{PhC}(\text{NtBu})_2)_2\text{Sn}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2\text{Ag}][\text{SbF}_6]$ ($\delta = 99,15$ ppm) s interakční konstantou $^1J(^{119}\text{Sn}, ^{107}\text{Ag}) = 3668$ Hz ^[7] je signál sloučeniny **VIII** posunut k nižšímu poli.

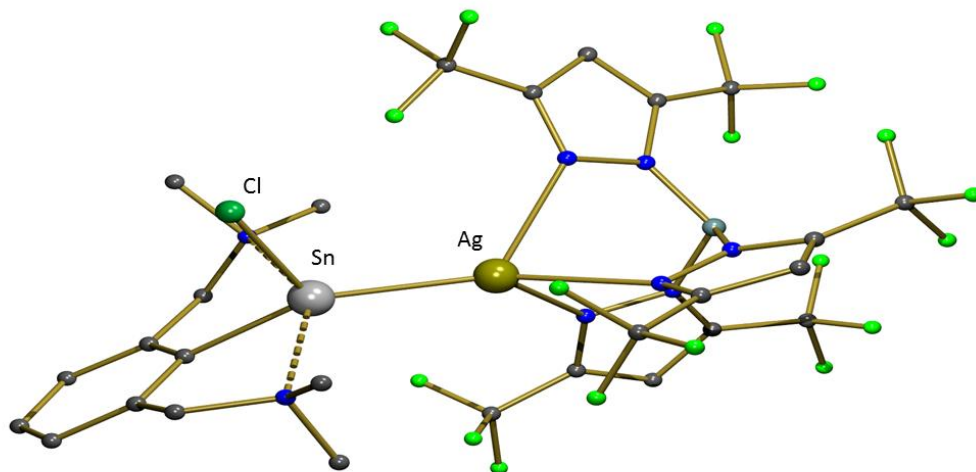
Z porovnání hodnot interakčních konstant $^1J(^{119}\text{Sn}, ^{107}\text{Ag})$ sloučeniny **VIII** a sloučeniny $[\text{HB}(3,5\text{-(CF}_3)_2\text{Pz})_3]\text{AgSn}(\text{Cl})[(\text{nPr})_2\text{ATI}]$ lze usuzovat velmi podobné uspořádání v obou komplexech.



Obrázek 14: ^{119}Sn NMR spektrum sloučeniny $\{(\text{LSnCl})\text{Ag}[\text{HB}(3,5-(\text{CF}_3)_2\text{Pz})_3]\}$ (VIII)

Dále byla sloučenina $\{(\text{LSnCl})\text{Ag}[\text{HB}(3,5-(\text{CF}_3)_2\text{Pz})_3]\}$ (VIII) charakterizována pomocí ESI-MS hmotnostní spektrometrie, kdy v pozitivně-iontovém hmotnostním spektru byly nalezeny fragmenty m/z 671.1044 $[\text{L}_2\text{Sn}_2(\text{OH})\text{O}_2]^+$ (42%), m/z 689.0694 $[\text{L}_2\text{Sn}_2\text{ClO}_2]^+$ (92%), m/z 725.0515 $[\text{L}_2\text{Sn}_2\text{Cl}_2\text{O}_2 + \text{H}]^+$ (56%), m/z 997.1564 $[\text{L}_3\text{Sn}_3\text{O}_4]^+$ (15%), m/z 1051.0913 $[\text{L}_3\text{Sn}_3\text{Cl}_2\text{O}_3]^+$ (19%) a v negativně-iontovém hmotnostním spektru fragment m/z 621.0278 $[\text{C}_{15}\text{H}_4\text{BF}_{18}\text{N}_6]^-$ (100%), které prokazují navázání $[\text{HB}(3,5-(\text{CF}_3)_2\text{Pz})_3]^-$ skupiny.

Sloučenina VIII vykazuje monomerní strukturu, která byla jednoznačně potvrzena pomocí rentgenové difrakční analýzy (obrázek 15).



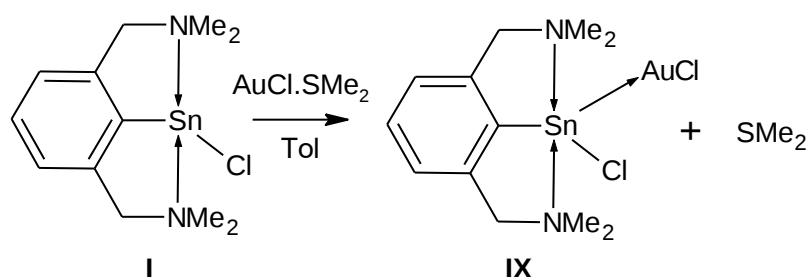
Obrázek 15: Molekulová struktura sloučeniny $\{(LSnCl)Ag[HB(3,5-(CF_3)_2Pz)_3]\}$ (VIII)

Tato sloučenina obsahuje fragment $Ag[HB(3,5-(CF_3)_2Pz)_3]$ koordinovaný na molekulu $LSnCl$. Délka vazby Sn-Ag u sloučeniny **VIII** je 2,607 Å a je srovnatelná s vazbami, jež byly nalezeny v již dříve připravených stannulenových komplexech $\{[(Me_3Si)_2CH]_2SnAgSCN\}_2$ (2,598 Å)^[14], $[HB(3,5-(CF_3)_2Pz)_3]AgSn(Cl)[(nPr)_2ATI]$ (2,5863 Å)^[8] a $\{[PhC(NtBu)_2]Sn\{N(SiMe_3)_2\}_2Ag\}[SbF_6]$ (2,6217 Å)^[7]. Vazebný úhel atomů Cl1-Sn-Ag je 116,3°, čímž se mírně liší od vazebného úhlu Cl1-Sn-Ag v komplexu $[HB(3,5-(CF_3)_2Pz)_3]AgSn(Cl)[(nPr)_2ATI]$, který činí 126,33°^[8].

Z uvedených dat je zřejmé, že při reakci sloučeniny **I** s $Ag[HB(3,5-(CF_3)_2Pz)_3]$ v toluenu došlo, na rozdíl od předchozích reakcí, pouze ke koordinaci sloučeniny **I** na sloučeninu $Ag[HB(3,5-(CF_3)_2Pz)_3]$. Vazba Sn-Ag a monomerní uspořádání vzniklé sloučeniny, jsou srovnatelné z daty nalezenými pro komplex $[HB(3,5-(CF_3)_2Pz)_3]AgSn(Cl)[(nPr)_2ATI]$.

4.3. Reaktivita sloučeniny $LSnCl$ (**I**) s Au^I solemi

Sloučenina **I** reagovala s $AuCl \cdot SMe_2$ v toluenu za vzniku sloučeniny $(LSnCl)AuCl$ (**IX**) (rovnice 26), která byla analyzována pomocí NMR spektroskopie, ESI-MS hmotnostní spektrometrie a rentgenové difrakční analýzy.

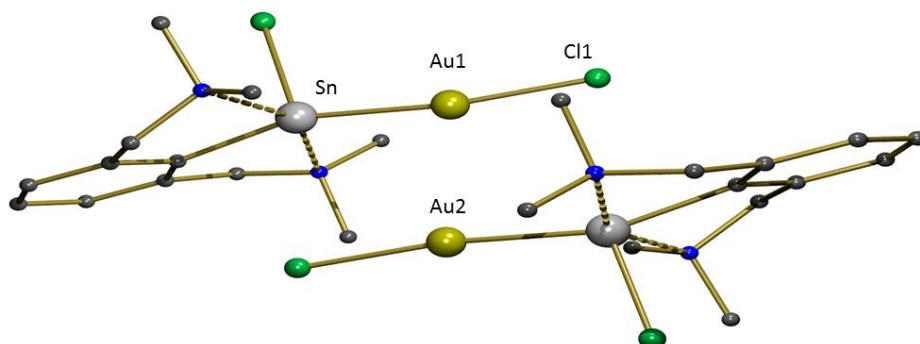


Rovnice 26: Reaktivita sloučeniny LSnCl (I) s $\text{AuCl} \cdot \text{SMe}_2$

Sloučenina $(\text{LSnCl})\text{AuCl}$ (**IX**) byla v roztoku C_6D_6 charakterizována pomocí ^1H , ^{13}C a ^{119}Sn NMR spektroskopie. V ^1H NMR spektru byl nalezen signál odpovídající NCH_3 skupině ligandu L s chemickým posunem $\delta = 2,28$ ppm a dále signál s chemickým posunem $\delta = 3,40$ ppm odpovídající CH_2N skupině ligandu L. V ^{13}C NMR spektru byl nalezen signál odpovídající NCH_3 skupině ligandu L s chemickým posunem $\delta = 46,1$, dále pak signál odpovídající CH_2N skupině ligandu L s chemickým posunem $\delta = 63,12$ ppm. V ^{119}Sn NMR spektru byl nalezen signál s chemickým posunem $\delta = 170,2$ ppm. V porovnání s chemickým posunem signálu v ^{119}Sn NMR již připraveného komplexu $([\{\text{Me}_2\text{Si}_2(\text{SiMe}_3)_2\}]_2\text{Sn}(\text{CN})\text{AuPEt}_3)$ ($\delta = -126$ ppm)^[2] je signál sloučeniny **IX** posunut výrazně k nižšímu poli.

Dále byla sloučenina $(\text{LSnCl})\text{AuCl}$ (**IX**) charakterizována pomocí ESI-MS hmotnostní spektrometrie, kdy v pozitivně-iontovém hmotnostním spektru byly nalezeny fragmenty m/z 423.0881 $[\text{LAuCl}]^+$ (45%), m/z 579.2739 $[\text{L}_2\text{Au}]^+$ (100%), m/z 735.1541 $[\text{L}_2\text{SnHAuCl}]^+$ (33%), m/z 771.1263 $[\text{L}_2\text{SnH}_2\text{AuCl}_2]^+$ (13%), m/z 889.0199 $[\text{L}_2\text{Sn}_2\text{AuCl}_2]^+$ (38%), %, které prokazují interakci Sn-Au.

Sloučenina $(\text{LSnCl})\text{AuCl}$ (**IX**) vykazuje monomerní strukturu, která byla jednoznačně potvrzena pomocí rentgenové difrakční analýzy (obrázek 16).

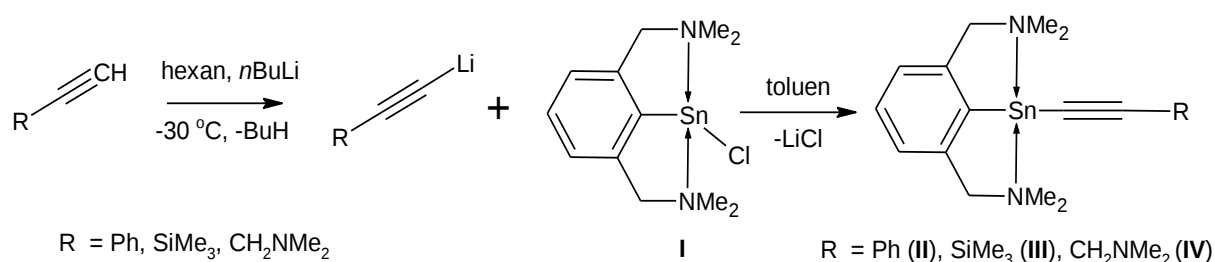


Obrázek 16: Molekulová struktura sloučeniny (LSnCl)AuCl (IX)

Tato sloučenina obsahuje molekulu AuCl koordinovanou na molekulu LSnCl. Délka vazby Sn1-Au1 u sloučeniny **VIII** je 2,485 Å a je mírně kratší než vazba Sn-Au nalezená v dříve připraveném komplexu ([{Me₂Si₂(SiMe₃)₂}]₂Sn(CN)AuPEt₃), kde je tato vazba dlouhá 2,5876 Å^[2]. Vazebný úhel atomů Sn1-Au1-Cl1 je 170,32°. Strukturní analýza dále prokázala slabou interakci atomu Au1 s atomem Au2 druhé molekuly s délkou této interakce 3,088 Å, která je delší než součet kovalentních poloměrů obou atomů Au (Σ_{kovAu} , Au = 2,48 Å)^[13].

4.4. Příprava sloučenin LSn(C≡CPh) (**II**), LSn(C≡CSiMe₃) (**III**) a LSn(C≡CCH₂NMe₂) (**IV**)

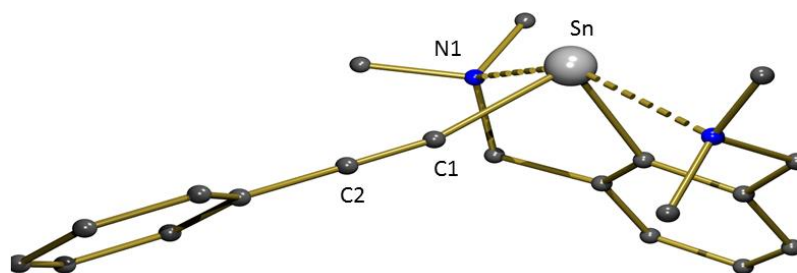
Příslušné ethynylové deriváty HC≡CR (R = Ph, SiMe₃, CH₂NMe₂) byly převedeny na lithné deriváty, které následně reagovaly se sloučeninou **I** za vzniku sloučenin LSn(C≡CPh) (**II**), LSn(C≡CSiMe₃) (**III**) a LSn(C≡CCH₂NMe₂) (**IV**) (rovnice 27).



Rovnice 27: Příprava sloučenin $\text{LSn}(\text{C}\equiv\text{CPh})$ (II), $\text{LSn}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)$ (III) a $\text{LSn}(\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{NMe}_2)$ (IV)

Sloučenina $\text{LSn}(\text{C}\equiv\text{CPh})$ (II) byla v roztoku C_6D_6 charakterizována pomocí ^1H , ^{13}C a ^{119}Sn NMR spektroskopie. V ^1H NMR spektru byl nalezen široký signál odpovídající NCH_3 skupině ligandu L s chemickým posunem $\delta = 2,16$ ppm a dále signál s chemickým posunem $\delta = 3,45$ ppm odpovídající AB spinovému systému skupiny CH_2N ligandu L s interakční konstantou $^2J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 14$ Hz. V ^{13}C NMR spektru byl nalezen signál odpovídající NCH_3 skupině ligandu L s chemickým posunem $\delta = 45,9$ dále pak signál odpovídající CH_2N skupině ligandu L s chemickým posunem $\delta = 66,6$ ppm. V ^{119}Sn NMR spektru byl nalezen signál s chemickým posunem $\delta = 16$ ppm. V porovnání s chemickým posunem signálu v ^{119}Sn NMR sloučeniny I ($\delta = 156$ ppm) ^[15] je signál sloučeniny II posunut k vyššímu poli.

Sloučenina $\text{LSn}(\text{C}\equiv\text{CPh})$ (II) vykazuje monomerní strukturu, která byla jednoznačně potvrzena pomocí rentgenové difrakční analýzy (obrázek 17).



Obrázek 17: Molekulová struktura sloučeniny $\text{LSn}(\text{C}\equiv\text{CPh})$ (II)

Tato sloučenina obsahuje vazbu $\text{Sn}-\text{C1}$ s délkou 2,189 Å. Dále pak vazbu $\text{C1}-\text{C2}$ s délkou 1,196 Å, kdy je tato vzdálenost shodná se součtem kovalentních poloměrů dvou

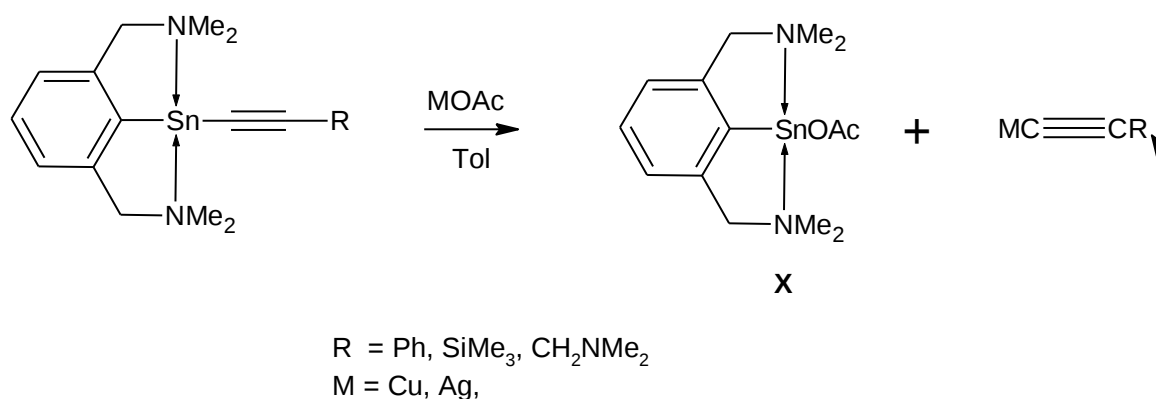
atomů C pro trojnou vazbu ($\Sigma_{\text{atom C, C}} = 1,20 \text{ \AA}$) ^[13]. Vazebný úhel atomů Sn-C1-C2 je 167,55° a vazebný úhel atomů N1-Sn-C1 je 87,33°.

Sloučenina $\text{LSn}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)$ (**III**) byla v roztoku C_6D_6 charakterizována pomocí ^1H , ^{13}C a ^{119}Sn NMR spektroskopie. V ^1H NMR spektru byl nalezen signál odpovídající CH_3 skupině SiMe_3 s chemickým posunem $\delta = 0,15 \text{ ppm}$ a dále široký signál s chemickým posunem $\delta = 2,11 \text{ ppm}$ odpovídající NCH_3 skupině ligandu L. Také byl nalezen signál s chemickým posunem $\delta = 3,42 \text{ ppm}$ odpovídající AB spinovému systému skupiny CH_2N ligandu L s interakční konstantou $^2J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 14 \text{ Hz}$. V ^{13}C NMR spektru byl nalezen signál odpovídající CH_3 skupině SiMe_3 s chemickým posunem $\delta = 0,715 \text{ ppm}$, dále pak signál odpovídající NCH_3 skupině ligandu L s chemickým posunem $\delta = 45,60 \text{ ppm}$. Také byl nalezen signál s chemickým posunem $\delta = 66,6 \text{ ppm}$ odpovídající CH_2N skupině ligandu L. V ^{119}Sn NMR spektru byl nalezen signál s chemickým posunem $\delta = 15,8 \text{ ppm}$. V porovnání s chemickým posunem signálu v ^{119}Sn NMR sloučeniny **I** ($\delta = 156 \text{ ppm}$) ^[15] je signál sloučeniny **III** posunut k vyššímu poli.

Sloučenina $\text{LSn}(\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{NMe}_2)$ (**IV**) byla v roztoku C_6D_6 charakterizována pomocí ^1H , ^{13}C a ^{119}Sn NMR spektroskopie. V ^1H NMR spektru byl nalezen široký signál odpovídající CH_3 skupinám s chemickým posunem $\delta = 2,19 \text{ ppm}$ a dále signál s chemickým posunem $\delta = 3,26 \text{ ppm}$ odpovídající CH_2 . Také byl nalezen signál s chemickým posunem $\delta = 3,46 \text{ ppm}$ odpovídající AB spinovému systému skupiny CH_2N ligandu L s interakční konstantou $^2J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 13 \text{ Hz}$. V ^{13}C NMR spektru byl nalezen signál odpovídající NCH_3 skupině s chemickým posunem $\delta = 44,60 \text{ ppm}$, dále pak signál odpovídající CH_2 s chemickým posunem $\delta = 64,29 \text{ ppm}$. Také byl nalezen signál s chemickým posunem $\delta = 66,6 \text{ ppm}$ odpovídající CH_2N skupině ligandu L. V ^{119}Sn NMR spektru byl nalezen signál s chemickým posunem $\delta = 26 \text{ ppm}$. V porovnání s chemickým posunem signálu v ^{119}Sn NMR sloučeniny **I** ($\delta = 156 \text{ ppm}$) ^[15] je signál sloučeniny **IV** posunut k vyššímu poli.

4.5. Reaktivita sloučenin $\text{LSn}(\text{C}\equiv\text{CPh})$ (II), $\text{LSn}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)$ (III) a $\text{LSn}(\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{NMe}_2)$ (IV) s M^{I} solemi ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$)

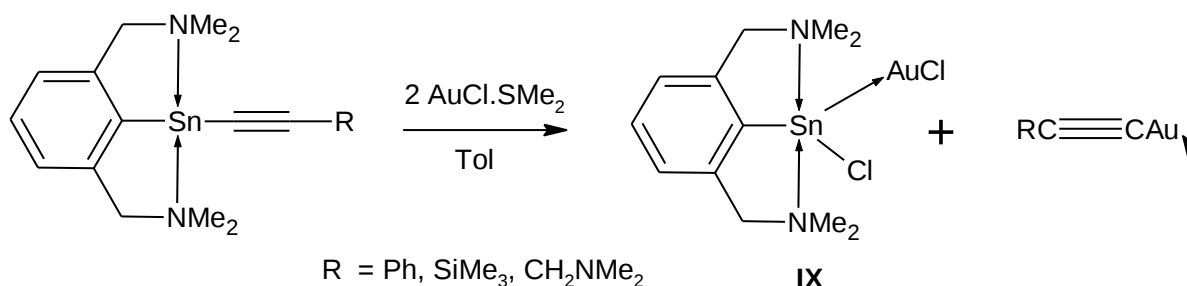
Sloučeniny II, III a IV reagovaly s CuOAc a AgOAc v toluenu analogickým způsobem. Při reakci došlo k vysrážení pevného podílu, který byl charakterizován jako acetylid příslušného kovu prvku 11. skupiny $\text{MC}\equiv\text{CR}$ ($\text{R} = \text{Ph}, \text{SiMe}_3, \text{CH}_2\text{NMe}_2$). V roztoku pak byla zjištěna přítomnost sloučeniny LSnOAc (X) (rovnice 28), která byla charakterizována pomocí NMR spektroskopie.



Rovnice 28: Reaktivita sloučenin $\text{LSn}(\text{C}\equiv\text{CPh})$ (II), $\text{LSn}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)$ (III) a $\text{LSn}(\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{NMe}_2)$ s CuOAc a AgOAc

Sloučenina LSnOAc (X) byla v roztoku C_6D_6 charakterizována pomocí ^1H , ^{13}C a ^{119}Sn NMR spektroskopie. V ^1H NMR spektru byl nalezen signál odpovídající CH_3CO_2 skupině s chemickým posunem $\delta = 2,01$ ppm a dále široký signál s chemickým posunem $\delta = 2,43$ ppm odpovídající NCH_3 skupině ligandu L. Také byl nalezen signál s chemickým posunem $\delta = 3,40$ ppm odpovídající skupině CH_2N ligandu L. V ^{13}C NMR spektru byl nalezen signál odpovídající CH_3 skupině s chemickým posunem $\delta = 25,15$ ppm, dále pak signál odpovídající NCH_3 skupině ligandu L s chemickým posunem $\delta = 47,34$ ppm. Také byl nalezen signál s chemickým posunem $\delta = 67,46$ ppm odpovídající CH_2N skupině ligandu L. V ^{119}Sn NMR spektru byl nalezen signál s chemickým posunem $\delta = 24,7$ ppm. V porovnání s chemickým posunem signálu v ^{119}Sn NMR sloučeniny I ($\delta = 156$ ppm)^[15] je signál sloučeniny X posunut k vyššímu poli.

Následně byly provedeny reakce sloučenin **II**, **III** a **IV** s $\text{AuCl}\cdot\text{SMe}_2$ v toluenu. Analogicky předešlým reakcím, z roztoků byly okamžitě vysráženy příslušné nerozpustné acetylidy zlatné, zatímco v roztoku byla pozorována tvorba již známého komplexu $(\text{LSnCl})\text{AuCl}$ (**IX**) (rovnice 30).



Rovnice 30: Reaktivita sloučenin $\text{LSn}(\text{C}\equiv\text{CPh})$ (II**), $\text{LSn}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)$ (**III**) a $\text{LSn}(\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{NMe}_2)$ s $\text{AuCl}\cdot\text{SMe}_2$**

Je tedy patrné, že ve všech případech reakcemi sloučenin **II**, **III** a **IV** s M^{I} solemi ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$) v toluenu vznikly acetylidy příslušných kovů prvku 11. skupiny a sloučeniny **X** a **I**. Dále je patrné, že ve všech případech jde o metatézni reakce. V případě sloučenin **X** a **I** nedochází ke koordinaci málo rozpustných vzniklých acetylidů, takže jediným izolovaným komplexem byla opět sloučenina **IX**, která vznikla jako produkt koordinace vzniklé sloučeniny **I** (metatézni reakcí) s výchozím $\text{AuCl}\cdot\text{SMe}_2$.

5. Závěr

V rámci této diplomové práce byla prostudována reaktivita tetrylenů s prvky 11. skupiny. Reakcemi germylenů s prvky 11. skupiny bylo připraveno poměrně velké množství komplexů obsahujících vazbu Ge-Cu, Ge-Ag a Ge-Au s různými strukturami: monomerní, dimerní i tetramerní. Naopak reakcemi silylenů a stannylenů bylo připraveno mnohem méně komplexů obsahující vazbu Si nebo Sn s prvky 11. skupiny, kdy komplexy silylenů i stannylenů vykazovaly jen monomerní a dimerní struktury. Dokonce v případě stannylenů nebyl dosud úspěšně připraven komplex obsahující vazbu Sn-Cu.

V rámci experimentální části byla připravena sloučenina LSnCl (**I**) (kde $\text{L} = 2,6\text{-bis}[(\text{dimethylamino})\text{methyl}]\text{fenyl}$), která je díky volnému elektronovému páru potenciální dvou-elektronový donor a sloučeniny $\text{LSn}(\text{C}\equiv\text{CPh})$ (**II**), $\text{LSn}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)$ (**III**) a $\text{LSn}(\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{NMe}_2)$ (**IV**), které jsou díky volnému elektronovému páru a trojně vazbě potenciálními čtyř-elektronovými donory. U těchto sloučenin byla následně studována jejich reaktivita s prvky 11. skupiny.

Sloučeniny **II-IV** se ukázaly jako nevhodné pro koordinaci prvků 11. skupiny, protože s těmito prvky reagovaly za vysrážení nerozpustných acetylidů prvků 11. skupiny a vzniku sloučeniny LSnOAc (**X**).

Naopak sloučenina **I** se ukázala být vhodná pro koordinaci prvků 11. skupiny s výjimkou Cu^{I} solí, kdy komplexy obsahující interakci $\text{Sn}\rightarrow\text{Cu}$ nebyly úspěšně připraveny. Reakcemi s Ag^{I} solemi byly připraveny v závislosti na polární skupině komplexy s tetramerní strukturou: $[\{\text{LSnOAc}\}\text{AgCl}]_4$ (**V**) a $[\{\text{LSn}(\text{acac})\}\text{AgCl}]_4$ (**VI**) a s monomerní strukturou: $[\text{LSn}\{\text{acac}(\text{CF}_3)_2\}]_2\text{Ag}\{\text{acac}(\text{CF}_3)_2\}$ (**VII**) a $\{(\text{LSnCl})\text{Ag}[\text{HB}(3,5\text{-(CF}_3)_2\text{Pz)}_3]\}$ (**VIII**). Reakcí s Au^{I} solí byl připraven komplex $(\text{LSnCl})\text{AuCl}$ (**IX**) s monomerní strukturou.

6. Literatura

- [1] S. Díez-González. N-heterocyclic carbenes: from laboratory curiosities to efficient synthetic tools. *Cambridge: Royal Society of Chemistry*, **2011**.
- [2] J. Hlina, H. Arp, M. Walewska, U. Flörke, K. Zangger, Ch. Marschner. J. Baumgartner. *Organometallics*. **2014**, 33, 7069-7077.
- [3] M. Harmata. Silver in organic chemistry. *Hoboken, N.J.: John Wiley*, **2010**.
- [4] R. Grigg, M. Lansdell, M. Thornton-Pett. *Tetrahedron*. **1999**, 55, 2025-2044.
- [5] Ch. Kanazawa, S. Kamijo, Y. Yamamoto. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 10662-10663.
- [6] L. Álvarez-Rodríguez, J. A. Cabeza, P. García-Álvarez, D. Polo. *Coordination Chemistry Reviews*. **2015**, 300, 1-28.
- [7] N. Parvin, R. Dasgupta, S. Pal, S. S. Sen, S. Khan. *Dalton Trans.* **2017**, 46, 6528-6532
- [8] A. E. Ayers, H. V. R. Dias. *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 3259-3268.
- [9] N. Zhao, J. Zhang, Y. Yang, H. Zhu, Y. Li, G. Fu. *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 8710-8718.
- [10] N. Zhao, J. Zhang, Y. Yang, G. Chen, H. Zhu, H. W. Roesky. *Organometallics*. **2013**, 32, 762-769.
- [11] D. Yadav, R. Kumar Siwatch, S. Sinhababu, S. Nagendran. *Inorg. Chem.* **2013**, 53, 600-606.
- [12] L. Álvarez-Rodríguez, J. A. Cabeza, P. García-Álvarez, D. Polo. *Organometallics*. **2015**, 34, 5479-5484.
- [13] P. Pyykkö, M. Atsumi. *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 186.
- [14] Peter B. Hitchcock, Michael F. Lappert, L. J.-M. Pierssens. *Organometallics* **1998**, 17, 2686-2688.
- [15] J. T. B. H. Jastrzebski, P. A. van der Schaaf, J. Boersma, G. van Koten. *Organometallics* **1989**, 8, 1373-1375.
- [16] A. Altomare, G. Cascarone, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, M. C. Burla, G. Polidori, M. Camalli, *J. Appl. Crystallogr.* **1994**, 27, 1045-1050

- [17] G. M. Sheldrick, *SHELXL-97, A Program for Crystal Structure Refinement*, University of Göttingen, Germany, **1997**
- [18] P. Coppens, *Crystallographic Computing* (Eds.: F. R. Ahmed, S. R. Hall, C. P. Huber), Munksgaard, Copenhagen, **1970**