

**UNIVERZITA PARDUBICE**  
**FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ**  
**KATEDRA OBECNÉ A ANORGANICKÉ CHEMIE**

**Germylény jako ligandy v chemii prvků 11. skupiny**  
**BAKALÁŘSKÁ PRÁCE**

**Autor: Štěpán Korec**

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

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

**Germylenes: Ligands in chemistry of group 11 elements**  
**BACHELOR'S THESIS**

**Author: Štěpán Korec**

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

Univerzita Pardubice  
Fakulta chemicko-technologická  
Akademický rok: 2024/2025

# ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Štěpán Korec**  
Osobní číslo: **C22143**  
Studijní program: **B0531A130025 Chemie**  
Téma práce: **Germylény jako ligandy v chemii prvků 11. skupiny**  
Téma práce anglicky: **Germynes: Ligands in chemistry of group 11 elements**  
Zadávací katedra: **Katedra obecné a anorganické chemie**

## Zásady pro vypracování

1. Literární rešerše zaměřená na využití germylénů jako ligandů pro prvky 11. skupiny.
2. Literární rešerše zaměřená na použití Ge-M (M = Cu, Ag, Au) komplexů v katalýze.
3. Syntéza nových N-koordinovaných Ge prekurzorů a studium jejich reaktivity.
4. Výsledky zpracovat formou závěrečné zprávy.

Prohlašuji:

Práci s názvem Germylény jako ligandy v chemii prvků 11. skupiny jsem vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byl jsem seznámen s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon), ve znění pozdějších předpisů, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Beru na vědomí, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, a směrnicí Univerzity Pardubice č. 7/2019 Pravidla pro odevzdávání, zveřejňování a formální úpravu závěrečných prací, ve znění pozdějších dodatků, bude práce zveřejněna prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 17. 06. 2025

Štěpán Korec

## ANOTACE

Tato bakalářská práce s názvem Germylény jako ligandy v chemii prvků 11. skupiny se na úvod zabývá charakterizací koordinačních sloučenin. Následuje pasáž zaměřující se na koordinační sloučeniny prvků 11. skupiny a to primárně v oxidačním stavu (+1). Záměr je kladen na ligandy prvků 14. skupiny v oxidačním stavu (+2). Byla provedena literární studie karbénů, silylénů a v neposlední řadě germylénů pro jejich využití napříč chemickými odvětvými. Na základě těchto informací se experimentální studie této práce zaměřuje na syntézu nových  $[Cu(LGeX)_mI]_n$  komplexů, pro jejich potencionální využití v katalýze.

## Klíčová slova

Ligand, komplexy přechodných kovů, tetrylény, germylény, CuAAC, C-S coupling, DIPP (2,6-diisopropyl-fenyl), L<sup>1</sup> (1,3-bis(2,6-diisopropyl-fenyliminomethyl)benzen), L<sup>2</sup> (1-(2,6-diisopropyl-fenyliminomethyl)3,5-di-tert-butylbenzen).

## ANOTATION

The bachelor's thesis on the topic of Germylenes as a ligand in the chemistry of group 11 elements initially deals with the characterization of coordination compounds. The following is a part focussing on coordination compounds of 11th-group metals, primarily in the oxidation state (+1). The focus is on ligands of group 14 elements in the oxidation state (+2). A literature study regarding carbenes, silylenes and, last but not least, germylenes was carried out for their use across chemical branches. Based on the findings, the experimental part of the thesis focuses on the synthesis of new  $[\text{Cu}(\text{LGeX})_m\text{I}]_n$  complexes for their potential in catalysis.

### Key words

Ligand, transition metal complex, tetrylene, germylene, CuAAC, C-S coupling, DIPP (2,6-diisopropyl-phenyl),  $L^1$  (1,3-bis(2,6-diisopropyl-phenyliminomethyl)benzene),  $L^2$  (1-(2,6-diisopropyl-phenyliminomethyl)3,5-di-tert-butylbenzen).

# Obsah

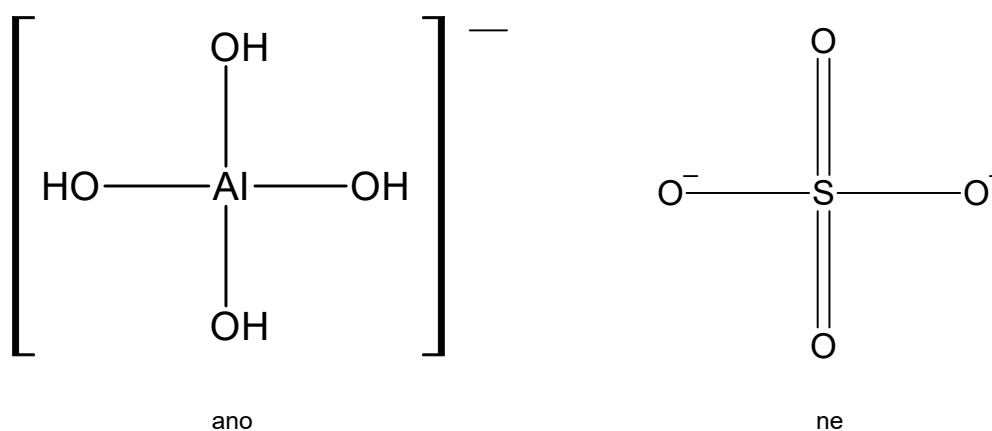
1. Úvod.....	9
2. Teoretická část .....	12
2.1. Prvky 11. skupiny .....	12
2.2. Koordinační chemie mědi.....	14
2.2.1. Tradiční ligandy v koordinační chemii mědi.....	14
2.2.2. Tetrylény jako ligandy pro koordinační sloučeniny mědi .....	16
2.2.3. Karbény.....	17
2.2.4. Silylény .....	19
2.3. Germylény .....	20
2.4. Aplikace germylén-měďných komplexů .....	27
2.5. Cíle a záměry .....	28
3. Experimentální část.....	29
3.1. Vyhodnocovací metody .....	29
3.2. Příprava výchozích ligandů .....	30
3.2.1. Příprava ligandu $L^1(Cl)Ge$ .....	30
3.2.2. Příprava ligandu $L^2(Cl)Ge$ .....	31
3.2.3. Příprava alkoxidů typu $L^1(OR)Ge$ .....	33
3.2.4. Příprava alkoxidů typu $L^2(OR)Ge$ .....	33
3.3. Reaktivita $L^1$ germylénů s $CuI$ .....	34
3.3.1. Pokus o přípravu $[Cu(L^1GeCl)_2I]$ .....	34
3.3.2. Pokus o přípravu $[Cu(L^1GeCl)I]_2$ .....	34
3.3.3. Pokus o přípravu $[Cu(L^1GeOEt)_2I]$ .....	35
3.3.4. Příprava $[Cu(L^1GeOEt)I]_2$ .....	35
3.3.5. Příprava $[Cu(L^1GeOH)I]_2$ .....	36
3.3.6. Pokus o přípravu $[Cu(L^1GeOtBu)_2I]$ .....	36
3.3.7. Pokus o přípravu $[Cu(L^1GeOtBu)I]_2$ .....	37
3.4. Reaktivita $L^2$ germylénů s $CuI$ .....	37
3.4.1. Příprava $[Cu(L^2GeCl)_2I]$ .....	37
3.4.1. Pokus o přípravu $[Cu(L^2GeCl)I]_2$ .....	37
3.4.2. Pokus o přípravu $[Cu(L^2GeOEt)_2I]$ .....	38
3.4.3. Příprava $[Cu(L^2GeOEt)I]_2$ .....	38
3.4.4. Pokus o přípravu $[Cu(L^2GeOtBu)_2I]$ .....	39

3.4.5.	Pokus o přípravu $[\text{Cu}(\text{L}^2\text{GeOtBu})\text{I}]_2$ .....	39
4.	Diskuze .....	40
4.1.	Přehled připravených ligandů $\text{L}^1/\text{L}^2\text{GeX}$ .....	40
4.2.	Studium vlivu ligandu a polární skupiny na reaktivitu.....	41
4.2.1.	$\text{L}^1(\text{X})\text{Ge}$ komplexy .....	41
4.2.2.	$\text{L}^2(\text{X})\text{Ge}$ komplexy .....	44
5.	Závěr .....	48
6.	Zdroje.....	49

# 1. Úvod

Prvky nebo jejich kationty s nezaplňenou sub-valenční d-elektronovou vrstvou označujeme jako přechodné kovy, které najdeme v takzvaném d-bloku periodické tabulky. Prvky téže skupiny mají stejný počet valenčních elektronů a vykazují podobné chemické vlastnosti. Přechodným kovům jakožto celku můžeme připsat několik charakteristických chemických i fyzikálních vlastností vycházejících z elektronové struktury. Oproti nepřechodným prvkům s parciálně či úplně zaplněnými s a p orbitaly, které jsou energeticky rozdílné, přechodné kovy s nezaplňenými d orbitaly energeticky blíže k sobě často vykazují více stabilních oxidačních stavů <sup>[1]</sup>. Dalším rozdílem je barevnost sloučenin přechodných kovů. Barvy napříč celým spektrem viditelného záření nalezneme u prvků d-bloku, kdy dochází k pohybu nepárových elektronů d-orbitalů <sup>[1]</sup>.

Koordinační sloučeniny jsou nedílnou součástí chemie d-prvků. Dle definice do této skupiny zařazujeme sloučeniny, kdy centrální atom vykazuje vyšší koordinační číslo (množství vazeb vycházejících z centrálního atomu), než je jeho oxidační stav. Molekuly či ionty jsou vázány na centrální atom koordinačně kovalentní vazbou <sup>[2]</sup>. Stejně jako klasická kovalentní vazba je tato interakce založena na sdílení páru elektronu, ovšem rozdílem koordinační vazby je původ vazebního páru, který pochází typicky z jednoho atomu. Principiálně se tedy jedná o interakci Lewisovy kyseliny (centrální atom) a báze (ligand). Na příkladu aniontů síranového a tetrahydroxohlinitého můžeme porovnat koordinační číslo a oxidační stav. Trojmocný iont hliníku je centrálním atomem, na který se vážou čtyři OH<sup>-</sup> skupiny, tudíž se jedná o komplexní aniont. Síranový iont, kde koordinační i oxidační číslo jsou 6, nelze považovat za komplexní sloučeninu.



Obrázek 1: Znázornění komplexní částice

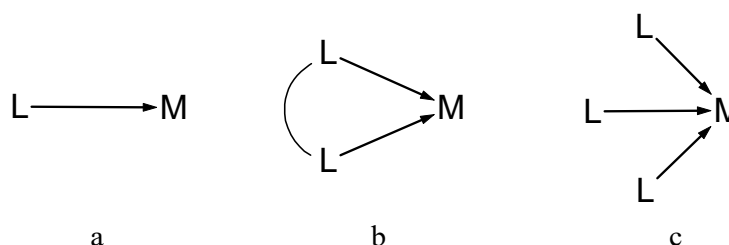
Teorie VSEPR (Valence shell electron pair repulsion) popisuje geometrické rozložení koordinační sloučeniny. Z koordinačního čísla a počtu elektronů ve valenční vrstvě centrálního atomu můžeme předpokládat geometrické tvary sloučenin. Vazebné i nevazebné elektrony obklopující centrální atom vzájemně silově interagují a odpuzují se. Když pomineme sterickou náročnost a budeme uvažovat o ideálním systému, koordinační sloučeniny tvoří planární a prostorové útvary. Sečtením koordinačního čísla a počtu nevazebných elektronových páru na centrálním kovu dostáváme stérické číslo, díky kterému můžeme odhadnout tvar systému.

Stérické číslo	Název	Geometrie	Příklad
2	Lineární		AuCl(PPh <sub>3</sub> )
3	Trigonálně planární		Pt(PPh <sub>3</sub> )
4	Čtvercově planární		RhCl(PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
4	Tetraedr		Ni(CO) <sub>4</sub>
5	Trigonální bipyramida		Fe(CO) <sub>5</sub>
5	Čtvercová pyramida		[VOCl <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>

6	Oktaedr		Mo(CO) <sub>6</sub>
6	Trigonálně prizmatická		W(CH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub>

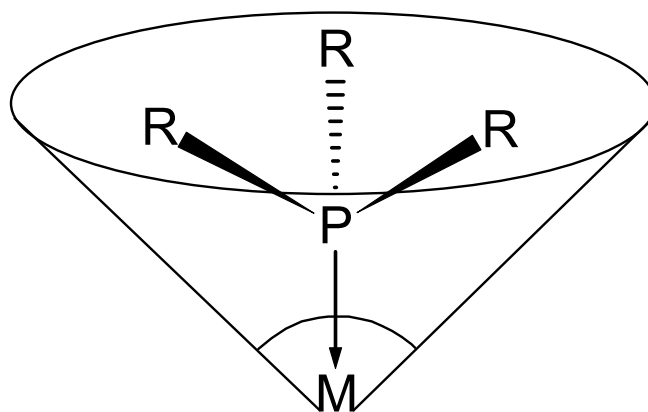
Tabulka 1: Vybrané struktury komplexních sloučenin

Obecně platí, že centrální kov bude s rostoucím atomovým poloměrem a vyšším oxidačním stavem tvořit komplexy s vyšším koordinačním číslem <sup>[3]</sup>. Přechodné kovy primárně tvoří komplexy s koordinačním číslem 4 a 6. Vlastnosti komplexů ovlivňují skupiny vázané na centrální kov M, a také ligandy koordinující se donor-akceptorovou vazbou. Když se zaměříme na ligandy, je možné je rozlišovat dle několika charakteristických vlastností. Dentátnost (vazebnost) ligandu (L) vychází z množství atomů, které interagují koordinační vazbou s kovem (M). Rozlišujeme je poté jako mono-(a), di-(b), tri-(c) a více dentátní ligandy.



Obrázek 2: Možnosti koordinujících se ligandů (L)

Dále můžeme uvažovat o sterické náročnosti. Prostorově objemný ligand (L) se nemusí vždy vhodně naorientovat vůči kovu (M), který může vázat další stericky náročnější skupiny. Metoda „kuželového úhlu“ pro určování sterického objemu využívající se například u terciárních fosfínů spočívá v určení úhlu, jenž je svírán mezi kovem M (špička kuželu) a vnějším okrajem, který představuje konec van der Waalsových poloměrů ligandu (L).



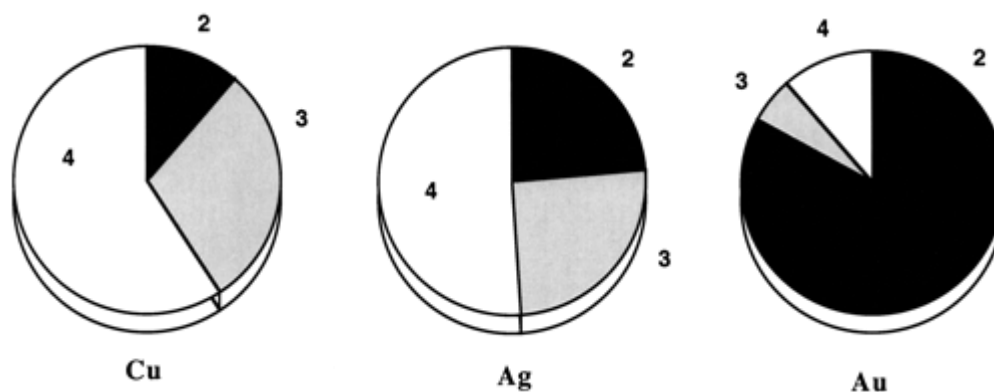
Obrázek 3: Prostorová náročnost ligandů (L)

Ligand (L) jakožto molekula nese jednu či více částí s volným elektronovým párem, díky kterým se může koordinovat na kov. Podle atomu/atomů, přes které dochází k vazebné interakci, můžeme kategorizovat ligandy.

## 2. Teoretická část

### 2.1. Prvky 11. skupiny

Prvky 11. skupiny označované též jako „mincovní kovy“ s obecnou elektronovou konfigurací  $xns^1 (x-1)d^{10}$  vykazují typické oxidační stavy 1, 2, 3. Menší zastoupení nalezneme v dalších oxidačních stavech jako ( $Au^{IV}$ ,  $Au^{VI}$ ,  $Au^{-1}$ ) [4,5]. Zajímavou kapitolou jsou koordinační sloučeniny prvků 11. skupiny v oxidačním stavu (+1), kdy máme prázdný  $s^0$ -orbital a zaplněné  $d^{10}$ -orbitaly. Obecně  $d^{10}$  komplexy 11. skupiny v oxidačním stavu (+1) vykazují koordinační číslo (K.Č.) 2-4. Asociační energie reakce a s ní spjaté K.Č. komplexů typu  $[MX_mL_n]^{(1-m)}$  ( $M = Cu, Ag, Au$ ;  $L = NH_3, PH_3$ ;  $X = Cl, Br, I$ ;  $m + n = 2-4$ ) závisí v podstatě na dvou věcech: energie interakce kov-ligand a deformační energie koordinační sféry centrálního kovu. Právě díky rozdílné deformační energii můžeme sledovat preference K.Č. pro kovy 11. skupiny [6].



Obrázek 4: Rozdělení koordinačních čísel prvků 11. skupiny

Koordinační číslo 2 je primárně spojeno s kovy 11. skupiny (a také rtuť  $\text{Hg}^{2+}$ ) v oxidačním stavu +1, což nám dává sféricky symetrický systém se zaplněnými d-orbitaly. Vyšší deformační energie  $\text{Au}(+1)$  vede k převážné tvorbě dikoordinujících struktur v porovnání s Ag a Cu (+1), které více tvoří tri a tetra koordinované komplexy. Sloučeniny stříbra v oxidačním stavu +1 a koordinačním číslem 2, například  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  byly charakterizovány, ovšem v tomto případě dochází k přechodu do stabilnější struktury s koordinačním číslem 4:  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_4]^+$  [7]. Koordinační číslo 3 [8] je nalezeno u přechodných kovů také jen vzácně. Amidové komplexy  $\text{Cu}^I$  s N a P ligandy patří k jedněm z mála známých sloučenin této kapitoly [9]. U koordinačního čísla 4 rozlišujeme tetraedrické a čtvercově planární struktury. Sterická náročnost, elektronová struktura a oxidační stav hrají roli v uspořádání ligandů na centrální atom.

Tetraedrické	Čtvercově planární
Stericky náročnější ligandy	Menší ligandy
Menší atomový poloměr	Větší atomový poloměr
Kov s konfigurací vzácného plynu ( $\text{Al}^{3+}$ , $\text{Be}^{2+}$ )	$d^8$ přechodné kovy
$d^0$ a $d^{10}$ přechodné kovy	
Nižší oxidační stavy	

Tabulka 2: Rozdělení struktur komplexů koordinačního čísla 4

Pro komplexy  $\text{Cu}^I$  s koordinačním číslem 4 převládají tetraedrické uspořádání, zatímco  $\text{Cu}^{II}$  tvoří čtvercově planární struktury [10]. Jsou známy i čtvercově planární konfigurace pro  $\text{Cu}^I$ , ovšem většinou se jedná o bi a více metalické systémy [11]. Koordinační číslo 5 je opět méně zastoupenou kategorií na poli chemie komplexů těchto prvků. Relativně nestabilní struktura, kdy se jedná o rovnováhu elektrických sil, které upřednostňují disproportionaci na čtyř a šesti koordinované komplexy a usměrňující kovalentní vazby, které tyto komplexy stabilizují. Komplexy 11. skupiny s tímto K.Č. nejsou typické, existují ovšem stabilní sloučeniny 5-ti koordinované mědi [12] v oxidačním stavu (+2). Koordinační číslo 6 tvoří největší část komplexních sloučenin přechodných kovů. Měď(+2) dokáže tvořit 6-ti koordinované [12] molekuly, u kterých ovšem hraje velkou roli sterická náročnost systému. I když existují komplexy vyšších koordinačních čísel pro kovy 11. skupiny [13], nejsou tak rozsáhlou kapitolou na poli chemie komplexů.

## 2.2. Koordinační chemie mědi

Komplexy zlata a stříbra, vedoucí ke sloučeninám využívaných v průmyslu (např. jako léčiva <sup>[14]</sup> či katalyzátory <sup>[15]</sup>) jsou zajímavou kapitolou koordinační chemie. Tato práce se ovšem primárně zaměří na komplexy mědi. Dle teorie tvrdých a měkkých kyselin/zásad (tvrdé kys./zás. mají menší poloměr částice a velkou polarizovatelnost, měkké naopak) považujeme  $\text{Cu}^n$  ( $n = 1, 2, 3$ ) za měkké až hraničně tvrdé kyseliny, kdy nám tvrdost roste společně s oxidačním číslem. Obecně lze tvrdit, že měď v nižším oxidačním stavu bude tvořit méně koordinované komplexy (K.Č. 2-4), zatímco vyšší oxidační stavy dokáží tvořit i 6-koordinované sloučeniny. Při zaměření na oxidační stav +1 bude měď preferovat ligandy, které mají charakter měkké báze. Moderní trendy v koordinační chemii mědi směřují ke komplexům koordinačního čísla 4 s vícedentátní  $\text{L-X} \rightarrow \text{M}$  koordinací ( $\text{X} = \text{N}, \text{P}, \text{O}$ ), které nacházejí využití jako katalyzátory <sup>[16]</sup>.

### 2.2.1. Tradiční ligandy v koordinační chemii mědi

BB-CP ligand **(1)** (2,2-Bis[2-oxy-6-methylpyridine]-4,4,6,6-bis[spiro(2,2-dioxy-1,1-bifeny)]cyklotrifosfazan), připraven dle literatury <sup>[17]</sup> slouží jako tertradentátní ligand s koordinací dvěma atomy kyslíku a dusíku ( $\text{L-O}_2\text{N}_2 \rightarrow \text{Cu}^{\text{I}}$ ). Na vzduchu nestálý ligand byl v inertní atmosféře rozpuštěn v ethanolu a v ekvimolárním poměru byla provedena reakce s  $\text{CuCl}$  za vzniku BB-CP- $\text{Cu}^{\text{I}}$  komplexu **(2)**.

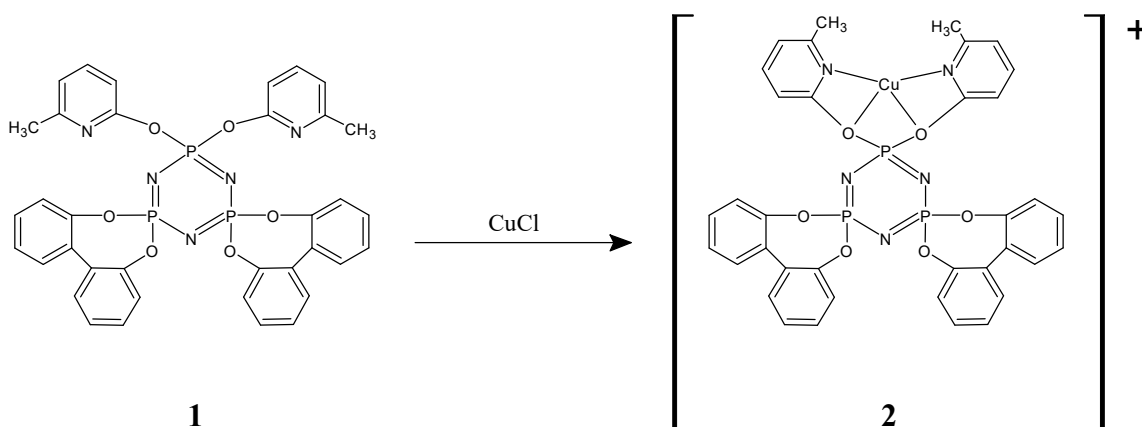


Schéma 1: Příprava BB-CP- $\text{Cu}^{\text{I}}$  (**2**) komplexu

Reakce probíhala za pokojové teploty pod inertní atmosférou argonu. Reakční směs byla poté odpařena na 1/3 objemu. Zelená sraženina byla izolována filtrací a přečištěna diethyletherem a vodou. Analýza vzniklého komplexu byla provedena hmotnostním spektrometrem.

Čtyř koordinovaný komplex <sup>[18]</sup> **(3)** mědi v oxidačním stavu (+1)  $[\text{Cu}(\text{Br-Pyim})(\text{POP})](\text{PF}_6)$  kde (Br-Pyim=1-(6-bromopyridin-2-yl)imidazol-3-benzyl-2-yliden), (POP = bis[2-

(diphenylphosphino)phenyl]ether) byl připraven dle literatury [19]. Na měď se váží dva bidentátní ligandy: (Br-Pyim) s koordinací karbénem (kapitola níže), dusíkem a dvěma fosfory. Na vzduchu stálý komplex byl charakterizován prvkovou analýzou, hmotnostní spektroskopií a NMR spektroskopií ( $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{13}\text{C}$ ).

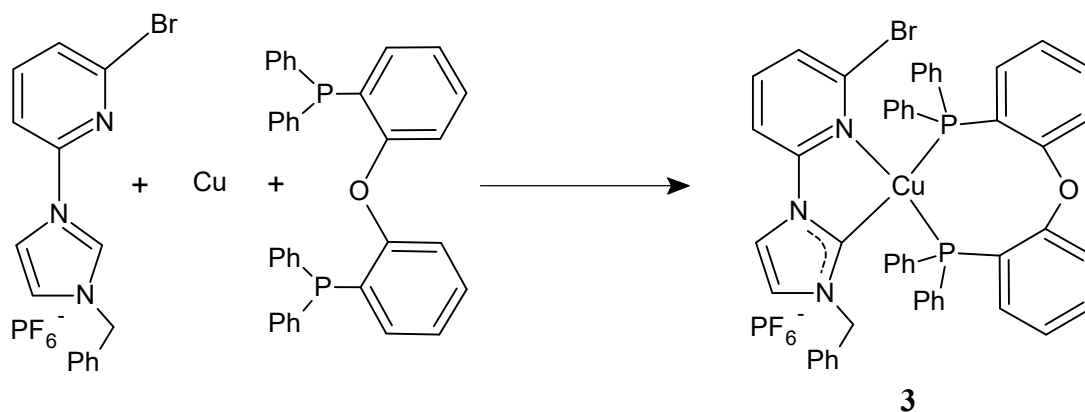
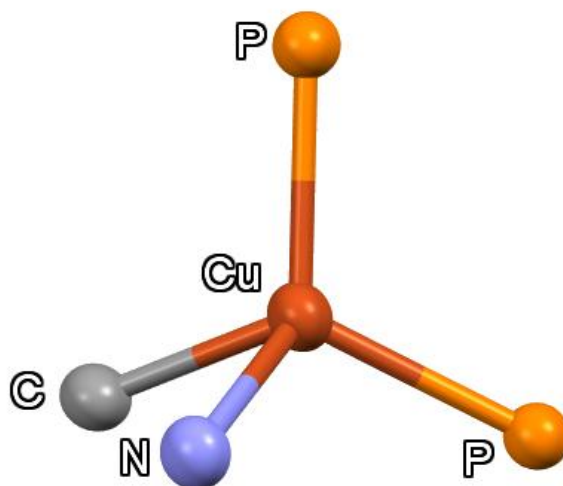


Schéma 2: Příprava  $[\text{Cu}(\text{Br-Pyim})(\text{POP})](\text{PF}_6)$  (**3**) komplexu

Krystaly byly získány volným odpařováním roztoku acetonu. Z krystalové struktury a hodnot vazebných úhlu můžeme pozorovat tetraedrické rozložení typické pro sloučeniny mědi.



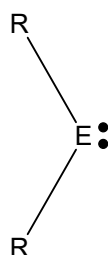
Obrázek 5: Tetraedrická struktura atomu mědi sloučeniny (**3**)

Sloučenina (**3**) našla uplatnění při výrobě N-arylpirazolů [18], které jsou využívány jako agrochemické a farmaceutické [20] produkty. Komplexy mědi schopné katalýzy nahrazují dosud používané drahé kovy jako například palladium či platinu. Na komplexu (**3**) pozorujeme

interakci  $\text{Cu}^I$  s prvkem 14. skupiny v nižším oxidačním stavu (v našem případě  $\text{C}^{2+}$ ). Když se zaměříme na tento typ sloučenin, sledujeme změnu vlastností společně se změnou atomu, jenž koordinuje kov M.

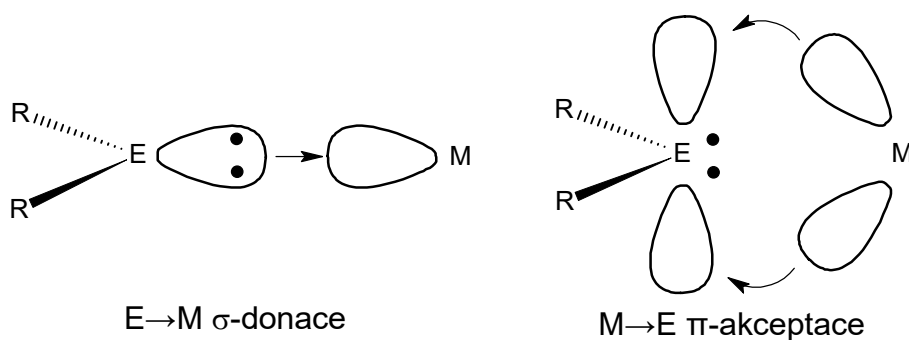
### 2.2.2. Tetrylény jako ligandy pro koordinační sloučeniny mědi

Elektronová konfigurace prvků čtrnácté skupiny obecně  $ns^2 np^2$  vykazuje typický oxidační stav +4, kde stabilita klesá ve skupině s rostoucím protonovým číslem od uhlíku až k olovu ( $\text{C}^{4+} > \text{Si}^{4+} > \text{Ge}^{4+} > \text{Sn}^{4+} > \text{Pb}^{4+}$ ). Karbény a jeho těžší analogy, označovány jako tetrylény <sup>[21]</sup>, jsou ovšem sloučeniny, kdy centrální prvek E (E=C, Si, Ge, Sn, Pb) vykazuje oxidační stav +2.



Obrázek 6: Volný elektronový pár tetrylénu (E) v oxidačním stavu (+2)

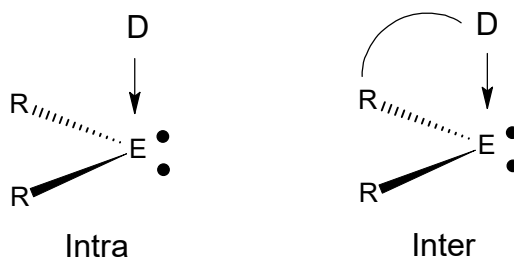
Volný elektronový pár a vakantní orbital způsobuje reaktivitu podobnou komplexům nepřechodných kovů. Ve většině případů můžeme očekávat, že karbén/tetrylén bude  $\sigma$ -donor ligandem s variabilním  $\pi$ -akceptorním charakterem.



Obrázek 7: Donační a akceptorní vlastnosti tetrylénu

Volné orbitály také umožňují stabilizaci volným elektronovým párem z atomu D na prvek 14. skupiny E, a to inter či intramolekulárně, což vede ke stabilizaci systému. Kineticky inertní a většinou polydentátní skupiny zaplňující koordinační místa na centrálním atomu mají ovšem vliv na reaktivitu <sup>[22]</sup>. Z energetických rozdílů HOMO-LUMO hladin tetrylénových komplexů dokážeme předpovídat reaktivitu. Nízké rozdíly energetických hladin vedou k vyšší reaktivitě,

ale většinou také i nestabilitě komplexu, zatímco komplexy s vyšším rozdílem hladin jsou méně aktivní, ale zato stabilnější vůči rozpadu.



Obrázek 8: Možnost inter/intramolekulární stabilizace tetrylénu

Ve skupině se sestupně snižuje s-charakter elektronového páru na centru karbenu a jeho analogů, které se účastní vazebné interakce. Můžeme tak sledovat změnu donace či akceptance elektronového páru. Ligandy typu L donují 2 elektrony na centrum kovu, zatímco Z ligandy 2 elektrony přijmou [23].

### 2.2.3. Karbény

Samotná existence prvků 14. skupiny v oxidačním stavu +2 byla známa již déle, ovšem izolace těchto sloučenin typu  $R_2E$  ( $E = C^{2+}, Si^{2+}, Ge^{2+}, Sn^{2+}, Pb^{2+}$ ) je až záležitostí poslední dekády minulého století. Karbén 1,3-di-1-adamantylimidazol-2-yliden (**4**) [24] byl dostatečně stabilní (v inertní atmosféře bez přítomnosti kyslíku a vlhkosti), což umožnilo charakterizaci této sloučeniny.

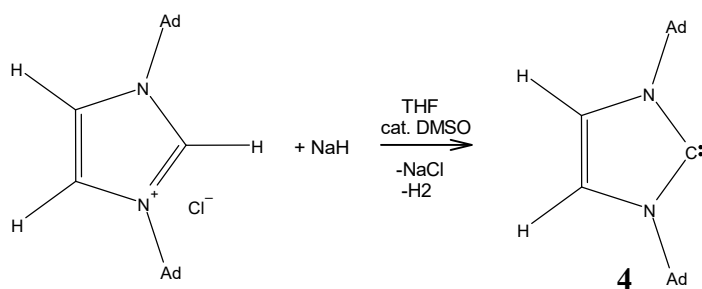
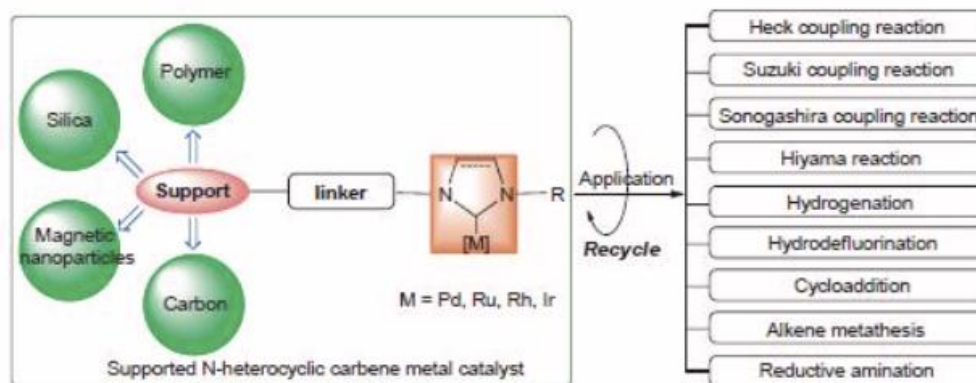


Schéma 3: První karbén

Objev nové skupiny sloučenin, známé silným  $\sigma$ -donačním a přiměřeným  $\pi$ -akceptorním charakterem, vedl k vývoji karbénových sloučenin [25] typu  $NHC \rightarrow M$  ( $NHC = N$ -heterocyklický karbén), které našly uplatnění v mnoha odvětvích organické chemie.



Obrázek 9: Využití NHC → M sloučenin

Komplexy typu  $[\text{Cu}(\text{X})(\text{NHC})]$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) s variabilním NHC ligandem se ukázaly jako vhodné katalyzátory pro hydrosilylace, redukce karbonylovým sloučenin, cykloadice alkinů a azidů <sup>[26]</sup>. Reakce volného karbenu s  $\text{CuX}$  či použití báze vede ke vzniku dvoukoordinovaným komplexům mědi.

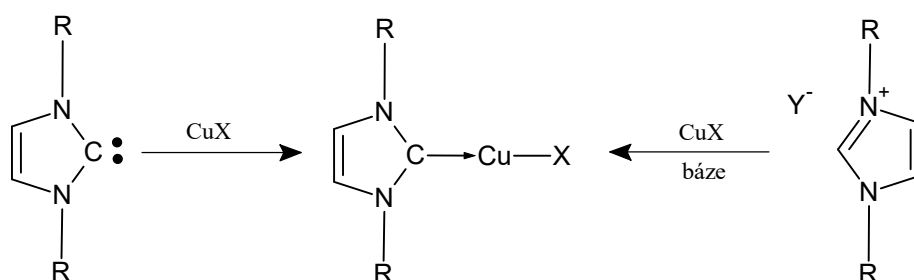


Schéma 4: Příprava NHC → Cu sloučenin

Příkladem takové sloučeniny je komplex (5)  $[\text{CuCl}(\text{iPr})]$  kde (iPr = 1,3-bis(2,6-diisopropylfenyl)imidazol-2-ylidene. Dle literatury <sup>[27]</sup> reakcí soli imidazolu s  $\text{CuCl}$  v prostředí slabé báze  $\text{K}_2\text{CO}_3$  vzniká  $[\text{CuCl}(\text{iPr})]$ .

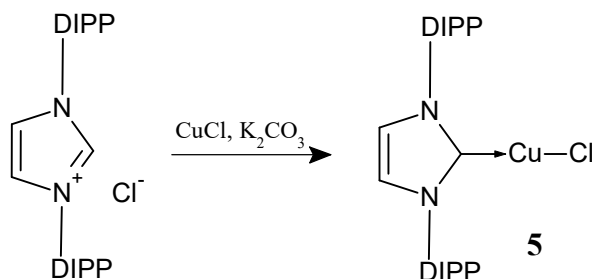
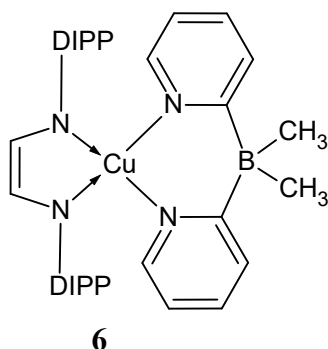


Schéma 5: Příprava  $[\text{CuCl}(\text{iPr})]$  (5)

Využití našly NHC→Cu komplexy i v materiálové chemii. Reakcí komplexu (5) s  $(\text{Na}(\text{py}_2\text{BMe}_2))$  ( $\text{py}$  = pyridyl) v THF vzniká tři koordinovaný monomerní komplex (6)  $[(\text{NHC})\text{Cu}(\text{py}_2\text{BMe}_2)]$  využívaný pro své luminescentní vlastnosti [28].



Obrázek 10: Struktura luminescentního  $[(\text{NHC})\text{Cu}(\text{py}_2\text{BMe}_2)]$  (6)

#### 2.2.4. Silylény

Rozdílný atomový poloměr, elektronegativita a polarizovatelnost atomů ve skupině vede k odlišným vlastnostem v závislosti na prvku 14. skupiny. Vaznost tetrylénů oproti karbénům spočívá ve snížené  $sp$ -hybridizaci a zvýšeném rozdílu energetických hladin HOMO-LUMO, a to s rostoucím protonovým číslem [21]. Silylény, jakožto první ze skupiny tetrylénů, jsou široce zkoumanou kapitolou jako ligandy pro přechodné kovy. Silným  $\sigma$ -donačním charakterem křemíku s variabilní strukturou silylénu dostáváme exkluzivní koordinační prostředí kolem kovů 11. skupiny. V moderní době byly vyvinuty N-heterocyklické silylény (NHSi) ligující kovy 11. skupiny, které ukázaly potenciál v katalýze, např.  $\text{CuAAC}$  [29] (mědi katalyzovaná azid-alkyn cykloadice), glykosidace či vícekomponentní coupling [30].

První látka tohoto typu byla připravena již v roce 2003 [31]. Reakcí silylénu  $\text{Si}[(\text{NCH}_2\text{tBu})_2\text{C}_6\text{H}_4-1,2]$  (dále SiNN) s  $[\text{CuI}(\text{PPh}_3)_3]$  ve stechiometrické poměru 1:1,5 vznikl komplex (7)  $[\text{CuI}(\text{PPh}_3)_2(\text{SiNN})]$ .

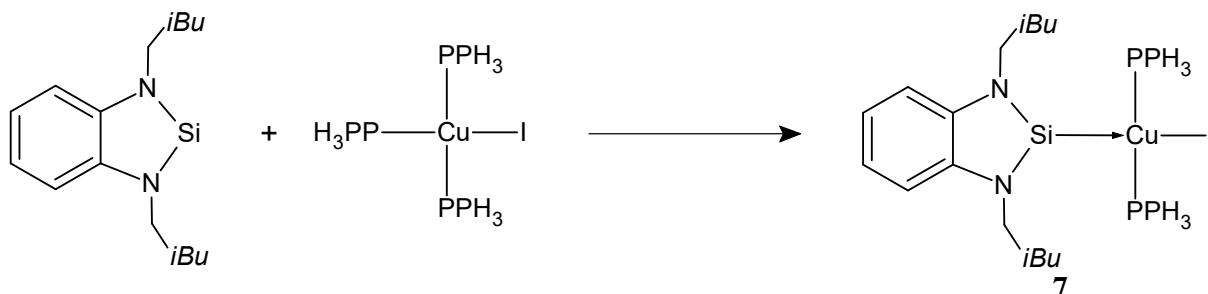


Schéma 6: Příprava  $[\text{CuI}(\text{PPh}_3)_2(\text{SiNN})]$  (7)

SiNN je možné využít i pro komplexy jiných přechodných kovů. Komplexy  $[\text{MX}_n(\text{SiNN})_y]$  ( $\text{M} = \text{Ni}, \text{Pt}, \text{Pd}$ ;  $\text{X} = \text{Cl}, \text{I}, \text{PPh}_3$ ) charakterizovány společně v sérii s Cu komplexem.

V moderní době jsme schopni tvořit stejné N-heterocyklické ligandy s rozdílným atomem 14. skupiny v oxidačním stavu +2. Ligandy  $[\text{PhC}(\text{NtBu})_2\text{EN}(\text{SiMe}_3)_2]$  ( $\text{E} = \text{Si}, \text{Ge}$ ) byly připraveny dle návodu <sup>[32]</sup> a následně byla provedena reakce vedoucí k dimerním  $[\text{PhC}(\text{NtBu})_2\text{EN}(\text{SiMe}_3)_2]_2\text{Cu}_2\text{X}_2$  ( $\text{X} = \text{I}, \text{Br}$ ) (viz. schéma 7).

$\text{E} = \text{Si}, \text{X} = \text{I}$ ( <b>8</b> )	$\text{E} = \text{Si}, \text{X} = \text{Br}$ ( <b>9</b> )
$\text{E} = \text{Ge}, \text{X} = \text{I}$ ( <b>10</b> )	$\text{E} = \text{Ge}, \text{X} = \text{Br}$ ( <b>11</b> )

Tabulka 3: Kombinace tetrylénu (E) s halogenidem (X) pro sloučeniny (**8-11**)

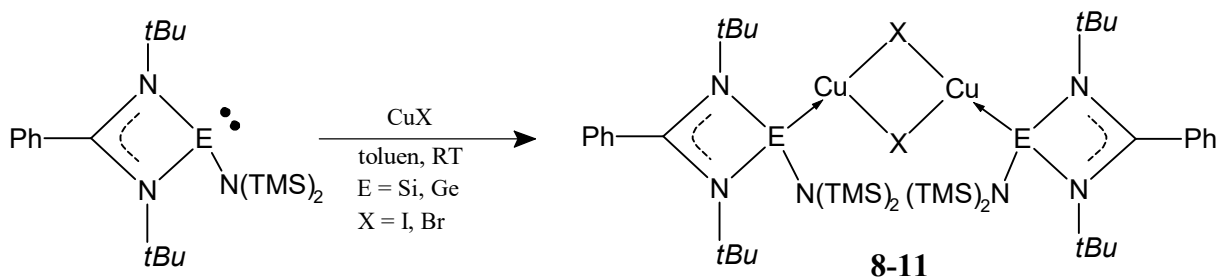


Schéma 7: Příprava sloučenin (**8-11**)

Tvorba tetrylénových komplexů umožňuje porovnání katalytické aktivity, stability a reaktivity. Komplexy (**8-10**) se ukázaly jako vhodné katalyzátory pro AAA (aldehyd-alkyn-amin) a KAA (keton-alkyn-amin) reakce <sup>[30]</sup>.

### 2.3. Germylény

Po vzoru karbénů a silylénů, které se ukázaly jako vhodné katalyzátory organických syntéz, se v posledních letech zaměřuje výzkum na další prvky 14. skupiny. Sloučeniny germánia v oxidačním stavu +2 se ukázaly jako vhodné ligandy pro  $\text{Cu}^{\text{I}}$ , neboť působí více jako měkké Lewisovy báze v porovnání s předešlými tetrylény. Vybrané  $\text{Ge}^{2+}$  ligandy a jejich komplexy jsou stále neprozkoumanou kapitolou koordinační chemie s potencionálním využitím v mnoha odvětvích. Na vybraných příkladech typických germylénových ligandů pozorujeme trendy v dávnější, ale ovšem i v moderní koordinační chemii.

Komplex  $[\text{Ge}(\text{CuI})\{\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{C}(\text{Ph})\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{C}_5\text{H}_4\text{N}-2)\}\text{Cl}]_4$  (**13**) byl jedním z prvních více prozkoumaných  $\text{Ge}(\text{II}) \rightarrow \text{Cu}(\text{I})$  aduktů <sup>[33]</sup>. Výchozí  $[\text{Ge}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{C}(\text{Ph})\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{C}_5\text{H}_4\text{N}-2)\}\text{Cl}]$  (**12**), připraven dle literatury <sup>[34]</sup>, byl rozpuštěn v THF a přidán ke sraženině  $\text{CuI}$  v THF za teploty  $0^\circ\text{C}$ . Reakční směs byla postupně přivedena na RT a reakce následně probíhala 18h. Žlutý produkt byl odfiltrován a promyt  $\text{Et}_2\text{O}$ . Analýza byla provedena NMR spektroskopií.

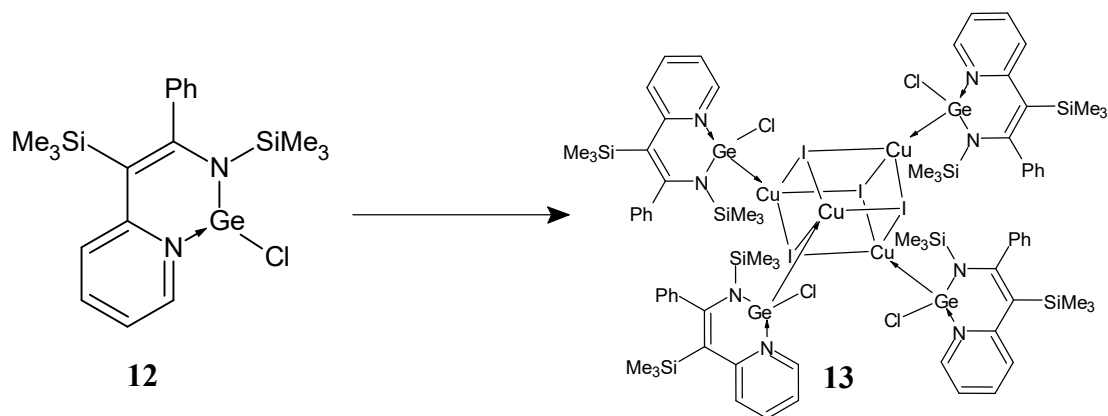


Schéma 8: Příprava komplexu  $[\text{Ge}(\text{CuI})\{\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{C}(\text{Ph})\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{C}_5\text{H}_4\text{N}-2)\}\text{Cl}]_4$  (**13**)

Ligand  $[\text{Ge}(\text{NMe}_3)_2(\text{CH})_2]$  (**14**) byl připraven dle literatury <sup>[35]</sup> a následnou reakcí dvou ekvivalentů s dimerním  $[(\text{BDI})\text{Cu}]_2$  ( $\text{BDI} = [\{\text{N}(2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{C}(\text{Me})\}_2\text{CH}]$ ) v THF okamžitě vzniká světle žlutá sraženina. Separace byla provedena filtrací a následovala krystalizace z  $\text{Et}_2\text{O}$ . Analýza vzniklého komplexu  $[(\text{BDI})\text{Cu}-\text{Ge}[\text{N}(\text{NMe}_3)_2(\text{CH})_2]$  (**15**) <sup>[36]</sup> byla provedena UV-VIS a NMR spektroskopii. Obdobně s  $[(\text{BDI})\text{Cu}]_2$  komplexem reaguje i alifatický ligand  $\text{Ge}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  (**16**). Reakce byla provedena v sérii s ligandem (**14**) za stejných podmínek. Oranžový komplex  $[(\text{BDI})\text{Cu}-\text{Ge}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$  (**17**) nebylo ovšem možné přechistit krystalizací kvůli vysoké rozpustnosti v organických solventech. Pro NMR analýzu nebyl obdržen analyticky čistý vzorek.

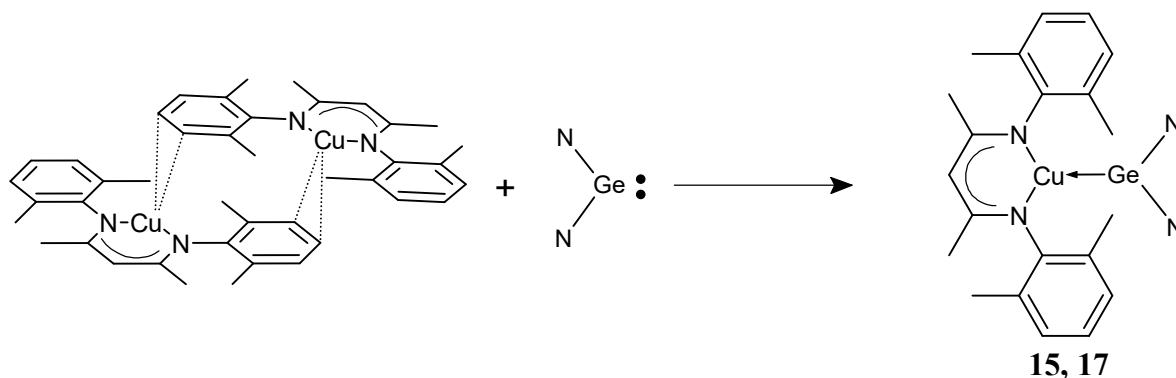
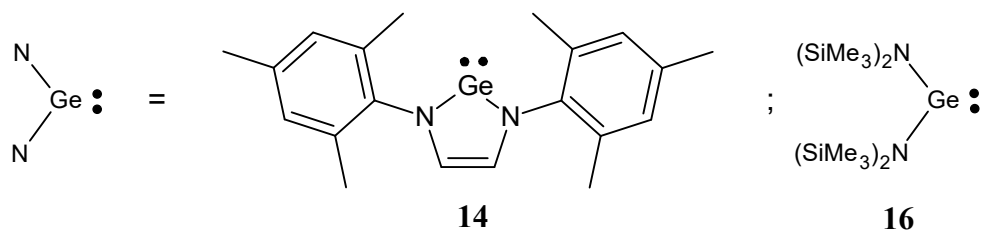


Schéma 9: Příprava komplexu (**15**, **17**)



Obrázek 11: Ligandy (**14**, **16**)

2,2'-bis(di-*isopropyl*fosfanylmethyl)-5,5'-dimethyldipyrromethan-1,1'-diylgermanium(II), (Ge(pyrm*PiPr*<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CMe<sub>2</sub>) (**18**) byl připraven dle literatury [37]. Reakce pincerového ligandu s CuCl<sub>2</sub> provedena ve stechiometrickém poměru 1:1 v THF za laboratorní teploty vede k reakční směsi od sebe nedělitelných produktů. Úpravou stechiometrie na 3:2 (**18** : CuCl<sub>2</sub>) vzniká komplex mědi [Cu<sub>2</sub>{μ-κ<sup>3</sup>*P,Ge,P*-GeCl(pyrm*PiPr*<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cme<sub>2</sub>}<sub>2</sub>] (**19**) [38]. Analýza byla provedena NMR a XRD metodou. Při reakci došlo k neočekávané oxidaci Ge<sup>II</sup>→Ge<sup>IV</sup> a redukci Cu<sup>II</sup>→Cu<sup>I</sup>.

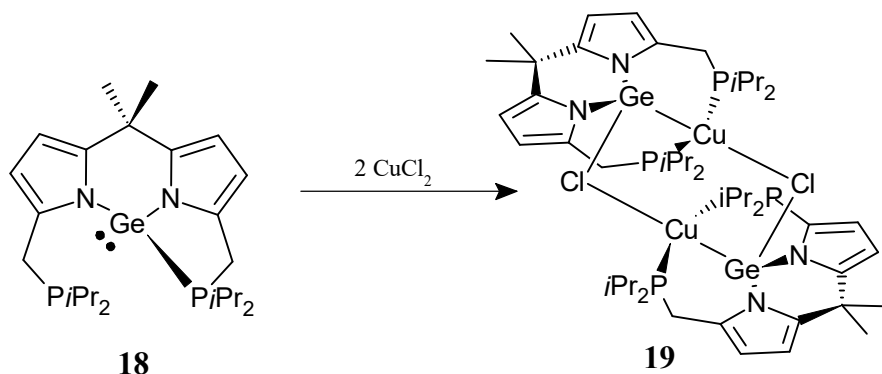


Schéma 10: Příprava [Cu<sub>2</sub>{μ-κ<sup>3</sup>*P,Ge,P*-GeCl(pyrm*PiPr*<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cme<sub>2</sub>}<sub>2</sub>] (**19**)

β-diketimino germanatý alkoxid [(BDI)GeO<sup>*t*</sup>Bu] připravený dle literatury [39] reaguje s jodidem měďným v THF za tvorby Ge(II)-Cu(I) aduktu [Cu(BDIGeO<sup>*t*</sup>Bu)I]<sub>2</sub> (**20**) [40].

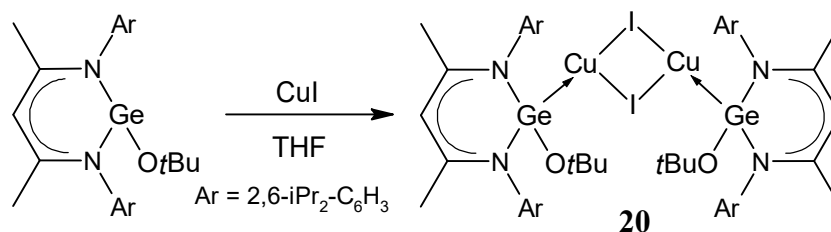


Schéma 11: Příprava [Cu(BDIGeO<sup>*t*</sup>Bu)I]<sub>2</sub> (**20**)

Analýzou vazebných interakcí na germanatém centru, jsme zjistili délky vazeb Ge-Cu (2,3341Å), Ge-O (1,781Å) a Ge-N (1,964Å). Lze usuzovat, že dochází k tvorbě parciálního kladného náboje na Ge donací elektronů do volného s orbitalu Cu(I).

Výchozí ligand L(Cl)Ge (L = 2-Et<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>-4,6-<sup>*t*</sup>Bu<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>) (**21**) byl připraven dle literatury [41]. Ekvimolární reakcí s CuCl nebo (CuI)<sub>4</sub>·(SMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub> vznikají dimerní komplexy {[L(Cl)Ge]Cu(X)}<sub>2</sub> (X = Cl (**22**), I (**23**)).

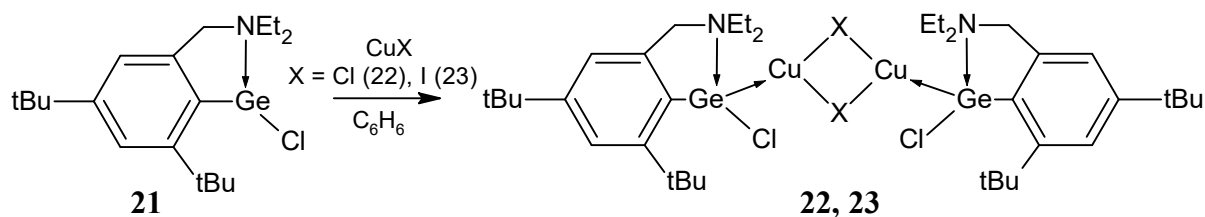


Schéma 12: Příprava komplexů  $\{[\text{L}(\text{Cl})\text{Ge}]\text{Cu}(\text{X})\}_2$  (**22**, **23**)

Úpravou stechiometrie reakce vedoucí ke komplexu (**23**) na molární poměr 2: 1 (ligandu (**21**) vůči CuI) izolujeme monomerní komplex  $[\text{L}(\text{Cl})\text{Ge}]_2\text{CuI}$  (**24**)<sup>[42]</sup>. Přidáním jednoho ekvivalentu výchozího ligandu (**21**) ke komplexu (**23**) opět získáváme monomerní komplex (**24**). Lze tvrdit, že reakcí vzniká nejprve dimerní struktura, která dále v nadbytku výchozího ligandu přechází na monomerní uspořádání.

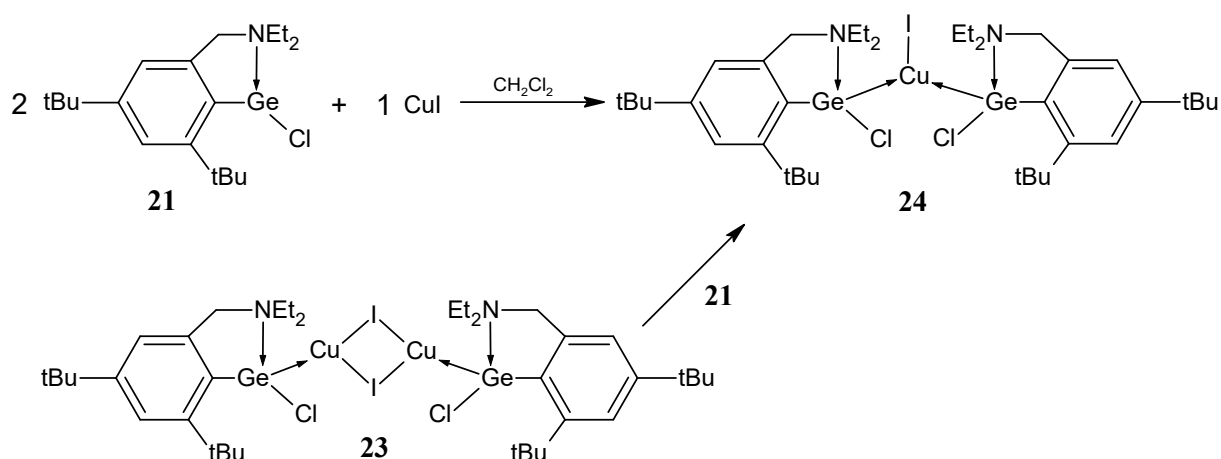


Schéma 13: Možnosti přípravy monomerního komplexu  $[\text{L}(\text{Cl})\text{Ge}]_2\text{CuI}$  (**24**)

Germylén-měďné komplexy, ligované germylénem (**21**) patří do méně zastoupené kategorie ligandů charakteristickými vazbou uhlík-germánium, vykazují potencionální charakter jako katalyzátory polymeračních reakcí.

Výchozí ligand  $[(i\text{-Bu})_2\text{ATI}\text{GeCl}]$  (ATI = aminotroponiminát) (**25**) byl připraven dle literatury<sup>[43]</sup>. Reakcí (**25**) s CuI za různých stechiometrických poměrů v THF či  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  dochází k tvorbě nerozpustných pevných látek (předpokládaná polymerizace<sup>[44]</sup>). Za použití polárnějšího rozpouštědla s větší schopností koordinace ovšem vznikají již rozpustné produkty.

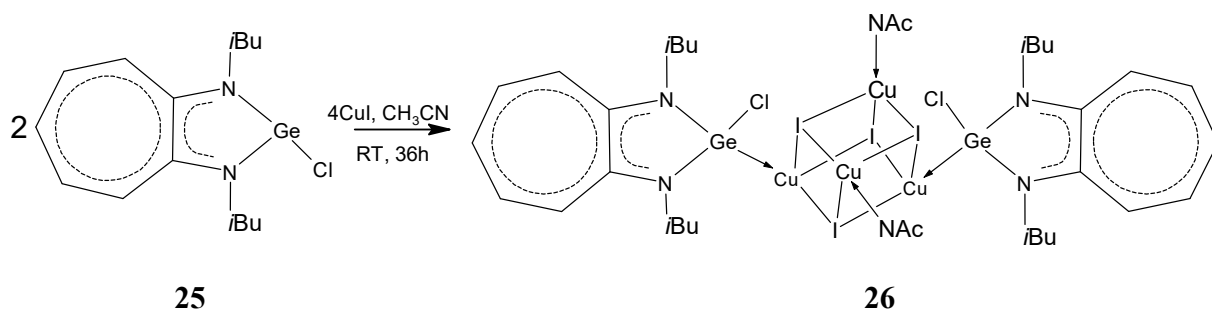


Schéma 14: Příprava kubického komplexu  $[\{(i\text{-Bu})_2\text{ATIGeCl}\}_2(\text{Cu}_4\text{I}_4)(\text{CH}_3\text{CN})_2]$  (**26**)

Reakcí (**25**) ve stechiometrickém poměru 2:4 s CuI vzniká komplex  $[\{(i\text{-Bu})_2\text{ATIGeCl}\}_2(\text{Cu}_4\text{I}_4)(\text{CH}_3\text{CN})_2]$  (**26**), kde kubická struktura  $\text{Cu}_4\text{I}_4$  je stabilizována dvěma germylénovými ligandy (**25**) a dvěma acetonitrily <sup>[44]</sup>. Žlutý prášek je rozpustný v polárních organických rozpouštědlech (dichlormethan, chloroform, acetonitril).

Reakce (**25**) s CuI byla následně provedena s a) ekvimolárním množstvím pyridinu, b) nadbytkem pyridinu. Varianta a) vedla k tvorbě komplexu  $[\{(i\text{-Bu})_2\text{ATIGeCl}\}_2(\text{Cu}_2\text{I}_2)(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$  (**27**) s dimerním  $\text{Cu}_2\text{I}_2$  centrem. Varianta b) v nadbytku ovšem tvoří monomerní komplex  $[\{(i\text{-Bu})_2\text{ATIGeCl}\}(\text{CuI})(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$  (**28**), kde CuI je stabilizováno dvěma pyridiny <sup>[44]</sup>.

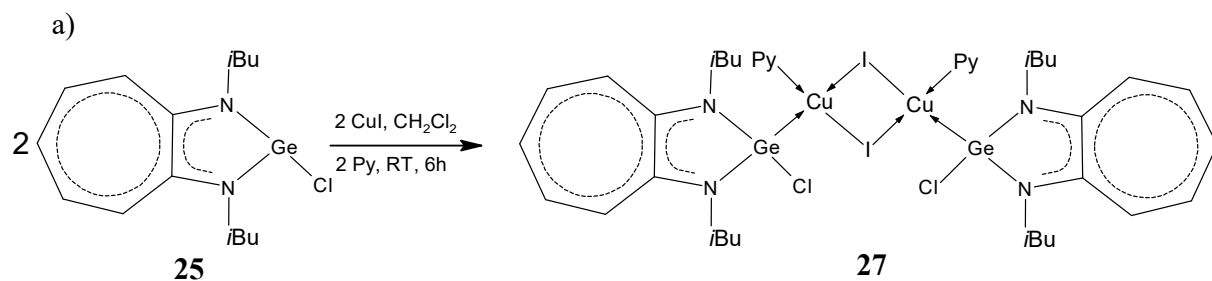


Schéma 15: Reakce (**25**) s CuI varianta a)

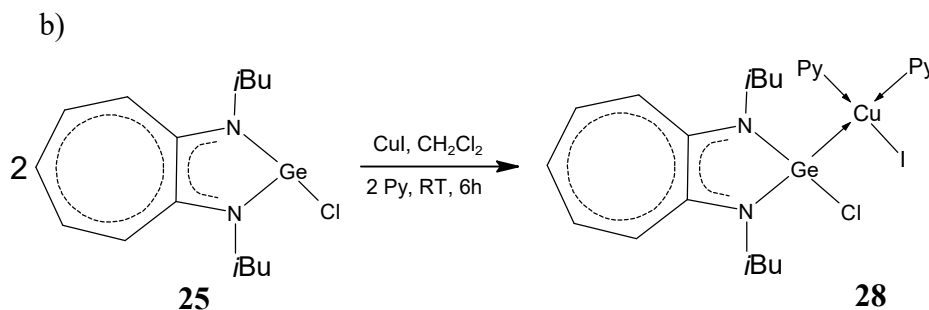


Schéma 16: Reakce (**25**) s CuI varianta b)

Finálně byla provedena konverze komplexu (26) na komplexy (27) a (28) a také vzájemná zpětná přeměna mezi komplexy (27) a (28).

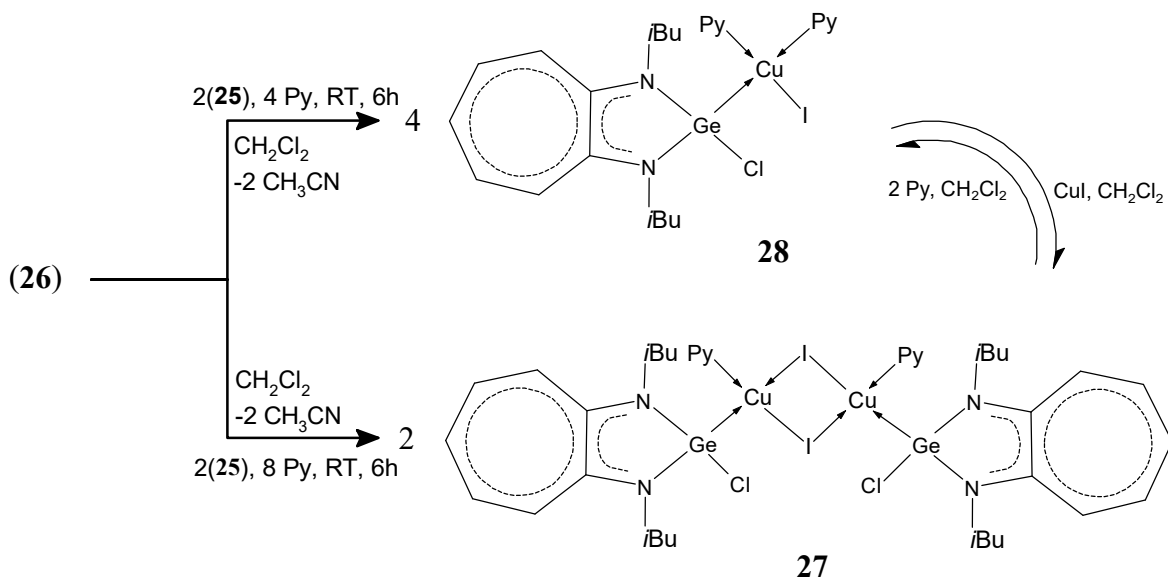


Schéma 17: Konverze monomerního komplexu (28) a dimerního komplexu (27)

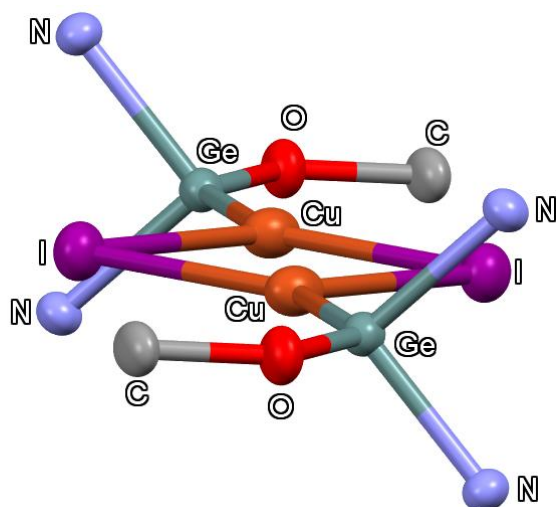
Interakce germylénového ligandu (obecně LGe) s  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{X}$  dává vzniknout několika strukturám závislým na skupině X vázající se na měď a typu germylénu. U  $\text{Cu}^{\text{I}}$  převažují monomerní (I, II), dimerní (III) a kubické (IV) uspořádání.

(I)	(II)
(III)	(IV)

Tabulka 4: Vybrané struktury LMX komplexů

Příkladem dimerní struktury je komplex (20). Krystaly byly získány z nasyceného toluenového roztoku při teplotě  $-27^{\circ}\text{C}$  po měsíci a půl, analýza byla provedena XRT metodou. Koordinační

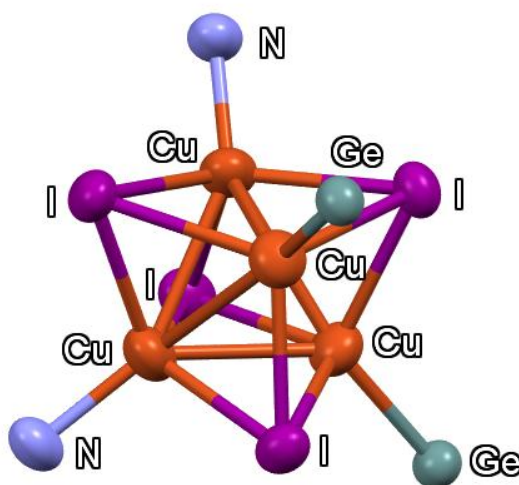
číslo III u obou atomů germánia tvoří trigonálně planární strukturu, ve které atomy germánia, kyslíku, uhlíku (vázaného na kyslík), mědi a jodu leží v rovině <sup>[40]</sup>.



Obrázek 12: Planární struktura jádra komplexu (20)

Některé germylénové ligandy jsou schopné tvořit jak dimerní tak i monomerní komplexy. Z porovnání délky vazeb monomerních a dimerních komplexů (23 a 24) totožného germanatého ligandu (21) lze konstatovat, že monomery ligandu tvoří delší koordinační interakce  $\text{Ge} \rightarrow \text{Cu}$  <sup>[42]</sup>.

Příkladem kubické struktury je komplex (26). Nejedná se ovšem o dokonalou krychli, struktura je deformována působením rozdílných ligandů na centrální  $\text{Cu}_4\text{I}_4$ . Prostorově objemné centrum komplexu bylo charakterizováno XRT metodou.



Obrázek 13: Kubická struktura jádra komplexu (26)

Výchozí ligand (**25**) tvoří monomerní (**28**), dimerní (**27**) a kubické (**26**) komplexy, ve kterých můžeme porovnat délky vazeb. Délka vazby Ge-Cu se u sloučenin (**27**) 2,341 Å a (**26**) 2,345 Å téměř shoduje. Monomerní komplex (**28**) tvoří interakci Ge-Cu kratší a to 2,308 Å [44].

## 2.4. Aplikace germylén-měďných komplexů

Sloučeniny Cu(I) jsou významnými katalyzátory v takzvané „click“ chemii. Podstatou je účinnost, jednoduchost a selektivita daných reakcí. Komplexy vhodné pro CuAAC reakce (mědí katalyzované azid-alkyn cykloadice) jsou široce využívány v syntéze peptidů, nukleotidů, malých molekul, supramolekulárních struktur a polymerů [45]. Příkladem takového katalyzátoru je komplex (**28**), který se účastnil cykloadiční regioselektivní reakce. Reakce benzyl-azidu s fenylacetylenem v různé stechiometrii katalyzovaná 5mol% toluenovým roztokem sloučeniny (**28**) přinesla kvantitativní přeměnu. Výsledné konverze různě substituovaných reaktantů byla rozebrána v literatuře [46].

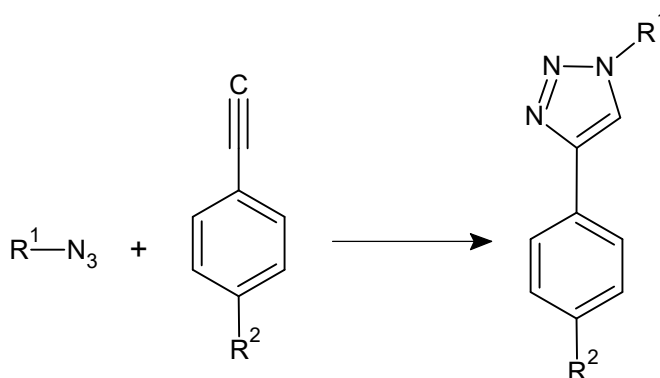


Schéma 18: Reakce R substituovaných benzyl-azidů s fenylacetyly katalyzované sloučeninou (**28**)

Komplexy přechodných kovů se ukázaly jako vhodné katalyzátory pro CuAAC reakce. Následně byla zkoumána využitelnost pro C-S couplingové (spojovací) reakce. Tyto reakce jsou nezbytnou součástí přípravy organických sloučenin s biologickou, farmaceutickou a materiálovou aplikací [47, 48, 49]. Katalytické systémy založené na přechodných kovech např. Pd, Ni, Ag, Au, Co byly využívány pro C-S couplingy. Měď ovšem upoutává pozornost díky své nízké ceně v porovnání s dalšími kovy a také snadnou dostupností.

Komplex (**28**) byl zkoumán pro katalytickou aktivitu C-S coupling reakcí [46]. Reakce jodobenzenu s thiofenolem byla provedena za různých podmínek (báze: KOH,  $K_2CO_3$ ,  $Cs_2CO_3$ , KOtBu, pyridin a triethylamin; rozpouštědla: 1,4-dioxan, tetrahydrofuran a acetonitril). Výsledky byly zaznamenány v literatuře [46]. Použitím KOtBu jako báze při 110°C v dioxanu získáváme nejlepší konverzi 95%.



Schéma 19: C-S coupling reakce katalyzovaná komplexem (28)

Za těchto podmínek byla následně provedena série reakcí různých aryl jodidů a thiolů za použití téhož katalyzátoru. Byla pozorována konverze 95% a více, ovšem při použití aryl halogenidů (chloro, bromo, fluoro), reakce vedla k difenyldisulfidům místo očekávaných sulfánů.



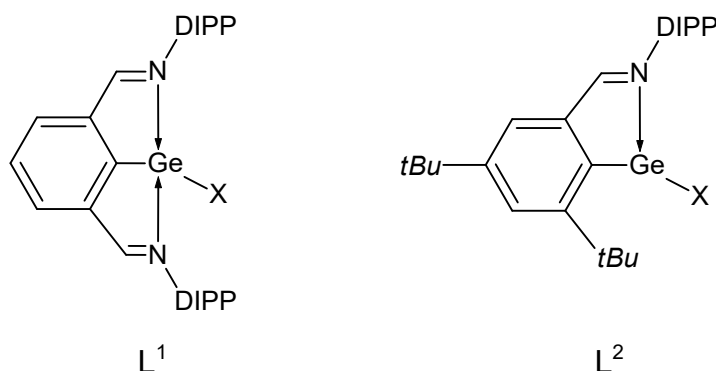
Schéma 20: Coupling reakce aryl jodidů s thioley

Bylo prokázáno, že germylén-měďné komplexy se ukázaly jako vhodné katalyzátory pro a) CuAAC reakce, b) C-S couplingy. Zajímavá je pozorovaná účinnost těchto katalyzátorů při reakcích různých substrátů.

## 2.5. Cíle a záměry

Tato práce pojednává o vlivu ligandu a polární skupiny na elektronovou bohatost germylénu a na následnou koordinaci těchto sloučenin k CuI. Cílem této práce je také zjistit, zda připravené germylény preferují monomerní, dimerní či kubickou strukturu.

V návaznosti na to byly připraveny 2 germylénové ligandy lišící se intramolekulární N-koordinací a polární skupinou X. Zatímco první typ L<sup>1</sup> obsahuje NCN-chelatující ligand a 2 N→Ge←N intramolekulární iminové koordinace, druhý typ L<sup>2</sup> obsahuje CN-chelatující ligand s pouze jednou N→Ge koordinací.



Obrázek 14: Germylénové ligandy L<sup>1</sup> a L<sup>2</sup>

V obou případech bude také studován vliv polární skupiny X (X = Cl, OEt, OtBu). Z připravených sloučenin byly provedeny reakce s CuI.

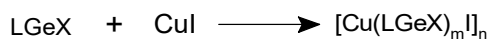


Schéma 21: Obecná příprava germylén-měďných komplexů

Veškeré syntézy a následné studium reaktivity kromě prvotní přípravy výchozích ligandů  $L^1$  a  $L^2$  byly provedeny pod inertní atmosférou argonu s využitím techniky Schlenkových baněk.

## 3. Experimentální část

### 3.1. Vyhodnocovací metody

#### NMR Spektroskopie

$^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR spektra studovaných sloučenin byla měřena na přístroji Bruker Avance 400 a 500 v deuterovaných rozpouštědlech ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , THF-d8). Všechny  $^1\text{H}$  chemické posuny byly kalibrovány na reziduální signál,  $\text{C}_6\text{D}_6$  ( $\delta = 7.18$  ppm) a THF-d8 ( $\delta = 1.72$  ppm). Totéž platí pro hodnoty  $^{13}\text{C}$  NMR chemických posunů, které byly vztaženy vůči deuterovaným rozpouštědlům  $\text{C}_6\text{D}_6$  ( $\delta = 128.29$  ppm) a THF-d8 ( $\delta = 67.21$  ppm). Roztoky byly měřeny v 5 mm kyvetách. Měření a vyhodnocení NMR spekter pro charakterizaci sloučenin bylo provedeno vedoucím práce.

#### 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). Při upřesňování pomocí softwaru SHELXL97 ( $F^2$  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  $\text{Hiso}(\text{H}) = 1.2$  Ueq pro arylové skupiny a  $\text{Hiso}(\text{H}) = 1.5$  pro alifatické skupiny. Korekce na absorpci byly provedeny za použití Gaussovské integrace z tvaru krystalu.

Veškeré chemikálie využité v této práci pocházejí ze zásob katedry. Rozpouštědla pro syntézu sloučenin byla sušena pomocí zařízení PureSolv MD 7 (Innovative Technology) a následně skladována nad sušenými molekulovými sítý.

## 3.2. Příprava výchozích ligandů

### 3.2.1. Příprava ligandu $L^1(Cl)Ge$

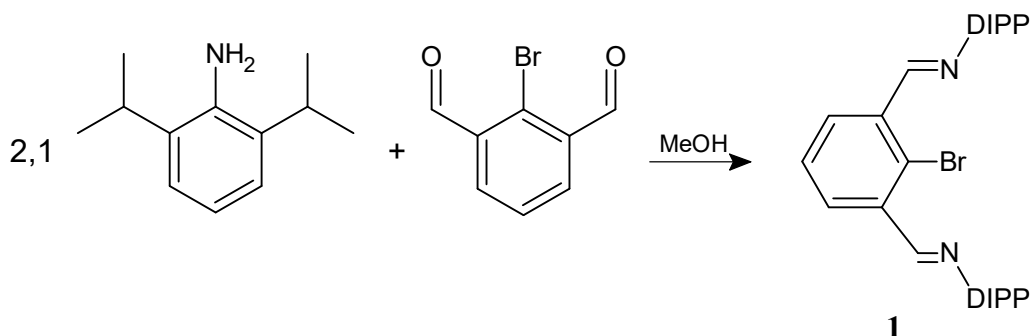


Schéma 22: Příprava  $L^1Br$  (**1**)

Výchozí ligand  $L^1(Cl)Ge$  (**2**) byl připraven dle literatury <sup>[50]</sup>. 2-brombenzen-1,3-dialdehyd ( $m = 3,528$  g,  $n = 16,56$  mmol) reaguje s 2,1 ekvivalenty 2,6-diisopropylanilinu ( $V = 6,6$  ml,  $n = 34,78$  mmol). Reakční směs byla rozpuštěna v methanolu ( $V = 150$  ml), byl přidán 1 ml katalyzátoru HCOOH. Reakce probíhá na RT po dobu 24h. Následovala filtrace, pevný produkt byl promyt Me-OH a dosušen. Pro NMR analýzu sloučeniny (**1**)  $L^1(Br)$  byl použit deuterovaný chloroform.

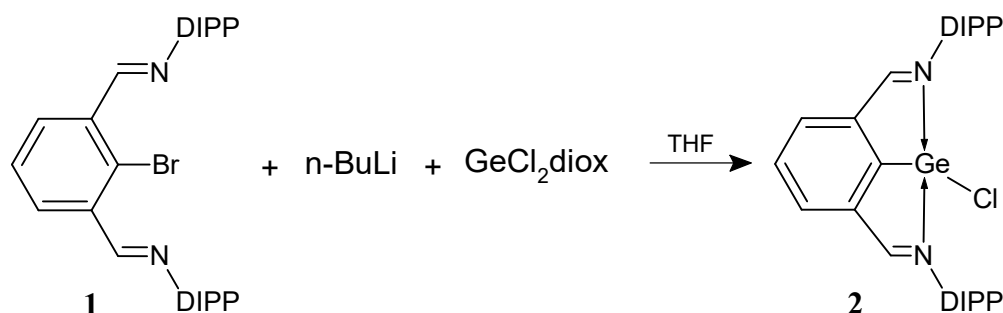


Schéma 23: Příprava  $L^1(Cl)Ge$  (**2**)

Následuje lithiace a transmetalace sloučeniny (**1**) provedena pod inertní atmosférou. 7 ml THF roztoku látky (**1**) ( $m = 2,425$ g,  $n = 4,56$  mmol,  $Mr = 531,58$  g/mol) lithiuje hexanovým roztokem  $n-BuLi$  ( $c = 2,5$  mol/l,  $V = 1,83$  ml,  $n = 4,58$  mmol) ve stechiometrickém poměru 1 : 1. Reaktanty jsou podchlazeny na  $-70^\circ C$  a reakce probíhá 1h. K reakční směsi se poté přidá ekvivalent 5 ml THF roztoku chloridu germanatého dioxanu ( $m = 1,057$  g,  $n = 4,56$  mmol). Reakce probíhá na RT po dobu 24h. Následuje odpaření organického solventu a promytí benzenem ( $V = 7$  ml). Poté filtrujeme a dosušíme pevný podíl. Následuje 3x promytí pevného podílu hexanem a dosušení pevného vzorku. Pro NMR analýzu vzniklého  $L^1(Cl)Ge$  (**2**) ( $Mr = 559,76$  g/mol) byl použit  $C_6D_6$ .

### 3.2.2. Příprava ligandu $L^2(Cl)Ge$

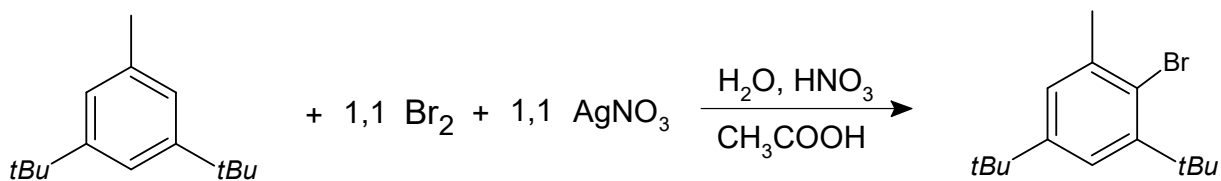


Schéma 24: Příprava 2-bromo-3,5-di-terc-butylnoluenu

Bromace aromatické části 3,5-di-terc-butylnoluenu ( $m = 16\text{g}$ ,  $n = 78,29\text{ mmol}$ ) 1,1 ekvivalentem Br<sub>2</sub> ( $V = 4,44\text{ ml}$ ,  $n = 86,2\text{ mmol}$ ) a 1,1 ekvivalentem vodného roztoku AgNO<sub>3</sub> ( $V = 50\text{ ml}$ ,  $m = 14,6\text{g}$ ,  $n = 85,95\text{ mmol}$ ) reaguje za vzniku 2-bromo-3,5-di-terc-butylnoluenu. Do reakční bány byl přidán 3,5-di-terc-butylnoluen, 100 ml ledové kys. octové, 140 ml zředěné kys. dusičné (70 ml H<sub>2</sub>O + 70 ml konc. HNO<sub>3</sub>), Br<sub>2</sub>, roztok AgNO<sub>3</sub> (5x10 ml vždy po 10-ti minutách). Reakce probíhá na RT po dobu 24h. Následuje neutralizace směsi pomocí Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> na pH 4-5. Vysrážený vedlejší produkt odfiltrujeme a následně provedeme 3x extrakci diethyletherem. Organický solvent následně odpaříme. Pro NMR analýzu byl použit deuterovaný chloroform.

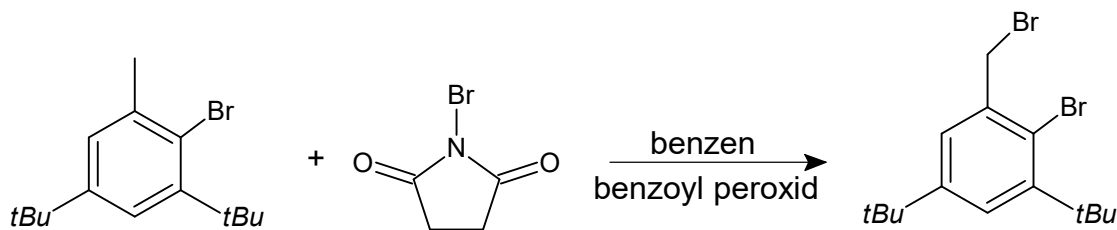


Schéma 25: Příprava 2-bromo-3,5-di-terc-butylnolbenzylbromidu

Následuje bromace CH<sub>3</sub> uhlíku pomocí NBS (N-bromosukcimid). Do reakční bány byl přidán 2-bromo-3,5-di-terc-butylnoluen ( $m = 13\text{g}$ ,  $n = 45,9\text{ mmol}$ ), benzen ( $V = 100\text{ ml}$ ), NBS ( $m = 8,17\text{ g}$ ,  $n = 46,17\text{ mmol}$ ), benzoyl peoxid ( $m = 300\text{ mg}$ ). Reakční směs byla refluxována 24 h při teplotě 100°C. Následuje filtrace pevného vedlejšího produktu a odpaření organického solventu.

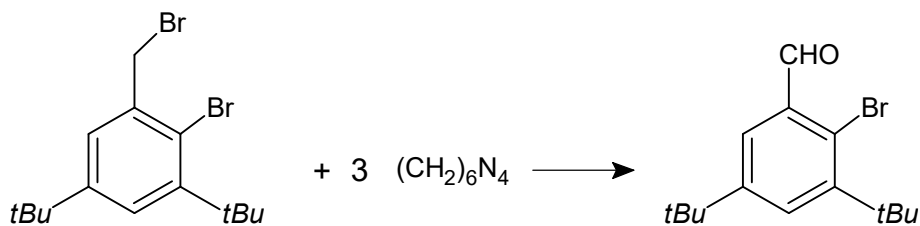


Schéma 26: Příprava 2-bromo-3,5-di-terc-butylnolbenzaldehydu

Vzniklý 2-bromo-3,5-di-terc-butylbenzylbromid ( $m = 14,89$  g,  $n = 41,11$  mmol) reaguje se třemi ekvivalenty urotropinu ( $m = 17,29$  g,  $n = 123,4$  mmol) za vzniku 2-bromo-3,5-di-terc-butylbenzaldehydu. Reakce se skládá ze tří částí. A) reflux reakční směsi v chloroformu, 24h, 70°C; B) reflux reakční směsi ve zředěné kys. octové (60 ml H<sub>2</sub>O + 60 ml konc. kys), 100°C, 24h; C) přidání 25 ml konc. HCl a následný reflux 20 minut. Po filtraci vedlejšího produktu byla provedena 3x extrakce diethyletherem, 2x extrakce zřed. HCl (50 ml H<sub>2</sub>O + 10 ml konc. kys) a 3x extrakce nasyceným vodným roztokem NaCl ( $V = 60$  ml). Produkt je vždy v organické fázi. Následuje filtrace pevné složky a odpaření organického solventu. Pro NMR analýzu byl použit deuterovaný chloroform.

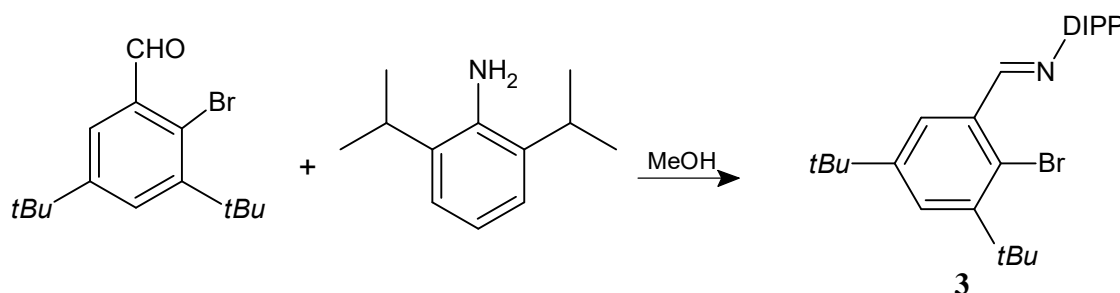


Schéma 27: Příprava L<sup>2</sup>(Br) (**3**)

2-bromo-3,5-di-terc-butylbenzaldehyd ( $m = 11,6$  g,  $n = 39$  mmol) reaguje s 2,6-diisopropylanilinem ( $V = 7,03$  ml,  $n = 37,27$  mmol) za vzniku ligandu (**3**) L<sup>2</sup>(Br). Reakční směs byla rozpuštěna v methanolu ( $V = 150$  ml), byl přidán 1 ml katalyzátoru HCOOH. Reakce probíhá na RT po dobu 24h. Pevný produkt byl filtrován, následně promyt 50 ml Me-OH a dosušen.

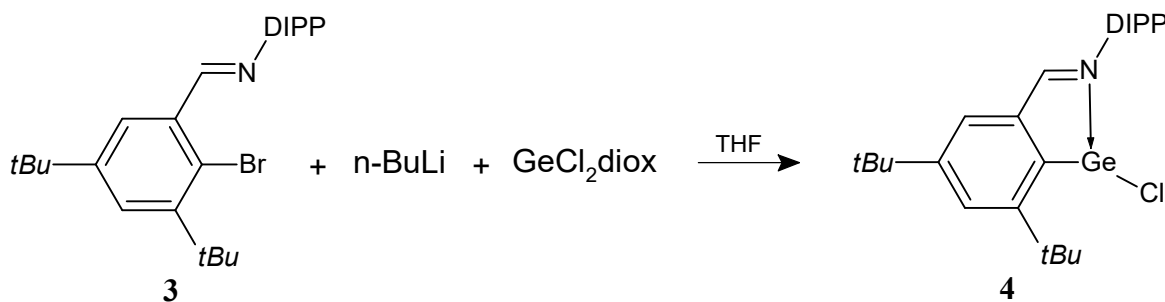


Schéma 28: Příprava L<sup>2</sup>(Cl)Ge (**4**)

Následuje lithiace a transmetalace sloučeniny (**3**) provedena pod inertní atmosférou. 7 ml THF roztoku sloučeniny (**3**) ( $m = 1,263$  g,  $n = 2,77$  mmol,  $M_r = 456,512$  g/mol) lithiujeme hexanovým roztokem *n*-BuLi ( $c = 2,5$  mol/l,  $V = 1,11$  ml,  $n = 2,78$  mmol) ve stechiometrickém poměru 1 : 1. Reaktanty jsou podchlazeny na -70°C a reakce probíhá 1h. K reakční směsi se

poté přidá ekvivalent 5 ml THF roztoku chloridu germanátého dioxanu ( $m = 640,7$  mg,  $n = 2,77$  mmol). Reakce probíhá na RT po dobu 24h. Po odpaření organického solventu následuje promytí hexanem. Pro NMR analýzu vzniklého  $L^2(Cl)Ge$  ( $Mr = 484,69$  g/mol) (**4**) byl použit  $C_6D_6$ .

### 3.2.3. Příprava alkoxidů typu $L^1(OR)Ge$

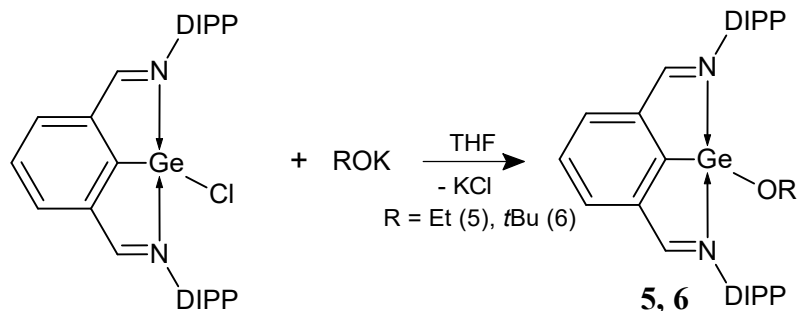


Schéma 29: Příprava  $L^1(OR)Ge$  alkoxidů

Jedná se o substituční reakce alkoholátů draselných se sloučeninou (**2**). Byly provedeny reakce KOR ( $R = t\text{Bu, Et}$ ) s výchozím  $L^1(Cl)Ge$ . Podchlazené roztoky či suspenze alkoxidů na teplotu  $-50^\circ\text{C}$  v THF byly přidány ke stejně podchlazenému THF roztoku sloučeniny (**2**). Reakční směs byla následně míchána za laboratorní teploty po dobu 24h. Tyto reakce vedly k izolaci sloučenin  $L^1(OR)Ge$ , kdy  $R = \text{Et (5)}$ ,  $t\text{Bu (6)}$ . Charakterizace byla provedena NMR spektroskopií.

### 3.2.4. Příprava alkoxidů typu $L^2(OR)Ge$

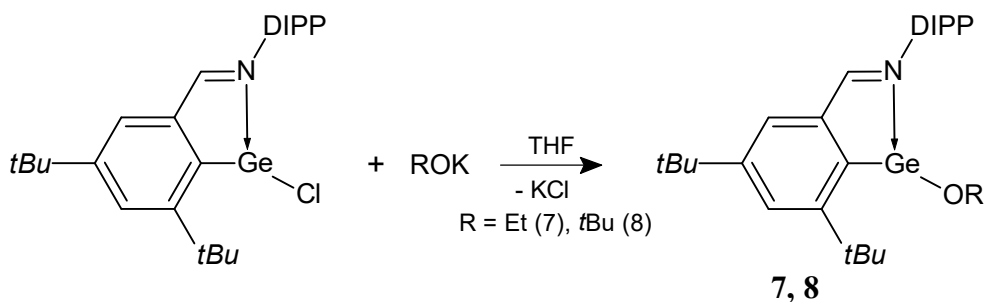


Schéma 30: Příprava  $L^2(OR)Ge$  alkoxidů

Jedná se o substituční reakce alkoholátů se sloučeninou (**4**). Byly provedeny reakce KOR ( $R = t\text{Bu, Et}$ ) s výchozím  $L^2(Cl)Ge$ . Podchlazené roztoky či suspenze alkoxidů na teplotu  $-50^\circ\text{C}$  v THF byly přidány ke stejně podchlazenému THF roztoku sloučeniny (**4**). Reakční směs byla následně míchána za laboratorní teploty po dobu 24h. Tyto reakce vedly k izolaci sloučenin  $L^2(OR)Ge$ , kdy  $R = \text{Et (7)}$ ,  $t\text{Bu (8)}$ . Charakterizace byla provedena NMR spektroskopií.

### 3.3. Reaktivita L<sup>1</sup> germylénů s CuI

#### 3.3.1. Pokus o přípravu [Cu(L<sup>1</sup>GeCl)<sub>2</sub>I] (**9**)

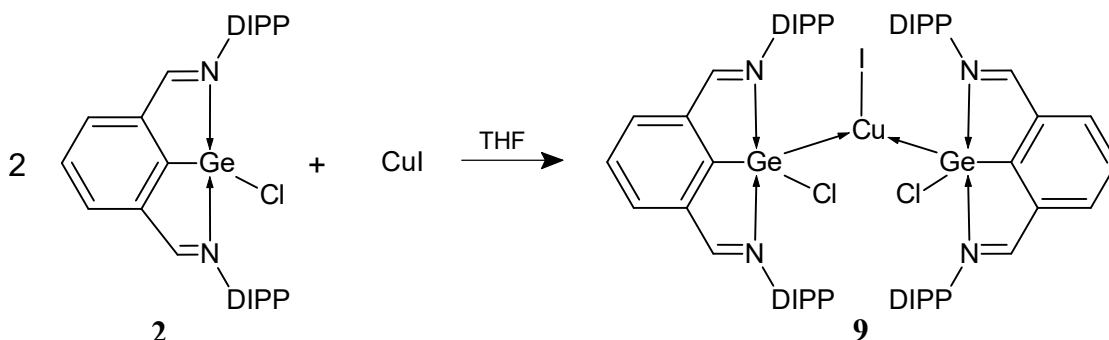


Schéma 31: Pokus o přípravu [Cu(L<sup>1</sup>GeCl)<sub>2</sub>I] (**9**)

Do 5 ml THF roztoku sloučeniny (**2**) ( $m = 186$  mg,  $n = 0,332$  mmol,  $M_r = 559,76$  g/mol) byl přidán CuI ( $m = 33$  mg,  $n = 0,173$  mmol). Reakce probíhá na RT po dobu 24h. Následovala filtrace od přebytečného CuI a odpaření organického solventu. Pevný zbytek byl promyt hexanem ( $V = 2$  ml) a poté dosušen. NMR spektroskopie prokázala absenci sloučeniny [Cu(L<sup>1</sup>GeCl)<sub>2</sub>I] (**9**). Výchozí sloučenina (**2**) pozůstává v reakční směsi a neinteraguje s CuI.

#### 3.3.2. Pokus o přípravu [Cu(L<sup>1</sup>GeCl)I]<sub>2</sub> (**10**)

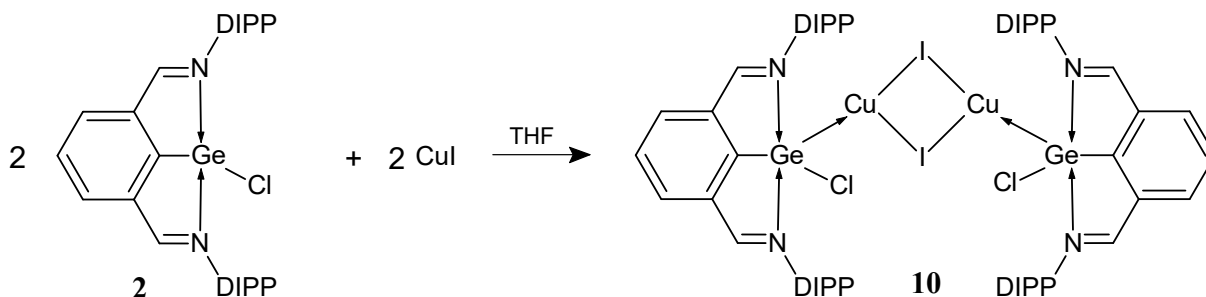


Schéma 32: Pokus o přípravu [Cu(L<sup>1</sup>GeCl)I]<sub>2</sub> (**10**)

Do 5 ml THF roztoku sloučeniny (**2**) ( $m = 240$  mg,  $n = 0,429$  mmol,  $M_r = 559,76$  g/mol) byl přidán CuI ( $m = 82,27$  mg,  $n = 0,432$ ). Reakce probíhá na RT po dobu 24h. Následovala filtrace od přebytečného CuI a odpaření organického solventu. Pevný zbytek byl promyt hexanem ( $V = 2$  ml) a dosušen. NMR spektroskopie prokázala absenci sloučeniny [Cu(L<sup>1</sup>GeCl)I]<sub>2</sub> (**10**). Výchozí sloučenina (**2**) pozůstává v reakční směsi a neinteraguje s CuI.

### 3.3.3. Pokus o přípravu $[\text{Cu}(\text{L}^1\text{GeOEt})_2\text{I}]$

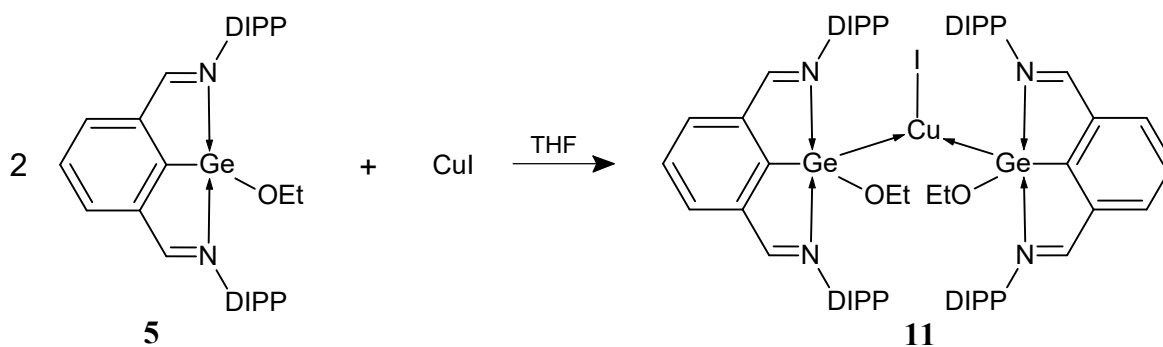


Schéma 33: Pokus o přípravu  $[\text{Cu}(\text{L}^1\text{GeOEt})_2\text{I}]$  (**11**)

Do 5 ml THF roztoku sloučeniny (**5**) ( $m = 277$  mg,  $n = 0,487$  mmol,  $M_r = 569,37$  g/mol) byl přidán CuI ( $m = 48,3$  mg,  $n = 0,254$  mmol). Reakce probíhá na RT po dobu 24h. Následovala filtrace od přebytečného CuI a odpaření organického solventu. Pevný zbytek byl promyt hexanem ( $V = 2$  ml) a dosušen. NMR spektroskopie prokázala absenci sloučeniny  $[\text{Cu}(\text{L}^1\text{GeOEt})_2\text{I}]$  (**11**). NMR analýza ovšem potvrzuje interakci sloučeniny (**5**) s CuI v jiné stechiometrii. Byl detekován signál sloučeniny (**12**) vznikající reakcí ve stechiometrickém poměru 1 : 1 (viz. Schéma 34).

### 3.3.4. Příprava $[\text{Cu}(\text{L}^1\text{GeOEt})\text{I}]_2$

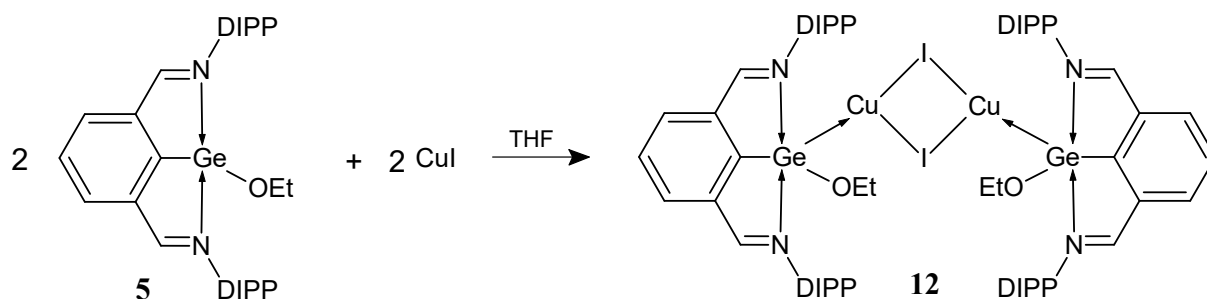


Schéma 34: Příprava  $[\text{Cu}(\text{L}^1\text{GeOEt})\text{I}]_2$  (**12**)

Do 5 ml THF roztoku sloučeniny (**5**) ( $m = 228$  mg,  $n = 0,400$  mmol,  $M_r = 569,37$  g/mol) byl přidán CuI ( $m = 76,94$  mg,  $n = 0,404$  mmol). Reakce probíhá na RT po dobu 24h. Následovala filtrace od přebytečného CuI a odpaření organického solventu. Pevný zbytek byl promyt hexanem ( $V = 2$  ml) a dosušen. Hexanový podíl byl ponechán ke krystalizaci při  $4^\circ\text{C}$ . NMR spektroskopie potvrdila vznik nového  $[\text{Cu}(\text{L}^1\text{GeOEt})\text{I}]_2$  (**12**) ( $M_r = 1519,64$  g/mol). Sloučenina (**12**) krystalizuje z hexanu za tvorby světle červených krystalů. Rentgenová difrakční analýza potvrzuje strukturu sloučeniny (**12**) (viz. Obrázek 15).

### 3.3.5. Příprava $[\text{Cu}(\text{L}^1\text{GeOH})\text{I}]_2$

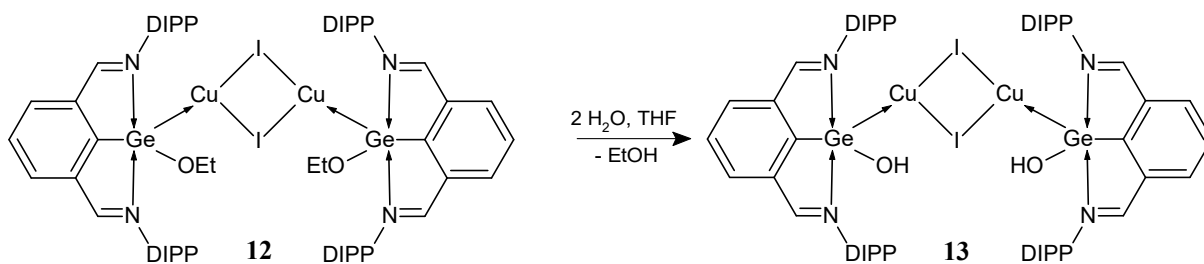


Schéma 35: Příprava  $[\text{Cu}(\text{L}^1\text{GeOH})\text{I}]_2$  (**13**)

3 ml THF roztoku sloučeniny (**12**) ( $m = 81$  mg,  $n = 53,3$   $\mu\text{mol}$ ) podléhá hydrolyze přidáním  $\text{H}_2\text{O}$  ( $m = 1,92$  mg,  $n = 106,7$   $\mu\text{mol}$ ). Reakce probíhá na RT po dobu 24h. Následovalo odpaření organického solventu. NMR spektroskopie potvrdila, že nedochází k degradaci  $\text{Ge} \rightarrow \text{CuI}$  koordinace ani k rozložení dimerního  $\text{Cu}_2\text{I}_2$  uspořádání. Dochází k selektivní substituci  $\text{GeOEt}$  skupiny za skupinu  $\text{GeOH}$  a vzniká nová sloučenina  $[\text{Cu}(\text{L}^1\text{GeOH})\text{I}]_2$  (**13**) ( $M_r = 1463,53$  g/mol). Hexanový roztok 3 ml sloučeniny (**13**) byl ponechán ke krystalizaci při  $4^\circ\text{C}$ . Sloučenina (**13**) krystalizuje z hexanu za tvorby světle červených krystalů. Rentgenová difrakční analýza potvrzuje strukturu sloučeniny (**13**) (viz. Obrázek 16).

### 3.3.6. Pokus o přípravu $[\text{Cu}(\text{L}^1\text{GeOtBu})_2\text{I}]$

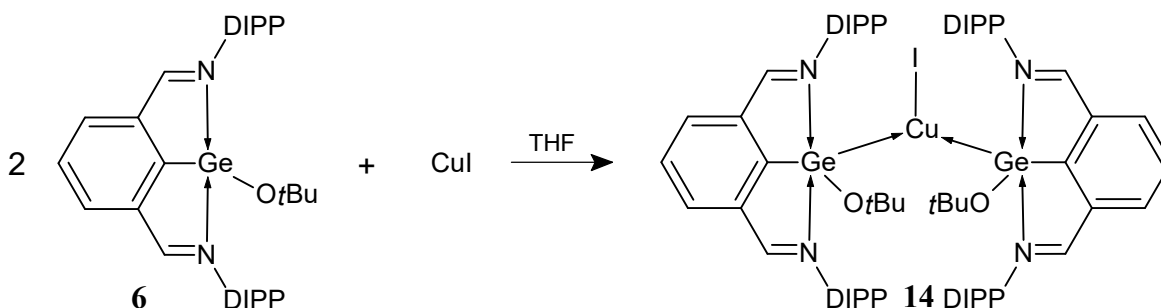


Schéma 36: Pokus o přípravu  $[\text{Cu}(\text{L}^1\text{GeOtBu})_2\text{I}]$  (**14**)

Do 5 ml THF roztoku sloučeniny (**6**) ( $m = 212$  mg,  $n = 0,355$  mmol,  $M_r = 522,353$  g/mol) byl přidán  $\text{CuI}$  ( $m = 34,47$  mg,  $n = 0,181$  mmol). Reakce probíhá na RT po dobu 24h. Následovala filtrace od přebytečného  $\text{CuI}$  a odpaření organického solventu. NMR spektroskopie prokázala absenci sloučeniny  $[\text{Cu}(\text{L}^1\text{GeOtBu})_2\text{I}]$  (**14**). Výchozí sloučenina (**6**) pozůstává v reakční směsi a neinteraguje s  $\text{CuI}$ .

### 3.3.7. Pokus o přípravu $[\text{Cu}(\text{L}^1\text{GeOtBu})\text{I}]_2$

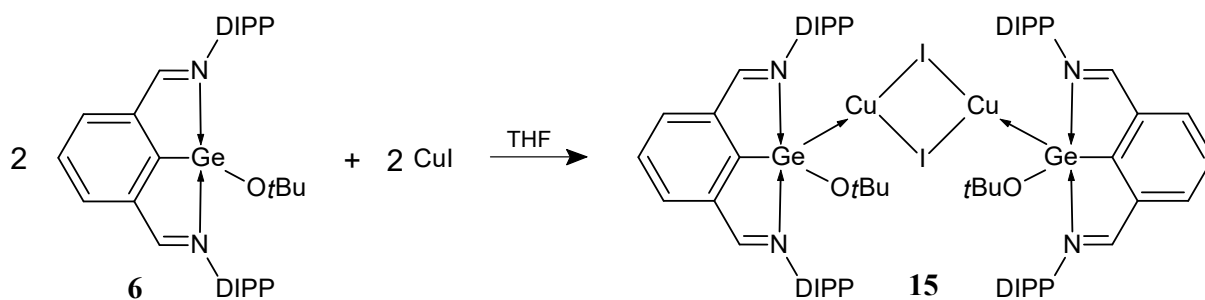


Schéma 37: Pokus o přípravu  $[\text{Cu}(\text{L}^1\text{GeOtBu})\text{I}]_2$  (**15**)

Do 5 ml THF roztoku sloučeniny (**6**) ( $m = 199$  mg,  $n = 0,333$  mmol,  $M_r = 597,42$ ) byl přidán CuI ( $m = 64,18$  mg,  $n = 0,337$  mmol). Reakce probíhá na RT po dobu 24h. Následova filtrace od přebytečného CuI a odpaření organického solventu. NMR spektroskopie prokázala absenci sloučeniny  $[\text{Cu}(\text{L}^1\text{GeOtBu})\text{I}]_2$  (**15**). Výchozí sloučenina (**6**) pozůstává v reakční směsi a neinteraguje s CuI.

## 3.4. Reaktivita $\text{L}^2$ germylénů s CuI

### 3.4.1. Příprava $[\text{Cu}(\text{L}^2\text{GeCl})_2\text{I}]$

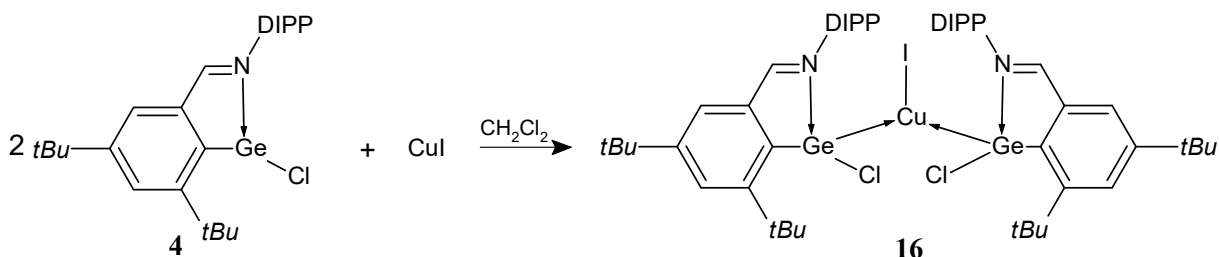
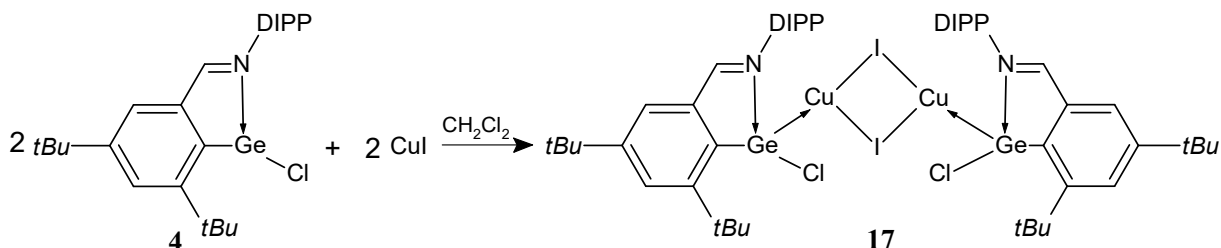


Schéma 38: Příprava  $[\text{Cu}(\text{L}^2\text{GeCl})_2\text{I}]$  (**16**)

Do 5 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  roztoku sloučeniny (**4**) ( $m = 274$ mg,  $n = 0,565$  mmol,  $M_r = 484,69$  g/mol) byl přidán CuI ( $m = 55,42$  mg,  $n = 0,291$  mmol). Reakce ve stechiometrickém poměru 2 : 1 probíhá na RT po dobu 96h. Následuje odpaření organického solventu ze suspenze. Po přidání 10 ml benzenu následuje filtrace od přebytečného CuI a odpaření organického solventu. NMR spektroskopie potvrdila vznik nového  $[\text{Cu}(\text{L}^2\text{GeCl})_2\text{I}]$  (**16**) ( $M_r = 1159,83$  g/mol). Při kratší reakční době potvrzuje NMR spektroskopie přítomnost výchozí sloučeniny (**4**) v reakční směsi.

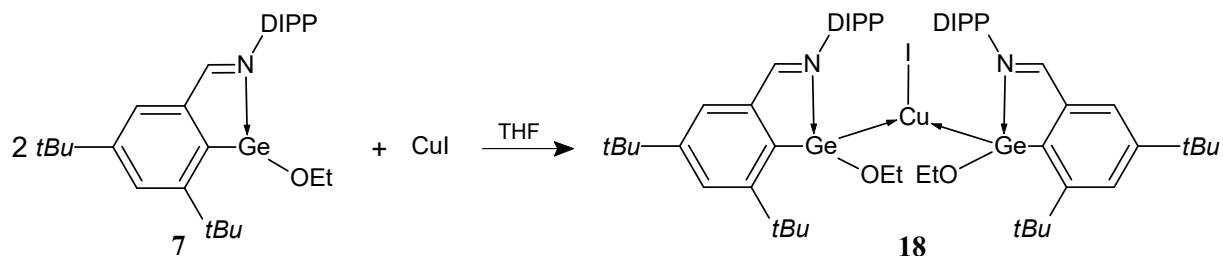
### 3.4.1. Pokus o přípravu $[\text{Cu}(\text{L}^2\text{GeCl})\text{I}]_2$



### Schéma 39: Pokus o přípravu $[\text{Cu}(\text{L}^2\text{GeCl})\text{I}]_2$ (**17**)

Do 5 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  roztoku sloučeniny (**4**) ( $m = 250\text{mg}$ ,  $n = 0,516\text{ mmol}$ ,  $M_r = 484,69\text{ g/mol}$ ) byl přidán  $\text{CuI}$  ( $m = 99,41\text{ mg}$ ,  $n = 0,522\text{ mmol}$ ). Reakce ve stechiometrickém poměru 1 : 1 probíhá na RT po dobu 96h. Následuje odpaření organického solventu ze suspenze. Po přidání 10 ml benzenu následuje filtrace od přebytečného  $\text{CuI}$  a odpaření organického solventu. NMR spektroskopie prokázala absenci sloučeniny  $[\text{Cu}(\text{L}^2\text{GeCl})\text{I}]_2$  (**17**). Reakce ovšem probíhá ve stechiometrickém poměru 2 : 1 (viz. Schéma 40) za vzniku monomerního komplexu (**16**). Uprava stechiometrického poměru za daných reakčních podmínek nemá vliv na reaktivitu sloučeniny (**4**) s  $\text{CuI}$ .

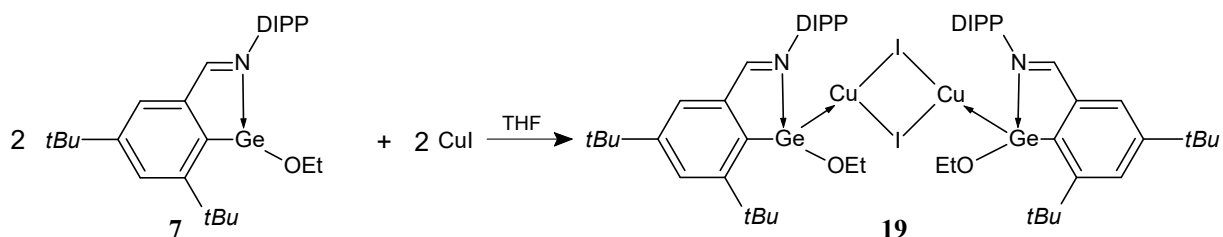
#### 3.4.2. Pokus o přípravu $[\text{Cu}(\text{L}^2\text{GeOEt})_2\text{I}]$



### Schéma 40: Pokus o přípravu $[\text{Cu}(\text{L}^2\text{GeOEt})_2\text{I}]$ (**18**)

Do 5 ml THF roztoku sloučeniny (**7**) ( $m = 239\text{ mg}$ ,  $n = 0,484\text{ mmol}$ ,  $M_r = 494,299\text{ g/mol}$ ) byl přidán  $\text{CuI}$  ( $m = 47,04\text{ mg}$ ,  $n = 0,247\text{ mmol}$ ). Reakce probíhá na RT po dobu 96h. Následuje filtrace od přebytečného  $\text{CuI}$  a odpaření organického solventu. NMR spektroskopie prokázala absenci sloučeniny  $[\text{Cu}(\text{L}^2\text{GeOEt})_2\text{I}]$  (**18**). NMR analýza ovšem potvrzuje interakci sloučeniny (**7**) s  $\text{CuI}$  v jiné stechiometrii. Je předpokládán mechanismus reakce 1 : 1 (viz. Schéma 41) za vzniku dimerního komplexu (**19**).

#### 3.4.3. Příprava $[\text{Cu}(\text{L}^2\text{GeOEt})\text{I}]_2$



### Schéma 41: Příprava $[\text{Cu}(\text{L}^2\text{GeOEt})\text{I}]_2$ (**19**)

Do 5 ml THF roztoku sloučeniny (**7**) ( $m = 270\text{ mg}$ ,  $n = 0,546$ ,  $M_r = 494,299\text{ g/mol}$ ) byl přidán  $\text{CuI}$  ( $m = 105,13\text{ mg}$ ,  $n = 0,552\text{ mmol}$ ). Reakce probíhá na RT po dobu 96h. Následuje filtrace od přebytečného  $\text{CuI}$  a odpaření organického solventu. NMR spektroskopie potvrdila

vznik nového  $[\text{Cu}(\text{L}^2\text{GeOEt})\text{I}]_2$  (**19**) ( $M_r = 1369,498$  g/mol). Při kratší reakční době potvrzuje NMR spektroskopie přítomnost výchozí sloučeniny (**7**) v reakční směsi. Hexanový roztok 3 ml sloučeniny (**19**) byl ponechán ke krystalizaci při  $4^\circ\text{C}$ . Sloučenina (**19**) krystalizuje z hexanu za tvorby světle červených krystalů. Rentgenová difrakční analýza potvrzuje strukturu sloučeniny (**19**) (viz. Obrázek 17).

#### 3.4.4. Pokus o přípravu $[\text{Cu}(\text{L}^2\text{GeOtBu})_2\text{I}]$

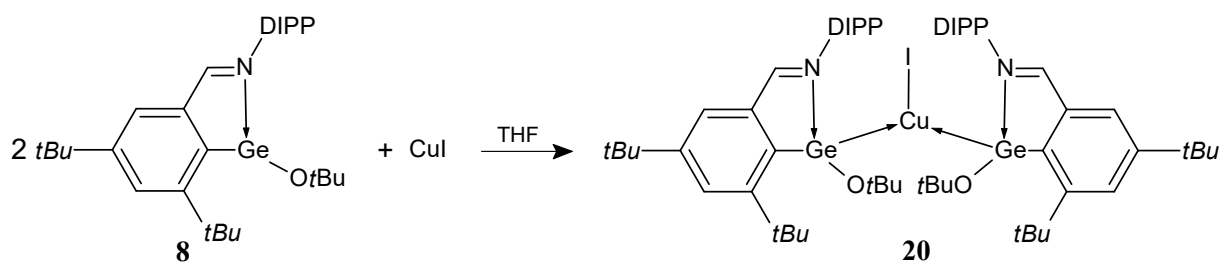


Schéma 42: Pokus o přípravu  $[\text{Cu}(\text{L}^2\text{GeOtBu})_2\text{I}]$  (**20**)

Do 5 ml THF roztoku sloučeniny (**8**) ( $m = 241$  mg,  $n = 0,461$  mmol,  $M_r = 522,353$  g/mol) byl přidán  $\text{CuI}$  ( $m = 47,04$  mg,  $n = 0,247$  mmol). Reakce probíhá na RT po dobu 96h. Následuje filtrace od přebytečného  $\text{CuI}$  a odpaření organického solventu. NMR spektroskopie prokázala absenci sloučeniny  $[\text{Cu}(\text{L}^2\text{GeOtBu})_2\text{I}]$  (**20**). Výchozí sloučenina (**8**) pozůstává v reakční směsi a neinteraguje s  $\text{CuI}$ .

#### 3.4.5. Pokus o přípravu $[\text{Cu}(\text{L}^2\text{GeOtBu})\text{I}]_2$

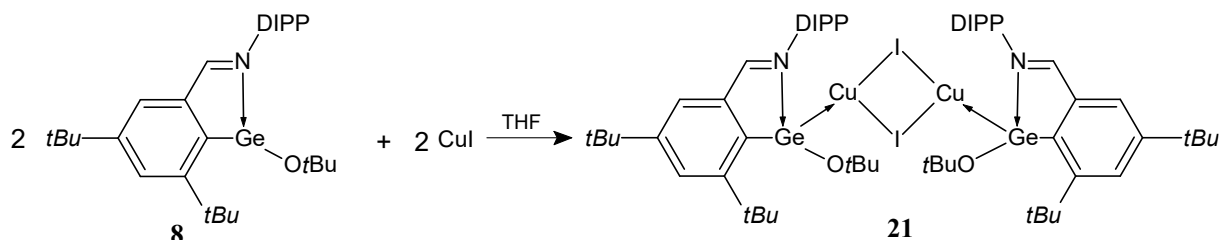


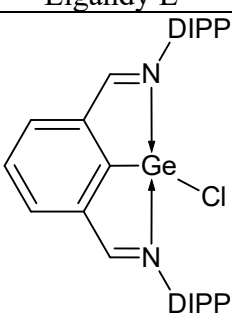
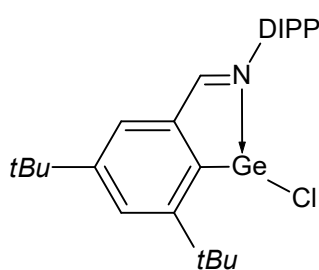
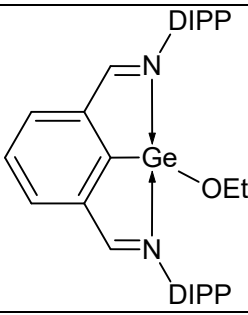
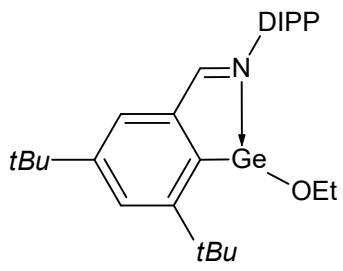
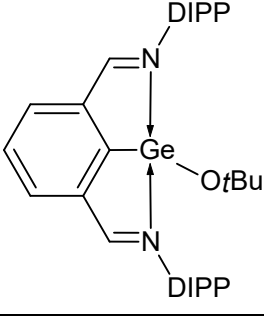
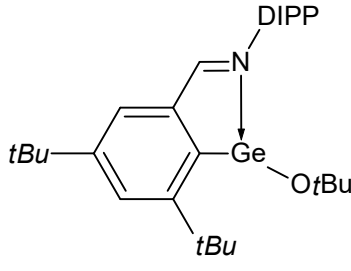
Schéma 43: Příprava  $[\text{Cu}(\text{L}^2\text{GeOtBu})\text{I}]_2$  (**21**)

Do 5 ml THF roztoku sloučeniny (**8**) ( $m = 277$  mg,  $n = 0,530$  mmol,  $M_r = 522,353$  g/mol) byl přidán  $\text{CuI}$  ( $m = 104,56$  mg,  $n = 0,549$  mmol). Reakce probíhá na RT po dobu 96h. Následuje filtrace od přebytečného  $\text{CuI}$  a odpaření organického solventu. NMR spektroskopie prokázala absenci sloučeniny  $[\text{Cu}(\text{L}^2\text{GeOtBu})\text{I}]_2$  (**21**). Výchozí sloučenina (**8**) pozůstává v reakční směsi a neinteraguje s  $\text{CuI}$ .

## 4. Diskuze

### 4.1. Přehled připravených ligandů $L^1/L^2GeX$

V rámci této studie byly připraveny sloučeniny typu  $L^{1,2}GeX$  lišící se koordinačním centrem atomu Ge. Zatímco řada sloučenin  $L^1GeX$  obsahuje čtyř koordinované atomy Ge, díky přítomnému ligandu  $L^1$  a dvěma  $N \rightarrow Ge$  koordinacím, sloučeniny typu  $L^2GeX$  obsahují tři koordinovaný atom Ge díky přítomnému ligandu  $L^2$  a jednou  $N \rightarrow Ge$  koordinací. Obě zmíněné řady se také liší svou polární skupinou X ( $X = Cl, OEt, OtBu$ ), která může mít vliv na Lewisovskou bazicitu atomu Ge. Připravené sloučeniny jsou přehledně zobrazeny v Tabulce 5.

	Ligandy $L^1$		Ligandy $L^2$
(2)		(4)	
(5)		(7)	
(6)		(8)	

Tabulka 5: Přehled  $L^1/L^2GeX$  ligandů

Následně byly provedeny reakce sloučenin (2-8) s CuI a to ve stechiometrických poměrech 1:1 a 2:1 za účelem příprav Ge $\rightarrow$ Cu komplexů s rozdílnou strukturou.

## 4.2. Studium vlivu ligandu a polární skupiny na reaktivitu

### 4.2.1. $L^1(X)Ge$ komplexy

Nejprve byly studovány reakce sloučenin  $L^1GeX$  ( $X = Cl, OEt, OtBu$ ) obsahující čtyř koordinované atomy Ge. Reakce sloučeniny (**2**) s CuI ve stechiometrických poměrech 1:1 a 2:1 bohužel nevedly k izolaci požadovaných komplexu (**9**) a (**10**) (viz. Schéma 46)

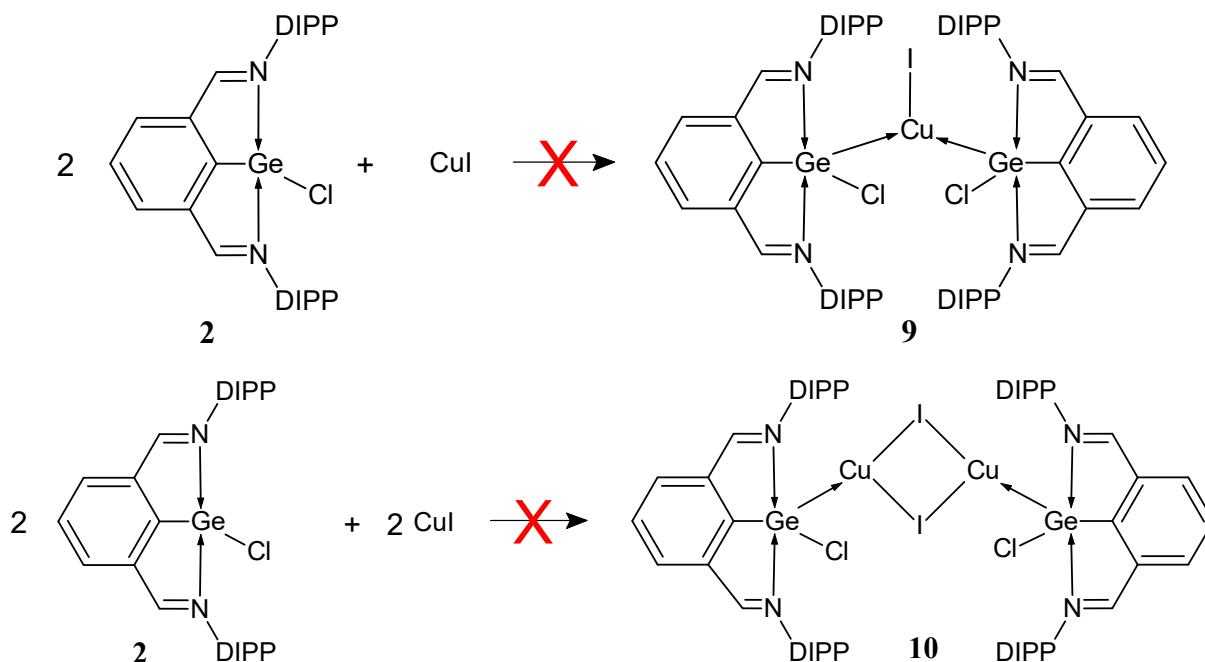


Schéma 44: Neúspěšné syntézy komplexů (**9**) a (**10**)

Lze tedy konstatovat, že sloučenina (**2**) obsahující kombinaci čtyř koordinovaného atomu Ge a polární skupiny  $X = Cl$  netvoří za předepsaných reakčních podmínek  $Ge \rightarrow Cu$  komplexy  $[Cu(L^1GeCl)_2I]$  (**9**) a  $[Cu(L^1GeCl)I]_2$  (**10**). Sloučenina (**2**) není tedy dostatečnou LB pro tvorbu  $Ge \rightarrow Cu$  komplexů. V reakcích byl detekován pouze výchozí komplex (**2**).

Analogicky, reakce sloučeniny (**6**) s CuI ve stechiometrických poměrech 1:1 a 2:1 bohužel nevedly k izolaci požadovaných komplexů (**14**) a (**15**) (viz. Schéma 45).

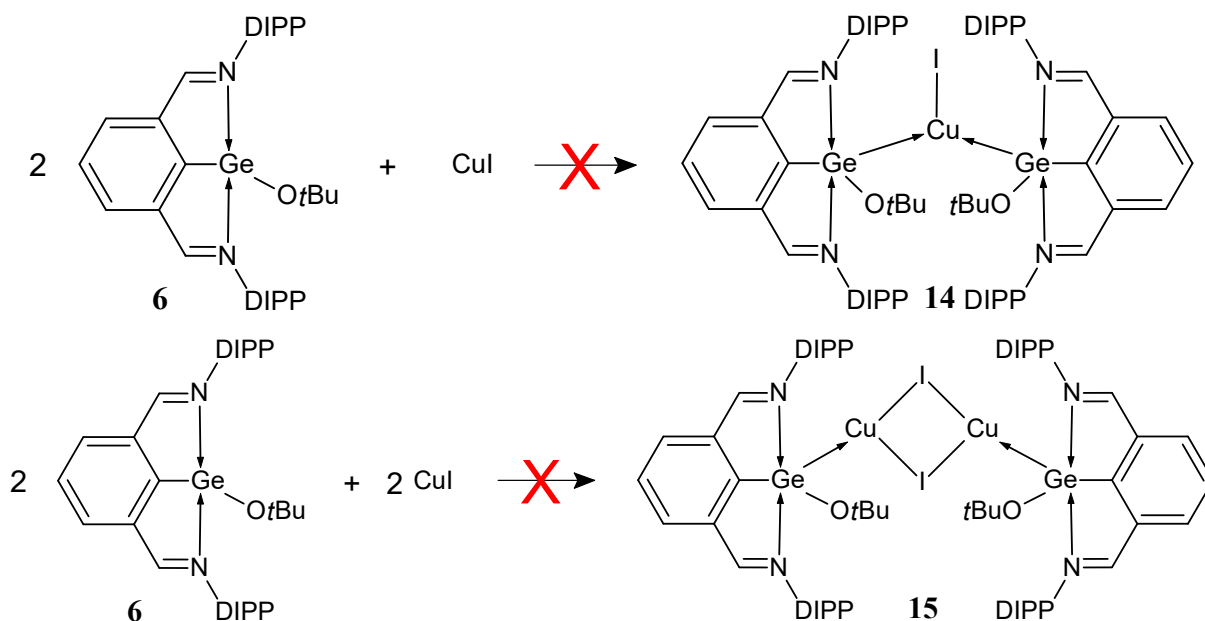


Schéma 45: Neúspěšné syntézy komplexů (14) a (15)

Lze tedy konstatovat, že sloučenina (6) obsahující kombinaci čtyř koordinovaného atomu Ge a polární skupiny  $X = OtBu$  netvoří za předepsaných reakčních podmínek  $Ge \rightarrow Cu$  komplexy  $[Cu(L^1GeOtBu)_2I]$  (14) a  $[Cu(L^1GeOtBu)I]_2$  (15). Sloučenina (6) není tedy dostatečnou LB pro tvorbu  $Ge \rightarrow Cu$  komplexů. V reakcích byl detekován pouze výchozí komplex (6).

Rozdíl v reaktivitě byl spatřen v případě sloučeniny (5). Reakce sloučeniny (5) s  $CuI$  ve stechiometrickém poměru 1:1 vedla k izolaci nového komplexu dimerního  $[Cu(L^1GeOEt)I]_2$  (12) (viz Schéma 46).

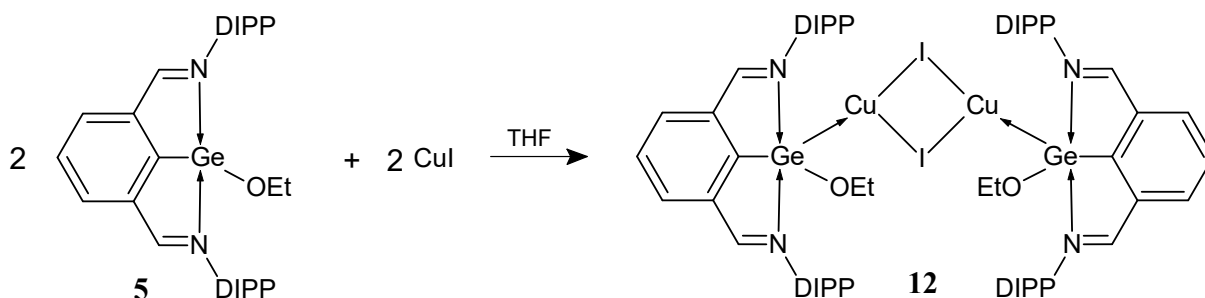
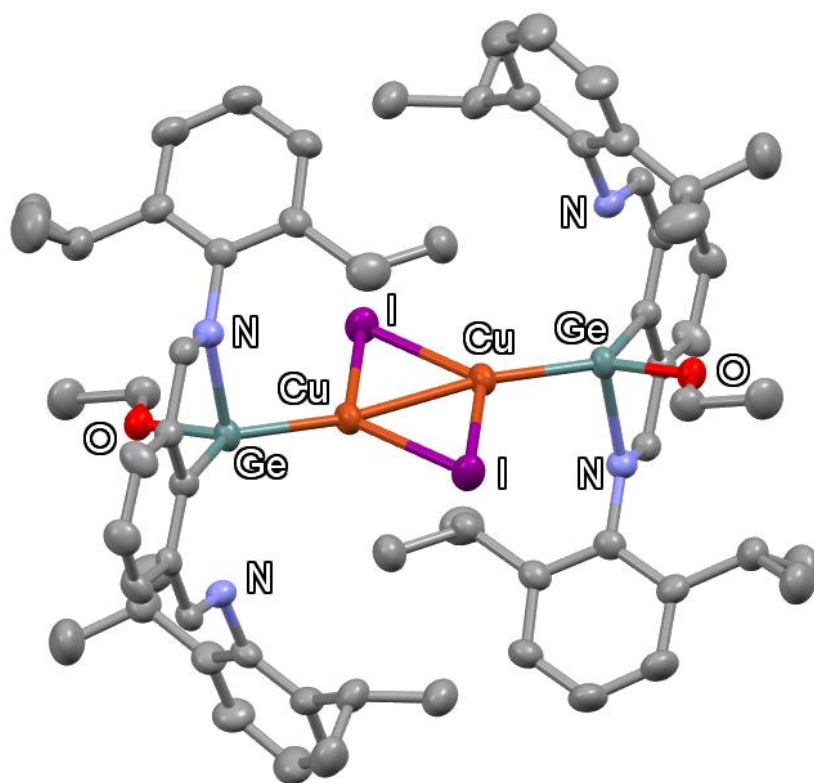


Schéma 46: Úspěšná syntéza komplexu (12)

Nový komplex (12) byl charakterizován pomocí NMR spektroskopie a struktura následně byla charakterizována rentgenovou strukturní analýzou (viz. Obr. 15).



Obrázek 15: Krystalová struktura komplexu (12)

Z této analýzy vyplývá, že se jedná o dimerní uspořádání se zachovanou  $\text{Cu}_2\text{I}_2$  strukturou. Lze tedy konstatovat, že sloučenina (5) obsahující kombinaci čtyř koordinovaného atomu Ge a polární skupiny  $\text{X} = \text{OEt}$  tvoří za předepsaných reakčních podmínek  $\text{Ge} \rightarrow \text{Cu}$  komplex  $[\text{Cu}(\text{L}^1\text{GeOEt})\text{I}]_2$  (12). Sloučenina (5) je tedy dostatečnou LB pro tvorbu  $\text{Ge} \rightarrow \text{Cu}$  komplexů a je tedy patrný významný vliv polární skupiny X na LB sloučenin  $\text{L}^1\text{GeX}$ .

Zajímavé je, že reakce sloučeniny (5) s  $\text{CuI}$  ve stechiometrickém poměru 2:1 nevedla k izolaci nového komplexu  $[\text{Cu}(\text{L}^1\text{GeOEt})_2\text{I}]$  (11) (viz. Schéma 47), nicméně v reakční směsi byl opět detekován dimerní komplex  $[\text{Cu}(\text{L}^1\text{GeOEt})\text{I}]_2$  (12).

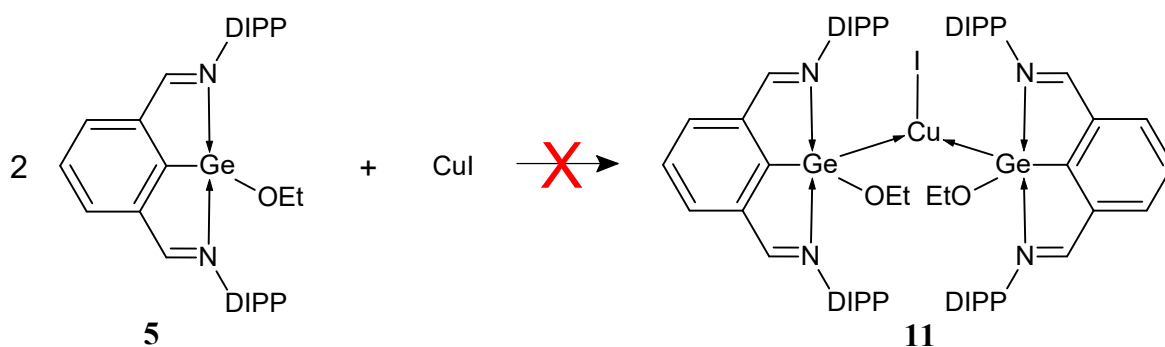


Schéma 47: Neúspěšná syntéza komplexu (11)

V případě připraveného a izolovaného komplexu (**12**) bylo zjištěno, že tato sloučenina snadno podléhá hydrolyzní reakci a reakcí s vodou poskytuje nový komplex  $[\text{Cu}(\text{L}^1\text{GeOH})\text{I}]_2$  (**13**) (viz. Schéma 48).

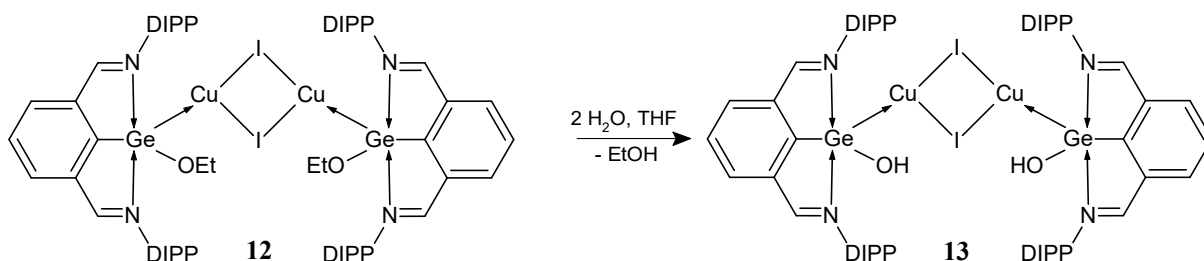
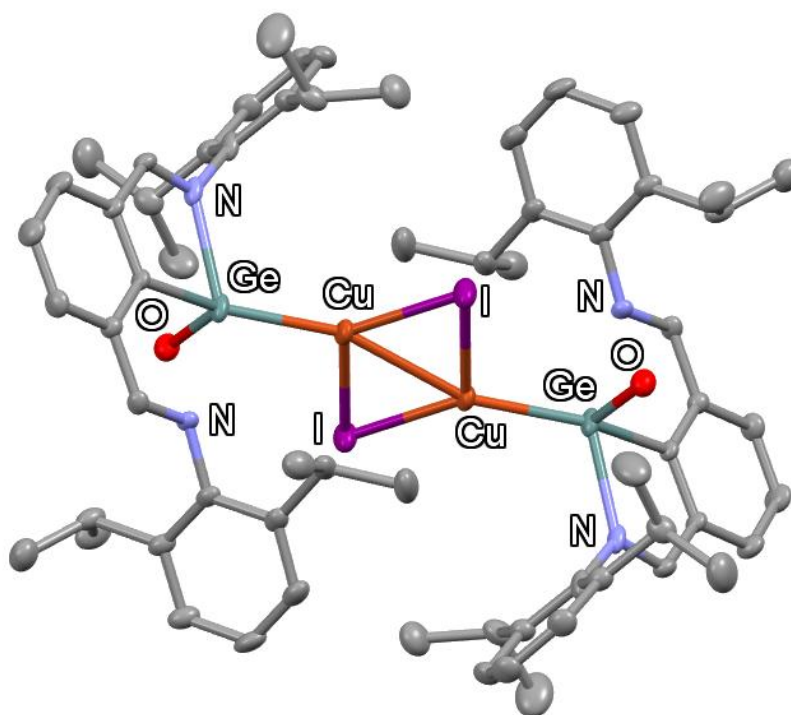


Schéma 48: Hydrolyzní reakce komplexu (**12**) na komplex (**13**)

Během této reakce tedy nedochází k degradaci  $\text{Ge} \rightarrow \text{CuI}$  koordinace ani k rozložení dimerního  $\text{Cu}_2\text{I}_2$  uspořádání. Dochází k selektivní substituci  $\text{GeOEt}$  skupiny za skupinu  $\text{GeOH}$ . Komplex (**13**) byl také charakterizován pomocí rentgenové difrakční analýzy (viz. Obr. 16).



Obrázek 16: Krystalová struktura komplexu (**13**)

#### 4.2.2. $\text{L}^2(\text{X})\text{Ge}$ komplexy

Dále byly studovány reakce sloučenin  $\text{L}^2\text{GeX}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{OEt}, \text{OtBu}$ ) obsahující tři koordinované atomy Ge. Reakce sloučeniny (**4**) s  $\text{CuI}$  ve stechiometrickém poměru 1:1 bohužel nevedla k izolaci požadovaného komplexu (**17**) (viz. Schéma 49).

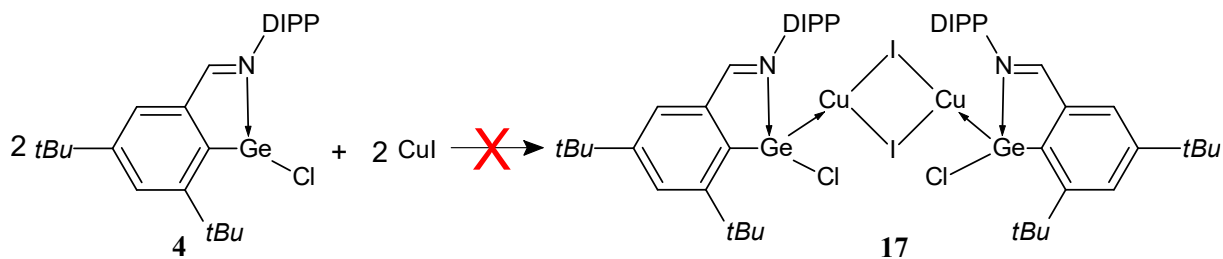


Schéma 49: Neúspěšná syntéza komplexu (17)

Naproti tomu, reakce sloučeniny (4) s CuI ve stechiometrickém poměru 2:1 vedla k syntéze monomerního komplexu  $[\text{Cu}(\text{L}^2\text{GeCl})_2\text{I}]$  (16) (viz. Schéma 50).

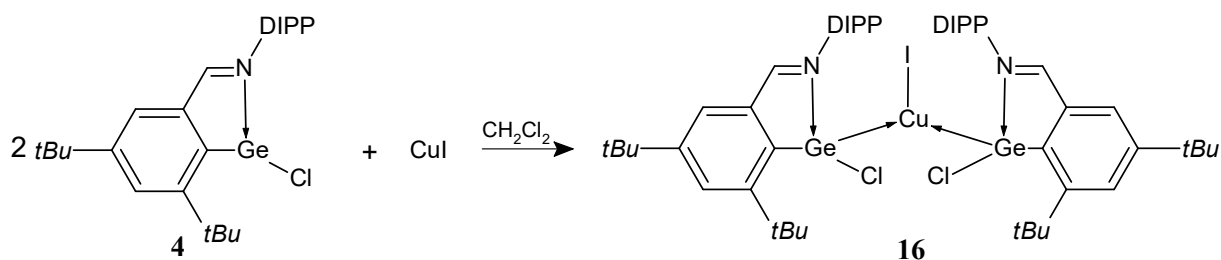


Schéma 50: Úspěšná syntéza komplexu (16)

Sloučenina (4) je tedy dostatečnou LB pro tvorbu  $\text{Ge} \rightarrow \text{Cu}$  komplexů a je tedy patrný významný vliv ligandu L na LB sloučenin  $\text{L}^{1,2}\text{GeCl}$ , neboť v případě sloučeniny (2) k žádné interakci s CuI nedochází. Naproti tomu sloučenina (4) s CuI reaguje, a to za vzniku komplexu (16) při jakékoli stechiometrii.

Reakce sloučeniny (8) s CuI ve stechiometrických poměrech 1:1 a 2:1 bohužel nevedly k izolaci požadovaných komplexů  $\text{Cu}(\text{L}^2\text{GeOtBu})_2\text{I}$  (20) a  $[\text{Cu}(\text{L}^2\text{GeOtBu})\text{I}]_2$  (21) (viz. Schéma 51).

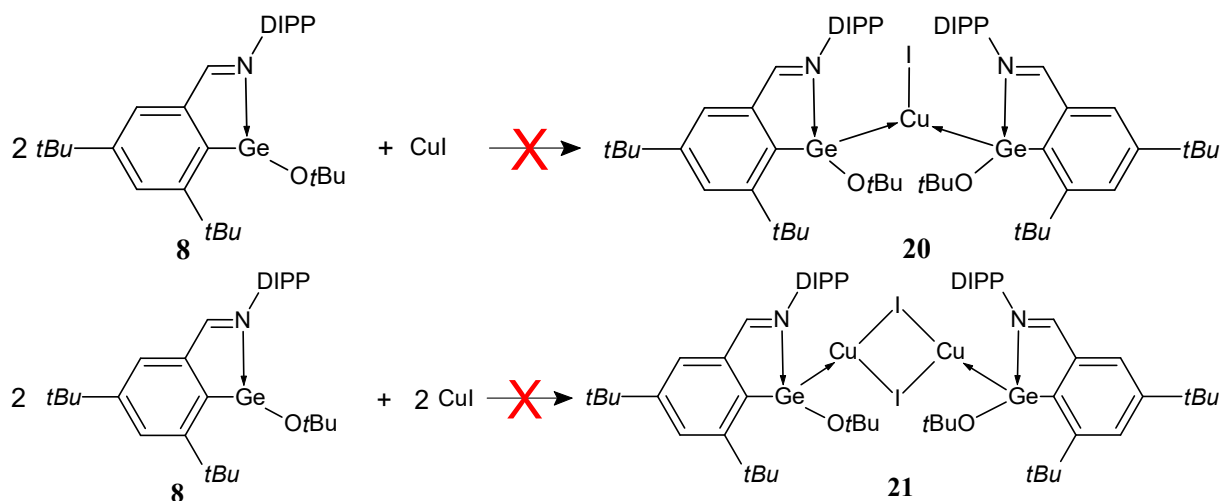


Schéma 51: Neúspěšné syntézy komplexů (20) a (21)

Lze tedy konstatovat, že sloučenina (8) obsahující kombinaci tří koordinovaného atomu Ge a polární skupiny  $X = OtBu$  netvoří za předepsaných reakčních podmínek  $Ge \rightarrow Cu$  komplexy  $[Cu(L^2GeOtBu)_2I]$  (20) a  $[Cu(L^2GeOtBu)I]_2$  (21). Sloučenina (8) není tedy dostatečnou LB pro tvorbu  $Ge \rightarrow Cu$  komplexů. V reakcích byla detekována pouze výchozí sloučenina (8).

Rozdíl v reaktivitě byl spatřen v případě sloučeniny (7). Reakce sloučeniny (7) s  $CuI$  ve stechiometrickém poměru 1:1 vedla k izolaci nového komplexu dimerního  $[Cu(L^2GeOEt)I]_2$  (19) (viz Schéma 52)

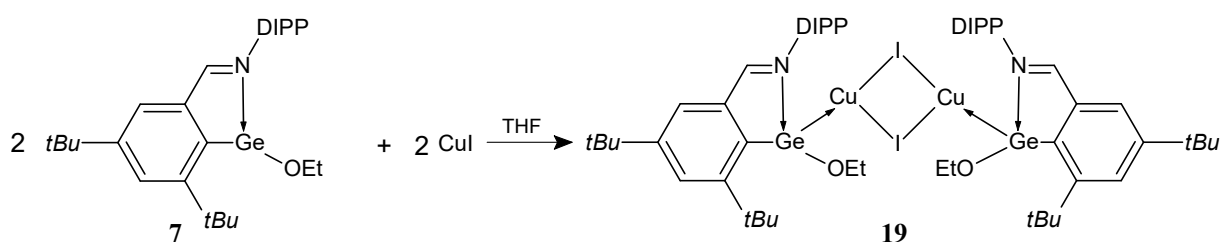
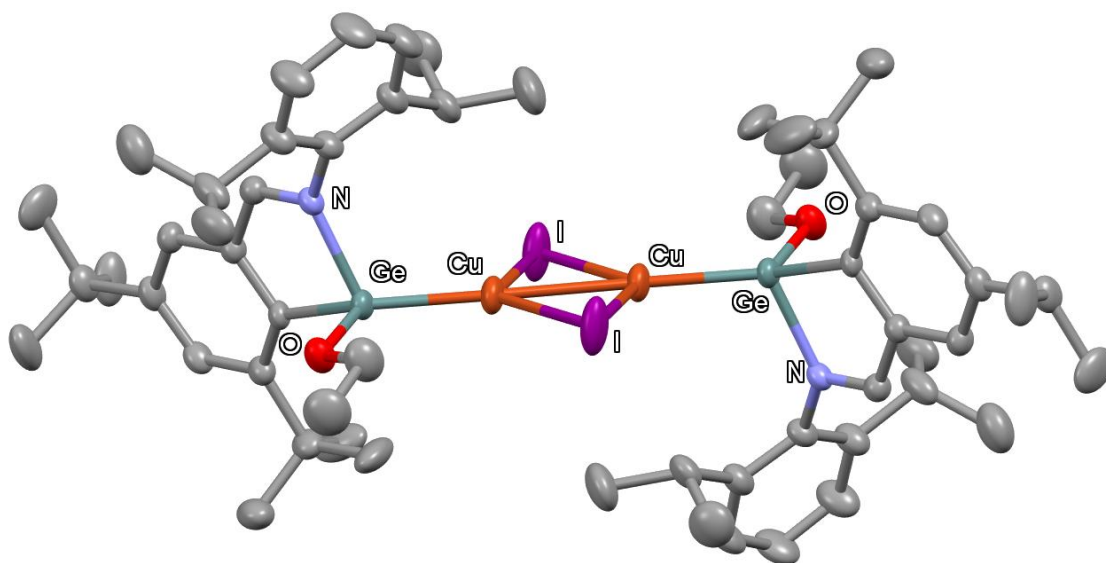


Schéma 52: Úspěšná syntéza komplexu (19)

Nový komplex (19) byl charakterizován pomocí NMR spektroskopie a struktura následně charakterizována rentgenovou strukturální analýzou. (viz. Obr. 16)



Obrázek 17: Krystalová struktura komplexu (19)

Z této analýzy vyplývá, že se jedná o dimerní uspořádání se zachovanou  $Cu_2I_2$  strukturou. Lze tedy konstatovat, že sloučenina (7) obsahující kombinaci tří koordinovaného atomu Ge a polární skupiny  $X = OEt$  tvoří za předepsaných reakčních podmínek  $Ge \rightarrow Cu$  komplex  $[Cu(L^2GeOEt)I]_2$  (19). Sloučenina (7) je tedy dostatečnou LB pro tvorbu  $Ge \rightarrow Cu$  komplexů a je tedy patrný významný vliv polární skupiny  $X$  na LB sloučenin  $L^2GeX$ .

Zajímavé je, že reakce sloučeniny (7) s CuI ve stechiometrickém poměru 2:1 nevedla k izolaci nového komplexu  $[\text{Cu}(\text{L}^1\text{GeOEt})_2\text{I}]$  (18) (viz Schéma 53), nicméně v reakční směsi byl opět detekován dimerní komplex  $[\text{Cu}(\text{L}^2\text{GeOEt})\text{I}]_2$  (19).

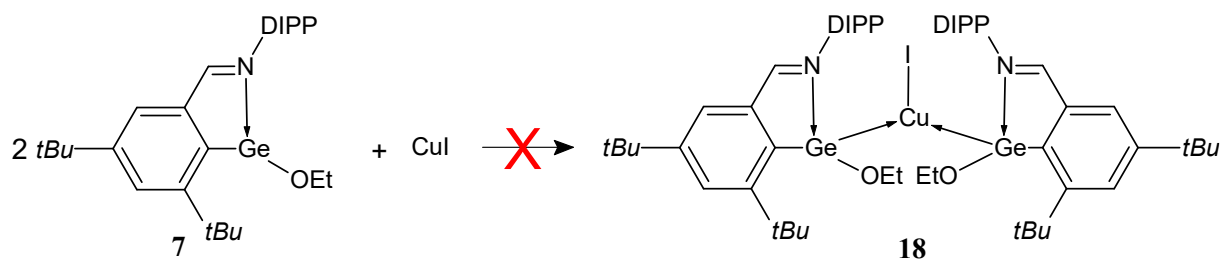


Schéma 53: Neúspěšná syntéza komplexu (18)

## 5. Závěr

Tetrylény ligované komplexy mědi patří mezi více studovanou a využívanou skupinu sloučenin. Cílenou změnou koordinačního okolí mědi získáváme sloučeniny s rozdílnými vlastnostmi, které se prokázaly jako vhodné katalyzátory organických syntéz, kde konkurují doposud využívaným katalyzátorům na bázi vzácnějších a dražších kovů. I když se výzkum převážně zaměřuje na komplexy karbénů a silylénů, cílem této práce byla syntéza nových monomerních a dimerních germylén-měďných komplexů s ligandy typu  $L^1N,N \rightarrow Ge$  a  $L^2N \rightarrow Ge$  intermolekulárně stabilizované iminovými dusíky. Změna koordinačního okolí ligandů byla důsledkem rozdílné reaktivity  $L^1(X)Ge$  a  $L^2(X)Ge$  ( $X = Cl, OEt, OtBu$ ) s jodidem měďným. Primární roli odlišné reaktivity ligandů  $L^1$  a  $L^2$  hraje sterická náročnost v důsledku přítomnosti jednoho či dvou fenylů a také snížená  $\sigma$ -donační vlastnost způsobená interkoordinujícími iminovými dusíky.

Vliv imino skupiny koordinující atomu germánia sledujeme porovnáním sloučenin (2) a (4). Tři koordinovaný germylén (4) je nejvhodnější Lewisova báze pro tvorbu monomerních komplexů, neboť jako jediný tvoří komplex (16) vykazující monomerní strukturu, kterou se nepodařilo zreplikovat v sérii provedených reakcí. Sloučeniny (2) a (4) netvoří za výše zmíněných reakčních podmínek dimerní komplexy. Vliv změny elektronové hustoty na atomu germánia způsobené rozdílnou elektronegativitou atomu X ( $X = Cl, O$ ) pozorujeme na sloučeninách (2) a (5). Elektronově chudší germánium sloučeniny (5) se projevilo jako vhodnější měkká báze pro vzniklý komplex (12). Vliv skupiny R ( $R = Et, tBu$ ) na alkoxidech germánia hrál podstatnou roli, neboť stericky náročnější sloučeniny s *OtBu* skupinou (6) a (7) nebyly schopny tvořit komplexy mědi. Sloučeniny (5) a (7) na druhou stranu tvoří dimerní komplexy (12) a (19). Můžeme tudíž usuzovat, že *OEt* skupina je vhodnější pro koordinaci  $L^1$  i  $L^2$  ligandů na jodid měďný.

Série komplexů  $[Cu(L^nGeX)_mI]_n$  připravených v této práci může být následně zkoumána pro jejich katalytický potenciál. Studium reaktivity zůstává ovšem neprozkoumanou kapitolou.

## 6. Zdroje

1. Catherine E. Housecroft, Alan G. Sharpe. Inorganic chemistry second edition. **2005**, 575-576
2. Brian W. Pfennig. Principles of inorganic chemistry. **2015**, 503
3. Erkey, Can. **2011**, 1-10. DOI: 10.1016/B978-0-08-045329-3.00001-9
4. Jianyan Lin, Shoutao Zhang, Wei Guan, Guochun Yang, Yanming Ma. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, 140, 30, 9545–9550. DOI: 10.1021/jacs.8b04563
5. Martin Jansen. *Chem. Soc. Rev.*, **2008**, 37, 1826-1835. DOI: 10.1039/B708844M
6. M. Angels Carvajal, Juan J. Novoa, Santiago Alvarez. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 5, 1465–1477. DOI: 10.1021/ja038416a
7. Mohammad Abul Haj, Christer B. Aakeröy, John Desperb. *New J. Chem.* **2013**, 37, 204-211. DOI: 10.1039/C2NJ40669A
8. Santiago Alvarez. Bonding and stereochemistry of three-coordinated transition metal compounds. *Coordination Chem. Rev.* **1999**, 13-41. DOI: 10.1016/S0010-8545(99)00085-5
9. Neal P. Mankad, William E. Antholine, Robert K. Szilagyi, Jonas C. Peters. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 11, 3878–3880. DOI: 10.1021/ja809834k
10. Nasser K. Thallaj, Ahmed Machkour, Dominique Mandon, Richard Welter. *New J. Chem.* **2005**, 29, 1555-1558. DOI: 10.1039/B512108F
11. Pui Man Cheung, Robert F. Berger, Lev N. Zakharovb, John D. Gilbertson. *Chem. Commun.* **2016**, 52, 4156-4159. DOI: 10.1039/C6CC00271D
12. Weronika Bogdał, Anna Jurowska, Maciej Hodorowicz, Janusz Szklarzewicz, Esmail Doustkhah, Ennio Zangrando, Ömer Faruk Tutar, Ghodrat Mahmoudi. *Inorg chem. comm.* **2025**, 176, 114230
13. F. Valach, R. Grobelny, T. Glowiak, J. Mrozinski, V. Lukeš, Z. Blahová. *Journal of coordination chemistry.* **2010**, 63, 10. DOI: 10.1080/00958972.2010.489204
14. Juzheng Zhang, Yanping Li, Ronghao Fang, Wei Wei, Yong Wang, Jiamin Jin, Feng Yang, Jian Chen. *Sec. Pharmacology of Anti-Cancer Drugs.* **2022**. 13. DOI: 10.3389/fphar.2022.979951
15. Tasneem Elkoush, Natasha D. Reich, Prof. Michael G. Campbell. *A Journal of the German Chemical society.* **2021**, 60, 42, 22614-22622. DOI: 10.1002/anie.202106937

16. Arunendu Mondal, Aieshri Swargiary, Somali Mukherjee, Dulu Brahma, Pranjal Kalita. *Indian Journal of Chemistry-(IJC)*. **2023**, 62, 11.
17. Elvin Boncukcu, Fikriye Tuncel Elmali and Nebahat Demirhan. *Main Group Chemistry*. **2013**, 12, 323–329. DOI: 10.3233/MGC-130111
18. Chen Xu, Hong-Mei Li. *Journal of Chemical Research*. **2020**, 44, 11-12, 689-694. DOI: 10.1177/1747519820921819
19. Zhiqiang Wang, Xiaojuan Sun, Chen Xu, Baoming Ji. *Sec. Organic Chemistry*. **2019**, 7. DOI: 10.3389/fchem.2019.00422
20. Vinod Kumar, Kamalneet Kaur, Girish Kumar Gupta, Anil Kumar Sharma. *European Journal of Medicinal Chemistry*. **2013**, 735-753. DOI: 10.1016/j.ejmech.2013.08.053
21. Terrance J. Hadlington. *Chem. Soc. Rev.* **2024**, 53, 9738-9831. DOI: 10.1039/D3CS00226H
22. Matthew Usher, Dr. Andrey V. Protchenko, Dr. Arnab Rit, Dr. Jesús Campos, Dr. Eugene L. Kolychev, Dr. Rémi Tirfoin, Prof. Dr. Simon Aldridge. *Chem. Eur. J.* **2016**, 22, 33, 11685-11698. DOI: 10.1002/chem.201601840
23. Christopher K. Webber, Fanji Kong, Jugal Kumawat, Jyothish Joy, Erica K. Richardson, Paolo Siano, Diane A. Dickie, Daniel H. Ess, T. Brent Gunnoe. *Organometallics*. **2024**, 43, 17, 1789-1802. DOI: 10.1021/acs.organomet.4c00221
24. A. J. Arduengo, R. L. Harlow, M. Kline. A stable crystalline carbene. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 361-363
25. Li Xiaowei, Zhou Jin, Zhuo Shuping. *Chin. J. Org. Chem.* 2016, 36(7), 1484-1500. DOI: 10.6023/cjoc201601022
26. Orlando Santoro, Alba Collado, Alexandra M. Z. Slawin, Steven P. Nolana, Catherine S. J. Cazin. *Chem. Commun.*, **2013**, 49, 10483-10485. DOI: 10.1039/C3CC45488F
27. Gianmarco Pisanò, Catherine S. J. Cazin. *Green Chem.*, **2020**, 22, 5253-5256. DOI: 10.1039/D0GC01923B
28. Valentina A. Krylova, Peter I. Djurovich, Brian L. Conley, Ralf Haiges, Matthew T. Whited, Travis J. Williamsa, Mark E. Thompson. *Chem. Commun.*, **2014**, 50, 7176-7179. DOI: 10.1039/C4CC02037E
29. Javed Hossain, Jishnu Sai Gopinath, Srinu Tothadi, Pattiyil Parameswaran, Shabana Khan. *Organometallics* **2022**, 41, 23, 3706–3717. DOI: 10.1021/acs.organomet.2c00480
30. Kashish, Md Javed Hossain, Shabana Khan. *Chemistry an Asian Journal*. **2025**, 20, 1. DOI: 10.1002/asia.202401058

31. Anthony G. Avent, Barbara Gehrhus, Peter B. Hitchcock, Michael F. Lappert, Hieronim Maciejewski. *Journal of Organometallic Chemistry*. **2003**, 686, 1-2, 321-331. DOI: 10.1016/S0022-328X(03)00560-6.
32. Sakya S. Sen, Jakob Hey, Regine Herbst-Irmer, Herbert W. Roesky, Dietmar Stalke. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 31, 12311–12316. DOI: 10.1021/ja205369h
33. Wing-Por Leung, Cheuk-Wai So, Kim-Hung Chong, Kwok-Wai Kan, Hoi-Shan Chan Thomas C. W. Mak. *Organometallics* **2006**, 25, 11, 2851–2858. DOI: 10.1021/om060032g
34. Wing-Por Leung, Cheuk-Wai So, Yuen-Sze Wu, Hung-Wing Li, Thomas C. W. Mak. *EurJIC*, **2005**, 2005, 3, 513-521. DOI: 10.1002/ejic.200400641
35. Wolfgang A. Herrmann, Michael Denk, Joachim Behm, Wolfgang Scherer, Franz-Robert Klingan, Hans Bock, Bahman Solouki, Matthias Wagner. *Angewandte Chemie International Edition in English*. **1992**, 31, 11, 1399-1540. DOI: 10.1002/anie.199214851
36. John T. York Victor G. Young William B. Tolman. *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 10, 4191–4198. DOI: 10.1021/ic060050q
37. Javier A. Cabeza, Israel Fernández, Pablo García-Álvarez, Carlos J. Laglera-Gándara. *Dalton Trans.*, **2019**, 48, 13273-13280. DOI: 10.1039/C9DT03045J
38. Dr. Ana Arauzo, Prof. Javier A. Cabeza, Prof. Israel Fernández, Dr. Pablo García-Álvarez, Dr. Inés García-Rubio, Dr. Carlos J. Laglera-Gándara. *Chemistry a European Journal.*, **2021**, 27, 15, 4985-4992. DOI: 10.1002/chem.202005289
39. Ashley E. Ayers Thomas M. Klapötke, H. V. Rasika Dias. *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 5, 1000–1005. DOI: 10.1021/ic001078j
40. Lorenzo Ferro, Peter B. Hitchcock, Martyn P. Coles, J. Robin Fulton. *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 3, 1544–1551. DOI: 10.1021/ic201841m
41. Ruth D. Rittinghaus, Jakub Tremmel, Aleš Růžička, Christian Conrads, Pascal Albrecht, Alexander Hoffmann, Agnieszka N. Ksiazkiewicz, Andriy Pich, Roman Jambor, Sonja Herres-Pawlis. *Chem. Eur. J.* **2020**, 26, 212 – 221. DOI: 10.1002/chem.201903949
42. Dominik Víttek, Libor Dostál, Aleš Růžička, Tomáš Mikysek, Roman Jambor. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2021**, 3301–3304. DOI: /10.1002/ejic.20210052
43. Rahul Kumar Siwatch, Subrata Kundu, Dinesh Kumar, Selvarajan Nagendran. *Organometallics* **2011**, 30, 7, 1998–2005. DOI: 10.1021/om200035z

44. Dhirendra Yadav, Rahul Kumar Siwatch, Soumen Sinhababu, Selvarajan Nagendran.. *Inorg. Chem.* **2014**, 53, 1, 600–606. DOI: 10.1021/ic402742f
45. Vida Castro, Hortensia Rodríguez, Fernando Albericio. *ACS Comb. Sci.* **2016**, 18, 1, 1–14. DOI: 10.1021/acscombsci.5b00087
46. Dhirendra Yadav, Pritam Mahawar, Hemant Kumar, Debotra Sarkar, Soumen Sinhababu, Mahendra Kumar Sharma, Chandan Kumar Jha, Surendar Karwasara, Nagendran Selvarajan. DOI: 10.26434/chemrxiv-2022-fjmpj
47. Chin-Fa Lee, Yi-Chen Liu, Satpal Singh Badsara. *Chem Asian J.* **2014**, 706-22. DOI: 10.1002/asia.201301500
48. Chao Shen, Pengfei Zhang, Qiang Sun, Shiqiang Bai, T. S. Andy Hor, Xiaogang Liu. *Chem. Soc. Rev.*, **2015**,44, 291-314. DOI: 10.1039/C4CS00239C
49. Milan Pramanik, Khokan Choudhuri, Prasenjit Mal. *Org. Biomol. Chem.*, **2020**,18, 8771-8792. DOI: 10.1039/D0OB01741H
50. Wei Gao, Dongmei Cui. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 14, 4984–4991. DOI: 10.1021/ja711146t