

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

**Ligandy na bázi C,N-koordinovaných tetrylénů**  
**DISERTAČNÍ PRÁCE**

**Autor: Ing. Dominik Vítek**

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

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

**Ligands based on C,N-coordinated tetrylenes**

**DISSERTATION THESIS**

**Author: Ing. Dominik Vítek**

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

Prohlašuji:

Práci s názvem Ligandy na bázi C,N-koordinovaných tetrylénů 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 6.4.2025

Dominik Vítek

Poděkování: Chtěl bych poděkovat zejména prof. Ing. Romanu Jamborovi a své rodině za podporu, trpělivost a cenné rady v průběhu celého mého studia.

## **ANOTACE**

Tato disertační práce s názvem Ligandy na bázi C,N-koordinovaných tetrylénů se na úvod zabývá problematikou a vlastnostmi karbénů a jejich porovnání s jejich těžšími analogy – tetrylény. Následuje pasáž, ve které jsou diskutovány rozdílné možnosti stabilizace těchto sloučenin obsahujících těžší atom 14. skupiny v oxidačním stavu +II, jejich rozdělení dle počtu donorových elektronů, kdy tetrylény vystupují jako vhodné ligandy pro přechodné kovy. V neposlední řadě se teoretická rešerše zabývá možnostmi využití těchto komplexů, kdy tetrylény slouží jako 2, 4 nebo 6 elektronové donory, v nespočtu katalytických cyklů. Na základě této teoretické studie se experimentální část disertační práce zaměřuje na syntézu a charakterizaci nových 3 - koordinovaných tetrylénů typu  $L^1(Cl)Ge$  a 4 - koordinovaných tetrylénů typu  $L^2(Cl)Ge$ , kdy vhodné, vybrané komplexy byly využity jakožto katalyzátory pro přípravu esterů.

### **Klíčová slova**

Germylény, tetrylény jako ligandy pro přechodné kovy, katalýza s využitím tetrylénů, C,N-ligand, N,C,N-ligand, esterifikace.

## **Title**

Ligands based on C,N-coordinated tetrylenes.

## **Annotation**

The presented dissertation thesis on a topic of Ligands based on C,N-coordinated tetrylenes is in a first part of the study focused on properties and electronic structure of carbenes and their comparison to their heavier analogues – tetrylenes. The theoretical research continues by discussing the possibilities of stabilization of these complexes including a divalent heavier group 14 moiety and their separation based on the amount of donor electrons, where tetrylenes serve as good ligands for transition metals. The last part of the theoretical study is focused on the use of tetrylenes as 2, 4 or 6 electron donors in a large variety of catalytic cycles. Based on the results of the theoretical research, the goal of the experimental part of this thesis is preparation and characterization of new 3 – coordinated tetrylenes of  $L^1(Cl)Ge$  type and 4 – coordinated tetrylenes of  $L^2(Cl)Ge$  type. Suitable complexes were used as catalysts for the preparation of esters.

## **Keywords**

Germynes, tetrylenes as ligands for transition metals, tetrylenes as catalysts, C,N-ligand, N,C,N-ligand, esterification.

# Obsah

1.	Úvod .....	9
2.	Elektronová struktura a vlastnosti tetrylénů.....	13
3.	Využití tetrylénů jako ligandů v chemii přechodných kovů .....	19
3.1	Tetrylény jako dvouelektronové donory .....	19
3.2	Tetrylény jako čtyřelektronové donory.....	21
3.3	Tetrylény jako šestielektronové donory .....	23
4.	Využití tetrylénových bimetalických komplexů v katalýze .....	27
4.1	Aktivace molekuly N <sub>2</sub> a následná silylace .....	28
4.2	Katalytická hydroborace a hydroborylace arenů.....	29
4.3	Katalýza C-C cross couplingových reakcí .....	32
4.4	Katalyzované hydrogenace a hydroformylace .....	35
5.	Cíle a záměry .....	38
6.	Experimentální část .....	40
6.1	Seznam použitých chemikálií .....	41
6.2	Seznam připravených sloučenin obsahujících ligand L <sup>1</sup> .....	43
6.2.1	Příprava sloučeniny [L <sup>1</sup> ( <i>t</i> BuO)Ge→BH <sub>3</sub> ] (4).....	45
6.2.2	Příprava sloučeniny L <sup>1</sup> (1-PPh <sub>2</sub> -C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> )Ge (6).....	45
6.2.3	Příprava sloučeniny [L <sup>1</sup> Ge→BH <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> (7).....	46
6.2.4	Příprava sloučeniny [L <sup>1</sup> (Cl)Ge→GaCl <sub>3</sub> ] (8).....	47
6.2.5	Příprava sloučeniny [K(THF) <sub>2</sub> {L <sup>1</sup> (H)( <i>t</i> BuO)Ge→BH <sub>3</sub> }] <sub>2</sub> (9).....	48
6.2.6	Příprava sloučeniny [K(THF) <sub>2</sub> {L <sup>1</sup> (H)(CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> O)Ge→BH <sub>3</sub> }] <sub>2</sub> (10) .....	48
6.2.7	Příprava sloučeniny L <sup>1</sup> (2-Br-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O)Ge (12) .....	49
6.2.8	Příprava sloučeniny L <sup>1</sup> (2-NHCH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O)Ge (13).....	50
6.2.9	Příprava sloučeniny L <sup>1</sup> (2-PPh <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O)Ge (14).....	50
6.2.10	Příprava sloučeniny [L <sup>1</sup> (2-PPh <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O)Ge→BH <sub>3</sub> ] (15).....	51
6.2.11	Příprava sloučeniny [L <sup>1</sup> (2-PPh <sub>2</sub> →BH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O)Ge→BH <sub>3</sub> ] (16).....	52
6.2.12	Příprava sloučeniny κ <sup>2</sup> -Ge,P-[L <sup>1</sup> (2-PPh <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O)Ge]W(CO) <sub>4</sub> (17) .....	52
6.3	Seznam připravených sloučenin obsahujících ligand L <sup>2</sup> .....	54
6.3.1	Příprava sloučeniny L <sup>2</sup> ( <i>t</i> BuO)Ge (18) .....	56
6.3.2	Příprava sloučeniny L <sup>2</sup> (EtO)Ge (19) .....	56
6.3.3	Příprava sloučeniny L <sup>2</sup> (MeO)Ge (20).....	57
6.3.5	Příprava sloučeniny L <sup>2</sup> [PhN(COOEt)]Ge (22) .....	58
6.3.6	Příprava sloučeniny L <sup>2</sup> [PhN(COOMe)]Ge (23).....	59
6.3.7	Příprava sloučeniny L <sup>2</sup> (2-Br-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O)Ge (24) .....	59
6.3.8	Příprava sloučeniny L <sup>2</sup> (2-NHCH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O)Ge (25).....	60

6.3.9	Příprava sloučeniny $L^2(2\text{-PPh}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{O})\text{Ge}$ (26).....	61
6.3.10	Příprava sloučeniny $L^2(\text{C}_5\text{H}_4\text{N-2-O})\text{Ge}$ (27) .....	61
6.3.11	Příprava sloučeniny $L^2(2\text{-Br-3-OH-C}_6\text{H}_3\text{O})\text{Ge}$ (28).....	62
6.3.12	Příprava sloučeniny $L^2(3\text{-OH-C}_6\text{H}_4\text{O})\text{Ge}$ (29).....	63
6.3.13	Příprava sloučeniny $L^2(3\text{-OH-4,6-C}(\text{CH}_3)_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{O})\text{Ge}$ (30).....	63
6.3.14	Příprava sloučeniny $L^2(3\text{-SH-C}_6\text{H}_4\text{S})\text{Ge}$ (31).....	64
6.3.15	Příprava sloučeniny $[L^2(t\text{BuO})\text{Ge}\rightarrow\text{BH}_3]$ (32).....	65
7.	Výsledky a diskuse .....	66
7.2	Reaktivita komplexu $[L^1(\text{H})\text{Ge}\rightarrow\text{BH}_3]$ (5) .....	73
7.3	Příprava a reaktivita komplexu $L^1(t\text{BuO})\text{Ge}$ (11).....	84
7.4	Reaktivita komplexu $L^2(\text{Cl})\text{Ge}$ (2).....	89
7.5	Příprava a reaktivita alkoxidů typu $L^2(\text{OR})\text{Ge}$ .....	90
8.	Závěr.....	99
9.	Publikační činnost.....	100
9.1	Přednášky a postery na konferencích.....	100
9.2	Zahraníční stáž.....	100
10.	Seznam literatury .....	101
11.	Přílohy .....	108

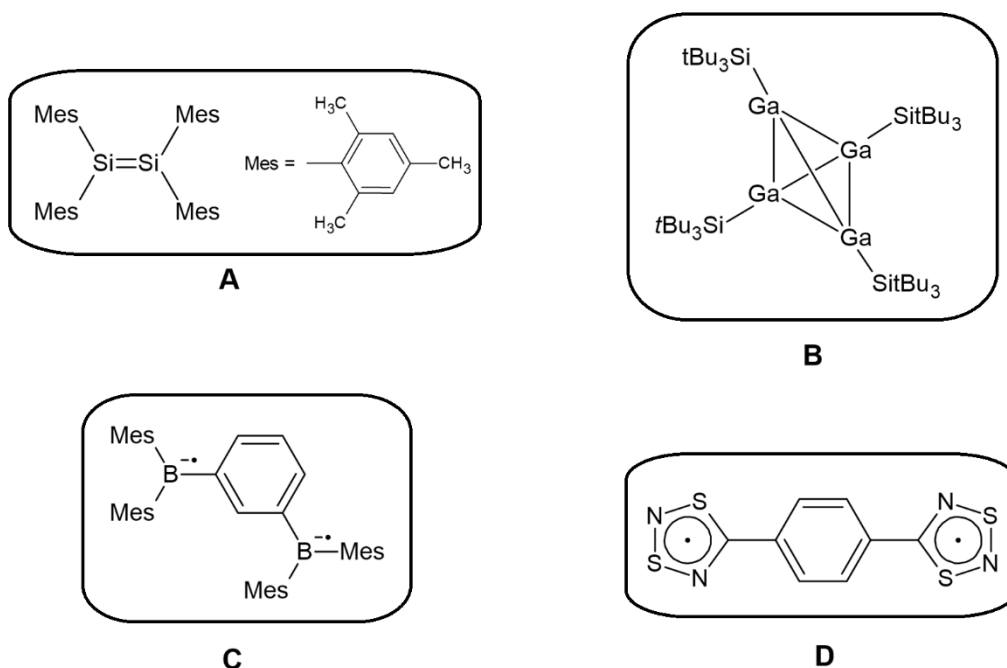
# 1. Úvod

Prvky patřící do stejné skupiny periodické tabulky prvků mají stejný počet valenčních elektronů a obvykle vykazují podobné chemické vlastnosti. Například alkalické kovy mají vysokou tendenci se oxidovat, zatímco všechny halogeny slouží jako oxidační činidla a vzácné plyny jsou ve většině případů považovány za inertní. Porovnáme-li vlastnosti přechodných a nepřechodných prvků, dalo by se očekávat, že reaktivita a využití přechodných kovů bude rozmanitější, jak vyplývá z porovnání obecných vlastností těchto prvků.

Přechodné prvky	Nepřechodné prvky
Částečně zaplněné valenční <i>d</i> orbitaly, které jsou relativně energeticky blízké	Valenční <i>s</i> a <i>p</i> orbitaly bývají zcela zaplněné, nebo prázdné a energeticky vzdálené
Interagují s malými molekulami (CO, H <sub>2</sub> )	Většinou neinteragují s malými molekulami
Často paramagnetické	Obvykle diamagnetické
Stereochemicky inertní elektronový pár	Stereochemicky aktivní elektronové páry, které tvoří základy teorie VSEPRu

Nicméně v současné době existují příklady mnohých sloučenin nepřechodných prvků, které vykazují vlastnosti jako některé komplexy přechodných kovů (Obr. 1). Většinou se jedná o sloučeniny nepřechodných prvků, které mají:

- A) násobnou vazbu mezi těžšími prvky nepřechodných kovů <sup>[1,2]</sup>
- B) nízké koordinační číslo a koordinační sféru s otevřeným koordinačním okolím <sup>[3]</sup>
- C) stabilní paramagnetickou elektronovou konfiguraci (radikály) s nepárovým elektronem na centrálním atomu <sup>[4]</sup>
- D) stabilní singletovou konfiguraci jako diradikaloid <sup>[5]</sup>



Obr. 1: **A)** sloučenina s násobnou vazbou mezi nepřechodným prvkem, **B)** látka stabilní v nízkém oxidačním stavu, **C)** látka s nepárovým elektronem na centrálním atomu, kterým je nepřechodný prvek, **D)** stabilní diradikaloid.

Zajímavou skupinou jsou sloučeniny prvků 14. skupiny, mezi které patří uhlík, křemík, germanium, cín a olovo. I přes typické oxidační číslo +4, jsou všechny prvky této skupiny schopny tvořit sloučeniny, takzvané tetrylény, ve kterých se centrální prvek nachází v oxidačním stavu +2. <sup>[6]</sup> V případě atomu uhlíku je jedná o tzv. karbény  $R_2C:$ . Existence karbénů, jakožto vysoce reaktivních intermediátů, byla známa již delší dobu, nicméně izolace těchto sloučenin typu  $R_2C:$  byla neúspěšná až do roku 1991, kdy byl připraven první heterocyklický karbén prof. Arduengem (Schéma 1). <sup>[7]</sup>

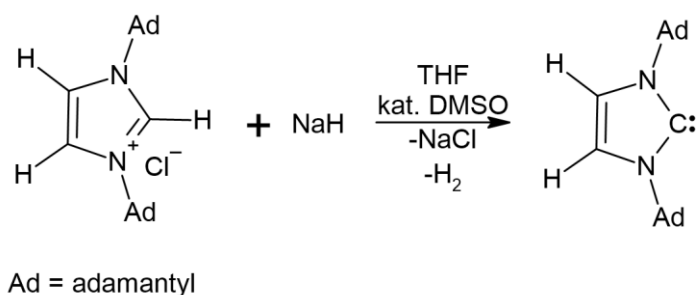
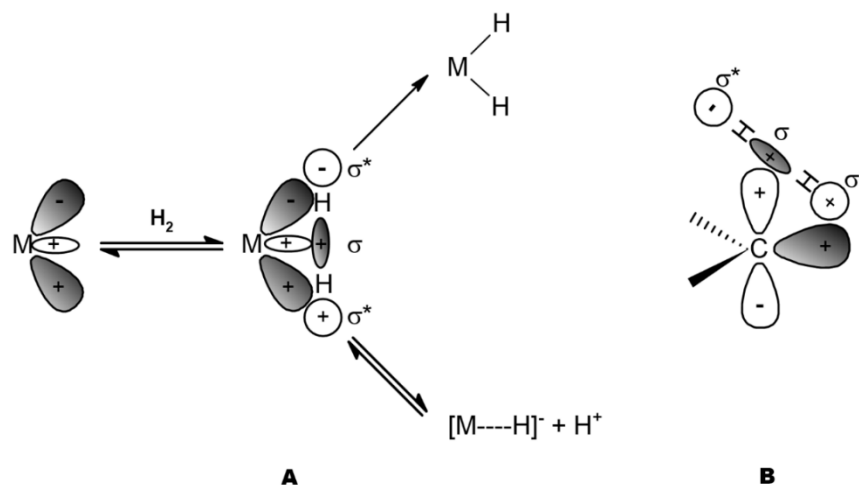


Schéma 1: První izolovaný karbén.

Tato N-heterocyklická sloučenina je stabilizována dvěma objemnými alkylovými substituenty R (R = adamantyl), které jsou vázány na atomy dusíku v bezprostřední blízkosti karbénového

uhlíku. Tento objev nastartoval rychlý vývoj v oblasti přípravy a využití dalších karbénů. Karbény jsou vysoce reaktivní sloučeniny, které svým volným elektronovým párem a dostupným vakantním *p* orbitalem na atomu uhlíku mohou vykazovat reaktivitu srovnatelnou s komplexy přechodných kovů (Obr. 2).<sup>[8]</sup> Jako příklad lze uvést např. interakci těchto sloučenin s H<sub>2</sub>, která je velmi podobná interakci s komplexy přechodných kovů.<sup>[8]</sup>



Obr. 2: Znázornění interakce molekuly vodíku s komplexy přechodného kovu M (A) a karbenu (B).

Přítomnost volného elektronového páru a dostupného vakantního *p* orbitalu na atomu uhlíku charakterizuje základní singletový stav karbénů. Nicméně bylo zjištěno, že změnou struktury karbénů lze ovlivnit energetický rozdíl mezi přechodem ze základního singletového stavu do stavu tripletového. Nejstabilnější N-heterocyklické karbény mají tento rozdíl cca. 80 kcal/mol, nicméně některé strukturně modifikované karbény vykazují rozdíl obou stavů pouze cca. 30 kcal/mol.<sup>[9]</sup> Takto strukturně modifikované karbény vykazují větší reaktivitu a např. reagují také s molekulou CO za vzniku tzv. keténů (Schéma 2).<sup>[10]</sup>

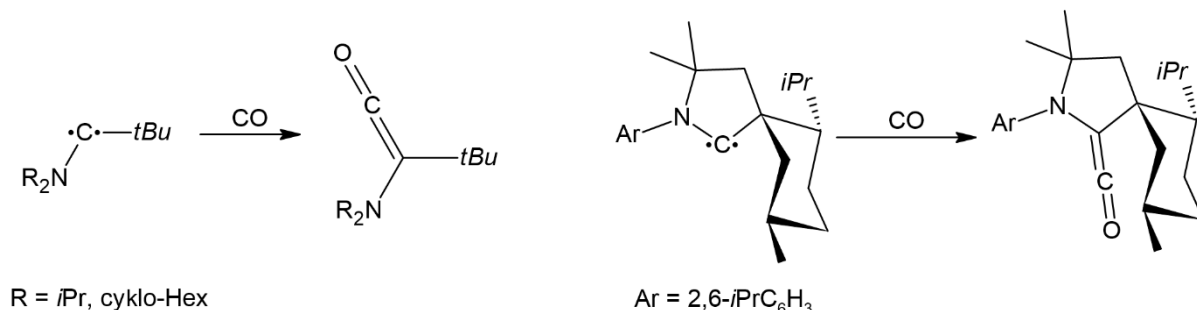


Schéma 2: Reakce CO s karbény za vzniku tzv. keténů.

Je tedy patrné, že modifikace struktur takzvaných tetrylénů je velmi důležitým odvětvím současné organokovové chemie. Lze konstatovat, že stabilita těchto tetrylénů roste v řadě  $R_2C: > R_2Si: > R_2Ge: > R_2Sn: > R_2Pb:$ . Samotné rozdíly stability lze sledovat i u jednoduchých anorganických sloučenin typu  $ECl_2$ , kdy dichlorokarbén je vysoce reaktivní, nestabilní a účastní se řady reakcí v organické syntéze, jako například při Reimer-Tiemannově reakci. <sup>[11]</sup> Dichlorosilylén je rovněž vysoce reaktivní a náchylný k dimerizaci, ale lze ho izolovat jako monomerní adukt s N-heterocyklickým karbénem (Schéma 3). <sup>[12]</sup>

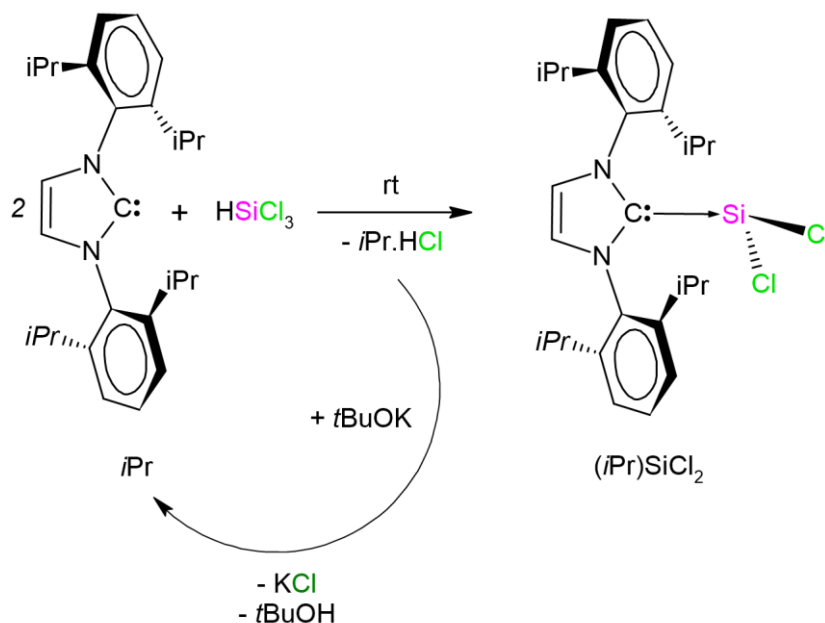
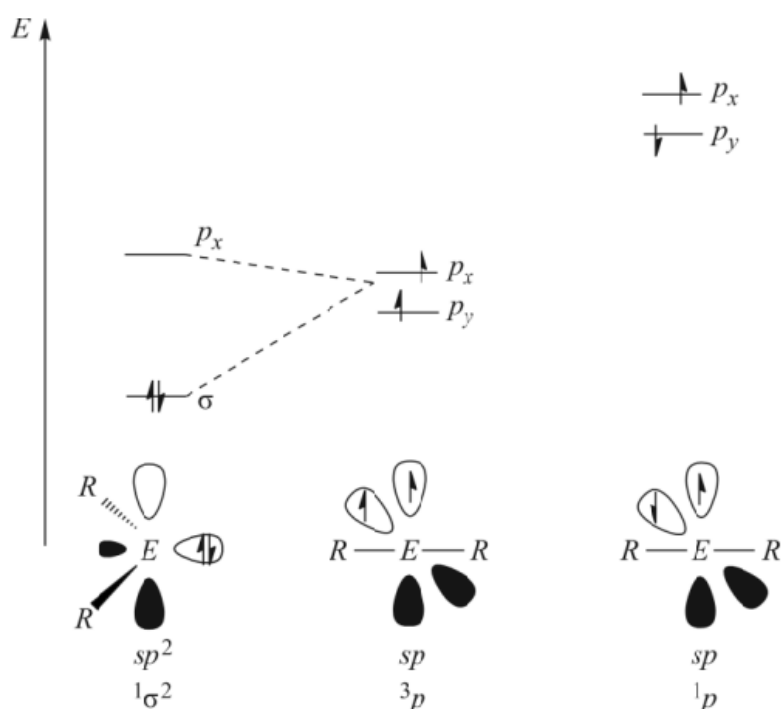


Schéma 3: Izolovaný dichlorosilylén pomocí N-heterocyklického karbenu.

Naproti tomu chlorid germanatý lze považovat za iontovou sloučeninu, kterou lze připravit jako komplex  $GeCl_2 \cdot (thf)$ , který je stabilní pouze za nízkých teplot. Běžně se tedy jako výchozí sloučenina používá komplex  $GeCl_2 \cdot (dioxan)$ . <sup>[13,14]</sup> Chlorid cínatý a olovnatý se běžně vyskytuje jako krystalická stabilní pevná látka.

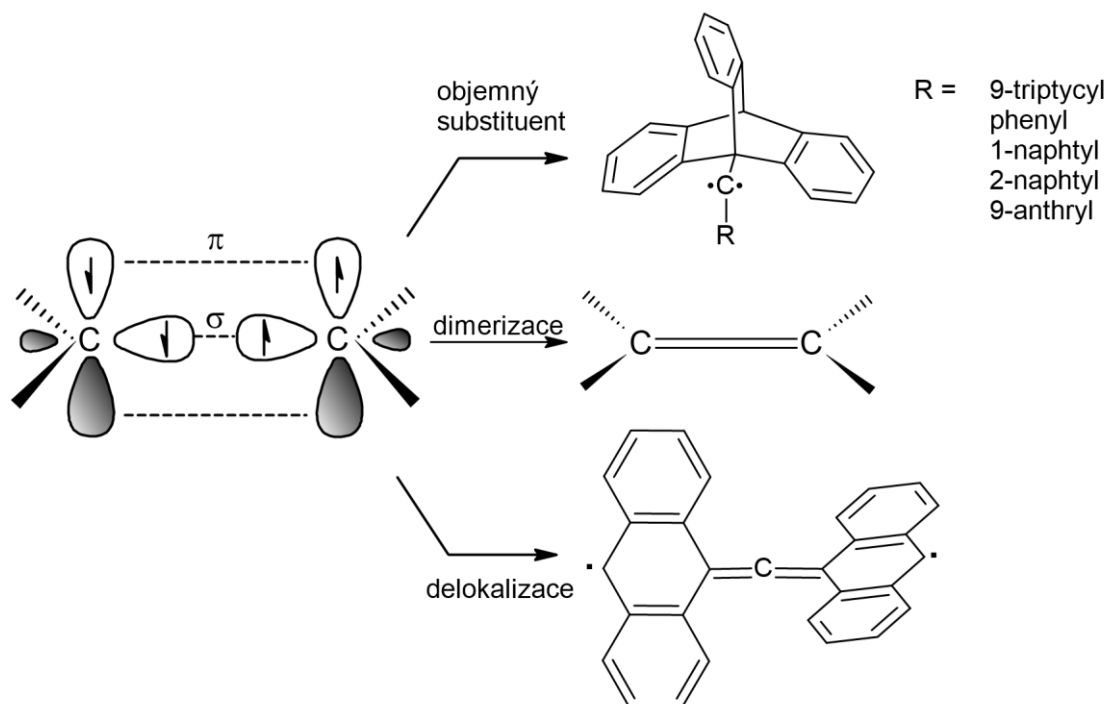
## 2. Elektronová struktura a vlastnosti tetrylénů

Reaktivita karbénů a tetrylénů typu  $R_2E$ : ( $R = \text{alkyl, aryl, amid, alkoxid; E = C, Si, Ge, Sn, Pb}$ ) výrazně závisí na jejich elektronové struktuře. Dva valenční elektrony se samozřejmě podílí na vzniku vazby atomu E se substituenty R, zbylé dva elektrony však výrazně ovlivňují jejich chemické vlastnosti. Pro tyto sloučeniny existují tři možné elektronové stavy, které významně ovlivní reaktivitu výsledné molekuly. Jedná se o dva singletové stavy  $^1\sigma^2$  a  $^1p$  a jeden stav tripletový  $^3p$  (Obr. 3).<sup>[15a]</sup>



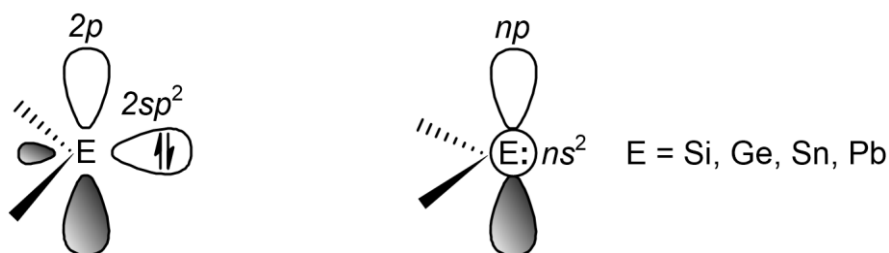
Obr. 3: Elektronové konfigurace karbénů a jejich těžších analogů.

Stabilita základního stavu velmi závisí na rozdílech energií HOMO a LUMO orbitalů v  $R_2E$ ., kterou lze ovlivnit typem centrálního atomu E a typem substituentů R. Energie přechodu ze singletového stavu  $^1\sigma^2$  na stav tripletový  $^3p$  se zvyšuje ve skupině směrem dolů, tudíž existence těžších tetrylénů v tripletovém stavu  $^3p$  je prakticky vyloučena.<sup>[15b]</sup> V případě karbénů je možné stabilizovat jejich základní stav jako tripletový  $^3p$ , nicméně je nutné zabránit jejich dimerizaci, a to buď sterickým stíněním, či elektronovou delokalizací (Obr. 4).<sup>[16a,b]</sup>



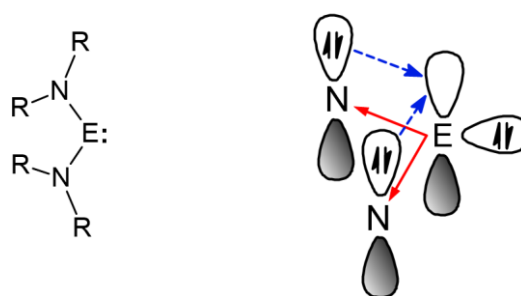
Obr. 4: Stabilizace karbénů pomocí sterického bránění <sup>[16a]</sup> a delokalizace. <sup>[16b]</sup>

Lze tedy jednoznačně deklarovat, že přechod z karbénů na jejich těžší analoga je spojen se změnou základních stavů, kdy se základní tripletový  $^3p$  stav postupně mění na stav singletový  $^1\sigma^2$ . Zatímco silylény mohou existovat v základním singletovém i tripletovém stavu, germylény, stannylény a plumbylény typu  $R_2E$ : převážně existují ve stavu singletovém. <sup>[17,18]</sup> Další rozdíly nalezneme i v samotném singletového stavu  $^1\sigma^2$ . U karbénů volný elektronový pár uhlíku je součástí hybridního  $sp^2$  orbitalu. Pro ostatní terylény toto však neplatí, protože volný elektronový pár má výraznější  $s$  charakter, jak je znázorněno v obr. 5. <sup>[2]</sup> Vakantní orbital má u singletového stavu  $^1\sigma^2$  vždy  $np$  charakter a je kolmý na rovinu, ve které se nachází  $R_2E$ : fragment.



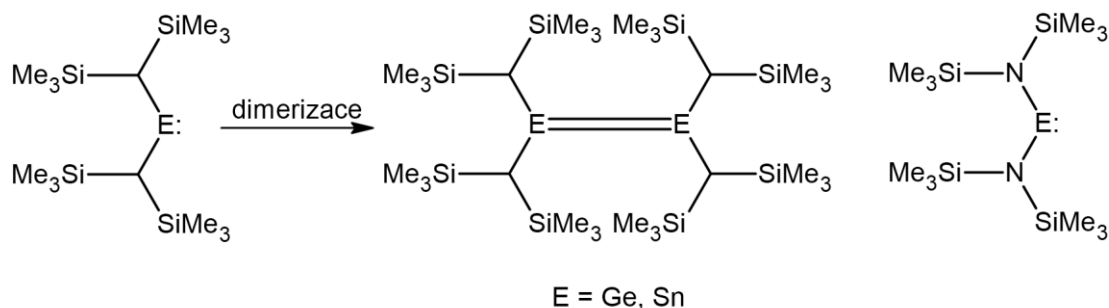
Obr. 5: Konfigurace karbenu singletového typu a jejich těžší analoga.

Stabilitu tetrylénů  $R_2E$ : výrazně ovlivňuje nejen typ centrálního atomu E, ale také typ ligandů R vázaných na centrální atom E. Rozdíl energií HOMO a LUMO orbitalů v singletovém základním stavu  $^1\sigma^2$  lze do značné míry ovlivnit substituenty R. Pokud je na centrální atom E vázán elektronově negativní prvek X (X = N, O) obsahující volný elektronový pár, výsledná polární vazba X-E (kdy X = O, N a E = prvek 14. skupiny) vede ke snížení energií HOMO a LUMO orbitalů a stabilizaci tetrylénů  $R_2E$ : v singletovém základním stavu  $^1\sigma^2$ . Tato stabilizace je založena na zvýšení polarizability vazby X-E a současně interakci volných el. párů atomu X s vakantním orbitalem centrálního atomu E (Obr. 6). [19]



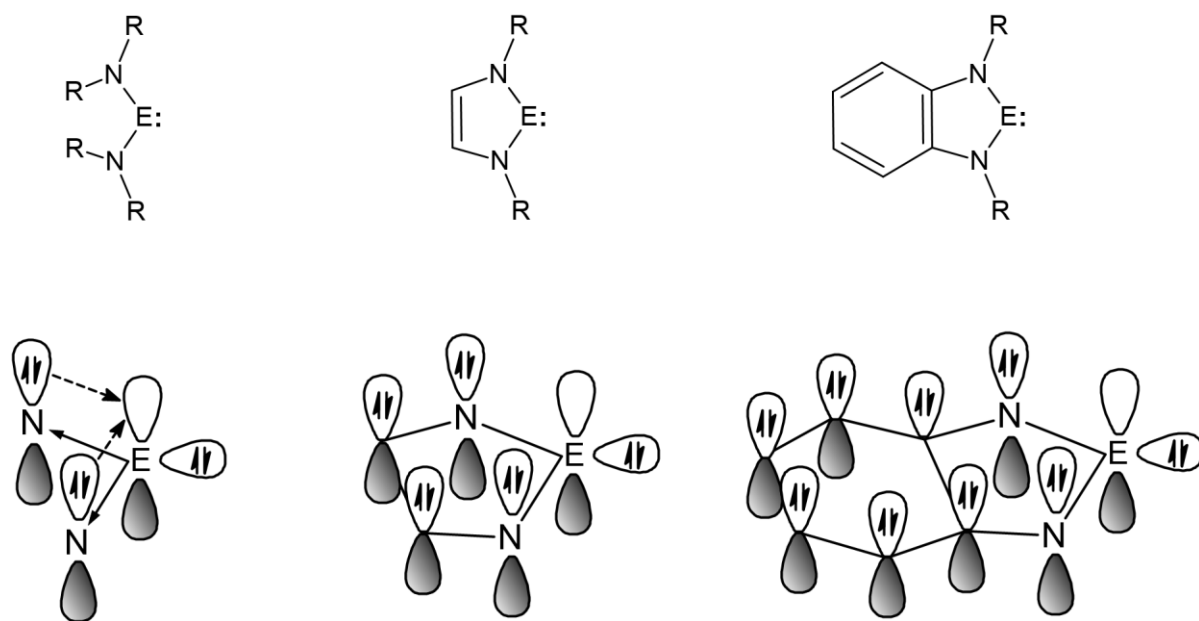
Obr. 6: Možnost stabilizace tetrylénů zvýšením polarizability vazby a interakcí volných el. párů s vakantním  $p$  orbitalem centrálního atomu E.

Tento typ stabilizace nemůže být pozorován v případě, kdy je na centrální atom E vázán např. atom uhlíku. Ovlivnění stability pomocí ligandu R lze demonstrovat např. na chování sloučenin  $[(SiMe_3)_2CH]_2E$ : a jejich dusíkatých analogů  $[(SiMe_3)_2N]_2E$ : (E = Ge, Sn). V případě sloučenin  $[(SiMe_3)_2N]_2E$ : byly izolovány stabilní monomery, zatímco u sloučenin  $[(SiMe_3)_2CH]_2E$ : byly izolovány jejich dimery s formálně násobnou vazbou E=E. Vznik této násobné vazby E=E je spojován s využitím vakantního orbitalu centrálního atomu E (Obr. 7). [20 a-d]



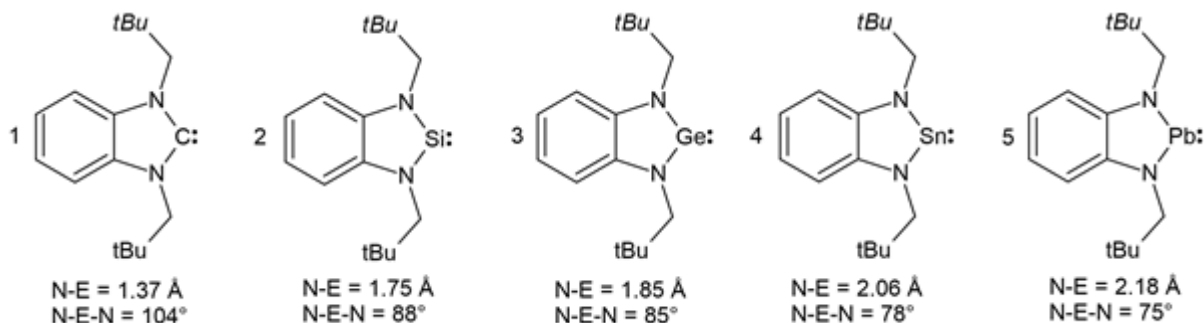
Obr. 7: Stabilizace monomerních sloučenin typu  $[(SiMe_3)_2X]_2E$ : (X = C, N) záměnou alkylového ligandu za ligand amidový.

Další fakt, který ovlivňuje stabilitu tetrylénů  $R_2E:$ , je chelatační efekt. Toto lze dokumentovat na řadě germylénů  $[(SiMe_3)_2N]_2Ge:$ ,  $[CHN(R)]_2Ge:$  a  $[C_6H_4N(R)]_2Ge:$ . V této řadě, kdy na atom Ge je vázán atom N, lze tedy předpokládat velmi podobná energie vazby Ge-N ve všech studovaných sloučeninách. Teoretické kalkulace prokázaly, že sloučeniny vykazují rozdílnou termodynamickou stabilitu, kdy nejstabilnější sloučeninou je  $[C_6H_4N(R)]_2Ge:$ . A to z důvodu delokalizace  $8\pi$  elektronů a elektronového páru na atomu E v cyklu (Obr. 8).<sup>[19, 21a,b,c]</sup>



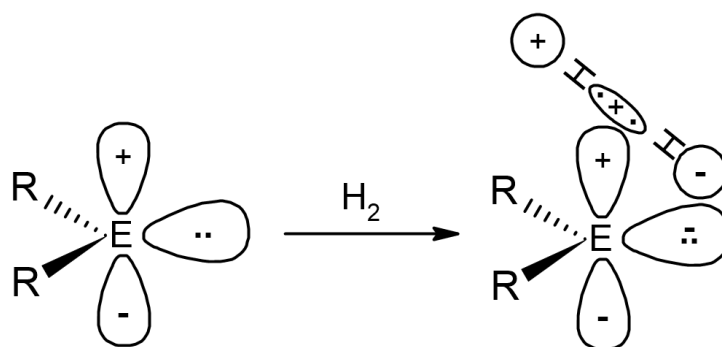
Obr. 8: Možnosti stabilizace nízkovalemtních karbénů a tetrylénů. E = C, Si, Ge, Sn, Pb.

I u těchto sloučenin platí, že stabilita je závislá na typu centrálního atomu E, kdy v řadě od C k Pb klesá energie a stabilita vazby N-E (Obr. 9).<sup>[21a,b,c, 22a-d]</sup>



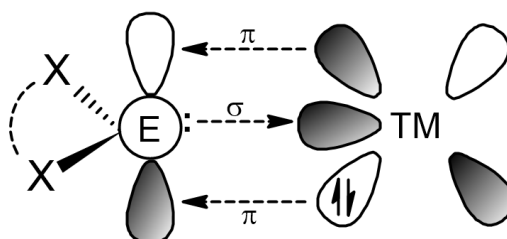
Obr. 9: Tetrylény se stejnou strukturou a jejich rozdílné vazebné vzdálenosti a úhly.

Tyto faktory zároveň ovlivňují reaktivitu tetrylénů  $R_2E$ . V případě dvou-koordinovaných tetrylénů  $R_2E$ : platí, že i přes výše zmíněné faktory mají centrální atomy E k dispozici jak volný elektronový pár (ve formě  $sp^2$  či  $s$  orbitalu), tak částečně dostupný vakantní  $p$ -orbital na atomu E (v závislosti na charakteru ligandu R).<sup>[21]</sup> Tyto výše zmíněné vlastnosti dvou-koordinovaných tetrylénů jsou ve výsledku důvodem, proč lze tyto sloučeniny využít pro širokou škálu aktivací malých molekul jako  $H_2$ ,  $NH_3$ ,  $H_2O$  a alkynů. V těchto reakcích se uplatňují diskutované hraniční orbitály, kdy např. reakce vodíku s dvou-koordinovanými tetrylény  $R_2E$ : probíhá jako  $\sigma$  donace molekuly  $H_2$  pomocí jeho  $\sigma$  vazby a zpětnou donací elektronového páru centrálního atomu E do  $\sigma^*$  orbitalu molekuly vodíku (Obr. 10).<sup>[8]</sup>



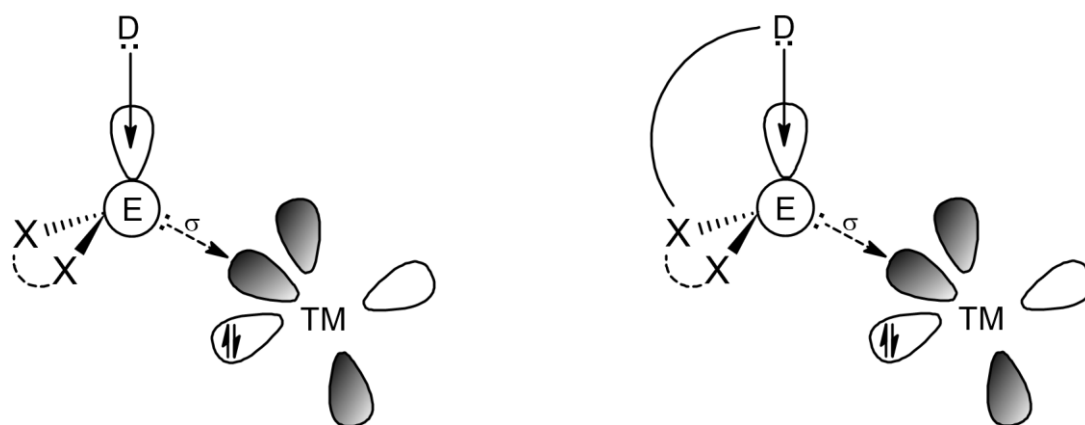
Obr. 10: Naznačení aktivace vodíku pomocí tetrylénů.

Tyto sloučeniny se však využívají také v koordinační chemii. Přítomnost volného elektronového páru na centrálním atomu E lze využít pro koordinaci celé molekuly  $R_2E$ : na přechodný kov (TM).<sup>[23]</sup> V závislosti na míře zaplnění vakantního  $p$ -orbitalu celá molekula  $R_2E$ : může také hrát roli  $\pi$  akceptoru. Diskutované faktory (typ centrálního atomu E, ligandu R apod.) ovlivňují výslednou funkci molekuly  $R_2E$ , které mohou vykazovat větší či menší míru  $\sigma$  donace či  $\pi$  kyselosti (Obr. 11).



Obr. 11: Tetrylén typu  $R_2E$  jako ligand pro přechodné kovy (TM) sloužící jako  $\sigma$  donor a  $\pi$  akceptor.

V neposlední řadě, v literatuře jsou zmíněné také tři-koordinované tetrylény typu  $D \rightarrow ER_2$ . Tyto sloučeniny využívají vakantního  $p$ -orbitalu centrálního atomu E pro následnou koordinaci donorového atomu D. Tyto interakce mohou být jak inter-, tak intra-molekulární. Tyto sloučeniny tedy využívají Lewisovské kyselosti tetrylénů  $R_2E$ : a následnou reakcí s Lewisovou bází D dochází ke vzniku tří-koordinovaných tetrylénů typu  $D \rightarrow ER_2$ , což také zahrnuje rehybridizaci valenčních orbitalů atomu E z  $sp^2$  na  $sp^3$ . Z tohoto důvodu je volný el. pár umístěn formálně v  $sp^3$  orbitalu těchto tří-koordinovaných tetrylénů  $D \rightarrow ER_2$ . Díky tomu jsou tyto sloučeniny velmi slabé Lewisovy kyseliny, ale naopak silné Lewisovy báze. Vykazují tedy nižší reaktivitu k malým molekulám, nicméně dají se s výhodou využít jako ligandy pro přechodné kovy. Lze tedy konstatovat, že takovéto sloučeniny  $D \rightarrow ER_2$  jsou výhradními  $\sigma$  donory (Obr. 12). [24]



Obr. 12: Tetrylén typu  $D \rightarrow ER_2$  jako ligand pro přechodné kovy (TM) převážně sloužící jako  $\sigma$  donor.

### 3. Využití tetrylénů jako ligandů v chemii přechodných kovů

Jak bylo uvedeno dříve, tetrylény na bázi těžších kovů 14. skupiny se v současné době používají jako ligandy pro přechodné kovy. Charakter těchto ligandů je ovlivněn několika faktory, a to jak samotným prvkem E (E = Si, Ge, Sn), tak jeho koordinačním okolím a lze využít jako silné  $\sigma$  donory, ale i jako  $\pi$  akceptory. Není tedy překvapující, že v současné době existuje celá řada sloučenin typu  $R_2E$ , nebo  $D \rightarrow ER_2$ , které se využívají pro koordinaci přechodných kovů, přičemž dle způsobu koordinace se tetrylény mohou dělit na ligandy dvou, čtyř a šestidonorové.

#### 3.1 Tetrylény jako dvouelektronové donory

Tetrylény, které slouží jako dvouelektronové donory pro přechodné kovy, lze nalézt ve skupině sloučenin, které se chovají převážně jako silné  $\sigma$  donory. Jsou to tedy sloučeniny, které mají alespoň částečně zaplněný vakantní  $p$ -orbital. Takoveto sloučeniny jsou např. jednoduché tetrylény typu  $[(SiMe_3)_2N]_2E$  (E = Ge, Sn), které mohou sloužit jako terminální i můstkové ligandy. Reakcí  $[Ru_3(CO)_{12}]$  s  $[(SiMe_3)_2N]_2Ge$  vzniká terminálně koordinovaný komplex  $[Ru(CO)_3\{Ge[N(SiMe_3)_2]_2\}]_2$ , zatímco obdobnou reakcí  $[Ru_3(CO)_{12}]$  s  $[(SiMe_3)_2N]_2Sn$  byl izolován komplex, ve kterém se stannylén  $[(SiMe_3)_2N]_2Sn$  vyskytuje jako můstkový ligand (Schéma 4).<sup>[25]</sup>

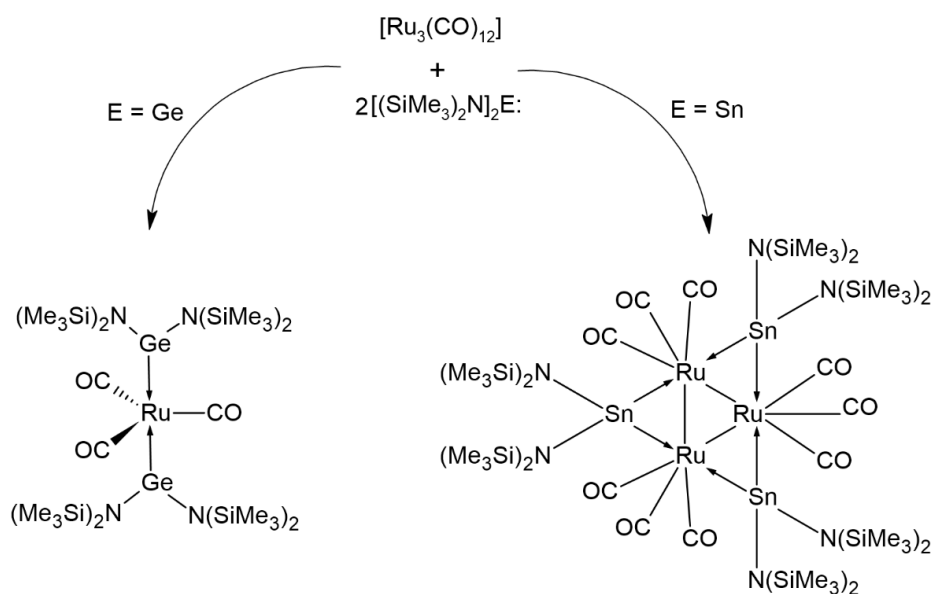


Schéma 4: Příklad terminálního a můstkového koordinačního módu tetrylénů.

Důkazem o tom, že tyto jednoduché tetrylény typu  $[(\text{SiMe}_3)_2\text{N}]_2\text{E}$ : ( $\text{E} = \text{Ge}, \text{Sn}$ ) mají pouze částečně zaplněný vakantní  $p$ -orbital lze spatřit v jejich reakcích s některými halogenidy kovů. Např. reakce  $[\text{AuCl}(\text{tht})]$  ( $\text{tht} = \text{tetrahydrothiofén}$ ) s  $[(\text{SiMe}_3)_2\text{N}]_2\text{E}$ : probíhá jako inzerční reakce do vazby  $\text{Au}-\text{Cl}$ , přičemž  $\text{Cl}^-$  se může koordinovat na atom  $\text{E}$ , právě díky jeho vakantnímu  $p$ -orbitalu (Schéma 5).<sup>[26]</sup>

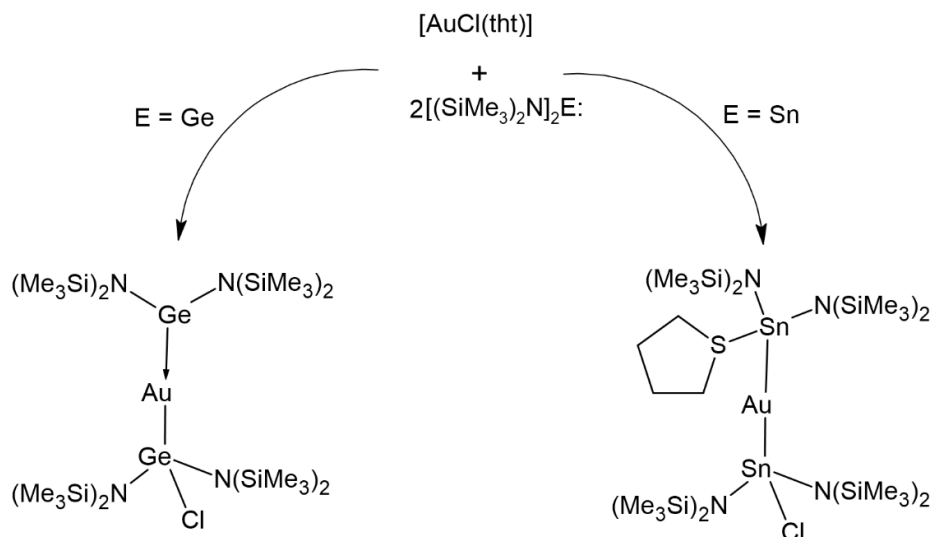


Schéma 5: Příklad inzerce atomu E do vazby M-Cl.

Jak již bylo dříve řečeno, donorem koordinované tetrylény typu  $\text{D} \rightarrow \text{ER}_2$  mají zcela obsazený vakantní  $p$ -orbital a obvykle se v komplexech s přechodnými kovy vyskytují jako terminální dvouelektronové ligandy. Příkladem je chování tříkoordinovaných tetrylénů (Schéma 6), které při reakci s  $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$  vedou ke komplexům s dimerním uspořádáním, ve kterém vystupují tyto tetrylény jako právě zmíněné dvouelektronové terminální ligandy.<sup>[27]</sup>

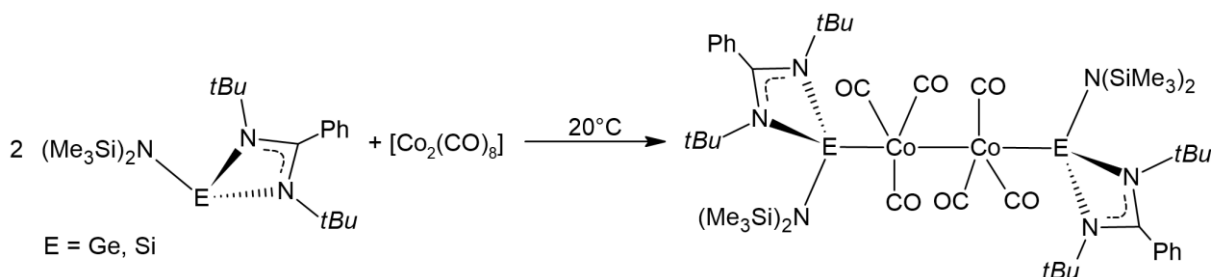


Schéma 6: Příprava dimerního komplexu kobaltu.

### 3.2 Tetrylény jako čtyřelektronové donory

V případě, kdy struktury tetrylénů  $R_2E$ : obsahují další donorový atom Y, mohou takovéto sloučeniny při interakci s TM vystupovat jako čtyřelektronové donory díky přítomným interakcím  $E \rightarrow TM$  a  $Y \rightarrow TM$ . Takovýmto příkladem jsou stannylény obsahující ve své struktuře atom fosforu. Tyto sloučeniny jsou například schopny koordinovat komplex  $[Pd(PCy_3)_3]$ , <sup>[28]</sup>  $[Fe_2(CO)_9]$  či  $[Mn_2(CO)_{10}]$  (Schéma 7 a 8). <sup>[29]</sup>

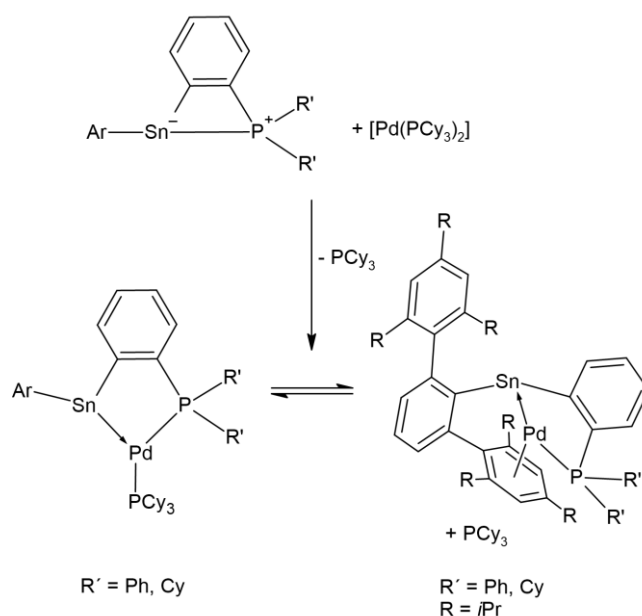


Schéma 7: Ukázka přeměny intra-donorového tetrylénu na chelatující.

Ve všech připravených komplexech se výchozí stannylény chovají jako čtyřelektronové donory díky přítomným intramolekulárním interakcím  $Sn \rightarrow TM$  a  $P \rightarrow TM$ , kde  $TM = Pd, Fe, Mn$ .

Zajímavostí také je, že průběhy reakcí nejsou vždy stejné. V případě reakce s komplexem  $[(cod)IrCl]_2$  došlo k transmetalaci reakci a odštěpení odpovídajícího chlorostannylénu  $Ar(Cl)Sn$ , který však zůstává v koordinačním okolí přechodného kovu Ir (Schéma 8). <sup>[29]</sup>

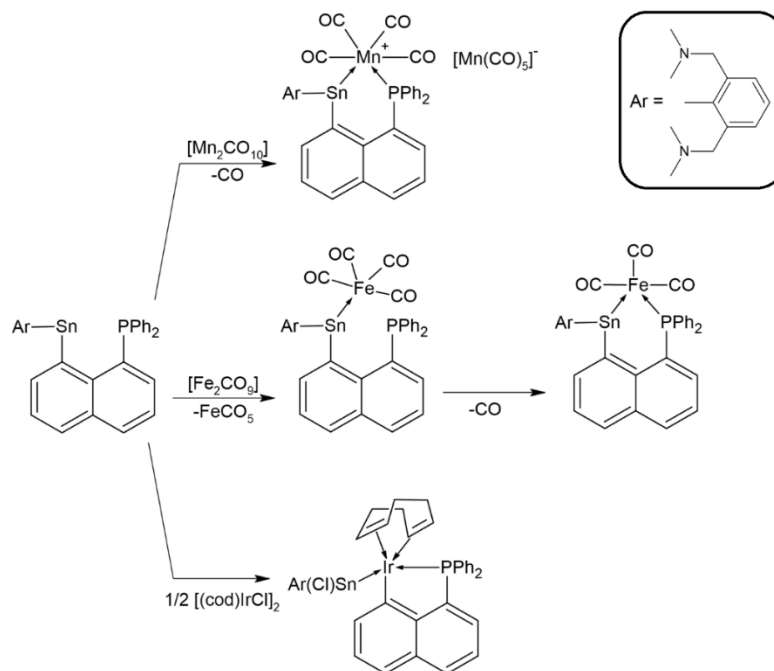


Schéma 8: Příklad reaktivity *peri* Sn-P substituovaného naftalenu.

Další možností je, že struktura tetrylénů  $R_2E$ : obsahuje organický fragment, který má funkci můstkové skupiny, čímž vznikají sloučeniny, které mají ve své struktuře dva tetrylény  $R_2E$ :. Takoveto sloučeniny mohou při interaci s TM opět vystupovat jako čtyřelektronové donory díky dvěma interakcím  $E \rightarrow TM$ . Takovýmto příkladem je 1,1'-bis(silylenyl)-substituovaný ferrocenový ligand typu  $SiFcSi$  ( $Fc$  = ferrocendiyl,  $Si$  =  $PhC(N^tBu)_2Si$ ;) připravený skupinou prof. Driess. Reakce těchto ligandů s  $FeX_2(thf)_n$  ( $X = Cl, n = 1.5, Br, n = 2$ ) vedla k izolaci příslušných komplexů, které lze následně redukovat pomocí  $KC_8$  za vzniku nových  $\eta^6$ -bis(silylén) stabilizovaných komplexů nulmocného železa [ $(SiFcSi)Fe-\eta^6(C_6H_6)$ ] a [ $(SiFcSi)Fe-\eta^6(C_7H_8)$ ] (Schéma 9).<sup>[30]</sup>

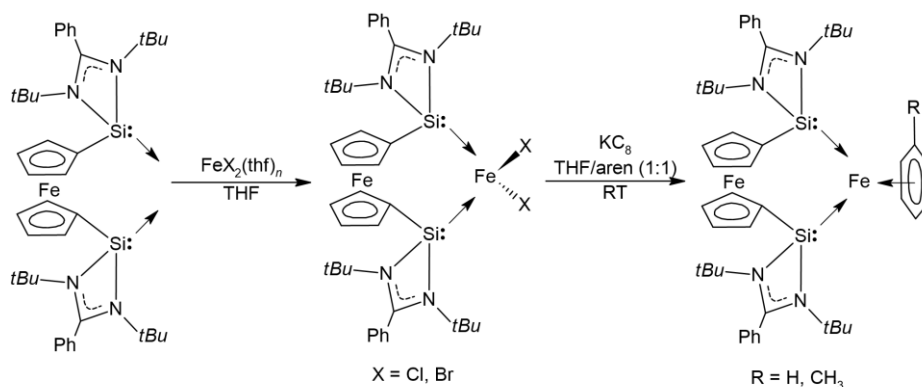
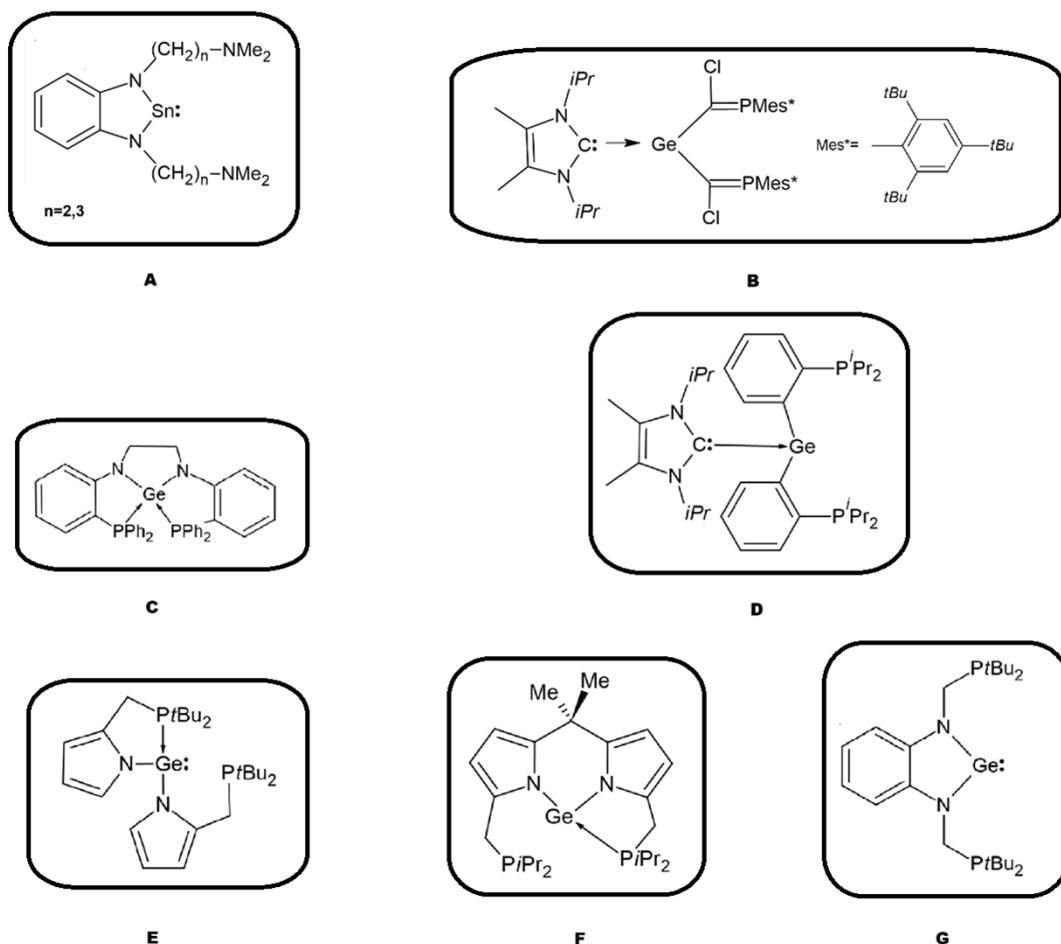


Schéma 9: Příklad využití silylénů jako čtyřelektronových donorů.

### 3.3 Tetrylény jako šestielektronové donory

Struktury tetrylénů  $R_2E$ : mohou rovněž obsahovat další dva donorové atomy  $Y$ . V těchto případech mohou takovéto sloučeniny při interaci s  $TM$  vystupovat jako šestielektronové donory díky přítomným interakcím  $E \rightarrow TM$  a dvěma interakcím  $Y \rightarrow TM$ . První zmínka o takových sloučeninách byla popsána prof. Hahnem, který připravil dusíkem substituované stanylény (Obr. 13A),<sup>[31]</sup> které však doposud nebyly úspěšně využity jako  $N,Sn,N$ -chelataující ligandy pro přechodné kovy. Později byly připraveny tetrylény obsahující ve své struktuře dvě fosfinové skupiny, čímž vznikly potenciální  $P,E,P$ -chelataující ligandy pro přechodné kovy. Takovéto sloučeniny a jejich následnou reaktivitu s přechodnými kovy zkoumaly skupiny prof. Castela (Obr. 13B)<sup>[32]</sup> prof. Goicoechei (Obr. 13C),<sup>[33]</sup> prof. Tobity (Obr. 13D)<sup>[34]</sup> a prof. Cabezy (Obr. 13E-G).<sup>[35-37]</sup>



Obr. 13: Příklady  $Y,E,Y$ -chelataujících ligandů na bázi tetrylénů.

Skupina prof. Cabezy prokázala, že tyto sloučeniny jsou schopny koordinovat např. komplexy  $[\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2]$ ,  $[(\text{cod})\text{RhCl}]_2$  nebo  $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ . Ve všech připravených komplexech se výchozí germylény chovají jako šestielektronové donory díky přítomným intramolekulárním interakcím  $\text{Ge} \rightarrow \text{TM}$  a dvěma koordinacím  $\text{P} \rightarrow \text{TM}$ , kde  $\text{TM} = \text{Pd}, \text{Co}, \text{Rh}$ . (Schéma 10). [37]

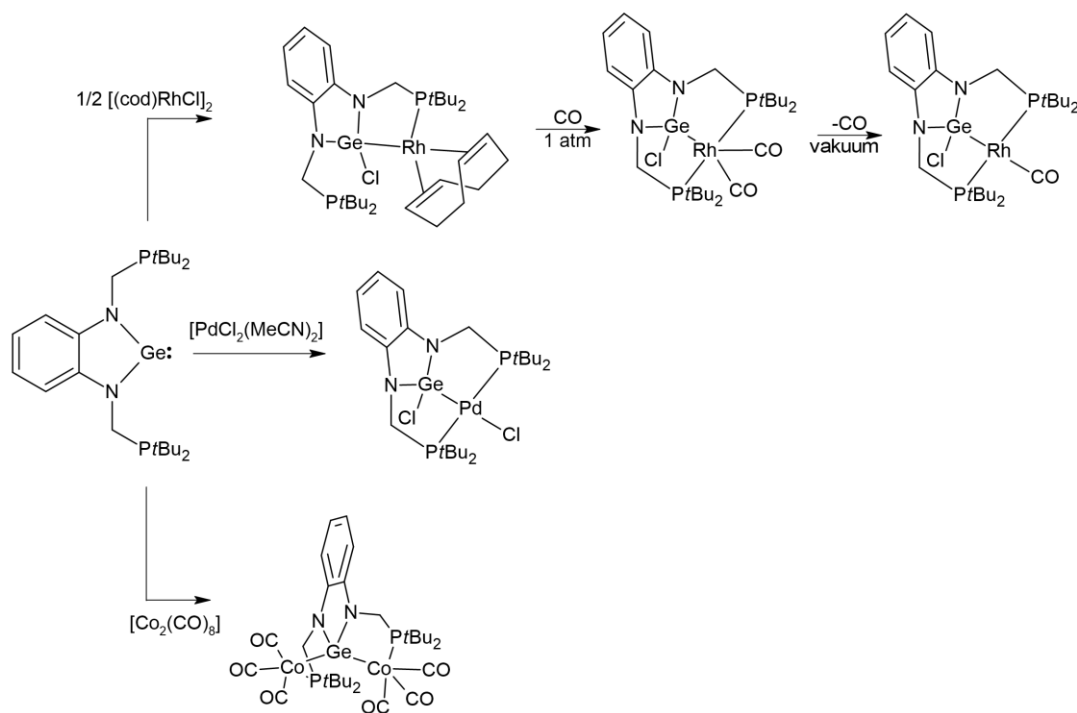
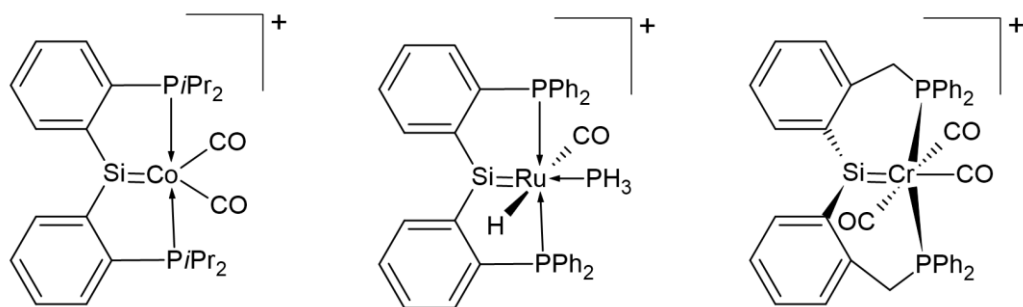


Schéma 10: *P,Ge,P*-chelataující ligandy pro přechodné kovy.

Zajímavé také je, že kromě těchto stabilních Y-disubstituovaných tetrylénů jsou známé i analogické ligandy, které jsou stabilní a připravitelné pouze v přítomnosti přechodného kovu. Mezi tyto ligandy patří P-disubstituované silylény, které byly připraveny skupinou prof. Ozerova, [38] Whiteda [39] a Zybilla [40] (Obr. 14). Tyto ligandy se nepodařilo izolovat bez přítomnosti přechodného kovu.



Obr. 14: *P,Si,P*-chelataující ligandy pro přechodný kov.

Skupina prof. Whiteda pak prokázala, že komplex  $[(PSiP)Ru(CO)(PH_3)H]$  je schopen redukovat molekuly  $CO_2$  a  $CS_2$  pomocí  $Ru-H$  vodíku (Schéma 11).<sup>[39]</sup>

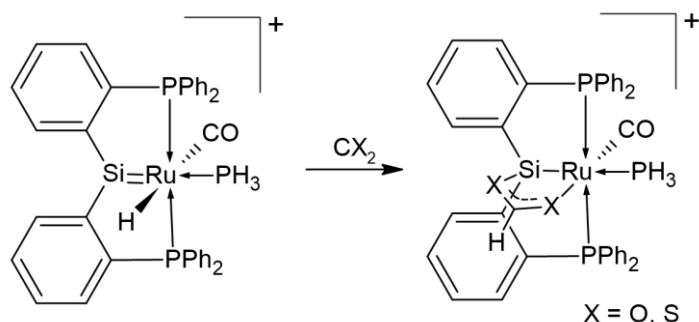
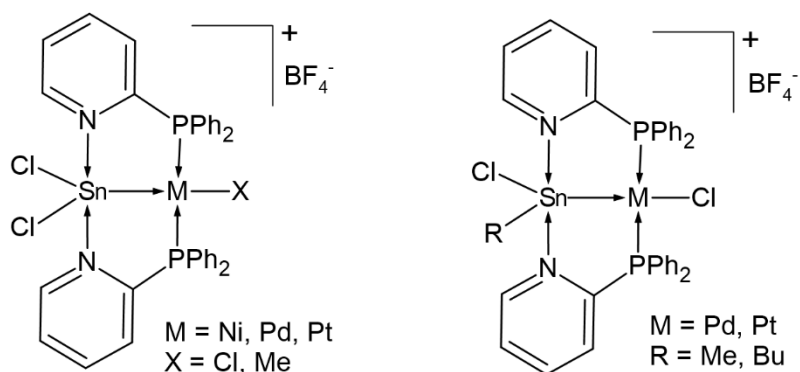


Schéma 11: Redukce molekul  $CO_2$  a  $CS_2$  pomocí komplexu  $Si=Ru$ .

Mezi obdobné ligandy, které nejsou připravitelné bez pomoci interakce s TM, patří sloučeniny na bázi P-disubstituovaných stannylénů, které byly připraveny skupinou prof. Deelmana (Obr. 15).<sup>[41 a,b]</sup>



Obr. 15: Intramolekulárně stabilizované stannylény obsahující kov 10. skupiny.

Další možností je, že struktura tetrylénů  $R_2E$  obsahuje organický fragment, který má nejen funkci můstkové skupiny, ale také obsahuje atom  $Y$ , čímž vznikají sloučeniny, které mají ve své struktuře dva tetrylény  $R_2E$ : a další donorový atom  $Y$ . Takovéto sloučeniny mohou při interaci s TM opět vystupovat jako šestielektronové donory díky dvěma interakcím  $E \rightarrow TM$  a jedné interakci  $Y \rightarrow TM$ . Takovýmto příkladem je  $Si,N,Si$ -chelatující ligand, kde je pyridin substituován dvěma  $N$ -heterocyklickými silylény.<sup>[42]</sup> Reakcí tohoto ligandu s  $CoBr_2$  byl izolován nový komplex  $[(Si,N,Si)CoBr_2]$ , kde výchozí  $Si,N,Si$ -chelatující ligand vystupuje jako šestielektronový donor (Schéma 12).<sup>[42]</sup>

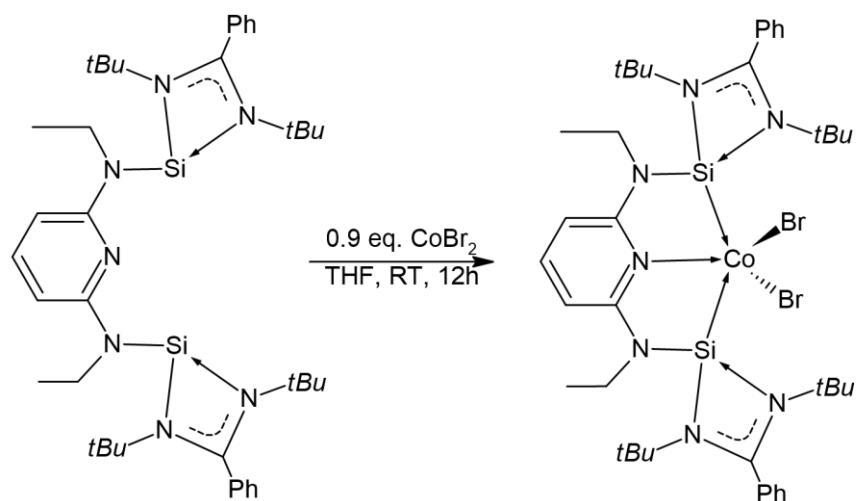
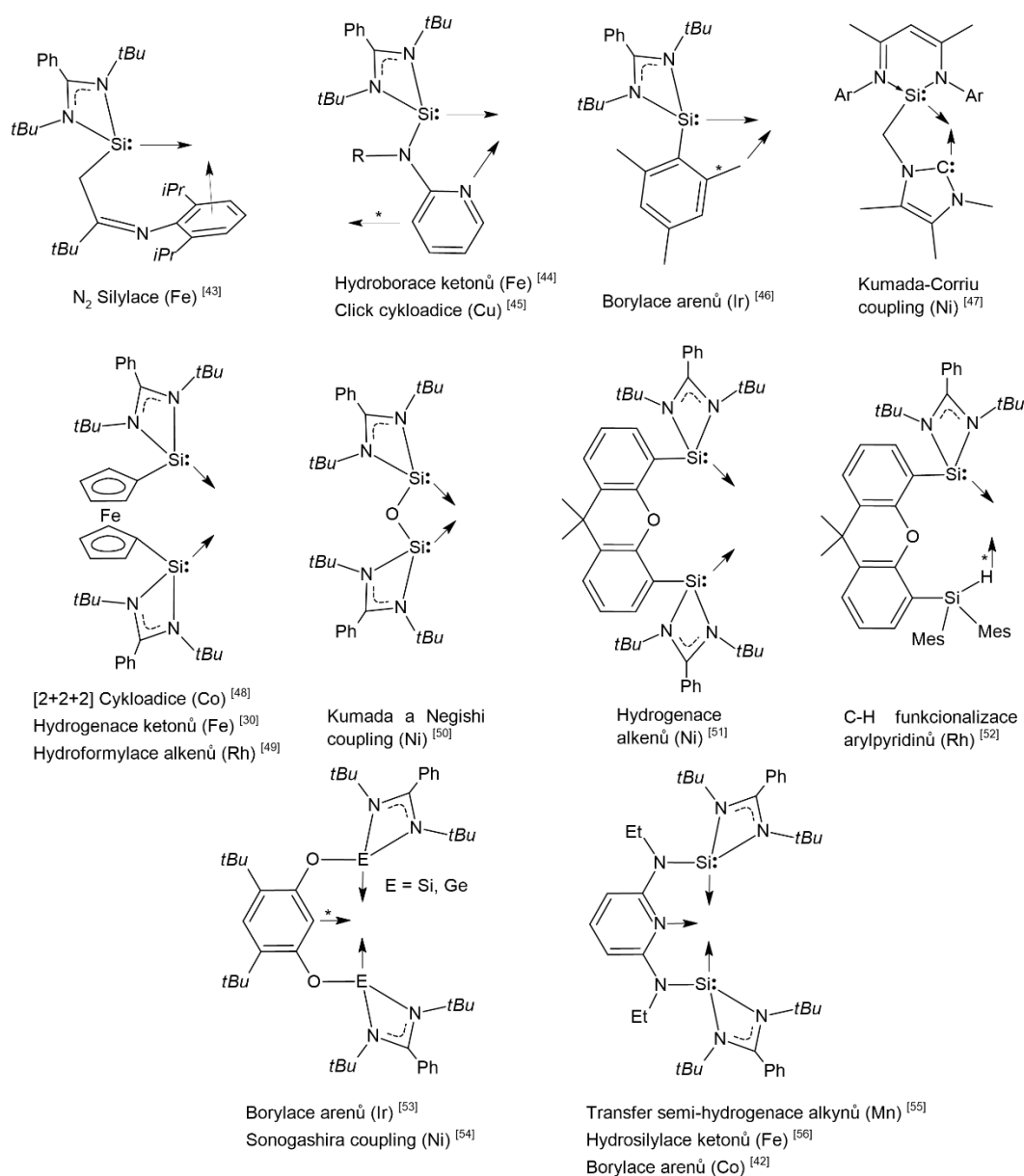


Schéma 12: Příklad využití silylénu jako šestielektronového donoru pro Co.

Na závěr lze konstatovat, že existuje velké množství komplexů TM obsahující různé tetrylény jako ligandy, přičemž výsledné komplexy s interakcí  $E \rightarrow TM$  se označují jako tzv. heterobimetalické komplexy, v případě, kdy E je těžší prvek 14. skupiny. V současné době jsou pak tyto sloučeniny velmi hojně studovány v oblasti katalýzy, neboť v některých oblastech vykazují lepší katalytickou aktivitu než „tradiční“ komplexy obsahující interakce  $Y \rightarrow TM$  (Y, N, O, P atd.).

## 4. Využití tetrylénových bimetalických komplexů v katalýze

Jak již bylo řečeno, v posledních letech byla připravena celá řada čtyř a šestielektronových ligandů na bázi tetrylénů a jejich komplexů s TM, tzv. heterobimetalických komplexů. Tyto sloučeniny byly dále studovány jako potenciální katalyzátory v různých katalytických reakcích. Příklady známých katalyticky aktivních čtyř a šestielektronových ligandů na bázi tetrylénů a jejich komplexů s TM jsou uvedeny na obr. 16.



Obr. 16: Příklad známých katalyticky aktivních komplexů tetrylénů a přechodných kovů. Šipky znázorňují koordinační místo kovu. Hvězdičky nad šipkami značí aktivaci vazby po koordinaci přechodného kovu.

## 4.1 Aktivace molekuly N<sub>2</sub> a následná silylace

Katalytická konverze molekuly N<sub>2</sub> na silylamin N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub> je jednou z možností, jak lze využít molekuly dusíku, neboť výsledné silylaminy patří mezi důležité prekurzory v syntetické chemii. Skupina prof. Bai připravila *N*-substituovaný silylén, který následně reagoval s FeBr<sub>2</sub> za vzniku komplexu **I**.<sup>[43]</sup> Následná redukce pomocí KC<sub>8</sub> v přítomnosti N<sub>2</sub> vedla k izolaci velmi zajímavého komplexu **II** obsahující vazbu nulmocného atomu Fe a molekuly N<sub>2</sub> (Schéma 13).  
[43]

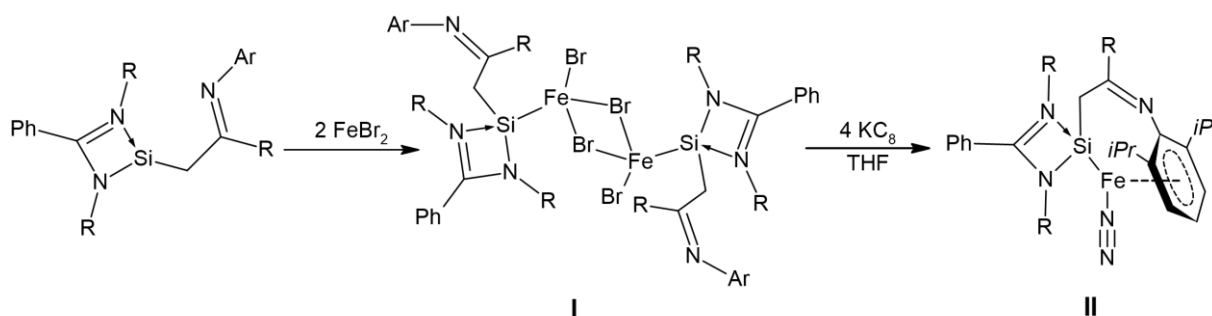
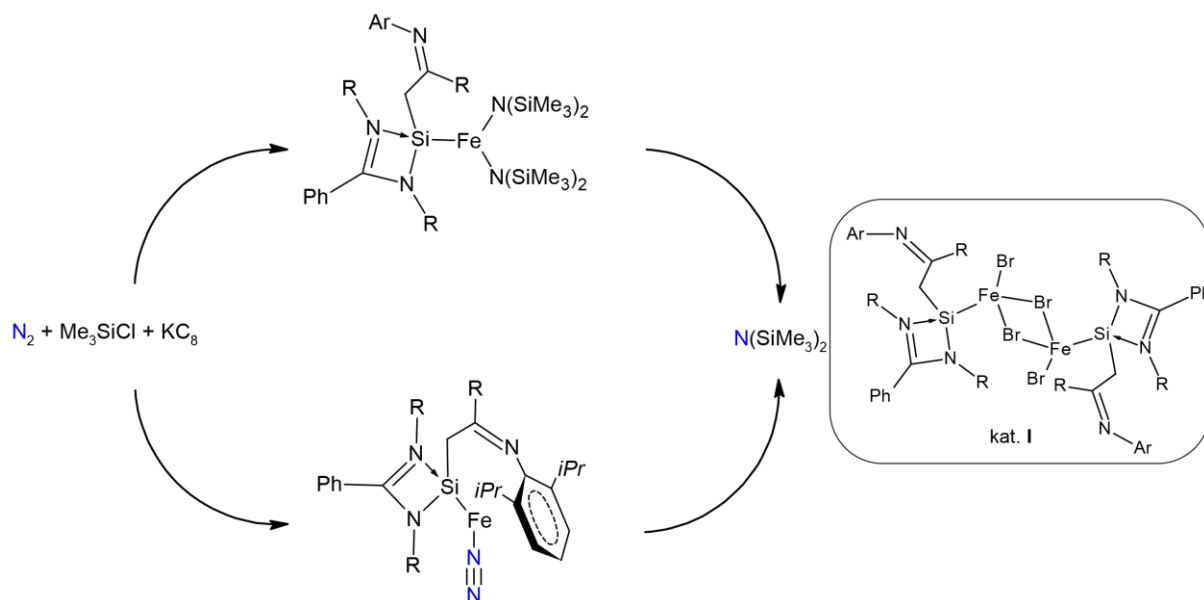


Schéma 13: Příprava katalyzátoru pro syntézu silylaminu.

Tento komplex byl následně využit jako katalyzátor v katalytických silylacích dusíku N<sub>2</sub> (Obr. 17).



Obr. 17: Využití komplexu **I** na bázi tetrylénu pro silylaci N<sub>2</sub>.

## 4.2 Katalytická hydroborace a hydroborylace arenů

Katalytická hydroborace ketonů je velmi známou reakcí, která vede k redukci karbonylové vazby C=O. Skupina prof. Qi připravila *N*-substituovaný silylén, který následně reagoval s  $\text{Fe}(\text{PMe}_3)_4$  za vzniku komplexu **III** (Schéma 14).<sup>[44]</sup>

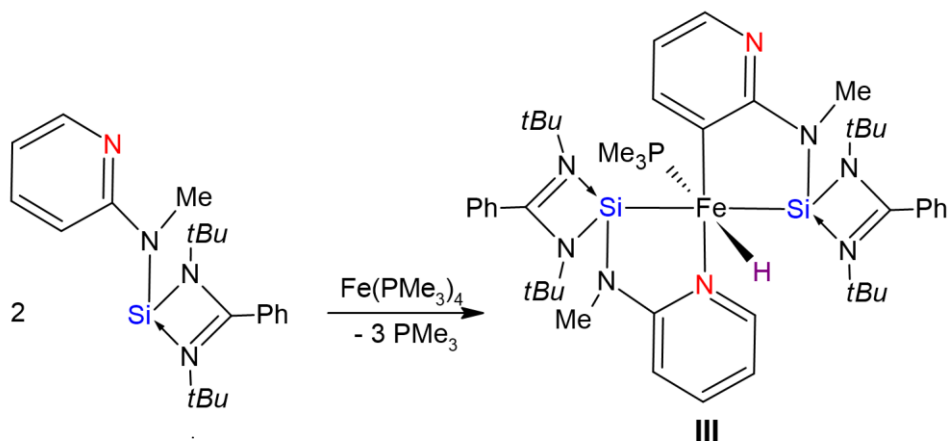


Schéma 14: Syntéza bis(NHSi)-chelatovaného hydrido-železnatého komplexu.

Následně byl tento komplex **III** využit jako katalyzátor hydroborace ketonů, kdy byla testována celá škála substituovaných ketonů s vysokými konverzemi nad 90 %. (Schéma 15).<sup>[44]</sup>

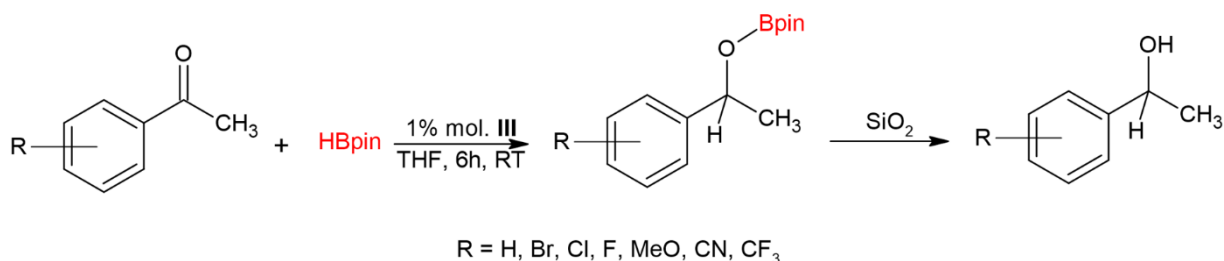
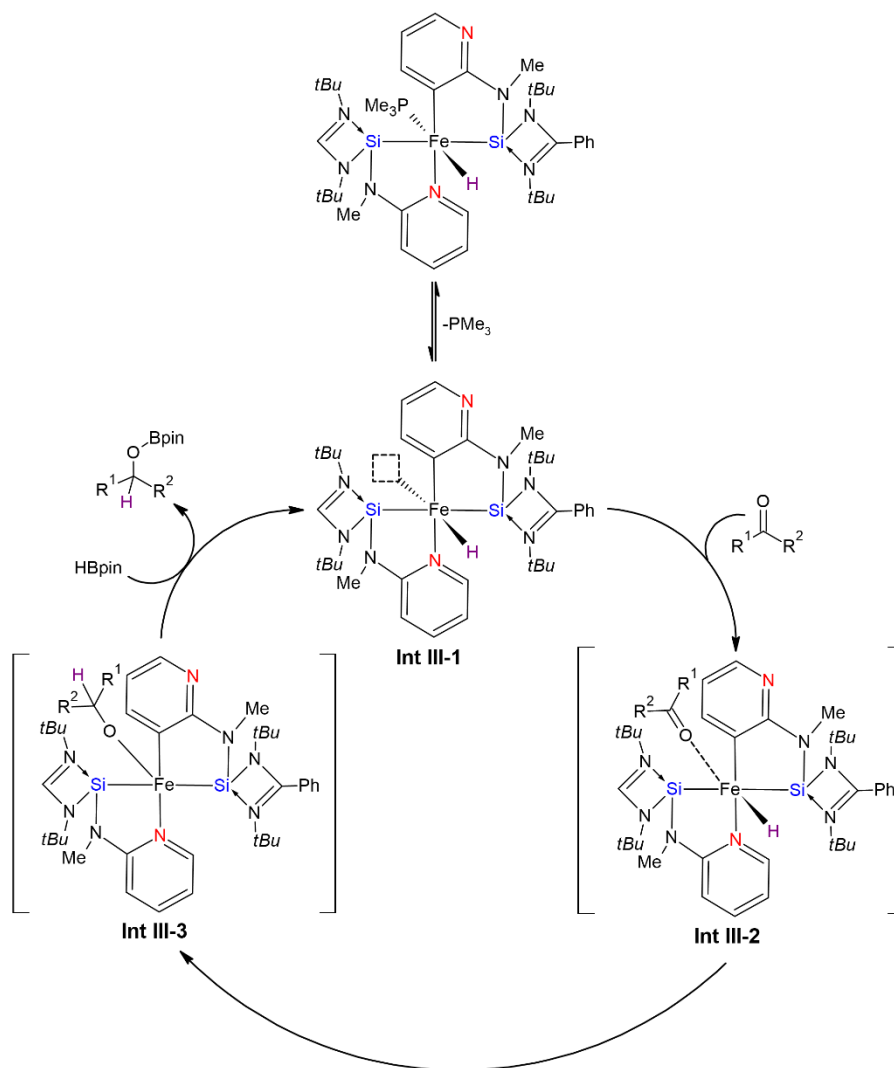


Schéma 15: Příklad využití komplexu **III** jako katalyzátoru hydroborace ketonů.

V tomto případě byl studován mechanismus této reakce a bylo zjištěno, že v prvním kroku dochází k odštěpení  $\text{PMe}_3$  skupiny za vzniku vysoce reaktivního hydridového intermediátu **IntIII-1** s volným koordinačním místem, které je posléze zaplněno atomem kyslíku od přítomné karbonylové skupiny **IntIII-2**. Díky přítomné interakci C=O vazby s atomem Fe dochází k zvýšení polarizace této vazby, což umožňuje následnou adici vazby Fe-H (**IntIII-3**). Dále do katalytického cyklu vstupuje molekula  $\text{HBpin}$ , které vede k přípravě žádoucího pinakol-esteru a regeneraci katalyzátoru (Obr. 18).



Obr. 18: Navržený mechanismus Fe-katalyzované hydroborace karbonylových skupin.

Skupiny prof. Cabezy, prof. Driese a prof. Hartwiga připravily reakcí *N*-substituovaných silylénů s [(cod)IrCl]<sub>2</sub>, či [(coe)IrCl]<sub>2</sub> (cod = 1,5-cyklooktadien, coe = cyklookten) nové Si→Ir koordinované komplexy **IV** a **V** (Schéma 16).<sup>[53,46]</sup>

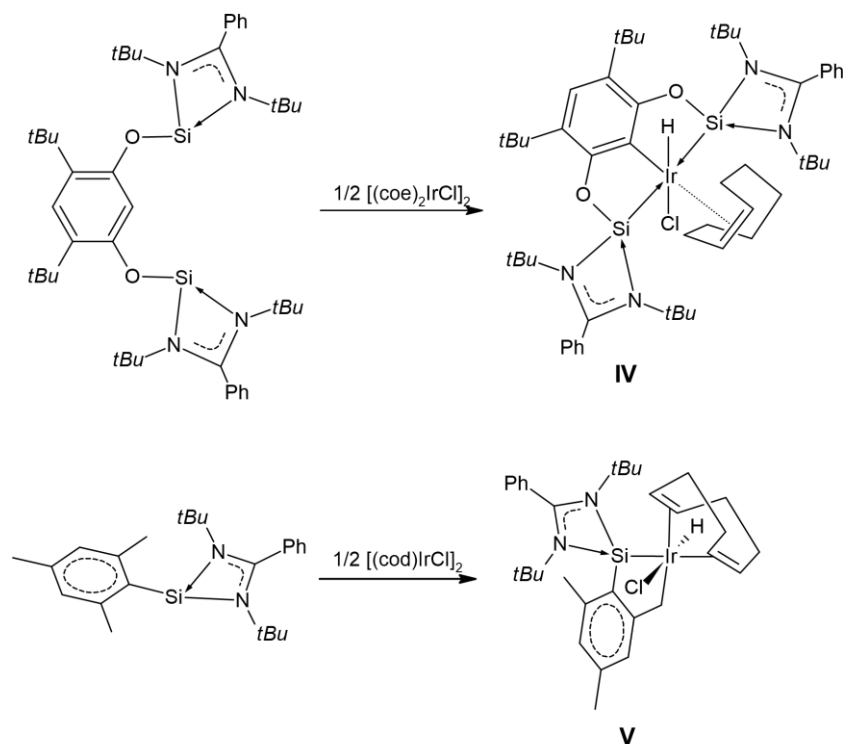


Schéma. 16: Syntéza *SiCSi* koordinovaných komplexů iridia **IV** a **V**.

Následně byly oba komplexy testovány jako katalyzátory pro dehydrogenativní borylaci benzenu. Rychlost a konverzi katalytické reakce bylo možné ovlivnit přidavkem jednoho ekvivalentu cod či coe, které slouží jako akceptor H<sub>2</sub> a bylo tak dosaženo až 90% konverze (Schéma 17).<sup>[53,46]</sup>

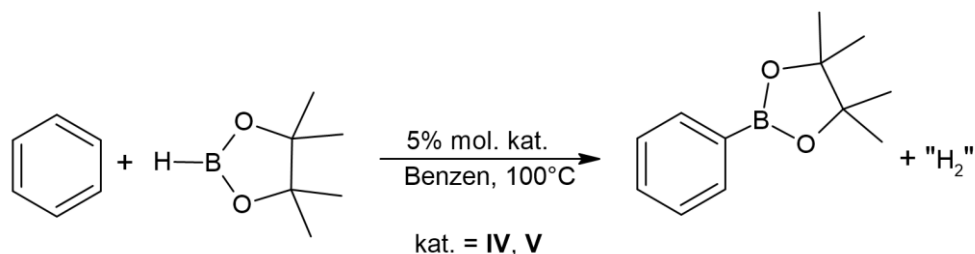


Schéma 17: Ukázka borylace benzenu využitím katalyzátoru **IV** a **V**.

### 4.3 Katalýza C-C cross couplingových reakcí

Cross couplingové reakce patří mezi základní organické syntetické metody. Z tohoto důvodu byly testovány některé heterobimetalické komplexy také jako možné katalyzátory těchto C-C cross couplingových reakcí. Skupina prof. Driese připravila zajímavý silylén, který obsahuje karbénovou skupinu. Tento silylén dále reagoval s NiBr<sub>2</sub> za vzniku komplexu **VI**, který tedy obsahuje jak Si→Ni, tak C:→Ni interakci a chová se jako čtyřelektromový donor pro NiBr<sub>2</sub> (Schéma 18).<sup>[47]</sup>

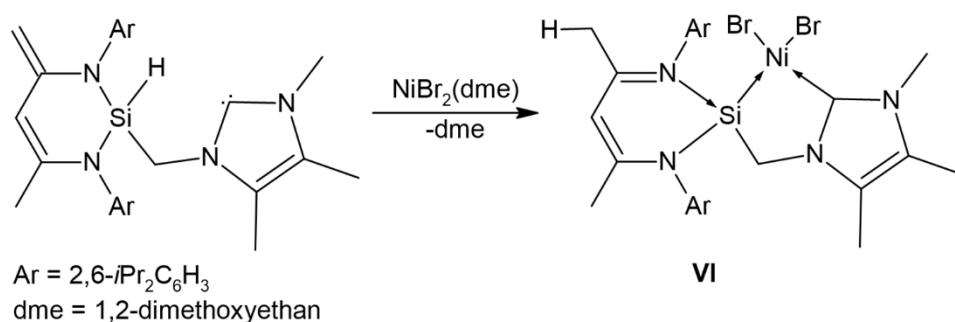


Schéma 18: Unikátní NHC-NHSi ligand a jeho nikelnatý komplex.

Tento komplex **VI** byl dále studován jako katalyzátor Kumada-Corriu cross-couplingu (4-Me-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)MgCl se substituovanými aromatickými bromidy. Výťažky těchto zmíněných reakcí byly prakticky kvantitativní (Schéma 19).<sup>[47]</sup>

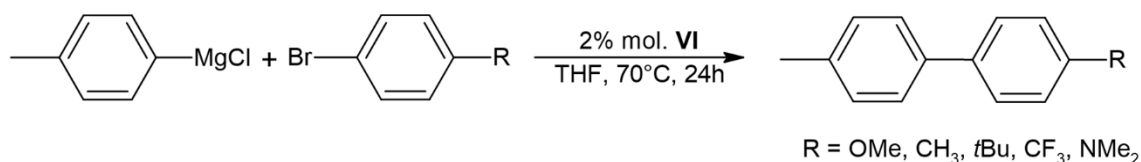


Schéma 19: Kumada-Corriu cross-coupling katalyzovaný komplexem **VI**.

Analogický komplex **VII** obsahující Si→Ni interakci byl připraven skupinou prof. Inoue a posléze testován jako katalyzátor v Negishi a Kumada cross couplingu (Schéma 20).<sup>[50]</sup>

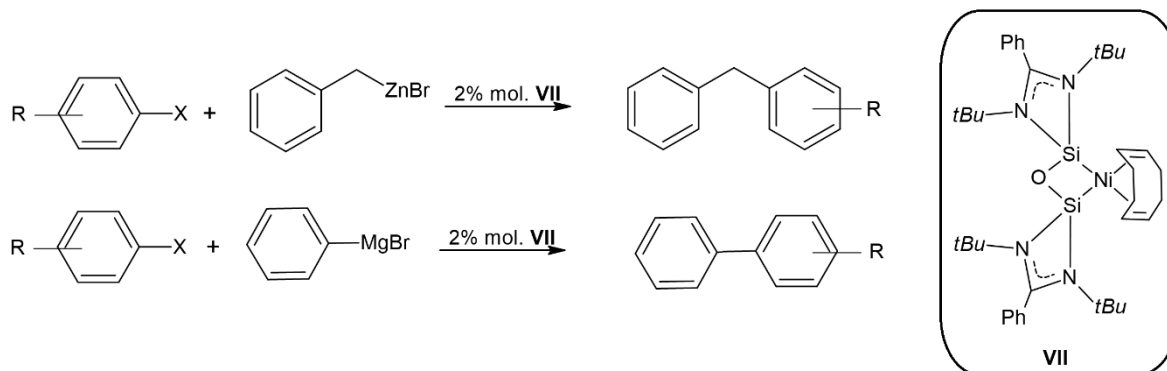


Schéma 20: Silylény stabilizovaný komplex niklu jako katalyzátor vzniku nových C-C vazeb.

V neposlední řadě skupina prof. Driesse připravila reakci N-substituovaných tetrylénů s  $\text{NiBr}_2$  nové E→Ni koordinované komplexy **VIII** (E = Si) a **IX** (E = Ge) (Schéma 21), ve kterých se ligandy na bázi tetrylénů chovají jako šestielektornový donor. <sup>[54]</sup>

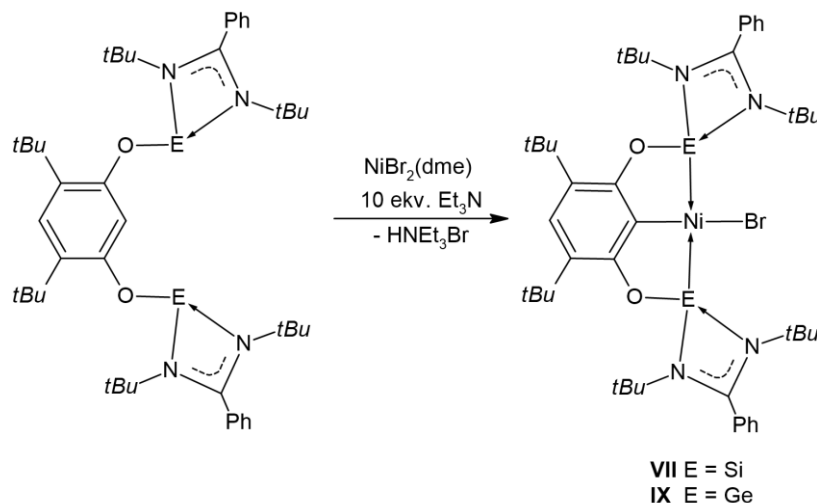


Schéma 21: Tridentátní tetrylénový ligand, jeho nikelnatý komplex **VIII** a **IX**.

Tyto sloučeniny **VIII** a **IX** našly uplatnění jako katalyzátory v Sonogashira cross couplingu (*E*)-1-jodo-1-oktenu s fenylacetylenem zvolenými jako modelové substráty (Schéma 22). Zatímco sloučenina **VIII** obsahující Si→Ni koordinaci vykazuje podobnou aktivitu (konverze 39%) jako analogický Ni komplex obsahující fosfinový *P,C,P*-chelatující ligand (konverze 40%), v případě komplexu **IX** obsahující Ge→Ni koordinaci byla dosažena konverze vyšší než 50%. <sup>[54]</sup>

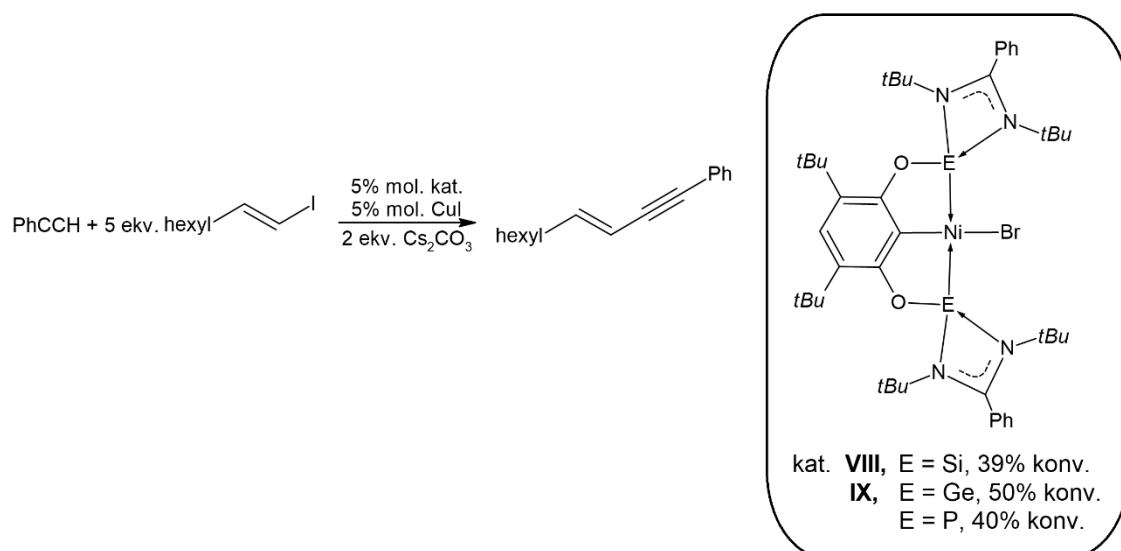


Schéma 22: Nikelnatý komplex *ECE* (E = Si, Ge, P) jako katalyzátor Sonogashira cross couplingu.

## 4.4 Katalyzované hydrogenace a hydroformylace

Redukce polárních či nepolárních vazeb různými činidly je další tradiční téma organické chemie. Není tedy překvapující, že některé heterobimetalické komplexy byly také testovány jako možné katalyzátory těchto redukčních procesů. Skupina prof. Driese připravila silylénový ligand, který byl následně využit pro syntézu komplexu **X**, ve kterém je atom Fe(0) stabilizován pomocí dvou Si→Fe interakcí. <sup>[30]</sup> Komplex **X** byl posléze zkoumán jako katalyzátor hydrogenací, kdy bylo dosaženo vysoké konverze i v případě substituovaných aldehydů a ketonů (Schéma 23). <sup>[30]</sup>

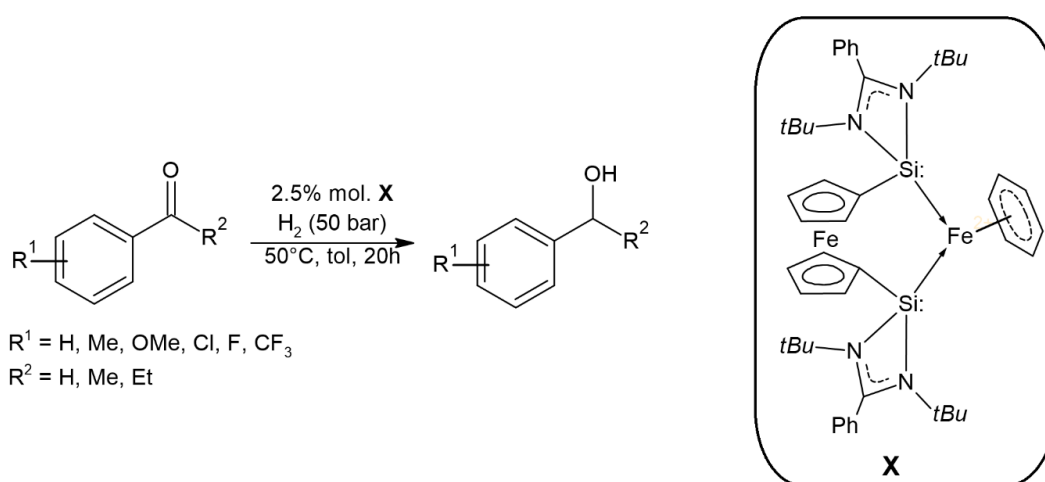


Schéma 23: Komplex **X** jako katalyzátor hydrogenací aldehydů a ketonů.

Stejný silylénový i germylénový ligand byl posléze skupinou prof. Driese využit pro syntézu komplexů **XI** a **XII**, ve kterém je atom Rh(I) stabilizován pomocí dvou Si→Rh (**XI**) nebo Ge→Rh (**XII**) interakcí. <sup>[49]</sup> Oba komplexy **XI** (E = Si) a **XII** (E = Ge) byly studovány jako katalyzátory hydroformylační reakce styrenu (Schéma 24). Výsledky selektivity a konverze reakce byly rovněž porovnány s komplexem Rh(I) obsahujícím analogický ferrocen substituovaný *P,P*-chelatuující ligand. <sup>[49]</sup>

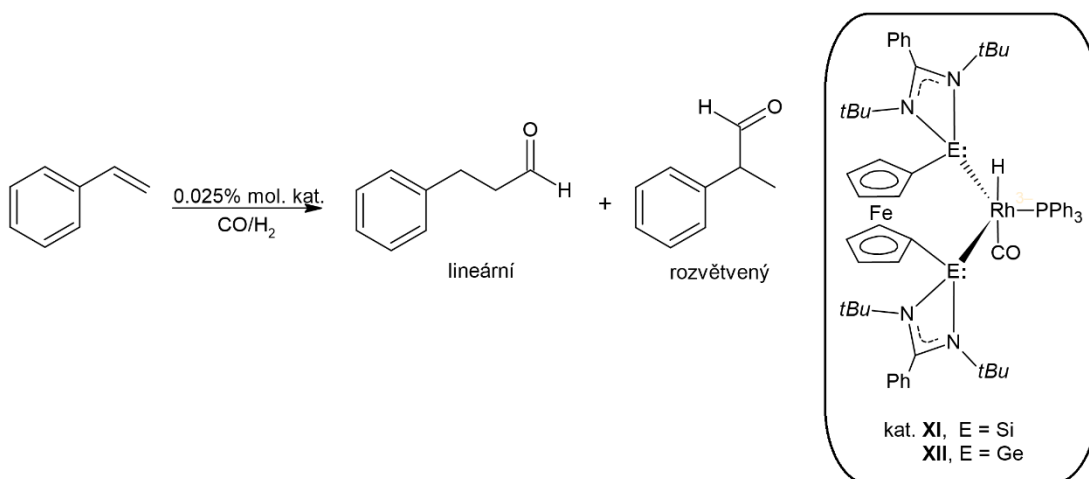


Schéma 24: Komplexy **XI** a **XII** jako možné katalyzátory hydroformylace styrenu.

Při porovnání reaktivity všech komplexů byla nejúčinnějším katalyzátorem sloučenina **XI** obsahující Si→Rh(I) koordinaci. Nejlepší účinek tohoto katalyzátoru byl přisuzován právě přítomnému silylénu jako silnému  $\sigma$ -donoru. Díky silné Si→Rh(I) koordinaci má centrální atom Rh(I) vyšší elektronovou hustotu, což zapříčiňuje snazší disociaci PPh<sub>3</sub> skupiny a stabilizaci aktivního Rh komplexu. Zároveň však silylén slouží také jako  $\pi$ -akceptor a tím urychluje migraci hydridického vodíku v komplexu Rh(I)-H.<sup>[49]</sup>

Skupina prof. Driesse rovněž využila analogických silylénů jako ligandů vhodných pro přípravu komplexů **XIII**,<sup>[51]</sup> a **XIV**,<sup>[55]</sup> ve kterých je centrální atom Ni(0) a Mn(II) stabilizován pomocí dvou Si→Ni (**XIII**) a Si→Mn (**XIV**) interakcí. Oba komplexy **XIII** a **XIV** byly studovány jako katalyzátory redukce násobných vazeb C=C.

V případě komplexu **XIII** bylo zjištěno, že je schopen již za laboratorní teploty a tlaku 1 bar kvantitativně zachytit molekulu vodíku. Z tohoto důvodu byl komplex **XIII** studován jako katalyzátor hydrogenací olefinů (Schéma 25).<sup>[51]</sup>

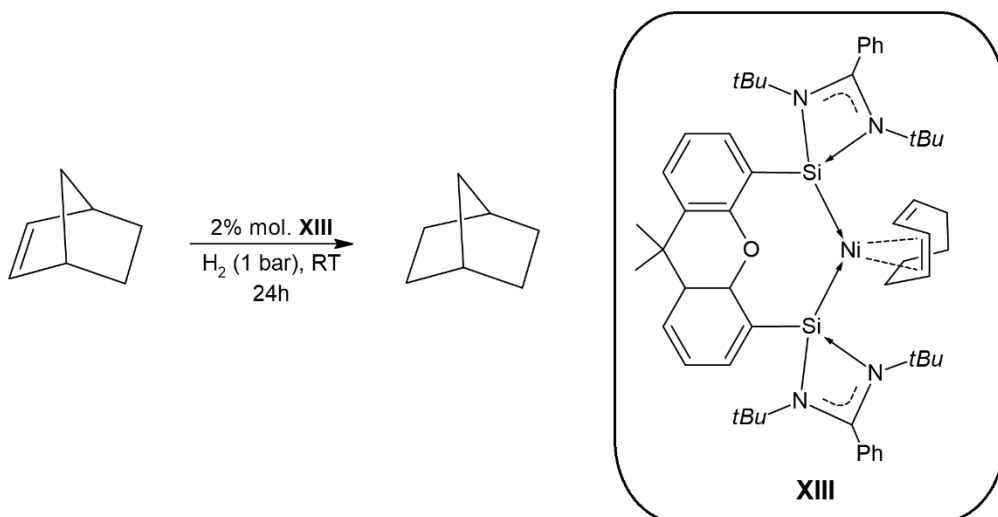


Schéma 25: Hydrogenace pomocí bis(*N*-heterocyklického silylénu) **XIII**.

V případě redukce katalyzované pomocí komplexu **XIV** byl jako zdroj vodíku použit komplex  $\text{NH}_3 \cdot \text{BH}_3$ . Bylo zjištěno, že komplex **XIV** je schopen katalyzovat stereoselektivní semi-hydrogenaci 1-fenyl-1-hexynu na příslušný *E*-olefín s vysokou selektivitou ( $E = 90 \%$ ) a konverzí ( $>99 \%$ ) (Schéma 26).<sup>[55]</sup>

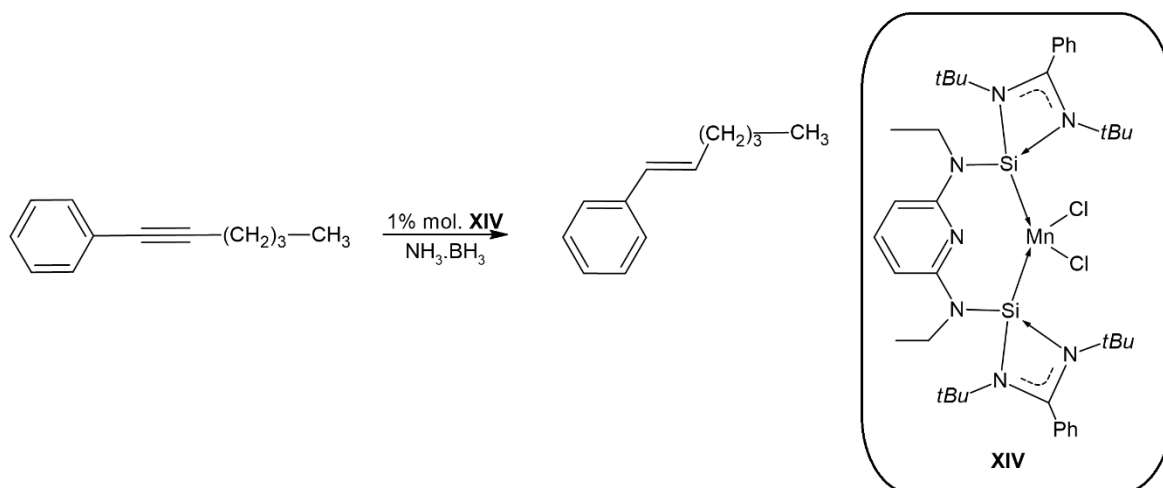


Schéma 26: Tridentátní bis(NHSi) pyridinový ligand a jeho horečnatý komplex **XIV** jako katalyzátor částečné hydrogenace alkyneu.

## 5. Cíle a záměry

Z výše uvedených příkladů vyplývá, že převážně v posledních desetiletích se sloučeniny obsahující těžší atomy prvků 14. skupiny hojně využívají a dále testují jako vhodné ligandy (kdy tyto tetrylény mohou vystupovat jako dvou, čtyř i šestielektronové donory typu  $R_2E_2$ , nebo  $D \rightarrow ER_2$ ) pro přechodné kovy. Výsledné heterobimetalické sloučeniny jsou pak dále studovány díky svému potenciálnímu využití v katalýze. Výhodou těchto komplexů je možnost ovlivnění síly jejich  $\sigma$  donačních a  $\pi$  a akceptorových vlastností skrze změnu koordinačního okolí centrálního atomu využitím rozličných ligandů a substituentů na centrálním atomu.

Z literární rešerše vyplývá, že v katalýze jsou převážně studovány heterobimetalické komplexy obsahující jako ligandy zejména silylény. Příprava silylénů je však obvykle náročná v porovnání se syntézou analogických germylénů, stannylénů či plumbylénů. Vzhledem k poměrně malému počtu testovaných katalyzátorů na bázi heterobimetalických komplexů obsahujících jako ligandy germylény, tedy těžší analoga silylénů, domnívám se, že je žádoucí dále studovat reaktivitu této podskupiny tetrylénu.

Cílem této disertační práce je tedy rozšířit studii o řadu nových C,N- a N,C,N-koordinovaných germylénů. Tyto sloučeniny budou studovány jako vhodné ligandy pro přechodné a nepřechodné kovy, nebo jako potenciální katalyzátory. Již ve své diplomové práci jsem se zabýval syntézou a využitím C,N-chelátovaného germylénu, který byl vhodným ligandem pro koordinaci CuI a CuCl (Schéma 27).<sup>[57]</sup>

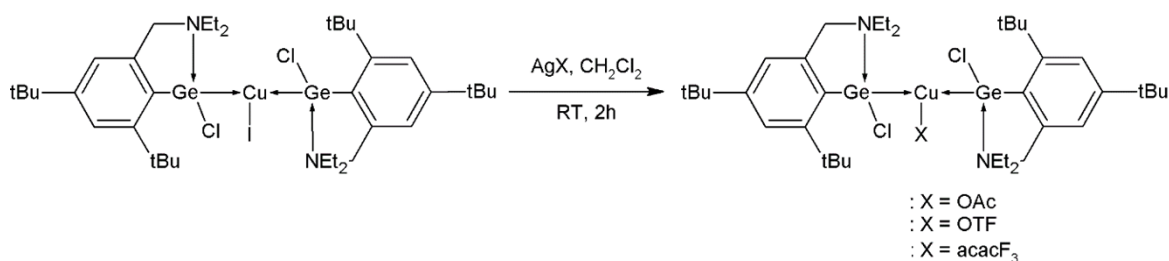
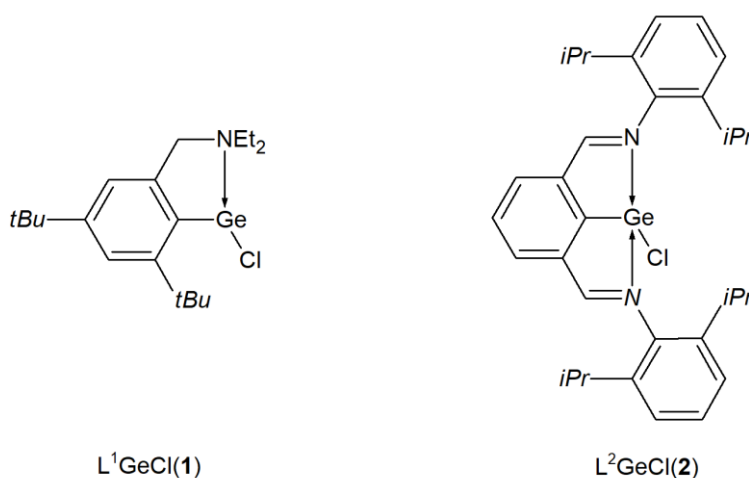


Schéma 27: Příprava komplexů mědi s rozličnou polární skupinou X.

Z tohoto důvodu byla studie C,N-chelatovaného germylénu  $L^1GeCl$  (**1**) v rámci této disertační práce rozšířena o analogický N,C,N-chelatovaný germylén  $L^2GeCl$  (**2**) (Obr. 19) obsahující iminový N,C,N-chelatující ligand. Obě sloučeniny **1** a **2** nebyly vybrány náhodně. V případě sloučeniny **1** je centrální atom Ge tříkoordinovaný a jedná se o germylén typu  $D \rightarrow ER_2$  ( $D = N$ ). Ve druhé sloučenině **2** je centrální atom Ge čtyřkoordinovaný o jedná se o germylén typu  $D \rightarrow ER_2 \leftarrow D$  ( $D = N$ ). U této sloučeniny **2** dochází ke koordinaci dvou atomů dusíku do prázdného  $p$  orbitalu na centrálním atomu germánia a lze tedy očekávat ještě slabší  $\pi$  kyselost centrálního atomu v porovnání se sloučeninou **1**.



Obr. 19: Rozdílné chloro-germylény jako potenciální ligandy pro přechodné a nepřechodné kovy.

Výše uvedené germylény  $L^1(Cl)Ge$  (**1**) a  $L^2(Cl)Ge$  (**2**) jsou ve své podstatě dvouelektronovými donory a schopnost jejich  $\sigma$  donace může dále záviset nejen na typu ligandu, ale také na povaze polární skupiny X. Z tohoto důvodu budou v rámci této práce studovány substituční reakce obou sloučenin **1** a **2** s cílem připravit nové sloučeniny typu  $L^{1,2}GeX$ , kde X bude polární skupina odlišná od atomu Cl. Tyto nové N-koordinované germylény  $L^{1,2}GeX$  pak budou podrobeny stejným reakcím jako výchozí sloučeniny **1** a **2**. Dalším cílem této práce je také studium přípravy N-koordinovaných germylénů jako potenciálních čtyřelektronových donorů, kdy zavedením vhodných funkčních skupin X obsahujících další donorové atomy Y ( $Y = P, N$ ) do fragmentu  $L^{1,2}Ge$  budou připraveny sloučeniny, které mohou interagovat s Lewisovými kyselinami pomocí obou donorových atomů (Ge a Y) jako  $\kappa^2$ -Ge,Y- chelatující ligandy.

## 6. Experimentální část

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. Následná charakterizace těchto komplexů byla provedena pomocí následujících metod:

### NMR Spektroskopie

$^1\text{H}$ ,  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR spektra studovaných sloučenin byla měřena na přístroji Bruker Avance 400 a 500 v deuterovaných rozpouštědlech ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , THF- $d_8$ ). Všechny  $^1\text{H}$  chemické posuny byly kalibrovány na reziduální signál,  $\text{C}_6\text{D}_6$  ( $\delta = 7.18$  ppm) a THF- $d_8$  ( $\delta = 1.72$  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- $d_8$  ( $\delta = 67.21$  ppm).  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  a  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  spektra byla vztažena vůči standardům  $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$  a  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (85 %). Roztoky byly měřeny v 5 mm kyvetách.

### Rentgenová difrakční 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 nejmenší 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.

### Teplota tání

Teploty tání byly měřeny na bodotávku Stuart MP3 a Stuart SMP50 Melting Point.

## IČ a Ramanova spektroskopie

Infračervená spektra byla naměřena na spektrometru Nicolet 6700 FTIR za použití křemenného ATR krystalu (rozlišení  $2\text{ cm}^{-1}$ ). Pevné vzorky pro měření Ramanovy spektroskopie byly uzavřeny v křemenných kyvetách a měřeny na přístroji Nicolet iS50 vybaveného iS50 Raman modulem (excitační laser o vlnové délce 1064 nm, rozlišení  $1\text{ cm}^{-1}$ ).

## Hmotnostní spektrometrie

Hmotová spektra byla měřena na GC/EI-MS konfiguraci sestávající z plynového chromatografu Agilent Technologies 6890N (HP-5MS délka kolony 30 m, I.D. 0.25 mm, film  $0.25\text{ }\mu\text{m}$ ) opatřeného hmotovým detektorem Network MS detector 5973 (EI 70 eV, rozsah 33-550 Da).

### 6.1 Seznam použitých chemikálií

Tabulka 1: Seznam použitých rozpouštědel

Benzen	Ze zásob katedry	Toluen	Ze zásob katedry
Chloroform	Ze zásob katedry	Kys. mravenčí	Ze zásob katedry
Methanol	Ze zásob katedry	Kys. octová	Ze zásob katedry
Hexan	Ze zásob katedry	Kys. chlorovodíková	Ze zásob katedry
Diethylether	Ze zásob katedry	Kys. dusičná	Ze zásob katedry
Chloroform- $\text{d}_1$	Merck (99.8% D)	Tetrahydrofuran- $\text{d}_8$	Merck (99.5% D)
Benzen- $\text{d}_6$	Merck (99.6% D)		

Rozpouštědla pro syntézu sloučenin byla sušena pomocí zařízení PureSolv MD 7 (Innovative Technology) a následně skladována nad sušenými molekulovými sítí. Deuterovaná rozpouštědla používaná pro NMR charakterizaci ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , THF- $\text{d}_8$ ) byla sušena destilací s  $\text{LiAlH}_4$ , odplyněna v ultrazvukové vaně a následně skladována nad předem sušenými molekulovými sítí.

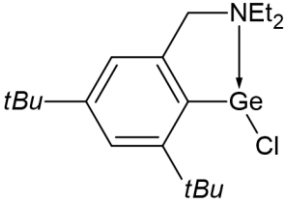
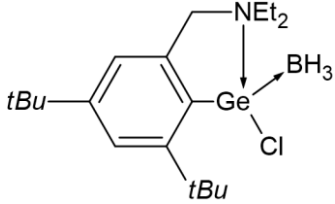
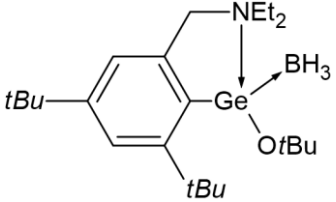
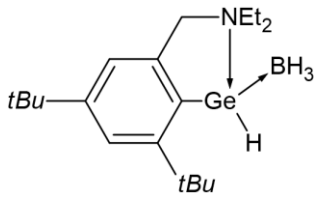
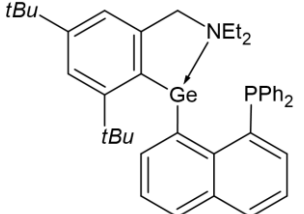
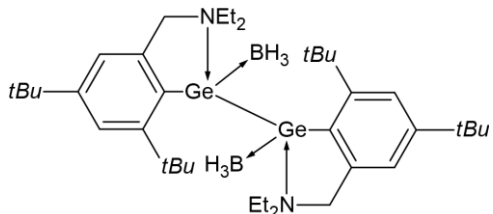
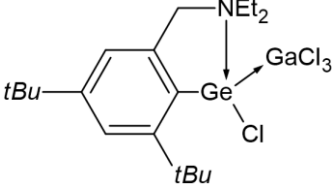
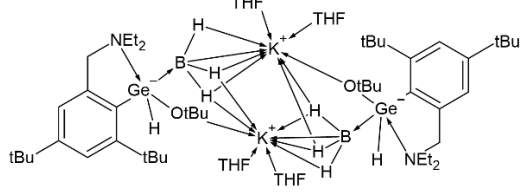
Tabulka 2: Seznam použitých chemikálií.

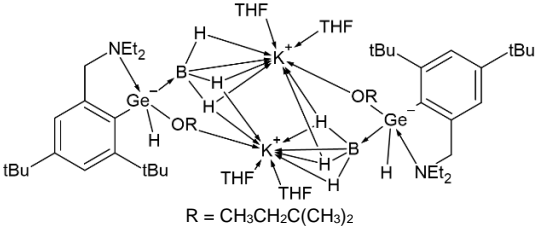
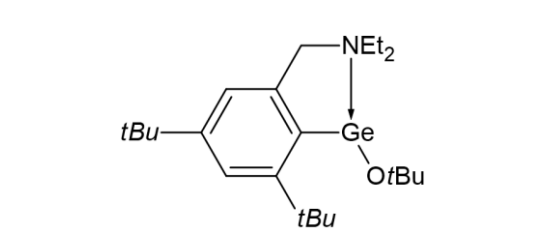
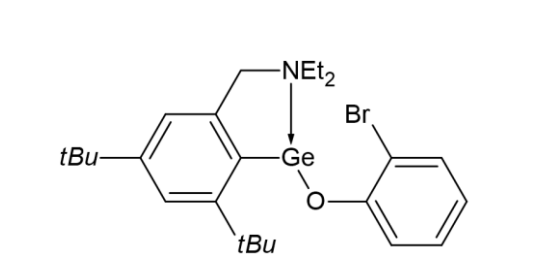
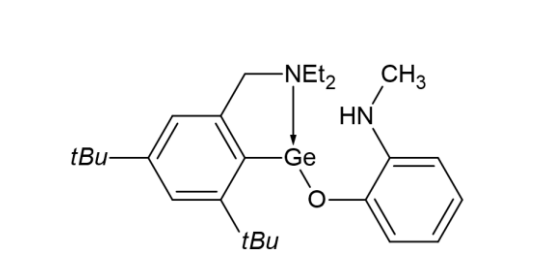
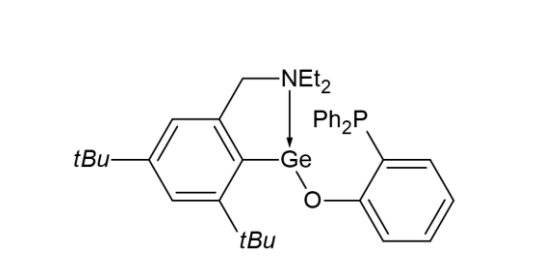
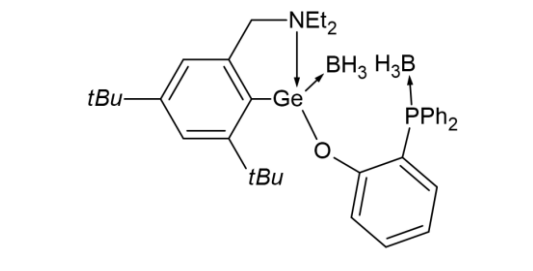
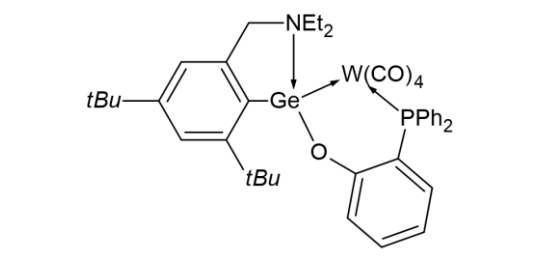
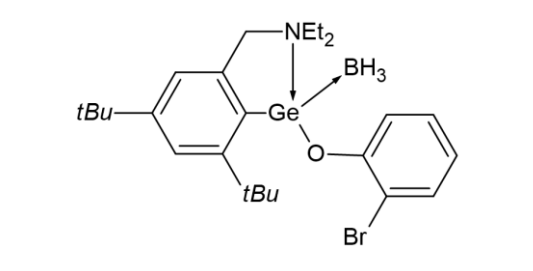
3,5-di-tertbutyl toluen	Ze zásob katedry	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Ze zásob katedry
Br <sub>2</sub>	Ze zásob katedry	CaCl <sub>2</sub>	Ze zásob katedry
AgNO <sub>3</sub>	Ze zásob katedry	Et <sub>2</sub> NH	Ze zásob katedry
N-Bromosukcimid	Ze zásob katedry	2,6-di-isopropylanilin	Ze zásob katedry
Benzoylperoxid	Ze zásob katedry	K	Ze zásob katedry
GeCl <sub>2</sub> ·dioxan	Ze zásob katedry	K[BEt <sub>3</sub> H] (1M THF)	Ze zásob katedry
(2-hydroxyfenyl)di-fenylfosfín	Merck (97%)	1-bromonaftalen.-8-difenylfosfín	Ze zásob katedry
<i>t</i> BuOK	Merck (>98%)	1,8-di-bromonaftalen	Merck (97%)
EtOK	Merck (95%)	Ph <sub>2</sub> PCl	Merck (96%)
MeOK	Merck (95%)	GaCl <sub>3</sub>	Ze zásob katedry
KHMDS (1M THF)	Ze zásob katedry	Me <sub>3</sub> SiOK	Merck (90%)
PhNCO	Merck (>98%)	PhNCS	Merck (98%)
4,6-di-tert-butylresorcinol	Merck (>99%)	1,4-di-isokyanátobenzen	Merck (>99%)
CH <sub>3</sub> SCN	Merck (97%)	2-pyridon	Merck (>99%)
2-bromoresorcinol	Merck (95%)	Resorcinol	Merck (>99%)
Me <sub>3</sub> SiCN	Merck (98%)	1,3-benzendithiol	Merck (99%)
<i>n</i> -BuLi (2.5M hexan)	Ze zásob katedry	[(1,5-COD)W(CO) <sub>4</sub> ]	Merck (>99%)
2-bromofenol	Merck (98%)	BH <sub>3</sub> ·SMe <sub>2</sub> (2M THF)	Ze zásob katedry
2-(aminomethyl)fenol	Merck (99%)		

## 6.2 Seznam připravených sloučenin obsahujících ligand L<sup>1</sup>

První sekce experimentální části se bude zabývat převážně syntézami a reaktivitou germylénů obsahujících ligand L<sup>1</sup> (Tabulka 3). Důraz byl kladen na koordinační i substituční reakce. Zde je systematický přehled připravených sloučenin vycházejících z *N*-koordinovaného germylénu L<sup>1</sup>(Cl)Ge.

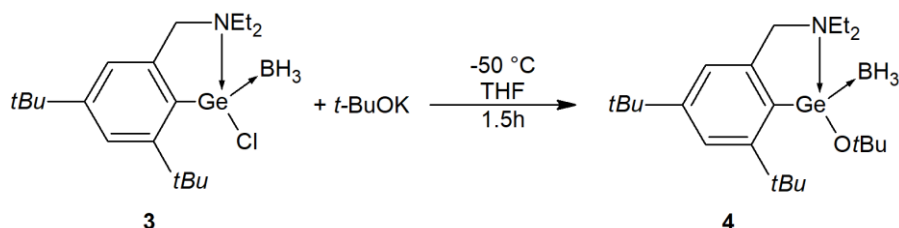
Tabulka 3: Přehled připravených germylénů obsahujících ligand L<sup>1</sup>.

1		3	
4		5	
6		7	
8		9	

10	 <p style="text-align: center;">R = CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub></p>	11	
12		13	
14		15	
16		17	

Výchozí ligand L<sup>1</sup>, chloro-germylén L<sup>1</sup>(Cl)Ge(**1**)<sup>[58]</sup> a komplexy [L<sup>1</sup>(Cl)Ge→BH<sub>3</sub>] (**3**), [L<sup>1</sup>(H)Ge→BH<sub>3</sub>] (**5**)<sup>[59]</sup> a L<sup>1</sup>(*t*BuO)Ge (**11**)<sup>[60]</sup> byly připraveny dle literatury.

### 6.2.1 Příprava sloučeniny $[L^1(tBuO)Ge \rightarrow BH_3]$ (4)

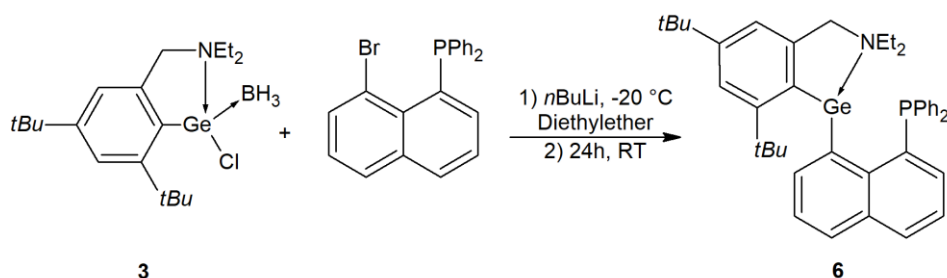


*Pracovní postup:* Tetrahydrofuranový roztok (5 ml) sloučeniny **3** (296 mg, 0.75 mmol) byl podchlazen na teplotu  $-50^\circ\text{C}$ . Následně bylo po kapkách přidáno 0.75 ml (0.75 mmol) 1M roztoku *t*BuOK a reakční směs byla míchána po dobu 1.5h při laboratorní teplotě. Dále byl organický solvent odpařen, sraženina byla extrahována 10 ml toluenu a po filtraci opět došlo k odpaření rozpouštědla za vzniku olejovitého produktu sloučeniny **4**, který je nutno přesrážet 5 ml hexanu pro obdržení sypkého prášku (0.30 g, 94 %). Krystaly vhodné pro XRD analýzu byly získány z hexanového podílu s pár kapkami toluenu při teplotě  $-20^\circ\text{C}$ .

*Charakterizace:*  $M = 434.09\text{ g/mol}$ , teplota tání =  $104.4\text{--}106.2^\circ\text{C}$

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 500 MHz):  $\delta = 0.46$  (t, 3H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ),  $0.97$  (t, 3H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ),  $1.27$  (s, 9H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ),  $1.52$  (s, 9H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ),  $1.67$  (s, 9H,  $\text{OC}(\text{CH}_3)_3$ ),  $2.44$  (m, 1H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ),  $2.53$  (m, 1H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ),  $2.84$  (m, 1H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ),  $3.13$  (m, 1H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ),  $3.23$  (AX, 1H,  $\text{CH}_2\text{N}$ ),  $3.93$  (AX, 1H,  $\text{CH}_2\text{N}$ ),  $6.85$  (s, 1H, ArH),  $7.52$  (s, 1H, ArH).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 125 MHz):  $\delta = 7.0, 9.6, 31.1, 32.9, 34.5, 36.9, 43.6, 43.9, 60.0$  ( $\text{CH}_2\text{N}$ ),  $73.2, 118.6, 122.2, 140.2, 141.5, 151.7, 157.0$ .  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 160 MHz):  $\delta = -33.3$ . IČ spektroskopie:  $\nu_{\text{BH}_3} = 2377, 2344\text{ cm}^{-1}$ .

### 6.2.2 Příprava sloučeniny $L^1(1\text{-PPh}_2\text{-C}_{10}\text{H}_6)\text{Ge}$ (6)



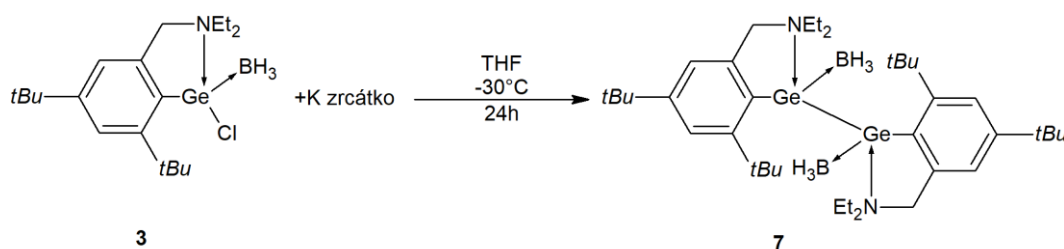
*Pracovní postup:* K podchlazenému diethyletherovému roztoku (10 ml) 1-bromnaftalen-8-difenylofosfinu (223 mg, 0.57 mmol) na  $-20^\circ\text{C}$  byl po kapkách přidán ekvivalent *n*BuLi (0.29 ml, 0.57 mmol) a reakční směs byla posléze míchána při laboratorní teplotě po dobu 2h.

Následně byl roztok opět podchlazen na  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  a přidán k podchlazenému diethyletherovému roztoku (5 ml) sloučeniny **3**. Reakční směs byla míchána při laboratorní teplotě 24h, kdy docházelo ke vzniku oranžové sraženiny. Roztok byl zfiltrován a vysrážený produkt posléze extrahován 20 ml benzenu. Po opětovné filtraci, odpaření rozpouštědla a vysušení produktu ve vakuu byl získán oranžový prášek sloučeniny **6** (0.30 g, 80 %). Krystaly vhodné pro XRD analýzu byly získány z koncentrovaného roztoku toluen + diethylether při teplotě  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

*Charakterizace:*  $M = 658.44\text{ g/mol}$ , bod tání =  $126.2\text{ }^{\circ}\text{C}$

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 500 MHz):  $\delta = 0.31$  (t, 3H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 1.14 (t, 3H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 1.37 (s, 9H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.43 (s, 9H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 2.02 (m, 1H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 2.18 (m, 1H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 2.65 (m, 1H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 3.26 (AX, 1H,  $\text{CH}_2\text{N}$ ), 3.19 (m, 1H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 4.03 (AX, 1H,  $\text{CH}_2\text{N}$ ), 6.97 (t, 1H,  $\text{ArH}$ ), 7.05-7.09 (m, 5H,  $\text{ArH}$ ), 7.13 (bs, 2H,  $\text{ArH}$ ), 7.20 (s, 1H,  $\text{ArH}$ ), 7.46 (m, 2H,  $\text{ArH}$ ), 7.56-7.62 (m, 6H,  $\text{ArH}$ ), 7.91 (m, 1H,  $\text{ArH}$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 125 MHz):  $\delta = 6.7$ , 10.2, 31.5, 31.6, 32.9, 34.6, 37.4, 47.3, 64.7 ( $\text{CH}_2\text{N}$ ), 118.5, 121.2, 124.9 (d,  $J_{\text{C,P}} = 109.8\text{ Hz}$ ), 128.2, 128.4 (d,  $J_{\text{C,P}} = 5.6\text{ Hz}$ ), 129.8, 131.3, 134.0 (d,  $J_{\text{C,P}} = 16.1\text{ Hz}$ ), 134.5 (d,  $J_{\text{C,P}} = 20.8\text{ Hz}$ ), 135.0 (d,  $J_{\text{C,P}} = 6.2\text{ Hz}$ ), 137.0 (d,  $J_{\text{C,P}} = 140.0\text{ Hz}$ ), 138.1 (d,  $J_{\text{C,P}} = 23.7\text{ Hz}$ ), 140.3, 142.05 (d,  $J_{\text{C,P}} = 26.3\text{ Hz}$ ), 142.1, 143.9 (d,  $J_{\text{C,P}} = 25.0\text{ Hz}$ ), 149.0, 152.2 (d,  $J_{\text{C,P}} = 6.9\text{ Hz}$ ), 156.8 (d,  $J_{\text{C,P}} = 34.5\text{ Hz}$ ) 156.9.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 202 MHz):  $-15.2$ .

### 6.2.3 Příprava sloučeniny $[\text{L}^1\text{Ge} \rightarrow \text{BH}_3]_2$ (**7**)

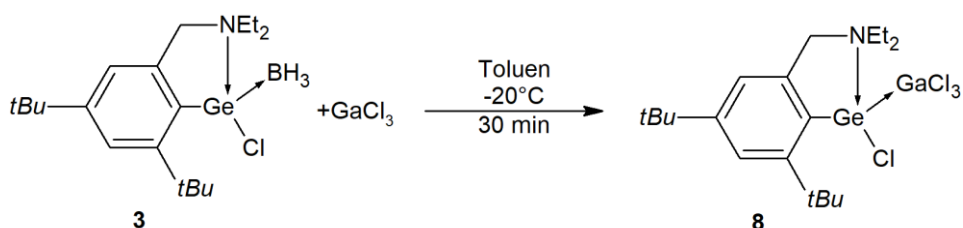


*Pracovní postup:* Tetrahydrofuranový roztok (5 ml) sloučeniny **3** (310 mg, 0.44 mmol) byl podchlazen na teplotu  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  a postupně přidán na draslíkové zrcátko. Roztok se postupně nechal ohřát na laboratorní teplotu a míchal po dobu 24 hodin. Druhý den byl roztok odpařen a produkt vyextrahován do toluenu (10 ml). Po filtraci byl tento toluenový roztok zahuštěn na 5 ml a ponechán ke krystalizaci při  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Tímto způsobem byly obdrženy bezbarvé krystaly sloučeniny **7**. (0.15 g, 75 %) vhodné pro XRD analýzu.

*Charakterizace:* M = 906.02 g/mol, bod tání = dochází k rozkladu při teplotě 106.2 °C

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 500 MHz):  $\delta=0.37$  (t, 3H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 0.91 (t, 3H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 1.27 (s, 9H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.62 (s, 9H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 2.32 (m, 1H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 2.57 (m, 1H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 2.77 (m, 1H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 3.17 (m, 1H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 3.23 (AX, 1H,  $\text{CH}_2\text{N}$ ), 3.82 (AX, 1H,  $\text{CH}_2\text{N}$ ), 6.86 (s, 1H, ArH), 7.53 (s, 1H, ArH),  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 125 MHz):  $\delta=8.3$ , 10.2, 31.8, 33.3, 35.6, 37.7, 45.5, 49.3, 61.2 ( $\text{CH}_2\text{N}$ ), 119.3, 123.4, 140.0, 142.1, 153.9, 157.7.  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 160 MHz):  $\delta=-31.5$ . IČ spektroskopie:  $\nu_{\text{BH}_3} = 2407, 2354 \text{ cm}^{-1}$ .

## 6.2.4 Příprava sloučeniny [ $\text{L}^1(\text{Cl})\text{Ge}\rightarrow\text{GaCl}_3$ ] (**8**)

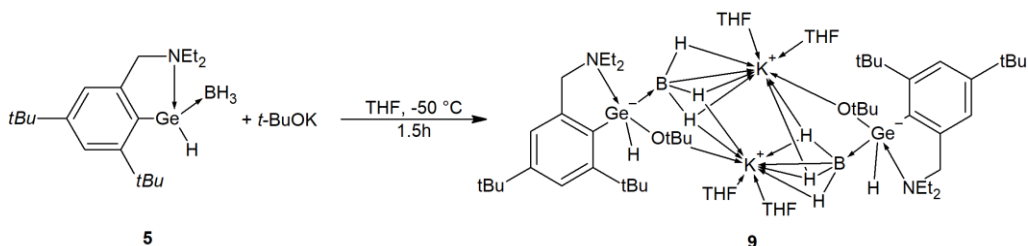


*Pracovní postup:* Toluenový roztok (5 ml) sloučeniny **3** (184 mg, 0.46 mmol) byl podchlazen na teplotu -20 °C. Následně byl připraven roztok toluenový roztok (5 ml) GaCl<sub>3</sub> (82 mg, 0.46 mmol), který byl rovněž podchlazen a teplotu -20 °C a posléze přidán k roztoku sloučeniny **3**. Reakční směs byla míchána za laboratorní teploty po dobu 30 minut, toluen poté odpařen, získaný bílý prášek vysušen ve vakuu a charakterizován jako sloučenina **8** (0.23 g, 92 %). Krystaly vhodné pro XRD analýzu byly získány ze zahuštěného roztoku toluenu při teplotě -25 °C.

*Charakterizace:* M = 558.625 g/mol, teplota tání = 140.2–142.2 °C.

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 500 MHz):  $\delta=0.45$  (t, 3H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 0.97 (t, 3H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 1.28 (s, 9H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.62 (s, 9H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 2.36 (m, 1H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 2.68 (m, 1H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 2.80 (m, 1H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 3.21 (m, 1H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 3.35 (AX, 1H,  $\text{CH}_2\text{N}$ ), 3.89 (AX, 1H,  $\text{CH}_2\text{N}$ ), 6.93 (s, 1H, ArH), 7.52 (s, 1H, ArH),  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 125 MHz):  $\delta=2.6$ , 4.4, 25.9, 27.5, 29.6, 31.9, 39.8, 43.6, 55.4 ( $\text{CH}_2\text{N}$ ), 113.6, 117.5, 133.9, 136.4, 148.2, 151.7.

### 6.2.5 Příprava sloučeniny $[\text{K}(\text{THF})_2\{\text{L}^1(\text{H})(t\text{BuO})\text{Ge}\rightarrow\text{BH}_3\}]_2$ (**9**)



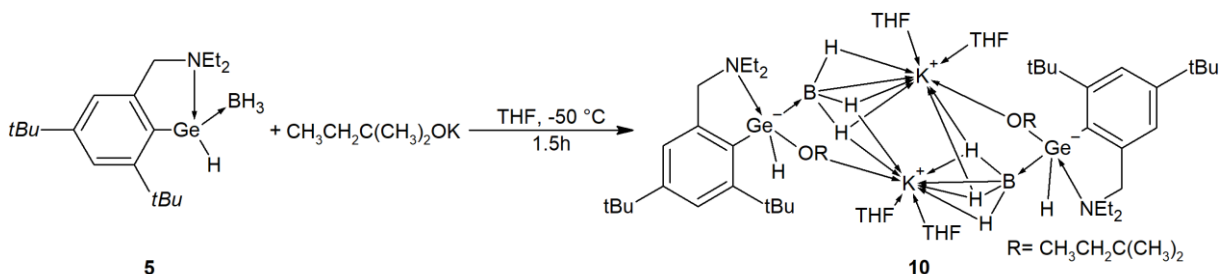
*Pracovní postup:* THF roztok (5 ml) sloučeniny **5** (139.1 mg, 0.38 mmol) byl podchlazen na -50 °C a po kapkách k němu byl k němu přidán 1M THF roztok *t*BuOK (0.38 ml, 0.38 mmol). Reakční směs byla pomalu vytemperována na laboratorní teplotu a míchána při této teplotě po dobu 1.5h. Organický solvent byl poté odpařen a získaný bílý prášek produktu **9** (0.18 g, 99%) vysušen ve vakuu. Krystaly vhodné pro XRD analýzu byly získány z koncentrovaného THF roztoku sloučeniny **9** při -20 °C.

*Charakterizace:*  $M = 1236.74$  g/mol, bod tání = dochází k rozkladu při teplotě 94.1 °C

$^1\text{H}$  NMR ( $d_8$ -THF, 500 MHz):  $\delta$  1.06 (m, 6H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.06 (s, 9H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.30 (s, 9H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.48 (s, 9H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 2.48 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 2.60 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 4.21 (s, 2H,  $\text{CH}_2\text{N}$ ), 6.35 (br, 1H,  $\text{GeH}$ ), 7.22 (s, 1H,  $\text{ArH}$ ), 7.70 (s, 1H,  $\text{ArH}$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $d_8$ -THF, 125 MHz):  $\delta$  12.7, 25.4, 31.0, 31.1, 32.4, 34.2, 37.7, 47.5, 58.6, 70.5, 119.2, 121.1, 144.2, 147.2, 147.4, 155.9.  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $d_8$ -THF, 160 MHz):  $\delta$  -37.63. IČ spektroskopie:  $\nu_{\text{BH}_3} = 2343$   $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{GeH}} = 1989$   $\text{cm}^{-1}$ .

### 6.2.6 Příprava sloučeniny

#### $[\text{K}(\text{THF})_2\{\text{L}^1(\text{H})(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{O})\text{Ge}\rightarrow\text{BH}_3\}]_2$ (**10**)



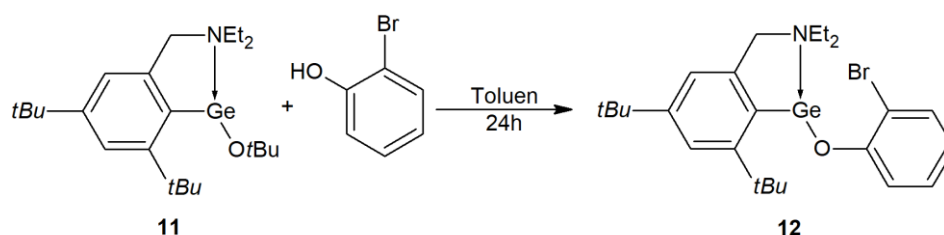
*Pracovní postup:* THF roztok sloučeniny **5** (95.3 mg, 0.26 mmol) byl podchlazen na -50 °C a po kapkách k němu byl k němu přidán 2M THF roztok *tert*-pentoxidu draselného (0.13 ml, 0.26 mmol). Reakční směs byla pomalu vytemperována na laboratorní teplotu a míchána při této

teplotě po dobu 1.5h. Organický solvent byl poté odpařen a získaný bílý prášek produktu **10** (0.128 g, 99%) vysušen ve vakuu. Krystaly vhodné pro XRD analýzu byly získány z koncentrovaného THF roztoku sloučeniny **10** při -20 °C

*Charakterizace:* M = 1264.8 g/mol, bod tání = dochází k rozkladu při teplotě 90.1 °C

<sup>1</sup>H NMR (d<sub>8</sub>-THF, 500 MHz): δ 0.99 (m, 6H, CCH<sub>3</sub>), 1.07 (m, 3H, CCH<sub>3</sub>), 1.10 (s, 2H, OCH<sub>2</sub>), 1.31 (s, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.50 (s, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 2.49 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.60 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 4.21 (s, 2H, CH<sub>2</sub>N), 6.35 (br, 1H, GeH), 7.23 (s, 1H, ArH), 7.73 (s, 1H, ArH). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (d<sub>8</sub>-THF 125K): δ 12.9, 27.9, 28.1, 31.1, 32.5, 34.3, 36.7, 37.7, 47.5, 58.8, 72.9, 119.3, 121.3, 143.7, 147.4, 147.5, 152.9. <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H} NMR (d<sub>8</sub>-THF, 160 MHz): δ -37.43. IČ spektroskopie: ν<sub>BH<sub>3</sub></sub> = 2356 cm<sup>-1</sup>, ν<sub>GeH</sub> = 1976 cm<sup>-1</sup>.

### 6.2.7 Příprava sloučeniny L<sup>1</sup>(2-Br-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O)Ge (**12**)

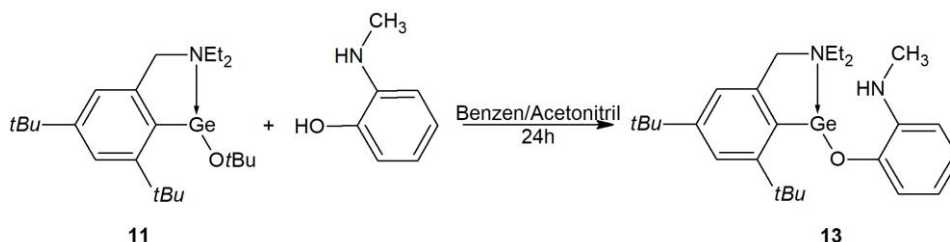


*Pracovní postup:* K připravenému toluenovému roztoku (5 ml) sloučeniny **11** (99 mg, 0.24 mmol) bylo přidáno 26 µl 2-bromfenolu (0.24 mmol) a reakční směs byla míchána po dobu 24 h. Organický solvent byl poté odpařen, produkt promyt 2 ml hexanu a vysušen ve vakuu za vzniku bílého prášku sloučeniny **12** (0.12 g, 96 %).

*Charakterizace:* M = 519.1 g/mol, teplota tání: 107.4–108.1 °C

<sup>1</sup>H NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 500 MHz): δ 0.56 (t, 3H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 0.75 (t, 3H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.43 (s, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.70 (s, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 2.20 (m, 1H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.43 (m, 1H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.83 (m, 1H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.83 (m, 1H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.47 (AX, 1H, CH<sub>2</sub>N), 5.00 (AX, 1H, CH<sub>2</sub>N), 6.58 (t, 1H, ArH), 7.15 (t, 1H, ArH), 7.20 (s, 1H, ArH), 7.59 (s, 1H, ArH), 7.63 (m, 2H, ArH). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 125 MHz): δ 7.6, 9.5, 31.6, 33.6, 35.6, 37.4, 42.3, 45.3, 62.2 (CH<sub>2</sub>N), 115.1, 118.4, 119.0, 119.3, 120.8, 128.5, 133.1, 145.3, 150.7, 152.3, 156.7, 160.1.

## 6.2.8 Příprava sloučeniny $L^1(2\text{-NHCH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{O})\text{Ge}$ (**13**)

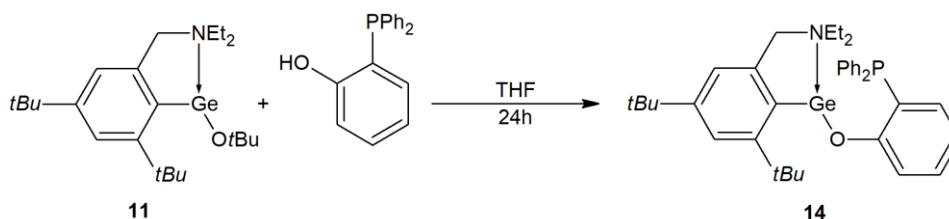


*Pracovní postup:* K benzenovému roztoku (5 ml) sloučeniny **11** (153 mg, 0.37 mmol) byl přidán benzen-acetonitrilový roztok (10 ml, poměr 1:1) 2-(methylamino)fenolu (45 mg, 0.37 mmol) a reakční směs byla míchána po dobu 24h. Organický solvent byl odpařen a produkt následně extrahován do 20 ml hexanu. Tento roztok byl zahuštěn a rekrystalizován při teplotě  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  za vzniku oranžových krystalů produktu sloučeniny **13** (0.14 g, 77 %).

*Charakterizace:*  $M = 469.25\text{ g/mol}$ , bod tání =  $141.5\text{ }^\circ\text{C}$

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 500 MHz):  $\delta$  0.50 (t, 3H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 0.66 (t, 3H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 1.33 (s, 9H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.64 (s, 9H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 2.13 (m, 1H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 2.33 (s, 3H,  $-\text{NHCH}_3$ ), 2.37 (m, 1H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 2.56 (m, 1H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 2.97 (m, 1H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 3.33 (AX, 1H,  $\text{CH}_2\text{N}$ ), 4.19 (s, 1H,  $\text{NHCH}_3$ ), 4.44 (AX, 1H,  $\text{CH}_2\text{N}$ ), 6.64 (m, 1H, ArH), 6.90 (t, 1H, ArH), 6.99 (t, 1H, ArH), 7.10 (s, 1H, ArH), 7.52 (s, 1H, ArH), 7.92 (m, 1H, ArH).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 125 MHz):  $\delta$  7.5, 9.5, 30.2, 31.4, 33.6, 34.6, 37.6, 42.3, 45.7, 62.1 ( $\text{CH}_2\text{N}$ ), 109.5, 115.2, 116.8, 118.3, 119.3, 120.9, 133.1, 141.9, 144.9, 150.5, 153.4, 157.0. IČ spektroskopie:  $\nu_{\text{NH}} = 3420\text{ cm}^{-1}$ .

## 6.2.9 Příprava sloučeniny $L^1(2\text{-PPh}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{O})\text{Ge}$ (**14**)

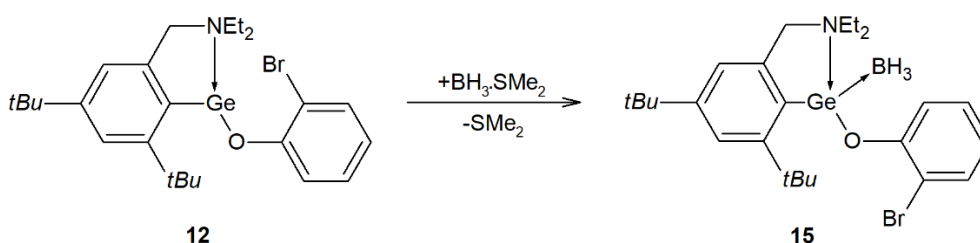


*Pracovní postup:* K THF roztoku (5 ml) sloučeniny **11** (662 mg, 1.58 mmol) byl za laboratorní teploty přidán THF roztok (5 ml) 2-(difenylfosfino)fenolu (438 mg, 1.58 mmol) a reakční směs byla míchána po dobu 24h. Organický solvent byl odpařen, produkt přesrážen 2 ml hexanu a vysušen ve vakuu za vzniku bílého prášku sloučeniny **14** (0.90 g, 91 %).

*Charakterizace:*  $M = 624.4\text{ g/mol}$ , bod tání =  $129.9\text{ }^\circ\text{C}$

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 500 MHz):  $\delta$  0.49 (t, 3H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 0.71 (t, 3H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 1.37 (s, 9H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.54 (s, 9H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 2.11 (m, 1H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 2.36 (m, 1H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 2.63 (m, 1H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 3.03 (m, 1H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 3.25 (AX, 1H,  $-\text{CH}_2\text{N}$ ), 4.47 (s, 1H,  $\text{NHCH}_3$ ), 4.44 (AX, 1H,  $-\text{CH}_2\text{N}$ ), 6.70 (t, 1H, ArH), 6.90-6.99 (m, 4H, ArH), 7.06 (b, 1H, ArH), 7.16 (s, 3H, ArH), 7.23 (t, 3H, ArH), 7.37 (s, 1H, ArH), 7.44 (b, 2H, ArH), 7.58 (m, 1H, ArH).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 125 MHz):  $\delta$  7.5, 9.6, 31.4, 33.5, 34.5, 37.2, 42.2, 45.4, 62.1 ( $\text{CH}_2\text{N}$ ), 115.6, 118 (d,  $J_{\text{C,P}} = 26$  Hz), 120.1, 128, 128.1 (d,  $J_{\text{C,P}} = 7$  Hz), 130, 133, 133.8 (d,  $J_{\text{C,P}} = 19$  Hz), 134.4 (d,  $J_{\text{C,P}} = 19$  Hz), 138.1 (d,  $J_{\text{C,P}} = 11$  Hz), 139.1 (d,  $J_{\text{C,P}} = 12$  Hz), 145.1, 149.9, 152.1, 156.1, 164.8 (d,  $J_{\text{C,P}} = 17$  Hz).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 202 MHz):  $\delta$  -15.79.

### 6.2.10 Příprava sloučeniny $[\text{L}^1(2\text{-PPh}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{O})\text{Ge}\rightarrow\text{BH}_3]$ (**15**)

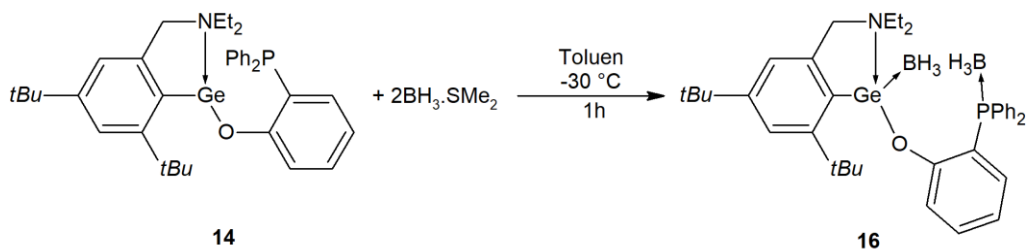


*Pracovní postup:* Do připraveného benzenového roztoku (5 ml) sloučeniny **12** (337 mg, 0.65 mmol) bylo přidáno 0.33 ml (0.65 mmol) 2M THF roztoku  $\text{BH}_3\cdot\text{SMe}_2$  a reakční směs byla míchána po dobu 1h. Organický solvent byl odpařen, produkt byl přesrážen 2 ml hexanu a vysušen ve vakuu za vzniku bílého prášku sloučeniny **15** (0.13 g, 63%). Krystaly vhodné pro XRD analýzu byly získány z nasyceného roztoku benzen:hexanu při laboratorní teplotě.

*Charakterizace:*  $M = 532.9$  g/mol, teplota tání = 135.1 – 135.7 °C

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 500 MHz):  $\delta$  0.43 (t, 3H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 0.70 (t, 3H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 1.27 (s, 9H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.58 (s, 9H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 2.31 (m, 1H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 2.71 (m, 2H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 3.19 (m, 1H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 3.33 (AX, 1H,  $\text{CH}_2\text{N}$ ), 4.38 (AX system, 1H,  $\text{CH}_2\text{N}$ ), 6.48 (t, 1H, ArH), 6.94 (s, 1H, ArH), 7.08 (t, 1H, ArH), 7.43 (d, 1H, ArH), 7.53 (s, 1H, ArH), 8.10 (d, 1H, ArH).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 125 MHz):  $\delta$  8.9, 9.6, 31.9, 33.4, 35.6, 37.6, 46.2, 48.3, 61.3 ( $\text{CH}_2\text{N}$ ), 115.1, 119.3, 121.1, 121.8, 123.4, 129.6, 133.8, 138.4, 143.2, 153.9, 157.2, 158.2.  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 160 MHz):  $\delta$  -34.29. IČ spektroskopie:  $\nu_{\text{BH}_3} = 2389, 2354$   $\text{cm}^{-1}$ .

### 6.2.11 Příprava sloučeniny $[L^1(2-PPh_2 \rightarrow BH_3-C_6H_4O)Ge \rightarrow BH_3]$ (**16**)

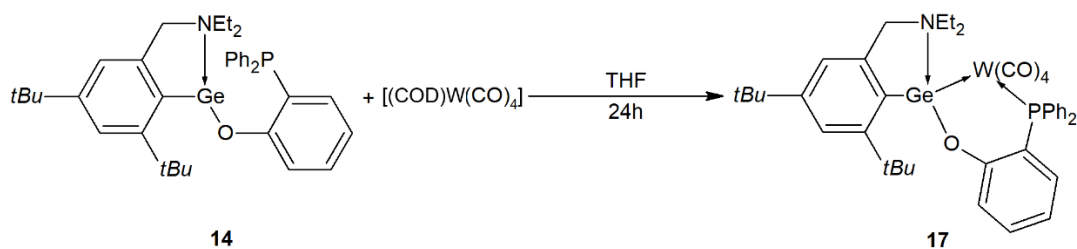


*Pracovní postup:* Toluenový roztok (5 ml) sloučeniny **14** (247 mg, 0.39 mmol) byl podchlazen na teplotu  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  a následně k němu byl po kapkách přidán THF roztok (5 ml)  $BH_3 \cdot SMe_2$  (2M THF roztok, 0.4 ml, 0.79 mmol). Reakční směs byla míchána po dobu 1h a organický solvent byl odpařen. Produkt byl přesrážen 2 ml benzenu a vysušen ve vakuu za vzniku bílého prášku sloučeniny **16** (0.25 g, 94 %).

*Charakterizace:*  $M = 652.05\text{ g/mol}$ , bod tání = dochází k dekompozici při teplotě  $143.2\text{ }^{\circ}\text{C}$

$^1\text{H}$  NMR ( $d_8$ -THF, 500 MHz):  $\delta$  1.03 (t, 3H,  $NCH_2CH_3$ ), 1.25 (t, 3H,  $NCH_2CH_3$ ), 1.34 (s, 9H,  $C(CH_3)_3$ ), 1.42 (s, 9H,  $C(CH_3)_3$ ), 2.79 (m, 1H,  $NCH_2CH_3$ ), 2.98 (m, 1H,  $NCH_2CH_3$ ), 3.19 (m, 2H,  $NCH_2CH_3$ ), 3.87 (s, 2H,  $-CH_2N$ ), 6.80 (t, 1H, ArH), 7.04 (s, 1H, ArH), 7.12 (m, 1H, ArH), 7.17 (m, 2H, ArH), 7.27 (m, 3H, ArH), 7.34 (s, 1H, ArH), 7.37-7.44 (b, 5H, ArH), 7.58 (m, 2H, ArH), 8.01 (m, 1H, ArH).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $d_8$ -THF, 125 MHz):  $\delta$  8.1, 9.0, 30.8, 32.1, 34.8, 36.3, 46.1, 48.4, 60.6 ( $CH_2N$ ), 117.2, 117.7, 118.4 (d,  $J_{C,P} = 5\text{ Hz}$ ), 118.7, 118.8 (d,  $J_{C,P} = 11\text{ Hz}$ ), 121.9, 127.7, 128.3, 130.3 (d,  $J_{C,P} = 37\text{ Hz}$ ), 130.4 (d,  $J_{C,P} = 37\text{ Hz}$ ), 130.9 (d,  $J_{C,P} = 39\text{ Hz}$ ), 132.2 (d,  $J_{C,P} = 10\text{ Hz}$ ), 133.0, 133.6 (d,  $J_{C,P} = 9\text{ Hz}$ ), 135.3 (d,  $J_{C,P} = 10\text{ Hz}$ ), 136.3, 143.3, 152.8, 156.1, 163.3 (d,  $J_{C,P} = 3\text{ Hz}$ ),  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $d_8$ -THF, 160 MHz):  $\delta$  -32.70, -36.73.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $d_8$ -THF, 202 MHz):  $\delta$  16.94. IČ spektroskopie:  $\nu_{BH_3} = 2345, 2387, 2339\text{ cm}^{-1}$ .

### 6.2.12 Příprava sloučeniny $\kappa^2\text{-Ge,P-[}L^1(2-PPh_2-C_6H_4O)Ge\text{]W(CO)}_4$ (**17**)



*Pracovní postup:* K THF roztoku (5 ml) sloučeniny **14** (203 mg, 0.33 mmol) byl přidán THF roztok (5 ml) (1,5-cyklooktadien)tetrakarbonylwolframu (132 mg, 0.33 mmol) a reakční směs

byla míchána po dobu 24h. Organický solvent byl odpařen, produkt následně přesrážen 2 ml hexanu a vysušen ve vakuu za vzniku žlutého prášku sloučeniny **17** (0.26 g, 86 %).

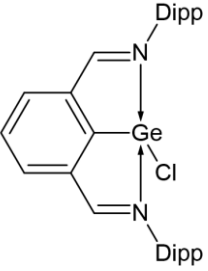
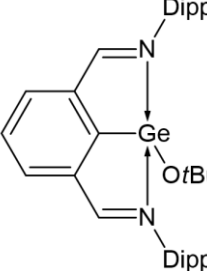
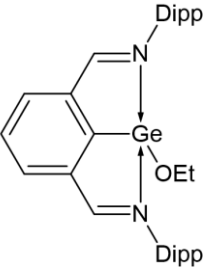
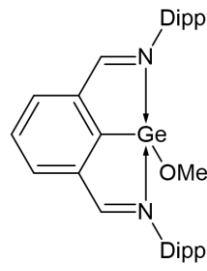
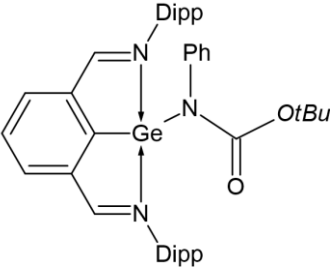
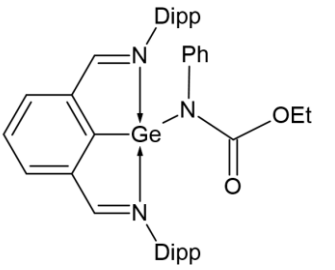
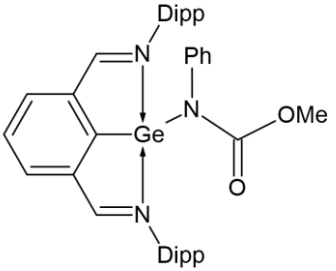
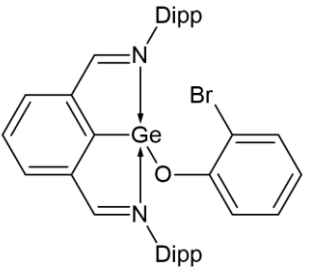
*Charakterizace:* M = 920.3 g/mol, bod tání = dochází k rozkladu při teplotě 254 °C.

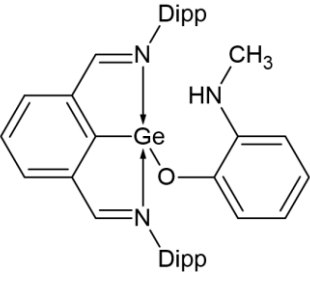
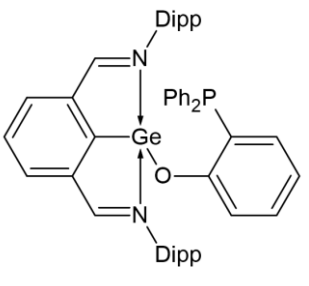
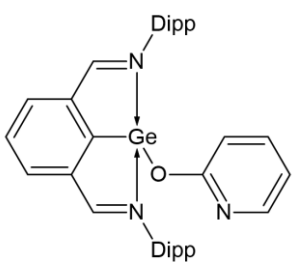
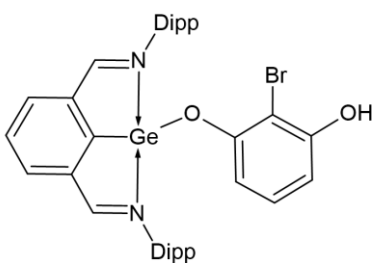
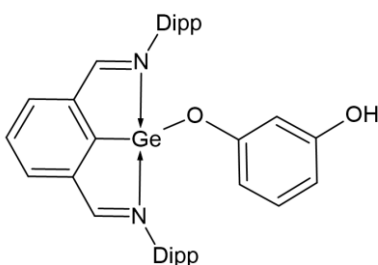
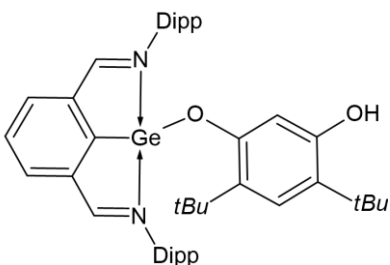
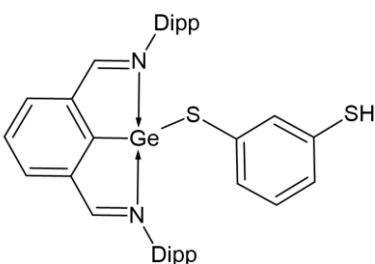
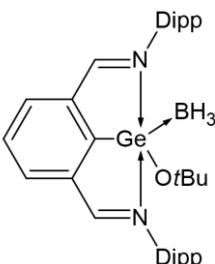
$^1\text{H}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 500 MHz):  $\delta$  0.39 (t, 3H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 0.52 (t, 3H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 1.30 (s, 9H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.48 (s, 9H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 2.53 (m, 2H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 2.76 (m, 2H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 3.35 (AX, 1H,  $\text{CH}_2\text{N}$ ), 4.14 (AX, 1H,  $\text{CH}_2\text{N}$ ), 6.45 (t, 1H, ArH), 6.55 (m, 2H, ArH), 6.87 (t, 1H, ArH), 6.92 (s, 1H, ArH), 7.00 (m, 4H, ArH), 7.09 (t, 2H, ArH), 7.48 (s, 1H, ArH), 7.53 (m, 2H, ArH), 7.71 (m, 2H, ArH).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $d_8$ -THF, 125 MHz):  $\delta$  7.4, 11.6, 30.6, 32.8, 34.6, 36.8, 48.1, 49.1, 59.0 ( $\text{CH}_2\text{N}$ ), 118.5, 120.2 (d,  $J_{\text{C,P}} = 7$  Hz), 121, 122.4 (d,  $J_{\text{C,P}} = 44$  Hz), 123.4 (d,  $J_{\text{C,P}} = 5$  Hz), 127.8 (d,  $J_{\text{C,P}} = 10$  Hz), 129.5 (d,  $J_{\text{C,P}} = 57$  Hz), 131.5, 131.6 (d,  $J_{\text{C,P}} = 5$  Hz), 133.2 (d,  $J_{\text{C,P}} = 10$  Hz), 134.3 (d,  $J_{\text{C,P}} = 11$  Hz), 135.3 (d,  $J_{\text{C,P}} = 40$  Hz), 135.8 (d,  $J_{\text{C,P}} = 40$  Hz), 143.7, 144.5, 152, 156.3, 162.8 (d,  $J_{\text{C,P}} = 9$  Hz), 203.9 (d,  $J_{\text{C,P}} = 7$  Hz), 206.3 (d,  $J_{\text{C,P}} = 7$  Hz), 206.4 (d,  $J_{\text{C,P}} = 7$  Hz), 207.2 (d,  $J_{\text{C,P}} = 20$  Hz).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 202 MHz):  $\delta$  7.61 (s,  $^1J_{\text{P,W}} = 216$  Hz). IČ spektroskopie:  $\nu_{\text{CO}} = 2004, 1902, 1884, 1853 \text{ cm}^{-1}$ .

### 6.3 Seznam připravených sloučenin obsahujících ligand $L^2$

Druhá část experimentální sekce se zabývala syntézou a charakterizací komplexů obsahujících ligand  $L^2$  (Tabulka 4). V porovnání s ligandem  $L^1$  má tento ligand  $L^2$  k dispozici dvě iminové funkční skupiny, a tudíž v případě výchozí sloučeniny  $L^2(Cl)Ge$  je centrální atom Ge čtyř koordinovaný. Důraz byl kladen na koordinační i substituční reakce. Zde je systematický přehled připravených sloučenin vycházejících z *N*-koordinovaného germylénu  $L^2(Cl)Ge$ .

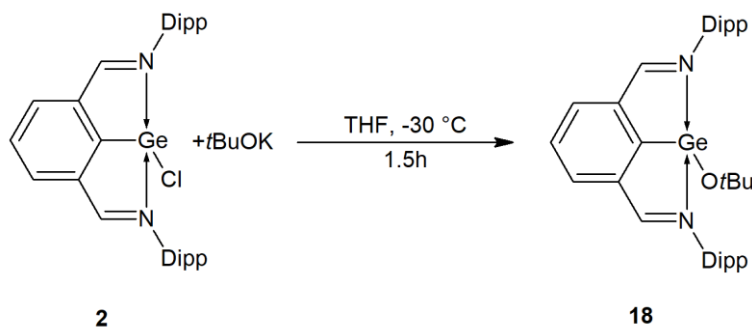
Tabulka 4: Přehled připravených germylénů obsahující ligand  $L^2$ .

2		18	
19		20	
21		22	
23		24	

25		26	
27		28	
29		30	
31		32	

Výchozí ligand  $L^2Br$  <sup>[61]</sup> a  $L^2(Cl)Ge$  (**2**) <sup>[62]</sup> byly připraveny dle literatury.

### 6.3.1 Příprava sloučeniny L<sup>2</sup>(*t*BuO)Ge (18)

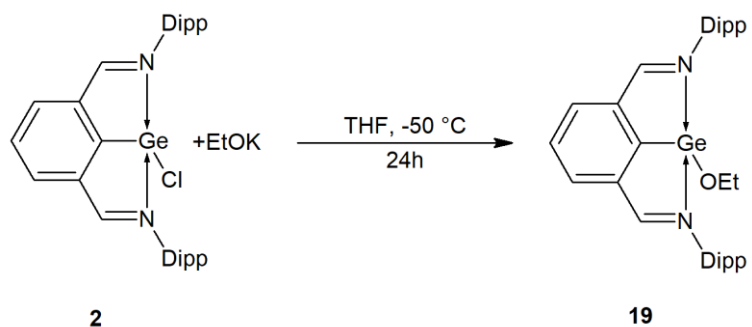


*Pracovní postup:* K THF roztoku (5 ml) sloučeniny **2** (324 mg, 0.6 mmol) podchlazenému na -30 °C byl po kapkách přidán 1.8M THF roztok *t*BuOK (0.32 ml, 0.6 mmol) a následně míchán 1.5h při laboratorní teplotě. Organický solvent byl odpařen a produkt extrahován 5 ml toluenu, zfiltrován a opět odpařen. Takto získaný olejovitý produkt byl dále přesrážen 2 ml hexanu a vysušen ve vakuu za vzniku červeného prášku sloučeniny **18** (0.32 g, 92 %).

*Charakterizace:* M = 597.42 g/mol, teplota tání = 216.0 – 216.7 °C

<sup>1</sup>H NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 500 MHz): δ 1.17 (b, 24H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.31 (s, 9H, OtBu), 3.39 (b, 4H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 7.15 (s, 7H, ArH), 7.23 (s, 2H, ArH), 8.13 (s, 2H, CH=N). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 125 MHz): 24.8, 27.9, 32.8, 70.7, 123.2, 125.7, 132.3, 139.4, 140.0, 146.7, 164.4, 169.1.

### 6.3.2 Příprava sloučeniny L<sup>2</sup>(EtO)Ge (19)

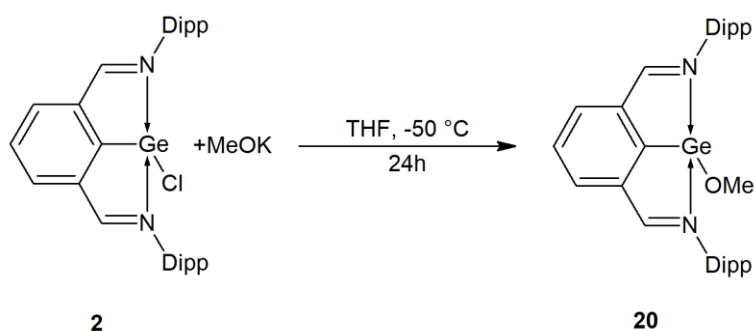


*Pracovní postup:* K THF roztoku (5 ml) sloučeniny **2** (286 mg, 0.511 mmol) podchlazenému na -50 °C byla přidána THF suspenze (5 ml) EtOK (43 mg, 0.511 mmol) rovněž podchlazena na stejnou teplotu a reakční směs byla míchána 24h. Následně byl organický solvent odpařen, produkt extrahován 10 ml hexanu, zfiltrován a opět odpařen. Po vysušení ve vakuu byl získán oranžový prášek produktu **19** (0.28 g, 95 %).

*Charakterizace:* M = 569.36 g/mol, bod tání = 173.1 °C

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 500 MHz):  $\delta$  0.88 (t, 3H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.17 (m, 24H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 3.36 (b, 4H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 3.85 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 7.08 (m, 1H, ArH), 7.15 (s, 6H, ArH), 7.23 (m, 2H, ArH), 8.08 (s, 2H,  $\text{CH}=\text{N}$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 125 MHz): 14.1, 20.0, 22.8, 23.7, 24.8, 28.0, 31.7, 63.1, 123.3, 125.9, 132.1, 139.8, 140.5, 146.6, 164.9, 168.5.

### 6.3.3 Příprava sloučeniny $\text{L}^2(\text{MeO})\text{Ge}$ (**20**)

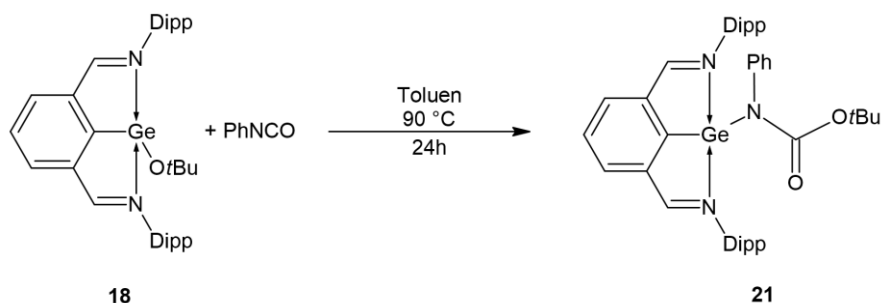


*Pracovní postup:* K THF roztoku (5 ml) sloučeniny **2** (167 mg, 0.30 mmol) podchlazenému na  $-50\text{ }^\circ\text{C}$  byla přidána THF suspenze (5 ml) MeOK (21 mg, 0.30 mmol) rovněž podchlazena na stejnou teplotu a reakční směs byla míchána 24h. Následně byl organický solvent odpařen, produkt extrahován 10 ml hexanu, zfiltrován a opět odpařen. Po vysušení ve vakuu byl získán oranžový prášek produktu **20** (0.14 g, 82 %).

*Charakterizace:*  $M = 555.34\text{ g/mol}$ , bod tání =  $207.5\text{ }^\circ\text{C}$

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 500 MHz):  $\delta$  1.15 (b, 24H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 3.37 (b, 4H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 3.73 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 7.08 (t, 2H, ArH), 7.15 (s, 5H, ArH), 7.21 (d, 2H, ArH), 8.06 (s, 2H,  $\text{CH}=\text{N}$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 125 MHz): 23.8, 24.7, 28.1, 56.1, 123.4, 126.0, 132.1, 140.6, 140.0, 146.5, 164.9.

### 6.3.4 Příprava sloučeniny $\text{L}^2[\text{PhN}(\text{CO}t\text{Bu})]\text{Ge}$ (**21**)



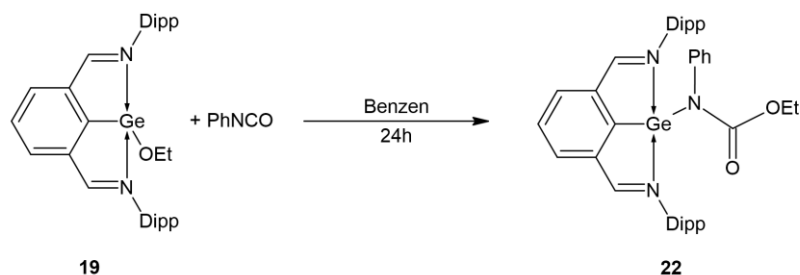
*Pracovní postup:* K toluenovému roztoku (5 ml) sloučeniny **18** (175 mg, 0.29 mmol), byl přidán PhNCO (32  $\mu\text{L}$ , 0.29 mmol) a reakční směs byla míchána po dobu 24h při teplotě  $90\text{ }^\circ\text{C}$ .

Organický solvent byl odpařen, produkt extrahován 15 ml horkého hexanu, zfiltrován, zahuštěn na 10 ml a ponechán ke krystalizaci při laboratorní teplotě za vzniku červených krystalů produktu **21** (0.12 g, 58%).

*Charakterizace:* M = 716.54 g/mol, bod tání = 174.2 °C

$^1\text{H}$  NMR ( $d_8$ -THF, 500 MHz):  $\delta$  0.92 (s, 9H, *OrBu*), 1.05 (s, 12H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.10(m, 12H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 3.10 (b, 4H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 6.67 (s, 5H, *ArH*), 7.16 (s, 6H, *ArH*), 7.58 (m, 1H, *ArH*), 7.96 (m, 2H, *ArH*), 8.61 (s, 2H,  $\text{CH}=\text{N}$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $d_8$ -THF, 125 MHz):  $\delta$  16.2, 20.4, 20.8, 22.7, 24.6, 69.4, 115.5, 116.1, 118.6, 119.6, 120.5, 121.1, 125.9, 132.2, 132.9, 138.7, 140.8, 150.2, 157.8, 161.0.

### 6.3.5 Příprava sloučeniny $\text{L}^2[\text{PhN}(\text{COOEt})]\text{Ge}$ (**22**)

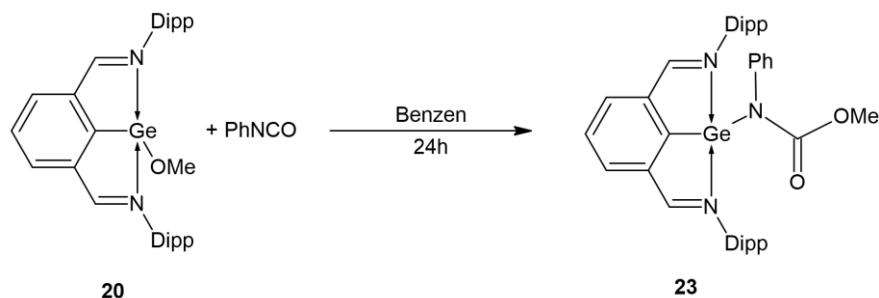


*Pracovní postup:* K benzenovému roztoku (5 ml) sloučeniny **19** (313 mg, 0.55 mmol), byl přidán PhNCO (60  $\mu\text{l}$ , 0.55 mmol) a reakční směs byla míchána po dobu 24h. Organický solvent byl odpařen, produkt přesrážen 5 ml hexanu a vysušen ve vakuu za vzniku oranžového prášku produktu **22** (0.31 g, 81%). Krystaly vhodné pro XRD analýzu byly získány z koncentrovaného toluenového roztoku při teplotě 4 °C.

*Charakterizace:* M = 688.5 g/mol, bod tání = 198 °C

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 500 MHz):  $\delta$  0.50 (t, 3H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.14 (b, 24H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 3.27 (m, 4H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 3.77 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 6.70 (m, 1H, *ArH*), 6.85 (m, 2H, *ArH*), 6.91 (m, 2H, *ArH*), 7.07 (m, 2H, *ArH*), 7.15 (s, 5H, *ArH*), 7.25 (m, 2H, *ArH*), 8.14 (s, 2H,  $\text{CH}=\text{N}$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 125 MHz): 13.6, 23.8, 25.0, 28.0, 59.6, 123.3, 123.5, 123.8, 125.3, 126.1, 127.1, 128.0, 128.2, 128.3, 129.0, 132.2, 138.5, 140.0, 145.6, 147.2, 157.7, 164.3, 169.6.

### 6.3.6 Příprava sloučeniny $L^2[\text{PhN}(\text{COOMe})]\text{Ge}$ (**23**)

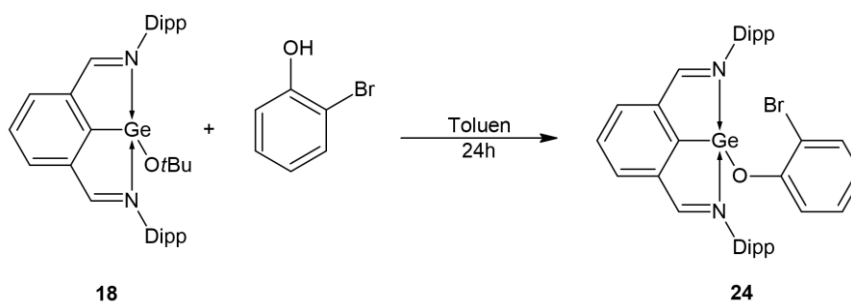


*Pracovní postup:* K benzenovému roztoku (5 ml) sloučeniny **20** (194 mg, 0.35 mmol), byl přidán PhNCO (38  $\mu\text{L}$ , 0.35 mmol) a reakční směs byla míchána po dobu 24h. Organický solvent byl odpařen, produkt extrahován 10 ml horkého hexanu, zfiltrován, odpařen a vysušen ve vakuu za vzniku oranžového prášku produktu **23** (0.17 g, 71%). Krystaly vhodné pro XRD analýzu byly získány z koncentrovaného hexanového roztoku při teplotě 4 °C.

*Charakterizace:*  $M = 674.5 \text{ g/mol}$ , bod tání = 183.1 °C

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 500 MHz):  $\delta$  0.88 (m, 3H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.15 (b, 18H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.23 (b, 3H  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 3.20 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.30 (m, 4H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 6.70 (m, 1H,  $\text{ArH}$ ), 6.85 (m, 4H,  $\text{ArH}$ ), 7.08 (m, 1H,  $\text{ArH}$ ), 7.16 (s, 6H,  $\text{ArH}$ ), 7.29 (s, 2H,  $\text{ArH}$ ), 8.16 (s, 2H,  $\text{CH}=\text{N}$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 125 MHz): 14.0, 22.7, 23.8, 28.0, 31.6, 51.0, 123.3, 123.5, 124.0, 126.1, 127.1, 128.0, 128.3, 132.2, 138.6, 140.0, 145.6, 147.0, 164.5, 169.5.

### 6.3.7 Příprava sloučeniny $L^2(2\text{-Br-C}_6\text{H}_4\text{O})\text{Ge}$ (**24**)

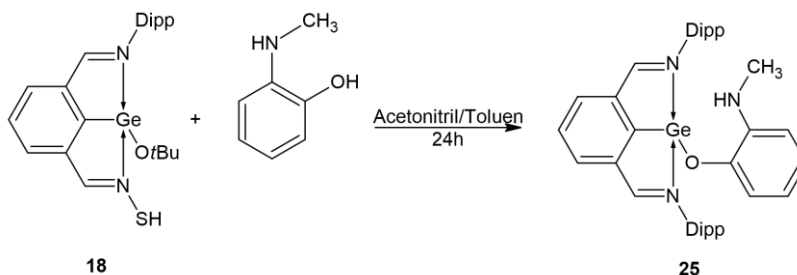


*Pracovní postup:* K toluenovému roztoku (5 ml) sloučeniny **18** (241 mg, 0.4 mmol) byl přidán 2-bromofenol (45  $\mu\text{l}$ , 0.4 mmol) a reakční směs byla míchána 24h. Organický solvent byl odpařen, produkt extrahován 20 ml horkého hexanu, zfiltrován, zahuštěn na 5 ml a krystalizován při -20 °C za vzniku oranžové, krystalické látky **24** (0.18 g, 63 %).

*Charakterizace:*  $M = 696.31 \text{ g/mol}$ , teplota tání = 182.7 – 183.4 °C

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 500 MHz):  $\delta$  1.07 (m, 12H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.32 (m, 12H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 3.39 (b, 4H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 6.38 (t, 1H, ArH), 6.62 (t, 1H, ArH), 7.12 (m, 1H, ArH), 7.16 (s, 2H, ArH), 7.27 (m, 6H, ArH), 7.41 (m, 1H, ArH), 7.54 (m, 1H, ArH), 8.17 (s, 2H,  $\text{CH}=\text{N}$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 125 MHz):  $\delta$  23.3, 25.1, 28.4, 114.9, 116.7, 118.5, 123.5, 126.3, 128.1, 128.9, 132.3, 133.0, 139.9, 140.7, 146.0, 159.6, 165.8, 166.6

### 6.3.8 Příprava sloučeniny $\text{L}^2(2\text{-NHCH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{O})\text{Ge}$ (**25**)

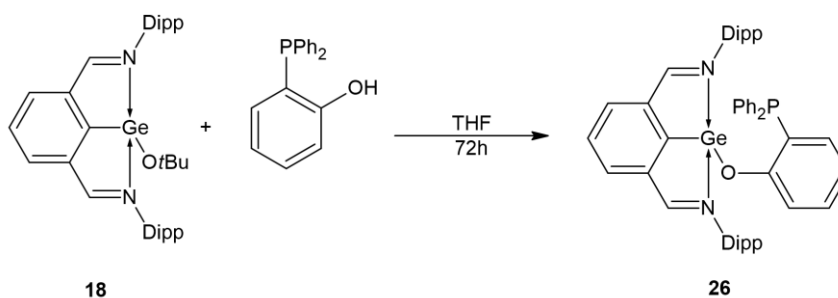


*Pracovní postup:* K toluenovému roztoku (5 ml) sloučeniny **18** (128 mg, 0.21 mmol) byl přidán acetonitrilový roztok 2-(methylamino)fenolu (26 mg, 0.21 mmol) a reakční směs byla míchána po dobu 24h. Organický solvent byl odpařen a produkt dále extrahován 20 ml horkého hexanu. Hexanový filtrát byl zahuštěn na 5 ml a ponechán ke krystalizaci při  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  za vzniku červených krystalů sloučeniny **25** (0.12 g, 85 %).

*Charakterizace:*  $M = 646.45\text{ g/mol}$ , teplota tání =  $236.6 - 237.8\text{ }^\circ\text{C}$

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 500 MHz):  $\delta$  1.04 (m, 12H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.26 (m, 12H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.48 (s, 3H,  $\text{NHCH}_3$ ), 3.28 (b, 4H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 4.28 (s, 1H,  $\text{NHCH}_3$ ), 6.40 (t, 1H, ArH), 6.55 (m, 1H, ArH), 6.83 (m, 1H, ArH), 7.16 (m, 4H, ArH), 7.18 (m, 1H, ArH), 7.24 (m, 2H, ArH), 7.30 (m, 2H, ArH), 8.18 (s, 2H,  $\text{CH}=\text{N}$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 125 MHz):  $\delta$  23.1, 24.9, 28.3, 29.7, 108.3, 113.4, 115.9, 118.8, 123.3, 126.1, 128.7, 132.2, 139.8, 140.7, 141.0, 146.0, 149.6, 165.3, 167.6.  
 IČ spektroskopie:  $\nu_{\text{NH}} = 3424\text{ cm}^{-1}$ .

### 6.3.9 Příprava sloučeniny $L^2(2\text{-PPh}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{O})\text{Ge}$ (**26**)

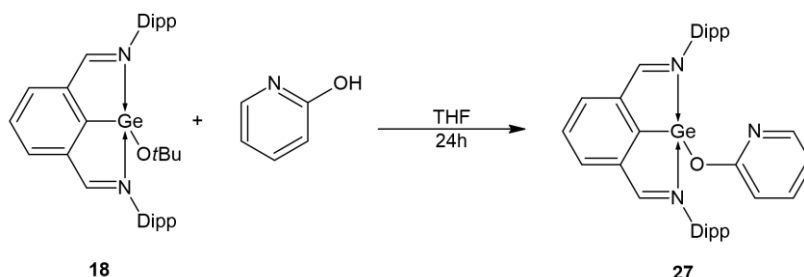


*Pracovní postup:* K THF roztoku (5 ml) sloučeniny **18** (290 mg, 0.49 mmol) byl přidán THF roztok (5 ml) 2-(difenylfosfino)fenolu (104 mg, 0.37 mmol) a reakční směs byla míchána po dobu 72h. Organický solvent byl odpařen a produkt dále extrahován 20 ml hexanu. Hexanový roztok byl zahuštěn na 5 ml a ponechán ke krystalizaci při  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  za vzniku oranžové, krystalické látky **26** (0.23 g, 78 %).

*Charakterizace:*  $M = 801.6\text{ g/mol}$ , teplota tání =  $224.7 - 225.1\text{ }^\circ\text{C}$

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 500 MHz):  $\delta$  0.91 (m, 12H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.18-1.27 (b, 12H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 3.23 (b, 4H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 6.58 (t, 1H, ArH), 6.81 (t, 1H, ArH), 7.01 (b, 7H, ArH), 7.07 (m, 3H, ArH), 7.16 (m, 5H, ArH), 7.19 (s, 2H, ArH), 7.39 (b, 4H, ArH), 8.04 (s, 2H,  $\text{CH}=\text{N}$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 125 MHz):  $\delta$  23.6, 25.28.2, 115.7, 117.9, 123.5, 126, 127.6 (d,  $J_{\text{C,P}} = 48\text{ Hz}$ ), 128.1, 128.5 (d,  $J_{\text{C,P}} = 7\text{ Hz}$ ), 128.6, 129.7, 131.3, 131.9 (d,  $J_{\text{C,P}} = 10\text{ Hz}$ ), 132, 132.1 (d,  $J_{\text{C,P}} = 5\text{ Hz}$ ), 133.5 (d,  $J_{\text{C,P}} = 20\text{ Hz}$ ), 134.1 (d,  $J_{\text{C,P}} = 20\text{ Hz}$ ), 139 (d,  $J_{\text{C,P}} = 14\text{ Hz}$ ), 140, 140.8, 145.8, 164.8 (d,  $J_{\text{C,P}} = 17\text{ Hz}$ ), 165.2, 166, 167.4.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 202 MHz):  $\delta$  -14.36.

### 6.3.10 Příprava sloučeniny $L^2(\text{C}_5\text{H}_4\text{N-2-O})\text{Ge}$ (**27**)



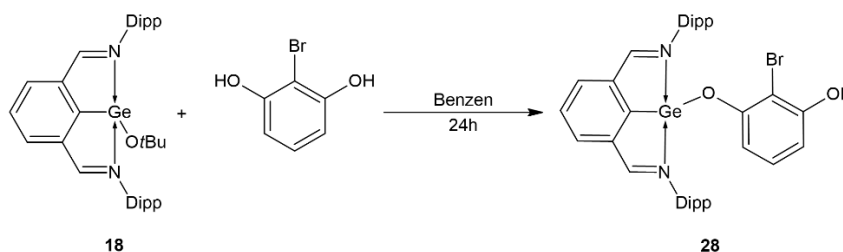
*Pracovní postup:* K THF roztoku (5 ml) sloučeniny **18** (70 mg, 0.12 mmol) byl za laboratorní teploty přidán THF roztok (5 ml) 2-pyridonu (11 mg, 0.12 mmol) a reakční směs byla míchána 24h. Organický solvent byl poté odpařen, produkt následně extrahován 10 ml hexanu a

zfiltrován. Tento roztok byl dále zahuštěn na 5 ml a ponechán ke krystalizaci při 4 °C za vzniku oranžových krystalů **27** (45 mg, 62 %).

*Charakterizace:* M = 618.4 g/mol, bod tání = dochází k dekompozici při teplotě 115.2 °C

<sup>1</sup>H NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 500 MHz): δ 1.05 (s, 10H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.25 (s, 14H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.33 (b, 4H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 6.19 (s, 1H, ArH), 6.64 (s, 1H, ArH), 7.04 (m, 1H, ArH), 7.16 (s, 4H, ArH), 7.21 (s, 2H, ArH), 7.37 (s, 3H, ArH), 7.49 (b, 2H, ArH), 8.24 (s, 2H, CH=N). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 125 MHz): δ 23.4, 24.8, 28.1, 111.9, 113.0, 123.1, 125.7, 128.2, 132.0, 137.47, 139.7, 140.7, 146.5, 146.6, 146.9, 165.1, 167.3, 170.1, 170.3, 170.4.

### 6.3.11 Příprava sloučeniny L<sup>2</sup>(2-Br-3-OH-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O)Ge (**28**)

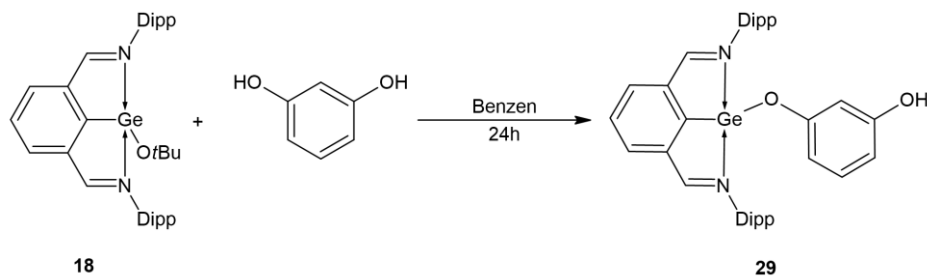


*Pracovní postup:* K benzenovému roztoku (5 ml) sloučeniny **18** (374 mg, 0.63 mmol) byl přidán benzenový roztok (2 ml) 2-bromoresorcinolu (118 mg, 0.63 mmol) a reakční směs byla míchána po dobu 24h. Následně byl organický solvent odpařen, produkt přesrážen 2 ml hexanu a dosušen na vakuu za vzniku oranžového prášku sloučeniny **28** (0.33 g, 73 %).

*Charakterizace:* M = 712.3 g/mol, bod tání = 176.4 °C

<sup>1</sup>H NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 500 MHz): δ 1.04 (m, 10H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.30 (m, 14H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.28 (m, 4H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 5.54 (s, 1H, PhOH), 6.51 (m, 2H, ArH), 6.97 (m, 1H, ArH), 7.11-7.16 (m, 8H, ArH), 7.27 (m, 3H, ArH), 8.17 (s, 2H, CH=N). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 125 MHz): δ 23.4, 25.1, 28.4, 103.6, 105, 108, 108.6, 123.5, 126.4, 129, 132.3, 140, 140.8, 145.9, 154, 160.2, 165.8, 166.5. IČ spektroskopie: ν<sub>OH</sub> = 3482 cm<sup>-1</sup>.

### 6.3.12 Příprava sloučeniny $L^2(3\text{-OH-C}_6\text{H}_4\text{O})\text{Ge}$ (**29**)

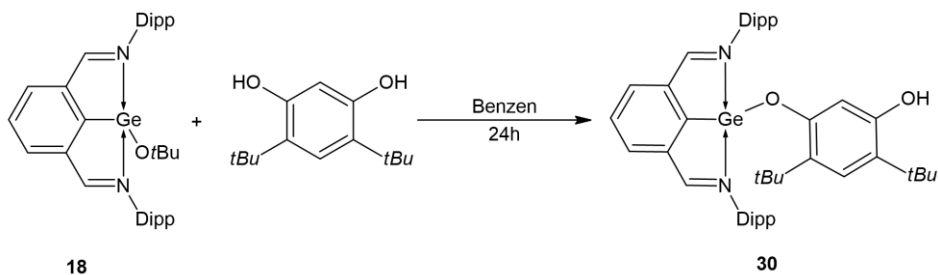


*Pracovní postup:* K benzenovému roztoku (5 ml) sloučeniny **18** (461 mg, 0.77 mmol) byl přidán THF roztok (2 ml) resorcinolu (85 mg, 0.77 mmol) a reakční směs byla míchána po dobu 1h. Organické solvety byly odpařeny a směs výchozích látek a produktu opět rozpuštěna v benzenu a míchána po dobu 24h. Benzen byl opět odpařen, produkt přesrážen 10 ml hexanu a vysušen na vakuu za vzniku oranžového prášku sloučeniny **29** (0.34 g, 70 %).

*Charakterizace:*  $M = 633.41$  g/mol, bod tání =  $127.2 - 129.0$  °C

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 500 MHz):  $\delta$  1.11 (d, 12H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.26 (d, 12H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 3.37 (m, 4H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 4.01 (s, 1H, PhOH), 6.12 (d, 1H, ArH), 6.56 (s, 1H, ArH), 6.74 (d, 1H, ArH), 6.81 (t, 1H, ArH), 7.11 (t, 1H, ArH), 7.18 (s, 2H, ArH), 7.24 (s, 4H, ArH), 7.27 (d, 2H, ArH), 8.19 (s, 2H,  $\text{CH}=\text{N}$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 125 MHz):  $\delta$  23.4, 24.8, 28.1, 105.3, 105.8, 110.9, 123.2, 123.3, 125.8, 126.1, 128.0, 128.2, 128.7, 129.1, 132.0, 132.2, 139.8, 140.6, 146.0, 146.3, 157.1, 164.0, 165.4, 166.4. IČ spektroskopie:  $\nu_{\text{OH}} = 3526$   $\text{cm}^{-1}$ .

### 6.3.13 Příprava sloučeniny $L^2(3\text{-OH-4,6-C}(\text{CH}_3)_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{O})\text{Ge}$ (**30**)



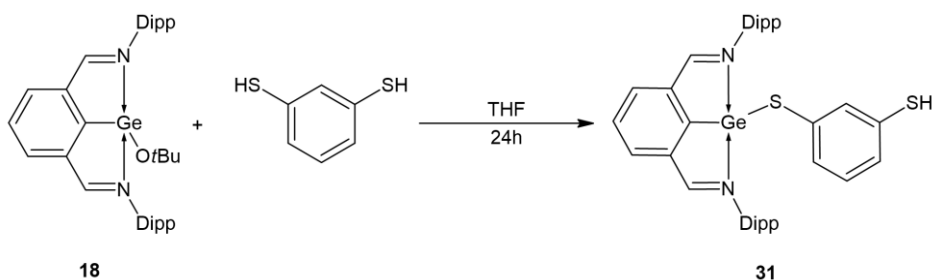
*Pracovní postup:* K benzenovému roztoku (5 ml) sloučeniny **18** (251 mg, 0.42 mmol) byl přidán 4,6-di-*tert*butylresorcinol (93.4 mg, 0.42 mmol). Reakční směs byla míchána po dobu 1h, poté byl organický solvent odpařen pro zbavení roztoku vznikajícího *t*BuOH. Směs výchozích látek a produktu byla rozpuštěna opět v 5 ml benzenu a míchána po dobu 24h. Benzen byl odpařen a produkt byl extrahován 10 ml horkého hexanu. Filtrát byl zahuštěn na 5

ml a ponechán ke krystalizaci při 4 °C za vzniku oranžové, krystalické sloučeniny **30** (0.26 g, 84 %).

*Charakterizace:* M = 745.62 g/mol, bod tání = 187.4 °C

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 500 MHz):  $\delta$  1.01 (d, 12H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.28 (d, 12H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.49 (s, 9H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.63 (s, 9H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 3.16 (s, 1H, PhOH), 3.23 (m, 4H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 6.61 (s, 1H, ArH), 7.13 (t, 1H, ArH), 7.18 (s, 5H, ArH), 7.24 (b, 1H, ArH), 7.25 (d, 2H, ArH), 7.35 (s, 1H, ArH), 8.13 (s, 2H,  $\text{CH}=\text{N}$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 125 MHz):  $\delta$  23.1, 24.9, 28.2, 30.1, 34.1, 34.4, 104.8, 123.5, 124.0, 124.5, 126.2, 128.0, 128.4, 132.2, 139.9, 141.1, 145.7, 153.0, 159.3, 166.2, 168.2. IČ spektroskopie:  $\nu_{\text{OH}} = 3538.8 \text{ cm}^{-1}$ .

### 6.3.14 Příprava sloučeniny $\text{L}^2(\text{3-SH-C}_6\text{H}_4\text{S})\text{Ge}$ (**31**)

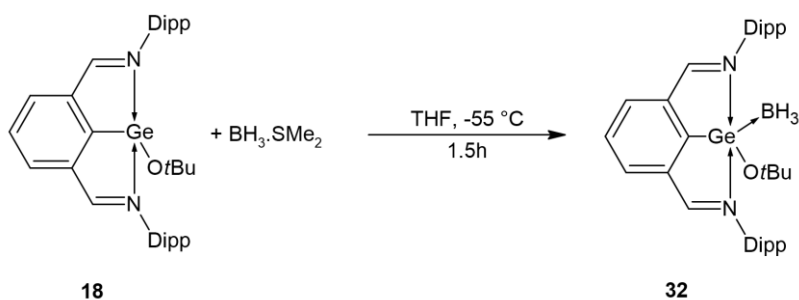


*Pracovní postup:* K THF roztoku (5 ml) sloučeniny **18** (273 mg, 0.46 mmol) podchlazenému na -50 °C byl přidán 1,3-benzendithiol (53  $\mu\text{l}$ , 0.46 mmol), reakční směs byla při této teplotě udržována 30 min. a následně míchána při laboratorní teplotě 24h. Organický solvent byl odpařen, produkt přesrážen 2 ml hexanu a vysušen na vakuu za vzniku oranžového prášku sloučeniny **31** (0.25 g, 83 %)

*Charakterizace:* M = 666 g/mol, bod tání = 157.3 °C

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 500 MHz):  $\delta$  1.17 (d, 12H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.25 (d, 12H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.77 (s, 1H, PhSH), 3.48 (m, 4H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 6.57 (t, 1H, ArH), 6.64 (d, 1H, ArH), 7.10 (t, 1H, ArH), 7.18 (s, 6H, ArH), 7.20 (s, 1H, ArH), 7.26 (t, 3H, ArH), 8.19 (s, 2H,  $\text{CH}=\text{N}$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 125 MHz):  $\delta$  24.1, 25.2, 28.5, 123.7, 124.5, 126.3, 128.1, 128.3, 129.6, 130.9, 132.2, 133.2, 140.2, 140.5, 142.8, 145.6, 164.3, 169.5. IČ spektroskopie:  $\nu_{\text{SH}} = 2554.6 \text{ cm}^{-1}$ .

### 6.3.15 Příprava sloučeniny $[L^2(tBuO)Ge \rightarrow BH_3]$ (**32**)



*Pracovní postup:* 2M THF roztok  $BH_3 \cdot SMe_2$  (64  $\mu$ l, 0.13 mmol) byl po kapkách přidán k THF roztoku (5 ml) sloučeniny **18** (77 mg, 0.13 mmol) podchlazenému na  $-55\text{ }^\circ C$ . Reakční směs byla při této teplotě míchána po dobu 1.5h. Organický solvent byl následně odpařen za nízké teploty a produkt promyt 2 ml hexanu podchlazeného rovněž na  $-55\text{ }^\circ C$  a poté vysušen na vakuu za vzniku oranžového prášku **32** (63 mg, 80 %). Krystaly vhodné pro XRD analýzu byly získány z koncentrovaného roztoku toluen:hexan při teplotě  $-20\text{ }^\circ C$ .

*Charakterizace:*  $M = 611.25\text{ g/mol}$ , bod tání = dochází k rozkladu při  $119.5\text{ }^\circ C$ .

$^1H$  NMR ( $C_6D_6$ , 500 MHz):  $\delta$  1.19-1.24 (b, 24H,  $CH(CH_3)_2$ ), 1.37 (s, 9H, t-Bu $CH_3$ ), 3.52 (b, 4H,  $CH(CH_3)_2$ ), 7.04 (m, 2H, ArH), 7.16 (s, 7H, ArH), 8.17 (s, 2H,  $CH=N$ ).  $^{13}C\{^1H\}$  NMR ( $C_6D_6$ , 125 MHz):  $\delta$  22.7, 27.8, 31.8, 73.9, 123.4, 126.6, 130.3, 133.4, 138.6, 140.2, 145.4, 149.2.  $^{11}B\{^1H\}$  NMR ( $C_6D_6$ , 160 MHz):  $\delta$  -33.12. IČ spektroskopie:  $\nu_{BH_3} = 2374, 2324\text{ cm}^{-1}$

## 7. Výsledky a diskuse

Již během mé diplomové práce byla studována reaktivita sloučeniny  $L^1(Cl)Ge$  (**1**) s halogenidy  $CuX$ , která vedla k izolaci bimetalických komplexů typu  $[{L^1(Cl)Ge}\rightarrow CuX]_2$ .<sup>[57]</sup> Následně pak byla studována reaktivita připravených komplexů s nukleofilními činidly, která vedla k selektivním substitucím vazeb  $GeCl$  nebo  $CuX$  těchto komplexů.<sup>[63]</sup> V rámci této disertační práce došlo k prohloubení studia koordinačních schopností sloučeniny **1** k jinému typu Lewisových kyselin. Konkrétně byla reprodukována reakce sloučeniny **1** s komplexem  $BH_3 \cdot SMe_2$  za vzniku sloučeniny  $[L^1(Cl)Ge \rightarrow BH_3]$  (**3**) (Schéma 28), která již v naší skupině byla připravena dříve.<sup>[59]</sup>

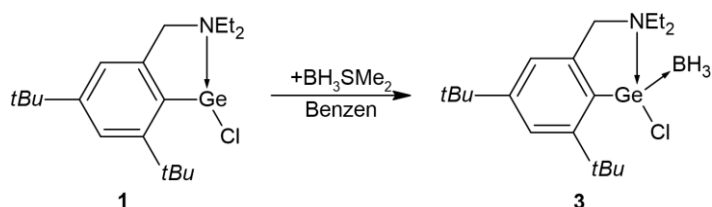


Schéma 28: Příprava sloučeniny **3**.

Reaktivita této sloučeniny však doposud nebyla studována a stala se předmětem první kapitoly diskuse této disertační práce.

### 7.1 Reaktivita komplexu $[L^1(Cl)Ge \rightarrow BH_3]$ (**3**)

Nejprve byly studovány substituční reakce sloučeniny **3** s nukleofilními činidly  $tBuOK$ ,  $K[BEt_3H]$  a  $1-PPh_2-8-Li-C_{10}H_6$ . Tyto reakce vedly k izolaci sloučenin  $[L^1(tBuO)Ge \rightarrow BH_3]$  (**4**),  $[L^1(H)Ge \rightarrow BH_3]$  (**5**) a  $L^1(1-PPh_2-C_{10}H_6)Ge$  (**6**) (Schéma 29). Sloučeniny **4** - **6** byly charakterizovány pomocí NMR a IČ spektroskopie a sloučeniny **4** a **6** také pomocí rentgenové difrakční analýzy. NMR data sloučeniny **5** byla v souladu s již publikovanými daty.<sup>[59]</sup>

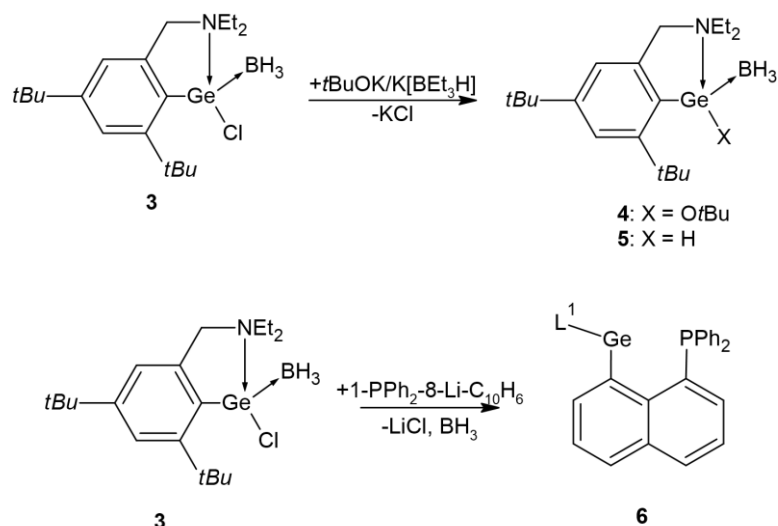
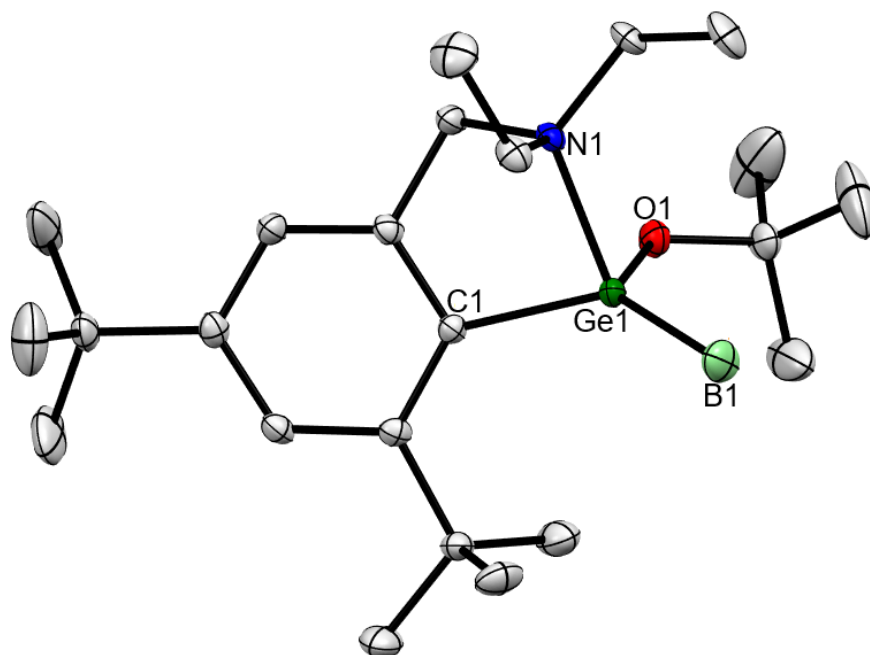


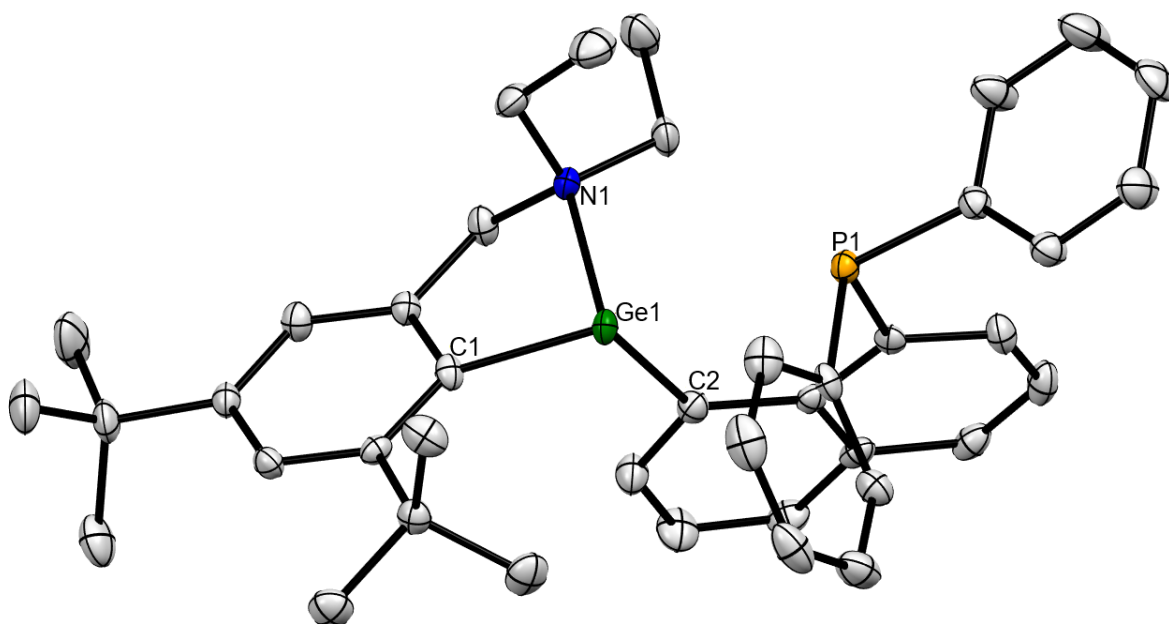
Schéma 29: Studium substitučních reakcí sloučeniny **3**.

V  $^1\text{H}$  NMR spektrech sloučenin **4** a **6** byl nalezen AX spinový systém  $\text{CH}_2\text{N}$  protonů ligandu  $\text{L}^1$  s chemickými posuny  $\delta_{\text{A}}$  3.23 a  $\delta_{\text{X}}$  3.93 ppm pro **4** (3.26 a 4.03 pro **6**). V případě sloučeniny **4** byl také nalezen signál  $\text{OtBu}$  skupiny s chemickým posunem  $\delta$  1.67 ppm. V  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  NMR spektru sloučeniny **4** byl nalezen signál  $\text{BH}_3$  skupiny s chemickým posunem  $\delta$  -33.3 ppm, který je srovnatelný s hodnotou nalezenou pro výchozí sloučeninu **3** (-31.0 ppm).<sup>[59]</sup> Naproti tomu v  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  NMR spektru sloučeniny **6** nebyl nalezen žádný signál. Naopak, v  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR spektru sloučeniny **6** byl nalezen signál s chemickým posunem  $\delta$  -15.2 ppm, který je srovnatelný s hodnotou nalezenou v  $\text{N} \rightarrow \text{Sn}$  koordinovaném analogu 1- $\text{PPh}_2$ -8-[(2,6-( $\text{Me}_2\text{NCH}_2$ ) $_2\text{C}_6\text{H}_3$ )] $\text{Sn}$ - $\text{C}_{10}\text{H}_6$  (-21.2 ppm), u kterého chybí jakákoliv  $\text{P} \rightarrow \text{Sn}$  interakce.<sup>[64]</sup> Naproti tomu hodnoty  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR signálů v analogických P-koordinovaných tetrylénech typu  $\text{ArE}[\text{CH}(\text{Ph})\text{PPh}_2]$  a 1- $\text{EAr}$ -2- $\text{PR}_2$ - $\text{C}_6\text{H}_4$  ( $\text{E} = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$ ;  $\text{Ar} = \text{Trip}_2\text{C}_6\text{H}_3, \text{Mes}_2\text{C}_6\text{H}_3$ ;  $\text{R} = \text{Ph}, i\text{Pr}, \text{Cy}$ ;  $\text{Trip} = 2,4,6\text{-}i\text{Pr}_3\text{C}_6\text{H}_2$ ;  $\text{Mes} = 2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$ ) jsou díky  $\text{P} \rightarrow \text{E}$  interakci posunuty k vyšším polím (rozmezí od -26.0 do -69.2 ppm).<sup>[65a,b,c]</sup> Přítomnost  $\text{BH}_3$  skupiny ve sloučenině **4** byla také potvrzena pomocí IČ spektroskopie, kdy nalezené absorpce  $\nu_{\text{BH}_3} = 2377$  a  $2344 \text{ cm}^{-1}$  jsou charakteristické pro tuto skupinu a zároveň srovnatelné s absorpcemi v analogickém komplexu  $\nu_{\text{BH}_3} = 2379$  a  $2353 \text{ cm}^{-1}$ .<sup>[59]</sup> IČ spektrum sloučeniny **6** tyto vibrace opět postrádá. Obě diskutované sloučeniny byly charakterizovány pomocí rentgenové difrakční analýzy (Obr. 20 a 21).



Obr. 20: Molekulová struktura sloučeniny **4**.

Molekulová struktura sloučeniny **4** prokázala přítomnost Ge→B interakce s vazebnou vzdáleností Ge1-B1 2.057(3) Å, což je hodnota blízká součtu kovalentních poloměrů těchto atomů ( $\Sigma_{\text{cov}} \text{Ge, B} = 2.04 \text{ Å}$ ).<sup>[66a]</sup> Koordinační okolí centrálního atomu Ge1 lze popsat jako deformovaný tetraedr ( $\tau = 0.72$ ) s vazebnými úhly C1-Ge1-N1 85.25(7)°, C1-Ge1-B1 129.33(10)°, C1-Ge1-O1 100.32(7)°, B1-Ge1-N1 110.44(10)°. Vazebná vzdálenost Ge1-N1 2.0899(17) Å naznačuje přítomnost silné intramolekulární interakce N→Ge ( $\Sigma_{\text{cov}} \text{Ge, N} = 1.91 \text{ Å}$ ).<sup>[66a]</sup> Naopak nalezená vzdálenost Ge1-O1 1.7965(15) Å je srovnatelná se součtem kovalentních poloměrů těchto atomů ( $\Sigma_{\text{cov}} \text{Ge, O} = 1.86 \text{ Å}$ )<sup>[66a]</sup> a s hodnotami nalezenými v komplexech NHC·GeH(OSiMe<sub>3</sub>)·BH<sub>3</sub> (1.802(3) Å) a NHC·GeCl(OSiMe<sub>3</sub>)·BH<sub>3</sub> (1.767(3) Å)<sup>[67]</sup>, které představují doposud jediné strukturně charakterizované BH<sub>3</sub> komplexy germanatých alkoxidů.



Obr. 21: Molekulová struktura sloučeniny **6**.

Molekulová struktura sloučeniny **6** prokázala absenci Ge→B koordince. Koordinační okolí centrálního atomu Ge1 lze popsat jako trigonální pyramidu s vazebnými úhly C1-Ge1-N1 82.04(13)°, C1-Ge1-C2 98.76(14)°, N1-Ge1-C2 93.13(13)°. Vazebná vzdálenost N1-Ge1 2.177(3) Å opět prokazuje přítomnost silné intramolekulární interakce N→Ge ( $\Sigma_{\text{cov}} \text{Ge}, \text{N} = 1.91$  Å).<sup>[66a]</sup> Naopak vazebná vzdálenost Ge1-P1 3.0393(10) Å je výrazně delší, než součet jejich kovalentních poloměrů ( $\Sigma_{\text{cov}} \text{Ge}, \text{P} = 2.33$  Å)<sup>[66a]</sup>, nebo hodnoty nalezené v analogických fosfínem-koordinovaných germylénech (rozmezí 2.4329(1) – 2.531(1)Å).<sup>[33-37,68a-e]</sup> Lze tedy konstatovat, že přítomnost dalšího donorového atomu ve struktuře *N*-koordinovaného germylénu vedla k eliminaci molekuly *BH*<sub>3</sub>.

Dalším typem studovaných reakcí byla redukce sloučeniny **3**, kterou byl připraven symetrický *BH*<sub>3</sub> komplex *N*-koordinovaného digermýnu [*L*<sup>1</sup>Ge→*BH*<sub>3</sub>]<sub>2</sub> (**7**) (Schéma 30).

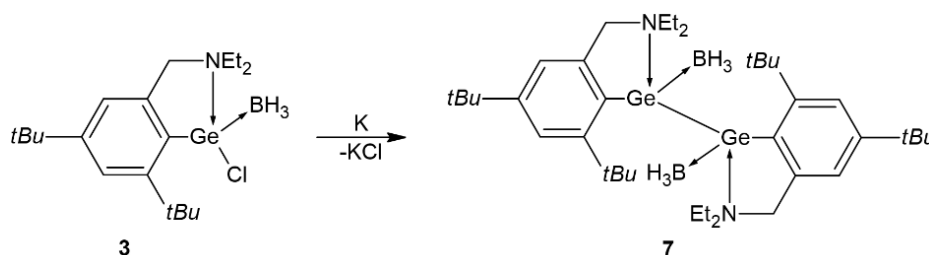
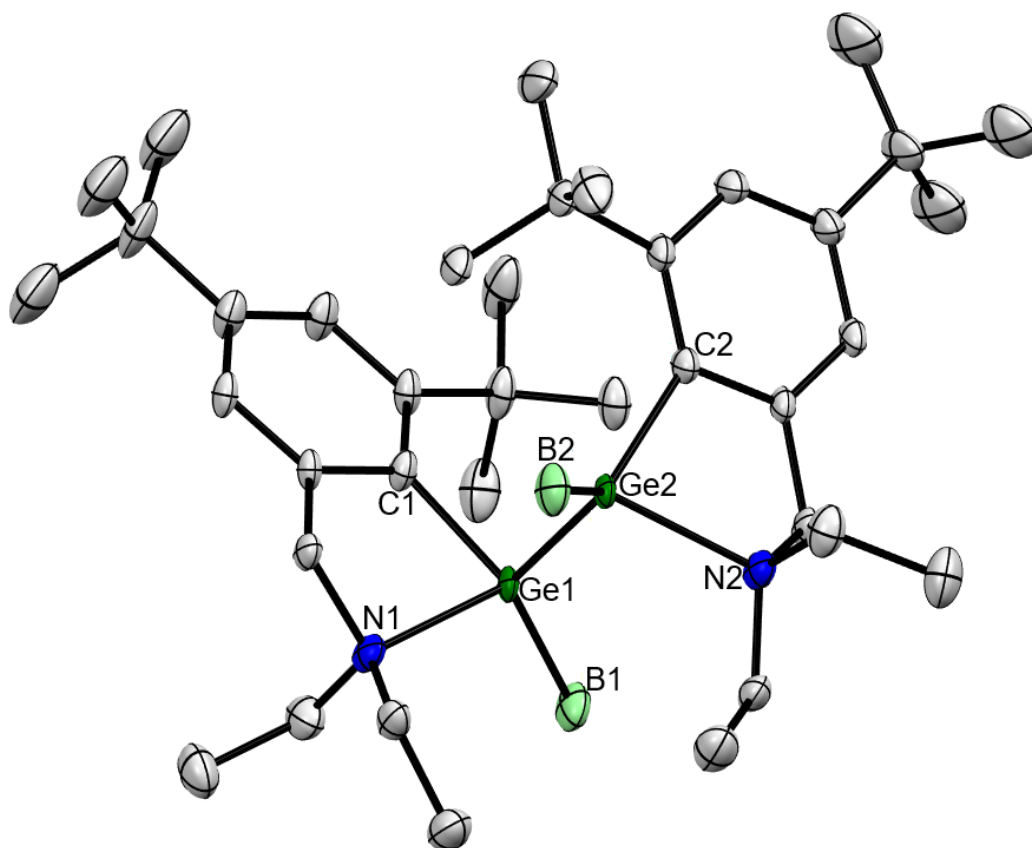


Schéma 30: Příprava digermýnu **7**.

V  $^1\text{H}$  NMR spektru sloučeniny **7** se nachází charakteristické signály  $\text{CH}_2\text{N}$  protonů, které rezonují jako AX spinový systém s chemickými posuny  $\delta_A$  3.23 ppm a  $\delta_X$  3.82 ppm. V  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  NMR spektru byl nalezen signál s chemickým posunem  $\delta$  -31.5 ppm, který jednoznačně dokazuje přítomnost  $\text{BH}_3$  skupiny a zachování koordinace  $\text{Ge}\rightarrow\text{BH}_3$ . Přítomnost  $\text{BH}_3$  skupiny ve sloučenině **7** byla také potvrzena pomocí IČ spektroskopie, kdy nalezené vibrace  $\nu_{\text{BH}_3} = 2407$  a  $2354\text{ cm}^{-1}$  jsou charakteristické pro tuto skupinu a zároveň srovnatelné s vibracemi v analogických komplexech (rozsah  $\nu_{\text{BH}_3} = 2379$  až  $2353\text{ cm}^{-1}$ ).<sup>[59,67]</sup> Sloučenina **7** byla také charakterizována pomocí rentgenové difrakční analýzy (Obr. 22).



Obr. 22: Molekulová struktura sloučeniny **7**.

Molekulová struktura sloučeniny **7** prokázala přítomnost  $\text{Ge}\rightarrow\text{B}$  interakce s vazebnou vzdáleností  $\text{Ge1-B1}$   $2.117(5)\text{ \AA}$ , což je hodnota blízká součtu kovalentních polomerů těchto atomů ( $\sum_{\text{cov}} \text{Ge, B} = 2.04\text{ \AA}$ ).<sup>[66a]</sup> Koordináční okolí centrálního atomu  $\text{Ge1}$  lze popsat jako deformovaný tetraedr s vazebnými úhly  $\text{C1-Ge1-N1}$   $84.59(13)^\circ$ ,  $\text{N1-Ge1-B1}$   $121.7(2)^\circ$ ,  $\text{N1-Ge1-Ge2}$   $101.42(13)^\circ$  a  $\text{C1-Ge1-Ge2}$   $104.00(15)^\circ$ . Vazebná vzdálenost  $\text{Ge1-Ge2}$   $2.572(9)\text{ \AA}$  je mírně zkrácena v porovnání s nekoordinovaným digermýnem  $[\text{L}^1\text{Ge}]_2$   $2.6180(6)\text{ \AA}$ .<sup>[58]</sup> Lze tedy konstatovat, že koordinace  $\text{BH}_3$  skupiny vedla ke zkrácení této vazby, nicméně tato hodnota stále spadá do oblasti hodnot nalezených v analogických sloučeninách [ $\{(2,6-$

$i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}=\text{CH})_2\text{C}_6\text{H}_3\}\text{Ge}]_2$  (2.5059(5) Å), <sup>[62]</sup>  $[\{2,6-(\text{Et}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\}\text{Ge}]_2$  (2.6066(5) Å),  $[\{2,6-(i\text{Pr}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\}\text{Ge}]_4$  (2.5068(8) Å) <sup>[69]</sup> a  $[\{(\text{Ar}^*)(\text{SiMe}_3)\text{N}\}\text{Ge}]_2$  (2.7093(7) Å,  $\text{Ar}^*=\text{C}_6\text{H}_2\{\text{C}(\text{H})\text{Ph}_2\}_2\text{Me}-2,4,6$ ). <sup>[70]</sup> Sloučenina **7** reprezentuje první příklad, kde jsou digermíny využity jako čtyřelektronové donory pro nepřechodné prvky. V současné době jsou v literatuře nalezeny převážně analogické komplexy s kovy přechodnými. Strukturně charakterizované jsou např. komplexy  $[\{(2-\text{C}_5\text{H}_4\text{N})\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{C}(\text{Ph})(\text{SiMe}_3)\text{N}\}\text{Ge}]_2\cdot\text{Fe}(\text{CO})_4$ , <sup>[71]</sup>  $[\{2,6-(i\text{Pr}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\}\text{Ge}]_2\cdot\text{Fe}(\text{CO})_4$ , <sup>[69]</sup>  $[\{\text{PhC}(\text{N}t\text{Bu})_2\}\{\text{Fe}(\text{CO})_4\}\text{Ge}]_2$ , <sup>[72]</sup> nebo  $[\{2,6-(i\text{Pr}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\}\{\text{W}(\text{CO})_5\}\text{Ge}]_2$ , <sup>[69]</sup> ve kterých digermíny vystupují jako dvou resp. čtyřelektronové ligandy.

Poslední typ reakce byl pokus o syntézu kationtu typu  $[\text{L}^1\text{Ge}\rightarrow\text{BH}_3]^+$ . Z tohoto důvodu byly provedeny reakce sloučeniny **3** s  $\text{GeCl}_2$ ,  $\text{SnCl}_2$ ,  $\text{AlCl}_3$  a  $\text{GaCl}_3$ , ve kterých mohlo dojít ke vzniku iontových sloučenin typu  $[\text{L}^1\text{Ge}\rightarrow\text{BH}_3]^+[\text{ECl}_x]^-$  ( $x = 3$  pro  $\text{E} = \text{Ge}, \text{Sn}$  a  $x = 4$  pro  $\text{E} = \text{Al}, \text{Ga}$ ). V případě reakcí s  $\text{GeCl}_2$ ,  $\text{SnCl}_2$  a  $\text{AlCl}_3$  nebyla pozorována žádná reakce, nicméně reakce  $\text{GaCl}_3$  se sloučeninu **3** vedla k izolaci nové sloučeniny  $[\text{L}^1(\text{Cl})\text{Ge}\rightarrow\text{GaCl}_3]$  (**8**) (Schéma 31), která byla charakterizována pomocí NMR a IČ spektroskopie a rentgenové difrakční analýzy (Obr. 23).

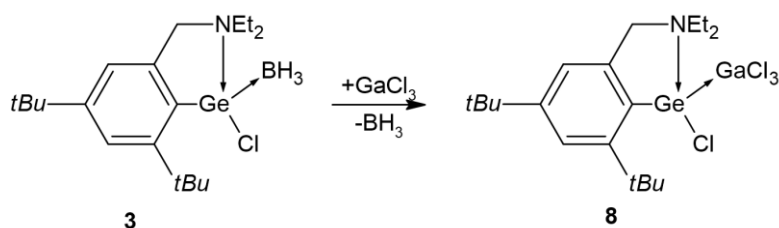
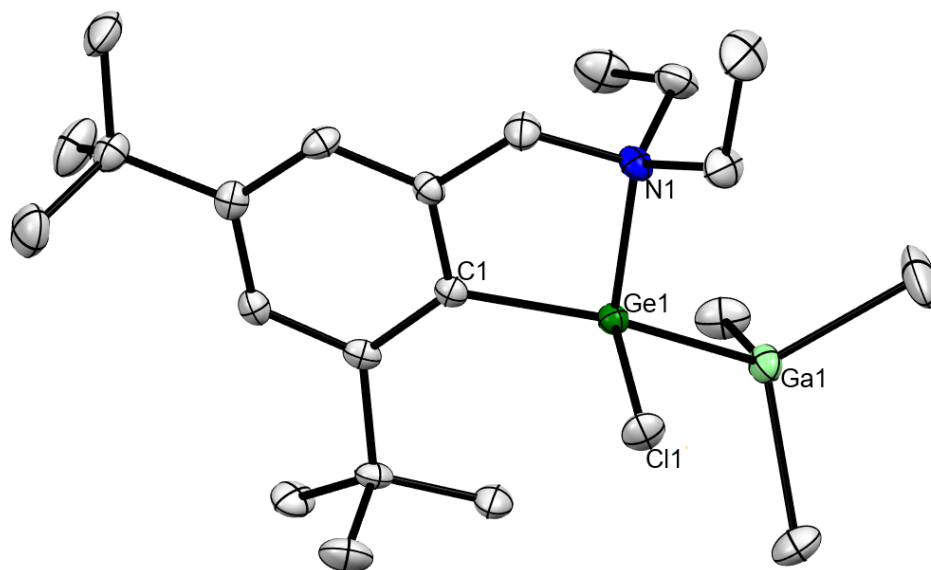


Schéma 31: Příprava Ge→Ga komplexu **8**.

V  $^1\text{H}$  NMR spektru byly opět nalezeny charakteristické signály  $\text{CH}_2\text{N}$  protonů, které rezonují jako AX spinový systém s chemickými posuny  $\delta_A$  3.35 ppm a  $\delta_X$  3.89 ppm. V  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  NMR ani v IČ spektru nebyl detekován žádný signál či vibrace  $\text{BH}_3$  skupiny.



Obr. 23: Molekulová struktura sloučeniny **8**.

Molekulová struktura sloučeniny **8** prokázala absenci Ge→B interakce, nicméně molekula  $BH_3$  byla nahrazena  $GaCl_3$ . V molekule **8** je tak prokázána existence Ge→Ga koordinace s vazebnou vzdáleností Ge1-Ga1 2.4662(5) Å, což je hodnota blízká součtu kovalentních polomerů těchto atomů ( $\Sigma_{cov} Ge, Ga = 2.45$  Å).<sup>[66a]</sup> Koordinační okolí centrálního atomu Ge1 lze popsat jako deformovaný tetraedr s vazebnými úhly C1-Ge1-N1 89.26(13)°, N1-Ge1-C1 102.11(9)°, N1-Ge1-Ga1 111.15(9)° a C1-Ge1-Ga1 137.53(11)°. Koordinace atomu Ge(II) k těžímu atomu 13. skupiny není obvyklá a v literatuře existuje pouze jediný příklad Ge→ $InCl_3$  koordinace v komplexu  $[\{PhC(NtBu)_2\}\{N(SiMe_3)_2\}Ge \cdot InX_3]$ .<sup>[73]</sup> Skupina prof. Driesse také izolovala sloučeninu  $(bis-NHC)Ge^0 \rightarrow GaCl_3$  ( $bis-NHC = H_2C[\{-NC(H)C(H)N(Dipp)\}C:]_2$ )<sup>[74]</sup> ve které byla prokázána interakce  $Ge(0) \rightarrow GaCl_3$  s vazebnou délkou Ge-Ga 2.520(1) Å, což je vzdálenost delší než u sloučeniny **8**.

Závěrem této kapitoly lze tedy konstatovat, že sloučenina  $[L^1(Cl)Ge \rightarrow BH_3]$  (**3**) je velmi variabilním systémem, ve kterém lze snadno nahradit vazbu  $GeCl$ , přičemž během substituce může dojít k zachování nebo porušení koordinace Ge→ $BH_3$ . Vzhledem k úspěšné syntéze analogického komplexu  $[L^1(H)Ge \rightarrow BH_3]$  (**5**), obsahujícího nejen Ge→ $BH_3$  koordinovanou skupinu, ale také kovalentní vazbu  $GeH$ , další kapitola disertační práce bude zaměřena na reaktivitu této zmíněné sloučeniny **5**.

Výsledky shrnuté v kapitole **7.1** byly publikovány ve článku Reactivity of a N-coordinated Germylene-Borane complex: From Ge→B to Ge→Ga coordination, *Chem. – Eur. J.*, **2022** (Příloha 1).

## 7.2 Reaktivita komplexu $[L^1(H)Ge \rightarrow BH_3]$ (**5**)

V případě komplexu **5**, stejně jako u sloučeniny **3**, byla nejprve studována reaktivita s nukleofilním činidlem *t*BuOK. Reakční směs byla monitorována pomocí  $^1H$  NMR spektroskopie. Ta prokázala absenci signálů, které by ukazovaly na vznik komplexu **4**, tedy produkt substituční reakce. V  $^1H$  NMR spektru byl naopak detekován signál s chemickým posunem  $\delta$  6.35 ppm, který poukazuje na zachování GeH vazby, nicméně tento signál je posunut k vyšším polím ve srovnání s hodnotou výchozí sloučeniny **5** ( $\delta$  6.59 ppm). Reakcí sloučeniny **5** s nukleofilním činidlem *t*BuOK tedy nedošlo k substituční reakci, ani k deprotonaci vazby GeH (Schéma 32).

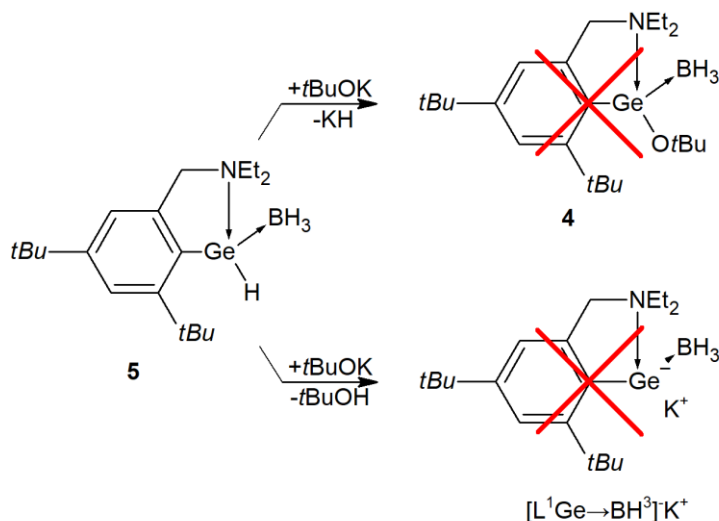


Schéma 32: Předpokládané produkty substituce a deprotonace sloučeniny **5**.

Z reakční směsi byla naopak izolována nová sloučenina  $[K(THF)_2\{L^1(H)(tBuO)Ge \rightarrow BH_3\}]_2$  (**9**) (Schéma 33), která byla charakterizována pomocí NMR a IČ spektroskopie a rentgenové difrakční analýzy. Z tohoto důvodu byly provedeny analogické reakce sloučeniny **5** s různými alkoxidy typu MOR ( $M = Li, Na, K, R = tBu, CH_3CH_2(CH_3)_2C$ ). Tyto reakce ukázaly, že syntéza tohoto typu „alkoxo-hydrido-germanátových borátů“ není univerzální reakcí, ale možnost přípravy závisí na typu kationtu *M*. Zatímco reakce alkoxidů lithných či sodných nevedly k syntéze nových produktů a v reakční směsi byly zaznamenány pouze signály výchozí sloučeniny **5**, reakce s  $CH_3CH_2(CH_3)_2COK$  opět vedla k úspěšné izolaci nové sloučeniny  $[K(THF)_2\{L^1(H)(CH_3CH_2C(CH_3)_2O)Ge \rightarrow BH_3\}]_2$  (**10**) (Schéma 33), která byla charakterizována pomocí NMR a IČ spektroskopie a také pomocí rentgenové difrakční analýzy.

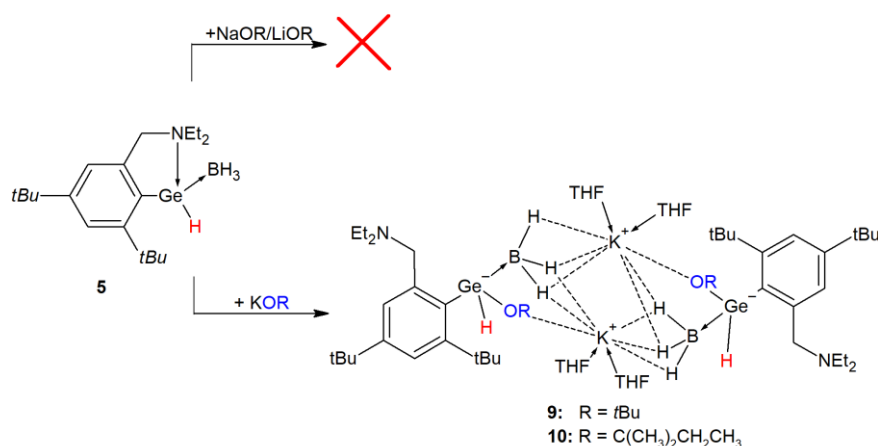
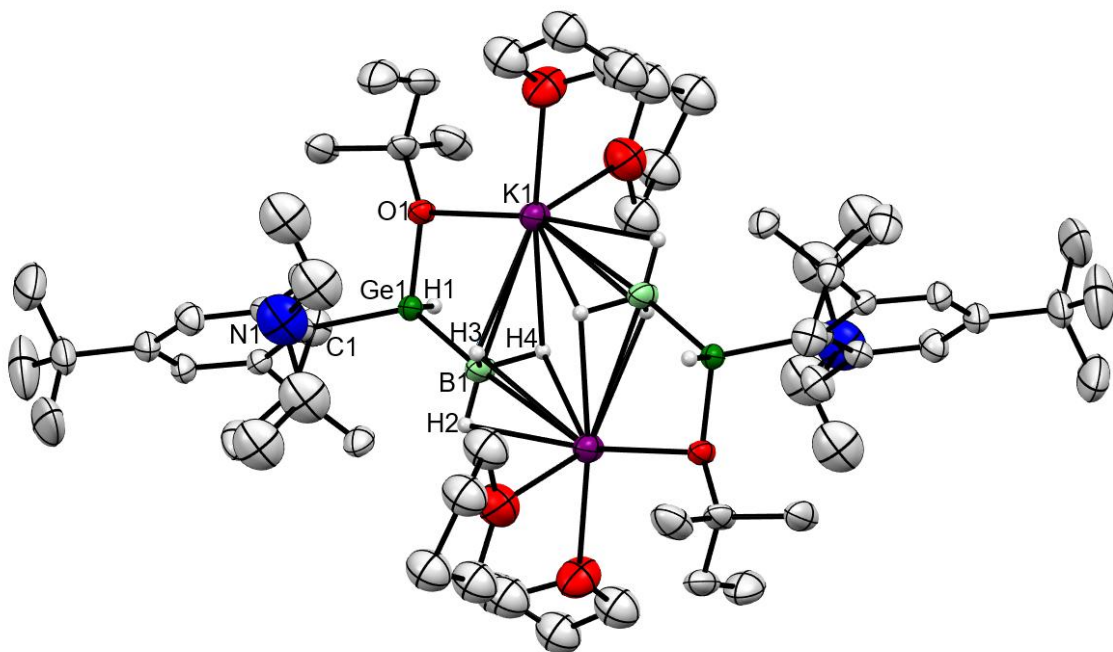
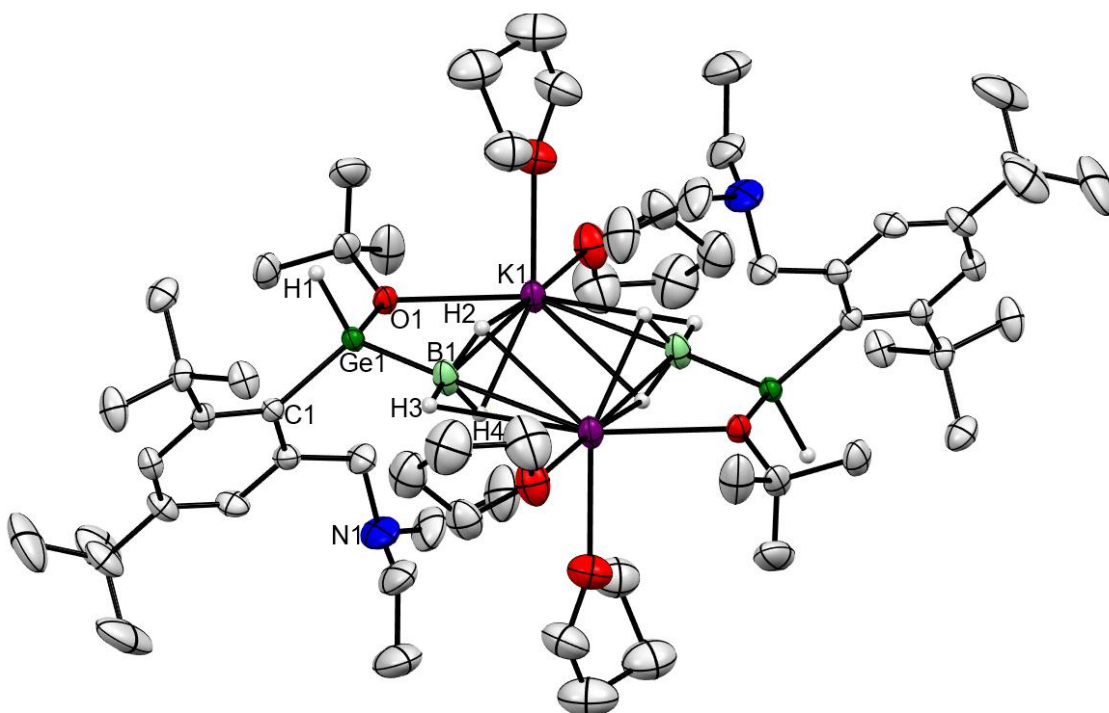


Schéma 33: Příprava nových germanátových komplexů **9** a **10**.

V  $^1\text{H}$  NMR spektrech sloučenin **9** a **10** byly nalezeny charakteristické signály  $\text{CH}_2\text{N}$  protonů, které rezonují jako singlet s chemickým posunem  $\delta$  4.21 ppm v případě obou sloučenin **9** i **10**. V  $^1\text{H}$  NMR spektru byl také nalezen signál  $\text{GeH}$  skupiny s chemickým posunem  $\delta$  6.35 rovněž pro obě sloučeniny **9** a **10**. Tyto signály jsou posunuty k vyššímu poli ve srovnání s výchozím sloučeninou **5** ( $\delta_{\text{GeH}}$  6.59). V  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  NMR spektru byly nalezeny signály s chemickým posunem  $\delta$  -37.6 (**9**) a  $\delta$  -37.4 (**10**), odpovídající koordinované  $\text{BH}_3$  skupině a jsou srovnatelné s hodnotou nalezenou ve výchozí sloučenině **5** ( $\delta$  -38.3 ppm). Naměřené hodnoty jsou dále srovnatelné s daty nalezenými pro analogický „hydrido-germanátový“ borát [ $\{\text{HC}(\text{C}(\text{CH}_2)\text{NAr})\text{CMeNAr}\}\text{Ge}(\text{H})\text{BH}_3\}\text{Li}(\text{OEt}_2)_3$  (Ar = 2,6-*i*Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), ( $\delta_{\text{GeH}}$  6.70,  $\delta_{\text{BH}_3}$  -43.7 ppm).  $^{59}\text{I}\check{\text{C}}$  spektroskopie potvrdila přítomnost koordinované  $\text{BH}_3$  skupiny i zachování  $\text{GeH}$  vazby v obou sloučeninách **9** a **10** ( $\nu_{\text{BH}_3}$  = 2343 (**9**) a 2356  $\text{cm}^{-1}$  (**10**),  $\nu_{\text{GeH}}$  = 1989 (**9**) a 1976  $\text{cm}^{-1}$  (**10**). Oba komplexy byly charakterizovány pomocí rentgenové difrakční analýzy (Obr. 24), která odhalila, že obě sloučeniny krystalizují jako centrosymetrické dimery.



**9**



**10**

Obr. 24: Molekulová struktura komplexů **9** a **10**.

Molekulové struktury obou sloučenin prokázaly přítomnost Ge→B interakce s vazebnou vzdáleností Ge1-B1 2.117(5) Å (**9**) a Ge1-B1 2.117(5) Å (**10**). Hodnoty jsou blízké součtu kovalentních polomerů těchto atomů ( $\sum_{cov} \text{Ge, B} = 2.04 \text{ Å}$ ).<sup>[66a]</sup> Koordinační okolí centrálního atomu Ge lze popsat jako deformovaný tetraedr s úhly C1-Ge1-H1 (106.6(14)° pro **9**, 108.0(2)°

pro **10**), C1-Ge1-B1 (118.95(14)° pro **9**, 119.3(2)° pro **10**), C1-Ge1-O1 (105.98(10)° pro **9**, 106.60(15)° pro **10**) a H1-Ge1-B1 (117.2(14)° pro **9**, 112.0(2)° pro **10**). V obou případech došlo k přerušení intramolekulární N→Ge koordinace, jak dokumentují nalezené vazebné vzdálenosti Ge1-N1 (4.48(3) Å pro **9**, 4.35(6) Å pro **10**). Atom dusíku je v koordinační sféře atomu Ge nahrazen atomem kyslíku O1 alkoxidové skupiny, což je prokázáno vazebnými vzdálenostmi Ge1-O1 (1.844(2) pro **9**, 1.844(3) pro **10**), které jsou blízké sloučtu kovalentních poloměrů těchto atomů ( $\sum_{\text{cov}} \text{Ge, O} = 1.86 \text{ Å}$ ).<sup>[66a]</sup> Atom K1 je dále koordinován oběma BH<sub>3</sub> skupinami. Zatímco jedna z nich koordinuje tento atom  $\kappa^3$  způsobem pomocí všech atomů vodíku, druhá BH<sub>3</sub> skupina koordinuje tento atom K1 pouze dvěma atomy vodíku  $\kappa^2$  způsobem. Obě BH<sub>3</sub> skupiny jsou také stejným způsobem zapojeny do interakce s atomem K2 a vytváří tak můstek mezi oběma draselnými kationty za vzniku dimeru K<sub>2</sub>(BH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ve tvaru diamantu. Draselný ion K1 je zároveň navíc koordinován 2 molekulami THF, tudíž se jedná o pseudo-osmikoordinovaný atom K1. Podobné uspořádání bylo nalezeno u draselných solí amidodifenylfosfinového ligandu<sup>[75]</sup> a thio-substituovaného fosfido-boránového ligandu.<sup>[76]</sup> Je tedy patrné, že výchozí sloučenina **5** může interagovat s některými nukleofily Nu<sup>-</sup> za vzniku organogermanátových aniontů, kdy dochází k dekoordinaci Et<sub>2</sub>N skupiny ligandu L<sup>1</sup>. Tato flexibilita je v kontrastu s podobným germanátým hydridem [{HC(CMeNAr)<sub>2</sub>}GeH(BH<sub>3</sub>)] (Ar = 2,6-*i*Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), který během analogické reakce s Nu<sup>-</sup> naopak eliminuje *t*BuH.<sup>[77]</sup>

Tyto nové sloučeniny **9** a **10** společně s výchozí sloučeninou **5** obsahují jak hydridickou skupinu GeH, tak BH<sub>3</sub> fragment. Obě tyto skupiny by mohly sloužit jako zdroj vodíků pro redukci organických substrátů a z tohoto důvodu byla testována jejich stechiometrická reakce s benzaldehydem. Reakce však měly neočekávaný průběh. Reakce sloučeniny **5** s benzaldehydem neprobíhá a k redukci CH=O skupiny nedochází. V případě analogických reakcí sloučenin **9** a **10** s benzaldehydem byly v <sup>1</sup>H NMR spektrech reakčních směsí detekovány signály nových produktů.

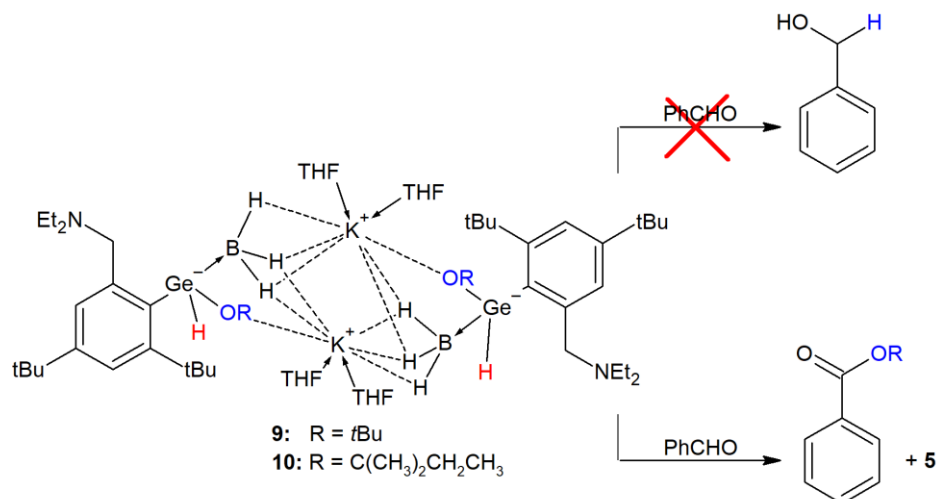
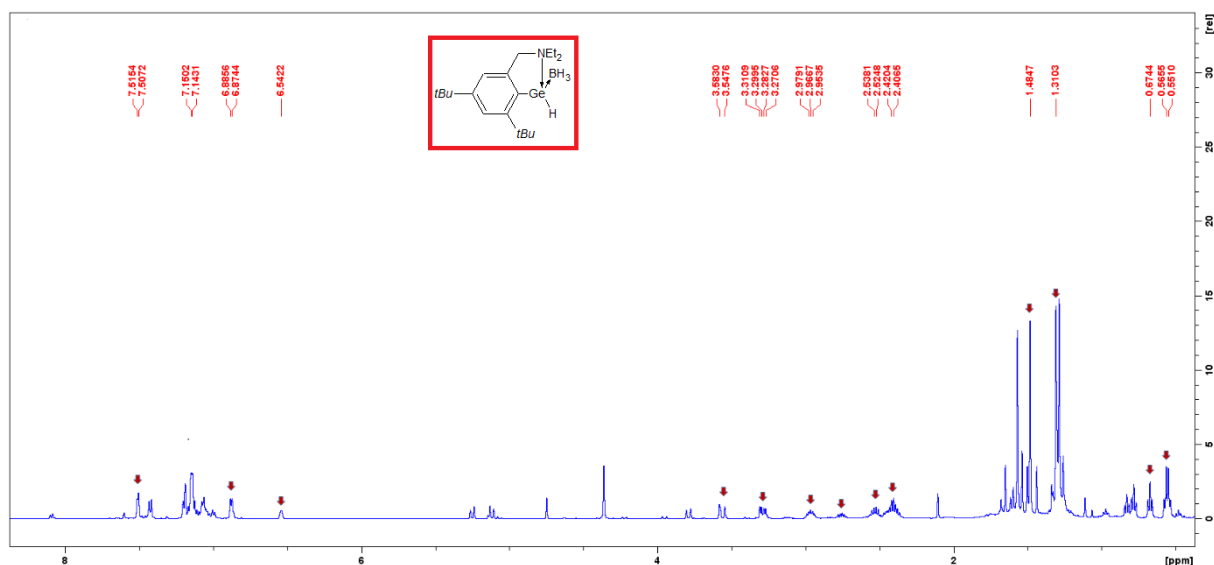


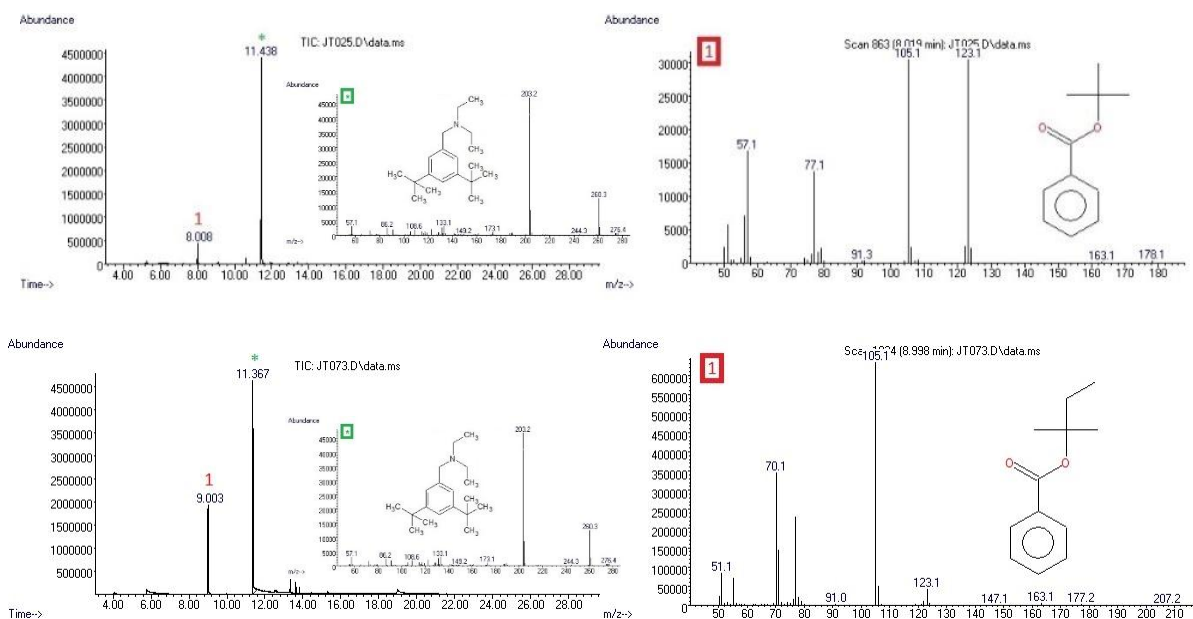
Schéma 34: Reakční schéma reakce **9**, **10** s benzaldehydem.

Stechiometrická reakce obou komplexů **9** a **10** s benzaldehydem však nevedla k izolaci předpokládaného benzyl alkoholu (Schéma 34). <sup>1</sup>H NMR spektrum reakční směsi naopak naznačovalo přítomnost neutrálního komplexu [L<sup>1</sup>(H)Ge→BH<sub>3</sub>] (**5**) s organickým substrátem, jak je ukázáno na obr. 25.



Obr. 25: <sup>1</sup>H NMR reakční směsi stechiometrické reakce **9** a benzaldehydu.

Reakční směsi byly dále analyzovány pomocí GC-MS analýzy, která odhalila existenci odpovídajících alkyl-esterů kyseliny benzoové PhCOOR (R = *t*Bu pro **9**, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C pro **10**). Naproti tomu, předpokládaný produkt redukce benzaldehydu – benzylalkohol nebyl v GC-MS analýze reakčních směsí detekován (Obr. 26).



Obr. 26: GC-MS spektra reakčních směsí **9** a **10** s benzaldehydem.

Přítomnost neutrálního komplexu  $[L^1(H)Ge \rightarrow BH_3]$  (**5**) a vznik alkyl-esterů kyseliny benzoové naznačují, že původní vazba  $GeOR$  je přenesena z komplexů **9** či **10** na benzaldehyd  $PhCHO$  za vzniku nové vazby  $PhCOOR$ . Dochází tedy během reakce k esterifikaci výchozího aldehydu na příslušný ester. Vzhledem k tomu, že sloučenina **5** je navíc během této reakce eliminována a zároveň je to výchozí sloučenina, která reakcí s odpovídajícím  $KOR$  vede k syntéze sloučenin **9** a **10**, mohl by být komplex **5** také využit jako vhodný katalyzátor esterifikace benzaldehydů za vzniku odpovídajících esterů.

Z tohoto důvodu byla provedena stechiometrická reakce benzaldehydu s  $tBuOK$  za přítomnosti 10 mol. % neutrálního komplexu **5** jako katalyzátoru (Schéma 35).

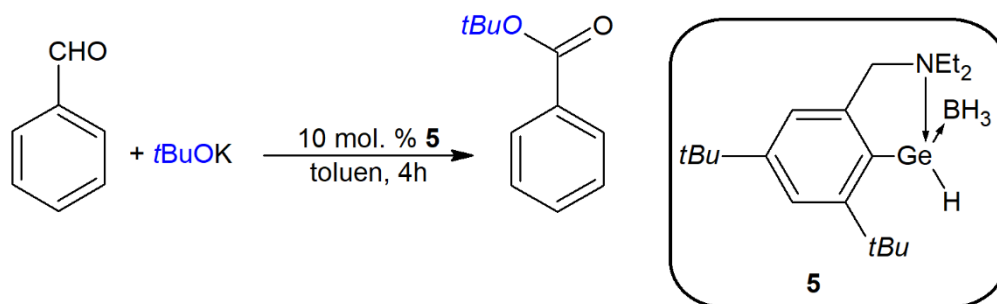
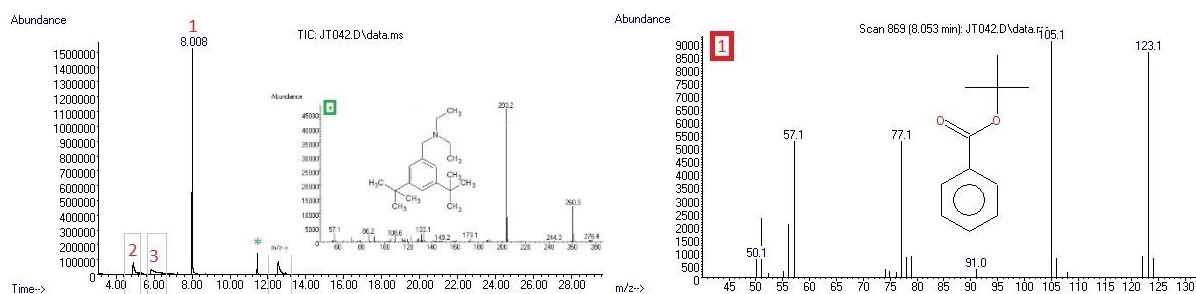


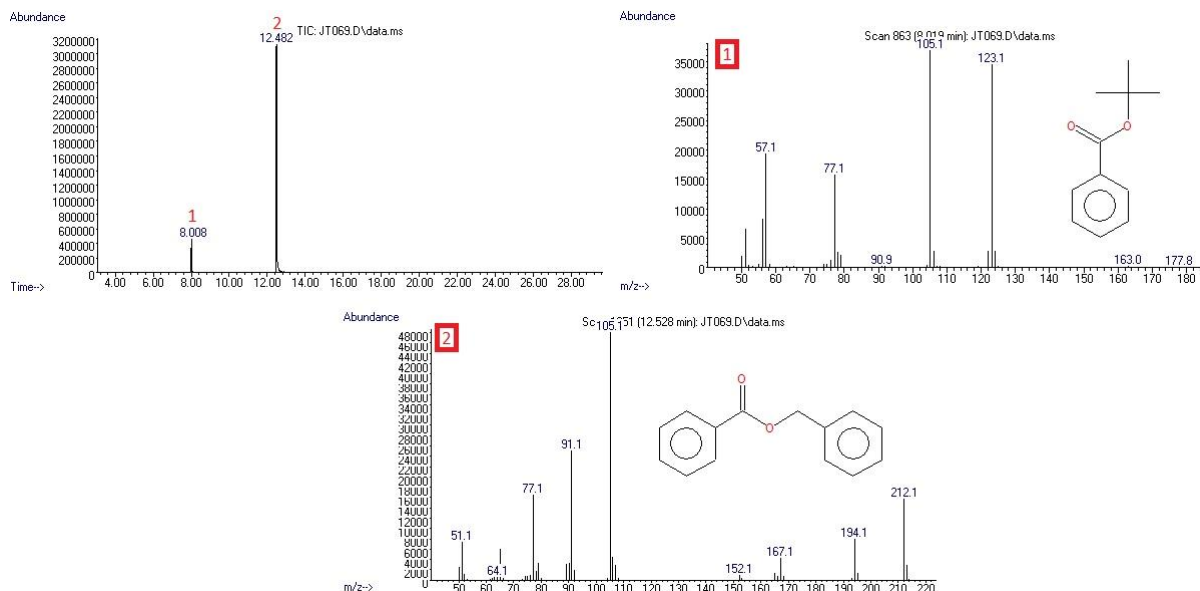
Schéma 35: Reakční schéma esterifikace katalyzované sloučeninou **5**.

Reakce byla provedena za stejných podmínek jako předchozí stechiometrická reakce sloučeniny **9** a **10** s benzaldehydem (toluen, laboratorní teplota, 4h). Následně byla reakční směs analyzována pomocí GC-MS, kde byla opět detekována přítomnost  $PhCOOtBu$  (Obr. 27).



Obr. 27: GC-MS analýza dokazující přítomnost PhCOOtBu.

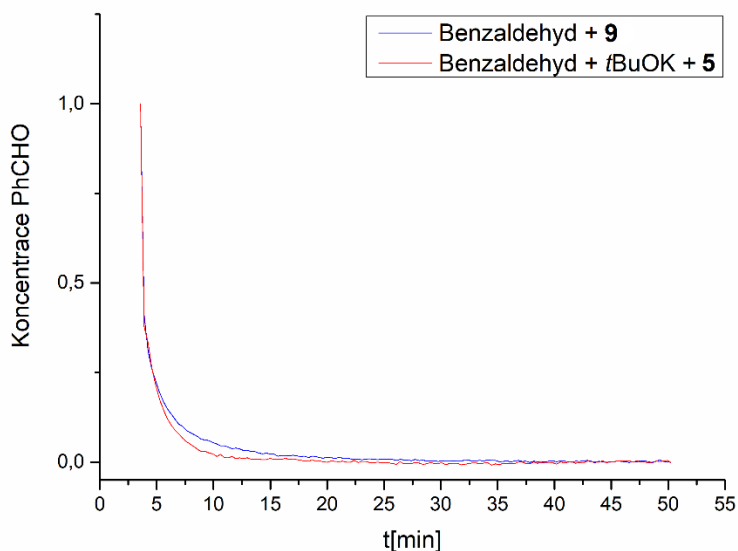
Pro srovnání byla také provedena analogická reakce obou sloučenin (benzaldehydu s *t*BuOK) bez přítomnosti katalyzátoru **5**. V tomto případě GC-MS analýza prokázala vznik PhCOOCH<sub>2</sub>Ph jako majoritního produktu, což je typické v organické chemii pro tzv. Tischenkovu reakci, kdy dochází k disproportionaci benzaldehydu za přítomnosti *t*BuOK a vzniku esteru. V tomto případě je majoritním produktem benzyl benzoát (Obr. 28).



Obr. 28: GC-MS reakční směsi benzaldehydu s *t*BuOK bez přítomnosti katalyzátoru.

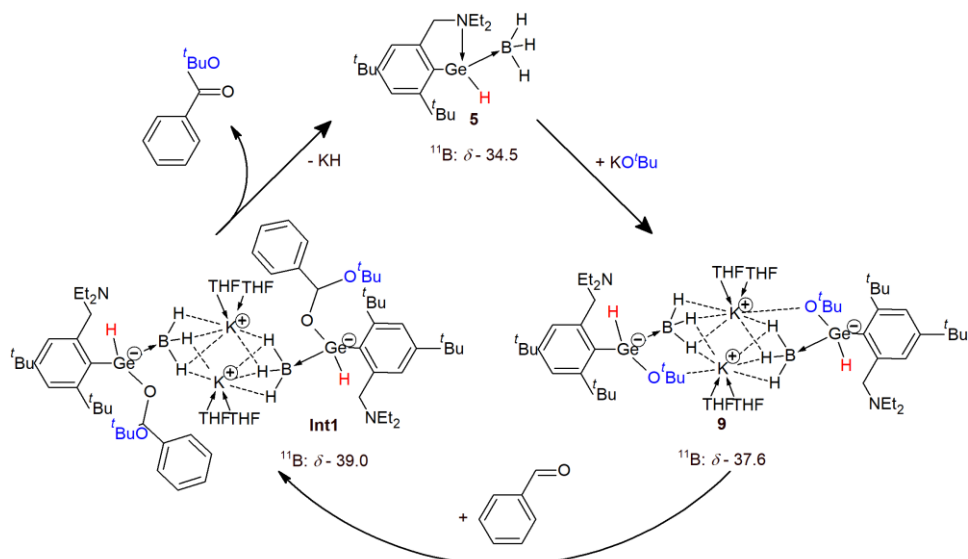
Dále byl testován vliv množství katalyzátoru **5** a vliv typu kationu M ve výchozích *t*BuOM (M = Li, Na, K) na průběh reakce. Při snížení molárního množství katalyzátoru pod 10 mol. % (testováno pro 5 a 1 mol. %), docházelo při reakci k přípravě směsi obou esterů kyseliny benzoové (PhCOOtBu a PhCOOCH<sub>2</sub>Ph). V případě, kdy jako výchozí sloučeniny byly použity *t*BuOLi a *t*BuONa místo *t*BuOK byla v těchto reakcích (benzaldehyd, 10 mol. % **5**) detekována přítomnost PhCOOtBu pouze ve stopových množstvích. Tento výsledek je v souladu s pozorovanou reaktivitou sloučeniny **5**, která s nukleofilními činidly *t*BuOM (M = Li, Na) nereaguje.

Kinetika reakcí byla studována pomocí IČ spektroskopie, kdy reakční směs byla monitorována pomocí sondy s diamantovým nástavcem ponořené v roztoku. Jako nejvhodnější bylo sledovat časovou závislost charakteristické C=O vibrace výchozího benzaldehydu (Obr. 29), respektive její postupný úbytek. Touto metodou byla monitorována nejen stechiometrická reakce sloučeniny **9** s benzaldehydem, ale také reakce benzaldehydu s *t*BuOK v přítomnosti katalytického množství sloučeniny **5** (10 mol. %).



Obr. 29: Kinetický průběh stechiometrické a katalytické reakce.

Z měření je patrné, že průběhy obou reakcí jsou podobné a dochází k velmi rychlému úbytku původní CH=O skupiny benzaldehydu již během prvních 10 minut reakce. Lze tedy předpokládat, že v případě katalytické reakce dochází nejprve k interakci sloučeniny **5** s příslušným alkokidem ROK za vzniku komplexů **9** nebo **10**, které dále interagují s CH=O vazbou benzaldehydu. Vzhledem k tomu, že produktem této reakce je příslušný ester obsahující novou vazbu C-OR (Obr. 30), je pravděpodobné, že dochází k adici vazby Ge-OR sloučenin **9** a **10** na násobnou vazbu CH=O benzaldehydu za vzniku nového „alkoxo-hydrido-germanátového borátu“ (Int1), který se následně rozkládá na příslušný ester a výchozí katalyzátor **5**. Dle kinetického měření obou reakcí je tato inserce rychlost určujícím krokem.



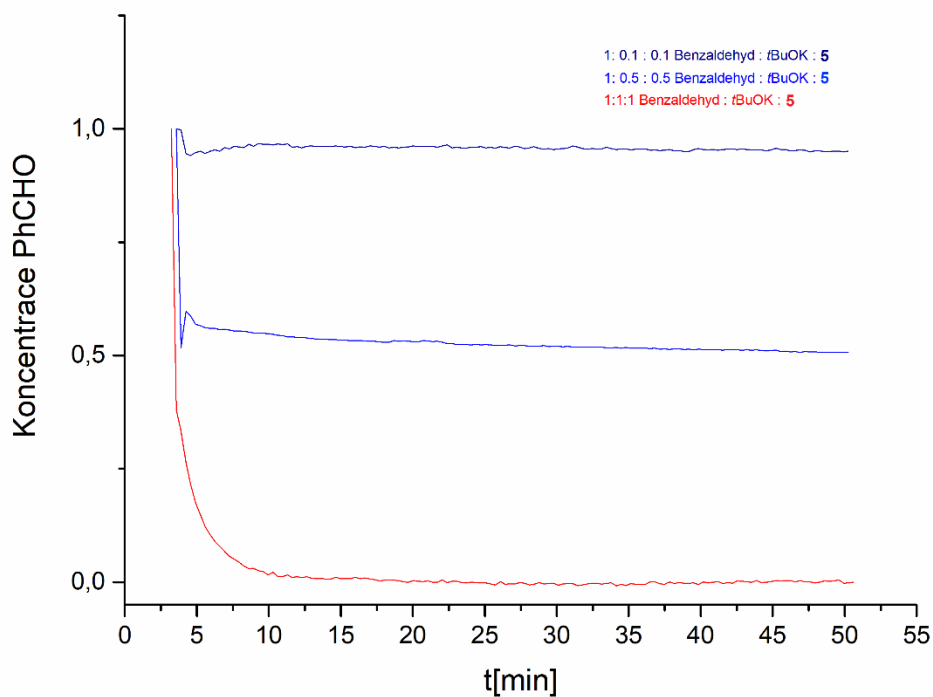
Obr. 30: Navržený katalytický cyklus inserce do C=O vazby.

Abychom potvrdili tuto teorii, byly také provedeny NMR studie průběhu obou diskutovaných reakcí (katalytické vs. stechiometrické). Průběh reakce byl konkrétně monitorován pomocí  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  NMR spektroskopie. V případě stechiometrické reakce byl po přidavku benzaldehydu do roztoku sloučeniny **9** v  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  NMR spektru reakční směsi nalezen signál s chemickým posunem  $\delta$  -37.6 výchozí sloučeniny **9**, nový signál s chemickým posunem  $\delta$  -34.5 patřící neutrální sloučenině **5** a nový majoritní signál s chemickým posunem  $\delta$  -39.0 ppm. Tento signál je velmi blízký hodnotě výchozího alkoxy-hydrido-germanátoborátového komplexu **9** a mohl by tedy dokazovat existenci navrženého intermediátu Int1. Po dalších 60 minutách již v reakční směsi nebyl přítomen signál výchozí sloučeniny **9** a  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  NMR spektrum naopak obsahovalo zmíněný nový signál Int1. Po 4h reakce tento signál zmizel a byl detekován signál  $\delta$  -34.5 komplexu **5**.

V případě reakce s katalytickým množstvím sloučeniny **5** byly naměřeny velmi podobné chemické posuny. V  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  NMR spektru reakční směsi byl opět nalezen signál s chemickým posunem  $\delta$  -37.6 ppm patřící sloučenině **9**, která zde vzniká díky interakci sloučeniny **5** s ROK. Majoritním signálem však byl opět signál s chemickým posunem  $\delta$  -39.0, který naznačuje přítomnost výše zmíněného navrženého Int1.

Pro potvrzení navrženého mechanismu byly dále provedeny reakce benzaldehydu, *t*BuOK a sloučeniny **5** v různých poměrech 1:1:1, 1:0.5:0.5, 1:0.1:0.1. Tyto reakce byly opět monitorovány pomocí IČ sondy, která byla zavedena přímo do reakční směsi a byl sledován

úbytek benzaldehydu v roztoku detekcí vibrace C=O skupiny (Obr. 31) Vzájemné poměry *t*BuOK a sloučeniny **5** byly tedy vždy zachovány, aby mohly vzájemně stechiometricky reagovat, přičemž tak *in-situ* generovaly komplex **9** přímo v reakční směsi. Reakce lze tedy také popsat, jako reakce benzaldehydu se sloučeninou **9** ve výše zmíněných poměrech. IČ spektroskopie prokázala úbytek C=O vibrace, který byl přímo úměrný stechiometrii dané reakce (Obr. 31). V případě reakce se stechiometrií diskutovaných komponent v poměru 1:1:1 došlo k úplnému zreagování CH=O skupiny benzaldehydu. V obou dalších případech koncentrace CH=O skupiny klesla pouze o 50% resp. 10%, tedy ve shodě s poměrem benzaldehydu: komplexu **9** (resp. *t*BuOK a **5**). Tento experiment opět dokumentuje, že rychlost určujícím krokem celého mechanismu je interakce CH=O skupiny aldehydu s komplexem **9**.



Obr. 31: Kinetická měření reakce **5** s benzaldehydem za různé stechiometrie.

V neposlední řadě byla testována univerzální aplikace komplexu **5** jako účinného katalyzátoru esterifikace aldehydů a byla provedena série reakcí několika substituovaných aldehydů s *t*BuOK. Reakční podmínky byly stejné, jako v případě benzaldehydu (tol, 4h, 10 mol. % **5**) a reakce byly vyhodnoceny pomocí GC-MS analýzy. V případě alifatických aldehydů k esterifikaci nedocházelo. Naproti tomu v případě *p*-substituovaných benzaldehydů 4-X-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CHO (X = CN, NO<sub>2</sub>, OMe) byla konverze prakticky kvantitativní, stejně jako v případě

heterocyklického thiofen-karbaldehydu (Schéma 36), kde GC-MS analýza prokázala přítomnost odpovídajícího esteru. V případě 4-X-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CHO (X = CN, NO<sub>2</sub>) pak byla reakce provedena také ve větším množství a odpovídající estery byly izolovány a charakterizovány jako chemická individua pomocí <sup>1</sup>H NMR spektroskopie.

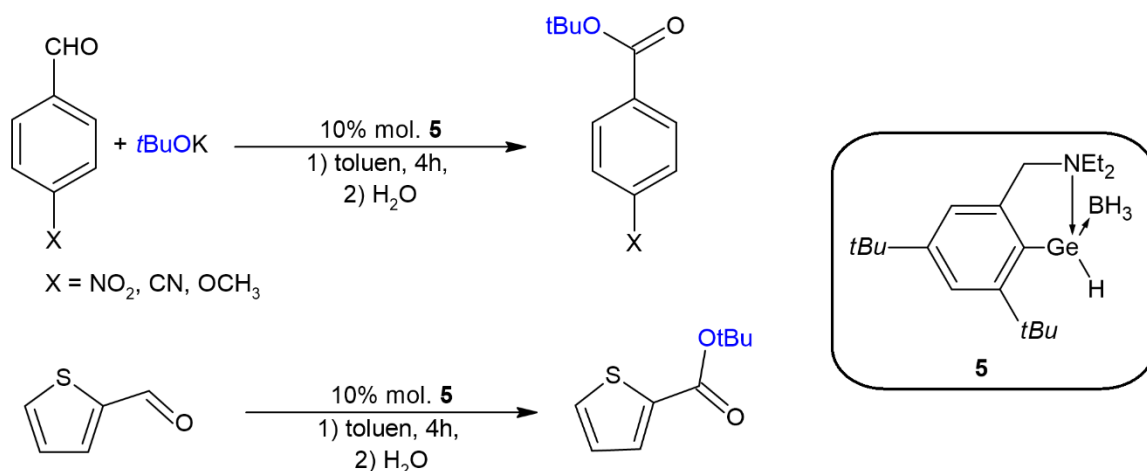


Schéma 36: Esterifikace substituovaných a heterocyklických aldehydů.

Výsledky z kapitoly 7.2 jsou v současné době zaslány jako článek C,N-Chelated Organogermanium(II) Hydride as Catalyst for Esterification of Aldehydes (Příloha 2). Z těchto kapitol je také zřejmé, že *N*-koordinovaný germylén L<sup>1</sup>(Cl)Ge (**1**) lze využít jako ligand pro interakci s Lewisovými kyselinami nepřechodného systému BH<sub>3</sub> a výsledný komplex [L<sup>1</sup>(Cl)Ge→BH<sub>3</sub>] byl zajímavou výchozí sloučeninou pro následné substituční reakce.

Z tohoto důvodu byla také provedena substituční reakce sloučeniny **1** s *t*BuOK za přípravy v literatuře již popsané sloučeniny L<sup>1</sup>(*t*BuO)Ge (**11**),<sup>[60]</sup> lišící se od sloučeniny **1** pouze polární skupinou X (X = Cl vs. *t*BuO). Další kapitola popisuje srovnání reaktivity obou jednoduchých *N*-koordinovaných germylénů **1** a **11** v závislosti na polární skupině X (Cl vs. *t*BuO).

### 7.3 Příprava a reaktivita komplexu $L^1(tBuO)Ge$ (**11**)

Nejprve byly studovány koordinační schopnosti sloučeniny **11**. Stejně, jako v případě výchozí látky **1**, byly testovány reakce sloučeniny **11** s  $CuI$  a  $BH_3$ . Ani v jednom z případů však překvapivě nedošlo k izolaci odpovídajících komplexů, což naznačuje, že Lewisova bazicita *N*-koordinovaného germylénu  $L^1(tBuO)Ge$  (**11**) je nižší než v případě sloučeniny **1**. Lewisova bazicita sloučenin  $L^1(X)Ge$  je tedy velmi výrazně ovlivněna polární skupinou *X*. Vzhledem ke snadné syntéze sloučeniny **11** byla tato sloučenina studována jako možný prekurzor pro přípravu dalších *N*-koordinovaných germylénů typu  $L^1(X)Ge$ .

V našem případě byla studována především alkoholýza sloučeniny **11** reakcemi se substituovanými fenoly: 2-bromofenolem, 2-(methylamino)fenolem, 2-(difenylyfosfino)fenolem, 2-bromoresorcinolem a 2-pyridonem. Ani v jednom případě však nebyla pozorována kvantitativní konverze, naopak byly připraveny směsi produktů a výchozí sloučeniny **11**. Nicméně krystalizací těchto směsí bylo možné v několika případech produkty izolovat a charakterizovat jako čistá chemická individua. Tímto způsobem byly připraveny sloučeniny  $L^1(2-Br-C_6H_4O)Ge$  (**12**),  $L^1(2-MeNH-C_6H_4O)Ge$  (**13**) a  $L^1(2-Ph_2P-C_6H_4O)Ge$  (**14**) (Schéma 37).

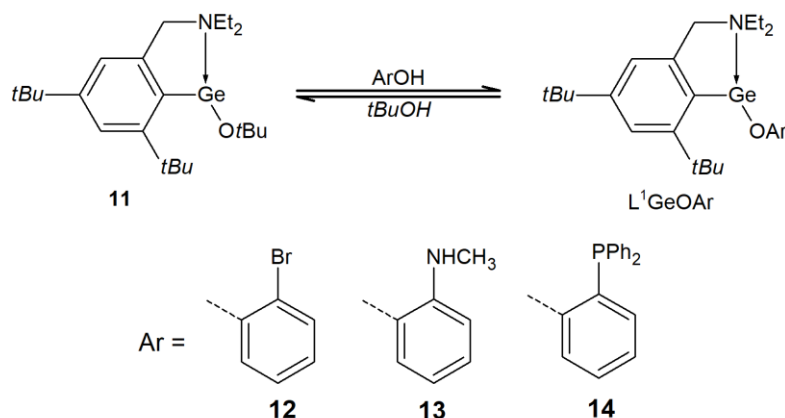


Schéma 37: Příprava nových fenoxidů germanatých.

Tyto sloučeniny byly charakterizovány pomocí NMR a IČ spektroskopie. Ve všech případech  $^1H$  NMR spektrum již neobsahovalo typický signál *Ot*Bu skupiny. Charakteristický signál ligandu  $L^1$  a jeho  $CH_2N$  protonů ve všech případech rezonoval jako AX spinový systém s chemickými posuny  $\delta_A$  3.47 ppm (**12**), 3.33 ppm (**13**), 3.25 ppm (**14**) a  $\delta_X$  5.00 ppm (**12**), 4.44 ppm (**13**), 4.44 ppm (**14**). Navíc v případě sloučeniny **13** byly nalezeny signály odpovídající  $NHCH_3$  protonům  $\delta$  4.19 ppm a  $NHCH_3$   $\delta$  2.33 ppm. Přítomnost aminomethylové skupiny byla

potvrzena i pomocí IČ spektroskopie, kde byla nalezena vibrace při  $\nu_{\text{NH}} = 3420 \text{ cm}^{-1}$ , která je typickou pro NH skupinu. <sup>[78a-e]</sup> V  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR spektru pak byl v případě sloučeniny **14** nalezen signál PPh<sub>2</sub> skupiny, který rezonoval při  $\delta$ -15.8 ppm. Tento signál je posunut k nižším polím v porovnání s ostatními P→Ge koordinovanými germylény ArGe[CH(Ph)PPh<sub>2</sub>] a 1-GeAr-2-PR<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (Ar = Trip<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, Mes<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>; R = Ph, *i*Pr, Cy; Trip = 2,4,6-*i*Pr<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>; Mes = 2,4,6-Me<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), kdy signál PPh<sub>2</sub> rezonoval v rozmezí od  $\delta$  - 26.0 do - 69.2 ppm, <sup>[65a,b,c]</sup> z čehož lze usoudit, že v případě komplexu **14** nedochází k P→Ge koordinaci. Nicméně chemický posun spadá do rozmezí analogických germylénů obsahujících Ge-N kovalentní vazbu a zároveň fosfín ve své struktuře ( $\delta$  45.2 až -21.1 ppm). <sup>[24, 33, 36, 37, 68b, 79a,b]</sup>

Následně byly sloučeniny **12** a **14** opět testovány jako možné Lewisovy báze pro koordinaci Lewisovy kyseliny BH<sub>3</sub>. V případě reakce sloučeniny **12** s BH<sub>3</sub>·SMe<sub>2</sub> byl připraven nový  $\kappa^1$  komplex [L<sup>1</sup>(2-Br-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O)Ge→BH<sub>3</sub>] (**15**) (Schéma 38), který byl charakterizován pomocí NMR a IČ spektroskopie a struktura potvrzena pomocí rentgenové difrakční analýzy.

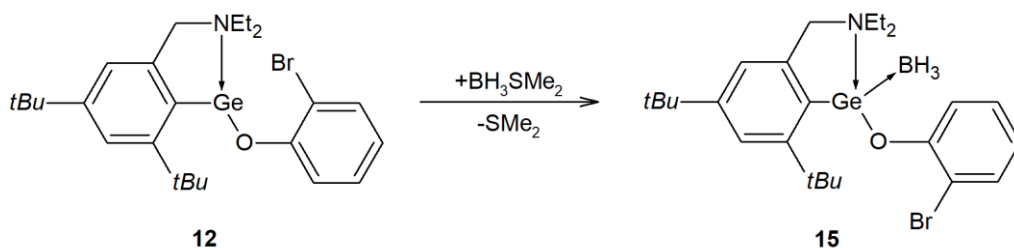
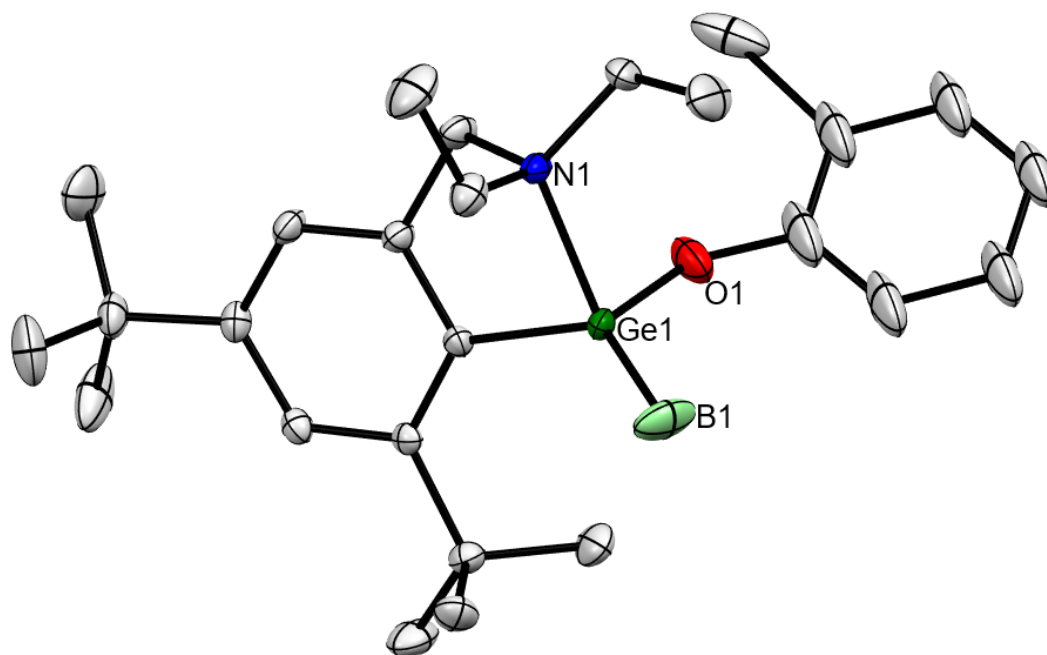


Schéma 38: Syntéza boránového komplexu [L<sup>1</sup>(2-Br-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O)Ge→BH<sub>3</sub>] **15**.

V  $^1\text{H}$  NMR spektru sloučeniny **15** byly přítomny signály CH<sub>2</sub>N protonů, které rezonovaly jako AX spinový systém s chemickými posuny  $\delta_{\text{A}}$  3.33 a  $\delta_{\text{X}}$  4.38 ppm (pro porovnání  $\delta_{\text{A}}$  3.47 a  $\delta_{\text{X}}$  5.00 ppm pro výchozí komplex **12**). Přítomnost koordinované BH<sub>3</sub> skupiny byla potvrzena pomocí  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  NMR spektroskopie, kdy byl nalezen signál s chemickým posunem  $\delta$  -34.3 ppm. V IČ spektru sloučeniny **15** byla nalezena vibrace  $\nu_{\text{BH}_3} = 2389$  a  $2354 \text{ cm}^{-1}$ .

Rentgenová difrakční analýza (Obr. 32) jednoznačně ukazuje Ge→B koordinaci s vazebnou vzdáleností atomů Ge1-B1 2.043(5) Å. Vazebná vzdálenost atomů Ge1-O1 je rovna 1.829(2) Å, což odpovídá přítomné Ge-O kovalentní vazbě. Obě nalezené vzdálenosti jsou blízké součtu kovalentních poloměrů těchto atomů ( $\sum_{\text{cov}} \text{Ge, B} = 2.04 \text{ Å}$ ,  $\sum_{\text{cov}} \text{Ge, O} = 1.86 \text{ Å}$ ). <sup>[66a]</sup>



Obr. 32: Molekulová struktura komplexu **15**.

Tyto naměřené parametry jsou v souladu s hodnotami nalezenými v analogických komplexech  $[\text{NHC}\cdot\text{GeCl}(\text{OSiMe}_3)\rightarrow\text{BH}_3]$  (Ge-B 2.030(6) Å, Ge-O 1.767(3) Å),  $[\text{NHC}\cdot\text{GeH}(\text{OSiMe}_3)\rightarrow\text{BH}_3]$  (Ge-B 2.030(6) Å, Ge-O 1.802(3) Å) <sup>[67]</sup> a ve sloučenině **4** (Ge-B 2.058 Å, Ge-O 1.796 Å).

Naproti tomu obdobná stechiometrická reakce komplexu **14** s ekvivalentem  $\text{BH}_3\cdot\text{SMe}_2$  vedla pouze ke vzniku směsi produktů, které nebylo možno oddělit.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR spektroskopie reakční směsi však naznačovala, že dochází současně ke koordinaci atomu Ge i P. Sloučenina **14** je potenciálním čtyřelektronovým ligandem a z tohoto důvodu byly provedeny reakce se dvěma ekvivalenty  $\text{BH}_3\cdot\text{SMe}_2$  a také s komplexem  $[(\text{COD})\text{W}(\text{CO})_4]$ . Tyto reakce vedly k izolaci nového komplexu  $\{\text{L}^1[2-(\text{Ph}_2\text{P}\rightarrow\text{BH}_3)-\text{C}_6\text{H}_4\text{O}]\text{Ge}\rightarrow\text{BH}_3\}$  (**16**) a  $\kappa^2\text{-Ge,P}$ -koordinovanému komplexu  $[\{\text{L}^1(2-\text{Ph}_2\text{P}-\text{C}_6\text{H}_4\text{O})\text{Ge}\}\text{W}(\text{CO})_4]$  (**17**). Obě tyto nové sloučeniny byly charakterizovány pomocí NMR a IČ spektroskopie (Schéma 39).

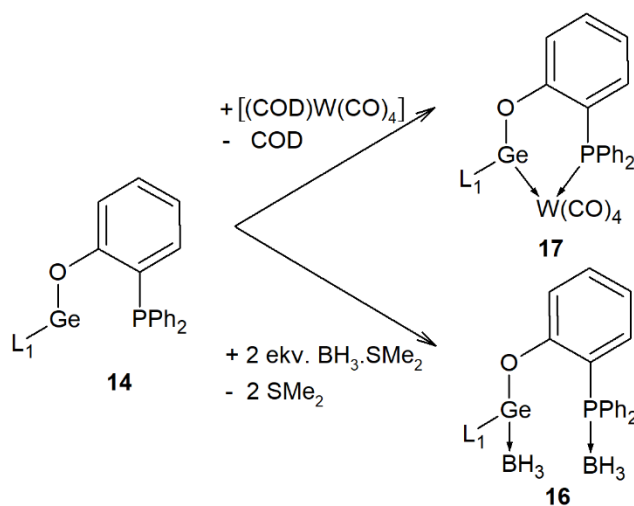


Schéma 39: Syntéza komplexů **16** a **17**.

V  $^1\text{H}$  NMR spektru sloučenin **16** a **17** byly nalezeny signály  $\text{CH}_2\text{N}$  protonů, které rezonovaly jako AX spinový systém s chemickými posuny  $\delta_A$  3.35 a  $\delta_X$  4.14 ppm pro **17**, nicméně v případě sloučeniny **16** tyto vodíky rezonovaly jako singlet s posunem  $\delta$  3.87 ppm. Koordinace atomu P byla potvrzena pomocí  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR spektroskopie, kdy byly nalezeny signály s chemickým posunem  $\delta$  7.6 ppm a  $^1\text{J}(^{31}\text{P}, ^{183}\text{W}) = 216$  Hz pro komplex **17** a  $\delta$  16.9 ppm pro **16**. Tyto hodnoty jsou posunuty k nižším polím v porovnání s výchozí sloučeninou **14** ( $\delta$  -15.8 ppm). V  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR spektru komplexu **17** byly nalezeny signály CO skupin, které rezonovaly s chemickým posunem  $\delta$  203.9, 206.3, 206.4 a 207.2 ppm. Přítomnost karbonylů byla rovněž prokázána pomocí IČ spektroskopie, kde byly nalezeny vibrace  $\nu_{\text{CO}} = 2004, 1902, 1884$  a  $1853$   $\text{cm}^{-1}$ .  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  NMR spektrum sloučeniny **16** potvrdilo přítomnost dvou neekvivalentních  $\text{BH}_3$  skupin s chemickými posuny  $\delta$  -32.7 a -36.7 ppm.  $\text{BH}_3$  skupiny byly také detekovány pomocí IČ spektroskopie, kde byly nalezeny vibrace  $\nu_{\text{BH}_3} = 2339, 2345$  a  $2387$   $\text{cm}^{-1}$ .

Vzhledem k faktu, že se analogické sloučeniny **11**, **12** a **14** obsahující vazby  $\text{Ge-O}$  chovají odlišně při interakci s  $\text{BH}_3$  fragmentem, další fáze této práce byla zaměřena na posouzení síly této vazby  $\text{Ge-O}$ . V literatuře byla nalezena práce prof. Fulton, týkající se elektronově bohatých tetrylénových alkokidů LEOR ( $\text{E} = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$ ,  $\text{R} = i\text{Pr}, s\text{Bu}$ ) obsahující  $\beta$ -diketiminátový ligand L ( $\text{L} = \{\text{N}(2,6-i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{C}(\text{Me})\}_2\text{CH}$ ).<sup>[80]</sup> Síla vazby E-O byla testována pomocí adičních reakcí odpovídající tetrylénových alkokidů LEOR s  $\text{PhNCO}$ . Bylo zjištěno, že inserce vazby E-OR do  $\text{PhNCO}$  závisí na disociační energii těchto vazeb. Energie vazby klesá směrem k těžším prvkům E ve 14. skupině. U sloučenin  $\text{LGeOR}$  ( $\text{L} = \{\text{N}(2,6-i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{C}(\text{Me})\}_2\text{CH}$ ),  $\text{R} = i\text{Pr}, s\text{Bu}$ ) byly, při reakci s  $\text{PhNCO}$ , vždy detekovány pouze směsi produktů, kdy jedna série

signálů v NMR spektroskopii byla přiřazena produktu inserce, zatímco druhá série byla přiřazena výchozím sloučeninám. <sup>[80]</sup> V našem případě analogická reakce sloučeniny  $L^1(tBuO)Ge$  (**11**) s PhNCO nevedla ani k přípravě směsi látek. Zvýšení koncentrace PhNCO či teploty také nevedla k náznaku inserce *Ge-O* vazby do PhNCO. Tento fakt tedy potvrzuje přítomnost relativně silné vazby Ge-O ve sloučenině **11**. Připravené sloučeniny **12** a **14** se chovaly obdobně jako sloučenina **11**. Vazba Ge-O je tedy v *N*-koordinovaném germylénu **11** pevnější než v analogických sloučeninách  $LGeOR$  ( $R = iPr, sBu$ ) obsahujících  $\beta$ -diketiminátový ligand L ( $L = \{N(2,6-iPr_2C_6H_3)C(Me)\}_2CH$ ). <sup>[77]</sup> Pevnost vazby Ge-O ve sloučenině **11** může být také vysvětlením, proč provedené alkoholýzy této sloučeniny nebyly kvantitativní. Je tedy také jednoznačné, že pevnost vazby Ge-O lze ovlivnit pomocí ligandů vázaných na atom Ge. Z tohoto důvodu jsme se v další kapitole zaměřili na studium obdobné reaktivity  $L^2(Cl)Ge$  (**2**) obsahující N,C,N-chelatující ligand  $L^2$ , tedy ligand se dvěma atomy dusíku. V tomto případě je centrální atom Ge čtyřkoordinovaný a díky dvěma  $N \rightarrow Ge$  interakcím by měl být i elektronově bohatší ve srovnání se sloučeninami obsahující ligand  $L^1$ . Výsledky shrnuté v kapitole **7.3** byly publikovány ve článku Synthesis of functionalized heteroleptic germylene alkoxides. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2023** (Příloha 3).

## 7.4 Reaktivita komplexu $L^2(Cl)Ge$ (2)

Jak již bylo zmíněno, v případě sloučeniny **2** je ligand  $L^2$  schopen centrální atom Ge koordinovat pomocí dvou  $N \rightarrow Ge$  intramolekulárních interakcí. Výsledný atom Ge je tedy čtyřkoordinovaný a lze tedy předpokládat, že tím bude ovlivněna Lewisova bazicita atomu Ge a tím i ochota sloučeniny **2** zapojit se do následných donor-akceptorových interakcí. Z tohoto důvodu byly opět provedeny reakce sloučeniny **2** s Lewisovými kyselinami  $CuI$  a  $BH_3 \cdot SMe_2$ , analogicky sloučenině **1**.

Nicméně v tomto případě nebyly izolovány očekávané komplexy, které by obsahovaly novou interakci  $Ge \rightarrow B$  či  $Ge \rightarrow Cu$  (Schéma 40). Tento poznatek je poměrně překvapující a naznačuje, že centrální atom Ge je slabším  $\sigma$  donorem, nebo vzniku komplexů zabraňuje sterická náročnost ligandu  $L^2$ , která chrání centrální atom před následnou reakcí. Nebylo tedy možné dále studovat následnou reaktivitu předpokládaných komplexů  $[L^2(Cl)Ge \rightarrow BH_3]$  či  $[L^2(Cl)Ge \rightarrow CuI]$  a porovnat tyto výsledky s výsledky získanými v kapitolách 7.1 a 7.2.

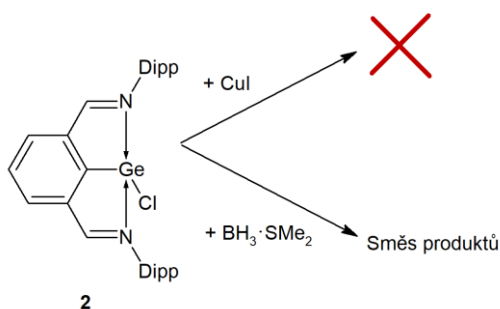


Schéma 40: Pokus o syntézu analogických komplexů s  $CuI$  a  $BH_3$ .

V předchozí kapitole 7.3 bylo zjištěno, že reaktivita  $N$ -koordinovaných germylénů také závisí na polární skupině  $X$ , která je přímo vázaná na atom Ge (např.  $Cl$  vs.  $OR$ ). Z tohoto důvodu byly dále připraveny a studovány  $N$ -koordinované organogermanaté alkoxidy typu  $L^2(OR)Ge$  obsahující ligand  $L^2$ .

## 7.5 Příprava a reaktivita alkoxidů typu $L^2(OR)Ge$

U přípravy těchto sloučenin se v podstatě jedná o substituční reakce alkalických alkoholátů se sloučeninou **2**. Byly tedy provedeny reakce výchozího  $L^2(Cl)Ge$  (**2**) s KOR (R = *t*Bu, Et, Me), kdy THF roztoky či suspenze alkoxidů byly přidány k podchlazenému THF roztoku výchozí **2** a tato reakční směs byla následně míchána po dobu 24h při laboratorní teplotě. Tyto reakce vedly k izolaci sloučenin typu  $L^2(OR)Ge$ , kdy R = *t*Bu (**18**), Et (**19**) a Me (**20**) (Schéma 41). Všechny sloučeniny **18** - **20** jsou pevné krystalické látky částečně rozpustné v hexanu a byly charakterizovány pomocí NMR a IČ spektroskopie. Sloučenina  $L^2(EtO)Ge$  (**19**) byla také navíc charakterizována pomocí rentgenové difrakční analýzy.

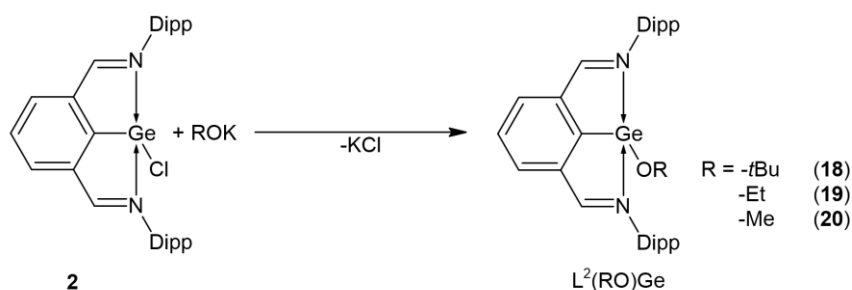
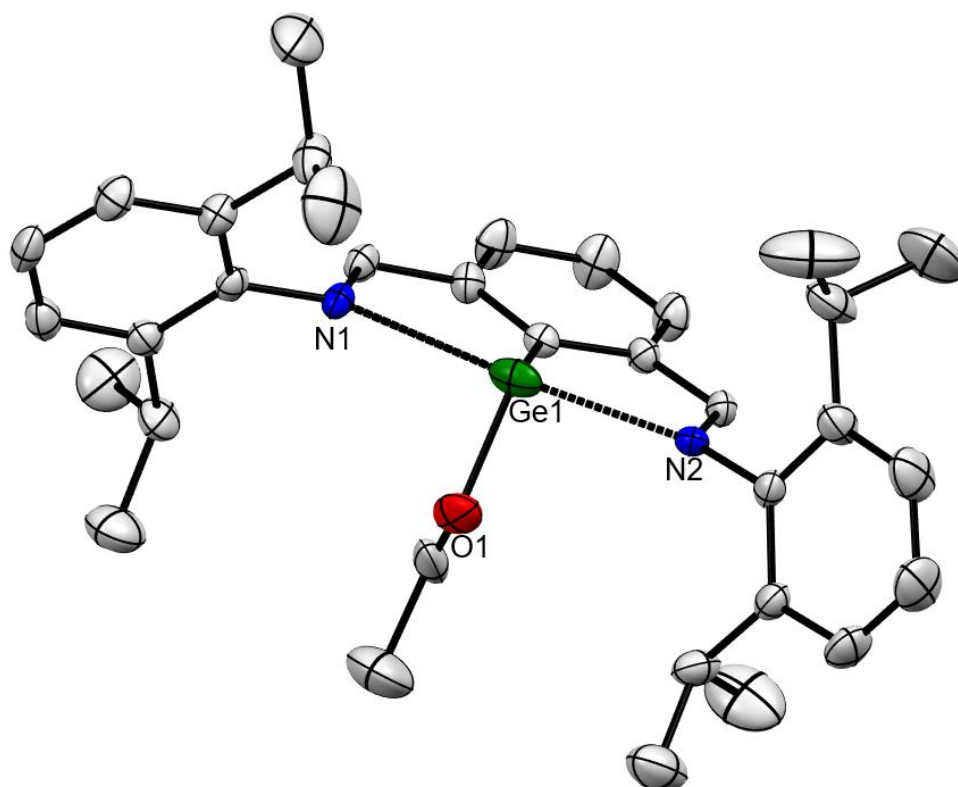


Schéma 41: Příprava nových alkoxidů germanatých obsahujících ligand  $L^2$ .

$^1H$  NMR spektra sloučenin **18** - **20** obsahovala charakteristický signál  $CH=N$  skupin s chemickými posuny  $\delta$  8.13 (**18**), 8.08 (**19**) a 8.06 ppm (**20**). Tato spektra dále obsahovala signály odpovídajících alkylových OR skupin s chemickými posuny  $\delta$  1.31 ppm pro *Ot*Bu (**18**),  $\delta$  0.88 a 3.85 ppm pro OEt (**19**) a  $\delta$  3.73 ppm pro OMe (**20**). Struktura byla jednoznačně prokázána pro sloučeninu **19** pomocí rentgenové difrakční analýzy (Obr. 33).



Obr. 33: Molekulová struktura sloučeniny **19**.

Atom Ge1 je čtyřkoordinovaný pomocí atomů C1, O1 a N1, N2. Vazebné vzdálenosti Ge1-N1 = 2.611(8) Å a Ge1-N2 = 2.3827(18) Å indikují přítomnost slabých intramolekulárních koordinací, kdy  $\sum_{\text{cov}} \text{Ge},\text{N} = 1.91$  Å. <sup>[66a]</sup> Nalezená vazebná vzdálenost Ge1-O1 = 1.8434(19) Å je velmi blízká součtu kovalentních poloměrů  $\sum_{\text{cov}} \text{Ge},\text{O} = 1.86$  Å <sup>[66a]</sup> a prokazuje přítomnost kovalentní vazby Ge-O. Nalezená hotnota také spadá do rozmezí vazebných vzdáleností u známých *N*-koordinovaných germanatých alkoxidů. <sup>[60,80,81]</sup>

Stejně jako v případě sloučenin **11**, **12** a **14** obsahujících vazby Ge-O, i ve sloučeninách **18** – **20** byla testována síla této vazby pomocí inserční reakce s PhNCO. <sup>[80]</sup> Na rozdíl od *N*-koordinovaných organogermanatých alkoxidů **11**, **12** a **14** obsahujících ligand  $L^1$ , reakce nových sloučenin  $L^2(\text{OR})\text{Ge}$  **18** – **20** s PhNCO probíhaly jako inserční reakce, které vedly k izolaci nových organogermanatých amidů  $L^2[\text{PhN}(\text{COOR})]\text{Ge}$ , kdy R = *t*Bu (**21**), Et (**22**), Me (**23**) (Schéma 42).

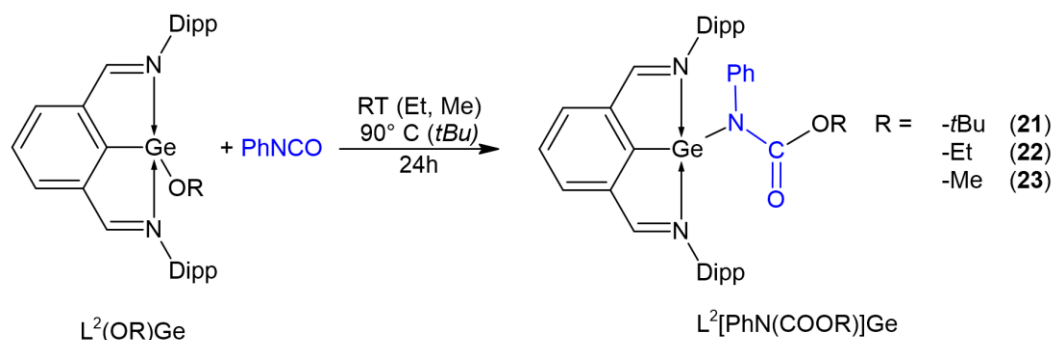
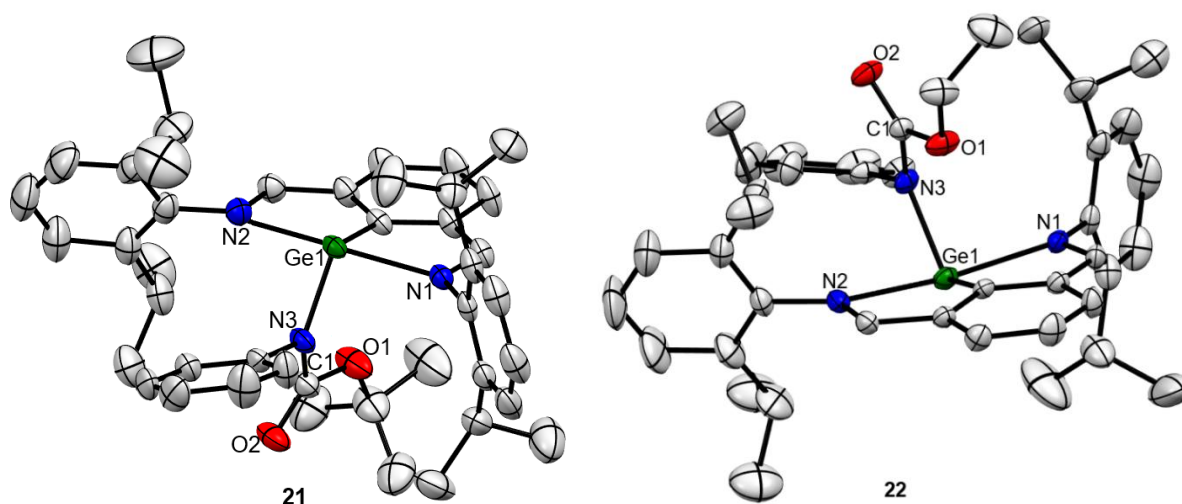
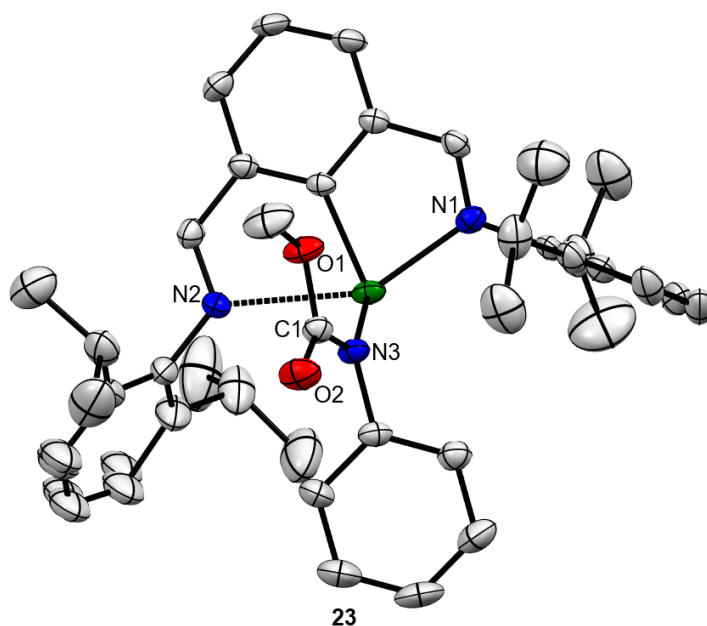


Schéma 42: Příprava organogermanatých amidů  $L^2[PhN(COOR)]Ge$ .

$^1H$  NMR spektra sloučenin **21** – **23** obsahovala nové signály COOR skupin s chemickými posuny  $\delta$  0.92 ppm pro *t*Bu (**21**),  $\delta$  0.50 a 3.77 ppm pro Et (**22**) a  $\delta$  3.20 ppm pro Me (**23**). Tyto signály jsou posunuty k vyšším polím ve srovnání s výchozími alkoxidy  $L^2(OR)Ge$  ( $\delta$  1.31 ppm (**18**),  $\delta$  0.88 a 3.85 ppm (**19**) a  $\delta$  3.73 ppm (**20**)) a indikují, že reakce probíhá na skupině Ge-OR. Ve  $^{13}C\{^1H\}$  NMR spektrech byla detekována přítomnost signálů s chemickými posuny  $\delta$  164.3 (**21**),  $\delta$  164.3 (**22**) a  $\delta$  164.5 ppm (**23**), které jsou charakteristické pro karboxylovou skupinu COOR. Přítomnost COOR skupiny byla prokázána také pomocí IČ spektroskopie, kdy byla nalezena nová C=O vibrace  $\nu_{CO} = 1651\text{ cm}^{-1}$  (**21**),  $1657\text{ cm}^{-1}$  (**22**) a  $1661\text{ cm}^{-1}$  (**23**).

Struktura nových produktů byla jednoznačně prokázána pomocí rentgenové difrakční analýzy. Molekulové struktury sloučenin **21** – **23** jsou zobrazeny na obr. 34.





Obr. 34: Molekulové struktury sloučenin **21** – **23**.

Molekulové struktury sloučenin **21** – **23** prokázaly přítomnost nových kovalentních vazeb Ge1-N3 (1.9414(14) Å pro **21**, 1.955(2) Å pro **22**, 1.949(3) Å pro **23**) a C1-O1 (1.353(2) Å pro **21**, 1.358(3) Å pro **22** a 1.360(4) Å pro **23**). Nalezené vzdálenosti jsou blízké součtu kovalentních poloměrů odpovídajících atomů  $\sum_{\text{cov}} \text{Ge}, \text{N} = 1.91 \text{ Å}$  a  $\sum_{\text{cov}} \text{C}, \text{O} = 1.39 \text{ Å}$ .<sup>[66a]</sup> Lze tedy konstatovat, že dochází k adici vazby Ge-OR na vazbu N=C sloučeniny PhNCO. Tato adice probíhá jako *cis* adice, což lze demonstrovat torzním úhlem Ge1-N3-C1-O1 = 26.5(2)° pro sloučeninu **21**, 13.27(2)° pro **22** a 13.30(3)° pro **23**. Důsledkem této adice je také prodloužení délky vazby C1-N3 na hodnoty 1.361(2) Å pro **21**, 1.351(4) Å pro **22** a 1.349(4) Å pro **23**. Tato vzdálenost spadá do rozmezí vzdáleností pro dvojnou a jednoduchou vazbu C-N, kdy  $\sum_{\text{covDB}} \text{C}, \text{N} = 1.27 \text{ Å}$  a  $\sum_{\text{covSB}} \text{C}, \text{N} = 1.46 \text{ Å}$ .<sup>[66b]</sup> Naproti tomu, vazebná vzdálenost C1-O2 1.220(2) Å pro **21**, 1.214(4) Å pro **22** a 1.223(4) Å pro **23** je srovnatelná s hodnotou typickou pro dvojnou vazbu C=O ( $\sum_{\text{covDB}} \text{C}, \text{O} = 1.24 \text{ Å}$ ).<sup>[66b]</sup>

V literatuře doposud existuje pouze jediný další strukturně charakterizovaný příklad takovýchto sloučenin nepřechodného systému, a to sloučenina  $L\{[(i\text{PrO})\text{OC}](\text{Ph})\text{N}\}\text{Pb}$  ( $L = \{[\text{N}(2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{C}(\text{Me})_2\text{CH}]^-\}$ ), která byla připravena rovněž inzercí PhNCO do Pb-O vazby.<sup>[82]</sup>

Tento experiment dokazuje jednoznačný vliv chelatujících ligandů  $L^1$  a  $L^2$  na sílu vazby Ge-OR. Lze konstatovat, že přítomnost dvou koordinací  $\text{N} \rightarrow \text{Ge}$  ve sloučeninách  $L^2(\text{OR})\text{Ge}$  oslabila sílu vazby Ge-OR, zatímco v případě sloučenin  $L^1(\text{OR})\text{Ge}$  obsahujících pouze jednu interakci  $\text{N} \rightarrow \text{Ge}$  je vazba Ge-OR natolik pevná, že k inzerci nedochází.

Z tohoto důvodu (přítomnost slabší vazby Ge-OR) byly opět zkoumány alkoholýzy sloučeniny  $L^2(OtBu)Ge$  (**18**) se substituovanými fenoly a to konkrétně 2-bromfenolem, 2-(methylamino)fenolem, 2-(difenylfosfino)fenolem, 2-pyridonem, 2-bromresorcinolem, resorcinolem a 4,6-di-*tert*-butylresorcinolem. Komplex  $L^2(OtBu)Ge$  (**18**) byl zvolen pro možnost srovnání reaktivity s analogickým komplexem  $L^1(OtBu)Ge$  (**11**) diskutovaném v kapitole 7.3, kdy se tyto zmíněné komplexy liší pouze počtem koordinačních N→Ge interakcí. Navíc byla také testována reakce sloučeniny **18** s 1,3-benzendithiolem (Schéma 43). V souladu se slabší vazbou Ge-O ve sloučenině **18** ve srovnání se sloučeninou **11**, tyto reakce byly kvantitativní a vedly ke snadné izolaci nových produktů  $L^2(2-Br-C_6H_4O)Ge$  (**24**),  $L^2(2-MeNH-C_6H_4O)Ge$  (**25**),  $L^2(2-Ph_2P-C_6H_4O)Ge$  (**26**),  $L^2(C_5H_5N-O)Ge$  (**27**),  $L^2(2-Br-3-OH-C_6H_3O)Ge$  (**28**) a  $L^2(3-OH-C_6H_4O)Ge$  (**29**),  $L^2[3-OH-4,6-C(CH_3)_3-C_6H_4O]Ge$  (**30**) a  $L^2(3-SH-C_6H_4S)Ge$  (**31**).

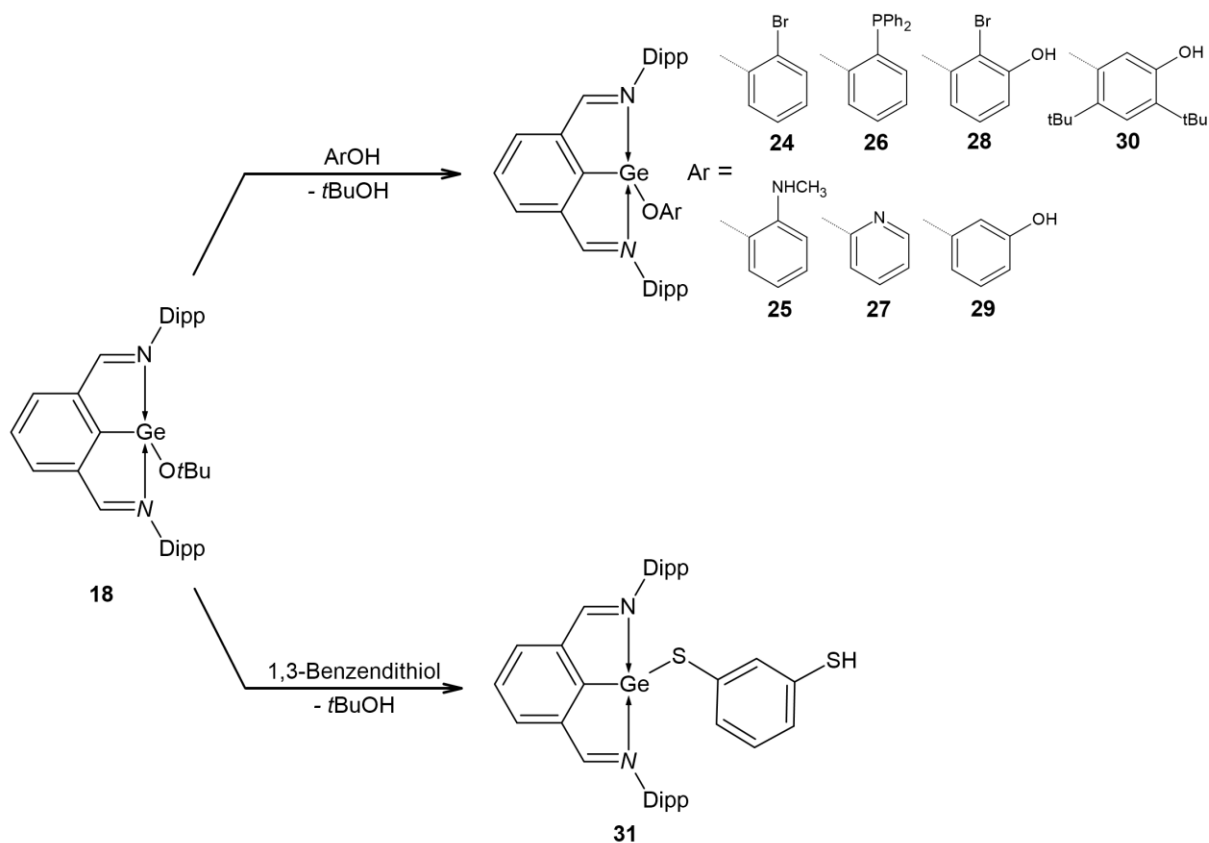
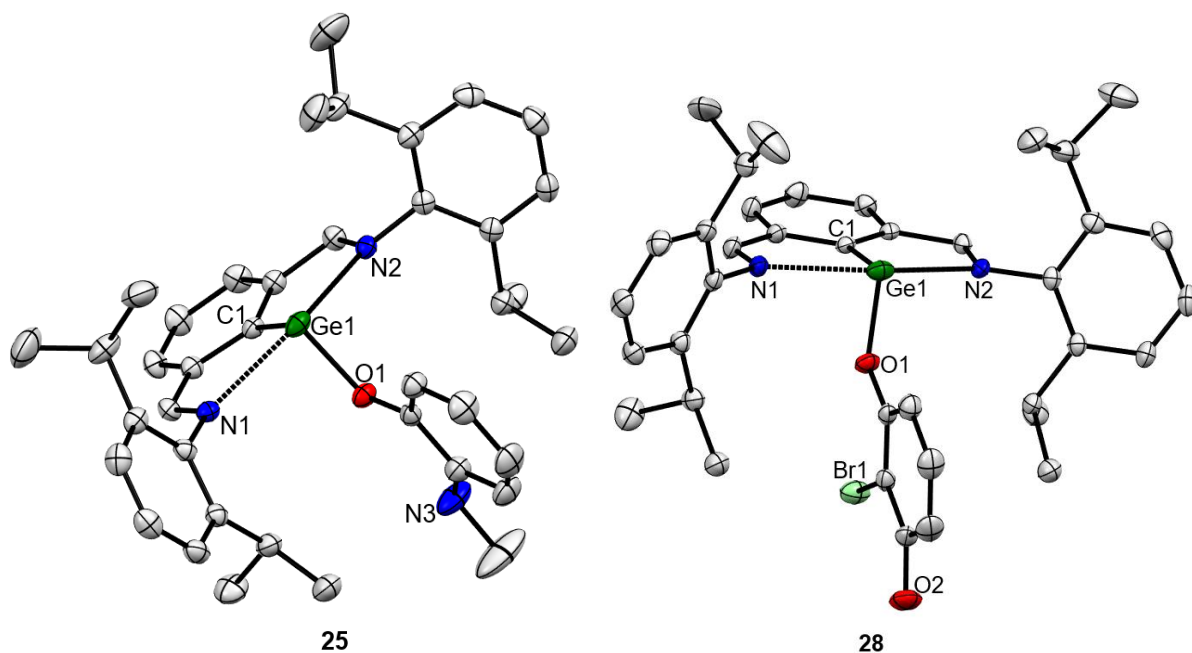


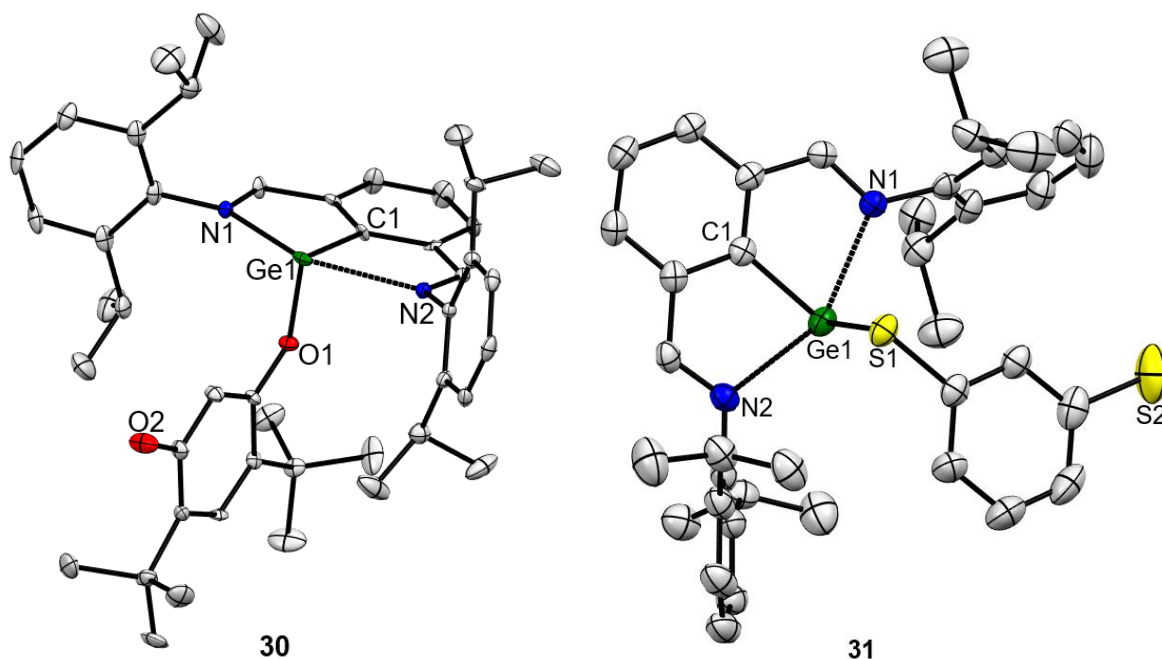
Schéma 43: Syntéza N-koordinovaných organogermanatých fenoxidů a thiolátu.

Všechny tyto sloučeniny byly charakterizovány pomocí NMR a IČ spektroskopie. Ve všech případech  $^1H$  NMR spektrum již neobsahovalo typický signál *OtBu* skupiny.  $^1H$  NMR spektrum těchto komplexů **24** - **31** obsahovalo signál  $CH=N$  protonů v úzkém rozmezí  $\delta$  8.04 (**26**) – 8.24 ppm (**27**). V případě sloučeniny **25** byly také nalezeny signály odpovídající  $NHCH_3$  protonům

$\delta$ 4.28 ppm a  $\text{NHCH}_3$   $\delta$ 2.48 ppm. Přítomnost této aminomethylové skupiny byla také potvrzena pomocí IČ spektroskopie, kdy byla nalezena vibrace  $\nu_{\text{NH}} = 3424 \text{ cm}^{-1}$ , která je typickou pro  $\text{NH}$  skupinu. <sup>[78a-e]</sup> V  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR spektru pak byl v případě sloučeniny **26** nalezen signál  $\text{PPh}_2$  skupiny s chemickým posunem  $\delta$  -14.4 ppm. Tento signál je posunut k nižším polím v porovnání s ostatními  $\text{P} \rightarrow \text{Ge}$  koordinovanými germylény  $\text{ArGe}[\text{CH}(\text{Ph})\text{PPh}_2]$  a  $1\text{-GeAr-2-PR}_2\text{-C}_6\text{H}_4$  ( $\text{Ar} = \text{Trip}_2\text{C}_6\text{H}_3$ ,  $\text{Mes}_2\text{C}_6\text{H}_3$ ;  $\text{R} = \text{Ph}$ ,  $i\text{Pr}$ ,  $\text{Cy}$ ;  $\text{Trip} = 2,4,6\text{-}i\text{Pr}_3\text{C}_6\text{H}_2$ ;  $\text{Mes} = 2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$ ), kdy signál  $\text{PPh}_2$  rezonoval v rozmezí od  $\delta$ -26.0 do  $\delta$ -69.2 ppm <sup>[65a,b,c]</sup>, z čehož lze usoudit, že v případě sloučeniny **26** nedochází k  $\text{P} \rightarrow \text{Ge}$  koordinaci. Nicméně tento chemický posun stále spadá do rozmezí analogických germylénů obsahujících  $\text{Ge-N}$  kovalentní vazbu a zároveň fosfín ve své struktuře ( $\delta$  45.2 - -21.1 ppm). <sup>[33,36,37,79a,b]</sup> U sloučenin **28**, **29** a **30** byl v  $^1\text{H}$  NMR spektru nalezen signál  $\text{OH}$  skupiny s chemickými posuny  $\delta$ 5.54 pro **28**, 4.10 pro **29** a 3.16 pro **30** a  $\text{SH}$  skupiny s chemickým posunem  $\delta$ 2.77 pro **31**. Přítomnost  $\text{OH}$  skupiny byla dále potvrzena pomocí IČ spektroskopie, kdy byly nalezeny příslušné vibrace  $\nu_{\text{OH}} = 3482 \text{ cm}^{-1}$  (**28**),  $\nu_{\text{OH}} = 3526 \text{ cm}^{-1}$  (**29**),  $\nu_{\text{OH}} = 3539 \text{ cm}^{-1}$  (**30**), přičemž tyto hodnoty jsou typické pro  $\text{OH}$  fragment. <sup>[78a-e,83a-d]</sup> Obdobně přítomnost  $\text{SH}$  skupiny byla potvrzena pomocí IČ spektroskopie, kdy byla nalezena vibrace  $\nu_{\text{SH}} = 2554 \text{ cm}^{-1}$ , což také spadá do obvyklého rozmezí thiolů a thiofenolů, kdy jejich vibrace bývá v rozmezí  $2560\text{-}2608 \text{ cm}^{-1}$ . <sup>[84]</sup>

Sloučeniny **25**, **28**, **30** a **31** byly rovněž charakterizovány pomocí rentgenové difrakční analýzy a jsou zobrazeny na Obr. 35.





Obr. 35: Molekulové struktury sloučenin **25**, **28**, **30** a **31**.

Ve všech případech je centrální atom Ge1 ve sloučeninách  $L^2(2\text{-MeNH-C}_6\text{H}_4\text{O})\text{Ge}$  (**25**),  $L^2(2\text{-Br-3-OH-C}_6\text{H}_3\text{O})\text{Ge}$  (**28**),  $L^2[3\text{-OH-4,6-C(CH}_3)_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{O}]\text{Ge}$  (**30**) a  $L^2(3\text{-SH-C}_6\text{H}_4\text{S})\text{Ge}$  (**31**) čtyřkoordinovaný atomy C1, O1 (respektive S1), N1 a N2. Koordinace obou iminových atomů dusíku ligandu  $L^2$  je demonstrována vzdáleností atomů Ge-N v rozsahu od 2.338(6) Å do 2.4748(17) Å. Vazebné vzdálenosti Ge1-O1 (1.880(2) Å pro **25**, 1.8748(14) Å pro **28** a 1.875(5) Å pro **30**) jsou blízké součtu kovalentních poloměrů těchto atomů  $\sum_{\text{cov}} \text{Ge}, \text{O} = 1.86$  Å <sup>[66a]</sup> a spadají do rozmezí hodnot nalezených pro podobné  $N$ -koordinované germanaté alkokidy. <sup>[60,80,81]</sup> Vazebná vzdálenost Ge1-S1 v případě sloučeniny **31** (2.3085(9) Å) je rovněž blízká součtu kovalentních poloměrů těchto atomů  $\sum_{\text{cov}} \text{Ge}, \text{S} = 2.24$  Å <sup>[66a]</sup> a srovnatelná hodnotám naměřených v germacyklopropabenzenech  $\text{Tbt(Dip)GeC}_6\text{H}_4$  (Tbt = 2,4,6-tris[bis(trimethylsilyl)methyl]fenyl, dip = 2,6-diisopropylfenyl) (2.3284(18) Å, 2.4280(12) Å, 2.6293(6) Å),  $\text{Ar}'\text{Ge(SPh)}_2(\text{N}=\text{CH}_2)$  (Ar' =  $\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6(C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}i\text{Pr}_2)_2$ ) (2.253(6) Å) a  $[(\text{ADC}^{\text{Ph}})\text{GeH}]_2$  ( $\text{ADC}^{\text{Ph}} = \{\text{CN(Dipp)}\}_2\text{CPh}$ , Dipp = 2,6-*i*Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>) s  $\text{Ph}_2\text{S}_2$  (2.339(1) Å, 2.360(1) Å) <sup>[85a,b,c]</sup> obsahující kovalentní vazbu Ge-S.

Nově připravené sloučeniny **25** a **28** – **31** představují vzácný příklad germanátého alkokidu s další  $\text{YH}$  (Y = N, O, S) skupinou. Koexistence  $\text{NH}$  vodíku a atomu Ge v oxidačním stavu +2 byla popsána v binaftoxidovém komplexu  $[\text{Ge}\{\text{O}_2\text{C}_{20}\text{H}_{10}(\text{SiMe}_2\text{Ph})_{2-3,3'}\}\{\text{NH}_3\}]$ , který byl připraven reakcí amidu  $[(\text{SiMe}_3)_2\text{N}]_2\text{Ge}$ : se dvěma ekvivalenty výchozího alkoholu (R)- $[(\text{HO})_2\text{C}_{20}\text{H}_{10}(\text{SiMe}_2\text{Ph})_{2-3,3'}]$ . <sup>[86a,b]</sup> Vznik  $\text{NH}_3$  skupiny byl vysvětlen jako důsledek dvojité

desilylace  $(\text{SiMe}_3)_2\text{NH}$ .<sup>[86a,b]</sup> Izolace těchto nových sloučenin by tedy mohla umožnit následnou funkcionalizaci polárních skupin *YH*.

V neposlední řadě byl také studován vliv změny polární skupiny ve sloučenině  $\text{L}^2(t\text{BuO})\text{Ge}$  (**18**) na sílu Lewisovy bazicity centrálního atomu Ge. Zatímco v případě výchozí sloučeniny  $\text{L}^2(\text{Cl})\text{Ge}$  (**2**) reakce s Lewisovými kyselinami  $\text{CuI}$  a  $\text{BH}_3\cdot\text{SMe}_2$  neproběhla, reakce sloučeniny **18** s  $\text{BH}_3\cdot\text{SMe}_2$  vedla k úspěšné izolaci nového komplexu  $[\text{L}^2(t\text{BuO})\text{Ge}\rightarrow\text{BH}_3]$  (**32**) (Schéma 44).

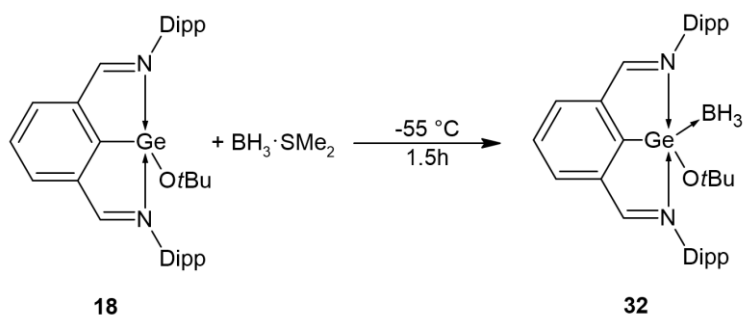
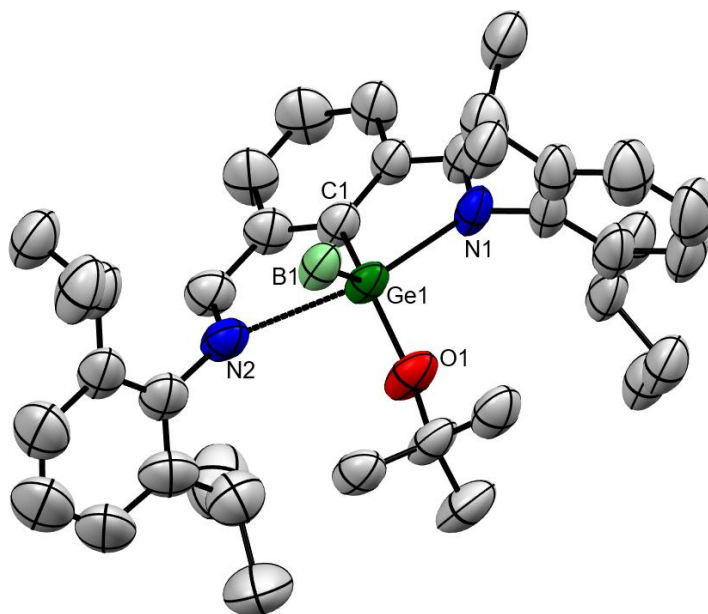


Schéma 44: Boránový komplex  $[\text{L}^2(t\text{BuO})\text{Ge}\rightarrow\text{BH}_3]$  **32**.

Sloučenina **32** byla charakterizována pomocí NMR a IČ spektroskopie. V  $^1\text{H}$  NMR spektru byl nalezen signál s chemickým posunem  $\delta$  1.37 ppm patřící *OtBu* skupině a signál  $\delta$  8.17, který náleží  $\text{CH}=\text{N}$  fragmentu. Přítomnost  $\text{BH}_3$  skupiny v komplexu **32** byla potvrzena pomocí  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  NMR, kdy signál s chemickým posunem  $\delta$  -33.1 ppm náleží právě této skupině. IČ spektrum této sloučeniny rovněž obsahovalo charakteristické vibrace  $\nu_{\text{BH}_3} = 2374$  a  $2344\text{ cm}^{-1}$ . Tyto hodnoty jsou blízké siloxygermylénu  $\text{NHC}\cdot\text{GeCl}(\text{OSiMe}_3)\cdot\text{BH}_3$  ( $2379$  a  $2341\text{ cm}^{-1}$ , kdy NHC je  $(\text{HCNDipp})_2\text{C}$ ),<sup>[67]</sup> což je doposud jedna z mála strukturně charakterizovaných sloučenin obsahujících vazbu Ge-O a zároveň interakci  $\text{Ge}\rightarrow\text{BH}_3$ . Sloučenina **32** byla také charakterizována pomocí rentgenové difrakční analýzy (Obr. 36).



Obr. 36: Molekulová struktura sloučeniny  $[L^2(tBuO)Ge \rightarrow BH_3]$  **32**.

Vazebná vzdálenost atomů Ge1-B1 1.988(7) Å potvrzuje silnou interkci Ge→B ve sloučenině **32**. Tato hodnota je srovnatelná s hodnotou nalezenou ve výše zmíněném komplexu siloxygermylénu NHC·GeCl(OSiMe<sub>3</sub>)·BH<sub>3</sub> (2.030(6) Å).<sup>[67]</sup> Vazebná vzdálenost atomů Ge1-O1 (1.826(6) Å) je blízká součtu kovalentních poloměrů těchto atomů  $\sum_{cov} Ge,O = 1.86$  Å,<sup>[66a]</sup> nicméně je delší než u siloxygermylénu NHC·GeCl(OSiMe<sub>3</sub>)·BH<sub>3</sub> (1.767(3) Å).<sup>[67]</sup>

Lze tedy konstatovat, že zavedení OR skupiny na centrální atom Ge ovlivnil jeho bazicitu a ve srovnání se sloučeninami obsahujícími GeCl fragment se jedná o silnější Lewisovy báze. Je evidentní, že reaktivitu těchto organogermanatých sloučenin lze ovlivnit ligandy L<sup>1</sup> a L<sup>2</sup>, ale také přítomností rozdílných polárních skupin X (X = Cl, OR). Některé výsledky zmíněné v kapitole **7.5** byly publikovány ve článku Synthesis of functionalized heteroleptic germylene alkoxides, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2023** (Příloha 3).

## 8. Závěr

Tetrylény, těžší analoga karbénů, patří mezi rozsáhle studovanou a využívanou skupinu sloučenin. Díky jejich flexibilitě a možnosti cíleně ovlivňovat jejich reaktivitu změnou ligandů, polárních skupin na centrálním atomu či koordinačním okolí, našly tetrylény rozsáhle využití jako dvou, čtyř či šestielektronové donory pro přechodné kovy a tyto komplexy se ukázaly v některých případech jako vhodné katalyzátory široké škály organických reakcí, kdy byly schopny konkurovat doposud používaným katalyzátorům na bázi pouze přechodných kovů. Slouží tedy i jak  $\pi$  kyseliny, tak Lewisovy báze díky svému volnému elektronovému páru. Zatímco ve velké části případů se doposud jedná o silylény, tato disertační práce se zaměřuje na reaktivitu a využití germylénů typu  $N \rightarrow L^1Ge$  a  $N \rightarrow L^2Ge \leftarrow N$  stabilizovanými ve svém nízkém oxidačním stavu intramolekulární koordinací donorového atomu N. V případě ligandu  $L^1$  se jedná o aminový dusík, v případě ligandu  $L^2$  o 2 iminové dusíky. Tato změna v koordinačním okolí byla důsledkem poměrně výrazně odlišné reaktivity germylénů typu  $L^1(X)Ge$  a  $L^2(X)Ge$  ( $X = Cl, OR$ ) ( $R = tBu, Et, Me$ ). Germylény prvního typu byly využity jako dobré  $\sigma$  donory pro přechodné i nepřechodné kovy, kdy byl izolován i jeden z prvních komplexů koordinující těžší atom 13. skupiny  $[L^1(Cl)Ge \rightarrow GaCl_3]$  (**4**). Síla vazby Ge-O u připraveného alkoxidu  $L^1(tBuO)Ge$  (**11**) byla příliš pevná pro inserce násobných vazeb, ale přesto byla alkoholózou syntetizována série fenoxidů. Jeden z těchto komplexů  $L^1(2-PPh_2-C_6H_4O)Ge$  (**14**) pak sloužil i jako vhodný čtyřelektronový donor pro nepřechodné i přechodné kovy, kdy byly připraveny komplexy koordinující  $BH_3$  (**16**) a  $[W(CO)_4]$  (**17**).

V neposlední řadě bylo zjištěno, že sloučeniny  $[[K(THF)_2\{L^1(H)(tBuO)Ge \rightarrow BH_3\}]_2$  (**9**) a  $[K(THF)_2\{L^1(H)(CH_3CH_2C(CH_3)_2O)Ge \rightarrow BH_3\}]_2$  (**10**) interagují s násobnou aldehydickou funkční skupinou za vzniku výchozího hydridu germanatého  $[L^1(H)Ge \rightarrow BH_3]$  (**5**), což podnítilo jeho využití jako katalyzátoru esterifikací řady substituovaných i heterocyklických aldehydů.

Oproti tomu,  $\sigma$  donorové vlastnosti germylénů typu  $L^2(X)Ge$  byly značně oslabeny koordinací dvou iminových atomů do prázdného  $\pi$  orbitalu centrálního atomu a bylo jen obtížně možné izolovat komplexy přechodných a nepřechodných kovů. Tento rozdíl byl také podstatný pro oslabení vazby Ge-O ve sloučeninách  $L^2(RO)Ge$  ( $R = tBu, Et, Me$ ), což umožnilo nejen přípravu řady alkoxidů a fenoxidů germanatých, ale také inserci  $PhNCO$  do zmíněné polární vazby za vzniku příslušných amidů typu  $L^2[PhN(COOR)]Ge$  ( $R = tBu$  (**21**),  $Et$  (**22**),  $Me$  (**23**)).

## 9. Publikační činnost

Publikace související s PhD prací.

1. **D. Vítek**, R. Jambor, A. Růžička, L. Vermeersch, L. Dostál, J. Turek. Reactivity of a N-coordinated germylene-borane complex: from Ge→B to Ge→Ga coordination. *Chem. – Eur. J.*, **2022**, 28. DOI: 10.1002/chem.202202639.

2. **D. Vítek**, J. Tydlitát, L. Dostál, M. Erben, Z. Růžičková, J. Vinklárek, R. Jambor. C,N-Chelated Organogermanium(II) Hydride as Catalyst for Esterification of Aldehydes. *Submitted*.

3. **D. Vítek**, R. Jambor, A. Růžička, L. Dostál. Synthesis of functionalized heteroleptic germylene alkoxides. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2023**, 26. DOI: 10.1002/ejic.202200678.

Publikace nesouvisející s výsledky PhD práce.

1. **D. Vítek**, R. Jambor, L. Dostál, T. Mikýsek. N→Ge coordinated germylenes as ligands for monomeric Cu complexes. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2021**, 3301-3304. DOI: 10.1002/ejic.202100523.

### 9.1 Přednášky a postery na konferencích

Dominik Vítek, Roman Jambor, Aleš Růžička, Jiří Tydlitát, REACTIVITY OF N-COORDINATED ORGANOGERMANIUM HYDRIDE, 52nd Symposium on Catalysis, Prague, November 8-9, 2021, Op 1, ISBN 978-80-87351-58-1

Dominik Vítek, Roman Jambor, Aleš Růžička, Jiří Tydlitát, REACTIVITY OF N-COORDINATED ORGANOGERMANIUM HYDRIDE, 29th International Conference on Organometallic Chemistry, Prague, July 17–22, 2022, str. 34, ISBN: 978-80-7560-420-0

Dominik Vítek, Roman Jambor, Aleš Růžička, REACTIVITY OF GERMANIUM ALKOXIDES WITH MULTIPLE BOND SYSTEMS, 6<sup>th</sup> EuChemS Inorganic Chemistry Conference, Vienna, September 3-7, 2023, str. 285, ISBN 978-3-9504809-5-5.

### 9.2 Zahraniční stáž

Květen 2023 – Vrije Universiteit Brussel, Quantum Chemical Tools for Theoretical Analysis of Organo-metallic Compounds.

## 10. Seznam literatury

1. P. Power. *Chem. Rev.*, **1999**, 99, 3463-3504. DOI: 10.1021/cr9408989.
2. Y. Mizuhata, T. Sasamori, N. Tokitoh. *Chem. Rev.*, **2009**, 110, 3479-3507. DOI: 10.1021/cr900294f.
3. G. Linti, H. Schnöckel. *Coord. Chem. Rev.*, **2000**, 206-207, 285-319. DOI: 10.1016/S0010-8545(00)00339-8.
4. P. Power. *Chem. Rev.*, **2003**, 103, 789-809. DOI: 10.1021/cr020406p.
5. F. Breher. *Coord. Chem. Rev.*, **2007**, 251, 1007-1043. DOI: 10.1016/j.ccr.2006.09.007.
6. K. V. Arsenyeva, A. V. Piskunov. *J. Struct. Chem.*, **2023**, 64, 1-45. DOI: 10.1134/S0022476623010018.
7. A. J. Arduengo, R. L. Harlow. *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 361-363. DOI: 10.1021/ja00001a054.
8. G. D. Frey, V. Lavallo, B. Donnadiu, W. W. Schoeller, G. Bertrand. *Science*, **2007**, 316, 439-441. DOI: 10.1126/science.1141474.
9. V. Lavallo, J. Mafhouz, Y. Canac, B. Donnadiu, W. W. Schoeller, G. Bertrand. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 8670-8671. DOI: 10.1021/ja047503f.
10. V. Lavallo, Y. Canac, B. Donnadiu, W. W. Schoeller, G. Bertrand. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45, 3488-3491. DOI: 10.1002/anie.200600987.
11. H. Wynberg. *Chem. Rev.*, **1991**, 2, 769-775. DOI: 10.1016/B978-0-08-052349-1.00048-2.
12. R. S. Ghadwal, R. Azhakar, H. W. Roesky. *Acc. Chem. Res.*, **2013**, 46, 444-456. DOI: 10.1021/ar300196u.
13. V. I. Kulishov, N. G. Bokii, Y. T. Struchkov, O. M. Nefedov, S. P. Kolesnikov, B. L. Perl'mutter. *J. Struct. Chem.*, **1970**, 11, 61-64. DOI: 10.1007/BF00743908.
14. X. Tian, T. Pape, N. W. Mitzel. *Heteroat. Chem.*, **2005**, 16, 361-363. DOI: 10.1002/hc.20105.
15. a) V. Y. Lee, A. Sekiguchi. *Wiley & Sons*, **2010**, ch. 4, 139-197. DOI: 10.1002/9780470669266.ch4; b) V. Y. Lee, A. Sekiguchi. *Wiley & Sons*, **2010**, ch. 5, 199-334. DOI: 10.1002/9780470669266.ch5.

16. a) H. Tomioka, J. Nakajima, H. Mizuno, E. Iiba, K. Hirai. *Can. J. Chem.*, **1999**, 77, 1066-1076. DOI: 10.1139/v99-092; b) E. Iiba, K. Hirai, H. Tomioka, Y. Yoshioka. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 14308-14309. DOI: 10.1021/ja027794x.
17. K. Balasubramanian. *J. Chem. Phys.*, **1988**, 89, 5731-5738. DOI: 10.1063/1.455583.
18. A. Sekiguchi, T. Tanaka, M. Ichinohe, K. Akiyama, S. Tero-Kubota. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 4962-4963. DOI: 10.1021/ja020929e.
19. C. Boehme, G. Frenking. *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 2039-2046. DOI: 10.1021/ja9527075.
20. a) P. J. Davidson, D. H. Harris, M. F. Lappert. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1976**, 2268-2274. DOI: 10.1039/DT9760002268; b) D. E. Goldberg, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, K. M. Thomas, A. J. Thorne, T. Fjeldberg, A. Haaland, B. E. R. Schilling. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1986**, 2387-2394. DOI: 10.1039/DT9860002387; c) P. J. Davidson, M. F. Lappert. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1973**, 317. DOI: 10.1039/C3973000317A; d) D. H. Harris, M. F. Lappert. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1974**, 895-896. DOI: 10.1039/C39740000895.
21. a) O. Kühn, P. Lönnecke, J. Heinicke. *Polyhedron*, **2001**, 20, 2215-2222. DOI: 10.1016/S0277-5387(01)00821-X; b) J. Heinicke, A. Oprea. *Heteroat. Chem.*, **1998**, 9, 439-444. DOI: 10.1002/(SICI)1098-1071(1998)9:4<439::AID-HC13>3.0.CO;2-S; c) J. Heinicke, A. Oprea, M. K. Kindermann, T. Karpati, L. Nyulászi, T. Veszprémi. *Chem. Eur. J.*, **1998**, 4, 541-545. DOI: 10.1002/(SICI)1521-3765(19980310)4:3<541::AID-CHEM541>3.0.CO;2-%23.
22. a) F. E. Hahn, L. Wittenbecher, R. Boese, D. Bläser. *Chem. Eur. J.*, **1995**, 5, 1931-1935. DOI: 10.1002/(SICI)1521-3765(19990604)5:6<1931::AID-CHEM1931>3.0.CO;2-M; b) B. Gehrhus, M. F. Lappert, J. Heinicke, R. Boese, D. Bläser. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**, 1931-1932. DOI: 10.1039/C39950001931; c) L. A. Leites, S. S. Bukalov, R. R. Aysin, A. V. Piskunov, M. G. Chegerev, V. K. Cherkasov, A. V. Zabula, R. West. *Organomet.*, **2015**, 34, 2278-2286. DOI: 10.1021/om501054t; d) F. E. Hahn, D. Heitmann, T. Pape. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2008**, 2008, 1039-1041. DOI: 10.1002/ejic.200701260.
23. C. Boehme, G. Frenking. *Organomet.*, **1998**, 17, 5801-5809. DOI: 10.1021/om980394r.
24. J. A. Cabeza, P. García-Álvarez, C. J. Laglera-Gándara. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2020**, 2020, 784-795. DOI: 10.1002/ejic.201901248.

25. J. A. Cabeza, P. García-Álvarez, D. Polo. *Inorg. Chem.*, **2012**, 51, 2569-2576. DOI: 10.1021/ic202532u.
26. J. A. Cabeza, J. M. Fernández-Colinas, P. García-Álvarez, D. Polo. *Inorg. Chem.*, **2012**, 51, 3896-3903. DOI: 10.1021/ic3001575.
27. J. A. Cabeza, P. García-Álvarez, E. Pérez-Carreño, D. Polo. *Chem. Eur. J.*, **2014**, 20, 8654-8663. DOI: 10.1002/chem.201402295.
28. K. M. Krebs, S. Freitag, H. Schubert, B. Gerke, R. Pöttgen, L. Wesemann. *Chem. Eur. J.*, **2015**, 21, 12, 4628-4638. DOI: 10.1002/chem.201406486.
29. R. Jambor, J. Turek, Z. Růžičková, L. Dostál, M. Aman. *Organomet.*, **2022**, 41, 2327-2341. DOI: 10.1021/acs.organomet.2c00293.
30. M.-P. Luecke, D. Porwal, A. Kostenko, Y-P. Zhou, S. Yao, M. Keck, C. Limberg, M. Oestreich, M. Driess. *Dalton Trans.*, **2017**, 46, 16412-16418. DOI: 10.1039/C7DT03301J.
31. F. E. Hahn, L. Wittenbecher, D. L. Van, A. V. Zabula. *Inorg. Chem.*, **2007**, 46, 7662-7667. DOI: 10.1021/ic701064z.
32. D. Matioszek, T-G. Kocsor, A. Castel, G. Nemes, J. Escudié, N. Saffon. *Chem. Commun.*, **2012**, 48, 3629-3631. DOI: 10.1039/C2CC17551G.
33. S. Bestgen, N. H. Rees, J. M. Goicoechea. *Organomet.*, **2018**, 37, 4147-4155. DOI: 10.1021/acs.organomet.8b00698.
34. T. Watanabe, Y. Kasai, H. Tobita. *Chem. Eur. J.*, **2019**, 25, 13491-13495. DOI: 10.1002/chem.201903069.
35. J. A. Cabeza, I. Fernández, J. M. Fernández-Colinas, P. García-Álvarez, C. J. Laglera-Gándara. *Chem. Eur. J.*, **2019**, 25, 12423-12430. DOI: 10.1002/chem.201902784.
36. J. A. Cabeza, I. Fernández, P. García-Álvarez, C. J. Laglera-Gándara. *Dalton Trans.*, **2019**, 48, 13273-13280. DOI: 10.1039/C9DT03045J.
37. L. Álvarez-Rodríguez, J. Brugos, J. A. Cabeza, P. García-Álvarez, E. Pérez-Carreño, D. Polo. *Chem Commun.*, **2017**, 53, 893-896. DOI: 10.1039/C6CC09283G.
38. J. Zhang, B. J. Foley, B. Bhuvanesh, J. Zhou, D. E. Janzen, M. T. Whited, O. V. Ozerov. *Organomet.*, **2018**, 37, 21, 3956-3962. DOI: 10.1021/acs.organomet.8b00594.
39. M. T. Whited, J. Zhang, S. Ma, B. D. Nguyen, D. E. Janzen. *Dalton Trans.*, **2017**, 46, 14757-14761. DOI: 10.1039/C7DT03659K.
40. H. Handwerker, M. Paul, Janet Blümel, C. Zybilla. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1993**, 32, 1313-1315. DOI: 10.1002/anie.199313131.

41. a) Y. Cabon, H. Kleijn, M. A. Siegler, A. L. Spek, R. J. M. K. Gebbink, B.-J. Deelman. *Dalt. Trans.*, **2010**, 39, 2423-2427. DOI: 10.1039/B924783C; b) S. Warsink, E. J. Derrah, C. A. Boon, Y. Cabon, J. M. Jeroen, M. de Pater, M. Lutz, R. J. M. K. Gebbink, B.-J. Deelman. *Chem. Eur. J.*, **2014**, 21, 1765-1779. DOI: 10.1002/chem.201404071.
42. H. Ren, Y-P. Zhou, Y. Bai, C. Cui, M. Driess. *Chem. Eur. J.*, **2017**, 23, 5663-5667. DOI: 10.1002/chem.201605937.
43. Y. Bai, J. Zhang, C. Cui. *Chem. Comm.*, **2018**, 54, 8124-8127. DOI: 10.1039/C8CC03734E.
44. X. Qi, T. Zheng, J. Zhou, Y. Dong, X. Zuo, X. Li, H. Sun, O. Fuhr, D. Fenske. *Organomet.*, **2019**, 38, 268-277. DOI: 10.1021/acs.organomet.8b00700.
45. A. N. Paesch, A-N. Kreyenschmidt, R. Herbst-Irmer, D. Stalke. *Inorg. Chem.*, **2019**, 58, 7000-7009. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.9b00629.
46. J. Cabeza, P. García-Álvarez, L. González-Álvares. *Chem. Comm.*, **2017**, 53, 10275-10278. DOI: 10.1039/C7CC04832G.
47. G. Tan, S. Enthaler, S. Inoue, B. Blom, M. Driess. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, 54, 2214-2218. DOI: 10.1002/anie.201409739.
48. W. Wang, S. Inoue, S. Enthaler, M. Driess. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, 51, 6167-6171. DOI: 10.1002/anie.201202175.
49. M. Schmidt, B. Blom, T. Szilvási, R. Schomäcker, M. Driess. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2017**, 2017, 1284-1291. DOI: 10.1002/ejic.201700148.
50. C. I. Someya, M. Haberberger, W. Wang, S. Enthaler, S. Inoue. *Chem. Lett.*, **2013**, 42, 286-288. DOI: 10.1246/cl.2013.286.
51. Y. Wang, A. Kostenko, S. Yao, M. Driess. *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, 139, 13499-13506. DOI: 10.1021/jacs.7b07167.
52. Z. Mo, A. Kostenko, Y-P. Zhou, S. Yao, M. Driess. *Chem. Eur. J.*, **2018**, 24, 14608-14612. DOI: 10.1002/chem.201803089.
53. A. Brück, D. Gallego, W. Wang, E. Irran, M. Driess, J. F. Hartwig. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, 51, 11478-11482. DOI: 10.1002/anie.201205570.
54. D. Gallego, A. Brück, E. Irran, F. Meier, M. Kaupp, M. Driess, J. F. Hartwig. *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135, 15617-15626. DOI: 10.1021/ja408137t.
55. Y.-P. Zhou, Z. Mo, M.-P. Luecke, M. Driess. *Chem. Eur. J.*, **2018**, 24, 4780-4784. DOI: 10.1002/chem.201705745.

56. T. T. Metsänen, D. Gallego, T. Szilvási, M. Driess, M. Oestreich. *Chem. Sci.*, **2015**, 6, 7143-7149. DOI: 10.1039/C5SC02855H.
57. D. Víték. Syntéza komplexů mědi obsahujících ligand LGeCl. Online, diplomová práce. *Univerzita Pardubice*, **2020**. Dostupné z: <https://hdl.handle.net/10195/76658>.
58. M. Novák, M. Bouška, L. Dostál, A. Růžička, A. Hoffmann, S. Herres-Pawlis, R. Jambor. *Chem. Eur. J.*, **2015**, 21, 7820-7829. DOI: 10.1002/chem.201500695.
59. J. Tremmel, J. Tydlitát, L. Dostál, A. Růžička, X. Deraet, J. Turek, R. Jambor. *Chem. Eur. J.*, **2020**, 26, 6070-6075. DOI: 10.1002/chem.202000970.
60. P. Jutzi, S. Keitemeyer, B. Neumann. H.-G. Stammler. *Organomet.*, **1999**, 18, 4778-4784. DOI: 10.1021/om990557r.
61. W. J. Hoogervorst, C. J. Elsevier, M. Lutz, A. L. Spek. *Organomet.*, **2001**, 20, 4437-4440. DOI: 10.1021/om010447w.
62. S.-P. Chia, H.-X. Yeong, C.-W. So. *Inorg. Chem.*, **2012**, 51, 1002-1010. DOI: 10.1021/ic202138t.
63. D. Víték, L. Dostál, A. Růžička, T. Mikýšek, R. Jambor. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2021**, 32, 3301-3304. DOI: 10.1002/ejic.202100523.
64. M. Aman, L. Dostál, Z. Růžičková, R. Jambor, J. Beckmann, S. Mebs. *Organomet.*, **2019**, 38, 816-828. DOI: 10.1021/acs.organomet.8b00816.
65. a) S. Freitag, J. Henning, H. Schubert, L. Wesemann. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, 52, 5640-5643. DOI: 10.1002/anie.201301153; b) S. Freitag, K. M. Krebs, J. Henning, J. Hirdler, H. Schubert, L. Wesemann. *Organomet.*, **2013**, 32, 6785-6791. DOI: 10.1021/om400736e; c) J. Schneider, K. M. Krebs, S. Freitag, K. Eichele, H. Schubert, L. Wesemann. *Chem. Eur. J.*, **2016**, 22, 9812-9826. DOI: 10.1002/chem.201601224.
66. a) P. Pyykkö, M. Atsumi. *Chem. Eur. J.*, **2009**, 15, 186-197. DOI: 10.1002/chem.200800987; b) P. Pyykkö, M. Atsumi. *Chem. Eur. J.*, **2009**, 15, 12770-12779. DOI: 10.1002/chem.200901472.
67. M. M. D. Roy, S. Fujimori, M. J. Ferguson, R. McDonald, N. Tokitoh, E. Rivard. *Chem. Eur. J.*, **2018**, 24, 14392-14399. DOI: 10.1002/chem.201802958.
68. a) J. M. Garcia, E. Ocando-Mavarez, T. Kato, D. S. Coll, A. Briceno, N. Saffon-Merceron, A. Baceiredo. *Inorg. Chem.*, **2012**, 51, 8187-8193. DOI: 10.1021/ic300600c; b) J. Brugos, J. A. Cabeza, P. García-Álvarez, E. Pérez-Carreño. *Organomet.*, **2018**, 37, 1507-1514. DOI: 10.1021/acs.organomet.8b00171; c) K. M. Krebs, D. Hanselmann, H. Schubert, K. Wurst, M. Scheele, L. Wesemann. *J. Am.*

- Chem. Soc.*, **2019**, 141, 3424-3429. DOI: 10.1021/jacs.8b13645; d) J. Berthe, J. M. Garcia, E. Ocando, T. Kato, N. Saffon-Merceron, A.D. Cózar, F. P. Cossío, A. Baceiredo. *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 15930-15933. DOI: 10.1021/ja2073577; e) P. M. Keil, T. Szilvási, T. J. Hadlington. *Chem. Sci.*, **2021**, 12, 5582-5590. DOI: 10.1039/D1SC00450F.
69. A. Caise, L. P. Griffin, A. Heilmann, C. McManus, J. Campos, S. Aldridge. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2021**, 60, 15606-15612. DOI: 10.1002/anie.202104643.
70. J. Li, Ch. Schenk, C. Goedecke, G. Frenking, C. Jones. *Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 18622-18625. DOI: 10.1021/ja209215a.
71. W.-P. Leung, W.-K. Chiu, T. C. W. Mak. *Organomet.*, **2014**, 33, 225-230. DOI: 10.1021/om4009839.
72. S. S. Sen, D. Kratzert, D. Stern, H. W. Roesky, D. Stalke. *Inorg. Chem.*, **2010**, 49, 5786-5788. DOI: 10.1021/ic100501e.
73. S. Phara, S. Karak, M. Pait, K. V. Raj, K. Vanka, S. S. Sen. *Organomet.*, **2018**, 37, 1206-1213. DOI: 10.1021/acs.organomet.8b00093.
74. Y. Xiong, S. Yao, M. Karni, A. Kostenko, A. Burchert, Y. Apeloig, M. Driess. *Chem. Sci.*, **2016**, 7, 5462-5469. DOI: 10.1039/C6SC01839D.
75. R. K. Kottalanka, S. Anga, K. Naktode, P. Laskar, H. P. Nayek, T. K. Panda. *Organomet.*, **2013**, 32, 4473-4482. DOI: 10.1021/om400121d.
76. K. Izod, J. M. Watson, W. Clegg, R. W. Harrington. *Dalton Trans.*, **2011**, 40, 11712-11718. DOI: 10.1039/C1DT11368B.
77. Y. Ding, H. Hao, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt. *Organomet.*, **2001**, 20, 4806-4811. DOI: 10.1021/om010358j.
78. a) J. Brzeski, M. Czaplá, P. Skurski. *Chem. Phys. Lett.*, **2021**, 770, 1-7. DOI: 10.1016/j.cplett.2021.138445; b) R. Oketani, H. Takahashi, M. Hoquante, C. Brandel, P. Cardinael, G. Coquerel. *J. Mol. Struct.*, **2019**, 1184, 36-40. DOI: 10.1016/j.molstruc.2019.01.093ff.ffhal-02081050f; c) Y. Matsumoto, J.-I. Iwamoto, K. Honma. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2012**, 14, 12938-12947. DOI: 10.1039/C2CP41564J; d) P. Drozdowski, H. Zaslona, M. Kubiak. *Vib. Spectrosc.*, **2009**, 50, 185-192. DOI: 10.1016/j.vibspec.2008.10.007; e) A. Doi, N. Mikami. *J. Chem. Phys.*, **2008**, 129, 154308. DOI: 10.1063/1.2988494.
79. a) J. A. Cabeza, P. García-Álvarez, C. J. Laglera-Gándara, E. A. Pérez-Carreño. *Chem. Commun.*, **2020**, 56, 14095-14097. DOI: 10.1039/D0CC06614A; b) J. A.

- Cabeza, I. Fernandez, P. García-Álvarez, R. García-Soriano, C. J. Laglera-Gándara, R. Toral. *Dalton. Trans.*, **2021**, 50, 16122-16132. DOI: 10.1039/D1DT02967C.
80. L. Ferro, P. B. Hitchcock, M. P. Coles, J. R. Fulton. *Inorg. Chem.*, **2012**, 51, 1544-1551. DOI: 10.1021/ic201841m.
81. R. K. Siwatch, S. Nagendran. *Organomet.*, **2012**, 31, 3389-3394. DOI: 10.1021/om300173s.
82. E. C. Y. Tam, N. C. Johnstone, L. Ferro, P. B. Hitchcock, J. R. Fulton. *Inorg. Chem.*, **2009**, 48, 8971-8976. DOI: 10.1021/ic900134f.
83. a) R. J. Abraham, M. Mobli. *Magn. Reson. Chem.*, **2007**, 45, 865-877. DOI: 10.1002/mrc.2060; b) M. Gerhards, C. Unterberg. *Appl. Phys. A Mater. Sci., Process.* **2001**, 72, 273-279. DOI: 10.1007/s003390100765; c) T. Glowiak, I. Majerz, L. Sobczyk, B. Brzezinski, G. Woljciechowski, E. Grech. *J. Mol. Struct.*, **2000**, 526, 177-184. DOI: 10.1016/S0022-2860(00)00451-8; d) B. Brzezinski, H. Maciejewska, G. Zundel. *J. Phys. Chem.*, **1992**, 96, 6564-6565. DOI: 10.1021/j100195a012.
84. R. A. Nyquist, B. Belliveau. *Academic Press*, **2001**, 2, 65-83. DOI: 10.5860/choice.39-0947.
85. a) T. Sasamori, T. Sasaki, N. Takeda, N. Tokitoh. *Organomet.*, **2005**, 24, 612-618. DOI: 10.1021/om049216q; b) X. Wang, Ch. Ni, Z. Zhu, J. C. Fettinger, P. P. Power. *Inorg. Chem.*, **2009**, 48, 2464-2470. DOI: 10.1021/ic801713v; c) M. K. Sharma, F. Ebeler, T. Glodde, B. Neumann, H.-G. Stammler, R. S. Ghadwal. *J. Am. Chem. Soc.*, **2021**, 143, 121-125. DOI: 10.1021/jacs.0c11828.
86. a) C. S. Weinert, P. E. Fanwick, I. P. Rothwell. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, 15, 2948-2950. DOI: 10.1039/B204299A; b) A. E. Wetherby Jr., L. R. Goeller, A. G. DiPasquale, A. L. Rheingold, C. S. Weinert. *Inorg. Chem.*, **2008**, 47, 2162-2170. DOI: 10.1021/ic7016984.

## 11. Přílohy

- 1) **D. Víték**, R. Jambor, A. Růžička, L. Vermeersch, L. Dostál, J. Turek. Reactivity of a N-coordinated germylene-borane complex: from Ge→B to Ge→Ga coordination. *Chem. – Eur. J.*, **2022**, 28. DOI: 10.1002/chem.202202639.
- 2) **D. Víték**, J. Tydlitát, L. Dostál, M. Erben, Z. Růžičková, J. Vinklárek, R. Jambor. C,N-Chelated Organogermanium(II) Hydride as Catalyst for Esterification of Aldehydes. *Submitted*.
- 3) **D. Víték**, R. Jambor, A. Růžička, L. Dostál. Synthesis of functionalized heteroleptic germylene alkoxides. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2023**, 26. DOI: 10.1002/ejic.202200678.