

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ
KATEDRA OBECNÉ A ANORGANICKÉ CHEMIE

Studium koordinačních schopností 2,2'-dipyridylamidu a jeho derivátů v chemii
těžších tetrylenů.

Diplomová práce

2020

AUTOR: Bc. Jan Zechovský

VEDOUCÍ PRÁCE: doc. Ing. Libor Dostál, Ph.D.

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

Coordination properties of 2,2'-dipyridylamide and its derivatives in the
chemistry of heavier tetrylenes.

Master Thesis

2020

AUTHOR: Bc. Jan Zechovský

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

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2019/2020

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Bc. Jan Zechovský**
Osobní číslo: **C18568**
Studijní program: **N1407 Chemie**
Studijní obor: **Anorganická a bioanorganická chemie**
Téma práce: **Studium koordinačních schopností 2, 2'-dipyridylamidu
a jeho derivátů v chemii těžších tetrylenů**
Zadávací katedra: **Katedra obecné a anorganické chemie**

Zásady pro vypracování

1. Literární rešerše zaměřená na dosud popsanou koordinační chemii 2, 2'-dipyridylamidu v chemii p-prvků.
2. Syntéza nových derivátů 2, 2'-dipyridylamidu obsahující jako centrální atom germanium nebo cín v oxidačním stavu +II.
3. Charakterizace připravených sloučenin pomocí multinukleární NMR a rentgenové difrakční analýzy.
4. Diskuze a popis struktury připravených sloučenin s ohledem na získaná experimentální data.

Rozsah pracovní zprávy:

Rozsah grafických prací:

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná**

Seznam doporučené literatury:

Dle pokynů vedoucího práce.

Vedoucí diplomové práce:

doc. Ing. Libor Dostál, Ph.D.

Katedra obecné a anorganické chemie

Datum zadání diplomové práce: **28. února 2020**

Termín odevzdání diplomové práce: **7. května 2020**



prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

L.S.



prof. Ing. Zdeněk Černošek, CSc.
vedoucí katedry

Prohlašuji:

Tuto práci 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 7. 5. 2020

Bc. Jan Zechovský

Na tomto místě bych rád poděkoval mému vedoucímu diplomové práce doc. Ing. Liboru Dostálovi Ph.D. za neúnavné a odborné vedení, trpělivost a čas, který mi věnoval po celou dobu práce. Rovněž musím poděkovat celému kolektivu našeho pracoviště za ochotu v průběhu práce. V neposlední řadě mé díky patří rodině a přítelkyni za neustálou podporu během studia. Dovoluji si také poděkovat Grantové agentuře České republiky (projekt 17-10377S).

ANOTACE

Diplomová práce je zaměřena na studium přípravy a koordinačních vlastností komplexních sloučenin nepřechodných prvků, zejména 14. skupiny, odvozených od 2,2'-dipyridylamidů (*dpa*) a jeho derivátů. Teoretická část obsahuje přehled dosud připravených sloučenin zahrnující výše uvedený ligand, a to jednak v jeho neutrální (*dpaH*), ale i deprotonované (amidické, *dpa*) formě. Experimentální část je pak již věnována konkrétní syntéze heteroleptických, homoleptických a átových komplexních sloučenin odvozených od těžších prvků 14. skupiny (Ge–Pb). Pro jejich přípravu byl použit kromě výchozího aminu *dpaH* ještě i jeho substituční derivát bis-(6-methyl-pyridin-2-yl)amin (*Me₂dpaH*). V rámci této práce bylo syntetizováno celkem 10 nových v literatuře nepopsaných komplexních sloučenin, které byly charakterizovány pomocí NMR spektroskopie a rentgenostrukturní analýzy. Tato studie prokázala, že reaktivita obou ligandů se poměrně zásadně a neočekávaně liší, přičemž se různí i struktury jednotlivých sloučenin.

KLÍČOVÁ SLOVA

Komplexní sloučeniny, 2,2'-dipyridylamid, chelatující ligandy, amidy, tetraeny, NMR spektroskopie, rentgenová difrakční analýza

ANNOTATION

This master thesis is focused on the investigation of the synthesis and coordination properties of main group metal complexes of 2,2'-dipyridylamide (*dpa*) and its derivatives. The theoretical part contains an overview of previously prepared compounds containing both the neutral form of the ligand (*dpaH*) as well as its deprotonated form (*i.e.* amide, *dpa*). The experimental part is then devoted to the synthesis of particular heteroleptic, homoleptic and ate complexes with heavier 14th Group elements (Ge–Pb). In addition to above mentioned amine (*dpaH*), its derivative, bis-(6-methyl-pyridin-2-yl)amine (*Me₂dpaH*), was used for their preparation. 10 new unpublished complexes were synthesized within this study and characterized by NMR spectroscopy and X-ray analysis. This study revealed that the reactivity of both ligands differs significantly. Similarly structures of the isolated complexes are different and depend on the ligand used.

KEYWORDS

Complexes, 2,2'-dipyridylamide, chelating ligands, amides, tetrahydropyridines, NMR spectroscopy, X-ray diffraction analysis

OBSAH

SEZNAM ZKRATEK A ZNAČEK	11
ÚVOD	12
1. TEORETICKÁ ČÁST	17
1.1. Bor	17
1.2. Hliník	21
1.3. Gallium	25
1.4. Indium	25
1.5. Thallium	27
1.6. Germanium	27
1.7. Olovo	28
1.8. Cíle a záměry diplomové práce	30
2. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	31
2.1. Použité chemikálie	31
2.1.1. Použité výchozí sloučeniny	31
2.1.2. Použitá rozpouštědla	31
2.2. Použité experimentální techniky	32
2.2.1. Bod tání	32
2.2.2. NMR spektroskopie	32
2.2.3. Rentgenostrukturní analýza	32
2.3. Příprava a charakterizace sloučenin	37
2.3.1. Příprava $[\text{GeCl}(\text{dpa})]$ (1)	37
2.3.2. Příprava $[\text{SnCl}(\text{dpa})_2]$ (2)	38
2.3.3. Příprava $[\text{Ge}(\text{dpa})_2]$ (3)	39
2.3.4. Příprava $[\text{Sn}(\text{dpa})_2]$ (4)	40
2.3.5. Příprava $[\text{Li}(\text{Me}_2\text{dpa})_4]$ (5)	42
2.3.6. Příprava $[\text{GeCl}(\text{Me}_2\text{dpa})]$ (6)	42
2.3.7. Příprava $[\text{Ge}(\text{Me}_2\text{dpa})_2]$ (7)	43
2.3.8. Příprava $[\text{Sn}(\text{Me}_2\text{dpa})_2]$ (8)	44
2.3.9. Příprava $\text{Li}[\text{Ge}(\text{Me}_2\text{dpa})_3]$ (9)	44
2.3.10. Příprava $\text{Li}[\text{Sn}(\text{Me}_2\text{dpa})_3]$ (10)	46
2.3.11. Příprava $\text{Li}[\text{Pb}(\text{Me}_2\text{dpa})_3]$ (11)	47

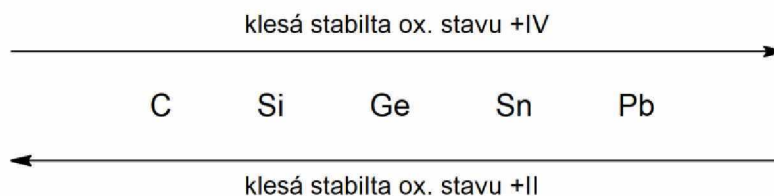
3. VÝSLEDKY A DISKUZE	48
3.1. Syntéza	48
3.2. Popis molekulových struktur studovaných sloučenin v tuhé fázi	54
3.3. Popis molekulových struktur studovaných sloučenin v roztoku	66
4. ZÁVĚR	75
5. POUŽITÁ LITERATURA	77

SEZNAM ZKRATEK A ZNAČEK

Ar	- aromatický substituent
Me	- methyl
Et	- ethyl
Ph	- fenyl
R	- alkyl/aryl
<i>n</i> Bu	- <i>n</i> -butyl
<i>n</i> BuLi	- <i>n</i> -butyllithium
<i>t</i> Bu	- <i>tert</i> -butyl
<i>i</i> Pr	- <i>iso</i> -propyl
py	- pyridyl
Dip	- 2,6-diisopropylfenyl
C ₆ F ₅	- pentafluorofenyl
Cp*	- 1,2,3,4,5-pentamethylcyklopentadienyl
Et ₂ O	- diethylether
THF	- tetrahydrofuran
DMSO	- dimethylsulfoxid
APT	- Attached Proton Test
COSY	- Correlation Spectroscopy
HSQC	- Heteronuclear Single Quantum Coherence
HMBC	- Heteronuclear Multiple Bond Correlation
EXSY	- Exchange Spectroscopy
$\Sigma_{\text{kov}}(\text{X-Y})$	- součet kovalentních poloměrů atomů X a Y pro jednoduchou vazbu
$\Sigma_{\text{kov}}(\text{X=Y})$	- součet kovalentních poloměrů atomů X a Y pro dvojnou vazbu

ÚVOD

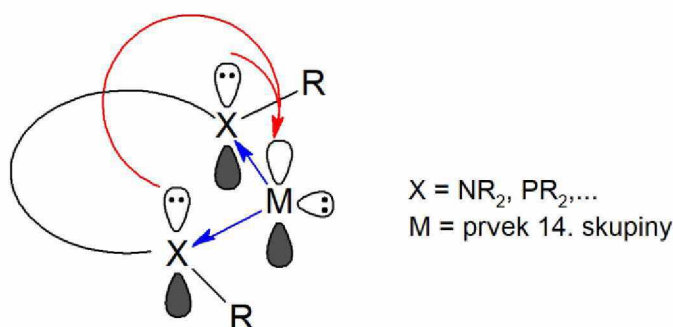
Chemie koordinačních nízkovalemtních sloučenin prvků 14. skupiny je v posledních letech poměrně hojně zkoumanou oblastí, a to zejména pro jejich potenciální využití v katalýze nebo při aktivaci malých molekul. Byť prvky pochází z jedné skupiny, jsou u nich patrné značné rozdíly v jejich chemickém chování především u nejtěžších zástupců. Jako dobrý příklad mohou sloužit jejich kovové vlastnosti. Uhlík se řadí díky svým vlastnostem mezi typické nekovy. Postupně lze pozorovat nárůst kovového charakteru u jeho těžších analogů (křemík a germanium mají vlastnosti polokovů, kdežto cín a olovo se řadí mezi kovy). Tyto prvky mají elektronovou konfiguraci valenční sféry $ns^2 np^2$ a těžší analoga počínaje germaniem mají mj. pod touto valenční sférou umístěné plně zaplněné orbitaly $(n - 1)d^{10}$. V případě, že tyto prvky použijí pro tvorbu vazby všechny 4 valenční elektrony, pak jejich atomy budou mít, pro tuto skupinu typický, oxidační stav +IV se stabilní elektronovou konfigurací elektronové „osmnáctky“ (tedy pro Ge, Sn a Pb). Pokud jsou ale k vazbě použity pouze elektrony formálně z np^2 orbitalu budou mít tyto atomy, v této skupině druhý nejběžnější, oxidační stav +II. Jedná se o stabilizaci na elektronovou „dvacítku“^[1], neboli konfiguraci inertního elektronového páru. Tento oxidační stav je preferován dle očekávání zejména u nejtěžších prvků skupiny. Stabilita oxidačních prvků napříč skupinou je znázorněna na **Obr. 1**. Zatímco u lehčích prvků dominuje oxidační stav +IV, u anorganických sloučenin olova lze tento stav považovat za poměrně nestabilní, jak lze dokumentovat silnými oxidačními účinky např. PbO_2 , o čemž svědčí jeho redoxní potenciál $E_{PbO_2/Pb^{2+}}^0 = 1,468 \text{ V}$.^[2] Naopak u oxidačního stavu +II lze sledovat opačný trend. Halogenidy germanaté až olovnaté jsou běžně dostupné chemikálie, zatímco sloučeniny dvoumocného křemíku a uhlíku (tzn. karbeny) byly dlouho dobu považovány pouze za reaktivní intermediáty.



Obr. 1: Formální stabilita oxidačních stavů prvků 14. skupiny.

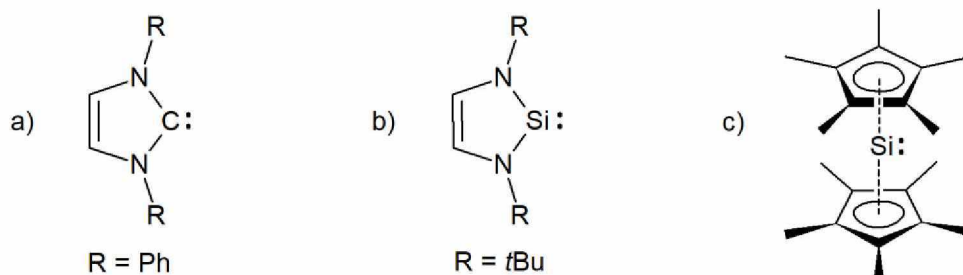
Právě stabilizace sloučenin těchto prvků v nízkém oxidačním stavu je v posledních letech stále důkladněji studována. Pro jejich stabilizaci se používá celá řada ligandů s různými koordinačními vlastnostmi, díky kterým se podařilo připravit relativně stabilní sloučeniny obsahující právě centrální atomy v oxidačním stavu +II (tzv. tetryleny) a to i u nejlehčích

zástupců skupiny. Dále lze vhodným zvolením ligandu optimalizovat jejich reaktivitu pro další aplikace. Obecná struktura tetrylenů může být lineární nebo lomená, nicméně většina z nich preferuje právě strukturu lomenou (**Obr. 2**). Centrální atom (CA) tedy využívá ke kovalentní vazbě dva elektrony a zbylé dva mohou být rozmístěny různými způsoby do zbylých orbitalů. Nejčastěji však tyto sloučeniny obsahují na CA volný elektronový pár ve formálně sp^2 hybridizovaném orbitalu (σ) a vakantní p-orbital (p_π), který je na něj kolmý. Mají tedy tzv. ambifilní charakter, přičemž se nabízí mnoho možností, jak tyto sloučeniny stabilizovat. Prvním důležitým faktorem stabilizace je induktivní a mezomerní efekt X-skupin. Nejvýhodnější pro lomené uspořádání jsou skupiny s $-I$ (σ -akceptory) a $+M$ efektem (π -donory). Nejčastějším zástupcem jsou logicky $-NR_2$, $-PR_2$ či halogenidy. Pozitivní vliv na stabilitu má přirozeně přítomnost stericky náročných substituentů, jejichž velikost významným způsobem ovlivňuje i reaktivitu a vlastnosti těchto tetrylenů. Dále se s výhodou používají chelatující ligandy, které ve své struktuře obsahují 2 nebo více donorových atomů a tvoří s centrálním atomem chelatový kruh. Kromě prostého chelatového efektu mohou zvyšovat stabilitu také případné aromatické vlastnosti vznikajícího kruhu.^[3]



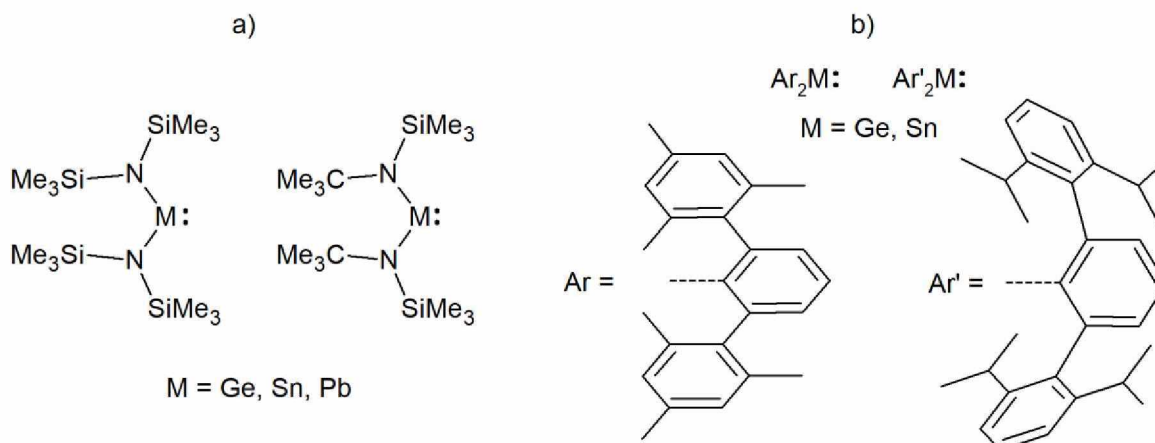
Obr. 2: Obecná struktura stabilizovaných tetrylenů s chelatujícími ligandy.

Díky těmto poznatkům se již podařilo připravit tetryleny od všech prvků 14. skupiny. V dnešní době je již známo velké množství izolovatelných karbenů, které nebylo možné dříve samostatně připravit a bylo na ně pohlíženo jako na rychle reagující meziprodukty v organických reakcích. Jednou z nejrozsáhlejších skupin jsou N-heterocyklické karbeny (tzv. NHC) obsahující dva π -donorové atomy vázané ke karbenovému uhlíku (**Obr. 3a**).^[3] Právě kombinace dvou atomů dusíku, které jsou navíc součástí chelatového cyklu, dodává těmto sloučeninám potřebnou stabilitu pro jejich izolaci, zcela v souladu s **Obr. 2**. Analogické sloučeniny byly připraveny i v případě silylenů^[4] (NHSi, **Obr. 3b**), ačkoliv první připravená stabilní sloučenina s Si^{+II} byla dekamethylsilikocen^[5] (**Obr. 3c**).



Obr. 3: Příklad struktury: a) karbenů, b) silylenů a c) dekamethylsilicenu.

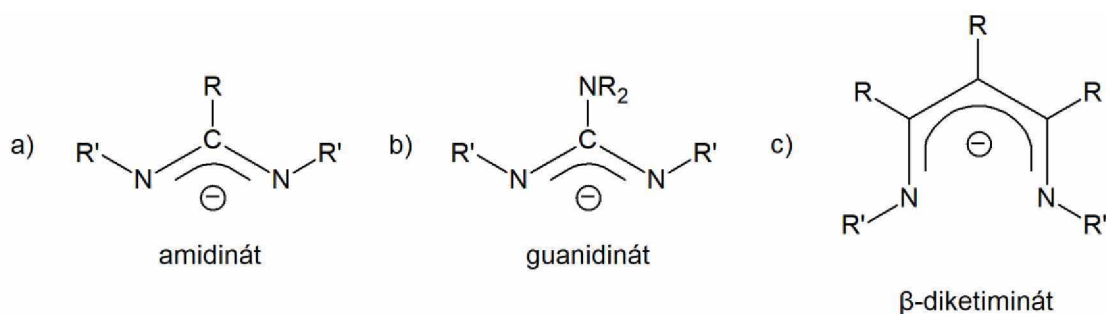
Kromě výše zmíněných karbenů a silylenů se podařilo ve 2. polovině 20. století připravit i mnoho sloučenin s těžšími analogy, které vykazují, dle očekávání (viz výše), vyšší stabilitu v oxidačním stavu +II. Pomocí stabilizace dialkylamidovými skupinami $-\text{NR}_2$ byly postupně připraveny první tetryleny s atomy Ge, Sn a Pb (**Obr. 4a**).^[6] Mimo jiné právě pomocí germolenů a stannolenů byly poprvé provedeny úspěšné aktivace malých molekul jako H_2 a NH_3 .^[7,8] Do té doby byly obdobné reakce zcela omezeny na komplexy přechodných kovů. Tyto germoleny a stannoleny byly ovšem stabilizovány pouze stericky objemnými substituenty (**Obr. 4b**) a neobsahovaly tudíž jiné heteroatomy. Jako první a zásadní příklad lze uvést reakci germylenu $\text{Ar}'_2\text{Ge}$ s vodíkem, kdy vznikala směs produktů, přičemž zcela neoddiskutovatelně docházelo k aktivaci molekuly H_2 .^[7]



Obr. 4: Přehled: a) prvních těžších tetrylenů, b) tetrylenů s objemnými substituenty schopných aktivace malých molekul.

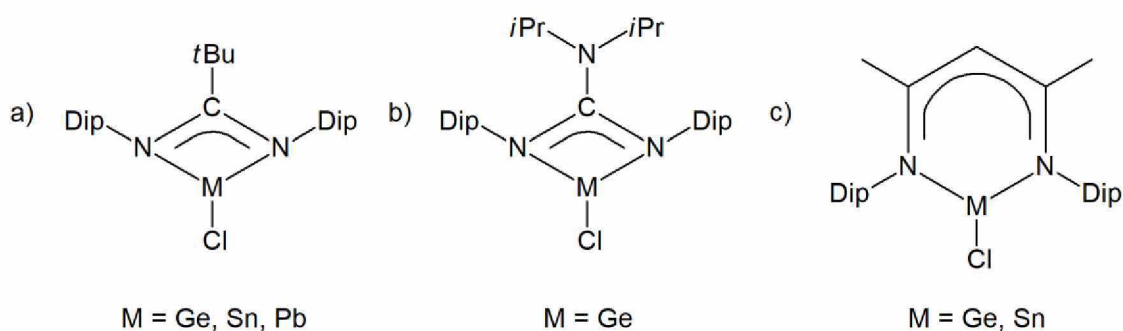
Od té doby se koordinační chemie těžších tetrylenů výrazně rozvinula a nyní je známo početné množství sloučenin, které pro koordinaci centrálních atomů využívají především $\text{N,N}'$ -chelatající bidentátní ligandy. Ty jsou z hlediska vazebných možností a jejich možného dalšího využití již dlouhou dobu objektem zájmu naší pracovní skupiny. Lze je dále rozdělit podle velikosti vzniklého chelatového kruhu (**Obr. 5**). Mezi populární ligandy tvořící

čtyřčlenný kruh patří monoanionické amidinát (Obr. 5a) nebo guanidinát (Obr. 5b). Jak názvy napovídají, jedná se o ligandy se záporným delokalizovaným nábojem po NCN skeletu. Stejně tak je tomu i v případě další velmi populární skupiny monoanionických ligandů, které tvoří šestičlenný kruh, nazývané β -diketiminát (Obr. 5c). Všechny výše zmíněné ligandy ochotně tvoří komplexní sloučeniny s celou řadou prvků periodické tabulky, mimo jiné tedy i s těžšími prvky 14. skupiny v oxidačním stavu +II.^[9]



Obr. 5: Přehled populárních N,N'-chelatuujících bidentátních ligandů.

Kromě stabilizujícího efektu dusíkových atomů (viz výše, Obr. 2) hrají důležitou roli při koordinaci tetrylenů také organické substituenty R a R'. Právě vhodným zvolením stericky náročných substituentů se podařilo izolovat různé typy sloučenin. Mezi ostatními hlavně chloro-tetryleny, v nichž má centrální atom koordinační číslo 3 (dále jen k. č.) (Obr. 6).^[9] Tyto sloučeniny byly poté využívány s úspěchem pro další studium.



Obr. 6: Vybrané heteroleptické tetryleny odvozené od a) amidinátů, b) guanidinátů a c) β -diketiminátů.^[9]

Jedna z dalších potenciálně zajímavých skupin ligandů by mohla být odvozena od 2,2'-dipyridylaminu (dále označován jako *dpaH*, přičemž jeho deprotonovaná forma je označována jako *dpa*), jehož strukturní motiv je podobný jako je tomu v případě dobře popsaných β -diketiminátů. Deprotonací této sloučeniny totiž opět vzniká monoanionická struktura se záporným nábojem formálně umístěným na můstkovém atomu dusíku (Schéma 1).

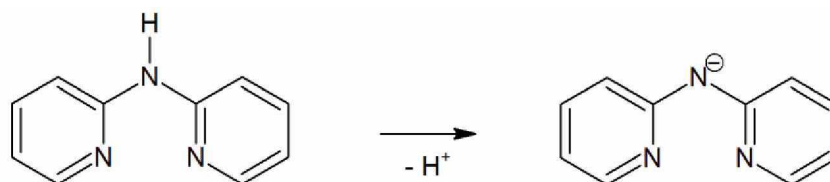
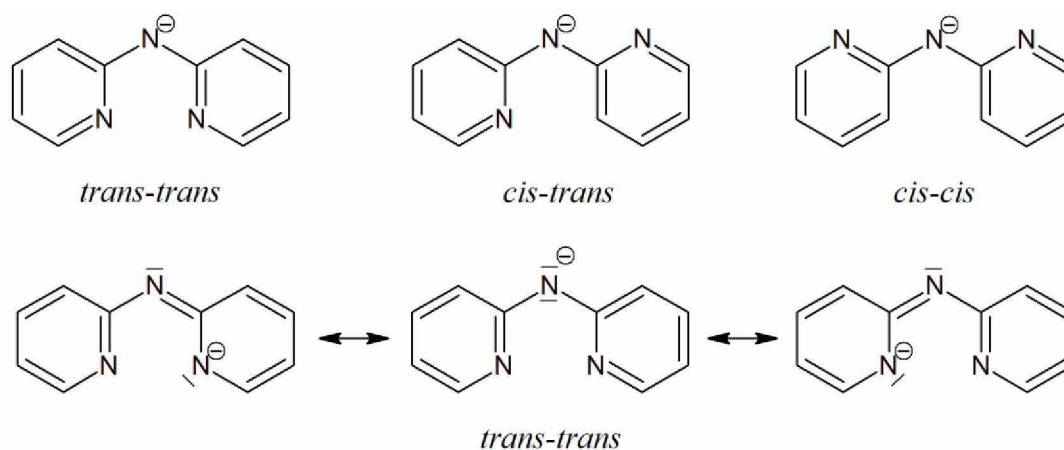


Schéma 1

Přítomnost aromatického systému okolních pyridinových skeletů také umožňuje delokalizaci tohoto náboje, kterou lze popsat mnoha rezonančními strukturami (**Obr. 7**). Kromě tohoto efektu má další vliv na koordinační mód tohoto ligandu rotace kolem vazby C(*ortho*)-N(můstkový). Z tohoto hlediska lze rozlišit 3 typy struktur*: *trans-trans*, *cis-trans* a *cis-cis* (**Obr. 7**).^[10] Poté se samozřejmě adekvátně liší i k. č. daného centrálního atomu.



Obr. 7: Strukturní typy *dpa* a rezonanční struktury pro *trans-trans* koordinační mód.^[10]

Ačkoliv tento ligand nabízí mnoho koordinačních módů, existuje překvapivě pouze velmi omezené množství komplexních sloučenin, ve kterých by jako centrální atomy figurovaly p-prvky. Vzhledem k zaměření této diplomové práce jsou následující kapitoly věnovány právě popisu dosud připravených sloučenin odvozených od p-prvků. Diskuze je zaměřena na prvky 13. a 14. skupiny, přičemž dle našich znalostí strukturně charakterizované komplexy s těžšími prvky 15. a 16. skupiny nejsou známy.

* Vzhledem k velkému počtu různých rezonančních struktur jsou v následujícím textu používány ty, které dle autora nejlépe popisují vazebné uspořádání v dané sloučenině. Dále se v literatuře objevují i označení využívající *syn* a *anti*, nicméně v rámci této práce je využíváno označení pomocí *cis* a *trans*.

1. TEORETICKÁ ČÁST

V následující části budou popsány jednotlivé sloučeniny p-prvků, které obsahují ve své struktuře výše uvedený *dpaH*, nebo jeho deprotonovanou formu *dpa*. V některých případech budou uvažovány i substituční deriváty. Pozornost bude věnována zejména kompletně charakterizovaným sloučeninám, u nichž byla struktura potvrzena i pomocí rentgenové strukturní analýzy. Z tohoto hlediska patří bezesporu k nejprostudovanějším komplexy odvozené od prvků 13. skupiny. V oxidačním stavu +III tyto látky disponují prázdným valenčním orbitalem, který mohou poskytnout volnému elektronovému páru (párům) atomů dusíků ve struktuře *dpaH*. Tímto způsobem dojde k vytvoření donor-akceptorové vazby, přičemž vznikají komplexy neutrální. Mimo jiné lze nalézt i takové komplexy, kde se zároveň vyskytuje donor-akceptorová vazba i vazba, na které se podílí deprotonovaný skelet. Níže jsou popsány odděleně komplexy dle centrálního atomu.

1.1. Bor

První popsaná sloučenina boru byla připravena transaminací *dpaH* s $B(NMe_2)_3$ za současného uvolnění $HNMe_2$ (Schéma 2). Ačkoliv původní předpoklad měl vést ke sloučenině **I**, tak chemický posun signálu v ^{11}B NMR spektru naznačoval vznik tetra-koordinovaného centrálního atomu, který odpovídá spíše sloučenině **II**. Krystaly vhodné pro další analýzu pomocí difrakčních technik se ovšem podařilo získat až po převedení sloučeniny **II** na odpovídající hydrochlorid **III** pomocí přídavku $CHCl_3$, který v přítomnosti silné báze poskytuje dle autorů molekulu HCl (za současného uvolnění dichlorokarbenu).^[11]

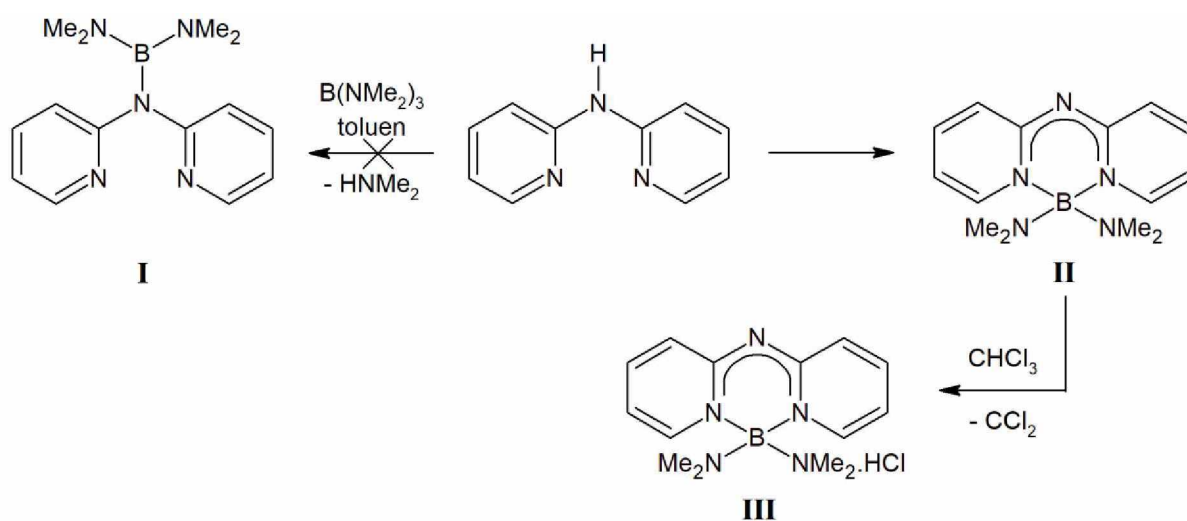


Schéma 2

Další studium reaktivity sloučeniny **II** ukázalo, že může sloužit i jako zdroj boroniového kationtu, tzn. kationtu s tri-koordinovaným centrálním atomem boru. Tento kationt bylo možné generovat reakcí sloučeniny **II** s jedním ekvivalentem AlCl_3 . Ze směsi vznikajících produktů se nakonec podařilo izolovat spiroheterocyklický kation $[\text{IV}][\text{AlCl}_4]_2$, který ve své struktuře obsahoval kromě dvou tetra-koordinovaných atomů boru právě také jeden tri-koordinovaný boroniový kationt (**Schéma 3**).^[11]

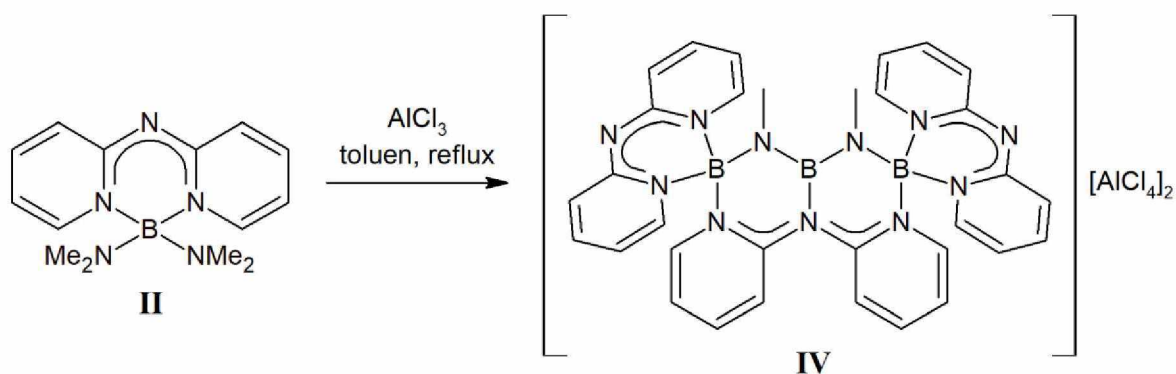


Schéma 3

Jedna z dalších známých látek je formálně představitelem frustrovaných Lewisových párů. Jedná se tedy o směs Lewisovy kyseliny a zásady, jejichž vzájemná interakce je většinou ze sterických důvodů bráněna. Tyto sloučeniny se vyznačují unikátní reaktivitou zejména v oblasti aktivace malých molekul.^[12] Jako Lewisova kyselina byl v tomto případě použit notoricky známý boran $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$. Po jeho přidání k jednomu ekvivalentu *dpa*H došlo k tvorbě aduktu **V** s jednou donor-akceptorovou vazbou na pyridylový dusík (**Schéma 4**). Při přidání dalšího ekvivalentu boranu $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ již nedochází ze sterických důvodů k další koordinaci a výsledná směs tak tvoří výše zmíněný frustrovaný Lewisův pár. Nicméně se ukázalo, že výsledná směs s H_2 (jako obvyklým substrátem) nereaguje pravděpodobně z důvodu snížené bazicity volného pyridylového atomu dusíku.^[13]

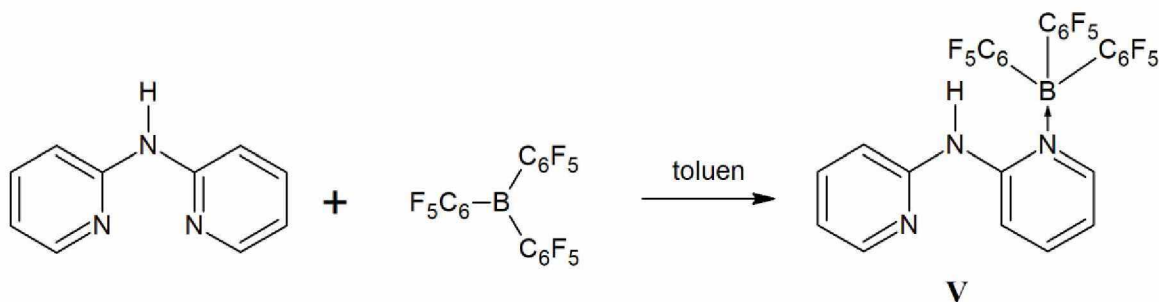


Schéma 4

Podobný strukturní motiv jako u sloučeniny **V** lze nalézt i u produktu reakce, která je popsána níže (**Schéma 5**). K výchozímu *dpaH* byl přidán 1 ekvivalent $\text{Li}[\text{BH}_4]$. Vznikl tak dimerní meziproduct **VI**, u kterého můžeme v pevné fázi pozorovat koordinaci centrálního atomu lithia pomocí ligandu *dpaH*, ale i bidentátně vázanou skupinu $[\text{BH}_4]^-$. I když tato látka vykazovala dobrou stabilitu v pevné fázi, v roztoku se v časovém horizontu 6 měsíců samovolně rozpadla na BH_3 adukt **VII** za současného odštěpení LiH .^[14]

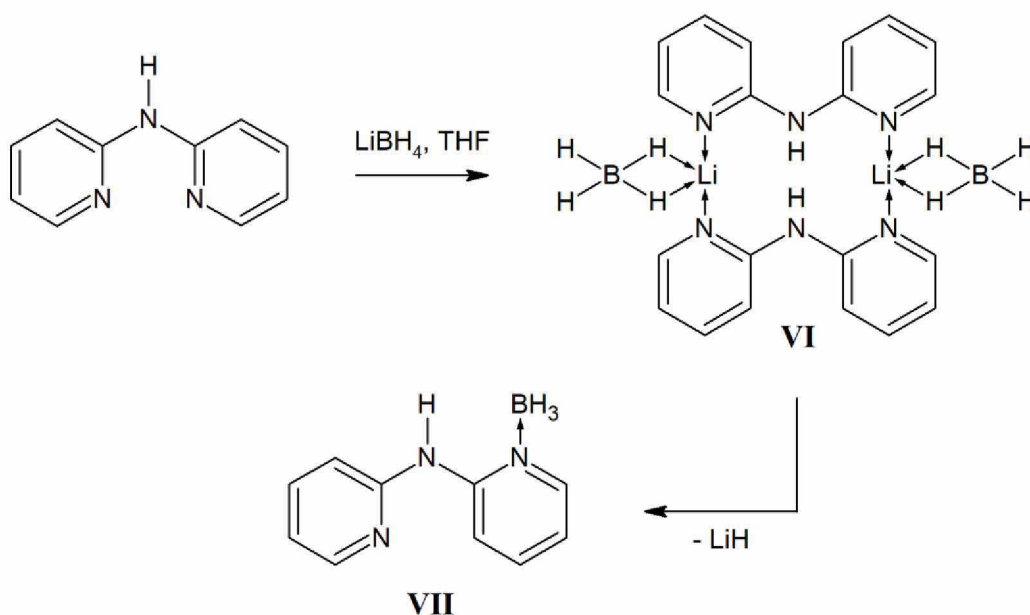
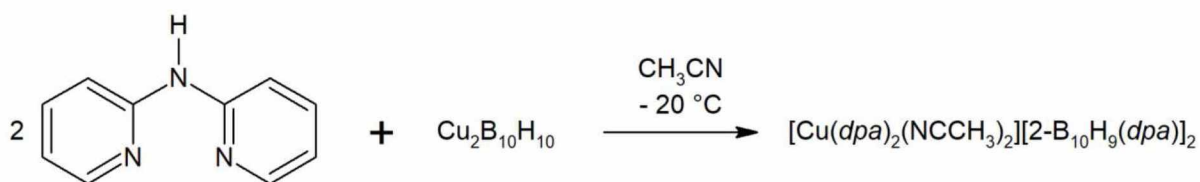


Schéma 5

Dalšího zástupce s donor-akceptorovou vazbou $\text{N} \rightarrow \text{B}$ v porovnání s předchozími dvěma příklady lze označit za chemickou kuriozitu. Jako akceptor volného elektronového páru zde vystupuje atom boru v pozici 2 closo-dekaborátového aniontu $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$. Tuto sloučeninu lze připravit reakcí jednoho ekvivalentu $[\text{Cu}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ se dvěma ekvivalenty výchozího *dpaH* (**Schéma 6**). Výsledkem byla směs produktů redoxní reakce, při které dochází k oxidaci $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+}$ způsobené přítomností vzdušného kyslíku. Jedním z izolovaných produktů byla sloučenina **VIII** s výše popsaným strukturním motivem. Tento produkt představuje sůl skládající se ze dvou aniontů $[\text{2-B}_{10}\text{H}_9(\textit{dpaH})]^-$ a komplexního kationtu $[\text{Cu}(\textit{dpaH})_2(\text{NCCH}_3)_2]^{2+}$.^[15,16]



VIII

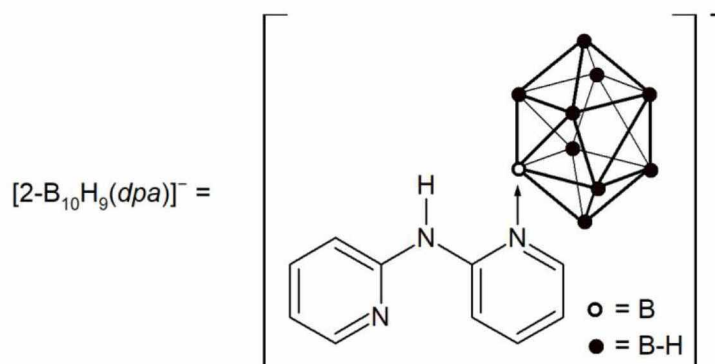


Schéma 6

Kromě *dpa*H byly v poslední době studovány i jeho *ortho*-substituované deriváty. V následujících řádcích jsou stručně popsány získané výsledky (Schéma 7). Asi nejzajímavějším derivátem z této série je komplex **XI**, který byl dále studován jako katalyzátor pro řadu polymeračních reakcí. Mono- a bis-substituované meziproducty **IX** a **X** byly připraveny analogickou cestou s odpovídající stechiometrií výchozích látek (viz Schéma 7). Po jejich následné deprotonaci byl ke vzniklým Li derivátům přidán v obou případech titaničitý komplex Cp*TiCl₃. V případě Li derivátu **IX** došlo k eliminaci ClBEt₂ a současnému vzniku produktu **XI**. Poměrně překvapivě stejný produkt **XI** vzniká i v případě použití sloučeniny **X**. Dochází tedy k ataku vazby C-Br, přičemž důvod této preference a mechanismus reakce není autory popsán.^[17] U meziproductů **IX** a **X** stejně tak jako u výsledného produktu **XI** lze nalézt donor-akceptorovou interakci N→B (viz výše), přičemž atom boru je ještě kovalentně vázán právě k *ortho*-substituentu.

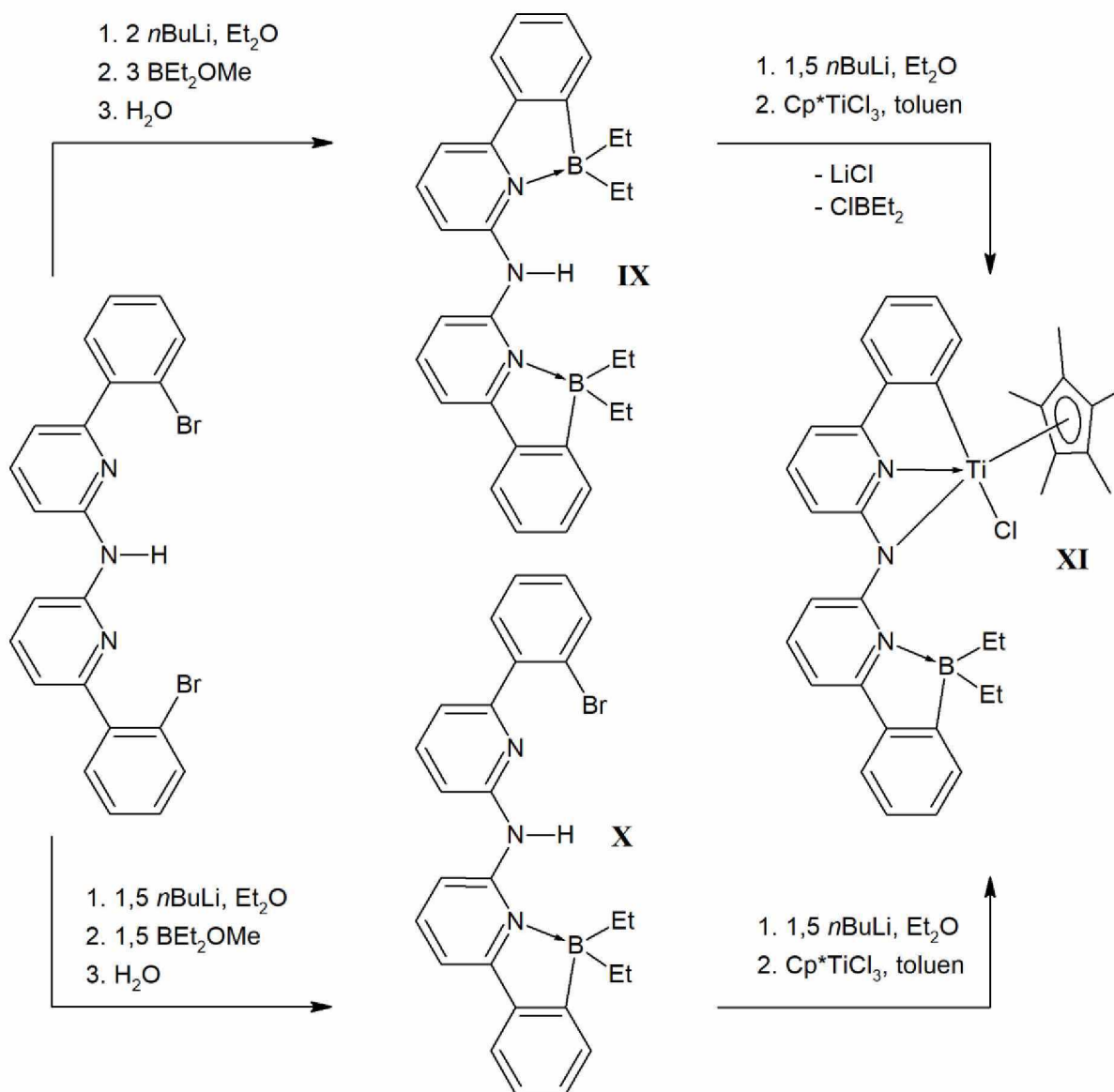


Schéma 7

1.2. Hliník

První publikované deriváty hliníku pocházejí již z konce 20. století. Nacházíme u nich podobné strukturní motivy jako u výše popsaných sloučenin boru. Většina z nich byla připravena metallačními reakcemi s odpovídajícími trialkylhlinitými prekurzory R₃Al. Jako nejjednodušší příklad lze uvést syntézu komplexu **XII**. Stejně jako u boritého analoga **II** (viz str. 17) zaujímá ligand *dpa* uspořádání *trans-trans* (viz **Obr. 7**, str. 16). Jeho příprava spočívá v metallační reakci *dpaH* a AlMe₃ ve stechiometrickém poměru 1:1 (**Schéma 8**), přičemž dochází k uvolnění methanu. Z důvodu vysoké citlivosti jednotlivých komponent musela být syntéza prováděna v inertní atmosféře. Výsledný produkt vzniká v dobrém výtěžku 60–80 % nezávisle na použitém rozpouštědle.^[18,19]

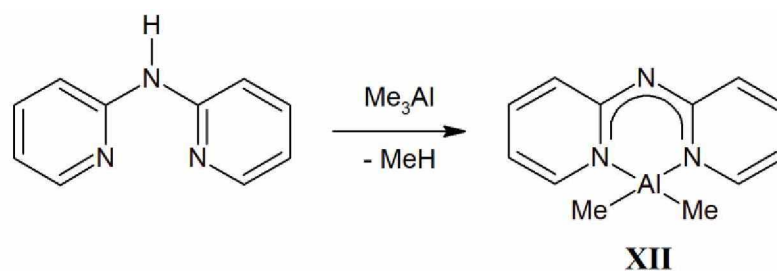


Schéma 8

Jedna z dalších hojně využívaných syntéz je metallační reakce pomocí organolithného činidla, která poskytuje lithný amid. Ten reaguje v následné metathesi s jiným halogenidem kovu (např. Al). Jako příklad báze lze uvést *n*BuLi, přičemž vzniklý lithný derivát poté podléhá metathesi s chloridem hlinitým při použití ekvimolárního množství všech reaktantů (**Schéma 9**). Pomocí tohoto postupu se podařilo připravit první komplex hliníku **XIII**, kde je centrální atom koordinován *dpa* v *cis-trans* uspořádání (viz **Obr. 7**, str. 16). Reakce probíhá v přítomnosti pyridinu, který poté zaplnil volná místa v koordinační sféře centrálního atomu. Její tvar odpovídá deformovanému oktaedru.^[10]

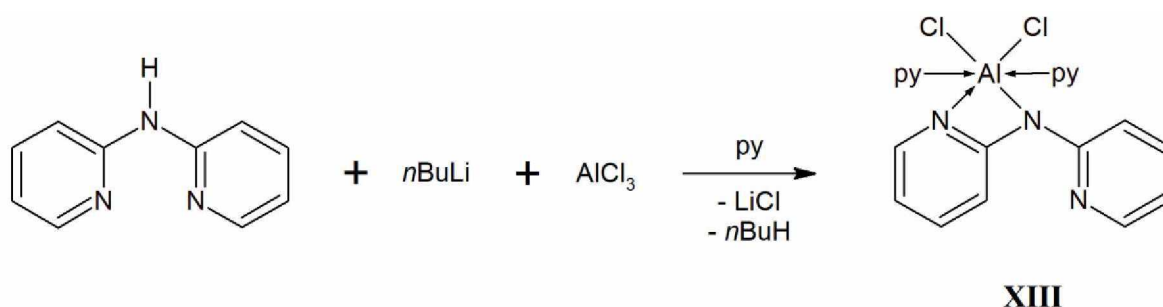


Schéma 9

Můstkový atom dusíku u komplexů s *trans-trans* uspořádáním *dpa* ligandu může poskytnout svůj volný elektronový pár Lewisově kyselině a vytvořit tak další donor-akceptorovou vazbu. Jako Lewisova kyselina může sloužit druhý ekvivalent R_3Al . Je známo několik reakcí, při kterých dochází k donor-akceptorové interakci, jejichž popis je shrnut níže (**Schéma 10**). K jednomu ekvivalentu *dpa*H byly přidány dva ekvivalenty Me_3Al , Et_3Al nebo Me_2ClAl . Výsledkem byly produkty **XIV**^[19], **XV**^[20] a **XVI**^[21], které dle očekávání obsahovaly dva různě koordinované atomy Al. Nicméně koordinace dalšího ekvivalentu má zásadní vliv na geometrii celé molekuly. Oproti sloučeninám **XII** a **XIII**, kde centrální atom a ligand jsou víceméně koplanární, má ligand v následujících sloučeninách lomenou strukturu. Jako příklad lze uvést sloučeninu **XIV**, kde roviny pyridylových kruhů svírají úhel $30,7^\circ$ (**Obr. 8**).

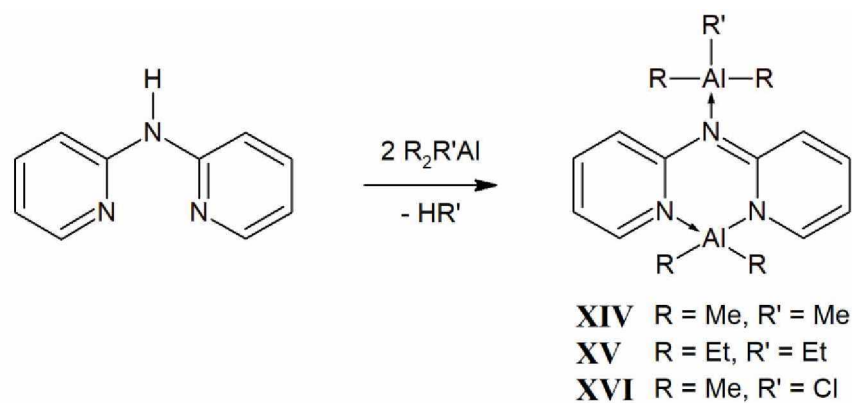
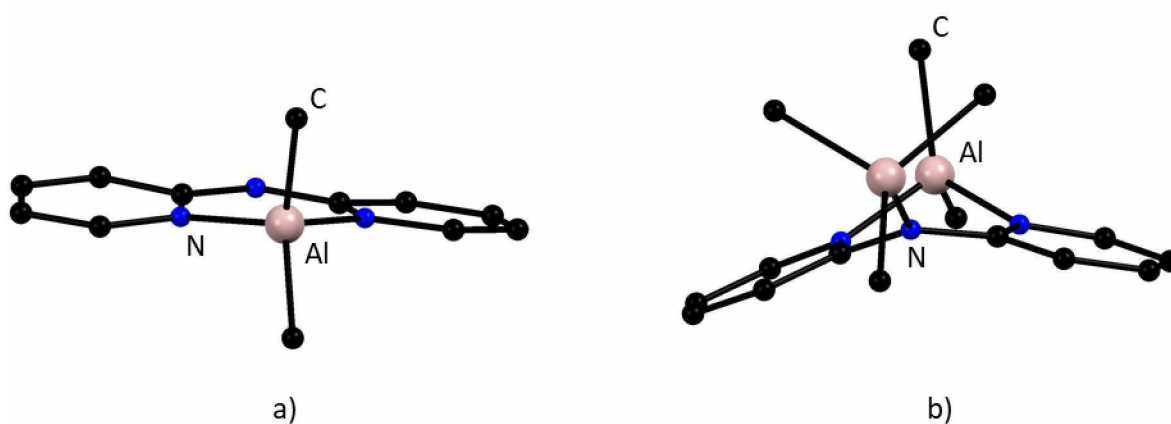


Schéma 10



Obr. 8: Srovnání geometrie sloučenin a) **XII** a b) **XIV** (pro větší přehlednost nejsou zobrazeny vodíkové atomy).

Jak již bylo zmíněno v úvodu (**kap. 1.2.**, str. 21), kvůli vysoké reaktivitě organohlinitých sloučenin je nutné pracovat v inertním prostředí. Jejich kontakt s vodou v některých případech vede ke vzniku relativně stabilních *oxo*-sloučenin. Přidáním jednoho ekvivalentu H_2O do reakční směsi *dpa*H a Me_3Al ve stechiometrickém poměru 1:2 vede ke vzniku právě takové *oxo*-sloučeniny **XVII** (**Schéma 11**). Ta jako jedna z mála obsahuje *cis-cis* koordinovaný *dpa*, přičemž každý atom dusíku se podílí na vazbě k některému atomu hliníku. Koordinační okolí jednoho z nich, který interaguje pouze s pyridylovým dusíkem, lze popsat jako deformovaný tetraedr. Oproti tomu druhý atom hliníku je lokalizován ve středu deformované trigonální bipyramidy.^[19,22]

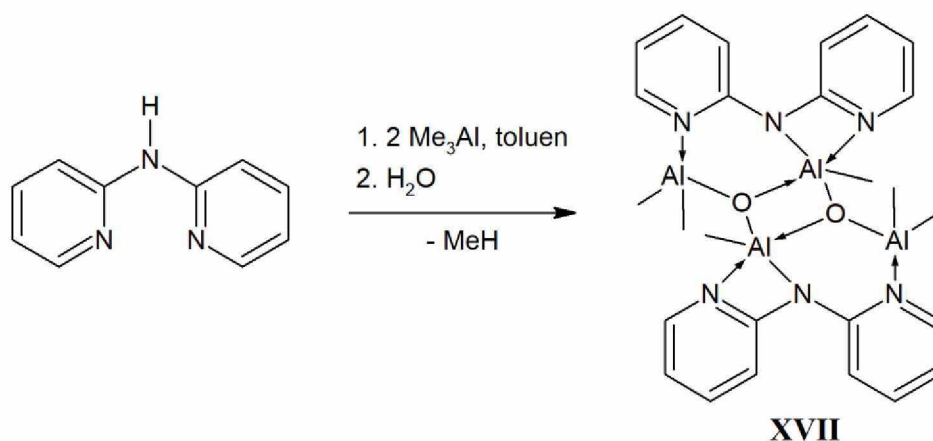


Schéma 11

V literatuře je popsáno i použití jednoho ekvivalentu vhodného činidla a tří ekvivalentů *dpa*H. Mezi první činidla použitá tímto způsobem patřily hydridové komplexy [AlH₃(NMe₃)]^[23] a Li[AlH₄]^[10]. Jejich reakce shodně poskytovala komplex **XVIII** ovšem v nízkých výtěžcích. Později byla tato činidla nahrazena Et₃Al, se kterým se podařilo zvýšit výtěžnost reakce na uspokojivých 90 % (**Schéma 12**).^[10] Ve výsledném produktu je centrální atom obklopen třemi ligandy *dpa* v *cis-trans* uspořádání, které ke koordinaci využívají jeden můstkový a jeden pyridylový atom dusíku. Centrální atom je tedy hexa-koordinovaný a jeho koordinační okolí lze popsat jako deformovaný oktaedr. V roztoku tato sloučenina vykazuje dynamické chování^[23], které bylo později autory vysvětleno jako proces, při kterém dochází k reorganizaci ligandů v molekule. Tento fakt byl následně potvrzen izolováním izomeru **XIX**, který se liší od předchozí sloučeniny tím, že jeden ligand *dpa* zaujímá *trans-trans* uspořádání (**Schéma 12**). Ten se podařilo připravit v malém množství rekrystalizací z C₆D₆, avšak po převedení do roztoku opět přechází v izomer **XVIII**.^[10] Toto zjištění indikuje značnou fluxionalitu tohoto ligandového systému, což se nám potvrdilo i v rámci této práce (viz níže).

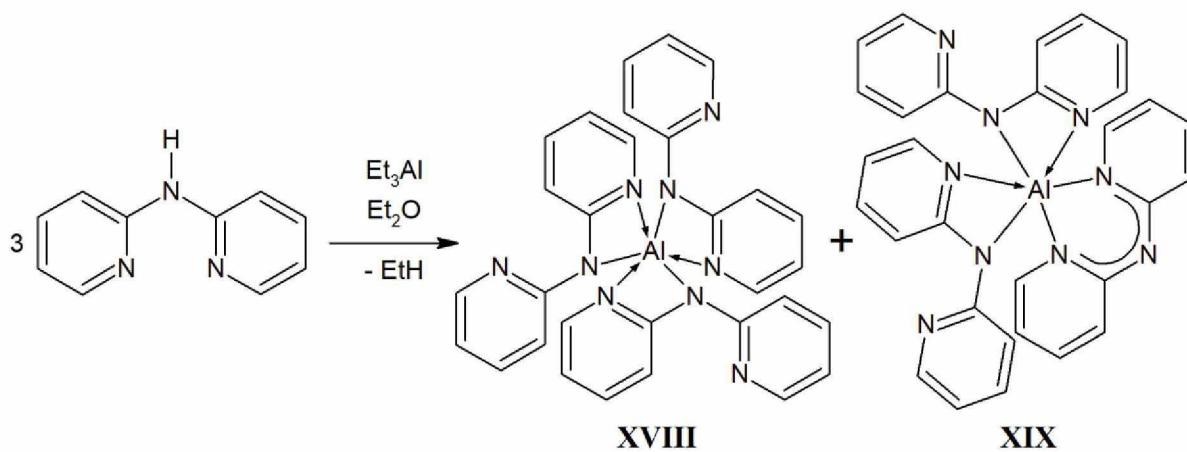


Schéma 12

1.3. Gallium

V porovnání s lehčími prvky 13. skupiny je chemie gallia prakticky neprostudována, neboť zahrnuje pouze jeden derivát. Metallace hraje důležitou roli i při přípravě této gallité sloučeniny. Reakce *dpaH* s Me_3Ga ve stechiometrickém poměru 1:1 dala vzniknout komplexu **XX** (Schéma 13), který představuje strukturního analoga hlinitého derivátu **XII** (viz Schéma 8, str. 22). Produkt **XX** vzniká v dobrém výtěžku kolem 80 % a je krystalizován z nepolárních rozpouštědel.^[18,24] Opět ve struktuře nacházíme ligand *dpa* s *trans-trans* uspořádáním, přičemž je téměř koplanární s centrálním atomem. Jeho koordinační sféra zaujímá stejně jako sloučenina **XII** tvar deformovaného tetraedru.

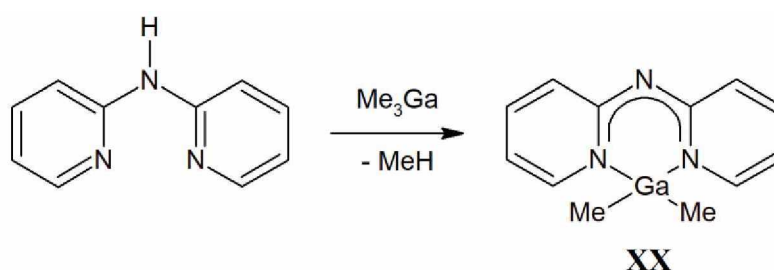


Schéma 13

1.4. Indium

Chemie india je poněkud bohatší. Pro přípravu inditých komplexů se opět využívá metallací reakce. Avšak u většího a z hlediska teorie HSAB měkčího kationtu na bázi india (formálně Me_2In^+) byly pozorovány změny v koordinačním chování ligandu *dpa*. Reakce *dpaH* s ekvimolárním množstvím Me_3In vedla ke vzniku komplexu **XXI** s dimerní strukturou (Schéma 14). Na rozdíl od Al a Ga derivátů **XII** a **XX** upřednostňuje *dpa* ligand v **XXI** *cis-cis* uspořádání, které právě umožnilo vznik zmíněného dimery. Značný rozdíl je také patrný i v geometrii ligandu. Dihedrál ní úhel, který spolu svírají pyridylové kruhy, má hodnotu $58,3^\circ$. Všechny atomy dusíku jsou využity ke koordinaci centrálních atomů, přičemž jejich výsledné koordinační okolí má tvar deformované trigonální bipyramidy.^[18]

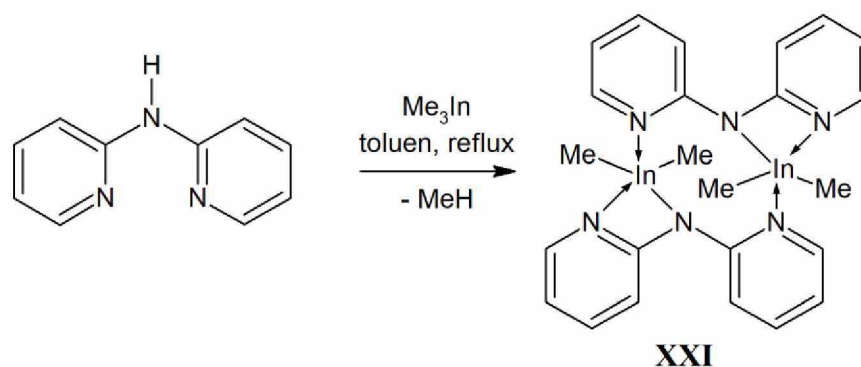


Schéma 14

Cis-cis uspořádání *dpa* ligandu bylo pozorováno i u následujícího *oxo*-komplexu. Reakcí *dpaH* se třemi ekvivalenty Et_3In se podařilo připravit μ_4 -*oxo*-komplex **XXII** (Schéma 15). Protože ale žádný z reaktantů neobsahuje atom kyslíku, přisuzují autoři jeho přítomnost stopovému množství H_2O obsaženému v reakční směsi.^[25] Ve středu výsledné struktury nacházíme můstkový atom kyslíku v tetraedrickém uspořádání, který spojuje čtyři centrální atomy india. Ty můžeme rozdělit na dva páry podle jejich k. č., na kterém závisí i jejich výsledné geometrické uspořádání. Koordinační sféra prvního páru s k. č. 4 zaujímá tvar deformovaného tetraedru, zatímco druhý pár s k. č. 5 má tvar deformované trigonální bipyramidy. *Dpa* svojí geometrií do jisté míry připomíná sloučeninu **XXI**.

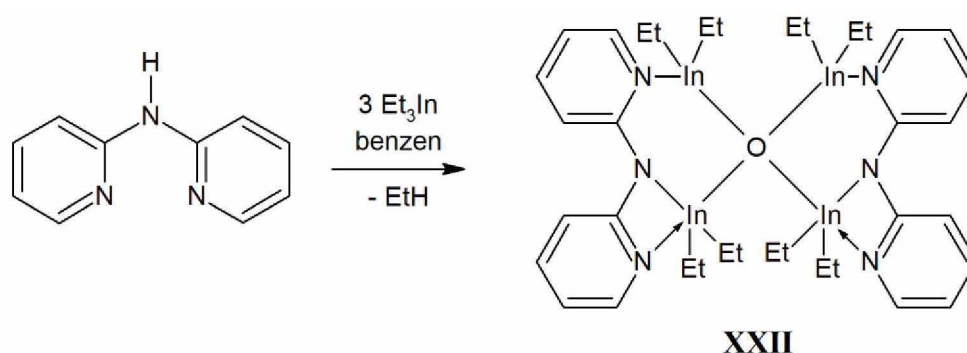


Schéma 15

Za chemicky zajímavý můžeme označit produkt **XXIII**, který byl připraven reakcí *dpaH* s jedním ekvivalentem $\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ v prostředí DMSO. Molekula použitého rozpouštědla poté zaplnila volné místo v oktaedrické koordinační sféře centrálního atomu (Schéma 16). Oproti výše popsaným derivátům india tento obsahuje nedeponovaný ligand *dpaH* s *trans-trans* uspořádáním. Chlorid inditý v této reakci vystupuje jako Lewisova kyselina, která je nyní akceptorem dvou volných elektronových párů atomů dusíku lokalizovaných na pyridylových skeletech.^[26]

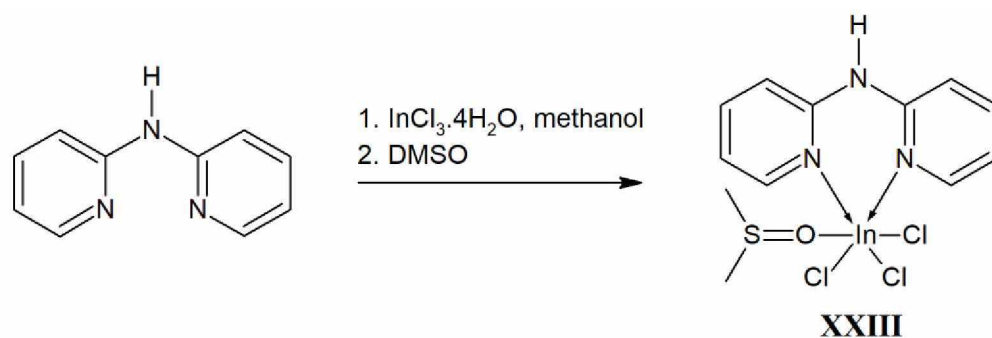


Schéma 16

1.5. Thallium

Největší odlišnosti v koordinačním chování *dpa* ligandu vykazují sloučeniny s nejtěžším prvkem 13. skupiny (tj. thallium). Přidání *dpaH* k ekvimolárnímu množství *in situ* generovaného Me_3Tl vede ke vzniku produktu **XXIV**, který vytváří polymerní řetězec (**Schéma 17**).^[18] To je umožněno *cis-trans* uspořádáním *dpa*, který pro koordinaci opět využívá všechny svoje atomy dusíku. Vzhledem k zvýšené stálosti kationtů R_2M^+ (zejména pro $\text{M} = \text{Tl}$) autoři popisují tuto sloučeninu spíše jako iontový pár. Tuto domněnku podporují delší vazebné vzdálenosti Tl-N a také úhel, který svírají atomy C-Tl-C . Ten se blíží svojí hodnotou $158,3^\circ$ lineární struktuře známé u volných kationtů R_2Tl^+ .

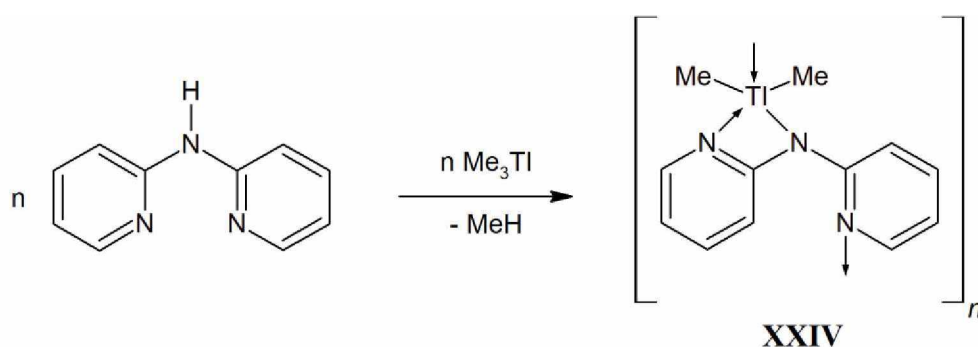


Schéma 17

1.6. Germanium

Prakticky jedinou v literatuře známou sloučeninu, obsahující ve své struktuře koordinovaný atom germania, představuje chlorogermolen **XXV**. Ten byl, analogicky jako sloučenina **XIII** (viz **Schéma 9**, str. 22), připraven metathesí amidu lithného s chloridem germanatým. *Dpa* tedy nejprve podléhá metallační reakci s methylithiem ve stechiometrickém poměru 1:1 za současného uvolnění methanu. Vzniklý Li derivát dále reaguje s ekvimolárním množstvím chloridu germanatého. Po separaci od odstupujícího LiCl byl získán produkt **XXV**

(Schéma 18). Centrální atom je stejně jako v předchozích známých případech koordinován pomocí *dpa* v *trans-trans* uspořádání. Oproti prvkům 13. skupiny, ale koordinační sféra centrálního atomu zaujímá tvar deformované trigonální pyramidy s volným elektronovým párem germania v jejím vrcholu.^[21] Autoři také uvádějí, že u obdobné reakce s chloridem germanatým v poměru 2:1 se nepodařilo získat monokrystalický materiál k určení struktury pomocí rentgenové strukturní analýzy, tudíž nebyly vznikající produkty nijak charakterizovány. Dále rovněž uvádějí, že konverze s chloridem cínatým nevedla k požadovanému produktu. V této diplomové práci (viz níže) bude jasně prokázáno, že tyto komplexy lze připravit a plně charakterizovat.

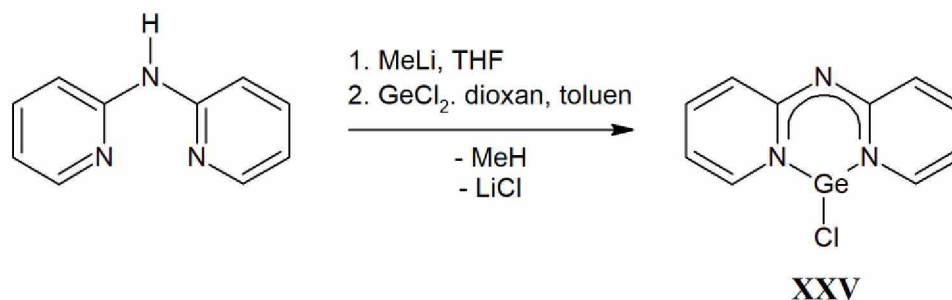


Schéma 18

1.7. Olovo

Poslední známé sloučeniny 14. skupiny představují olovnaté deriváty. Větší velikost centrálního atomu olova umožňuje tvorbu sloučenin s vyšším k. č., stejně jako tomu bylo u těžších prvků 13. skupiny. Příkladem je hexa-koordinovaný centrální atom u produktů reakce *dpaH* s odpovídajícím halogenidem olovnatým ve stechiometrickém poměru 1:1 (Schéma 19).^[27] Produkty tvoří lineární polymery **XXVI** a **XXVII**, přičemž na jejich centrální atom je koordinován dvěma atomy dusíku *dpaH* ligand. Spojení jednotlivých monomerů zajišťují můstky X-Pb-X (X = Br nebo I), jak je ilustrováno níže (Obr. 9).

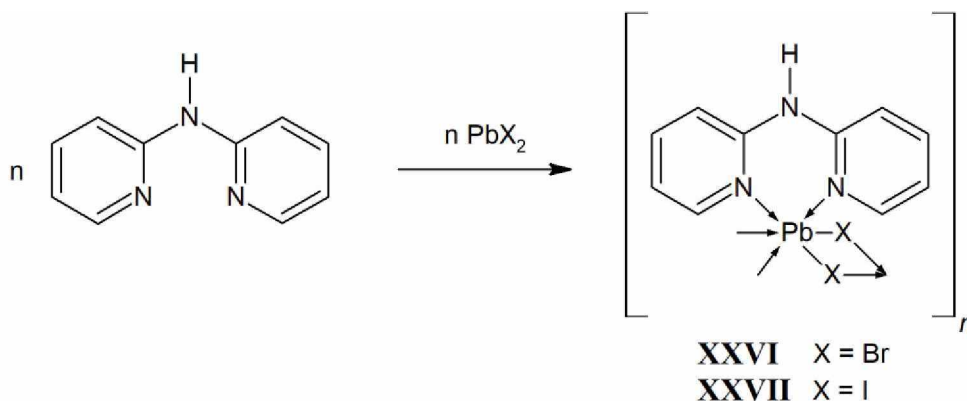
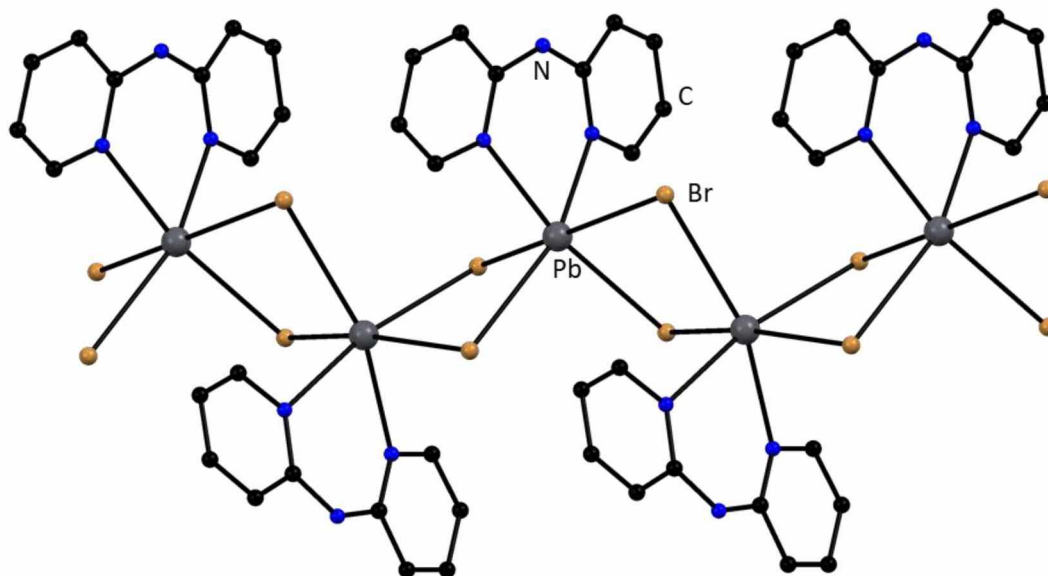


Schéma 19



Obr. 9: Struktura lineárního polymeru **XXVI** (s ohledem na přehlednost nejsou zobrazeny atomy vodíku).

Lineární polymer je i produktem reakce dvou ekvivalentů *dpaH* a jednoho ekvivalentu octanu olovnatého, kdy se podařilo získat produkt **XXVIII** (**Schéma 20**). Ten lze považovat za zajímavý s ohledem na okta-koordinovaný centrální atom. Nicméně kvůli značné délce vazby Pb-N, tvoří *dpaH* skrze pyridylový atom dusíku jen velmi slabou donor-akceptorovou interakci. Ta je účinně kompenzována silnou interakcí se dvěma bidentátně vázanými acetáty. Každý acetát zároveň disponuje jedním můstkovým atomem kyslíku, který zajišťuje spojení mezi jednotlivými monomery (**Obr. 10**).^[27]

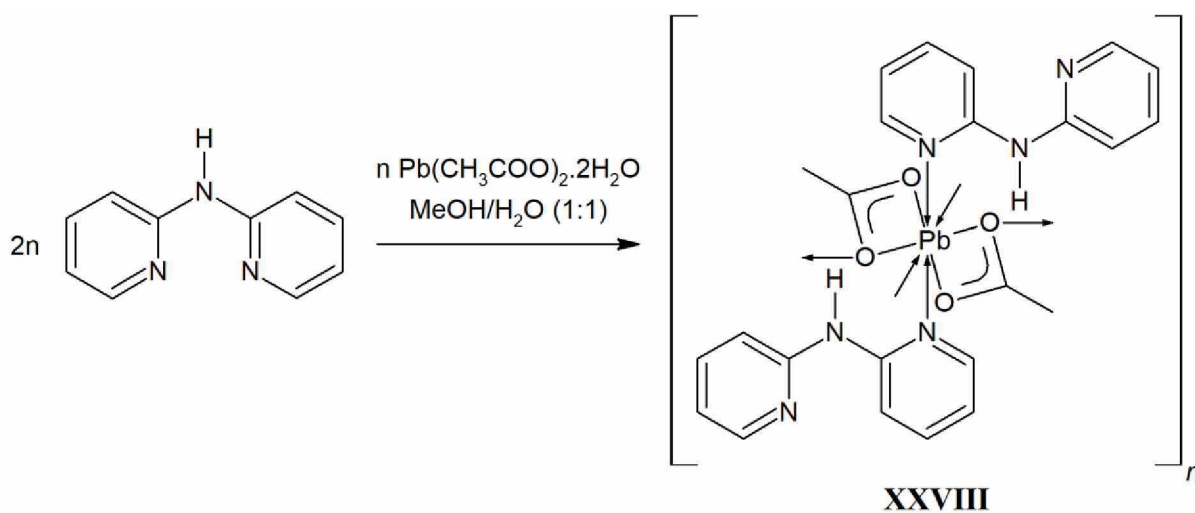
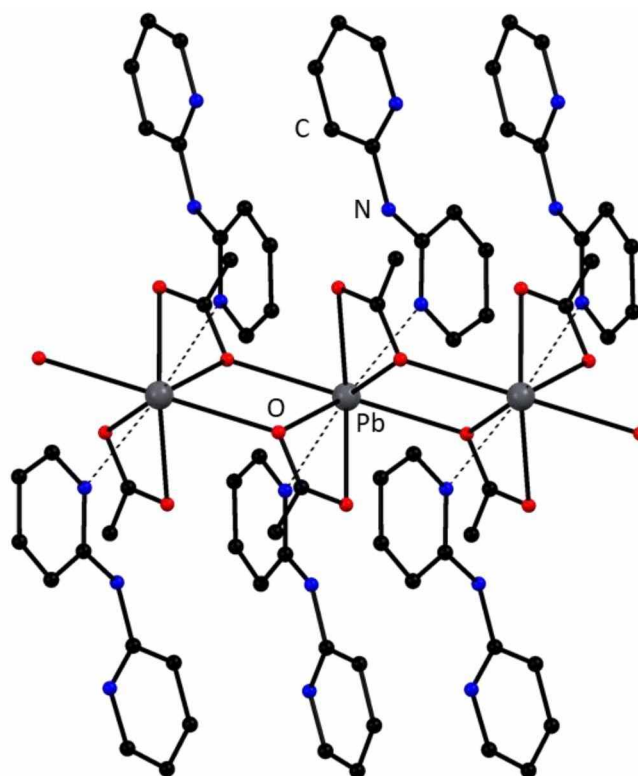


Schéma 20



Obr. 10: Struktura lineárního polymeru **XXVIII** (s ohledem na přehlednost nejsou zobrazeny atomy vodíku).

1.8. Cíle a záměry diplomové práce

Z výše uvedené literární rešerše vyplývá, že koordinační chemie ligandu *dpaH* i jeho deprotonované formy *dpa* skýtá nejrůznější vazebná uspořádání a vede k tvorbě zajímavých komplexů. Překvapivě byla koordinační chemie tohoto, komerčně dostupného, ligandu v rámci chemie p-prvků poměrně přehlížena. Zatímco v rámci 13. skupiny byly některé komplexy připraveny, chemie 14. skupiny je prakticky neprostudována. Na základě tohoto zjištění a očekávatelné zajímavé koordinační schopnosti ligandů na bázi *dpaH*, byly formulovány záměry diplomové práce následujícím způsobem.

- Syntéza germanatých a cínatých komplexů obsahující deprotonovanou formu ligandu *dpa* případně jeho derivátů. Studium reaktivity v různých stechiometrických poměrech.
- Charakterizace připravených sloučenin pomocí dostupných experimentálních technik, zejména multinukleární NMR a rentgenové difrakční analýzy v případě izolace monokrystalického materiálu.
- Diskuze a popis struktury připravených sloučenin s ohledem na získaná experimentální data, a to v roztoku i tuhé fázi.

2. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Všechny reakce uvedené v experimentální části byly provedeny pod inertní atmosférou argonu s použitím standardní Schlenkovy techniky s využitím sept a kanyl. Schlenkovy baňky byly před použitím zbaveny vlhkosti vyžiháním za vakua.

2.1. Použité chemikálie

2.1.1. Použité výchozí sloučeniny

n-butyllithium – 2,5 M roztok v hexanu, Sigma Aldrich

2,2'-dipyridylamin – Sigma Aldrich, 99%

bis-(6-methyl-pyridin-2-yl)amin – Santiago chemikálie s.r.o., 95%

GeCl₂.dioxan – Sigma Aldrich

SnCl₂ – Sigma Aldrich, 98%

PbCl₂ – Sigma Aldrich, 98%

argon – Linde Gas a.s., 99,999%

2.1.2. Použitá rozpouštědla

V rámci této diplomové práce byla, při syntéze níže uvedených sloučenin, použita následující rozpouštědla: toluen, tetrahydrofuran, hexan. Předem byla zbavena vlhkosti a kyslíku pomocí technologie PureSolv MD 7 od firmy Innovative Technology pracující na bázi průtočných kolon s molekulovými sítí. Deuterovaný benzen (C₆D₆, 99,6% obsah atomů D, Sigma-Aldrich) a deuterovaný chloroform (CDCl₃, 99,8% obsah atomů D, Sigma-Aldrich) byly v atmosféře argonu zahřívány k varu s Li[AlH₄] a následně oddestilovány. Deuterovaný tetrahydrofuran (THF-D₈, 99,5% obsah atomů D, Sigma-Aldrich) byl v atmosféře argonu zahříván k varu s draslíkem v přítomnosti benzofenonu a následně oddestilován. Všechna výše uvedená rozpouštědla byla uchovávána v zásobnících opatřených teflonovými kohouty.

2.2. Použité experimentální techniky

2.2.1. Bod tání

Bod tání připravených sloučenin byl měřen ve skleněných kapilárách na bodotávku Stuart SMP3.

2.2.2. NMR spektroskopie

^1H , ^7Li , ^{13}C a ^{119}Sn NMR spektra studovaných sloučenin byla měřena na přístrojích Bruker (Ultrashield 400, Ascend 500) v deuterovaných rozpouštědlech. Chemické posuny v ^1H NMR spektrech byly kalibrovány na reziduální signál rozpouštědla C_6D_6 ($\delta(^1\text{H}) = 7,16$ ppm), THF-D_8 ($\delta(^1\text{H}) = 1,73$ a $3,58$ ppm) a CDCl_3 ($\delta(^1\text{H}) = 7,27$ ppm). Identicky byla kalibrována ^{13}C NMR spektra C_6D_6 ($\delta(^{13}\text{C}) = 128,39$ ppm), THF-D_8 ($\delta(^{13}\text{C}) = 25,4$ a $67,57$ ppm) a CDCl_3 ($\delta(^{13}\text{C}) = 77,23$ ppm). Chemické posuny v ^7Li NMR spektrech byly kalibrovány externě na chlorid lithný ($\delta(^7\text{Li}) = 0,00$ ppm). Chemické posuny v ^{119}Sn spektrech byly kalibrovány externě na tetramethylstannan ($\delta(^{119}\text{Sn}) = 0,00$ ppm). Roztoky byly měřeny v 5 mm kyvetách pod atmosférou argonu. Při studiu byly dále využity následující techniky: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ APT, $^1\text{H} - ^1\text{H}$ COSY, $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$ HSQC, $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$ HMBC, $^1\text{H} - ^1\text{H}$ EXSY. Pro popis vzhledu signálů slouží zkratky: s – singlet, d – dublet, t – triplet, dd – dublet dubletu, m – multiplet. Rozšířené signály jsou značeny zkratkou (roz. případně velmi roz.) a signály kvarterních uhlíků (kvarť.).

2.2.3. Rentgenostrukturní analýza

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

Difrakční záznamy byly integrovány a škálovány pomocí programového balíku Bruker SAINT. Korekce na absorpci byly provedeny použitím metod Multi-Scan (SADABS). Fázový problém a struktura byla vyřešena a dopřesněna pomocí programů XT-version 2014/5 a SHELXL-2014/7 implementovaných v systému APEX3 v2016.5-0 (Bruker AXS). Veškeré detaily měření jsou uvedeny v **Tabulkách 1–4**.

Tabulka 1: Krystalografické parametry sloučenin **1**, **2** a **3**.

Parametr	Sloučenina		
	1	2	3
Sumární vzorec	C ₁₀ H ₈ ClGeN ₃	C ₂₀ H ₁₆ Cl ₂ N ₆ Sn ₂	C ₂₀ H ₁₆ GeN ₆
Krystalový systém	Triklinický	Orthorombický	Orthorombický
Prostorová grupa	P $\bar{1}$	Pca2 ₁	Pbca
a [Å]	8,2653(5)	17,1415(8)	7,7879(4)
b [Å]	9,9478(6)	8,3019(4)	18,4219(11)
c [Å]	12,6110(7)	14,9727(6)	24,4619(12)
α [°]	91,910(3)	90	90
β [°]	92,733(3)	90	90
γ [°]	91,899(3)	90	90
Počet vzorcových jednotek v mřížce, Z	4	4	8
Objem el. buňky [Å ³]	1034,51(11)	2130,72(17)	3509,5(3)
μ [mm ⁻¹]	3,185	2,616	1,764
Vypočtená hustota [g.cm ⁻³]	1,786	2,022	1,563
Velikost krystalu [mm]	0,20x0,38x0,59	0,16x0,19x0,20	0,22x0,29x0,37
Tvar krystalu	Kvádr	Kvádr	Kvádr
Barva krystalu	Žlutá	Žlutá	Žlutá
F(000)	552	1248	1680
θ_{\min} – θ_{\max} [°]	1–27,5	1–27,5	1–27,5
Teplota měření [K]	150(2)	150(2)	150(2)
Počet reflexí	30605	19086	31981
– nezávislých (R_{int}) ^{a)}	4750 (0,0373)	4850 (0,0604)	4018 (0,0575)
– pozorovaných [$I > 2\sigma(I)$]	3956	3907	2848
Počet upřesňovaných parametrů	271	271	244
S ^{b)}	1,025	1,006	1,031
R ^{c)/wR^{c)}}	0,0295/0,0676	0,0373/0,0794	0,0473/0,0740
Max/min ρ [eÅ ⁻³]	0,693/–0,679	2,448/–0,906	0,392/–0,489

^{a)} $R_{\text{int}} = \sum |F_o^2 - F_{o,\text{mean}}^2| / \sum F_o^2$; ^{b)} $S = [\sum(w(F_o^2 - F_c^2)^2) / (N_{\text{diff.}} - N_{\text{param.}})]^{1/2}$; ^{c)}Váhové schéma: $w = [\sigma^2(F_o^2) + (w_1P)^2 + w_2P]^{-1}$, kde $P = [\max(F_o^2) + 2F_c^2]$, $R(F) = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$, $wR(F^2) = [\sum(w(F_o^2 - F_c^2)^2) / (\sum w(F_o^2)^2)]^{1/2}$

Tabulka 2: Krystalografické parametry sloučenin **4**, **5** a **6**.

Parametr	Sloučenina		
	4	5	6
Sumární vzorec	C ₂₀ H ₁₆ N ₆ Sn	C ₄₈ H ₄₈ Li ₄ N ₁₂	C ₁₂ H ₁₂ ClGeN ₃
Krystalový systém	Monoklinický	Triklinický	Monoklinický
Prostorová grupa	P2 ₁ /n	P $\bar{1}$	P2 ₁ /c
a [Å]	11,8487(6)	11,1572(4)	7,9626(5)
b [Å]	9,2747(4)	11,5648(4)	9,3447(5)
c [Å]	16,9821(9)	19,6657(7)	17,4878(10)
α [°]	90	79,294(2)	90
β [°]	104,129(2)	76,670(2)	95,358(2)
γ [°]	90	62,192(2)	90
Počet vzorcových jednotek v mřížce, Z	4	2	4
Objem el. buňky [Å ³]	1809,76(15)	2174,94(14)	1295,55(13)
μ [mm ⁻¹]	1,429	0,593	2,551
Vypočtená hustota [g.cm ⁻³]	1,685	1,253	1,570
Velikost krystalu [mm]	0,16x0,57x0,59	0,44x0,25x0,13	0,38x0,39x0,59
Tvar krystalu	Kvádr	Kvádr	Kvádr
Barva krystalu	Světle žlutý	Světle žlutý	Žlutý
F(000)	912	864	616
θ_{\min} – θ_{\max} [°]	1–27,5	1–27,5	1–27,5
Teplota měření [K]	150(2)	150(2)	150(2)
Počet reflexí	38956	52110	33637
– nezávislých (R_{int}) ^{a)}	4155 (0,0165)	9155 (0,1578)	2972 (0,0296)
– pozorovaných [$I > 2\sigma(I)$]	3734	4900	2561
Počet upřesňovaných parametrů	244	586	156
S ^{b)}	1,180	1,037	1,067
R ^{c)} /wR ^{c)}	0,0229/0,0562	0,1124/0,2767	0,0301/0,0607
Max/min ρ [eÅ ⁻³]	0,343/–0,690	0,646/–0,697	0,377/–0,372

^{a)} $R_{\text{int}} = \sum |F_o^2 - F_{o,\text{mean}}^2| / \sum F_o^2$; ^{b)} $S = [\sum(w(F_o^2 - F_c^2)^2) / (N_{\text{diff.}} - N_{\text{param.}})]^{1/2}$; ^{c)}Váhové schéma: $w = [\sigma^2(F_o^2) + (w_1P)^2 + w_2P]^{-1}$, kde $P = [\max(F_o^2) + 2F_c^2]$, $R(F) = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$, $wR(F^2) = [\sum(w(F_o^2 - F_c^2)^2) / (\sum w(F_o^2)^2)]^{1/2}$

Tabulka 3: Krystalografické parametry sloučenin 7, 8 a 9.

Parametr	Sloučenina		
	7	8	9
Sumární vzorec	C ₂₄ H ₂₄ GeN ₆	C ₂₄ H ₂₄ N ₆ Sn	C ₃₆ H ₃₆ GeLiN ₉
Krystalový systém	Triklinický	Monoklinický	Trigonální
Prostorová grupa	P $\bar{1}$	P2 ₁ /c	R3c
a [Å]	8,8339(5)	11,4993(5)	12,0113(9)
b [Å]	12,1659(6)	21,1590(8)	12,0113(9)
c [Å]	12,3964(6)	9,1723(4)	41,778(3)
α [°]	111,554(2)	90	90
β [°]	96,379(2)	92,591(2)	90
γ [°]	110,358(2)	90	120
Počet vzorcových jednotek v mřížce, Z	2	4	6
Objem el. buňky [Å ³]	1117,25(10)	2229,46(16)	5219,9(9)
μ [mm ⁻¹]	1,394	1,17	0,919
Vypočtená hustota [g.cm ⁻³]	1,394	1,535	1,287
Velikost krystalu [mm]	0,23x0,58x0,59	0,59x0,34x0,28	0,59x0,59x0,48
Tvar krystalu	Kvádr	Kvádr	Kvádr
Barva krystalu	Světle žlutý	Světle žlutý	Žlutý
F(000)	484	1040	2100
θ_{\min} – θ_{\max} [°]	1–27,5	1–27,5	1–27,5
Teplota měření [K]	150(2)	150(2)	150(2)
Počet reflexí	36087	51074	16053
– nezávislých (R_{int}) ^{a)}	5147 (0,0235)	5118 (0,0160)	2667 (0,0321)
– pozorovaných [$I > 2\sigma(I)$]	4703	4672	2431
Počet upřesňovaných parametrů	284	284	144
S ^{b)}	1,015	1,114	1,163
R ^{c)} /wR ^{c)}	0,0258/0,0644	0,0225/0,0519	0,0272/0,0773
Max/min ρ [eÅ ⁻³]	0,272/–0,459	0,298/–0,613	0,495/–0,581

^{a)} $R_{\text{int}} = \sum |F_o^2 - F_{o,\text{mean}}^2| / \sum F_o^2$; ^{b)} $S = [\sum(w(F_o^2 - F_c^2)^2) / (N_{\text{diff.}} - N_{\text{param.}})]^{1/2}$; ^{c)}Váhové schéma: $w = [\sigma^2(F_o^2) + (w_1P)^2 + w_2P]^{-1}$, kde $P = [\max(F_o^2) + 2F_c^2]$, $R(F) = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$, $wR(F^2) = [\sum(w(F_o^2 - F_c^2)^2) / (\sum w(F_o^2)^2)]^{1/2}$

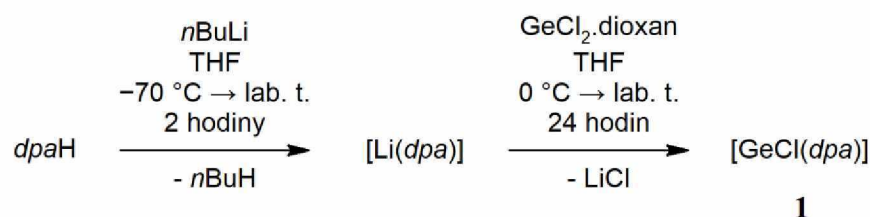
Tabulka 4: Krystalografické parametry sloučenin **10** a **11**.

Parametr	Sloučenina	
	10	11
Sumární vzorec	C ₃₆ H ₃₆ LiN ₉ Sn	C ₃₆ H ₃₆ LiN ₉ Pb
Krystalový systém	Trigonální	Trigonální
Prostorová grupa	R3c	R $\bar{3}$
a [Å]	12,1232(12)	19,4667(12)
b [Å]	12,1232(12)	19,4667(12)
c [Å]	41,793(4)	15,6860(12)
α [°]	90	90
β [°]	90	90
γ [°]	120	120
Počet vzorcových jednotek v mřížce, Z	6	6
Objem el. buňky [Å ³]	5319,4(12)	5147,9(7)
μ [mm ⁻¹]	0,759	4,955
Vypočtená hustota [g.cm ⁻³]	1,349	1,565
Velikost krystalu [mm]	0,60x0,51x0,42	0,24x0,23x0,18
Tvar krystalu	Kvádr	Kvádr
Barva krystalu	Žlutý	Bezbarvý
F(000)	2208	2400
θ_{\min} – θ_{\max} [°]	1–27,5	1–27,5
Teplota měření [K]	150(2)	150(2)
Počet reflexí	12733	20507
– nezávislých (R_{int}) ^{a)}	3500 (0,0502)	2619 (0,0483)
– pozorovaných [$I > 2\sigma(I)$]	2737	2295
Počet upřesňovaných parametrů	144	144
S ^{b)}	0,880	1,034
R ^{c)/wR^{c)}}	0,0402/0,1104	0,0352/0,0793
Max/min ρ [eÅ ⁻³]	0,794/–1,000	1,899/–1,527

^{a)} $R_{\text{int}} = \sum |F_o^2 - F_{o,\text{mean}}^2| / \sum F_o^2$; ^{b)} $S = [\sum(w(F_o^2 - F_c^2)^2) / (N_{\text{diff.}} - N_{\text{param.}})]^{1/2}$; ^{c)}Váhové schéma: $w = [\sigma^2(F_o^2) + (w_1P)^2 + w_2P]^{-1}$, kde $P = [\max(F_o^2) + 2F_c^2]$, $R(F) = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$, $wR(F^2) = [\sum(w(F_o^2 - F_c^2)^2) / (\sum w(F_o^2)^2)]^{1/2}$

2.3. Příprava a charakterizace sloučenin

2.3.1. Příprava [GeCl(*dpa*)] (1)



Sloučenina **1** byla již dříve připravena,^[21] zde uvedený postup je ovšem modifikovaný. Bylo naváženo 1,42 g (8,3 mmol, 1 ekv.) *dpa*H a navážka byla rozpuštěna ve 100 ml THF. Po rozpuštění byl roztok ochlazen na $-70\text{ }^\circ\text{C}$ a následně bylo po kapkách přidáno 3,3 ml (8,3 mmol, 1 ekv.) 2,5 molárního roztoku *n*BuLi v hexanu. Z původně čirého roztoku *dpa*H se okamžitě po přidání *n*BuLi začala vylučovat béžová sraženina. Směs byla míchána za postupného ohřevu na pokojovou teplotu po dobu 2 hodin. Po této době byla suspenze Li derivátu přidána po kapkách na 1,92 g (8,3 mmol, 1 ekv.) GeCl₂·dioxan rozpuštěného v 10 ml THF při teplotě $0\text{ }^\circ\text{C}$. Takto vzniklá reakční směs se nechala míchat 1 den za lab. teploty. Následně byla odpařena do sucha za sníženého tlaku a odparek byl dále extrahován 100 ml toluenu při $100\text{ }^\circ\text{C}$. Žlutě zbarvený čirý extrakt byl zahuštěn na ½ objemu a ponechán krystalizovat při $5\text{ }^\circ\text{C}$. Vzniklé žluté krystaly produktu **1** byly izolovány dekantací a následně usušeny za sníženého tlaku. Výtěžek reakce činil 1,39 g (60 %) produktu **1**. Bod tání: $170\text{--}177\text{ }^\circ\text{C}$.

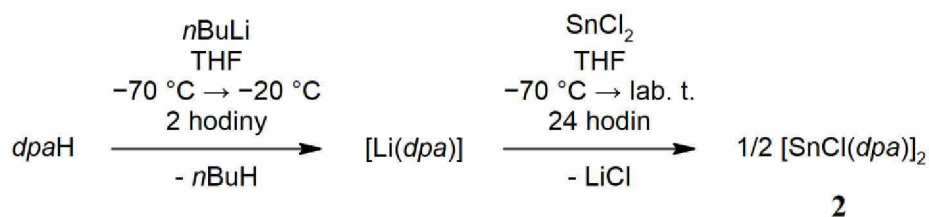
¹H NMR (500 MHz, THF-D₈) δ (ppm): 6,78 [2H, t, ³J(¹H, ¹H) = 6,4 Hz, Ar-H]; 7,11 [2H, d, ³J(¹H, ¹H) = 8,7 Hz, Ar-H]; 7,61 [2H, t, ³J(¹H, ¹H) = 7,8 Hz, Ar-H]; 8,00 [2H, d, ³J(¹H, ¹H) = 5,8 Hz, Ar-H].

¹³C{¹H} NMR (125,8 MHz, THF-D₈) δ (ppm): 114,6 [s, Ar-C]; 125,2 [s, Ar-C]; 140,7 [s, Ar-C]; 141,8 [s, Ar-C]; 155,1 [s, Ar-C(kvart.)].

¹H NMR (500 MHz, C₆D₆) δ (ppm): 5,89 [2H, t(roz.), Ar-H]; 6,72 [2H, t(roz.), Ar-H]; 7,07 [2H, d, ³J(¹H, ¹H) = 8,2 Hz, Ar-H]; 7,13 [2H, d(roz.), Ar-H].

¹³C{¹H} NMR (125,8 MHz, C₆D₆) δ (ppm): 113,1 [s, Ar-C]; 125,7 [s, Ar-C]; 139,7 [s, Ar-C]; 140,2 [s, Ar-C]; 154,8 [s, Ar-C(kvart.)].

2.3.2. Příprava [SnCl(*dpa*)]₂ (**2**)



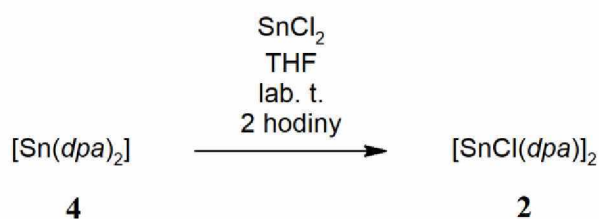
Pro přípravu sloučeniny **2** byly využity dvě alternativní cesty:

(a) Bylo naváženo 3,17 g (18,5 mmol, 1 ekv.) *dpaH* a navážka byla rozpuštěna ve 150 ml THF. Po rozpuštění byl roztok ochlazen na $-70\text{ }^\circ\text{C}$ a následně bylo po kapkách přidáno 7,4 ml (18,5 mmol, 1 ekv.) 2,5 molárního roztoku *nBuLi* v hexanu. Z původně čirého roztoku *dpaH* se okamžitě po přidání *nBuLi* začala vylučovat béžová sraženina. Směs byla míchána za postupného ohřevu na $-20\text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 2 hodin. Po této době byla suspenze Li derivátu přidána po kapkách na 3,50 g (18,5 mmol, 1 ekv.) SnCl_2 rozpuštěného v 20 ml THF při teplotě $-70\text{ }^\circ\text{C}$. Takto vzniklá reakční směs se nejprve vyčeřila a dále nechala míchat 24 hodin za lab. teploty. Ovšem již po hodině míchání se ze směsi začala vylučovat žlutá sraženina, která se po uplynutí reakční doby nechala usadit a poté byla dekantována. Získaný žlutý prášek (1. podíl produktu **2**) byl usušen za sníženého tlaku. Matečný louh byl zahuštěn na $\frac{1}{3}$ objemu a ponechán krystalizovat při $5\text{ }^\circ\text{C}$. Vzniklé žluté krystaly produktu **2** (2. podíl) byly izolovány dekantací a následně usušeny za sníženého tlaku. Celkový výtěžek reakce činil 5,55 g (92 %) produktu **2**. Bod tání: $262\text{--}265\text{ }^\circ\text{C}$.

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 6,74 [4H, t, $^3\text{J}(\text{}^1\text{H}, \text{}^1\text{H}) = 6,3\text{ Hz}$, Ar-*H*]; 6,86 [4H, d, $^3\text{J}(\text{}^1\text{H}, \text{}^1\text{H}) = 7,8\text{ Hz}$, Ar-*H*]; 7,55 [4H, t, $^3\text{J}(\text{}^1\text{H}, \text{}^1\text{H}) = 7,8\text{ Hz}$, Ar-*H*]; 8,28 [4H, d, $^3\text{J}(\text{}^1\text{H}, \text{}^1\text{H}) = 4,9\text{ Hz}$, Ar-*H*].

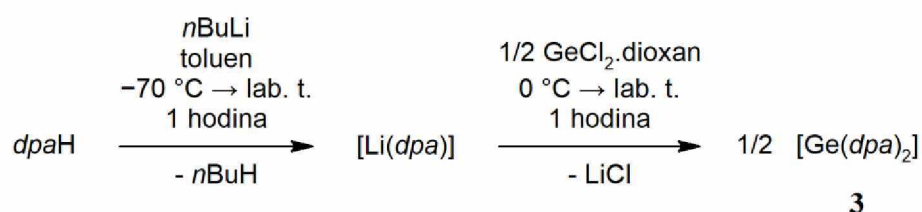
$^{13}\text{C}\{\text{}^1\text{H}\}$ NMR (125,8 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 116,4 [s, Ar-*C*]; 117,0 [s, Ar-*C*]; 140,3 [s, Ar-*C*]; 145,5 [s, Ar-*C*]; 161,0 [s, Ar-*C*(kvart.)].

$^{119}\text{Sn}\{\text{}^1\text{H}\}$ NMR (186,5 MHz, CDCl_3) δ (ppm): $-430,4$.



(b) Bylo naváženo 0,29 g (0,64 mmol, 1 ekv.) sloučeniny **4** (příprava viz níže) a navážka byla rozpuštěna v 50 ml THF. Vzniklý roztok byl přidán po kapkách na 0,12 g (0,64 mmol, 1 ekv.) SnCl₂ rozpuštěného v 20 ml THF. Směs byla míchána za lab. teploty po dobu 2 hodin. Během této doby se ze směsi vyloučila žlutá sraženina, která se po uplynutí reakční doby nechala usadit. Po následné filtraci byl filtrační koláč, žlutý prášek (produkt **2**), usušen za sníženého tlaku. Výtěžek reakce činil 0,35 g (84 %) produktu **2**. Experimentální data odpovídají již výše uvedeným pro tuto sloučeninu.

2.3.3. Příprava [Ge(dpa)₂] (**3**)



Bylo naváženo 1,01 g (5,9 mmol, 1 ekv.) *dpaH* a navážka byla rozpuštěna ve 100 ml toluenu. Po rozpuštění byl roztok ochlazen na -70 °C a následně bylo po kapkách přidáno 2,4 ml (5,9 mmol, 1 ekv.) 2,5 molárního roztoku *nBuLi* v hexanu. Z původně čirého roztoku *dpaH* se okamžitě po přidání *nBuLi* začala vylučovat běžová sraženina. Směs byla míchána za postupného ohřevu na pokojovou teplotu po dobu 1 hodiny. Po této době byla suspenze Li derivátu přidána po kapkách při teplotě 0 °C na 0,68 g (2,9 mmol, 1/2 ekv.) pevného GeCl₂·dioxan. Takto vzniklá reakční směs se nechala míchat 1 hodinu za lab. teploty. Poté byla zfiltrována a získaný oranžový filtrát byl zahuštěn na 1/2 objemu a ponechán krystalizovat při 5 °C. Vzniklé žluté krystaly produktu **3** byly izolovány dekantací a následně usušeny za sníženého tlaku. Výtěžek reakce činil 0,70 g (58 %) produktu **3**. Bod tání: 180–184 °C.

Dvě sady signálů byly obdrženy v ¹H a ¹³C NMR spektrech, které odpovídají pravděpodobně existenci dvou izomerů **3a** a **3b**, ve vzájemném poměru 1:0,26 (viz diskuze).

Data pro **3a**:

^1H NMR (500 MHz, C_6D_6) δ (ppm): 6,01 [2H, t, $^3\text{J}(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6,2$ Hz, Ar-*H*(a)]; 6,30 [2H, m, Ar-*H*(b)]; 6,50 [2H, d, $^3\text{J}(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 8,3$ Hz, Ar-*H*(b)]; 6,72 [2H, m, Ar-*H*(a)]; 6,87 [2H, m, Ar-*H*(b)]; 6,91 [2H, d, $^3\text{J}(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 8,7$ Hz, Ar-*H*(a)]; 7,96 [2H, d, $^3\text{J}(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6,2$ Hz, Ar-*H*(a)]; 8,02 [2H, m překryv se signály **3b**, Ar-*H*(b)].

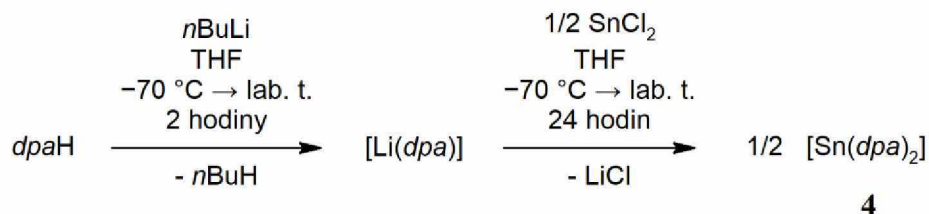
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125,8 MHz, C_6D_6) δ (ppm): 111,6 [s, Ar-*C*(a)]; 115,0 [s, Ar-*C*(b)]; 115,8 [s, Ar-*C*(b)]; 124,2 [s, Ar-*C*(a)]; 137,6 [s, Ar-*C*(b)]; 138,8 [s, Ar- Ar-*C*(a)]; 143,8 [s, Ar-*C*(a)]; 147,9 [s, Ar-*C*(b)]; 156,5 [s, Ar-*C*(a-kvart.)]; 160,9 [s, Ar-*C*(b-kvart.)].

Data pro **3b**:

^1H NMR (500 MHz, C_6D_6) δ (ppm): 6,26 [4H, m, Ar-*H*]; 7,00 [4H, m, Ar-*H*]; 7,25 [4H, d, $^3\text{J}(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 8,6$ Hz, Ar-*H*]; 8,02 [4H, m překryv se signály **3a**, Ar-*H*(b)].

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125,8 MHz, C_6D_6) δ (ppm): 113,3 [s, Ar-*C*]; 114,8 [s, Ar-*C*]; 138,2 [s, Ar-*C*]; 146,6 [s, Ar-*C*]; 159,8 [s, Ar-*C*(kvart.)].

2.3.4. Příprava [$\text{Sn}(\text{dpa})_2$] (**4**)

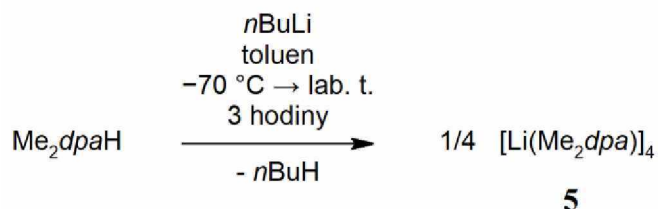


Pro přípravu sloučeniny **4** byly využity dvě alternativní cesty:

(a) Bylo naváženo 4,09 g (23,9 mmol, 1 ekv.) *dpaH* a navážka byla rozpuštěna ve 150 ml THF. Po rozpuštění byl roztok ochlazen na $-70\text{ }^\circ\text{C}$ a následně bylo po kapkách přidáno 9,6 ml (23,9 mmol, 1 ekv.) 2,5 molárního roztoku *nBuLi* v hexanu. Z původně čirého roztoku *dpaH* se okamžitě po přidání *nBuLi* začala vylučovat běžová sraženina. Směs byla míchána za postupného ohřevu na pokojovou teplotu po dobu 2 hodin. Po této době byla suspenze Li derivátu přidána po kapkách na 2,26 g (11,9 mmol, $\frac{1}{2}$ ekv.) SnCl_2 rozpuštěného v 20 ml THF při teplotě $-70\text{ }^\circ\text{C}$. Takto vzniklá reakční směs se nechala míchat 24 hodin za lab. teploty. Následně byla odpařena do sucha za sníženého tlaku a odparek byl dále extrahován 150 ml toluenu při $100\text{ }^\circ\text{C}$. Oranžově zbarvený čirý extrakt byl zahuštěn na $\frac{1}{2}$ objemu a ponechán krystalizovat při $5\text{ }^\circ\text{C}$. Vzniklé žluté krystaly produktu **4** (1. podíl) byly izolovány dekantací a

izolovány dekantací a následně usušeny za sníženého tlaku. Výtěžek reakce činil 0,61 g (62 %) produktu **4**. Experimentální data odpovídají již výše uvedeným pro tuto sloučeninu.

2.3.5. Příprava [Li(Me₂dpa)]₄ (**5**)



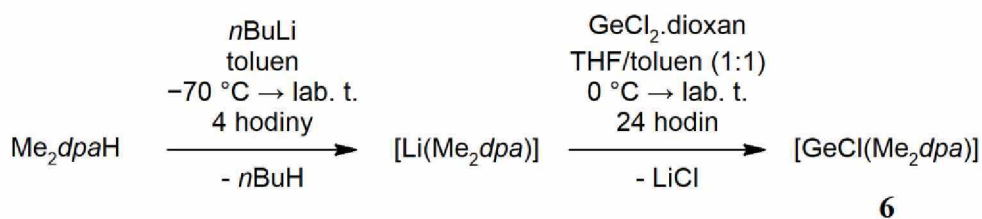
Bylo naváženo 0,22 g (1,09 mmol, 1 ekv.) Me₂dpaH a navážka byla rozpuštěna ve 20 ml toluenu. Po rozpuštění byl roztok ochlazen na -70 °C a následně bylo po kapkách přidáno 0,44 ml (1,09 mmol, 1 ekv.) 2,5 molárního roztoku *n*BuLi v hexanu. Vzniklý žlutý roztok byl míchán za postupného ohřevu na pokojovou teplotu po dobu 3 hodin. Dále byl zahuštěn na ¼ objemu a ponechán krystalizovat při -30 °C. Vzniklé žluté krystaly produktu **5** byly izolovány dekantací a následně usušeny za sníženého tlaku. Výtěžek reakce činil 0,11 g (49 %) produktu **5**. Bod tání: 277–282 °C.

¹H NMR (500 MHz, C₆D₆) δ (ppm): 2,18 [6H, s(velmi roz.), Me-*H*]; 6,09 [2H, d, ³J(¹H, ¹H) = 6,7 Hz, Ar-*H*]; 6,69 [2H, s(roz.), Ar-*H*]; 6,89 [2H, t(roz.), ³J(¹H, ¹H) = 7,0 Hz, Ar-*H*].

¹³C{¹H} NMR (101,61 MHz, C₆D₆) δ (ppm): 24,1 [s, Me-*C*]; 108,1 [s, Ar-*C*]; 111,6 [s, Ar-*C*]; 138,4 [s, Ar-*C*]; 156,8 [s, Ar-*C*(kvart.)]; 165,7 [s, Ar-*C*(kvart.)].

⁷Li{¹H} NMR (194,4 MHz, C₆D₆) δ (ppm): 2,72.

2.3.6. Příprava [GeCl(Me₂dpa)] (**6**)



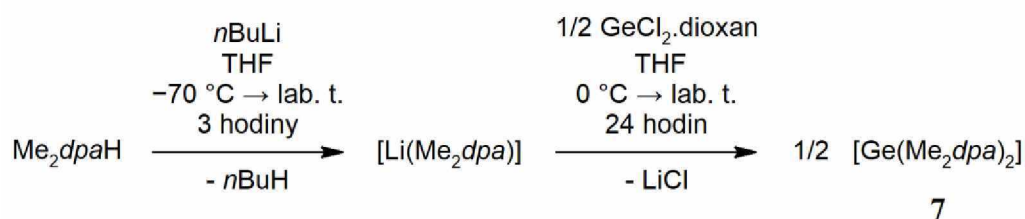
Bylo naváženo 0,51 g (2,57 mmol, 1 ekv.) Me₂dpaH a navážka byla rozpuštěna v 50 ml toluenu. Po rozpuštění byl roztok ochlazen na -70 °C a následně bylo po kapkách přidáno 1,0 ml (2,57 mmol, 1 ekv.) 2,5 molárního roztoku *n*BuLi v hexanu. Směs byla míchána za postupného ohřevu na pokojovou teplotu po dobu 4 hodin. Po této době byl již oranžový

roztok Li derivátu přidán po kapkách na 0,59 g (2,57 mmol, 1 ekv.) $\text{GeCl}_2 \cdot \text{dioxan}$ rozpuštěného v 20 ml toluen/THF (1:1) při teplotě 0 °C. Takto vzniklá reakční směs se nechala míchat 24 hodin za lab. teploty. Poté byla zahuštěna na $\frac{3}{4}$ objemu a zfiltrována. Získaný žlutooranžový filtrát byl ponechán krystalizovat při 5 °C. Vzniklé oranžové krystaly produktu **6** byly izolovány dekantací a následně usušeny za sníženého tlaku. Výtěžek reakce činil 0,55 g (70 %) produktu **6**. Bod tání: 96–104 °C.

^1H NMR (400 MHz, C_6D_6) δ (ppm): 2,03 [6H, s, Me-*H*]; 6,06 [2H, s(roz.), Ar-*H*]; 7,00 [4H, m(roz.), Ar-*H*].

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125,8 MHz, C_6D_6) δ (ppm): 22,0 [s, Me-C]; 109,6 [s, Ar-C]; 114,7 [s, Ar-C]; 140,7 [s, Ar-C]; 154,7 [s, Ar-C(kvart.)]; 158,9 [s, Ar-C(kvart.)].

2.3.7. Příprava [$\text{Ge}(\text{Me}_2\text{dpa})_2$] (**7**)

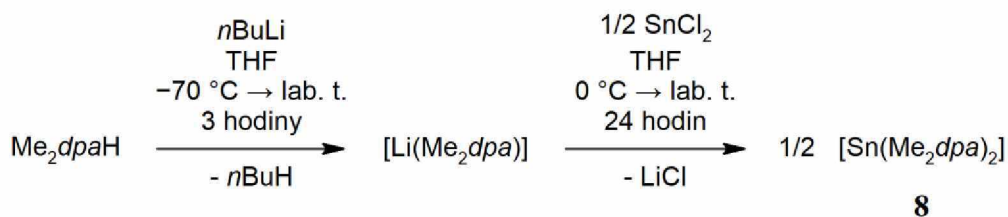


Bylo naváženo 1,00 g (5,02 mmol, 1 ekv.) Me_2dpaH a navážka byla rozpuštěna v 50 ml THF. Po rozpuštění byl roztok ochlazen na -70 °C a následně bylo po kapkách přidáno 2,0 ml (5,02 mmol, 1 ekv.) 2,5 molárního roztoku $n\text{BuLi}$ v hexanu. Směs byla míchána za postupného ohřevu na pokojovou teplotu po dobu 3 hodin. Po této době byl k červenému roztoku Li derivátu přidán po kapkách 0,58 g (2,51 mmol, $\frac{1}{2}$ ekv.) $\text{GeCl}_2 \cdot \text{dioxan}$ rozpuštěného v 20 ml THF při teplotě 0 °C. Takto vzniklá reakční směs, žlutý roztok, se nechala míchat 24 hodin za lab. teploty. Následně byla odpařena do sucha za sníženého tlaku a odparek byl dále extrahován 100 ml hexanu při 50 °C. Oranžově zbarvený extrakt byl zahuštěn na $\frac{1}{2}$ objemu a ponechán krystalizovat při 5 °C. Vzniklé žluté krystaly produktu **7** byly izolovány dekantací a následně usušeny za sníženého tlaku. Výtěžek reakce činil 0,52 g (44 %) produktu **7**. Bod tání: 123–128 °C.

^1H NMR (400 MHz, C_6D_6) δ (ppm): 2,22 [6H, s, Me-*H*]; 6,19 [2H, d, $^3\text{J}(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7,2$ Hz, Ar-*H*]; 6,96 [2H, t, $^3\text{J}(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7,8$ Hz, Ar-*H*]; 7,05 [2H, d, $^3\text{J}(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 8,2$ Hz, Ar-*H*].

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125,8 MHz, C_6D_6) δ (ppm): 23,4 [s, Me-C]; 112,0 [s, Ar-C]; 114,8 [s, Ar-C]; 138,7 [s, Ar-C]; 155,9 [s, Ar-C(kvart.)]; 160,5 [s, Ar-C(kvart.)].

2.3.8. Příprava [Sn(Me₂dpa)₂] (8)



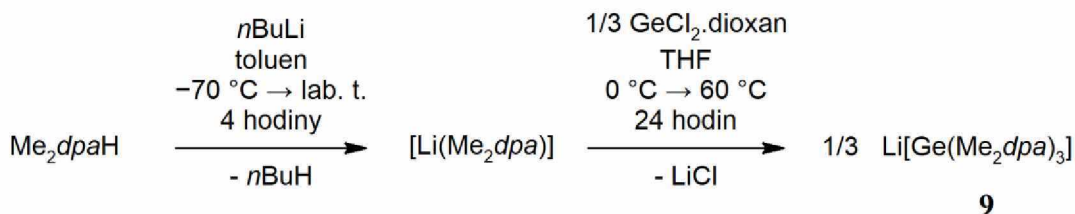
Bylo naváženo 0,99 g (4,97 mmol, 1 ekv.) Me₂dpaH a navážka byla rozpuštěna v 50 ml THF. Po rozpuštění byl roztok ochlazen na –70 °C a následně bylo po kapkách přidáno 2,0 ml (4,97 mmol, 1 ekv.) 2,5 molárního roztoku *n*BuLi v hexanu. Směs byla míchána za postupného ohřevu na pokojovou teplotu po dobu 3 hodin. Po této době byl k červenému roztoku Li derivátu přidán po kapkách 0,47 g (2,48 mmol, ½ ekv.) SnCl₂ rozpuštěného v 20 ml THF při teplotě 0 °C. Takto vzniklá reakční směs, oranžový roztok, se nechala míchat 24 hodin za lab. teploty. Následně byla odpařena do sucha za sníženého tlaku a odparek byl dále extrahován 100 ml hexanu při 50 °C. Oranžově zbarvený extrakt byl zahuštěn na ½ objemu a ponechán krystalizovat při –30 °C. Po několika týdnech vzniklé žluté krystaly produktu **8** byly izolovány dekantací a následně usušeny za sníženého tlaku. Výtěžek reakce činil 0,29 g (22 %) produktu **8**. Bod tání: 87–96 °C.

¹H NMR (400 MHz, C₆D₆) δ (ppm): 2,21 [6H, s, Me-*H*]; 6,17 [2H, d, ³J(¹H, ¹H) = 6,4 Hz, Ar-*H*]; 6,97 [4H, m(roz.), Ar-*H*].

¹³C{¹H} NMR (125,8 MHz, C₆D₆) δ (ppm): 23,7 [s, Me-*C*]; 111,2 [s, Ar-*C*]; 113,9 [s, Ar-*C*]; 138,6 [s, Ar-*C*]; 155,8 [s, Ar-*C*(kvart.)]; 161,4 [s, Ar-*C*(kvart.)].

¹¹⁹Sn{¹H} NMR (186,5 MHz, C₆D₆) δ (ppm): –247,8.

2.3.9. Příprava Li[Ge(Me₂dpa)₃] (9)



Bylo naváženo 0,50 g (2,51 mmol, 1 ekv.) Me₂dpaH a navážka byla rozpuštěna v 50 ml toluenu. Po rozpuštění byl roztok ochlazen na –70 °C a následně bylo po kapkách přidáno 1,0 ml (2,51 mmol, 1 ekv.) 2,5 molárního roztoku *n*BuLi v hexanu. Směs byla míchána

za postupného ohřevu na pokojovou teplotu po dobu 4 hodin. Po této době byl žlutý roztok Li derivátu přidán po kapkách na 0,19 g (0,84 mmol, 1/3 ekv.) GeCl₂.dioxan rozpuštěného v 20 ml THF při teplotě 0 °C. Takto vzniklá reakční směs se nechala míchat 24 hodin při teplotě 60 °C. Poté byla zfiltrována a získaný žlutý filtrát byl zahuštěn na 1/2 objemu a ponechán krystalizovat při 5 °C. Vzniklé žluté monokrystaly produktu **9** byly izolovány dekantací a následně usušeny za sníženého tlaku. Výtěžek reakce činil 0,39 g (68 %) produktu **9**. Bod tání: 196–202 °C.

Po rozpuštění monokrystalů sloučeniny **9**, byly obdrženy vždy 3 sady signálů v ¹H a ¹³C NMR spektrech, které odpovídají lithnému derivátů **5**, germylenu **7** a produktu **9** ve vzájemném integrálním poměru přibližně 1:1:0,33, viz diskuze. Vzhledem k vysokému počtu rozšířených překrývajících se signálů v ¹H NMR spektru (**Obr. 26**) nebylo možné přesněji stanovit integrální intenzitu signálů sloučenin **5** a **9**.

Data pro **5**:

¹H NMR (500 MHz, C₆D₆) δ (ppm): 2,18 [s(velmi roz.), Me-*H*]; 6,09 [s(roz.), Ar-*H*]; 6,69 [s(roz.), Ar-*H*]; 6,89 [s(roz., Ar-*H*).

¹³C{¹H} NMR (101,61 MHz, C₆D₆) δ (ppm): 24,1 [s, Me-*C*]; 108,2 [s, Ar-*C*]; 111,6 [s(velmi roz.), Ar-*C*]; 138,4 [s, Ar-*C*]; 156,8 [s(velmi roz.), Ar-*C*(kvart.)]; neobdržen [s, Ar-*C*(kvart.)].

⁷Li{¹H} NMR (194,4 MHz, C₆D₆) δ (ppm): 2,79.

Data pro **7**:

¹H NMR (400 MHz, C₆D₆) δ (ppm): 2,23 [6H, s, Me-*H*]; 6,19 [2H, d, ³J(¹H, ¹H) = 7,2 Hz, Ar-*H*]; 6,97 [2H, t, ³J(¹H, ¹H) = 7,8 Hz, Ar-*H*]; 7,06 [2H, d, ³J(¹H, ¹H) = 8,2 Hz, Ar-*H*].

¹³C{¹H} NMR (125,8 MHz, C₆D₆) δ (ppm): 23,4 [s, Me-*C*]; 112,0 [s, Ar-*C*]; 114,8 [s, Ar-*C*]; 138,7 [s, Ar-*C*]; 155,9 [s, Ar-*C*(kvart.)]; 160,5 [s, Ar-*C*(kvart.)].

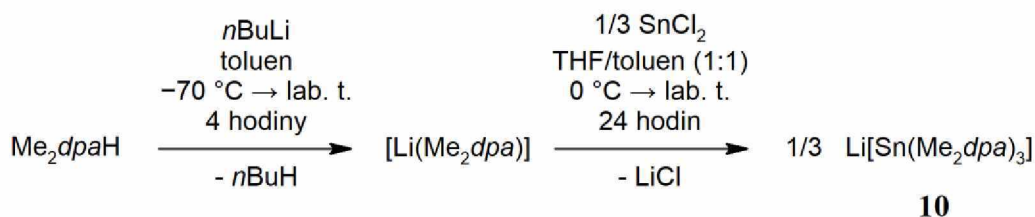
Data pro **9**:

¹H NMR (500 MHz, C₆D₆) δ (ppm): 2,12 [s(roz.), Me-*H*]; 6,05 [s(roz.), Ar-*H*]; další signály jsou překryty se signály sloučenin **5** a **7**.

¹³C{¹H} NMR (125,8 MHz, C₆D₆) δ (ppm): 24,2 [s, Me-*C*]; 104,8 [s, Ar-*C*]; 110,8 [s, Ar-*C*]; 116,3 [s, Ar-*C*]; 120,4 [s, Ar-*C*]; 136,9 [překryv dvou signálů, Ar-*C*]; 154,8 [s, Ar-*C*(kvart.)]; 156,4 [s, Ar-*C*(kvart.)]; 161,8 [s, Ar-*C*(kvart.)]; 163,4 [s, Ar-*C*(kvart.)].

⁷Li{¹H} NMR (194,4 MHz, C₆D₆) δ (ppm): 3,68.

2.3.10. Příprava Li[Sn(Me₂dpa)₃] (**10**)



Bylo naváženo 0,52 g (2,60 mmol, 1 ekv.) Me₂dpaH a navážka byla rozpuštěna v 50 ml toluenu. Po rozpuštění byl roztok ochlazen na –70 °C a následně bylo po kapkách přidáno 1,0 ml (2,60 mmol, 1 ekv.) 2,5 molárního roztoku *n*BuLi v hexanu. Směs byla míchána za postupného ohřevu na pokojovou teplotu po dobu 4 hodin. Po této době byl již oranžový roztok Li derivátu přidán po kapkách na 0,16 g (0,87 mmol, 1/3 ekv.) SnCl₂ rozpuštěného v 20 ml toluen/THF (1:1) při teplotě 0 °C. Takto vzniklá reakční směs se nechala míchat 24 hodin za lab. teploty. Poté byla zahuštěna na 3/4 objemu a zfiltrována. Získaný žlutý filtrát byl ponechán krystalizovat při 5 °C. Vzniklé žluté krystaly produktu **10** byly izolovány dekantací a následně usušeny za sníženého tlaku. Výtěžek reakce činil 0,31 g (49 %) produktu **10**. Bod tání: 283–285 °C.

Označení *a* respektive *b* v následujících NMR spektrech odpovídá vždy jednomu neekvivalentnímu pyridylovému substituentu v rámci Me₂dpa ligandu.

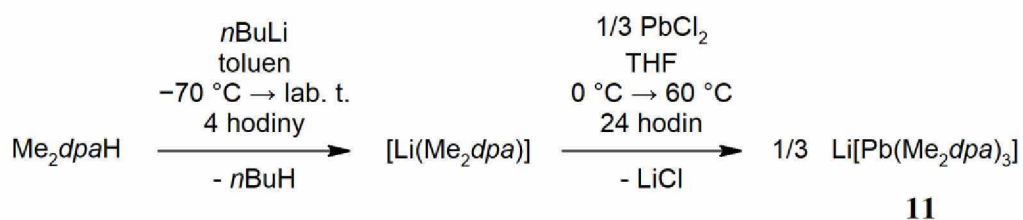
¹H NMR (500 MHz, C₆D₆) δ (ppm): 2,08 [9H, s, Me-*H*(*a*)]; 2,12 [9H, s, Me-*H*(*b*)]; 5,96 [3H, d, ³J(¹H, ¹H) = 7,5 Hz, Ar-*H*(*a*)]; 6,10 [3H, d, ³J(¹H, ¹H) = 8,8 Hz, Ar-*H*(*a*)]; 6,13 [3H, d, ³J(¹H, ¹H) = 7,3 Hz, Ar-*H*(*b*)]; 6,82 [3H, t, ³J(¹H, ¹H) = 7,6 Hz, Ar-*H*(*a*)]; 6,85 [3H, d, ³J(¹H, ¹H) = 8,1 Hz, Ar-*H*(*b*)]; 6,92 [3H, t, ³J(¹H, ¹H) = 7,6 Hz, Ar-*H*(*b*)].

¹³C{¹H} NMR (125,8 MHz, C₆D₆) δ (ppm): 23,7 [s, Me-*C*(*a*)]; 24,1 [s, Me-*C*(*b*)]; 104,1 [s, Ar-*C*(*a*)]; 109,8 [s, Ar-*C*(*a*)]; 116,0 [s, Ar-*C*(*b*)]; 118,6 [s, Ar-*C*(*b*)]; 137,3 [s, Ar-*C*(*b*)]; 137,5 [s, Ar-*C*(*a*)]; 155,4 [s, Ar-*C*(*b*-kvart.)]; 156,0 [s, Ar-*C*(*a*-kvart.)], 162,4 [s, Ar-*C*(*b*-kvart.)]; 163,7 [s, Ar-*C*(*a*-kvart.)].

¹¹⁹Sn{¹H} NMR (186,5 MHz, C₆D₆) δ (ppm): –514,8.

⁷Li{¹H} NMR (194,4 MHz, C₆D₆) δ (ppm): 3,62.

2.3.11. Příprava Li[Pb(Me₂dpa)₃] (**11**)



Bylo naváženo 0,51 g (2,54 mmol, 1 ekv.) Me₂dpaH a navážka byla rozpuštěna v 50 ml toluenu. Po rozpuštění byl roztok ochlazen na -70 °C a následně bylo po kapkách přidáno 1,0 ml (2,54 mmol, 1 ekv.) 2,5 molárního roztoku *n*BuLi v hexanu. Směs byla míchána za postupného ohřevu na lab. teplotu po dobu 4 hodin. Po této době byl žlutý roztok Li derivátu přidán po kapkách na 0,24 g (0,85 mmol, 1/3 ekv.) PbCl₂ rozpuštěného v 20 ml THF při teplotě 0 °C. Takto vzniklá reakční směs se nechala míchat 24 hodin při teplotě 60 °C. Poté byla zahuštěna na 3/4 objemu a zfiltrována. Získaný žlutý filtrát byl ponechán krystalizovat při 5 °C. Vzniklé žluté krystaly produktu **11** byly izolovány dekantací a následně usušeny za sníženého tlaku. Výtěžek reakce činil 0,40 g (58 %) produktu **11**. Bod tání: 289–292 °C.

¹H NMR (500 MHz, C₆D₆) δ (ppm): 2,09 [6H, s, Me-*H*]; 6,04 [2H, s(roz.), Ar-*H*]; 6,14 [1H, s(roz.), Ar-*H*]; 6,75 [1H, s(roz.), Ar-*H*]; 6,95 [2H, s(roz.), Ar-*H*].

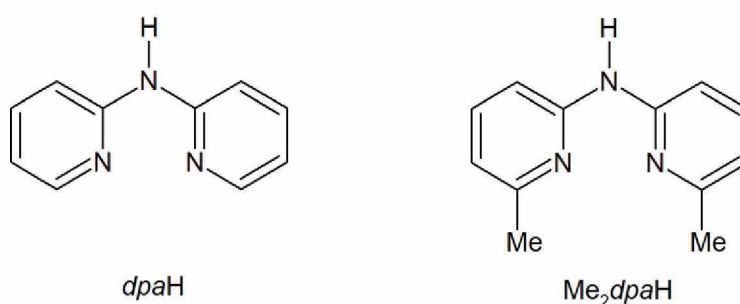
¹³C{¹H} NMR (125,8 MHz, C₆D₆) δ (ppm): 24,1 [s, Me-*C*]; 105,7 [s, Ar-*C*]; 108,9 [s, Ar-*C*]; 115,6 [s, Ar-*C*]; 116,9 [s, Ar-*C*]; 137,5 [překryv dvou signálů, Ar-*C*]; 155,5 [s, Ar-*C*(kvart.)]; 163,6 [s, Ar-*C*(kvart.)].

²⁰⁷Pb{¹H} NMR (104,6 MHz, C₆D₆) δ (ppm): signál nebyl obdržen.

⁷Li{¹H} NMR (194,4 MHz, C₆D₆) δ (ppm): 3,84.

3. VÝSLEDKY A DISKUZE

Vzhledem k vytyčeným cílům této diplomové práce (viz **kap. 1.8.**, str. 30) budou v následujících podkapitolách diskutovány dosažené výsledky. První z nich je věnována syntéze tetrylenů odvozených od ligandu-prekurzorů *dpaH* a jeho substitučního derivátu Me_2dpaH (**Obr. 11**). Ten obsahuje navíc methylové skupiny v *ortho*-poloze obou pyridylových kruhů, které mají i přes svůj nepatrný rozměr značný vliv na koordinační vlastnosti tohoto ligandu (viz níže). Další dvě podkapitoly pak popisují odděleně strukturu těchto sloučenin v tuhé fázi stanovenou pomocí rentgenové difrakční analýzy a v roztoku zejména na základě NMR spektroskopie.



Obr. 11: Výchozí dva typy ligand-prekurzoru použité v této práci.

3.1. Syntéza

Jako první byl připraven z literatury známý chlorogermýlen **XXV**^[21] (dále označován jako sloučenina **1**). Jeho příprava byla provedena modifikovanou dvou-krokovou syntézou (**Schéma 21**). Po rozpuštění výchozího *dpaH* v THF a jeho ochlazení na $-70\text{ }^\circ\text{C}$ byla provedena deprotonace. K tomu účelu posloužil v tomto i v následujících případech jeden ekvivalent *n*BuLi. Ze směsi se po chvíli vyloučil lithný derivát $[\text{Li}(\text{dpa})]$ ve formě béžové sraženiny. Vzniklá suspenze se posléze přidala k roztoku ekvimolárního množství dioxanového komplexu chloridu germanatého v THF. Produkt **1** byl po zpracování směsi krystalizován z toluenu, přičemž byl obdržen ve formě žlutých krystalů v dobrém výtěžku (60 %). Produkt vykazuje dobrou rozpustnost v aromatických rozpouštědlech a THF, čehož bylo následně využito i při NMR analýze.

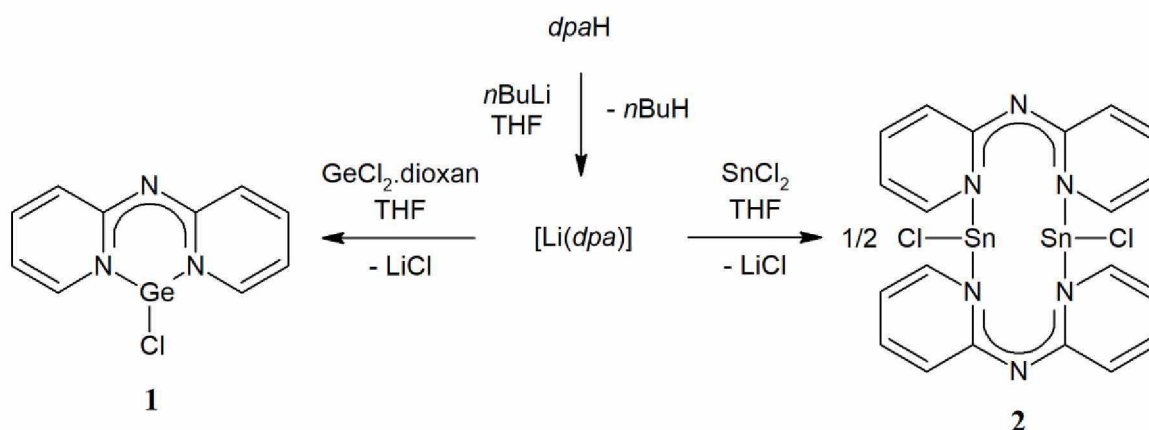


Schéma 21

Podobně byla ve stejné stechiometrii provedena reakce $[\text{Li}(\text{dpa})]$ s chloridem cínatým (**Schéma 21**). Ačkoliv došlo nejprve k vyčerení reakční směsi, již po hodině míchání se začala vylučovat žlutá sraženina. Ta představovala hledaný heteroleptický stannylene **2** (výtěžek 92 %), který v tuhé fázi tvoří dimer (viz **Schéma 21**). Z matečného louhu se podařilo získat malé množství monokrystalického materiálu vhodného pro rentgenovou difrakční analýzu. Avšak kvůli své nízké rozpustnosti v aromatických rozpouštědlech i THF bylo zpočátku problematické tuto sloučeninu charakterizovat v roztoku (NMR analýza byla následně provedena v CDCl_3 , kde ovšem sloučenina vykazuje omezenou stabilitu). Proto byly provedeny následující důkazové reakce (**Schéma 22**). K suspenzi sloučeniny **2** v THF byl přidán jeden ekvivalent $[\text{Li}(\text{dpa})]$. Po extrakci výsledné směsi pomocí toluenu se podařilo izolovat homoleptický stannylene **4** ve formě žlutých krystalů, přičemž izolovaný výtěžek 69 % byl uspokojivý. Tuto sloučeninu, díky její výrazně lepší rozpustnosti v aromatických rozpouštědlech, se podařilo charakterizovat pomocí NMR spektroskopie. Kromě této reakce byla provedena i reakce zpětná založená na přidání jednoho ekvivalentu chloridu cínatého ke sloučenině **4**. Po pár hodinách opět došlo ke kvantitativnímu vyloučení heteroleptického chlorostannylenu **2** ve formě nerozpustné žluté sraženiny se shodnými vlastnostmi popsány výše.

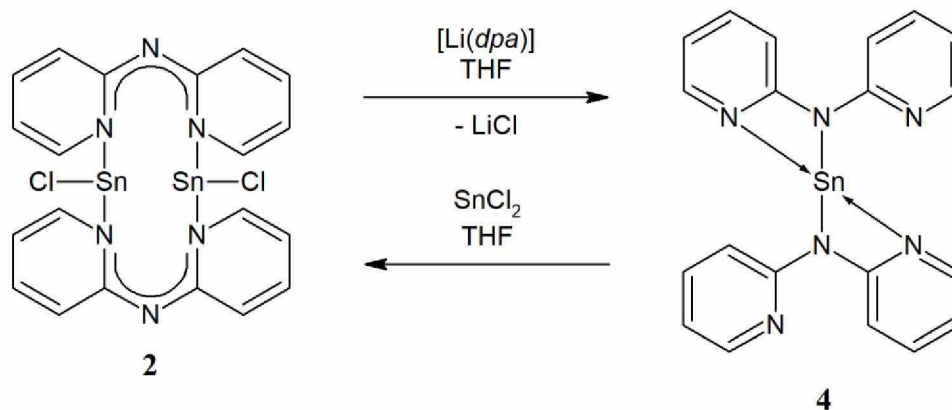


Schéma 22

Vzhledem k dimerní struktuře sloučeniny **2** byl proveden i pokus o její redukci, která by vedla ke vzniku vazby Sn-Sn. Jako redukční činidlo byl použit elementární draslík, nicméně veškeré pokusy zůstaly neúspěšné.

Již výše bylo zmíněno (**Schéma 22**), že lze na rozdíl od informací v literatuře^[21] připravit a charakterizovat i homoleptické tetryleny obsahující dva *dpa* ligandy. Způsob syntézy použitý pro heteroleptické sloučeniny se osvědčil i v tomto případě. Byly tak získány deriváty **3** (existuje v roztoku pravděpodobně ve dvou izomerních formách **3a** a **3b** viz další diskuze) a **4**. Připravený $[\text{Li}(\textit{dpa})]$ byl tedy za nízkých teplot přidán k odpovídajícímu chloridu ve stechiometrickém poměru 2:1 (**Schéma 23**). Po zpracování reakčních směsí, analogicky jako v minulých případech, se podařilo izolovat žluté krystaly germylenu **3** a stannylenu **4**. Oba produkty jsou dobře rozpustné v aromatických rozpouštědlech i v THF, čehož bylo opět využito při následné NMR analýze. Oproti stannylenu **4** byl připraven germylen **3** ve výrazně nižším výtěžku (86 % pro **4** a 58 % pro **3**). Tento rozdíl může být přičten zejména vysoké citlivosti sloučeniny **3**, která vyžadovala obezřetnou krystalizaci. Při vyšším zahuštění směsi byl produkt často znečištěn určitým množstvím (~5–10 %, dle NMR analýzy) volného ligand-prekurzoru *dpaH*.

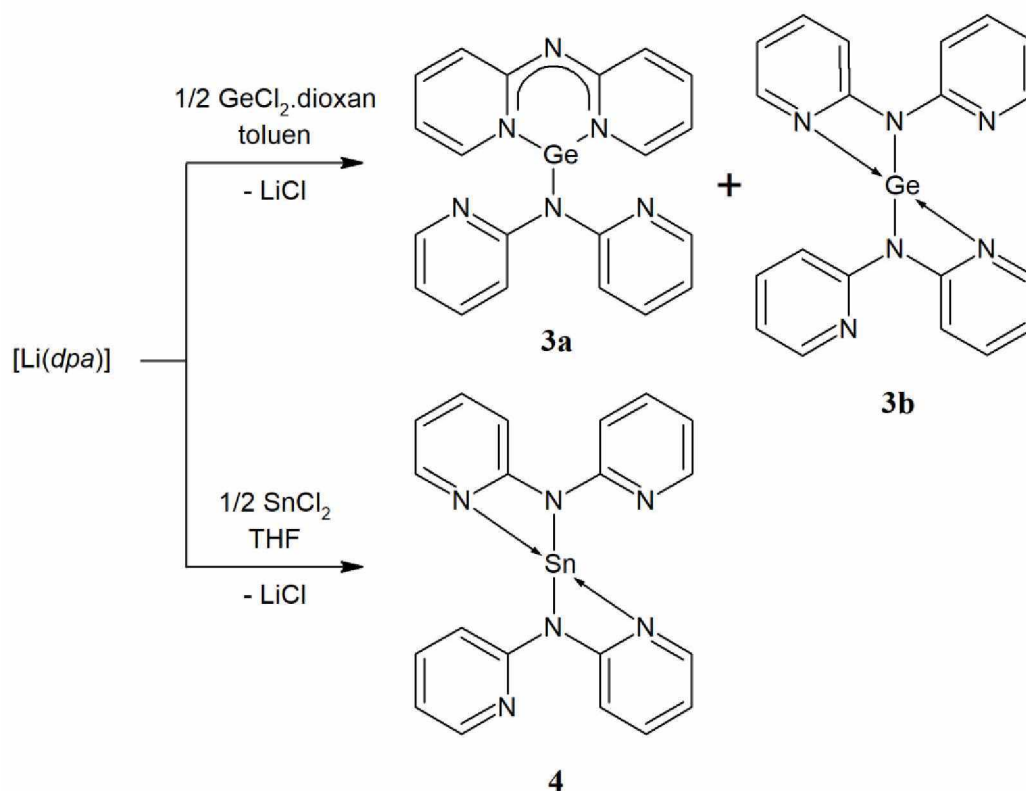


Schéma 23

Další pozornost byla poté věnovaná Me₂dpaH, jehož methylové skupiny mají významný vliv nejen na výslednou reaktivitu, ale rovněž na strukturu vznikajících komplexních sloučenin. I přes tyto jisté rozdíly pro jejich přípravu velmi dobře fungovaly výše popsané syntézní postupy. Po provedení klasické deprotonace ligandu Me₂dpaH jedním ekvivalentem *n*BuLi za nízkých teplot v toluenu se podařilo ze vzniklé reakční směsi získat monokrystalický materiál lithného derivátu [Li(Me₂dpa)] (Schéma 24) vhodný pro další charakterizaci. V tuhé fázi tvoří tetramerní strukturu [Li(Me₂dpa)]₄ **5**, která bude popsána níže. Tento lithný derivát je, na rozdíl od lithného derivátu [Li(dpa)], velmi dobře rozpustný v aromatických rozpouštědlech, čehož bylo využito i u následujících metallačních reakcí. Je také nutno podotknout, že tento derivát byl ovšem pro většinu preparací generován *in situ* a nebyl tedy izolován.

Jako první z této série sloučenin byl opět připraven heteroleptický germylen **6**, tedy analog sloučeniny **1** (Schéma 24). Čerstvě *in situ* připravený lithný derivát [Li(Me₂dpa)] v toluenu byl přidán k ekvimolárnímu množství dioxanového komplexu chloridu germanátého. Po filtraci reakční směsi od vzniklého LiCl se podařilo získat žluté krystaly kýženého heteroleptického chlorogermylenu **6** v dobrém výtěžku (70 %). Ten vykazuje stejně jako [Li(Me₂dpa)] dobrou rozpustnost v aromatických rozpouštědlech i v THF. Bohužel obdobné

pokusy o přípravu analogického chlorostannyleny skončily neúspěchem. Na základě NMR analýzy byl v reakční směsi zjištěn zejména vysoký podíl výchozí sloučeniny (tj. Me_2dpaH).

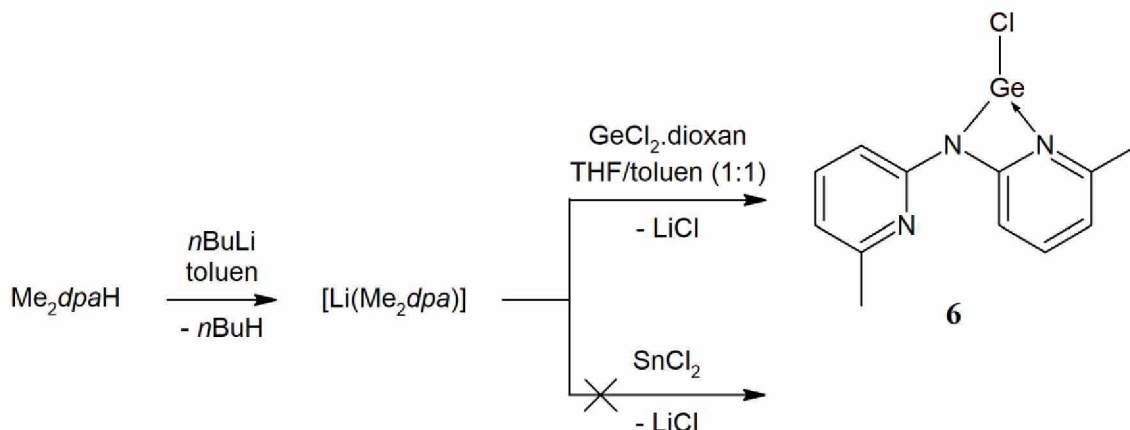


Schéma 24

Změna stechiometrie reakce na 2:1 (Schéma 25) vedla k nových homoleptickým sloučeninám **7** a **8**. Z důvodu poměrně vysoké rozpustnosti sloučeniny **7** v aromatických rozpouštědlech bylo nutné pro získání krystalického produktu extrahovat vzniklou reakční směs nepolárním hexanem, ve kterém vykazuje germylen přece jen nižší, ale dostatečnou rozpustnost. Získaný žlutý monokrystalický materiál sloučeniny **7** (výtěžek 44 %) byl dále charakterizován pomocí výše zmíněných experimentálních technik. Poměrně zajímavého výsledku bylo dosaženo při přípravě stannyleny **8**. Ačkoliv stechiometrie reakce byla stejně jako v předchozím případě nastavena jako 2:1, první získaný produkt z toluenového roztoku byl charakterizován jako átový komplex $\text{Li}[\text{Sn}(\text{Me}_2\text{dpa})_3]$ **10** (jeho cílená syntéza je zmíněna později). Pro získání homoleptického produktu **8** tak bylo třeba reakční směs extrahovat hexanem, ze kterého se v časovém horizontu několika týdnů za nízkých teplot podařilo získat žlutý krystalický produkt **8** vhodný pro další charakterizaci (Schéma 25), avšak pouze s velmi nízkým výtěžkem (22 %). Pokusy o zvýšení výtěžku selhaly zejména s ohledem na znečištění produktu právě átovým komplexem **10**. Jinak se stannylen **8** svou rozpustností v aromatických rozpouštědlech velmi podobá předchozímu germylenu **7**. Oba homoleptické produkty také vykazují zvýšenou citlivost na vzdušnou vlhkost či kyslík.

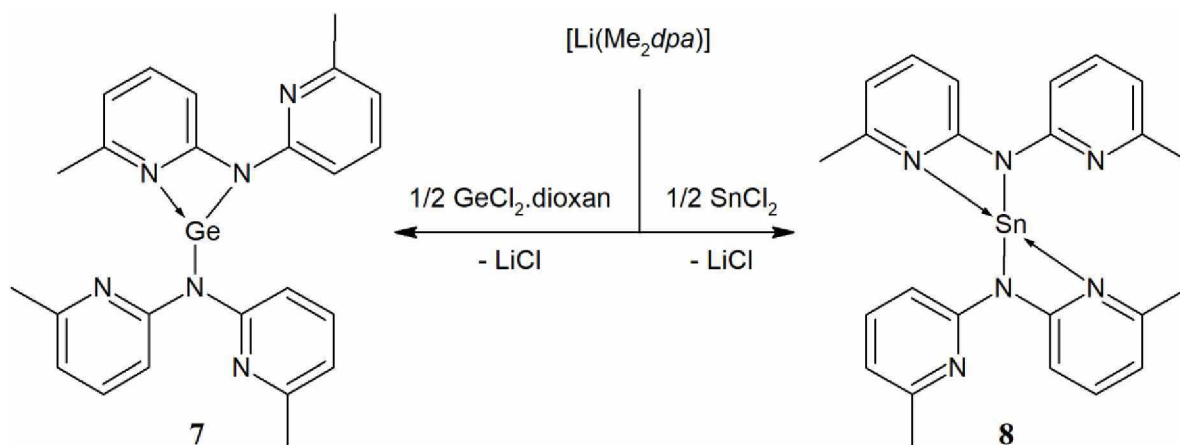


Schéma 25

V předchozím odstavci zmíněný átový komplex **10** se podařilo připravit i po cílené úpravě stechiometrie reakce, tzn. pokud byl *in situ* připravený $[\text{Li}(\text{Me}_2\text{dpa})]$ přidán za analogických podmínek ke chloridu cínatému ve stechiometrickém poměru 3:1 (**Schéma 26**). Stejně jako v předchozích případech bylo nutné z reakční směsi separovat vzniklý LiCl. Přefiltrováním směsi byl získán toluenový roztok, ze kterého se posléze podařilo izolovat žlutý monokrystalický materiál produktu **10** v uspokojivém výtěžku 49 %. Oproti homoleptickému stannylenu **8** ovšem vykazuje tento átový komplex zvýšenou odolnost vůči vzdušné vlhkosti. Příprava strukturně zajímavé sloučeniny **10** vedla k dalšímu výzkumu, jehož cílem bylo připravit i germanatý $\text{Li}[\text{Ge}(\text{Me}_2\text{dpa})_3]$ a olovnatý $\text{Li}[\text{Pb}(\text{Me}_2\text{dpa})_3]$ analog. Přidáním $[\text{Li}(\text{Me}_2\text{dpa})]$ k odpovídajícímu chloridu ($\text{GeCl}_2.\text{dioxan}$ respektive PbCl_2) ve výše zmíněném stechiometrickém poměru 3:1 (**Schéma 26**) vznikly reakční směsi, které byly oproti cínatému komplexu **10** zahřívány dále na 60 °C. Po jejich dalším zpracování se skutečně podařilo izolovat hledané átové komplexy **9** a **11** a to v dobrých výtěžcích (68 % pro **9** a 58 % pro **11**). Oba byly získány ve formě žluté krystalické látky, přičemž jejich struktura byla dále potvrzena rentgenovou difrakční analýzou. Zatímco olovnatý komplex **11** je stabilní i v roztoku obdobně jako derivát cínu **10** (na základě NMR spektroskopie), u komplexu **9** tomu bylo jinak. Bylo zjištěno, že po rozpuštění monokrystalů se v roztoku kromě něj vyskytuje i homoleptický germylen **7** a lithný derivát **5**. Tento fakt indikuje jeho omezenou stabilitu v roztoku (viz další diskuze).

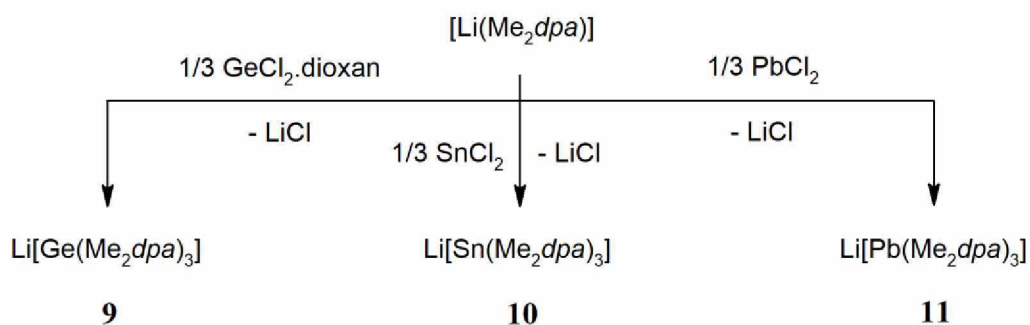


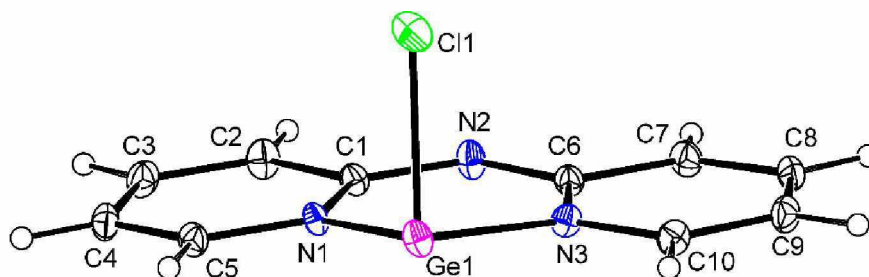
Schéma 26

3.2. Popis molekulových struktur studovaných sloučenin v tuhé fázi

Pro popis molekulových struktur všech studovaných sloučenin byla použita již zmíněná rentgenová difrakční analýza, přičemž od všech sloučenin byl získán vhodný monokrystalický materiál pro toto měření. Na následujících řádcích budou postupně popsány jednotlivé struktury sloučenin doplněné o vzájemné porovnání strukturních parametrů.

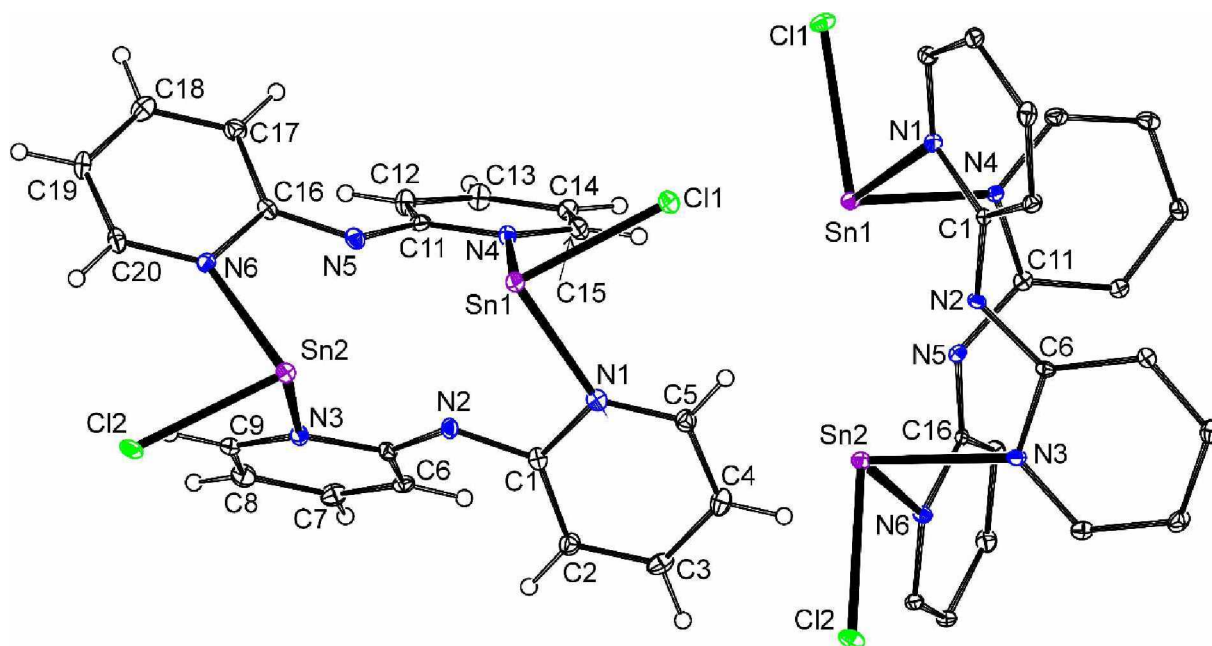
Molekulová struktura $[\text{GeCl}(\text{dpa})]$ (1) je znázorněna na **Obr. 12** a odpovídá té již publikované.^[21] Analýzou monokrystalického materiálu bylo zjištěno, že se v elementární buňce nacházejí nezávisle dvě molekuly. Dále bude tedy popisována pouze jedna z nich, neboť se svými parametry příliš neliší. Centrální atom Ge1 je chelátován *dpa* ligandem v *trans-trans* uspořádání podobně jako u sloučenin $[\text{Me}_2\text{M}(\text{dpa})]$ (kde $\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}$), které jsou popsány v teoretické části této diplomové práce (viz str. 22 a 25).^[18] Délky vazeb C-N uvnitř vzniklého chelátového kruhu se nacházejí v rozmezí 1,340(3)–1,370(3) Å. Tyto vzdálenosti leží přesně mezi hodnotami, které odpovídají jednoduché ($\Sigma_{\text{kov}}(\text{C-N}) = 1,46$ Å) a dvojné vazbě ($\Sigma_{\text{kov}}(\text{C=N}) = 1,27$ Å).^[28a-c] Lze tedy říci, že záporný náboj je delokalizován po skeletu tohoto monoanionického ligandu. Vazebné vzdálenosti Ge1-N1 (1,9728(18) Å) a Ge1-N3 (1,9800(19) Å) jsou mírně prodloužené v porovnání s jednoduchou kovalentní vazbou ($\Sigma_{\text{kov}}(\text{Ge-N}) = 1,92$ Å).^[28a-c] Stejně tak se délka vazby Ge1-Cl1 (2,3071(7) Å) blíží $\Sigma_{\text{kov}}(\text{Ge-Cl}) = 2,20$ Å.^[28a-c] Na centrálním atomu Ge1 je navíc lokalizován volný elektronový pár, tudíž geometrie jeho koordinačního okolí tvoří tvar deformované trigonální pyramidy. Tomu dobře odpovídají i velikosti vazebných úhlů v okolí centrálního atomu Ge1 (v rozmezí 89,49(8)–93,52(5)°). Centrální část molekuly zahrnující *dpa* ligand a atom germania je pak téměř planární, přičemž atom Cl1 svírá s touto rovinou úhel blízký 90° (viz N1-Ge1-Cl1 93,52(5)° respektive N3-Ge1-Cl1 92,96(5)°). Veškeré uvedené parametry jsou srovnatelné s publikovanými β -diketimináty, kde se předpokládá také delokalizovaný systém v rámci skeletu ligandu.

Například se sloučeninou $[\text{HC}(\text{CMeNDip})_2]\text{GeCl}^{[29]}$ s vazebnými vzdálenostmi Ge-N (1,988(2) a 1,997(3) Å), Ge-Cl (2,295(12) Å) a úhlem N-Ge-N (90,89(10)°).



Obr. 12: ORTEP diagram sloučeniny $[\text{GeCl}(\text{dpa})]$ (**1**) s termálními elipsoidy s pravděpodobností 30 %. Vybrané vazebné vzdálenosti [Å] a vazebné úhly [°]: Ge1-N1 1,9728(18); Ge1-N3 1,9800(19); Ge1-Cl1 2,3071(7); C1-N1 1,370(3); C1-N2 1,340(3); C6-N2 1,340(3); C6-N3 1,367(3); N1-Ge1-N3 89,49(8); N1-Ge1-Cl1 93,52(5); N3-Ge1-Cl1 92,96(5).

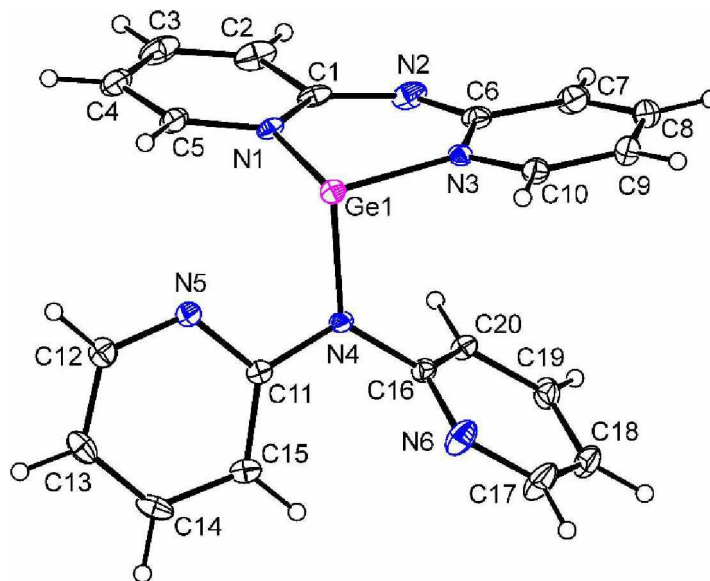
Molekulová struktura sloučeniny $[\text{SnCl}(\text{dpa})]_2$ (**2**) je znázorněna na **Obr. 13**. Byť sumárním vzorcem odpovídá výše uvedenému germylenu **1**, jedná se o dimer, ve kterém jsou dva atomy cínu můstkovány dvěma *dpa* ligandy, a to téměř symetricky. Vazebné vzdálenosti Sn1-N1 (2,269(7) Å) a Sn1-N4 (2,231(7) Å) respektive Sn2-N6 (2,280(7) Å) a Sn2-N3 (2,228(7) Å) jsou poněkud delší než ideální hodnota pro jednoduchou vazbu ($\Sigma_{\text{kov}}(\text{Sn-N}) = 2,11$ Å).^[28a-c] Vzdálenosti Sn1-N2 (2,746(8) Å) a Sn2-N5 (2,757(7) Å) jsou podstatně delší a odpovídají tak pouze slabé interakci mezi oběma atomy. Ačkoliv se tedy na koordinační vazbě k centrálním atomům stejně jako u sloučeniny **1** podílejí zejména pyridylové atomy dusíku, ligand *dpa* zaujímá nyní *cis-cis* koordinační mód. To se projevuje také na celkové geometrii molekuly vzájemným natočením pyridylových kruhů, jejichž roviny spolu svírají úhly 46,0(6) a 46,9(5)°. Na obou centrálních atomech Sn je dále koordinován atom Cl s vazebnou vzdáleností 2,536(6) Å respektive 2,546(7) Å, přičemž tyto hodnoty jsou znatelně vyšší než součet kovalentních poloměrů odpovídající jednoduché vazby ($\Sigma_{\text{kov}}(\text{Sn-Cl}) = 2,39$ Å).^[28a-c] Zároveň je na každém z nich opět lokalizován volný elektronový pár. Protože velikosti vazebných úhlů v okolí centrálních atomů Sn1 a Sn2 (83,6(3)–90,1(2)°) jsou blízké těm u sloučeniny **1**, lze rovněž popsat jejich geometrii jako deformované trigonální pyramidy.



Obr. 13: ORTEP diagram sloučeniny $[\text{SnCl}(\text{dpa})]_2$ (**2**) s termálními elipsoidy s pravděpodobností 30 %. Vybrané vazebné vzdálenosti [Å] a vazebné úhly [°]: Sn1-N1 2,269(7); Sn1-N2 2,746(8); Sn1-N4 2,231(7); Sn2-N3 2,228(7); Sn2-N5 2,757(7); Sn2-N6 2,280(7); Sn1-Cl1 2,546(7); Sn2-Cl2 2,536(6); N1-Sn1-N4 84,1(3); N3-Sn2-N6 83,6(3); N1-Sn1-Cl1 85,3(2); N4-Sn1-Cl1 89,4(2); N3-Sn2-Cl2 90,1(2); N6-Sn2-Cl2 85,1(2).

Molekulová struktura izomeru sloučeniny $[\text{Ge}(\text{dpa})_2]$ (**3a** – viz další diskuze) je znázorněna na **Obr. 14**. Centrální atom Ge1 je obdobně jako u sloučeniny **1** chelátován *dpa* ligandem v *trans-trans* uspořádání, přičemž vazebné vzdálenosti Ge1-N1 (2,016(2) Å) a Ge1-N3 (2,018(2) Å) jsou mírně prodloužené oproti těm u zmíněné sloučeniny **1**. S tím souvisí i pokles hodnoty vazebného úhlu N1-Ge1-N3 (87,70(10)°) (v porovnání s 89,49(8)° v **1**). Analogicky jako v případě sloučeniny **1** i nyní odpovídají vzdálenosti C-N (1,340(4)–1,369(4) Å) uvnitř chelátového kruhu vzniku delokalizovaného systému. Centrální atom Ge1 je dále koordinován dalším ligandem *dpa*, v tomto případě v *cis-trans* uspořádání, ovšem s ohledem na vazebné vzdálenosti je koordinován pouze můstkovým atomem N4 (Ge1-N4 1,980(2) Å). Vazebná vzdálenost se v tomto případě více blíží jednoduché kovalentní vazbě ($\Sigma_{\text{kov}}(\text{Ge-N}) = 1,92 \text{ Å}$)^[28a-c] a je dokonce kratší než v rámci chelátového kruhu (tj. Ge1-N1 a Ge1-N3 vazby). Naopak atom N5 zůstává mimo primární koordinační sféru (Ge1-N5 2,647(2) Å). Druhý monodentátně vázaný *dpa* ligand je koordinovaný téměř kolmo na mírně zakřivenou rovinu výše popsaného chelátového kruhu (viz N1-Ge1-N4 96,72(9)° respektive N3-Ge1-N4 91,39(10)°). Vzhledem k přítomnosti volného elektronového páru na centrálním atomu Ge1 a velikostem vazebných úhlů v jeho okolí (87,70(10)–96,72(9)°) lze opět popsat jeho koordinační

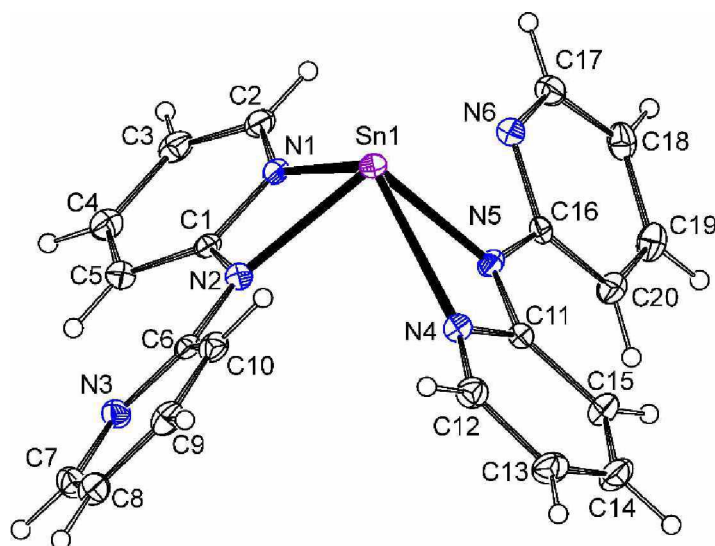
geometrii jako deformovanou trigonální pyramidu. Výrazným rozdílem mezi oběma *dpa* ligandy je velikost dihedrálního úhlu, který spolu svírají pyridylové kruhy. V případě *cis-trans dpa* svírají úhel $62,80(15)^\circ$, zatímco struktura *trans-trans dpa* je takřka planární.



Obr. 14: ORTEP diagram sloučeniny $[Ge(dpa)_2]$ (**3a** – viz další diskuze) s termálními elipsoidy s pravděpodobností 30 %. Vybrané vazebné vzdálenosti [Å] a vazebné úhly [°]: Ge1-N1 2,016(2); Ge1-N3 2,018(2); Ge1-N4 1,980(2); Ge1-N5 2,647(2); C1-N1 1,369(4); C1-N2 1,345(4); C6-N2 1,340(4); C6-N3 1,365(4); N1-Ge1-N3 $87,70(10)$; N1-Ge1-N4 $96,72(9)$; N3-Ge1-N4 $91,39(10)$.

Molekulová struktura sloučeniny $[Sn(dpa)_2]$ (**4**) je znázorněna na **Obr. 15**. Centrální atom Sn1 je na rozdíl od výše uvedeného homoleptického germylenu **3a** chelatován oběma ligandy *dpa* s odlišnými koordinačními módy (*cis-trans* a *cis-cis*). I přesto spolu pyridylové kruhy v obou případech svírají poměrně úzké dihedrální úhly v rozmezí $18,81(10)$ – $19,51(10)^\circ$. Vznikající chelatové kruhy jsou pouze čtyřčlenné, přičemž na koordinaci k centrálnímu atomu Sn1 se podílí vždy jeden pyridylový (N1, N4) a jeden můstkový dusíkový atom (N2, N5). Významně se liší i jednotlivé vazebné vzdálenosti. Délky vazeb Sn1-N2 ($2,2325(17)$ Å) a Sn2-N5 ($2,1513(19)$ Å), na kterých se podílí můstkový atom N, se svými hodnotami blíží součtu kovalentních poloměrů odpovídající jednoduché vazby ($\Sigma_{kov}(Sn-N) = 2,11$ Å)^[28a-c] a rovněž jsou v dobré shodě s Sn-N vazbami sloučeniny **2**. Výrazně prodloužených vazeb Sn1-N1 ($2,3295(19)$ Å) a Sn1-N4 ($2,5757(18)$ Å) se účastní zmíněné pyridylové atomy N. Délky vazeb C-N uvnitř kruhů SnNCN jsou v rozmezí $1,357(3)$ – $1,370(3)$ Å, které stejně jako u výše zmíněných sloučenin indikuje delocalizaci záporného náboje po tomto skeletu. Na centrálním atomu Sn1 je stejně jako v předchozích případech lokalizován stereochemicky aktivní volný

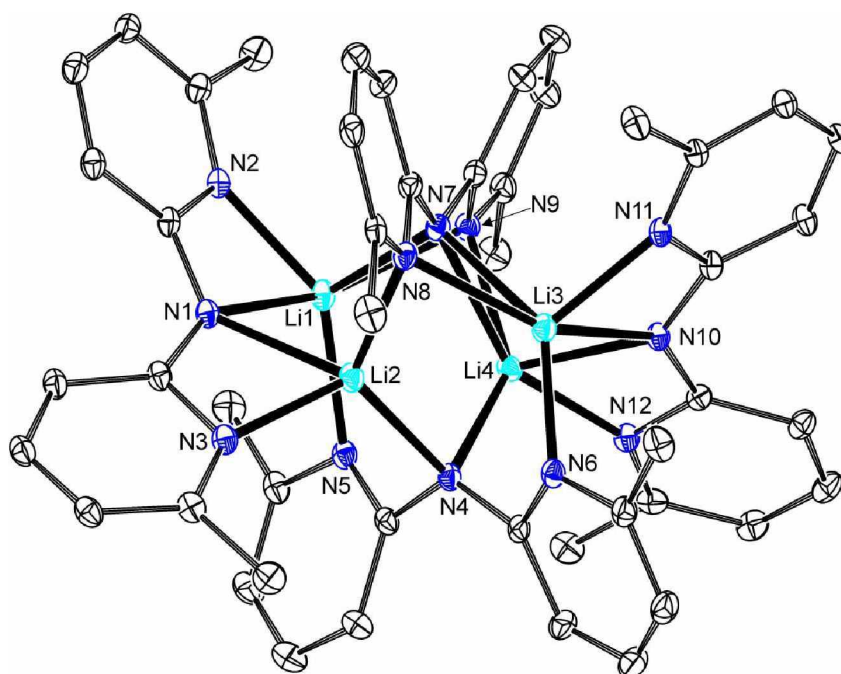
elektronový pár. Koordinační okolí tetra-koordinovaného centrálního atomu Sn1 má tedy tvar deformované tetragonální pyramidy s volným elektronovým párem v apikální pozici. Vazebné úhly N1-Sn1-N2 ($57,96(6)^\circ$) a N4-Sn1-N5 ($55,27(6)^\circ$) dosahují nízkých hodnot, přičemž spolu se všemi zde uvedenými hodnotami vazebných parametrů odpovídají publikovaným bis(amidinátům). Jako příklad lze uvést $[\text{MeC}(\text{NDip})_2]_2\text{Sn}^{[30]}$ s vazebnými vzdálenostmi Sn-N ($2,197(2)$ – $2,444(2)$ Å) a úhly N-Sn-N ($57,13(8)^\circ$).



Obr. 15: ORTEP diagram sloučeniny $[\text{Sn}(\text{dpa})_2]$ (**4**) s termálními elipsoidy s pravděpodobností 30 %. Vybrané vazebné vzdálenosti [Å] a vazebné úhly [$^\circ$]: Sn1-N1 2,3295(19); Sn1-N2 2,2325(17); Sn1-N4 2,5757(18); Sn1-N5 2,1513(19); C1-N1 1,359(3); C1-N2 1,363(3); C11-N4 1,357(3); C11-N5 1,370(3); N1-Sn1-N2 $57,96(6)$; N1-Sn1-N4 $124,11(6)$; N1-Sn1-N5 $89,62(6)$; N2-Sn1-N4 $82,40(6)$; N2-Sn1-N5 $96,90(7)$; N4-Sn1-N5 $55,27(6)$.

Molekulová struktura sloučeniny $[\text{Li}(\text{Me}_2\text{dpa})_4]$ (**5**) je znázorněna na **Obr. 16**. V pevné fázi má tato sloučenina tetramerní strukturu, přičemž spojení monomerních jednotek je zprostředkováno výhradně pomocí vazeb N-Li. Prakticky každý ligand Me_2dpa se v této molekule podílí na koordinaci odlišným způsobem. To potvrzuje i poměrně široké rozmezí dihedrálních úhlů ($34,4(2)$ – $39,8(2)^\circ$), které spolu svírají pyridylové kruhy jednotlivých Me_2dpa ligandů. Společně však využívají ke koordinaci všechny dostupné atomy N a to především díky jejich *cis-cis* uspořádání. Výsledkem je pak jeden tetra-koordinovaný (Li2) a tři penta-koordinované centrální atomy Li. Tyto čtyři centrální atomy Li formálně zaujímají vrcholy silně deformovaného tetraedru s meziatomovými vzdálenostmi Li-Li v rozmezí $2,615(10)$ – $2,648(11)$ Å, které se blíží součtu kovalentních poloměrů atomů Li ($\Sigma_{\text{kov}}(\text{Li-Li}) = 2,66$ Å).^[28a-c]

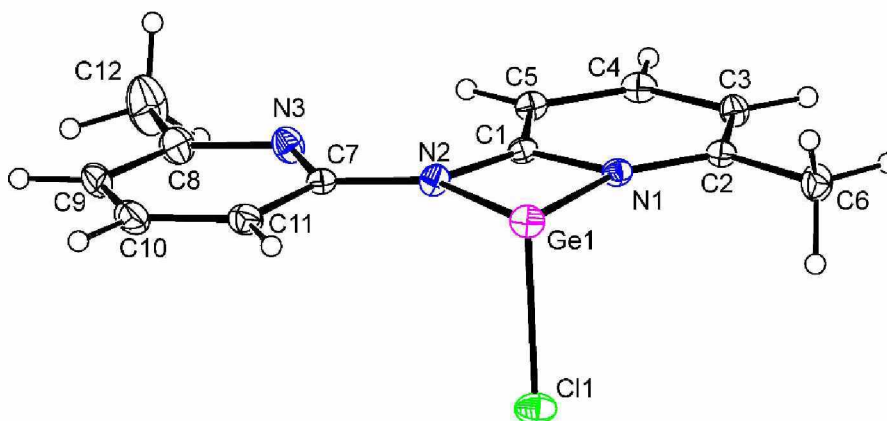
Zatímco dva z Me_2dpa ligandů (obsahující N1-3 a N10-12 set) koordinují vždy pouze dva atomy lithia Li1,2 respektive Li3,4, zbývající dva Me_2dpa jsou koordinovány vždy ke všem čtyřem atomům lithia. Nejčastějším strukturním motivem v této sloučenině jsou čtyřčlenné chelatové kruhy LiNCN. Příslušné vazebné úhly N-Li-N mají velikost v rozmezí $58,5(5)$ – $65,5(3)^\circ$, přičemž odpovídající vazebné vzdálenosti N-Li se nacházejí v intervalu $1,985(9)$ – $2,422(10)$ Å. Obdobně vazebné vzdálenosti C-N v rámci NCN fragmentů koordinovaných k atomům lithia se pohybují v rozmezí $1,351(6)$ – $1,375(6)$ Å, což opět v porovnání se $\Sigma_{\text{kov}}(\text{C-N}) = 1,46$ Å a $\Sigma_{\text{kov}}(\text{C=N}) = 1,27$ Å indikuje delokalizaci náboje po tomto skeletu. Tyto hodnoty jsou velmi dobře srovnatelné s již dříve publikovanými daty pro analogické amidináty lithné. Příkladem je sloučenina $\{[n\text{BuC}(\text{NiPr})_2]\text{Li}\}_2^{[31]}$ s vazebnými vzdálenostmi N-Li ($2,039(7)$ – $2,119(6)$ Å) a úhlem N-Li-N ($66,0(2)^\circ$).



Obr. 16: ORTEP diagram sloučeniny $[\text{Li}(\text{Me}_2\text{dpa})_4]$ (**5**) s termálními elipsoidy s pravděpodobností 30 %. Vybrané vazebné vzdálenosti [Å] a vazebné úhly [$^\circ$]: Li1-Li2 2,625(11); Li1-Li4 2,648(11); Li2-Li3 2,637(11); Li3-Li4 2,615(10); N-Li 1,985(9)–2,422(10); N1-Li1-N2 65,5(3); N1-Li2-N3 64,4(3); N7-Li1-N9 60,3(3); N7-Li3-N8 59,0(2); N7-Li4-N9 58,5(3); N10-Li3-N11 64,4(3); N10-Li4-N12 64,8(3).

Molekulová struktura sloučeniny $[\text{GeCl}(\text{Me}_2\text{dpa})]$ (**6**) je znázorněna na **Obr. 17**. Od sloučeniny **1** se tato nápadně liší koordinací k centrálnímu atomu Ge1. Pravděpodobně vlivem sterických vlastností methylových skupin vznikl pouze čtyřčlenný chelatový kruh, na kterém se oproti sloučenině **1** podílí ligand Me_2dpa s *cis-trans* uspořádáním. Tento

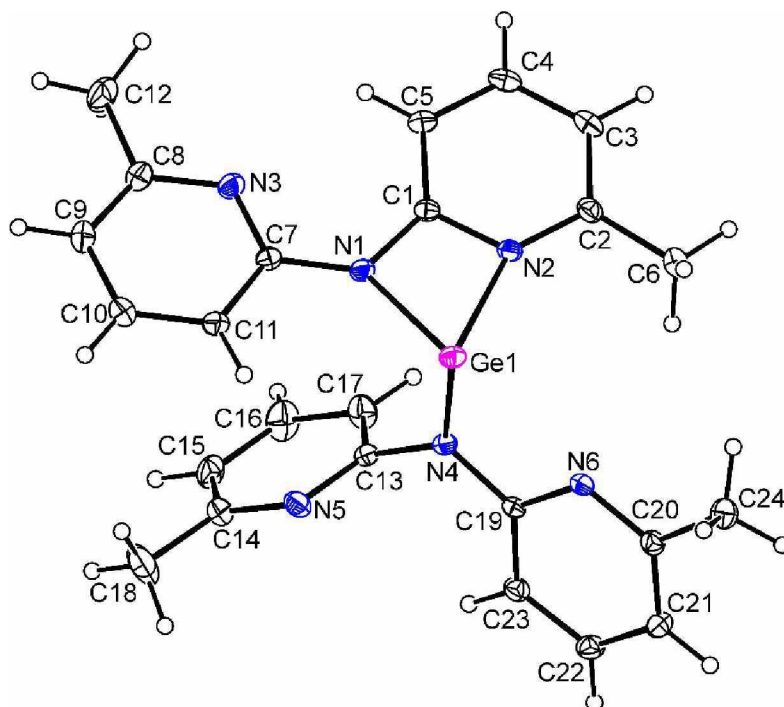
strukturní motiv je spíše podobný sloučenině **4**, kde je centrální atom shodně koordinován právě jedním pyridylovým atomem (N1) a jedním můstkovým atomem dusíku (N2). Stejně tak se vzájemně liší jednotlivé vazebné vzdálenosti Ge1-N1 (2,0536(17) Å) a Ge1-N2 (1,9839(17) Å). Analogicky je i záporný náboj delokalizován po skeletu NCN, o čemž vypovídají vazebné vzdálenosti C1-N1 (1,360(3) Å) a C1-N2 (1,370(3) Å). Ty opět leží přesně mezi hodnotami odpovídajícími jednoduché ($\Sigma_{\text{kov}}(\text{C-N}) = 1,46$ Å) a dvojné vazbě ($\Sigma_{\text{kov}}(\text{C=N}) = 1,27$ Å).^[28a-c] Společným znakem [GeCl(Me₂dpa)] (**6**) a [GeCl(dpa)] (**1**) je pak tvar koordinačního okolí atomu Ge1, které zaujímá tvar trigonální pyramidy. Rovněž i centrální část molekuly zahrnující Me₂dpa ligand a atom germania je téměř planární. Atom C11 svírá s touto rovinou úhel blízký 90° (viz N1-Ge1-C11 93,49(5)° respektive N2-Ge1-C11 94,23(6)°), přičemž vazba Ge1-C11 je pouze nepatrně kratší než je tomu u **1**. Značně nižší hodnoty dosahuje úhel N1-Ge1-N2 (65,00(7)°) ve srovnání se sloučeninou **1** (N1-Ge1-N3 89,49(8)°). Zde uvedené parametry jsou pak porovnatelné s publikovanými amidináty. Například se sloučeninou [tBuC(NDip)₂]GeCl^[32] s vazebnými vzdálenostmi Ge-N (2,003(4) a 2,005(3) Å), Ge-Cl (2,174(2) Å) a úhlem N-Ge-N (65,25(14)°).



Obr. 17: ORTEP diagram sloučeniny [GeCl(Me₂dpa)] (**6**) s termálními elipsoidy s pravděpodobností 30 %. Vybrané vazebné vzdálenosti [Å] a vazebné úhly [°]: Ge1-N1 2,0536(17); Ge1-N2 1,9839(17); Ge1-Cl1 2,2811(7); C1-N1 1,360(3); C1-N2 1,370(3); N1-Ge1-N2 65,00(7); N1-Ge1-C11 93,49(5); N2-Ge1-C11 94,23(6).

Molekulová struktura sloučeniny [Ge(Me₂dpa)₂] (**7**) je znázorněna na **Obr. 18**. Celkově se podobá dříve uvedenému homoleptickému germylenu **3**. Rozdíl spočívá v tom, že chelatující ligand strukturně odpovídá *cis-trans* Me₂dpa v [GeCl(Me₂dpa)] (**6**) a zavírá tak pouze čtyřčlenný chelatový cyklus. Stejně jako u [Ge(dpa)₂] (**3**) dochází k mírnému prodloužení vazeb Ge1-N1 (2,0215(14) Å) a Ge1-N2 (2,0733(15) Å) v porovnání s Ge1-N4 (1,9387(16) Å), jejíž délka je takřka shodná se součtem kovalentních poloměrů obou atomů ($\Sigma_{\text{kov}}(\text{Ge-N}) = 1,92$

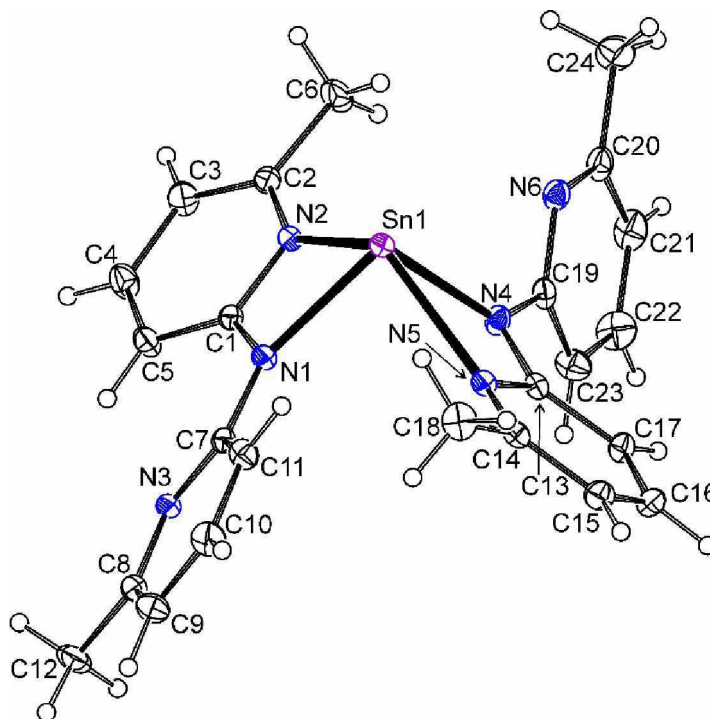
Å).^[28a-c] Tento fakt rovněž vede k poklesu hodnoty vazebného úhlu N1-Ge1-N2 64,20(6)°. Druhý koordinovaný ligand *Me₂dpa* se od [Ge(*dpa*)₂] (**3**) odlišuje pouze vzájemnou orientací pyridylových kruhů, které nyní jsou vůči sobě téměř kolmo natočeny (83,78 (10)°). Koordinační polyedr centrálního atomu Ge1 pak lze opětovně popsat jako deformovanou trigonální pyramidu.



Obr. 18: ORTEP diagram sloučeniny [Ge(*Me₂dpa*)₂] (**7**) s termálními elipsoidy s pravděpodobností 30 %. Vybrané vazebné vzdálenosti [Å] a vazebné úhly [°]: Ge1-N1 2,0215(14); Ge1-N2 2,0733(15); Ge1-N4 1,9387(16); Ge1-N6 2,7042(15); C1-N1 1,362(2); C1-N2 1,360(2); N1-Ge1-N2 64,20(6); N1-Ge1-N4 92,15(6); N2-Ge1-N4 96,00(6).

Molekulová struktura sloučeniny [Sn(*Me₂dpa*)₂] (**8**) je znázorněna na **Obr. 19**. Způsob koordinace ligandů *Me₂dpa* k centrálnímu atomu Sn1 je prakticky identický s dříve diskutovaným homoleptickým stannylem **4**. Tomu odpovídají i vazebné vzdálenosti Sn-N. I nyní jsou kratší ty vazby, na kterých se podílí právě můstkový atom N. Jako příklad lze uvést Sn1-N1 (2,2318(15) Å) a proti tomu Sn1-N2 (2,3678(16) Å). Vazebné úhly N-Sn-N uvnitř vzniklých chelátových kruhů spadají do úzkého intervalu 57,20(5)–57,79(5)° a jsou rovněž v dobré shodě s [Sn(*dpa*)₂] (**4**). Centrální atom Sn1 opět disponuje stereochemicky aktivním volným elektronovým párem. Jeho koordinaci geometrii tak lze zase popsat jako deformovanou tetragonální pyramidu s volným elektronovým párem v apikální pozici. Jediný výrazný rozdíl představuje dihedralní úhel, který svírají pyridylové kruhy v rámci ligandu

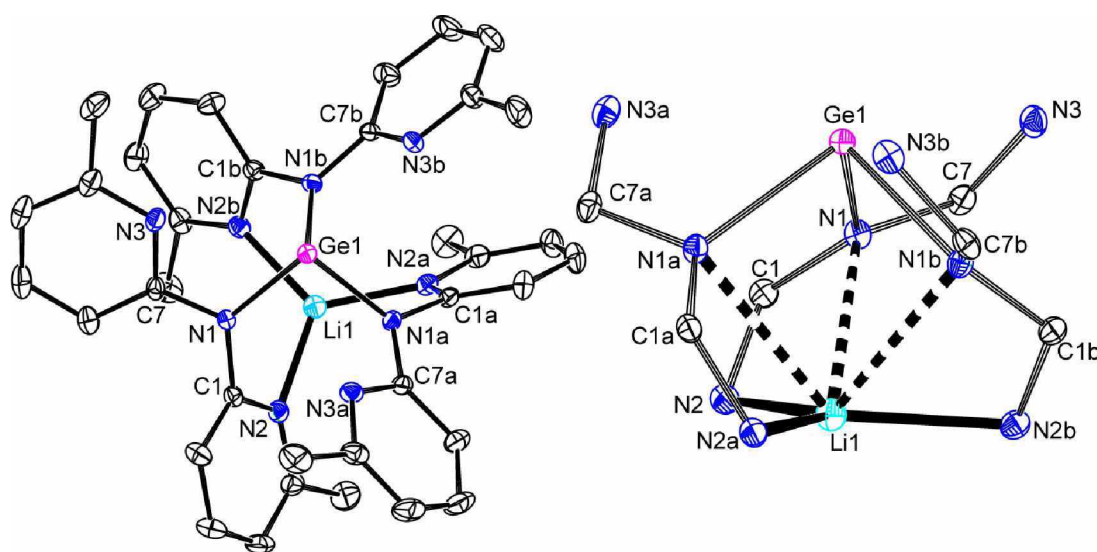
Me₂dpa. Zatímco i přes odlišný koordinační mód jsou hodnoty těchto úhlů pro oba ligandy ve sloučenině **4** velmi blízké, tak u této sloučeniny se podstatně liší. V případě *cis-cis* *Me₂dpa* je tento úhel roven 53,35(9)°, kdežto u *cis-trans* *Me₂dpa* pouze 26,39(9)°.



Obr. 19: ORTEP diagram sloučeniny [$\text{Sn}(\text{Me}_2\text{dpa})_2$] (**8**) s termálními elipsoidy s pravděpodobností 30 %. Vybrané vazebné vzdálenosti [Å] a vazebné úhly [°]: Sn1-N1 2,2318(15); Sn1-N2 2,3678(16); Sn1-N4 2,1644(15); Sn1-N5 2,4644(15); C1-N1 1,364(2); C1-N2 1,364(2); C13-N4 1,360(2); C13-N5 1,363(2); N1-Sn1-N2 57,79(5); N1-Sn1-N4 94,34(6); N1-Sn1-N5 88,48(5); N2-Sn1-N4 86,41(6); N2-Sn1-N5 129,28(5); N4-Sn1-N5 57,20(5).

Molekulová struktura sloučeniny [$\text{LiGe}(\text{Me}_2\text{dpa})_3$] (**9**) je znázorněna na **Obr. 20**. Oba centrální atomy (Ge1, Li1) jsou koordinovány třemi zcela identickými ligandy *Me₂dpa* s *cis-cis* uspořádáním. Oproti výše uvedeným sloučeninám se zde na vazbě k centrálnímu atomu Ge1 podílejí pouze můstkové atomy N1 (N1, N1a, N1b), přičemž pyridylové atomy N3 (N3, N3a, N3b) se nacházejí mimo jeho koordinační sféru (Ge1-N3 2,752(2) Å). Vazebná vzdálenost Ge1-N1 (2,059(2) Å) je opět mírně delší než součet kovalentních poloměrů ($\Sigma_{\text{kov}}(\text{Ge-N}) = 1,92$ Å).^[28a-c] Kromě tří koordinačních vazeb disponuje atom Ge1 ještě stereochemicky aktivním volným elektronovým párem. Protože vazebné úhly N-Ge-N (90,60(11)°) jsou velmi blízké hodnotě 90°, lze označit koordinační okolí centrálního atomu Ge1 za téměř ideální trigonální pyramidu. Obdobně i druhý centrální atom (Li1) je koordinován třemi atomy dusíku N2 (N2,

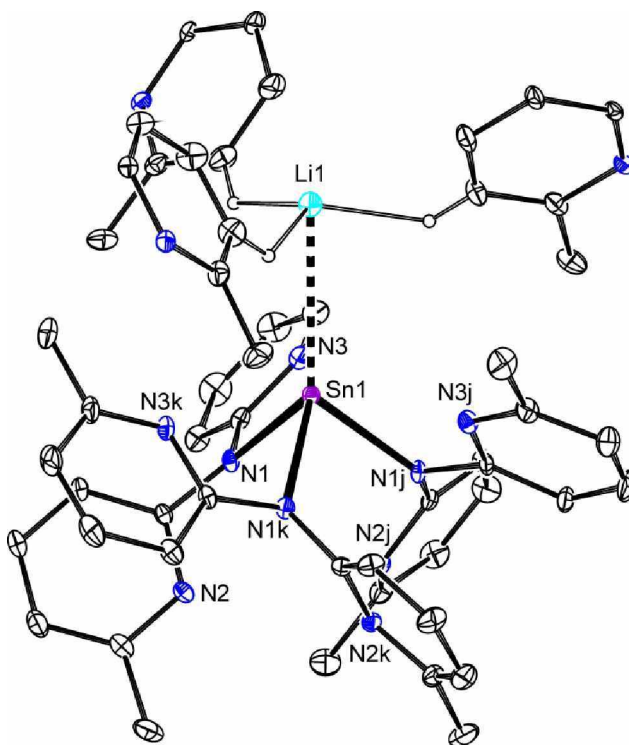
N2a, N2b), ale nyní lokalizovanými na pyridylovém skeletu s vazebnými vzdálenostmi Li1-N2 (2,024(4) Å). Ty odpovídají součtu jejich kovalentních poloměrů ($\Sigma_{\text{kov}}(\text{Li-N}) = 2,04 \text{ Å}$).^[28a-c] Oproti tomu je vazba Li1-N1 (2,486(9) Å) ztelně prodloužena a proto představuje pouze slabou interakci mezi Li1 a N1 (N1, N1a, N1b). Koordinační geometrii atomu Li1 tak lze popsat jako takřka dokonale trigonálně planární i kvůli vazebným úhlům N-Li-N (119,95(15)°), které se jen minimálně odchyľují od hodnoty 120°. Oba centrální atomy jsou od sebe značně vzdáleny (Ge1-Li1 3,000(13) Å) v porovnání s jednoduchou kovalentní vazbou ($\Sigma_{\text{kov}}(\text{Ge-Li}) = 2,54 \text{ Å}$).^[28a-c] Dihedrání úhel sevřený rovinami pyridylových kruhů v *Me₂dpa* je roven hodnotě 62,86(18)°.



Obr. 20: ORTEP diagram sloučeniny [LiGe(*Me₂dpa*)₃] (**9**) s termálními elipsoidy s pravděpodobností 30 %. Vybrané vazebné vzdálenosti [Å] a vazebné úhly [°]: Ge1-N1 2,059(2); Ge1-N3 2,752(2); Ge1-Li1 3,000(13); Li1-N2 2,024(3); C1-N1 1,401(5); C1-N2 1,341(4); N1-Ge1-N1a 90,60(11); N2-Li1-N2a 119,95(15).

Molekulová struktura sloučeniny [LiSn(*Me₂dpa*)₃] (**10**) je znázorněna na **Obr. 21**. Centrální atom Sn1 je, obdobně jako v předchozím případě, koordinován můstkovými atomy N1 (N1, N1j, N1k) třech strukturně identických ligandů *Me₂dpa* s *cis-cis* uspořádáním. O jisté podobnosti s [LiGe(*Me₂dpa*)₃] (**9**) svědčí i dihedrání úhel sevřený pyridylovými kruhy s hodnotou 62,7(3)°. Vazebná vzdálenost N1-Sn1 (2,258(5) Å) se shoduje s naměřenými délkami analogických vazeb u homoleptických sloučenin [Sn(*Me₂dpa*)₂] (**8**) a [Sn(*dpa*)₂] (**4**). Volný elektronový pár centrálního atomu Sn1 se oproti ostatním zde popsaným atomům komplexů **9** a **11** podílí na interakci s atomem Li1. To se nalézá mimo očekávatelnou kavitu ligandu a vůbec neinteraguje s atomy N, naopak se nachází ve vrcholu deformované trigonální

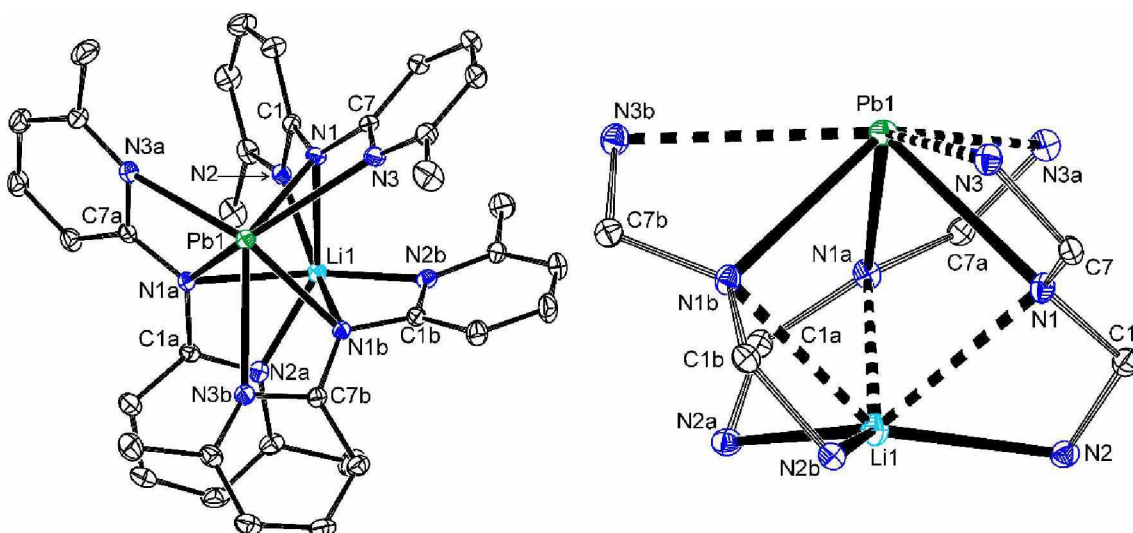
pyramidy koordinačního polyedru Sn1. Vazebné úhly N-Sn1-N ($85,43(19)^\circ$) se blíží ideální hodnotě 90° . Vazba Sn1-Li1 ($3,13(3) \text{ \AA}$) je prodloužená v porovnání se součtem kovalentních poloměrů těchto atomů ($\Sigma_{\text{kov}}(\text{Sn-Li}) = 2,73 \text{ \AA}$).^[28a-c] Atom Li je dále směřován do vakantního prostoru mezi tři pyridylové skupiny sousedících molekul, které se tak ve značné míře podílejí na jeho stabilizaci pomocí $\text{Li} \cdots \text{H-C}$ kontaktů ($\sim 1,95 \text{ \AA}$).



Obr. 21: ORTEP diagram sloučeniny $[\text{LiSn}(\text{Me}_2\text{dpa})_3]$ (**10**) s termálními elipsoidy s pravděpodobností 30 %. Vybrané vazebné vzdálenosti [Å] a vazebné úhly [$^\circ$]: Sn1-N1 2,258(5); Sn1-Li1 3,13(3); C1-N1 1,382(6); C1-N2 1,342(8); C7-N1 1,392(9); C7-N3 1,354(7); N1-Sn1-N1j 85,43(19).

Molekulová struktura sloučeniny $[\text{LiPb}(\text{Me}_2\text{dpa})_3]$ (**11**) je znázorněna na **Obr. 22**. Strukturně je hodně blízká výše diskutovanému átomovému komplexu $[\text{LiGe}(\text{Me}_2\text{dpa})_3]$ (**9**). Tři prakticky identické ligandy Me_2dpa s *cis-cis* uspořádáním se shodně podílejí na koordinaci k oběma centrálním atomům (Pb1, Li1). Koordinační okolí centrálního atomu Pb1 je tvořeno kromě třech můstkových atomů N1 (N1, N1a, N1b) navíc ještě třemi atomy N3 (N3, N3a, N3b) lokalizovanými na pyridylovém skeletu, přičemž vznikají čtyřčlenné chelatové kruhy. Vazebná vzdálenost Pb1-N3 ($2,780(4) \text{ \AA}$) je nezanedbatelně větší než Pb1-N1 ($2,412(3) \text{ \AA}$). Navíc její hodnota je velmi vzdálena součtu kovalentních poloměrů ($\Sigma_{\text{kov}}(\text{Pb-N}) = 2,15 \text{ \AA}$).^[28a-c] Proto interakci Pb1 a N3 lze označit za velmi slabou. Atom Pb1 rovněž obsahuje stereochemicky aktivní volný elektronový pár. Jeho koordinační okolí tak, při zanedbání zmíněných slabých

interakcí, má tvar deformované trigonální pyramidy s vazebnými úhly N-Pb1-N ($84,54(14)^\circ$) blízcími se ideální hodnotě 90° v souladu se strukturou $[\text{LiGe}(\text{Me}_2\text{dpa})_3]$ (**9**). Stejně jako atom Pb1 je i atom Li1 součástí čtyřčlenných chelatových kruhů, přičemž je koordinován jak pyridylovými N2 (N2, N2a, N2b), tak i můstkovými atomy N1 (N1, N1a, N1b). I v tomto případě jsou jednotlivé vazebné vzdálenosti značně odlišné. Vazby Li1-N2 ($2,065(4)$ Å) zcela odpovídají jednoduchým kovalentním vazbám ($\Sigma_{\text{kov}}(\text{Li-N}) = 2,04$ Å).^[28a-c] Oproti nim podstatně delší vazby Li1-N1 ($2,416(9)$ Å) lze analogicky jako u komplexu **9** považovat za slabé interakce. Opět při zanedbání těchto interakcí má koordinační polyedr atomu Li1 deformovaný trigonálně planární tvar s vazebnými úhly N-Li1-N ($118,9(2)^\circ$) (v porovnání s $119,95(15)^\circ$ v **9**). O vzájemné strukturální podobě vypovídá i vazebná vzdálenost centrálních atomů (Pb1-Li1 $3,046(13)$ Å; Ge1-Li1 $3,000(13)$ Å), avšak je samozřejmě nutno brát v potaz rozdílné atomové poloměry Pb a Ge. Na rozdíl od komplexu **9** hodnota dihedrálního úhlu pyridylových kruhů činí pouze $52,7(2)^\circ$.



Obr. 22: ORTEP diagram sloučeniny $[\text{LiPb}(\text{Me}_2\text{dpa})_3]$ (**11**) s termálními elipsoidy s pravděpodobností 30 %. Vybrané vazebné vzdálenosti [Å] a vazebné úhly [$^\circ$]: Pb1-N1 $2,412(3)$; Pb1-N3 $2,780(4)$; Pb1-Li1 $3,046(13)$; Li1-N1 $2,416(9)$; Li-N2 $2,065(4)$; C1-N1 $1,381(6)$; C1-N2 $1,350(5)$; C7-N1 $1,365(6)$; C7-N3 $1,353(6)$; N1-Pb1-N1a $84,54(14)$; N2-Li1-N2a $118,9(2)$.

3.3. Popis molekulových struktur studovaných sloučenin v roztoku

Tato kapitola je věnována charakterizaci připravených sloučenin a popisu jejich struktury v roztoku. Pro tyto účely byla zvolena NMR spektroskopie. Vzhledem k dobré rozpustnosti studovaných sloučenin v aromatických rozpouštědlech či THF, byly pro jednotlivá měření primárně použity právě C_6D_6 nebo THF- D_8 . Pouze v případě sloučeniny $[SnCl(dpa)]_2$ (**2**) byl zvolen $CDCl_3$ z důvodu její nízké rozpustnosti ve výše zmíněných rozpouštědlech. Od všech sloučenin se tedy podařilo získat 1H a $^{13}C\{^1H\}$ NMR spektra. Ty jsou pak dále doplněny o $^7Li\{^1H\}$ a $^{119}Sn\{^1H\}$ NMR spektra, pokud daná sloučenina tyto prvky obsahuje.

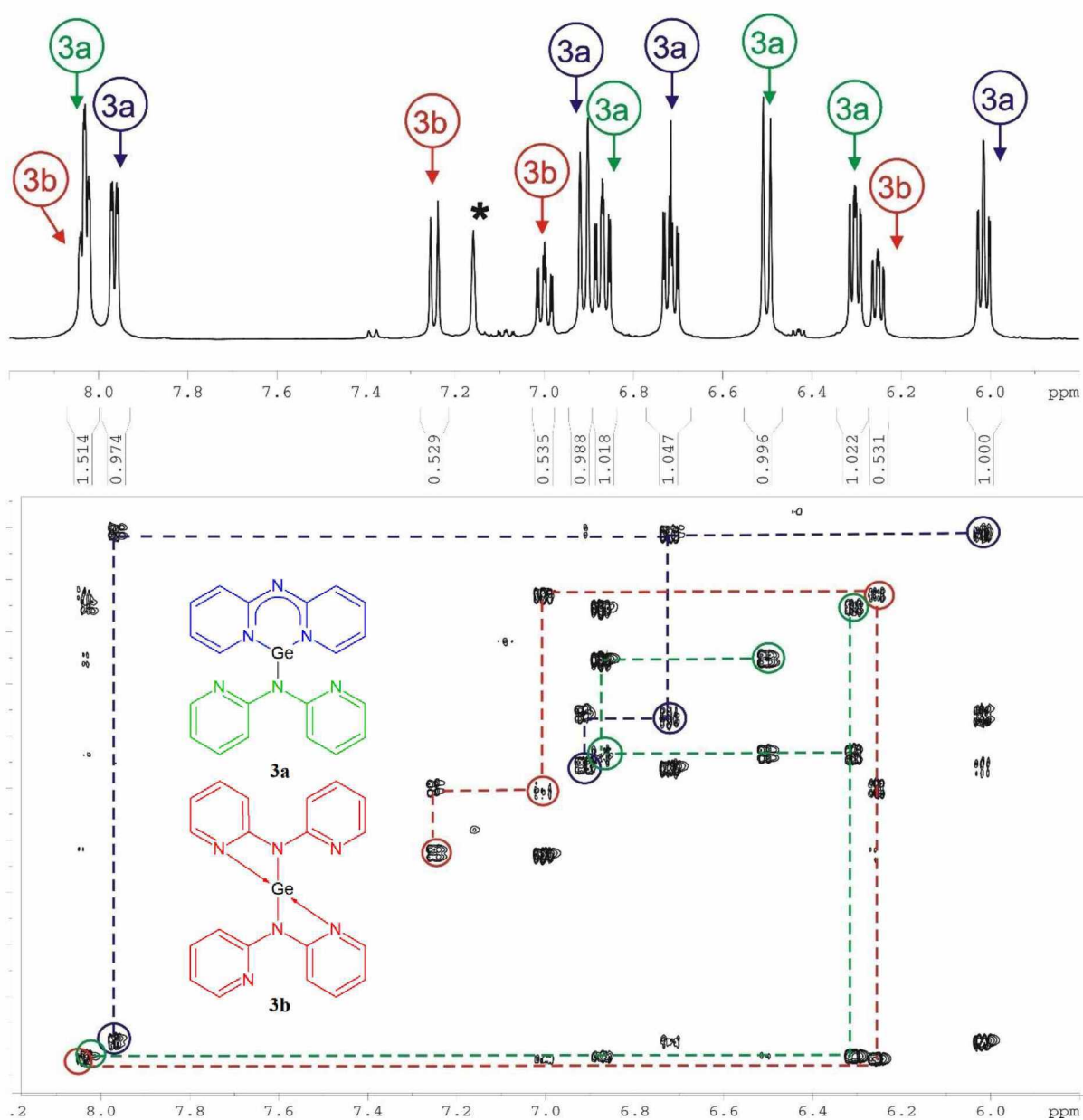
U prvních dvou heteroleptických chlorotetrylenů $[GeCl(dpa)]$ (**1**) a $[SnCl(dpa)]_2$ (**2**) byla v 1H NMR spektrech obsažena jen jedna sada signálů v aromatické části spektra se vzájemnou integrální intenzitou 1:1:1:1 (**Tabulka 5**). Ta se skládá ze čtyř charakteristických signálů *Ar-H* skupin na pyridylovém skeletu. Z hlediska jejich multiplicity se jednalo o dva dublety a dva triplety (respektive dd). Podobně i $^{13}C\{^1H\}$ NMR spektrum bylo tvořeno pouze jednou sadou signálů (**Tabulka 5**). Ta kromě čtyř signálů *Ar-C* vztahujících se k výše uvedeným signálům v 1H NMR spektrech, obsahuje vždy ještě jeden *Ar-C* (kvart.), který náleží kvarternímu uhlíku v *ortho*-poloze vůči pyridinovému dusíku. Celkově tak všechny sady odpovídají symetrické koordinaci popsané u struktur v tuhé fázi (viz **kap. 3.2.**). V $^{119}Sn\{^1H\}$ NMR spektru chlorostannylenu **2** byl nalezen jeden signál s hodnotou $\delta(^{119}Sn) = -430,4$ ppm. Tento výrazný chemický posun k vyššímu poli je pravděpodobně způsoben efektivním stíněním centrálního atomu okolními N-donorovými atomy. Navíc se tato hodnota blíží chemickému posunu cínu $\delta(^{119}Sn) = -509,3$ ppm v obdobné dimerní sloučenině $\{[NPh(py)]SnCl\}_2$ publikované v roce 2019.^[33] Naopak v amidinátovém komplexu $[tBuC(NDip)_2]SnCl$ dosahuje mnohem vyšší hodnoty $\delta(^{119}Sn) = 2,97$ ppm.^[30]

Proti tomu se 1H a $^{13}C\{^1H\}$ NMR spektra homoleptických tetrylenů $[Ge(dpa)_2]$ (**3**) a $[Sn(dpa)_2]$ (**4**) výrazně liší. 1H a $^{13}C\{^1H\}$ NMR spektra sloučeniny **4** poskytla za laboratorní teploty jednu sadu signálů (**Tabulka 5**), avšak v souladu se strukturou v tuhé fázi by měly být pozorovány minimálně dvě sady pro neekvivalentní pyridylové skupiny. Zřejmě tedy dochází v roztoku k fluxionálnímu chování, které má za následek výsledné zvýšení symetrie a redukci počtu signálů. Stejně jako u chlorostannylenu **2** byl pozorován jeden signál v $^{119}Sn\{^1H\}$ NMR spektru. Ten je ovšem s hodnotou $\delta(^{119}Sn) = -283,6$ ppm proti němu posunut k nižšímu poli. Dobře ovšem odpovídá hodnotě signálu u analogického stannylenu $[NPh(py)]_2Sn$ $\delta(^{119}Sn) =$

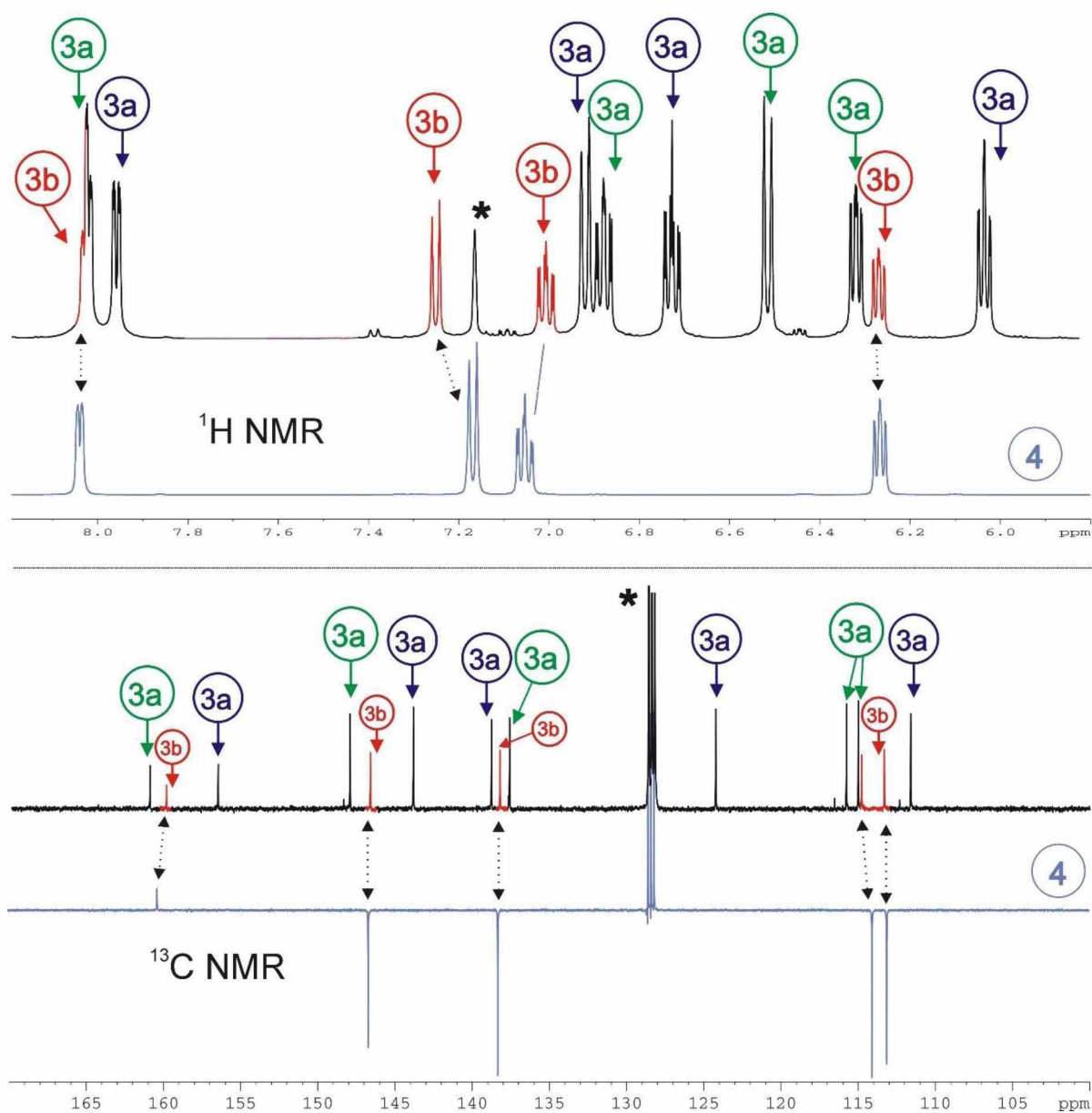
-262,5 ppm^[33] a blíží se i signálům homoleptických stannylenu obsahující dva amidinátové ligandy např. $[t\text{BuC}(\text{NCy})_2]_2\text{Sn}$ s $\delta(^{119}\text{Sn}) = -223,0 \text{ ppm}^{[34]}$.

Jak je patrné ze struktury germylenu **3** v tuhé fázi, každý ligand *dpa* se koordinuje na centrální atom jiným způsobem (označme si tento izomer jako **3a**, **Obr. 23**). Tomu odpovídá i počet nalezených signálů v obou typech NMR spekter (**Tabulka 5**). ¹H NMR spektrum obsahuje osm signálů s integrální intenzitou 1H, přičemž čtyři z nich vždy náleží jednomu z těchto ligandů (jak bylo prokázáno pomocí ¹H – ¹H COSY spekter, **Obr. 23**). Obdobně byly nalezeny dvě sady signálů i v ¹³C{¹H} NMR spektru rozšířené o dva signály kvartérních uhlíků (**Tabulka 5**). Tato situace tak perfektně odpovídá struktuře popsané výše v tuhé fázi tedy izomeru **3a**. Ovšem v uvedených spektrech se nacházela ještě jedna minoritní sada signálů. Oproti izomeru **3a** se však skládala pouze z polovičního množství signálů značící ekvivalentní *dpa* ligandy (stejná situace nastala vždy po rozpuštění vzorku nezávisle na použitém materiálu tzn. monokrystaly vs práškový materiál). Tato sada pravděpodobně odpovídá strukturnímu izomeru **3b** s vyšší symetrií, který s jistou pravděpodobností můžeme označit za analog stannylenu **4**. V jeho ¹H i ¹³C{¹H} NMR spektrech se rovněž nachází pouze jedna sada signálů, jejichž počet i chemické posuny velmi dobře korespondují s předchozím izomerem **3b** (**Tabulka 5, Obr. 24**).

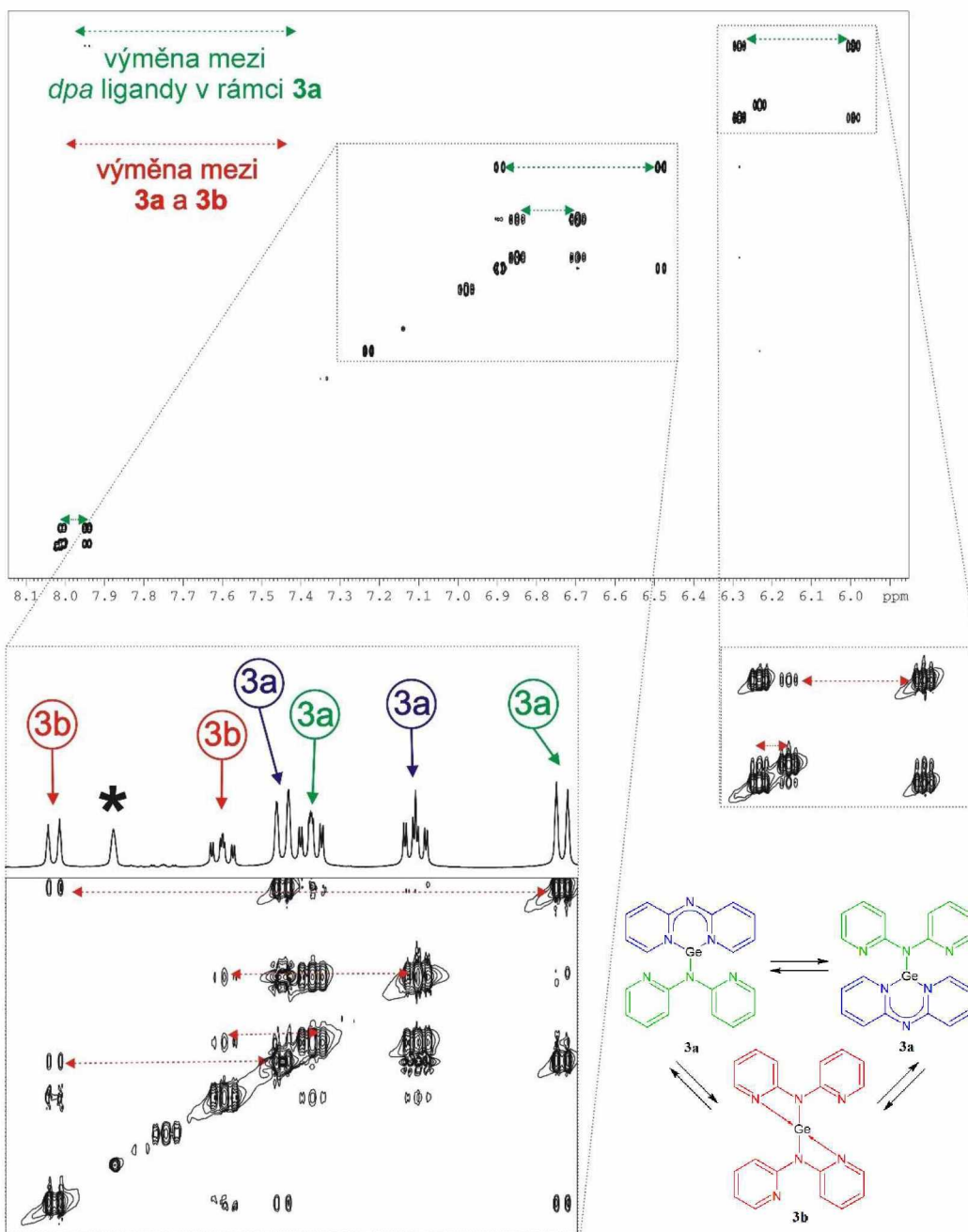
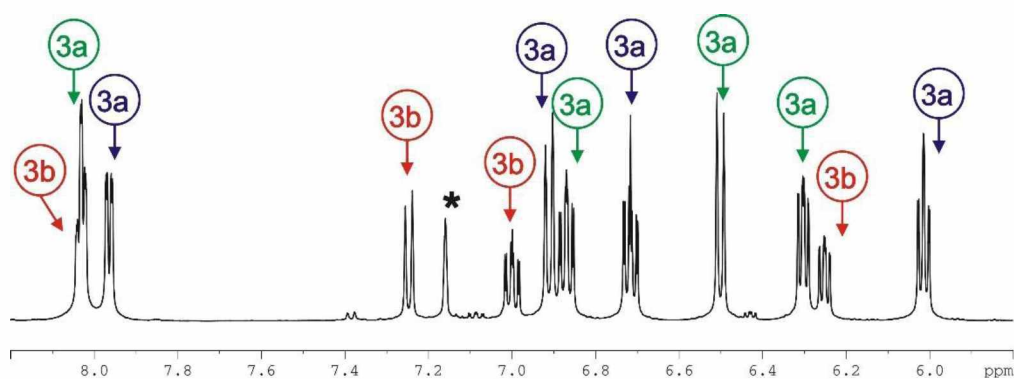
Roztok sloučeniny **3** byl dále studován pomocí ¹H – ¹H EXSY spektroskopie, která jednoznačně prokázala nejen výměnu mezi bi- a monodentátně vázaným *dpa* ligandem v rámci izomeru **3a**, ale i vzájemnou chemickou výměnu mezi oběma izomery **3a** a **3b** (viz **Obr. 25**). Toto zjištění potvrzuje značnou koordinační flexibilitu *dpa* ligandu v roztoku v případě tohoto germylenu. Obdobné dynamické chování bylo pozorováno i pro další tetryleny **6–8** (viz další diskuze) a také dobře koresponduje s výsledky popsány v literatuře pro hlinité deriváty (str. 24).^[10]



Obr. 23: $^1\text{H} - ^1\text{H}$ COSY spektrum strukturálních izomerů **3a** a **3b** (symbol * označuje reziduální signál C_6D_6)



Obr. 24: ^1H a $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spektra sloučenin 3 a 4 (symbol * označuje reziduální signál C_6D_6)



Obr. 25: ^1H – ^1H EXSY spektrum izomerů sloučeniny **3**, tzn. **3a** a **3b** ukazující jejich vzájemnou výměnu v roztoku (C_6D_6 (*), $d_8 = 0,9\text{s}$).

Tabulka 5: Chemické posuny sloučenin **1–4** v C₆D₆ (**2** v CDCl₃)

Slouč.	$\delta(^1\text{H})$ [ppm]	$\delta(^{13}\text{C}\{^1\text{H}\})$ [ppm]	$\delta(^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\})$ [ppm]
1	5,89; 6,72; 7,07; 7,13	113,1; 125,7; 139,7; 140,2; 154,8	–
2	6,74; 6,86; 7,55; 8,28	116,4; 117,0; 140,3; 145,5; 161,0	–430,4
3a	6,01; 6,30; 6,50; 6,72; 6,87; 6,91; 7,96; 8,02	111,6; 115,0; 115,8; 124,2; 137,6; 138,8; 143,8; 147,9; 156,5; 160,9	–
3b	6,26; 7,00; 7,25; 8,02	113,3; 114,8; 138,2; 146,6; 159,8	–
4	6,26; 7,05; 7,16; 8,04	113,1; 114,1; 138,3; 146,7; 160,4	–283,6

Nahrazení atomu vodíku methylovou skupinou v *ortho*-poloze obou pyridylových skupin vede samozřejmě k jistým změnám ve vzhledu NMR spekter. Kromě menšího počtu signálů v aromatické části spektra se dále objevují signály charakteristické pro methylové skupiny v alifatické části.

¹H NMR spektrum heteroleptického chlorogermylenu [GeCl(Me₂dpa)] (**6**) obsahuje pouze tři signály (dva v aromatické a jeden v alifatické části), které odpovídají symetrickému uspořádání, což je v rozporu s pozorovanou strukturou v pevné fázi (**Tabulka 6**, viz **Obr. 17**). Stejně jako u sloučeniny **4**, lze tento jev přisoudit fluxionálnímu chování této sloučeniny v roztoku při laboratorní teplotě. Integrovaná intenzita rozšířeného signálu v oblasti 7 ppm dále indikuje překryv dvou signálů aromatických vodíků. ¹³C{¹H} NMR spektrum je oproti minulým případům rozšířeno o signál methylové skupiny v alifatické části spektra (**Tabulka 6**).

Ačkoliv jsou v tuhé fázi patrné rozdíly v koordinaci ligandů Me₂dpa v homoleptických tetrylenech [Ge(Me₂dpa)₂] (**7**) a [Sn(Me₂dpa)₂] (**8**), podobně jak je tomu u sloučenin obsahující dpa ligand **3** a **4**, jejich ¹H a ¹³C{¹H} NMR spektra se nápadně podobají (**Tabulka 6**). Stannylen **8** v obou typech spekter obsahuje pouze jednu sadu signálů pro ekvivalentní Me₂dpa ligandy (**Tabulka 6**). Zřejmě tedy opět dochází k fluxionálnímu chování, které již bylo dříve popsáno u analogického stannyleny **4**. Ve prospěch analogické struktury obou stannylenů v roztoku hovoří i ¹¹⁹Sn{¹H} NMR spektrum, kde byl pozorován jediný signál, který se blíží svojí hodnotou chemického posunu (–247,8 ppm) výše diskutovanému stannyleny **4** (–283,6 ppm).

Stejně jako u stannyleny **8** byla nalezena pouze jedna sada signálů pro ekvivalentní Me₂dpa ligandy v ¹H i ¹³C{¹H} NMR spektrech germylenu **7**. Chemické posuny u obou derivátů se navíc takřka shodují (**Tabulka 6**). Patrně se tedy tento germylen blíží svojí strukturou v roztoku při laboratorní teplotě stannylenům **4** a **8** a tvoří za daných podmínek dva izomery, jako tomu je u germylenu **3**.

Tabulka 6: Chemické posuny sloučenin **6–8** v C₆D₆

Slouč.	$\delta(^1\text{H})$ [ppm]	$\delta(^{13}\text{C}\{^1\text{H}\})$ [ppm]	$\delta(^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\})$ [ppm]
6	2,03; 6,06; 7,00 ^{a)}	22,0; 109,6; 114,7; 140,7; 154,7; 158,9	–
7	2,22; 6,19; 6,96; 7,05	23,4; 112,0; 114,8; 138,7; 155,9; 160,5	–
8	2,21; 6,17; 6,97 ^{a)}	23,7; 111,2; 113,9; 138,6; 155,8; 161,4	–247,8

a) překryv dvou signálů

NMR spektra átových komplexů **9–11** se významně liší v závislosti na centrálním atomu. V případě cínatého derivátu **10**, ¹H NMR spektrum obsahuje dvě sady signálů v integrálním poměru 1:1 pro substituované pyridiny i methylové skupiny indikující jejich ne-ekvivalenci v rámci jednoho Me₂dpa ligandu. Obdobně byly dvě sady signálů obdrženy i v ¹³C{¹H} NMR spektru (**Tabulka 7**). Tento fakt odpovídá struktuře stanovené pomocí rentgenové difrakční analýzy (**Obr. 21**). ⁷Li{¹H} NMR spektrum vykázalo jeden signál při 3,6 ppm. ¹¹⁹Sn{¹H} NMR spektrum obsahovalo jeden signál s hodnotou $\delta(^{119}\text{Sn}) = -514,8$ ppm. Tato hodnota je výrazně nižší v porovnání s analogickým átovým komplexem R₃SnLi, kde R je C,N-chelatující ligand 2-Me₂NCH₂C₆H₄, který vykazoval signál při –78,2 ppm. Tento rozdíl lze pravděpodobně přičíst přítomnosti tří vazeb Sn–N v **10** vůči Sn–C vazbám v literatuře popsaného analoga. Rovněž se také liší hodnota chemického posunu v ⁷Li{¹H} NMR spektru obsahující jeden signál při 1,5 ppm.^[35]

V případě olovnaté sloučeniny **11**, ¹H NMR spektrum obsahuje jednu sadu velmi rozšířených signálů indikující pravděpodobně dynamické chování sloučeniny v roztoku při laboratorní teplotě. Obdobně byly rozšířené signály v ¹³C{¹H} NMR spektru, které se ovšem svými chemickými posuny velmi blížili těm získaným pro sloučeninu **10** (**Tabulka 7**). ⁷Li{¹H} NMR spektrum vykázalo jeden signál při 3,8 ppm, což je hodnota opět velmi dobře srovnatelná s hodnotou 3,6 ppm pro předchozí sloučeninu **10**. Přes veškerou snahu se nepodařilo získat signál v ²⁰⁷Pb{¹H} NMR spektru.

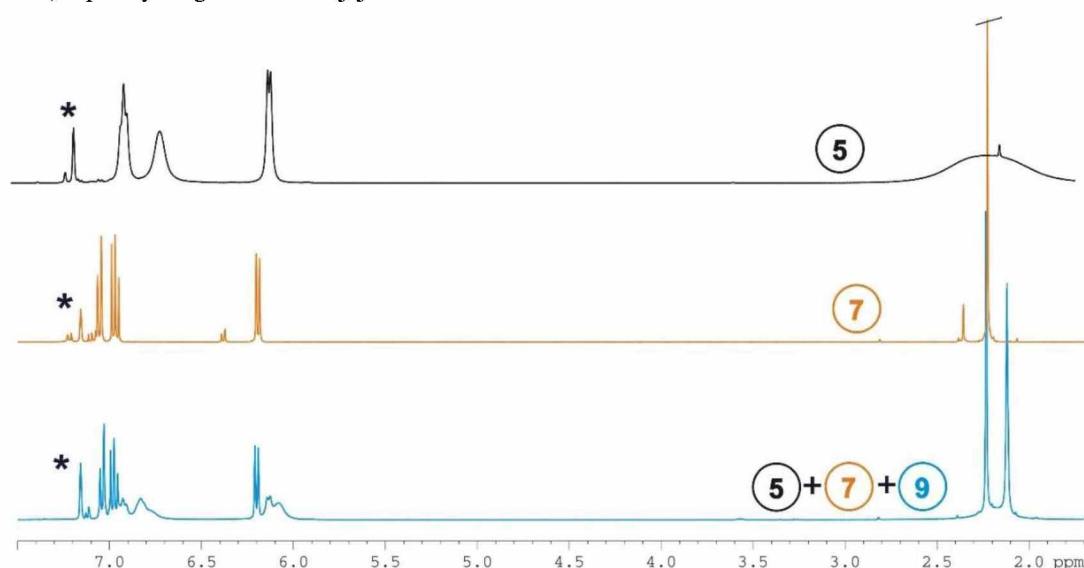
Nejkomplikovanější situace byla detekována v roztoku sloučeniny **9**. Po rozpuštění monokrystalů v C₆D₆ byla obdržena komplikovaná ¹H a ¹³C{¹H} NMR spektra obsahující tři sady signálů (**Tabulka 7**). Jedna z nich bez pochyby odpovídá homoleptickému germylenu **7** (viz **Obr. 26 a 27**), o čemž svědčí prakticky identické chemické posuny jednotlivých signálů v uvedených spektrech. Druhá sada signálů byla přiřazena lithnému derivátu **5**. Ten ve své izolované formě vykazoval sadu širokých signálů v ¹H a ¹³C{¹H} NMR spektru shodnou s tou detekovanou po rozpuštění monokrystalů **9** (**Tabulka 7, Obr. 27**). Tomuto zjištění odpovídá

i ${}^7\text{Li}\{^1\text{H}\}$ NMR spektrum, které na rozdíl od átových komplexů **10** a **11** obsahovalo dva signály, z nichž jeden odpovídal přesně chemickému posunu popsanému pro izolovanou sloučeninu **5** (**Obr. 28**). Třetí sadu signálů, lze poté s vysokou pravděpodobností přisoudit átovému komplexu **9**, zejména s ohledem na velmi dobrou shodu s ${}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spektrem sloučeniny **10** a také velmi obdobným chemickým posunem v ${}^7\text{Li}\{^1\text{H}\}$ NMR spektru se sloučeninami **10** a **11** (**Obr. 27 a 28**). Tento fakt lze vysvětlit tím, že zatímco sloučenina **9** existuje v krystalické formě jako átový komplex, v roztoku dochází k jeho částečnému rozkladu na germylen **7** a lithný derivát **5**.

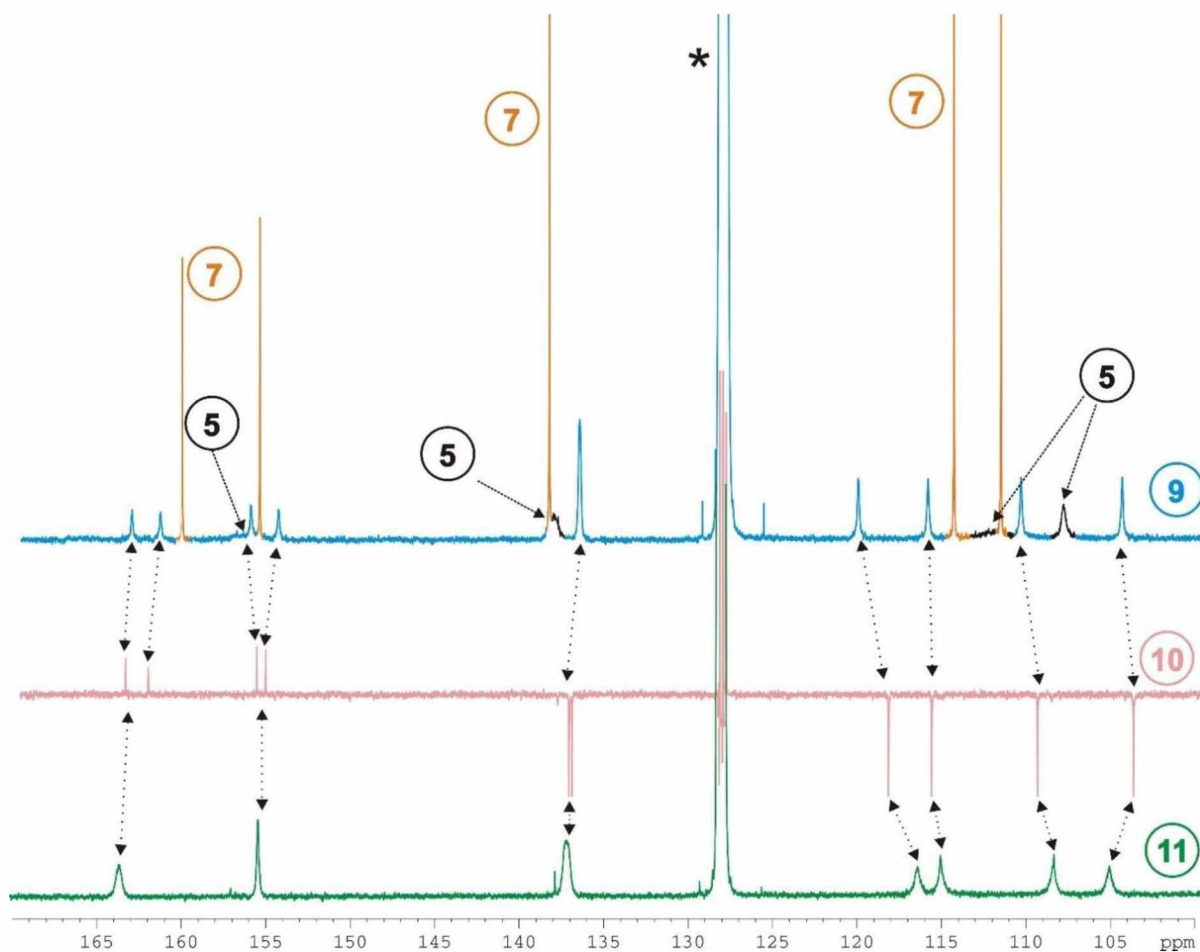
Tabulka 7: Chemické posuny sloučenin **9–11** v C_6D_6 .

Slouč.	$\delta(^1\text{H})$ [ppm]	$\delta(^{13}\text{C}\{^1\text{H}\})$ [ppm]	$\delta(^7\text{Li}\{^1\text{H}\})$ [ppm]
5	2,18; 6,09; 6,69; 6,89	24,1; 108,1; 111,6; 138,4; 156,8; 165,7	2,72
9(5) ^{a)}	2,18; 6,09; 6,69; 6,89	24,1; 108,2; 111,6; 138,4; 156,8 ^{b)}	2,79
9(7) ^{a)}	2,23; 6,19; 6,97; 7,06	23,4; 112,0; 114,8; 138,7; 155,9; 160,5	–
9(9) ^{a)}	2,12; 6,05 ^{b)}	24,2; 104,8; 110,8; 116,3; 120,4; 136,9; 154,8; 156,4; 161,8; 163,4 ^{b)}	3,68
10	2,08; 2,12; 5,96; 6,10; 6,13; 6,82; 6,85; 6,92	23,7; 24,1; 104,1; 109,8; 116,0; 118,6; 137,3; 137,5; 155,4; 156,0; 162,4; 163,7	3,62
11	2,09; 6,04; 6,14; 6,75; 6,95 ^{c)}	24,1; 105,7; 108,9; 115,6; 116,9; 137,5; 155,5; 163,6 ^{c)}	3,84

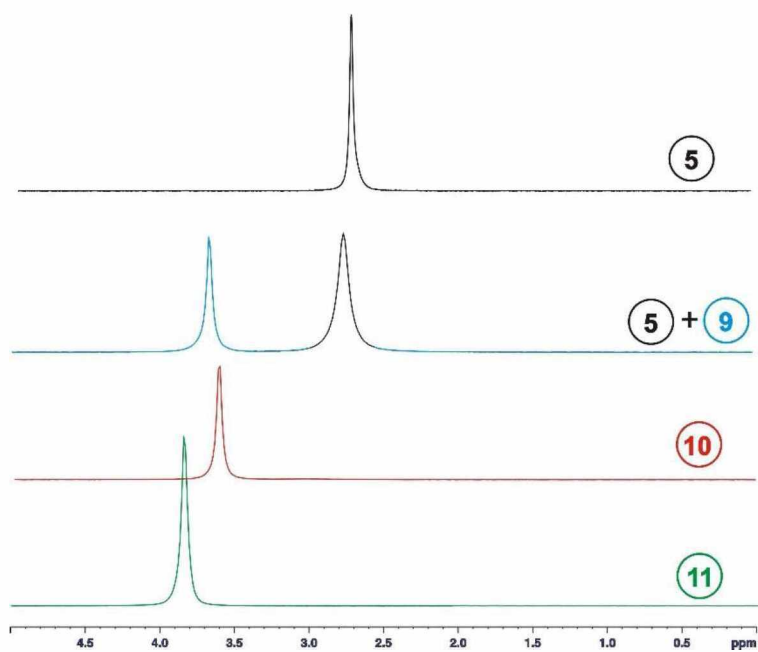
- a) v NMR spektrech sloučeniny **9** byly dále obdrženy signály sloučenin **5** a **7**
b) zbývající signály jsou překryty (viz **Obr. 26**)
c) překryv signálů vlivem jejich rozšíření



Obr. 26: ${}^1\text{H}$ NMR spektra lithného derivátu **5**, homoleptického germylenu **7** a átového komplexu **9** (symbol * označuje reziduální signál C_6D_6)



Obr. 27: Aromatická část $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spekter átvých komplexů **9**, **10** a **11** (symbol * označuje reziduální signál C_6D_6)



Obr. 28: $^7\text{Li}\{^1\text{H}\}$ NMR spektra lithného derivátu **5** a átvých komplexů **9**, **10** a **11**.

4. ZÁVĚR

Cílem této diplomové práce bylo detailně prostudovat reaktivitu 2,2'-dipyridylamidu (*dpa*) a jeho substitučního derivátu bis-(6-methyl-pyridin-2-yl)amidu (Me_2dpa) s těžšími prvky 14. skupiny v oxidačním stavu +II, kterým dosud nebyla věnována významnější pozornost. Především díky širokým možnostem vazebného uspořádání, které tyto ligandy nabízejí, se podařilo připravit a charakterizovat 11 sloučenin, z nichž 10 je originálních.

Konkrétní přípravě každé sloučeniny vždy předcházela syntéza lithných derivátů z výchozích aminů (*dpaH*) respektive (Me_2dpaH) jejich deprotonací pomocí *n*BuLi. Samostatně se podařilo izolovat pouze stericky náročnější derivát $[\text{Li}(\text{Me}_2\text{dpa})]_4$ (**5**), který v pevné fázi tvoří tetramer. Oba byly následně podrobeny metathesi s odpovídajícími chloridy prvků 14. skupiny v různých stechiometrických poměrech. Reakce 1:1 poskytla s lithnými deriváty obou výchozích ligandů heteroleptické chlorogermyleny $[\text{GeCl}(\text{dpa})]$ (**1**) a $[\text{GeCl}(\text{Me}_2\text{dpa})]$ (**6**). Rozdílné sterické vlastnosti výchozích ligandů se projeví na velikosti vzniklého chelatového kruhu. Sloučenina **1** preferuje šestičlenný, zatímco **6** jen čtyřčlenný kruh. V případě cínu se pak podařilo, i po četných pokusech, připravit pouze méně stericky náročný chlorostannylen $[\text{SnCl}(\text{dpa})]_2$ (**2**). Ten tvoří dimerní strukturu, která byla potvrzena rentgenovou difrakční analýzou. Reakce chloridu cínatého respektive germanatého se dvěma ekvivalenty lithných derivátů vedla ke všem čtyřem kýženým homoleptickým tetrylenům $[\text{Ge}(\text{dpa})_2]$ (**3**), $[\text{Sn}(\text{dpa})_2]$ (**4**), $[\text{Ge}(\text{Me}_2\text{dpa})_2]$ (**7**) a $[\text{Sn}(\text{Me}_2\text{dpa})_2]$ (**8**). U germylenů **3** a **7** obsahující menší atom germania byla opět pozorována odlišná velikost chelatového cyklu (šestičlenný (**3**) vs. čtyřčlenný kruh (**7**)), přičemž druhý amid je koordinován pouze monodentátně pomocí můstkového atomu dusíku. Stannyleny **4** a **8** již tyto rozdíly nevykazovaly a shodně tvořili pouze čtyřčlenné cykly, přičemž oba ligandy byly vždy koordinovány bidentátně. Sloučenina **3** dále existuje v roztoku pravděpodobně ve dvou izomerních formách (tj. **3a** a **3b**), což bylo potvrzeno pomocí NMR spektroskopie. Tyto izomery navíc mezi sebou v roztoku dynamicky přecházejí. Obdobné dynamické chování bylo pozorováno i u dalších tetrylenů **4**, **6–8** v roztoku.

Prvotní pokusy o přípravu stericky náročnějšího stannylenu **8** umožnily izolaci strukturně zajímavého átového komplexu $[\text{LiSn}(\text{Me}_2\text{dpa})_3]$ (**10**). Ten se podařilo získat i po cílené úpravě stechiometrie reakce. Reakce lithného derivátu s odpovídajícím chloridem v poměru 3:1 dala vzniknout kromě **10** i dalším dvěma podobným átovým komplexům $[\text{LiGe}(\text{Me}_2\text{dpa})_3]$ (**9**) a $[\text{LiPb}(\text{Me}_2\text{dpa})_3]$ (**11**). Právě komplex **10** se od zbylých dvou strukturně

odlišuje nejvíce. Jako jediný totiž poskytuje volný elektronový pár atomu cínu pro koordinaci atomu lithia, zatímco u komplexů **9** a **11** je atom lithia koordinován výhradně pomocí atomů dusíku. Značně nestabilní charakter v roztoku pak vykazuje átový komplex **9**. Na jeho sníženou stabilitu poukazuje přítomnost dalších dvou sad signálů v NMR spektrech mimo té pro **9**, které odpovídají germylenu **7** a výchozímu lithnému derivátu **5**, tzn. že átový komplex **9** v roztoku částečně disociuje na výchozí sloučeniny.

Na závěr lze říci, že ligandy na bázi 2,2'-dipyridylamidu mohou tedy stabilizovat i nízkovalentní prvky 14. skupiny a jejich koordinační chemie je poměrně bohatá a závislá na použitém ligandu, kovu i stechiometrii. Některé takto připravené komplexy tak lze považovat za vhodné kandidáty pro další výzkum a je také pravděpodobné, že další substituce ligandového skeletu může vést v budoucnu k izolaci dalších neočekávaných strukturních motivů.

5. POUŽITÁ LITERATURA

- [1] Klikorka J., Hájek B., Votinský J.; *Obecná a anorganická chemie*, 2. nezměn. vyd., SNTL - Nakladatelství technické literatury, Praha, **1989**, 494–499
- [2] Arning M. D., Minter S. D. v knize Zoski C. G.; *Handbook of Electrochemistry*, 1. vyd., Elsevier, Amsterdam, **2007**, 813–827, ISBN 978-0-444-51958-0
- [3] Bourissou D., Guerret O., Gabbai F. P., Bertrand G.; *Chem. Rev.*, **2000**, 100, 39–91
- [4] Denk M., Lennon R., Hayashi R., West R., Belyakov A. V., Verne H. P., Haaland A., Wagner M., Metzler N.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 2691–2692
- [5] Jutzi P., Holtmann U., Kanne D., Krüger C., Blom R., Gleiter R., Hyla-Krypsin I., *Chem. Ber.*, **1989**, 122, 1629–1639
- [6] D. H. Harris, M. F. Lappert; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1974**, 895–896
- [7] Spikes G. H., Fettinger J. C., Power P. P.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 12232–12233
- [8] Peng Y., Ellis B. D., Wang X., Power P. P.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 12268–12269
- [9] Asay M., Jones C., Driess M.; *Chem. Rev.*, **2011**, 111, 354–396
- [10] Pfeiffer M., Murso A., Mahalakshmi L., Moigno D., Kiefer W., Stalke D.; *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2002**, 3222–3234
- [11] Braun U., Nöth H.; *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2007**, 2296–2302
- [12] Stephan D. W.; *Dalton Trans.*, **2009**, 3129–3136
- [13] Geier S. J., Gille A. L., Gilbert T. M., Stephan D. W.; *Inorg. Chem.*, **2009**, 48, 10466–10474
- [14] Aguilar-Martínez M., Félix-Baéz G., Pérez-Martínez C., Nöth H., Flores-Parra A., Colorado R., Glavez-Ruiz J. C.; *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2010**, 1973–1982
- [15] Dziova A. E., Avdeeva V. V., Polyakova I. N., Belousova O. N., Malinina E. A., Kuznetsov N. T.; *Dokl. Chem.*, **2011**, 440, 253–256
- [16] Avdeeva V. V., Dziova A. E., Polyakova I. N., Goeva L. V., Malinina E. A., Kuznetsov N. T.; *Russ. J. Inorg. Chem.*, **2013**, 58, 657–663

- [17] van der Ende M., Wang D., Frey W., Buchmeiser M. R.; *ChemCatChem*, **2017**, 9, 1242–1252
- [18] Gornitzka H., Stalke D.; *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1998**, 311–317
- [19] Ashenhurst J., Brancalion L., Gao S., Liu W., Schmider H., Wang S., Wu G., Wu Q. G.; *Organometallics*, **1998**, 17, 5334–5341
- [20] Pfeiffer M., Baier F., Stey T., Leusser D., Stalke D., Engels B., Moigno D., Kiefer W.; *J. Mol. Model.*, **2000**, 6, 299–311
- [21] Gushwa A. F., Richards A. F.; *J. Chem. Cryst.*, **2006**, 36, 851–856
- [22] Liu W., Hassan A., Wang S.; *Organometallics*, **1997**, 16, 4257–4259
- [23] Engelhardt L. M., Gardiner M. G., Jones C., Junk P. C., Raston C. L., White A. H.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1996**, 3053–3057
- [24] Wang X. M., Sun H. S., You X. Z., Huang X. Y.; *Polyhedron*, **1996**, 15, 3543–3546
- [25] Zhao Q., Sun H. S., Chen W. Z., Liu Y. J., You X. Z.; *J. Organomet. Chem.*, **1998**, 556, 159–163
- [26] Shirvan S. A., Haydari Dezfuli S., Golabi E.; *Acta Cryst.*, **2012**, E68, m1256
- [27] Harrowfield J. M., Miyamae H., Skelton B. W., Soudi A. A., White A. H.; *Aust. J. Chem.*, **1996**, 49, 1121–1125
- [28] a) Pyykkö P., Atsumi M.; *Chem. Eur. J.*, **2009**, 15, 186–197
b) Pyykkö P., Atsumi M.; *Chem. Eur. J.*, **2009**, 15, 12770–12779
c) Pyykkö P., Riedel S., Patzschke M.; *Chem. Eur. J.*, **2005**, 11, 3511–3520
- [29] Ding Y., Roesky H. W., Noltemeyer M., Schmidt H.-G.; *Organometallics*, **2001**, 20, 1190–1194
- [30] Nimitsiriwat N., Gibson V. C., Marshall E. L., White A. J. P., Dale S. H., Elsegood M. R. J.; *Dalton Trans.*, **2007**, 4464–4471
- [31] Chlupatý T., Padělková Z., Lyčka A., Růžička A.; *J. Organomet. Chem.*, **2011**, 696, 2346–2354

- [32] Green S. P., Jones C., Junk P. C., Lippert K.-A., Stasch A.; *Chem. Commun.*, **2006**, 3978–3980
- [33] Sen N., Pal S., Khade V. V., Khan S.; *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2019**, 4450–4454
- [34] Zhou Y., Richeson D. S.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 10850–10852
- [35] Jastrzebski J. T. B. H., van Klaveren M., van Koten G.; *Organometallics*, **2015**, 34, 2600–2607