

UNIVERZITA PARDUBICE  
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

DISERTAČNÍ PRÁCE

2025

Ing. Milasheuskaya Yaraslava

Univerzita Pardubice  
Fakulta chemicko-technologická

Příprava nových N,N-chelatujících ligandů a jejich využití  
v chemii nepřechodných prvků

Disertační práce

Prohlašuji:

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

Byla jsem seznámena s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., 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 04.04.2025

Ing. Yaraslava Milasheuskaya

V úvodu své disertační práce bych chtěla poděkovat především prof. Ing. Romanu Jamborovi, Ph.D. za trpělivost, odborné vedení a cenné rady v průběhu celého studia.

Dále bych chtěla poděkovat doc. Ing. Marku Bouškovi, Ph.D. a Ing. Miroslavu Novákovi, Ph.D. za možnost se zapojit do spolupráce na projektech a tím rozvíjet aplikace připravených sloučenin. V neposlední řadě bych chtěla poděkovat Univerzitě Pardubice, konkrétně prof. Ing. Jiřímu Málkovi, DrSc. a National Institute for Materials Science, konkrétně Dr. Jonathanu P. Hillovi za příležitost absolvovat odbornou stáž v rámci ICGP programu.

## **ANOTACE**

Tato disertační práce se zaměřuje na syntézu, modifikaci a reaktivitu N,N-chelatujících ligandů obsahujících donorové atomy kyslíku a dusíku ve struktuře asymetrického 2,6-pyridinového skeletu. Práce se věnuje studiu vlivu substituentů na koordinační schopnosti N,N,*PO* ligandů, reaktivitě s různými solemi nepřechodných prvků. Zvláštní pozornost byla věnována využití ligandů pro stabilizaci organokovových komplexů a jejich potenciálu v nízkoteplotní syntéze nanočástic GeTe. Práce rovněž obsahuje výzkum katalytického využití vybraných komplexů v polymerizačních reakcích cyklických esterů (ROP) a možnosti syntézy hvězdicových polyesterů.

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

N,N-chelatující ligandy, nepřechodné prvky, syntéza GeTe nanočástic, katalýza polymerizačních reakcí ROP

## **TITLE**

Preparation of novel N,N-chelating ligands and their application in non-transition metal chemistry

## **ANNOTATION**

This dissertation investigates the synthesis, modification, and reactivity of N,N-chelating ligands featuring oxygen and nitrogen donor atoms within the structure of an asymmetric 2,6-pyridine framework. In this work, the influence of substituents on the coordination and reactivity properties of N,N,*PO* ligands with salts of non-transition metals was investigated. In particular the utilization of these ligands for the stabilization of organometallic complexes and their potential in the low-temperature synthesis of GeTe nanoparticles was studied. Additionally, the research explores the catalytic applications of selected complexes in the polymerization of cyclic esters (ROP) and their potential for the synthesis of star-shaped polyesters.

## **KEYWORDS**

N,N-chelating ligands, non-transition metals, GeTe nanoparticle synthesis, catalysis of polymerization reactions (ROP)

# OBSAH

1. ÚVOD	7
2. TEORETICKÁ ČÁST	8
2.1. N,N-chelatující ligandy s alifatickým základem	8
2.1.1. Amidiny	8
2.1.2. Diazabutadieny (DAB typ)	11
2.1.3. $\beta$ -Diketimináty (BDI typ)	16
2.2. N,N-chelatující ligandy s aromatickým základem	20
2.2.1. Polypyridylové ligandy (Bpy, Tpy)	21
2.2.2. Pyridinové ligandy (IMPY, DIMPY)	25
3. CÍLE A ZÁMĚRY	30
4. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	32
4.1. Metody strukturálního výzkumu	35
4.1.1. Multinukleární NMR spektroskopie	35
4.1.2. Rentgenstrukturní analýza	35
4.1.3. IČ spektroskopie	36
4.1.4. Bod tání	36
4.1.5. Elementární analýza	36
4.2. Přípravy NNPO ligandů $L^{3-6}$	37
4.3. Přípravy sloučenin na bázi ligandů $L^{2-6}$	41
5. VÝSLEDKY A DISKUZE	59
5.1. Syntéza výchozích ligandů $L^{3-6}$	59
5.2. Reaktivita ligandů $L^{3-6}$ se $SnCl_2$	61

5.2.1. Stabilita připravených $\kappa^3$ -N,N,PO-chelatovaných Sn kationtů	66
5.3. Reaktivita nesymetrického N,N,PO-chelatujícího ligandu $L^2$ s chloridy nepřechodných prvků	69
5.4. Reaktivita komplexu 9	76
5.5. Využití Sn(II) iontů v ROP cyklických esterů	82
6. ZÁVĚR	90
7. SEZNAM LITERATURY	92
8. VÝSLEDKY VĚDECKO-VÝZKUMNÉ ČINNOSTI	98

# 1. Úvod

Vzhledem k neustálému rozvoji syntetických organických metod a hledání nových chemických nebo fyzikálních vlastností s cílem najít specifické použití komplexů kovů, design ligandů se stal klíčovou součástí syntetické chemie. Tato problematika není omezena pouze na oblast katalytické chemie<sup>(1)</sup>, ale je nezbytná i při přípravě porézních a funkčních supramolekulárních materiálů<sup>(2)</sup> a komplexů schopných aktivace malých molekul<sup>(3)</sup>. *N,N*-chelatující ligandy patří v současné době mezi nejvíce využívané typy ligandů v koordinační chemii jak přechodných<sup>(4)</sup> či nepřechodné prvků<sup>(5)</sup>, ale také v chemii lanthanů.<sup>(6)</sup>

Komplexy přechodných kovů na bázi *N,N*-chelatujících ligandů jsou dobře probádanou oblastí, přičemž některé komplexy jsou již dlouhodobě využívány v oblasti katalýzy. V posledních desetiletích se však také pozornost přesunula k chemii těchto ligandů s prvky hlavní skupiny. Důvodů pro tuto rostoucí pozornost je hned několik: oproti přechodným kovům jsou prvky hlavní skupiny obecně méně biotoxické a jsou cenově dostupnější díky jejich většímu zastoupení v zemské kůře. Vzhledem k těmto vlastnostem získávají komplexní sloučeniny prvků hlavní skupiny obsahující *N,N*-chelatující ligandy stále větší pozornost, zejména v době, kdy nabývá na významu udržitelnost a zelená chemie.<sup>(7)</sup>

Následující kapitola se primárně zaměřuje na základní popis *N,N*-chelatujících ligandů a jejich komplexů s prvky hlavní skupiny. *N,N*-chelatující ligandy jsou rozděleny do dvou strukturních typu:

i) ligandy s alifatickým základem, kde klíčovým motivem jsou dva atomy dusíku spojené C-linkerem (amidiny, diazabutadieny,  $\beta$ -diketiminy),

ii) ligandy s aromatickým základem, kde alespoň jeden z atomů dusíku je součástí aromatického kruhu (pyridiny a pyrroly).

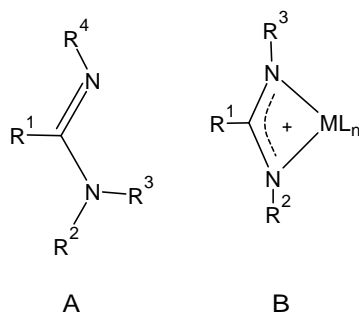
## 2. Teoretická část

### 2.1. N,N-chelatující ligandy s alifatickým základem

Do této skupiny spadají *N,N*-chelatuující ligandy, u kterých jsou atomy dusíku zapojeny do alifatického skeletu, často pomocí methylenových nebo ethylenových linkerů. Nejvýznamnějšími příklady, seřazené podle jejich schopnosti tvořit s atomem kovu různě velké chelatující kruhy, jsou amidiny (čtyřčlenné kruhy), diazabutadieny (pětičlenné kruhy) a diketimináty (šestičlenné kruhy).

#### 2.1.1. Amidiny

Amidiny byly poprvé syntetizovány Gerhardtem v roce 1858 reakcí anilinu s *N*-fenylobenzimidylchloridem a jsou pojmenovány podle kyseliny nebo amidu získaného po jejich hydrolýze.<sup>(8)</sup> Od té doby prošla jejich syntéza a modifikace sterických vlastností vývojem. Díky modulární syntéze umožňují amidináty nezávislé nastavení aromatických nebo alifatických substituentů na dusíkatých atomech a na spojovacím uhlíku.



Obrázek 1: Obecný vzorec amidinových (a), amidinátových (b) komplexů.

Po koordinaci obou atomů dusíku k centrálnímu atomu M, tak tyto ligandy vytvářejí čtyřčlenný chelatující cyklus (Obrázek 1), kdy jeho charakteristickým rysem je malá hodnota úhlu N–M–N. Tento fakt způsobuje, že centrální prvek M zůstává stericky nechráněný a následkem toho, je poměrně reaktivní. V důsledku toho, schopnost těchto ligandů stabilizovat vysoce reaktivní atomy kovu M je poměrně malá. Tento problém může být vyřešen zavedením stericky náročných substituentů R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> na atomy dusíku. V nedávných příkladech amidinátových ligandů se tak objevují zmínky o přípravě ligandů, které na atomu dusíku nesou objemné arylové skupiny (např. 2,6-bis(difenylmethyl)fenyl).<sup>(9,10)</sup>

V případě přípravy amidinátových komplexů nepřechodných prvků jsou známy tři hlavní syntézní cesty. První metoda spočívá v inzerci alkylového fragmentu organokovových sloučenin 13. skupiny do dvojné vazby C=N karbodiimidů (Schéma 1). Tato metoda je poměrně často využívána, protože tyto reakce obvykle probíhají za mírných podmínek a produkují odpovídající amidinátové deriváty s vysokým výtěžkem.<sup>(11)</sup>

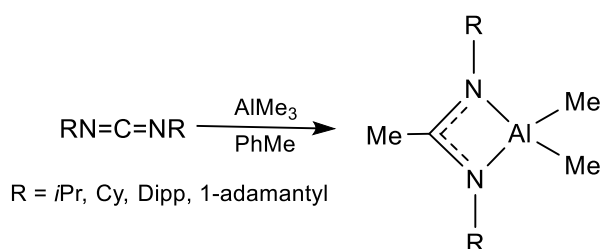


Schéma 1: Reakce trialkylových derivátů kovů 13. skupiny s karbodiimidy.

Druhá syntézní metoda zahrnuje deprotonaci amidinových ligandů organokovovými sloučeninami 13. skupiny ER<sub>3</sub>. Tato reakce vedla k přípravě amidinátových komplexů prvků 13. skupiny a odstoupení odpovídajících sloučenin RH (Schéma 2A).<sup>(12)</sup> Stejnou metodou jsou připravovány také dinukleární sloučeniny prvků 13. skupiny. Tyto dvoujaderné komplexy s můstkovými amidinátovými ligandy jsou známy převážně u objemnějších atomů M = Ga<sup>(13)</sup> a In,<sup>(14)</sup> v kombinaci s amidinovými ligandy obsahující méně objemné skupiny R na atomu dusíku (Schéma 2B).

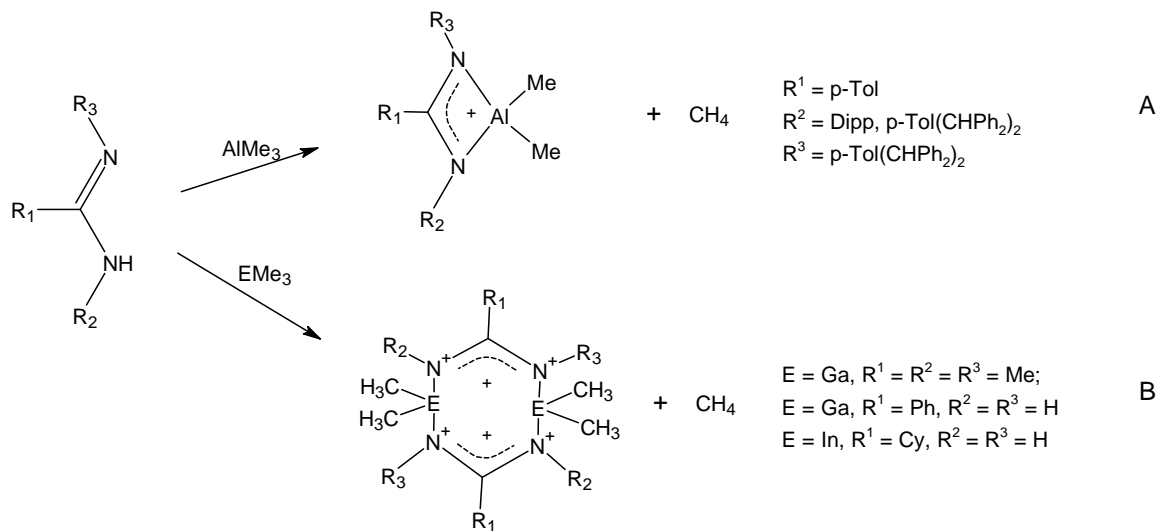
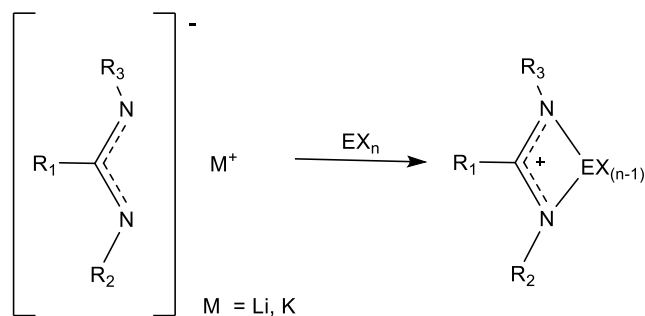


Schéma 2: Deprotonace amidinových ligandů organokovovými sloučeninami 13. skupiny vedoucí ke vzniku mononukleárních (a) a dinukleárních (b) komplexů.

Třetí, nejrozšířenější a nejobecnější metodou syntézy amidinátových komplexů nepřechodných prvků je nukleofilní substituce amidinátových aniontů, které jsou kompenzovány nejčastěji  $\text{Li}^+$  nebo  $\text{K}^+$  iontem, s halogenidy prvků nepřechodného systému (Schéma 3).<sup>(15),(16),(17)</sup>



$E = \text{Al, Ga}; X = \text{Alk, Cl}, n = 3; R^1 = \text{Alk}, R^2 = R^3 = \text{Alk}; R^1 = \text{Alk}, R^2 = \text{Alk}, R^3 = \text{SiMe}_3;$

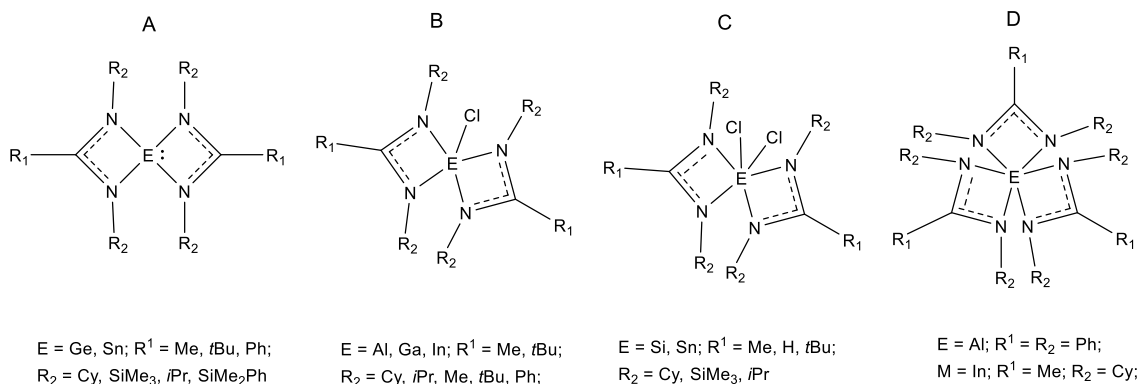
$E = \text{In, Tl}; X = \text{Alk}, n = 3; R^1 = \text{Alk}, R^2 = R^3 = \text{Alk}; R^1 = \text{Alk}, R^2 = \text{Alk}, R^3 = \text{SiMe}_3;$

$E = \text{Ge}; X = \text{Cl}, n = 2; R^1 = t\text{Bu, Me}, R^2 = R^3 = \text{Cy};$

$E = \text{Sb}; X = \text{F}, n = 3; R^1 = t\text{Bu}, R^2 = R^3 = \text{Dipp, } i\text{Pr}$

Schéma 3: Příprava komplexů reakcí amidinátových solí s halogenidy a alkylhalogenidy 13.-15. skupiny.

V závislosti na typu halogenidu kovu a použité stechiometrii lze v literatuře dohledat poměrně velké množství připravených bis- nebo a tris- amidinátových komplexů připravených touto cestou (Obrázek 2).<sup>(18,19),(20),(21)</sup>



Obrázek 2: Příklady bisamidinátových (a,b,c) a trisamidinátových (d) komplexů prvků 13. a 14. skupiny.

### 2.1.2. Diazabutadieny (DAB typ)

1,4-diaza-1,3-butadieny (R-DAB) lze připravit kondenzačními reakcemi glyoxalu,  $\alpha$ -ketoaldehydu nebo  $\alpha$ -diketonu s primárními aminy  $\text{RNH}_2$ . V případě methylglyoxalu bylo prokázáno, že reakce s aminem probíhá ve dvou krocích (Schéma 4). V prvním kroku je vzniklý  $\alpha$ -iminoketon stabilní pouze tehdy, když R je objemná skupina jako např. *t*Bu. Reakce probíhá s vysokou chemickou selektivitou, která je způsobena vyšší reaktivitou aldehydové skupiny ve srovnání se skupinou ketonovou.<sup>(22)</sup>

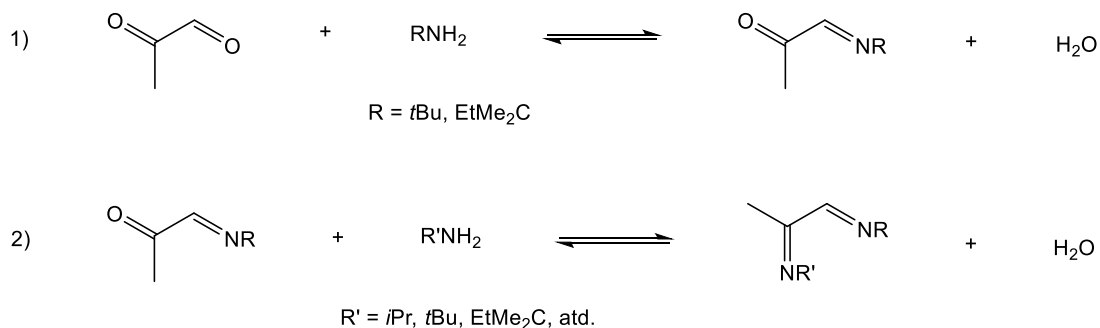


Schéma 4: Příprava jednoduchých ligandů typu DAB.

Modernější a ekologičtější metody příprav zahrnují například ultrazvukovou cestu, kde kondenzace diketonů s aminy probíhá bez použití rozpouštědla. Tato metoda se vyznačuje nejen svou experimentální jednoduchostí v podobě mírných podmínek reakce, ale také krátkou reakční dobou (2–15 minut) a vysokými výtěžky (71–98%).<sup>(23)</sup>

Další skupinou ligandů strukturně odvozených od DAB ligandů, jsou ligandy, které v základním skeletu obsahují aromatické fragmenty. Příkladem takového ligandu je např. bis(imino)acenaften (BIAN), který je jedním z nejpoužívanějších ligandů typu DAB v chemii nepřechodných prvků ligandů. V závislosti na povaze substituentů na atomech dusíku, ligandy na bázi BIAN lze rozdělit na R-BIAN, kde R je alifatický fragment a Ar-BIAN, kde Ar je aromatický fragment. Ligandy typu R-BIAN jsou méně studovány ve srovnání s analogickými Ar-BIAN ligandy. Důvodem je přítomnosti  $\alpha$ -vodíkových atomů alifatických fragmentů R, která vede k následným rozkladným reakcím.<sup>(24)</sup> Proto jsou v kontextu chemie organokovových sloučenin nepřechodných prvků mnohem častější studie s ligandy typu Ar-BIAN. Ligandy typu Ar-BIAN

jsou obvykle syntetizovány pomocí kondenzační reakce mezi acenaftochinonem a odpovídajícím anilinem za kyselých podmínek za přítomnosti nadbytku  $\text{ZnCl}_2$  nebo  $\text{NiBr}_2$  (Schéma 5).<sup>(25)</sup>

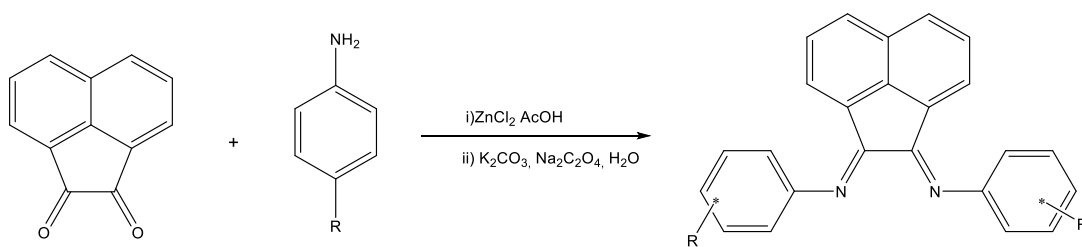
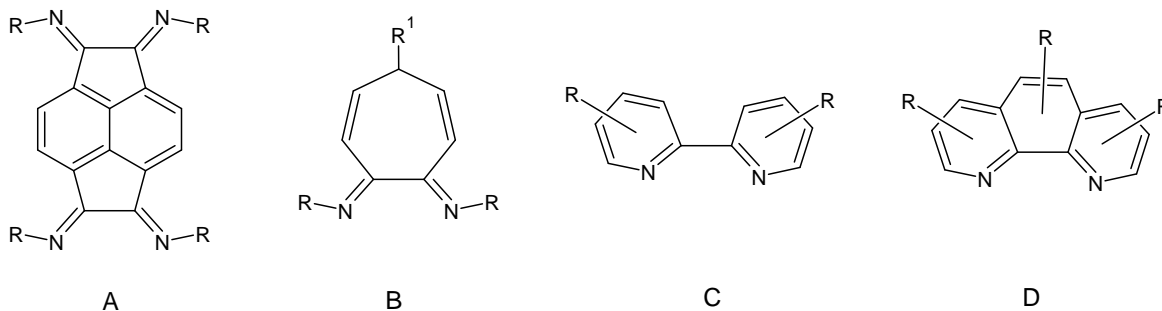


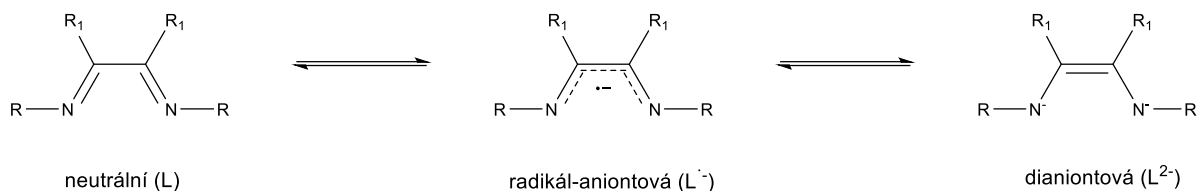
Schéma 5: Obecná syntéza Ar-BIAN ligandů se stejnými substituenty R (*mes*-, *p-Cl*-, *p-Me*- a *p-OMe*-) na arylovém kruhu.

Dalšími příklady ligandů na bázi DAB jsou tetrakis(imino)pyraceny (A), aminotroponiminy (B), 2,2'-bipyridiny (C), 1,10-fenantroliny (D), apod. (Obrázek 3).



Obrázek 3: Příklady ligandů na bázi DAB: a) tetrakis(imino)pyraceny, b) aminotroponiminy, c) 2,2'-bipyridiny, d) 1,10-fenantroliny.

Obecně jsou tyto ligandy na bázi DAB používány nejen díky svým sterickým či elektronovým vlastnostem, ale také díky tomu, že patří mezi tzv. redoxně aktivní ligandy. Tyto ligandy disponují nízko položenými LUMO orbitaly a mohou snadno přijmout jeden nebo dva elektrony, čímž se přemění do radikál-aniontové ( $\text{L}^{\cdot-}$ ) nebo dianiontové (enediamido-,  $\text{L}^{2-}$ ) formy (Obrázek 4).



Obrázek 4: Koordinační možnosti DAB ligandů.

Tato "non-innocent" vlastnost ligandů typu DAB na jednu stranu komplikuje přiřazování oxidačních stavů jak pro kov, tak pro ligand, ale na druhou stranu podporuje flexibilitu ligandu ve výsledných komplexech, kdy ligandy mohou přijímat nebo poskytovat elektrony podle potřeby, typu centrálního atomu apod. To umožňuje aktivní účast ligandů DAB v reakcích s ostatními molekulami ve spolupráci s kovovými centry.<sup>(26)</sup>

Neutrální forma ligandů typu DAB je často zachována při přímých reakcích těchto ligandů s halogenidy prvků 13.-16. skupiny. Reakce Ar-BIAN s halogenidy prvků 13. a 14. skupiny ( $\text{BCl}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{GaCl}_3$  a  $\text{GeCl}_2$ ) v poměru 1:2 vedla k tvorbě auto-ionizovaných komplexů s obecným vzorcem  $[(\text{Ar-BIAN})(\text{ECl}_{(n-1)})]^+[\text{ECl}_{(n+1)}]^-$  (Ar = Dipp, E = B, Al a Ga, n = 3; Ar = Dph, E = Ge, n = 2) (Schéma 6A).<sup>(27,28)</sup>

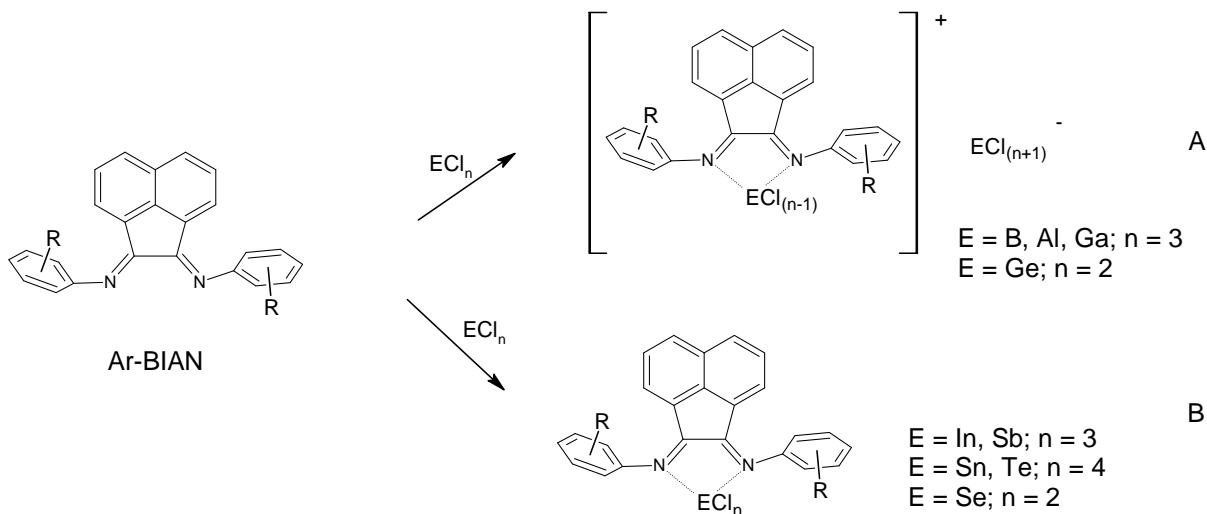


Schéma 6: Příklady zachování neutrálních skeletů ligandů typu Ar-BIAN v komplexech s prvky 13-16. skupiny.

Naproti tomu halogenidy těžších prvků 13. a 14. skupiny, stejně jako halogenidy prvků 15. a 16. skupiny, reagují s těmito ligandy Ar-BIAN za vzniku odpovídajících neutrálních komplexů s

obecným vzorcem [(Ar-BIAN)(ECl<sub>n</sub>)] (Ar = Dipp, E = In, Sb, n = 3; Ar = Dph, E = Sn, Te, n = 4; E = Se, n = 2) (Schéma 6B).<sup>(29, 30, 31, 32)</sup>

Ligandy typu DAB mohou být také redukovány a následně využity k dalším nukleofilním reakcím. Redukcí neutrálního Ar-BIAN alkalickými kovy byly připraveny dianiontové formy Ar-BIAN<sup>2-</sup>.<sup>(33)</sup> Následnou reakcí s halogenidy prvků 13. skupiny byly připraveny komplexy hliníku a gallia [(Dipp-BIAN)E–E(Dipp-BIAN)] (E = Al, Ga) obsahující vazbu Al–Al a Ga–Ga (Schéma 7).<sup>(34)</sup> Výsledné komplexy [(Dipp-BIAN)E–E(Dipp-BIAN)] (E = Al, Ga) jsou centrosymetrické dimery, kde nalezené vzdálenosti vazeb Al–Al ~ 2,522 Å a Ga–Ga ~ 2.3634 Å odpovídají jednoduché vazbě kov-kov pro Al a Ga.

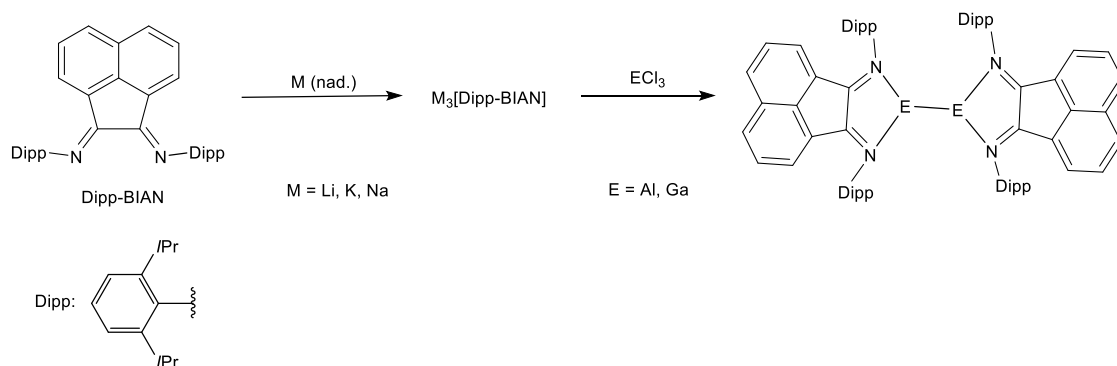
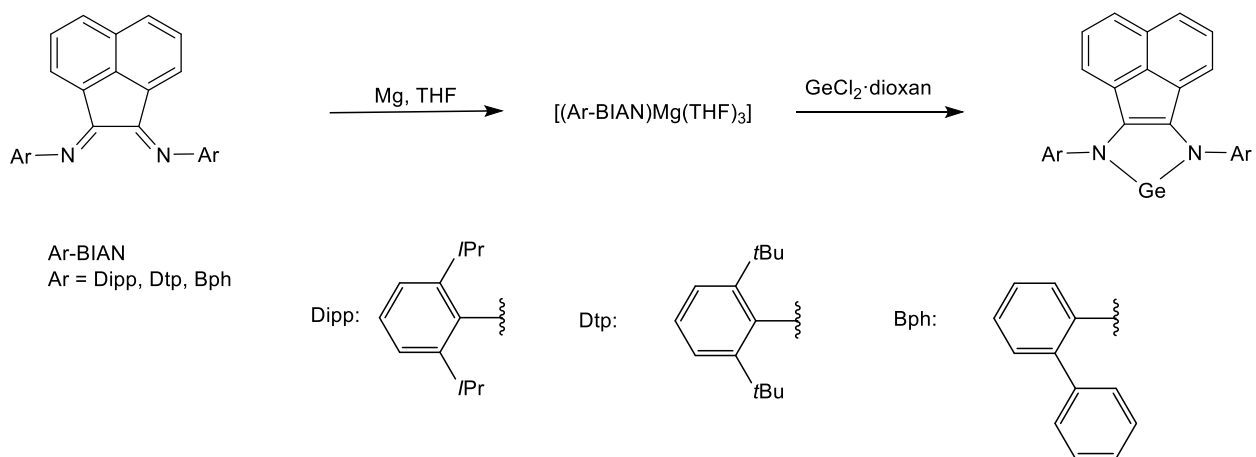


Schéma 7: Příklady použití ligandu typu BIAN v komplexech s prvky 13. skupiny.

Analogická reakce en-amidové dianiontové formy Ar-BIAN<sup>2-</sup> (Ar = Dipp, Dtb, Bph) s GeCl<sub>2</sub>·dioxan vedla k přípravě sloučenin [(Ar-BIAN)Ge:] (Ar = Dipp, Dtb, Bph) (Schéma 8A).<sup>(35)</sup> Tyto sloučeniny jsou velmi zajímavou oblastí chemie, jelikož jsou to analoga N-heterocyklických karbenů.



*Schéma 8: Příklady syntéz komplexů typu [(Dipp-BIAN)Ge:] s dianiontovou formou Ar-BIAN<sup>2-</sup>.*

Sloučeniny typu [(Ar-BIAN)Ge:] mají singletový základní stav s jedním prázdným p orbitalem a jedním elektronovým párem v jednom ze  $sp^2$  orbitalů atomu Ge.<sup>(36)</sup> Tato elektronová situace vede k jejich ambifilnímu chování, kdy centrální atom Ge může působit jako  $\sigma$ -donor, ale také jako slabý  $\pi$ -akceptor.

Analogické sloučeniny typu [(DAB)E:], kde E je Ge, Sn v oxidačním stavu +II, se mohou také připravit acidobazickou reakcí protonové formy ligandů typu DAB ( $H_2DAB$ ) s vhodným amidem těchto prvků  $E[N(\text{SiMe}_3)_2]_2$  (E = Ge, Sn a Pb) (Schéma 9).<sup>(37)</sup> Sloučeniny [(DAB)E:] jsou stabilizovány pomocí objemných substituentů R na atomech dusíku.

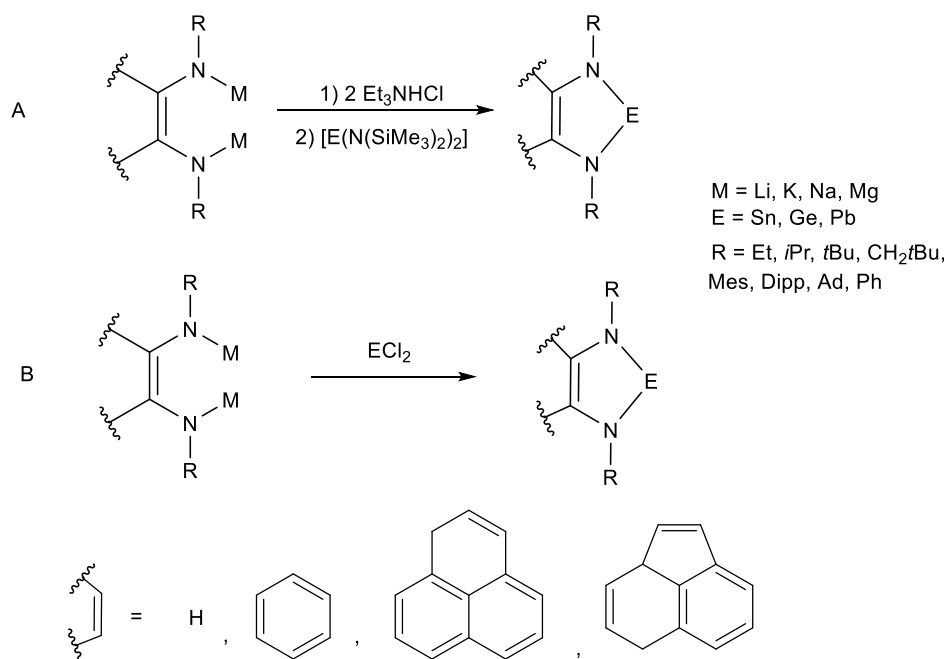


Schéma 9: Příprava en-diamidových tetrylenů.

### 2.1.3. β-Diketimináty (BDI typ)

Existuje několik syntetických cest vedoucích ke vzniku samotného β-diketiminátového ligandu ve formě konjugované kyseliny nebo přímo zabudovaného do výsledného komplexu alkalického kovu. První cesta spočívá v kondenzační reakci primárního aminu s β-diketonem, což vede k vytvoření β-diketiminu (Schéma 10A). Po první kondenzaci vzniká enaminketon, který následně podléhá modifikaci umožňující pokračování reakce a druhé kondenzaci.<sup>(38)</sup> Výhody zahrnují vysoké výtěžky, použití relativně levných nebo snadno připravitelných reagentů a jejich dostupnost pro výrobu ve velkém měřítku.

Druhá metoda spočívá v reakci organokovových sloučenin alkalických kovů se dvěma ekvivalenty nitrilu (Schéma 10B). Tato reakce vede ke vzniku β-diketiminátových komplexů alkalických kovů, které jsou následně používány jako výchozí sloučeniny pro přípravu dalších sloučenin.<sup>(39)</sup>

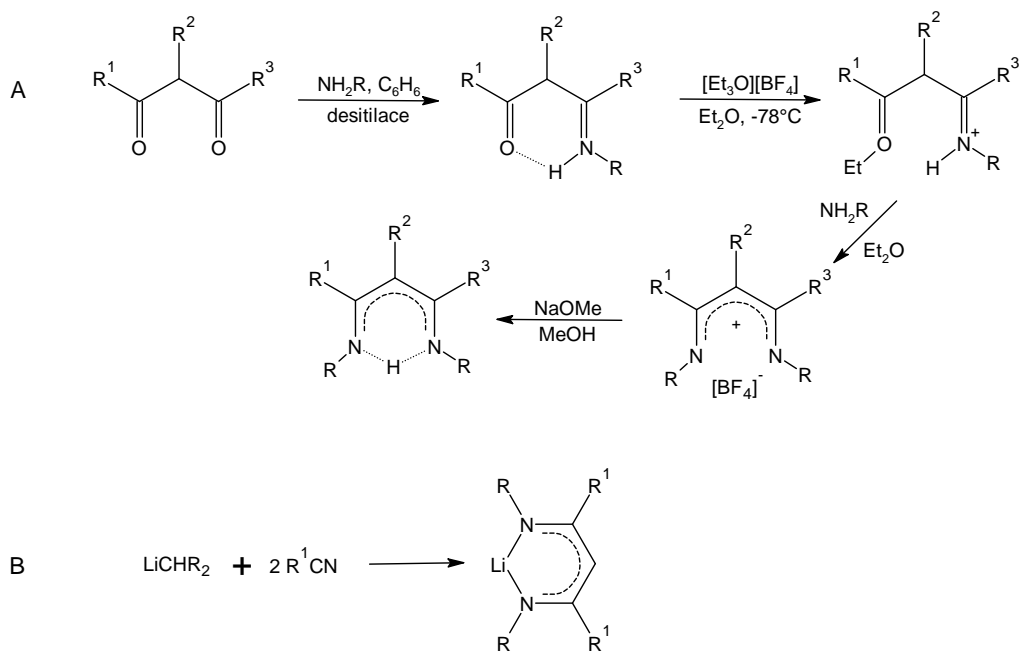
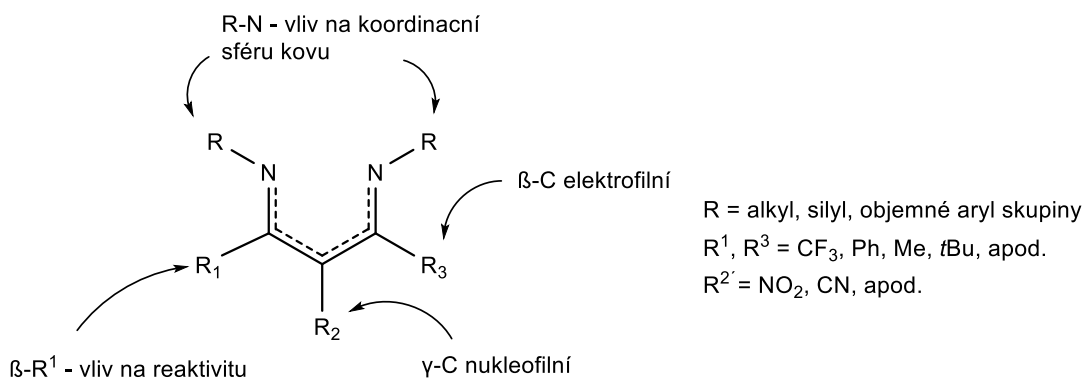


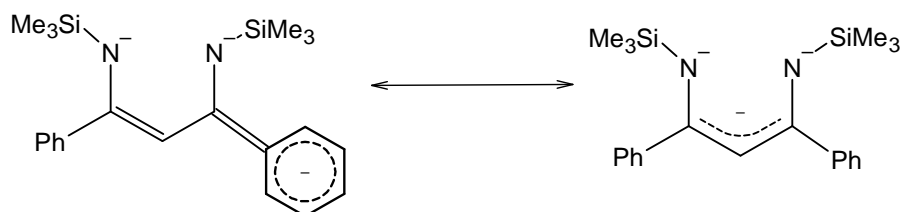
Schéma 10: Metody přípravy  $\beta$ -diketiminátového ligandu.

Nejčastějším koordinačním typem BDI ligandů vůči nepřechodným kovům 13.-16. skupiny je  $\kappa^2$ -N,N' bidentátní koordinace prostřednictvím dvou dusíkových atomů, která vytváří šestičlenné heterocyklické sloučeniny. Funkcionalizace struktur BDI ligandů obvykle nepředstavuje problém, a z tohoto důvodu je v literatuře zaznamenána celá řada ligandů s tímto BDI motivem. Stejně jako v případě předchozích typů ligandů má nastavení sterických a elektronových vlastností BDI silný vliv na reaktivitu ligandu. Povaha substituentů R na atomech dusíku (R je např. alkyl, silyl nebo objemné aryl skupiny, Obrázek 5) silně ovlivňuje koordinační sféru centrálního atomu kovu a umožňuje např. stabilizaci jejich nízkých oxidačních stavů.



Obrázek 5: Obecná reaktivita BDI ligandového základu.

I když je záporný náboj rozložen po celém kruhu NCCCN, elektronová hustota BDI ligandů je převážně umístěna na  $\alpha$ -dusíku a  $\gamma$ -uhlíku, které pak vykazují nukleofilní vlastnosti. Zavedení odstupujících skupin  $R^2$  na  $\gamma$ -uhlík ( $R^2$  např.  $\text{NO}_2$ ,  $\text{CN}$  skupiny) však může zabránit nechtěným procesům vyplývajícím z reaktivity tohoto  $\gamma$ -uhlíku. V souladu s tím mají  $\beta$ -uhlíky elektrofilní charakter. Zavedení elektronově akceptorových  $R^{1,3}$  skupin na  $\beta$ -uhlík ( $R^{1,3}$  např.  $\text{CF}_3$  skupina) naopak tento elektrofilní charakter posiluje a vytváří relativně elektronově chudé komplexy méně náchylné k oxidaci centrálního atomu. Dále bylo prokázáno, že zavedení arylových substituentů  $R^{1,3}$  na tento  $\beta$ -uhlík ( $R^{1,3}$  např.  $\text{Ph}$  skupina) vede k další delokalizaci záporného náboje v celém BDI ligandu. Tím lze snížit energetickou bariéru pro redukci ligandu a podpořit schopnost ligandu přijímat další náboj. Příkladem je dvou elektronová redukce ligandu BDI s  $\text{Me}_3\text{Si}$  skupinou na  $\alpha$ -dusíku a  $\text{Ph}$  skupinou na  $\beta$ -uhlících, za vzniku diamagnetického trianiontu (Obrázek 6).<sup>(40)</sup>



Obrázek 6: Diamagnetický trianiont ligandu BDI stabilizovaný přítomností  $\text{Ph}$  skupiny na  $\beta$ -uhlících.

Sterická náročnost těchto BDI ligandů lze ovlivnit jednak substituenty  $R^{1,3}$  umístěnými na  $\beta$ -uhlík ( $R^{1,3}$  je např.  $\text{Me}$ ,  $t\text{Bu}$ ), nebo substituenty  $R$  umístěnými na atomech dusíku. První možnost spíše ovlivňuje elektronové vlastnosti BDI, což lze demonstrovat na rozdílném chování  $\text{Me}$  a  $t\text{Bu}$  substituovaných BDI ligandech.  $\text{Me}_2$ -DBIH ligandy jsou snadno deprotonovatelné přičemž vzniká dianiontová forma ligandu  $[(\text{Me-BDI})\text{CH}_2]^{2-}$  (Schéma 11A).<sup>(40)</sup> Naproti tomu, u  $t\text{Bu}_2$ -DBIH ligandů dochází k deprotonaci za vzniku očekávatelného aniontu  $t\text{Bu}_2\text{-BDI}^-$  (Schéma 11B).

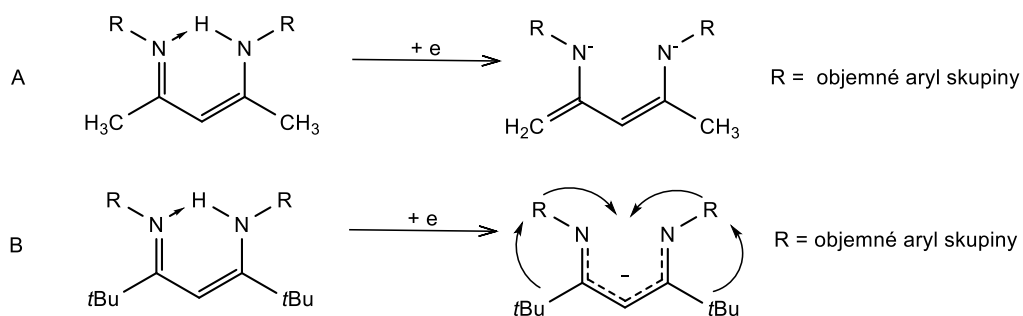
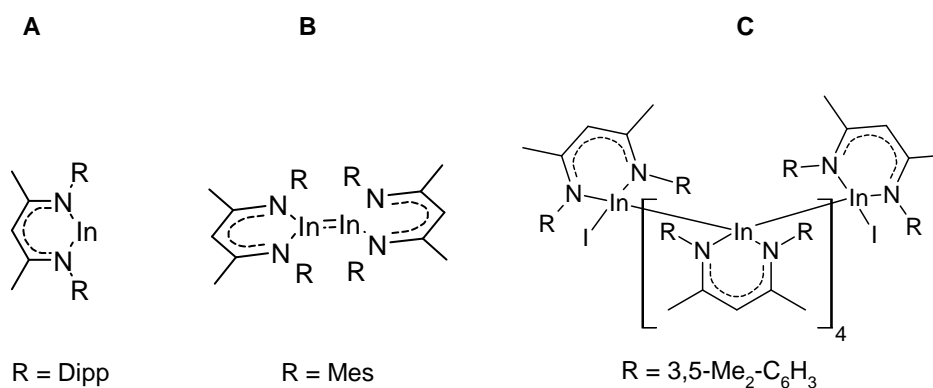


Schéma 11: Deprotonace a stabilizace aniontových forem v přítomnosti a)  $\text{Me}$ , b)  $t\text{Bu}$  skupiny na  $\beta$ -uhlících BDI.

Vliv substituentů R umístěných na atomech dusíku na struktury výsledných komplexů může být demonstrován na příkladě komplexů india se třemi různými variacemi BDI ligandů. V případě, kdy je na atom dusíku vázána skupina R = Dipp byl izolován monomerní komplex typu (BDI)In (Obrázek 7A). Zavedení substituentu R = Mes na atom dusíku vedlo k izolaci komplexu [(BDI)In]<sub>2</sub>, který již vykazoval dimerní uspořádání (Obrázek 7B). V případě, kdy na atom dusíku byl zaveden substituent R = 3,5-Me<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> byl izolován komplex typu [(BDI)In]<sub>6</sub>, který měl podobu lineárního polymeru (Obrázek 7C).<sup>(41)</sup>



Obrázek 7: Sterická variabilita komplexů In s BDI ligandy: a) monomer, b) dimer, c) řetězec.

Vysoká flexibilita BDI ligandů také umožnila syntézu sloučenin typu [(BDI)E], kde se centrální atom E (prvek 13.-16. skupiny) vyskytuje v nízkém oxidačním stavu +I. Tyto syntézy obvykle začínají přípravou vhodného prekursoru [(BDI)EX<sub>(n-1)</sub>] a to reakcí alkalických solí (BDI)M (M = Li, Na, K) s odpovídajícím halogenidem EX<sub>n</sub> (Schéma 12).<sup>(42)</sup> Druhým krokem je následná redukce sloučenin [(BDI)EX<sub>(n-1)</sub>] vhodným redukčním činidlem za vzniku komplexů typu [(BDI)E].<sup>(43)</sup>

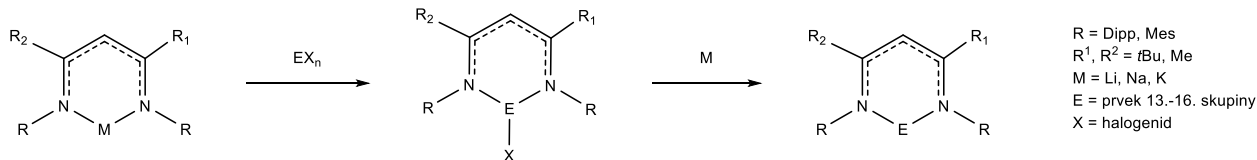


Schéma 12: Obecná příprava halogenidů prvků 13-16. skupiny podporovaných β-diketiminátovým ligandem.

V případě prvků 13. skupiny, syntéza těchto šestičlenných karbenoidů typu [(BDI)E] (E = Ga, In, Tl,) byla také dosažena přímou reakcí alkalických solí (BDI)M (M = Li, Na, K) s odpovídajícím jodidem EI, kde atom E je již v oxidačním stavu +I (Schéma 11).<sup>(44)</sup>



Schéma 13: Metoda syntézy neutrálních šestičlenných heterocyklů s prvky 13. skupiny.

Elektronová bohatost spolu se sterickou náročností ligandů typu BDI umožňuje také přípravu kationtů nepřechodných kovů typu [(BDI)E(X)<sub>n</sub>]<sup>+</sup>. Tyto kationty byly ve většině případů syntetizovány abstrakcí halogenidu z původních neutrálních komplexů [(BDI)EX<sub>(n-1)</sub>] prostřednictvím metateze solí málo koordinujících aniontů A<sup>-</sup> (A = [BPh<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, [ClB(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>).<sup>(45)</sup> Stabilita kationtů nepřechodných kovů typu [(BDI)E(X)<sub>n</sub>]<sup>+</sup> je opět zajištěna díky aryl substituentům umístěným na α-dusících, které podporují delokalizaci kladného náboje v rámci BDI ligandu.

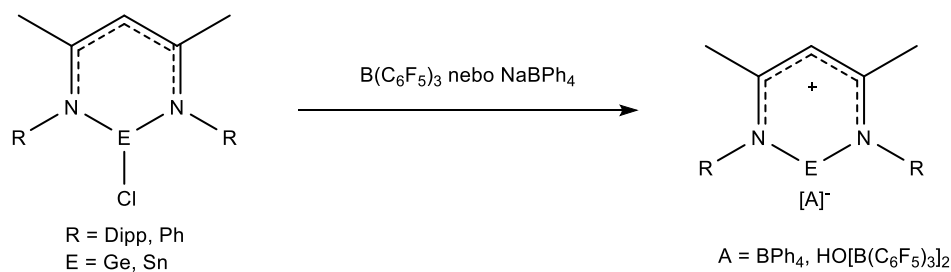


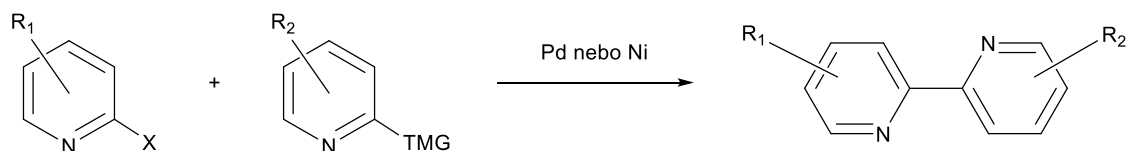
Schéma 14: Syntetický postup pro přípravu kationtových sloučenin 14. skupiny pomocí činidel B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> a NaBPh<sub>4</sub>.

## 2.2. N,N-chelatující ligandy s aromatickým základem

Do této skupiny spadají ligandy, kde je alespoň jeden atom dusíku součástí heterocyklického systému. Tyto ligandy jsou často odvozeny od aromatických sloučenin, jako jsou pyridiny (kde jeden dusík je součástí šestičlenného kruhu) nebo pyrroly (kde jeden dusík je součástí pětičlenného kruhu). Zapojení rigidních heterocyklických struktur vede k větší termodynamické stabilitě a rozšiřuje koordinační schopnosti těchto ligandů.

### 2.2.1. Polypyridylové ligandy (Bpy, Tpy)

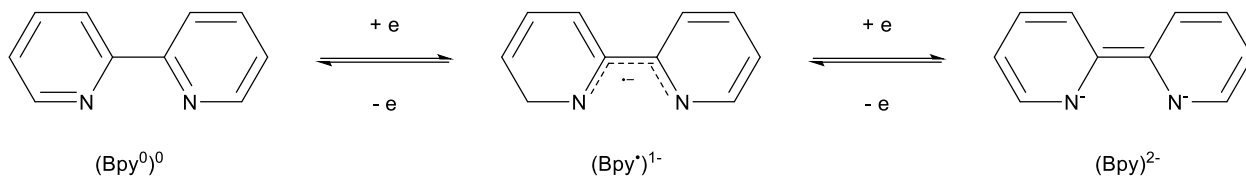
2,2'-Bipyridin (Bpy) je prvním členem řady vyšších oligopyridinů, které mohou také působit jako polydentátní ligandy pro kovová centra. Příprava bipyridinů je většinou spojena s cross-coupling reakcemi jako Stilleova, Negishiho, Suzuki–Miyauraova, Kumadova a Hiyamova (Schéma 15).<sup>(46)</sup> Syntéza 2,2'-bipyridinu přes tyto cross-coupling reakce je spojena se dvěma hlavními problémy. První problém souvisí s obvykle žádanou vlastností 2,2'-bipyridinů, kterou je tvorba stabilních komplexních sloučenin. Vznik bipyridinového produktu v podstatě zavádí do reakčního systému chelatující ligand, který může soutěžit se substrátem o kov katalyzátoru, čímž jej blokuje před další katalytickou aktivitou. Druhý problém souvisí se substituentem transmetalacní skupiny (TMG) v  $\alpha$ -pozici k elektronegativnímu dusíku pyridinového kruhu, což přináší inherentně vyšší reaktivitu na této pozici. I když se obecně jedná o velmi žádoucí vlastnost, může to způsobit problémy při přípravě organokovového činidla.



X = Odstupující skupina, většinou halogenidy nebo triflát  
TMG = transmetalacní skupina  
Stilleova reakce (TMG = SnMe<sub>3</sub>, SnBu<sub>3</sub>)  
Negišiova reakce (TMG = ZnCl, ZnBr)  
Suzukiova–Mijauraova reakce (TMG = Bpin, B(OR)<sub>2</sub>, BF<sub>3</sub>K)  
Kumadova reakce (TMG = MgCl, MgBr)  
Hiyamova reakce (TMG = SiR<sub>3</sub>, Si(OR)<sub>3</sub>)

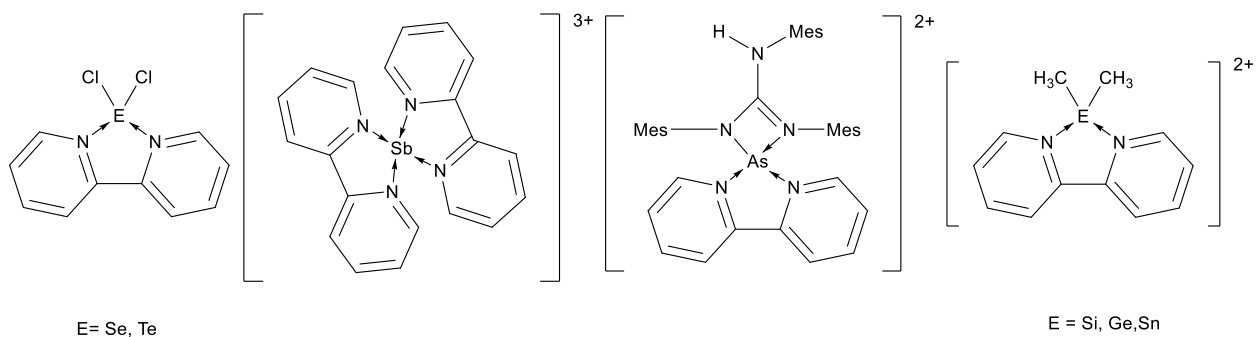
Schéma 15: Nejvýznamnější cross-coupling reakce používané u přípravy 2,2'-bipyridinů.

Chemie typu Bpy ligandů je ve většině případů totožná s již zmíněnou chemií ligandů typu DAB, tedy ligandů s alifatickým skeletem. Při reakci ligandu Bpy s halogenidy prvků p-skupiny, ligand BPy většinou zachovává svou neutrální formu, nicméně lze připravit i jeho radikál-aniontové nebo dianiontové formy (Obrázek 8).



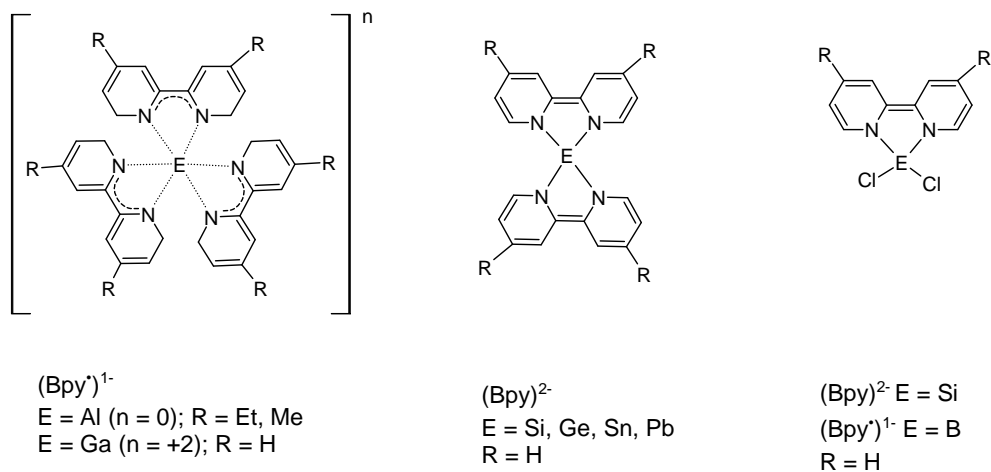
Obrázek 8: Možnosti oxidačních stavů ligandů typu Bpy.

Příklady použití neutrálního Bpy ligandu v chemii prvků p-skupiny jsou zobrazeny na Obrázku 9.<sup>(47)</sup> Za zmínku stojí, že připravené neutrální komplexy prvků 16. skupiny [(Bpy)EX<sub>2</sub>] (kde E = Se, Te; X = Cl, Br) vykazují vynikající tepelnou stabilitu, ve srovnání v výchozími halogenidy prvků 16. skupiny EX<sub>2</sub>.<sup>(48)</sup> Tato vlastnost z komplexů [(Bpy)EX<sub>2</sub>] činí vhodné reagenty, které lze skladovat a využívat v rámci dalších syntéz.



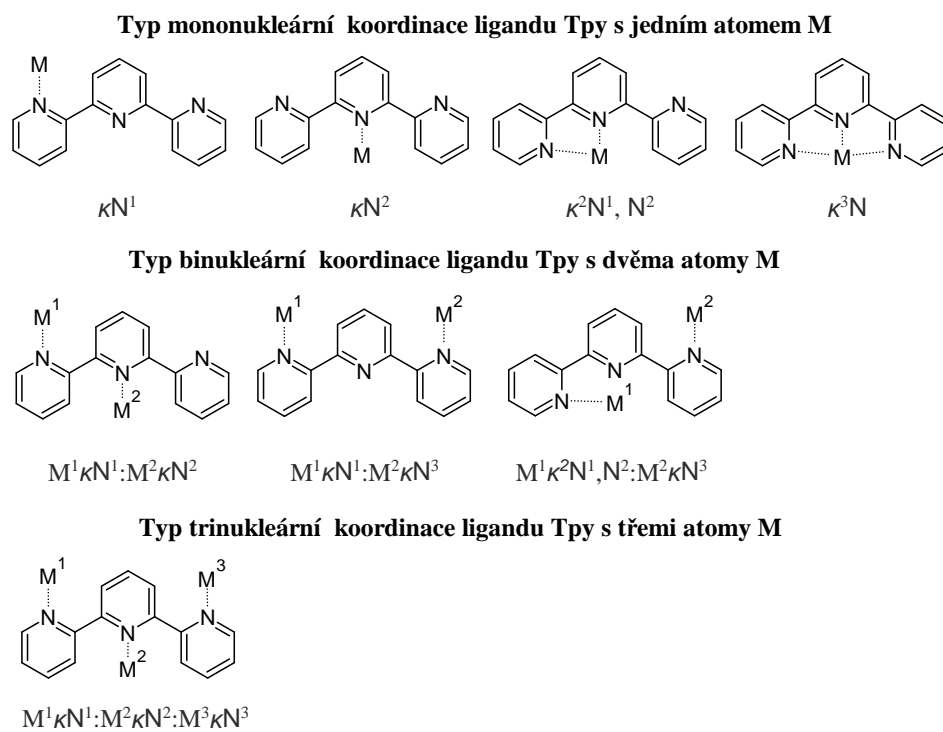
Obrázek 9: Příklady sloučenin prvků p-skupiny s Bpy ligandy.

V chemii komplexů nepřechodného systému lze nalézt také radikál-aniontové nebo dianiontové formy Bpy ligandů. Tyto sloučeniny se připravují reakcí alkalických solí (Bpy)M (M = Li, Na, K) s odpovídajícími halogenidy prvků 13. či 14. skupiny (Obrázek 10).<sup>(49)</sup>



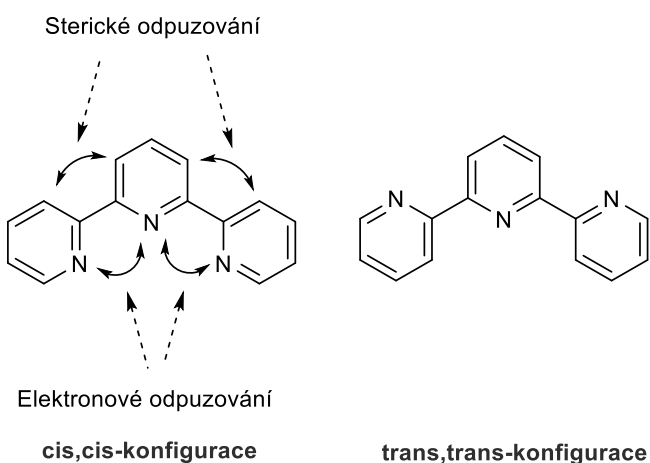
Obrázek 10: Příklady sloučenin prvků 13-14. skupiny s radikál-aniontovou  $(Bpy)^{1-}$  nebo dianiontovou formou  $(Bpy)^{2-}$  ligandů typu Bpy.

Zavedení další molekuly pyridinu do Bpy fragmentu vede k přípravě ligandu typu Tpy (Tpy = 2,2':6',2''-terpyridin). Flexibilita tohoto ligandu spolu s přítomností tří atomů dusíku přináší nové možnosti koordinace Tpy ligandů. Všechny možné koordinace ligandu Tpy od mononukleárních (vazba jednoho atomu M) až k trinukleárním koordinacím (vazba tří atomů M) jsou zobrazeny na Obrázku 11.



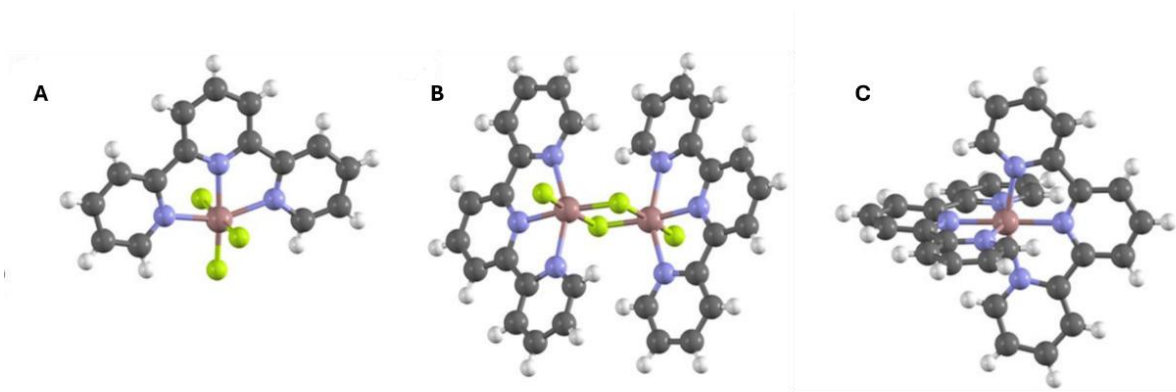
Obrázek 11: Koordináční možnosti ligandů typu Tpy.

V případě nepřechodných prvků je však nejčastější tvorba mononukleárních komplexů typu (Tpy)M s vazebnou situací typu  $\kappa^3\text{N}$ , tedy komplexy  $[\kappa^3\text{N}-(\text{Tpy})\text{M}]$ . V tomto uspořádání má Tpy ligand tzv. cis,cis-konfiguraci, která je nutná pro tuto tridentátní koordinaci Tpy ligandu k centrálnímu kovu. Při tomto uspořádání dochází ke sterickému odpuzování protonů v pozici 3/3'' na jedné straně a v pozici 3'/5' na druhé straně. Z tohoto důvodu je preferováno ve volném ligandu Tpy uspořádání trans,trans-konfigurace z důvodu minimalizaci sterických i elektronových odpuzivých sil (Obrázek 12).<sup>(50)</sup>



Obrázek 12: Možnosti uspořádání ligandů typu Tpy: v komplexech cis,cis-konfigurace, ve volné formě trans,trans-konfigurace.

Nejpoužívanější metodou pro přípravu komplexů  $[\kappa^3\text{N}-(\text{Tpy})\text{EX}_3]$  (E = Al, Ga, In nebo Tl; X = Cl, Br, I, ClO<sub>4</sub>, N<sub>3</sub>, PF<sub>6</sub>, OTf) (Obrázek 13A) jsou reakce anorganických solí prvků p-bloku s volným ligandem Tpy v EtOH nebo MeCN.<sup>(51)</sup> Příprava analogických fluoridových komplexů typu  $[\kappa^3\text{N}-(\text{Tpy})\text{EF}_3]$  vyžaduje tvrdší hydrotermální podmínky reakce (180 °C, 15 hodin).<sup>(52)</sup> Vedle monomerních komplexů byly připraveny také sloučeniny binukleární s  $\mu$ -halogenidovými můstky. Jako příklad lze uvést komplex  $\{[\kappa^3\text{N}-(\text{Tpy})\text{GaF}_2(\mu\text{-F})_2]\text{[PF}_6\text{]}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Obrázek 13B), který byl připraven reakcí  $[\kappa^3\text{N}-(\text{Tpy})\text{GaF}_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  s NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub>.<sup>(52)</sup> V literatuře lze také nalézt příklady, kdy na centrální atom E jsou vázány dva Tpy ligandy. Většinou se jedná o homoleptické kationtové komplexy typu  $[\{\kappa^3\text{N}-(\text{Tpy})\}_2\text{E}]^+$ , kdy je elektrofilní povaha atomu E kompenzována přítomností dvou ligandů Tpy.<sup>(53)</sup> Příkladem je vznik komplexu  $[\{\kappa^3\text{N}-(\text{Tpy})\}_2\text{Ga}]^+ [\text{PF}_6]^-$  (Obrázek 13C), který vznikl reakcí *in situ* připravené sloučeniny  $[\kappa^3\text{N}-(\text{Tpy})\text{Ga}(\text{OTf})_3]$  s  $[(n\text{Bu})_4\text{N}][\text{PF}_6]$ .<sup>(54)</sup>



Obrázek 13: Strukturální rozmanitost komplexů prvků 13. skupiny s ligandem Tpy: a)  $[(Tpy)AlF_3]$ , b)  $\{[(Tpy)GaF]_2(\mu-F)_2\}[PF_6]_2$ , c)  $[(Tpy)_2Ga]^{3+}$ .

V případě reakcí ligandu Tpy s cínčitými halogenidy  $EX_4$ , závisí koordinační chování ligandu Tpy na použitém halogenidu. Reakce ligandu Tpy s  $SnI_4$  poskytuje iontovou sloučeninu  $[\kappa^3N-(Tpy)SnI_3]^+ I^-$ . Naopak, sloučeniny  $SnCl_4$  a  $SnBr_4$  poskytly reakcí s Tpy ligandem komplexy odlišného složení. Elementární analýza a měření vodivosti roztoků výsledných sloučenin prokázaly existenci komplexů s poměrem ligandu Tpy a  $SnX_4$  2:3. Byly tedy definovány iontové komplexy  $[\kappa^3N-(Tpy)SnX_3]_2^+ [SnX_6]^{2-}$  ( $X = Cl$  nebo  $Br$ ). Rozdílná povaha komplexů je pak odůvodněna nízkou stabilitou aniontu  $[SnI_6]^{2-}$ .<sup>(55)</sup>

V případě reakcí halogenidů prvků 15. skupiny s Tpy ligandem byl bez výjimky připraven kation typu  $[\kappa^3N-(Tpy)EX_2]^+$  ( $E = As$  nebo  $Sb$ ;  $X = Cl, Br$  nebo  $I$ ). Složení výsledného komplexu se opět liší typem aniontu. V případě atomu  $Sb$ , byl kation výhradně kompenzován aniontem  $[SbX_5]^{2-}$ , nezávisle na povaze halogenidu. V případě atomu  $As$  byly připraveny kationty  $[\kappa^3N-(Tpy)AsX_2]^+$ , které byly kompenzovány pomocí aniontů  $[As_2Br_8]^{2-}$ ,  $[As_2Br_9]^{3-}$  či  $[As_3Br_{12}]^{3-}$ .<sup>(56)</sup>

### 2.2.2. Pyridinové ligandy (IMPY, DIMPY)

Mono- a di-imino- substituované pyridiny představují skupinu bi- a tri-dentátních ligandů, které se skládají z centrálního pyridinového kruhu a iminové skupiny v 2- nebo 2,6-pozicích. Diiminopyridiny  $[2,6-(ArNCR)_2C_5H_3N]$  ( $R = H$  nebo  $Me$ ,  $Ar =$  arylová skupina, tzv. DIMPY), lze snadno připravit pomocí Schiffovy kondenzační reakce buď 2,6- pyridindikarboxaldehydu nebo 2,6-diacetylpyridinu se dvěma ekvivalenty příslušného anilinu v alkoholu (např. ethanol, propanol, methanol) za zvýšené teploty, a reakce je často katalyzována kyselinou (např. kyselina mravenčí,

kyselina octová, p-toluen sulfonová kyselina) (Schéma 16). Obecně platí, že kondenzační reakce probíhá nejnádhěji pro 2,6-pyridindikarboxaldehyd, zatímco v případě 2,6-dibenzoylpyridinu jsou analogické reakce za stejných podmínek téměř neaktivní.<sup>(57)</sup> Tento jednoduchý postup poskytuje širokou škálu ligandů s téměř jakýmkoliv substituentem na iminovém dusíku a na postranním řetězci iminů. V případě iminopyridinů jsou používány stejné syntetické postupy, které se liší pouze výchozími látkami (2-pyridindikarboxaldehyd a 2-diacetylpyridin).

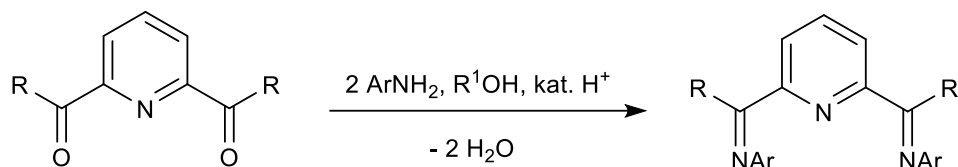


Schéma 16: Obecná příprava ligandů typu DIMPY s alifatickým substituentem na postranním řetězci.

Méně reaktivní 2,6-dibenzoylpyridiny mohou být aktivovány  $\text{NiCl}_2$ , kdy během kondenzační reakce dochází ke tvorbě reaktivnějšího meziprojektu  $[2,6-(\text{ArNCPh})_2\text{C}_5\text{H}_3\text{N}]\text{NiCl}_2$  (Schéma 17),<sup>(58)</sup> jenž může být pomocí silikagelu rozložen na  $2,6-(\text{ArNCPh})_2\text{C}_5\text{H}_3\text{N}$ .

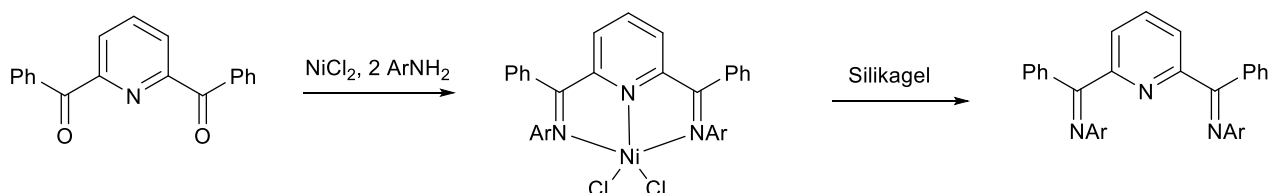


Schéma 17: Obecná příprava ligandů typu DIMPY s aromatickým substituentem na postranním řetězci.

Dále jsou také známé diiminopyridiny obsahující na postranním iminovém řetězci  $\text{N}=\text{C}(\text{ER})$  heteroatom E. Tyto sloučeniny mohou být připraveny pomocí reakce pyridin-2,6-dikarboximidoyl dichloridu s odpovídajícím  $\text{NaER}$  ( $\text{R} = \text{Me}, 2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$ ;  $\text{E} = \text{O}, \text{S}$ ) (Schéma 18).<sup>(59)</sup>

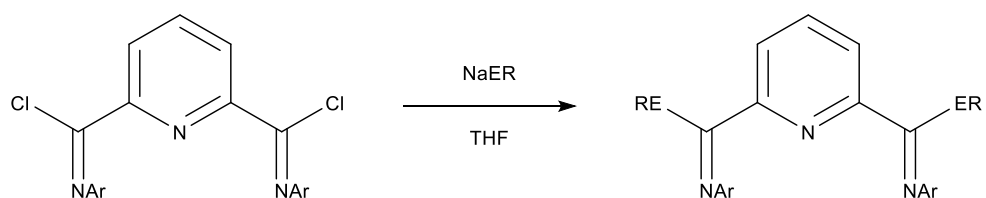
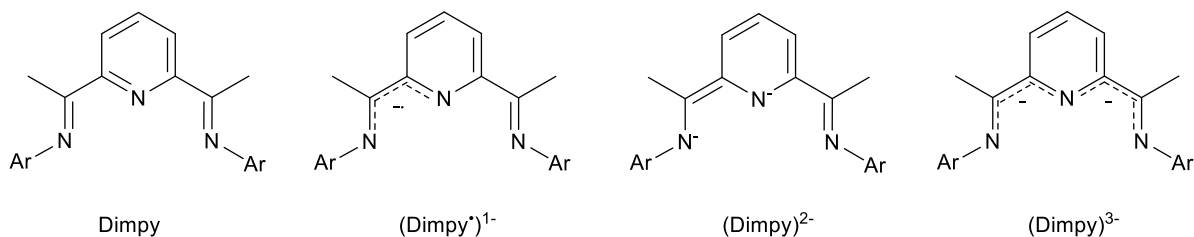


Schéma 18: Obecná příprava ligandů typu DIMPY se skupinou obsahující heteroatom na postranním řetězci.

Diiminopyridinové ligandy opět patří do skupiny "non-innocent" ligandů. Díky dvěma silně delokalizovaným a nízko položeným  $\pi^*$  orbitalům, tyto ligandy mohou přijmout až tři elektrony. Diiminopyridinový (DIMPY) ligand může být v určitých situacích považován za radikálový aniont, nebo dianiont (DIMPY)<sup>2-</sup> či trianiont (DIMPY)<sup>3-</sup> (Obrázek 14).<sup>(60)</sup>



Obrázek 14: "Non-innocent" chování ligandů typu DIMPY.

Nejčastěji jsou však DIMPY i IMPY ligandy použity jako neutrální ligandy a při reakci s anorganickými solemi nepřechodných prvků se tyto ligandy mohou koordinovat jako bi- nebo tri-dentátní ligandy za vzniku komplexů obecného typu  $[\kappa^2\text{N}-(\text{DIMPY})\text{E}]$  a  $[\kappa^3\text{N}-(\text{DIMPY})\text{E}]$  (E = prvek 13.-16. skupiny). Neutrální komplexy  $[\kappa^2\text{N}-(\text{IMPY})\text{EX}_2]$  lze připravit přidáním  $\text{GeX}_2 \cdot \text{dioxanu}$  (X = Cl, Br) a  $\text{SnX}_2$  (X = Cl, Br, I, OTf) do roztoků jednoho ekvivalentu ligandu IMPY (Schéma 19).

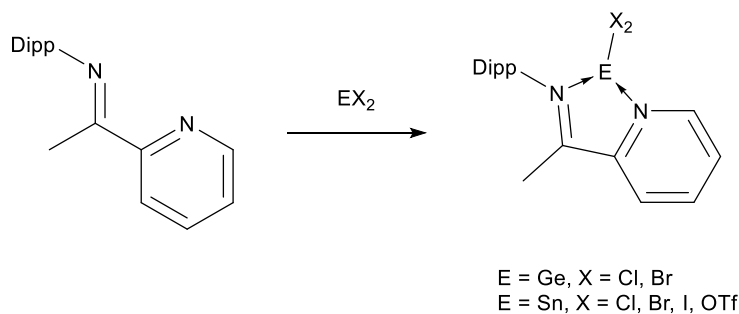
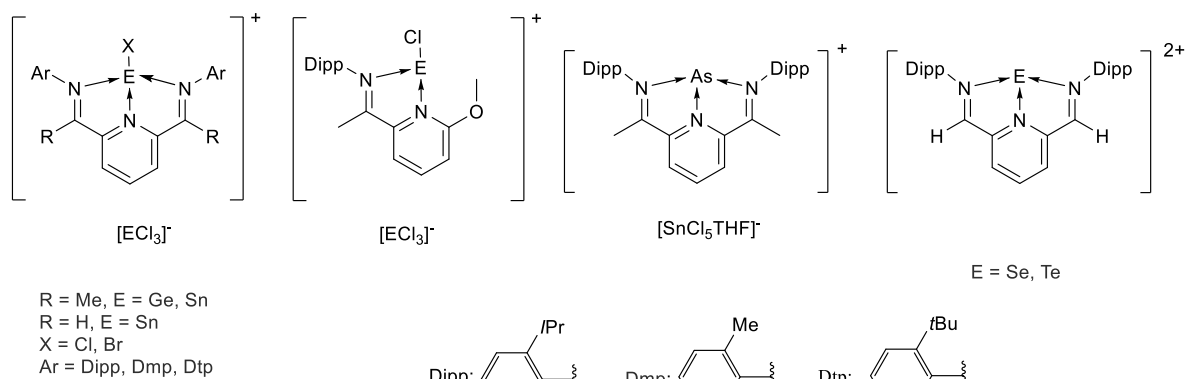


Schéma 19: Syntéza neutrálních komplexů  $[\text{IMPY}-\text{EX}_2]$ .

Naproti tomu stejné reakce DIMPY ligandů k izolaci neutrálních komplexů typu  $[\kappa^3\text{N}-(\text{DIMPY})\text{EX}_2]$  nevedou. Jako přímý důsledek velmi silné interakce všech atomů dusíku v DIMPY s centrálním atomem E je snadná tvorba iontových komplexů  $[\kappa^3\text{N}-(\text{DIMPY})\text{EX}]^+[\text{EX}_3]^-$ .<sup>(61)</sup> Tyto ligandy jsou tedy typické pro přípravu a stabilizaci kladně nabitých komplexů prvků hlavní skupiny. Jako příklady těchto kationtů prvků hlavní skupiny lze jmenovat komplexy  $[\kappa^3\text{N}-(\text{DIMPY})\text{EX}]^+[\text{EX}_3]^-$  (E = Ge, Sn, X = Cl, Br),<sup>(62a)</sup>  $[\kappa^2\text{N}-(\text{IMPY})\text{ECl}]^+[\text{ECl}_3]^-$  (E = Ge, Sn),<sup>(62b)</sup>  $[\kappa^3\text{N}-(\text{DIMPY})\text{As}]^+[\text{SnCl}_5]^-$ ,<sup>(63a)</sup> nebo  $[\kappa^3\text{N}-(\text{DIMPY})\text{E}]^{2+}$  (E = Se, Te) (Obrázek 15).<sup>(64)</sup>



Obrázek 15: Příklady kationtových DIMPY a IMPY komplexů s p-prvky.

Velmi zajímavý komplex formálně nulmocného atomu Sn,  $[\kappa^3\text{N}-(\text{DIMPY})\text{Sn}]$ , byl syntetizován pomocí transaminační reakce ligandu DAMPY s  $\text{Sn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  (Schéma 20).<sup>(65)</sup> Vazebnou situaci v  $[\kappa^3\text{N}-(\text{DIMPY})\text{Sn}]$  lze vysvětlit několika způsoby. První možnost pochází z čistě dativních interakcí mezi neutrálním DIMPY ligandem a atomem Sn v oxidačním stavu nula, při nichž volné elektronové páry, které pocházejí z pyridinu a iminových ramen, působí jako donory a umožňují donaci do prázdných orbitalů Sn atomu. Alternativně lze tuto sloučeninu popsat jako komplex stannylenu, ve kterém vznikají dvě kovalentní Sn-N vazby na úkor aromaticity pyridinového kruhu. Další možná varianta je, že cínové centrum interaguje s dvojnásobně redukovaným ligandem  $\text{DIMPY}^{2-}$ , který může existovat ve formě singletu nebo tripletového diradikálu.<sup>(65)</sup>

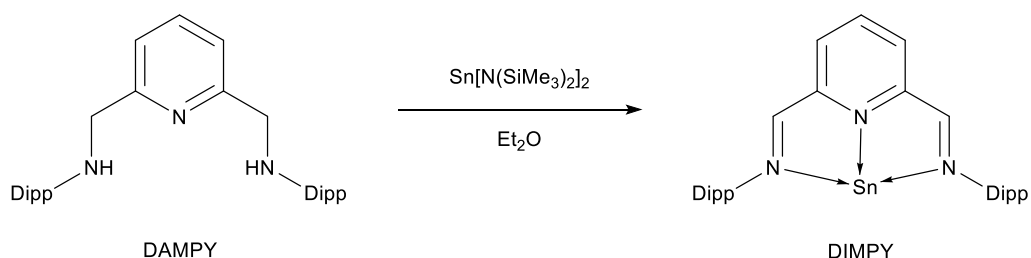
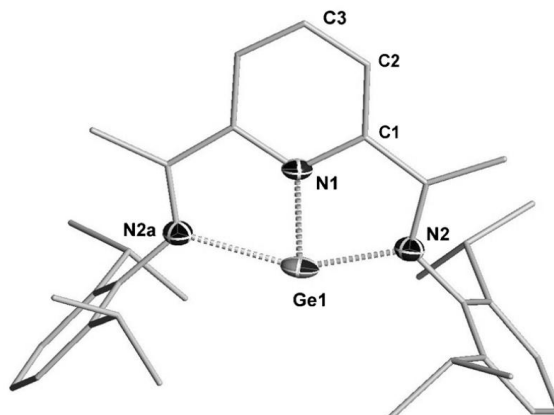


Schéma 20: Syntéza komplexu  $[\text{DIMPY}\cdot\text{Sn}]$  s Sn atomem ve formálním oxidačním stavu nula.

Podobná sloučenina  $[\kappa^3\text{N}-(\text{DIMPY})\text{Ge}]$  byla připravena redukcí kationtového komplexu  $[\kappa^3\text{N}-(\text{DIMPY})\text{GeCl}]^+[\text{GeCl}_3]^-$  pomocí redukčního činidla  $\text{KC}_8$  v benzenu.<sup>(66)</sup> Tato sloučenina je v singletovém základním stavu a koordinační sféra atomu Ge je tvořena třemi atomy dusíku (Obrázek 16). DFT kalkulace ukazují částečnou delokalizaci jednoho z volných elektronových párů atomu

Ge přes  $\pi^*(\text{C}=\text{N})$  orbitály iminů. Tato delokalizace vede k částečně násobnému charakteru vazby atomu Ge a iminovými dusíkovými atomy.



Obrázek 16: Struktura komplexu  $[(\text{Me}_2)\text{DIMPYGe}]$  s Ge atomem ve formálním oxidačním stavu nula.

Vliv substituentů R (R = H, Me) na  $\alpha$ -uhlíku v DIMPY ligandech na jejich reaktivitu lze demonstrovat na reakci s halogenidy 16. skupiny. V případě vodíkem substituovaných DIMPY ligandů, tyto reakce vedou ke vzniku iontových sloučenin  $[\kappa^3\text{N}-(\text{DIMPY})\text{E}]^{2+}$  (E = Se, Te) (viz. Obrázek 15).<sup>(63b)</sup> V případě, kdy je na  $\alpha$ -uhlíku Me skupina, tyto „ketiminové“ DIMPY ligandy reagují jiným způsobem. Při reakci  $\text{TeX}_4$  (X = Cl, Br) nebo  $\text{SeCl}_2$  s těmito ligandy dochází k aktivaci CH vazby metylové skupiny s eliminací 1 ekvivalentu HCl podle Schéma 21.<sup>(67,68)</sup>

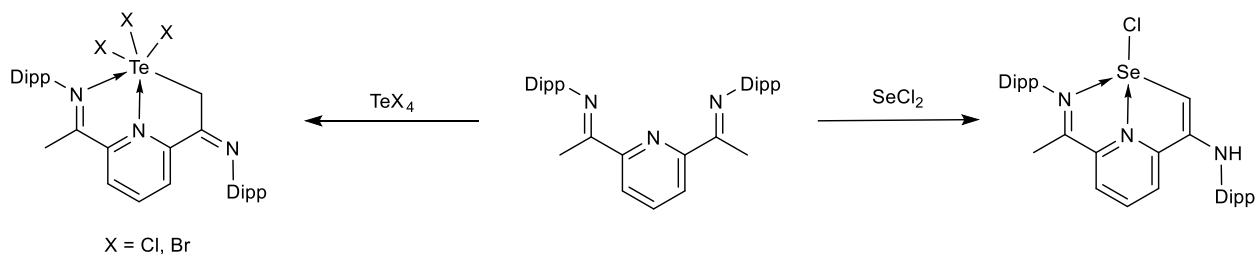
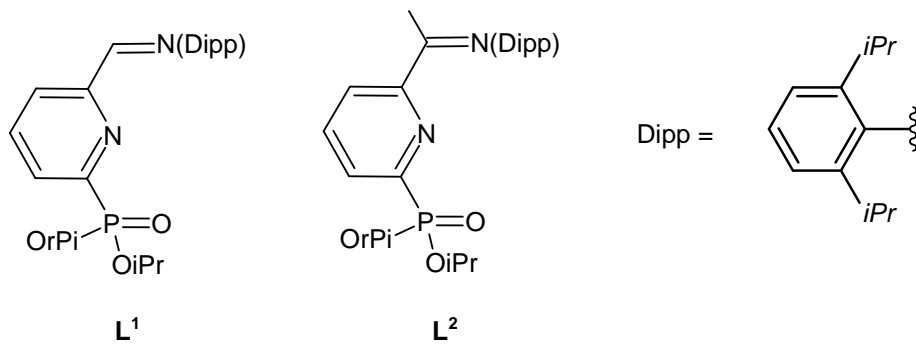


Schéma 21: Syntéza neutrálních  $N,N',C$ -vázaných chalkogenidových komplexů.

### 3. Cíle a záměry

Organokovové sloučeniny prvků nepřechodného systému jsou tradičně spojovány s komplikovanou syntézou a manipulací, což ve srovnání s komplexy přechodných kovů vede k jejich omezenému počtu a využitelnosti. Nicméně rozvoj a zjednodušení přípravy N,N-chelatujících ligandů s objemnějšími substituenty ve spojení s přítomnými donorovými atomy umožnily stabilizaci neutrálních a iontových komplexů p-prvků a otevřely cestu ke konzistentním výtěžkům (viz. Teoretickou část disertační práce). Příprava symetrických N,N-chelatujících ligandů a jejich aplikace v chemii nepřechodných prvků je poměrně probádanou oblastí. Dle provedené literární rešerše je zřejmé, že syntéza symetrických ligandů není většinou tak náročná jako v případě jejich nesymetrických protějšků. K zavedení funkčních skupin do organického skeletu prekursoru dochází prováděním příslušných reakčních kroků ve dvojnásobném poměru oproti výchozímu organickému prekursoru. Výsledné ligandy mají předvídatelnou reaktivitu s p-prvky a díky menší variabilitě jsou často používány pro studium vlivu vedlejších alkylových nebo arylových skupin na reaktivitu a strukturu organokovových komplexů. Proto se v literatuře s těmito ligandy lze setkat značně častěji než s nesymetrickými N,N-koordinujícími ligandy. Obzvláště výhodné je zavedení odlišného donorového atomu, který má jiné interakční schopnosti než dusík. Příprava takových ligandů vyžaduje vícezkrokové reakce a pokročilejší techniky, což má za následek snížení výtěžku nebo nutnost zavedení ochranných skupin. Odlišné donorové atomy ve skeletu ligandu umožňují přípravu organokovových komplexů, kde je ligand různě vázán k centrálnímu atomu v závislosti na jeho povaze, a kde může docházet k větší stabilizaci centrálního atomu. Tato stabilizace následně umožňuje zkoumání reaktivity organokovových komplexů a jejich využití v katalytických procesech.

Cílem této disertační práce bylo rozšíření znalostí o přípravě a reaktivitě nesymetrických ligandů typu  $N,N,P(O)$ , které svou strukturou připomínají výše diskutované symetrické  $N,N,N$ -chelataující diiminopyridinové DIMPY ligandy (Obrázek 17). Tento typ nesymetrického  $N,N,P(O)$ -chelataujícího ligandu tedy vychází z 2,6-pyridinového základu, kdy v jedné *ortho*-pozici ligand obsahuje atom dusíku ve formě tradičního iminového fragmentu  $C=N$ , zatímco ve druhé *ortho*-pozici je umístěna skupina  $R_2P(O)$ , která je schopna vytvářet  $P(O) \rightarrow M$  koordinace. Začátek této studie byl položen v diplomové práci M. Sykové,<sup>(69)</sup> kde byly připraveny ligandy  $L^1$  a  $L^2$  (Obrázek 17) a byla zkoumána jejich reaktivita s  $GeCl_2$  a  $SnCl_2$ .



Obrázek 17: Dopusud známé z literatury ligandy typu NNPO.

Proto byly v rámci této disertační práce stanoveny následující cíle:

- 1) Modifikace ligandového skeletu a výzkum vlivu jiných než OiPr skupin na P(O) fragmentu na výsledné produkty v chemii cínatých komplexů.
- 2) Rozšíření reaktivity ligandů *N,N,P(O)* typu na další nepřechodné prvky.
- 3) Testování stability organokovových komplexů a zkoumání jejich další reaktivita.
- 4) Zkoumání možností využití stabilních komplexů v oblasti katalýzy a materiálové chemie.

## 4. Experimentální část

Všechny syntézy popsané v experimentální části byly prováděny v inertní atmosféře argonu (Linde, 99,999%) klasickou technikou s využitím Schlenkových baněk, sept a kanyl. Během chemických experimentů a po izolaci jednotlivých produktů či meziproduktů byly použity různé metody pro ověření navržené struktury sloučenin a jejich čistoty. Nejčastěji zvolené metody byly nukleární magnetická rezonance (NMR spektroskopie) a rentgenstrukturní analýza (XRD). Dalšími použitými metodami byly IČ spektroskopie, měření bodu tání, rastrovací elektronový mikroskop (SEM) s energiově disperzním analyzátozem (EDX).

Výchozí sloučeniny (kyselina mravenčí, 2,6-diisopropylanilin, 2-acetyl-6-bromopyridin, 6-bromo-2-pyridinkarboxaldehyd, 1,1-bis(difenylfosfino)ferrocen,  $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ,  $\text{Et}_3\text{N}$ , difenylfosfinoxid, ethylfenylfosfinát,  $\text{GeCl}_2$ .dioxan,  $\text{SnCl}_2$ ,  $\text{TeCl}_4$ ,  $\text{SeCl}_4$ ,  $\text{Ph}_2\text{SnCl}_2$ ,  $\text{PhSnCl}_3$ ,  $\text{AgOTf}$ , kovový draslík, práškový tellur a  $\text{LiEt}_3\text{BH}$  byly pořízeny od společnosti Sigma Aldrich. Rozpouštědla benzen, dichlormethan, hexan, tetrahydrofuran a toluen dodána od výrobce PENTA byla předsušena na zařízení Pure-Solv MD 7 od firmy Innovative Technology určené pro sušení rozpouštědel pod atmosférou argonu. Rozpouštědla acetonitril a methanol byla dodána od výrobce Lach-Ner. Acetonitril byl sušen destilací v inertní atmosféře argonu s přidavkem  $\text{CaH}_2$ . Deuterovaná rozpouštědla pro NMR spektroskopii byla sušena destilací s  $\text{LiAlH}_4$  v inertní atmosféře argonu. Po destilaci rozpouštědla byla převedena do zásobních nádob a bylo provedeno zbavování kyslíku (degazování) pomocí opakovaného vymrazování zásobníku s rozpouštědlem v kapalném dusíku a následnou aplikaci vakua.

Syntéza ligandu  $\text{L}^1$  a  $\text{L}^2$  spolu se sloučeninou **11** byla popsána v diplomové práci Ing. Miriam Sykové<sup>(69)</sup> na kterou tato práce navazuje a rozšiřuje o nové imino- a ketimino-pyridinové ligandy  $\text{L}^{3-6}$ . Prekurzory 2-( $\text{CR}=\text{N}(\text{Dipp})$ )-6-Br- $\text{C}_5\text{H}_3\text{N}$  ( $\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3$ ;  $\text{Dipp} = \text{C}_6\text{H}_3$ -2,6-*i*Pr<sub>2</sub>) pro přípravu těchto ligandů byly syntetizovány podle postupů uvedených v literatuře.<sup>(70)</sup> Pro úplnost je níže uveden přehled ligandů (Tabulka 1) sloučenin připravených na jejich bázi (Tabulka 2, hvězdičkou jsou označené ligandy zmíněné v práci Ing. Sykové) v rámci této disertační práci.

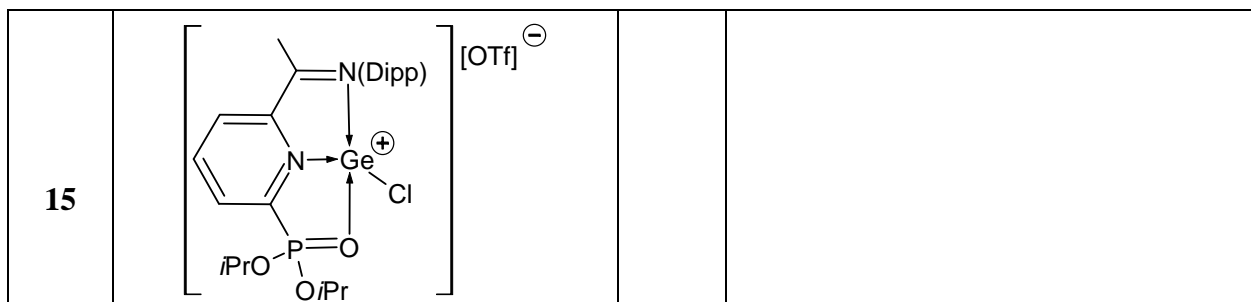
Tabulka 1: Přehled ligandů NNPO typu  $L^{1-6}$

NNPO ligandy $L^{3-6}$					
$L^{1*}$		$L^{2*}$		$L^3$	
$L^4$		$L^5$		$L^6$	

Tabulka 2: Přehled připravených sloučenin na bázi ligandů  $L^{2-6}$

Připravené sloučeniny na bázi ligandů $L^{2-6}$					
<b>1</b>		<b>2</b>			
<b>3</b>		<b>4</b>			

5		6	
7		8	
9		10	
11		12	
13		14	



## 4.1. Metody strukturálního výzkumu

### 4.1.1. Multinukleární NMR spektroskopie

NMR spektra připravených sloučenin byla měřena v deuterovaných rozpouštědlech  $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\text{CDCl}_3$  a  $\text{THF-d}_8$  při teplotě 298 K na přístroji Bruker Ascend 500 s využitím Fourierovy transformace.  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{119}\text{Sn}$ ,  $^{77}\text{Se}$  a  $^{125}\text{Te}$  NMR spektra byla měřena při frekvenci 500,13 MHz ( $^1\text{H}$ ), 125,72 MHz ( $^{13}\text{C}$ ), 202,40 MHz ( $^{31}\text{P}$ ), 470,59 MHz ( $^{19}\text{F}$ ), 186,49 MHz ( $^{119}\text{Sn}$ ), 95,34 MHz ( $^{77}\text{Se}$ ) a 131,04 MHz ( $^{125}\text{Te}$ ). Hodnoty chemických posunů  $^1\text{H}$  a  $^{13}\text{C}$  NMR byly vztaženy k reziduálnímu signálu deuterovaného rozpouštědla ( $\delta$  (ppm) pro  $\text{CD}_3\text{CN}$   $^1\text{H} = 1,94$  (5),  $^{13}\text{C} = 1,39$  (7) a 118,69 (1);  $\text{C}_6\text{D}_6$   $^1\text{H} = 7,16$  (1),  $^{13}\text{C} = 128,39$  (3);  $\text{CDCl}_3$   $^1\text{H} = 7,24$  (1);  $^{13}\text{C} = 77,23$  (3) a  $\text{THF-d}_8$   $^1\text{H} = 1,73$  (1) a 3,58 (1),  $^{13}\text{C} = 25,37$  (5) a 67,57 (5). Pro hodnoty  $^{31}\text{P}$  chemických posunů jako referenční látka sloužil 85 % roztok  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , hodnoty  $^{19}\text{F}$  chemických posunů jsou vztaženy na  $\text{CFCl}_3$ , hodnoty  $^{119}\text{Sn}$  chemických posunů jsou vztaženy na standard  $\text{Me}_4\text{Sn}$ , hodnoty  $^{77}\text{Se}$  chemických posunů jsou vztaženy na  $\text{Me}_2\text{Se}$  a pro hodnoty  $^{125}\text{Te}$  chemických posunů jako standard byl použit  $\text{Me}_2\text{Te}$ .

### 4.1.2. Rentgenstrukturní analýza

Krystalografická data pro krystaly vybraných sloučenin byla měřena na difraktometru Bruker D8-Venture vybaveným  $\text{MoK}\alpha$  zdrojem ( $\lambda = 0,71073$  Å), mikrofokálním zdrojem RTG záření ( $\mu\text{S}$ ), fotonovým CMOS detektorem a chladičím systémem Oxford Cryosystems. Získaná data byla zpracována pomocí softwaru XT-version 2014/5 a SHELXL-2017/1 implementovaného v systému APEX3 v2016.9-0 (Bruker AXS). Vodíkové atomy byly lokalizovány na diferenční Fourierově mapě a výsledné krystalové struktury byly dořešeny přepočítáním do ideálních pozic (model riding) podle přiřazených teplotních faktorů ( $H_{\text{iso}}(\text{H}) = 1,2U_{\text{eq}}$  (výchozí atom) nebo  $1,5U_{\text{eq}}$  (methyl)). Vodíkové atomy v methylových, methylenových a atomy vodíku v aromatických

kruzích byly umístěny s C–H vzdálenostmi 0,96, 0,97 a 0,93 Å. Korekce na absorpci byly provedeny za použití Gaussovské integrace z tvaru krystalu. Krystalografická data pro publikované sloučeniny byla uložena v Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC).

#### **4.1.3. IČ spektroskopie**

IČ spektra připravených sloučenin byla měřena na přístroji Nicolet 6700 FTIR metodou ATR na křemíkovém krystalu v rozmezí 4000 - 400 cm<sup>-1</sup>.

#### **4.1.4. Bod tání**

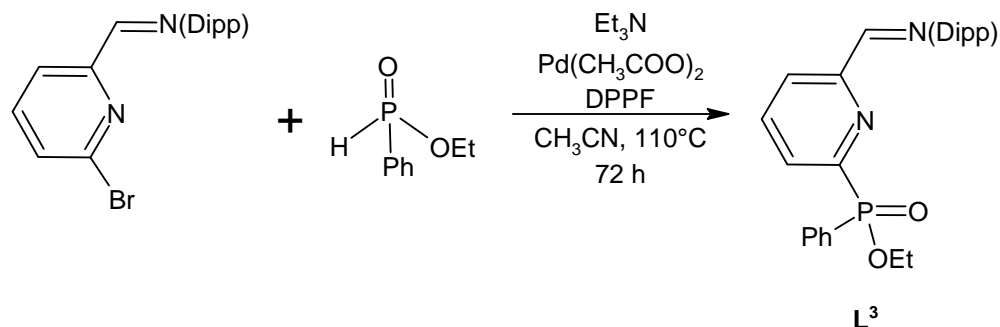
Body tání byly měřeny pomocí stolního bodotávku Stuart MP3.

#### **4.1.5. Elementární analýza**

Elementární analýza byla měřena na přístroji LECO–CHNS-932.

## 4.2. Přípravy NNPO ligandů L<sup>3-6</sup>

### Příprava 2-(CH=N(Dipp))-6-(Ph(EtO)PO)C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>N (L<sup>3</sup>)



#### Pracovní postup:

2-(CH=N(Dipp))-6-Br-C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>N (2,30 g, 6,66 mmol) byl předložen do tříhrdlé kulaté baňky a rozpuštěn v acetonitrilu (30 ml). Jako katalytický systém pro reakci byla použita směs dvou katalyzátorů: Pd(OAc)<sub>2</sub> (15 mg, 0,067 mmol) a 1,1'-bis(difenylofosfino)ferrocenem (37 mg, 0,067 mmol). Poté bylo do baňky přidáno 1,2 ekvivalentu Ph(EtO)P(H)O (1,20 ml, 8,00 mmol) a 3 ekvivalenty Et<sub>3</sub>N (2,79 ml, 20,00 mmol). Reakční směs byla zahřívána pod chladičem k refluxu (110 °C) po dobu 3 dnů. Doreagování komponentů reakce bylo sledováno pomocí <sup>31</sup>P NMR. V okamžiku, kdy intenzita signálu výchozí látky klesla na 20 % vůči signálu nového produktu byla reakce ukončena. Po ukončení reakce rozpouštědlo bylo odpařeno a produkt rozpouštěn v hexanu (30 ml) s následnou rekrystalizací s karborafinem. Po zahuštění hexanový roztok byl umístěn do mrazničky při -20 °C, čímž byl získán světle žlutý monokrystalický materiál. Po opakované krystalizaci bylo získáno 2,01 g (69 %) ligandu L<sup>3</sup>, který byl charakterizován pomocí <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C a <sup>31</sup>P NMR a IČ spektroskopie.

#### Charakterizace:

**M** (C<sub>26</sub>H<sub>31</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>P) = 434,51 g/mol. **Bod tání** = 98-102 °C. **Elementární analýza:** vypočteno C 71,9; H 7,2; naměřeno: C 71,6; H 7,0.

**<sup>1</sup>H NMR** (500,13 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ (ppm) 1,09 (d, 12H, CH<sub>3</sub>(iPr), <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H, <sup>1</sup>H) = 6,5 Hz), 1,32 (t, 3H, CH<sub>3</sub>(Et), <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H, <sup>1</sup>H) = 7,3 Hz), 2,84 (sept, 2H, CH(iPr), <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H, <sup>1</sup>H) = 6,5 Hz), 4,11 (m, 2H, CH<sub>2</sub>(Et)), 7,06-7,11 (m, 3H, Ar-H), 7,39-7,41 (m, 2H, Ar-H), 7,46-7,48 (m, 1H, Ar-H), 7,86-7,90

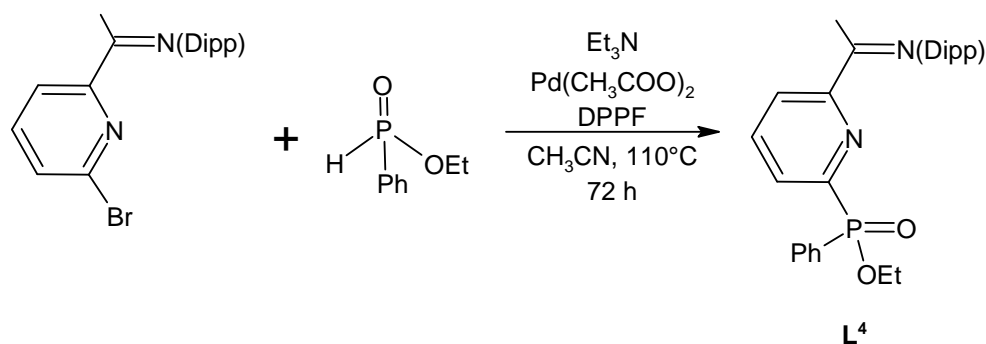
(m, 1H, Ar-H), 7,96-8,00 (m, 2H, Ar-H), 8,10-8,13 (m, 1H, Ar-H), 8,27 (s, 1H, CH=N), 8,29 (d, 1H, Ar-H,  $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 8,5$  Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (125,72 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  (ppm) 16,5 (d,  $\text{CH}_3(\text{OEt})$ ,  $^3J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 5,9$  Hz), 23,3 ( $\text{CH}_3(i\text{Pr})$ ), 27,9 ( $\text{CH}(i\text{Pr})$ ), 61,9 (d,  $\text{CH}_2(\text{OEt})$ ,  $^2J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 6,6$  Hz), 122,8, 123,0, 124,6, 128,2 (d,  $^nJ(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 13,2$  Hz), 129,3, 129,5 (d,  $^nJ(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 22,5$  Hz), 132,5, 132,5 (d,  $^nJ(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 9,5$  Hz), 136,8 (d,  $^nJ(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 10,3$  Hz), 137,1, 148,2, 154,5 (d,  $^nJ(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 101,2$  Hz), 155,2 (Ar-C), 162,8 (CH=N).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (202,40 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  (ppm) 24,9.

IČ:  $\nu(\text{P}=\text{O})$  1232  $\text{cm}^{-1}$ .

### Příprava 2-(C(Me)=N(Dipp))-6-(Ph(EtO)PO) $\text{C}_5\text{H}_3\text{N}$ ( $\text{L}^4$ )



#### Pracovní postup:

Analogický přípravě ligandu  $\text{L}^3$ . Reakcí výchozích látek 2-(C(CH<sub>3</sub>)=N(Dipp))-6-Br- $\text{C}_5\text{H}_3\text{N}$  (2,20 g, 6,12 mmol), Ph(EtO)P(H)O (1,11 ml, 7,34 mmol) a Et<sub>3</sub>N (2,51 ml, 18,36 mmol) vznikl ligand  $\text{L}^4$ . Po opakované krystalizaci bylo získáno 2,42 g (88 %) ligandu  $\text{L}^4$ , který byl charakterizován pomocí  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  a  $^{31}\text{P}$  NMR a IČ spektroskopie.

#### Charakterizace:

**M** ( $\text{C}_{27}\text{H}_{33}\text{O}_2\text{N}_2\text{P}$ ) = 448,54 g/mol. **Bod tání** = 98-102 °C. **Elementární analýza:** vypočteno C 72,3; H 7,4; naměřeno: C 72,6; H 7,6.

$^1\text{H}$  NMR (500,13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  (ppm) 1,03 (d, 6H,  $\text{CH}_3(i\text{Pr})$ ,  $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6,7$  Hz), 1,07–1,09 (m, 6H,  $\text{CH}_3(i\text{Pr})$ ), 1,33 (t, 3H,  $\text{CH}_3(\text{OEt})$ ,  $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7,0$  Hz), 2,09 (s, 3H,  $(\text{CH}_3)\text{C}=\text{N}$ ), 2,56 (sept, 1H,  $\text{CH}(i\text{Pr})$ ,  $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7,0$  Hz), 2,64 (sept, 1H,  $\text{CH}(i\text{Pr})$ ,  $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7,0$  Hz), 4,12 (m,

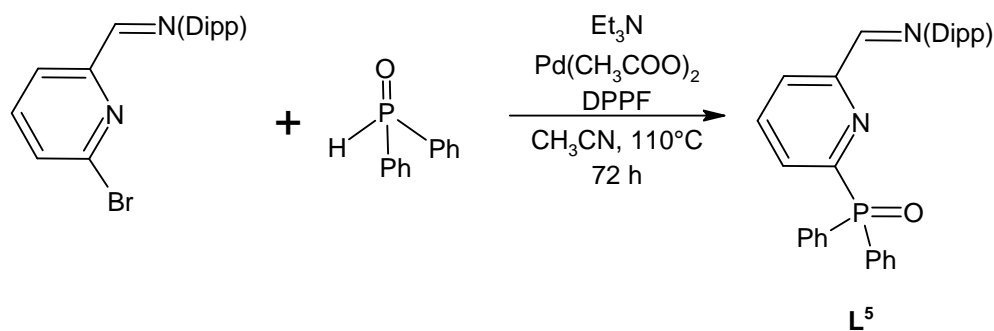
2H, CH<sub>2</sub>(OEt)), 7,02-7,05 (m, 1H, Ar-H), 7,08-7,11 (m, 2H, Ar-H), 7,40-7,44 (m, 2H, Ar-H), 7,48-7,51 (m, 1H, Ar-H), 7,82-7,86 (m, 1H, Ar-H), 8,01-8,05 (m, 2H, Ar-H), 8,13 (t, 1H, Ar-H, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H, <sup>1</sup>H) = 6,1 Hz), 8,38 (d, 1H, Ar-H, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H, <sup>1</sup>H) = 8,2 Hz).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (125,72 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ (ppm) 16,4 (d, CH<sub>3</sub>(OEt), <sup>3</sup>J(<sup>31</sup>P, <sup>13</sup>C) = 7,0 Hz), 16,9 ((CH<sub>3</sub>)C=N), 22,6, 22,7, 23,0, 23,1 (CH<sub>3</sub>(iPr)), 28,1, 28,2 (CH(iPr)), 61,6 (d, CH<sub>2</sub>(OEt), <sup>1</sup>J(<sup>31</sup>P, <sup>13</sup>C) = 7,0 Hz), 122,6, 122,9, 123,0 (d, <sup>n</sup>J(<sup>31</sup>P, <sup>13</sup>C) = 3,0 Hz), 123,7, 128,1 (d, <sup>n</sup>J(<sup>31</sup>P, <sup>13</sup>C) = 13,0 Hz), 128,8 (d, <sup>n</sup>J(<sup>31</sup>P, <sup>13</sup>C) = 23,1 Hz), 129,9 (d, <sup>n</sup>J(<sup>31</sup>P, <sup>13</sup>C) = 139 Hz), 132,3 (d, <sup>n</sup>J(<sup>31</sup>P, <sup>13</sup>C) = 3,0 Hz), 132,5, 132,6, 135,5, 136,4 (d, <sup>n</sup>J(<sup>31</sup>P, <sup>13</sup>C) = 10,0 Hz), 146,1, 153,6 (d, <sup>n</sup>J(<sup>31</sup>P, <sup>13</sup>C) = 169,6 Hz), 156,5 (d, <sup>n</sup>J(<sup>31</sup>P, <sup>13</sup>C) = 20,0 Hz) (Ar-C), 166,3 ((CH<sub>3</sub>)C=N).

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (202,40 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ (ppm) 25,4.

IČ: ν(P=O) 1229 cm<sup>-1</sup>.

#### Příprava 2-(CH=N(Dipp))-6-(Ph<sub>2</sub>PO)C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>N (L<sup>5</sup>)



#### Pracovní postup:

Analogický přípravě ligandu L<sup>3</sup>. Reakcí výchozích látek 2-(CH=N(Dipp))-6-Br-C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>N (2,30 g, 6,66 mmol), Ph<sub>2</sub>P(H)O (1,62 g, 8,04 mmol) a Et<sub>3</sub>N (2,79 ml, 20,1 mmol) vznikl ligand L<sup>5</sup>. Po opakované krystalizaci bylo získáno 1,90 g (61 %) ligandu L<sup>5</sup>, který byl charakterizován pomocí <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C a <sup>31</sup>P NMR a IČ spektroskopie.

#### Charakterizace:

**M** (C<sub>30</sub>H<sub>31</sub>ON<sub>2</sub>P) = 466,55 g/mol. **Bod tání** = 136–139 °C. **Elementární analýza:** vypočteno C 77,2; H 6,7; naměřeno: C 77,4; H 6,8.

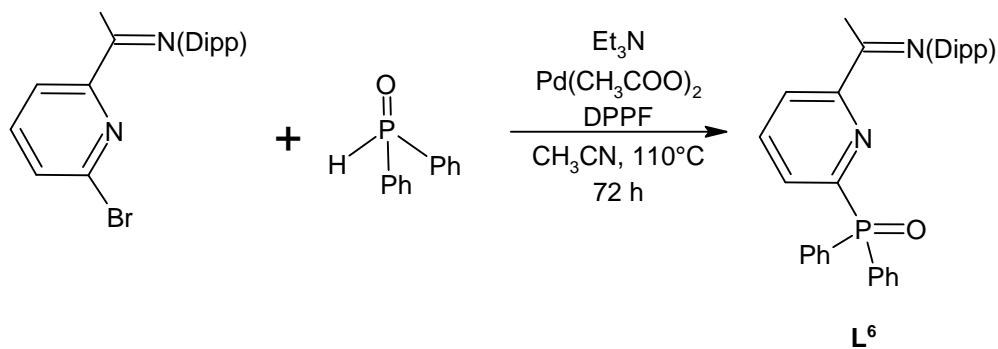
$^1\text{H}$  NMR (500,13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  (ppm) 1,11 (d, 12H,  $\text{CH}_3(i\text{Pr})$ ,  $^3\text{J}(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6,5$  Hz), 2,87 (sept, 2H,  $\text{CH}(i\text{Pr})$ ,  $^3\text{J}(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6,5$  Hz), 7,07–7,10 (m, 3H, Ar-*H*), 7,36–7,43 (m, 8H, Ar-*H*), 7,90–7,94 (m, 4H, Ar-*H*), 8,29 (s, 1H,  $\text{CH}=\text{N}$ ), 8,33 (d, 1H, Ar-*H*,  $^3\text{J}(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 4,5$  Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (125,72 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  (ppm) 23,3 ( $\text{CH}_3(i\text{Pr})$ ), 27,9 ( $\text{CH}(i\text{Pr})$ ), 122,4 (d,  $^n\text{J}(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 3,0$  Hz), 123,0, 124,6, 128,2 (d,  $^n\text{J}(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 12,0$  Hz), 129,4 (d,  $^n\text{J}(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 20,0$  Hz), 131,9 (d,  $^n\text{J}(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 105,0$  Hz), 131,8 (d,  $^n\text{J}(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 3,0$  Hz), 132,0 (d,  $^n\text{J}(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 10,0$  Hz), 136,9 (d,  $^n\text{J}(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 9,0$  Hz), 137,1, 148,3, 154,5 (d,  $^n\text{J}(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 20,0$  Hz), 156,4 (d,  $^n\text{J}(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 130,0$  Hz) (Ar-*C*), 162,7 ( $\text{CH}=\text{N}$ ).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (202,40 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  (ppm) 19,0.

IČ:  $\nu(\text{P}=\text{O})$  1203  $\text{cm}^{-1}$ .

### Příprava 2-(C(Me)=N(Dipp))-6-(Ph<sub>2</sub>PO)C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>N (L<sup>6</sup>)



#### Pracovní postup:

Analogický přípravě ligandu **L<sup>3</sup>**. Reakcí výchozích látek  $\text{NN}(\text{CH}_3)\text{Br}$  (2,20 g, 6,12 mmol),  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{H})\text{O}$  (1,48 g, 7,34 mmol) a  $\text{Et}_3\text{N}$  (2,51 ml, 18,36 mmol) vznikl ligand **L<sup>6</sup>**. Po opakované krystalizaci bylo získáno 2,09 g (71 %) ligandu **L<sup>6</sup>**, který byl charakterizován pomocí  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  a  $^{31}\text{P}$  NMR a IČ spektroskopie.

#### Charakterizace:

**M** ( $\text{C}_{31}\text{H}_{33}\text{ON}_2\text{P}$ ) = 480,58 g/mol. **Bod tání** = 117-119 °C. **Elementární analýza:** vypočteno C 77,5; H 6,9; naměřeno: C 77,8; H 7,0.

$^1\text{H}$  NMR (500,13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  (ppm) 1,05 (t, 12H,  $\text{CH}_3(i\text{Pr})$ ,  $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6,4$  Hz), 2,03 (s, 3H,  $(\text{CH}_3)\text{C}=\text{N}$ ), 2,60 (sept, 2H,  $\text{CH}(i\text{Pr})$ ,  $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6,7$  Hz), 7,03 (d, 1H, Ar-*H*,  $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7,0$  Hz), 7,09-7,11 (m, 2H, Ar-*H*), 7,38-7,41 (m, 4H, Ar-*H*), 7,45-7,48 (m, 2H, Ar-*H*), 7,88-7,92 (m, 5H, Ar-*H*), 8,33 (t, 1H, Ar-*H*,  $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6,4$  Hz), 8,38 (d, 1H, Ar-*H*,  $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7,9$  Hz).

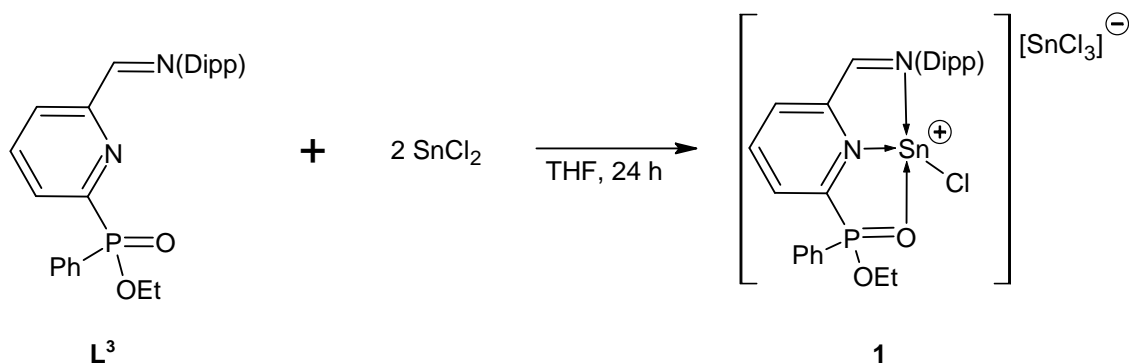
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (125,72 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  (ppm) 17,0 ( $(\text{CH}_3)\text{C}=\text{N}$ ), 22,6 ( $\text{CH}_3(i\text{Pr})$ ), 23,0 ( $\text{CH}_3(i\text{Pr})$ ), 28,1 ( $\text{CH}(i\text{Pr})$ ), 122,6, 123,9, 123,7, 128,1 (d,  $^nJ(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 11,7$  Hz), 129,1 (d,  $^nJ(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 19,6$  Hz), 131,7, 131,9 (d,  $^nJ(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 8,8$  Hz), 132,6, 135,4, 136,7 (d,  $^nJ(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 9,0$  Hz), 146,0, 155,0 (d,  $^nJ(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 132,2$  Hz), 156,2 (d,  $^nJ(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 18,2$  Hz) (Ar-*C*), 166,1 ( $(\text{CH}_3)\text{C}=\text{N}$ ).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (202,40 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  (ppm) 20,0.

IČ:  $\nu(\text{P}=\text{O})$  1201  $\text{cm}^{-1}$ .

### 4.3. Přípravy sloučenin na bázi ligandů $\text{L}^{2-6}$

#### Příprava $[\{2-(\text{CH}=\text{N}(\text{Dipp})-6-(\text{Ph}(\text{OEt})\text{PO})\text{C}_5\text{H}_3\text{N})\text{SnCl}\}]^+ [\text{SnCl}_3]^-$ (**1**)



*Pracovní postup:*

K roztoku  $\text{SnCl}_2$  (0,24 g, 1,26 mmol) v THF (10 ml) byl přidán pomocí kanyly roztok ligandu  $\text{L}^3$  (0,27 g, 0,63 mmol) v THF (10 ml). Reakční směs byla míchána po dobu 24 hodin při laboratorní teplotě. Původní rozpouštědlo bylo za sníženého tlaku odpařeno a pevný materiál byl propláchnut malým množstvím hexanu (10 ml), za poskytnutí komplexu **1** jako světle žlutého prášku. Monokrystalický žlutý materiál byl vypěstován rozpuštěním pevného sypkého prášku **1** ve dvousložkovém systému rozpouštědel Hexan- $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  a poté umístěním do mrazničky při  $-20$  °C.

Celkově bylo získáno 0,49 g (97 %) sloučeniny **1**, která byla charakterizována pomocí  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$  a  $^{119}\text{Sn}$  NMR a IČ spektroskopie, rentgenové difrakční analýzy.

*Charakterizace:*

**M** ( $\text{C}_{26}\text{H}_{31}\text{Cl}_4\text{O}_2\text{N}_2\text{PSn}_2$ ) = 813,74 g/mol. **Bod tání** = 184-186 °C. **Elementární analýza:** vypočteno C 38,4; H 3,8; naměřeno: C 38,6; H 4,0.

$^1\text{H}$  NMR (500,13 MHz, THF- $d_8$ , 25 °C):  $\delta$  (ppm) 1,15 (bs, 12H,  $\text{CH}_3(i\text{Pr})$ ), 1,39 (t, 3H,  $\text{CH}_3(\text{OEt})$ ,  $^3\text{J}(^1\text{H},^1\text{H}) = 7,0$  Hz), 3,02–3,19 (m, 2H,  $\text{CH}(i\text{Pr})$ ), 4,33 (m, 1H,  $\text{CH}_2(\text{OEt})$ ), 4,52 (m, 1H,  $\text{CH}_2(\text{OEt})$ ), 7,19–7,25 (m, 3H, Ar- $H$ ), 7,50–7,54 (m, 2H, Ar- $H$ ), 7,61 (t, 1H, Ar- $H$ ,  $^3\text{J}(^1\text{H},^1\text{H}) = 7,3$  Hz), 8,06–8,13 (m, 3H, Ar- $H$ ), 8,51 (bs, 2H, Ar- $H$ ), 8,76 (s, 1H,  $\text{CH}=\text{N}$ ).

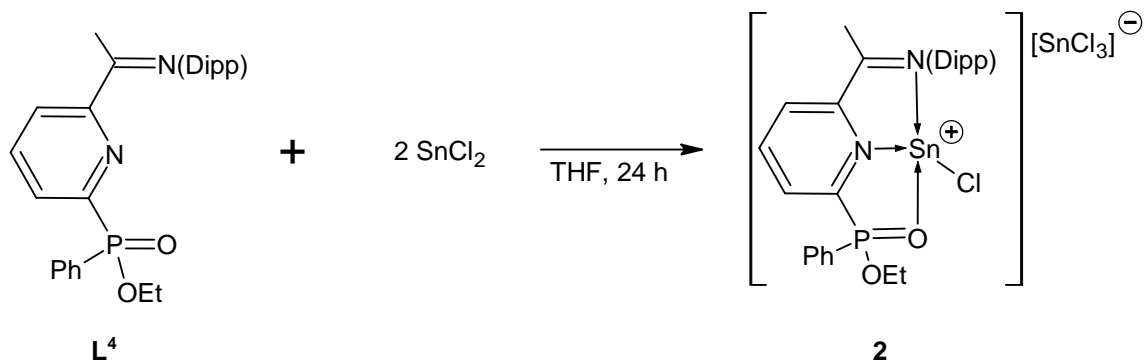
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (125,72 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  (ppm) 16,4 (d,  $\text{CH}_3(\text{OEt})$ ,  $^3\text{J}(^{31}\text{P},^{13}\text{C}) = 6,4$  Hz), 23,6 ( $\text{CH}_3(i\text{Pr})$ ), 28,5 ( $\text{CH}(i\text{Pr})$ ), 67,3 (d,  $\text{CH}_2(\text{OEt})$ ,  $^2\text{J}(^{31}\text{P},^{13}\text{C}) = 7,3$  Hz), 123,3, 124,4, 124,5, 127,9, 129,6 (d,  $^n\text{J}(^{31}\text{P},^{13}\text{C}) = 14,5$  Hz), 132,1 (d,  $^n\text{J}(^{31}\text{P},^{13}\text{C}) = 20,0$  Hz), 133,1 (d,  $^n\text{J}(^{31}\text{P},^{13}\text{C}) = 11,8$  Hz), 134,5 (d,  $^n\text{J}(^{31}\text{P},^{13}\text{C}) = 1,8$  Hz), 135,1 (d,  $^n\text{J}(^{31}\text{P},^{13}\text{C}) = 2,7$  Hz), 140,7, 144,2 (d,  $^n\text{J}(^{31}\text{P},^{13}\text{C}) = 9,1$  Hz), 148,8 ( $^n\text{J}(^{31}\text{P},^{13}\text{C}) = 126,3$  Hz), 149,5 (Ar- $C$ ), 162,6 ( $\text{CH}=\text{N}$ ).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (202,40 MHz, THF- $d_8$ , 25 °C):  $\delta$  (ppm) 20,0.

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$  NMR (186,49 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  (ppm) -101,1, -510,3.

IČ:  $\nu(\text{P}=\text{O})$  1151  $\text{cm}^{-1}$ .

**Příprava** [**2**-( $\text{C}(\text{Me})=\text{N}(\text{Dipp})$ )-6-( $\text{Ph}(\text{OEt})\text{PO}$ ) $\text{C}_5\text{H}_3\text{N}$ ] $\text{SnCl}_2^+ [\text{SnCl}_3]^-$  (**2**)



*Pracovní postup:*

Analogický přípravě sloučeniny **1**. Reakcí výchozích látek SnCl<sub>2</sub> (0,24 g, 1,26 mmol) a ligandu **L**<sup>4</sup> (0,29 g, 0,63 mmol) vznikl komplex **2**. Celkově bylo získáno 0,49 g (92 %) komplexu **2**, který byl charakterizován pomocí <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>31</sup>P a <sup>119</sup>Sn NMR a IČ spektroskopie, rentgenové difrakční analýzy.

*Charakterizace:*

**M** (C<sub>27</sub>H<sub>33</sub>Cl<sub>4</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>PSn<sub>2</sub>) = 827,77 g/mol. **Bod tání** = 175-177 °C. **Elementární analýza:** vypočteno C 39,2; H 4,0; naměřeno: C 39,3; H 4,1.

<sup>1</sup>H NMR (500,13 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ (ppm) 1,05 (d, 3H, CH<sub>3</sub>(iPr), <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H,<sup>1</sup>H) = 7,0 Hz), 1,10 (d, 3H, CH<sub>3</sub>(iPr), <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H,<sup>1</sup>H) = 6,7 Hz), 1,23 (t, 6H, CH<sub>3</sub>(iPr), <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H,<sup>1</sup>H) = 6,4 Hz), 1,44 (t, 3H, CH<sub>3</sub>(OEt), <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H,<sup>1</sup>H) = 7,0 Hz), 2,56 (s, 3H, (CH<sub>3</sub>)C=N), 2,88 (sept, 1H, CH(iPr), <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H,<sup>1</sup>H) = 6,7 Hz), 3,01 (sept, 1H, CH(iPr), <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H,<sup>1</sup>H) = 6,4 Hz), 4,37-4,44 (m, 1H, CH<sub>2</sub>(OEt)), 4,54-4,59 (m, 1H, CH<sub>2</sub>(OEt)), 7,25-7,31 (m, 3H, Ar-H), 7,53-7,57 (m, 2H, Ar-H), 7,64-7,67 (m, 1H, Ar-H), 8,08-8,16 (m, 3H, Ar-H), 8,52-8,53 (m, 1H, Ar-H), 8,59-8,63 (m, 1H, Ar-H).

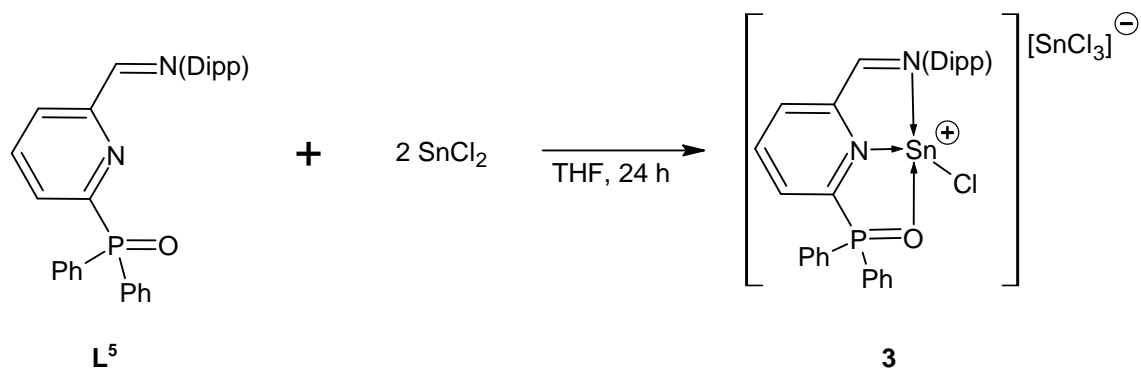
<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (125,72 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ (ppm) 16,4 (CH<sub>3</sub>(OEt), <sup>3</sup>J(<sup>31</sup>P,<sup>13</sup>C) = 6,4 Hz), 19,7 ((CH<sub>3</sub>)C=N), 24,9, 25,0, 25,1, 25,2 (CH<sub>3</sub>(iPr)), 28,4, 28,6 (CH(iPr)), 67,3 (CH<sub>2</sub>(OEt), <sup>2</sup>J(<sup>31</sup>P,<sup>13</sup>C) = 7,3 Hz), 124,8, 124,9, 128,0, 129,4, 129,6, 131,8 (<sup>n</sup>J(<sup>31</sup>P,<sup>13</sup>C) = 2,7 Hz), 132,2 (<sup>n</sup>J(<sup>31</sup>P,<sup>13</sup>C) = 19,1 Hz), 133,0, 133,1, 135,0 (<sup>n</sup>J(<sup>31</sup>P,<sup>13</sup>C) = 2,7 Hz), 137,2, 140,0, 140,1, 144,4 (<sup>n</sup>J(<sup>31</sup>P,<sup>13</sup>C) = 10,0 Hz), 148,8 (<sup>n</sup>J(<sup>31</sup>P,<sup>13</sup>C) = 144,4 Hz), 150,6 (<sup>n</sup>J(<sup>31</sup>P,<sup>13</sup>C) = 15,4 Hz) (Ar-C), 169,9 ((CH<sub>3</sub>)C=N).

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (202,40 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ (ppm) 36,1.

<sup>119</sup>Sn{<sup>1</sup>H} NMR (186,49 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ (ppm) -64,5, -495,5.

IČ: ν(P=O) 1148 cm<sup>-1</sup>.

**Příprava  $\{2-(\text{CH}=\text{N}(\text{Dipp})-6-(\text{Ph}_2\text{PO})\text{C}_5\text{H}_3\text{N})\text{SnCl}\}^+[\text{SnCl}_3]^-$  (**3**)**



*Pracovní postup:*

Analogický přípravě sloučeniny **1**. Reakcí výchozích látek  $\text{SnCl}_2$  (0,24 g, 1,26 mmol) a ligandu  $\text{L}^5$  (0,28 g, 0,63 mmol) vznikl komplex **3**. Celkově bylo získáno 0,49 g (92 %) komplexu **3**, který byl charakterizován pomocí  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$  a  $^{119}\text{Sn}$  NMR a IČ spektroskopie, rentgenové difrakční analýzy.

*Charakterizace:*

**M** ( $\text{C}_{30}\text{H}_{31}\text{Cl}_4\text{ON}_2\text{PSn}_2$ ) = 845,79 g/mol. **Bod tání** = 225-228 °C. **Elementární analýza:** vypočteno C 42,6; H 3,7; naměřeno: C 42,8; H 3,8.

$^1\text{H}$  NMR (500,13 MHz, THF- $d_8$ , 25 °C):  $\delta$  (ppm) 1,23 (d, 12H,  $\text{CH}_3(i\text{Pr})$ ,  $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7,0$  Hz), 3,18 (sept, 2H,  $\text{CH}(i\text{Pr})$ ,  $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7,0$  Hz), 7,25-7,31 (m, 3H, Ar-H), 7,65-7,68 (m, 4H, Ar-H), 7,75-7,78 (m, 2H, Ar-H), 8,08-8,13 (m, 4H, Ar-H), 8,59-8,62 (m, 1H, Ar-H), 8,73 (bs, 1H, Ar-H), 8,78-8,79 (m, 1H, Ar-H), 8,99 (s, 1H,  $\text{CH}=\text{N}$ ).

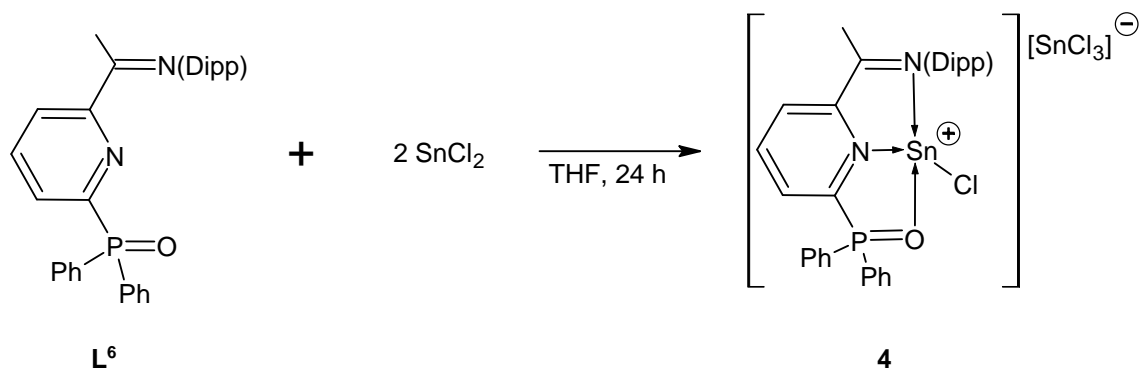
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (125,72 MHz, THF- $d_8$ , 25 °C): kvůli nízké rozpustnosti vzorku nebylo možné získat  $^{13}\text{C}$  NMR spektrum.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (202,40 MHz, THF- $d_8$ , 25 °C):  $\delta$  (ppm) 35,7.

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$  NMR (186,49 MHz, THF- $d_8$ , 25 °C):  $\delta$  (ppm) -95,4, -485,6.

IČ:  $\nu(\text{P}=\text{O})$  1131  $\text{cm}^{-1}$ .

**Příprava  $\{2-(\text{C}(\text{Me})=\text{N}(\text{Dipp})-6-(\text{Ph}_2\text{PO})\text{C}_5\text{H}_3\text{N}\}\text{SnCl}^+[\text{SnCl}_3]^-$  (**4**)**



*Pracovní postup:*

Analogický přípravě sloučeniny **1**. Reakcí výchozích látek SnCl<sub>2</sub> (0,24 g, 1,26 mmol) a ligandu **L<sup>6</sup>** (0,30 g, 0,63 mmol) vznikl komplex **4**. Celkově bylo získáno 0,49 g (92 %) komplexu **4**, který byl charakterizován pomocí <sup>1</sup>H, <sup>31</sup>P a <sup>119</sup>Sn NMR a IČ spektroskopie, rentgenové difrakční analýzy.

*Charakterizace:*

**M** (C<sub>31</sub>H<sub>33</sub>Cl<sub>4</sub>ON<sub>2</sub>PSn<sub>2</sub>) = 859,81 g/mol. **Bod tání** = 194-199 °C. **Elementární analýza:** vypočteno C 43,3; H 3,9 ; naměřeno: C 43,5; H 4,1.

**<sup>1</sup>H NMR** (500,13 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ (ppm) 1,15 (d, 6H, CH<sub>3</sub>(*i*Pr), <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H,<sup>1</sup>H) = 7,0 Hz), 1,28 (d, 6H, CH<sub>3</sub>(*i*Pr), <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H,<sup>1</sup>H) = 7,0 Hz), 2,65 (s, 3H, (CH<sub>3</sub>)C=N), 2,97 (sept, 2H, CH(*i*Pr), <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H,<sup>1</sup>H) = 7,0 Hz), 7,32-7,37 (m, 3H, Ar-*H*), 7,64-7,67 (m, 4H, Ar-*H*), 7,74-7,77 (m, 2H, Ar-*H*), 7,97-8,02 (m, 4H, Ar-*H*), 8,20-8,22 (m, 1H, Ar-*H*), 8,68-8,70 (m, 1H, Ar-*H*), 8,77-8,81 (m, 1H, Ar-*H*).

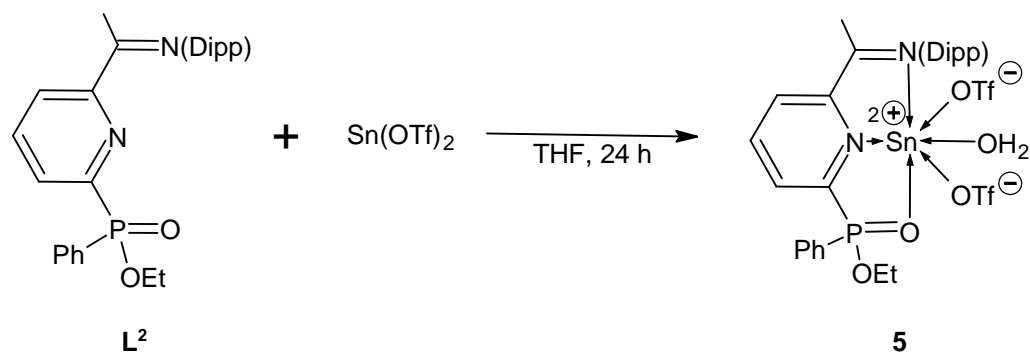
**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR** (125,72 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ (ppm) 19,7 ((CH<sub>3</sub>)C=N), 25,0, 25,0 (CH<sub>3</sub>(*i*Pr)), 28,5 (CH(*i*Pr)), 124,6, 124,8, 125,5, 127,9, 128,3, 129,6, 129,7, 131,7 (d, <sup>n</sup>J(<sup>31</sup>P,<sup>13</sup>C) = 2,7 Hz), 132,5 (d, <sup>n</sup>J(<sup>31</sup>P,<sup>13</sup>C) = 19,1 Hz), 133,5 (d, <sup>n</sup>J(<sup>31</sup>P,<sup>13</sup>C) = 12,7 Hz), 134,8 (d, <sup>n</sup>J(<sup>31</sup>P,<sup>13</sup>C) = 2,7 Hz), 137,3, 139,9, 144,3 (d, <sup>n</sup>J(<sup>31</sup>P,<sup>13</sup>C) = 9,1 Hz), 149,3, 150,2, 151,4 (d, <sup>n</sup>J(<sup>31</sup>P,<sup>13</sup>C) = 13,6 Hz) (Ar-C), 169,2 ((CH<sub>3</sub>)C=N).

**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR** (202,40 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ (ppm) 41,0.

**<sup>119</sup>Sn{<sup>1</sup>H} NMR** (186,49 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ (ppm) -62,0, -469,0.

IČ:  $\nu(\text{P}=\text{O})$  1068  $\text{cm}^{-1}$ .

**Příprava [2-(C(Me)=N(Dipp))-6-(Ph(EtO)PO)C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>N}Sn(H<sub>2</sub>O)] [OTf]<sub>2</sub> (**5**)**



*Pracovní postup:*

Roztok Sn(OTf)<sub>2</sub> (0,25 g, 0,60 mmol) v THF (20 ml) byl za míchání přidán k roztoku ligandu **L<sup>2</sup>** (0,27 g, 0,60 mmol) v THF (20 ml). Reakční směs byla míchána po dobu 24 hodin za laboratorní teploty. Poté rozpouštědlo bylo odstraněno odparováním za nízkého tlaku a pevný zbytek byl promyt benzenem (10 ml), což vedlo k vysrážení sloučeniny **5** ve formě žlutého prášku. Získaný produkt **5** byl charakterizován pomocí <sup>1</sup>H, <sup>31</sup>P, <sup>119</sup>Sn a <sup>19</sup>F NMR a IČ spektroskopie. Celkový výtěžek reakce činil 0,47 g (91 %).

*Charakterizace:*

**M** (C<sub>28</sub>H<sub>33</sub>O<sub>9</sub>F<sub>6</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>PSn) = 749,23 g/mol. **Bod tání** = 260-262 °C. **Elementární analýza:**

*vypočteno* C 38,7; H 3,8; *naměřeno:* C 38,5; H 3,7.

**<sup>1</sup>H NMR** (500,13 MHz, THF-d<sub>8</sub>, 25 °C):  $\delta$  (ppm) 1,18 (t, 6H, CH<sub>3</sub>(iPr), <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H,<sup>1</sup>H) = 7,5 Hz), 1,27-1,29 (m, 6H, CH<sub>3</sub>(iPr)), 1,47 (t, 3H, CH<sub>3</sub>(OEt), <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H,<sup>1</sup>H) = 7,0 Hz), 3,16 (m, 2H, CH(iPr)), 4,50 (m, 2H, CH<sub>2</sub>(OEt)), 7,36-7,38 (m, 3H, Ar-H), 7,60-7,65 (m, 2H, Ar-H), 7,74-7,76 (m, 1H, Ar-H), 8,17-8,22 (m, 2H, Ar-H), 8,40-8,44 (m, 1H, Ar-H), 8,57-8,60 (m, 1H, Ar-H), 8,69-8,71 (m, 1H, Ar-H).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR** (125,72 MHz, THF-d<sub>8</sub>, 25 °C): kvůli nízké rozpustnosti vzorku nebylo možné získat <sup>13</sup>C NMR spektrum.

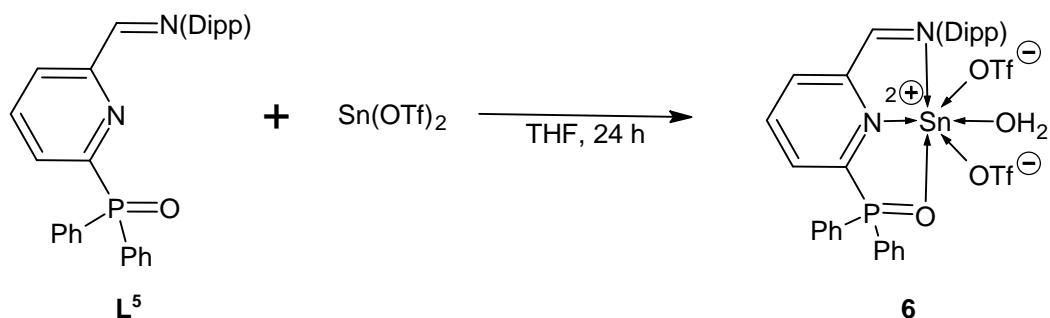
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (202,40 MHz, THF- $d_8$ , 25 °C):  $\delta$  (ppm) 38,0.

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$  NMR (186,49 MHz, THF- $d_8$ , 25 °C):  $\delta$  (ppm) -859,9.

$^{19}\text{F}$  NMR (470,59 MHz, THF- $d_8$ , 25 °C):  $\delta$  (ppm) -79,3.

IČ:  $\nu(\text{P}=\text{O})$  1158  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{O}-\text{H})$  2960  $\text{cm}^{-1}$ .

### Příprava [ $\{2\text{-(CH=N(Dipp))}\text{-6-(Ph}_2\text{PO)C}_5\text{H}_3\text{N}\}\text{Sn(H}_2\text{O)}\}\text{[OTf]}_2$ ] (6)



#### Pracovní postup:

Analogický přípravě sloučeniny **5**.  $\text{Sn}(\text{OTf})_2$  (0,18 g, 0,43 mmol) a ligand  $\text{L}^5$  (0,20 g, 0,43 mmol) poskytly sloučeninu **6**. Získaný žlutý prášek **6** byl charakterizován pomocí  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{119}\text{Sn}$  a  $^{19}\text{F}$  NMR a IČ spektroskopie. Celkový výtěžek reakce činil 0,33 g (85 %).

#### Charakterizace:

**M** ( $\text{C}_{32}\text{H}_{33}\text{O}_8\text{F}_6\text{N}_2\text{S}_2\text{PSn}$ ) = 901,42 g/mol. **Bod tání** = 172–175 °C. **Elementární analýza:** vypočteno C 42,6; H 3,7; naměřeno: C 42,7; H 3,8.

$^1\text{H}$  NMR (500,13 MHz, THF- $d_8$ , 25 °C):  $\delta$  (ppm) 1,26 (d, 12H,  $\text{CH}_3(i\text{Pr})$ ,  $^3\text{J}(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6,7$  Hz), 3,19 (sept, 2H,  $\text{CH}(i\text{Pr})$ ,  $^3\text{J}(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6,7$  Hz), 7,31-7,34 (m, 4H, Ar-H), 7,61-7,65 (m, 4H, Ar-H), 7,75-7,78 (m, 2H, Ar-H), 8,02-8,06 (m, 4H, Ar-H), 8,58-8,63 (m, 3H, Ar-H), 9,03 (s, 1H,  $\text{CH}=\text{N}$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (125,72 MHz, THF- $d_8$ , 25 °C): kvůli nízké rozpustnosti vzorku nebylo možné získat  $^{13}\text{C}$  NMR spektrum.

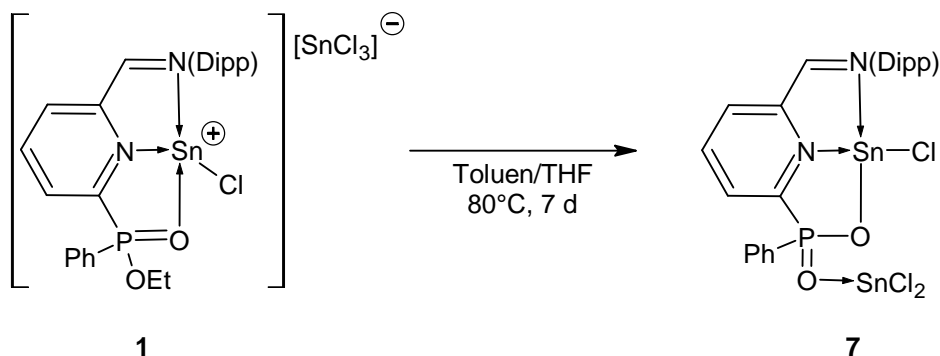
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (202,40 MHz, THF- $d_8$ , 25 °C):  $\delta$  (ppm) 42,8.

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$  NMR (186,49 MHz, THF- $d_8$ , 25 °C):  $\delta$  (ppm) -918,2.

$^{19}\text{F}$  NMR (470,59 MHz, THF- $d_8$ , 25 °C):  $\delta$  (ppm) -79,1.

IČ:  $\nu(\text{P}=\text{O})$  1169  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{O}-\text{H})$  2963  $\text{cm}^{-1}$ .

### Příprava [ $\{2-(\text{CH}=\text{N}(\text{Dipp})-6-(\text{PhP}(\text{O})(\text{OSnCl}_2))\text{C}_5\text{H}_3\text{N}\}\text{SnCl}$ ] (7)



#### Pracovní postup:

Sloučenina **1** (0,50 g, 0,61 mmol) byla rozpuštěna ve směsi rozpouštědel toluen/THF (1:1, 20 ml) a roztok byl zahříván v olejové lázni při 80 °C po dobu 7 dní. Průběh reakce byl monitorován pomocí  $^{31}\text{P}$  NMR spektroskopie, dokud signál výchozí sloučeniny **1** nezmizel a nebyl nahrazen novým signálem sloučeniny **7**. Reakční směs byla solidifikována odpařením za sníženého tlaku a pevný materiál byl propláchnut malým množstvím hexanu (5 ml). Získaný žlutý prášek **7** byl charakterizován pomocí  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$  a  $^{119}\text{Sn}$  NMR a IČ spektroskopie, rentgenové difrakční analýzy. Monokrystalický žlutý materiál byl vypěstován rozpuštěním pevného sypkého prášku **7** ve dvousložkovém systému rozpouštědel Hexan- $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  a poté umístěním do mrazničky při -20 °C. Celkový výtěžek reakce činil 0,41 g (90 %).

#### Charakterizace:

**M** ( $\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{Cl}_3\text{O}_2\text{N}_2\text{PSn}_2$ ) = 749,23 g/mol. **Bod tání** = 116-119 °C. **Elementární analýza:** vypočteno C 38,5; H, 3,5; naměřeno: C 38,3; H, 3,4.

$^1\text{H}$  NMR (500,13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  (ppm) 1,11 (bs, 3H,  $\text{CH}_3(i\text{Pr})$ ), 1,15 (bs, 3H,  $\text{CH}_3(i\text{Pr})$ ), 1,28 (d, 6H,  $\text{CH}_3(i\text{Pr})$ ,  $^3\text{J}(^1\text{H},^1\text{H}) = 6,7$  Hz), 3,04 (bs, 1H,  $\text{CH}(i\text{Pr})$ ), 3,19 (sept, 1H,  $\text{CH}(i\text{Pr})$ ,  $^3\text{J}(^1\text{H},^1\text{H}) = 6,7$  Hz), 7,10-7,13 (m, 2H, Ar-H), 7,18-7,24 (m, 2H, Ar-H), 7,38 (t, 1H, Ar-H,  $^3\text{J}(^1\text{H},^1\text{H})$

= 7,9 Hz), 7,45-7,50 (m, 1H, Ar-H), 7,57 (t, 1H, Ar-H,  $^3J(^1H, ^1H) = 7,0$  Hz), 8,00-8,04 (m, 1H, Ar-H), 8,08-8,12 (m, 1H, Ar-H), 8,18-8,21 (m, 1H, Ar-H), 8,54 (s, 1H, CH=N).

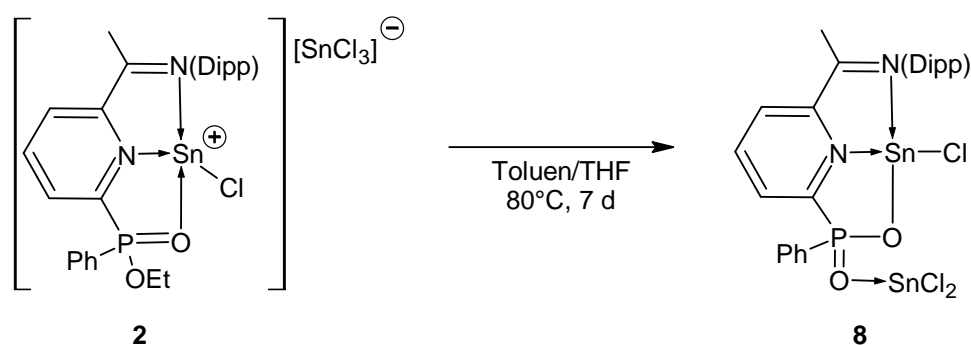
$^{13}C\{^1H\}$  NMR (125,72 MHz,  $CDCl_3$ , 25 °C):  $\delta$  (ppm) 23,6 ( $CH_3(iPr)$ ), 28,6 ( $CH(iPr)$ ), 123,2, 124,8, 127,6, 129,1 (d,  $^nJ(^{31}P, ^{13}C) = 14,5$  Hz), 130,4, 131,0, 132,9 (d,  $^nJ(^{31}P, ^{13}C) = 11,8$  Hz), 133,6 (d,  $^nJ(^{31}P, ^{13}C) = 3,6$  Hz), 139,6, 141,8, 141,9, 147,3 (d,  $^nJ(^{31}P, ^{13}C) = 14,5$  Hz), 156,3 (d,  $^nJ(^{31}P, ^{13}C) = 142,6$  Hz) (Ar-C), 160,4 (CH=N).

$^{31}P\{^1H\}$  NMR (202,40 MHz,  $CDCl_3$ , 25 °C):  $\delta$  (ppm) 25,3.

$^{119}Sn\{^1H\}$  NMR (186,49 MHz,  $CDCl_3$ , 25 °C):  $\delta$  (ppm) -215,8, -497,4.

IČ:  $\nu(P=O)$  1130  $cm^{-1}$ .

### Příprava [ $\{2-(C(Me)=N(Dipp))-6-(PhP(O)(OSnCl_2))C_5H_3N\}SnCl\}$ ] (8)



#### Pracovní postup:

Analogický přípravě sloučeniny 7. Zahřátím roztoku sloučeniny 2 (0,50 g, 0,60 mmol) dochází ke vzniku sloučeniny 8. Získaný žlutý prášek 8 byl charakterizován pomocí  $^1H$ ,  $^{13}C$ ,  $^{31}P$  a  $^{119}Sn$  NMR a IČ spektroskopie. Celkový výtěžek reakce činil 0,46 g (94 %).

#### Charakterizace:

**M** ( $C_{25}H_{28}Cl_3O_2N_2PSn$ ) = 763,25 g/mol. **Bod tání** = 113-116 °C. **Elementární analýza:** vypočteno C 39,3; H 3,7; naměřeno: C 39,5; H 3,8.

$^1H$  NMR (500,13 MHz,  $CDCl_3$ , 25 °C):  $\delta$  (ppm) 1,11 (d, 6H,  $CH_3(iPr)$ ,  $^3J(^1H, ^1H) = 6,5$  Hz), 1,27 (d, 6H,  $CH_3(iPr)$ ,  $^3J(^1H, ^1H) = 6,5$  Hz), 2,47 (s, 3H,  $(CH_3)C=N$ ), 3,01 (bs, 2H,  $CH(iPr)$ ), 7,28–7,32

(m, 3H, Ar-*H*), 7,51 (bs, 2H, Ar-*H*), 7,58 (d, 1H, Ar-*H*,  $^3J(^1\text{H},^1\text{H}) = 7,3$  Hz), 8,11 (t, 1H, Ar-*H*,  $^3J(^1\text{H},^1\text{H}) = 6,8$  Hz), 8,20–8,25 (m, 2H, Ar-*H*), 8,22–8,24 (m, 1H, Ar-*H*), 8,41 (d, 1H, Ar-*H*,  $^3J(^1\text{H},^1\text{H}) = 7,3$  Hz).

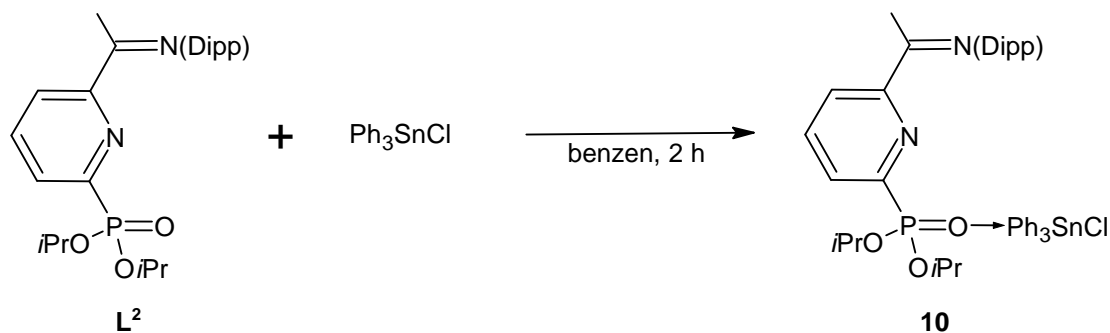
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (125,72 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  (ppm) 19,0 (( $\text{CH}_3$ )C=N), 24,5, 25,0 ( $\text{CH}_3$ (*i*Pr)), 28,2, 28,9 ( $\text{CH}$ (*i*Pr)), 124,3, 124,7, 127,4, 128,1, 128,9 (d,  $^nJ(^{31}\text{P},^{13}\text{C}) = 14,7$  Hz), 130,3, 132,7, 132,9 (d,  $^nJ(^{31}\text{P},^{13}\text{C}) = 11,7$  Hz), 134,4 (d,  $^nJ(^{31}\text{P},^{13}\text{C}) = 2,9$  Hz), 137,4, 141,7 ( $^nJ(^{31}\text{P},^{13}\text{C}) = 9,5$  Hz), 148,3 ( $^nJ(^{31}\text{P},^{13}\text{C}) = 13,9$  Hz), 155,8 ( $^nJ(^{31}\text{P},^{13}\text{C}) = 139,4$  Hz) (Ar-C), 167,1 (( $\text{CH}_3$ )C=N).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (202,40 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  (ppm) 23,7.

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$  NMR (186,49 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  (ppm) -212,6, -497,8.

IČ:  $\nu(\text{P}=\text{O})$  1156  $\text{cm}^{-1}$ .

#### Připrava [{2-(C(CH<sub>3</sub>)=N(Dipp))-6-((OiPr)<sub>2</sub>PO)C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>N} Ph<sub>3</sub>SnCl] (**10**)



#### Pracovní postup:

Do benzenového roztoku  $\text{Ph}_3\text{SnCl}$  (0,17 g, 0,43 mmol) byl přidán roztok ligandu  $\text{L}^2$  (0,19 g, 0,43 mmol) v benzenu (10 ml) za laboratorní teploty a směs byla míchána po dobu 2 hodin. Poté bylo rozpouštědlo za sníženého tlaku odstraněno a získaný žlutý pevný produkt byl promyt hexanem, což vedlo k vysrážení světle žlutého prášku **10**. Získaný produkt **10** byl charakterizován pomocí  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$  a  $^{119}\text{Sn}$  NMR a IČ spektroskopie a rentgenové difrakční analýzy. Monokrystaly pro rentgenovou difrakční analýzu byly získány z roztoku sloučeniny **10** ve směsi rozpouštědel toluen/hexan (1:1) při -20 °C. Celkový výtěžek reakce činil 0,33 g (94 %).

*Charakterizace:*

**M** (C<sub>43</sub>H<sub>52</sub>O<sub>3</sub>ClN<sub>2</sub>PSn) = 830,02 g/mol. **Bod tání** = 106,3 °C.

<sup>1</sup>H NMR (500,13 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C): δ (ppm) 1,04 (d, 6H, CH<sub>3</sub>(*i*Pr), <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H,<sup>1</sup>H) = 6,2 Hz), 1,10 (d, 6H, CH<sub>3</sub>(*i*Pr), <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H,<sup>1</sup>H) = 9,0 Hz), 1,11 (d, 6H, CH<sub>3</sub>(*Oi*Pr), <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H,<sup>1</sup>H) = 8,0 Hz), 1,14 (d, 6H, CH<sub>3</sub>(*Oi*Pr), <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H,<sup>1</sup>H) = 6,9 Hz), 2,21 (s, 3H, (CH<sub>3</sub>)C=N), 2,80 (dd, 2H, CH(*i*Pr)), 4,66 (dd, 2H, CH(*Oi*Pr)), 7,15 (m, 13H, Ar-*H*), 7,67 (t, 1H, Ar-*H*), 7,79 (m, 6H, Ar-*H*), 8,36 (d, 1H, Ar-*H*, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H,<sup>1</sup>H) = 8,0 Hz).

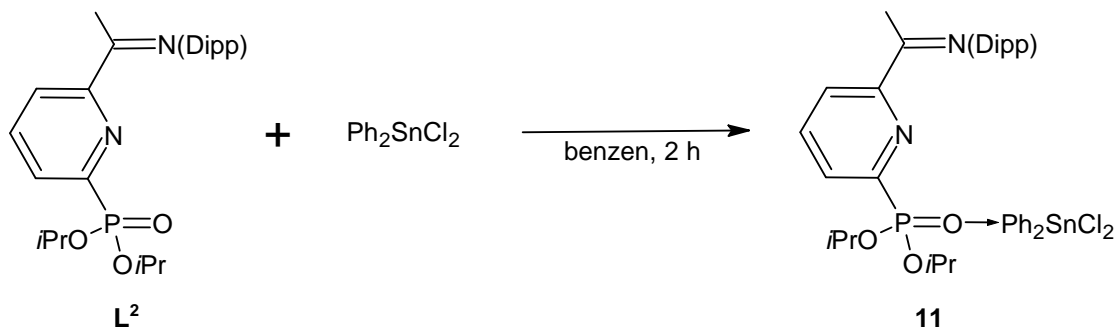
<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (125,72 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C): δ(ppm) 17,5 ((CH<sub>3</sub>)C=N), 23,2 (CH<sub>3</sub>(*i*Pr)), 23,8 (CH<sub>3</sub>(*i*Pr)), 24,1 (d, CH<sub>3</sub>(*Oi*Pr), <sup>3</sup>J(<sup>31</sup>P,<sup>13</sup>C) = 5,2 Hz), 24,3 (d, CH<sub>3</sub>(*Oi*Pr), <sup>3</sup>J(<sup>31</sup>P,<sup>13</sup>C) = 3,7 Hz), 29,1 (CH(*i*Pr)), 72,2 (d, CH(*Oi*Pr), <sup>2</sup>J(<sup>31</sup>P,<sup>13</sup>C) = 6,1 Hz), 123,9, 124,8, 129,4 (d, <sup>n</sup>J(<sup>31</sup>P,<sup>13</sup>C) = 25,2 Hz), 129,5 (s, <sup>n</sup>J(<sup>119</sup>Sn,<sup>13</sup>C) = 65,4 Hz), 130,4 (d, <sup>n</sup>J(<sup>31</sup>P,<sup>13</sup>C) = 14,0 Hz), 130,4, 136,2, 136,9 (d, <sup>n</sup>J(<sup>31</sup>P,<sup>13</sup>C) = 12,1 Hz), 137,0 (s, <sup>n</sup>J(<sup>119</sup>Sn,<sup>13</sup>C) = 48,9 Hz), 140,3, 147,1, 153,2 (d, <sup>1</sup>J(<sup>31</sup>P,<sup>13</sup>C) = 230,3 Hz), 157,3 (d, Ar-C, <sup>n</sup>J(<sup>31</sup>P,<sup>13</sup>C) = 22,1 Hz), 167,2 ((CH<sub>3</sub>)C=N).

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (202,40 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C): δ (ppm) 7,6.

<sup>119</sup>Sn{<sup>1</sup>H} NMR (186,49 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C): δ (ppm) -58,9.

**IČ:** ν(P=O) 1215 cm<sup>-1</sup>.

**Příprava** [{2-(C(CH<sub>3</sub>)=N(Dipp)-6-((*Oi*Pr)<sub>2</sub>PO)C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>N} Ph<sub>2</sub>SnCl<sub>2</sub>] (**11**)



*Pracovní postup:*

Do benzenového roztoku Ph<sub>2</sub>SnCl<sub>2</sub> roztoku (0,11 g, 0,33 mmol) byl přidán roztok ligandu **L<sup>2</sup>** (0,15 g, 0,33 mmol) v benzenu (10 ml) za laboratorní teploty a směs byla míchána po dobu 2 hodin. Poté

bylo rozpouštědlo za sníženého tlaku odstraněno a získaný žlutý pevný produkt byl promyt hexanem, což vedlo k vysrážení světle žlutého prášku **11**. Získaný produkt **11** byl charakterizován pomocí  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$  a  $^{119}\text{Sn}$  NMR a IČ spektroskopie a rentgenové difrakční analýzy. Monokrystaly pro rentgenovou difrakční analýzu byly získány z roztoku sloučeniny **11** ve směsi rozpouštědel toluen/hexan (1:1) při  $-20\text{ }^\circ\text{C}$ . Celkový výtěžek reakce činil 0,24 g (93 %).

*Charakterizace:*

**M** ( $\text{C}_{37}\text{H}_{47}\text{O}_3\text{Cl}_2\text{N}_2\text{PSn}$ ) = 778,37 g/mol. **Bod tání** =  $111,2\text{ }^\circ\text{C}$ .

$^1\text{H}$  NMR (500,13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25\text{ }^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  (ppm) 1,04 (d, 6H,  $\text{CH}_3(i\text{Pr})$ ,  $^3\text{J}(^1\text{H},^1\text{H}) = 6,2\text{ Hz}$ ), 1,10 (d, 6H,  $\text{CH}_3(i\text{Pr})$ ,  $^3\text{J}(^1\text{H},^1\text{H}) = 9,0\text{ Hz}$ ), 1,11 (d, 6H,  $\text{CH}_3(\text{O}i\text{Pr})$ ,  $^3\text{J}(^1\text{H},^1\text{H}) = 8,0\text{ Hz}$ ), 1,14 (d, 6H,  $\text{CH}_3(\text{O}i\text{Pr})$ ,  $^3\text{J}(^1\text{H},^1\text{H}) = 6,9\text{ Hz}$ ), 2,21 (s, 3H,  $(\text{CH}_3)\text{C}=\text{N}$ ), 2,80 (dd, 2H,  $\text{CH}(i\text{Pr})$ ), 4,66 (dd, 2H,  $\text{CH}(\text{O}i\text{Pr})$ ), 7,15 (m, 13H, Ar-H), 7,67 (t, 1H, Ar-H), 7,79 (m, 6H, Ar-H), 8,36 (d, 1H, Ar-H,  $^3\text{J}(^1\text{H},^1\text{H}) = 8,0\text{ Hz}$ ).

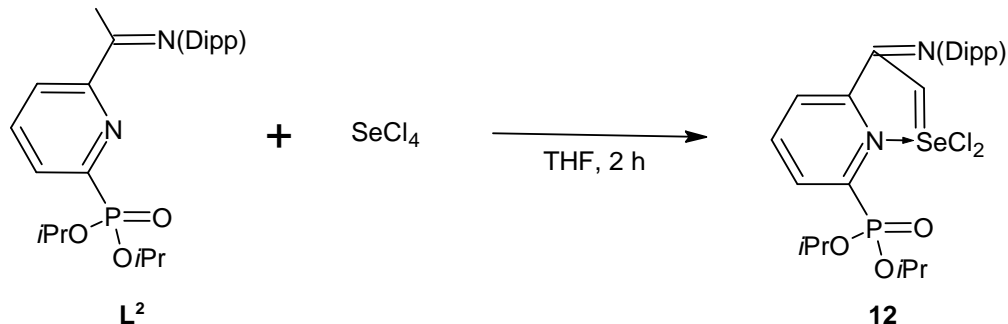
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (125,72 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25\text{ }^\circ\text{C}$ ):  $\delta$ (ppm) 17,5 ( $(\text{CH}_3)\text{C}=\text{N}$ ), 23,2 ( $\text{CH}_3(i\text{Pr})$ ), 23,8 ( $\text{CH}_3(i\text{Pr})$ ), 24,1 (d,  $\text{CH}_3(\text{O}i\text{Pr})$ ,  $^3\text{J}(^{31}\text{P},^{13}\text{C}) = 5,2\text{ Hz}$ ), 24,3 (d,  $\text{CH}_3(\text{O}i\text{Pr})$ ,  $^3\text{J}(^{31}\text{P},^{13}\text{C}) = 3,7\text{ Hz}$ ), 29,1 ( $\text{CH}(i\text{Pr})$ ), 72,2 (d,  $\text{CH}(\text{O}i\text{Pr})$ ,  $^2\text{J}(^{31}\text{P},^{13}\text{C}) = 6,1\text{ Hz}$ ), 123,9, 124,8, 129,4 (d,  $^n\text{J}(^{31}\text{P},^{13}\text{C}) = 25,2\text{ Hz}$ ), 129,5 (s,  $^n\text{J}(^{119}\text{Sn},^{13}\text{C}) = 65,4\text{ Hz}$ ), 130,4 (d,  $^n\text{J}(^{31}\text{P},^{13}\text{C}) = 14,0\text{ Hz}$ ), 130,4, 136,2, 136,9 (d,  $^n\text{J}(^{31}\text{P},^{13}\text{C}) = 12,1\text{ Hz}$ ), 137,0 (s,  $^n\text{J}(^{119}\text{Sn},^{13}\text{C}) = 48,9\text{ Hz}$ ), 140,3, 147,1, 153,2 (d,  $^1\text{J}(^{31}\text{P},^{13}\text{C}) = 230,3\text{ Hz}$ ), 157,3 (d, Ar-C,  $^n\text{J}(^{31}\text{P},^{13}\text{C}) = 22,1\text{ Hz}$ ), 167,2 ( $(\text{CH}_3)\text{C}=\text{N}$ ).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (202,40 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25\text{ }^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  (ppm) 7,6.

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$  NMR (186,49 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25\text{ }^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  (ppm) -58,9.

IČ:  $\nu(\text{P}=\text{O})\ 1190\text{ cm}^{-1}$ .

**Příprava [2-(C(CH=SeCl<sub>2</sub>)=N(Dipp))-6-((OiPr)<sub>2</sub>PO)C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>N] (12)**



*Pracovní postup:*

SeCl<sub>4</sub> (0,14 g, 0,63 mmol) byl rozpuštěn v THF (10 ml) a přidán k roztoku ligandu L<sup>2</sup> (0,28 g, 0,63 mmol) v THF (10 ml) za laboratorní teploty a směs byla míchána 2 hodiny. Poté bylo rozpouštědlo za sníženého tlaku odstraněno a oranžová pevná látka byla promyta hexanem. Získána sloučenina 12 byla charakterizována pomocí <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>31</sup>P a <sup>77</sup>Se NMR a IČ spektroskopie. Celkový výtěžek reakce činil 0,34 g (90 %).

*Charakterizace:*

**M** (C<sub>25</sub>H<sub>35</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>PSe) = 592,41 g/mol. **Bod tání** = 180 °C.

<sup>1</sup>H NMR (500,13 MHz, THF-d<sub>8</sub>, 25 °C): δ (ppm) 0,99 (d, 3H, CH<sub>3</sub>(iPr), <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H,<sup>1</sup>H) = 6,7 Hz), 1,19 (d, 3H, CH<sub>3</sub>(iPr), <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H,<sup>1</sup>H) = 6,7 Hz), 1,24 (d, 3H, CH<sub>3</sub>(iPr), <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H,<sup>1</sup>H) = 6,8 Hz), 1,28 (m, 6H, CH<sub>3</sub>(iPr)), 1,36 (d, 3H, CH<sub>3</sub>(OiPr), <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H,<sup>1</sup>H) = 6,8 Hz), 1,42 (d, 6H, CH<sub>3</sub>(OiPr), <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H,<sup>1</sup>H) = 6,1 Hz), 2,76 (m, 1H, CH(iPr)), 2,83 (m, 1H, CH(iPr)), 4,79 (m, 1H, CH(OiPr)), 4,92 (m, 1H, CH(OiPr)), 6,08 (s, 1H, (CH)C=N), 7,15 (d, 1H, Ar-H, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H,<sup>1</sup>H) = 7,5 Hz), 7,20 (d, 1H, Ar-H, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H,<sup>1</sup>H) = 14,2 Hz), 7,23 (d, 1H, Ar-H, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H,<sup>1</sup>H) = 14,3 Hz), 8,27 (t, 1H, Ar-H), 8,33 (m, 1H, Ar-H), 8,39 (m, 1H, Ar-H).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (125,72 MHz, THF-d<sub>8</sub>, 25 °C): δ(ppm) 22,2 (CH<sub>3</sub>(iPr)), 22,8 (CH<sub>3</sub>(iPr)), 24,3 (d, CH<sub>3</sub>(OiPr), <sup>3</sup>J(<sup>31</sup>P,<sup>13</sup>C) = 3,8 Hz), 24,3 (d, CH<sub>3</sub>(OiPr), <sup>3</sup>J(<sup>31</sup>P,<sup>13</sup>C) = 30,17 Hz), 24,4 (d, CH<sub>3</sub>(OiPr), <sup>3</sup>J(<sup>31</sup>P,<sup>13</sup>C) = 9,3 Hz), 24,7 (d, CH<sub>3</sub>(OiPr), <sup>3</sup>J(<sup>31</sup>P,<sup>13</sup>C) = 4,1 Hz), 29,5 (CH(iPr)), 29,7 (CH(iPr)), 62,4 ((CH)C=N), <sup>n</sup>J(<sup>77</sup>Se,<sup>13</sup>C) = 138,1 Hz), 73,3 (d, CH(OiPr), <sup>2</sup>J(<sup>31</sup>P,<sup>13</sup>C) = 5,6 Hz), 73,5 (d, CH(OiPr), <sup>2</sup>J(<sup>31</sup>P,<sup>13</sup>C) = 5,9 Hz), 124,2 (d, <sup>n</sup>J(<sup>31</sup>P,<sup>13</sup>C) = 21,7 Hz), 126,2 (d, <sup>n</sup>J(<sup>31</sup>P,<sup>13</sup>C) = 2,8 Hz), 126,6, 133,2

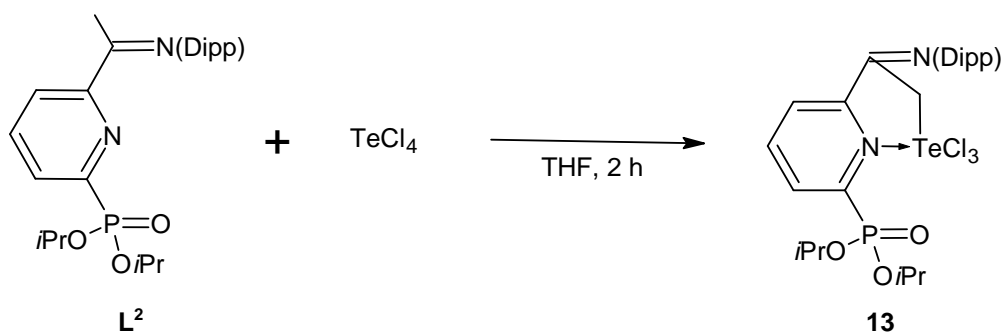
(d,  ${}^nJ({}^{31}\text{P}, {}^{13}\text{C}) = 16,9$  Hz), 136,1, 136,8, 141,7 (d,  ${}^nJ({}^{31}\text{P}, {}^{13}\text{C}) = 10,4$  Hz), 144,6, 151,1 (d,  ${}^1J({}^{31}\text{P}, {}^{13}\text{C}) = 216,1$  Hz), 152,6 (d, Ar-C,  ${}^nJ({}^{31}\text{P}, {}^{13}\text{C}) = 16,9$  Hz), 161,2 ((CH)C=N).

${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (202,40 MHz, THF- $d_8$ , 25 °C):  $\delta$  (ppm) 4,7.

${}^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$  NMR (95,4 MHz, THF- $d_8$ , 25 °C):  $\delta$  (ppm) 1029,7.

IČ:  $\nu(\text{P}=\text{O})$  1255  $\text{cm}^{-1}$ .

### Příprava [ $\{2\text{-}(\text{C}(\text{CH}_2\text{TeCl}_3)=\text{N}(\text{Dipp})\text{-}6\text{-}((\text{O}i\text{Pr})_2\text{PO})\text{C}_5\text{H}_3\text{N}\}$ ] (**13**)



#### Pracovní postup:

$\text{TeCl}_4$  (0,17 g, 0,63 mmol) byl rozpuštěn v THF (10 ml) a přidán k roztoku ligandu  $\text{L}^2$  (0,28 g, 0,63 mmol) v THF (10 ml) za laboratorní teploty a směs byla míchána 2 hodiny. Poté bylo rozpouštědlo za sníženého tlaku odstraněno a oranžová pevná látka byla promyta hexanem. Získána sloučenina **13** byla charakterizován pomocí  ${}^1\text{H}$ ,  ${}^{13}\text{C}$ ,  ${}^{31}\text{P}$  a  ${}^{125}\text{Te}$  NMR a IČ spektroskopie a rentgenovou difrakční analýzu. Monokrystaly pro rentgenovou difrakční analýzu byly získány z roztoku sloučeniny **13** ve směsi rozpouštědel toluen/THF (1:1) při  $-20$  °C. Celkový výtěžek reakce činil 0,34 g (90 %).

#### Charakterizace:

**M** ( $\text{C}_{25}\text{H}_{36}\text{Cl}_3\text{N}_2\text{O}_3\text{PTe}$ ) = 677,49 g/mol. **Bod tání** = 180 °C.

${}^1\text{H}$  NMR (500,13 MHz, THF- $d_8$ , 25 °C):  $\delta$  (ppm) 1,11 (d, 6H,  $\text{CH}_3(i\text{Pr})$ ,  ${}^3J({}^1\text{H}, {}^1\text{H}) = 6,8$  Hz), 1,28 (m, 12H,  $\text{CH}_3(i\text{Pr}) + \text{CH}_3(\text{O}i\text{Pr})$ ), 1,45 (d, 6H,  $\text{CH}_3(\text{O}i\text{Pr})$ ,  ${}^3J({}^1\text{H}, {}^1\text{H}) = 6,1$  Hz), 2,81 (m, 1H,  $\text{CH}(i\text{Pr})$ ), 4,22 (s, 2H,  $(\text{CH}_2)\text{C}=\text{N}$ ), 4,91 (m, 2H,  $\text{CH}(\text{O}i\text{Pr})$ ), 7,16 (m, 1H, Ar-H), 7,23 (s, 1H, Ar-

*H*), 7,25 (s, 1H, Ar-*H*), 8,32 (t, 1H, Ar-*H*), 8,57 (m, 1H, Ar-*H*), 8,85 (d, 1H, Ar-*H*,  $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7,2$  Hz).

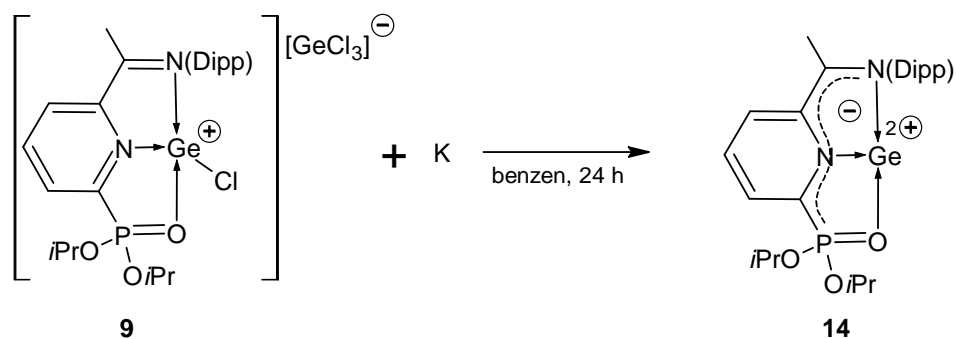
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (125,72 MHz, THF- $d_8$ , 25 °C):  $\delta$ (ppm) 23,3 ( $\text{CH}_3(i\text{Pr})$ ), 24,2 (d,  $\text{CH}_3(\text{O}i\text{Pr})$ ,  $^3J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 5,4$  Hz), 24,4 ( $\text{CH}_3(i\text{Pr})$ ), 24,5 (d,  $\text{CH}_3(\text{O}i\text{Pr})$ ,  $^3J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 3,7$  Hz), 29,4 ( $\text{CH}(i\text{Pr})$ ), 30,8 ( $\text{CH}(i\text{Pr})$ ), 58,9 ( $(\text{CH}_2)\text{C}=\text{N}$ ), 74,7 (d,  $\text{CH}(\text{O}i\text{Pr})$ ,  $^2J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 4,9$  Hz), 124,6, 126,5, 128,1 (d,  $^nJ(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 2,3$  Hz), 129,2, 133,3 (d,  $^nJ(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 16,4$  Hz), 135,8, 143,8 (d,  $^nJ(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 9,7$  Hz), 145,5, 149,6 (d,  $^1J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 210,8$  Hz), 153,1 (d, Ar-C,  $^nJ(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 16,7$  Hz), 160,9 ( $(\text{CH})\text{C}=\text{N}$ ).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (202,40 MHz, THF- $d_8$ , 25 °C):  $\delta$  (ppm) 5,0.

$^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$  NMR (157,98 MHz, THF- $d_8$ , 25 °C):  $\delta$  (ppm) 1329,6.

IČ:  $\nu(\text{P}=\text{O})$  1185  $\text{cm}^{-1}$ .

#### Příprava[**2-(C(CH<sub>3</sub>)=N(Dipp))-6-((O*i*Pr)<sub>2</sub>PO)C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>N}Ge**] (**14**)



#### Pracovní postup:

Malé kousky draslíku (0,05 g, 1,2 mmol) byly přidány do benzenového roztoku sloučeniny **9** (0,5 g, 0,68 mmol) za laboratorní teploty a směs byla míchána po dobu 24 hodin. Nerozpustný materiál byl odfiltrován a poté bylo rozpouštědlo za sníženého tlaku odstraněno. Výsledná tmavě červená pevná látka byla rozpuštěna v hexanu. Hexanový roztok byl zahuštěn k nasycení a uchováván při -20 °C, čímž byly nakonec získány tmavě červené krystaly sloučeniny **14** vhodné pro rentgenstrukturní analýzu. Získaný produkt **14** byl také charakterizován pomocí  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  a  $^{31}\text{P}$  NMR a IČ spektroskopie. Celkový výtěžek reakce činil 0,36 g (20 %).

*Charakterizace:*

**M** (C<sub>25</sub>H<sub>37</sub>GeN<sub>2</sub>O<sub>3</sub>P) = 517,19 g/mol. **Bod tání** = 156 °C.

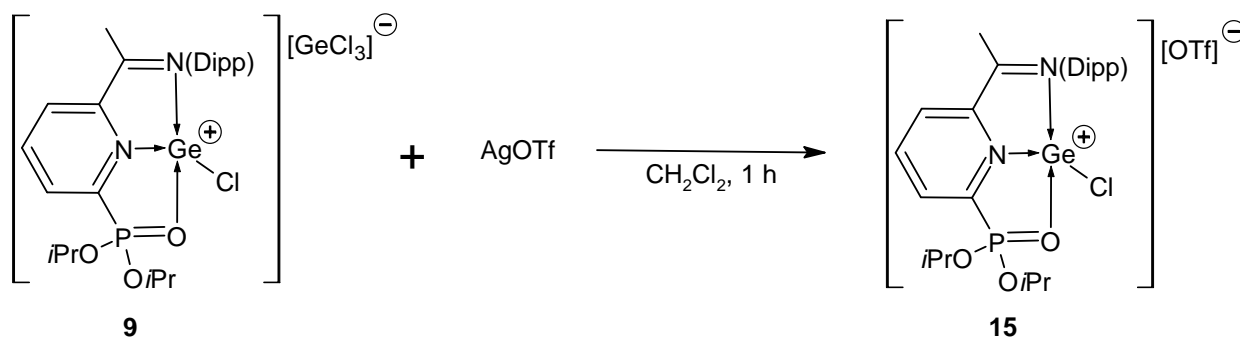
**<sup>1</sup>H NMR** (500,13 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C): δ (ppm) 1,05 (d, 6H, CH<sub>3</sub>(*i*Pr), <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H,<sup>1</sup>H) = 6,9 Hz), 1,12 (d, 6H, CH(*i*Pr), <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H,<sup>1</sup>H) = 6,9 Hz), 1,15 (d, 6H, CH<sub>3</sub>(O*i*Pr), <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H,<sup>1</sup>H) = 6,2 Hz), 1,28 (d, 6H, CH<sub>3</sub>(O*i*Pr), <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H,<sup>1</sup>H) = 6,2 Hz), 1,85 (s, 3H, (CH<sub>3</sub>)C=N), 2,53 (m, 2H, CH(*i*Pr)), 4,79 (m, 2H, CH(O*i*Pr)), 6,06 (m, 1H, ArH), 6,95 (m, 2H, ArH), 7,15 (bs, 1H, ArH), 7,17 (bs, 1H, ArH), 7,22 (m, 1H, ArH).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR** (125,72 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C): δ(ppm) 13,1 ((CH<sub>3</sub>)C=N), 23,6 (CH<sub>3</sub>(*i*Pr)), 24,3 (d, CH<sub>3</sub>(O*i*Pr), <sup>3</sup>J(<sup>31</sup>P,<sup>13</sup>C) = 4,4 Hz), 24,5 (d, CH<sub>3</sub>(O*i*Pr), <sup>3</sup>J(<sup>31</sup>P,<sup>13</sup>C) = 4,4 Hz), 26,7 (CH<sub>3</sub>(*i*Pr)), 28,4 (CH(*i*Pr)), 71,8 (d, CH(O*i*Pr), <sup>2</sup>J(<sup>31</sup>P,<sup>13</sup>C) = 5,3 Hz), 117,4 (d, <sup>n</sup>J(<sup>31</sup>P,<sup>13</sup>C) = 14,6 Hz), 119,2 (d, <sup>n</sup>J(<sup>31</sup>P,<sup>13</sup>C) = 16,2 Hz), 123,8, 125,3, 127,9 (d, <sup>n</sup>J(<sup>31</sup>P,<sup>13</sup>C) = 3,6 Hz), 128,1, 129,5 (d, <sup>n</sup>J(<sup>31</sup>P,<sup>13</sup>C) = 24,9 Hz), 132,1 (d, <sup>n</sup>J(<sup>31</sup>P,<sup>13</sup>C) = 11,9 Hz), 136,2, 138,6, 138,7 (d, Ar-C, <sup>1</sup>J(<sup>31</sup>P,<sup>13</sup>C) = 210,5 Hz), 145,7 ((CH<sub>3</sub>)C=N).

**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR** (202,40 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C): δ (ppm) 11,1.

**IČ:** ν(P=O) 1260 cm<sup>-1</sup>.

**Příprava** [{2-(C(CH<sub>3</sub>)=N(Dipp))-6-((O*i*Pr)<sub>2</sub>PO)C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>N}GeCl]<sup>+</sup>[OTf]<sup>-</sup> (**15**)



*Pracovní postup:*

Triflát stříbrný (0,1 g, 0,39 mmol) byl přidán do roztoku sloučeniny **9** (0,28 g, 0,39 mmol) v CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (10 ml) za laboratorní teploty a směs byla míchána 1 hodinu. Nerozpustný materiál byl odfiltrován a poté bylo rozpouštědlo za sníženého tlaku odstraněno. Výsledná nasycená žlutá pevná látka byla

promyta hexanem a získána sloučenina **15** byla charakterizován pomocí  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  a  $^{31}\text{P}$  NMR a IČ spektroskopie. Celkový výtěžek reakce činil 0,25 g (92 %).

*Charakterizace:*

**M** ( $\text{C}_{26}\text{H}_{37}\text{ClF}_3\text{GeN}_2\text{O}_6\text{PS}$ ) = 701,71 g/mol. **Bod tání** = 130,2 °C.

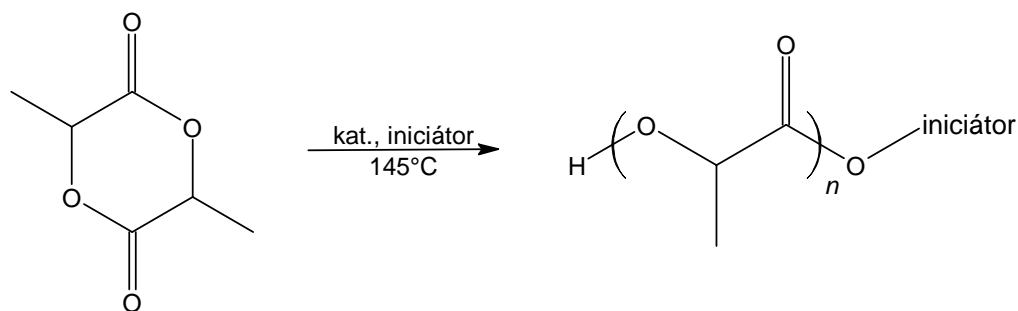
$^1\text{H}$  NMR (500,13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  (ppm) 1,06 (d, 6H,  $\text{CH}_3(i\text{Pr})$ ,  $^3\text{J}(^1\text{H},^1\text{H}) = 6,7$  Hz), 1,17 (d, 6H,  $\text{CH}_3(i\text{Pr})$ ,  $^3\text{J}(^1\text{H},^1\text{H}) = 6,6$  Hz), 1,26 (d, 6H,  $\text{CH}_3(\text{O}i\text{Pr})$ ,  $^3\text{J}(^1\text{H},^1\text{H}) = 7,1$  Hz), 1,40 (d, 6H,  $\text{CH}_3(\text{O}i\text{Pr})$ ,  $^3\text{J}(^1\text{H},^1\text{H}) = 6,1$  Hz), 2,57 (s, 3H,  $(\text{CH}_3)\text{C}=\text{N}$ ), 2,71 (dd, 2H,  $\text{CH}(i\text{Pr})$ ), 4,92 (dd, 2H,  $\text{CH}(\text{O}i\text{Pr})$ ), 7,28 (dd, 3H, Ar-H), 8,54 (t, 1H, Ar-H), 8,75 (dd, 1H, Ar-H), 8,83 (m, 1H, Ar-H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (125,72 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$ (ppm) 19,3 ( $(\text{CH}_3)\text{C}=\text{N}$ ), 23,9 (d,  $\text{CH}_3(\text{O}i\text{Pr})$ ,  $^3\text{J}(^{31}\text{P},^{13}\text{C}) = 5,2$  Hz), 24,1 (d,  $\text{CH}_3(\text{O}i\text{Pr})$ ,  $^3\text{J}(^{31}\text{P},^{13}\text{C}) = 2,7$  Hz), 25,0 ( $\text{CH}_3(i\text{Pr})$ ), 27,3 ( $\text{CH}_3(i\text{Pr})$ ), 29,2 ( $\text{CH}(i\text{Pr})$ ), 75,0 (d,  $\text{CH}(\text{O}i\text{Pr})$ ,  $^2\text{J}(^{31}\text{P},^{13}\text{C}) = 5,1$  Hz), 119,5 (q,  $\text{CF}_3$ ,  $^1\text{J}(^{19}\text{F},^{13}\text{C}) = 319,4$  Hz), 125,2, 128,9, 131,9 (d,  $^n\text{J}(^{31}\text{P},^{13}\text{C}) = 16,4$  Hz), 132,1 (d,  $^n\text{J}(^{31}\text{P},^{13}\text{C}) = 2,1$  Hz), 134,7, 139,9, 140,8, 146,4 (d,  $^n\text{J}(^{31}\text{P},^{13}\text{C}) = 9,5$  Hz), 147,6 (d,  $^1\text{J}(^{31}\text{P},^{13}\text{C}) = 210,5$  Hz), 149,5 (d, Ar-C,  $^n\text{J}(^{31}\text{P},^{13}\text{C}) = 17,7$  Hz), 170,9 ( $(\text{CH}_3)\text{C}=\text{N}$ ).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (202,40 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  (ppm) 12,7.

IČ:  $\nu(\text{P}=\text{O})$  1121  $\text{cm}^{-1}$ .

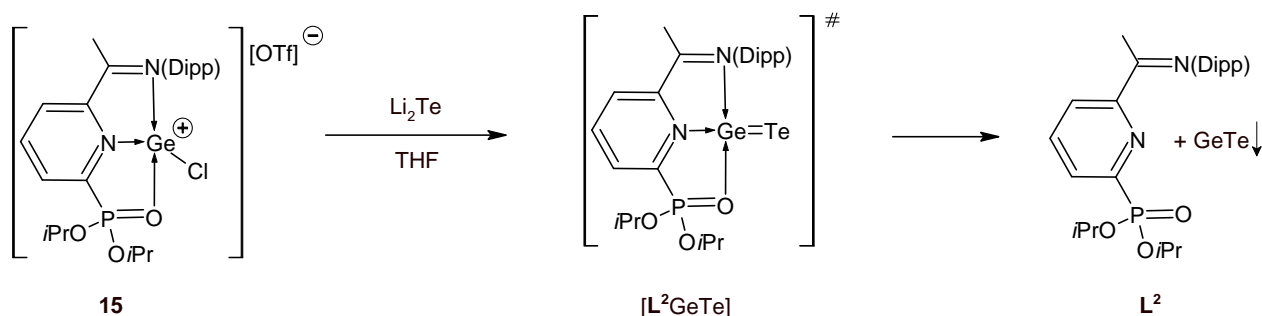
#### 4.4. Obecný postup ROP cyklických esterů



Vybraný iniciátor (benzylalkohol nebo polyalkohol), katalyzátor a monomer v poměru 1/n:1:100 (n = počet OH skupin alkoholu) byly umístěny do Schlenkovy baňky a míchány, dokud směs nebyla homogenizována. Následně byla Schlenkova baňka se směsí umístěna do pece předehřáté na 145 °C. Tato teplota byla vybrána na základě výzkumu provedeného Ing. Terezou Panchartkovou

<sup>(71)</sup> a odpovídá teplotě tání L-laktidu (L-LA). Po ukončení polymerace byla směs ponechána k volnému chladnutí na laboratorní teplotu a konverze polymeračního experimentu byla stanovena pomocí <sup>1</sup>H NMR spektroskopie srovnáním intenzity integrálů signálů odpovídajících monomeru oproti signálům polymeru. Pro další analýzy byl polymer nejprve rozpuštěn v CH<sub>3</sub>Cl (max. 5 ml) a následně vysrážen přidáním vzniklého roztoku do většího množství studeného metanolu (50 ml). Vysušený produkt byl dále studován pomocí vylučovací chromatografie (SEC) s víceúhlovým rozptylovým detektorem (MALS) a viskozimetrem (Visco).

#### 4.5. Obecný postup přípravy GeTe nanočástic



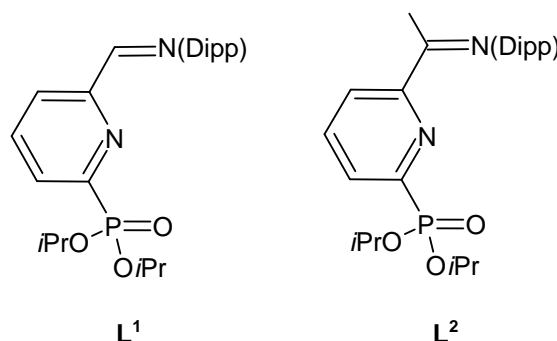
Nejprve byl syntezován Li<sub>2</sub>Te reakcí práškového telluru (32,32 mg, 0,25 mmol) s triethylborohydridem lithným (0,5 ml, 0,5 mmol) v THF. Suspenze telluridu lithného byla míchána po dobu 24 hodin, během níž došlo ke charakteristické změně barvy z šedé na světle fialovou nebo růžovou. Následně suspenze Li<sub>2</sub>Te v THF byla podcházena na teplotu -20 °C a po kapkách přidána přes kanylu do roztoku [L<sup>2</sup>GeCl]<sup>+</sup>[OTf]<sup>-</sup> (**15**) (0,18 g, 0,25 mmol) v THF, jehož teplota byla udržovaná na -20 °C. Výsledná suspenze byla postupně vytemperována na pokojovou teplotu a míchána po dobu 24 hodin. Poté následovala filtrace a několikanásobné propláchnutí pevného podílu suchým THF, aby byly odstraněny rozpustné organické zbytky. Výsledný černý prášek byl dosušen a použit k charakterizaci pomocí práškové rentgenové difrakce (XRD), transmisního elektronového mikroskopu (TEM), rastrovacího elektronového mikroskopu s energiově disperzním analyzátozem (SEM-EDX), vysokorozlišovacího rastrovacího elektronového mikroskopu (HR-SEM), Ramanovy spektroskopie a LA-TOF hmotnostní spektrometrie.

## 5. Výsledky a diskuze

Tato kapitola disertační práce se zaměřuje na shrnutí a zhodnocení výsledků dosažených během doktorského studia. Podrobně bude probrána syntéza a charakterizace připravených sloučenin a tyto výsledky budou porovnány s relevantními údaji nalezenými v literatuře.

### 5.1. Syntéza výchozích ligandů $L^{3-6}$

Jak již bylo zmíněno v experimentální části, jedná se o doposud nesyntetizované ligandy  $L^{3-6}$ , které rozšiřují téma přípravy nesymetrických  $N,N,P(O)$ -chelatuujících ligandů a navazují na předchozí poznatky získané při přípravě ligandů  $L^{1-2}$  s 2,6-distubstituovaným pyridinovým základem (Obrázek 18).<sup>(69)</sup>



Obrázek 18: Doposud známé z literatury ligandy typu NNPO.

Syntéza probíhala cestou C-P cross-couplingové reakce mezi odpovídajícím prekurzorem 2-[CR=N(Dipp)]-6-Br-C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>N ( $L^{3,5}$ : R = H,  $L^{4,6}$ : R = CH<sub>3</sub>) a ethylfenylfosfinátem ( $L^{3-4}$ ) nebo difenylfosfinoxidem ( $L^{5-6}$ ) v prostředí triethylaminu za použití 1,1'-bis(difenylfosfino)ferrocenu a octanu palladnatého jako katalyzátoru (Schéma 22).

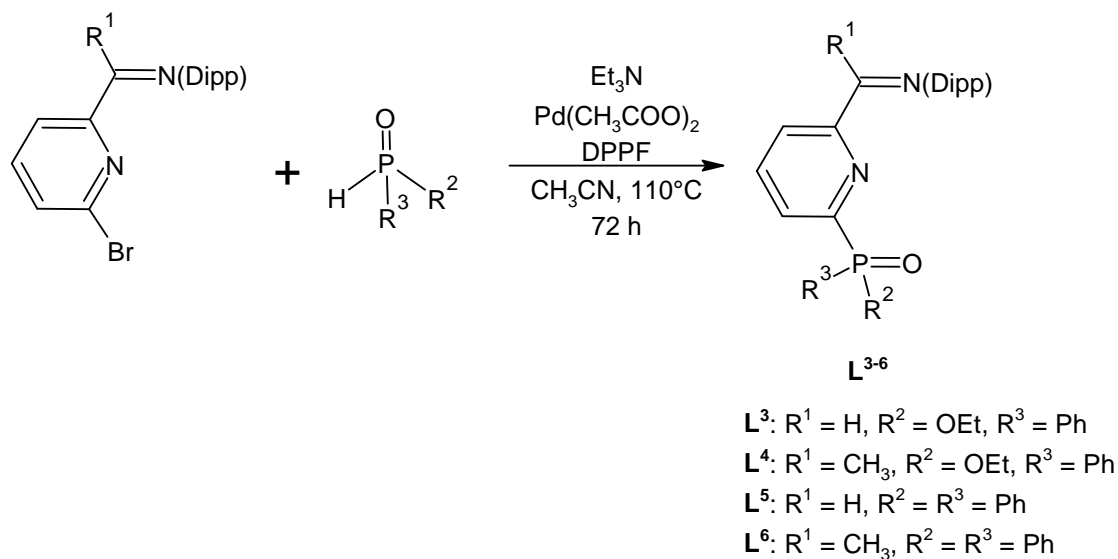


Schéma 22: Rovnice přípravy nesymetrických NNPO ligandů **L<sup>3-6</sup>**.

Ligandy **L<sup>3-6</sup>** byly izolovány ve formě žlutých krystalických látek a charakterizovány pomocí NMR spektroskopie. V <sup>1</sup>H NMR spektrech ligandů **L<sup>3</sup>** a **L<sup>5</sup>** byly nalezeny signály s chemickým posunem  $\delta$  8,27 (**L<sup>3</sup>**) a 8,29 ppm (**L<sup>5</sup>**) typické pro iminovou funkční skupinu (H)C=N. V případě ligandů **L<sup>4</sup>** a **L<sup>6</sup>** byly naopak nalezeny signály s chemickým posunem  $\delta$  2,09 (**L<sup>4</sup>**) a 2,03 ppm (**L<sup>6</sup>**) methylové skupiny (CH<sub>3</sub>)C=N. V <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR spektrech ligandů **L<sup>3</sup>** a **L<sup>4</sup>**, které obsahují Ph(EtO)P=O funkční skupinu, byly nalezeny signály s chemickým posunem  $\delta$  24,9 ppm (**L<sup>3</sup>**) a  $\delta$  = 25,4 ppm (**L<sup>4</sup>**). Naproti tomu, signály v <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR spektrech ligandů **L<sup>5</sup>** a **L<sup>6</sup>**, které obsahují Ph<sub>2</sub>P=O funkční skupinu, jsou posunuty k vyšším polím a mají hodnoty  $\delta$  19,0 ppm (**L<sup>5</sup>**) a  $\delta$  = 20,0 ppm (**L<sup>6</sup>**). Lze tedy konstatovat, že nalezené <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR signály odpovídají hodnotám chemických posunů, které jsou v literatuře uvedeny pro pyridin substituované difenylfosfinoxydy ( $\delta$  21,4 ppm) či ethylfenylfosfináty ( $\delta$  27,0 ppm).<sup>(70)</sup>

V IČ spektrech ligandů **L<sup>3</sup>** - **L<sup>6</sup>** byly nelezely vibrace  $\nu$  = 1232 cm<sup>-1</sup> (**L<sup>3</sup>**), 1229 cm<sup>-1</sup> (**L<sup>4</sup>**), 1203 cm<sup>-1</sup> (**L<sup>5</sup>**) a 1201 cm<sup>-1</sup> (**L<sup>6</sup>**), které jsou charakterizují přítomnost P=O vazby.<sup>(72)</sup>

## 5.2. Reaktivita ligandů $L^{3-6}$ se $SnCl_2$

Na základě poznatků, že ligandy  $L^{1-2}$  reagují se  $SnCl_2$  za vzniku komplexní sloučeniny  $[(L^{1-2})SnCl]^+ [SnCl_3]^-$ ,<sup>(69)</sup> byly podrobeny tyto nově připravené ligandy  $L^{3-6}$  analogické reakci. Nejprve byly ligandy  $L^{3-6}$  a  $SnCl_2$  smíchány v poměru 1:1 a průběh reakce byl sledován pomocí  $^{31}P\{^1H\}$  NMR spektroskopie. I po delší době v reakční směsi byly detekovány 2 sady signálů s poměrem 1:1, patřící původnímu ligandu a novému komplexu. Pro kvantitativní doreagování na produkt bylo nutné přidat další ekvivalent  $SnCl_2$ . Výsledná reakce vedla k tvorbě odpovídajících iontových komplexů  $[(L^3)SnCl]^+[SnCl_3]^-$  (**1**),  $[(L^4)SnCl]^+[SnCl_3]^-$  (**2**),  $[(L^5)SnCl]^+[SnCl_3]^-$  (**3**) a  $[(L^6)SnCl]^+[SnCl_3]^-$  (**4**) (Schéma 23). Tím bylo potvrzeno, že ligandy  $L^{3-6}$  jsou schopny autoionizační reakce  $SnCl_2$ , analogicky ligandům  $L^{1-2}$ .<sup>(69)</sup>

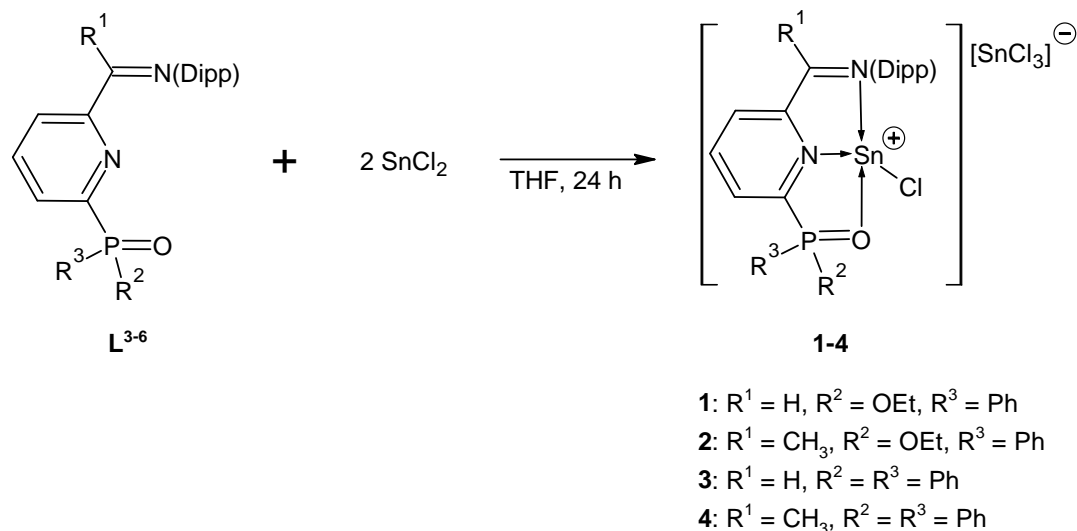


Schéma 23: Rovnice přípravy iontových cínatých komplexů **1-4**.

Naproti tomu v literatuře bylo také publikováno, že N,N-chelatující ligandy nesoucí v *ortho*-pozici pyridinového fragmentu stericky náročné arylové skupiny mají odlišnou reaktivitu. V těchto případech byl pozorován vznik neutrálních komplexů typu  $[L \rightarrow SnCl_2]$  (Schéma 24).<sup>(71)</sup>

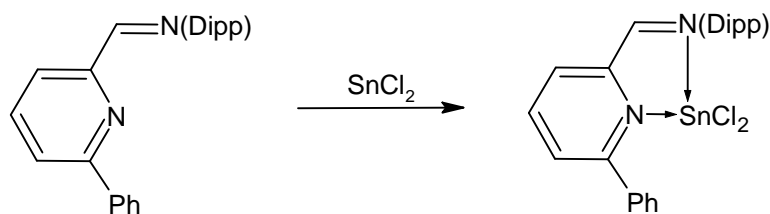


Schéma 24: Vybraný příklad reakce *N,N*-chelatuujícího ligandu se  $\text{SnCl}_2$  za vzniku neutrálního komplexu typu  $[\text{L} \rightarrow \text{SnCl}_2]$ .

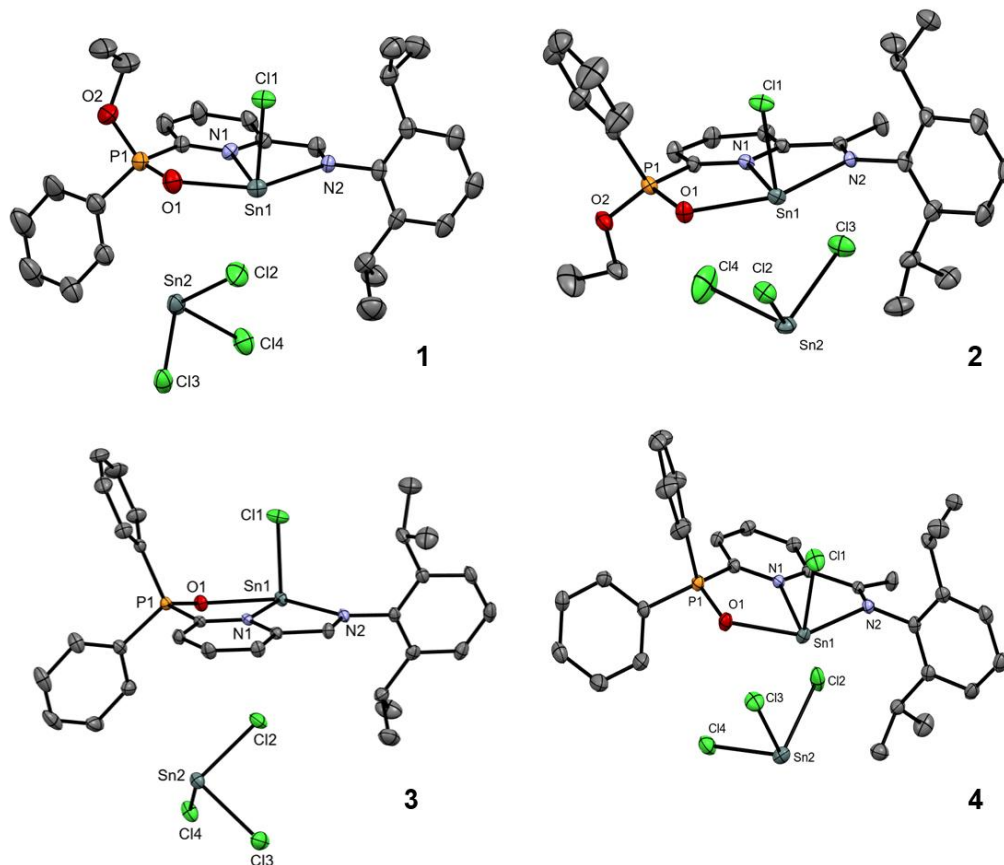
Je tedy patrné, že zavedení funkčních skupin  $\text{R}_2\text{P}=\text{O}$  do *ortho*-pozice imino-pyridinových ligandů je důležitým faktorem pro iniciaci auto-ionizační reakce  $\text{SnCl}_2$ .

Sloučeniny **1** - **4** jsou rozpustné v polárních organických rozpouštědlech (např. THF nebo  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), ale jsou téměř nerozpustné v toluenu a hexanu. Všechny sloučeniny byly charakterizovány pomocí NMR spektroskopie. Ve  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR spektrech sloučenin **1** - **4** byl pozorován signál s hodnotou chemického posunu  $\delta$  36,2 ppm (**1**), 36,1 ppm (**2**), 40,8 ppm (**3**) a 41,0 ppm (**4**). Všechny tyto signály jsou posunuty k nižšímu poli oproti hodnotám výchozích ligandů, což je v souladu s větším odstíněním na atomu P v důsledku  $\text{P}=\text{O} \rightarrow \text{Sn}$  interakce ve sloučeninách **1** - **4**. V  $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$  NMR spektrech sloučenin **1** - **4** byly nalezeny vždy dva signály. Na základě dat nalezených v literatuře, signály nalezené v rozmezí od  $\delta$  -101,1 do  $\delta$  -62,0 ppm charakterizují přítomnost aniontu  $[\text{SnCl}_3]^-$ ,<sup>(72)</sup> zatímco signály v rozmezí od  $\delta$  -510,3 do  $\delta$  -469,0 ppm prokazují existenci *N,N*-koordinovaných Sn(II) kationtů  $[(\text{L}^{3-6})\text{SnCl}]^+$ . Tyto hodnoty jsou navíc velmi podobné těm, nalezeným v  $[\kappa^3\text{N}-(\text{DIMPY})\text{SnCl}]^+[\text{EX}_3]^-$  kationtech (rozsah  $\delta$  -482,4 až -411,7 ppm)<sup>(69,73,74)</sup>. Lze tedy konstatovat, že v případě nově připravených Sn(II) kationtů  $[(\text{L}^{3-6})\text{SnCl}]^+$  je atom Sn(II) koordinován dvěma atomy dusíku a jedním atomem kyslíku. Ligandy  $\text{L}^{3-6}$  mají tedy v komplexech **1-4**  $\kappa^3\text{-N,N,PO}$ -koordinační mód. Pro přehlednost jsou posuny  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  a  $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$  NMR ligandů a jejich Sn(II) komplexů **1** - **4** shrnuty v Tabulce 3.

Ligand	$\delta^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$	Komplex	$\delta^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$	$\delta^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ [[L <sup>3-6</sup> )SnCl] <sup>+</sup>	$\delta^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ [SnCl <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>
L <sup>3</sup>	24,9	<b>1</b>	36,2	-510,3	-101,1
L <sup>4</sup>	25,4	<b>2</b>	36,1	-495,5	-64,5
L <sup>5</sup>	19,0	<b>3</b>	40,8	-485,6	-95,4
L <sup>6</sup>	20,0	<b>4</b>	41,0	-469,0	-62,0

Tabulka 3: Chemické posuny (ppm)  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  a  $^{119}\text{Sn}$  NMR pro ligandy L<sup>3-6</sup> a komplexy 1-4.

Rentgenová strukturální analýza monokrystalů komplexů 1 - 4 jednoznačně prokázala existenci dvou opačně nabitých částic, kationtů [[L<sup>3-6</sup>)SnCl]<sup>+</sup> a aniontů [SnCl<sub>3</sub>]<sup>-</sup>, v rámci jedné krystalové jednotky. Molekulové struktury sloučenin 1, 2·CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 3 a 4·CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> jsou znázorněny na Obrázku 19.



Obrázek 19: ORTEP Repräsentace molekulových struktur sloučenin 1 - 4. Atomy vodíku a molekuly CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> nejsou pro názornost ukázány.

Struktura všech kationtů  $[(L^{3-6})SnCl]^+$  je vzájemně velmi podobná, kdy atom cínu Sn1 je čtyřkoordinovaný atomy dusíku N1, N2, kyslíku O1 a chloru Cl1. Vybrané meziatomové vzdálenosti (Å) a úhly (°) sloučenin **1-4** jsou shrnuty v Tabulce 4.

Meziatomové vzdálenosti (Å) a úhly (°)	<b>1</b>	<b>2·CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub></b>	<b>3</b>	<b>4·CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub></b>
N1–Sn1	2,397(7)	2,370(4)	2,420(2)	2,351(2)
N2–Sn1	2,544(8)	2,476(4)	2,574(2)	2,459(2)
O1–Sn1	2,277(8)	2,318(3)	2,259(2)	2,281(2)
P1–O1	1,496(8)	1,491(4)	1,512(2)	1,507(2)
P1–O2	1,570(1)	1,578(4)	-	-
Sn1–Cl1	2,479(2)	2,461(1)	2,4583(6)	2,4574(7)
N1–Sn1–Cl1	82,0(2)	83,28(9)	83,95(5)	89,01(5)
N2–Sn1–Cl1	81,9(2)	86,26(9)	86,86(5)	88,94(5)
O1–Sn1–Cl1	88,9(2)	90,63(9)	93,44(5)	84,61(5)
N1–Sn1–N2	66,4(2)	66,7(1)	65,66(6)	66,96(7)
O1–Sn1–N1	73,8(3)	74,5(1)	73,79(6)	74,97(7)

Tabulka 4: Vybrané meziatomové vzdálenosti (Å) a úhly (°) pro komplexy **1-4**.

Meziatomové vzdálenosti O1–Sn1, které se pohybují v rozmezí 2,259(2) a 2,318(3) Å, ukazují zanedbatelný vliv substituentů R (R = Ph, OEt, *i*Pr) na sílu interakce PO→Sn. Meziatomové vzdálenosti O1–Sn1 jsou totiž srovnatelné s hodnotami nalezenými v analogických komplexech  $[(L^{1-2})SnCl]^+[SnCl_3]^-$  (2,224(4)–2,230(2),<sup>(69)</sup> nebo  $[\{Fe(\eta^5-Cp)(\eta^5-C_5H_3-1,2-(iPrO)_2P=O)_2\}_2SnCl]^+[SnCl_3]^-$  (2,263(2)–2,603(2) Å).<sup>(75a)</sup> Nalezené hodnoty jsou menší než hodnoty nalezené ve sloučenině  $[cryptand[2.2.2]SnCl]^+[SnCl_3]^-$  (2,745(6)–3,076(6) Å).<sup>(75b)</sup> Meziatomové vzdálenosti N1–Sn1 (2,351(2)–2,420(2) Å) jsou kratší než vzdálenosti N2–Sn1 (2,459(2)–2,574(2) Å) a prokazují silnější interakci N(py)→Sn oproti interakci N(im)→Sn. Hodnoty také odpovídají vzdálenostem N–Sn nalezených v  $[\kappa^3N-(DIMPY)SnCl]^+$  kationtech, kde se vzdálenosti N(py)–Sn pohybují v rozmezí 2,267–2,314 Å, zatímco vzdálenosti N(im)–Sn jsou v rozmezí 2,3839–2,516 Å.<sup>(73,74,76)</sup>

IČ spektroskopie sloučenin **1** – **4** (měření v tuhé fázi na ATR nástavci) prokázala přítomnost P=O vibrace v rozmezí  $\nu = 1068 - 1151 \text{ cm}^{-1}$ . Tyto hodnoty jsou posunuty oproti výchozím ligandům **L**<sup>3-6</sup> (rozmezí  $\nu = 1201 - 1232 \text{ cm}^{-1}$ ) a dokazují zapojení této skupiny do PO→Sn koordinace v kationech  $[(\text{L}^{3-6})\text{SnCl}]^+$ .

Z výše uvedených výsledků je zřejmé, že se ligandy **L**<sup>3-6</sup> chovají obdobně jako příbuzné ligandy **L**<sup>1-2</sup> nebo ligandy typu DIMPY <sup>(69,73)</sup> a opět reagují s SnCl<sub>2</sub> za vzniku iontových komplexů  $[(\text{L}^{3-6})\text{SnCl}]^+ [\text{SnCl}_3]^-$ . Zavedení různých skupin R<sup>1</sup> (R<sup>1</sup> = H, Me) na C=N skupinu, či skupin R<sup>2</sup> a R<sup>3</sup> (R<sup>2,3</sup> = Ph, EtO) na skupinu R<sub>2</sub>PO nemá podstatný vliv na struktury výsledných sloučenin. Ligandy **L**<sup>3-6</sup> se koordinují k centrálnímu atomu cínu  $\kappa^3\text{-}N,N,\text{PO}$ -způsobem pomocí atomů dusíku a kyslíku.

Dále byly také provedeny pokusy o přípravu cínatých dikationtů stabilizovaných pomocí ligandů **L**<sup>3-6</sup>. Ekvimolární reakce ligandů **L**<sup>3-6</sup> s Sn(OTf)<sub>2</sub> poskytly izolovatelné cínaté dikationty pouze v případě ligandů **L**<sup>4</sup> a **L**<sup>5</sup>, přičemž byly izolovány odpovídající aqua- komplexy  $[(\text{L}^4)\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})][\text{OTf}]_2$  (**5**) a  $[(\text{L}^5)\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})][\text{OTf}]_2$  (**6**) ve formě žlutých pevných látek (Schéma 25).

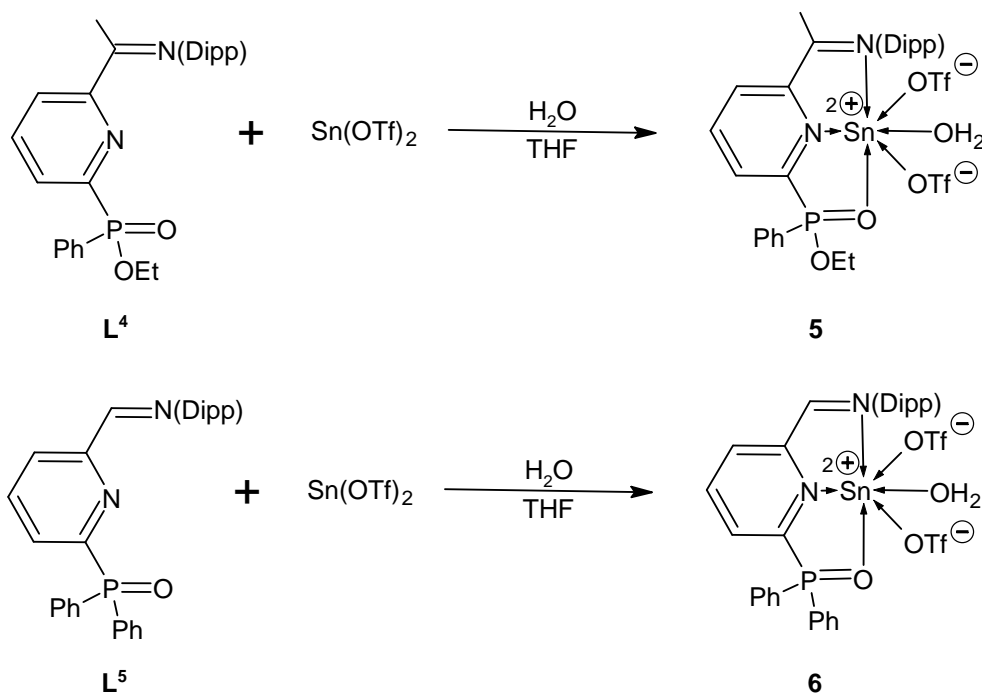


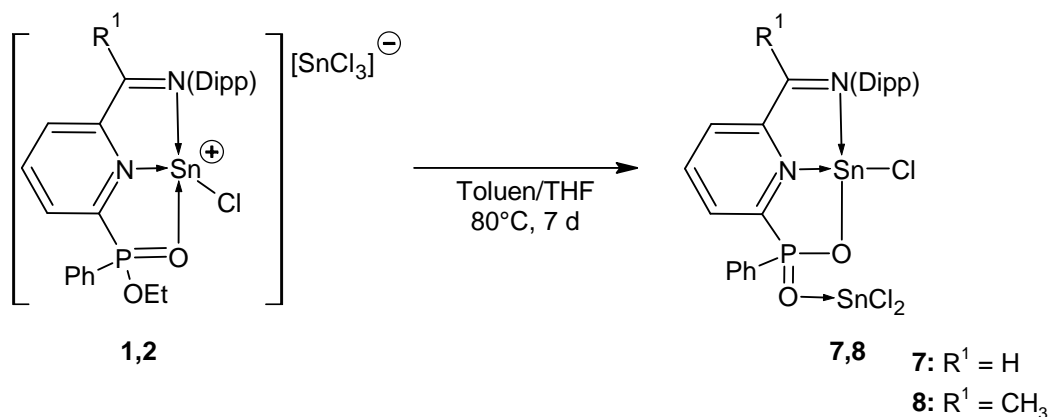
Schéma 25: Rovnice přípravy cínatých dikationtů  $[(\text{L}^4)\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})][\text{OTf}]_2$  (**5**) a  $[(\text{L}^5)\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})][\text{OTf}]_2$  (**6**).

Sloučeniny **5** a **6** jsou rozpustné v polárních organických rozpouštědlech (např. THF nebo CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), ale jsou téměř nerozpustné v toluenu a hexanu. Všechny sloučeniny byly charakterizovány pomocí NMR spektroskopie. Ve <sup>119</sup>Sn{<sup>1</sup>H} NMR spektrech sloučenin **5** a **6** byly nalezeny signály s hodnotou chemického posunu  $\delta$  -859,9 ppm (**5**) a -918,2 ppm (**6**), které jsou posunuty k vyššímu poli ve srovnání se signály v analogických sloučeninách [(L<sup>1</sup>)Sn(H<sub>2</sub>O)][OTf]<sub>2</sub> ( $\delta$  -658 ppm),<sup>(69)</sup> [{1,2-(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N-2-C(CH<sub>3</sub>)=N)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>}Sn][OTf]<sub>2</sub> ( $\delta$  -637 ppm), [{1,2-(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N-2-C(CH<sub>3</sub>)=N)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>}Sn][OTf]<sub>2</sub> ( $\delta$  -596 ppm).<sup>(77)</sup> Přítomnost OTf aniontů v obou sloučeninách byla potvrzena pomocí <sup>19</sup>F{<sup>1</sup>H} NMR spektroskopie, kde byly nalezeny signály s hodnotou chemického posunu  $\delta$  -79,3 ppm (**5**) a -79,1 ppm (**6**). IČ spektra obou sloučenin mimo jiné obsahují také široké absorpční pásy s hodnotou  $\nu$  = 2960 cm<sup>-1</sup> (**5**) a 2963 cm<sup>-1</sup> (**6**), které prokazují přítomnost koordinované molekuly vody.<sup>(69)</sup>

### 5.2.1. Stabilita připravených $\kappa^3$ -N,N,PO-chelatovaných Sn kationtů

Stabilita připravených nových sloučenin **1** - **6** v roztoku byla monitorována pomocí <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR spektroskopie. Bylo zjištěno, že stabilita komplexů je výrazně závislá na typu ligandu L<sup>3-6</sup> i typu aniontu. V případě komplexů [(L<sup>4</sup>)Sn(H<sub>2</sub>O)][OTf]<sub>2</sub> (**5**) a [(L<sup>5</sup>)Sn(H<sub>2</sub>O)][OTf]<sub>2</sub> (**6**), kde aniontová část je zastoupena skupinou OTf, nebyly detekovány žádné nové signály. Totéž lze konstatovat v případě sloučenin [(L<sup>5</sup>)SnCl]<sup>+</sup>[SnCl<sub>3</sub>]<sup>-</sup> (**3**) a [(L<sup>6</sup>)SnCl]<sup>+</sup>[SnCl<sub>3</sub>]<sup>-</sup> (**4**), tedy sloučenin obsahujících (Ph)<sub>2</sub>PO skupinu a [SnCl<sub>3</sub>]<sup>-</sup> aniont. Sloučeniny tedy vykazují velmi stabilní charakter.

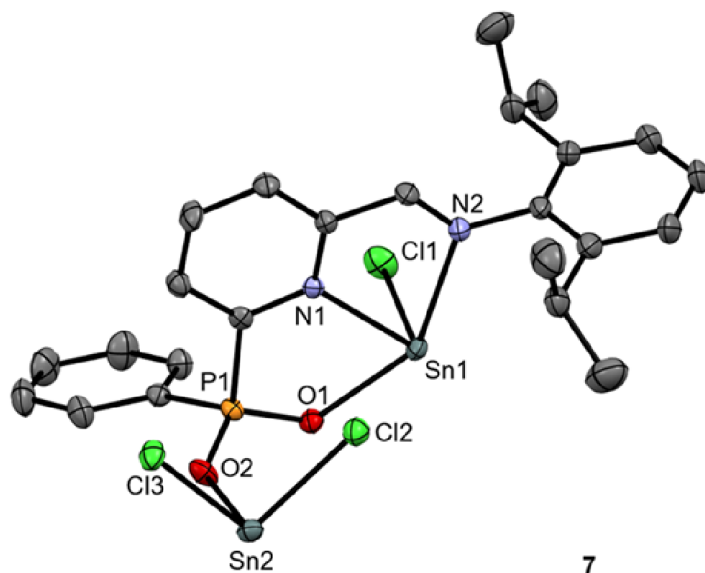
Na druhou stranu, v případě komplexů [(L<sup>3</sup>)SnCl]<sup>+</sup>[SnCl<sub>3</sub>]<sup>-</sup> (**1**) a [(L<sup>4</sup>)SnCl]<sup>+</sup>[SnCl<sub>3</sub>]<sup>-</sup> (**2**), tj. sloučenin obsahujících (Ph)(EtO)PO skupinu, byly detekovány nové signály s hodnotou chemického posunu  $\delta$  25,6 ppm a 23,7 ppm. Z těchto měření vyplývá nestabilita komplexů **1** a **2**, u kterých existuje kombinace ligandu s (Ph)(EtO)PO fragmentem spolu s aniontem [SnCl<sub>3</sub>]<sup>-</sup>. Kvantitativní přeměna komplexů **1** a **2** byla pozorována po zahřívání jejich toluen : THF roztoků po dobu 7 dní. Po zpracování byly izolovány nové sloučeniny **7** a **8** ve formě oranžových pevných látek (Schéma 26).



*Schéma 26: Vznik sloučenin 7 a 8.*

Připravené sloučeniny **7** a **8** byly charakterizovány pomocí NMR, IČ spektroskopie a struktura potvrzena pomocí rentgenové difrakční analýzy (**7**). V <sup>1</sup>H NMR spektrech sloučenin **7** a **8** byla zaznamenána absence signálů pro skupinu EtO. V <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR spektrech sloučenin **7** a **8** byl nalezen signál s hodnotou chemického posunu δ 25,6 ppm (**7**) nebo 23,7 ppm (**8**). Tyto signály jsou výrazně posunuty k vyššímu poli ve srovnání s komplexy **1** (δ 36,2 ppm) a **2** (δ 36,1 ppm). V <sup>119</sup>Sn{<sup>1</sup>H} NMR spektrech pro obě sloučeniny byly pozorovány dva signály s chemickými posuny δ -215,8 a -497,4 ppm (**7**), -212,6 a -497,8 ppm (**8**). Zatímco signály posunuté k nižšímu poli jsou srovnatelné s hodnotou chemického posunu nalezenou pro SnCl<sub>2</sub>·THF (δ -236 ppm),<sup>(78)</sup> signály posunuté k vyššímu poli jsou podobné cínatým komplexním kationtům [(L<sup>3-6</sup>)SnCl]<sup>+</sup> (δ -510,3 až -469,0 ppm). Naměřená data tedy indikují odštěpení Et skupiny z původních sloučenin **1** a **2** a přítomnost dvou různých Sn center. Domníváme se, že v důsledku interakce [SnCl<sub>3</sub>]<sup>-</sup> aniontu s Ph(EtO)PO fragmentem dochází k eliminaci EtCl, přičemž zbývající molekula SnCl<sub>2</sub> je dále koordinována pomocí PO→Sn interakce (posuny δ -215,8 (**7**), -212,6 (**8**)). Anion [SnCl<sub>3</sub>]<sup>-</sup> tedy vystupuje jako zdroj chloridového atomu, působí jako nukleofil pro následnou eliminaci EtCl. Z tohoto důvodu je kombinace aniontu [SnCl<sub>3</sub>]<sup>-</sup> s přítomnou (RO)P skupinou důležitým faktorem pro nestabilní charakter připravených Sn(II) iontů.

Molekulová struktura komplexu **7** je zobrazena na Obrázku 20.



Obrázek 20: ORTEP reprezentace molekulové struktury sloučeniny **7**.

Atom cínu Sn1 je čtyř-koordinovaný dvěma atomy dusíku N1 a N2, kyslíku O1 a chloru Cl1. Meziatomová vzdálenost N1-Sn1 (2,362(2) Å) je menší než N2-Sn1 (2,519(2) Å), což indikuje, že pyridinový dusík N1 je vázán silnější N→Sn koordinační vazbou, ve srovnání s iminovým dusíkem N2. Meziatomová vzdálenost O1-Sn1 (2,230(2) Å) je srovnatelná s výchozí sloučeninou **1** (2,277(8) Å). Tato hodnota je delší než součet kovalentních poloměrů obou atomů O,Sn ( $\Sigma_{\text{kov,SB}}(\text{O,Sn}) = 2,05 \text{ Å}$ )<sup>(79)</sup> a definuje tak existenci silné O→Sn koordinační vazby v **7**. Naopak, meziatomová vzdálenost O2-Sn2 (2,1439(17) Å) je blízká hodnotě  $\Sigma_{\text{kov,SB}}(\text{O,Sn}) = 2,05 \text{ Å}$  a srovnatelná s hodnotami nalezenými v cínatých aryloxidech (2,107-2,124 Å).<sup>(78)</sup> Tato data tak naznačují přítomnost kovalentní vazby O-Sn a existenci  $\{\text{OSnCl}_2\}^-$  fragmentu. Vzdálenost P1-O1 (1,507(2) Å) je opět srovnatelná s hodnotou nalezenou ve výchozí sloučenině **1** (1,496(8) Å), nicméně vzdálenost P1-O2 (1,515(2) Å) je kratší ve srovnání s hodnotou nalezenou v **1** (1,570(1) Å).

Na základě výše popsané charakterizace lze vazebnou situaci ve sloučeninách **7** a **8** vysvětlit několika způsoby. První možné vysvětlení vychází z údajů <sup>119</sup>Sn NMR spektroskopie, které indikují téměř stejnou hodnotu chemického posunu pro fragment  $[(\text{L}^{3-6})\text{SnCl}]^+$  ve srovnání s hodnotou chemického posunu pro komplexní kation ve sloučeninách **1** a **2**. Proto komplexy **7** a **8** mohou být označené za zwitterionické sloučeniny obsahující fragment  $[\text{Sn-Cl}]^+$  (Schéma 27A).

Kladný náboj v tomto případě je vykompenzován nově vznikajícím aniontem  $[\text{O}-\text{SnCl}_2]^-$ . Záporný náboj je delokalizován přes fragment  $[\text{O}-\text{P}-\text{O}-\text{SnCl}_2]^-$ , což je indikováno téměř stejnými meziatomovými vzdálenostmi P1-O1 a P1-O2.

Alternativním vysvětlením pro vazebnou situaci ve sloučeninách **7** a **8** je přítomnost jednoduchých vazeb Sn-O a Sn-Cl a interakce  $\text{P}=\text{O} \rightarrow \text{SnCl}_2$  (Schéma 27B). Vznik vazby Sn-O vede k uzavření pětičlenného kruhu, jehož nejbližší analoga v literatuře jsou benzoxafosfastanoly.<sup>(80)</sup> Toto vysvětlení je podporováno hodnotou chemického posunu zaznamenanou v  $^{119}\text{Sn}$  NMR pro fragment  $\text{P}=\text{O} \rightarrow \text{SnCl}_2$  ( $\delta = -215,8$  ppm (**7**) a  $\delta = -212,6$  ppm (**8**)), která je srovnatelná s nalezenou hodnotou chemického posunu v  $\text{SnCl}_2 \cdot \text{THF}$  ( $\delta = -236$  ppm).<sup>(79)</sup>

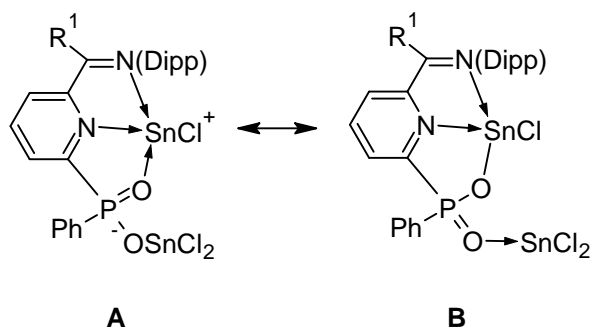


Schéma 27: Mezomerní formy A (zwitterionické vysvětlení) a B (vysvětlení přes jednoduché vazby) sloučenin **7** a **8**.

### 5.3. Reaktivita nesymetrického N,N,PO-chelatujícího ligandu $\text{L}^2$ s chloridy nepřechodných prvků

Vzhledem k faktu, že nebyl pozorován výrazný rozdíl v reaktivitě  $\text{SnCl}_2$  s ligandy  $\text{L}^{3-6}$  ve srovnání s ligandy  $\text{L}^{1,2}$ , bylo další zkoumání reaktivity těchto N,N,PO-chelatujících ligandů, z praktických důvodů jako rozpustnost, snadnost přípravy, výtěžky reakcí, omezeno na ligand  $\text{L}^2$ , který byl syntetizován a charakterizován dle postupu navrženém v diplomové práci Ing. Sykové.<sup>(69)</sup>

Reaktivita ligandu  $\text{L}^2$  byla zaměřena na reakce s vybranými Lewisovými kyselinami nepřechodných prvků, jmenovitě  $\text{GeCl}_2 \cdot \text{dioxan}$ ,  $\text{Ph}_3\text{SnCl}$ ,  $\text{Ph}_2\text{SnCl}_2$ ,  $\text{SeCl}_4$  a  $\text{TeCl}_4$ . Reakcí ligandu  $\text{L}^2$  s  $\text{GeCl}_2 \cdot \text{dioxan}$  vzniká komplex  $[(\text{L}^2)\text{GeCl}][\text{GeCl}_3]$  (**9**) (Schéma 28). Data z charakterizace sloučeniny **9** byla v souladu s literaturou.<sup>(69)</sup>

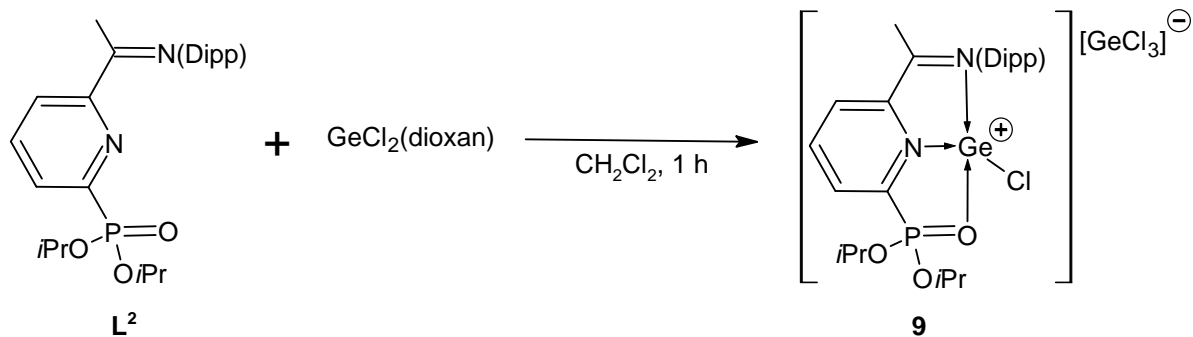


Schéma 28: Rovnice přípravy germanátého komplexu **9**.

$^{31}\text{P}\{\text{H}\}$  NMR spektrum sloučeniny **9** odhalilo přítomnost signálu s hodnotou chemického posunu ( $\delta$  14,3 ppm) blízkou příbuznému organocínatému komplexu  $[(\text{L}^2)\text{SnCl}]^+[\text{SnCl}_3]^-$ , ale posunutá směrem k nižšímu poli oproti výchozímu ligandu  $\text{L}^2$  kvůli interakci  $\text{P}=\text{O} \rightarrow \text{Ge}$ . N,N,PO typ koordinace byl dále potvrzen pomocí rentgenové difrakční analýzy na monokrystalovém materiálu. Detailní charakterizace pomocí NMR a IČ spektroskopie a rentgen strukturní analýzy je popsána v diplomové práci Ing. Sykové.<sup>(69)</sup> V případě reakcí ligandu  $\text{L}^2$  s  $\text{ECl}_2$  ( $\text{E} = \text{Sn}, \text{Ge}$ ) tedy platí, že dochází ke vzniku iontových komplexů typu  $[(\text{L}^2)\text{ECl}]^+[\text{ECl}_3]^-$ , a ligand  $\text{L}^2$  se chová jako  $\kappa^3$ -N,N,PO-chelatující ligand.

Naopak, reakcí ligandu  $\text{L}^2$  s  $\text{Ph}_3\text{SnCl}$  nebo  $\text{Ph}_2\text{SnCl}_2$  vznikly neutrální komplexy  $[(\text{L}^2)\text{SnPh}_3\text{Cl}]$  (**10**) a  $[(\text{L}^2)\text{SnPh}_2\text{Cl}_2]$  (**11**) (Schéma 29).

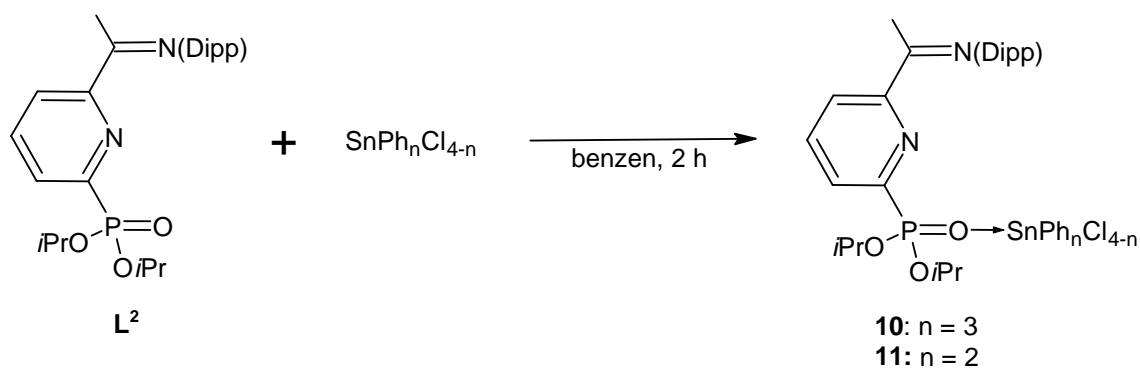


Schéma 29: Rovnice přípravy cínitých komplexů typu  $\text{SnPh}_n\text{Cl}_{4-n}$  (**10**:  $n = 3$ ; **11**:  $n = 2$ ).

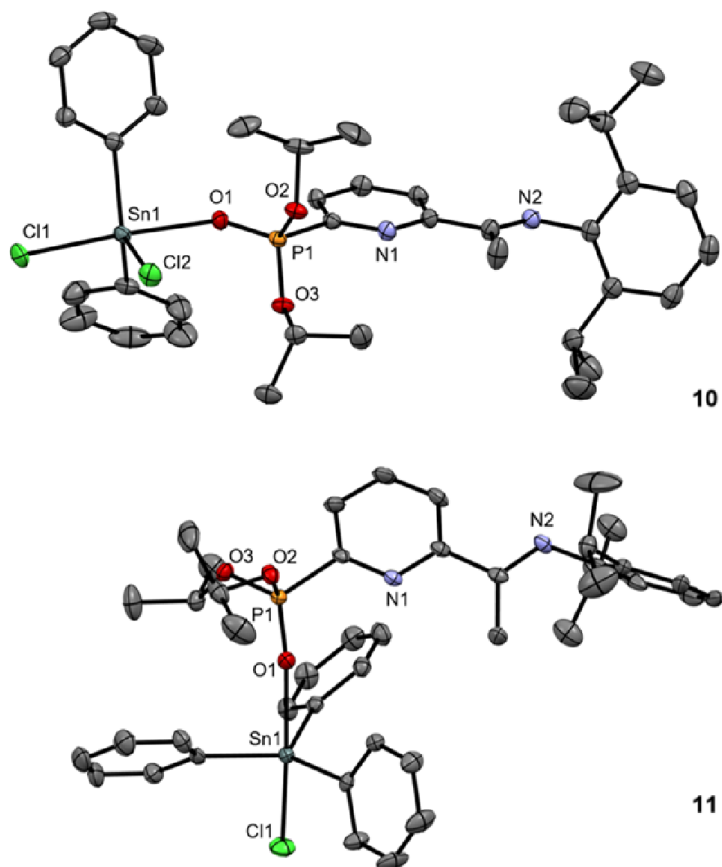
Připravené sloučeniny **10** a **11** byly charakterizovány pomocí NMR, IČ spektroskopie a struktura potvrzena pomocí rentgenové difrakční analýzy. V  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$  NMR spektrech byly nalezeny signály

s hodnotou chemického posunu  $\delta$  7,6 ppm (**10**) a 5,3 ppm (**11**), což jsou hodnoty blízké výchozímu ligandu  $L^2$  ( $\delta$  7,2 ppm). Ve srovnání s komplexy  $[(L^2)SnCl]^+[SnCl_3]^-$  ( $\delta$  16,4 ppm) a  $[(L^2)GeCl]^+[GeCl_3]^-$  (**9**,  $\delta$  14,3 ppm), jsou však tyto hodnoty posunuty k vyššímu poli.<sup>(91)</sup> Tato data nasvědčují tomu, že dochází pouze k slabé interakci  $(iPrO)_2P=O$  skupiny ligandu  $L^2$  a nedochází tak k výraznému odstínění na atomu P. V  $^{119}Sn\{^1H\}$  NMR spektrech byly nalezeny signály s hodnotou chemického posunu  $\delta$  -58,9 ppm (**10**) a -187,7 ppm (**11**). Hodnota chemického posunu sloučeniny **10** je srovnatelná s hodnotou nalezenou pro výchozí  $SnPh_3Cl$  ( $\delta$  -44,7 ppm),<sup>(81)</sup> a je naopak značně odlišná ve srovnání s hodnotami nalezenými pro jednoduché komplexy  $[(py)SnPh_3Cl]$  ( $\delta$  -203,5 ppm) nebo  $[(DMSO)SnPh_3Cl]$  ( $\delta$  -226,8 ppm),<sup>(81)</sup> obsahující intermolekulární  $Y \rightarrow Sn$  ( $Y = O, N$ ) interakci. Hodnota chemického posunu sloučeniny **11** ( $\delta$  -187,7 ppm) je naopak posunuta k vyšším polím ve srovnání s výchozí sloučeninou  $SnPh_2Cl_2$  ( $\delta$  -33 ppm v  $CDCl_3$ ),<sup>(82)</sup> a je srovnatelná s hodnotami nalezenými v analogických organocínitých komplexech obsahujících pěti-koordinovaný atom cínu, např.  $[(Bu_3P=O)SnPh_2Cl_2]$  ( $\delta$  -276 ppm) nebo  $[(nC_8H_{17})_3P=O)SnPh_2Cl_2]$  ( $\delta$  -252 ppm).<sup>(82)</sup> I tato data tedy naznačují zapojení ligandu  $L^2$  do interakce s výchozími sloučeninami  $Ph_3SnCl$  nebo  $Ph_2SnCl_2$ . Toto bylo potvrzeno pomocí rentgenové difrakční analýzy, která jednoznačně prokázala existenci neutrálních komplexů  $[(L^2)SnPh_3Cl]$  (**10**) a  $[(L^2)SnPh_2Cl_2]$  (**11**) s  $\kappa^1$ -O-koordinací ligandu  $L^2$ . Monokrystaly sloučenin **10** a **11** vhodné pro rentgenstrukturní analýzu byly získány z nasyceného roztoku toluenu/hexan v poměru 1:1 při teplotě -20 °C. Vybraná krystalografická data sloučenin **10** a **11** jsou shrnuta v Tabulce 5.

Meziatomové vzdálenosti (Å) a úhly (°)	<b>10</b>	<b>11</b>
Cl1–Sn1	2.4645(8)	2.4510(6)
Cl2–Sn1	-	2.3690(6)
O1–Sn1	2.447(2)	2.2814(14)
P1–O1	1.475(2)	1.4904(15)
Cl1–Sn1–O1	175.84(5)	173.21(4)
Cl2–Sn1–O1	-	83.15(4)
Cl1–Sn1–Cl2	-	90.08(2)
O1–Sn1–P1	156.72(13)	142.76(9)

Tabulka 5: Vybrané meziatomové vzdálenosti (Å) a úhly (°) pro komplexy **10** a **11**.

Atom cínu Sn1 je pěti koordinovaný s tvarem deformované trigonální bipyramidy (nalezené hodnoty  $\tau = 0,91$  pro **10** a  $0,80$  pro **11**). Bylo potvrzeno že ligand  $L^2$  je koordinován k atomu cínu pomocí O→Sn intermolekulární interakce, jak dokazují nalezené vzdálenosti O1–Sn1 2,447(2) Å (**10**) a 2,2814(14) Å (**11**). Atomy dusíku N1 a N2 jsou mimo koordinační sféru Sn1, což definuje  $\kappa^1$ -O-koordinační motiv ligandu  $L^2$  v těchto komplexech. Molekulové struktury sloučenin **10** a **11** jsou znázorněny na Obrázku 21.



Obrázek 21: ORTEP reprezentace molekulových struktur sloučenin **10** a **11**.

Z výše uvedených výsledků je zřejmé, že ligand  $L^2$  se při reakci s  $Ph_3SnCl$  nebo  $Ph_2SnCl_2$  chová jako  $\kappa^1$ -O-chelataující ligand, čímž se tedy výrazně liší předchozím chování, kdy v iontových sloučeninách zaujímal  $\kappa^3$ - $N,N,PO$ -chelataující motiv.

Dále byla také testována reakce ligandu  $L^2$  s halogenidy těžších prvků 15. a 16. skupiny. Zatímco reakce  $L^2$  s  $BiCl_3$  a  $SbCl_3$  neposkytly izolovatelné produkty, reakce  $L^2$  s  $SeCl_4$  a  $TeCl_4$  proběhla jako aktivace  $CH$  vazby methylové skupiny  $(CH_3)C=N$ . Obě reakce byly nejprve monitorovány pomocí  $^{31}P\{^1H\}$  NMR spektroskopie a v reakční směsi byly nalezeny nové signály

s hodnotou  $\delta$  4,7 ppm (pro  $\text{SeCl}_4$ ) a  $\delta$  5,0 ppm (pro  $\text{TeCl}_4$ ). Z těchto reakcí byly následně izolovány nové sloučeniny **12** a **13**, které obsahují nové vazby  $\text{CH}=\text{SeCl}_2$  (**12**, Schéma 30A) a  $\text{CH}_2-\text{TeCl}_3$  (**13**, Schéma 30B).

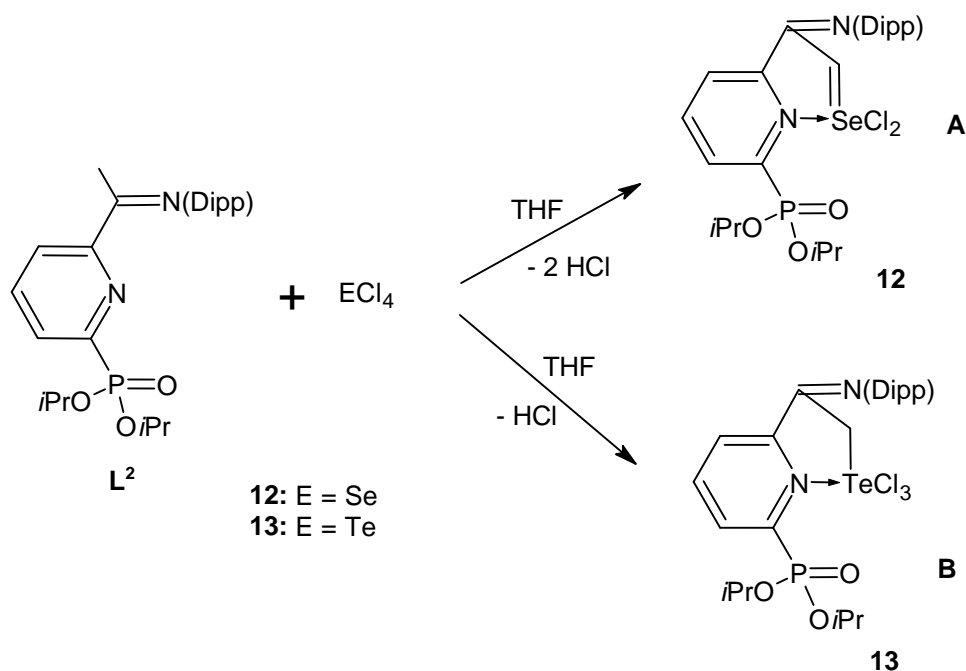
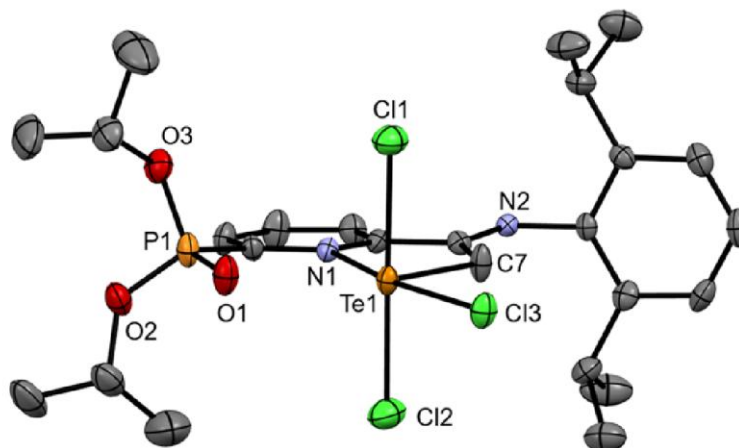


Schéma 30: Rovnice přípravy komplexů 16. skupiny **12** a **13**.

Sloučeniny **12** a **13** byly nejprve charakterizovány pomocí NMR spektroskopie. V  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR spektrech byly nalezeny signály s hodnotou chemického posunu  $\delta$  4,7 ppm (**12**) a  $\delta$  5,0 ppm (**13**). Tyto hodnoty jsou posunuty k vyššímu poli ve srovnání hodnotami chemických posunů nalezenými v  $\kappa^3$ -*N,N*,*PO*-chelatovaných komplexech  $[(\text{L}^2)\text{SnCl}]^+[\text{SnCl}_3]^-$  ( $\delta$  16,4 ppm) a  $[(\text{L}^2)\text{GeCl}]^+[\text{GeCl}_3]^-$  (**9**,  $\delta$  14,3 ppm) a spíše se podobají hodnotám nalezených v  $\kappa^1$ -*O*-koordinovaných sloučeninách  $[(\text{L}^2)\text{SnPh}_3\text{Cl}]$  (**10**,  $\delta$  7,6 ppm) a  $[(\text{L}^2)\text{SnPh}_2\text{Cl}_2]$  (**11**,  $\delta$  5,3 ppm). Nicméně  $^1\text{H}$  NMR spektroskopie sloučenin **12** a **13** odhalila absenci signálu methylové  $(\text{CH}_3)\text{C}=\text{N}$  skupiny (typicky  $\delta \sim 2,3$  ppm). Ve spektru sloučeniny **12** byl pozorován nový signál s hodnotou chemického posunu  $\delta$  6,08 ppm, který měl integrální intenzitu 1. Hodnota chemického posunu a integrální intenzity tak odpovídá přítomnosti methinové skupiny  $(=\text{CH})\text{C}=\text{N}$  ve sloučenině **12**. Naproti tomu, ve spektru sloučeniny **13** byl nalezen nový signál s hodnotou chemického posunu  $\delta$  4,22 ppm, který měl integrální intenzitu 2. V tomto případě tak  $^1\text{H}$  NMR spektrum definuje přítomnost methandiylové skupiny  $(-\text{CH}_2)\text{C}=\text{N}$  ve sloučenině **13**. Tato zjištění byla dále potvrzena pomocí  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR spektroskopie obou sloučenin. V  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR spektru sloučeniny **12** byl

pozorován signál s hodnotou chemického posunu  $\delta$  62,4 ppm pro skupinu (=CH)C=N s interakční konstantou  $^1J(^{77}\text{Se}, ^{13}\text{C}) = 138,1\text{Hz}$ . V  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HSQC experimentu byl pak nalezen cross-peak tohoto signálu s  $^1\text{H}$  NMR signálem s  $\delta$  6,08 ppm, prokazující existenci (=CH)C=N fragmentu. Díky přítomné interakční konstantě  $^1J(^{77}\text{Se}, ^{13}\text{C})$  se lze domnívat, že ve sloučenině **12** je atom Se přímo vázán na tento (=CH)C=N fragment a definuje tak (Se=CH)C=N motiv. Podobně  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR spektrum sloučeniny **13** ukázalo signál s hodnotou chemického posunu  $\delta$  58,9 ppm pro skupinu (-CH<sub>2</sub>)C=N s interakční konstantou  $^1J(^{125}\text{Te}, ^{13}\text{C}) = 117,4\text{ Hz}$ . V  $^1\text{H}$  -  $^{13}\text{C}$  HSQC experimentu byl nalezen cross-peak tohoto signálu s  $^1\text{H}$  NMR signálem s  $\delta$  4,22 ppm, prokazující existenci (-CH<sub>2</sub>)C=N fragmentu. Díky přítomné interakční konstantě  $^1J(^{125}\text{Te}, ^{13}\text{C})$  se lze domnívat, že ve sloučenině **13** je atom Te přímo vázán na tento (-CH<sub>2</sub>)C=N fragment a definuje tak (Te-CH<sub>2</sub>)C=N motiv. Existence CH (pro **12**) resp. CH<sub>2</sub> (pro **13**) skupin byla také prokázána pomocí  $^{13}\text{C}$  APT spekter těchto sloučenin. V  $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$  NMR spektru sloučeniny **12** byl pozorován signál s hodnotou chemického posunu  $\delta$  1029,7 ppm, zatímco v  $^{125}\text{Te}\{^1\text{H}\}$  NMR spektru sloučeniny **13** byl nalezen signál s hodnotou chemického posunu  $\delta$  1329,6 ppm. Tato hodnota je srovnatelná s hodnotami nalezenými v literatuře pro N→Te koordinované organotelluričité sloučeniny [Dipp-(CH<sub>2</sub>-TeCl<sub>3</sub>)DIMPY] ( $\delta = 1314,7\text{ ppm}$ ) a Ph<sub>2</sub>P(NSiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>TeCl<sub>3</sub> ( $\delta = 1317,3\text{ ppm}$ ).<sup>(10,68)</sup> Data tedy ukazují, že obě reakce proběhly jako aktivace CH vazby methylové skupiny (CH<sub>3</sub>)C=N, kdy vedle eliminace molekuly HCl byly izolovány sloučeniny **12** a **13**, které obsahují nové vazby Cl<sub>2</sub>Se=CH(C=N) (**12**, Schéma 30A) a Cl<sub>3</sub>Te-CH<sub>2</sub>(C=N) (**13**, Schéma 30B).

V případě sloučeniny **12** byla identita sloučeniny potvrzena pomocí MS-MALDI TOF, kde signál  $m/z = 557,12$  v MS<sup>+</sup> odpovídá fragmentu sloučeniny [**12**-Cl]<sup>+</sup>. Struktura sloučeniny **13** byla potvrzena pomocí rentgenové difrakční analýzy. Molekulová struktura je zobrazena na Obrázku 22.



13

Obrázek 22: ORTEP reprezentace molekulové struktury sloučeniny **13**. Vybrané strukturní parametry: vazebné vzdálenosti (Å) a vazebné úhly (°): N1–Te1 2,371(3), O1–Te1 2,862(1), C7–Te1 2,110(3); N1–Te1–Cl1 85,65(10), N2–Te1–C7 77,21(12), C7–Te1–Cl1 86,53(16), C6–Te1–C7 114,4(5).

Molekulová struktura odhalila přítomnost neutrálního sloučeniny **13** a potvrdila existenci nové kovalentní vazby C–Te s hodnotou meziatomové vzdáleností C7–Te1 = 2,110(3) Å, která je srovnatelná se součtem kovalentních poloměrů těchto atomů ( $\Sigma_{\text{cov}}\text{C,Te} = 2,11 \text{ Å}$ ).<sup>(79)</sup> Hodnota meziatomové vzdálenost C7–C6 (1,512(5) Å) odpovídá jednoduché kovalentní vazbě C–C ( $\Sigma_{\text{cov}}\text{C,C} = 1,50 \text{ Å}$ )<sup>(79)</sup> a spolu s hodnotou vazebného úhlu Te1–C7–C6 (114,4(5)°) potvrzuje přítomnost  $sp^3$  hybridizace na atomu C7. Ligand **L**<sup>2</sup> je pak k atomu Te1 dále koordinován pomocí pyridinového dusíku, kdy meziatomová vzdálenost N1–Te1 (2,371(3) Å) definuje přítomnost silné N→Te koordinace ( $\Sigma_{\text{cov}}\text{N,Te} = 2,02 \text{ Å}$ ).<sup>(79)</sup> Meziatomové vzdálenosti O1–Te1 (2,862(1) Å) a N2–Te1 (4,292(1) Å) pak ukazují absenci dalších koordinačních vazeb na centrální atom Te1. Atom Te1 je tedy pěti koordinovaný a tvar jeho koordinačního okolí lze popsat jako deformovanou trigonální bipyramidu ( $\tau = 0,91$ ). Nicméně je zřejmé, že ligand **L**<sup>2</sup> má ve sloučenině  $\kappa^2\text{-C,N}$ -koordinační motiv.

Výsledkem těchto studií je tedy zjištění, že ligand **L**<sup>2</sup> je s různými halogenidy nepřechodných prvků schopen poskytnout komplexy s různými koordinačními motivy. V případě iontových komplexů  $[(\text{L}^2)\text{SnCl}]^+[\text{SnCl}_3]^-$  a  $[(\text{L}^2)\text{GeCl}]^+[\text{GeCl}_3]^-$  (**9**) jsou do koordinace zapojeny všechny donorové atomy ligandu **L**<sup>2</sup> s výslednou  $\kappa^3\text{-N,N,PO}$ -koordinací, v některých případech se

do koordinace zapojil pouze atom kyslíku ligandu  $L^2$  s výslednou  $\kappa^1$ -*O*-koordinací (sloučeniny **10** a **11**) a nakonec byla prokázána také  $\kappa^2$ -*C,N*-koordinace ligandu  $L^2$  ve sloučeninách **12** a **13**.

Zásadním faktorem, který ovlivňuje konečný produkt v těchto komplexech může být Lewisova kyselost výchozích halogenidů  $EX_n$ . Síla Lewisové kyselosti byla stanovena pomocí Gutmann–Beckettovy metody. Tato metoda je založena na sledování chemického posunu v  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR spektru pro  $\text{Ph}_3\text{PO}$  ( $\delta$  23,5 ppm v THF) v přítomnosti Lewisovy kyseliny, kdy síla interakce  $\text{Ph}_3\text{PO} \rightarrow \text{EX}_n$  vede k odstínění atomu P, a tedy k posunu hodnot  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  signálu k nižším polím. Podle výsledků měření  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR spektroskopie, k nejsilnější interakci s  $\text{Ph}_3\text{PO}$  dochází v případě  $\text{GeCl}_2$  ( $\delta = 41,8$  ppm) a  $\text{SnCl}_2$  ( $\delta$  37,9 ppm), zatímco  $\text{Ph}_3\text{SnCl}$  je dle měření nejslabší Lewisovou kyselinou ze studované řady ( $\delta$  30,5 ppm). Tyto výsledky dobře korelují s typy komplexů, které tyto chloridy tvoří s ligandem  $L^2$ . Chloridy prvků 16. skupiny jsou, dle výsledků měření Gutmann–Beckettovy metody, silnými Lewisovými kyselinami (pro  $\text{TeCl}_4$   $\delta_{31\text{P}}$  37,2 ppm, pro  $\text{SeCl}_4$   $\delta_{31\text{P}}$  34,8 ppm) srovnatelnými se  $\text{SnCl}_2$ . S největší pravděpodobností pro tyto sloučeniny je dominantním faktorem určujícím odlišnou reaktivitu přítomnost  $\text{CH}_3$  skupiny na  $\alpha$ -uhlíku v  $L^2$ . Toto tvrzení podporují příklady analogických reakcí  $\text{TeX}_4$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}$ ) s *N,N*-chelatujícími ligandy obsahující  $\text{CH}_3$  skupiny na  $\alpha$ -uhlíku,<sup>(68)</sup> které také vykazují charakter *CH* aktivace jedné  $\text{CH}_3$  skupiny. Reakce ligandu  $L^2$  se  $\text{SeCl}_4$  je však poměrně unikátní. Jak již bylo zmíněno v teoretické části, byla studována pouze analogická reaktivita sloučenin  $\text{SeX}_2$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}$ ) se symetrickými *N,N,N*-chelatujícími DIMPY ligandy, kde byla opět pozorována aktivace jedné *CH* vazby  $\text{CH}_3$  skupiny, přičemž došlo k izolaci enamínového tautomeru s *NH* vazbou s  $\delta_{1\text{H}}$  4,5 ppm.<sup>(68)</sup> Žádné signály v této oblasti nebyly pozorovány v případě reakce ligandu  $L^2$  se  $\text{SeCl}_4$ . Pokusy zastavit nebo zpomalit eliminaci  $\text{HCl}$  v reakci ligandu  $L^2$  se  $\text{SeCl}_4$  za použití nízké teploty nebo pomocí báze nebyly úspěšné. Stejně neúspěšné byly pokusy o eliminaci další molekuly  $\text{HCl}$  reakcemi mezi různými bázemi a sloučeninou **13**.

#### 5.4. Reaktivita komplexu 9

Rozmanitost koordinačních motivů na ligandech  $L^{2-6}$  a přítomnost vazby E-Cl v připravených komplexech **1** - **13** nabízí možnost redukčních reakcí. Bohužel reakce všech připravených sloučenin **1** - **13** s redukčními činidly Na, K,  $\text{KC}_8$  nebo  $\text{Li}[\text{BEt}_3\text{H}]$  vedly k eliminaci nerozpustné sraženiny elementárního kovu a uvolnění volného ligandu do roztoku. Jediná úspěšná redukce byla pozorována při reakci sloučeniny  $[(L^2)\text{GeCl}]^+[\text{GeCl}_3]^-$  (**9**) s nadbytkem K v benzenu,

kde byla pozorována změna zabarvení roztoku ze žluté na intenzivně červenou již po 2 hodinách reakce. Po odpaření původního rozpouštědla, extrakci do hexanu a následné krystalizaci při teplotě  $-40^{\circ}\text{C}$ , došlo k izolaci červeného komplexu  $[(\text{L}^2)\text{Ge}]$  (**14**) (Schéma 31), který je extrémně citlivý vůči vlhkosti či vzduchu.

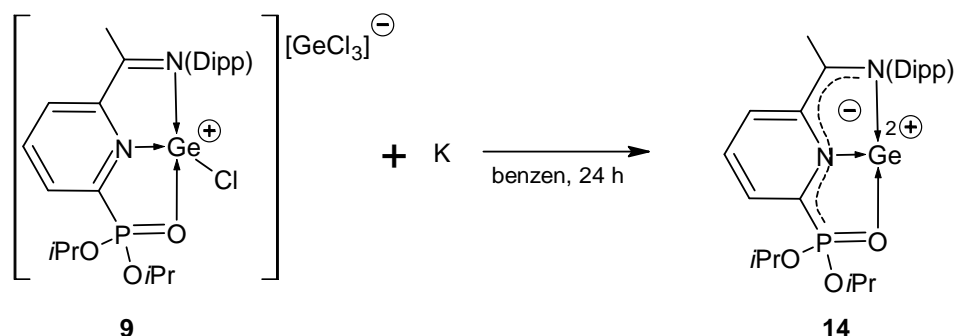
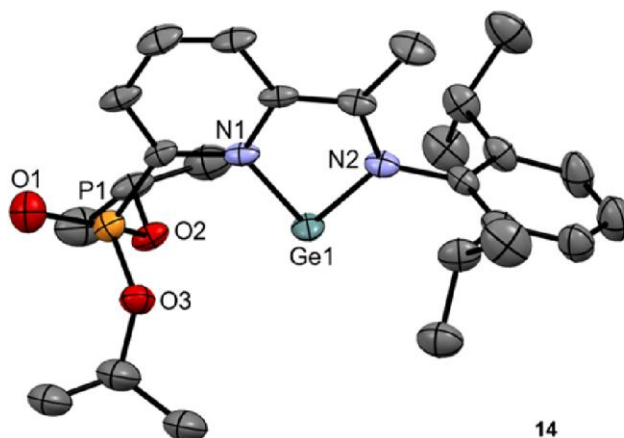


Schéma 31: Rovnice přípravy **14**.

Sloučenina **14** byla nejprve charakterizována pomocí NMR spektroskopie. V  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR spektru byl nalezen signál s hodnotou chemického posunu  $\delta$  11,1 ppm, který je posunut k vyššímu poli ve srovnání s výchozím komplexem **9** ( $\delta$  14,3 ppm). V  $^1\text{H}$  NMR spektru byl nalezen signál aromatického vodíku  $\text{ArH}$  s hodnotou chemického posunu  $\delta$  6,06 ppm, který naznačuje zvýšení elektronové hustoty na ligandu  $\text{L}^2$ .

Struktura sloučeniny **14** byla jednoznačně stanovena pomocí rentgenové strukturní analýzy. Molekulová struktura je zobrazena na Obrázku 23.



Obrázek 23: ORTEP reprezentace molekulové struktury sloučeniny **14**. Vybrané strukturní parametry: vazebné vzdálenosti (Å) a vazebné úhly ( $^{\circ}$ ):  $\text{N1-Ge1}$  1,903(7),  $\text{N2-Ge1}$  1,862(7),  $\text{O1-Ge1}$  4,906(8);  $\text{N1-M1-N2}$  81.8(3).

Molekulová struktura potvrdila absenci vazby Ge-Cl, která byla přítomna v původním kationtu  $[(L^2)GeCl]^+$ . Atom germania Ge1 je pouze dvou-koordinovaný a to pyridinovým dusíkem N1 a iminovým dusíkem N2. Hodnoty meziatomových vzdáleností N1–Ge1 (1,903(7) Å) a N2–Ge1 (1,862(7) Å) jsou kratší ve srovnání s hodnotami nalezenými ve výchozí sloučenině **9** (N1–Ge1 = 2,145(5) Å, N2–Ge1 = 2,258(5) Å)<sup>(69)</sup> a jsou srovnatelné s hodnotami nalezenými pro analogický komplex  $[\kappa^3\text{-DIMPY}\cdot\text{Ge}]$  (N1–Ge1 = 1,8988(18) Å, N2–Ge1 = 2,047(7) Å).<sup>(65)</sup> Vazebná vzdálenost O1–Ge1 (4,906(8) Å) naznačuje absenci P=O→Ge interakce, což definuje výslednou  $\kappa^2\text{-}N,N$ -koordinaci ligandu  $L^2$  ve sloučenině **14**.

Sloučeninu **14** lze popsat jako komplex s atomem Ge v oxidačním stavu +II, kdy struktura původně neutrálního ligandu  $L^2$  přijme dva elektrony, což vede ke vzniku aniontové formy  $(L^2)^{2-}$ . Tato schopnost neutrálních  $N,N$ -ligandů přijmout dva elektrony a vytvořit tak své dianiontové formy již byly popsány v teoretické části a je zřejmé, že se ligand  $L^2$  svým chováním výše diskutovaným ligandům podobá.

Komplex  $[(L^2)GeCl]^+ [GeCl_3]^-$  (**9**) je také vhodnou výchozí sloučeninou pro přípravu GeTe nanočástic. Bylo zjištěno, že sloučenina **9** podléhá substituční reakci s Ag(OTf) za vzniku iontového komplexu  $[(L^2)GeCl]^+ [OTf]^-$  (**15**) (Schéma 32).

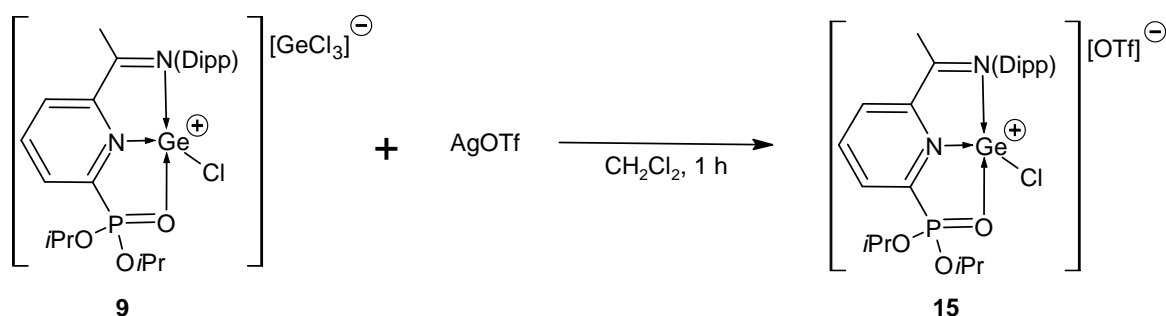


Schéma 32: Rovnice přípravy germanatého komplexu **15**.

Komplex **15** byl charakterizován pomocí NMR a IČ spektroskopie. V  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR byl nalezen signál s hodnotou chemického posunu  $\delta$  12,7 ppm, který je srovnatelný s hodnotou chemického posunu výchozího komplexu **9** ( $\delta$  14,3 ppm). V  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR spektru byl pozorován charakteristický kvartet  $\text{CF}_3$  skupiny s chemickým posunem  $\delta$  119,5 ppm a hodnotou interakční konstanty  $^1\text{J}(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C}) = 319,4$  Hz. IČ spektrum sloučeniny **15** mimo jiné obsahuje charakteristické vibrační pásy  $\text{OTf}^-$  aniontu, které jsou srovnatelné s těmi nalezenými v literatuře např. pro komplexy  $[\text{NH}_4][\text{OTf}]$  nebo  $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{OTf}]$  (Tabulka 6).<sup>(83)</sup>

Sloučenina / Charakteristické pásky [cm <sup>-1</sup> ]	[NH <sub>4</sub> ][OTf]	[Bu <sub>4</sub> N][OTf]	<b>15</b>
$\nu_{\text{as}}(\text{CF}_3)$	1260	1273	1285
$\nu_{\text{s}}(\text{CF}_3)$	1236	1222	1224
$\nu_{\text{as}}(\text{SO}_3)$	1181	1149	1161
$\nu_{\text{s}}(\text{SO}_3)$	1035	1032	1018

Tabulka 6: Srovnání nalezených v literatuře vybraných charakteristických pasů pro OTf s přítomnými v IČ spektru pro sloučeninu **15**.

Stabilita komplexu **15** byla opět studována v roztoku toluenu, kde ani po delší době v <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR spektru nebyl objeven žádný nový signál, který by indikoval rozklad původního komplexu **15**. Z tohoto důvodu byl tento komplex [(L<sup>2</sup>)GeCl]<sup>+</sup>[OTf]<sup>-</sup> (**15**) dále testován v substitučních reakcích. Jako první byla provedena reakce sloučeniny **15** s Li<sub>2</sub>Te. Během této reakce došlo k vysrážení nerozpustného pevného podílu, přičemž v roztoku THF byla detekována přítomnost volného ligandu L<sup>2</sup> (Schéma 33). Pevný podíl byl promyt a charakterizován pomocí Ramanovy spektroskopie jako materiál GeTe.

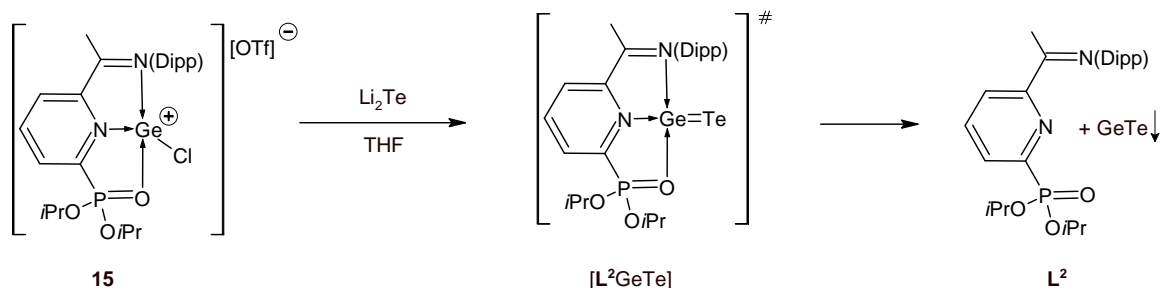


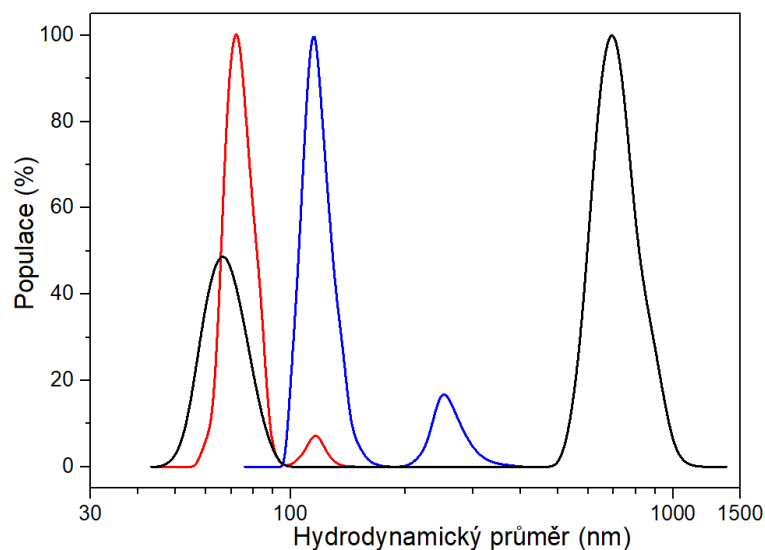
Schéma 33: Využití komplexu **15** na přípravu GeTe nanočástic.

Komplex **15** byl tedy dále zkoumán jako potenciální prekurzor pro tvorbu částic GeTe z roztoku za laboratorních teplot. V současné době většina metod přípravy GeTe nanočástic vyžaduje vysoké teploty, což v případě metod založených na přípravě GeTe materiálu z roztoku znamená nutnost použití vysoko vřoucích rozpouštědel.<sup>(84)</sup> Příprava GeTe materiálu v běžných organických rozpouštědlech za laboratorní teploty je prakticky neprobádanou oblastí. Z tohoto důvodu byla tato reakce studována velmi podrobně. Nejprve tedy byla provedena reakce

sloučeniny **15** s  $\text{Li}_2\text{Te}$  v THF za laboratorní teploty a výsledná směs byla míchána po dobu 24 hodin. Vzniklá suspenze byla následně přefiltrována a pevný materiál byl promyt THF. Výsledný černý prášek byl dosušen a použit pro charakterizaci pomocí dynamického rozptylu světla (DLS). Pevný materiál GeTe byl nejprve rozdispergován pomocí ultrazvuku v THF. Histogram hydrodynamického průměru ( $D_H$ ) ukázal bimodální složení a obsahoval signály primárních částic a jejich aglomerátů. Hydrodynamický průměr primárních částic ( $D_H = 60$  nm) se aglomerací zvětšil na  $D_H = 700$  nm (s průměrem  $\Delta D_H = 550$  nm) (Obrázek 24, černá křivka). Podobné chování primárních částic bylo pozorováno i v jiných systémech.<sup>(85)</sup> Z tohoto důvodu byly následně upraveny reakční podmínky s cílem získat nanočástice GeTe.

V rámci naší studie byl dále zkoumán vliv ultrazvuku. Přídavek  $\text{Li}_2\text{Te}$  v THF byl tedy proveden do roztoku komplexu **15**, který byl v ultrazvukové lázni. Reakce byla opět provedena za laboratorní teploty, nicméně reakční doba byla snížena na 1 hodinu, aby dlouhodobým použitím ultrazvuku nedocházelo k možné zpětné aglomeraci primárních částic.<sup>(85,86)</sup> Po této době byla reakční směs vyjmuta z ultrazvuku a následovaly operace, popsané v předchozím experimentu. Analýza DLS odhalila bimodální rozdělení populace částic (Obrázek 24, modrá křivka), s hydrodynamickým průměrem primárních částic ( $D_H = 115$  nm). Hydrodynamický průměr aglomerátů poklesl na  $D_H = 255$  nm. Z těchto výsledků je zřejmé, že použití ultrazvuku mělo negativní dopad na zvětšení populace primárních částic, a tato metoda také nevedla ke vzniku nanočástic GeTe s hydrodynamickým průměrem pod 100 nm.

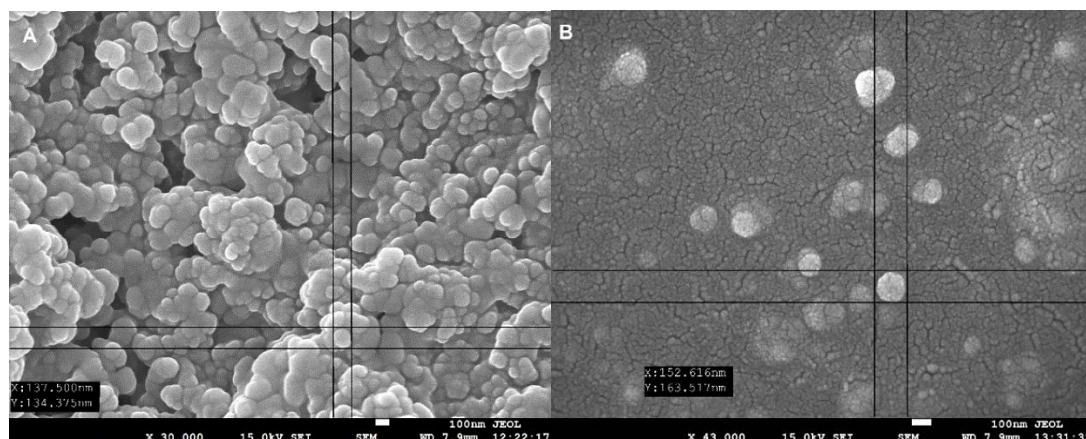
Následně byl zkoumán vliv nízké teploty. Na rozdíl od původní metody, teplota reakce byla snížena na  $-50$  °C, přičemž reakční směs byla následně temperována na tuto teplotu po dobu 4 hodin a při této teplotě byla provedena také následná filtrace. Získaný materiál byl dosušen, promyt THF a charakterizován pomocí DLS. Hydrodynamický průměr primárních částic získaných touto cestou poklesl na  $D_H = 71$  nm (Obrázek 24, červená křivka). Předpokládáme tedy, že v první fázi při reakci **15** s  $\text{Li}_2\text{Te}$  vzniká nestabilní komplex  $[(L^2)\text{GeTe}]$ , který se při různých podmínkách rozkládá na různě veliké primární částice GeTe (Schéma 33).



Obrázek 24: Histogramy hydrodynamického průměru GeTe částic: syntéza za RT (černá); syntéza za RT s ultrazvukem (modrá); syntéza za -50 °C (červená).

Tento „nízkoteplotní“ postup byl výsledně reprodukován a připravené GeTe nanočástice byly dále použity na další charakterizaci pomocí práškové rentgenové difrakce (XRD), transmisního elektronového mikroskopu (TEM), rastrovacího elektronového mikroskopu s energiově disperzním analyzátozem (SEM EDX), vysokorozlišovacího rastrovacího elektronového mikroskopu (HR-SEM), Ramanovy spektroskopie či LA TOF hmotnostní spektrometrie. V práškovém XRD byly pozorovány dvě velmi široké difrakce a žádné difrakční vrcholy, což ukazuje na amorfni povahu materiálu. Morfologická analýza v režimu TEM/BF prokázala, že nanočástice mají izometrický tvar, bez charakteristických pro krystalické látky fazet, s průměrnou velikostí částic ~ 20 nm. Prvková analýza v režimu TEM/EDX dále potvrdila amorfni povahu nanočástic GeTe. Výsledky měření SEM EDX prokázaly složení nanočástic  $\text{Ge}_{48}\text{Te}_{52}$  (s odchylkou  $\pm 2$  at.%) s homogenní distribucí Ge a Te prvků přes celý vzorek. Vzorky byly dále analyzovány pomocí HR-SEM. Vzorky pro tuto analýzu byly připraveny nanosením suspenze GeTe v THF na držák a po odpaření rozpouštědla pokoveny vrstvou 15 nm zlata. Skeny SEM byly získány při akceleračním napětí 15 kV. Pro sledování závislosti koncentrace na velikosti částic a tvorbu aglomerátů byly vybrány dvě různé koncentrace GeTe v THF (5 mg/ml a 0,5 mg/ml). Bylo zjištěno, že při koncentraci 5 mg/ml dochází hlavně ke tvorbě aglomerátů GeTe (Obrázek 25A). Nicméně i

v těchto aglomerátech lze nalézt částice o velikosti přibližně 136 nm. Pokles koncentrace na 0,5 mg/ml vedl k tvorbě dobře separovaných částic GeTe o velikosti přibližně 155 nm (Obrázek 25B).



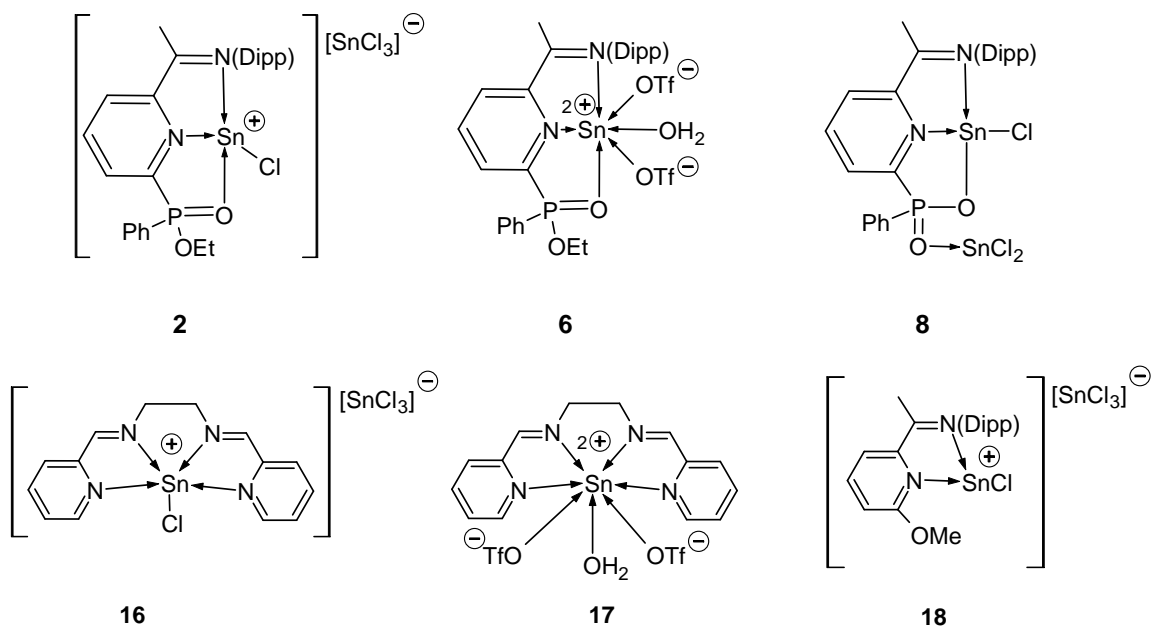
Obrázek 25: a) HR-SEM snímek nanočástic GeTe (koncentrace suspenze 5 mg/ml); b) HR-SEM snímek nanočástic GeTe (koncentrace suspenze 0,5 mg/ml).

Pro srovnání vlivu teploty na výslednou strukturu částic pro Ramanovou spektroskopickou analýzu byly vybrány vzorky připravené za laboratorní teplotě a při  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Naměřena spektra v rámci experimentální chyby byla identická, což indikuje vliv teploty jenom na velikost aglomerátů, nikoliv samotnou strukturu částic. Nejintenzivnější pásy v Ramanově spektru byly přiřazeny pro vibrace v deformačním módu ( $90\text{ cm}^{-1}$ ), symetrickém valenčním módu ( $120$  a  $159\text{ cm}^{-1}$ ) a antisymetrickém valenčním módu ( $221\text{ cm}^{-1}$ ) tetraedru  $\text{GeTe}_{4-n}\text{Ge}_n$ . Pás s nižší intenzitou ( $370\text{ cm}^{-1}$ ) byl spojen s přítomností homopolární vazby s zastoupením 6 až 10 % v GeTe struktuře.<sup>(87)</sup> LA TOF hmotnostní spektra nanočástic GeTe obsahovaly primárně klastry  $\text{Te}_n^-$  ( $n = 1-5$ ),  $\text{GeTe}_n^-$  ( $n = 2-4$ ) a  $\text{Ge}_m\text{Te}_n^-$  ( $m = 2-6$ ,  $n = 1-3$ ). Lze tedy konstatovat, že stabilní komplex  $[(\text{L}^2)\text{GeCl}]^+[\text{OTf}]^-$  (15) umožnil díky substituční reakci s  $\text{Li}_2\text{Te}$  vznik velmi dobře definovaných nanočástic GeTe.

## 5.5. Využití Sn(II) iontů v ROP cyklických esterů

V naší skupině byly dříve připraveny *N,N*-koordinované Sn(II) kationty **16** – **18** (Obrázek 26), přičemž tyto sloučeniny byly také využity jako katalyzátory pro ROP (tzv. ring-opening polymerace) L-laktidu (L-LA) (tato studie nebyla součástí této práce).<sup>(71,73)</sup> Vzhledem k faktu, že v rámci této disertační práce byly připraveny analogické *N,N,PO*-chelatuující Sn(II) kationty **2**, **6** a

**8** , byly tyto sloučeniny v rámci této práce také testovány jako potenciální katalyzátory ROP L-laktidu.



Obrázek 26: Vybrané N-koordinované cínaté kationty pro testování katalytické reaktivity v ROP.

Podmínky ROP L-LA byly zvoleny stejně jako pro již publikované sloučeniny **16** – **18**,<sup>(71.73)</sup> kdy katalyzátory **2**, **6** a **8** spolu s benzyl alkoholem (BzOH) a L-LA byly předloženy do reakční baňky v molárním poměru [L-LA] : kat : BzOH = 100 : 1 : 1. Stejně jako v případě komplexů **16** – **18** bylo testováno elektrofilní chování centrálního atomu Sn s cílem zjistit, zda studované katalyzátory **2**, **6** a **8** budou dostatečně reaktivní a budou schopny řídit ROP podle mechanismu aktivovaného monomeru (Schéma 34). Zásadním krokem je tedy interakce Sn(II) kationtu s C=O skupinou L laktidu. Všechny reakce byly provedeny při teplotě 145°C v tavenině a konverze byly monitorována pomocí <sup>1</sup>H NMR spektroskopie.

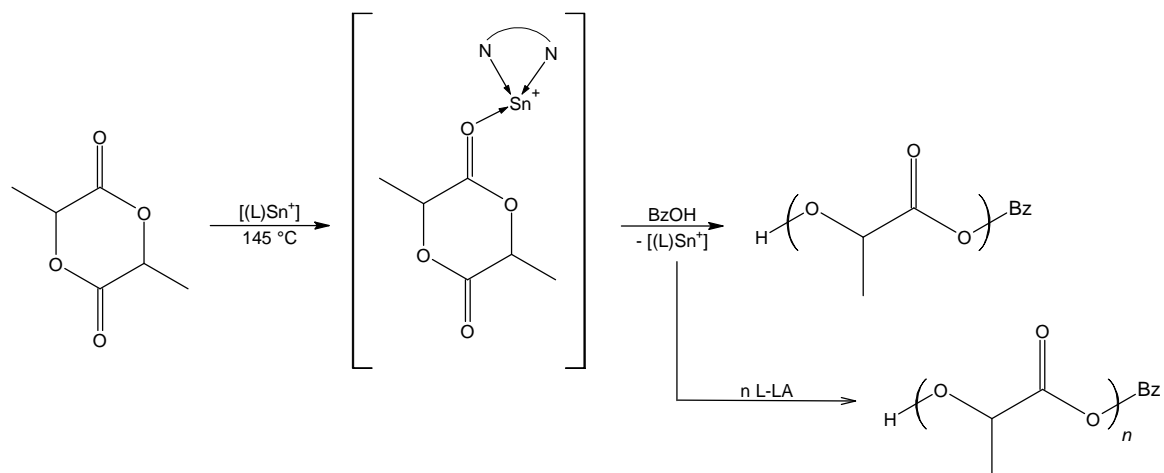


Schéma 34: ROP L-LA katalyzovaná komplexy **16-18**.

Bohužel všechny studované komplexy **2**, **6** a **8** vykazují velmi malou katalytickou aktivitu s konverzí pod 20 %. Jelikož účinnost katalyzátoru souvisí s jeho Lewisovou kyselostí, byla Lewisovou kyselost diskutovaných sloučenin **2**, **6** a **8** srovnána s účinnými katalyzátory **16** – **18** pomocí Gutmann–Beckettova testu, který je založen na rozdílu  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR chemického posunu ( $\Delta\delta$ ) mezi hodnotou  $\delta$  volného  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{O}$  a hodnotami  $\delta$  pro směsi studovaných komplexů s  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{O}$  (pravděpodobná existence komplexů  $[\text{Ph}_3\text{P}=\text{O}\rightarrow\text{Sn}(\text{II})]$ ). Bylo zjištěno, že hodnoty  $\Delta\delta$  vzrůstají v řadě: **6** ( $\Delta\delta = 0,2$  ppm) < **8** ( $\Delta\delta = 1,3$  ppm) < **2** ( $\Delta\delta = 2,1$  ppm) < **18** ( $\Delta\delta = 4,0$  ppm) < **16** ( $\Delta\delta = 10,6$  ppm) < **17** ( $\Delta\delta = 11,7$  ppm). Z těchto dat lze tedy konstatovat, že slabší interakci s  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{O}$  vykazují právě nově připravené komplexy **2**, **6** a **8**. Naopak sloučeniny **16** – **18**, které vykazují velmi dobrou katalytickou aktivitu, interagují s  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{O}$  velmi silně. Největší Lewisova kyselost byla přiřazena komplexu **17**. Tato data tak vysvětlují, proč nově připravené sloučeniny **2**, **6** a **8** vykazují slabou katalytickou aktivitu a z tohoto důvodu byly z dalších studií vyřazeny a v rámci této PhD práce byly dále studovány pouze sloučeniny **16** – **18**, které představují *N,N*-koordinované  $\text{Sn}(\text{II})$  kationty.

Jak již bylo řečeno, tyto sloučeniny byly zkoumány jako katalyzátory lineárního PLA. Vzhledem k faktu, že tyto sloučeniny v případě přípravy lineárního PLA vykazovaly dobrou kontrolu nad polymerací L-LA,<sup>(93)</sup> byl v rámci této práce výzkum rozšířen na přípravu hvězdicových PLA. Pro přípravu hvězdicovitých PLA byly opět zvoleny stejné podmínky. Katalyzátory **16** – **18** a [L-LA] byly předloženy do reakční baňky v molárním poměru [L-LA] : kat = 100:1. Jako iniciátor však byl použit vícesytný poly-alkohol, na rozdíl již zkoumaného benzyl

alkoholu, tak, aby podmínky katalýzy byly nastaveny  $[L-LA] : \text{kat} : [\text{OH}] = 100:1:1$ . V konkrétním případě, kdy jako iniciátor byl použit dipentaerythritol (DPE), byly podmínky nastaveny  $[L-LA] : \text{kat} : [\text{DPE}] = 100:1:1/6$  (Schéma 35). Všechny reakce byly provedeny při teplotě 145 °C v tavenině a konverze byly monitorována pomocí  $^1\text{H}$  NMR spektroskopie a sloučeniny opět vykazaly kvantitativní konverzi jako v případě lineárních PLA. Polymery **PLA-DPE 1**, **PLA-DPE 2** a **PLA-DPE 3** byly následně izolovány a charakterizovány.

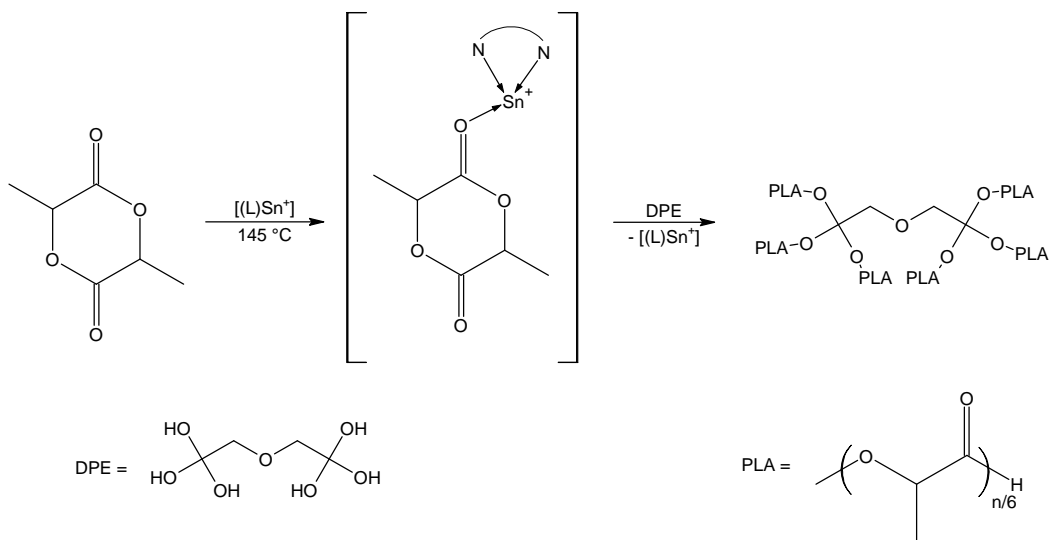
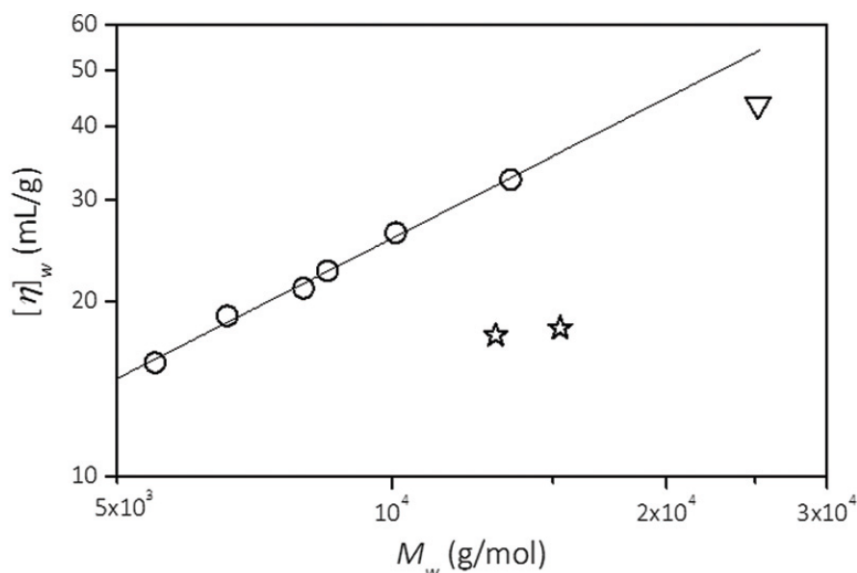


Schéma 35: Syntéza hvězdicových PLA katalyzovaná komplexy **16-18**.

Distribuce molární hmotnosti a větvení výsledných PLA byly charakterizovány pomocí vylučovací chromatografie (SEC) s více úhlovým rozptylovým detektorem (MALS) a viskozimetrem (Visco). Hodnoty číselné střední molární hmotnosti ( $M_n$ ), hmotnostní střední molární hmotnosti ( $M_w$ ), disperze ( $M_w/M_n$ ) a střední molární vnitřní viskozity ( $[\eta]_w$ ) vzorků **PLA-DPE 1**, **PLA-DPE 2** a **PLA-DPE 3** jsou uvedeny v Tabulce 7 a jejich vnitřní viskozity jsou porovnávány s lineárními PLA v grafu na Obrázku 27.

Vzorek	Katalyzátor	$M_n$ [g/mol]	$M_w$ [g/mol]	$\bar{D}$	$[\eta]_w$ [ml/g]	f
<b>PLA-DPE 1</b>	<b>16</b>	13200	15300	1,15	18,0	7,2
<b>PLA-DPE 2</b>	<b>17</b>	8500	13000	1,53	17,5	6,1
<b>PLA-DPE 3</b>	<b>18</b>	12400	25200	2,03	43,7	3,2

Tabulka 7: ROP hvězdicových PLA na bázi DPE jako iniciátoru.



Obrázek 27: Graf s osou  $y$   $[\eta]_w$  proti ose  $x$   $M_w$  pro lineární PLA (○), vzorky **PLA-DPE 1** a **PLA-DPE 2** (☆) a vzorek **PLA-DPE 3** (▽).

Hodnoty vnitřní viskozity vzorků **PLA-DPE 1** a **PLA-DPE 2**, které jsou podstatně nižší, než u lineárního PLA naznačují existenci větvené struktury PLA. Naopak tento rozdíl pro vzorek **PLA-DPE 3** je méně výrazný, což naznačuje nižší počet ramen. Průměrný počet ramen lze odhadnout pomocí poměru větvení  $g'(M_w)$ ,<sup>(88)</sup> kde indexy  $[\eta]_{\text{rozvětvený}}$  a  $[\eta]_{\text{lineární}}$  odkazují na lineární a rozvětvené polymery se stejnou molární hmotností ( $M_w$ ):

$$g'(M_w) = \left( \frac{[\eta]_{\text{rozvětvený}}}{[\eta]_{\text{lineární}}} \right)_{M_w}$$

Z poměru větvení pak dále lze vypočítat počet ramen  $f$  pomocí rovnice:<sup>(89)</sup>

$$g' = \left[ \left( \frac{3f - 2}{f^2} \right)^{0.58} \right] \left[ \frac{0.724 - 0.015(f - 1)}{0.724} \right]$$

Pro získání poměru větvení  $g'$  je zapotřebí konstanta Mark-Houwinkovy rovnice pro lineární PLA, která byla získána z Mark-Houwinkových diagramů lineárních PLA a činí:

$$[\eta] = 0.0158 \times M^{0.803} \text{ (THF, 25 } ^\circ\text{C)}$$

Hodnoty  $f$  indikují velmi dobrou shodu mezi experimentálním a teoretickým počtem ramen pro katalyzátory **16** ( $f = 7,2$ ) a **17** ( $f = 6,1$ ). V případě hvězdicového PLA připraveného s použitím katalyzátoru **18**, výpočty naznačují nižší počet ramen oproti teorii ( $f = 3,2$ ). Proto pro další experimenty spojené s hvězdicovými PLA byly použité pouze komplexy **16** a **17** a jako iniciátory byly použity další vícesytné poly-alkoholy s počtem OH skupin v rozmezí od 3 do 6.

Reakční podmínky pro katalýzu hvězdicových PLA byly analogické lineárním PLA. Molární poměry pro reakce byly [katalyzátor]:[iniciátor]:[monomer] = 1:1/n:100, kde  $n$  je počet hydroxylových skupin v iniciátoru. Průběh polymeračních experimentů byl monitorován pomocí  $^1\text{H}$  NMR spektroskopie. Všechny izolované polymery byly následně charakterizovány kombinovanou analýzou SEC-MALS-Visco za účelem stanovení číselné střední molární hmotnosti ( $M_n$ ) a disperze ( $\mathcal{D}$ ). Výsledky charakterizace produktů polymerací jsou shrnuty v Tabulce 8.

*PLA	Kat.	Iniciátor	Konv. [%]	$M_{n,t}$ [g/mol]	$M_{n,SEC}$ [g/mol]	$\mathcal{D}$	$f$
<b>1</b>	<b>16</b>	glycerol	96	13900	6000	1,27	2,3 (3)
<b>2</b>	<b>16</b>	trimethylolpropan	85	12300	5700	1,16	2,5 (3)
<b>3</b>	<b>16</b>	triethanolamin	96	13900	6300	1,19	2,6 (3)
<b>4</b>	<b>16</b>	pentaerythritol	96	13900	9000	1,70	3,1 (4)
<b>5</b>	<b>16</b>	xylitol	97	14000	7700	1,91	3,7 (5)
<b>6</b>	<b>16</b>	<i>myo</i> -inositol	88	12700	10100	1,51	2,7 (6)
<b>7</b>	<b>16</b>	D-sorbitol	96	13900	8200	1,80	4,1 (6)
<b>8</b>	<b>17</b>	glycerol	95	13700	6800	1,09	2,6 (3)
<b>9</b>	<b>17</b>	trimethylolpropan	89	12800	9600	1,22	2,7 (3)
<b>10</b>	<b>17</b>	triethanolamin	94	13600	12200	1,14	3,8 (3)
<b>11</b>	<b>17</b>	pentaerythritol	97	14000	11900	1,45	3,6 (4)
<b>12</b>	<b>17</b>	xylitol	97	14000	13200	1,32	4,4 (5)
<b>13</b>	<b>17</b>	<i>myo</i> -inositol	85	12300	8500	1,22	4,1 (6)
<b>14</b>	<b>17</b>	D-sorbitol	94	13600	12700	1,57	5,2 (6)

Tabulka 8: ROP hvězdicových PLA za použití různých polyalkoholů jako iniciátorů.

Z Tabulky 8 je zřejmé, že neexistuje žádný významný vliv použitého katalyzátoru na hodnotu disperze  $\mathcal{D}$ , která zůstává relativně stejnou pro všechny získané polyestery **\*PLA1-14** ( $\mathcal{D} = 1,09 - 1,91$ ). Nejnížší hodnota disperze ( $\mathcal{D} = 1,09$ ) byla dosažena při použití katalytického systému složeného ze sloučeniny **17** jako katalyzátoru a glycerolu (**\*PLA8**) jako iniciátoru polymerace. Na druhou stranu, komplex **16** ve spojení s xylitolem (**\*PLA5**) poskytl polymer s nejvyšší hodnotou disperze ( $\mathcal{D} = 1,91$ ). Určitý vliv katalyzátoru je patrný v případě číselné střední molární hmotnosti  $M_n$ , kdy experimentální hodnoty  $M_n$  ( $M_{n,SEC}$ ) pro PLA za použití katalyzátoru **16** nabývaly přibližně polovičních hodnot ve srovnání s teorií ( $M_{n,t}$ ). Použití katalyzátoru **17** vedlo k přiblížení experimentálně naměřených hodnot k teoretickým, zejména v případě iniciátorů triethanolaminu (**\*PLA10**), xylitolu (**\*PLA12**) a D-sorbitolu (**\*PLA14**). Tyto výsledky naznačují lepší kontrolu nad procesem polymerace pro katalyzátor **17** v syntéze hvězdicových polyesterů PLA. Počet ramen  $f$  pro **\*PLA1-14** se pohybuje v rozmezí od 2,3 do 5,2, což indikuje, že experimentální počet ramen je vždy poněkud nižší oproti teorii. Hodnoty pro **\*PLA8-14** ( $f = 2,6$  až 5,2) se přibližují teoretickému počtu ramen a s výjimkou **\*PLA13** potvrzují lepší kontrolu nad procesem polymerace hvězdicových PLA v případě použití katalyzátoru **17**.

Lze tedy konstatovat, že iminopyridinový skelet je velmi zajímavým systémem umožňující syntézu Lewisovky kyselých Sn(II) kationtů. Jejich Lewisova kyselost se liší v závislosti na skupinách umístěných v *ortho* pozicích iminopyridinových ligandů. Některé *N,N*-koordinované Sn(II) kationty jsou univerzální katalyzátory ROP L-laktidu a v závislosti na použitém iniciátoru lze docílit přípravu nejen lineárních, ale také hvězdicovitých PLA. Z tohoto důvodu byly dále připravené *N*-koordinované gallium boroxiny, které obsahovaly více OH skupin a tyto sloučeniny byly také testovány jako vhodné vícesytné poly-alkoholy pro vznik rozvětvených PLA. Tyto sloučeniny však nevykazovaly žádnou konverzi a rozvětvené PLA obsahující tyto gallium boroxiny nebyly připravené.

Výsledky této práce byly publikovány v odborných impaktovaných časopisech:

- 1) M. Bouška, **Y. Milasheuskaya**, M. Šlouf, P. Knotek, S. Pechev, L. Prokeš, L. Pečinka, J. Havel, M. Novák, R. Jambor, P. Němec. LOW-TEMPERATURE SYNTHESIS OF GeTe NANOPARTICLES. *Chem. - Eur. J.*, **2024**, e202402319 (výsledky související s reaktivitou komplexu 9 a přípravou GeTe nanočástic) – viz příloha 1.

- 2) M. Novák, **Y. Milasheuskaya**, M. Srb, S. Podzimek, M. Bouška, R. Jambor. Synthesis of star-shaped poly(lactide)s, poly(valerolactone)s and poly(caprolactone)s via ROP catalyzed by N-donor tin(ii) cations and comparison of their wetting properties with linear analogues. *RSC Adv.*, **2024**, 14, 23273-23285 (výsledky týkající se přípravy hvězdicovitých polymerů) - viz příloha 2.
- 3) M. Novák, J. Turek, **Y. Milasheuskaya**, M. Syková, M. Dostal, J. Stalmans, Z. Růžičková, K. Jurkschat, R. Jambor. Tin(II) cations stabilised by non-symmetric N, N',O-chelating ligands: synthesis and stability. *Dalton Trans.*, **2023**, 52, 2749-2761 (výsledky zahrnující reaktivitu ligandů  $L^{3-6}$  se  $SnCl_2$  a stabilitu výsledných komplexů) - viz příloha 3.
- 4) M. Novák, J. Turek, **Y. Milasheuskaya**, Z. Růžičková, S. Podzimek, R. Jambor. N-Donor stabilised tin(II) cations as efficient ROP catalysts for synthesising linear and star-shaped PLAs via the activated monomer mechanism. *Dalton Trans.*, **2021**, 50, 16039-16052 (výsledky týkající se přípravy lineárních a hvězdicovitých PLA) – viz příloha 4.
- 5) **Y. Milasheuskaya**, J. Schwarz, L. Dostal, Z. Růžičková, M. Bouška, Z. Olmrová Zmrhalová, T. Syrový, R. Jambor. Synthesis and optical properties of N→Ga coordinated gallium boroxines. *Dalton Trans.*, **2021**, 50, 18164-18172 (výsledky týkající se přípravy hvězdicovitých PLA na gallium boroxinových vícesytných alkoholů) – viz příloha 5.

## 6. Závěr

Tato disertační práce navazovala na předchozí studie provedené studenty ve skupině prof. Jambora a přispěla k rozvoji metodiky přípravy cínatých komplexů na bázi iminopyridinových ligandů. Byla úspěšně syntetizována řada nových nesymetrických neutrálních ligandů na bázi 2,6 disubstituovaných iminopyridinů. Do pozici 6- byla zavedena funkční skupina  $(R^2)(R^3)PO$  (**L<sup>3-4</sup>**:  $R^2 = OEt$ ,  $R^3 = Ph$ ; **L<sup>5-6</sup>**:  $R^2 = R^3 = Ph$ ) a byl zkoumán vliv substituentů  $R^2$  a  $R^3$  na koordinační schopnosti ligandů s cínatými solemi. Bylo zjištěno, že v případě reakce se  $SnCl_2$ , nové ligandy **L<sup>3-6</sup>** umožnily vznik odpovídajících produktů auto-ionizace  $[(L^{3-6})SnCl]^+[SnCl_3]^-$  (**1-4**), což zcela odpovídá chování ligandů **L<sup>1-2</sup>** v analogických reakcích. Navíc ligandy **L<sup>4</sup>** a **L<sup>5</sup>** byly schopny stabilizovat cínaté dikationty typu  $[(L^{4-5})Sn(H_2O)]^{2+}$  v komplexech **5** a **6**. Během testování stability v roztocích bylo odhaleno, že v komplexech  $[(L^{3-4})SnCl]^+[SnCl_3]^-$  (**1** a **2**) obsahujících  $OEt$  skupinu v  $(R^2)(R^3)PO$ , stejně jako v analogických komplexech  $[(L^{1-2})SnCl]^+[SnCl_3]^-$  obsahujících substituenty  $OiPr$  v  $(R^2)(R^3)PO$ , probíhá štěpení vazby  $O-R$  ( $R = iPr, Et$ ), které je doprovázeno eliminací  $RCl$  a tvorbou pětičlenného cyklu za vzniku nové  $Sn-O$  vazby. Tyto sloučeniny (**7** a **8**) lze považovat za zwitterionické.

Na bázi ligandu **L<sup>2</sup>** byla provedena studie reaktivity se solemi p-prvků. Díky přítomnosti různých donorových atomů (N,N,O) ve své struktuře, ligand **L<sup>2</sup>** měl několik koordinačních módů v závislosti na L. kyselosti výchozích solí (od nejsilnější  $GeCl_2 > SnCl_2 > Ph_3SnCl \sim Ph_2SnCl_2$ ). S chloridem  $GeCl_2$  došlo ke tvorbě komplexu typu  $[(L^2)GeCl]^+[GeCl_3]^-$  (**9**) s  $\kappa^3-N,N,PO$ -koordinací. V případě reakcí se slabšími L. kyselinami  $Ph_3SnCl$  (**10**) a  $Ph_2SnCl_2$  (**11**) došlo ke tvorbě komplexů s  $\kappa^1-O$ - typem koordinaci. Nakonec reakce s  $TeCl_4$  a  $SeCl_4$  poskytly s **L<sup>2</sup>** komplexy s  $\kappa^2-C,N$ - typem koordinace (**12** a **13**). Zatímco syntéza komplexu **13** je příkladem již známých C-H aktivačních reakcí, pozorovaných na methylové skupině s  $\alpha$ -uhlíkem v iminopyridinových ligandech, podle provedené literární rešerše komplex **12** je prvním seleničitým komplexem tohoto typu.

Snaha o redukci připravených komplexů ve většině případů vedla k uvolnění ligandu a vysrážení nerozpustného prášku. Nicméně reakce komplexu  $[(L^2)GeCl]^+[GeCl_3]^-$  (**9**) s nadbytkem  $K$  byla úspěšná a struktura vzniklého komplexu  $[(L^2)Ge]$  (**14**) obsahovala ligand  $(L^2)^{2-}$ , což indikuje schopnost ligandu typu NNPO přijmout elektrony a jeho „non-innocent“ chování. Dále

byla zkoumána stabilizace komplexu **9** přes substituční reakcí s AgOTf. Ve výsledku reakce došlo k výměně aniontu  $[\text{GeCl}_3]^-$  za  $[\text{OTf}]^-$ , a výsledný stabilní komplex  $[(\text{L}^2)\text{GeCl}]^+[\text{OTf}]^-$  (**15**) byl vybrán jako vhodný prekurzor pro syntézu GeTe nanočástic nízkoteplotní metodou v roztoku. Pomalý rozklad nestabilního komplexu  $[(\text{L}^2)\text{GeTe}]$  umožnil kombinaci amorfních GeTe nanočástic s uhlíkovými nanotrubicemi. Nakonec použitím jiných substrátů lze potenciálně dosáhnout jemné kontroly nad vlastnostmi nanotrubic pro konkrétní budoucí aplikace.

Kapitola využití obsahovala dvě podkapitoly s příklady využití komplexů 14. skupiny na bázi 2,6-iminopyridinových ligandů. Nové komplexy **2**, **6**, **8**, které jsou na bázi *N,N*,*PO*-koordinujících ligandů, byly testovány jako katalyzátory v reakcích ROP cyklických esterů, avšak neúspěšně a vykazují výrazně nižší aktivitu než již dříve studované *N,N*-koordinované Sn(II) ionty **16** - **18**. Z tohoto důvodu byly v rámci této práce připraveny známé aktivní *N,N*-koordinované Sn(II) ionty **16** – **18** a byly dále testovány jako katalyzátory pro ROP L-LA v přítomnosti polyalkoholů jako iniciátorů této katalýzy. Tímto způsobem byly připraveny hvězdicovité biodegradovatelné PLA s různým počtem ramen.

## 7. Seznam literatury

- 1) V. Nesterov, D. Reiter, P. Bag, P. Frisch, R. Holzner, A. Porzelt, S. Inoue, *Chem. Rev.*, **2018**, 118(19),9678-9842.
- 2) M. M. Watt, M. S. Collins, D. W. Johnson, *Acc. Chem. Res.*, **2013**, 46 (4), 955-966.
- 3) C. Bakewell, A. J. P. White, M. R. Crimmin, *Chem. Sci.*, **2019**, 10, 2452.
- 4) X. Wu, M. Tamm, *Coord. Chem. Rev.*, **2014**, 260, 116-138.
- 5) L. Bourget-Merle, M. F. Lappert, J. R. Severn, *Chem. Rev.*, **2002**, 102, 3031–3065.
- 6) B. Chen, J. Liu, L. Lv, L. Yang, S. Luo, Y. Yang, S. Peng., *Inorg. Chem.*, **2019**, 58, 7416–7425.
- 7) M. Pramanik, M. G. Guerzoni, E. Richards, R. L. Melen, *Chem. Int. Ed.*, **2024**, 63, e202316461.
- 8) C. Gerhardt, *Justus Liebigs Annals of Chemistry*, **1858**, 108, 214–223.
- 9) A. K. Maity, S. Fortier, L. Griego, A. J. Metta-Magaña, *Inorg. Chem.*, **2014**, 53 (15), 8155-8164.
- 10) C. N. De Bruin-Dickason, T. Sutcliffe, C. Alvarez Lamsfus, G.B. Deacon, L. Maron, C. Jone, *Chem. Commun.*, **2018**, 54, 786–789.
- 11) M. P. Coles, D. C. Swenson, R. F. Jordan, V. G. Young, *Organometallics*, **1997**, 16 (24), 5183-5194.
- 12) K. Hobson, C. J. Carmalt, C. Bakewell, *Inorg. Chem.*, **2021**, 60 (15), 10958-10969.
- 13) J. Barker, N. C. Blacker, P. R. Phillips, N. W. Alcock, W. Errington, M. G. H. Wallbridge, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1996**, 431–437.
- 14) Y. Zhou, D. S. Richeson, *Inorg. Chem.*, **1996**, 35 (6), 1423-1424.
- 15) a) M. P. Coles, D. C. Swenson, R. F. Jordan, V. G. Young, *Organometallics*, **1998**, 17 (18), 4042-4048; b) M. P. Coles, D. C. Swenson, R. F. Jordan, V. G. Young, *Organometallics*, **1997**, 16 (24), 5183-5194; c) F. Coslédan, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, *Chem. Commun.*, **1999**, 705–706.
- 16) S. R. Foley, C. Bensimon, D. S. Richeson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119 (43), 10359-10363.
- 17) B. Lyhs, D. Bläser, C. Wölper, S. Schulz, *Chem. Eur. J.*, **2011**, 17, 4914–4920.
- 18) S. Dagonne, R. F. Jordan, V. G. Young, *Organometallics*, **1999**, 18 (22), 4619-4623.
- 19) a) K. B. Aubrecht, M. A. Hillmyer, W. B. Tolman, *Macromolecules*, **2002**, 35 (3), 644-650; b) Y. Zhou, D. S. Richeson, *Inorg. Chem.*, **1997**, 36 (4), 501-504
- 20) R. P. Davies, D. J. Linton, P. Schooler, R. Snaith, A. E. H. Wheatley, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2001**, 619-622.
- 21) Y. Zhou, D. S. Richeson, *Inorg. Chem.*, **1996**, 35 (9), 2448-2451.

- 22) G. V. Koten, K. Vrieze, *Adv. Organomet. Chem.*, **1982**, 21, 151-239.
- 23) J.-Y. He, H.-X. Xin, H. Yan, X-Q. Song, R.-G. Zhong, *Ultrason. Sonochem.*, **2011**, 18 (1), 466-469.
- 24) a) J. A. Moore, K. Vasudevan, N. J. Hill, G. Reeske, A. H. Cowley, *Chem. Commun.*, **2006**, 2913; b) F. Ragaini, M. Gasperini, E. Gallo, P. Macchi, *Chem. Commun.*, **2005**, 1031.
- 25) M. Gasperini, F. Ragaini, S. Cenini, *Organometallics*, **2002**, 21 (14), 2950-2957.
- 26) R. Zhang, Y. Wang, Y. Zhao, C. Redshaw, I. L. Fedushkin, B. Wu, X.-J. Yang, *Dalton Trans.*, **2021**, 50, 13634-13650.
- 27) H. A Jenkins, C/ L Dumaresque, D. Vidovic, J. AC. Clyburne, *Can. J. Chem.*, **2002**, 80 (11), 1398-1403.
- 28) I. L. Fedushkin, N. M. Khvoynova, A.Y. Baurin, V. A. Chudakova, A. A. Skatova, V. K. Cherkasov, G. K. Fukin, E.V. Baranov, *Russ. Chem. Bull.*, **2006**, 55, 74.
- 29) J. Wang, R. Ganguly, L. Yongxin, J. Díaz, H. S. Soo, F. García, *Inorg. Chem.*, **2017**, 56 (14), 7811-7820.
- 30) N. J. Hill, G. Reeske, J. A. Moore, A. H. Cowley, *Dalton Trans.*, **2006**, 4838.
- 31) N. J. Hill, K.V. Vasudevan, A. H. Cowley, *Jordan J. Chem.*, **2006**, 1, 47.
- 32) J. L. Dutton, G. J. Farrar, M. J. Sgro, T. L. Battista, P. J. Ragogna, *Chem. Eur. J.*, **2009**, 15, 10263.
- 33) I. Fedushkin, A. A. Skatova, V. A. Chudakova, G. K. Fukin, *Angewandte Chemie*, **2003**, 115(28), 3416-3420.
- 34) a) I. Fedushkin, A. Lukoyanov, S. Ketkov, M. Hummert, H. Schumann, *Chem. Eur. J.*, **2007**, 13, 7050-7056; b) I. Fedushkin, M. V. Moskalev, A. Lukoyanov, A. N. Tishkina, E. V. Baranov, G. A. Abakumov, *Chem. Eur. J.*, **2012**, 18, 11264-11276.
- 35) I. Fedushkin, A. A. Skatova, V. A. Chudakova, N. M. Khvoynova, A. Y. Baurin, S. Dechert, M. Hummert, H. Schumann, *Organometallics*, **2004**, 23 (15), 3714-3718.
- 36) a) J. T. York, V. G. Young, W. B. Tolman, *Inorg. Chem.*, **2006**, 45 (10), 4191-4198; b) O. Köhl, P. Lönnecke, J. Heinicke, *Polyhedron*, **2001**, 20, 2215-2222.
- 37) a) T. Gans-Eichler, D. Gudat, M. Nieger, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, 41, 1888-1891; b) F. Ullah, O. Köhl, W. Rehman, P. G. Jones, J. Heinicke, *Polyhedron*, **2010**, 29(3), 1041-1048.
- 38) S. G. McGeachin, *Can. J. Chem.*, **1968**, 46(11), 1903-1912.
- 39) P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, D.-S. Liu, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 1699.

- 40) S. K. Ibrahim, A. V. Khvostov, M. F. Lappert, L. Maron, L. Perrin, C. J. Pickett, A. V. Protchenko, *Dalton Trans.*, **2006**, 35, 2591–2596.
- 41) M. S. Hill, P. B. Hitchcock, R. Pongtavornpinyo, *Science*, **2006**, 311, 1904.
- 42) M. Chen, J. R. Fulton, P. B. Hitchcock, N. C. Johnstone, M. F. Lappert, A. V. Protchenko, *Dalton Trans.*, **2007**, 2770-2778.
- 43) X. Li, X. Cheng, H. Song, C. Cui, *Organometallics*, **2007**, 26 (4), 1039-1043.
- 44) a) S. L. Choon, W. D. Woodul, A. Stasch, C. Schenk, C. Jones, *Aust. J. Chem.*, **2011**, 64, 1173-1176; b) M. S. Hill, P. B. Hitchcock, *Chem. Commun.*, **2004**, 1818-1819.
- 45) a) A. Akkari, J. J. Byrne, I. Saur, G. Rima, H. Gornitzka, J. Barrau, *J. Organomet. Chem.*, **2001**, 622(1-2), 190-198; b) M. Stender, A. D. Phillips, P. P. Power, *Inorg. Chem.*, **2001**, 40 (21), 5314-5315.
- 46) Y. Yamanoi, *Molecules*, **2023**, 29(3), 576.
- 47) a) A. L. Brazeau, A. S. Nikouline, P. J. Ragona, *Chem. Commun.*, **2011**, 47, 4817-4819; b) S. S. Chitnis, N. Burford, M. J. Ferguson, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2013**, 52, 2042-2045; c) A. P. M. Robertson, N. Burford, R. McDonald, M. J. Ferguson, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2014**, 53, 3480-3483.
- 48) J. Dutton, G. Farrar, M. Sgro, T. Battista, P. Ragona, *Chem. Eur. J.*, **2009**, 15, 10263-10271.
- 49) a) S. DeCarlo, D. H. Mayo, W. Tomlinson, J. Hu, J. Hooper, P. Zavalij, K. Bowen, H. Schnöckel, B. Eichhorn, *Inorg. Chem.*, **2016**, 55 (9), 4344-4353; b) S. M. Mansell, C. J. Adams, G. Bramham, M. F. Haddow, W. Kaim, N. C. Norman, J. E. Mcgrady, C. A. Russell, S. J. Udeen, *Chem. Commun.*, **2010**, 46, 5070-5072; c) M. R. Lichtenthaler, F. Stahl, D. Kratzert, D. Heidinger, E. Schleicher, J. Hamann, D. Himmel, S. Weber, I. Krossing, *Nat. Commun.*, **2015**, 6(1), 1-9; d) J. England, K. Wieghardt, *Inorg. Chem.*, **2013**, 52(17), 10067-10079.
- 50) A. Winter, G. R. Newkome, U. S. Schubert, *Inorg. Chem. Front.*, **2024**, 11, 342-399.
- 51) K. R. Cairns, W. Levason, G. Reid, W. Zhang, *Polyhedron*, **2021**, 207, 115367.
- 52) R. Bhalla, W. Levason, S. K. Luthra, G. McRobbie, F. M. Monzittu, J. Palmer, G. Reid, G. Sandersonb, W. Zhang, *Dalton Trans.*, **2015**, 44, 9569-9580.
- 53) R. Walton, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1970**, 32(9), 2875-2884.
- 54) D. Zare, B. Doistau, H. Nozary, C. Besnard, L. Guénée, Y. Suffren, A.-L. Pelé, A. Hauser, C. Piguet, *Dalton Trans.*, **2017**, 46, 8992-9009.
- 55) J. E. Fergusson, W. R. Roper, C. J. Wilkins, *J. Chem. Soc.*, **1965**, 3716-3720.

- 56) a) J. Kaub, W. Sheldrick, *Zeitschrift für Naturforschung B*, **1984**, 39(9), 1257-1261; b) A. Brodie, C. Wilkins, *Inorganica Chim. Acta*, **1973**, 8, 13-16.
- 57) E. C. Alyea, P. H. Merrell, *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.*, **1974**, 4(6), 535-544.
- 58) M. A. Esteruelas, M. A., A. M. Lopez, L. Mendez, M. Olivan, E. Onate, *Organometallics*, **2003**, 22, 395.
- 59) T. Smit, A. K. Tomov, V. C. Gibson, A. J. P. White, D. Williams, *J. Inorg. Chem.*, **2004**, 43, 6511.
- 60) Q. Knijnenburg, S. Gambarotta, P. H. M. Budzelaar, *Dalton Trans.*, **2006**, 5442-5448.
- 61) J. Flock, B. Steller, P. Unger, B. Gerke, R. Pöttgen, R. Fischer, *Zeitschrift für Naturforschung B*, **2017**, 72(11), 883-894.
- 62) a) T. Jurca, L. K. Hiscock, I. Korobkov, C. N. Rowley, D. S. Richeson, *Dalton Trans.*, **2014**, 43, 690; b) M. Bouska, L. Dostal, A. Ruzicka, R. Jambor, *Organometallics*, **2013**, 32, 1995.
- 63) G. Reeske, A. H. Cowley, *Chem. Commun.*, **2006**, 1784-1786;
- 64) C. D. Martin, C. M. Le, P. J. Ragogna, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131(42), 15126-15127.
- 65) J. Flock, *Chem. Eur. J.*, **2013**, 19, 15504-15517.
- 66) T. Chu, L. Belding, A. van der Est, T. Dudding, I. Korobkov, G. I. Nikonov, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, 53, 2711-2715.
- 67) C. D. Martin, P. J. Ragogna, *Inorg. Chem.*, **2012**, 51 (5), 2947-2953.
- 68) G. Reeske, A. H. Cowley, *Chem. Commun.*, **2006**, 4856-4858.
- 69) M. Syková. Neutrální N,N,O chelatující ligandy v chemii prvků 14té skupiny. Diplomová práce. Univerzita Pardubice, Chemicko-technologická fakulta, Katedra obecné a anorganické chemie. Vedoucí práce prof. Ing. Roman Jambor, Ph.D. Pardubice, 2021.
- 70) a) T. Simler, A. A. Danopoulos, P. Braunstein, *Dalton Trans.*, **2017**, 46, 5955; b) C. Bianchini, D. Gatteschi, G. Giambastiani, I. Guerrero Rios, A. Ienco, F. Laschi, C. Mealli, A. Meli, L. Sorace, A. Toti, F. Vizza, *Organometallics*, **2007**, 26, 726.
- 71) T. Panchartková. N → M koordinované kationty prvků 14. skupiny: Syntéza a katalytická aktivita. Diplomová práce. Univerzita Pardubice, Chemicko-technologická fakulta, Katedra obecné a anorganické chemie. Vedoucí práce prof. Ing. Roman Jambor, Ph.D. Pardubice, **2020**.
- 72) a) X. Zhang, H. Liu, X. Hu, G. Tang, J. Zhu, Y. Zhao, *Org. Lett.*, **2011**, 13, 3478; b) Y. Belabassi, S. Alzghari, J.-L. Montchamp, *J. Organomet. Chem.*, **2008**, 693, 3171.
- 73) M. Bouška, L. Dostál, A. Růžicka, R. Jambor, *Organometallics*, **2013**, 32(6), 1995–1999.

- 74) a) A. P. Singh, H. W. Roesky, E. Carl, D. Stalke, J.-P. Demers, A. Lange, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 4998; b) T. Jurca, L. K. Hiscock, I. Korobkov, C. N. Rowley, D. S. Richeson, *Dalton Trans.*, **2014**, 43, 690.
- 75) a) M. Gawron, C. Dietz, M. Lutter, A. Duthie, V. Jouikov, K. Jurkschat, *Chem. Eur. J.*, **2015**, 21, 16609; b) I. Objartel, H. Ott, D. Z. Stalke, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2008**, 634, 2373.
- 76) E. Magdzinski, P. Gobbo, M. S. Workentin, P. J. Ragona, *Inorg. Chem.*, **2013**, 52, 11311.
- 77) a) R. K. Raut, M. Majumdar, *J. Organomet. Chem.*, **2019**, 887, 18; b) R. K. Raut, P. Sahoo, D. Chimnapure, M. Majumdar, *Dalton Trans.*, **2019**, 48, 10953.
- 78) a) R. K. Harris, B. E. Mann, *NMR and Periodic Table*, Academic Press, London, **1978**; b) H. Jing, S. K. Edulji, J. M. Gibbs, C. L. Stern, H. Zhou, S. T. Nguyen, *Inorg. Chem.*, **2004**, 43, 4315.
- 79) a) P. Pyykkö, M. Atsumi, *Chem. Eur. J.*, **2009**, 15, 186; b) P. Pyykkö, M. Atsumi, *Chem. Eur. J.*, **2009**, 15, 12770.
- 80) a) M. Mehring, C. Low, M. Schürmann, K. Jurkschat, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1999**, 887; b) M. Mehring, I. Vrasidas, D. Horn, M. Schürmann, K. Jurkschat, *Organometallics*, **2001**, 20, 4647.
- 81) a) M. B. Diop, Y. Sow, L. Diop, L. Plasseraud, H. Cattey, *Main Group Met. Chem.*, **2016**, 39, 113–117; b) J. Holeček, A. Lyčka, R. Wagener, *Collect. Czechoslov. Chem. Commun.*, **1986**, 51, 2116–2126.
- 82) W.A. Munzeiwa, B.O. Omondi, V.O. Nyamori, *Polym. Bull.* **2024**, 81, 9419–9464.
- 83) a) A. Lyčka, J. Holeček, *Inorganica Chimica Acta*, **1986**, 122, 15–17; b) R. Colton, D. Dakternieks, *Inorganica Chimica Acta*, **1985**, 102, L17–L18; c) R. Colton, D. Dakternieks, *Inorganica Chimica Acta*, **1988**, 148, 31–36.
- 84) a) M. A. Caldwell, S. Raoux, R. Y. Wang, H. S. P. Wong, D. J. Milliron, *J. Mater. Chem.*, **2010**, 20, 1285–1291; b) I. U. Arachchige, R. Soriano, Ch. D. Malliakas, S. A. Ivanov, M. G. Kanatzidis, *Adv. Funct. Mater.*, **2011**, 21, 2737–2743.
- 85) a) M. Srb. Příprava nanočástic Sn. Bakalářská práce. Univerzita Pardubice, Chemicko-technologická fakulta, Katedra obecné a anorganické chemie. Vedoucí práce prof. Ing. Roman Jambor, Ph.D. Pardubice, **2020**; b) J. Opršal, L. Bláha, M. Pouzar, P. Knotek, M. Vlček, K. Hrdá, *Environmental Science and Pollution Research*, **2015**, 22, 19124–19132.
- 86) M. Sedlák, *The Journal of Physical Chemistry B*, **2006**, 110, 4329–4338.

- 87) a) W. Lan, L. Cao, Y. Fu, J. Fang, J. Zhang, J. Wang. *Vacuum*, **2022**, 197, 110847; b) J. Y. Raty, W. Zhang, J. Luckas, C. Chen, R. Mazzarello, C. Bichara, M. Wuttig. *Nature Communications*, **2015**, 6.
- 88) S. Podzimek, *Light Scattering, Size Exclusion Chromatography and Asymmetric Flow Field Flow Fractionation: Powerful Tools for the Characterization of Polymers, Proteins and Nanoparticles*, *Wiley*, **2011**, ISBN: 9780470877975.
- 89) J. Douglas, J. Roovers, K. Freed, *Macromolecules*, **1990**, 23, 4168.

## 8. Výsledky vědecko-výzkumné činnosti

### Publikace

#### Seznam publikací týkajících se prezentované práce:

- 1) M. Bouška, **Y. Milasheuskaya**, M. Šlouf, P. Knotek, S. Pechev, L. Prokeš, L. Pečinka, J. Havel, M. Novák, R. Jambor, P. Němec. LOW-TEMPERATURE SYNTHESIS OF GeTe NANOPARTICLES. *Chem. - Eur. J.*, **2024**, e202402319. DOI: 10.1002/chem.202402319
- 2) M. Novák, **Y. Milasheuskaya**, M. Srb, S. Podzimek, M. Bouška, R. Jambor. Synthesis of star-shaped poly(lactide)s, poly(valerolactone)s and poly(caprolactone)s via ROP catalyzed by N-donor tin(ii) cations and comparison of their wetting properties with linear analogues. *RSC Adv.*, **2024**, 14, 23273-23285. DOI: 10.1039/d4ra03515a
- 3) M. Novák, J. Turek, **Y. Milasheuskaya**, M. Syková, M. Dostal, J. Stalmans, Z. Růžičková, K. Jurkschat, R. Jambor. Tin(II) cations stabilised by non-symmetric N, N',O-chelating ligands: synthesis and stability. *Dalton Trans.*, **2023**, 52, 2749-2761. DOI:10.1039/d2dt03563d
- 4) M. Novák, J. Turek, **Y. Milasheuskaya**, Z. Růžičková, S. Podzimek, R. Jambor. N-Donor stabilised tin(II) cations as efficient ROP catalysts for synthesising linear and star-shaped PLAs via the activated monomer mechanism. *Dalton Trans.*, **2021**, 50, 16039-16052. DOI: 10.1039/d1dt02658e
- 5) **Y. Milasheuskaya**, J. Schwarz, L. Dostal, Z. Růžičková, M. Bouška, Z. Olmrová Zmrhalová, T. Syrový, R. Jambor. Synthesis and optical properties of N→Ga coordinated gallium boroxines. *Dalton Trans.*, **2021**, 50, 18164-18172. DOI: 10.1039/d1dt02975d

#### Seznam publikací nad rámec prezentované práce:

- 1) M. Srb, **Y. Milasheuskaya**, R. Jambor, K. Kopecká, P. Knotek. Low-Temperature SnO Nanoparticles Synthesis by Means of Tin(II) N,N-Complexes Reduction. *ChemistrySelect*, **2021**, 6, 3926-3931. DOI: 10.1002/slct.202100618

## Konference

- 1) Přednáška: 4) M. Novák, J. Turek, **Y. Milasheuskaya**, Z. Růžičková, S. Podzimek, R. Jambor. Synthesis and catalytic activity of 2,6-disubstituted pyridine tin(II) complexes in ROP of L-lactide. *52. symposium on catalysis*, November 8-9, **2021**, Prague. ISBN 978-80-87351-58-1.
- 2) Poster: M. Novák, J. Turek, **Y. Milasheuskaya**, Z. Růžičková, S. Podzimek, R. Jambor. Synthesis of N,N,O-donor stabilized tin(II) cations and their applicability as catalysts for the controlled ROP, *29th International Conference on Organometallic Chemistry*, July 17–22, **2022**, Prague. ISBN 978-80-88214-48-9.
- 3) Poster: **Y. Milasheuskaya**, J. Hill, Y. Matsushita, J. Labuta. Structural diversity and applications of metalloporphyrins: from anion sensing to microporous materials. *MANA International Symposium 2023*, November 9–10, **2023**, Tsukuba.

## Zahraniční stáž

**2022/11-2023/11:** Functional Chromophores Group, Research Center for Materials Nanoarchitectonics (MANA), National Institute for Materials Science (NIMS), Japonsko.

## **Příloha 1**



# Low-Temperature Synthesis of GeTe Nanoparticles

Marek Bouška,<sup>[a]</sup> Yaraslava Milasheuskaya,<sup>[b]</sup> Miroslav Šlouf,<sup>[c]</sup> Petr Knotek,<sup>[b]</sup> Stanislav Pechev,<sup>[d]</sup> Lubomír Prokeš,<sup>[e]</sup> Lukáš Pečinka,<sup>[e]</sup> Josef Havel,<sup>[e]</sup> Miroslav Novák,<sup>[g]</sup> Roman Jambor,<sup>[b]</sup> and Petr Němec\*<sup>[a]</sup>

Nanoparticles can offer an alternative approach to fabricate phase-change materials. The chemical synthesis of GeTe nanoparticles using organometallic precursors exploits high-boiling solvents and relatively high temperatures (close or even above crystallization temperatures), as reported in the available literature. The aim of this work is the preparation of GeTe nanoparticles by a low-temperature synthetic method exploiting new organometallic precursors and common organic solvents. Indeed, different preparation methods and characterization of GeTe nanoparticles is discussed. The characterization of the prepared nanomaterial was performed on the basis of X-

ray diffraction, transmission electron microscopy, scanning electron microscopy with energy dispersive X-ray spectroscopy, laser ablation time-of-flight mass spectrometry, Raman scattering spectroscopy, and dynamic light scattering. The results show that the low-temperature synthetic route leads to amorphous GeTe nanoparticles. Exploited organometallic precursor is stabilised by neutral ligand which can be isolated after the reaction and repeatedly used for further reactions. Furthermore, GeTe nanoparticle size can be tuned by the conditions of the synthesis.

## Introduction

Binary and ternary metal and semimetal chalcogenides have received increasing interest over the last decades. These materials are found in applications such as energy devices, fuel and solar cells, light-emitting diodes, Li-ion batteries, and thermoelectric devices. In case of thermoelectrics, GeTe-based materials are heavily studied to enhance their figure-of-merit and other properties. In detail, in comparison with typical

thermoelectric material such as Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, GeTe-based thermoelectrics present high figure-of-merit >2.0 and an energy conversion efficiency beyond 10%.<sup>[1]</sup>

GeTe-based materials exist in different forms: bulk materials (including single crystals), thin films, fibers, and nanoparticles (NPs). Bulk GeTe-based materials can be prepared by different methods such as solid-state reaction, melting spinning, ball milling mechanical alloying, Bridgman–Stockbarger single crystal growth, hot extrusion, etc.<sup>[1]</sup> Chalcogenide-based thin films which are important for a number of applications including phase change memories, optical sensing, nonlinear optical applications etc. are fabricated using deposition methods such as pulsed laser deposition,<sup>[2]</sup> sputtering,<sup>[3]</sup> metal organic chemical vapour deposition,<sup>[4]</sup> hot wire chemical vapour deposition<sup>[5]</sup> or atomic layer deposition.<sup>[6]</sup> Furthermore, step index and photonic crystal fibers, transparent from visible region up to the mid-infrared and presenting large nonlinear refractive index, can be made from chalcogenide glasses.<sup>[2]</sup> It is worthy to note that the ternary Ge–Sb–Te materials became famous because of Ovshinsky's discovery as new class of materials that are capable of quickly and reversibly transforming between amorphous and crystalline phases.<sup>[7]</sup> These reversible phase transitions can be induced by the electric field or light and have become the basis for optical recording applications.<sup>[8]</sup> Later on, a quick and reversible phase transition was also observed for binary GeTe itself as reviewed recently.<sup>[9]</sup> However, all mentioned techniques require sophisticated fabrication equipment. In addition to bulk, fiber or thin film forms of GeTe-based materials, they can also be prepared in the form of NPs through a solution process.<sup>[10]</sup> Thus, the synthesis of well-defined GeTe NPs either in the amorphous or in the crystalline form seems to be rather important, especially when the presence of NPs with various diameters gives the possibility of controlling the dimensions of nanostructures of tellurium-based materials.<sup>[11]</sup>

[a] M. Bouška, P. Němec

Department of Graphic Arts and Photophysics, Faculty of Chemical Technology, University of Pardubice, Studentská 573, 53210 Pardubice, Czech Republic  
E-mail: petr.nemec@upce.cz

[b] Y. Milasheuskaya, P. Knotek, R. Jambor

Department of General and Inorganic Chemistry, Faculty of Chemical Technology, University of Pardubice, Studentská 573, 53210 Pardubice, Czech Republic

[c] M. Šlouf

Institute of Macromolecular Chemistry, Czech Academy of Sciences, Heyrovského nam. 2, 162 06 Prague 6, Czech Republic

[d] S. Pechev

Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux – CNRS, 87, av. du Dr. Albert Schweitzer, 33608 Pessac Cedex, France

[e] L. Prokeš, L. Pečinka, J. Havel

Department of Chemistry, Faculty of Science, Masaryk University, Kotlářská 2, 61137 Brno, Czech Republic

[g] M. Novák

Institute of Chemistry and Technology of Macromolecular Materials, Faculty of Chemical Technology, University of Pardubice, Studentská 573, Pardubice 532 10, Czech Republic

Supporting information for this article is available on the WWW under <https://doi.org/10.1002/chem.202402319>

© 2024 The Author(s). Chemistry - A European Journal published by Wiley-VCH GmbH. This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution License, which permits use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Most of the solution synthetic routes are realized at relatively high temperatures and strongly depend on the reaction conditions. For example, the reaction of  $R_3PTe$  ( $R$  is octyl) with  $GeI_2$  at  $180^\circ C$  provided rhombohedral GeTe microcrystals,<sup>[12]</sup> but similar starting materials provided amorphous GeTe NPs in the presence of  $R_3P$ ,  $R_3PO$ , and dodecanethiol at  $250^\circ C$ .<sup>[13]</sup> The reaction of  $R_3PTe$  with  $Ge[N(SiMe_3)_2]_2$  strongly depends on the temperature: amorphous GeTe NPs could be prepared at  $170^\circ C$ , while the temperature of  $250^\circ C$  provided rhombohedral GeTe NPs.<sup>[14]</sup> Finally, amorphous GeTe NPs were prepared from  $GeCl_2$ -dioxane and  $Te(SiEt_3)_2$  at  $150^\circ C$ .<sup>[15]</sup> Therefore, all above mentioned syntheses have to be carried out in high-boiling solvents such as dodecanethiol, hexadecylamine, octadecene or oleylamine.<sup>[13–15]</sup> Moreover, all these approaches proceed close to the crystallization temperatures of bulk GeTe ( $T_c = 180^\circ C$ )<sup>[16]</sup> or sputtered films of GeTe ( $T_c = 170^\circ C$ ).<sup>[17]</sup> However, Caldwell *et al.* reported that the crystallization temperatures for the GeTe NPs depends on the size and observed crystallization temperature of 350 and  $400^\circ C$  for 2.6 and 1.8 nm GeTe NPs, respectively.<sup>[13]</sup>

Based on above-mentioned facts, the aim of this work was to prepare the GeTe NPs at temperatures significantly below the crystallization temperature in the common organic solvents. Such low-temperature solution-based synthetic routes could be an appropriate alternative low-cost method for generating dimensionally controlled GeTe nanomaterial. Indeed, in the present paper we report on the low-temperature synthesis of GeTe NPs using the organometallic precursor, tetrahydrofuran (THF) as solvent, and we discuss the influence of the temperature on the size of GeTe material. Finally, the GeTe NPs were characterised by X-ray diffraction, transmission electron microscopy, high-resolution scanning electron microscopy, scanning electron microscopy with energy dispersive X-ray spectroscopy, laser ablation time-of-flight mass spectrometry, Raman scattering spectroscopy, and dynamic light scattering.

## Experimental sections

**NMR spectroscopy.** The NMR spectra for  $^1H$ ,  $^{13}C\{^1H\}$ , and  $^{31}P\{^1H\}$  were obtained using a Bruker Avance 500 NMR spectrometer. Internal referencing based on residual protio-solvent signals was used for the  $^1H$  and  $^{13}C\{^1H\}$  spectra. External referencing with  $H_3PO_4$  (85%) was utilized for the  $^{31}P\{^1H\}$  NMR spectra.

**X-ray diffraction analysis.** X-ray Diffraction experiment was performed on a Malvern Panalytical X'Pert Pro MPD diffractometer, using Co radiation in reflection mode. Powder sample was withdrawn from its closed Ar-protected container, then put on a corundum diffractometer sample holder. 48 minutes diffraction pattern was collected within the  $15^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$  range.

**Transmission electron microscopy (TEM).** A small volume (2  $\mu L$ ) of the nanoparticles was dispersed in ethanol and dropped onto the standard TEM copper grid covered with electron transparent carbon film. After 2 min the excess of the solution was removed by touching the bottom of the grid by a thin strip of filtration paper in order to avoid oversaturation and nanoprecipitation during the drying process, then the specimens were left to dry completely, and after drying they were transferred to a TEM microscope (Tecnaï G2 Spirit Twin 12; FEI company, Czech Republic) and observed at

accelerating voltage of 120 kV. Standard bright field imaging (TEM/BF) was applied to observe the morphology of the particles, energy-dispersive analysis of X-rays (TEM/EDX) yielded the elemental composition, and selected area electron diffraction (TEM/SAED) was used to verify the crystalline structures. The experimental electron diffraction patterns were transformed to 1D-diffractograms (by means of ProcessDiffraction<sup>[18]</sup>) and compared with theoretical X-ray diffraction patterns (calculated with freeware Python package EDIFF<sup>[19]</sup>) of the expected crystalline structures of GeTe (the three known GeTe crystalline modifications – rhombic  $\alpha$ -GeTe, cubic  $\beta$ -GeTe, and orthorhombic  $\gamma$ -GeTe<sup>[20]</sup> – were obtained from Crystallography Open Database<sup>[21]</sup>).

**Scanning electron microscopy (SEM) with energy-dispersive X-ray (EDX) spectroscopy.** SEM EDX was performed on TESCAN, VEGA 3, EasyProbe, Brno, Czech Republic. Standard uncertainties of the EDX measurements were  $\pm 2$  at.%. Typically, the EDX measurements were performed at 3 spots per sample and averaged.

**High-resolution scanning electron microscopy (HR-SEM).** HR-SEM image was obtained using a JSM-7500F (JEOL, Tokyo, Japan) microscope with the accelerating voltage of 15 and 20 kV.

**Raman scattering spectroscopy and dynamic light scattering.** Raman scattering spectra excited by a laser operating at the wavelength  $\lambda = 785$  nm were measured with a Dimension P2 (Lambda Solution, USA). The Raman spectra were reduced according to the Gammon-Shuker equation.<sup>[22]</sup> The hydrodynamic size of the particles  $D_H$  was analysed by the dynamic laser scattering DLS (90Plus/BI-MAS Analyzer, Brookhaven Instruments Corp., USA) operated at 660 nm with a light output of 35 mW.  $D_H$  values were measured for 30 s at 10 replications, and these data were statistically processed in the form of a histogram. Experimental details of both methods and sample preparation are given in Ref.<sup>[23a,b]</sup>

**Laser ablation (LA) time-of-flight mass spectrometry (TOF MS).** Mass spectra were recorded on a MALDI-7090 mass spectrometer (Shimadzu Kratos Analytical, UK) using an Nd-YAG laser ( $\lambda = 355$  nm). The laser energy was scaled in arbitrary units (a.u.) from 0 to 180. The irradiated spot size was 100  $\mu m$  in diameter. For measurements with higher resolution AXIMA Resonance mass spectrometer (Shimadzu Kratos Analytical, UK) hybrid quadrupole ion-trap time-of-flight mass spectrometer was used. The instrument was equipped with a nitrogen pulsed laser ( $\lambda = 337$  nm). Mass spectra were recorded in the 100–1500  $m/z$  range. All measurements were performed in both positive and negative reflectron ion modes. External mass calibration in both ionization modes was performed using clusters of red phosphorus giving an accuracy better than  $\pm 20$  mDa. Computer modelling of the isotopic envelopes using Launchpad software (Kompact version 2.9.3, 2011) from Kratos Analytical Ltd. (Manchester, UK) was used to determine stoichiometry of the detected clusters. For LA TOF mass spectrometry, sample of GeTe was dispersed in 1 mL of THF. The suspension in THF was sonicated for 5 min before deposition on the target. A 1  $\mu L$  sample of a suspension was deposited on a stainless-steel target and dried under an air stream at room temperature (RT). The target was then introduced into a mass spectrometer, and the measurements started once the pressure decreased below  $10^{-5}$  Pa. First, mass calibration was carried out using red phosphorus as the standard (with mass error being less than  $\pm 50$  mDa for all measurements) and each mass spectrum was then accumulated from at least 10 shots using 500 profiles.

**Chemicals.** Te powder (30 mesh, purity 99.997%) was purchased from Sigma-Aldrich (Steinheim, Germany). For comparison, GeTe powder (purity 99.999%) was purchased from ThermoFisher (Kandel, Germany). Red phosphorus was bought from Riedel deHaën (Hannover, Germany), tetrahydrofuran and dichlorome-

thane were purchased Sigma-Aldrich (Steinheim, Germany). All solvents were dried using Pure Solv-Innovative Technology equipment. Deuterated solvents such as  $\text{CDCl}_3$  was purchased from GenChem, heated with solvent-appropriate drying agents, distilled under an argon atmosphere, degassed, and stored over molecular sieves. Starting materials such as diisopropyl phosphine oxide, Palladium(II) acetate, 1,1-bis(diphenylphosphino)ferrocene, triethylamine, Germanium(II) chloride dioxane complex (1:1) ( $\text{GeCl}_2(\text{dioxane})$ ), silver trifluoromethanesulfonate ( $\text{AgOTf}$ ), lithium triethyl borohydride (1 M solution in THF) were purchased from Sigma Aldrich and used as received.

## Results and Discussion

### Synthesis of GeTe Nanoparticles

All air-sensitive and moist operations were performed under an inert atmosphere using the standard Schlenk technique. The *N,N*-chelating ligand L (L is  $\{2-[(\text{Me})\text{C}=\text{N}(\text{C}_6\text{H}_3-2,6\text{-iPr}_2)]-6-[(\text{iPrO})_2\text{P}=\text{O}]\text{C}_5\text{H}_3\text{N}\}$ )<sup>[24]</sup> was used to stabilise the initial ionic Ge-based complex  $[\text{LGeCl}]^+ [\text{OTf}]^-$  (**1**) (Scheme 1; more details are given in SI).

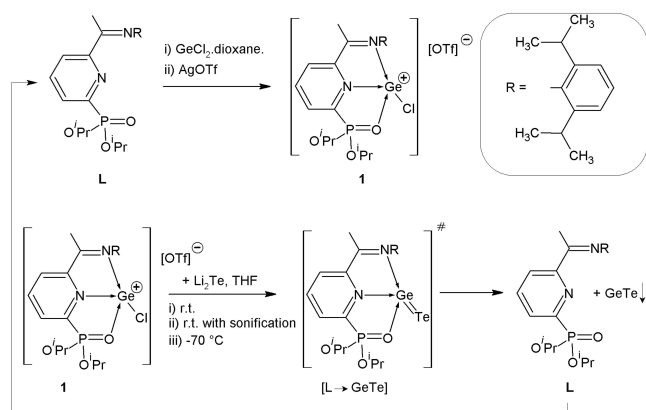
Compound **1** is soluble in polar organic solvents such as THF or  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , but almost insoluble in toluene and hexane. Compound **1** was characterised by NMR spectroscopy (complete NMR details are shown in SI; for NMR spectra, see Figures S1–S4 in SI). The  $^31\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR spectrum of **1** revealed singlet resonance at  $\delta$  12.7 ppm, which is shifted downfield as compared to the value found for the starting ligand L ( $\delta$  7.2 ppm).<sup>[24]</sup> This downfield shift is a clear proof of the  $\text{P}=\text{O}\rightarrow\text{Ge}$  interaction in **1**. The presence of the OTf anion in **1** was confirmed by the quartet signal in  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR at  $\delta$  119.5 ppm flanked with  $^1J(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C})=319.4$  Hz due to the presence of the  $\text{CF}_3$  group. Finally, the  $^1\text{H}$  NMR spectrum of **1** showed the singlet resonance at  $\delta$  2.57 ppm of  $(\text{CH}_3)\text{C}=\text{N}$  being shifted downfield compared to the free ligand L ( $\delta$  2.25 ppm). This downfield shift proves the existence of the  $\text{C}=\text{N}\rightarrow\text{Ge}$  interaction in **1**.

Complex **1** was tested as a suitable precursor for further synthesis of GeTe NPs. Therefore, the reaction of **1** with

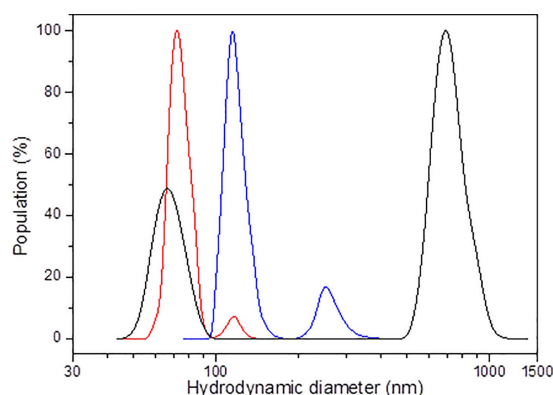
suspension  $\text{Li}_2\text{Te}$ , prepared *in situ*, was tested (Scheme 1, for details – SI).  $\text{Li}_2\text{Te}$  was added dropwise via a cannula to the THF solution of **1** at RT and stirred for 24 hours. The resulting suspension was filtered and the solid material was washed with THF. Subsequently, this solid was redispersed in THF, the suspension was sonicated (FisherBrand FB15053H ultrasonic bath, 560 W (Fisher Scientific, UK)) for 10 minutes and the particle size of this solid material was characterised by dynamic light scattering (DLS). The histogram of the hydrodynamic size ( $D_H$ ) was bimodal, formed from the signal of the primary particles and further from their agglomerates. Primary GeTe particles ( $D_H=60$  nm, Figure 1 – black curve) were agglomerated to the highly populated particles GeTe with  $D_H=700$  nm, i.e. the mean  $D_H$  increased to the 550 nm, similar to other systems of metals<sup>[23a,25]</sup>, oxides<sup>[23b,26]</sup> or layered perovskites<sup>[27]</sup> in the environment out of distilled water.<sup>[28]</sup>

Therefore, the reaction conditions were modified and the  $\text{Li}_2\text{Te}$  suspension was added to the sonicated THF solution of **1** at RT. The reaction was subsequently sonicated for an additional 10 minutes. The short time of sonication was chosen because it is well known that a longer time of sonication led to the disappearance of nanoparticles and promoted re-agglomeration.<sup>[23a,29,30]</sup> Further procedures were similar as described in the previous case. The histogram of  $D_H$  for solid GeTe prepared by this method was again bimodal (Figure 1 - blue curve), with maximums at 115 nm and agglomerates GeTe at 255 nm. Thus, sonication did not allow isolation of nano-GeTe particles either. Finally, the influence of temperature was investigated. Thus, the  $\text{Li}_2\text{Te}$  suspension was added dropwise to the THF solution of **1** at  $-50^\circ\text{C}$ , the solution was stirred for an additional 4 h at this temperature and warmed to RT. Further procedures were similar as described previously. The histogram of  $D_H$  for solid GeTe prepared by this low-temperature method revealed that the hydrodynamic diameter of the primary particles was 71 nm (Figure 1 – red curve).

We suppose that the reaction of **1** with  $\text{Li}_2\text{Te}$  produced an unstable complex  $[\text{L}\rightarrow\text{GeTe}]$  that decomposes into the GeTe material together with the free ligand L. However, the low temperature slows down this decomposition and provides the GeTe NPs. The presence of ligand L was always detected in the



**Scheme 1.** Preparation of GeTe NPs via the complex  $[\text{LGeCl}]^+ [\text{OTf}]^-$  (**1**).



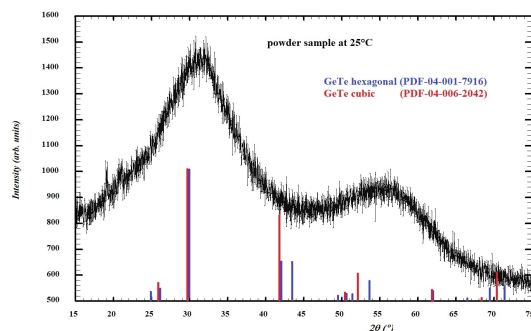
**Figure 1.** Histograms of the hydrodynamic diameter for GeTe particles redispersed in THF and sonicated for 10 min: synthesis at RT (black); synthesis at RT together with ultrasonication (blue); synthesis at  $-50^\circ\text{C}$  (red).

reaction mixture after the addition of  $\text{Li}_2\text{Te}$ . Additionally, after the isolation of GeTe NPs, we were able to use the filtrated THF solution containing the ligand L, for the synthesis of another batch of 1 and GeTe NPs. This low-temperature procedure was repeated three times, and prepared GeTe NPs were characterised by other techniques.

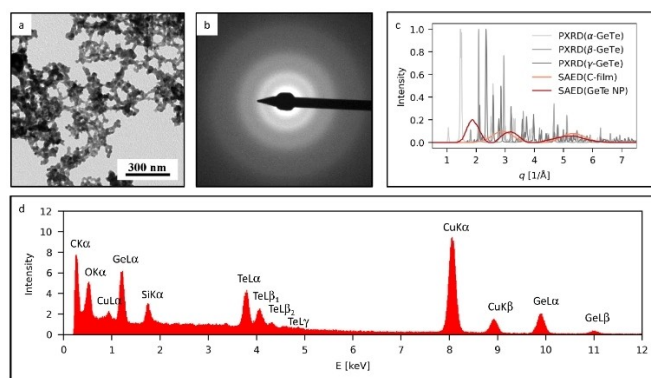
### Characterisation of GeTe Nanoparticles

The prepared GeTe nanoparticles were further characterised by TEM, SEM EDX, HR-SEM, Raman scattering spectroscopy, XRD, and LA TOF mass spectrometry. At room temperature, the powder XRD patterns exemplified in Figure 2 show two very broad halos and no diffraction peaks, which demonstrates an amorphous material.

TEM characterisation of the prepared GeTe nanoparticles is summarised in Figure 3. Bright field imaging (TEM/BF; Figure 3a) showed that the particles were isometric, rounded, without sharp crystal facets, and of average size ca 20 nm. The



**Figure 2.** Room temperature powder X-ray diffraction ( $\text{CoK}\alpha$   $\lambda = 1.790$  Å) pattern of GeTe sample. Blue and red lines correspond to X-ray diffraction pattern of low temperature hexagonal (rhombohedral) GeTe and high temperature cubic GeTe phase, respectively. Data were used from the database Powder Diffraction File PDF-4 + 2023.

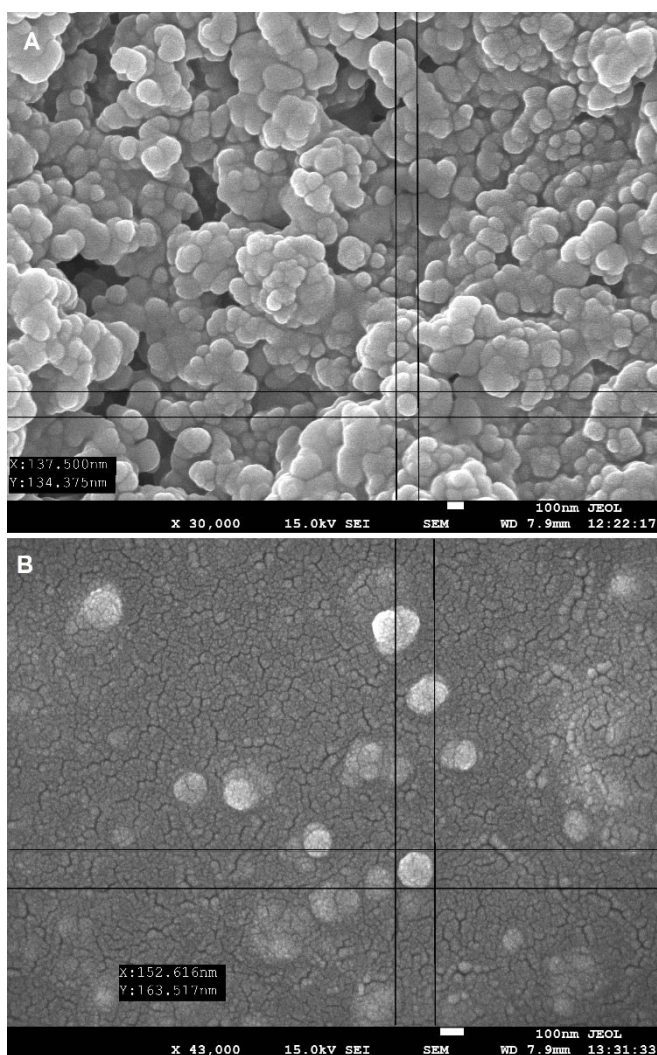


**Figure 3.** TEM analysis of GeTe nanoparticles: (a) TEM/BF – bright field image showing the morphology of the nanoparticles, (b) TEM/SAED – 2D-electron diffraction pattern, (c) comparison of experimentally determined 1D-electron diffraction pattern (dark red line) with control sample containing only the supporting carbon film (light red line) and d) 1D-powder X-ray diffraction patterns of  $\alpha$ -GeTe (light grey),  $\beta$ -GeTe (medium grey),  $\gamma$ -GeTe (dark grey line), and (d) TEM/EDX – energy-dispersive analysis of X-rays showing elemental composition of the nanoparticles.

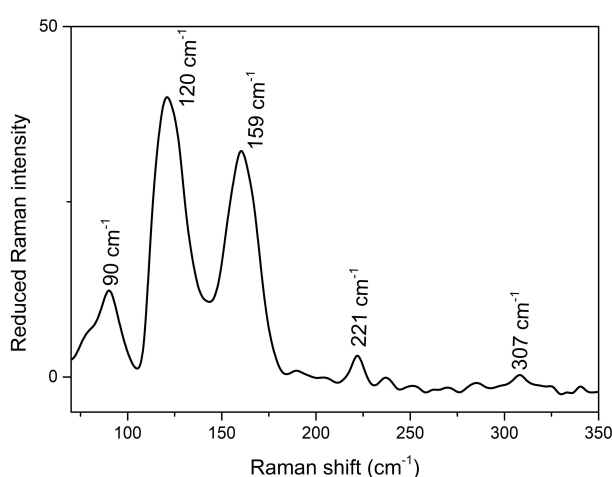
experimental electron diffraction pattern (TEM/SAED; Figure 3b) did not display any sharp peaks, which documented that the particles were amorphous. This observation was consistent with the XRD results. Two of the three observed broad diffraction maxima of the analysed GeTe nanoparticles roughly corresponded to the amorphous carbon supporting film (compare light red and dark red lines in Figure 3c). The highest diffraction maximum of GeTe nanoparticles, observed at  $\sim 2$  Å, indicated certain periodicity in otherwise amorphous material. The fact that the observed particles were an amorphous form of GeTe<sup>[20]</sup> was confirmed by energy dispersive spectroscopy (Figure 3d). The EDX spectrum was dominated by the strong peaks of Cu and C (signal from the supporting carbon coated copper grid as the nanoparticles were quite small) and peaks of Ge and Te (confirmation of the NPs elemental composition). The peak of oxygen (at  $E = 0.52$  keV) suggested a certain oxidation of the nanoparticles. The peak of silicon could be attributed to the fluorescence from Si-detector.<sup>[31]</sup>

The SEM EDX results (shown in SI as Figure 5) suggested that the composition (atomic percentages) of the resulting nanoparticles is  $\text{Ge}_{48}\text{Te}_{52}$  ( $\pm 2$  at.%). The distribution of elements was clarified by the EDX results, which showed that the germanium and tellurium elements were homogeneously distributed in the whole sample. The samples were further analysed by HR-SEM. The samples for this analysis were prepared by the deposition of GeTe dispersion in THF on the brass sample holder. After the evaporation of THF, samples were coated with 15 nm of a gold conductive layer and SEM scans were acquired at 15 kV of acceleration voltage. Two different concentrations of GeTe in THF (5 mg/ml and 0.5 mg/ml) were chosen to study the dependence of the concentration on the size and formation of the agglomerates of the prepared GeTe particles. This study showed that for a concentration of 5 mg/ml, only GeTe agglomerates were formed (Figure 4A). However, even in these agglomerates, particles can be found with a size of approximately 136 nm (Figure 4A). However, a decrease in concentration to 0.5 mg/ml led to the formation of well-separated GeTe particles with a particle size of approximately 155 nm (Figure 4B).

The Raman spectra (exemplified in Figure 5) for both synthesised GeTe materials (synthesised at RT and  $-50$  °C) were within experimental error identical, e.g. the temperature of the synthesis effect mainly the size of the agglomerates, not the local structure itself. The most intensive bands in the Raman spectra are attributed to the vibrations in bending mode ( $90$   $\text{cm}^{-1}$ : overlapping peaks assigned to the  $\nu_4(\text{F}_2)$  and  $\nu_2(\text{E})$ ), symmetric stretching modes ( $120$  and  $159$   $\text{cm}^{-1}$ :  $\text{A}_1$  motion of the corner and edge-sharing tetrahedra) and antisymmetric stretching mode ( $221$   $\text{cm}^{-1}$ :  $\nu_3(\text{F}_2)$ ) of the  $\text{GeTe}_{4-n}\text{Ge}_n$  tetrahedra, Figure 4.<sup>[32a,b]</sup> The population of the different tetrahedra  $\text{GeTe}_{4-n}\text{Te}_n$  was calculated in according to the Phillip's model<sup>[32c,d]</sup> for GeTe composition such as 6.25%  $\text{GeTe}_4$ , 25%  $\text{GeTe}_3\text{Ge}$ , 37.5%  $\text{GeTe}_2\text{Ge}_2$ , 25%  $\text{GeTeGe}_3$  and 6.25%  $\text{GeGe}_4$ . The low intensive band at  $307$   $\text{cm}^{-1}$  could be thus associated with the presence of the Ge–Ge homopolar bond with the population ca. 6–10% in the GeTe structure.<sup>[33]</sup> The possible presence of the Te–Te stretching mode should be detectable at the  $150$   $\text{cm}^{-1}$ ,



**Figure 4.** A) HR-SEM image of GeTe NPs (prepared from THF suspension, 5 mg/ml). B) HR-SEM image of GeTe NPs (prepared from THF suspension, 0.5 mg/ml).



**Figure 5.** Raman spectrum of GeTe powder synthesised at  $-50^{\circ}\text{C}$ .

<sup>[34a,b]</sup> but it is overlapped by the more intensive bands of  $A_1$  mode of the edge-sharing tetrahedra.

The Raman spectra are qualitatively comparable with the spectra of the thin films of amorphous GeTe material prepared by magnetron sputtering<sup>[35,36]</sup> or PLD techniques.<sup>[32b]</sup> When the GeTe is in the form of nanowires<sup>[37]</sup> or in the form of thin film prepared by CVD from organometallic precursors,<sup>[38]</sup> the ratio of signals representing edge/corner shared  $\text{GeTe}_4$  tetrahedra strongly decreases to about 1:5, which corresponds to the structural preference of the corner-shared arrangement. In the Raman spectra of the crystalline form of GeTe there is a significant amplification and decrease in the bandwidth of the signal at  $90\text{ cm}^{-1}$ <sup>[32b,c,39]</sup> due to the high Raman activity of the rhombohedrally deformed rock-salt structure.

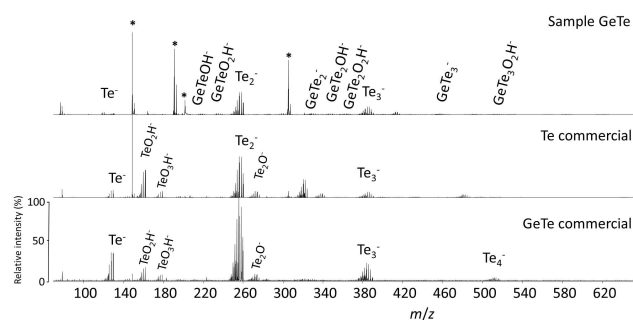
The LA TOF MS data of the synthesised GeTe material, commercial Te, and commercial GeTe are shown in Figure 5. It can be seen that ion clusters of binary GeTe were well detected on the newly synthesised material. Only a binary cluster  $\text{GeTe}_2^+$  was detected in commercial material, indicating the most stable ion formed in the gas phase. In addition to  $\text{Te}_n^-$  clusters ( $n=1-5$ ), series of  $\text{GeTe}_n^-$  ( $n=2-4$ ),  $\text{GeTe}_n\text{OH}^-$  ( $n=1-3$ ), and  $\text{GeTe}_n\text{O}_2\text{H}^-$  ( $n=1-4$ ) clusters were detected in synthesised materials. Several signals of contaminants from synthesis and/or from solvents were observed, however they do not complicate data evaluation (marked with asterisk in Figure 6).

Some new signals corresponding to  $\text{Ge}_m\text{Te}_n^-$  were detected when mass spectrometer equipped with quadrupole ion trap (Axima Resonance) was used (Figure S6). The newly observed signals of  $\text{Ge}_m\text{Te}_n^-$  clusters were identified as those with the number of Ge atoms:  $m=2-6$  and number of Te atoms  $n=1-3$ .

Experimentally recorded mass spectra were compared with theoretical ones. Comparison for  $m/z$  region 470–640 Da is given as Figure S7. Identification shows clear agreement between exact masses of given isotopes and the intensity ratio of isotopes matches nicely with the theoretical ones.

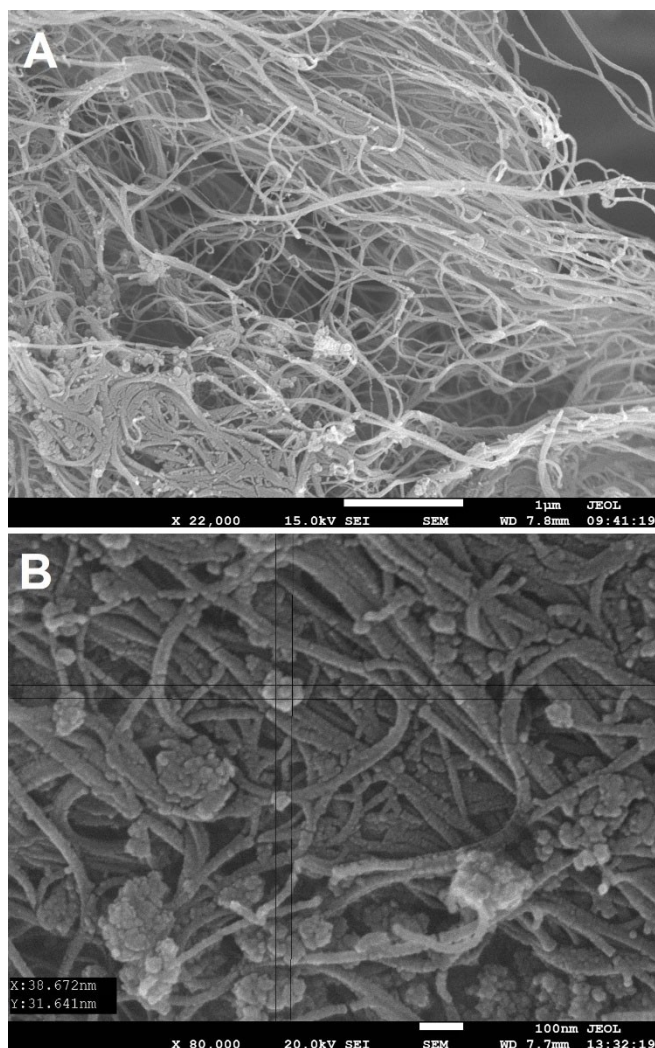
### Synthesis of Materials with GeTe NPs

The low-temperature synthetic method of GeTe NPs *via* the decomposition of  $[\text{L} \rightarrow \text{GeTe}]$  also allows the very efficient combination of GeTe NPs with other substrates. We repeated



**Figure 6.** Comparison of the mass spectra of GeTe synthesised material, commercial Te, and commercial GeTe in the 70–650  $m/z$  region in the negative ion mode. Asterisk (\*) indicates  $m/z$  values corresponding to contamination.

the synthesis of GeTe NPs in THF at  $-50^{\circ}\text{C}$  and in this solution single wall carbon nanotubes (SWCNTs) in weight ratio GeTe:SWCNT = 1:1 and 5:1 were added. The reaction mixtures were warmed at RT and the prepared material was characterised by EDX and HR-SEM. EDX measurement confirmed the presence of Ge and Te atoms in the samples. HR-SEM scans of the GeTe:SWCNTs samples with two studied weight ratios showed a different distribution of GeTe particles within the SWCNTs matrix. The formulation with the weight ratio of GeTe:SWCNTs = 1:1 revealed the formation of only GeTe agglomerates with nonuniform incorporation into the matrix of SWCNTs. This led to the observation of GeTe-rich and GeTe-poor regions (Figure 7A). On the contrary, a more homogeneous distribution of GeTe agglomerates was found in samples with a weight ratio of 5:1 (Figure 7B). It is worth noting that the GeTe agglomerates in this sample are composed of particles with a size of approximately 35 nm, therefore a clear influence of the presence of SWCNTs on the size of the GeTe particles is found.



**Figure 7.** A) HR-SEM image of GeTe NPs with SWCNTs (prepared from THF solution, weight ratio 1:1), B) HR-SEM image of GeTe NPs with SWCNTs (prepared from THF solution, weight ratio 5:1).

## Conclusions

Amorphous GeTe nanoparticles were prepared by the original low-temperature synthetic method employing a new organometallic precursor stabilised by neutral ligand L which can be isolated after the reaction and used for further reactions. Modification of reaction conditions such as temperature, sonication, or time led to preparation of different sizes of nanoparticles, which were evaluated by DLS measurements. The XRD patterns of GeTe nanoparticles confirmed that they are of an amorphous nature. SEM EDX suggested that the composition of the resulting nanoparticles is  $\text{Ge}_{48}\text{Te}_{52}$  ( $\pm 2$  at.%). HR-SEM of GeTe NPs showed homogeneity of the diameter of the nanoparticles. TEM showed that the particles were isometric, rounded, without sharp crystal facets, and averaged  $\sim 20$  nm in size. The experimental electron diffraction pattern did not display sharp peaks, which again documented that the particles were amorphous. Raman scattering spectroscopy gave insight into the local structure of the prepared nanoparticles. LA TOF mass spectra of GeTe nanoparticles contain  $\text{Te}_n^-$  clusters ( $n=1-5$ ),  $\text{GeTe}_n^-$  ( $n=2-4$ ) and  $\text{Ge}_m\text{Te}_n^-$  ( $m=2-6$ ,  $n=1-3$ ) species and some clusters contaminated by oxygen and hydrogen. In conclusion, a low-temperature synthetic method using neutral ligands can be an effective route for the preparation of chalcogenide-based materials in the form of amorphous nanoparticles. Finally, the easy low-temperature synthetic method of GeTe NPs allows for a very efficient way to combine GeTe NPs with different substrates. In future work, we plan to deposit GeTe NPs in a form of thin films with the outlook of measurement of their thermoelectric performance or other applications.

## Acknowledgements

The financial support of the Czech Science Foundation under the project No. 22-07635S is greatly acknowledged. Open Access publishing facilitated by Univerzita Pardubice, as part of the Wiley - CzechELib agreement.

## Conflict of Interests

The authors declare no conflict of interest.

## Data Availability Statement

The data that support the findings of this study are available from the corresponding author upon reasonable request.

**Keywords:** Nanoparticles · Chalcogenides · GeTe · Organometallic precursor

- [1] a) M.-R. Gao, Y.-F. Xu, J. Jiang, S.-H. Yu, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 2986–3017; b) Q. Sun, M. Li, X.-L. Shi, S.-D. Xu, W.-D. Liu, M. Hong, W. Lyu, Y. Yin, M. Dargusch, J. Zou, Z.-G. Chen, *Adv. Energy Mater.* **2021**, *11*, 2100544; c) M. Hong, M. Li, Y. Wang, X.-L. Shi, Z.-G. Chen, *Adv. Mater.*

- 2023, 35, 2208272; d) L.-C. Yin, W.-D. Liu, M. Li, D.-Z. Wang, H. Wu, Y. Wang, L. Zhang, X.-L. Shi, Q. Liu, Z.-G. Chen, *Adv. Funct. Mater.* **2023**, 33, 2301750; e) L.-C. Yin, W.-D. Liu, M. Li, Q. Sun, H. Gao, D.-Z. Wang, H. Wu, Y.-F. Wang, X.-L. Shi, Q. Liu, Z.-G. Chen, *Adv. Energy Mater.* **2021**, 11, 2102913; f) D.-Z. Wang, W.-D. Liu, Y. Mao, S. Li, L.-C. Yin, H. Wu, M. Li, Y. Wang, X.-L. Shi, X. Yang, Q. Liu, Z.-G. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2024**, 146, 1681–1689; g) W.-D. Liu, L.-C. Yin, L. Li, Q. Yang, M. Li, X.-L. Shi, Q. Liu, Y. Bai, I. Gentle, L. Wang, Z.-G. Chen, *Energy Environ. Sci.* **2023**, 16, 5123–5135.
- [2] a) P. Němec, J. Přikryl, V. Nazabal, M. Frumar, *J. Appl. Phys.* **2011**, 109, 073520; b) P. Němec, V. Takats, A. Csik, S. Kokenyesi, *J. Non-Cryst. Solids* **2008**, 354, 5421–5424; c) P. Němec, V. Nazabal, A. Moreac, J. Gutwirth, L. Beneš, M. Frumar, *Mater. Chem. Phys.* **2012**, 136, 935–941; d) M. Bouška, S. Pechev, Q. Simon, R. Boidin, V. Nazabal, J. Gutwirth, E. Baudet, P. Němec, *Sci. Rep.* **2016**, 6, 26552; e) J. D. Musgraves, J. Hu, L. Calvez, in *Springer Handbook of Glass*, Springer, Switzerland **2019**, ISBN9783319937267.
- [3] a) N. Daichakomphu, S. Abbas, T.-L. Chou, L.-Ch Chen, K.-H. Chen, A. Sakulkalavek, R. Sakdanuphab, *J. Alloy. Compound.* **2022**, 893, 162342; b) Y. Zhao, L. Tang, S. Yang, S. P. Lau, K. S. Teng, *Nanoscale Res. Lett.* **2020**, 15, 138; c) J.-W. Park, S. H. Baek, T. D. Kang, H. Lee, Y.-S. Kang, T.-Y. Lee, D.-S. Suh, K. J. Kim, Ch. K. Kim, Y. H. Khang, J. L. F. Da Silva, S.-H. Wei, *Appl. Phys. Lett.* **2008**, 93, 021914; d) B.-S. Lee, J. R. Abelson, S. G. Bishop, D.-H. Kang, B. Cheong, K.-B. Kim, *J. Appl. Phys.* **2005**, 97, 093509; e) M. Bouška, V. Nazabal, J. Gutwirth, T. Halenkovič, J. Přikryl, S. Normani, P. Němec, *Opt. Lett.* **2020**, 45, 1067–1070; f) T. Halenkovič, M. Baillieul, J. Gutwirth, P. Němec, V. Nazabal, *J. Mater.* **2022**, 8, 1009–1019; g) M. Bouška, V. Nazabal, J. Gutwirth, T. Halenkovič, P. Němec, *J. Non-Cryst. Solids* **2021**, 569, 121003.
- [4] a) R.-Y. Kim, H.-G. Kim, S.-G. Yoon, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, 89, 102107; b) B. J. Choi, S. Choi, Y. C. Shin, C. S. Hwang, J. W. Lee, J. Jeong, Y. J. Kim, S.-Y. Hwang, S. K. Hong, *J. Electrochem. Soc.* **2007**, 154, H318; c) G. S. Tompa, S. Sun, C. E. Rice, J. Cuchiaro, E. Dons, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **2007**, 997, 110–08.
- [5] A. Abrutis, V. Plausinaitiene, M. Skapas, C. Wiemer, O. Salicio, A. Pirovano, E. Varesi, S. Rushworth, W. Gawelda, J. Siegel, *Chem. Mater.* **2008**, 20, 3557–3559.
- [6] a) C. S. Hwang, Y. J. Kim, Y. J. Son, S. K. Hong, *Chem. Mater.* **2007**, 19, 4387–4389; b) J. Lee, S. Choi, C. Lee, Y. Kang, D. Kim, *Appl. Surf. Sci.* **2007**, 253, 3969.
- [7] S. R. Ovshinsky, *Phys. Rev. Lett.* **1968**, 21, 1450–1453.
- [8] a) N. Yamada, *Phys. Status Solidi B-Basic Solid State Phys.* **2012**, 249, 1837–1842; b) I. Friedrich, V. Weidenhof, W. Njoroge, P. Franz, M. Wuttig, *J. Appl. Phys.* **2000**, 87, 4130–4134; c) M. Wuttig, D. Lüsebrink, D. Wamwangi, W. Welnic, M. Gilleßen, R. Dronskowski, *Nat. Mater.* **2007**, 6, 122–127.
- [9] K. Singh, S. Kumari, H. Singh, N. Bala, P. Singh, A. Kumar, A. Thakur, *Appl. Nanosci.* **2023**, 13, 95–110.
- [10] B. J. Kooi, M. Wuttig, *Adv. Mater.* **2020**, 32, 1908302.
- [11] S. Atherton, B. Steele, S. Sasaki, *Crystals* **2017**, 7, 78.
- [12] M. R. Buck, I. T. Sines, R. E. Schaak, *Chem. Mater.* **2010**, 22, 3236–3240.
- [13] M. A. Caldwell, S. Raoux, R. Y. Wang, H. S. P. Wong, D. J. Milliron, *J. Mater. Chem.* **2010**, 20, 1285–1291.
- [14] I. U. Arachchige, R. Soriano, Ch. D. Malliakas, S. A. Ivanov, M. G. Kanatzidis, *Adv. Funct. Mater.* **2011**, 21, 2737–2743.
- [15] S. Schulz, S. Heimann, K. Kaiser, O. Prymak, W. Assenmacher, J. T. Brüggemann, B. Mallick, A.-V. Mudring, *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 14326–14333.
- [16] M. Libera, M. Chen, *J. Appl. Phys.* **1993**, 73, 2272.
- [17] M. Chen, K. A. Rubin, R. W. Barton, *Appl. Phys. Lett.* **1986**, 49, 502–504.
- [18] J. L. Labar, *Ultramicroscopy* **2005**, 103, 237–249.
- [19] <https://pyipi.org/project/ediff>.
- [20] A.-K. U. Michel, F. Donat, A. Siegfried, O. Yarema, H. Fang, M. Yarema, V. Wood, Ch. R. Müller, D. J. Norris, *J. Appl. Phys.* **2021**, 129, 095102.
- [21] S. Grazulis, D. Chateigner, R. T. Downs, A. T. Yokochi, M. Quiros, L. Lutterotti, E. Manakova, J. Butkus, P. Moeck, A. Le Bail, *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, 42, 726–729.
- [22] R. Shuker, W. R. Gammon, *Phys. Rev. Lett.* **1970**, 25, 222.
- [23] a) J. Opršal, L. Bláha, M. Pouzar, P. Knotek, M. Vlček, K. Hrdá, *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* **2015**, 22, 19124–19132; b) T. Řičica, L. Dostál, Z. Ružičková, L. Beneš, P. Němec, M. Bouška, J. Macák, P. Knotek, P. Ruleová, R. Jambor, *Chem. A Eur. J.* **2018**, 24, 14470–14476.
- [24] M. Novák, J. Turek, Y. Milasheuskaya, M. Syková, L. Dostál, J. Stalmans, Z. Ružičková, K. Jurkschat, R. Jambor, *Dalton Trans.* **2023**, 52, 2749–2761.
- [25] M. Srb, Y. Milasheuskaya, R. Jambor, K. Kopecká, P. Knotek, *ChemistrySelect* **2021**, 6, 3926–3931.
- [26] a) J. Báčova, P. Knotek, K. Kopecká, L. Hromádko, J. Čapek, P. Nývltová, L. Brůčková, L. Schroterová, B. Šestáková, J. Palarčík, M. Motola, D. Čížková, A. Bezrouk, J. Handl, Z. Fiala, E. Rudolf, Z. Bílková, J. M. Macák, T. Roušar, *Int. J. Nanomed.* **2022**, 17, 4211–4225; b) M. A. Al-Khafaji, A. Gaál, A. Wacha, A. Bota, Z. Varga, *Materials* **2020**, 13, 3101.
- [27] H. Gao, S. Shori, X. Chen, H.-C. Zur Loye, H. J. Ploehn, *J. Colloid Interface Sci.* **2013**, 392, 226–236.
- [28] M. Sedlák, *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 4329–4338.
- [29] I. Kaur, L.-J. Ellis, I. Romer, R. Tantra, M. Carriere, S. Allard, M. Mayne-L'Hermitte, C. Minelli, W. Unger, A. Potthoff, S. Rades, E. Valsami-Jones, *J. Vis. Exp.* **2017**, 130, e56074.
- [30] A. L. Poli, T. Batista, C. C. Schmitt, F. Gessner, M. G. Neumann, *J. Colloid Interface Sci.* **2008**, 325, 386–390.
- [31] D. B. Williams, C. B. Carter, *Transmission Electron Microscopy*, 2nd ed. Springer, New York **2009**, ISBN 978-0387765006.
- [32] a) W. Lan, L. Cao, Y. Fu, J. Fang, J. Zhang, J. Wang, *Vacuum* **2022**, 197, 110847; b) P. Němec, V. Nazabal, A. Moreac, J. Gutwirth, L. Beneš, M. Frumar, *Mater. Chem. Phys.* **2012**, 136, 935–941; c) K. S. Andrikopoulos, S. N. Yannopoulos, G. A. Voyiatzis, A. V. Kolobov, M. Ribes, J. Tominaga, *J. Phys. Condens. Matter* **2006**, 18, 965–979; d) O. Salicio, C. Wiemer, M. Fanciulli, W. Gawelda, J. Siegel, C. N. Afonso, V. Plausinaitiene, A. Abrutis, *J. Appl. Phys.* **2009**, 105, 033520.
- [33] J. Y. Raty, W. Zhang, J. Luckas, C. Chen, R. Mazzarello, C. Bichara, M. Wuttig, *Nat. Commun.* **2015**, 6, 7467.
- [34] a) J. Tominaga, N. Atoda, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1999**, 38, L322–L323; b) B. Liu, Z. T. Song, T. Zhang, S. L. Feng, B. M. Chen, *Chin. Phys.* **2004**, 13(11), 1947–1950.
- [35] K. S. Andrikopoulos, S. N. Yannopoulos, A. V. Kolobov, P. Fons, J. Tominaga, *J. Phys. Chem. Solids* **2015**, 68, 1074–1078.
- [36] A. Ali, S. M. Ansari, B. Ehab, B. Mohammad, D. H. Anjum, H. M. Aldosari, *Mater. Res. Bull.* **2022**, 146, 111575.
- [37] S. Park, T. Kim, S. Hwang, D. Park, M. Ahn, M.-H. Cho, *J. Mater. Chem. C* **2022**, 8(32), 11032–11041.
- [38] S. L. Hawken, R. Huang, C. K. de Groot, A. L. Hector, M. Jura, W. Levason, G. Reid, G. B. Stenning, *Dalton Trans.* **2019**, 48(1), 117–124.
- [39] G. Kalra, S. Murugavel, *AIP Adv.* **2015**, 5, 047127.

Manuscript received: June 17, 2024  
Accepted manuscript online: August 19, 2024  
Version of record online: October 16, 2024

## **Příloha 2**


 Cite this: *RSC Adv.*, 2024, 14, 23273

# Synthesis of star-shaped poly(lactide)s, poly(valerolactone)s and poly(caprolactone)s via ROP catalyzed by N-donor tin(II) cations and comparison of their wetting properties with linear analogues†

 Miroslav Novák,<sup>a</sup> Yaraslava Milasheuskaya,<sup>b</sup> Michael Srb,<sup>b</sup> Štěpán Podzimek,<sup>a</sup> Marek Bouška<sup>c</sup> and Roman Jambor<sup>b</sup>

In this study, we report the use of N-coordinated tin(II) cations [L<sup>1</sup>→Sn(H<sub>2</sub>O)](OTf)<sub>2</sub>·THF (**1**) and [L<sup>1</sup>→SnCl]<sub>3</sub> [SnCl<sub>3</sub>] (**2**) (L<sup>1</sup> = 1,2-(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N-2-CH = N)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>) as efficient ROP catalysts, which, in combination with benzyl alcohol, afford well-defined linear poly(ε-caprolactone) (PCL) and poly(δ-valerolactone)s (PVL) via an activated monomer mechanism (AMM). Thanks to the versatility of complexes **1** and **2** as catalysts, star-shaped PCL, PVL and PLA were also prepared using three-, four-, five- and six-functional alcohols. The number of arms was determined by SEC-MALS-Visco analysis. Spin-coated thin layers of linear and selected six-armed polymers were further studied in terms of their wettability to water. Attention was focused on the influence of the composition and structure of the polymers. Finally, to increase the hydrophobic properties of the studied polymers, stannaboroxines L<sup>2</sup>(Ph)Sn[(OB-(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-4-CF<sub>3</sub>))<sub>2</sub>O] and L<sup>2</sup>(Ph)Sn[(OB-(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-3,5-CF<sub>3</sub>))<sub>2</sub>O] (L<sup>2</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-2,6-(Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>) were applied.

Received 13th May 2024

Accepted 14th July 2024

DOI: 10.1039/d4ra03515a

[rsc.li/rsc-advances](https://rsc.li/rsc-advances)

## Introduction

In past decades, linear aliphatic polyesters, such as poly(lactide) (PLA) or poly(ε-caprolactone) (PCL), have received great attention due to their biodegradable and biocompatible properties.<sup>1</sup> For this reason, they are nowadays a very suitable alternative to classic petroleum-based plastics and, in particular, poly(lactides) have found application in many areas such as building and packaging materials, electronic components, pharmacy and medicine.<sup>2</sup> Besides these applications, biodegradable polyesters are considered as relatively hydrophobic materials and for this reason they have found an attractive application in the preparation of non-fluorinated hydrophobic materials, *i.e.* water-repellent, self-cleaning materials or membranes in oil-water separation, *etc.*<sup>3</sup> The classification of the hydrophobic properties of materials is based on the measurement of the contact angle of water (WCA,  $\theta$ ), for example by the sessile drop method. The final wetting properties depend not only on the

type of polymer and thus their surface energy, but also on the topography of the studied substrate, which is associated with the fabrication method. In the case of PCL, the most hydrophobic materials were prepared by electrospinning, when a series of nanofibers, meshes, scaffold, sheets and tissues was obtained.<sup>3b-h</sup> These materials showed WCAs in the range of 113–136°. The electrospinning method has also become an excellent way to manufacture hydrophobic and superhydrophobic PLA-based materials. It has been reported that PLA nanofibers prepared in this way show WCA = 152° and the application of these fibers on a cellulosic cotton substrate provides a very effective membrane for water-oil separation with an efficiency of 99.16%.<sup>3m</sup> A similar results on hydrophobic electrospun-made PLA membranes and fibers was demonstrated by Zhang and Opaprakasit, who reported materials with WCAs of 133° and 110°, respectively.<sup>3n,o</sup> On the other hand, the electrospinning process is more complex and not all PLA-based materials show a hydrophobic character. Recently, PLA fibers with a flat and smooth surface have been produced, resulting in a WCA of 86.7°. Besides the electrospinning process, a simple approach based on the solvent casting method of dioxane solution of PLA were implemented to obtain superhydrophobic PLA surfaces.<sup>3i</sup> While the film obtained only from dioxane solution exhibited WCA = 66.6°, the precipitation of PLA from dioxane-water or dioxane-ethanol solutions in the combination with the gelation in air led to a WCA higher than 150°.<sup>3j</sup>

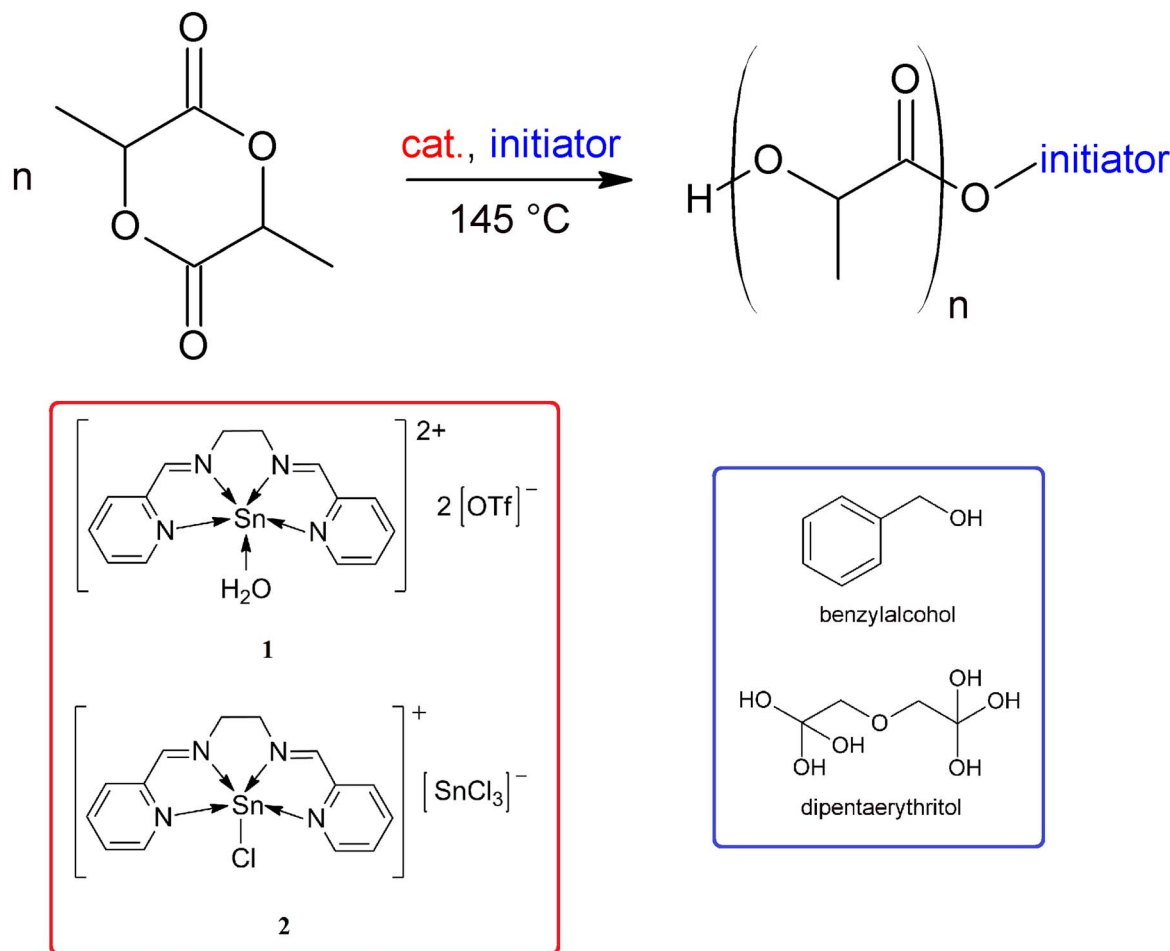
<sup>a</sup>Institute of Chemistry and Technology of Macromolecular Materials, Faculty of Chemical Technology, University of Pardubice, Studentská 573, 53210 Pardubice, Czech Republic. E-mail: miroslav.novak@upce.cz

<sup>b</sup>Department of General and Inorganic Chemistry, Faculty of Chemical Technology, University of Pardubice, Studentská 573, 53210 Pardubice, Czech Republic

<sup>c</sup>Department of Graphic Arts and Photophysics, Faculty of Chemical Technology, University of Pardubice, Studentská 573, 53210 Pardubice, Czech Republic

† Electronic supplementary information (ESI) available. See DOI: <https://doi.org/10.1039/d4ra03515a>





Scheme 1 ROP of L-lactide catalysed by complexes 1 and 2.

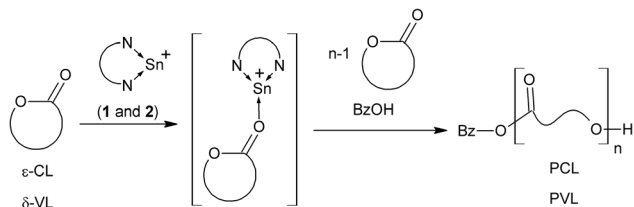
The hydrophobic properties of biodegradable polymers could be influenced not only by their surface energy and topography, but also by the structure of the polymer. In particular, star-shaped polymers have become the object of great interest due to their unique structure and topological properties, which cannot be achieved in the case of linear polymers.<sup>4</sup> These polymers are composed of several linear arms radiating from central core, which causes a high proportion of chain ends and a higher concentration of functional groups than in their linear analogues of the same molar mass.

Two possible polymerization techniques are applicable to produce star-shaped polyesters. The first one is based on polycondensation of dicarboxylic acids with polyalcohols, which, however, yield polymers with  $M_n < 4700 \text{ g mol}^{-1}$ .<sup>5</sup> On the other, an incorporation of catalysts based on *p*-toluenesulfonic acid<sup>6</sup> or triphenylphosphonium trifluoromethanesulfonate<sup>7</sup> led to the isolation PLAs with  $M_n$  up to  $67\,000 \text{ g mol}^{-1}$ . The second and more widespread method is the ring-opening polymerization (ROP) of cyclic esters operating by the coordination insertion or activated monomer mechanism.<sup>8</sup> This method is popular mainly due to the excellent control, robustness, versatility, and simple reaction setup. Besides the monomer, the key components of the ROP are initiator and catalyst.

Almost all reports used  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$  to catalysed the formation star-shaped polyesters.<sup>9</sup>  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ , operating *via* coordination-insertion mechanism, is a very efficient catalyst and it has low toxicity as reported by the Food and Drug Administration (FDA, USA) for biomedical applications.<sup>10</sup> For the synthesis of star-shaped polymer, the polymerization of L-LA in the bulk with  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$  as catalyst was usually carried out at 130 °C.<sup>11</sup> Further, other tin compounds as spirocyclic tin initiators based on tin-substituted polyethylene ethoxylate,<sup>12</sup> cyclic stannoxane,<sup>13</sup> tin acetylacetonate,<sup>14</sup> tetraphenyltin<sup>15</sup> were have also been used with success. Besides tin compounds, other catalysts such as calcium hydride,<sup>16</sup> potassium hexamethyldisilazide<sup>17</sup> and bis-muth(III) acetate<sup>18</sup> were also employed. Further, more biologically friendly aluminium salen and salan,<sup>19,20</sup> zinc amino-, thiophenolate or zinc amido-oxazolate<sup>21</sup> and diiminate complex<sup>22</sup> extended the range of metal mediators for the synthesis of star-shaped polyesters. In addition, Lewis acid catalysts based on tin and aluminum allowed control of polymerization and provided polymer stars with variable tactics.<sup>23</sup>

Recently, we reported the utilization of N-coordinated tin(II) cations  $[\text{L}^1 \rightarrow \text{Sn}(\text{H}_2\text{O})][\text{OTf}]_2 \cdot \text{THF}$  (1) and  $[\text{L}^1 \rightarrow \text{SnCl}][\text{SnCl}_3]^-$  (2) ( $\text{L}^1 = 1,2\text{-}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N-2-CH}=\text{N})_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ) as the examples of Lewis acidic tin(II) catalysts in the ROP of L-LA (see Scheme 1).<sup>24</sup> It has





Scheme 2 ROP of  $\delta$ -VL and  $\epsilon$ -CL catalysed by **1** and **2** using BzOH as initiator.

been demonstrated that polymerization operates *via* activated monomer mechanism and the kinetic studies indicated a pseudo-first order reaction, and thus a good control over the polymerization.

Therefore, we set out the study to prove that **1** and **2** are the universal catalysts for ROP of other monomers,  $\delta$ -valerolactone ( $\delta$ -VL) and  $\epsilon$ -caprolactone ( $\epsilon$ -CL), to prepare linear biodegradable polyesters.

In addition, the formation of activated monomer also opens the possibility to use different polyalcohols instead of benzylalcohol for the synthesis of star-shaped polymers. Thus, the application of **1** and **2** in the synthesis of star-shaped polyesters poly(L-lactide)s, poly( $\delta$ -valerolactone)s and poly( $\epsilon$ -caprolactone)s using glycerol, trimethylolpropane, triethanolamine, pentaerythritol, xylitol, *myo*-inositol, D-sorbitol and dipentaerythritol as different polyalcohols is another goal of this study. These experiments provided three-, four-, five- and six-armed stars. The linear and star-shaped polyesters were characterized by SEC-MALS-Visco analysis.

Further, since the linear PLA showed good water-repellent properties, we tested selected linear and star-shaped polyesters as hydrophobic materials. Due to the good solubility and film-forming properties, we prepared thin layers of selected linear and star-shaped polyesters by spin-coating method. The spin-coating method led to the preparation of uniform thin-layers, in which it was possible to study the hydrophobic properties only based on their composition and structure. Finally, the effect of stannaboroxines  $L^2(\text{Ph})\text{Sn}[(\text{OB}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}4\text{-CF}_3)_2\text{O})]$  and  $L^2(\text{Ph})\text{Sn}[(\text{OB}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}3,5\text{-CF}_3)_2\text{O})]$  ( $L^2 = \text{C}_6\text{H}_3\text{-}2,6\text{-(Me}_2\text{NCH}_2)_2$ )<sup>25a</sup> on the hydrophobic properties of thin layers of polyesters is also discussed. Both compounds with six-membered  $\text{SnB}_2\text{O}_3$  central core were selected as properly soluble and good film-forming compounds,<sup>25a</sup> that structurally resemble polymer N-Boroxine-PDMS with six-membered  $\text{B}_3\text{O}_3$  central core. This polymer in the combination with  $\text{SiO}_2$  nanoparticles was recently published as hydrophobic material with  $\text{WCA} = 160.8^\circ$ .<sup>26</sup>

## Results and discussion

### Synthesis and characterization of linear polyesters PVL and PCL

Recently, compounds **1** and **2** proved to be effective catalysts in ROP of L-LA. The computational study confirmed that ROP operates *via* activated monomer mechanism. The kinetic studies indicated a pseudo-first order reaction with a similar

polymerization rate ( $k = 5.44 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$  for **1** and  $k = 4.93 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$  for **2**), and thus a good control over the polymerization. Complexes **1** and **2** are also universal in the ROP of other cyclic esters, which was demonstrated by the preparation of linear PVL and PCL (see Scheme 2).

All polymerization tests were performed in bulk at  $145^\circ\text{C}$ .  $\delta$ -VL and  $\epsilon$ -CL was purified by the distillation over  $\text{CaH}_2$  to avoid data fluctuations due to the variation of impurities in the technical grade monomers. The polymerization reactions were carried out at molar ratios of [catalyst]:[monomer] = 1:50, 1:100, 1:200 and 1:500. In all reactions, benzyl alcohol (BzOH) was added as an initiator in a molar ratio of 1:1 compared to the catalyst. The conversion a kinetics of the polymerization experiments was monitored by the  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy and showed a similar process as in the case of PLA. The data thus demonstrated not only the same process, but also the same activated monomer mechanism. All isolated polymers were further characterized by the combined SEC-MALS-Visco analysis with the aim to determine the number-average molar mass ( $M_n$ ) and dispersity ( $\mathcal{D}$ ). Results on polymerization tests are summarized in Table 1.

As in the case of polymerization of L-LA,<sup>24</sup> the different charge of the tin atom in **1** and **2** does not have significant influence on the polymerization rate of  $\delta$ -VL a  $\epsilon$ -CL, since both catalysts **1** and **2** are very active and almost complete conversion of monomers (for molar ratio [catalyst]:[monomer] = 1:50, 1:100 and 1:200) was occurred after 1 hour. However, for a molar ratio of 1:500, the catalytic activity of **1** and **2** decreases, when after 1 hour the conversion was in the range of 65–78%. Furthermore, the isolated PVLs showed macromolecular parameters with only small deviations independently of the catalyst used. The determined  $M_{n,\text{SEC}}$  should correspond to  $M_{n,\text{th}}$  within the controlled living ROP, which is given by the equation  $M_{n,\text{th}} = [\text{monomer}]:[\text{cat}] \times M(\text{monomer}) \times \text{conversion} + M(\text{alcohol})$ . In our case, this condition is met, for both catalysts **1** and **2**, especially by the molar ratio [cat]:[monomer] = 1:50 (and for PCL also 1:100 and 1:200). The prepared PVLs and PCL (in the molar ratio of 1:100, 1:200 and 1:500 for PVL and 1:500 for PCL) show lower  $M_{n,\text{SEC}}$  than the theoretical ones, which can be caused by the traces of water in monomer and deactivation of catalyst (especially in a higher loading of monomer) resulting in the inhibition of the polymerization. So, **1** and **2** produces PVLs with  $M_n$  in the range of  $4000\text{--}11\,600 \text{ g mol}^{-1}$  for **1** and  $4100\text{--}16\,500 \text{ g mol}^{-1}$  for **2** and  $5700\text{--}24\,700 \text{ g mol}^{-1}$  for **1** and  $5900\text{--}16\,500 \text{ g mol}^{-1}$  for **2** in the case of PCL. The dispersity  $\mathcal{D}$  (1.46–1.60 for PVLs and 1.42–1.58 for PCLs) demonstrates a relatively uniform nature of polymers.

Based on these data, it can be concluded that the ROP of  $\delta$ -VL and  $\epsilon$ -CL catalysed by complexes **1** and **2** is relatively well controlled and the character of polymerization is very similar to L-LA polymerization catalysed by same complexes.<sup>24</sup>

### Synthesis and characterization of star-shaped polyesters PLA, PVL and PCL

Compounds **1** and **2** showed the ability to polymerize L-LA,  $\delta$ -VL and  $\epsilon$ -CL *via* activated monomer mechanism providing linear



Table 1 ROP of  $\delta$ -VL and  $\epsilon$ -CL catalysed by **1** and **2** using BzOH as initiator

Entry	Catalyst	[cat]:[BzOH]:[ $\delta$ -VL]	Conv <sup>a</sup> [%]	$M_{n,th}^b$ [g mol <sup>-1</sup> ]	$M_{n,SEC}^c$ [g mol <sup>-1</sup> ]	$\bar{D}$
1	<b>1</b>	1 : 1 : 50	99	5100	4000	1.55
2	<b>1</b>	1 : 1 : 100	99	10 000	5900	1.55
3	<b>1</b>	1 : 1 : 200	98	19 700	13 100	1.60
4	<b>1</b>	1 : 1 : 500	65	32 600	11 600	1.46
5	<b>2</b>	1 : 1 : 50	98	5000	4100	1.51
6	<b>2</b>	1 : 1 : 100	99	10 000	7200	1.53
7	<b>2</b>	1 : 1 : 200	96	19 300	15 800	1.59
8	<b>2</b>	1 : 1 : 500	68	34 100	16 500	1.48

Entry	Catalyst	[cat]:[BzOH]:[ $\epsilon$ -CL]	Conv <sup>a</sup> [%]	$M_{n,th}^b$ [g mol <sup>-1</sup> ]	$M_{n,SEC}^c$ [g mol <sup>-1</sup> ]	$\bar{D}$
9	<b>1</b>	1 : 1 : 50	97	5600	5700	1.45
10	<b>1</b>	1 : 1 : 100	98	11 200	8000	1.55
11	<b>1</b>	1 : 1 : 200	99	22 700	15 100	1.58
12	<b>1</b>	1 : 1 : 500	78	44 600	24 700	1.46
13	<b>2</b>	1 : 1 : 50	98	5700	5900	1.42
14	<b>2</b>	1 : 1 : 100	98	11 200	9700	1.47
15	<b>2</b>	1 : 1 : 200	99	22 700	20 400	1.53
16	<b>2</b>	1 : 1 : 500	69	39 500	16 500	1.46

<sup>a</sup> Measured by the <sup>1</sup>H NMR spectroscopy. <sup>b</sup> Calculated  $M_n$  of PVL (g mol<sup>-1</sup>): [ $\delta$ -VL]:[cat]·conv·M( $\delta$ -VL) + M(BzOH); calculated Mn of PCL (g mol<sup>-1</sup>): [ $\epsilon$ -CL]:[cat]·conv·M( $\epsilon$ -CL) + M(BzOH). <sup>c</sup> Experimental  $M_n$  values were determined by SEC-MALS-VISCO analysis in THF solution.

biodegradable polyesters PLA, PVL and PCL. This mechanism opens the possibility of exchanging BzOH for polyalcohols, such as glycerol, trimethylolpropane, triethanolamine, pentaerythritol, xylitol, *myo*-inositol, *D*-sorbitol and dipentaerythritol as initiators. Therefore, **1** and **2** were tested in ROP of L-LA,  $\delta$ -VL and  $\epsilon$ -CL with these polyalcohols serving as the core in well-defined star-shaped polyesters (see Scheme 3).

The experimental set up was the same as in the case of the synthesis of linear polyesters. The polymerization reactions were carried out in a molar ratio of [catalyst]:[initiator]:[monomer] = 1 : 1/*n* : 100 (where *n* = number of hydroxyl groups in the initiator). The conversion of the polymerization experiments was monitored by the <sup>1</sup>H NMR spectroscopy. All isolated polymers were further characterized by the combined SEC-MALS-Visco analysis with the aim to determine the number-

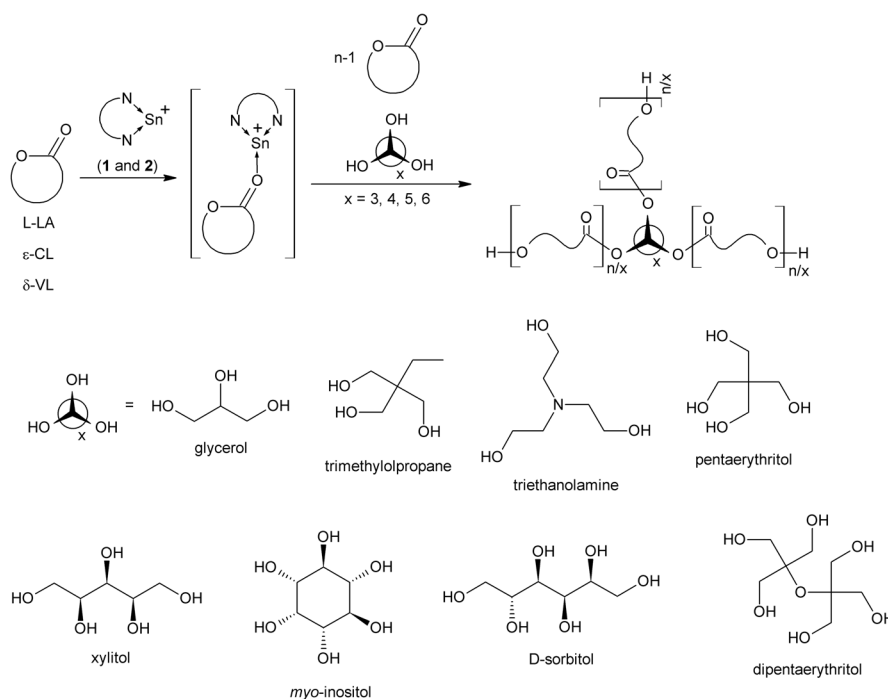
Scheme 3 Synthesis of star-shaped PLAs, PCLs and PVLs using **1** and **2** as catalysts.

Table 2 ROP of L-LA using catalysts 1 and 2 with a series of polyalcohols

Entry	Catalyst	Initiator	Conv <sup>a</sup> [%]	$M_{n,th}^b$ [g mol <sup>-1</sup> ]	$M_{n,SEC}^c$ [g mol <sup>-1</sup> ]	$\bar{D}$	$f^d$
1	1	Glycerol	96	13 900	6000	1.27	2.3 (3)
2	1	Trimethylolpropane	85	12 300	5700	1.16	2.5 (3)
3	1	Triethanolamine	96	13 900	6300	1.19	2.6 (3)
4	1	Pentaerythritol	96	13 900	9000	1.70	3.1 (4)
5	1	Xylitol	97	14 000	7700	1.91	3.7 (5)
6	1	<i>myo</i> -Inositol	88	12 700	10 100	1.51	2.7 (6)
7	1	D-Sorbitol	96	13 900	8200	1.80	4.1 (6)
8 (ref. 24)	1	Dipentaerythritol	95	13 950	8500	1.53	6.1 (6)
9	2	Glycerol	95	13 700	6800	1.09	2.6 (3)
10	2	Trimethylolpropane	89	12 800	9600	1.22	2.7 (3)
11	2	Triethanolamine	94	13 600	12 200	1.14	3.8 (3)
12	2	Pentaerythritol	97	14 000	11 900	1.45	3.6 (4)
13	2	Xylitol	97	14 000	13 200	1.32	4.4 (5)
14	2	<i>myo</i> -Inositol	85	12 300	8500	1.22	4.1 (6)
15	2	D-Sorbitol	94	13 600	12 700	1.57	5.2 (6)
16 (ref. 24)	2	Dipentaerythritol	96	14 100	13 200	1.15	7.2 (6)
17	<b>Sn(Oct)<sub>2</sub></b>	Dipentaerythritol	99	14 500	19 200	1.54	3.9 (6)

<sup>a</sup> Measured by the <sup>1</sup>H NMR spectroscopy. <sup>b</sup> Calculated  $M_n$  of PLA (g mol<sup>-1</sup>): [L-LA]:[cat]·conv·M(L-LA) + M(initiator). <sup>c</sup> Experimental  $M_n$  values were determined by SEC-MALS-VISCO analysis in THF solution. <sup>d</sup> Numbers in parentheses indicate the theoretical number of arms.

average molar mass ( $M_{n,SEC}$ ) and dispersity ( $\bar{D}$ ). These two macromolecular parameters further served as criteria for the classification of complexes 1 and 2 as suitable catalysts for well-controlled ROP. Thus, a promising catalyst should produce polymers with  $\bar{D}$  close to 1, indicating a uniform character of polymer. Furthermore, as already mentioned,  $M_{n,SEC}$  should ideally be equal to the theoretical value of  $M_n$  ( $M_{n,th}$ ) within well-controlled ROP. Results of the polymerization tests are summarized in Tables 2–4.

For L-LA, the polymerization tests did not show any significant effect of the used catalyst on the dispersity  $\bar{D}$ , since it is statistical across the obtained PLAs (range of 1.09–1.91) but shows a relatively uniform nature of polymers. The lowest

dispersity  $\bar{D}$  was achieved using catalytic system of 2 and glycerol (1.09, Table 2, entry 9). On the other, the complex 1 in the combination with xylitol produced polymer with the highest  $\bar{D}$  (1.91, Table 2, entry 5). A certain influence of the catalyst is evident in the case of number-average molar mass, when the experimental  $M_n$  values ( $M_{n,SEC}$ ) for PLAs produced using catalyst 1 generally reach approximately half of the theoretical ones ( $M_{n,th}$ ). On the other hand, when catalyst 2 is used, the agreement of these two parameters is observed, especially when triethanolamine, xylitol and D-sorbitol are used as initiators (Table 2, entries 11, 13 and 15). These results thus suggest better control by using of 2 as catalyst producing well defined uniform star-shaped polyesters of PLAs.

Table 3 ROP of  $\delta$ -VL using catalysts 1 and 2 with a series of polyalcohol

Entry	Catalyst	Initiator	Conv <sup>a</sup> [%]	$M_{n,th}^b$ [g mol <sup>-1</sup> ]	$M_{n,SEC}^c$ [g mol <sup>-1</sup> ]	$\bar{D}$	$f^d$
1	1	Glycerol	93	9300	11 800	1.13	3.3 (3)
2	1	Trimethylolpropane	90	9000	9300	1.15	3.1 (3)
3	1	Triethanolamine	92	9200	9800	1.12	3.2 (3)
4	1	Pentaerythritol	97	9700	12 100	1.14	3.4 (4)
5	1	Xylitol	94	9400	9000	1.17	3.2 (5)
6	1	<i>myo</i> -Inositol	90	9000	3800	1.15	2.9 (6)
7	1	D-Sorbitol	91	9100	7600	1.17	3.4 (6)
8	1	Dipentaerythritol	92	9200	11 700	1.19	4.2 (6)
9	2	Glycerol	93	9300	14 600	1.96	7.3 (3)
10	2	Trimethylolpropane	90	9000	18 900	1.77	8.0 (3)
11	2	Triethanolamine	91	9100	14 900	1.87	7.2 (3)
12	2	Pentaerythritol	96	9600	19 000	1.72	7.8 (4)
13	2	Xylitol	95	9500	16 800	2.00	7.4 (5)
14	2	<i>myo</i> -Inositol	87	8700	14 400	1.89	8.4 (6)
15	2	D-Sorbitol	95	9500	15 800	2.13	8.1 (6)
16	2	Dipentaerythritol	90	9000	21 000	2.26	12 (6)
17	<b>Sn(Oct)<sub>2</sub></b>	Dipentaerythritol	93	9600	15 700	1.78	3.5 (6)

<sup>a</sup> Measured by the <sup>1</sup>H NMR spectroscopy. <sup>b</sup> Calculated  $M_n$  of PVL (g mol<sup>-1</sup>): [ $\delta$ -VL]:[cat]·conv·M( $\delta$ -VL) + M(initiator). <sup>c</sup> Experimental  $M_n$  values were determined by SEC-MALS-VISCO analysis in THF solution. <sup>d</sup> Numbers in parentheses indicate the theoretical number of arms.



Table 4 ROP of  $\epsilon$ -CL using catalysts 1 and 2 with a series of polyalcohol

Entry	Catalyst	Initiator	Conv <sup>a</sup> [%]	$M_{n,th}$ <sup>b</sup> [g mol <sup>-1</sup> ]	$M_{n,SEC}$ <sup>c</sup> [g mol <sup>-1</sup> ]	$D$	$f^d$
1	1	Glycerol	99	11 300	10 200	1.43	2.5 (3)
2	1	Trimethylolpropane	99	11 300	11 400	1.68	2.8 (3)
3	1	Triethanolamine	99	11 300	8800	1.34	2.4 (3)
4	1	Pentaerythritol	99	11 300	9500	1.73	2.7 (4)
5	1	Xylitol	99	11 300	8600	1.57	2.8 (5)
6	1	<i>myo</i> -Inositol	99	11 300	12 000	1.52	2.3 (6)
7	1	D-Sorbitol	99	11 300	10 000	1.70	3.2 (6)
8	1	Dipentaerythritol	99	11 300	6200	1.90	3.2 (6)
9	2	Glycerol	99	13 400	8300	1.63	7.1 (3)
10	2	Trimethylolpropane	65	13 000	10 200	1.38	4.5 (3)
11	2	Triethanolamine	95	13 100	8900	1.36	2.5 (3)
12	2	Pentaerythritol	99	13 900	9900	1.72	9.5 (4)
13	2	Xylitol	97	13 700	9700	3.18	14 (5)
14	2	<i>myo</i> -Inositol	67	12 600	12 000	1.53	2.3 (6)
15	2	D-Sorbitol	98	13 700	10 100	2.72	13 (6)
16	2	Dipentaerythritol	97	13 000	12 800	1.45	9.8 (6)
17	Sn(Oct) <sub>2</sub>	Dipentaerythritol	99	11 500	16 400	1.68	3.7 (6)

<sup>a</sup> Measured by the <sup>1</sup>H NMR spectroscopy. <sup>b</sup> Calculated  $M_n$  of PCL (g mol<sup>-1</sup>):  $[\epsilon\text{-CL}] \cdot [\text{cat}] \cdot \text{conv} \cdot M(\epsilon\text{-CL}) + M(\text{initiator})$ . <sup>c</sup> Experimental  $M_n$  values were determined by SEC-MALS-VISCO analysis in THF solution. <sup>d</sup> Numbers in parentheses indicate the theoretical number of arms.

In contrast, the polymerization experiments of  $\delta$ -VL indicated strong influence of catalyst on dispersity  $D$  of isolated star-shaped PVLs. It is evident, that complex 1 produce polymers with very low dispersity  $D$ , which is in a very narrow range of 1.12–1.19 (Table 3, entries 1–8). Moreover,  $M_{n,SEC}$  values correlate very well with  $M_{n,th}$ , except for the case involving *myo*-inositol (Table 3, entry 6). In contrast, poor control over polymerization was achieved when complex 2 was used as catalyst. The isolated star-shaped PVLs revealed dispersity  $D$  of range 1.72–2.26 (Table 3, entries 9–16) and  $M_{n,SEC}$  values are almost twice as large as  $M_{n,th}$ . These results thus suggest better control by using of 1 as catalyst producing well defined uniform star-shaped of PVLs.

Similar results were also obtained in the polymerization experiments of  $\epsilon$ -CL. In comparison to the ROP of L-LA and  $\delta$ -VL, the polymerization of  $\epsilon$ -CL is less controlled, but complex 1 produce star-shaped polyesters with narrower dispersity  $D$  ranging from 1.34 to 1.90 (Table 4, entries 1–8) and  $M_{n,SEC}$  values correlate with  $M_{n,th}$ , except for the dipentaerythritol (Table 4, entry 8). Poor control over polymerization was achieved when complex 2 was used as catalyst (dispersity  $D$  ranging from 1.36 to 3.18, Table 4, entries 9–16). These results thus again suggest better control by using of 1 as catalyst producing well defined uniform star-shaped polyesters of PCLs.

The different ability of complexes 1 and 2 to control the polymerization of L-LA,  $\delta$ -VL and  $\epsilon$ -CL, and thus the dispersity  $D$ , can be explained based on the strength of the interaction between the catalyst (as Lewis acid) and the monomer (as Lewis base) in the activated monomer. This is a prerequisite to produce well-defined polymers. In the previous work, we used theoretical calculations to determine the NPA atomic charge  $q$  of tin(II) atom in 1 and 2, which are 1.42e (for 1) and 1.21 (for 2) indicating 1 as more Lewis acidic.<sup>24</sup> Unfortunately, to the best of our knowledge, there is no study in the literature comparing the basicity of L-LA,  $\delta$ -VL and  $\epsilon$ -CL. Information about this is only

for  $\delta$ -VL and  $\epsilon$ -CL, which exhibit similar  $pK_b$  (14.3 for  $\delta$ -VL and 14.7 for  $\epsilon$ -CL).<sup>27</sup> However, it can be assumed that the presence of a Me group with a +I effect in the L-LA structure increases the nucleophilic character of the carbonyl oxygen, and thus the Lewis basicity. The Lewis basicity of the studied monomers can thus be estimated in order L-LA >  $\delta$ -VL  $\approx$   $\epsilon$ -CL. From this point of view,  $\delta$ -VL and  $\epsilon$ -CL can form a strong interaction only with more Lewis acidic complex 1, leading to well-defined star-shaped PVLs and PCLs. In contrast, L-LA can also interact strongly with complex 2, which, despite the assumption of a weaker interaction than in the case of complex 1, produces PLAs with a lower distribution.

The incorporation of polyalcohols into the polymer chain was confirmed by <sup>1</sup>H NMR spectroscopy. A representative sample was chosen for this study, namely PCL containing trimethylolpropane as the core (Table 4, entry 2). In the <sup>1</sup>H NMR spectrum of this polymer, the major signals with  $\delta = 1.28, 1.55, 2.21$  and 3.96 ppm corresponding to CH<sub>2</sub> protons of the main chain of  $\epsilon$ -caprolactone unit were found. Besides these signals, the <sup>1</sup>H NMR spectrum revealed small peaks with  $\delta = 0.80$  and 3.89 ppm, which were assigned to the trimethylolpropane core. In addition, the presence of trimethylolpropane in the prepared PCL was also detected by TG-GCMS, when the chromatogram of the studied PCL showed a peak with a retention time of  $t_R = 3.6$  min and  $M_w = 134$ .

Although these studies confirm the incorporation of polyalcohols into the structure of the prepared polymers, the branching of the polymer chain cannot be clearly determined from these data. The combined SEC-MALS-viscosity method allows not only the determination of absolute molar mass distribution, but also the estimation of the degree of branching. The detection and quantification of branching is based on the fact that a branched macromolecule has smaller size than corresponding linear molecule of identical chemical composition and molar mass.<sup>28</sup> For small macromolecules the branching



cannot be characterized on the basis of root mean square radius (radius of gyration) as this quantity cannot be determined for molecules with radii below about 10 nm, which roughly corresponds to molar mass of  $10^5$  g mol<sup>-1</sup>. This limit applies to majority of molecules in the prepared samples. Instead, branching characterization based on the intrinsic viscosity can be used:<sup>29</sup>

$$g' = \left( \frac{[\eta]_{\text{br}}}{[\eta]_{\text{lin}}} \right)_M \quad (1)$$

Here  $[\eta]$  is the intrinsic viscosity of branched (br) and linear (lin) macromolecule, subscript  $M$  refers to the same molar mass. The parameter  $g'$  can be related with the number of arms. The equation derived by Douglas *et al.*<sup>30a</sup> was used in this work:

$$g' = \left( \frac{3f - 2}{f^2} \right)^{0.58} \frac{0.724 - 0.015(f - 1)}{0.724} \quad (2)$$

Here  $f$  is the number of arms per branched macromolecule. To obtain the branching ratio  $g'$ , one needs constants of Mark–Houwink equation for linear polymer. The constants were obtained by plotting the Mark–Houwink plots obtained by the SEC–MALS–viscosity analysis of linear PLA, PCL and PVL samples. To cover the molar mass range as broad as possible, Mark–Houwink plots of four different samples of different

molar mass distribution were gathered together. The plots of linear polymers obtained by ROP catalysed by 2 (PLA) and 1 (PVL and PCL) that showed better control over the polymerization are depicted in Fig. 1 and the Mark–Houwink constants obtained from these plots are as follows:

$$\text{PLA } [\eta] = 0.025 \times M^{0.755}$$

$$\text{PCL } [\eta] = 0.042 \times M^{0.692}$$

$$\text{PVL } [\eta] = 0.051 \times M^{0.659}$$

The constants are valid for THF and 25 °C. Using the above equations, one can calculate the intrinsic viscosity of a hypothetical linear polymer that would have the same weight-average molar mass ( $M_w$ ) as that of branched polymer (see Fig. 2). The branching ratio  $g'$  is obtained by simple division of the experimental weight-average intrinsic viscosity ( $[\eta]_w$ ) divided by the value calculated for the linear polymer (see Fig. 2). The estimation of an average number of arms per molecules is performed using the eqn (2). As eqn (2) does not allow the explicit expression for  $f$ , one can simply calculate  $g'$  for various  $f$  (with an increment 0.1) in Excel, and then to match the  $g'$  calculated for a given sample with  $f$ . The obtained values of  $f$  are listed in Tables 2–4.

In the case of star-shaped PLAs, the factor  $f$  ranges from 2.3 to 5.2 and thus the experimental number of arms is always slightly lower than the theoretical ones. As discussed, complex 2 showed better control over the polymerization of the star shaped polymers. This is also demonstrated by the values of the factor  $f$  ranging from 2.6 to 5.2. Therefore, the values correlate well with the theoretical ones, except the star shaped polymer based on *myo*-inositol as a core (Table 2, entry 14). As already mentioned, polymerization tests of  $\delta$ -VL producing star-shaped PVLs showed better control when using catalyst 1. This fact is

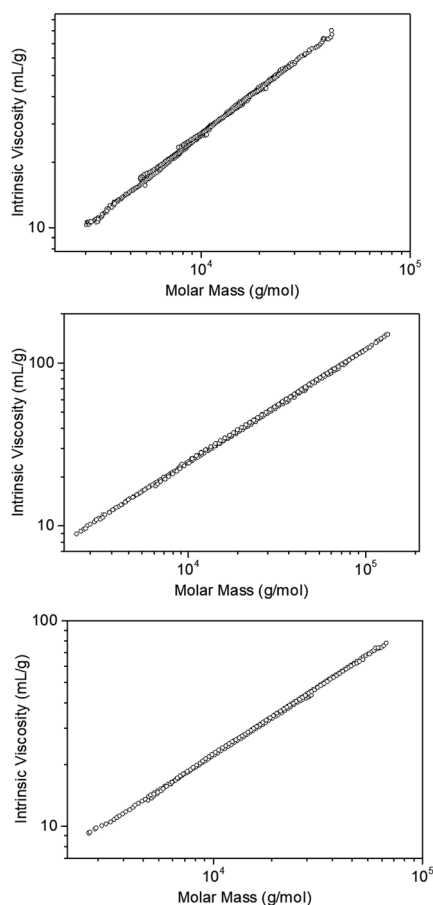


Fig. 1 Mark–Houwink plots of linear PLA (top), PCL (center), and PVL (bottom).

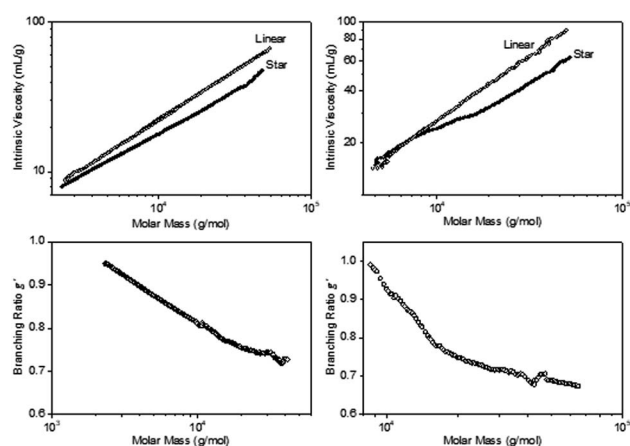


Fig. 2 Example of Mark–Houwink plots of linear and star shaped polymers. Top left: PVL, linear vs. star shaped with theoretically four arms (pentaerythritol as core, Table 3, entry 4) catalysed by 1; left bottom:  $g'$ –versus– $M$  plot for the star shaped PVL; top right: PLA, linear vs. star shaped with theoretically four arms (pentaerythritol as core, Table 2, entry 12) catalysed by 2; left bottom:  $g'$ –versus– $M$  plot for the star shaped PLA.



also reflected in factor  $f$  ranging from 2.9 to 4.2. The values thus fit well especially in the case of 3- and 4-armed star-shaped PVLs (Table 3, entries 1–4), while 5- and 6-armed PVLs revealed lower branching. The biggest discrepancy can be found again for *myo*-inositol as a core (Table 3, entry 6). Similar results can be found for star-shaped PCLs, where better control was achieved by catalyst **1**. The factor  $f$  ranges from 2.3 to 3.2. The values again fit well for 3- and 4-armed star-shaped PCLs (Table 4, entries 1–4), while 5- and 6-armed PCLs revealed lower branching. The biggest discrepancy can be found again for *myo*-inositol as a core (Table 4, entry 6).

Finally, the catalytic activity of complexes **1** and **2** was compared with commercial  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ . Dipentaerythritol was selected as representative initiator. The experimental set up was the same as in the case of complexes **1** and **2**. The macromolecular parameters  $M_{n,\text{SEC}}$ ,  $D$  and  $f$  are summarized in Tables 2–4 (for PLA, see Table 2 entry 17; for PVL, see Table 3, entry 17 and for PCL, see Table 4, entry 17). For all polymers  $M_{n,\text{SEC}}$  is higher than  $M_{n,\text{th}}$ , the deviation is more pronounced than for their analogues prepared using **2** (for PLA and PCL) and **1** (for PVL). The dispersity  $D$  is also higher (1.54 vs. 1.15 for PLA, 1.78 vs. 1.19 for PVL and 1.68 vs. 1.45). Additionally,  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$  does not provide polymers with such a degree of branching compared to **2** and **1** (3.9 vs. 7.2 for PLA, 3.5 vs. 4.2 for PVL and 3.7 vs. 9.8 for PCL). By comparing these factors, it can be clearly stated that complex **2** (for PLA and PCL) and complex **1** (for PVL) control ROP much more effectively than commercial  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ .

### Comparison of wettability of linear and star-shaped polyesters

As it has been stated linear PLA and PCL based materials are considered as hydrophobic materials.<sup>3</sup> Thus, the comparison of the wettability of linear and star-shaped PLA, PCL and PVL prepared in this study was another goal. Since the literature clearly demonstrates dependence of the WCAs on the fabrication method, we took advantage of the good solubility of the synthesized polymers and we prepared thin layers of above mentioned polymers by a spin-coating method to avoid any influence on the method of fabrication. This method may provide thin layers with uniform surfaces and allow us to study the hydrophobicity of the polymers in terms of composition, structure, and concentration.

To investigate the influence of WCA on the polymer composition, linear polyesters with similar  $M_n$  prepared by ROP catalysed by **1** or **2** were selected. Thus the linear PLA (**PLA-L**) with  $M_n = 7800 \text{ g mol}^{-1}$  and  $D = 1.25$ ,<sup>24</sup> linear PVL (**PVL-L**) with  $M_n = 7200 \text{ g mol}^{-1}$  and  $D = 1.53$  (see Table 1, entry 6) and linear PCL (**PCL-L**) with  $M_n = 8000 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $D = 1.55$  (see Table 1, entry 10) were studied further. To see the effect of the polymer structure on WCA, star-shaped polyesters with similar  $M_n$  derived from dipentaerythritol as polymers with the highest number of arms prepared by ROP catalysed by **1** or **2** were selected. Thus the star-shaped PLA (**PLA-DPE**) with  $M_n = 13200 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $D = 1.15$  and  $f = 7.2$  (see Table 2, entry 16),<sup>24</sup> star-shaped PVL (**PVL-DPE**) with  $M_n = 11700 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $D = 1.19$  and  $f = 4.2$  (see Table 3, entry 8) and star-shaped PCL (**PCL-DPE**) with  $M_n = 12800 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $D = 1.45$  and  $f = 9.8$  (Table 4, entry 16)

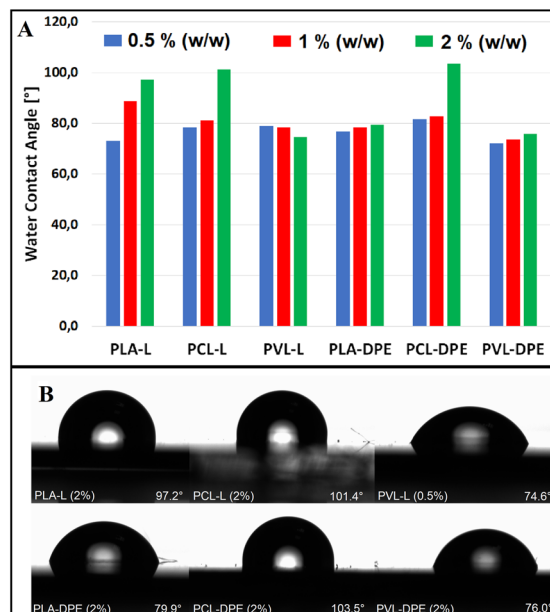


Fig. 3 (A) A graphical representation of WCAs of tested linear and star-shaped polymers. (B) Screens of water droplet.

were studied further. We tested THF solutions of selected polymers at concentrations 0.5, 1.0 and 2.0% (w/w) for the fabrication of the thin layers. A silicon wafer was used as a substrate to may analysed these thin layers based on atomic force microscopy (AFM), scanning electron microscopy (SEM) and variable angle spectroscopic ellipsometry (VASE) data. The thin layers were fabricated by the coating on the silicon wafer with approximately 0.3 ml of the THF solutions of polymers followed by the spinning at 4000 rpm. Then, the thin layers were dried under vacuum. The substrates modified in this way were subsequently used for the measurement of WCA by the sessile drop method. The obtained results of these measurements are summarized in Fig. 3 and Table S1 in ESI.†

The measured data show that WCA depends on polymer composition, polymer structure and concentration. In general, the most hydrophobic materials were obtained from 2% (w/w) solutions. The highest WCA values were found for 2% (w/w) **PLA-L** (97.2°), 2% (w/w) **PCL-L** (101.4°) and 2% (w/w) **PCL-DPE** (103.5°) and fall in the region of hydrophobic behaviour. Therefore, the influence of the polymer composition on WCA is evident, since hydrophobic properties are mainly exhibited by both PCLs, while both polymers based on PVLs are hydrophilic (**PVL-L** 74.6°, **PVL-DPE** 76.0°). The influence of the polymer structure on WCA can be also discussed. While the WCAs of polymers based on PVL and PCL are almost the same for both linear and star-shaped analogues, pronounced effect is observed for PLA polymers. The star-shaped **PLA-DPE** (2% (w/w)) has a hydrophilic character with WCA not exceeding 79.9°, while linear **PLA-L** (2% (w/w)) revealed hydrophobic behaviour with WCA at 97.2°. These results again proved that the values of WCA of polymer materials strongly depend on the method of the preparation and the WCA of spin-coated thin layers of PLA, PCL or PVL cannot compete with PLA nanofibers prepared by



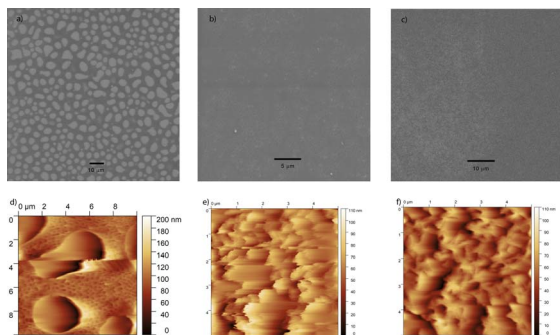


Fig. 4 SEM image and AFM scan of PLA-L (a, d), PCL-L (b, e) and PCL-DPE (c, f).

**Table 5** Characteristics of prepared thin layers: thickness films (determined by VASE) – error in determination of thickness is  $\pm 2$  nm, RMS (determined by AFM) – error in determination of thickness is  $\pm 2$  nm

Thin layer			
Sample name	WCA [ $^{\circ}$ ]	Thickness [nm]	RMS [nm]
2% (w/w) PLA-L	97 ( $\pm 1$ )	155	20.36
2% (w/w) PCL-L	101 ( $\pm 1$ )	222	16.59
0.5% (w/w) PVL-L	75 ( $\pm 2$ )	52	Macro defects
2% (w/w) PLA-DPE	80 ( $\pm 1$ )	154	Macro defects
2% (w/w) PCL-DPE	104 ( $\pm 3$ )	242	14.42
2% (w/w) PVL-DPE	76 ( $\pm 3$ )	44	6.31

the electrospinning method, where WCA exceeding  $150^{\circ}$  were obtained.<sup>3m</sup>

As mentioned, the uniformity of thin layers was also studied. Surfaces were characterized based on atomic force microscopy (AFM), scanning electron microscopy (SEM) and variable angle spectroscopic ellipsometry (VASE) data. The SEM and AFM data showed that thin layers of hydrophobic materials have the surface with small cracks and corrugations (Fig. 4) with root mean square (RMS) roughness values (determined by AFM) in the narrow range of 14.42–20.36 nm. The thicknesses of these thin layers (determined by VASE) showed also narrow values of 155–242 nm (Table 5).

In contrast, the VASE data revealed that thin layers of hydrophilic materials have smaller thicknesses ranging from 44

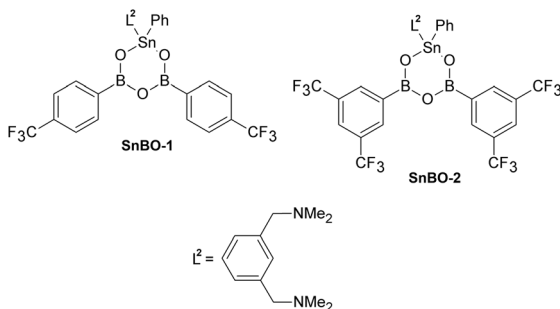


Fig. 5 Structure of stannaboroxines SnBO-1 and SnBO-2.

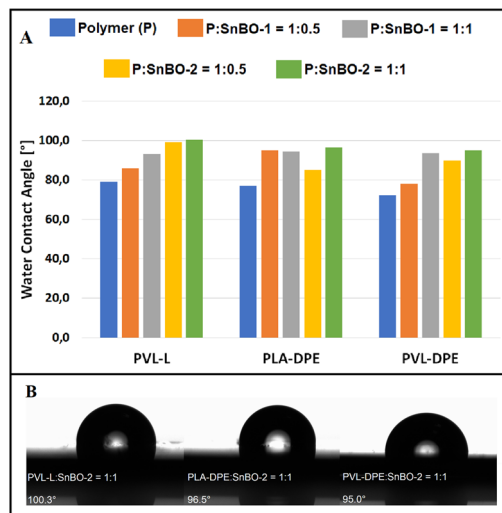


Fig. 6 (A) A graphical representation of the WCA of tested formulations containing SnBO-1 and SnBO-2. (B) Screens of water droplet.

to 154 nm (Table 5), and the SEM and AFM data suggested that the surfaces of two samples contain macro defects and therefore AFM scans could not be measured (see Table 5).

To increase the hydrophobic properties of the studied polymers, we further focused our attention on their combination with another component. In the past decade, we have been concerned with the synthesis of N  $\rightarrow$  M coordinated galla- or stannaboroxines with the general formula  $L^2Ga(OB-Ar)_2O$  and  $L^2(Ph)Sn(OB-Ar)_2O$  containing  $MB_2O_3$  central ring ( $L^2 = C_6H_3-2,6-(Me_2NCH_2)_2$ , Ar = substituted aryl).<sup>25</sup> The great advantage of this type of compounds is easy preparation, solubility in organic solvents and great variability of differently substituted aryls bound to the boron atoms. In addition, it has recently been found that gallaboroxine  $LGa(OB-Ar)_2O$ , where Ar is  $C_6H_4-4-CH=O$ , exhibits very good film-forming properties, which allowed the fabrication of transparent thin films with properties comparable to amorphous oxide glasses containing  $B_2O_3$  and  $Ga_2O_3$  (ref. 31) (for example refractive index  $n = 1.44$  or optical band gap  $E_g = 3.95$  eV).<sup>25a</sup> This fact evoked us to use heteroboroxines as additives to the studied polymers to improve the

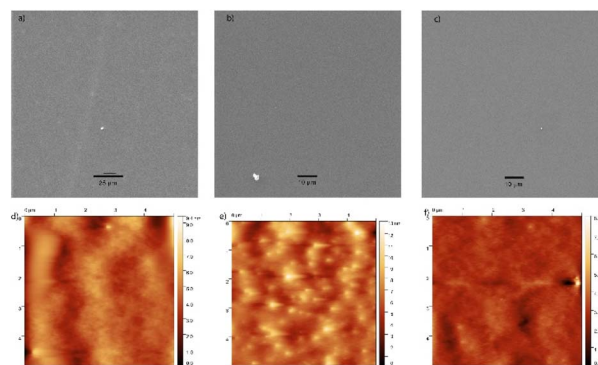


Fig. 7 SEM image and AFM scan of PVL-L : SnBO-2 = 1 : 1 (w/w) (a, c), PLA-DPE : SnBO-2 = 1 : 1 (w/w) (b, e) and PVL-DPE : SnBO-2 = 1 : 1 (w/w) (c, f).



**Table 6** Characteristics of prepared thin layers: thickness films (determined by VASE) – error in determination of thickness is  $\pm 2$  nm, RMS (determined by AFM) – error in determination of thickness is  $\pm 0.2$  nm for SnBO-2 based thin layers

Thin layer				
Sample name	WCA [°]	The increase of WCA [°]	Thickness [nm]	RMS [nm]
0.5% (w/w) PVL-L : SnBO-2 1 : 1	100 ( $\pm 1$ )	25.7	465	0.94
2% (w/w) PLA-DPE : SnBO-2 1 : 1	97 ( $\pm 2$ )	15.7	522	1.18
2% (w/w) PVL-DPE : SnBO-2 1 : 1	95.0 ( $\pm 1$ )	19	89	0.66

uniformity of surfaces and increase the WCAs of these hydrophilic materials. Two stannaboroxines  $L^2(\text{Ph})\text{Sn}[(\text{OB}-(\text{C}_6\text{H}_4-4-\text{CF}_3))_2\text{O}]$  (**SnBO-1**) and  $L^2(\text{Ph})\text{Sn}[(\text{OB}-(\text{C}_6\text{H}_4-3,5-\text{CF}_3))_2\text{O}]$  (**SnBO-2**) (Fig. 5),<sup>25b</sup> were selected due to their solubility. The presence of fluorine atoms in the structures of **SnBO-1** and **SnBO-2** could have been a promising aspect to increase the WCA. In addition, both compounds contain six-membered  $\text{SnB}_2\text{O}_3$  central core and they structurally resemble polymer N-Boroxine-PDMS with six-membered  $\text{B}_3\text{O}_3$  central core.<sup>26</sup>

Therefore, THF solutions of PVL-L (0.5% w/w), PLA-DPE (2% w/w), and PVL-DPE (2% w/w) were enriched by **SnBO-1** and **SnBO-2** to get two ratios of polymer/SnBO at 1 : 0.5 and 1 : 1, respectively. Thus, new formulations were obtained for the study of hydrophobic properties.

The thin layers from these THF solutions of new SnBO based formulations were fabricated by similar way (spin coating on the silicon wafer) and dried under vacuum. The substrates modified in this way were subsequently used for the measurement of WCA by the sessile drop method. The obtained results of these measurements are summarized in Fig. 6 and Table S2 in ESI.†

Based on these data, it was found that the addition of **SnBO-2** with the ratio of polymer/SnBO-2 at 1 : 1 significantly increased the WCAs of thin layers of PVL-L, PLA-DPE and PVL-DPE. Their hydrophilic character was changed to the hydrophobic one with the WCAs 100.3° (PVL-L), 96.5° (PLA-DPE) and 95.0° (PVL-DPE). Especially for PVL-L, the increase of WCA (25.7°) is the most striking. Of course, **SnBO-1** and **SnBO-2** were also added to PLA-L, PCL-L and PCL-DPE and new formulations were fabricated in the same way. However, such a significant improvement in hydrophobic properties was not observed in these cases (Table S2 and Fig. S1, ESI†).

The uniformity of these thin layers with highest WCAs (Polymer : **SnBO-2** = 1 : 1 (w/w)) was again studied. Surfaces were characterized based on AFM, SEM and VASE. The SEM and AFM data showed smooth surface without cracks and corrugations (see Fig. 7). Root mean square (RMS) roughness values determined by AFM were typically found to be lower than  $\sim 2.35$  nm (see Table 6). The thicknesses of all samples were determined by VASE showing values of 89–522 nm (Table 6). From these data, it is evident that the hydrophobicity is not influenced by the thickness of layers, which varies between 89 and 522 nm with almost the same WCAs (95–100°). In addition, the presence of oxygen, boron, fluorine and tin atoms in the spin coated thin films was confirmed by SEM EDX.

Therefore, it is evident, that the stannaboroxines improved the uniformity of surfaces of thin layers of polymers and

increased the WCAs of these hydrophilic materials and formed the hydrophobic materials.

## Conclusions

Following the catalytic activity of N-coordinated tin(II) cations  $[\text{L}^1 \rightarrow \text{Sn}(\text{H}_2\text{O})][\text{OTf}]_2 \cdot \text{THF}$  (**1**) and  $[\text{L}^1 \rightarrow \text{SnCl}][\text{SnCl}_3]$  (**2**) in ROP producing well-defined linear PLAs *via* activated monomer mechanism, here, we determined these complexes as effective and universal also for the polymerization of  $\epsilon$ -CL and  $\delta$ -VL. The polymerization of these monomers yielded well-defined linear PCL and PVL. Moreover, the formation of activated monomer opened the possibility to use different polyalcohols for the synthesis of well-defined star-shaped analogues. Thus, the application of **1** and **2** in the synthesis of star-shaped polyesters PLAs, PVLs and PCLs led to the preparation of a series of polymers with different arm numbers. While well-defined star-shaped PLAs were obtained using complex **2**, complex **1** provided well-defined star-shaped PVLs and PCLs.

The preparation of well-defined linear and star-shaped PLAs, PCLs and PVLs allowed us to compare their wettability in terms of composition and polymer structure. For this study, thin layers of the linear and six-armed polymers derived from dipentaerythritol were fabricated by spin-coating method to avoid any influence on the method of fabrication. Results based on WCA measurements showed that the wetting properties of PCLs and PVLs depend only on the composition, when PCLs showed hydrophobic character ( $\sim 102^\circ$ ), while PVLs hydrophilic ( $\sim 75^\circ$ ). For PLAs, the hydrophobicity was found for linear polymer ( $\sim 97^\circ$ ), while star-shaped analogue ( $\sim 80^\circ$ ) showed the hydrophilicity. To improve the uniformity of surfaces and increase the WCAs, two stannaboroxines  $L^2(\text{Ph})\text{Sn}[(\text{OB}-(\text{C}_6\text{H}_4-4-\text{CF}_3))_2\text{O}]$  and  $L^2(\text{Ph})\text{Sn}[(\text{OB}-(\text{C}_6\text{H}_4-3,5-\text{CF}_3))_2\text{O}]$  were applied. The addition of stannaboroxines improved the uniformity of thin films and moreover transferred hydrophilic polyesters to hydrophobic, which was the most striking for linear PVL ( $\Delta\text{WCA} \sim 26^\circ$ ). This fact suggested the use of stannaboroxines and other heteroboroxines can be promising approach for the creating of hydrophobic materials.

## Experimental part

### General consideration

All moisture and air sensitive reactions were carried out under an argon atmosphere using standard Schlenk tube techniques.



All solvents were dried using Pure Solv–Innovative Technology equipment. L-lactide,  $\delta$ -valerolactone and  $\epsilon$ -caprolactone were purchased from Sigma-Aldrich and were purified by the recrystallization from toluene or distillation over  $\text{CaH}_2$  before use. Compounds **1**, **2**, **SnBO-1** and **SnBO-2** were prepared according to the literature.<sup>24,25b</sup> The  $^1\text{H}$  NMR spectra were recorded on a Bruker 500 NMR spectrometer at 298 K. The  $^1\text{H}$  NMR spectra were referenced internally to the residual protio-solvent. The molar mass distributions and Mark–Houwink plots were determined by size exclusion chromatography (SEC) coupled with a multi-angle light scattering (MALS) detector DAWN NEON, an RI detector Optilab NEON and an online viscometer ViscoStar NEON (all detectors from Wyatt Technology). The SEC system consisted of a 1200 Series isocratic pump and an autosampler with two Mixed-C 300  $\times$  7.5 mm 5  $\mu\text{m}$  columns (all Agilent Technologies) using tetrahydrofuran (THF) as the mobile phase at a flow rate of 1 ml  $\text{min}^{-1}$ . Samples of linear and star-branched polymers were prepared as solutions in THF at the concentrations of  $\approx 6 \text{ mg ml}^{-1}$ , left to dissolve for at least 12 h, filtered with 0.45  $\mu\text{m}$  filters and injected in the amount of 100  $\mu\text{L}$ . The specific refractive index increment ( $dn/dc$ ) was determined from the RI detector response and injected mass assuming 100% mass recovery. The average values obtained from four or five measurements of different linear samples are as follows:

$$\text{PLA } dn/dc = 0.046 \pm 0.001 \text{ ml g}^{-1}$$

$$\text{PCL } dn/dc = 0.072 \pm 0.001 \text{ ml g}^{-1}$$

$$\text{PVL } dn/dc = 0.070 \pm 0.001 \text{ ml g}^{-1}$$

The values are valid for THF, the wavelength 690 nm and temperature 25  $^\circ\text{C}$ .

**Ring-opening polymerization of L-lactide using **1** and **2** as catalysts.** Typical polymerization procedures are as follows. A catalyst, benzylalcohol or polyalcohol and monomer in a molar ratio 1 : 1/ $n$  : 100 (where  $n$  = number of hydroxyl groups in the initiator) were weighted into a Schlenk tube and homogenized. The polymerization mixture was then placed into an oven preheated to 145  $^\circ\text{C}$ . After a desired time, the reaction mixture was cooled to room temperature and subjected to the  $^1\text{H}$  NMR analysis. The monomer conversion was determined by the calculation of the integration of the monomer vs. polymer characteristic resonances in the  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz) spectrum. The polymer was purified by dissolving the crude samples in  $\text{CHCl}_3$  and precipitating into cold methanol (100 ml). The obtained polymers were dried to a constant weight, and the dry polymer samples were analyzed by the SEC-MALS-Visco.

**Preparation of thin layers of linear and star-shaped polymers by spin-coating.** The polymer samples were dissolved in THF at concentrations of 0.5, 1 and 2% (w/w). For example, for 2% (w/w) solution: 0.2 g of polymer was dissolved in 9.80 g of THF.

The prepared solutions were deposited on silicon wafer substrates of 15  $\times$  15  $\times$  0.3 mm and the substrates were rotated

using a Spin-Master spin coater at 4000 rpm for 60 s. After that, thin layers were dried under vacuum at 80  $^\circ\text{C}$ . The formulations containing the stannaboroxines **SnBO-1** and **SnBO-2** were prepared by adding these compounds to appropriate THF polymer solution in weight ratios of polymer:**SnBO-1(-2)** at 1 : 0.5 and 1 : 1. For example, for formulation of 2% (w/w) solution of polymer with **SnBO-2** in ratio 1 : 1 (w/w): 0.2 g of polymer and 0.2 g of **SnBO-2** was dissolved in 9.80 g of THF. The thin films were prepared in the same manner as the polymer samples themselves.

**Water contact angles (WCAs) measurements.** The WCAs by the sessile drop method were measured using an OCA 50EC goniometer (DataPhysics Instruments). Data were collected with OCA20 software. The volume of dispensed water was set to 3.5  $\mu\text{L}$ . 10 images were taken from one drop and the determinations were made on 3 different locations for each condition. The resulting WCAs were averaged.

**Characterization of thin layers prepared by spin-coating.** The surface of the prepared films and their chemical composition were studied using scanning electron microscopy (SEM, TESCAN, VEGA 3, EasyProbe, Brno, Czech Republic) linked with energy-dispersive X-ray analyzer. The EDX measurements were performed at 3 spots per sample. Atomic force microscopy (Solver NEXT, NT-MDT) was used to study topography of thin films within typical scanned area of 5  $\mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$  and 10  $\mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ . Measured data were edited by means of rows alignment using polynomial function of the fourth order. The AFM scans were performed in the semi-contact mode (amplitude modulated atomic force microscopy – AM-AFM) using double-sided cantilever with the resonant frequency of 235 and 140 kHz ( $\pm 10\%$ ) respectively. The data were proceeded using Gwyddion software. Optical functions of prepared layers as well as their thicknesses were obtained from the analysis of spectroscopic ellipsometry data measured using an ellipsometer with automatic rotating analyzer (VASE, J. A. Woollam Co., Inc.). Experimental data were analyzed using a three layer model of optical functions: (i) the substrate (silicon substrates), (ii) thin film, and (iii) the surface layer. For the analysis of VASE data in broad measured spectral region (300 nm–2300 nm, with wavelengths steps of 20 nm and angles of incidence 65 $^\circ$ , 70 $^\circ$  and 75 $^\circ$ ), we used Cauchy model.

## Data availability

All data generated or analyzed during this study are included in this published article and its ESI files.† For more details, please contact authors.

## Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

## Acknowledgements

The authors would like to thank the Czech Science Foundation (no. 23-06548S) for the financial support.



## Notes and references

- 1 (a) E. Chiellini and R. Solaro, *Adv. Mater.*, 1996, **8**, 305; (b) S. Mecking, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2004, **43**, 1078; (c) L. S. Nair and C. T. Laurencin, *Prog. Polym. Sci.*, 2007, **32**, 762–798; (d) B. Laycock, M. Nikolić, J. M. Colwell, E. Gauthier, P. Halley, S. Bottle and G. George, *Prog. Polym. Sci.*, 2017, **71**, 144; (e) R. H. Platel, L. M. Hodgson and C. K. Williams, *Polym. Rev.*, 2008, **48**, 11; (f) G. Barouti, K. Jarnouen, S. Cammas-Marion, P. Loyer and S. M. Guillaume, *Polym. Chem.*, 2015, **6**, 5414; (g) X. Zhang, M. Fevre, G. O. Jones and R. M. Waymouth, *Chem. Rev.*, 2018, **18**, 839; (h) M. Suzuki, Y. Tachibana, K. Oba, R. Takizawa and K.-I. Kasuya, *Polym. Degrad. Stab.*, 2018, **149**, 1.
- 2 (a) L. Fambri and C. Migliari, Crystallization and thermal properties, in *Poly(lactic Acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing and Applications*, ed. R. Auras, L. T. Lim, S. E. M. Selke and H. Tsuji, John Wiley & Sons Inc, New York, 2010, pp. 113–124; (b) M. K. Nampoothiri, N. R. Nair and R. P. John, *Bioresour. Technol.*, 2010, **101**, 8493; (c) M. Jamshidian, E. A. Tehrani, M. Imran, M. Jacquot and S. Desobry, *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.*, 2010, **9**, 552; (d) A. Jahandideh and K. Muthukumarappan, *Eur. Polym. J.*, 2017, **87**, 360; (e) E. S. Kim, B. C. Kim and S. H. Kim, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 2004, **42**, 939; (f) M. B. Khajeheian and A. Rosling, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2016, **13**, 42231/1–8.
- 3 (a) A. Cipitria, A. Skelton, T. R. Dargaville, P. D. Dalton and D. W. Huttmacher, *J. Mater. Chem.*, 2011, **21**, 9419; (b) A. Martins, E. D. Pinho, S. Faria, I. Pashkuleva, A. P. Marques, R. L. Reis and N. M. Neves, *Small*, 2009, **5**, 1195; (c) F. Yang, J. G. C. Wolke and J. A. Jansen, *Chem. Eng. J.*, 2008, **137**, 154; (d) E. V. Melnik, S. N. Shkarina, S. I. Ivlev, V. Weinhardt, T. Baumbach, M. V. Chaikina, M. A. Surmeneva and R. A. Surmenev, *Polym. Degrad. Stab.*, 2019, **167**, 21; (e) Š. Zupančič, L. Preem, J. Kristl, M. Putrinš, T. Tenson, P. Kocbek and K. Kogermann, *Eur. J. Pharm. Sci.*, 2018, **122**, 347; (f) H. Jeon and G. Kim, *J. Mater. Chem. B*, 2014, **2**, 171; (g) S. Surucu, K. Masur, H. Turkoglu Sasmazel, T. Von Woedtke and K. D. Weltmann, *Appl. Surf. Sci.*, 2016, **385**, 400; (h) N. E. Zander, J. A. Orlicki, A. M. Rawlett and T. P. Beebe, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2012, **4**, 2074; (i) J. Shi, N. M. Alves and J. F. Mano, *Bioinspiration Biomimetics*, 2008, **3**, 034003; (j) E. H. Tümer, H. Y. Erbil and N. Akdogan, *Langmuir*, 2022, **38**, 10052; (k) X.-Q. Cheng, W. Liu, Ch. Zhang, X.-Ch. Chen, S.-Q. Duan and H. Fu, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2022, **139**, e52621; (l) J. Kingman and M. K. Dymond, *Chem. Data Collect.*, 2022, **40**, 100884; (m) P. M. Gorea and B. Kandasubramanian, *J. Mater. Chem. A*, 2018, **6**, 7457; (n) D. Zhang, X.-Z. Jin, T. Huang, N. Zhang, X.-D. Qi, J.-H. Yang, Z.-W. Zhou and Y. Wang, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019, **11**, 5073; (o) Ch. Eang and P. Opaprakasit, *J. Polym. Environ.*, 2020, **28**, 1484; (p) W. Li, Q. Yu, H. Yao, Y. Zhu, P. D. Topham, K. Yue, L. Ren and L. Wang, *Acta Biomater.*, 2019, **92**, 60; (q) F. Wang, K. Liu, Y. Xi and Z. Li, *Polymer*, 2022, **249**, 124858; (r) G. Zhang, P. Wang, X. Zhang, Ch. Xiang and L. Li, *Eur. Polym. J.*, 2019, **116**, 386.
- 4 (a) W. Zhang, T. Ji, S. Lyon, M. Mehta, Y. Zheng, X. Deng, A. Liu, A. Shagan, B. Mizrahi and D. S. Kohane, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020, **12**, 17314; (b) Y. Deng, S. J. Liu, B. M. Zhao, P. Wang, Q. L. Fan, W. Huang and L. H. Wang, *J. Lumin.*, 2011, **131**, 2166; (c) L. Teng, X. Xu, W. Nie, Y. Zhou, L. Song and P. Chen, *J. Polym. Res.*, 2015, **22**, 83; (d) I. Yu, T. Ebrahimi, S. G. Hatzikiriakos and P. Mehrkhodavandi, *Dalton Trans.*, 2015, **44**, 14248; (e) B. S. Lele and J. C. Leroux, *Polymer*, 2002, **43**, 5595.
- 5 S. H. Luo, Q. F. Wang, J. F. Xiong and Z. Y. Wang, *J. Polym. Res.*, 2019, **19**, 9962/1–9.
- 6 (a) S. H. Kim and Y. H. Kim, *Macromol. Symp.*, 1999, **144**, 277; (b) H. Tsuji and M. Suzuki, *Macromol. Chem. Phys.*, 2014, **215**, 1879; (c) Y. Lin, A. Zhang and L. Wang, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2012, **124**, 4496.
- 7 A. Abiko, Y. Sy and M. Iguchi, *Polymer*, 2012, **53**, 3842.
- 8 *Handbook of Ring-Opening Polymerization*, ed. P. Dubois, O. Coulembier and J.-M. Raquez, Wiley-VCH, Weinheim, 2009.
- 9 (a) A. Michalski, M. Brzezinski, G. Lapienis and T. Biela, *Prog. Polym. Sci.*, 2019, **89**, 159; (b) J. M. Ren, T. G. McKenzie, Q. Fu, E. H. H. Wong, J. Xu, Z. An, S. Shanmugam, T. P. Davis, C. Boyer and G.-G. Qiao, *Chem. Rev.*, 2016, **116**, 6743.
- 10 K. Karidi, P. Pladis and C. Kiparissides, *Macromol. Symp.*, 2013, **333**, 206.
- 11 (a) M. Trollsas, B. Atthoff, H. Claesson and J. L. Hedrick, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2004, **42**, 1174; (b) C. M. Dong, K. Y. Qiu, Z. W. Gu and X. D. Feng, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2001, **40**, 409; (c) C. Gottschalk, F. Wolf and H. Frey, *Macromol. Chem. Phys.*, 2007, **208**, 1657; (d) L. Wang and C. M. Dong, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2006, **44**, 2226.
- 12 (a) A. Finne and A. C. Albertsson, *Biomacromolecules*, 2002, **3**, 684; (b) K. Odellius, A. Finne and A. C. Albertsson, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2005, **44**, 596; (c) J. Geschwind, S. Rathi, C. Tonhauser, M. Schoemer, S. L. Hsu and E. B. Coughlin, *Macromol. Chem. Phys.*, 2013, **214**, 1434; (d) K. Odellius and A. C. Albertsson, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2008, **46**, 1249; (e) H. R. Kricheldorf, *Biomacromolecules*, 2002, **3**, 691; (f) H. R. Kricheldorf and B. Fechner, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2002, **40**, 1047.
- 13 A. Finne and A. C. Albertsson, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2003, **41**, 1296.
- 14 C. A. P. Joziassse, H. Veenstra, M. D. C. Topp, D. W. Grijpma and A. J. Pennings, *Polymer*, 1998, **39**, 467.
- 15 S. H. Kim, Y. K. Han, Y. H. Kim and S. I. Hong, *Makromol. Chem.*, 1992, **193**, 1623.
- 16 K. A. George, F. Schue, T. V. Chirila and E. Wentrup-Byrne, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2009, **47**, 4736.
- 17 (a) Y. Lemmouchi, M. C. Perry, A. J. Amass, K. Chakraborty and E. Schacht, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2007, **45**, 3966; (b) Y. Lemmouchi, M. C. Perry, A. J. Amass,



- K. Chakraborty and E. Schacht, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2008, **6**, 5363.
- 18 (a) H. R. Kricheldorf, H. Hachmann-Thiessen and G. Schwarz, *Biomacromolecules*, 2004, **5**, 492; (b) S. Malberg, D. Basalp, A. Finne-Wistrand and A. C. Albertsson, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2010, **48**, 1214.
- 19 M. P. Shaver and D. J. A. Cameron, *Biomacromolecules*, 2010, **11**, 3673.
- 20 M. J. Stanford and A. P. Dove, *Macromolecules*, 2009, **42**, 141.
- 21 (a) C. Hiemstra, Z. Zhong, L. Li, P. J. Dijkstra and J. Feijen, *Biomacromolecules*, 2006, **7**, 2790; (b) C. Hiemstra, W. Zhou, Z. Zhong, M. Wouters and J. Feijen, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 9918; (c) R. Omar, M. Shaik, Ch. Griggs, J. D. Jensen, R. Boyd, N. Oncel, D. C. Webster and G. Du, *Eur. Polym. J.*, 2021, **160**, 110756.
- 22 W. Guerin, M. Helou, J. F. Carpentier, M. Slawinski, J. M. Brusson and S. M. Guillaume, *Polym. Chem.*, 2013, **4**, 1095.
- 23 M. P. Shaver and D. J. A. Cameron, *Biomacromolecules*, 2010, **11**, 3673.
- 24 M. Novák, J. Turek, Y. Milasheuskaya, Z. Růžicková, Š. Podzimek and R. Jambor, *Dalton Trans.*, 2021, **50**, 16039.
- 25 (a) Y. Milasheuskaya, J. Schwarz, L. Dostál, Z. Růžicková, M. Bouška, Z. Olmrová Zmrhalová, T. Syrový and R. Jambor, *Dalton Trans.*, 2021, **50**, 18164; (b) M. Kořenková, B. Mairyčová, A. Růžicka, R. Jambor and L. Dostál, *Dalton Trans.*, 2014, **43**, 7096.
- 26 X. Li, B. Li, Y. Li and J. Sun, *Chem. Eng. J.*, 2021, **404**, 126504.
- 27 D. J. Darensbourg and W.-Ch. Chung, *Polyhedron*, 2013, **58**, 139.
- 28 B. H. Zimm and W. H. Stockmayer, *J. Chem. Phys.*, 1949, **17**, 1301.
- 29 B. H. Zimm and R. W. Kilb, *J. Polym. Sci.*, 1959, **37**, 19.
- 30 (a) J. Douglas, J. Roovers and K. Freed, *Macromolecules*, 1990, **23**, 4168; (b) Note that the  $f$  calculated this way represent an average value for the entire sample in which different molecules can differ in the number of arms.
- 31 (a) H. Kimura and A. Miyazaki, *Mater. Res. Bull.*, 2001, **36**, 1847; (b) A. Prabhakar Reddy, M. Chandrashekhhar Reddy, A. Siva Sesha Reddy, J. Ashok, N. Veeraiah and B. Appa Rao, *Appl. Phys. A*, 2018, **124**, 755.

