

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ
KATEDRA OBECNÉ A ANORGANICKÉ CHEMIE

N-koordinované organotellurnaté sloučeniny a jejich reaktivita

Diplomová práce

2018

Autor: Bc. Kateřina Drábková

Vedoucí práce: doc. Ing. Libor Dostál, Ph.D.

UNIVERSITY OF PARDUBICE

FACULTY OF CHEMICAL-TECHNOLOGY

DEPARTMENT OF GENERAL AND INORGANIC CHEMISTRY

N-coordinated organotellurium compounds and their reactivity

Thesis

2018

Author: Bc. Kateřina Drábková

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

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

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Kateřina Drábková**
Osobní číslo: **C16555**
Studijní program: **N1407 Chemie**
Studijní obor: **Anorganická a bioanorganická chemie**
Název tématu: **N-koordinované organotellurnaté sloučeniny a jejich reaktivita**
Zadávající katedra: **Katedra obecné a anorganické chemie**

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

1. Literární rešerše zaměřená na dosud známé organotellurnaté sloučeniny intramolekulárně koordinované -CH=NR funkcí zejména s ohledem na možnosti jejich přípravy.
2. Syntéza nových organotellurnatých sloučenin obsahující jednak bidentání, ale i tridentání ligandy pincerového typu.
3. Studium jejich reaktivity zejména s ohledem na možnost jejich ionizace případně oxidace.
4. Charakterizace připravených sloučenin pomocí multinukleární NMR a rentgenové difrakční analýzy.
5. Diskuze a popis struktury připravených sloučenin s ohledem na získaná experimentální data.

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy:

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

Podle pokynů vedoucího práce.

Vedoucí diplomové práce:

doc. Ing. Libor Dostál, Ph.D.

Katedra obecné a anorganické chemie

Konzultant diplomové práce:

Ing. Martin Hejda, Ph.D.

Katedra obecné a anorganické chemie

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

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



prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

L.S.



prof. Ing. Zdeněk Černošek, CSc.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 22. února 2018

Prohlašuji:

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

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

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. 9/2012, bude práce zveřejněna v Univerzitní knihovně a prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích 4. 5. 2018

Bc. Kateřina Drábková

Touto cestou bych ráda poděkovala mému vedoucímu práce doc. Ing. Liboru Dostálovi Ph.D. za spolupráci, trpělivost a ochotu, kterou mi v průběhu zpracování diplomové práce věnoval. Také bych ráda poděkovala konzultantovi Ing. Martinovi Hejdovi, Ph.D., který mi byl nápomocen v době, kdy vedoucí práce nebyl přítomen. V neposlední řadě patří mé díky rodině a přáteli, kteří mě po celou dobu studia podporovali.

ANOTACE

Tato diplomová práce je zaměřena na chemii (*N*),*C,N*-chelátujících organotellurnatých a telluričitých sloučenin, zejména na jejich přípravu a popis jejich reaktivity. Práce je rozdělena do tří částí – první z nich tvoří literární rešerše popisující sloučeniny telluru obsahující různé typy analogických chelátujících ligandů zejména jejich přípravu a reaktivitu. V druhé části jsou diskutovány dosažené výsledky v rámci diplomové práce. Byly použity 3 typy ligandů obsahující jednu nebo dvě CH=N funkce jako výchozí prekurzory a následně bylo syntetizováno 9 nových organokovových sloučenin telluru obsahující intramolekulární donorovou N→Te vazbu. Studované sloučeniny byly charakterizovány pomocí nukleární magnetické rezonance a rentgenostrukturní analýzy.

KLÍČOVÁ SLOVA

Tellur, Chelátující ligandy, NMR spektroskopie, Rentgenová difrakční analýza

ANNOTATION

This thesis is focused on the chemistry of (*N*),*C,N*-chelating organotellurium(II) and tellurium(IV) compounds, especially their preparation and description of their reactivity. The work is divided into three independent parts - the first consists of a literary research targeting tellurium compounds containing various types of analogous (*N*),*C,N*-chelating ligands, especially their preparation and reactivity. The second part discusses the results achieved in the thesis. Three types of ligands containing one or two CH=N functions were used as starting precursors and 9 new organometallic compounds containing a stabilizing intramolecular donor N→Te interaction were synthesized. The studied compounds were characterized by NMR spectroscopy and X-ray diffraction analysis.

KEYWORDS

Tellurium, Chelating ligands, NMR spectroscopy, X-ray diffraction analysis

SEZNAM ZKRATEK

Ar* – (2,6-(Ph₂CH)₂-4-MeC₆H₂)

CCDC – Cambridge Crystallographic Data Centre

cod – 1,5-cyklooktadien

Dipp – 2,6-diisopropylfenyl

Et - ethyl

HMBC – Heteronuclear Multiple Bond Correlation

HMQC – Heteronuclear Multiple Quantum Correlation

Me – methyl

*n*Bu – *n*-butyl

*n*BuLi – *n*-butyllithium

NMR – nukleární magnetická rezonance

Ph – fenyl

R – obecně alkyl/aryl skupina

*t*Bu – *terc*-butyl

THF – tetrahydrofuran

$\Sigma_{\text{kov}}(X, Y)$ – součet kovalentních poloměrů atomů X a Y

OBSAH

OBSAH.....	9
1 Teoretická část.....	11
1.1 Chelatující ligandy	11
1.2 Využití (N,C,N)-chelátujících ligandů obsahujících aminovou funkci v chemii telluru	13
1.2.1 Chemie ligandu L ^I	14
1.2.2 Chemie ligandu L ^{II}	17
1.2.3 Chemie ligandu L ^{III} a L ^{IV}	19
1.3 Využití C,N-chelatujících ligandů obsahujících iminovou funkci v chemii telluru ..	21
1.3.1 Chemie ligandu L ^V	21
1.3.2 Chemie ligandu L ^{VI}	23
1.3.3 Chemie ligandu L ^{VII}	25
1.4 Cíle a záměry diplomové práce.....	29
2 Výsledky a diskuze	30
2.1 Syntéza sloučenin 1 – 9	30
2.2 Molekulová struktura studovaných sloučenin.....	36
2.2.1 Popis molekulových struktur sloučenin 1-3 a 5-8	37
2.2.2 Porovnání molekulových struktur	43
2.3 Struktura studovaných sloučenin v roztoku – NMR spektroskopie	44
3 Závěr	48
4 Experimentální část	50
4.1 Použité chemikálie	50
4.1.1 Použitá rozpouštědla	50
4.1.2 Použité výchozí chemikálie.....	50
4.2 Použitá technika.....	51

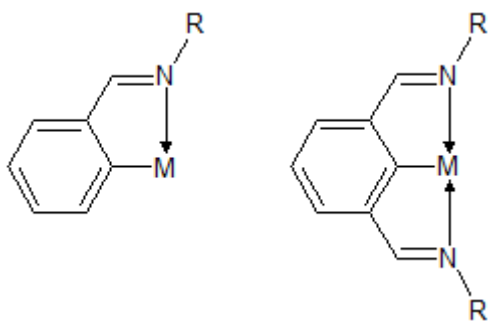
4.3	Experimentální techniky	51
4.3.1	Bod tání.....	51
4.3.2	NMR spektroskopie	51
4.3.3	Hmotnostní spektrometrie.....	52
4.3.4	Rentgenostrukturní analýza	52
4.4	Přehled výchozích sloučenin.....	57
4.5	Přehled připravených sloučenin	58
4.6	Příprava sloučenin.....	59
4.6.1	Příprava $\{2\text{-}[\text{CH}=\text{N}(2',6'\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)]\text{C}_6\text{H}_4\}\text{TeCl}$, $\text{L}^{(\text{CNDipp})}\text{TeCl}$, (1).....	59
4.6.2	Příprava $\{2\text{-}[\text{CH}=\text{N}(2',6'\text{-}(\text{Ph}_2\text{CH})_2\text{-}4'\text{-MeC}_6\text{H}_2)]\text{C}_6\text{H}_4\}\text{Te}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)$, $\text{L}^{(\text{CNAr}^*)}\text{Te}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)$, (2).....	59
4.6.3	Příprava $\{2\text{-}[\text{CH}=\text{N}(2',6'\text{-}(\text{Ph}_2\text{CH})_2\text{-}4'\text{-MeC}_6\text{H}_2)]\text{C}_6\text{H}_4\}\text{TeCl}$, $\text{L}^{(\text{CNAr}^*)}\text{TeCl}$, (3)...	60
4.6.4	Příprava $\{2\text{-}[\text{CH}=\text{N}(2',6'\text{-}(\text{Ph}_2\text{CH})_2\text{-}4'\text{-MeC}_6\text{H}_2)]\text{C}_6\text{H}_4\}\text{TeCl}_3$, $\text{L}^{(\text{CNAr}^*)}\text{TeCl}_3$, (4)	61
4.6.5	Příprava $\{\{2\text{-}[\text{CH}=\text{N}(2',6'\text{-}(\text{Ph}_2\text{CH})_2\text{-}4'\text{-MeC}_6\text{H}_2)]\text{C}_6\text{H}_4\}\text{Te}\cdot(\text{THF})\}^+[\text{CB}_{11}\text{H}_{12}]^-$, $[\text{L}^{(\text{CNAr}^*)}\text{Te}\cdot(\text{THF})]^+[\text{CB}_{11}\text{H}_{12}]^-$, (5)	61
4.6.6	Příprava $\{\{2\text{-}[\text{CH}=\text{N}(2',6'\text{-}(\text{Ph}_2\text{CH})_2\text{-}4'\text{-MeC}_6\text{H}_2)]\text{C}_6\text{H}_4\}\text{Te}\}_2$, $(\text{L}^{(\text{CNAr}^*)})_2\text{Te}$, (6)	62
4.6.7	Příprava $\{\{2\text{-}[\text{CH}=\text{N}(2',6'\text{-}(\text{Ph}_2\text{CH})_2\text{-}4'\text{-MeC}_6\text{H}_2)]\text{C}_6\text{H}_4\}\text{Te}\}_2\text{Cl}_2$, $(\text{L}^{(\text{CNAr}^*)})_2\text{TeCl}_2$, (7).....	63
4.6.8	Příprava $[2,6\text{-}(\text{CH}=\text{N}t\text{Bu})_2\text{C}_6\text{H}_4]\text{Te}^+\text{Br}^-$, $[\text{L}^{(\text{NCN})}\text{Te}]^+\text{Br}^-$, (8).....	63
4.6.9	Příprava $[2,6\text{-}(\text{CH}=\text{N}t\text{Bu})_2\text{C}_6\text{H}_4]\text{Te}^+[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$, $[\text{L}^{(\text{NCN})}\text{Te}]^+[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$ (9).....	64
5	Použitá literatura	65

1 Teoretická část

1.1 Chelatující ligandy

Stabilizace různých oxidačních stavů a vazebných uspořádání centrálních atomů patří k základním úkolům anorganické a organokovové chemie. K tomuto účelu lze využít celou škálu různých ligandů, které většinou vhodně kombinují sterické a elektronické vlastnosti. Právě jejich vhodná kombinace a vyladění jejich struktury poté vede k stabilizaci té či oné konkrétní cílené molekuly. Bezesporu jednu z nejvíce používaných, oblíbených a v neposlední řadě efektivních tříd, tvoří tzv. chelatující ligandy, schopné koordinovat daný centrální atom, nejméně pomocí dvou donorových atomů svého skeletu. Tím dochází k uzavření chelatových kruhů, přičemž tyto sloučeniny profitují z tzv. chelatového efektu.

Chelátový efekt popisuje fakt, že koordinační sloučeniny obsahující ve své struktuře jeden nebo více chelatujících ligandů, jsou stabilnější než odpovídající komplexy, které tyto ligandy neobsahují. Dále lze obecně říci, že pětičlenné kruhy vykazují nejvyšší stabilizační efekt, zatímco šestičlenné kruhy jsou méně stabilní a vícečlenné kruhy se obecně vyskytují ještě méně. Naopak čtyřčlenné (nemluvě o hypotetických tříčlenných) cykly jsou vlivem výrazného vnitřního pnutí většinou více reaktivní.



Obr. 1

Jeden z mnoha typů chelatujících ligandů je uveden na **Obr. 1**. Jedná se o *C,N*- a *N,C,N*- chelatující ligandy, které jsou pro tuto diplomovou práci stěžejní, proto jim bude věnována v teoretické stati pozornost. Ve struktuře uvedených ligandů se nachází buď jedna nebo dvě donorové iminové vazby, které napomáhají stabilizaci centrálních atomů v

připravených sloučeninách. Naše pracovní skupina se už delší dobu zabývá právě chemií těchto ligandů v kombinaci s různými nepřechodnými prvky. Do této chvíle jsme byli na příklad schopni připravit různé organokovové sloučeniny, které obsahují centrální atom v neobvyklém oxidačním stavu, viz **Schéma 1**. Jedná se o přípravu sloučenin antimonu v oxidačním stavu +I,

kteřou by bez chelatujících ligandů nebylo možné připravit. Substituenty na iminovém dusíku navíc ovlivňují i strukturu vznikajících produktů.¹

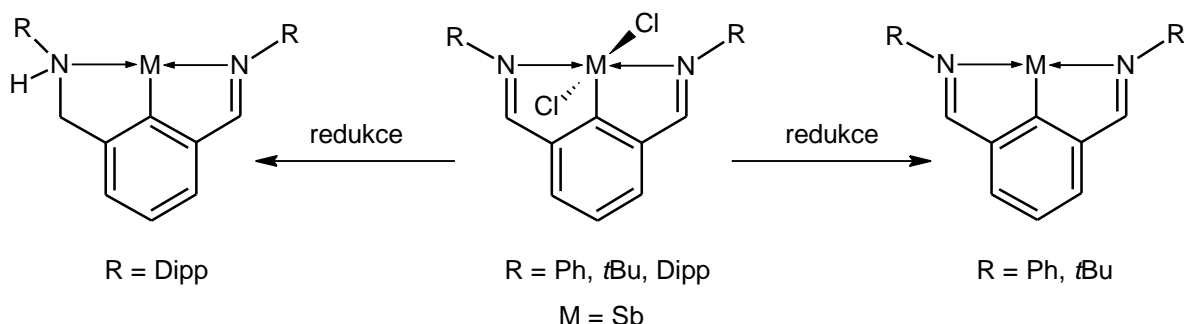


Schéma 1

Jako další příklad lze uvést ve **Schéma 2** reaktivitu *C,N*-chelátovaných chloroboranů s různými nukleofily, které vedly k novým heterocyklickým sloučeninám boru, jelikož docházelo k ataku daného nukleofilu na $\text{CH}=\text{N}$ vazbu ve struktuře ligandu.²

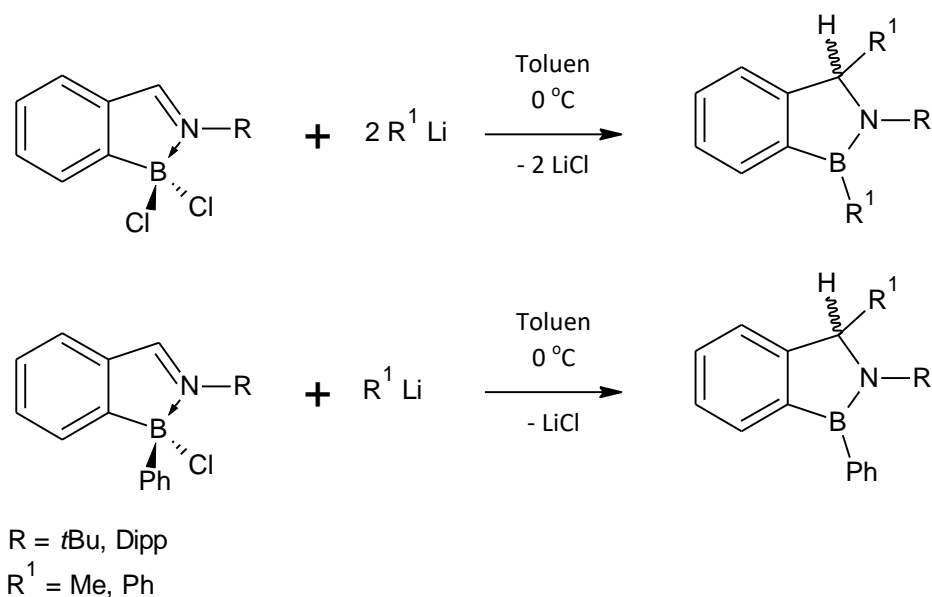


Schéma 2

Posledním příkladem uvedeným v tomto stručném úvodu je opět reakce částečně se odehrávající ve struktuře ligandu, která byla studována v rámci mé bakalářské práce. Byly popsány reakce, kdy organolithný prekurzor reaguje s dichloroboranem a zároveň v jednom kroku dochází k nasycení iminové funkce a tvorbě benzazaborolového kruhu (**Schéma 3**).³

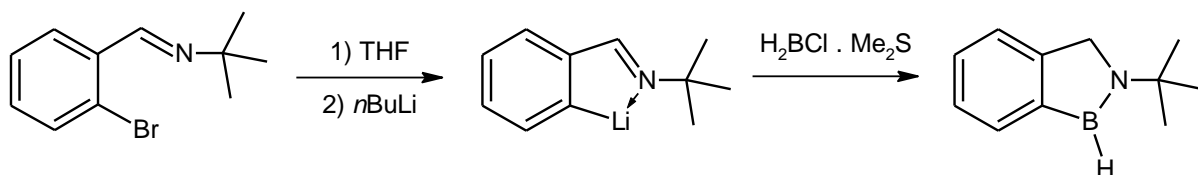


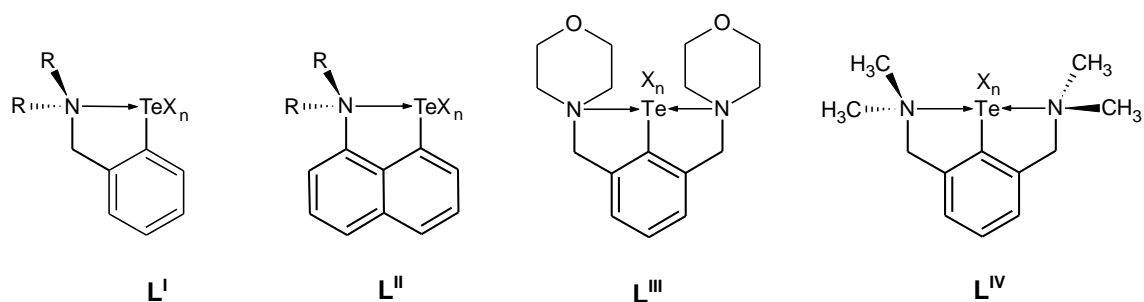
Schéma 3

Tento stručný výčet některých výsledků dokumentuje fakt, že chemie těchto ligandů skýtá poměrně zajímavé pole pro studium chemie nepřechodných prvků. Jelikož jsme se v minulosti zabývali prvky 13., 14. i 15. skupiny, logickým krokem bylo rozšířit náš výzkum i prvky 16. skupiny. Volba padla na nejtěžší stabilní prvek, tedy tellur, a to ze dvou důvodů. Tellur má nejznatelnější kovový charakter z této skupiny a strukturu studovaných sloučenin v roztoku lze studovat pomocí ^{125}Te NMR spektroskopie.

Organokovové sloučeniny telluru obsahující různé *C,N*-chelatuující ligandy jsou již v literatuře samozřejmě popsány, ale ne v takové míře jako tomu je většiny prvků ostatních hlavních skupin. Další podkapitoly jsou tedy zaměřeny na chemii toho prvku, konkrétně na přípravu organotellurnatých a telluričitých sloučenin obsahující analogické *C,N*-chelatuující ligandy.

1.2 Využití (*N*,)*C,N*-chelatuujících ligandů obsahujících aminovou funkci v chemii telluru

Tato kapitola bude pojednávat již konkrétně o chemii (*N*,)*C,N*-chelatuujících ligandů, které ve své struktuře obsahují aminovou donorovou funkci typu $-\text{CH}_2\text{NR}_2$ nebo $-\text{NR}_2$. Tyto donorové skupiny jsou schopné pomocí koordinační vazby $\text{N} \rightarrow \text{Te}$ stabilizovat nejrůznější sloučeniny telluru. V literatuře jsou v chemii telluru v podstatě používány 4 strukturálně odlišné ligandy typu $\text{L}^{\text{I-IV}}$ (Schéma 4), přičemž ligandy L^{III} a L^{IV} , tzv. pincerové, jsou schopny tvořit dokonce dvě intramolekulární koordinační $\text{N} \rightarrow \text{Te}$ vazby. Chemie jednotlivých ligandů bude nyní popsána v oddělených podkapitolách.⁴



X = polární skupina navázaná na atom Te

Schéma 4

1.2.1 Chemie ligandu L^I

Syntéza derivátů telluru obsahující ligand L^I je ve většině případů prakticky totožná. V prvním kroku dochází k reakci ligand-prekurzoru L^IH s lithiačním činidlem, zpravidla *n*BuLi, za vzniku odpovídající lithné sloučeniny. Tento lithný derivát následně reaguje s elementárním tellurem, přičemž touto reakcí vzniká po *in situ* oxidaci kyslíkem sloučenina s vazbou Te-Te. Případně sloučenina L^ILi reaguje s jiným činidlem obsahujícím tellur za vzniku odpovídajících sloučenin nesoucích ve své struktuře tellur vázaný k ligandu L^I a přítomnou více či méně silnou N→Te koordinační vazbou, která stabilizuje vznikající produkty (Schéma 5). Tyto sloučeniny dále velmi ochotně reagují s různými reagenty.⁵

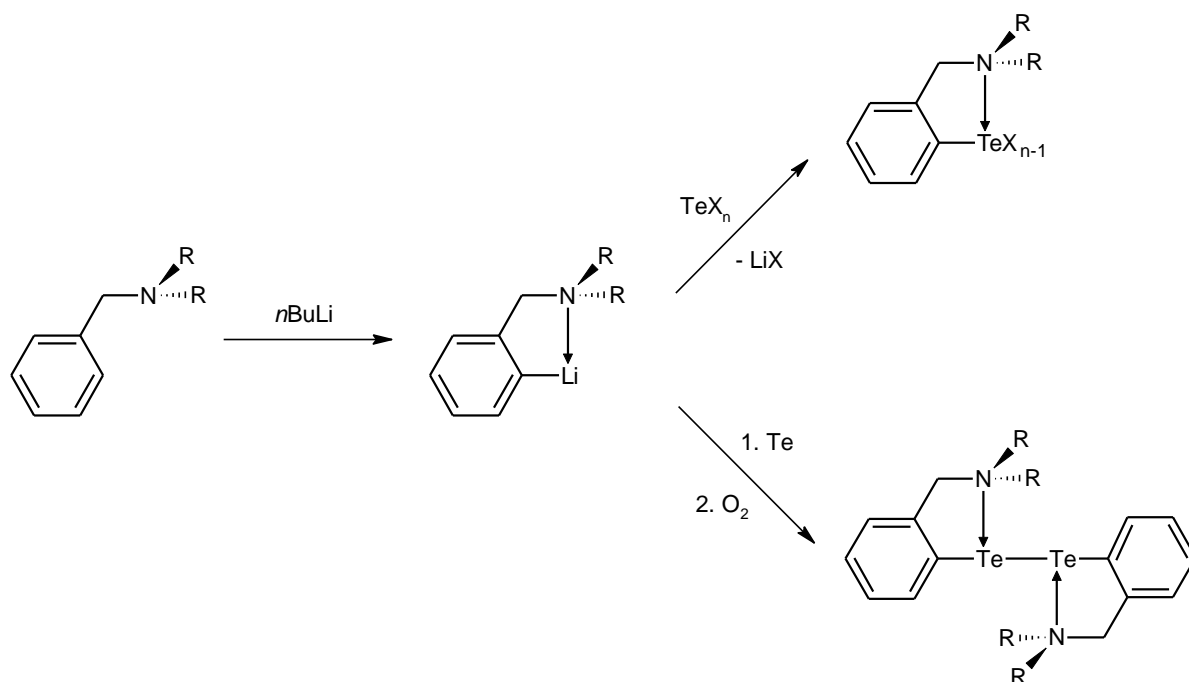


Schéma 5

Alternativní možností přípravy těchto sloučenin představuje reakce organortuťnaté sloučeniny L^1HgCl s chloridem telluričitým v dioxanu za vzniku příslušného trihalogenidu L^1TeCl_3 . Jedná se tedy o poměrně výhodnou jedнокrokovou syntézu organotelluričité sloučeniny, a to s uspokojivými výtěžky (73 %), viz **Schéma 6**, i když využívá při syntéze rtuť.⁶

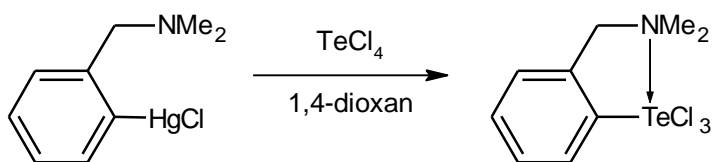


Schéma 6

Samozřejmě, že reaktivita sloučenin obecně uvedených výše byla dále studována. Jednou z nejčastějších reakcí v případě organotellurnatých sloučenin je logicky oxidace na nejbližše dostupný stabilní oxidační stav +IV. Jako oxidační činidlo je možné použít například SO_2Cl_2 , případně elementární brom. Výsledkem těchto reakcí jsou příslušné trihalogenidy L^1TeCl_3 a L^1TeBr_3 (**Schéma 4**). Takto připravené trihalogenidy lze bez problémů převést zpět na odpovídající tellurnaté deriváty L^1TeCl a L^1TeBr a to reakcí s mírným redukčním činidlem - hydrazinem. V obou případech, tzn. u telluričitých i tellurnatých sloučenin, lze atom halogenu jednoduše zaměnit za jinou polární skupinu např. reakcí s $Na(S_2CNEt_2)$ za vzniku odpovídajících (diethyl)dithiokarbamatů (**Schéma 7**).⁷

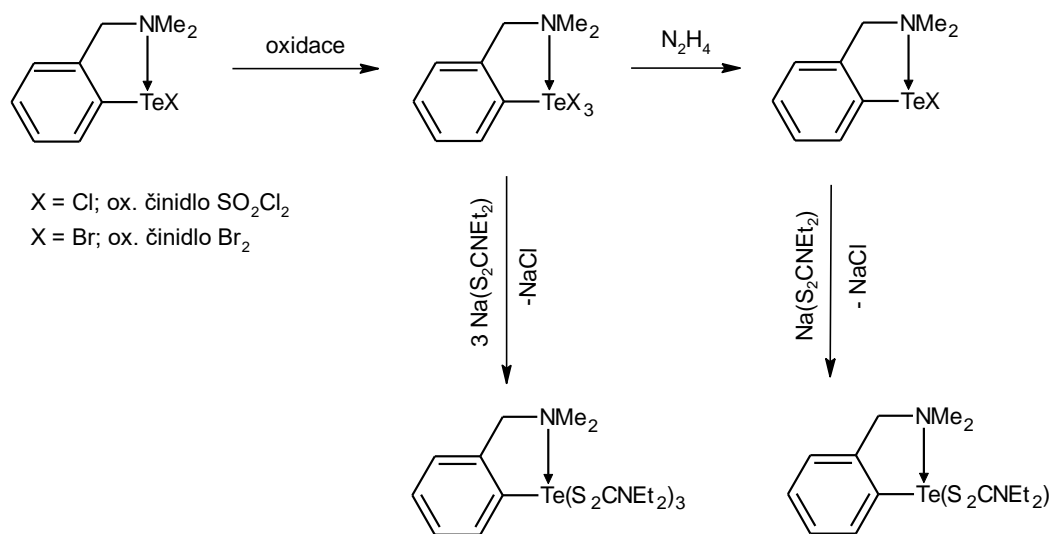


Schéma 7

Konkrétním případem dokazujícím různorodost chemie C,N-intramolekulárně koordinovaných organotellurnatých sloučenin obsahující ligand **L** je **Schéma 8**, shrnující zajímavou reaktivitu sloučeniny **L**¹TeLi, která je vlastně prvním neizolovatelným meziproduktem reakce **L**¹Li s Te již výše uvedené na **Schéma 5**. Reakcí **L**¹TeLi s MeI vznikla komplikovaná směs obsahující jednak výchozí látky, ale i dva produkty a to organotellurnatý jodid **L**¹TeI a odpovídající methyl derivát **L**¹TeMe. Reakční směs musela být přečištěna sloupcovou chromatografií a výsledkem byly sloučeniny **L**¹TeI a **L**¹TeMe, bohužel výtěžky těchto reakcí jsou velmi nízké (~10 %). Pracovní tým prof. Butchera se dále zabýval i *in situ* reakcí **L**¹TeLi s kyslíkem. Teoreticky by dle autorů tato reakce měla být lehce proveditelná, ovšem izolace očekávaného produktu s Te-Te vazbou **L**¹TeTe**L**¹ byla poměrně komplikovaná. Bylo zjištěno, že při reakci se uvolňuje i mateřský amin **L**¹H, jehož přítomnost, podstatně komplikuje krystalizaci produktu. I přesto bylo možné sloučeninu **L**¹TeTe**L**¹ izolovat s výtěžky okolo 50 %. Atraktivní byly syntézy vycházející z *in situ* připravené tellurnaté sloučeniny **L**¹TeLi s dihalogenomethanem CH₂X₂ (X = Cl, Br), kdy došlo k eliminaci LiX a tvorbě řetězce Te-(CH₂)-Te. Alternativním způsobem přípravy této sloučeniny je reakce **L**¹TeTe**L**¹ s CH₂N₂, kdy dochází k inserci CH₂ skupiny přímo do vazby Te-Te a vzniká tak rovněž sloučenina **L**¹Te(CH₂)Te**L**¹, konverze dosahovala takřka 100 % (**Schéma 8**). Při využití sloučenin X(CH₂)_nX (X = Cl, Br, n = 2 nebo 3) lze připravit i deriváty, kde jsou atomy telluru odděleny delším řetězcem tzn. **L**¹Te(CH₂)_nTe**L**¹.⁸

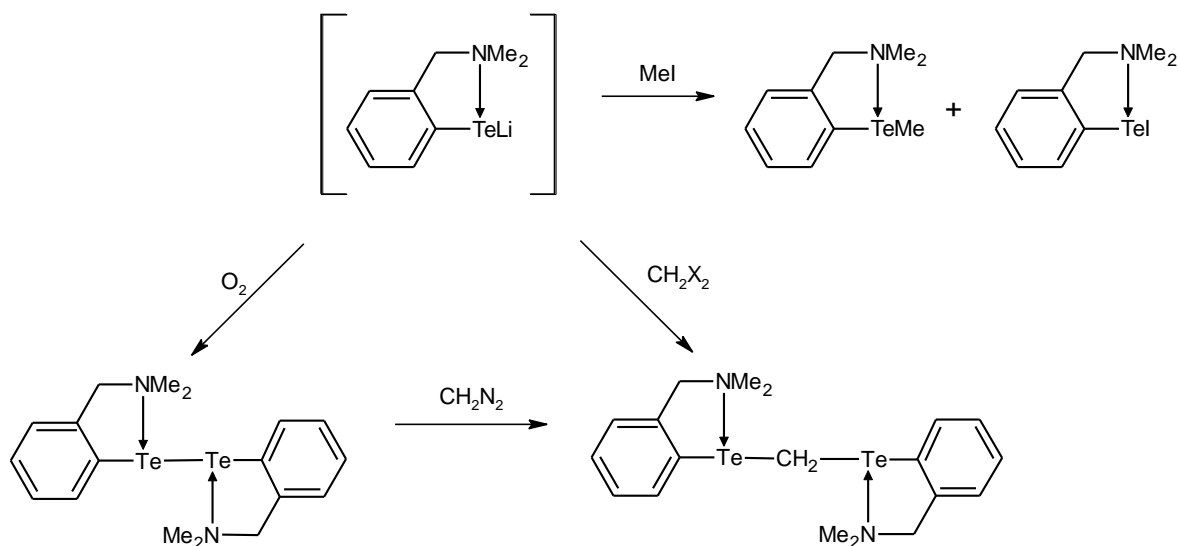


Schéma 8

1.2.2 Chemie ligandu L^{II}

Dalším typem ligandu, který zde bude v následujících řádcích popsán, je odvozen od naftalenu. Dle literatury má syntéza sloučenin telluru principiálně stejné dva základní kroky jako v případě ligandu L^I. Výchozí ligand prekurzor L^{II}H reaguje s *n*BuLi za vzniku L^{II}Li a následně s řadou dalších činidel obsahujících tellur. První z možností je reakce lithného derivátu s elementárním tellurem za vzniku L^{II}TeLi. Tento produkt není izolován a je dále využíván pro výzkum a následné syntézy. Dále byla studována reakce L^{II}Li s Te₂, která poskytla sloučeninu L^{II}TeI. K reakci s L^{II}Li byl použit i organotellurnatý halogenderivát PhTeBr, přičemž vznikal očekávaný tellurnatý derivát L^{II}TePh. Sloučeniny L^{II}TeI a L^{II}TePh byly sice izolovány, ale bohužel ani v jednom případě výtěžky nepřesahují 25 % (Schéma 9).⁹

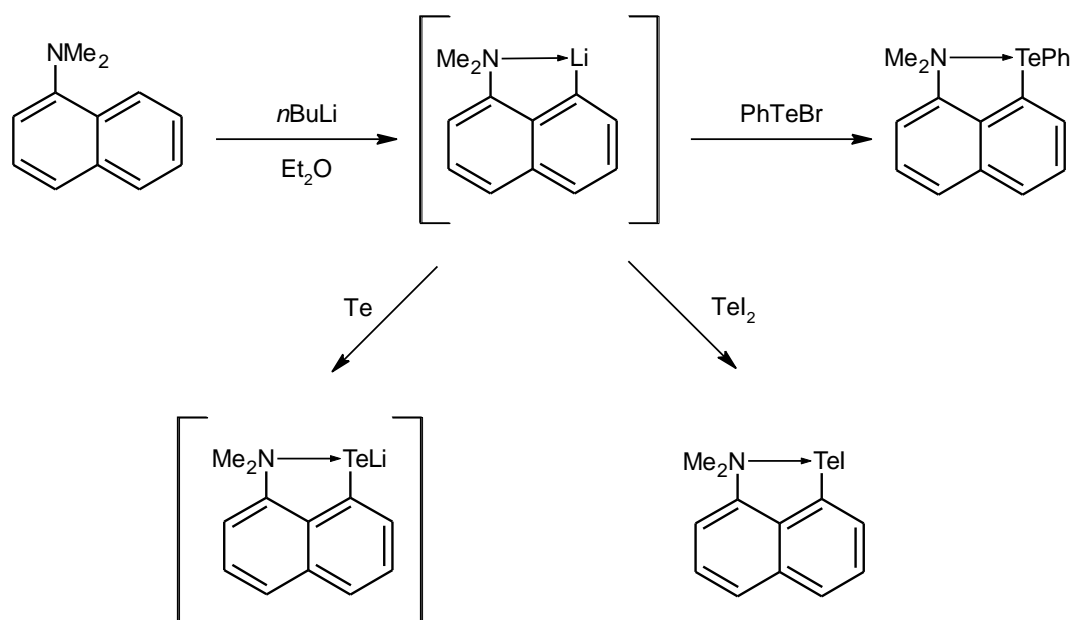


Schéma 9

Nejefektivnější je tedy opět syntéza využívající elementárního telluru. Postupem popsaným výše pro L^I, kdy je syntetizovaný prekurzor L^{II}TeLi podroben oxidaci kyslíkem (*in situ*) za vzniku ditelluridu L^{II}TeTeL^{II} (Schéma 10). Ovšem německá skupina prof. Beckmanna zjistila, že i při reakci L^{II}TeLi s kyslíkem vzniká, vedle již popsaného ditelluridu L^{II}TeTeL^{II} (12 %), taktéž tritellurid L^{II}TeTeTeL^{II} a to dokonce s vyšším výtěžkem 42 %. Sloučeninu obsahující vazbu Te-Te L^{II}TeTeL^{II} lze snadno oxidovat bromem na odpovídající halogenid L^{II}TeBr. V případě přebytku bromu dochází i ke vzniku trihalogenidu L^{II}TeBr₃ obsahujícího tellur v oxidačním stavu +IV. Výtěžky se pohybují v obou případech nad 70 %, viz Schéma 10.^{10,11}

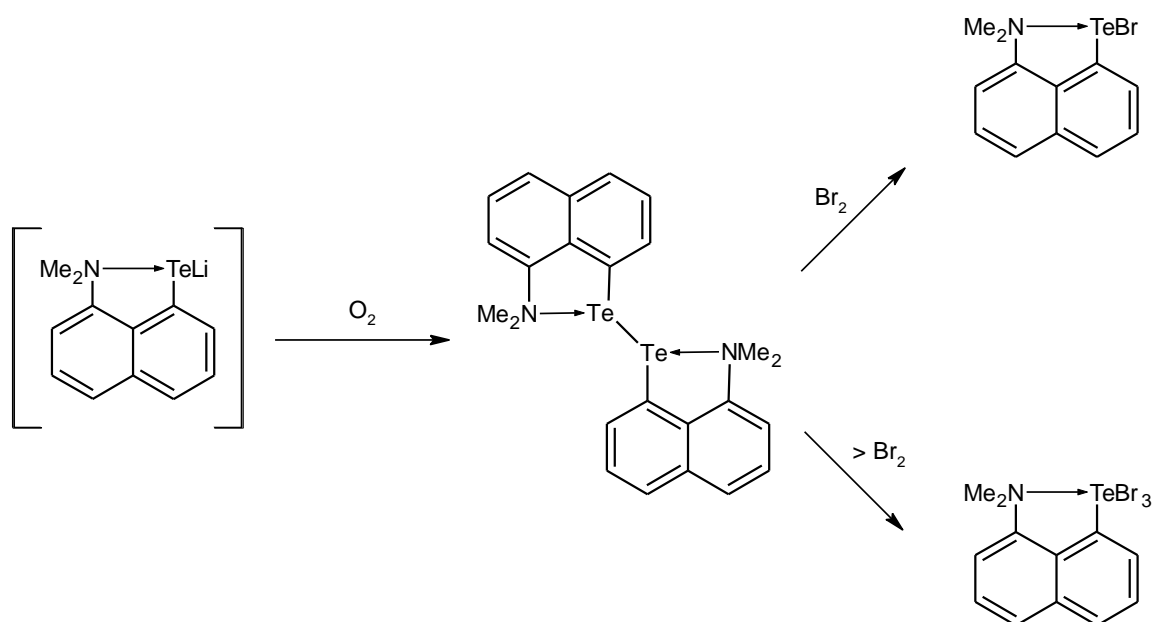


Schéma 10

Alternativním přístupem je reakce lithného derivátu $\text{L}^{\text{II}}\text{Li}\cdot\text{EtO}_2$ s tellurnatým činidlem $\text{Te}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2$ za vzniku homoleptické sloučeniny $(\text{L}^{\text{II}})_2\text{Te}$. Autoři článku chtěli dále syntetizovat sloučeninu, ve které by se vyskytovala terminální vazba $\text{Te}=\text{O}$, tj. $(\text{L}^{\text{II}})_2\text{Te}=\text{O}$. Ze **Schématu 11** lze odvodit, že požadovaný oxid nevzniká přímou reakcí s peroxidem vodíku. Nejdříve dochází ke vzniku sloučeniny obsahující dokonce dvě vazby $\text{Te}=\text{O}$, $(\text{L}^{\text{II}})_2\text{TeO}_2$, a teprve po reakci s dalším ekvivalentem $(\text{L}^{\text{II}})_2\text{Te}$ dochází ke vzniku požadovaného oxidu $(\text{L}^{\text{II}})_2\text{TeO}$ (67 %). Připravený oxid dále ochotně reagoval s kyselinou trifluormethansulfonovou v prostředí acetonitrilu za vzniku kationtu $[\text{L}^{\text{II}}_2\text{Te}(\text{OH})]^+$ kompenzovaného triflátovým aniontem $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$ s uspokojivým výtěžkem 70 %.¹²

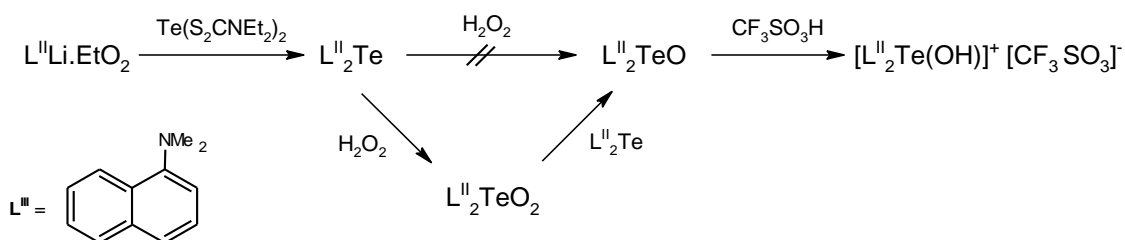


Schéma 11

Další zajímavá studie stejné pracovní skupiny popisuje tvorbu různých klastrů a polymerních oxidů na bázi telluru. Výchozí látkou pro jejich syntézu je organotelluricitá sloučenina $\text{L}^{\text{II}}\text{TeCl}_3$. Její syntéza je jednoduchá, prekurzorem je výše uvedený tellurnatý derivát $(\text{L}^{\text{II}}\text{Te})_2$, který za uvolnění SO_2 reaguje s SO_2Cl_2 za vzniku tellurnatého chloridu $\text{L}^{\text{II}}\text{TeCl}$, který je

oxidován dalším ekvivalentem sulfuryl chloridu na organotelluričitou sloučeninu $L^II TeCl_3$. Hydrolyzá této sloučeniny za nepřítomnosti báze poskytla dvoujadernou organotelluričitou sloučeninu $L^II(Cl_2)TeOTe(Cl_2)L^II$, která ochotně vykrytalizovala z reakční směsi s výtěžkem nad 50 %. Struktura sloučeniny byla potvrzena rentgenovou difrakční analýzou, ze které je patrné, že atom kyslíku je vázaný můstkově. Hydrolyzá pomocí NaOH je podstatně komplikovanější a v závislosti na reakčních podmínkách poskytuje různé oxidy telluru, některé z příkladů jsou uvedeny na **Schéma 12**.¹³

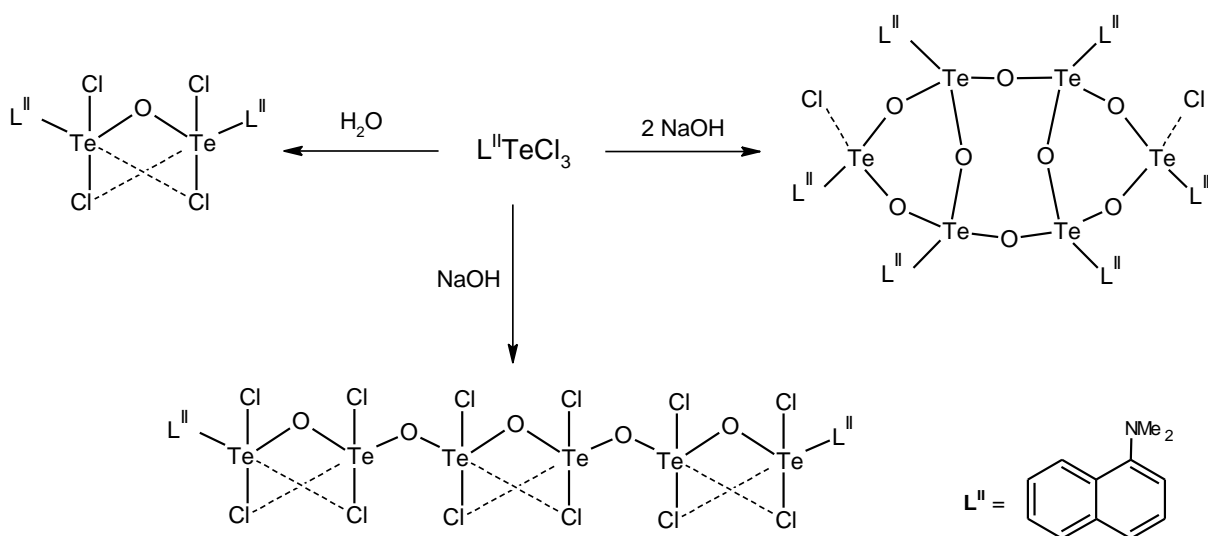


Schéma 12

1.2.3 Chemie ligandu L^{III} a L^{IV}

Pozornosti se dostalo i sloučeninám telluru stabilizovaným takzvanými „pincerovými“ ligandy, které vlastně představují speciální třídu *C,N*-chelatujících ligandů. Tyto ligandy snižují Lewisovu kyselost centrálního atomu telluru ještě více než výše popsané ligandy L^I a L^II a napomáhají stabilitě komplexů i po sterické stránce. Na rozdíl od sloučenin obsahující donaci pomocí jednoho atomu dusíku (např. L^I), je ovšem jejich chemie méně prostudována. Při jejich přípravě lze opět vycházet z rtuťnatých derivátů, jako $L^{III}HgCl$, který reaguje s chloridem telluričitým v 1,4-dioxanu v atmosféře inertního plynu. Produktem ovšem poněkud překvapivě není očekávaná telluričitá sloučenina $L^{III}TeCl_3$, ale organotellurnatý kationt $[L^{III}Te]^+$ kompenzovaný dinukleárním aniontem $[Hg_2Cl_6]^{2-}$ ovšem v nízkém výtěžku (13 %). Jako majoritní produkt byla izolována sloučenina rtuti $[L^{III}H_2]^+[HgCl_4]^-$ (**Schéma 13**). I když byla

struktura obou sloučenin potvrzena pomocí rentgenové difrakční analýzy, nelze ji jistě považovat za použitelnou pro přípravu pincerových komplexů telluru ve větším měřítku.¹⁴

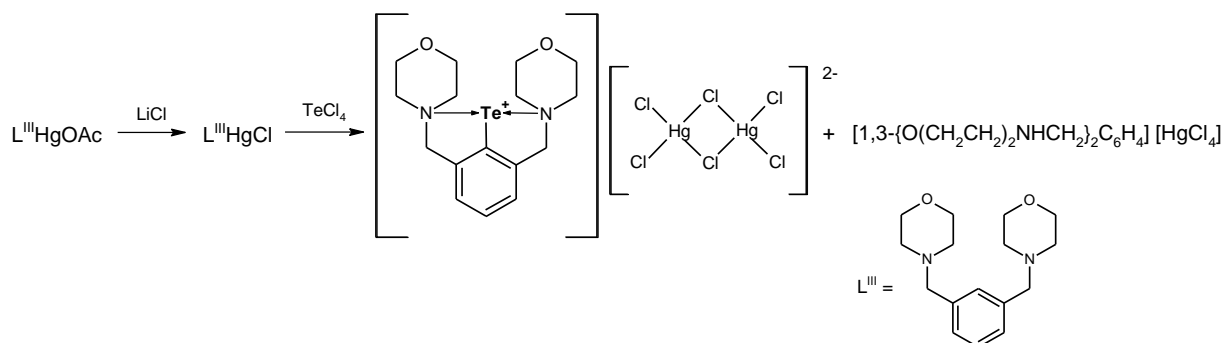


Schéma 10

Obdobné iontové tellurnaté sloučeniny obsahující *N,C,N*-chelatuující ligandy byly ovšem připraveny již v roce 1995 (**Schéma 14**). Výchozí sloučenina byla připravena z $L^{IV}Br$, který podléhá lithiaci pomocí *n*BuLi a následně reaguje s *n*BuTeCN za vzniku $L^{IV}Te(nBu)$. Tato sloučenina reaguje s jedním ekvivalentem elementárního bromu při 0 °C a poté s draselnou solí hexafluorofosforečnanu za vzniku stabilního tellurnatého kationtu $[L^{IV}Te]^+$ kompenzovaného nekoordinovaným hexafluorofosforečnanovým aniontem. Tuto skutečnost potvrdila i rentgenová difrakční analýza.¹⁵

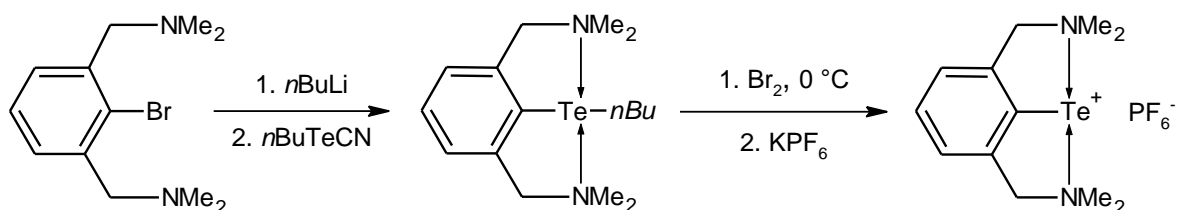


Schéma 14

Možnost snadné stabilizace tellurnatých kationtů u výše uvedených kationtů, musí být připsána právě přítomnosti pincerových ligandů, které dvěma N-donorovými skupinami efektivně stabilizují kladný náboj na centrálním atomu telluru.

Sloučeninu $L^{IV}Te(nBu)$ lze i oxidovat, což prokázala japonská pracovní skupina zabývající se těmito ligandy, která se úspěšně pokusila syntetizovat sloučeninu, ve které by se nacházela vazba Te-O. V tomto případě bylo použito jako činidla NOPF₆ v roztoku acetonitrilu. Z reakční směsi byl izolován monokrystalický materiál odpovídající zajímavému dimernímu iontovému oxidu $[(L^{III}TeO)_2][PF_6]_2$ (**Schéma 15**).¹⁶

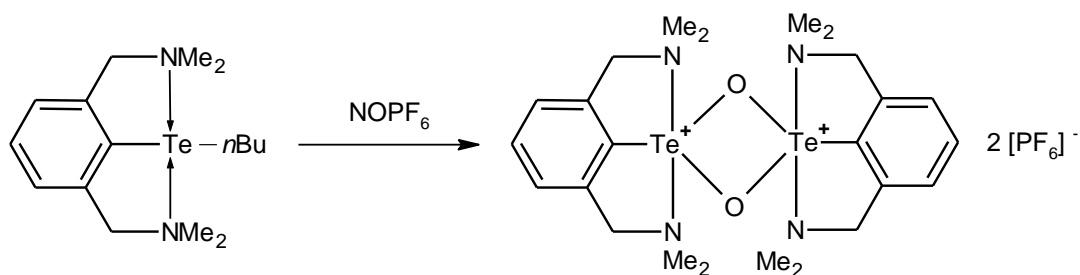


Schéma 15

1.3 Využití *C,N*-chelatuujících ligandů obsahujících iminovou funkci v chemii telluru

Následující kapitola se bude podrobněji zabývat *C,N*-chelatuujícími ligandy obsahujícími iminovou donorovou skupinu $-\text{CH}=\text{NR}$, dle našich znalostí deriváty telluru obsahující analogické *N,C,N*-pincerové ligandy nejsou známy. Stejně jako v případě ligandů $\text{L}^{\text{I-IV}}$ se i zde vyskytuje koordinační vazba $\text{N} \rightarrow \text{Te}$, která pomáhá stabilizovat výsledné deriváty telluru. V literatuře jsou popsány 3 strukturně odlišné systémy (Schéma 16, substituenty R na periférii ligandů výrazně neovlivňují vlastnosti výsledných sloučenin a v diskusi tudíž nebudou dále brány v potaz), tedy ligandy $\text{L}^{\text{V-VII}}$. Zajímavé je, že cílená $\text{CH}=\text{N}$ funkce je v některých z případů součástí cyklů (L^{VI}) i aromatických (L^{V}). V následujících podkapitolách bude podrobněji popsána jejich chemie.

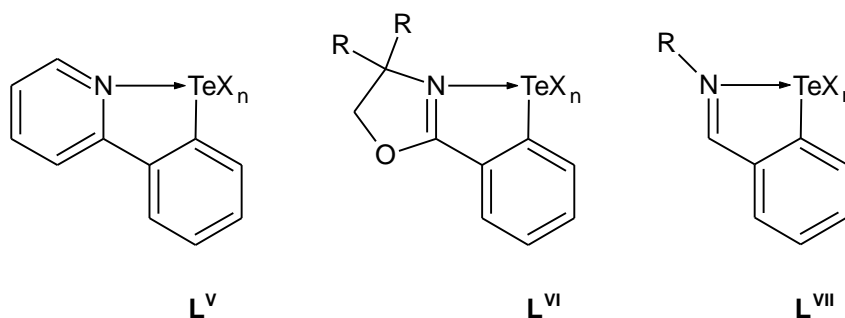


Schéma 16

1.3.1 Chemie ligandu L^{V}

Již v 80. letech minulého století byla publikována práce zabývající se syntézou a strukturou telluričitých derivátů ligandu L^{V} . Příprava vychází z komerčně dostupného

prekurzoru 2-fenylpyridinu, který byl v prvním kroku převeden pomocí octanu rtuťnatého a následnou reakcí s chloridem lithným na odpovídající rtuťnaté činidlo $L^V\text{HgCl}$. Tato organortuťnatá sloučenina již ochotně reaguje bromidem telluričitým v dioxanu za vzniku telluričitého derivátu $L^V\text{TeBr}_3$ s velmi dobrým izolovaným výtěžkem 77 % (**Schéma 17**).

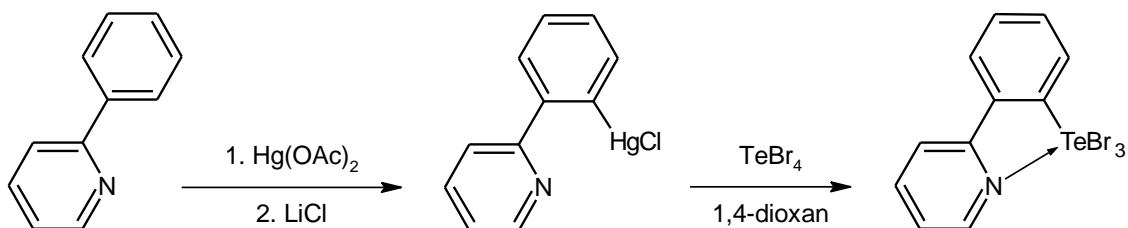


Schéma 17

Reaktivita poměrně snadno dostupného $L^V\text{TeBr}_3$ byla dále studována (**Schéma 18**). Stejně jako v předchozích případech, i zde byla studována reakce s monohydrátem hydrazinu, při které dochází obdobně jako u ligandu L^I (viz **Schéma 7**) k redukcí telluru a vzniku $L^V\text{TeBr}$. Zajímavé je, že pokud je k reakční směsi přidán nadbytek hydratovaného hydrazinu dochází k další redukcí a vzniká sloučenina $L^V\text{TeTeL}^V$. V případě, kdy byl $L^V\text{TeBr}_3$ ponechán reagovat s hydrazinem v přítomnosti organortuťnaté sloučeniny $L^V\text{HgCl}$, vznikala tellurnatá sloučenina obsahující dva C,N -chelatuující ligandy $(L^V)_2\text{Te}$. Telluričitou sloučeninu $L^V\text{TeBr}_3$ je možné redukovat i pomocí $\text{Na}[\text{BH}_4]$ ovšem produktem je poměrně překvapivě tritellurid $L^V\text{TeTeTeL}^V$, který byl dle autorů izolován s velmi vysokým výtěžkem (90 %). Připravený $L^V\text{TeTeTeL}^V$ bylo možné dále převést pomocí práškové mědi při záhřevu v dioxanu na ditellurid $L^V\text{TeTeL}^V$. Jedná se tedy o jeho alternativní přípravu k té pomocí hydrazinu.¹⁷

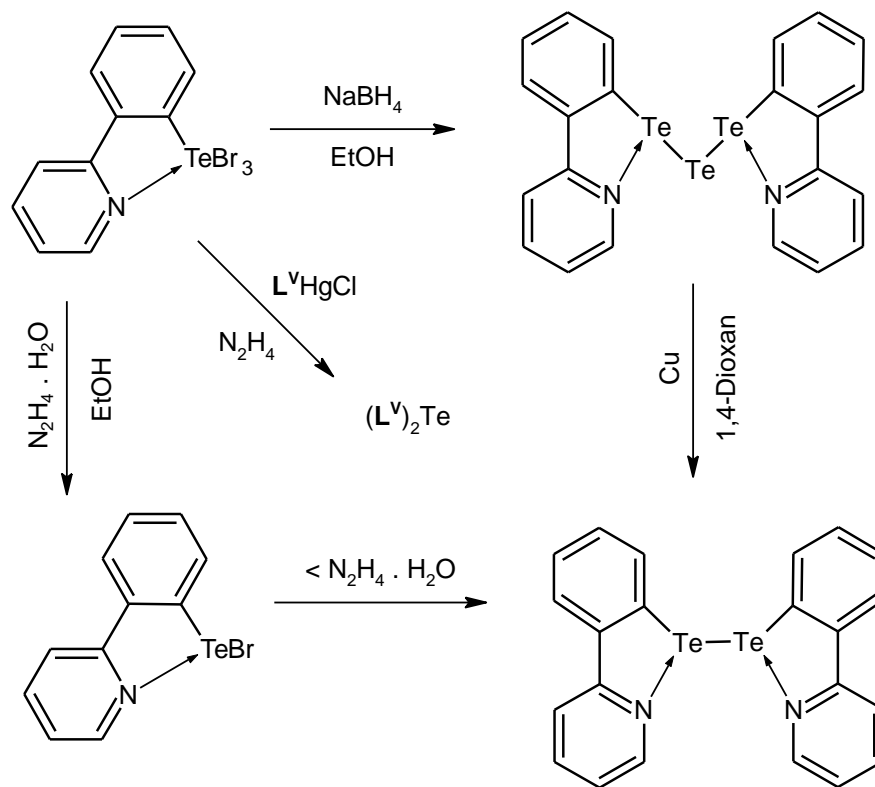


Schéma 18

1.3.2 Chemie ligandu L^{VI}

Ligand L^{VI} ve své struktuře obsahuje donorovou dusíkovou skupinu jako součást oxazolinového kruhu. Prvním krokem přípravy derivátů telluru je reakce s lithným činidlem, obvykle $n\text{BuLi}$ v hexanu při laboratorní teplotě za vzniku lithné sloučeniny, která reaguje s tellurem v etheru při $0\text{ }^\circ\text{C}$. Výsledkem je sloučenina $L^{VI}\text{TeLi}$, kterou lze oxidovat kyslíkem a dojde ke vzniku ditelluridu $L^{VI}\text{TeTe}L^{VI}$ s výtěžkem 44 % (Schéma 19).

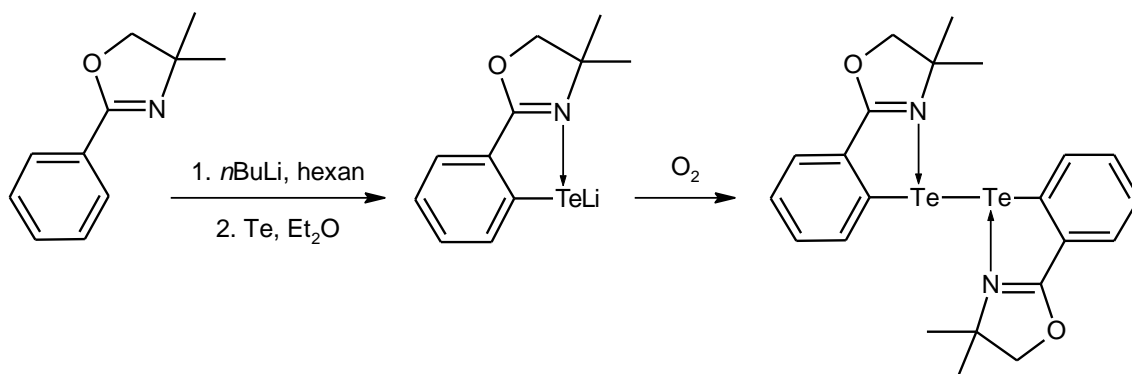


Schéma 19

V tomto článku autoři popsali zajímavou reakci, kdy syntetizovaný $L^{VI}TeLi$ reagoval s halogenidem kovu 12. skupiny (Zn, Cd). Výsledkem jsou sloučeniny $L^{VI}TeZnTeL^{VI}$ a $L^{VI}TeCdTeL^{VI}$, bohužel výtěžky reakcí nepřekročily 35 %. Zajímavé je, že elektronová hustota z iminového dusíku je donorovou intramolekulární vazbou přenášena na atom Zn, respektive Cd, nikoliv na atom telluru jako ve výchozích sloučeninách (**Schéma 20**).¹⁸

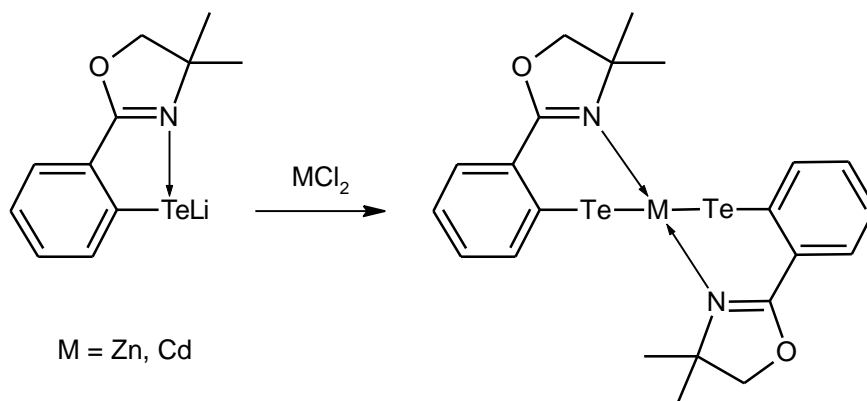


Schéma 20

Další reakce, ve které figurují nepřechodné kovy, je uvedena ve **Schéma 21**. Zde se jedná o syntézu komplexů obsahujících palladium vázané na atom telluru. Výchozí látkou je již popsaný ditellurid $L^{VI}TeTeL^{VI}$, který reaguje s dichloro-(1,5-cyklooktadien)palladnatým komplexem. Výsledkem je ovšem směs produktů. První z nich je dinukleární palladnatý komplex $(L^{VI}TePdCl)_2$ v jehož struktuře se nachází koordinační vazba mezi palladiem a iminovým dusíkem, výtěžek se pohybuje nad 40 %. Vedlejším produktem je tellurnatý derivát $L^{VI}TeCl$, který ovšem nebyl izolován jako samostatná sloučenina. Dále se při reakci samozřejmě uvolňoval 1,5-cyklooktadien.¹⁹

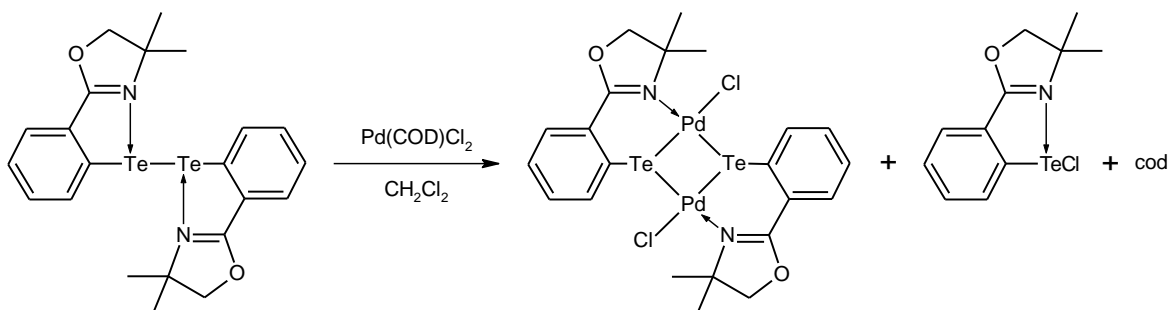


Schéma 21

Stejně jako u ostatních ligandů, i v případě ditelluridu $L^{VI}TeTeL^{VI}$ byly vyzkoušeny reakce s oxidačními činidly (**Schéma 22**). U obou syntéz reaguje $L^{VI}TeTeL^{VI}$ s přebytkem reagentu,

v prvním případě se sulfuryl chloridem, v případě druhém s elementárním bromem. Reakce probíhají v sušeném tetrachlormethanu. Výsledkem obou reakcí jsou předpokládané trihalogenidy $L^{VI}TeCl_3$ a $L^{VI}TeBr_3$. Autoři dále nechali zreagovat $L^{VI}TeBr_3$ s hydrazinem a výsledkem je předpokládaná organotellurnatá sloučenina $L^{VI}TeBr$.²⁰

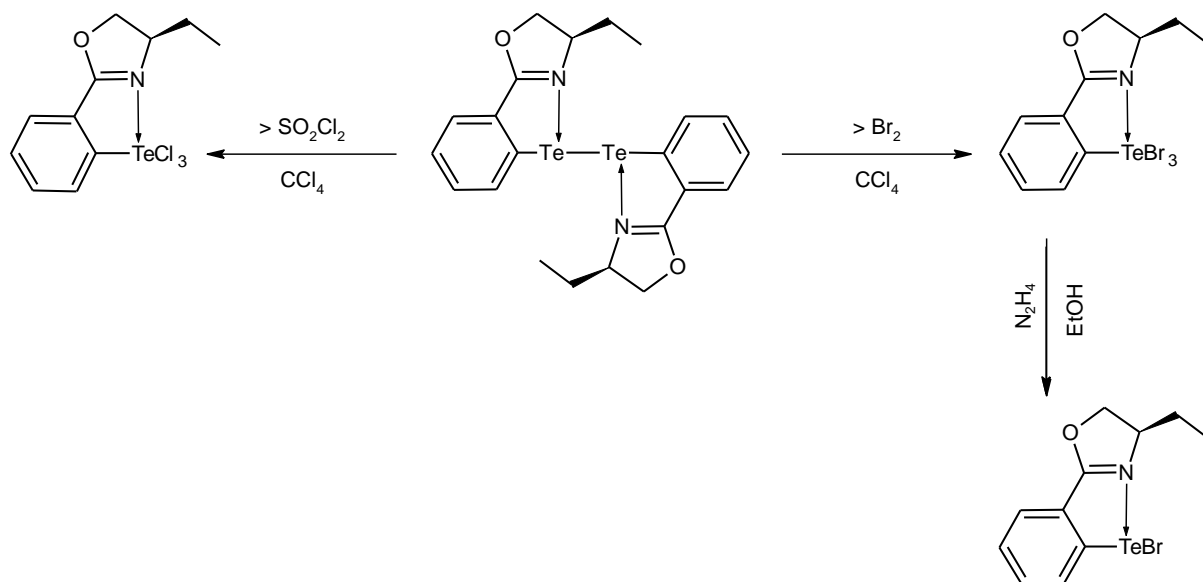


Schéma 22

1.3.3 Chemie ligandu L^{VII}

Za nejbohatší skupinu organokovových sloučenin telluru, které obsahují donorovou skupinu $CH=NR$ vázanou v *ortho* pozici vůči telluru, jsou bezesporu deriváty odvozené od ligandu L^{VI} . Jelikož bylo jako skupiny R využito celé škály organických skupin, ovšem pouze s marginálním vlivem na chemii centrálního atomu, bude vždy uváděna pouze obecně.

Za zmínku stojí zejména příprava výchozích sloučenin. Zatímco v předchozích případech ligandů L^I - L^{VI} byl již kompletní skelet ligand-prekurzoru vhodně substituován různými organokovovými činidly a následně byl zaváděn atom telluru, v případě ligandu L^{VII} se hojně využívá postup opačný (Schéma 23). V literatuře je popsána několika-kroková syntéza vycházející z 2-brombenzaldehydu, který je nejprve ochráněn ethylenglykolem za vzniku odpovídajícího acetalu. Předpokládá se, že jeden atom kyslíku v pětičlenném kruhu řídí následnou lithiaci pomocí $nBuLi$ do *ortho* polohy. Vzniklý lithný derivát reaguje s tellur obsahujícím činidlem a dochází k vnesení atomu telluru do struktury sloučeniny. Odchráněním pomocí HCl dochází k odstranění pětičlenného kruhu a vznikají opět aldehydové deriváty,

které v posledním kroku reagují s příslušným aminem a vzniká tak požadovaný produkt, viz **Schéma 23**.

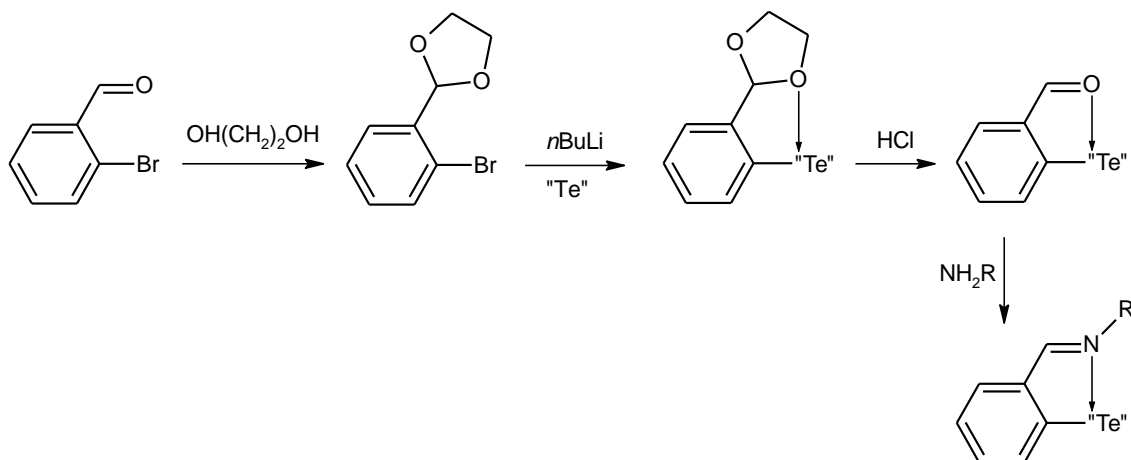


Schéma 23

Právě komplikovanost tohoto postupu přitáhla nedávno pozornost naší skupiny, která se zabývá chemií ligandu L^{VII} obsahující jiné centrální atomy (viz kapitola 1.1). Bylo prokázáno, že organotellurnaté sloučeniny, lze opravdu připravit pravděpodobně přímočařejší cestou (**Schéma 24**) a to pomocí *in situ* lithiace ligand-prekurzoru $\text{L}^{\text{VII}}\text{Br}$ a následnou reakcí lithného derivátu s $\text{Te}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2$. Vzniká buď (diethyl)dithiokarbamát $\text{L}^{\text{VII}}\text{Te}(\text{S}_2\text{CNET}_2)$ nebo tellurnatá sloučenina obsahující dva ligandy $(\text{L}^{\text{VII}})_2\text{Te}$, v závislosti na použité stechiometrii. Obě sloučeniny byly izolovány v uspokojivých výtěžcích. Karbamát $\text{L}^{\text{VII}}\text{Te}(\text{S}_2\text{CNET}_2)$ lze následně převést na odpovídající chlorid $\text{L}^{\text{VII}}\text{TeCl}$ reakcí se dvěma ekvivalenty HCl a ten lze následně oxidovat sulfuryl chloridem za vzniku odpovídající telluričité sloučeniny $\text{L}^{\text{VII}}\text{TeCl}_3$.⁴

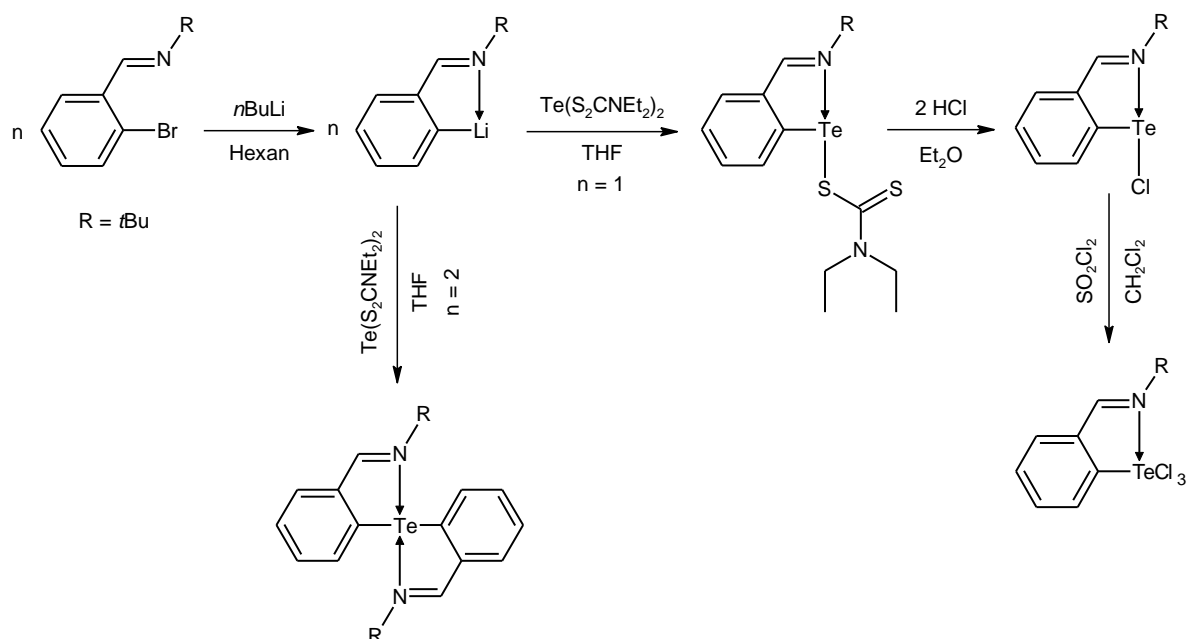


Schéma 24

Schéma 25 popisuje různorodost chemie ligandu L^{VII} . Prvními z uvedených reakcí jsou redukce, přičemž pouze druh rozpouštědla ovlivňuje dle autorů vznikající produkt. Při použití $Na[BH_4]$ v přítomnosti ethanolu dochází ke vzniku organotellurnaté sloučeniny s aminovou skupinou, dochází tak vlastně k redukcí iminové funkce. Druhou možností je opět použití $Na[BH_4]$, nyní ovšem v přítomnosti směsi ethanol/voda. Produktem je v tomto případě zredukovaný ditellurid, který lze oxidovat chloridem sulfurylu na příslušný dihalogenid (**Schéma 25**). Při použití triethylaminu lze dihalogenid zredukovat na organotellurnatou sloučeninu obsahující s iminovou vazbou $L^{VII}TeCl$ s uspokojivým výtěžkem 78 %. Tento derivát lze převést i na kationt tellurnatý $[L^{VII}Te]^+$. Jako činidlo k tomuto účelu byla použita stříbrná sůl tetrafluoroboritanu v acetonu. Výtěžek této reakce se pohybuje okolo 65 %.²¹

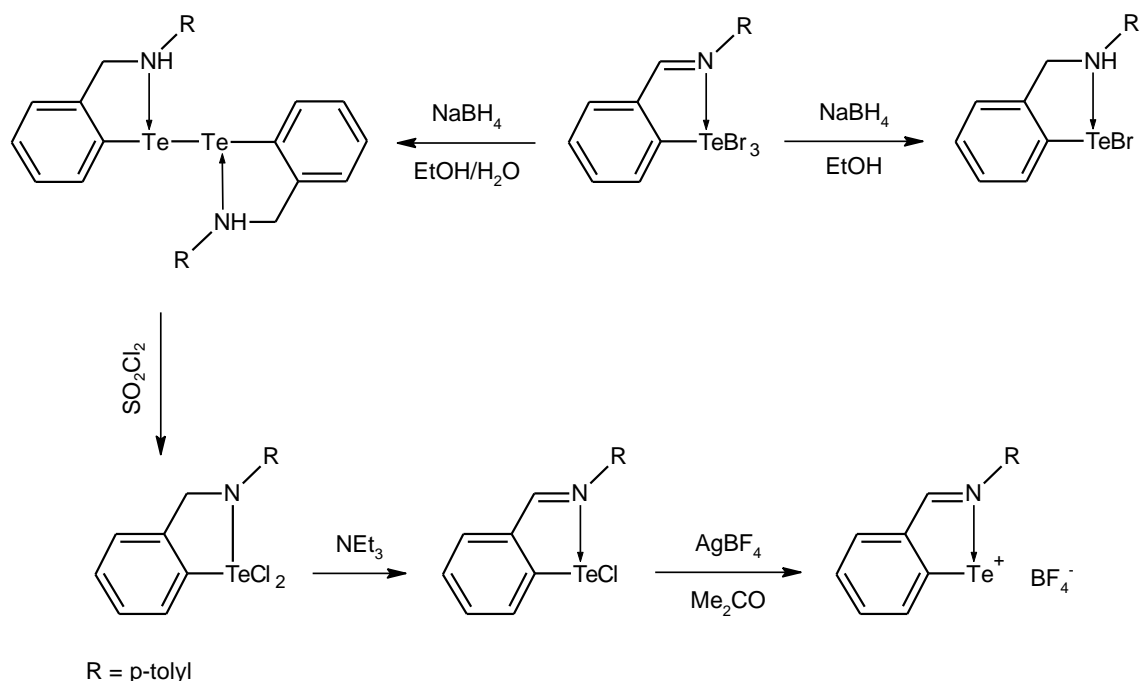


Schéma 25

Další zajímavou reakcí týkající se sloučenin ligandu L^{VII} je alkylace $L^{VII}Te(nBu)$ působením MeI v přítomnosti ekvimolárního množství chloristanu stříbrného. Výsledkem je opět iontová sloučenina, která ovšem nyní obsahuje organotelluričitý kationt $[L^{VII}Te(nBu)(Me)]^+$ kompenzovaný chloristanovým aniontem. Tato skutečnost byla potvrzena pomocí rentgenostrukturní analýzy (Schéma 26).²²

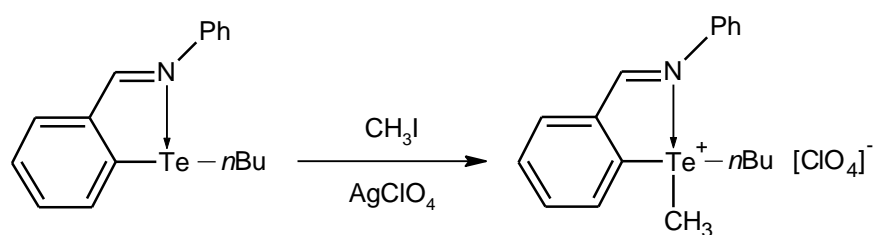


Schéma 26

Zajímavá práce popisuje vznik neobvyklých dvoujaderných sloučenin telluru formálně odvozených od struktury L^{VII} , přičemž jsou tyto dva stavební celky spojeny alkylovým můstkem (Schéma 27). Výchozí nBu derivát tellurnatý reaguje s SO_2Cl_2 za vzniku organotelluričité sloučeniny. Velmi zajímavou reakci představuje následná konverze s $Na[BH_4]$ v přítomnosti elementárního telluru, která dá vzniknout komplexu obsahující řetěz $Te-Te-Te$ s překvapivě vysokým výtěžkem 65 % (Schéma 27).²³

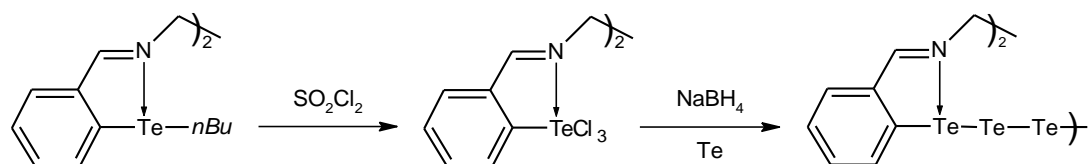


Schéma 27

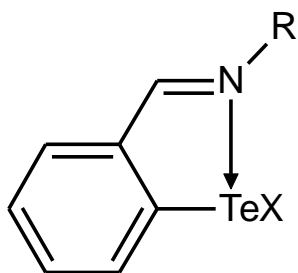
1.4 Cíle a záměry diplomové práce

Z výše uvedené literární rešerše vyplývá, že chemie organotellurnatých a telluričitých sloučenin obsahující různé *C,N*-chelatující ligandy je poměrně rozvinutá. Naopak sloučeniny obsahující odpovídající *N,C,N*-ligandy byly studovány v poněkud menší míře. Navíc v případě pincerových ligandů obsahující dvě $\text{CH}=\text{NR}$ donorové skupiny není v literatuře o chemii telluru zmínka. Nedávno naše skupina navíc prokázala, že sloučeniny obsahující zajímavé ligandy typu L^{VII} lze připravovat i podstatně jednodušší cestou viz **Schéma 24**.⁴ Na základě literární rešerše a našeho trvalého zájmu na poli ligandů typu L^{VII} viz kapitola 1.1, byly formulovány cíle a záměry této diplomové práce.

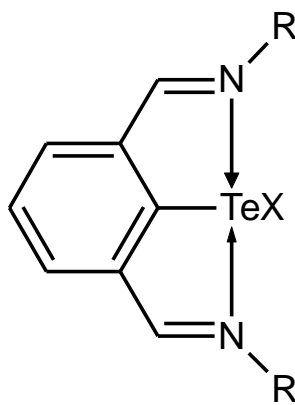
1. Syntéza nových organotellurnatých sloučenin obsahující ligandy typu L^{VII} obsahující stericky objemné substituenty na atomu dusíku $\text{CH}=\text{N}$ skupiny. Prozkoumání možnosti přípravy analogických sloučenin obsahující tridentání *N,C,N* ligandy pincerového typu obsahující dvě $\text{CH}=\text{NR}$ donorové skupiny.
2. Studium reaktivity připravených tellurnatých derivátů zejména s ohledem na možnost jejich ionizace případně oxidace.
3. Charakterizace připravených sloučenin pomocí multinukleární NMR a rentgenové difrakční analýzy.
4. Diskuze a popis struktury připravených sloučenin s ohledem na získaná experimentální data.

2 Výsledky a diskuze

Následující kapitola se bude věnovat podrobnějšímu popisu a diskuzi výsledků dosažených v rámci této diplomové práce. Diskuzi tvoří tři hlavní části – první z nich pojednává o syntéze organokovových sloučenin obsahujících atom telluru, druhá popisuje strukturu



Obr. 2

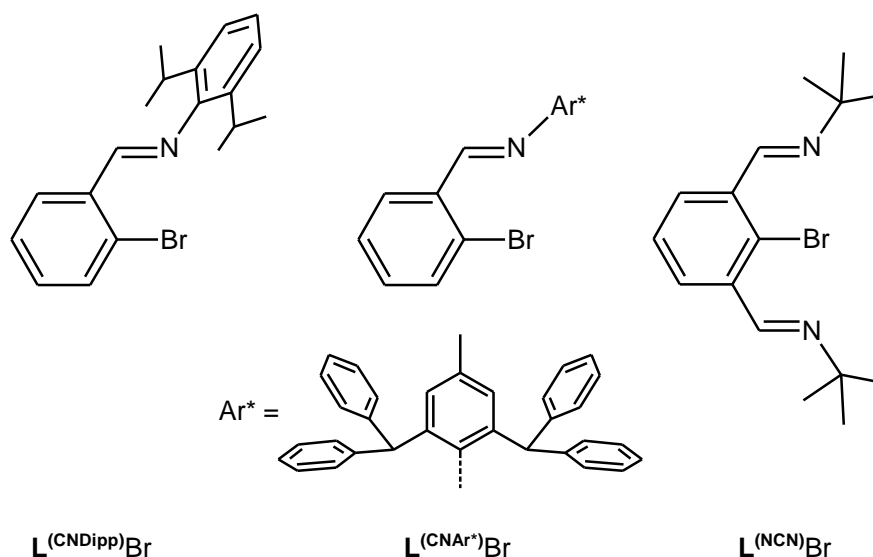


sloučenin v pevné fázi (určené pomocí rentgenostrukturní analýzy) a poslední kapitola se zaměří na popis struktury v roztoku (zejména získaných NMR dat). Na **Obr. 2** jsou zobrazeny dva základní typy organotellurnatých sloučenin, které byly studovány. Jedná se tedy

deriváty *C,N*- a *N,C,N*-chelatujících ligandů, které obsahují jednu případně dvě donorové CH=N skupiny, schopné tvořit intramolekulární vazby N→Te.

2.1 Syntéza sloučenin 1 – 9

Pro syntézu nově připravených a výše uvedených sloučenin byly použity následující výchozí ligand-prekurzory, viz **Obr. 3**. Prvním z uvedených je ligand obsahující jednu iminovou funkci substituovanou 2,6-diisopropylfenylem, a jako prekurzor tedy slouží sloučenina $L^{(CNDipp)}Br$. Jeho analogem je poté derivát $L^{(CNAr^*)}Br$ s rozdílným substituentem vázaným na dusík, kde byl použit stericky velmi náročný aryl Ar^* . Poslední z výchozích látek je tzv. pincerový ligand respektive jeho prekurzor $L^{(NCN)}Br$, který je substituován na atomech dusíku *terc*-butylovými skupinami.



Obr. 3

V literatuře byla již popsána příprava organotellurnaté sloučeniny $L^{(CNtBu)}TeCl$, přičemž v té samé práci je také publikována syntéza komplexu $L^{(CNDipp)}Te(S_2CNEt_2)$.³ Nicméně vznik analogického chloridu $L^{(CNDipp)}TeCl$ byl popsán až v této diplomové práci. Zaujala nás zejména možnost využít stericky náročnějšího substituentu (Dipp) a sledovat tak jeho možný vliv na stabilizaci a strukturu vznikající tellurnaté sloučeniny. Nejdříve bylo tedy nutné syntetizovat výchozí $L^{(CNDipp)}Te(S_2CNEt_2)$ podle postupu ve zmíněném článku.³ Bohužel zde jsme narazili na překážku, že požadovaný karbamát $L^{(CNDipp)}Te(S_2CNEt_2)$ vykazuje téměř stejnou rozpustnost se zároveň vznikající lithnou solí dithiokarbamátu. Bylo tedy velmi obtížné tyto dvě sloučeniny od sebe oddělit a čištění produktu vyžadovalo několik následných rekrystalizací. I přesto byla provedena syntéza cíleného chloridu $L^{(CNDipp)}TeCl$ (**1**). Výchozí $L^{(CNDipp)}Te(S_2CNEt_2)$ rozpuštěný v dichloromethanu reagoval se 2 ekvivalenty roztoku HCl v diethyletheru za vzniku žluté sraženiny. Dva ekvivalenty bylo nutné použít vzhledem k tomu, že HCl během reakce protonovala i odstupující kyselinu za vzniku odpovídajícího hydrochloridu (viz **Schéma 28**). Po přidání HCl vznikla sraženina, která byla extrahována toluenem, a následnou krystalizací byl získán produkt **1** ve formě žlutých krystalů. Sloučenina **1** je rozpustná zejména v aromatických a chlorovaných rozpouštědlech a byla charakterizována pomocí rentgenové difrakční analýzy a NMR spektroskopie (viz níže, **Schéma 28**).

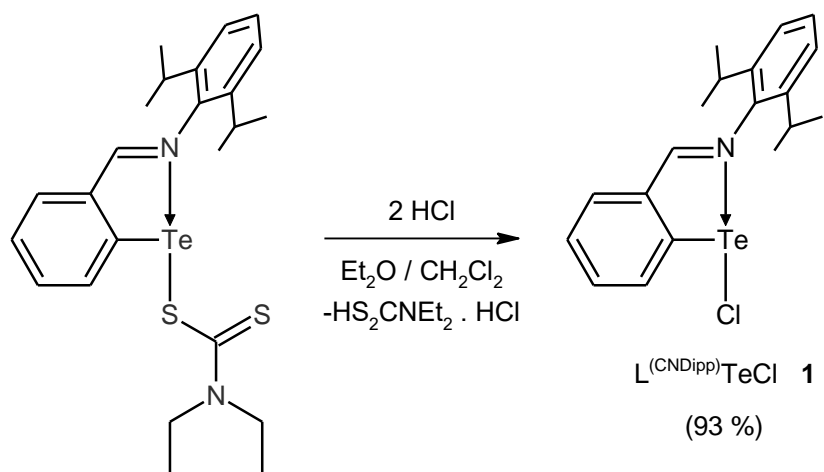


Schéma 28

Z důvodu poměrně problematické izolace sloučeniny $\text{L}^{(\text{CNDipp})}\text{Te}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)$ jsme hledali tedy jinou alternativu. Naši pozornost přitáhl substituent Ar^* , který je mnohem objemnější než samotný Dipp. Prvním krokem bylo tedy připravit karbamát tellurnatý. Výchozí $\text{L}^{(\text{CNAr}^*)}\text{Br}$ (již dříve připraven naší skupinou²⁴) byl nejdříve lithiován $n\text{BuLi}$ v toluenu při 0 °C za vzniku odpovídajícího lithného prekurzoru $\text{L}^{(\text{CNAr}^*)}\text{Li}$. Vzniklá žluto-oranžová sraženina tohoto lithného derivátu byla přidána k roztoku $\text{Te}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)$ v THF. Po zpracování reakční směsi bylo možné požadovaný dithiokarbamat $\text{L}^{(\text{CNAr}^*)}\text{Te}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)$ (**2**) opravdu izolovat jako žlutou krystalickou látku v uspokojivém výtěžku 83%. Sloučenina **2** je rozpustná v aromatických a chlorovaných rozpouštědlech a byla dále charakterizována pomocí NMR spektroskopie a rentgenové difrakční analýzy, viz níže a **Schéma 29**.

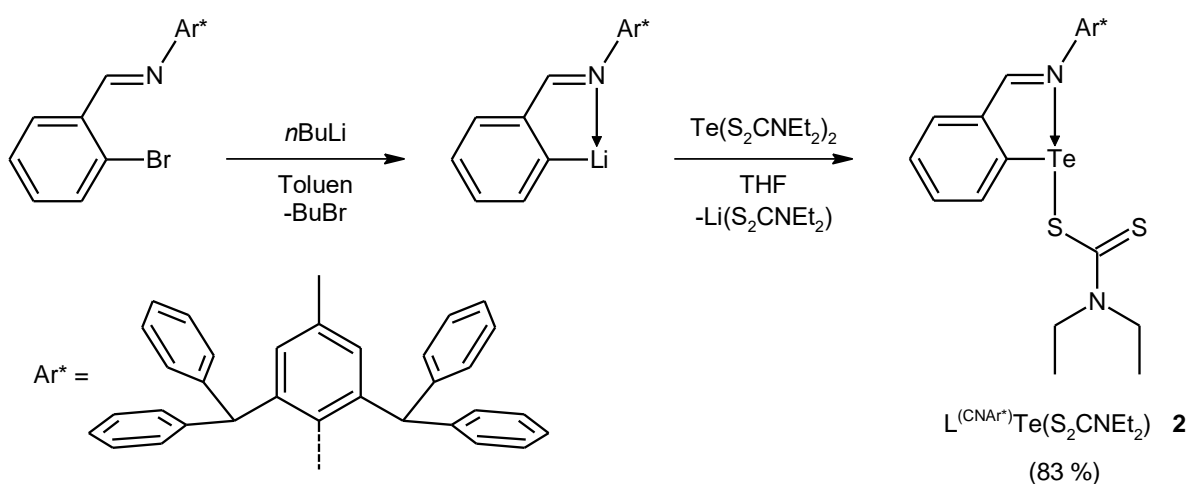


Schéma 29

Připravený $L^{(CNAr^*)}Te(S_2CNEt_2)$ byl dále použit jako výchozí látka pro reakci s HCl se záměrem syntetizovat příslušný chlorid organotellurnatý $L^{(CNAr^*)}TeCl$ (**3**). Připravený dithiokarbamat **2** byl tedy rozpuštěn v CH_2Cl_2 a následně byly k roztoku za míchání přidány 2 ekvivalenty HCl (opět z důvodů protonace vznikající kyseliny viz výše). Sloučeninu **3** bylo možné krystalizovat při $-20\text{ }^\circ C$ a byly izolovány žluté monokrystaly, které byly popsány rentgenostrukturní analýzou a NMR spektroskopii (viz níže, **Schéma 30**). Tento chlorid **3** byl dále oxidován pomocí SO_2Cl_2 v roztoku dichloromethanu, přičemž tato oxidace ochotně poskytovala očekávaný organotelluričitý produkt $L^{(CNAr^*)}TeCl_3$ (**4**) ve slušném výtěžku. Sloučenina **4** vykazuje dobrou rozpustnost zejména v chloroformu, v němž byla také charakterizována pomocí NMR spektroskopie. Monokrystalický materiál byl dále popsán rentgenovou difrakční analýzou.

Jedním z cílů diplomové práce bylo také prozkoumat možnosti syntézy iontových tellurnatých sloučenin. Byla tudíž studována reakce výchozí sloučeniny **3** s $Ag[CB_{11}H_{12}]$, jakožto zdrojem slabě nukleofilního $[CB_{11}H_{12}]^-$ aniontu. Reakce byla provedena v koordinujícím rozpouštědle, konkrétně se jednalo o tetrahydrofuran. Po odstranění $AgCl$, jakožto vedlejšího produktu, bylo možné požadovaný komplex $[L^{(CNAr^*)}Te \cdot (THF)]^+ [CB_{11}H_{12}]^-$ (**5**) izolovat v prakticky kvantitativním výtěžku (**Schéma 30**). Sloučenina **5** byla charakterizována pomocí NMR spektroskopie a rentgenové difrakční analýzy, viz níže.

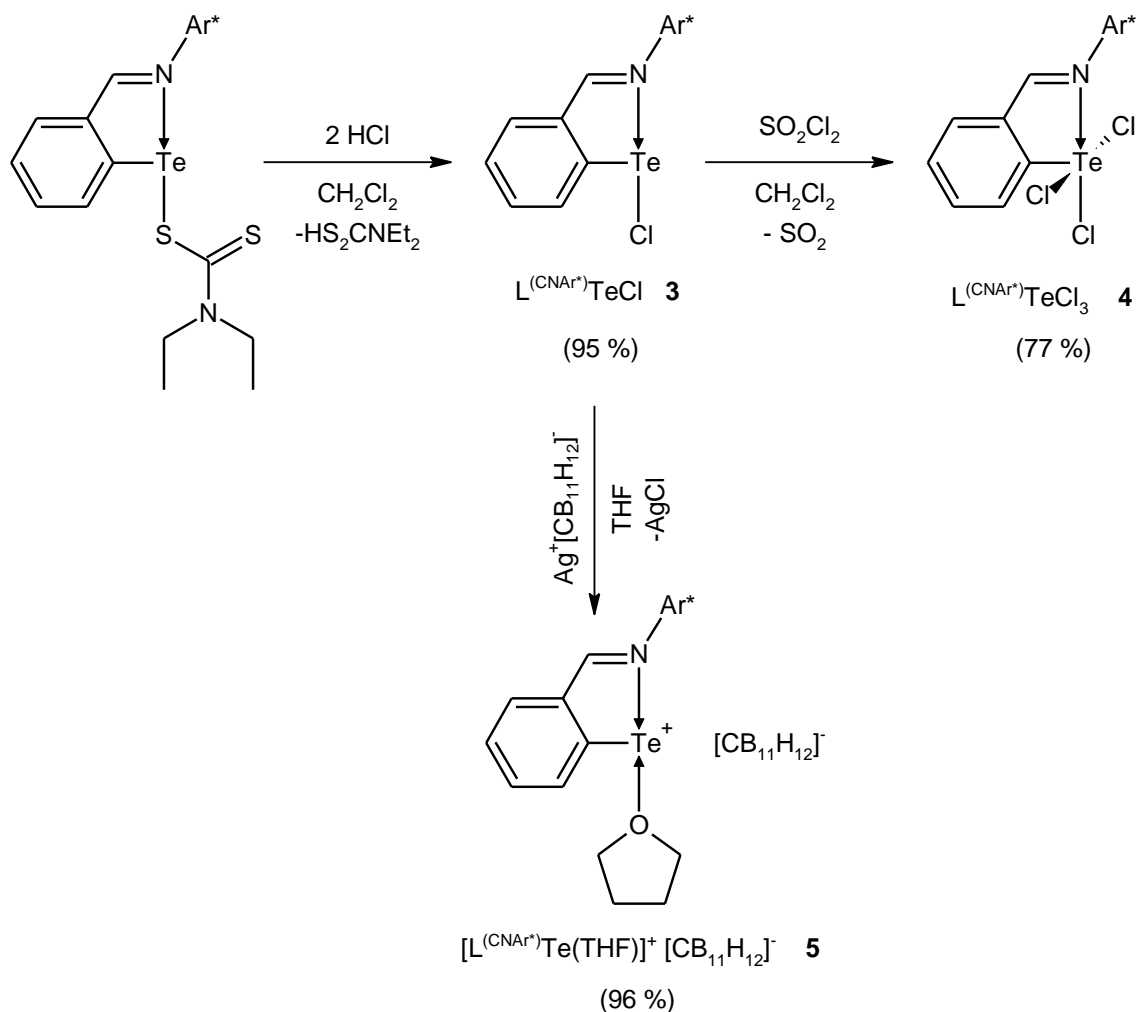


Schéma 30

Obdobnou reakcí k té uvedené ve **Schéma 29** pouze s pozměněnou stechiometrií (**Schéma 31**), využívající 2 ekvivalenty lithného derivátu L^(CNAr*)Li, bylo možné připravit sloučeninu (L^(CNAr*))₂Te (**6**), opět jako žlutou krystalickou sloučeninu, rozpustnou v aromatických a chlorovaných rozpouštědlech. Její identita byla potvrzena pomocí NMR spektroskopie. Stejně jako v předchozím případě u sloučeniny **3** i tentokrát jsme se snažili sloučeninu **6** oxidovat pomocí chloridu sulfurylu v roztoku CH₂Cl₂ a to úspěšně (**Schéma 31**). Po zpracování reakční směsi byla tedy izolována sloučenina (L^(CNAr*))₂TeCl₂ (**7**) ve formě žlutých monokrystalů, které byly vhodné pro rentgenostrukturní analýzu. Sloučenina **7** byla v roztoku CDCl₃ dále charakterizována pomocí NMR spektroskopie.

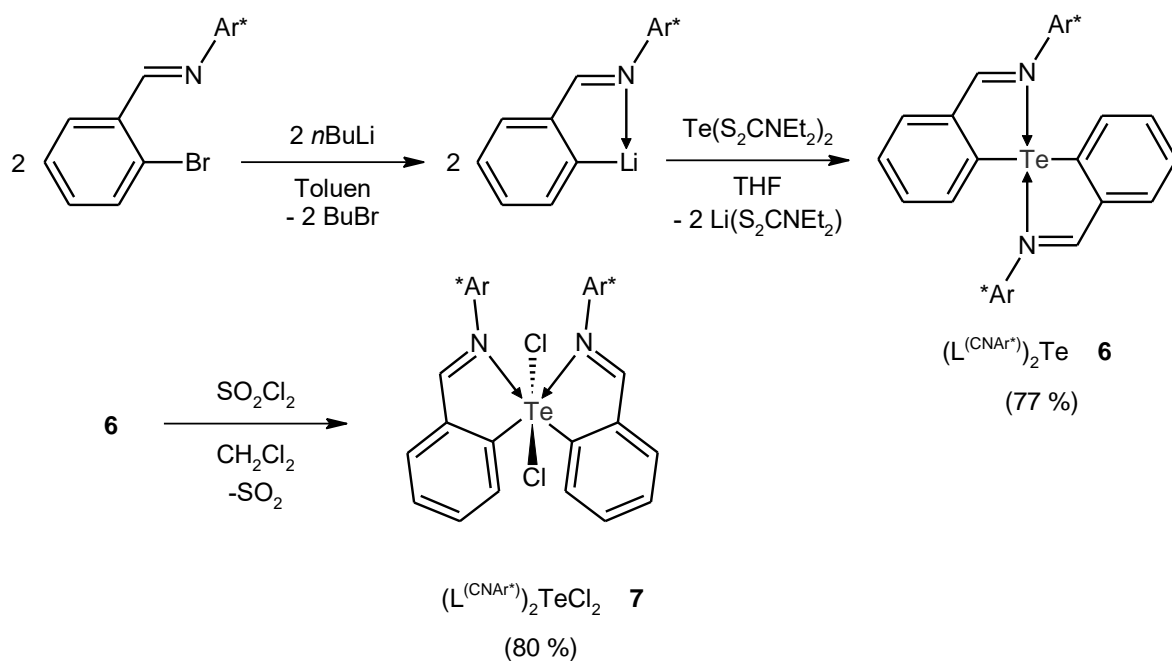


Schéma 31

Cílem diplomové práce bylo v neposlední řadě, pokusit se i o syntézu tellurnatých derivátů obsahující *N,C,N*-chelatuující, tzv. pincerové, ligandy. Postup přípravy byl zvolen obdobný jako v předchozích případech. Výchozí prekurzor $L^{(NCN)}Br$ byl rozpuštěn v THF a reakcí s *n*BuLi při -80 °C došlo ke vzniku červeného roztoku $L^{(NCN)}Li$, který byl *in situ* přidán k roztoku $Te(S_2CNEt_2)_2$ v THF. Během dané reakce došlo ke vzniku žluté sraženiny, která byla odfiltrována a následně usušena. Poměrně překvapivě se ovšem nejednalo o požadovaný dithiokarbamat, ale bromid $[L^{(NCN)}Te]^+Br^-$ (**8**), který byl navíc izolován s výtěžkem 68 %, tudíž se nemůže jednat o minoritní vedlejší produkt. Tento fakt lze nejspíše vysvětlit reakcí vznikajícího dithiokarbamátu $L^{(NCN)}Te(S_2CNEt_2)$, který může mít také iontovou povahu $[L^{(NCN)}Te]^+[S_2CNEt_2]^-$, s přítomným *n*BuBr (vznikající při lithiaci ligand-prekurzoru), za vzniku bromidu **8** a *n*BuS₂CNEt₂. Sloučenina **8** je, vzhledem k její iontové povaze (viz níže), pravděpodobně nejméně rozpustnou složkou v reakční směsi a během reakční doby (12 h) dojde k jejímu vysrážení. Sloučenina **8** byla dále charakterizována pomocí NMR spektroskopie a rentgenové difrakční analýzy, viz níže. Její identita byla dále potvrzena i pomocí MS spektrometrie, kdy byly detekovány ionty m/z 373.0912 $[L^{(NCN)}Te]^+$ (100%) v pozitivním módu a m/z 530.9275 $[L^{(NCN)}TeBr_2]^-$ (100%) v negativním módu.

Bromidový aniont ve sloučenině **8** lze velmi snadno nahradit za triflátový a to reakcí s $AgSO_3CF_3$, přičemž vzniká sloučenina $[L^{(NCN)}Te]^+[CF_3SO_3]^-$ (**9**) (**Schéma 32**). Tato sloučenina

byla obdržena jako světle žluté mikrokrystaly, které byly opět charakterizovány pomocí NMR spektroskopie, viz níže. Přítomnost sloučeniny **9** byla potvrzena i pomocí MS spektrometrie. Byly tedy detekovány ionty m/z 373.0912 [$L^{(NCN)Te}$] $^+$ (100%) v pozitivním módu a m/z 148.9530 [CF_3SO_3] $^-$ (100%) v negativním módu.

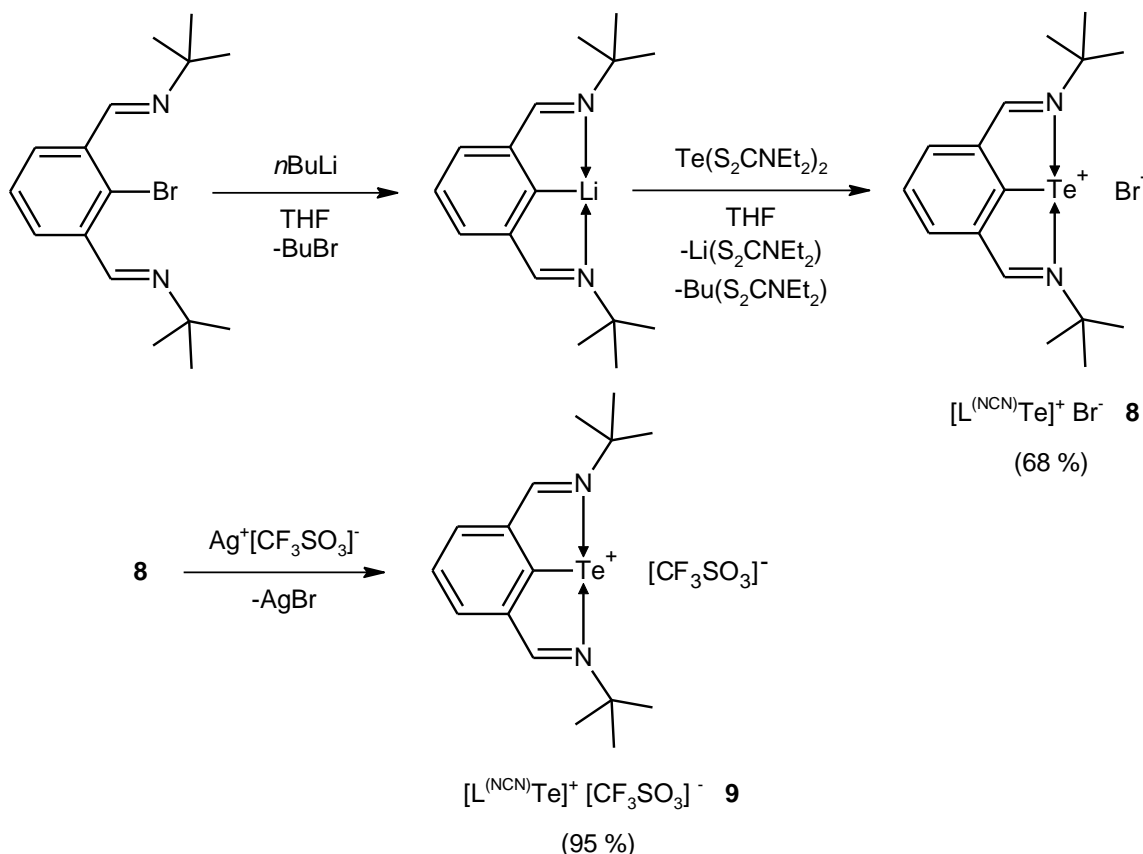


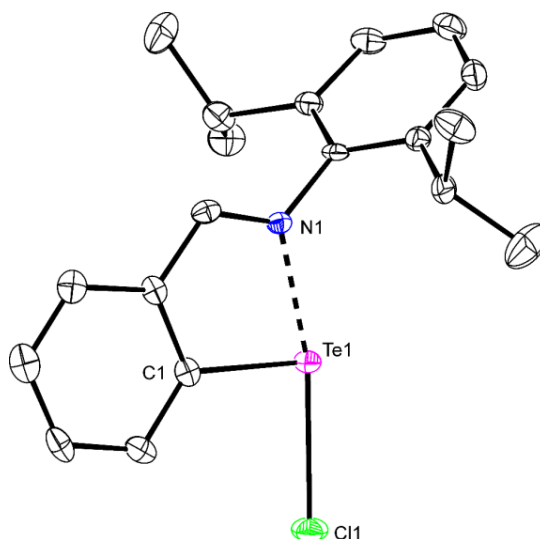
Schéma 32

2.2 Molekulová struktura studovaných sloučenin.

Pro popis struktury sloučenin v pevné fázi bylo využito rentgenové difrakční analýzy monokrystalického materiálu. Podařilo se připravit monokrystaly od většiny studovaných sloučenin (viz Experimentální část, Tabulka 4) s výjimkou sloučeniny **6** a **9**, které sice bylo možné krystalizovat ovšem získané krystaly nebyly vhodné pro studium pomocí monokrystalické difrakční analýzy. Následující kapitola se tedy zabývá postupným popisem jednotlivých sloučenin a je uzavřena pokusem o vzájemné porovnání důležitých parametrů (vazebných délek a mezivazebných úhlů) mezi strukturálně podobnými sloučeninami.

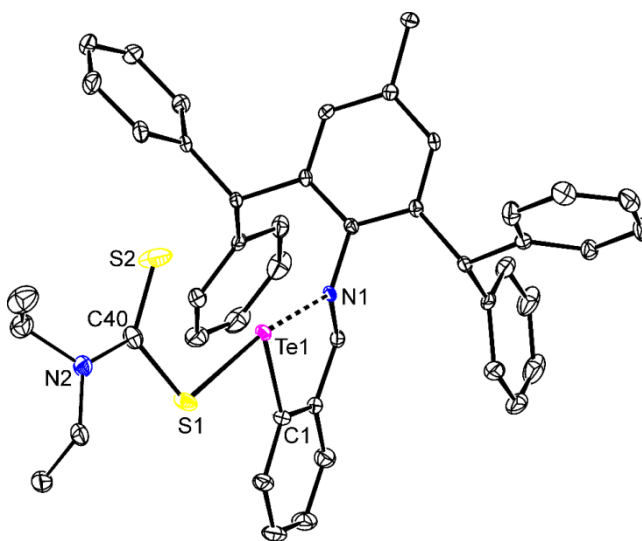
2.2.1 Popis molekulových struktur sloučenin 1-3 a 5-8.

Molekulová struktura sloučeniny **1** je uvedena na **Obr. 4**. Tato sloučenina krystalizuje se dvěma nezávislými strukturně velmi podobnými molekulami v elementární buňce, tudíž je níže popsána pouze jedna z nich. Centrální atom Te(1) je koordinován atomy C(1), Cl(1) a N(1). Vazebná vzdálenost C(1) – Te(1) 2,087(5) Å dobře odpovídá součtu kovalentních poloměrů $\Sigma_{\text{kov}}(\text{C}, \text{Te}) = 2,11$ Å a tím přítomnosti kovalentní vazby Te-C. Naopak vazba Cl(1) – Te(1) 2,5629(14) Å je oproti $\Sigma_{\text{kov}}(\text{Cl}, \text{Te}) = 2,35$ Å znatelně prodloužena. Tento fakt je způsoben přítomností donor-akceptorové interakce N→Te, které vede právě k prodloužení vazby Te-Cl v *trans* pozici. Vazba N(1) – Te(1) (2,196(4) Å) se svojí délkou blíží $\Sigma_{\text{kov}}(\text{N}, \text{Te}) = 2,07$ Å a tím dokumentuje sílu diskutované intramolekulární N→Te interakce. Centrální část molekuly (vyjma Dipp substituentu) je prakticky ideálně planární, což je mimo jiné důsledek přítomnosti dvou volných elektronových párů na centrálním atom Te(1). Jeho koordinační okolí lze tak nejlépe popsat jako deformovaný T-tvar, přičemž hodnota úhlu N(1) – Te(1) – Cl(1) 168,79(11)° je znatelně odlišná od ideálních 180°, což je důsledek uzavření rigidního pětičlenného chelatového cyklu.



Obr. 4 Molekulová struktura sloučeniny **1**. ORTEP zobrazení – tepelné elipsoidy jsou zobrazeny s 40% pravděpodobností. Zobrazena je pouze jedna z dvou nezávislých molekul. Vybrané vazebné vzdálenosti (Å) a mezivazebné úhly [°]. C(1) – Te(1) 2,087(5); N(1) – Te(1) 2,196(4); Cl(1) – Te(1) 2,5629(14); C(1) – Te(1) – N(1) 76,83(17); C(1) – Te(1) – Cl(1) 92,05(14); N(1) – Te(1) – Cl(1) 168,79(11).

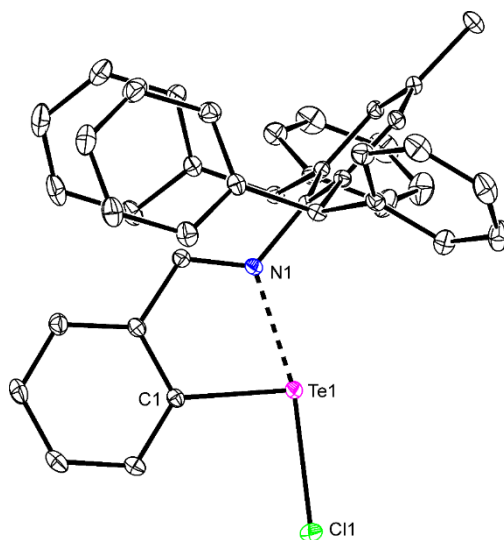
Na **Obr. 5** je zobrazena molekulová struktura sloučeniny **2**. Na centrální atom telluru jsou koordinovány opět 3 atomy, a to C(1), S(1) a N(1). Meziatomová vzdálenost C(1) – Te(1) 2,122(4) Å je téměř rovna součtu kovalentních poloměrů $\Sigma_{\text{kov}}(\text{C}, \text{Te}) = 2,11$ Å. K odlišnému závěru lze dojít v případě délky vazby S(1) – Te(1) 2,5404(10) Å, neboť součet odpovídajících kovalentních poloměrů je $\Sigma_{\text{kov}}(\text{S}, \text{Te}) = 2,39$ Å. V případě intramolekulární donor-akceptorové vazby N(1) – Te(1) 2,384(2) Å lze opět říci, že se jedná o silnou donor-akceptorovou vazbu (součet kovalentních poloměrů $\Sigma_{\text{kov}}(\text{N}, \text{Te}) = 2,07$ Å). Další zajímavostí, kterou lze uvést, jsou rozdílné délky vazeb C(40) – S(1) 1,764(4) Å a C(40) – S(2) 1,656(4) Å. V prvním případě se jedná o jednoduchou vazbu, přičemž součet kovalentních poloměrů je $\Sigma_{\text{kov}}(\text{C}, \text{S}) = 1,78$ Å. V druhém případě hodnota odpovídá spíše dvojně vazbě $\Sigma_{\text{kov}}(\text{C}=\text{S}) = 1,69$ Å. Lze tedy říci, že dithiokarbamátová skupina je vázána monodentátně. Tvar koordinačního polyedru odpovídá deformovanému T-tvaru, tuto skutečnost potvrzuje i mezivazebný úhel N(1) – Te(1) – S(1) 163,00(7)°.



Obr. 5 Molekulová struktura sloučeniny **2**. ORTEP zobrazení – tepelné elipsoidy jsou zobrazeny s 40% pravděpodobností. Vybrané vazebné vzdálenosti (Å) a mezivazebné úhly [°]. C(1) – Te(1) 2,122(4); N(1) – Te(1) 2,384(2); S(1) – Te(1) 2,5404(10); C(40) – S(1) 1,764(4); C(40) – S(2) 1,656(4); C(1) – Te(1) – N(1) 74,17(11); C(1) – Te(1) – S(1) 89,88(9); N(1) – Te(1) – S(1) 163,00(7); S(1) – C(40) – S(2) 121,00(18).

Následující **Obr. 6** zobrazuje molekulovou strukturu sloučeniny **3**. Stejně jako v předchozích případech i zde je koordinační okolí centrálního atomu tvořeno 3 atomy – C(1), Cl(1) a N(1). Tvar polyedru je odvozen opět od T-tvaru, který je patrný z úhlu C(1) –

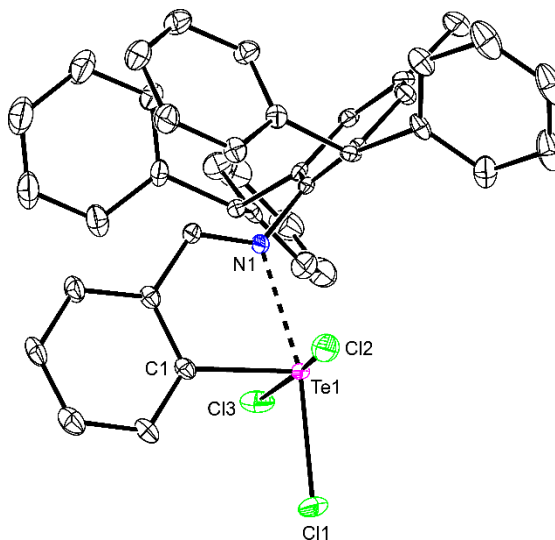
Cl(1) 91,86(6)°, který téměř odpovídá ideální hodnotě 90°, ovšem úhel N(1) – Te(1) – Cl(1) 167,15(5)° je opět deformovaný vlivem tvorby chelátového kruhu. Na centrální atom jsou dvěmi kovalentními vazbami vázány atomy uhlíku a chloru. Délka vazby C(1) – Te(1) 2,099(2) Å odpovídá součtu kovalentních poloměrů $\Sigma_{\text{kov}}(\text{C}, \text{Te}) = 2,11$ Å. Naopak vazba Cl(1) – Te(1) 2,5132(6) Å je, oproti $\Sigma_{\text{kov}}(\text{Cl}, \text{Te}) = 2,35$ Å, prodloužena. Opět zde dochází ke vzniku pětičlenného chelátového kruhu. Vazba N(1) – Te(1) 2,2541(17) Å je sice delší než součet kovalentních poloměrů $\Sigma_{\text{kov}}(\text{N}, \text{Te}) = 2,07$ Å, ale opět indikuje silnou intramolekulární donor-akceptorovou interakci.



Obr. 6 Molekulová struktura sloučeniny **3**. ORTEP zobrazení – tepelné elipsoidy jsou zobrazeny s 40% pravděpodobností. Vybrané vazebné vzdálenosti (Å) a mezivazebné úhly [°]. C(1) – Te(1) 2,099(2); N(1) – Te(1) 2,2541(17); Cl(1) – Te(1) 2,5132(6); C(1) – Te(1) – N(1) 76,03(7); C(1) – Te(1) – Cl(1) 91,86(6); N(1) – Te(1) – Cl(1) 167,15(5).

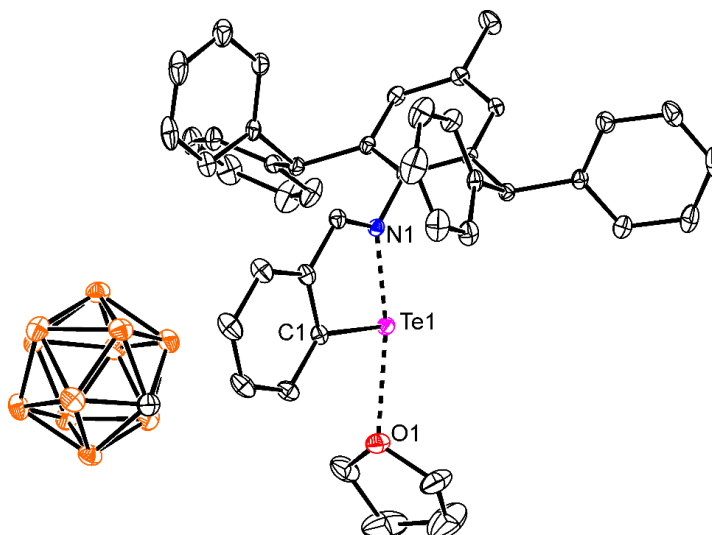
Na **Obr. 7** je zobrazena molekulová struktura organotelluričité sloučeniny **4**. Centrální atom telluru je obklopen celkem 5 atomy – C(1), N(1), Cl(1), Cl(2) a Cl(3). Vzdálenost C(1) – Te(1) 2,112(7) Å odpovídá součtu kovalentních poloměrů obou atomů $\Sigma_{\text{kov}}(\text{C}, \text{Te}) = 2,11$ Å. Donor-akceptorová vazba N(1) – Te(1) 2,388(6) Å stejně jako v ostatních případech charakterizuje silnou interakci. Na atomu telluru jsou navázány 3 atomy chloru a všechny délky jsou téměř totožné (srovnej Cl(1) – Te(1) 2,424(2) Å; Cl(2) – Te(1) 2,519(3) Å; Cl(3) – Te(1) 2,470(2) Å). Součet poloměrů $\Sigma_{\text{kov}}(\text{Cl}, \text{Te}) = 2,35$ Å je nicméně ve všech třech případech kratší než popisované délky. Koordinační polyedr lze určit jako deformovanou tetragonální pyramidu. Zatímco úhel Cl(2) – Te(1) – Cl(3) 171,57(8)° skoro odpovídá ideální hodnotě 180°,

úhel N(1) – Te(1) – Cl(1) 167,96(15)° je deformovaný poněkud více, vlivem tvorby chelátového kruhu. Úhly C(1) – Te(1) – X (kde X = N(1), Cl(1-3)) spadají to intervalu 75,5(2)- 93,7(2)° a opět indikují deformaci ideálně tetragonálně pyramidálního okolí atomu telluru. Volný elektronový pár centrální atomu poté směřuje do *trans* pozice vůči atomu C(1).



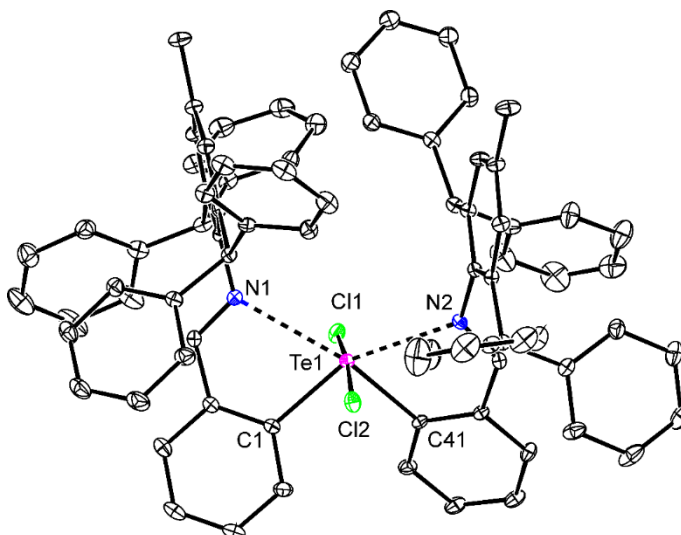
Obr. 7 Molekulová struktura sloučeniny **4**. ORTEP zobrazení – tepelné elipsoidy jsou zobrazeny s 40% pravděpodobností. Vybrané vazebné vzdálenosti (Å) a mezivazebné úhly [°]. C(1) – Te(1) 2,112(7); N(1) – Te(1) 2,388(6); Cl(1) – Te(1) 2,424(2); Cl(2) – Te(1) 2,519(3); Cl(3) – Te(1) 2,470(2); C(1) – Te(1) – N(1) 75,5(2); C(1) – Te(1) – Cl(1) 93,7(2); C(1) – Te(1) – Cl(2) 83,6(2); C(1) – Te(1) – Cl(3) 88,6(2); N(1) – Te(1) – Cl(1) 167,96(15); N(1) – Te(1) – Cl(2) 94,88(16); N(1) – Te(1) – Cl(3) 86,14(16); Cl(2) – Te(1) – Cl(3) 171,57(8).

Na rozdíl od výše uvedených sloučenin **1-3**, má připravená sloučenina **5** iontový charakter (viz **Obr. 8**). Skládá se tedy ze zcela separovaného $[CB_{11}H_{12}]^-$ aniontu a odpovídajícího kationtu $[L^{(CNA^+)}Te(THF)]^+$. Koordináční okolí telluru tvoří atomy C(1), O(1) a N(1). Parciální kladný náboj na atomu Te(1) (tedy jeho vysoká Lewisova kyselost) se nejvíce projeví v koordinaci externího donoru (THF), přičemž délka vazby O(1) – Te(1) odpovídá 2,4245(18) Å a při srovnání s $\Sigma_{kov}(O, Te) = 1,99$ Å indikuje poměrně silnou interakci O→Te. Délka vazby N(1) – Te(1) 2,1264(18) Å ($\Sigma_{kov}(N, Te) = 2,07$ Å) znovu potvrzuje přítomnost velmi silné donor-akceptorové vazby N→Te, která má bezesporu stabilizující účinek. Úhel N(1) – Te(1) – O(1) 164,75(7)° potvrzuje očekávaný deformovaný T-tvaru koordinačního polyedru centrálního atomu.



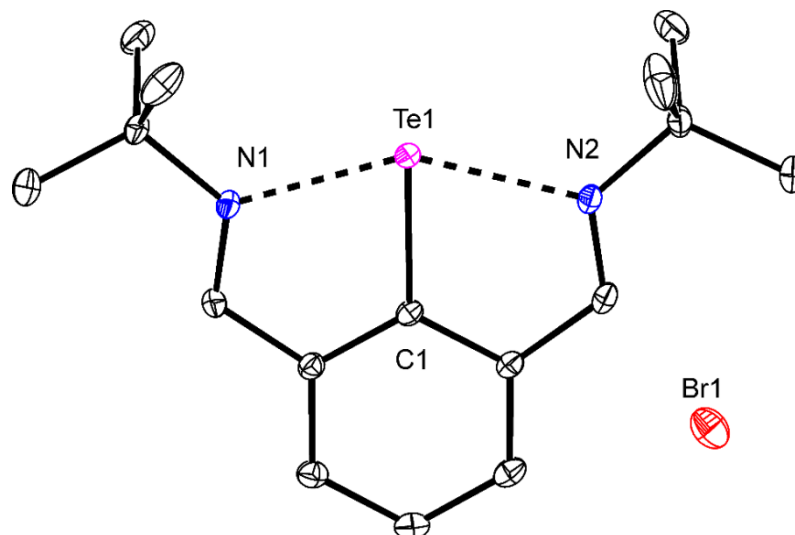
Obr. 8 Molekulová struktura sloučeniny **5**. ORTEP zobrazení – tepelné elipsoidy jsou zobrazeny s 40% pravděpodobností. Vybrané vazebné vzdálenosti (Å) a mezivazebné úhly [°]. C(1) – Te(1) 2,087(2); N(1) – Te(1) 2,1264(18); O(1) – Te(1) 2,4245(18); C(1) – Te(1) – N(1) 78,40(8); C(1) – Te(1) – O(1) 86,37(7); N(1) – Te(1) – O(1) 164,75(7).

Molekulová struktura sloučeniny **7** je zobrazena na **Obr. 9**. Jedná se o sloučeninu obsahující dva ligandy vázané na atom telluru Te(1). Z tohoto centrálního atomu vychází 4 kovalentní vazby. Vazebné vzdálenosti C(1) – Te(1) 2,150(4) Å a C(41) – Te(1) 2,149(6) Å opět odpovídají $\Sigma_{\text{kov}}(\text{C}, \text{Te}) = 2,11$ Å. Meziatomové vzdálenosti Cl(1) – Te(1) 2,5355(14) Å a Cl(2) – Te(1) 2,5021(15) Å naopak indikují prodloužení těchto vazeb při porovnání s $\Sigma_{\text{kov}}(\text{Cl}, \text{Te}) = 2,35$ Å. Koordináční polyedr centrálního atomu na základě těchto čtyř vazebných partnerů a přítomnosti volného elektronového páru lze tedy popsat jako deformovaný tetraedr. Dále ve struktuře se ovšem nachází také dvě donor-akceptorové vazby N→Te s nezanedbatelnou silou (N(1) – Te(1) 2,766(4) Å a N(2) – Te(1) 2,766(4) Å; $\Sigma_{\text{kov}}(\text{N}, \text{Te}) = 2,07$ Å), pokud je budeme brát v úvahu, lze tedy polyedr popsat jako deformovaný oktaedr. Vazebný úhel Cl(1) – Te(1) – Cl(2) 172,51(5)° se téměř rovná 180°.



Obr. 9 Molekulová struktura sloučeniny **7**. ORTEP zobrazení – tepelné elipsoidy jsou zobrazeny s 40% pravděpodobností. Vybrané vazebné vzdálenosti (Å) a mezivazebné úhly [°]. C(1) – Te(1) 2,150(4); C(41) – Te(1) 2,149(6); N(1) – Te(1) 2,766(4); N(2) – Te(1) 2,766(4); Cl(1) – Te(1) 2,5355(14); Cl(2) – Te(1) 2,5021(15); C(1) – Te(1) – N(1) 70,48(17); C(41) – Te(1) – N(2) 70,38(15); C(1) – Te(1) – Cl(1) 89,59(14); C(1) – Te(1) – Cl(2) 84,10(14); C(1) – Te(1) – C(41) 96,66(19); Cl(1) – Te(1) – Cl(2) 172,51(5).

Sloučenina **8**, jejíž molekulová struktura je zobrazena na **Obr. 10** je již také iontová a to i v přítomnosti poměrně nukleofilního bromidového aniontu. Nejkratší kontakt Te-Br ve struktuře odpovídá 3.609 Å a je tudíž mimo hodnoty očekávané pro vazbu $\Sigma_{\text{kov}}(\text{Br}, \text{Te}) = 2,50$ Å. Základní skelet kationtu tvoří tzv. pincerový ligand, který pomocí dvou donor-akceptorových vazeb N→Te silně koordinuje centrální atom Te(1). Dochází tak k vytvoření dvou pětičlenných chelátových kruhů, které dokáží efektivně stabilizovat vznikající iontovou sloučeninu. Tellur je tedy koordinován třemi atomy – C(1), N(1) a N(2). Délka vazby C(1) – Te(1) 2,035(3) Å opět souhlasí s $\Sigma_{\text{kov}}(\text{C}, \text{Te}) = 2,11$ Å, jedná se tedy o kovalentní vazbu. Meziatomové vzdálenosti N(1) – Te(1) 2,286(4) Å a N(2) – Te(1) 2,303(4) Å, indikují silný charakter těchto donorových vazeb ($\Sigma_{\text{kov}}(\text{N}, \text{Te}) = 2,07$ Å). Dle hodnoty úhlu N(1) – Te(1) – N(2) 149,99(12)° lze říci, že koordinačním polyedrem je silně deformovaný T-tvar, což je způsobeno právě tvorbou dvou rigidních chelátových cyklů.



Obr. 10 Molekulová struktura sloučeniny **8**. ORTEP zobrazení – tepelné elipsoidy jsou zobrazeny s 40% pravděpodobností. Vybrané vazebné vzdálenosti (Å) a mezivazebné úhly [°]. C(1) – Te(1) 2,035(3); N(1) – Te(1) 2,286(4); N(2) – Te(1) 2,303(4); C(1) – Te(1) – N(1) 75,06(13); C(1) – Te(1) – N(2) 74,94(13); N(1) – Te(1) – N(2) 149,99(12).

2.2.2 Porovnání molekulových struktur

Vzhledem k tomu, že se podařilo získat poměrně velký objem experimentálních dat, nabízí se možnost jejich krátkého shrnutí a porovnání.

Nejčastějším koordinačním uspořádáním v okolí centrálního atomu je deformovaný T-tvar, je tomu tak u sloučenin **1-3**, **5** a **8**. Ve všech případech je hlavní deformací hodnota úhlu N(1)–Te(1)–X (X = Cl, S, O, N), který se liší od ideální hodnoty 180°, přičemž nejvyšší odchylka je patrná ve sloučenině **8** (149,99(12)°), což je bezesporu důsledek přítomnosti dvou pětičlenných chelatových cyklů. Liší se i vzdálenosti Te(1) – N(1). Nejdelší vzdálenost (2,384(2) Å) byla detekována pro sloučeninu **2**, kde jako polární skupina vystupuje dithiokarbamát. Jeho substitucí za atom Cl dochází k zesílení N→Te interakce a tím zkrácení vazby Te(1)-N(1) (2,196(4) Å – **1** a 2,2541(17) Å – **3**). Není překvapivé, že nejkratší vzdálenost nacházíme v iontové sloučenině **5** (2,1264(18) Å), neboť obsahuje Lewisovsky nejkyselejší centrální atom. V analogické iontové sloučenině **8** jsou již vazby N-Te delší (2,286(4) a 2,303(4) Å). Tento fakt lze připsat jednak přítomnosti dvou donorových atomů dusíku, které lépe nasýtí elektronový deficit na atomu telluru, ale i vlastní geometrii pincerového ligandu.

Centrální atom telluru ve sloučenině **4** je také silně koordinován atomem dusíku ((2,1264(18) Å) ovšem v tomto případě, je tato silná koordinace způsobena jiných oxidačním stavem telluru (+IV), který je zodpovědný za zvýšení jeho kyselosti. Naopak interakce N→Te v tellurické sloučenině **7**, lze považovat za slabší (2,766(4) Å). To je způsobeno nižší kyselostí centrálního atomu v porovnání s **4** a dále přítomností dvou velmi objemných ligandů.

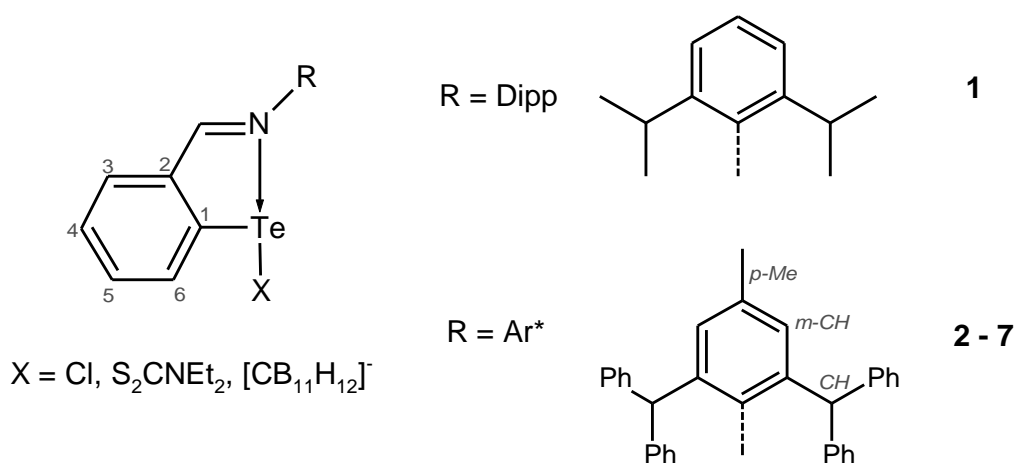
2.3 Struktura studovaných sloučenin v roztoku – NMR spektroskopie

Jelikož NMR spektroskopie patří mezi běžné metody charakterizace, tak i v této diplomové práci byla s úspěchem využívána jednak pro charakterizaci reakčních směsí, tak i nových izolovaných sloučenin. Následující kapitola se bude zabývat popisem struktury připravených sloučenin v roztoku a jejich charakterizaci pomocí NMR spektroskopie. Sloučeniny byly poměrně dobře rozpustné v aromatických a chlorovaných rozpouštědlech, nejčastěji používanými rozpouštědly byly C₆D₆ a CDCl₃. Pro všechny sloučeniny byly tudíž změřeny ¹H, ¹³C{¹H} a ¹²⁵Te NMR spektra, pro sloučeninu **5** i ¹¹B{¹H} a ¹¹B NMR spektra. Na základě získaných sad signálů byla ve všech případech potvrzena jejich předpokládaná struktura (viz níže).

Mezi charakteristické skupiny u všech (N),C,N-chelatujících ligandů použitých v této práci patří CH=N iminová funkce, dále také *ortho*- či *ortho,ortho*- substituovaný centrální aromatický kruh a konečně konkrétní skupiny vázané k donorovému atomu dusíku či telluru. Nejdříve budou tedy popsány signály vyskytující se ve ¹H a ¹³C{¹H} NMR spektrech potvrzující strukturu sloučenin **1-9** a poté budou diskutovány jejich případné odlišnosti a zejména hodnoty získané z ¹²⁵Te NMR spekter.

Chemické posuny v ¹H a ¹³C{¹H} NMR spektrech pro CH=N iminovou vazbu jsou uvedeny v *Tabulce 1*. Přičemž jejich hodnoty se pohybují v rozmezí 6,14 (pro **4**) – 8,35 ppm (pro **1**) v případě δ(¹H) a mezi 164,9 (pro **1**) – 174,2 ppm (pro **5**) v případě δ(¹³C). Centrální aromatický skelet C,N-chelatujících ligandů (L^(CNDipp) a L^(CNAr*)) je totožný pro sloučeniny **1-7**. Pro tento kruh byly tedy nalezeny vždy čtyři charakteristické signály odpovídající CH skupinám na tomto substituovaném benzenovém jádře. Konkrétně se jednalo o dva dublety na H3 a H6 s integrální intenzitou 1H a dále dva triplety (či dd) odpovídající H4 a H5, opět s integrální intenzitou 1H (**Obr. 11**). V případě sloučeniny **1** je nutné doplnit výčet dat o substituent NDipp, který je

obsažen pouze v této sloučenině. Je pro něj charakteristický heptet $\text{CH}_3\text{-CH-CH}_3$ skupiny s intenzitou 2H $\delta(^1\text{H}) = 2,51$ ppm a singlet $\text{CH}_3\text{-CH-CH}_3$ $\delta(^{13}\text{C}) = 28,9$ ppm. Přítomné methylové skupiny jsou neekvivalentní, konkrétně se jedná o dva dublety s podobnými chemickými posuny a integrální intenzitou 6H ($\delta(^1\text{H}) = 0,87$ ppm, $\delta(^{13}\text{C}) = 24,6$ ppm; $\delta(^1\text{H}) = 1,00$ ppm, $\delta(^{13}\text{C}) = 25,1$ ppm). Toto zjištění potvrzuje obdobnou strukturu, která byla stanovena v pevné fázi (**Obr. 4**). U sloučenin **2-7** byl použit velmi stericky náročný substituent NAr^* , i pro něj existují typické signály v odpovídajících ^1H a $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spektrech. Jedná se zejména o singlet s integrální intenzitou 2H pro Ph-CH-Ph skupinu, dále signál patřící methylové skupině v *para*-poloze centrálního aromatického kruhu (*p*-Me, s integrální intenzitou 3H) a v neposlední řadě signál aromatické *m*-CH skupiny (**Obr. 11**, viz experimentální část).

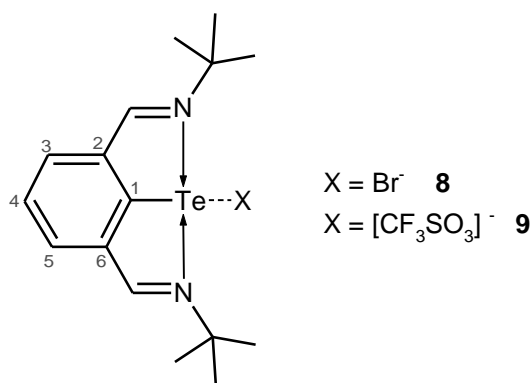


Obr. 11

Ve sloučenině **2** je důležité zmínit polární skupinu vázanou na tellur tedy dithiokarbamát. Pro tuto skupinu byl získán signál s typickým chemickým posunem kvartérního uhlíku CS_2 skupiny $\delta(^{13}\text{C}) = 197,5$ ppm. Dále byly detekovány signály patřící dvěma ethylovým skupinám, tedy triplet a kvartet v ^1H NMR spektru a odpovídající dva singlety v $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spektru.

Sloučenina **5** obsahuje ve své struktuře i $[\text{CB}_{11}\text{H}_{12}]^-$ aniont a její přítomnost v roztoku byla potvrzena pomocí $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR spektroskopie, kdy byly obdrženy tři signály v poměru 1:5:5 s $\delta(^{11}\text{B}) = -7,1; -13,5$ a $-16,6$ ppm. Navíc v ^{11}B NMR spektru jsou tyto signály štěpeny na dublety vlivem interakce s vázanými atomy vodíku s $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 133,8; 134,4$ a $148,9$ Hz.

Druhým základním skeletem je pincerový ligand (**Obr. 12**, viz experimentální část), který obsahují sloučeniny **8** a **9**. Pro něj jsou charakteristické opět signály $CH=N$ s $\delta(^1H) = 10,48$ (pro **8**) a 9,89 ppm (pro **9**) a $\delta(^{13}C) = 160,9$ (pro **8** i **9**). Signály centrálního aromatického kruhu byly dle očekávání obdrženy jako dublet s integrální intenzitou 2H pro $H_{3,5}$ a triplet s intenzitou odpovídající 1H pro H_4 . Ve spektrech jsou dále pozorovány signály pro *tert*-butylové skupiny, včetně typických kvartérních uhlíků s hodnotou $\delta(^{13}C) = 62,9$ ppm (pro **8**) a 63,0 ppm (pro **9**). Přítomnost CF_3SO_3 skupiny ve sloučenině **9** byla dále potvrzena přítomností kvartetu při 121,1 ppm s $^1J(^{13}C, ^{19}F) = 320,4$ Hz.



Obr. 12

V případě všech sloučenin byly také získány hodnoty $\delta(^{125}Te)$ viz *Tabulka 1*. Hodnoty chemických posunů v případě heteroleptických sloučenin **1-3** se pohybují v rozmezí 1018-1338 ppm a jsou tak zdatelně posunuté k vyšším frekvencím v porovnání s homoleptickým derivátem **6**, pro který byla nalezena hodnota $\delta(^{125}Te) = 598$ ppm. Toto zjištění se dá pravděpodobně přisoudit vyšší Lewisovské kyselosti centrálního atomu v případě sloučenin **1-3**. Navíc získaná data dobře odpovídají již publikovaným sloučeninám např. pro $L^{(CNtBu)}Te(S_2CNEt_2)$ s chemickým posunem $\delta(^{125}Te) = 1050$ ppm nebo $L^{(CNDipp)}Te(S_2CNEt_2)$ o hodnotě $\delta(^{125}Te) = 1089$ ppm.⁴

Oxidací sloučeniny **6** na telluričitý derivát **7** je doprovázeno také posunem signálu ve ^{125}Te NMR spektru k nižším polím, a to až na hodnotu 866 ppm. Naopka ještě vyšší hodnotu chemického posunu (1227 ppm) pak vykazuje sloučenina **4** obsahující ve své struktuře dokonce 3 vazby $Te-Cl$. Tato hodnota je opět srovnatelná s již publikovanou telluričitou sloučeninou $L^{(CNtBu)}TeCl_3$ ($\delta(^{125}Te) = 1177$ ppm).⁴

V sérii studovaných sloučenin se vyskytují také tři iontové komplexy **5**, **8** a **9**. Není překvapující, že v důsledku kladného náboje na centrálním atomu telluru vykazují nejvyšší hodnoty $\delta(^{125}\text{Te})$ a to 1403 ppm (pro **8**) a 1384 ppm (pro **9**). Tyto dvě hodnoty indikují prakticky analogickou strukturu obou pincerových komplexů v roztoku (tj. iontovou). Tyto hodnoty jsou ovšem v porovnání s analogickou sloučeninou $[\text{L}^{\text{IV}}\text{Te}]^+ \text{PF}_6^-$ (1950 ppm) uvedenou ve **Schéma 14**¹⁵ výrazně posunuty k vyšším polím. Zcela nejvyšší hodnota chemického posunu byla detekována v případě *C,N*-chelátovaného kationtu **5** (1901 ppm) a ta se již svou hodnotou blíží výše uvedenému derivátu $[\text{L}^{\text{IV}}\text{Te}]^+ \text{PF}_6^-$. Tento fakt lze přisoudit přítomnosti pouze jednoho rigidně koordinovaného atomu dusíku v porovnání s deriváty **8** a **9**.

Tabulka 1 Vybraná NMR data připravených sloučenin v C_6D_6

	sloučenina	CH=N		$\delta(^{125}\text{Te})$
		$\delta(^1\text{H})$	$\delta(^{13}\text{C}\{^1\text{H}\})$	
1	$\text{L}^{(\text{CNDipp})}\text{TeCl}$	8,35	164,9	1338
2	$\text{L}^{(\text{CNAr}^*)}\text{Te}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)$	7,19	167,6	1018
3	$\text{L}^{(\text{CNAr}^*)}\text{TeCl}$	6,98	168,3	1248
4	$\text{L}^{(\text{CNAr}^*)}\text{TeCl}_3$ ^{a)}	6,14	172,7	1227
5	$[\text{L}^{(\text{CNAr}^*)}\text{Te} \cdot (\text{THF})]^+$ $[\text{CB}_{11}\text{H}_{12}]^{-b)}$	7,95	174,2	1901
6	$(\text{L}^{(\text{CNAr}^*)})_2\text{Te}$	7,65	167,7	598
7	$(\text{L}^{(\text{CNAr}^*)})_2\text{TeCl}_2$ ^{a)}	6,51	165,1	866
8	$[\text{L}^{(\text{NCN})\text{Ar}^*}\text{Te}]^+ \text{Br}^{-a)}$	10,48	160,9	1403
9	$[\text{L}^{(\text{NCN})\text{Ar}^*}\text{Te}]^+ [\text{CF}_3\text{SO}_3]^{-a)}$	9,89	160,9	1384

^{a)} vzorek měřen v CDCl_3

^{b)} vzorek měřen v THF-*d8*

3 Závěr

Tato diplomová práce se zaměřuje na organokovové sloučeniny telluru v oxidačním stavu +II a +IV obsahující (*N*),*C*,*N*-chelatujících ligandy. Byla směřována především na syntézu nových sloučenin a následnou studii jejich struktury.

Popisuje syntézu a charakterizaci 9 nových sloučenin, z toho 7 sloučenin obsahujících *C,N*-chelatující ligand a 2 obsahující tzv. *N,C,N*-pincerový ligand. Společným znakem je přítomnost donorového dusíku zabudovaného do CH=NR funkčních skupin. Všechny sloučeniny byly charakterizovány pomocí ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$, ^{11}B a ^{125}Te NMR spektroskopie v roztoku a s výjimkou sloučenin **6** a **9** i pomocí rentgenové difrakční analýzy.

Bylo prokázáno, že zejména ligand $\text{L}^{(\text{CNAr}^*)}$ je vhodný pro stabilizaci sloučenin telluru a dovolil izolaci ucelené řady organotellurnatých sloučenin (tj. $\text{L}^{(\text{CNAr}^*)}\text{Te}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)$ (**2**), $\text{L}^{(\text{CNAr}^*)}\text{TeCl}$ (**3**) a $[\text{L}^{(\text{CNAr}^*)}]_2\text{Te}$ (**6**)), které lze snadno oxidovat na odpovídající telluričité deriváty (tj. $\text{L}^{(\text{CNAr}^*)}\text{TeCl}_3$ (**4**) a $[\text{L}^{(\text{CNAr}^*)}]_2\text{TeCl}_2$ (**7**)). Všechny uvedené sloučeniny obsahují kovalentní vazby telluru s polárními skupinami. Sloučeninu **3** bylo možné převést na iontovou sloučeninu za použití $\text{Ag}[\text{CB}_{11}\text{H}_{12}]$ jako zdroje slabě nukleofilního aniontu, přičemž tedy vznikala sloučenina $[\text{L}^{(\text{CNAr}^*)}\text{Te}(\text{THF})]^+[\text{CB}_{11}\text{H}_{12}]^-$ (**5**). Zajímavým zjištěním bylo, že u sloučeniny $[\text{L}^{(\text{NCN})}\text{Te}]^+\text{Br}^-$ (**8**), která obsahuje pincerový ligand, došlo ke spontánnímu vytvoření iontové sloučeniny a to i v přítomnosti relativně nukleofilního bromidového iontu. Tento bromid lze snadno nahradit za $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$ aniont ve sloučenině (**9**). Klíčové pro tvorbu sloučenin **8** a **9** jsou pravděpodobně dva donorové atomy dusíku přítomné ve struktuře pincerového ligandu, které poskytují elektronovou hustotu centrálnímu atomu a dokáží tak stabilizovat vznikající kationt. Při sledování relativní síly donor-akceptorové vazby $\text{N}\rightarrow\text{Te}$ bylo zjištěno, že dle očekávání nejsilnější interakce byly obdrženy v případě iontových sloučenin **5**, **8** a **9**. Ke stejnému závěru lze dojít i v roztoku, kde hodnoty $\delta(^{125}\text{Te})$ chemických posunů jasně indikuje, že iontové sloučeniny obsahují nejkyslejší centrální atom telluru (tj. vykazují nejvyšší hodnoty $\delta(^{125}\text{Te})$).

Závěrem lze říci, že organokovové sloučeniny tellurnaté i telluričité mohou být efektivně stabilizovány pomocí (*N*),*C*,*N*-chelatujících ligandů obsahujících CH=N donorové skupiny. Především oblast *N,C,N*-chelatovaných sloučenin je ovšem stále poměrně neprozkoumaná, neboť deriváty **8** a **9** představují, dle našich znalostí jediné dva příklady. Tyto sloučeniny jsou iontové, ale stále je možné je např. oxidovat na odpovídající telluričité sloučeniny, které by

mohly mít také iontový charakter. Z tohoto hlediska se zdá být budoucí studium založené na výsledcích této diplomové práce poměrně atraktivní.

4 Experimentální část

4.1 Použité chemikálie

4.1.1 Použitá rozpouštědla

Tetrahydrofuran (THF), diethylether (Et₂O), hexan, toluen, benzen, dichloromethan (CH₂Cl₂) byly použity jako rozpouštědla pro syntézu a byly sušeny pomocí zařízení PureSolv MD 7 od firmy Innovative Technology a skladovány v zásobnících opatřených teflonovými kohouty. Deuterovaný benzen (C₆D₆), deuterovaný chloroform (CDCl₃) a deuterovaný acetonitril (CD₃CN) byly poté použity pro NMR analýzu. Deuterovaný benzen a chloroform byly sušeny pomocí LiAlH₄ a následně skladovány nad molekulovými sítý. V případě dalších rozpouštědel pro operace prováděné na vzduchu byly použity v kvalitě p.a. bez dalších úprav.

4.1.2 Použité výchozí chemikálie

*n*BuLi – 2,5 M roztok v hexanu

SO₂Cl₂ – Sigma Aldrich, 97 %

HCl – 1 M roztok v etheru/ 3 M roztok v cyklopentyl methyl-etheru

Te – ze zásob Katedry obecné a anorganické chemie

(Et₂NCS₂)₂ – Sigma Aldrich, 98%

Te(S₂CNEt₂)₂ – připraven dle literatury²⁵

Ag⁺ [CF₃SO₃]⁻ – Sigma Aldrich, 98 %

4.2 Použitá technika

Reakce uvedené níže byly prováděny, pokud není uvedeno jinak, pod inertní atmosférou argonu s použitím klasické Schlenkovy techniky s využitím sept a nerezových kanyl. Produkty získané během níže popsaných preparací rovněž vykazovaly omezenou stabilitu a bylo je tudíž nutné skladovat v inertní atmosféře, kde jsou již stabilní, a to v roztoku i jako pevné látky.

4.3 Experimentální techniky

4.3.1 Bod tání

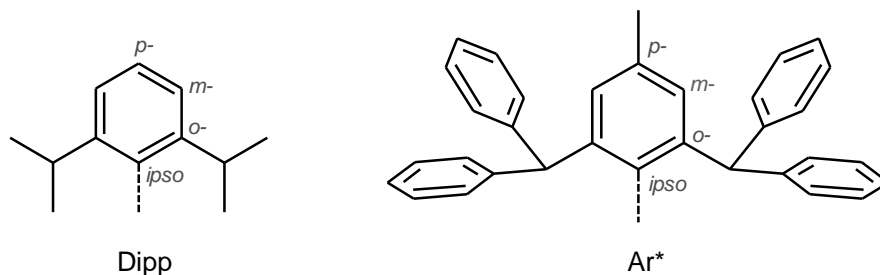
Bod tání připravených sloučenin byl měřen ve skleněných kapilárách na bodotávku Stuart SMP3 (Bibby Sterilin Ltd.).

4.3.2 NMR spektroskopie

Roztoková ^1H , ^{13}C a ^{125}Te NMR spektra byla měřena na přístroji Bruker Avance 500 MHz za laboratorní teploty (298K) se standardní širokopásmovou laditelnou sondou v 5 mm uzavíratelných kyvetách plněných pod atmosférou argonu. Chemické posuny v ^1H a ^{13}C NMR spektrech byly kalibrovány na residuální signál CDCl_3 ($\delta(^1\text{H}) = 7,27$ ppm a $\delta(^{13}\text{C}) = 77,23$ ppm) nebo C_6D_6 ($\delta(^1\text{H}) = 7,16$ ppm a $\delta(^{13}\text{C}) = 128,39$ ppm). Chemické posuny v ^{125}Te NMR spektrech byly kalibrovány na difenylditellurid (sekundární standard) ($\delta(^{125}\text{Te}) = 422$ ppm relativně k Me_2Te s $\delta(^{125}\text{Te}) = 0$ ppm). U studovaných sloučenin se podařilo přiřadit většinu signálů přítomných v NMR spektrech pomocí různých technik, např. ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ APT, $^1\text{H} - ^1\text{H}$ COSY, $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$ HSQC a $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$ HMBC.

Tvary signálů v NMR spektrech jsou v této práci označovány následujícími zkratkami: s = singlet, d = dublet, t = triplet, q = kvartet, h = heptet, dd = dublet dubletů, m = multiplet.

V této diplomové práci jsou použity odlišné substituenty vázané na atom dusíku. Na **Obr. 13** jsou zobrazeny jejich struktury spolu s označením poloh, které jsou použity pro popis NMR spekter.



Obr. 13

4.3.3 Hmotnostní spektrometrie

Hmotnostní spektra byla měřena na hmotnostním spektrometru s hybridním QqTOF analyzátozem (microTOF-Q, Bruker Daltonics, Německo) s využitím elektrosprejové ionizace při snímání kladných i záporných iontů v rozsahu m/z 50 – 1000. Před jednotlivými měřeními byla hmotnostní stupnice přístroje externě kalibrována pomocí klástrů mravenčanu sodného. Jednotlivé parametry zdroje byly nastaveny následovně: napětí na kapiláře = 3.5 kV, teplota sušícího plynu = 180°C, průtok a tlak dusíku 4 l/min a 0.4 bar. Látky byly rozpuštěny v acetonitrilu a potom pomocí infuzní pumpy KDS 100 (KD Scientific, Holliston, MA, USA) přivedeny do hmotnostního spektrometru. Průtok rozpuštěného vzorku byl 3 μ l/min. Důležité ionty pozorované ve spektrech při snímání kladných i záporných iontů pro všechny studované sloučeniny jsou uvedeny níže. Všechny uvedené hodnoty m/z odpovídají monoizotopické hmotnosti. Chyba určení elementárního složení byla menší než 3 ppm pro všechny níže popsané ionty.

4.3.4 Rentgenostrukturní analýza

Krystalografická data byla naměřena na čtyřkruhovém difraktometru Nonius KappaCCD s plošným detektorem, MoK α zdrojem a grafitovým monochromátorem, na skleněném vlákně v inertním oleji, při vlnové délce 0,71073 Å a za teploty 150(1) K. Struktury byly vyřešeny přímou metodou (SIR92). Při upřesňování pomocí softwaru SHELXL97 (metodou nejmenších čtverců F2) byly použity všechny reflexe. Vodíkové atomy byly většinou lokalizovány na diferenční Fourierově mapě, avšak pro přesné vyřešení krystalové struktury byly všechny vodíkové atomy přepočítány do ideálních pozic (riding model) podle přiřazených teplotních faktorů $H_{iso}(H) = 1,2 U_{eq}$ pro arylové skupiny a $H_{iso}(H) = 1,5 U_{eq}$ pro alifatické

skupiny. Korekce na absorpci byly provedeny za použití Gaussovske integrace z tvaru krystalu. Details měření jsou uvedeny v *Tabulkách 2 - 4*.

Tabulka 2 Krystalografické parametry sloučenin 1, 2, 3

Parametr	$L^{(CNDipp)}TeCl$	$L^{(CNAr^*)}Te(S_2CNEt_2)$	$L^{(CNAr^*)}TeCl$
Sumární vzorec	$C_{19}H_{22}ClNTe$	$C_{45}H_{42}N_2S_2Te$	$C_{44}H_{32}ClNTe$
Krystalový systém	monoklinický	monoklinický	triklinický
Prostorová grupa	$P2_1/c$	$P2_1/n$	$P-1$
a [Å]	9,4820(6)	9,1015(6)	9,1614(4)
b [Å]	14,8539(12)	24,4291(11)	10,2711(4)
c [Å]	26,6321(19)	17,7958(6)	19,5222(7)
α [°]	90	90	84,714(2)
β [°]	94,310(6)	104,009(2)	89,146(2)
γ [°]	90	90	73,028(2)
Počet vzorcových jednotek	8	4	2
Objem el. buňky [Å ³]	3740,4(5)	3839,1(3)	1749,38(12)
μ [mm ⁻¹]	1,730	0,918	0,958
Vypočtená hustota [g.cm ⁻³]	1,518	1,388	1,401
Velikost krystalu [mm]	0,57x0,18x0,17	0,28x0,05x0,05	0,39x0,20x0,06
Tvar krystalu	kvádr	jehlice	destička
Barva krystalu	žlutá	žlutá	žlutá
F (000)	1696	1640	744
$\Theta_{min} - \Theta_{max}$ [°]	1-27,5	2,32-27,52	2,24-27,55
Teplota měření [K]	150(1)	150(2)	150(2)
Počet reflexí	29757	98413	50436
- nezávislých (R_{int}) ^{a)}	8488(0,069)	8826(0,145)	8070(0,036)
- pozorovaných ($I > 2\sigma(I)$)	5881	6571	7470
Počet upřesňovaných parametrů	397	472	425
S ^{b)}	1,183	1,036	1,131
R ^{c)} /wR ^{c)}	0,049/0,072	0,044/0,069	0,027/0,070
max/min $\Delta\rho$ [e Å ⁻³]	0,689/-0,790	0,967/-1,038	0,773/-0,853

^{a)} $R_{int} = \sum |F_{o2} - F_{o,mean2}| / \sum F_{o2}$; ^{b)} $S = [\sum (w(F_{o2} - F_{c2})^2) / (N_{diff.} - N_{param.})]^{1/2}$; ^{c)} Váhové schéma : $w = [\sigma^2(F_{o2}) + (w_1P)^2 + w_2P]^{-1}$, kde $P = [\max(F_{o2}) + 2F_{c2}]$, $R(F) = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$, $wR(F_2) = [\sum (w(F_{o2} - F_{c2})^2) / (\sum w(F_{o2})^2)]^{1/2}$

Tabulka 3 Krystalografické parametry sloučenin 4 a 5

Parametr	$L^{(CNAr^*)}TeCl_3$	$[L^{(CNAr^*)}Te \cdot (THF)]^+ [CB_{11}H_{12}]^-$
Sumární vzorec	$C_{40}H_{32}Cl_3N_{10}Te$	$C_{45}H_{52}B_{11}NO_{10}Te$
Krystalový systém	monoklinický	monoklinický
Prostorová grupa	$C2/c$	$P2_1/n$
a [Å]	35,733(8)	10,4627(5)
b [Å]	10,927(2)	17,6615(8)
c [Å]	17,618(4)	24,2220(12)
α [°]	90	90
β [°]	91,865(7)	90,527(2)
γ [°]	90	90
Počet vzorcových jednotek v mřížce,	8	4
Objem el. buňky [Å ³]	6875(3)	4457,7(4)
μ [mm ⁻¹]	1,128	0,700
Vypočtená hustota [g.cm ⁻³]	1,470	1,290
Velikost krystalu [mm]	0,05x0,15x0,23	0,30x0,22x0,16
Tvar krystalu	destička	kvádr
Barva krystalu	žlutá	žlutá
F (000)	3056	1776
$\Theta_{min} - \Theta_{max}$ [°]	2,26-27,58	2,32-27,52
Teplota měření [K]	150(2)	150(2)
Počet reflexí	30364	113556(0,032)
- nezávislých (R_{int}) ^{a)}	7752(0,106)	10318
- pozorovaných ($I > 2\sigma(I)$)	5026	8451
Počet upřesňovaných parametrů	407	539
S ^{b)}	1,113	1,095
R ^{c)} /wR ^{c)}	0,094/0,166	0,034/0,080
max/min $\Delta\rho$ [e Å ⁻³]	1,676/-1,766	0,585/-0,601

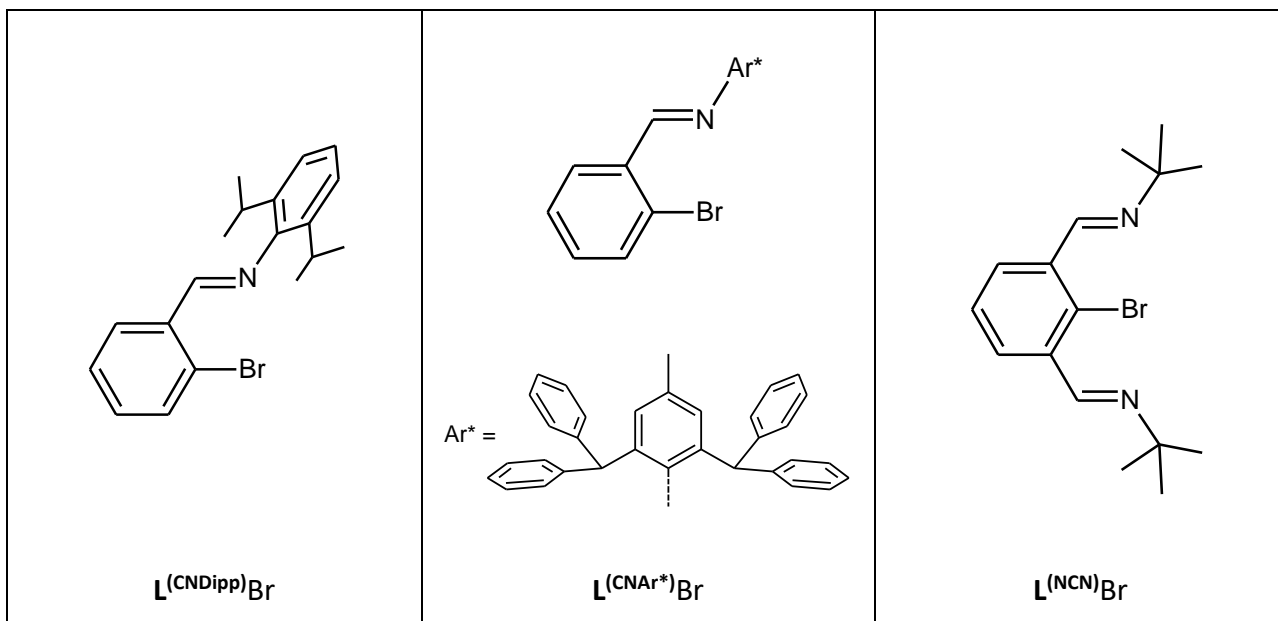
^{b)} $R_{int} = \sum |F_{o2} - F_{o,mean2}| / \sum F_{o2}$; ^{b)} $S = [\sum (w(F_{o2} - F_{c2})^2) / (N_{diff.} - N_{param.})]^{1/2}$; ^{c)} Váhové schéma : $w = [\sigma^2(F_{o2}) + (w_1P)^2 + w_2P]^{-1}$, kde $P = [\max(F_{o2}) + 2F_{c2}]$, $R(F) = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$, $wR(F_2) = [\sum (w(F_{o2} - F_{c2})^2) / (\sum w(F_{o2})^2)]^{1/2}$

Tabulka 4 Krystalografické parametry sloučenin 7 a 8

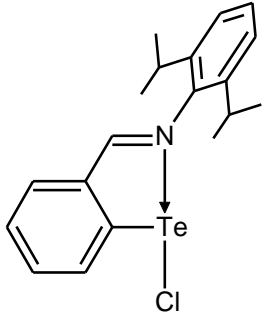
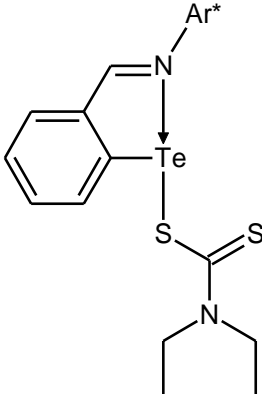
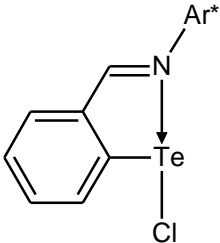
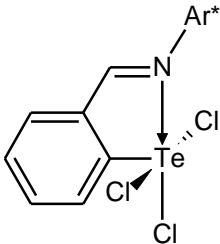
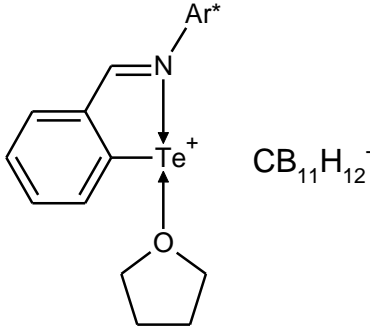
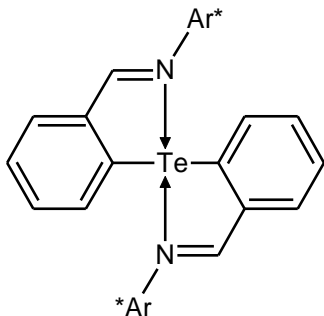
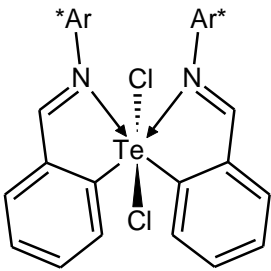
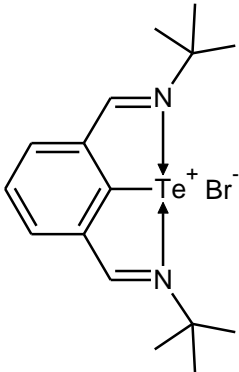
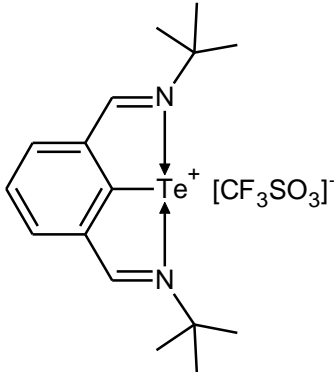
Parametr	$(L^{(CNAr^*)})_2TeCl_2$	$L^{(NCN)}TeBr$
Sumární vzorec	$C_{83}H_{70}Cl_8N_2Te$	$C_{17}H_{25}BrCl_2N_2Te$
Krystalový systém	triklinický	monoklinický
Prostorová grupa	$P-1$	$P2_1/n$
a [Å]	13,4708(10)	11,2776(7)
b [Å]	13,9868(11)	15,3893(11)
c [Å]	22,0915(17)	12,0866(9)
α [°]	76,583(3)	90
β [°]	83,925(4)	92,117(2)
γ [°]	64,648(3)	90
Počet vzorcových jednotek v mřížce,	2	4
Objem el. buňky [Å ³]	3658,7(5)	2096,3(3)
μ [mm ⁻¹]	0,745	3,581
Vypočtená hustota [g.cm ⁻³]	1,368	1,698
Velikost krystalu [mm]	0,51x0,48x0,34	0,51x0,27x0,20
Tvar krystalu	Kvádr	kvádr
Barva krystalu	Žlutá	světle zelená
F (000)	1540	1048
$\Theta_{min} - \Theta_{max}$ [°]	2,19-27,67	2,14-27,55
Teplota měření [K]	150(2)	150(2)
Počet reflexí	103369(0,056)	58646(0,031)
- nezávislých (R_{int}) ^{a)}	16931	4837
- pozorovaných ($I > 2\sigma(I)$)	13102	3999
Počet upřesňovaných parametrů	849	214
S ^{b)}	1,066	1,051
R ^{c)} /wR ^{c)}	0,074/0,188	0,038/0,099
max/min $\Delta\rho$ [e Å ⁻³]	2,052/-1,765	0,889/-1,799

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

4.4 Přehled výchozích sloučenin



4.5 Přehled připravených sloučenin

 <p style="text-align: center;">(1) $\text{L}^{\text{(CNDipp)}}\text{TeCl}$</p>	 <p style="text-align: center;">(2) $\text{L}^{\text{(CNAr}^*)}\text{Te}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)$</p>	 <p style="text-align: center;">(3) $\text{L}^{\text{(CNAr}^*)}\text{TeCl}$</p>
 <p style="text-align: center;">(4) $\text{L}^{\text{(CNAr}^*)}\text{TeCl}_3$</p>	 <p style="text-align: center;">(5) $[\text{L}^{\text{(CNAr}^*)}\text{Te}(\text{THF})]^+ [\text{CB}_{11}\text{H}_{12}]^-$</p>	 <p style="text-align: center;">(6) $(\text{L}^{\text{(CNAr}^*)})_2\text{Te}$</p>
 <p style="text-align: center;">(7) $(\text{L}^{\text{(CNAr}^*)})_2\text{TeCl}_2$</p>	 <p style="text-align: center;">(8) $[\text{L}^{\text{(NCN)}}\text{Te}]^+ \text{Br}^-$</p>	 <p style="text-align: center;">(9) $[\text{L}^{\text{(NCN)Ar}^*}\text{Te}]^+ [\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$</p>

4.6 Příprava sloučenin

4.6.1 Příprava {2-[CH=N(2',6'-*iPr*₂C₆H₃)]C₆H₄}TeCl, **L**^(CNDipp)TeCl, (**1**)

Navážka 1,03 g (1,91 mmol) **L**^(CNDipp)Br byla rozpuštěna ve 50 ml CH₂Cl₂. K roztoku bylo za míchání přidáno 3,82 ml (3,82 mmol) 1 M roztoku HCl v etheru. Vznikla žlutá sraženina, přičemž reakční směs byla míchána do druhého dne. Reakční směs byla následně odpařena za sníženého tlaku za vzniku tuhého odparku, který byl extrahován toluenem (2x20 ml). Výsledný čirý žlutý extrakt byl zahuštěn a krystalizován při -20 °C. Byly izolovány žluté krystaly sloučeniny **1** vhodné pro rentgeno-strukturální analýzu, které byly dekantovány a usušeny za sníženého tlaku. Výtěžek 0,76 g (93 %). **Bod tání:** 211 – 215 °C. **¹H NMR** (500,20 MHz, C₆D₆) δ (ppm): 0,87 [6H, d, (CH₃)₂]; 1,00 [6H, d, (CH₃)₂]; 2,51 [2H, hep, (CH₃-CH-CH₃)₂]; 6,95 [1H, t, Dipp-*p*-CH]; 6,99 [2H, d, (Dipp-*m*-CH)₂]; 7,09 [1H, t, Ar(C4)-H]; 7,11 [1H, t, Ar(C5)-H]; 7,30 [1H, d, Ar(C3)-H]; 8,35 [1H, s, CH=N]; 9,17 [1H, d, Ar(C6)-H]. **¹³C{¹H} NMR** (100,61 MHz, C₆D₆) δ (ppm): 24,6 [2C, s, (CH₃)₂]; 25,1 [2C, s, (CH₃)₂]; 28,9 [2C, s, (CH₃-CH-CH₃)₂]; 124,3 [2C, s, (Dipp-*m*-CH)₂]; 126,7 [s, (Dipp-*p*-CH)₂]; 129,0 [s, Ar(C5)]; 132,6 [s, Ar(C4)]; 133,2 [s, Ar(C3)]; 134,5 [s, Ar(C6)]; 135,4 [s, qC, Ar(C2)]; 140,0 [s, qC, Dipp-C1(*ipso*)]; 142,4 [2C, s, qC, Dipp-*o*-C]; 144,1 [s, qC, Ar(C1)]; 164,9 [s, CH=N]. **¹²⁵Te NMR** (126,24 MHz, C₆D₆) δ: 1338 ppm (s).

4.6.2 Příprava {2-[CH=N(2',6'-(Ph₂CH)₂-4'-MeC₆H₂)]C₆H₄}Te(S₂CNEt₂), **L**^(CNAr*)Te(S₂CNEt₂), (**2**)

Navážka 4,01 g (5,85 mmol) **L**^(CNAr*)Br byla rozpuštěna v 70 ml toluenu. Žlutý roztok byl zchlazen na 0 °C a k němu bylo za míchání přidáno 2,34 ml (5,85 mmol) 2,5 M roztoku *n*BuLi v hexanu. Došlo ke změně barvy roztoku ze žluté na oranžovou. Reakční směs se nechala hodinu míchat při dané teplotě, přičemž došlo ke vzniku žluto-oranžové sraženiny. Takto vzniklá suspenze byla následně přidána k roztoku 2,36 g Te(S₂CNEt₂)₂ (0,9 ekv., 5,56 mmol) v THF (50 ml). Reakční směs byla míchána při laboratorní teplotě do druhého dne. Rozpouštědlo bylo poté odpařeno za sníženého tlaku za vzniku žluto-zeleného odparku, který byl 2x promyt směsí hexan/toluen (cca 10:1). Nerozpustný nazelenalý podíl byl dále extrahován 100 ml benzenu. Obdržený čirý oranžový benzenový extrakt byl odpařen za sníženého tlaku za vzniku žluto-oranžové pevné látky. Tato sraženina byla promyta hexanem

(cca 20 ml) a usušena pomocí vakua. Vzniklý žlutý materiál byl charakterizován jako sloučenina **2**. Monokrystaly vhodné pro rentgeno-strukturní analýzu byly získány z nasyceného roztoku v toluenu. Výtěžek 3,71 g (83 %). **Bod tání:** 204 – 207 °C. $^1\text{H NMR}$ (500,20 MHz, C_6D_6) δ (ppm): 1,05 [6H, t, $(\text{CH}_3\text{-CH}_2)_2$]; 1,85 [3H, s, $\text{C-(CH}_3\text{-)}$]; 3,74 [4H, br., $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-})_2$]; 6,00 [2H, s, $(\text{Ph-CH-Ph})_2$]; 6,54 [1H, dd, Ar(C3)-H]; 6,78 [1H, td, Ar(C4)-H]; 6,82 [4H, d, $(\text{Ar}^*\text{-o-Ph})_2$]; 6,82 [4H, t, $(\text{Ar}^*\text{-m-Ph})_2$]; 6,85 [2H, t, $(\text{Ar}^*\text{-p-Ph})_2$]; 6,96 [2H, s, $(\text{Ar}^*\text{-m-CH})_2$]; 6,98 [1H, d, Ar(C5)-H]; 6,98 [2H, t, $(\text{Ar}^*\text{-p-Ph})_2$]; 7,07 [4H, t, $(\text{Ar}^*\text{-m-Ph})_2$]; 7,19 [1H, s, CH=N]; 7,31 [4H, d, $(\text{Ar}^*\text{-o-Ph})_2$]; 8,58 [1H, d, Ar(C6)-H]. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ **NMR** (100,61 MHz, C_6D_6) δ (ppm): 12,6 [2C, vbr., $(\text{CH}_3\text{-CH}_2)_2$]; 21,6 [s, $\text{C-(CH}_3\text{-)}$]; 48,7 [2C, br., $(\text{CH}_3\text{-CH}_2)_2$]; 53,3 [2C, s, $(\text{Ph-CH-Ph})_2$]; 125,9 [s, Ar(C4)]; 126,9 [2C, s, $(\text{Ar}^*\text{-p-Ph})_2$]; 127,1 [2C, s, $(\text{Ar}^*\text{-p-Ph})_2$]; 128,8 [4C, s, $(\text{Ar}^*\text{-m-Ph})_2$]; 129,1 [4C, s, $(\text{Ar}^*\text{-m-Ph})_2$]; 130,1 [2C, s, Ar-(m-CH)_2]; 130,1 [4C, s, $(\text{Ar}^*\text{-o-Ph})_2$]; 130,6 [4C, s, $(\text{Ar}^*\text{-o-Ph})_2$]; 131,9 [s, Ar(C5)]; 133,4 [s, Ar(C3)]; 136,4 [s, qC, Ar(C2)]; 136,4 [s, qC, $\text{Ar}^*\text{-(C-CH}_3\text{)}$]; 136,6 [s, Ar(C6)]; 137,5 [2C, s, qC, $(\text{Ar}^*\text{-o-C})$]; 140,2 [s, qC, $\text{Ar}^*(\text{C1-}ipso)$]; 142,1 [s, qC, Ar-C1(ipso)]; 143,9 [2C, s, qC, $(\text{Ar}^*\text{-Ph-C1})_2$]; 144,6 [2C, s, qC, $(\text{Ar}^*\text{-Ph-C1})_2$]; 167,6 [s, CH=N]; 197,5 [s, qC, S_2CNEt_2]. $^{125}\text{Te NMR}$ (126,24 MHz, C_6D_6) δ : 1018 ppm (s).

4.6.3 Příprava $\{2\text{-[CH=N(2',6'-(Ph}_2\text{CH)}_2\text{-4'-MeC}_6\text{H}_2)]\text{C}_6\text{H}_4\}\text{TeCl}$, $\text{L}^{(\text{CNAr}^*)}\text{TeCl}$, (**3**)

Navážka 0,86 g (1,07 mmol) $\text{L}^{(\text{CNAr}^*)}\text{Te(S}_2\text{CNEt}_2)$ byla rozpuštěna ve 40 ml CH_2Cl_2 . K roztoku bylo za míchání přidáno 0,78 ml (2,34 mmol) 3 M roztoku HCl v cyklopentylmethyletheru. Vznikla jemná žlutá sraženina a směs byla míchána do druhého dne. Reakční směs byla odpařena za sníženého tlaku za vzniku tuhého odparku, který byl extrahován toluenem (2x20 ml). Výsledný čirý žlutý extrakt byl ponechán krystalizovat při -20 °C. Byly izolovány žluté monokrystaly sloučeniny **3** vhodné pro rentgeno-strukturní analýzu, které byly dekantovány a sušeny za sníženého tlaku. Výtěžek 0,70 g (95 %). **Bod tání:** 285 – 287 °C. $^1\text{H NMR}$ (500,20 MHz, C_6D_6) δ (ppm): 1,79 [3H, s, $\text{CH}_3\text{-}$]; 5,61 [2H, s, $(\text{Ph-CH-Ph})_2$]; 6,59 [4H, d, $(\text{Ar}^*\text{-o-Ph})_2$]; 6,59 [1H, d, Ar(C3)-H]; 6,77 [4H, t, $(\text{Ar}^*\text{-m-Ph})_2$]; 6,79 [1H, t, Ar(C4)-H]; 6,83 [2H, t, $(\text{Ar}^*\text{-p-Ph})_2$]; 6,91 [2H, s, $\text{Ar}^*\text{-(m-CH)}_2$]; 6,98 [1H, s, CH=N]; 7,02 [2H, t, $(\text{Ar}^*\text{-p-Ph})_2$]; 7,06 [1H, d, Ar(C5)-H]; 7,07 [4H, t, $(\text{Ar}^*\text{-m-Ph})_2$]; 7,09 [4H, d, $(\text{Ar}^*\text{-o-Ph})_2$]; 9,20 [1H, d, Ar(C6)-H]. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ **NMR** (125,78 MHz, C_6D_6) δ (ppm): 21,5 [s, $\text{CH}_3\text{-}$]; 53,2 [s, $(\text{Ph-CH-Ph})_2$]; 126,4 [s, qC, Ar(C4)]; 127,1 [2C, s, $(\text{Ar}^*\text{-p-Ph})_2$]; 127,4 [2C, s, $(\text{Ar}^*\text{-p-Ph})_2$]; 128,8 [4C, s, $(\text{Ar}^*\text{-m-Ph})_2$]; 129,2 [4C, s, $(\text{Ar}^*\text{-m-Ph})_2$]; 129,8 [4C, s, $(\text{Ar}^*\text{-o-Ph})_2$]; 130,1 [2C, s, $\text{Ar}^*\text{-(m-CH)}$]; 130,4 [4C, s, $(\text{Ar}^*\text{-o-Ph})_2$]; 132,5 [s, qC,

Ar(C5)]; 132,9 [s, qC, Ar(C3)]; 134,4 [s, qC, Ar(C6)]; 135,5 [s, qC, Ar(C2)]; 137,9 [s, qC, Ar^{*}-(C-CH₃)]; 138,8 [2C, s, qC, Ar^{*}-o-C]; 140,0 [s, qC, Ar^{*}(C1-*ipso*)]; 142,0 [s, qC, Ar(C1-*ipso*)]; 143,0 [2C, s, qC, Ar^{*}-(Ph-C1)₂]; 144,4 [2C, s, qC, Ar^{*}-(Ph-C1)₂]; 168,3 [s, CH=N]. ¹²⁵Te NMR (126,24 MHz, C₆D₆) δ: 1248 ppm (s).

4.6.4 Příprava {2-[CH=N(2',6'-(Ph₂CH)₂-4'-MeC₆H₂)]C₆H₄}TeCl₃, L^(C^NAr^{*})TeCl₃, (**4**)

Navážka 0,984 g (1,43 mmol) L^(C^NAr^{*})TeCl byla rozpuštěna v 50 ml CH₂Cl₂ za vzniku žlutého roztoku, ke kterému bylo přidáno 130 μl SO₂Cl₂ (1,08 ekv., 1,54 mmol). Reakční směs se nechala míchat do druhého dne. Žlutý čirý roztok byl odpařen pomocí vakua. Výsledný žlutý prášek byl rozpuštěn v minimálním množství CH₂Cl₂ za varu. Krystaly sloučeniny **4** vhodné pro rentgenovou difrakční analýzu byly obdrženy stáním tohoto roztoku přes noc při lab. teplotě. Výtěžek 0,83 g (77 %). **Bod tání:** 275 °C taje za rozkladu. ¹H NMR (400,13 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 2,20 [3H, s, CH₃-]; 6,14 [1H, s, CH=N]; 6,46 [2H, s, (Ph-CH-Ph)₂]; 6,53 [1H, dd, Ar(C3)-H]; 6,71 [2H, s, Ar^{*}-*m*-CH]; 7,53 [1H, td, Ar(C4)-H]; 6,88 [4H, d, (Ar^{*}-*o*-Ph)₂]; 7,10 [4H, t, (Ar^{*}-*m*-Ph)₂]; 7,14 [2H, tt, (Ar^{*}-*p*-Ph)₂]; 7,16 [4H, d, (Ar^{*}-*o*-Ph)₂]; 7,24 [2H, tt, (Ar^{*}-*p*-Ph)₂]; 7,31 [4H, t, (Ar^{*}-*m*-Ph)₂]; 7,89 [1H, td, Ar(C5)-H]; 8,67 [1H, d, Ar(C6)-H]. ¹³C{¹H} NMR (100,61 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 21,8 [s, (CH₃-)]; 50,9 [2C, s, (Ph-CH-Ph)₂]; 126,8 [4C, s, (Ar^{*}-*p*-Ph)₄]; 128,3 [s, Ar(C6)]; 128,6 [8C, s, (Ar^{*}-*m*-Ph)₄]; 129,8 [4C, s, (Ar^{*}-*o*-Ph)₂]; 129,9 [2C, s, Ar^{*}-(*m*-CH)₂]; 130,2 [4C, s, (Ar^{*}-*o*-Ph)₂]; 131,6 [s, Ar(C4)]; 131,8 [s, qC, Ar(C2)]; 133,2 [s, Ar(C3)]; 136,9 [s, Ar(C5)]; 137,5 [s, qC, Ar^{*}-(C-CH₃)]; 138,2 [2C, s, qC, Ar^{*}-(*o*-C)₂]; 140,1 [s, qC, Ar^{*}(C1-*ipso*)]; 142,4 [2C, s, qC, (Ar^{*}-Ph-C1)₂]; 144,5 [2C, s, qC, (Ar^{*}-Ph-C1)₂]; 147,7 [s, qC, Ar(C1-*ipso*)]; 172,7 [s, CH=N]. ¹²⁵Te NMR (126,24 MHz, CDCl₃) δ: 1227 ppm (s).

4.6.5 Příprava {{2-[CH=N(2',6'-(Ph₂CH)₂-4'-MeC₆H₂)]C₆H₄}Te·(THF)}⁺[CB₁₁H₁₂]⁻, [L^(C^NAr^{*})Te·(THF)]⁺[CB₁₁H₁₂]⁻, (**5**)

Navážka 73 mg (0,29 mmol) Ag[CB₁₁H₁₂] byla navážena spolu s 200 mg (0,29 mmol) sloučeniny L^(C^NAr^{*})TeCl do Schlenkovy baňky chráněné hliníkovou folií. Tato směs byla následně rozpuštěna v THF (15 ml). Reakční směs byla míchána při laboratorní teplotě 30 minut. Suspenze byla zfiltrována a filtrát odpařen za sníženého tlaku. Žlutý odparek byl promyt 30 ml hexanu a usušen pomocí vakua a byl charakterizován jako sloučenina **5**. Monokrystaly vhodné pro rentgeno-strukturní analýzu byly získány ze směsi THF/hexan. Výtěžek 0,16 g (96 %). **Bod**

tání: 141 °C taje za rozkladu. $^1\text{H NMR}$ (400,13 MHz, THF- d_8) δ (ppm): 1,19 – 1,99 [11H, m, $\text{HCB}_{11}\text{H}_{11}$]; 2,21 [1H, s, $\text{H1-CB}_{11}\text{H}_{11}$]; 2,21 [3H, s, CH_3 -]; 5,38 [2H, s, $(\text{Ph-CH-Ph})_2$]; 6,85 [2H, s, $\text{Ar}^*-\text{m-CH}$]; 6,86 [4H, d, $(\text{Ar}^*-\text{o-Ph})_2$]; 7,03 [4H, d, $(\text{Ar}^*-\text{o-Ph})_2$]; 7,15 [4H, t, $(\text{Ar}^*-\text{m-Ph})_2$]; 7,17 [2H, t, $(\text{Ar}^*-\text{p-Ph})_2$]; 7,23 [2H, t, $(\text{Ar}^*-\text{p-Ph})_2$]; 7,28 [4H, t, $(\text{Ar}^*-\text{m-Ph})_2$]; 7,58 [1H, t, $\text{Ar}(\text{C4})-\text{H}$]; 7,68 [1H, d, $\text{Ar}(\text{C3})-\text{H}$]; 7,80 [1H, t, $\text{Ar}(\text{C5})-\text{H}$]; 7,95 [1H, s, $\text{CH}=\text{N}$]; 8,15 [1H, d, $\text{Ar}(\text{C6})-\text{H}$]. $^{11}\text{B NMR}$ (128,38 MHz, THF- d_8) δ (ppm): -16,6 [5B, d, B2-B6], $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 150,0$ Hz]; -13,5 [5B, d, B7-B11], $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 136,3$ Hz]; -7,0 [1B, d, B12], $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}) = 135,6$ Hz]. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100,61 MHz, THF- d_8) δ (ppm): 21,7 [s, (CH_3) -]; 51,7 [s, $\text{CB}_{11}\text{H}_{12}$]; 53,3 [2C, s, $(\text{Ph-CH-Ph})_2$]; 128,0 [2C, s, $(\text{Ar}^*-\text{p-Ph})_2$]; 128,1 [2C, s, $(\text{Ar}^*-\text{p-Ph})_2$]; 128,9 [s, $\text{Ar}(\text{C4})$]; 129,6 [4C, s, $(\text{Ar}^*-\text{m-Ph})_2$]; 129,7 [4C, s, $(\text{Ar}^*-\text{m-Ph})_2$]; 130,1 [4C, s, $(\text{Ar}^*-\text{o-Ph})_2$]; 130,5 [4C, s, $(\text{Ar}^*-\text{o-Ph})_2$]; 131,1 [2C, s, $\text{Ar}^*-\text{(m-CH)}_2$]; 132,5 [s, $\text{Ar}(\text{C6})$]; 135,2 [s, $\text{Ar}(\text{C5})$]; 135,4 [s, $\text{Ar}(\text{C3})$]; 136,6 [s, qC, $\text{Ar}(\text{C2})$]; 138,9 [s, qC, $\text{Ar}^*(\text{C1-}ipso)$]; 140,1 [2C, s, qC, $\text{Ar}^*-\text{(o-C)}_2$]; 140,6 [s, qC, $\text{Ar}^*-\text{(C-CH}_3)$]; 142,9 [2C, s, qC, $(\text{Ar}^*-\text{Ph-C1})_2$]; 143,8 [2C, s, qC, $(\text{Ar}^*-\text{Ph-C1})_2$]; 147,2 [s, qC, $\text{Ar}(\text{C1-}ipso)$]; 174,2 [s, $\text{CH}=\text{N}$]. $^{125}\text{Te NMR}$ (126,24 MHz, THF- d_8) δ : 1901 ppm (s).

4.6.6 Příprava $\{2\text{-[CH=N(2',6'-(Ph}_2\text{CH)}_2\text{-4'-MeC}_6\text{H}_2)]\text{C}_6\text{H}_4\text{Te}\}_2$, $(\text{L}^{\text{CNAr}^*})_2\text{Te}$, (**6**)

Navážka 4,19 g (6,12 mmol) $\text{L}^{\text{CNAr}^*}\text{Br}$ byla rozpuštěna ve 100 ml toluenu. Žlutý roztok byl zchlazen na 0 °C a bylo k němu za míchání přidáno 2,45 ml (6,13 mmol) 2,5 M roztoku $n\text{BuLi}$ v hexanu. Reakční směs se nechala hodinu míchat při dané teplotě a došlo ke vzniku žluto-oranžové suspenze. Ta byla přidána k červenému roztoku $\text{Te}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2$, tj. 1,23 g (2,91 mmol) v THF (40 ml). Reakční směs byla míchána do druhého dne. Následně byla odpařena za sníženého tlaku za vzniku žlutého tuhého odparku, který byl 2x promyt směsí hexanu a toluenu (cca 4:1). Nerozpustný podíl byl extrahován 120 ml benzenu. Žlutý benzenový filtrát byl odpařen za sníženého tlaku za vzniku tuhého odparku, který byl promyt hexanem (20 ml) a vzniklá žlutá pevná látka byla charakterizována jako sloučenina **6**. Výtěžek 2,80 g (77 %). **Bod tání:** 259 – 262 °C. $^1\text{H NMR}$ (500,20 MHz, C_6D_6) δ (ppm): 1,98 [6H, s, (CH_3) -]; 5,92 [4H, s, $\{(\text{Ph-CH-Ph})_2\}_2$]; 6,82 [2H, td, $\text{Ar}(\text{C5})-\text{H}$]; 6,90 [2H, tq, $\text{Ar}(\text{C4})-\text{H}$]; 6,91 [16H, d, $(\text{Ar}^*-\text{o-Ph})_8$]; 6,97 [16H, tt, $(\text{Ar}^*-\text{m-Ph})_8$]; 7,03 [4H, s, $(\text{Ar}^*-\text{m-CH})_2$]; 7,14 [8H, t, $(\text{Ar}^*-\text{p-Ph})_8$]; 7,42 [2H, široký d, $\text{Ar}(\text{C3})-\text{H}$]; 7,65 [2H, s, $(\text{CH}=\text{N})_2$]; 7,75 [2H, d, $\text{Ar}(\text{C6})-\text{H}$]. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100,61 MHz, C_6D_6) δ (ppm): 21,6 [2C, s, (CH_3) -]; 53,2 [4C, s, $\{(\text{Ph-CH-Ph})_2\}_2$]; 126,9 [8C, s, $(\text{Ar}^*-\text{p-Ph})_8$]; 127,6 [2C, s, $\text{Ar}(\text{C4})$]; 129,0 [16C, s, $(\text{Ar}^*-\text{m-Ph})_8$]; 129,7 [4C, s, $(\text{Ar}^*-\text{m-CH})_2$]; 130,5 [16C, s, $(\text{Ar}^*-\text{o-Ph})_8$];

131,4 [2C, s, Ar(C3)]; 131,7 [2C, s, Ar(C5)]; 133,6 [2C, s, qC, Ar^{*}-(C-CH₃)]; 135,1 [4C, s, qC, (Ar^{*}-o-C)₂]; 138,4 [2C, s, qC, Ar(C2)]; 139,2 [2C, s, Ar(C6)]; 144,8 [8C, s, qC, (Ar^{*}-Ph-C1)₈]; 148,1 [2C, s, qC, Ar^{*}(C1-*ipso*)₂], 167,7 [2C, s, (CH=N)₂]; Ar(C1-*ipso*)₂ nebyl pozorován. ¹²⁵Te NMR (126,24 MHz, C₆D₆) δ: 598 ppm (s).

4.6.7 Příprava {{2-[CH=N(2',6'-(Ph₂CH)₂-4'-MeC₆H₂)]C₆H₄}Te}₂Cl₂, (L^(CNAr^{*}))₂TeCl₂, (7)

2,246 g (1,90 mmol) (L^(CNAr^{*}))₂Te bylo rozpuštěno v 60 ml CH₂Cl₂ za vzniku sytě žlutého roztoku, ke kterému bylo přidáno 170 μl SO₂Cl₂, (1,08 ekv., 2,05 mmol). Reakční směs se nechala míchat do druhého dne. Vznikla žlutá suspenze, která byla odpařena pomocí vakua. Výsledný žlutý odparek byl extrahován pomocí CH₂Cl₂ (25 ml). Tento žlutý roztok stáním při –20 °C poskytl žluté monokrystaly sloučeniny **7**, které byly charakterizovány pomocí rentgenostrukturální analýzy. Výtěžek 1,90 g (80 %). **Bod tání:** 298 – 301 °C. ¹H NMR (400,13 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 2,29 [6H, s, (CH₃-)₂]; 6,11 [4H, s, {(Ph-CH-Ph)₂}₂]; 6,46 [2H, d, Ar(C3)-H]; 6,51 [2H, s, (CH=N)₂]; 6,69 [4H, s, (Ar^{*}-*m*-CH)₂]; 6,77 – 7,09 [40H, velmi široký m, (Ar^{*}-Ph)₈]; 7,36 [2H, t, Ar(C4)-H]; 7,53 [2H, dt, Ar(C5)-H]; 8,14 [2H, d, Ar(C6)-H]. ¹³C{¹H} NMR (100,61 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 21,8 [2C, s, C-(CH₃-)₂]; 51,9 [4C, s, {(Ph-CH-Ph)₂}₂]; 125,9 [8C, široký s, Ar^{*}-(*p*-Ph-CH)₄]; 128,2 [16C, s, (Ar^{*}-*m*-Ph)₈]; 129,5 [4C, s, Ar^{*}-(*m*-CH)₂]; 129,9 [16C, s, (Ar^{*}-*o*-Ph)₈]; 130,2 [2C, s, Ar(C4)]; 131,5 [2C, s, Ar(C5)]; 133,5 [2C, s, Ar(C3)]; 133,7 [2C, s, qC, Ar^{*}-(C-CH₃)]; 135,4 [4C, s, qC, (Ar^{*}-*o*-C)₂]; 136,3 [2C, s, qC, Ar(C2)₂]; 136,9 [2C, s, Ar(C6)]; 140,9 [2C, s, qC, Ar(C1-*ipso*)₂]; 143,8 [8C, velmi široký s, qC, (Ar^{*}-Ph-C1)₈]; 144,8 [2C, s, qC, N-Ar^{*}(C1-*ipso*)₂]; 165,1 [2C, s, (CH=N)₂]. ¹²⁵Te NMR (126,24 MHz, CDCl₃) δ: 866 ppm (s).

4.6.8 Příprava [2,6-(CH=N*t*Bu)₂C₆H₄]Te⁺Br⁻, [L^(NCN)Te]⁺Br⁻, (8)

Navážka 2,00 g (6,19 mmol) L^(NCN)Br byla rozpuštěna v 70 ml THF a vzniklý bezbarvý roztok byl zchlazen na -80 °C a za míchání k němu bylo přidáno 2,48 ml (6,20 mmol) 2,5 M roztoku *n*BuLi v hexanu. Vzniklý červený roztok se nechal hodinu míchat při dané teplotě. Tento roztok byl za laboratorní teploty přidán k roztoku 2,63 g (6,20 mmol) Te(S₂CNEt₂)₂ v 50 ml THF. Reakční směs byla míchána do druhého dne. Během reakční doby došlo k vysrážení žluté sraženiny, která byla odfiltrována a usušena ve vakuu. Tato sraženina byla charakterizována jako sloučenina **8**. Monokrystaly sloučeniny **8** byly připraveny krystalizací

z nasyceného CH₂Cl₂ roztoku. Výtěžek 1,90 g (68 %). **Bod tání:** 237 – 240 °C. **¹H NMR** (500,20 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 1,71 [18H, s, tBu]; 7,78 [1H, t, Ar(C4)-H]; 8,86 [2H, d, Ar(C3,C5)-H]; 10,47 [1H, s, CH=N]. **¹³C{¹H} NMR** (100,61 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 32,4 [6C, s, ((CH₃)₃C-)₂]; 62,9 [2C, s, qC, tBu-C]; 129,0 [s, Ar(C4)]; 135,0 [2C, s, qC, Ar(C2,C6)]; 135,7 [s, qC, Ar(C1-*ipso*)]; 137,1 [2C, s, Ar(C3,C5)]; 160,9 [2C, s, CH=N]. **¹²⁵Te NMR** (126,24 MHz, CDCl₃) δ: 1353 ppm (s). **ESI⁺:** *m/z* 373.0912 [LTe]⁺ (100%). **ESI⁻:** *m/z* 530.9275 [LTeBr₂]⁻ (100%).

4.6.9 Příprava [2,6-(CH=NtBu)₂C₆H₄]Te⁺ [CF₃SO₃]⁻, [L^(NCN)Te]⁺ [CF₃SO₃]⁻ (**9**)

Do Schlenkovy nádoby bylo naváženo 354 mg (0,79 mmol) [L^(NCN)Te]⁺ Br⁻ (**8**) společně s 202 mg (0,79 mmol) Ag⁺[CF₃SO₃]⁻. Následně bylo za míchání přidáno 20 ml dichlormethanu. Reakční směs byla míchána 15 minut při laboratorní teplotě a poté byla získaná světle žlutá suspenze zfiltrována za vzniku světle žlutého filtrátu. Tento filtrát byl zahuštěn na jednu polovinu původního objemu a převrstven hexanem. Stáním při laboratorní teplotě byly získány špinavě bílé krystaly produktu **9**. Výtěžek 388 mg (95 %). **Bod tání:** 206 – 207 °C. **¹H NMR** (500,20 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 1,70 [18H, s, tBu]; 7,84 [1H, t, Ar(C4)-H]; 8,62 [2H, d, Ar(C3,C5)-H]; 9,89 [1H, s, CH=N]. **¹³C{¹H} NMR** (100,61 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 32,2 [6C, s, ((CH₃)₃C-)₂]; 63,0 [2C, s, qC, tBu-C]; 121,1 [1C, q, -CF₃, ¹J(¹³C,¹⁹F) = 320,4 Hz]; 129,3 [s, Ar(C4)]; 134,9 [2C, s, qC, Ar(C2,C6)]; 135,9 [s, qC, Ar(C1-*ipso*)]; 136,8 [2C, s, Ar(C3,C5)]; 160,9 [2C, s, CH=N]; 135,0 [1C, s, Ar(C2,C6)]; 135,7 [1C, s, Ar(C1-*ipso*)]. **¹²⁵Te NMR** (126,24 MHz, CDCl₃) δ: 1384 ppm (s). **ESI⁺:** *m/z* 373.0912 [LTe]⁺ (100%). **ESI⁻:** *m/z* 148.9530 [CF₃SO₃]⁻ (100%).

5 Použitá literatura

- 1 I. Vránová, M. Alonso, R. Jambor, A. Růžička, J. Turek, L. Dostál, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 2340-2349.
- 2 M. Hejda, A. Lyčka, R. Jambor, A. Růžička, L. Dostál, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 12678–12688.
- 3 K. Drábková, *Intramolekulární hydroborační reakce u C,N- a N,N-chelatovaných boran.* Pardubice, 2016. Bakalářská práce. Univerzita Pardubice. Fakulta chemicko-technologická. Katedra obecné a anorganické chemie.
- 4 M. Hejda, E. Lork, S. Mebs, L. Dostál, J. Beckmann. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, 3435-3445.
- 5 R. Kaur, H. B. Singh, R. J. Butcher, *Organometallics* **1995**, *14*, 4755–4763.
- 6 F. D. da Silva, C. A. D. P. Simões, S. S. dos Santos, E. S. Lang, *J. Organomet. Chem.* **2017**, *832*, 66–71.
- 7 H. B. Singh, N. Sudha, A. A. West, T. A. Hamor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 907–913.
- 8 R. Kaur, H. B. Singh, R. J. Butcher, *Organometallics* **1995**, *14*, 4755–4763.
- 9 S. C. Menon, H. B. Singh, J. M. Jasinski, J. P. Jasinski, R. J. Butcher, *Organometallics* **1996**, *15*, 1707–1712.
- 10 S. C. Menon, H. B. Singh, J. M. Jasinski, J. P. Jasinski, R. J. Butcher, *Organometallics* **1996**, *15*, 1707–1712.
- 11 J. Beckmann, J. Bolsinger, A. Duthie, *Organometallics* **2009**, *28*, 4610–4612.
- 12 J. Beckmann, J. Bolsinger, A. Duthie, P. Finke, *Organometallics* **2012**, *31*, 238-245.
- 13 J. Beckmann, J. Bolsinger, A. Duthie, *Chem. Eur. J.* **2011**, *31*, 930-940.
- 14 A. Beleaga, V. R. Bojan, A. Pöllnitz, C. I. Rat, C. Silvestru, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 8830–8838.
- 15 H. Fujihara, H. Mima, N. Furukawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10153–10154.
- 16 K. Kobayashi, S. Sato, E. Horn, N. Furukawa, *Z. Kristallogr.* **2000**, 21-22.

- 17 T. Hamor, N. Al-Salim, A. West, W. McWhinnie, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 310, C5-C7.
- 18 G. Muges, H. B. Singh, R. J. Butcher, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 577, 243–248.
- 19 T. Chakraborty, K. Srivastava, H. B. Singh, R. J. Butcher, *J. Organomet. Chem.* **2011**, 696, 2782–2788.
- 20 P. Rakesh, H. B. Singh, R. J. Butcher, *Dalton Trans.* **2012**, 41, 10707–10714.
- 21 A. Maslakov, W. McWhinnie, M. Perry, N. Shaikh, S. McWhinnie, T. Hamor, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 619-624.
- 22 V. Minkin, I. Sadekov, A. Maksimenko, O. Kompan, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 402, 331-348.
- 23 K. Abid, N. Al-Salim, M. Greaves, W. McWhinnie, A. West, T. Hamor, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1989**, 1, 1697-1703.
- 24 M. Hejda, *Adiční a redoxní děje na intramolekulárně N-koordinovaných boranech: cesta k novým B-N a N-B-N heterocyklickým systémům*. Pardubice, 2017. Disertační práce. Univerzita Pardubice. Fakulta chemicko-technologická. Katedra obecné a anorganické chemie.
- 25 G. S. Nikolov, N. Jordanov, I. J. Havezou, *Inorg. Nucl. Chem.* **1971**, 33, 1055–1058.

Údaje pro knihovnickou databázi

Název práce	<i>N</i> -koordinované organotellurnaté sloučeniny a jejich reaktivita
Autor práce	Bc. Kateřina Drábková
Studijní obor	Anorganická a bioanorganická chemie
Rok obhajoby	2018
Vedoucí práce	doc. Ing. Libor Dostál, Ph.D.
Anotace	<p>Tato diplomová práce je zaměřena na chemii (<i>N</i>),<i>C,N</i>-chelatuujících organotellurnatých a telluričitých sloučenin, zejména na jejich přípravu a popis jejich reaktivity. Práce je rozdělena do tří částí – první z nich tvoří literární rešerše popisující sloučeniny telluru obsahující různé typy analogických chelatuujících ligandů zejména jejich přípravu a reaktivitu. V druhé části jsou diskutovány dosažené výsledky v rámci diplomové práce. Byly použity 3 typy ligandů obsahující jednu nebo dvě CH=N funkce jako výchozí prekurzory a následně bylo syntetizováno 9 nových organokovových sloučenin telluru obsahující intramolekulární donorovou N→Te vazbu. Studované sloučeniny byly charakterizovány pomocí nukleární magnetické rezonance a rentgenostrukturní analýzy.</p>
Klíčová slova	Tellur, Chelatuující ligandy, NMR spektroskopie, Rentgenová difrakční analýza