UNIVERZITA PARDUBICE

Fakulta chemicko-technologická

Heterobimetalické komplexy nepřechodných kovů chelatovaných guanidinátovými ligandy

Bc. Michal Bílek

DIPLOMOVÁ PRÁCE

2017

UNIVERSITY OF PARDUBICE

Faculty of Chemical Technology

Heterobimetallic complexes of main group metals chelated by guanidinate ligand

Bc. Michal Bílek

THESIS

2017

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: **2016/2017**

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení:	**Bc. Michal Bílek**
Osobní číslo:	**C15574**
Studijní program:	**N1407 Chemie**
Studijní obor:	**Anorganická a bioanorganická chemie**
Název tématu:	**Heterobimetalické komplexy nepřechodných kovů chelatovaných guanidinátovými ligandy**
Zadávající katedra:	**Katedra obecné a anorganické chemie**

Zásady pro vypracování:

1. Vypracovat literární rešerši na zadané téma.
2. Připravit monodeprotonované guanidináty nepřechodných kovů.
3. Připravit dvakrát deprotonované guanidináty nepřechodných kovů.
4. Strukturně charakterizovat připravené sloučeniny.

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy:

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

Dle aktuální rešerše v databázích WoS a SciFinder.

Vedoucí diplomové práce: **prof. Ing. Aleš Růžička, Ph.D.**
Katedra obecné a anorganické chemie

Konzultant diplomové práce: **Ing. Tomáš Chlupatý, Ph.D.**
Katedra obecné a anorganické chemie

Datum zadání diplomové práce: **28. února 2017**

Termín odevzdání diplomové práce: **12. května 2017**

prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

L.S.

prof. Ing. Zdeněk Černošek, CSc.
vedoucí katedry

Prohlášení autora práce

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

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

Souhlasím s prezenčním zpřístupněním své práce v Univerzitní knihovně.

V Pardubicích dne 10.5.2017

Bc. Michal Bílek

Poděkování

Chtěl bych poděkovat prof. Ing. Aleši Růžičkovi, Ph.D. a Ing. Tomáši Chlupatému, Ph.D. za odborné vedení v průběhu diplomové práce, za jejich čas, obětavost a trpělivost. Celému laboratornímu týmu na Katedře obecné a anorganické chemie za příjemnou atmosféru v laboratoři.

Dále bych chtěl poděkovat svým rodičům za umožnění studia na Univerzitě Pardubice a celé rodině a přátelům za jejich podporu nejen při studiu.

Anotace

Reakcemi výchozího guanidínu [*N*,*N*'-bis-Dipp-*N*''-LNN]H_2 (Dipp = 2,6-di(*i*-propyl)-fenyl; LNN = 2[(dimethyl)aminomethyl]phenyl]) s organokovovými činidly Li, K, Mg, Zn, Al. Byly připraveny jednou deprotonované guanidinátové komplexy, ale také bis-guanidinátové komplexy {[*N*,*N*'-bis-Dipp-*N*''-LNN]H}$_2$Mg a {[*N*,*N*'-bis-Dipp-*N*''-LNN]-H}$_2$Zn. Obě skupiny monometalických guanidinátů lze použít jako prekurzory pro přípravu (hetero)bimetalických komplexů nepřechodných, ale i přechodných kovů. Reakcemi lithného [*N*,*N*'-bis-Dipp-*N*''-LNN]HLi·OEt_2 respektive draselného [*N*,*N*'-bis-Dipp-*N*''-LNN]HK·OEt_2 komplexu byly připraveny heterobimetalické komplexy [*N*,*N*'-bis-Dipp-*N*''-LNN]LiK·OEt2; [*N*,*N*'-bis-Dipp-*N*''-LNN]LiAlMe_2. V případě reakcí s diethylzinkem byl připraven homobimetalický komplex [*N*,*N*'-bis-Dipp-*N*''-LNN](Zn$Et)_2$. Celkem bylo připraveno 10 monometalických guanidinátových komplexů a 4 bimetalické komplexy.

Navržená struktura všech připravených komplexů byla potvrzena na základě změřených NMR spekter v roztocích deuterovaných rozpouštědel (C_6D_6 a THF-d_8). XRD analýza získaných monokrystalických materiálů poskytla zásadní informace o struktuře studovaných monometalických i (hetero)bimetalických guanidinátů vybraných kovů, která je napříč sadami připravených sloučenin velmi rozmanitá.

Klíčová slova:

Nepřechodné kovy, guanidinát, (hetero)bimetalický guanidinát, NMR

Annotation

Reactions of starting guanidine [*N*,*N*'-bis-Dipp-*N*''-LNN]H_2 where (Dipp is 2,6-di(*i*-propyl)phenyl; LNN is 2[(dimethyl)aminomethyl]phenyl]) with Li, K, Mg, Zn, Al organo-metallic reagents were performed. New monodeprotonated heteroleptic complexes of all elements and bis-guanidinato complexes of composition {[*N*,*N*'-bis-Dipp-*N*''-LNN]H}$_2$Mg and {[*N*,*N*'-bis-Dipp-*N*''-LNN]H}$_2$Zn were prepared. Both groups of monometallic guanidinates can be used as precursors for the preparation of (hetero)bimetallic complexes of non-transition as well as transition metals. Heterobimetallic complexes [*N*,*N*'-bis-Dipp-*N*''-LNN]LiK·OEt2; [*N*,*N*'-bis-Dipp-*N*''-LNN]LiAlMe_2 were prepared by reactions of lithium [*N*,*N*'-bis-Dipp-*N*''-LNN]HLi·OEt_2 or potassium complex [*N*,*N*'-bis-Dipp-*N*''-LNN]HK-·OEt_2, respectively. In the case of reaction starting guanidine with diethylzinc, the homobimetallic complex [*N*,*N*'-bis-Dipp-*N*''-LNN](Zn$Et)_2$ was prepared. In total, 10 monometallic guanidinate complexes and 4 bimetallic complexes were synthetized and characterized.

Suggested structure of all prepared complexes was confirmed by multinuclear (^{1}H and ^{13}C) NMR spectroscopy in a solution of deuterated solvents (C_6D_6 and THF-d_8). XRD analysis of obtained singlecrystalline material provided basic information about the structure of studied monometallic and (hetero)bimetallic guanidinates of non-transition metals, which differs significantly a group by group based on atomic metal and stoichiometry used.

Keywords:

Non-transition metals, guanidinate, (hetero)bimetallic guanidinate, NMR

OBSAH

ÚVOD 15

1 **TEORETICKÁ ČÁST** 17

1.1 Příprava a vlastnosti guanidínů 17

1.1.1 Vlastnosti guanidínů 17

1.1.2 Příprava z karbodiimidů 17

1.1.3 Příprava z izonitrilů 18

1.1.4 Příprava z 1,3-disubstituovaných thiomočovin 19

1.2 Jednou deprotonované guanidináty nepřechodných kovů 19

1.2.1 Obecné vlastnosti 19

1.2.2 Aplikace monodeprotonovaných guanidinátů 21

1.2.3 Guanidináty alkalických kovů 25

1.2.4 Guanidináty kovů alkalických zemin 29

1.2.5 Guanidináty zinečnaté 30

1.2.6 Guanidináty 13. skupiny 32

1.2.7 Guanidináty 14. skupiny 33

1.3 Dvakrát deprotonované guanidináty nepřechodných kovů 35

1.3.1 Vlastnosti 35

1.3.2 Aplikace dvakrát deprotonovaných guanidinátů 36

1.3.3 Dilithné guanidináty 37

1.3.4 Heterobimetalické guanidináty 38

2 **EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST** 42

2.1 Použité techniky a metody 42

2.1.1 Syntéza 42

2.1.2 NMR spektroskopie 42

2.1.3 Rentgenostrukturní analýza 43

2.2 Příprava sloučenin 48

2.2.1 Příprava sloučeniny **1** 48
2.2.2 Příprava sloučeniny **2** 49
2.2.3 Příprava sloučeniny **3** 50
2.2.4 Příprava sloučeniny **4** 51
2.2.5 Příprava sloučeniny **5** 52
2.2.6 Příprava sloučeniny **6** 53
2.2.7 Příprava sloučeniny **7** 53
2.2.8 Příprava sloučeniny **8** 54
2.2.9 Příprava sloučeniny **9** 55
2.2.10 Příprava sloučeniny **10** 55
2.2.11 Příprava sloučeniny **11** 56
2.2.12 Příprava sloučeniny **12** 57
2.2.13 Příprava sloučeniny **13** 58
2.2.14 Příprava sloučeniny 14 59
2.2.15 Příprava sloučeniny **15** 60
2.2.16 Příprava sloučeniny **16** 61
3 **VÝSLEDKY A DISKUSE** 63
3.1 Výchozí guanidín 63
3.2 Příprava monometalických prekurzorů 66
3.2.1 Příprava lithných komplexů **2** a **3** 66
3.2.2 Příprava draselného komplexu **4** 70
3.2.3 Příprava hořečnatých komplexů **5** - **7** 70
3.2.4 Příprava hlinitých komplexů **8** - **10** 73
3.2.5 Příprava homoleptických komplexů **15** a **16** 78
3.3 Příprava (hetero)bimetalických guanidinátových komplexů 83
3.3.1 Příprava didraselného komplexu **11** 83
3.3.2 Příprava bimetalického komplexu zinku **12** 84

3.3.3 Příprava heterobimetalických komplexů **13** a **14** 86

3.4 Neúspěšné pokusy 89

3.4.1 Příprava lithného komplexu **2** 89

3.4.2 Pokusy o přípravu heteroleptických alkylhořečnatých a alkylzinečnatých komplexů 89

3.4.3 Příprava didraselného komplexu **11** 90

3.4.4 Příprava lithno-draselného komplexu **13** 90

4 **ZÁVĚR** 91

5 **SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY** 94

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1: *Možné typy guanidinátových komplexů* 16
Obrázek 2: *Rezonanční struktury jednou deprotonovaného guanidínu* 17
Obrázek 3: *Rezonanční struktury dvakrát deprotonovaného guanidínu* 17
Obrázek 4: *Typy vazeb guanidinátového skeletu k centrálnímu atomu kovu* 21
Obrázek 5: *Dimerní struktura zinečnatého guanidinátu* 25
Obrázek 6: *Dimerní guanidináty lithné* 26
Obrázek 7: *Vazebné možnosti dvakrát deprotonovaného guanidínu* 36
Obrázek 8: *Dilithný guanidinátový komplex* 38
Obrázek 9: *Různé typy heterobimetalických komplexů lanthanoidů a lithia* 39
Obrázek 10: *Charakteristické signály v ^{1}H a ^{13}C NMR spektrech výchozího guanidínu* ***1*** 64
Obrázek 11: *Molekulová struktura výchozího guanidínu* ***1*** 65
Obrázek 12: *Molekulová struktura lithného komplexu* ***3*** 69
Obrázek 13: *Molekulová struktura hořečnatého komplexu* ***5*** 72
Obrázek 14: *Molekulová struktura hlinitého komplexu* ***8*** 75
Obrázek 15: *Molekulová struktura hlinitého komplexu* ***9*** 76
Obrázek 16: *Molekulová struktura hlinitého komplexu* ***10*** 77
Obrázek 17: *Molekulová struktura homoleptického hořečnatého komplexu* ***15*** 80
Obrázek 18: *Molekulová struktura homoleptického zinečnatého komplexu* ***16*** 82
Obrázek 19: *Molekulová struktura bimetalického zinečnatého komplexu* ***12*** 85
Obrázek 20: *Molekulová struktura heterobimetalického komplexu* ***14*** 88

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1: *Krystalografická data pro sloučeniny **1**, **3**, **5***.....44
Tabulka 2: *Krystalografická data pro sloučeninu **8** - **10***.....45
Tabulka 3: *Krystalografická data pro sloučeninu **12**, **14**, **15***.....46
Tabulka 4: *Krystalografická data pro sloučeninu **16***.....47
Tabulka 5: *Vybrané meziatomové vzdálenosti a mezivazebné úhly lithného komplexu **2***.....68
Tabulka 6: *Charakteristické ^{1}H a ^{13}C NMR posuny u sloučenin **5** - **7***.....71
Tabulka 7: *Pokusy o přípravu didraselného komplexu **11***.....83

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

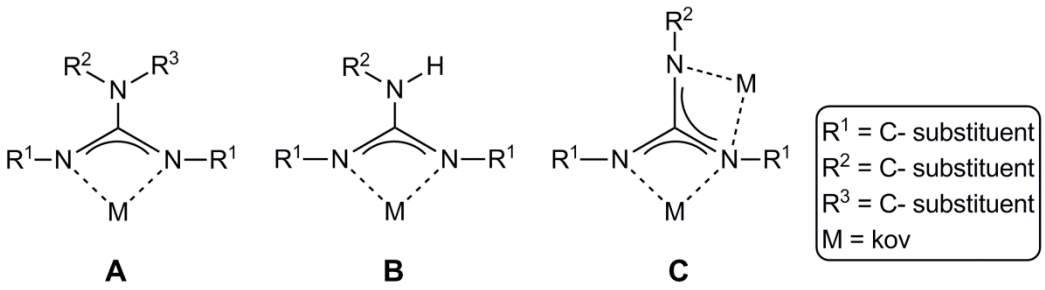
ALD	atomic layer deposition
BnK	benzyl draslík
br s	široký signál/ široký singlet
C_6D_6	deuterovaný benzen
Cp	cyklopentadienyl
Cp*	1,2,3,4,5-pentamethylcyklopentadienyl
d	dublet
Dipp	diisopropylfenyl, (2,6-di(propan-2-yl)fenyl)
DME/GLYM	dimethoxyethan
Hex	hexan
hppH	1,3,4,6,7,8-hexahydro-2*H*-pyrimido[1,2-α]pyrimidin
LNN-H_2	2-[(dimethylamino)methyl]anilin
m	multiplet
M	molární koncentrace $mol \cdot l^{-1}$
M	kov
MAO	methylalumoxan
MOCVD	metalorganic chemical vapour deposition
NMR	nukleární magnetická rezonance
q	kvadruplet
ROP	ring-opening polymerace
s	singlet
t	triplet
TEA	triethylamin
THF	tetrahydrofuran
THF-d_8	deuterovaný tetrahydrofuran
TMEDA	tetramethylethylendiamin
X	halogen
XRD	rentgenostrukturní analýza

ÚVOD

Moderní trendy v organokovové chemii se zabývají přípravou a charakterizací sloučenin, ve kterých jsou centrální atomy kovů v netradičních oxidačních stavech. Tyto sloučeniny jsou připravovány s cílem zvýšit elektronovou hustotu na centrálním atomu nepřechodného kovu tak, aby byla srovnatelná s přechodnými kovy. Díky tomuto ovlivnění vlastností mají velké potenciální uplatnění v nejrůznějších chemických procesech, do kterých patří např. katalýza polymerací s otevřením kruhu (ROP), tvorba tenkých vrstev (MOCVD, apod.) a katalýza organických syntéz.

Mezi nejčastější metody přípravy sloučenin s kovy v netradičních oxidačních stavech patří stabilizace centrálního atomu kovu pomocí vhodných ligandů následovaná redukcí. Jako stabilizující fragmenty se obvykle používají tzv. chelatující ligandy obsahující jeden nebo více donorových atomů. Donorové atomy jsou obvykle heteroatomy (N, S, O, P, …) poskytující do vazby své volné elektronové páry. Jako chelatující ligandy jsou často používány amidináty, guanidináty, karbeny, pincerové ligandy, apod.

Guanidináty jako chelatující ligandy byly vybrány pro jejich snadnou přípravu a charakterizovatelnost. Podle výchozího typu guanidínu lze připravit dva typy monometalických guanidinátů, které se vzájemně liší počtem organických substituentů na dusících centrálního N-C(N)-N skeletu. Prvním typem jsou guanidináty vznikající z guanidínů, které lze deprotonovat pouze jednou (Obrázek 1A). Druhou skupinu tvoří guanidináty připravované z dvakrát deprotonovatelných guanidínů (Obrázek 1B), ze kterých lze navíc připravit i bimetalické komplexy odštěpením druhého vodíkového atomu (Obrázek 1C). Obě skupiny se liší nejen typem výchozího guanidínu, ale i četností připravených komplexů. Zatímco komplexů připravovaných z jednou deprotonovatelných guanidínů (Obrázek 1A) je velké množství díky vysoké variabilitě organických substituentů centrálního skeletu, tak druhého typu (Obrázek 1B) bylo připraveno menší množství. Díky této skutečnosti byla vypracována literární rešerše zaměřená na dvakrát deprotonovatelné guanidíny ze kterých lze připravit jak monometalické tak i bimetalické komplexy nepřechodných kovů.



Obrázek 1: Možné typy guanidinátových komplexů

Práce je zaměřena na přípravu nových monometalických a (hetero)bimetalických guanidinátových komplexů vybraných nepřechodných kovů. Další částí práce byla charakterizace připravených komplexů pomocí vybraných metod strukturního výzkumu (XRD, NMR, atd.).

5 SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

[1] Chlupatý, T.; Olejník, R.; Růžička, A. *Lithium: Technology, Performance and Safety* (Tabarés, L. F., Ed.), 1. vydání, Nova Science Publishers, Inc., New York, **2013**, kap. 4, 77-133, ISBN: 978-1-62417-634-0.

[2] Alonso-Moreno, C.; Carrillo-Hermosilla, F.; Garcés, A.; Otero, A.; López-Solera, I.; Rodríguez, M. A.; Antiñolo A. *Organometallics*, **2010**, 29, 2789-2795.

[3] Zhang, X.; Wang, C.; Qian, C.; Han, F.; Xu, F.; Shen, Q. *Tetrahedron*, **2011**, 67, 8790-8799.

[4] Karmel, S. R. I.; Tamm, M.; Eisen, S. M. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2015**, 54, 12422-12425.

[5] Yu, H.; Zhang, M.; Sun, W.; Li, Y.; Gao, R. *Lett. Org. Chem.*, **2010**, 7, 566-570.

[6] Ramadas, K.; Srinivasan, N. *Tetrahedron Lett.*, **1995**, 36, 2841-2844.

[7] Edelmann, T. F. *Adv. Organomet. Chem.*, **2008**, 57, 183-352.

[8] Edelmann, T. F. *Adv. Organomet. Chem.*, **2013**, 61, 55-374.

[9] Fernández-Galán, R.; Antiñolo, A.; Carrillo-Hermosilla, F.; López-Solera, I.; Otero, A.; Serrano-Laguna, A.; Villaseñor, E. *J. Organomet. Chem.*, **2012**, 711, 35-42.

[10] Milanov, P. A.; Fischer, A. R.; Devi, A. *Inorg. Chem.*, **2008**, 47, 11405-11416.

[11] Francos, J.; Gonzáles-Liste, J. P.; Menéndez-Rodríguez, L.; Crochet, P.; Cadierno, V.; Borge, J.; Antiñolo, A.; Fernández-Galán, R.; Carrillo-Hermosilla, F. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2016**, 2016, 393-402.

[12] García-Álvarez, R.; Suárez, J. F.; Díez, J.; Crochet, P.; Cadierno, V.; Antiñolo, A.; Fernández-Galán, R.; Carrillo-Hermosilla, F. *Organometallics*, **2012**, 31, 8301-8311.

[13] Zeng, T.; Qian, Q.; Wang, Y.; Yao, Y.; Shen, Q. *J. Organomet. Chem.*, **2015**, 779, 14-20.

[14] Coles, P. M.; Hitchcock, B. P. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2004**, 2004, 2662-2672.

[15] Ong, G. T.; O´Brien, S. J.; Korobkov, I.; Richerson, S. D. *Organometallics*, **2006**, 25, 4728-4730.

[16] De Tullio, M.; Hernán-Gómez, A.; Livingstone, Z.; Clegg, W.; Kennedy, R. A.; Harrington, W. R.; Antiñolo, A.; Martínez, A.; Carrillo-Hermosilla, F.; Hevia, E. *Chem. Eur. J.*, **2016**, 22, 17646-17656.

[17] Foley, R. S.; Yap, P. A. G.; Richeson, S. D. *Chem. Commun.*, **2000**, 16, 1515-1516.

[18] Foley, R. S.; Yap, P. A. G.; Richeson, S. D. *Inorg. Chem.*, **2002**, 41, 4149-4157.

[19] Antiñolo, A.; Carrillo-Hermosilla, F.; Fernández-Galán, R.; Montero-Rama, P. M.; Ramos, A.; Villaseñor, E.; Rojas, S. R.; Rodríguez-Diéguez, A. *Dalton Trans.*, **2016**, 45, 15350-15363.

[20] Barrett, M. G. A.; Crimmin, R. M.; Hill, S. M.; Hitchock, B. P.; Procopiou, A. P. *Dalton Trans.*, **2008**, 33, 4474-4481.

[21] Lachs, R. J.; Barrett, M. G. A.; Crimmin, R. M.; Kociok-Köhn, G.; Hill, S. M.; Mahon, F. M.; Procopiou, A. P. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2008**, 26, 4173-4179.

[22] Barrett, M. G. A.; Crimmin, R. M.; Hill, S. M.; Hitchcock, B. P.; Lomas, L. S.; Mahon, F. M.; Procopiou, A. P. *Dalton Trans.*, **2010**, 39, 7393-7400.

[23] Krämer, C.; Wild, U.; Hübner, O.; Neuhäuser, C.; Kaifer, E.; Himmel, H. J. *Aust. J. Chem.*, **2014**, 67, 1044-1055.

[24] Wild, U.; Kaifer, E.; Wadepohl, H.; Himmel, H. J. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2015**, 4848-4860.

[25] Zhang, W. X.; Li, D.; Wang, Z.; Xi, Z. *Organometallics*, **2009**, 28, 882-887.

[26] Wei, Y.; Wang, S.; Zhou, S.; Feng, Z.; Guo, L.; Zhu. X.; Mu, X.; Yao, F. *Organometallics*, **2015**, 34, 1882-1889.

[27] Kupchik, J. E.; Hanke, E. H.; Di Marco, P. J.; Chessari, J. R. *J. Chem, Eng. Data*, **1981**, 26, 105-106.

[28] Foley, R. S.; Yap, P. A. G.; Richeson, S. D. *Polyhedron*, **2002**, 21, 619-627.

[29] Stasch, A.; Forsyth, M. C.; Jones, C.; Junk, C. P. *New J. Chem.*, **2008**, 32, 829-834.

[30] Qian, C.; Zhang, X.; Zhang, Y.; Shen, Q. *J. Organomet. Chem.*, **2010**, 695, 747-752.

[31] Bailey, J. P.; Blake, J. A.; Kryszczuk, M.; Parsons, S.; Reed, D. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**, 16, 1647-1648.

[32] Zheng, P.; Hong, J.; Liu, R.; Zhang, Z.; Pang, Z.; Weng, L.; Zhou, X. *Organometallics*, **2010**, 29, 1284-1289.

[33] Zhang, X.; Qian, C.; Wang, C.; Zhang, Y.; Wang, Y.; Yao, Y.; Shen, Q. *Eur. J. Inorg, Chem.*, **2012**, 847-858.

[34] Rodriguez, G.; Sperry, K. C.; Bazan, C. G. *J. Mol. Catal. A*, **1998**, 128, 5-28.

[35] Hänssgen, D.; Pohl, I. *Chem. Ber.*, **1979**, 112, 2798-2803.

[36] Patt, S.; Shoolery, J. N. *J. Magn. Reson.*, **1982**, 46, 535-539.

[37] Altomare, A.; Cascarano, G.; Giacovazzo, C.; Guagliardi, A.; Burla, M. C.; Polidori, G.; Camalli M. *J. Appl. Crystallogr.*, **1994**, 27, 1045-1050.

[38] Sheldrick, G. M. in *SHELXL-97, A Program for Crystal Structure Refinement*, University of Göttingen, Germany, **1997.**

[39] Sheldrick, G. M. *Acta Cryst. A71*, **2015**, 3-8.

[40] Riemlová, E., v *Příprava a charakterizace hybridních guanidinů a z nich odvozených komplexů kovů*, Diplomová práce, Univerzita Pardubice, **2017**.

[41] Nevoralová, J., v *Hybridní amidinátové a guanidinatové komplexy kovů hlavních skupin*, Diplomová práce, Univerzita Pardubice, **2013**.
[42] Pyykkö, P.; Atsumi, M. *Chem. Eur. J.*, **2009**, 15, 12770-12779.
[43] Jin, G.; Jones, C.; Junk, C. P.; Lippert K. A.; Rose P. R.; Stasch A. *New J. Chem.*, **2009**, 33, 64-75.
[44] Bílek, M., v *Příprava biodegradovatelných polyesterů a polykarbonátů pomocí biologicky akceptovatelných iniciátorů na bázi komplexů hořčíku*, Bakalářská práce, Univerzita Pardubice, **2015**.
[45] Cotton, A. F.; Wilkinson, G.; *Advanced Inorganic Chemistry*, 3. vydání, John Wiley & Sons., Inc., New York, **1972**, část první, 52, ISBN: 0-471-17560-9.