

UNIVERZITA PARDUBICE

Fakulta chemicko-technologická

**Příprava a charakterizace hybridních guanidínů a z nich odvozených
komplexů kovů.**

Emilie Riemlová

DIPLOMOVÁ PRÁCE

2017

UNIVERSITY OF PARDUBICE

Faculty of Chemical technology

Synthesis and characterization of hybrid guanidines and respective metal complexes

Emilie Riemlová

Diploma Thesis

2017

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

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Emilie Riemlová**
Osobní číslo: **C15578**
Studijní program: **N1407 Chemie**
Studijní obor: **Anorganická a bioanorganická chemie**
Název tématu: **Příprava a charakterizace hybridních guanidínů a z nich odvozených komplexů kovů**
Zadávací 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. Vypracovat literární rešerši na zadané téma.
2. Připravit guanidíny reakcemi aminů s karbodiimidy.
3. Připravit koordinační sloučeniny obsahující zvolené motivy ligandů a 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

V Pardubicích dne 8. února 2017

Prohlášení autora práce

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci 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.

Souhlasím s prezenčním zpřístupněním své práce v Univerzitní knihovně.

V Pardubicích dne 10.5.2017

Poděkování

Chtěla bych poděkovat prof. Ing. Aleši Růžičkovi, Ph.D. za odborné vedení v průběhu diplomové práce, za jeho čas, obětavost a trpělivost. Dále mé poděkování patří Ing. Tomáši Chlupatému, Ph.D. za jeho odborné konzultace v průběhu psaní této práce. Za spolupráci při měření vzorků bych chtěla poděkovat celému týmu na Katedře obecné a anorganické chemie.

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

Anotace:

V rámci této diplomové práce byly připraveny nesymetricky tri-substituované hybridní guanidíny nekatalyzovanými reakcemi vybraného aminu s bis[(2,6-diisopropyl)fenyl]karbodiimidem. Šest guanidínů, jeden bis-guanidín a jeden amino-guanidín bylo charakterizováno pomocí NMR spektroskopie a rentgenostrukturní analýzy.

Následně byly zvoleny dva hybridní guanidíny obsahující přídatnou donorovou skupinu (3-(*N,N*-dimethylamino)propyl- nebo 2-(2-pyridyl)ethyl-), kvůli možnosti porovnání jejich reaktivity. U těchto guanidínů byla snaha připravit monodeprotonované guanidináty(1-) a/nebo homometalické guanidináty(2-). Pro oba guanidíny byla zkoumána reaktivita s nejrůznějšími organokovovými sloučeninami nepřechodných kovů, Jednotlivé komplexy byly charakterizovány pomocí NMR spektroskopie a rentgenostrukturní analýzy (10 sloučenin). Byly připraveny celkem tři monometalické, čtyři bimetalické a dva mononukleární homoleptické komplexy odvozené od příslušných guanidínů. Podařilo se také charakterizovat jeden komplex neutrálního guanidínu s MgI_2 vzniklý v důsledku Schlenkovy rovnováhy výchozího $MeMgI$. Bylo zjištěno, že na jednotlivé produkty má velice významný vliv typ substituentu guanidínu obsahující přídatný donorový atom.

Klíčová slova: Hybridní guanidín, guanidináty(1-), guanidináty(2-), nepřechodné kovy.

Annotation:

In the terms of this diploma thesis, non-symmetrically tri-substituted hybrid guanidines were prepared by non-catalyzed reactions of selected amine with bis[(2,6-diisopropyl)phenyl]carbodiimide. Six guanidines, one bis-guanidine and one amino-guanidine were characterized by the help of NMR spectroscopy and scXRD techniques.

Further, two hybrid guanidines bearing adjacent donor group (3-(*N,N*-dimethylamino)propyl- or 2-(2-pyridyl)ethyl-) have been chosen in order of the reactivity comparison. The reactivity with different main group organometallic compounds towards monodeprotonated guanidinate(1-) and/or homometallic guanidinate(2-) was studied. Prepared complexes were characterized by NMR spectroscopy approach and in ten cases also by X-ray analysis on a single crystalline material. In total, three monometallic, four bimetallic and two mononuclear homoleptic complexes derived from respective guanidines were described. Complex of neutral guanidine with MgI_2 arisen as a result of starting $MeMgI$ Schlenk equilibrium. It was demonstrated, that the parent guanidine substituent containing an adjacent donor has very high influence of to the individual reactivity and products.

Keywords:

Hybrid guanidine, guanidinate (1-), guanidinate (2-), non-transition metals.

Obsah

Úvod	21
1 Teoretická část	23
1.1 Historie.....	23
1.2 Typy sloučenin.....	23
1.2.1 Formamidíny / Formamidináty	23
1.2.2 Amidíny / Amidináty	24
1.2.3 Guanidíny / Guanidináty	25
1.3 Y-aromaticita	26
1.4 Příprava guanidinátů a guanidínů	27
1.4.1 Příprava guanidinátu lithných.....	27
1.4.1.1 Příprava guanidinátů reakcí amidů s karbodiimidem.....	28
1.4.1.2 Příprava z guanidínů.....	28
1.4.2 Guanylace.....	29
1.4.2.1 Příprava guanidínů za katalýzy $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$	30
1.4.2.2 Příprava guanidínů za katalýzy komplexů lanthanoidů	30
1.4.2.3 Příprava guanidínů za katalýzy nano-ZnO	32
1.4.3 Další způsob přípravy guanidínů bez použití katalyzátoru	33
1.5 Způsoby koordinace guanidínů	34
1.5.1 Neutrální guanidíny	34
1.5.1.1 Guanidín neobsahující další donorové atomy	34
1.5.1.2 Guanidíny obsahující další donorové atomy	35
1.5.2 Monoanionické guanidináty (guanidináty(1-)).....	36
1.5.3 Dianionické guanidináty (guanidináty(2-)).....	37
1.5.4 Guanidinátový kationt [19]	38
1.6 Reaktivita guanidínů	38
1.6.1 Reaktivita guanidínů s s-prvky	40
1.6.2 Reaktivita guanidínu s p-prvky	43
1.7 Použití guanidínů/ guanidinátů	45
1.8 Cíle diplomové práce	47
2 Experimentální část	48

2.1	Použité chemikálie	48
2.1.1	Použitá rozpouštědla.....	48
2.1.2	Použití výchozí sloučeniny	49
2.1.3	Syntetické postupy	49
2.2	Použití experimentální metody	50
2.2.1	Bod tání.....	50
2.2.2	NMR spektroskopie	50
2.2.3	Rentgenostrukturní analýza.....	51
2.3	Příprava guanidínů.....	58
2.3.1	Obecná metoda přípravy guanidínu.....	58
2.3.2	Guanidín 1.....	58
2.3.3	Guanidín 2.....	59
2.3.4	Guanidín 3.....	60
2.3.5	Guanidín 4.....	60
2.3.6	Guanidín 5.....	61
2.3.7	Guanidín 6.....	62
2.3.8	Guanidín 7.....	62
2.3.9	Guanidín 8.....	63
2.3.10	Guanidín 9.....	63
2.3.11	Guanidín 10.....	64
2.3.12	Guanidín 11.....	64
2.3.13	Guanidín 12.....	65
2.3.14	Guanidín 13.....	65
2.3.15	Guanidín 14.....	66
2.3.16	Guanidín 15.....	66
2.4	Reaktivita guanidínů	67
2.4.1	Reakce s n-butyllithiem	67
2.4.1.1	Reakce guanidínu 13 s n-BuLi v poměru 1:1	67
2.4.1.2	Reakce guanidínu 13 s n-BuLi v poměru 1:2.....	68
2.4.1.3	Reakce guanidínu 1 s n-BuLi v poměru 1:1.....	69
2.4.1.4	Reakce guanidínu 1 s n-BuLi v poměru 1:2.....	70
2.4.2	Reakce s methylmagnesium jodidem	71
2.4.2.1	Reakce guanidínu 13 s MeMgI v poměru 1:1	71

2.4.2.2	Reakce guanidínu 13 s MeMgI v poměru 1:2	71
2.4.2.3	Reakce guanidínu 1 s MeMgI v poměru 1:1	72
2.4.2.4	Reakce guanidínu 1 s MeMgI v poměru 1:2	73
2.4.3	Reakce s methylmagnesium bromidem.....	74
2.4.3.1	Reakce guanidínu 13 s MeMgBr v poměru 1:1	74
2.4.3.2	Reakce guanidínu 13 s MeMgBr v poměru 1:2	75
2.4.3.3	Reakce guanidínu 1 s MeMgBr v poměru 1:1	75
2.4.3.4	Reakce guanidínu 1 s MeMgBr v poměru 1:2	76
2.4.4	Reakce s dibutyl hořčíkem	77
2.4.4.1	Reakce guanidínu 13 s Bu ₂ Mg v poměru 1:1	77
2.4.4.2	Reakce guanidínu 13 s Bu ₂ Mg v poměru 1:2	78
2.4.4.3	Reakce guanidínu 13 s Bu ₂ Mg v poměru 2:1	78
2.4.4.4	Reakce guanidínu 1 s Bu ₂ Mg v poměru 1:1	79
2.4.4.5	Reakce guanidínu 1 s Bu ₂ Mg v poměru 1:2	79
2.4.4.6	Reakce guanidínu 1 s Bu ₂ Mg v poměru 2:1	80
2.4.5	Reakce s trimethyl hliníkem	80
2.4.5.1	Reakce guanidínu 13 s Me ₃ Al v poměru 1:1	80
2.4.5.2	Reakce guanidínu 13 s Me ₃ Al v poměru 1:2	81
2.4.5.3	Reakce guanidínu 1 s Me ₃ Al v poměru 1:1	82
2.4.5.4	Reakce guanidínu 1 s Me ₃ Al v poměru 1:2	83
2.4.6	Reakce s ethylaluminium dichloridem	84
2.4.6.1	Reakce guanidínu 13 s EtAlCl ₂ v poměru 1:1	84
2.4.6.2	Reakce guanidínu 13 s EtAlCl ₂ v poměru 1:2	84
2.4.6.3	Reakce guanidínu 1 s EtAlCl ₂ v poměru 1:1	85
2.4.6.4	Reakce guanidínu 1 s EtAlCl ₂ v poměru 1:2	85
2.4.7	Reakce s diethylzinkem.....	86
2.4.7.1	Reakce guanidínu 13 s Et ₂ Zn v poměru 1:1	86
2.4.7.2	Reakce guanidínu 13 s Et ₂ Zn v poměru 1:2	87
2.4.7.3	Reakce guanidínu 13 s Et ₂ Zn v poměru 2:1	87
2.4.7.4	Reakce guanidínu 1 s Et ₂ Zn v poměru 1:1	88
2.4.7.5	Reakce guanidínu 1 s Et ₂ Zn v poměru 1:2	89
2.4.7.6	Reakce guanidínu 1 s Et ₂ Zn v poměru 2:1	89
2.4.8	Tvorba komplexů guanidínu s halogenidy cínatými	90

2.4.8.1	Obecný postup reakce guanidínu 1 a 13 s chloridem cínatým	90
2.4.8.1.1	Reakce guanidínu 13 s chloridem cínatým 1:1	90
2.4.8.1.2	Reakce guanidínu 13 s chloridem cínatým 1:2	90
2.4.8.2	Reakce guanidínu 13 s chloridem cínatým 1:3	90
2.4.8.3	Reakce guanidínu 1 s chloridem cínatým 1:1	90
2.4.8.4	Reakce guanidínu 1 s chloridem cínatým 1:2	91
2.4.8.5	Reakce guanidínu 1 s chloridem cínatým 1:3	91
2.4.9	Komplexace guanidínu s bromidem cínatým.....	91
2.4.9.1	Obecný postup reakce guanidínu 1 a 13 s bromidem cínatým.....	91
2.4.9.2	Reakce guanidínu 13 s bromidem cínatým 1:1	91
2.4.9.3	Reakce guanidínu 13 s bromidem cínatým 1:2	91
2.4.9.4	Reakce guanidínu 1 s bromidem cínatým 1:1	91
2.4.9.5	Reakce guanidínu 1 s bromidem cínatým 1:2	91
3	Výsledky a diskuze.....	92
3.1	Příprava guanidínů a jejich charakterizace pomocí NMR spektroskopie	92
3.2	Studium struktur guanidínu 1 – 5, 7, 9, 13 a 15 v tuhé fázi	96
3.3	Reaktivita vybraných guanidínů	105
3.3.1	Reakce s n-BuLi	106
3.3.2	Reakce s MeMgI.....	110
3.3.3	Reakce s MeMgBr	114
3.3.4	Reakce s dibutyl hořčíkem	117
3.3.5	Reakce s trimethyl hliníkem.....	120
3.3.6	Reakce s ethylaluminium dichloridem	123
3.3.7	Reakce s diethyl zinkem.....	126
3.4	Reaktivita guanidínů s halogenidy cínatými	134
4	Závěr	135
5	Použitá literatura	138

Seznam zkratek

Ar	aromatický substituent
ALD	depozice atomové vrstvy (Atomic Layer Deposition)
Bu	butyl
n-Bu	n-butyl
t-Bu	terc-butyl
Bz	benzyl
CVD	chemická depozice par (Chemical Vapor Deposition)
Cy	byklohexyl
DETA	diethylenetriamin
Dipp	bis(2,6-diisopropyl)fenyl-
EBI	η^5 -ehtylenbis(idenyl)-bis(trimethylsilyl)amid
Et	ethyl
Et ₂ O	diethyletheru
Kat	katalyzátor
LT	laboratorní teplota
Me	methyl
NMR	nukleární magnetická rezonance
Ph	fenyl
PrisoH	1,2-(2,6diisopropylfenyl)-3-isopropylguanidín
i-Pr	<i>iso</i> -propyl
Prop	3-(<i>N,N</i> -diethylamino)propyl
Py	pyridin
RTG	rentgenostrukturní analýza
scXRD	rentgenostrukturní analýza monokrystalického materiálu
T	teplota

THF	tetrahydrofuran
THF-d8	deuterovaný tetrahydrofuran
TMS	trimethylsilyl

Seznam obrázků

Obrázek 1: Obecný vzorec amidinátu.....	24
Obrázek 2: Příprava amidinátových komplexů kovů [2].....	24
Obrázek 3: Mezomerní formy guanidínu[12].....	25
Obrázek 4: π -elektrony u různých podob guanidínu	26
Obrázek 5: Příprava guanidinátu lithného z karbodiimidu.....	28
Obrázek 6: Příprava guanidinátů lithných deprotonací guanidínů	28
Obrázek 7: Hydroaminace a hydrazinace	29
Obrázek 8: Příprava guanidínů za katalýzy $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ [15].....	30
Obrázek 9: Příprava guanidínů za katalýzy komplexy odvozených od lanthanoidů [15]	31
Obrázek 10: Mechanismus přípravy guanidínu za katalýzy nano-ZnO	32
Obrázek 11: Příprava guanidínu za katalýzy nano-ZnO [15].....	33
Obrázek 12: Příprava guanidínů působením $\text{LiN}=\text{C}(\text{t-Bu})_2$	33
Obrázek 13: Monomerní a dimerní forma komplexů s Lewisovými kyselinami	35
Obrázek 14: Tvorba komplexů s $\text{M} = \text{ZnII}, \text{AlIII}$ s guanidínem ($\text{R} = \text{C}$ -substituent, $\text{X} =$ halogenid)	36
Obrázek 15: Struktura guanidinátu obsahující ve své struktuře další donorový atom	36
Obrázek 16: Ukázka struktury sloučeniny $[\text{Li}_2\{\text{C}(\text{NPh})_3\}]_2$ (převzato z literatury [18]).....	37
Obrázek 17: Struktura guanidinium sulfátu (převzato z literatury [18])	38
Obrázek 18: Delokalizace elektronů přes fragment N-C-N [3].....	39
Obrázek 19: Delokalizace elektronů přes celý centrální skelet N_3C [3].....	39
Obrázek 20: Způsob koordinace v závislosti na přítomných substituentech (převzato z literatury [20])	39
Obrázek 21: Příklady struktur guanidinátu lihtných.....	40
Obrázek 22: Reakce PrisoH s MeMgI a následná redukce draslíkem	41
Obrázek 23: Příprava homoleptických sloučenin odvozených od Mg, Ca a Zn.....	42
Obrázek 24: Reaktivita guanidínů s dimethylzinkem (struktura z literatury [24]).....	43
Obrázek 25: Ukázka guanidinátových komplexů obsahující prvek 13. skupiny (z literatury [23])	44
Obrázek 26: Příprava guanidinátů obsahujících nakoordinovaný kov z 14. skupiny.....	45
Obrázek 27: Přehled připravených guanidínů	92
Obrázek 28: Obecná struktura vznikajícího guanidínu ($\text{R} = \text{C}$ substituent).....	96
Obrázek 29: Molekulová struktura guanidínu 1. Zobrazení typu ORTEP (termální elipsoidy zobrazeny s 50% pravděpodobností a pro přehlednost jsou zanedbány vodíkové atomy).....	98
Obrázek 30: Molekulová struktura guanidínu 2. Zobrazení typu ORTEP (termální elipsoidy zobrazeny s 40% pravděpodobností a pro přehlednost jsou zanedbány vodíkové atomy).....	99
Obrázek 31: Molekulová struktura guanidínu 3. Zobrazení typu ORTEP (termální elipsoidy zobrazeny s 50% pravděpodobností a pro přehlednost jsou zanedbány vodíkové atomy).....	100
Obrázek 32: Molekulová struktura guanidínu 4. Zobrazení typu ORTEP (termální elipsoidy zobrazeny s 40% pravděpodobností a pro přehlednost jsou zanedbány vodíkové atomy).....	101

Obrázek 33: Molekulová struktura guanidínu 5. Zobrazení typu ORTEP (termální elipsoidy zobrazeny s 50% pravděpodobností a pro přehlednost jsou zanedbány vodíkové atomy).....	102
Obrázek 34: Molekulová struktura guanidínu 13. Zobrazení typu ORTEP (termální elipsoidy zobrazeny s 50% pravděpodobností a pro přehlednost jsou zanedbány vodíkové atomy).....	103
Obrázek 35: Molekulová struktura guanidínu 15 pohled A. Zobrazení typu ORTEP (termální elipsoidy zobrazeny s 40% pravděpodobností a pro přehlednost jsou zanedbány vodíkové atomy)	104
Obrázek 36: Molekulová struktura guanidínu 15 pohled B. Zobrazení typu ORTEP (termální elipsoidy zobrazeny s 40% pravděpodobností a pro přehlednost jsou zanedbány vodíkové atomy)	104
Obrázek 37: Molekulová struktura guanidínu 9. Zobrazení typu ORTEP (termální elipsoidy zobrazeny s 30% pravděpodobností a pro přehlednost jsou zanedbány vodíkové atomy).....	105
Obrázek 38: Molekulová struktura sloučeniny $G13' \cdot Li_4$. Zobrazení typu ORTEP (termální elipsoidy zobrazeny s 50% pravděpodobností a pro přehlednost jsou zanedbány vodíkové atomy)	108
Obrázek 39: Molekulová struktura sloučeniny $G1' \cdot Li_2((THF)_3)$. Zobrazení typu ORTEP (termální elipsoidy zobrazeny s 50% pravděpodobností a pro přehlednost jsou zanedbány vodíkové atomy)	110
Obrázek 40: Molekulová struktura $G1 \cdot MgI_2$. Zobrazení typu ORTEP (termální elipsoidy zobrazeny s 50% pravděpodobností a pro přehlednost jsou zanedbány vodíkové atomy).....	112
Obrázek 41: Molekulová struktura $G1' \cdot Mg_2I_2((Et_2O)_2)$. Zobrazení typu ORTEP (termální elipsoidy zobrazeny s 50% pravděpodobností a pro přehlednost jsou zanedbány vodíkové atomy)	114
Obrázek 42: Molekulová struktura $G1' \cdot Mg_2Br_2((Et_2O)_3)$. Zobrazení typu ORTEP (termální elipsoidy zobrazeny s 50% pravděpodobností a pro přehlednost jsou zanedbány vodíkové atomy)	116
Obrázek 43: Molekulová struktura $2G1 \cdot Mg$. Zobrazení typu ORTEP (termální elipsoidy zobrazeny s 40% pravděpodobností a pro přehlednost jsou zanedbány vodíkové atomy).....	120
Obrázek 44: Molekulová struktura $G13 \cdot AlMe_2$. Zobrazení typu ORTEP (termální elipsoidy zobrazeny s 50% pravděpodobností a pro přehlednost jsou zanedbány vodíkové atomy).....	122
Obrázek 45: Molekulová struktura $G13 \cdot AlCl_2$. Zobrazení typu ORTEP (termální elipsoidy zobrazeny s 50% pravděpodobností a pro přehlednost jsou zanedbány vodíkové atomy).....	124
Obrázek 46: 1H spektrum výchozího guanidínu (vybraná část NMR spektra).....	127
Obrázek 47: 1H spektrum reakce guanidínu 1 s Et_2Zn (1:1) (vybraná část NMR spektra)	127
Obrázek 48: 1H spektrum reakce guanidínu 1 s Et_2Zn (1:2) (vybraná část NMR spektra)	128
Obrázek 49: 1H spektrum reakce guanidínu 1 s Et_2Zn (2:1) (vybraná část NMR spektra)	128
Obrázek 50: ^{13}C spektrum výchozího guanidínu 1 (vybraná část NMR spektra)	129
Obrázek 51: Detail ^{13}C NMR spekter reakčních směsí guanidínu 1 s Et_2Zn v různých stechiometrických poměrech	129
Obrázek 52: Molekulová struktura sloučeniny $G1 \cdot ZnEt$. Zobrazení typu ORTEP (termální elipsoidy zobrazeny s 40% pravděpodobností a pro přehlednost jsou zanedbány vodíkové atomy)	131

Obrázek 53: Molekulová struktura $G1 \cdot ZnEt$. Zobrazení provázání jednotlivých molekul do řetězce	131
Obrázek 54: Molekulová struktura sloučeniny $2G13 \cdot Zn$. Zobrazení typu ORTEP (termální elipsoidy zobrazeny s 40% pravděpodobností a pro přehlednost jsou zanedbány vodíkové atomy)	134

Seznam tabulek

Tabulka 1: Vybrané detaily krystalografických měření pro guanidíny	53
Tabulka 2: Vybrané detaily krystalografických měření pro guanidíny	54
Tabulka 3: Vybrané detaily krystalografických měření pro sloučeniny guanidínu 1 a 13	55
Tabulka 4: Vybrané detaily krystalografických měření pro sloučeniny guanidínu 1 a 13	56
Tabulka 5: Vybrané detaily krystalografických měření pro sloučeniny guanidínu 1 a 13	57
Tabulka 6: Přehled posunů v ^1H a ^{13}C NMR spektrech a pKa pro vybrané guanidíny	94
Tabulka 7: Přehled meziatomových vzdáleností a mezivazebných úhlů pro vybrané guanidíny	96
Tabulka 8: Vybrané mezivazebné úhly a torzní úhly pro guanidín 1	97
Tabulka 9: Vybrané mezivazebné úhly a torzní úhly pro guanidín 2	98
Tabulka 10: Vybrané mezivazebné úhly a torzní úhly pro guanidín 3	99
Tabulka 11: Vybrané mezivazebné úhly a torzní úhly pro guanidín 4	100
Tabulka 12: Vybrané mezivazebné úhly a torzní úhly pro guanidín 5	101
Tabulka 13: Vybrané mezivazebné úhly a torzní úhly pro guanidín 13	102
Tabulka 14: Vybrané mezivazebné úhly a torzní úhly pro guanidín 15	103
Tabulka 15: Vybrané meziatomové vzdálenosti a mezivazebné úhly pro guanidín 9	105
Tabulka 16: Vybrané meziatomové vzdálenosti a úhly pro sloučeninu $\text{G13}' \cdot \text{Li}_4$	108
Tabulka 17: vybrané meziatomové vzdálenosti a mezivazebné úhly v sloučenině $\text{G1}' \cdot \text{Li}_2((\text{THF})_3)$	109
Tabulka 18: Vybrané meziatomové vzdálenosti a mezivazebné úhly pro sloučeninu $\text{G1} \cdot \text{MgI}_2$	112
Tabulka 19: Vybrané hodnoty meziatomových vzdáleností a mezivazebných úhlů pro sloučeninu $\text{G1}' \cdot \text{Mg}_2\text{I}_2((\text{Et}_2\text{O})_2)$	113
Tabulka 20: Vybrané hodnoty meziatomových vzdáleností a mezivazebných úhlů pro sloučeninu $\text{G1}' \cdot \text{Mg}_2\text{Br}_2((\text{Et}_2\text{O})_3)$	116
Tabulka 21: Vybrané meziatomové vzdálenosti a vazebné úhly pro sloučeninu $2\text{G} \cdot \text{Mg}$	119
Tabulka 22: Vybrané meziatomové vzdálenosti a mezivazebné úhly pro sloučeninu $\text{G13} \cdot \text{AlMe}_2$	121
Tabulka 23: Vybrané meziatomové vzdálenosti a mezivazebné úhly pro sloučeninu $\text{G13} \cdot \text{AlCl}_2$	124
Tabulka 24: Vybrané meziatomové vzdálenosti a mezivazebné úhly pro sloučeninu $\text{G1} \cdot \text{ZnEt}$	130
Tabulka 25: Vybrané meziatomové vzdálenosti a mezivazebné úhly pro sloučeninu $2\text{G13} \cdot \text{Zn}$	133

Seznam schémat

Schéma 1: Příprava guanidínu 1	58
Schéma 2: Příprava guanidínu 2	59
Schéma 3: Příprava guanidínu 3	60
Schéma 4: Příprava guanidínu 4	60
Schéma 5: Příprava guanidínu 5	61
Schéma 6: Pokus o přípravu guanidínu 6	62
Schéma 7: Pokus o přípravu guanidínu 7	62
Schéma 8: Pokus o přípravu guanidínu 8	63
Schéma 9: Příprava guanidínu 9	63
Schéma 10: Pokus o přípravu guanidínu 10	64
Schéma 11: Pokus o přípravu guanidínu 11	64
Schéma 12: Pokus o přípravu guanidínu 12	65
Schéma 13: Příprava guanidínu 13	65
Schéma 14: Pokus o přípravu guanidínu 14	66
Schéma 15: Příprava guanidínu 15	66
Schéma 16: Reakce guanidínu 13 s n-BuLi.....	67
Schéma 17: Reakce guanidínu 13 s n-BuLi za vzniku diméru	68
Schéma 18: Reakce guanidínu 1 s n-BuLi.....	69
Schéma 19: Reakce guanidínu 1 s n-BuLi.....	70
Schéma 20: Reakce guanidínu 13 s MeMgI	71
Schéma 21: Reakce guanidínu 13 s dvěma ekvivalenty MeMgI	71
Schéma 22: Reakce guanidínu 1 s MeMgI	72
Schéma 23: Reakce guanidínu 1 s jodidem hořečnatým	73
Schéma 24: Reakce guanidínu 1 s dvěma ekvivalenty MeMgI	73
Schéma 25: Reakce guanidínu 13 s MeMgBr	74
Schéma 26: Reakce guanidínu 13 s dvěma ekvivalenty MeMgBr	75
Schéma 27: Reakce guanidínu 1 s MeMgBr	75
Schéma 28: Reakce guanidínu 1 s dvěma ekvivalenty MeMgBr	76
Schéma 29: Reakce guanidínu 13 s Bu ₂ Mg.....	77
Schéma 30: Reakce guanidínu 13 s dvěma ekvivalenty Bu ₂ Mg.....	78
Schéma 31: Reakce dvou ekvivalentů guanidínu 13 s Bu ₂ Mg.....	78
Schéma 32: Reakce guanidínu 1 s Bu ₂ Mg.....	79
Schéma 33: Reakce guanidínu 1 s dvěma ekvivalenty Bu ₂ Mg.....	79
Schéma 34: Reakce dvou ekvivalentů guanidínu 1 s Bu ₂ Mg.....	80
Schéma 35: Reakce guanidínu 13 s Me ₃ Al.....	80
Schéma 36: Reakce guanidínu 13 s dvěma ekvivalenty Me ₃ Al	81
Schéma 37: Reakce guanidínu 1 s Me ₃ Al.....	82
Schéma 38: Reakce guanidínu 1 s pěti ekvivalenty Me ₃ Al	83
Schéma 39: Reakce guanidínu 13 s EtAlCl ₂	84
Schéma 40: Reakce guanidínu 13 s dvěma ekvivalenty EtAlCl ₂	84
Schéma 41: Reakce guanidínu 1 s EtAlCl ₂	85

Schéma 42: Reakce guanidínu 1 s dvěma ekvivalenty EtAlCl ₂	85
Schéma 43: Reakce guanidínu 13 s Et ₂ Zn	86
Schéma 44: Reakce guanidínu 13 s dvěma ekvivalenty Et ₂ Zn.....	87
Schéma 45: Reakce dvou ekvivalentů guanidínu 13 s Et ₂ Zn	87
Schéma 46: Reakce guanidínu 1 s Et ₂ Zn	88
Schéma 47: Reakce guanidínu 1 s dvěma ekvivalenty Et ₂ Zn.....	89
Schéma 48: Reakce dvou ekvivalentů guanidínu 1 s Et ₂ Zn	89
Schéma 49: Reaktivita guanidínu 1 s n-BuLi	106
Schéma 50: Reaktivita guanidínu 13 s n-BuLi	106
Schéma 51: Reaktivita guanidínu 1 s MeMgI.....	110
Schéma 52: Průběh reakce guanidínu 1 po Schlenkově rovnováze.....	111
Schéma 53: Reaktivita guanidínu 13 s MeMgBr	114
Schéma 54: Reaktivita guanidínu 1 s MeMgBr	115
Schéma 55: Reaktivita guanidínu 1 s Bu ₂ Mg	117
Schéma 56: Reaktivita guanidínu 13 s Bu ₂ Mg	117
Schéma 57: Reaktivita dvou ekvivalentů guanidínu 1 s Bu ₂ Mg	118
Schéma 58: Reaktivita dvou ekvivalentů guanidínu 13 s Bu ₂ Mg	118
Schéma 59: Reaktivita guanidínu 1 s Me ₃ Al	120
Schéma 60: Reaktivita guanidínu 13 s Me ₃ Al	120
Schéma 61: Reaktivita guanidínu 13 s EtAlCl ₂	123
Schéma 62: Reaktivita guanidínu 1 s EtAlCl ₂	125
Schéma 63: Reaktivita guanidínu 1 s Et ₂ Zn	126
Schéma 64: Reaktivita guanidínu 13 s Et ₂ Zn	132

Úvod

Moderní anorganická chemie včetně příbuzných oborů jako jsou chemie organokovových a koordinačních sloučenin se zabývá několika tématy, které lze rozdělit do hlavních oblastí:

- a) aktivace malých molekul pomocí sloučenin kovů hlavních skupin
- b) aktivace a redukce násobných vazeb organických molekul pomocí hydridů kovů popřípadě sloučenin kovů hlavních skupin v nízkých oxidačních stavech
- c) iniciace a ko-iniciace různých typů polymerací
- d) nelineární optika a využití koordinačních a organokovových sloučenin jako definovaných single-site prekurzorů pro další opto-elektronické využití.

Ve většině těchto oblastí se v současné době používají/studují sloučeniny nepřechodných kovů, jako levná a netoxická alternativa sloučenin kovů přechodných. K zajištění vhodných vlastností těchto sloučenin je naprosto nezbytné, aby se centrální atomy kovů v těchto sloučeninách nacházely v nižších (netradičních) oxidačních stavech, hlavně z důvodů zvýšení elektronové hustoty v jejich valenční sféře. K tomuto účelu jsou používány elektronově bohaté ligandy, které mohou donací své σ - a méně často π -elektronové hustoty stabilizovat tyto nízké oxidační stavy kovů. Dalším vhodným atributem takovýchto ligandů je jejich velká sterická náročnost, vysoká delokalizace π -elektronové hustoty, a v neposlední řadě využití chelátového efektu v případě oligodentátních ligandů. Nejčastěji využívanými ligandy jsou *N*-heterocyklické karbény, různé typy amidů, β -diketimináty, a v neposlední řadě amidináty a guanidináty. Vzhledem k záměrům této diplomové práce budou v rámci teoretické části diskutovány možnosti přípravy guanidínů, a z nich derivovaných guanidinátů kovů.[1]

Guanidináty a amidináty jsou velmi široce využívány pro přípravu organokovových sloučenin různých kovů, a to napříč celou periodickou soustavou. Mnoho výzkumných prací se v posledních několika letech zaměřuje na přípravu sloučenin obsahujících guanidinátové či amidinátové ligandy a na jejich následnou reaktivitu, a to především pro jejich relativně snadnou syntézu, komerční dostupnost výchozích látek a jejich vynikající stabilizační vlastnosti[3]. Díky přítomnosti dvou atomů dusíku a možnosti tvorby diasametale cyklů vykazují tyto ligandy mnoho koordinačních módů.

Guanidinátové a amidinátové sloučeniny s η^2 -koordinací byly také využity pro stabilizaci nízkých oxidačních stavů *s*- a *p*-prvků[2]. Guanidináty a amidináty mají schopnost chovat se jako monodentátní, tak i bidentátní ligandy. U těchto ligandů bychom mohli

formálně najít podobnost s formamidináty (jedná se o podskupinu amidinátů), od kterých se odlišují pouze substituentem navázaným na centrálním uhlíkovém atomu. V případě formamidinátů je na centrálním uhlíku navázán pouze atom vodíku.

Díky možnosti navázání různých organických substituentů na guanidinátový skelet lze velice významně ovlivnit jak elektronické, tak sterické vlastnosti těchto ligandů[4]. Kombinace těchto vlastností činí amidinátové a guanidinátové ligandy téměř stejně univerzální jako velmi používané cyklopentadienylové ligandy.

Zásluhou velké variability vlastností našly tyto sloučeniny využití v mnoha oborech jako například lékařství, farmacie, agrochemie, ale také například v oborech zabývajících se výbušninami. Ve výbušninách se uplatnily především soli odvozené od 1,2-dinitroguanidinu, které vykazují vyšší detonační tlaky a rychlosti (od 24,8 do 30,3 GPa, 7665 až $8422 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$), než které byly naměřeny pro trinitrotoluen. Dále se guanidináty uplatňují v katalýze (tetramethyl guanidín a další deriváty v zachycování a fixaci CO_2) a v různých polymeračních reakcích, ale také jako prekurzory pro chemickou depozici par CVD a v ALD.

[5]

5 Použitá literatura

- [1] Aldridge, S.; Jones, C.; *Chem. Soc. Rev.*, 2016, 45: 763. – úvodník ke speciálnímu číslu zabývajícímu se pouze danou tematikou.
- [2] Chlupatý, T.; Růžička, A.; *Coord. Chem. Rev.*, 2016, 314: 103.
- [3] Edelmann, F. T.; *Adv. Organomet. Chem.* 2008, 57: 183.
- [4] Chlupatý, T.; Olejník, R.; Růžička, A.; Synthesis, structure and reactivity of formamidinato, amidinato and guanidinato lithium complexes. *Technology, performance and safety*, Nova Science Publishers 2013, 77.
- [5] Tan, Ch. H.; Coles, M.; *Aust. J. Chem.*, 2014, 67: 963.
- [6] Sanger, A. R.; *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 1973, 9. 351.
- [7] Boere', R. T.; Oakley, R. T.; Reed, R. W. *J. Organomet. Chem.* 1987, 331, 161.
- [8] Chandra, G.; Jenkins, A. D.; Lappert, M. F.; Srivastava, R. C. *J. Chem. Soc.* 1970, 2550.
- [9] Bailey, P. J.; Pace, S.; *Coord. Chem. Rev.* 2001, 214, 91.
- [10] Baishya, A.; Peddarao, T.; Barman, M. K.; Nembenna, S.; *New J. Chem.*, 2015, 39: 7503.
- [11] Yamada, T.; Liu, X.; Englert, U.; Yamane, H.; Dronskowski, R.; *Chem. Eur. J.*, 2009, 15: 5651.
- [12] Caminiti, R.; Pieretti, A.; Bencivenni, L.; Ramondo, F.; Sanna, N.; *J. Phys. Chem.*, 1996, 100.: 10928.
- [13] Krieger. L. L.; Y-aromaticity in the Trimethylenemethane Dianion and the Guanidinium Ion: Contributions by Resonance and Inductive Effects Toward the Stability of Each Ion.: Ph.D. Thesis. Elon University; 2011.
- [14] Ong, T. G.; O'Brien, J. S.; Korobkov, I.; Richeson, D. S.; *Organometallics*, 2006, 25: 4728.
- [15] Zhou. S.; Wang, S.; Yang, G.; Li, Q.; Zhang, L.; Yao, Z.; Song, H. B.; *Organometallics*, 2007, 72, 3755.
- [16] Kantam. M. L.; Priyadarshini, S.; Joseph, P. A.; Srinivas, P.; Vinu, A.; Klabunde, K. J.; Nishina, Y.; *Tetrahedron*, 2012, 5730.

- [17] Koller, J.; Bergman, R. G.; *Organometallics*, 2010, 29: 5946.
- [18] Bailey, P. J.; Pace, S.; *Coord. Chem. Rev.*, 2001, 214: 91.
- [19] Rozas, I.; Kruger, P. E.; *J. Chem. Theory Comput*, 2005, 1: 1055.
- [20] Jones, C.; *Coord. Chem. Rev.*, 2010, 254: 1273.
- [21] Green, S. P.; Jones, C.; Stasch, A; *Science*, 2007, 318: 1754.
- [22] Barman, M. K.; Baishya, A.; *J. Organom. Chem.*, 2015, 785: 52.
- [23] Jin, G., Jones, C., Junk, P. C., Stasch, A., Woodul, W. D. ; *New J. Chem.*, 2008, 32: 835.
- [24] a) Jones, C.; Rose, R. P.; Stasch, A; *Dalton Trans.*, 2008, 21, 2871.
b) Stasch, A.; Forsyth, C. M.; Jones, C.; Junk, P. C.; *New J. Chem.*, 2008, 32: 829.
- [25] Maity, A. K.; Fortier, S.; Griego, L.; Metta-Magaña, A. J.; *Inorg. Chem.*, 2014, 53: 8155.
- [26] Grambow, C.; Weiss, S.; Youngman, R.; Antelmann, B.; Mertschenk, B.; Stengele, K. P.; Guanidine and derivatives. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 2003.
- [27] Zhang, S.; He, L. N.; *Aust. J. Chem.*, 2014, 67: 980.
- [28] Kurek, A.; Gordon, P. G.; Karle, S.; Devi, A.; Barry, S. T.; *Aust. J. Chem.*, 2014, 67: 989.
- [29] Altomare A.; Cascarone G.; Giacovazzo C.; Guagliardi A.; Burla M. C.; Polidori G.; Camalli M.; *J. Appl. Crystallogr.*; 1994, 27, 1045.
- [30] Sheldrick G. M.; SHELXL-97; A Program for Crystal Structure Refinement, University of Göttingen, Germany, 2008.
- [31] Coppens P.; Crystallographic Computing (Eds.: Ahmed F. R.; Hall S. R.; Huber C. P.), Munksgaard, Copenhagen; 1970, 255.
- [32] G.M. Sheldrick; *Acta Cryst.* A71 2015, 3-8.
- [33] Xu, L.; Wang, Y. C.; Ma, W.; Zhang, W. X.; Xi, Z.; *J. Org. Chem.*, 79, 2014; 12004.
- [34] Brazeau, A.; Hänninen, M. M.; Tuononen, H.; Jones, N.; Ragogna, P.; *J. Am. Chem. Soc.*; 2012, 134, 5398.

ÚDAJE PRO KNIHOVNICKOU DATABÁZI

Název práce	Přípava a charakterizace hybridních guanidínů a z nich odvozených komplexů kovů
Autor práce	Emilie Riemlová
Obor	Anorganická a bioanorganická chemie
Rok obhajoby	2017
Vedoucí práce	prof. Ing. Aleš Růžička, Ph.D.
Anotace	<p>V rámci této diplomové práce byly připraveny nesymetricky tri-substituované hybridní guanidíny nekatalyzovanými reakcemi vybraného aminu s bis[(2,6-diisopropyl)fenyl]karbodiimidem. Šest guanidínů, jeden bis-guanidín a jeden amino-guanidín bylo charakterizováno pomocí NMR spektroskopie a rentgenostrukturní analýzy.</p> <p>Následně byly zvoleny dva hybridní guanidíny obsahující přídavnou donorovou skupinu (3-(<i>N,N</i>-dimethylamino)propyl- nebo 2-(2-pyridyl)ethyl-), kvůli možnosti porovnání jejich reaktivity. U těchto guanidínů byla snaha připravit monodeprotonované guanidináty(1-) a/nebo homometalické guanidináty(2-). Pro oba guanidíny byla zkoumána reaktivita s nejrůznějšími organokovovými sloučeninami nepřechodných kovů, Jednotlivé komplexy byly charakterizovány pomocí NMR spektroskopie a rentgenostrukturní analýzy (10 sloučenin). Byly připraveny celkem tři monometalické, čtyři bimetalické a dva mononukleární homoleptické komplexy odvozené od příslušných guanidínů. Podařilo se také charakterizovat jeden komplex neutrálního guanidínu s MgI₂ vzniklý v důsledku Schlenkovy rovnováhy výchozího MeMgI. Bylo zjištěno, že na jednotlivé produkty má velice významný vliv typ substituentu guanidínu obsahující přídavný donorový atom.</p>
Klíčová slova	Hybridní guanidín, guanidináty(1-), guanidináty(2-), nepřechodné kovy