

UNIVERZITA PARDUBICE  
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ  
KATEDRA OBECNÉ A ANORGANICKÉ CHEMIE

Studium oxidativní adice organických molekul na organobismutné sloučeniny

Diplomová práce

2020

Autor: Bc. Adéla Pavlíčková

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

UNIVERSITY OF PARDUBICE

FACULTY OF CHEMICAL-TECHNOLOGY

DEPARTMENT OF GENERAL AND INORGANIC CHEMISTRY

Study of oxidative addition of organic molecules to organobismuth compounds

Master Thesis

2020

Author: Bc. Adéla Pavlíčková

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

## ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE (projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Bc. Adéla Pavlíčková**  
Osobní číslo: **C18566**  
Studijní program: **N1407 Chemie**  
Studijní obor: **Anorganická a bioanorganická chemie**  
Téma práce: **Studium oxidativní adice organických molekul na organobismutné sloučeniny**  
Zadávající katedra: **Katedra obecné a anorganické chemie**

### Zásady pro vypracování

- D1. Literární rešerše zaměřená na dosud popsané strukturálně charakterizované monomerní organobismutné sloučeniny a jejich chemii s důrazem na možnost jejich oxidace.
- Syntéza potřebných organobismutných sloučenin jako výchozích derivátů.
- Studium oxidativní adice sloučenin obsahující vazbu  $C(sp^3)-X$  a  $C(sp^2)-X$  na organobismutná centra.
- Charakterizace připravených sloučenin a diskuze získaných experimentálních dat s ohledem na možnosti oxidativní adice organických substrátů k bismutným sloučeninám.

Rozsah pracovní zprávy:

Rozsah grafických prací:

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná**

Seznam doporučené literatury:

Dle pokynů vedoucího práce.

Vedoucí diplomové práce:

**doc. Ing. Libor Dostál, Ph.D.**

Katedra obecné a anorganické chemie

Konzultant diplomové práce:

**Ing. Martin Hejda, Ph.D.**

Katedra obecné a anorganické chemie

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

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

L.S.

---

**prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.**  
děkan

---

**prof. Ing. Zdeněk Černošek, CSc.**  
vedoucí katedry

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 29.6.2020

Bc. Adéla Pavlíčková

## **PODĚKOVÁNÍ**

Ráda bych touto cestou poděkovala mému vedoucímu práce doc. Ing. Liboru Dostálovi Ph.D. za trpělivost, ochotu a vstřícnost při konzultacích a vypracování diplomové práce. Také bych chtěla poděkovat mé rodině, a hlavně příteli za podporu po celou dobu studia.

## ANOTACE

Tato diplomová práce je zaměřena na studium reaktivity organobismutných sloučenin, tzv. bismutinidinů, a to zejména s organickými halogenidy a trifláty. Práce se dělí do tří částí, kdy v první z nich je zpracovaná literární rešerše popisující přípravy doposud známých neutrálních monomerních sloučenin mající na centrálním atomu bismutu formální oxidační stav  $+I$ , případně lehčí analog 15. skupiny. V druhé části práce jsou podrobně popsány experimentální postupy využití při syntéze studovaných sloučenin a jejich charakterizaci. Zejména se jednalo o nukleární magnetickou rezonanci (NMR), rentgenostrukturní analýzu a hmotnostní spektrometrii. V poslední třetí část jsou diskutovány dosažené výsledky v rámci diplomové práce. Diskuze je vedena zejména s ohledem na limity oxidativní adice organických substrátů R-X (kde X = I, OTf) na dvě organobismutné sloučeniny  $[2,6-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3]\text{Bi}$  (**1**) a  $[2,6-(t\text{BuNCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3]\text{Bi}$  (**2**). Výsledné získané deriváty  $[2,6-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3]\text{Bi}(\text{R})\text{X}$  respektive  $[2,6-(t\text{BuNCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3]\text{Bi}(\text{R})\text{X}$  byly charakterizovány pomocí NMR spektroskopie, ESI-MS hmotnostní spektrometrie a v některých případech byla struktura určena na základě rentgenové difrakční analýzy monokrystalického materiálu.

## KLÍČOVÁ SLOVA

Bismut; Organobismutné sloučeniny; Oxidativní adice; N,C,N-ligandy

## ABSTRACT

This master thesis is focused on the study of the reactivity of organobismuth(I) compounds, so-called bismuthinidenes, especially with organic halides and triflates. The work is divided into three parts, the first one contains literature search describing the preparation of known neutral monomeric bismuth compounds bearing the central atom in the oxidation state + I, or their lighter analogues. The second part of the work describes experimental procedures used in the synthesis of the studied compounds and their characterization. These techniques include nuclear magnetic resonance (NMR), X-ray structural analysis and mass spectrometry. The last part discusses the results achieved in the thesis. The discussion is mainly focused on the oxidative addition of organic substrates RX (where X = I, OTf) toward two organobismuth(I) compounds [2,6-(Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>]Bi (**1**) and [2,6-(*t*BuNCH)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>]Bi (**2**). The resulting derivatives [2,6-(Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>]Bi(R)X and [2,6-(*t*BuNCH)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>]Bi(R)X, respectively, were characterized by NMR spectroscopy, ESI-MS mass spectrometry and in some cases the structure was determined by X-ray diffraction analysis of a monocrystalline material.

## KEYWORDS

Bismuth; Organobismuth compounds; Oxidative additions; N,C,N-ligands



## SEZNAM ZKRATEK

Et – ethyl

Me – methyl

*t*Bu – *terc*-butyl

Ph – phenyl

NMR – nukleární magnetická rezonance

ESI-MS – hmotnostní spektrometrie s využitím elektrosprejové ionizace

THF – tetrahydrofuran

Et<sub>2</sub>O – diethylether

B.t. – bod tání

OTf – trifluormethansulfonát (CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>)

# OBSAH

ÚVOD .....	11
1 TEORETICKÁ ČÁST .....	15
1.1 Cíle a záměry diplomové práce .....	20
2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST .....	22
2.1 Použité chemikálie .....	22
2.1.1 Použitá rozpouštědla .....	22
2.1.2 Použitá výchozí látky .....	22
2.2 Použitá technika .....	23
2.3 Experimentální techniky .....	23
2.3.1 Bod tání .....	23
2.3.2 NMR spektroskopie .....	23
2.3.3 Hmotnostní spektroskopie .....	24
2.3.4 Rentgenostrukturní analýza .....	24
2.4 Přehled připravených sloučenin .....	28
2.5 Obecná příprava roztoku [2,6-(Me <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ]Bi (1) .....	29
2.5.1 Příprava {[2,6-(Me <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ]Bi(Me)} <sup>+</sup> [I] <sup>-</sup> (1a) .....	29
2.5.2 Příprava {[2,6-(Me <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ]Bi(Me)} <sup>+</sup> [CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ] <sup>-</sup> (1b) .....	30
2.5.3 Příprava {[2,6-(Me <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ]Bi(CH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> ) <sup>+</sup> [I] <sup>-</sup> (1c) .....	30
2.5.4 Příprava {[2,6-(Me <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ]Bi(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> ) <sup>+</sup> [I] <sup>-</sup> (1d) .....	31
2.5.5 Příprava {[2,6-(Me <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ]Bi(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CF <sub>3</sub> ) <sup>+</sup> [I] <sup>-</sup> (1e) .....	32
2.5.6 Příprava {[2,6-(Me <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ]Bi(CH <sub>2</sub> Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) <sup>+</sup> [CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ] <sup>-</sup> (1f) .....	32
2.5.7 Příprava {[2,6-(Me <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ]Bi(CH <sub>2</sub> tBu)} <sup>+</sup> [I] <sup>-</sup> (1g) .....	33
2.5.8 Příprava {[2,6-(Me <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ]Bi(tBu)} <sup>+</sup> [I] <sup>-</sup> (1h) .....	34
2.6 Obecná příprava roztoku [2,6-(tBuNCH) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ]Bi (2) .....	34
2.6.1 Příprava {[2,6-(tBuNCH) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ]Bi(Me)} <sup>+</sup> [I] <sup>-</sup> (2a) .....	35

2.6.2	Příprava {[2,6-( <i>t</i> BuNCH) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ]Bi(Me)} <sup>+</sup> [CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ] <sup>-</sup> (2b) .....	36
2.6.3	Příprava {[2,6-( <i>t</i> BuNCH) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ]Bi(CH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> ) <sup>+</sup> [I] <sup>-</sup> (2c) – Metoda B .....	37
2.6.4	Příprava {[2,6-( <i>t</i> BuNCH) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ]Bi(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> ) <sup>+</sup> [I] <sup>-</sup> (2d) – Metoda B .....	37
2.6.5	Příprava {[2,6-( <i>t</i> BuNCH) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ]Bi((CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CF <sub>3</sub> ) <sup>+</sup> [I] <sup>-</sup> (2e) – Metoda A .....	38
2.6.6	Příprava {[2,6-( <i>t</i> BuNCH) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ]Bi(CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub> ) <sup>+</sup> [CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ] <sup>-</sup> (2f) .....	38
2.6.7	Příprava {[2,6-( <i>t</i> BuNCH) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ]Bi(CH <sub>2</sub> <i>t</i> Bu)} <sup>+</sup> [CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ] <sup>-</sup> (2g) – Metoda A .....	40
3	VÝSLEDKY A DISKUZE .....	41
3.1	Reaktivita sloučenin <b>1</b> a <b>2</b> .....	41
3.2	Molekulová struktura připravených sloučenin .....	44
3.3	Struktura připravených sloučenin v roztoku .....	46
4	ZÁVĚR.....	51
5	POUŽITÁ LITERATURA.....	53

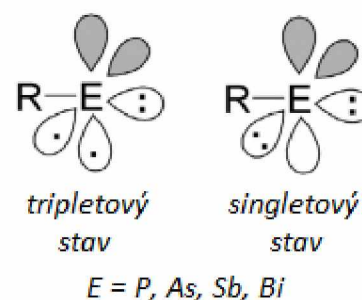
## ÚVOD

Bismut (Bi) je chemický prvek s atomovým číslem 83 patřící do 15. skupiny periodické tabulky. Řadí se mezi nepřechodné kovy, takzvané těžké kovy připomínající chemickými vlastnostmi jeho lehčí homology arsen a antimon. Jeho sulfidy a oxidy tvoří důležité komerční rudy, elementární bismut se může také vyskytovat přirozeně. Jedná se o křehký kov se stříbrně bílou barvou, pokud je čerstvě vyroben jeho povrchová oxidace mu dává duhový nádech v mnoho barvách. Bismut má jednu z nejnižších hodnot tepelné vodivosti mezi kovy. Bismut byl také dlouho považován za prvek s nejvyšší atomovou hmotností, který je stabilní. Toxicita bismutu je mnohem nižší než toxicita jeho sousedů v periodické tabulce, jako je olovo, antimon či arsen.<sup>1</sup>

Elektronová konfigurace bismutu vztažená na vzácný plyn je  $[\text{Xe}] 4f^{14}5d^{10}6s^26p^3$ . Z tohoto důvodu bismut tvoří dva základní oxidační stavy  $+III$  a  $+V$  neboli trojmocné a pětímocné sloučeniny. Pětímocné sloučeniny s elektronovou konfigurací  $[\text{Xe}] 4f^{14}5d^{10}$  dosahují jednu ze stabilních konfigurací, která se označuje jako „elektronová osmnáctka“. Trojmocné sloučeniny, kde jejich elektronová konfigurace  $[\text{Xe}] 4f^{14}5d^{10}6s^2$  dosahuje stabilní „elektronové dvacítky“, přičemž tyto trojmocné sloučeniny jsou pro běžnější.<sup>2</sup> Typickým příkladem trojmocné sloučeniny je oxid bismutitý ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ), který naproti oxidu arsenitému ( $\text{As}_2\text{O}_3$ ) nemá amfoterní charakter. Naopak pětímocné bismutičnany ( $\text{BiO}_3^-$ ), které vykazují velkou snahu se redukovat na soli bismutité, jsou pak extrémní oxidační činidla.<sup>3</sup>

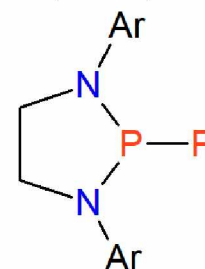
Již v roce 1988 předpokládal prof. Pyykkö<sup>4</sup> ve své práci, že pro sloučeniny bismutu by kromě konvekčních oxidačních stavů  $+III$  a  $+V$  mohl být přípustný i oxidační stav  $+I$  a to kvůli stabilizaci dvou inertních elektronových párů (tj.  $6s^2$  a  $6p^2$ ). Tyto sloučeniny jsou obvykle nazývané v anglické literatuře jako bismuthinidenes, pro naše účely jsme se rozhodli používat kromě označení organobismutné sloučeniny i ne zcela korektní název bismutinidiny. Ty patří do větší skupiny tzv. pnictinidinů (R-E) (E = P, As, Sb nebo Bi). Jsou to neutrální monomerní sloučeniny mající centrální atom 15. skupiny ve formálním oxidačním stavu  $+I$ . Představují poměrně atraktivní třídu sloučenin, které jsou velmi reaktivní, a to právě díky přítomnosti dvou volných elektronových párů. Mohou tedy vystupovat jako poměrně silná redukční činidla a vykazovat zajímavou reaktivitu směrem k různým organickým substrátům. To poskytuje atraktivní možnost integrovat atom 15. skupiny do složitějších organických molekul. Vzhledem

k přítomnosti volných elektronových párů mohou fungovat i jako ligandy pro přechodné kovy. Ovšem i přesto, že centrální atomy formálně nesou dva oddělené elektronové páry vykazují také významný Lewisův kyselý charakter, protože jejich elektronový oktet je neúplný a obsahují prázdný orbital typu p (pro fosfor je tripletový stav považován za základní, ale u těžších analogů je jednoznačně upřednostňován singletový stav<sup>5</sup> (**Obr. 1**). Všechny tyto skutečnosti předurčují jejich vysokou reaktivitu a není divu, že pokusy o jejich izolaci byly po dlouhou dobu neúspěšné.



**Obrázek 1:** obecná struktura pnictinidínů tripletového a singletového stavu

Pozoruhodnou výjimkou je klíčový úspěch prof. Bertranda a kolektivu<sup>6</sup>, kterým se poměrně nedávno podařilo popsat monomerní stabilní singletový fosfinidin (**Obr. 2**). Pro jeho stabilizaci je třeba centrální atom fosforu chránit extrémně objemnými arylovými skupinami. Fosfinidiny, jak bylo zmíněno výše, jsou sloučeniny obsahující monokoordinovaný atom fosforu a obdobně jako u analogu uhlíku a dusíku (karbeny a nitreny) mohou být elektrony ve dvou různých orbitalech s paralelními rotacemi (tripletový stav) nebo spárované ve stejném orbitalu (singletový stav). V tripletovém stavu jsou považovány za diradikály a jsou vysoce nestabilní. V singletovém stavu fosfinidiny nebyly po dlouhou dobu spektroskopicky charakterizovány naproti tomu singletové karbeny a nitreny jsou běžně připravovány a charakterizovány.

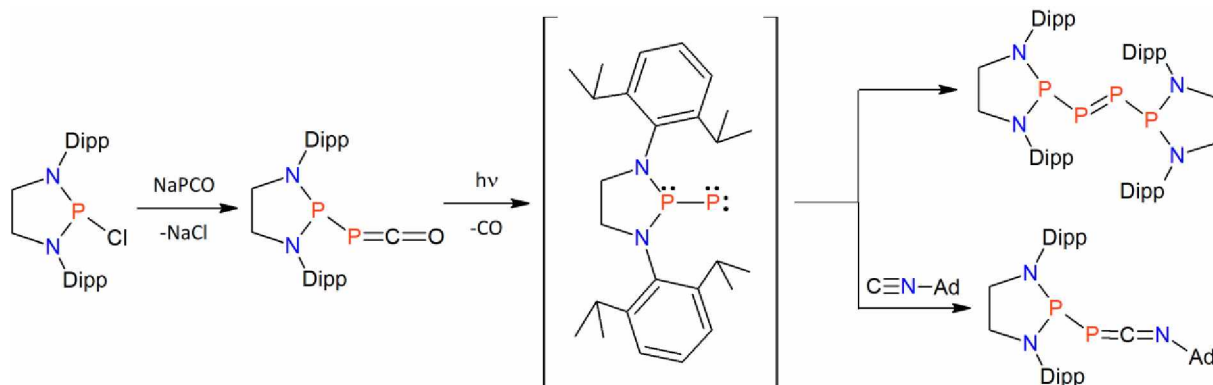


**Obrázek 2:** fosfinidin

Teoretické studie<sup>7</sup> prokázaly, že substituenty typu  $\pi$ -donor (např.  $H_2N-$ ,  $H_2P-$  a  $HS-$ ) by pravděpodobně stabilizovaly singletový stav, obdobně jako u karbenů a nitrenů. Právě tohoto přístupu využila skupina prof. Bertranda, který pro stabilizaci singletového fosfinidinu použil substituent se silnými  $\pi$ -donorovými vlastnostmi (**Schéma 1**).

Z důvodu citlivosti vazby fosfor-fosfor na kyselé a redukční podmínky byl zvolen pro fotolytický způsob přípravy. Metastabilní karbeny a nitreny se obvykle generují z odpovídajících diazo-derivátů a azidů, existují také příklady použití ketenů a isokyanátů jako prekurzorů. Analogicky byl připraven fosfaketen reakcí chlorodiazofosfolidinu, nesoucího *Dipp* skupiny na dusíku s aniontem 2-fosfoethynolátu. Ten byl ozařován rtuťovou UV lampou (200-400 nm) po dobu 3 hodin při pokojové teplotě (**Schéma 1**).<sup>6</sup> Po zpracování reakční směsi byly získány fialové krystalky, které byly izolovány a charakterizovány pomocí NMR spekter, která

prokázala přítomnost 4 jader fosforu v jedné sloučenině. Rentgenová difrakční analýza dále potvrdila dimerní strukturu s vazbou P=P. Tento výsledek naznačil, že skupiny *Dipp* nejsou dostatečně objemné, aby mohly kineticky chránit fosfinidin před dimerizací.

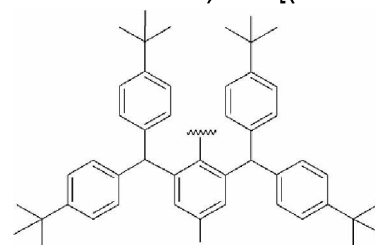


**Schéma 1**

Důkaz o přechodné tvorbě monomerního fosfinidinu poskytl reakce, kdy sloučenina byla ozářena v přítomnosti isokyanidů a bylo možné izolovat očekávaný adukt fosfinidinu s isokyanidem.

Na základě těchto výsledků a za účelem další kinetické ochrany fosfinidinu, byl připraven chlorodiazafosfolidin a následně z něj fosfaketen nesoucí substituent 2,6-bis[(4-*tert*-butylfenyl)methyl]-4-methylfenyl ( $Ar^*$ , **Obr. 3** a **Schéma 2**).

Za stejných experimentálních podmínek jako u předchozí reakce byl připraven již požadovaný fosfinidin ve formě žlutooranžové pevné látky. Tato sloučenina je v pevném stavu velmi tepelně odolná (b.t. 298 °C) a lze ji uchovávat týdny při pokojové teplotě, aniž by byl patrný její rozklad. Jedná se ovšem o látku s extrémní citlivostí na vzduch a vlhkost, ale také o látku velmi rozpustnou ve všech obvyklých rozpouštědlech. Tyto vlastnosti zabránily přípravě vhodných krystalů pro rentgenovou difrakční analýzu.<sup>6</sup>



**Obrázek 3:  $Ar^*$**

Je tedy jasné, že úspěšná izolace jakéhokoli pniktinidinu vyžaduje dobrý uvážlivý výběr podpůrných ligandů. Vzhledem k zaměření diplomové práce jsou následující kapitoly teoretické části věnovány převážně chemii bismutu a bismutinidinu.

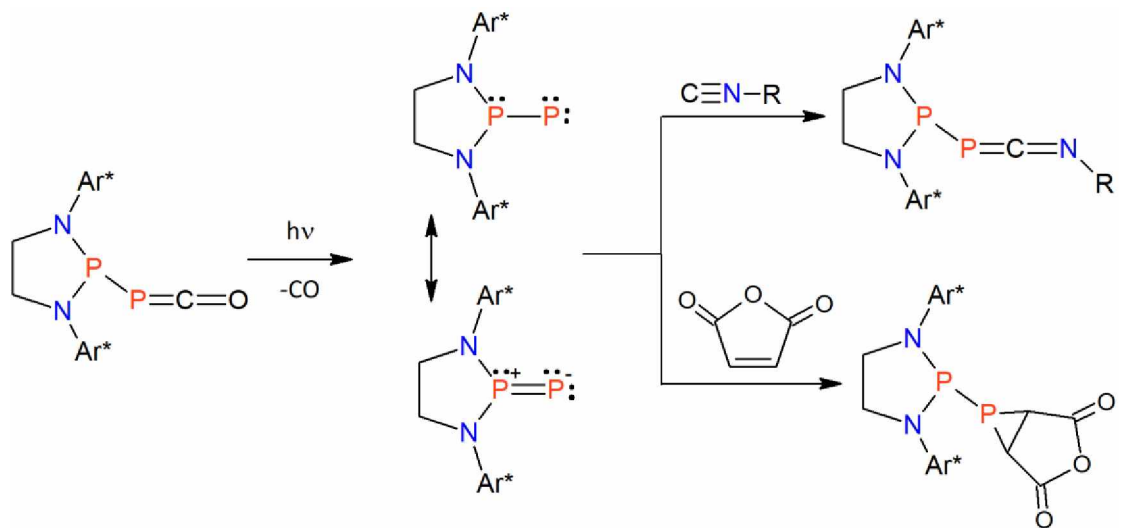


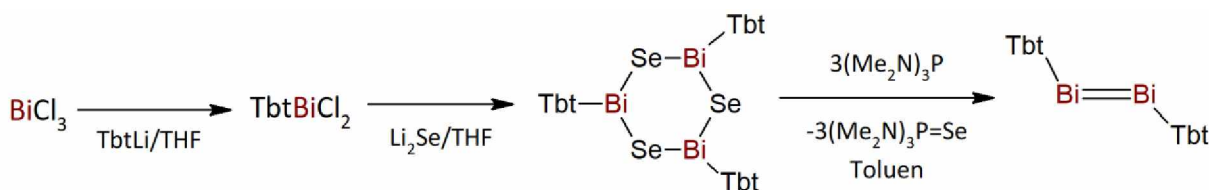
Schéma 2

# 1 TEORETICKÁ ČÁST

Mezi hlavní způsoby, jak stabilizovat formálně organobismutné sloučeniny patří jejich kinetická stabilizace pomocí stericky náročných ligandů a (nebo) termodynamická stabilizace prostřednictvím koordinace centrálních atomů Lewisovými bázemi nebo kyselinami.

Bylo prokázáno, že využití běžně používaných stericky velmi náročných ligandů pro kinetickou stabilizaci nevede ke vzniku monomerních bismutinidinů a vznikají sloučeniny obsahující násobnou vazbu mezi dvěma atomy Bi (tj.  $\text{RBi}=\text{BiR}$ ), které se tak formálně nacházejí v oxidačním stavu  $+1$ .<sup>8</sup> Syntéza sloučenin obsahující dvojnou vazbu mezi těžšími prvky vzbudila široký zájem kvůli jejich neobvyklé struktuře a vlastnostem ve srovnání se sloučeninami obsahujícími prvky druhé řady jako jsou olefiny ( $\text{R}_2\text{C}=\text{CR}_2$ ), azosloučeniny ( $\text{RN}=\text{NR}$ ) a ketony ( $\text{R}_2\text{C}=\text{O}$ ). V dnešní době byl již syntetizován poměrně vysoký počet stabilních sloučenin s dvojnou vazbou těžších prvků 14. a 15. skupiny mezi nimi i ty obsahující vazbu  $\text{Bi}=\text{Bi}$  např.  $\text{TbtBi}=\text{BiTbt}$ , která je stabilní právě díky sterické ochraně pomocí 2,4,6-tris[bis(trimethylsilyl)methyl]fenylu (označován jako Tbt, **Obr. 4A**). Syntézní procedura vychází z chloridu bismutitého, který podléhá nukleofilní substituci s  $\text{TbtLi}$ , což poskytuje odpovídající  $\text{TbtBiCl}_2$ . Poté následuje reakce s  $\text{Li}_2\text{Se}$  v THF, kdy byl izolován odpovídající selenid bismutitý jako stabilní krystalická sloučenina. Ten byl následně převeden na  $\text{TbtBi}=\text{BiTbt}$  deselenací (**Schéma 3**).

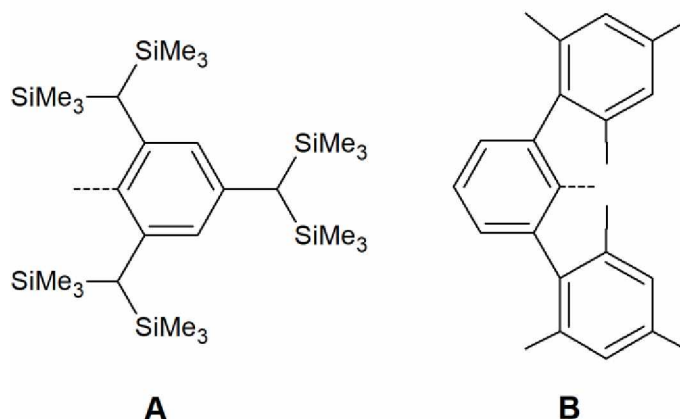
Fialové krystaly byly charakterizovány pomocí rentgenové difrakční analýzy a jak vyplývá z prostorového modelu krystalické struktury stericky náročné skupiny Tbt efektivně obklopují reaktivní skupinu  $\text{Bi}=\text{Bi}$  a tím potlačují jeho další oligomerizaci.



**Schéma 3**



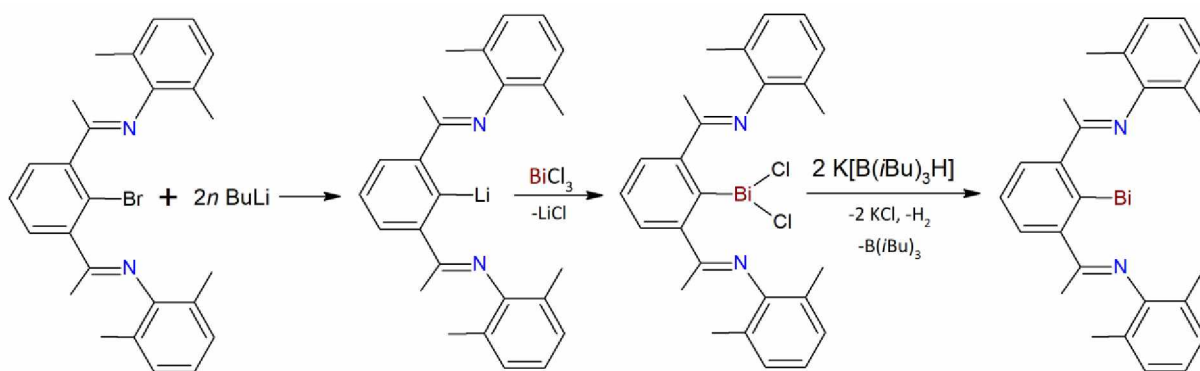
Obdobně jak je popsáno pro ligandy typu Tbt i využití tzv. terfenylových ligandů<sup>9</sup> (**Obr. 4B**) umožňuje izolaci stabilních sloučenin typu RE=ER (E= Sb, Bi).



**Obrázek 4:** A – Tbt, B – Terfenylový ligand

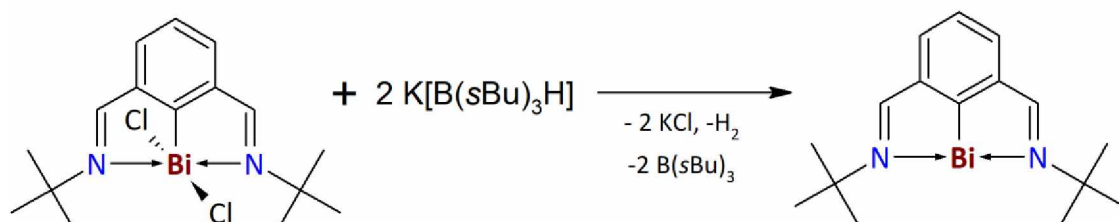
I když byla příprava sloučeniny s násobnou vazbou mezi atomy bismutu přelomová, je patrné, že monomerní bismutinidiny nelze zatím stabilizovat pomocí stericky náročných ligandů. Všechny známé a strukturně charakterizované příklady monomerních bismutinidinů RBi jsou tedy stabilizovány pomocí koordinace k externí bázi, která kompenzuje jejich vrozený nedostatek elektronů (viz výše nemají kompletní oktet).

Stabilizace monomerního bismutinidinu RBi byla prvně úspěšná až v roce 2010,<sup>10</sup> v této sloučenině již nemá atom bismutu další intermolekulární interakce kov-kov. Jako vůbec první byly stabilizovány monomerní organobismutné sloučeniny pomocí ligandů tzv. N,C,N pincerového typu, které kombinují termodynamický a kinetický vliv. Jsou dostatečně rigidní a stericky náročné, což vedlo ke stabilizaci monomerní sloučeniny RBi. Syntéza probíhala ve dvou krocích (**Schéma 4**). Východí chlorid RBiCl<sub>2</sub> byl připraven standardní metathesí lithné sloučeniny RLi s BiCl<sub>3</sub> v Et<sub>2</sub>O a byl izolován ve formě světle žlutého prášku. Klíčový krok pro úspěšnou lithiaci ligandu je použití dvou ekvivalentů *n*BuLi (v Et<sub>2</sub>O při -60 °C). K izolovanému bismutitému chloridu byly přidány dva ekvivalenty K[B(*s*Bu)<sub>3</sub>H] v THF (**Schéma 4**). Reakční směs po přidání K[B(*s*Bu)<sub>3</sub>H] změnila barvu na tmavě modrou a byl viditelný vývoj plynu, což potvrdilo tvorbu plynného vodíku. Molekulová struktura byla jednoznačně stanovena rentgenovou difrakční analýzou a potvrdila monomerní strukturu, bez vazeb bismut-bismut.



**Schéma 4**

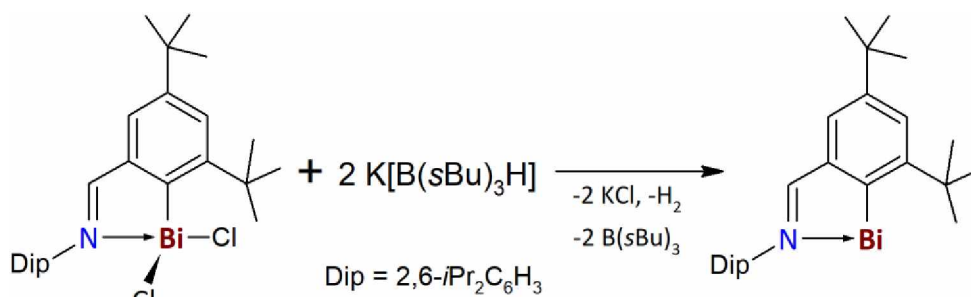
Dostatečně účinná termodynamická stabilizace vyvolaná intramolekulárními interakcemi  $N \rightarrow Bi$  umožňuje tvorbu monomerního bismutinidinu. Obdobné bismutné sloučeniny byly později připraveny i s N,C,N pincerovými ligandy založenými na aldiminovém skeletu.<sup>11</sup> Bismut jako centrální atom je silně koordinován N,C,N pincerovým ligandem. Výchozí N,C,N-chelatovaný chlorid  $[2,6-(tBuNCH)_2C_6H_3]BiCl_2$  je snadno redukovatelný pomocí  $K[B(sBu)_3H]$  za vzniku tmavě zeleného roztoku (**Schéma 5**). Z hexanu byly izolovány tmavě zelené krystaly monomerní bismutné sloučeniny  $[2,6-(tBuNCH)_2C_6H_3]Bi$ . Nejdůležitějším rysem sloučeniny je absence jakéhokoliv intermolekulárního kontaktu zahrnující centrální atom bismutu a tím opět dokazuje monomerní povahu s třemi koordinovanými atomy bismutu.



**Schéma 5**

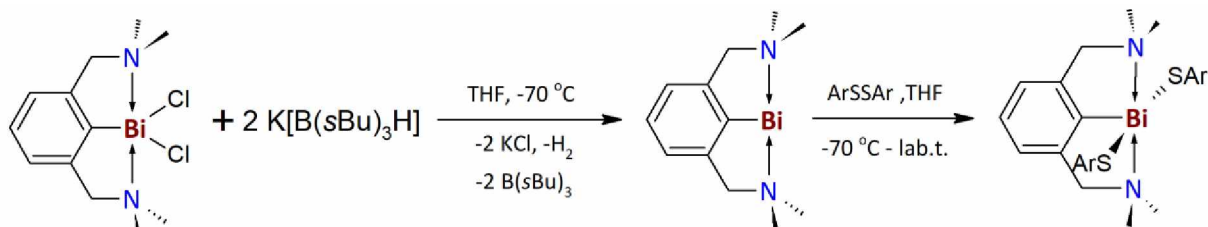
Byla připravena i N,C-chelatovaná sloučenina bismutitá  $[2-(2',6'-iPr_2C_6H_3NCH)-4,6-(tBu)_2C_6H_2]BiCl_2$  jako béžová krystalická látka.<sup>12</sup> Zajímavou vlastností této sloučeniny je, že atomy chloru jsou navzájem umístěny v *trans* poloze, což je odlišuje od příbuzných N,C-chelatovaných sloučenin bismutu, které primárně mají vzájemnou *cis* polohu atomů chloru. Toto zjištění je připisováno přítomnosti objemné skupiny *tBu* v *ortho* poloze atomu bismutu. Analogicky jako v předchozí reakci byl k redukcí  $[2-(2',6'-iPr_2C_6H_3NCH)-4,6-(tBu)_2C_6H_2]BiCl_2$  použit  $K[B(sBu)_3H]$ . Po krystalizaci z pentanu byla následně izolována sloučenina  $[2-(2',6'-iPr_2C_6H_3NCH)-4,6-(tBu)_2C_6H_2]Bi$  ve formě tmavě fialových krystalů (**Schéma 6**). Sloučenina byla charakterizována pomocí NMR spektroskopie. V  $^1H$  NMR spektru byla pozorována jedna sada ostrých signálů, které odpovídají struktuře sloučeniny a jsou v souladu s přítomností

významné intramolekulární interakce N→Bi. Sloučenina je monomerní a postrádá jakýkoliv významný intermolekulární kontakt, ale v tomto případě oproti předchozí sloučenině je atom bismutu dvou koordinován. Je zajímavé, že pokus o stabilizaci sloučeniny bismutné pomocí N,C-chelatujícího ligandu [2-(2',6'-iPr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>NCH)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>], který nemá tBu skupinu v poloze *ortho*, byl neúspěšný. Neboť tato sloučenina je poměrně nestabilní při laboratorní teplotě. Toto zjištění naznačuje, že skupiny tBu hrají důležitou roli při ochraně atomu bismutu a stabilizaci monomerního bismutidinu.



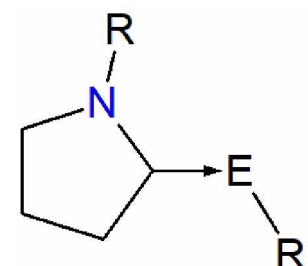
**Schéma 4**

Struktura pincerového ligandu zásadním způsobem ovlivňuje stabilitu vznikajícího bismutinidinu. Při použití N,C,N pincerové ligandu obsahujícího aminové místo aldiminových donorových funkcí, je organobismutná sloučenina za laboratorních podmínek nestabilní a dochází k jejímu rozkladu již při nízkých teplotách. Její přítomnost byla potvrzena pomocí zachycení s molekulami ArS-SAr (**Schéma 7**).<sup>13</sup>



**Schéma 5**

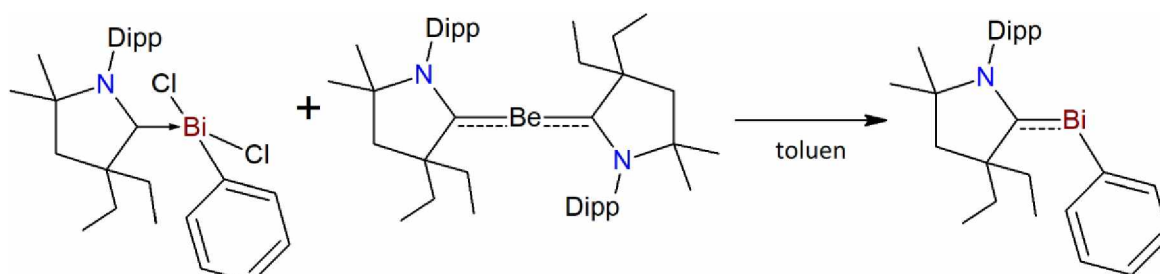
Karbenem stabilizované pniktinidiny představují bohatou třídu sloučenin, které mají vázaný karben na elektronově bohatém prvku 15. skupiny.<sup>14</sup> Zájem o tyto sloučeniny v posledních letech vzrostl díky aplikaci v chemických syntézách a katalýze.<sup>15</sup> Jejich specifická struktura je však závislá na typu karbenu, prvku 15. skupiny (E) a na něm navázaném substituentu (R') (**Obrázek 5**). Jako nejznámější jsou z této skupiny fosfinidiny, tyto sloučeniny byly dokonce použity při homogenní katalýze.<sup>14</sup> Byly objeveny i těžší pniktinidiny odvozené



**Obrázek 5:** karben-pniktinidinová struktura

od antimonu a arsenu, ovšem až donedávna byla snaha rozšířit tuto skupinu i o bismutinidiny marná.

Teprve v roce 2019 se podařilo stabilizovat jednoduchou monomerní organobismutnou sloučeninu pomocí koordinace karbenovým ligandem.<sup>16</sup> Tato sloučenina nebyla stabilizována pomocí NHC ligandů, ale pomocí cyklických(alkyl)(amino)karbenů (dále označovány jako CAAC), které mají silnější  $\sigma$ -donorové a  $\pi$ -akceptorové vlastnosti. Již dříve byla syntetizována řada komplexů bismutitých za pomoci NHC a CAAC s  $\text{PhBiCl}_2$ . Sloučeniny s CAAC ligandem byly odolnější na rozklad ve srovnání s analogickými NHC komplexy.  $(\text{CAAC})\text{Bi}(\text{Ph})\text{Cl}_2$  komplexy tak představovaly první příklady sloučenin s koordinací CAAC na bismut. Jejich redukce ovšem nebyla triviální. Pro přípravu bismutinidinu  $(\text{CAAC})\text{Bi-Ph}$  byla využita doposud neznámá metoda využívající komplex beryllia jako redukčního činidla a činidla pro přenos ligandu. Syntéza probíhá v následujících krocích. Žlutá suspenze  $(\text{Et}^2\text{CAAC})\text{Bi}(\text{Ph})\text{Cl}_2$  byla přidána do fialového roztoku  $\text{Be}(\text{Et}^2\text{CAAC})_2$  v toluenu při 37 °C. Reakční směs je udržována po dobu 30 minut při teplotě 37 °C za vzniku tmavě červeného roztoku obsahující též kovový bismut (**Schéma 8**). Po zpracování směsi byl izolován první bismutinidin ve formě červených monokrystalů s nižším výtěžkem, který je způsoben jeho extrémní reaktivitou. Jeho struktura byla potvrzena pomocí rentgenové difrakční analýzy.



**Schéma 8**

Nejčerstvějším přírůstkem do rodiny monomerních bismutinidinů je zajímavá sloučenina stabilizovaná pomocí N,N,N-chelatujícím ligandem,<sup>17</sup> který je elektronově bohatý a umožňuje výrazné sterické bránění. Bylo zjištěno, že tento triamidický ligand reaguje s  $\text{Bi}(\text{III})$  prekurzory za vzniku komplexu bismutu, jehož koordinační okolí má T-tvar. Syntéza byla provedena přidáním  $\text{Bi}(\text{NMe}_2)_3$  k roztoku ligandu, což vedlo ke vzniku sloučenině I. Po rekrystalizaci sloučeniny I byly odstraněny vázané aminy v dynamickém vakuu ( $10^{-3}$  mbar) za vzniku sloučeniny II. Tento komplex může být alternativně připraven ve dvou krocích lithiací ligandu a následnou reakcí s chloridem bismutitým (**Schéma 9**). Sloučenina II je stabilní krystalická látka v inertní atmosféře po dobu nejméně dvou měsíců. Sloučenina byla

kompletně charakterizována a získaná experimentální data naznačují zajímavou elektronovou strukturu. Na tuto sloučeninu lze totiž nahlížet i jako na organobismutnou což odpovídá rezonanční formě III (Schéma 9).

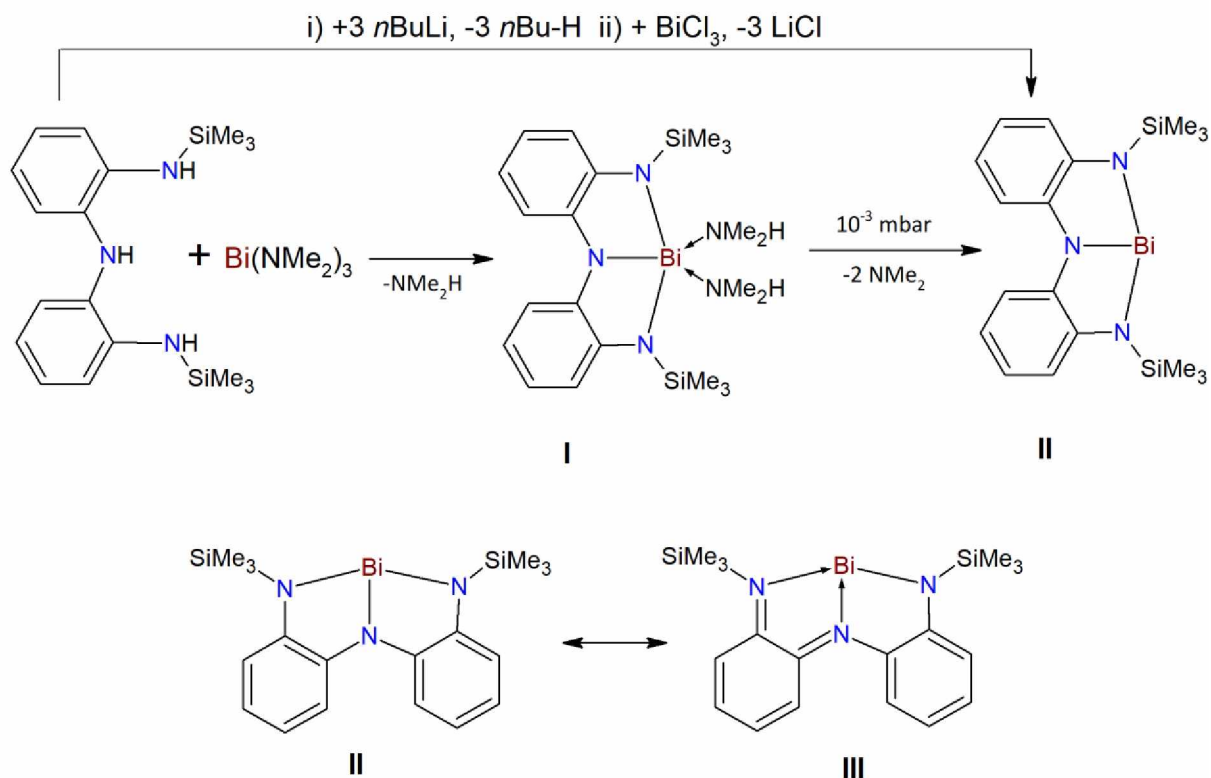


Schéma 9

## 1.1 Cíle a záměry diplomové práce

Na základě uvedené literární rešerše je jasné, že chemie monomerních organobismutných sloučenin tzv. bismutinidinů není příliš bohatá a byly dosud popsány spíše jednotlivé příklady. Tento fakt se odráží i ve studiu jejich reaktivity, která nebyla dosud prakticky studována. Jelikož tyto sloučeniny obsahují centrální atom v oxidačním stavu  $+I$ , lze očekávat, že budou vykazovat zajímavé redoxní vlastnosti. S ohledem na tento fakt byly formulovány cíle a záměry této diplomové práce. Hlavním cílem je prostudovat možnost oxidativní adice substrátů obsahující vazbu uhlík-polární skupina právě na atom bismutu v oxidačním stavu  $+I$ . Dílčí vytyčené cíle byly následující:

1. Syntéza potřebných organobismutitých a organobismutných sloučenin obsahující N,C,N pincerové ligandy jako výchozích derivátů v potřebném množství a čistotě.

2. Studium oxidativní adice sloučenin obsahující vazbu  $C(sp^3)-X$  případně  $C(sp^2)-X$  ( $X = I$  nebo  $CF_3SO_3$ ) na organobismutná centra ve výše uvedených pincerových komplexech.
3. Charakterizace připravených sloučenin zejména pomocí NMR spektroskopie, hmotnostní spektrometrie a v případě monokrystalického materiálu i pomocí rentgenové difrakční analýzy.
4. Diskuze získaných experimentálních dat s ohledem na popis proveditelnosti a limitů oxidativní adice organických substrátů k bismutným sloučeninám.

## 2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

### 2.1 Použité chemikálie

#### 2.1.1 Použité rozpouštědla

Pro následující syntézy byly jako rozpouštědla použita tetrahydrofuran (THF), hexan, toluen, diethylether (Et<sub>2</sub>O), benzen, které byly sušeny pomocí zařízení PureSolv MD 7 od firmy Innovative Technology a skladovány v zásobnicích opatřených teflonovými kohouty. Pro NMR analýzu byly použity tyto rozpouštědla: deuterovaný chloroform (CDCl<sub>3</sub>), deuterovaný acetonitril (CD<sub>3</sub>CN) případně deuterovaný benzen (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>). Deuterovaná rozpouštědla byla sušena standardními procesy a skladována nad molekulovými sítý. Pro operace prováděné na vzduchu byly použity rozpouštědla v kvalitě p.a. bez dalších úprav.

#### 2.1.2 Použité výchozí látky

[2,6-(Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>]BiCl<sub>2</sub> – sloučenina připravena dle literatury 18

[2,6-(*t*BuNCH)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>]BiCl<sub>2</sub>; [2,6-(*t*BuNCH)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>]Bi – sloučeniny připraveny dle literatury 19

MeI – Sigma Aldrich, 99%

MeSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub> – Sigma Aldrich, ≥98%

*t*BuI – Sigma Aldrich, 95%

*t*BuCH<sub>2</sub>I – Sigma Aldrich, 98%

Me<sub>3</sub>SiCH<sub>2</sub>I – Sigma Aldrich, ≥99%

CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>I – Sigma Aldrich, 99%

CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>I – Sigma Aldrich, 97%

CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>I – Sigma Aldrich, ≥99%

PhOTf – Sigma Aldrich, 98%

PhI – Sigma Aldrich, 98%

## 2.2 Použitá technika

Všechny reakce uvedené níže byly provedeny, za použití klasické Schlenkovy techniky s využitím sept a kanyl pod inertní atmosférou argonu. Produkty získané pomocí následujících postupu jsou nutné skladovat v inertní atmosféře, kde nedochází k jejich následnému rozkladu.

## 2.3 Experimentální techniky

### 2.3.1 Bod tání

U všech připravených sloučenin byl proměřen bod tání. Bod tání byl měřen ve skleněné kapiláře na bodotávku Stuart SMP3 (Bibby Sterilin Ltd.).

### 2.3.2 NMR spektroskopie

Na přístrojích Bruker Ultrashield 400MHz a Bruker Ascend 500MHz byla proměřena všechna roztoková  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  a  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  NMR spektra. Měření probíhalo za laboratorní teploty (298 K) se standardní širokopásmovou laditelnou sondou v uzavíratelných kyvetách pod atmosférou argonu (5 mm). Kalibrace chemického posunu  $^1\text{H}$  a  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR spektra byly provedeny na residuální signál  $\text{CDCl}_3$  ( $\delta(^1\text{H}) = 7,27$  ppm a  $\delta(^{13}\text{C}) = 77,23$  ppm) nebo  $\text{CD}_3\text{CN}$  ( $\delta(^1\text{H}) = 1,39$  ppm a  $\delta(^{13}\text{C}) = 1,39$  a  $118,2$  ppm). Chemické posuny v  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  NMR spektrech byly vztaženy k vnějšímu čistému  $\text{CFCl}_3$  ( $\delta(^{19}\text{F}) = 0,0$  ppm). Úplné přiřazení signálů přítomných v NMR spektrech se podařilo u všech studovaných sloučenin pomocí různých technik, např.  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  APT,  $^1\text{H} - ^1\text{H}$  COSY,  $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$  HSQC a  $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$  HMBC.

Následujícími zkratkami jsou v této práci označeny tvary signálů v NMR spektrech: s = singlet, d = dublet, t = triplet, q = kvartet a m = multiplet. Rozšířené signály jsou označeny roz.



### 2.3.3 Hmotnostní spektroskopie

Pro měření hmotnostních spekter byl použit hmotnostní spektrometr s hybridním QqTOF analyzátozem (microTOF-Q, Bruker Daltonics, Německo), při snímání kladných a záporných iontů v rozsahu  $m/z$  50 – 1600 bylo využito elektrosprejové ionizace. Pro jednotlivá měření byla hmotnostní stupnice přístroje kalibrována externě pomocí klastrů mravenčanu sodného. Následovně byly nastaveny jednotlivé parametry zdroje: teplota sušícího plynu byla nastavena na 180 °C, napětí na kapiláře 3 kV, průtok a tlak dusíku 4 l/min a 0,4 bar. Všechny měřené látky byly rozpuštěny v acetonitrilu a pomocí infuzní pumpy KDS 100 (KD Scientific, Holliston, MA, USA) přivedeny průtokem 5  $\mu$ l/min do hmotnostního spektrometru. Elementární složení jednotlivých iontů bylo potvrzeno na základě porovnání experimentálně naměřené hmotnosti s teoretickou hodnotou s hmotnostní chybou menší než 3 ppm. Ar v označení jednotlivých iontů označuje vždy daný pincerový ligand, tzn. 2,6-(Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> pro sloučeniny **1a – h** a 2,6-(*t*BuNCH)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> **2a – g**.

### 2.3.4 Rentgenostrukturní analýza

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

Difrakční záznamy byly integrovány a škálovány pomocí programového balíku Bruker SAINT. Korekce na absorpci byly provedeny použitím metod Multi-Scan (SADABS). Fázový problém a struktura byla vyřešena a dopřesněna pomocí programů XT-version 2014/5 a SHELXL-2014/7 implementovaných v systému APEX3 v2016.5-0 (Bruker AXS). Veškeré detaily měření jsou uvedeny v **Tabulkách 1-3**.

**Tabulka 1:** Vybraná krystalografická data pro studované sloučeniny

Parametr	1a	1b	1c
Sumární vzorec	C <sub>13</sub> H <sub>22</sub> BiIn <sub>2</sub>	C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> BiF <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S	2(C <sub>14</sub> H <sub>21</sub> BiF <sub>3</sub> N <sub>2</sub> )I <sub>2</sub> 1.5(C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N)
Krystalový systém	orthorhombický	monoklinický	triklinický
Prostorová grupa	<i>Pbca</i>	<i>C2/c</i>	<i>P-1</i>
a [Å]	11.9179(3)	20.4831(4)	10.5569(8)
b [Å]	13.2973(5)	9.6035(3)	11.9145(8)
c [Å]	20.3677(7)	19.3496(7)	16.7549(12)
α [°]	90	90	75.628(3)
β [°]	90	103.9250(10)	87.046(4)
γ [°]	90	90	86.095(4)
Počet vzorcových jednotek v mřížce, Z	8	8	2
Objem el. buňky [Å <sup>3</sup> ]	3227.79(18)	3694.4(2)	2035.9(3)
μ [mm <sup>-1</sup> ]	12.822	9.701	10.203
Vypočtená hustota [g.cm <sup>-3</sup> ]	2.232	2.029	2.091
Velikost krystalu [mm]	0,53x0,53x0,25	0,27x0,26x0,17	0,59x0,35x0,11
Tvar krystalu	kvádr	kvádr	kvádr
Barva krystalu	bezbarvý	bezbarvý	žlutá
F (000)	2000	2160	1194
Θ <sub>min</sub> – Θ <sub>max</sub> [°]	1-27,5	1-27,5	2,24-30,07
Teplota měření [K]	150(1)	150(2)	150(2)
Počet reflexí	32045	47265	61645
- nezávislých (R <sub>int</sub> ) <sup>a)</sup>	5029 (0,106)	4254 (0,040)	9461 (0,081)
- pozorovaných	3423	3726	6422
Počet upřesňovaných	112	222	415
S <sup>b)</sup>	1,051	1,103	1,029
R <sup>c)/wR<sup>c)</sup></sup>	0,063/0,126	0,029/0,059	0,070/0,176
max/min Δρ [e Å <sup>-3</sup> ]	4,815/-6,026	1,952/-1,537	9,035/-3,568

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

**Tabulka 2:** Vybraná krystalografická data pro studované sloučeniny

Parametr	1g	1h	2c
Sumární vzorec	C <sub>17</sub> H <sub>30</sub> BiIn <sub>2</sub>	C <sub>16</sub> H <sub>28</sub> BiIn <sub>2</sub>	C <sub>18</sub> H <sub>25</sub> BiF <sub>3</sub> In <sub>2</sub>
Krystalový systém	orthorhombický	monoklinický	monoklinický
Prostorová grupa	<i>Pccn</i>	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>
a [Å]	16.9500(4)	13.4106(6)	8.5041(6)
b [Å]	25.1810(7)	9.8275(5)	24.5334(17)
c [Å]	9.4023(3)	14.9631(8)	10.3325(7)
α [°]	90	90	90
β [°]	90	107.896(2)	95.472(2)
γ [°]	90	90	90
Počet vzorcových jednotek v mřížce, Z	8	4	4
Objem el. buňky [Å <sup>3</sup> ]	4013.07(19)	1876.61(16)	2145.9(3)
μ [mm <sup>-1</sup> ]	10.323	11.035	9.683
Vypočtená hustota [g.cm <sup>-3</sup> ]	1.981	2.068	2.050
Velikost krystalu [mm]	0,44x0,32x0,24	0,59x0,58x0,22	0,27x0,15x0,11
Tvar krystalu	kvádr	kvádr	kvádr
Barva krystalu	bezbarvý	bezbarvý	žlutá
F (000)	2256	1096	1240
Θ <sub>min</sub> – θ <sub>max</sub> [°]	1-27,5	1-27,5	1-27,5
Teplota měření [K]	150(2)	150(1)	150(2)
Počet reflexí	34887	49833	55430
- nezávislých (R <sub>int</sub> ) <sup>a)</sup>	4613 (0,037)	4662 (0,049)	6635 (0,110)
- pozorovaných (I>2σ(I))	3966	4117	4519
Počet upřesňovaných parametrů	197	189	242
S <sup>b)</sup>	1,080	1,116	1,126
R <sup>c)</sup> /wR <sup>c)</sup>	0,029/0,061	0,054/0,143	0,062/0,080
max/min Δρ [e Å <sup>-3</sup> ]	1,366/-2,178	7,593/-5,8523	1,432/-3,594

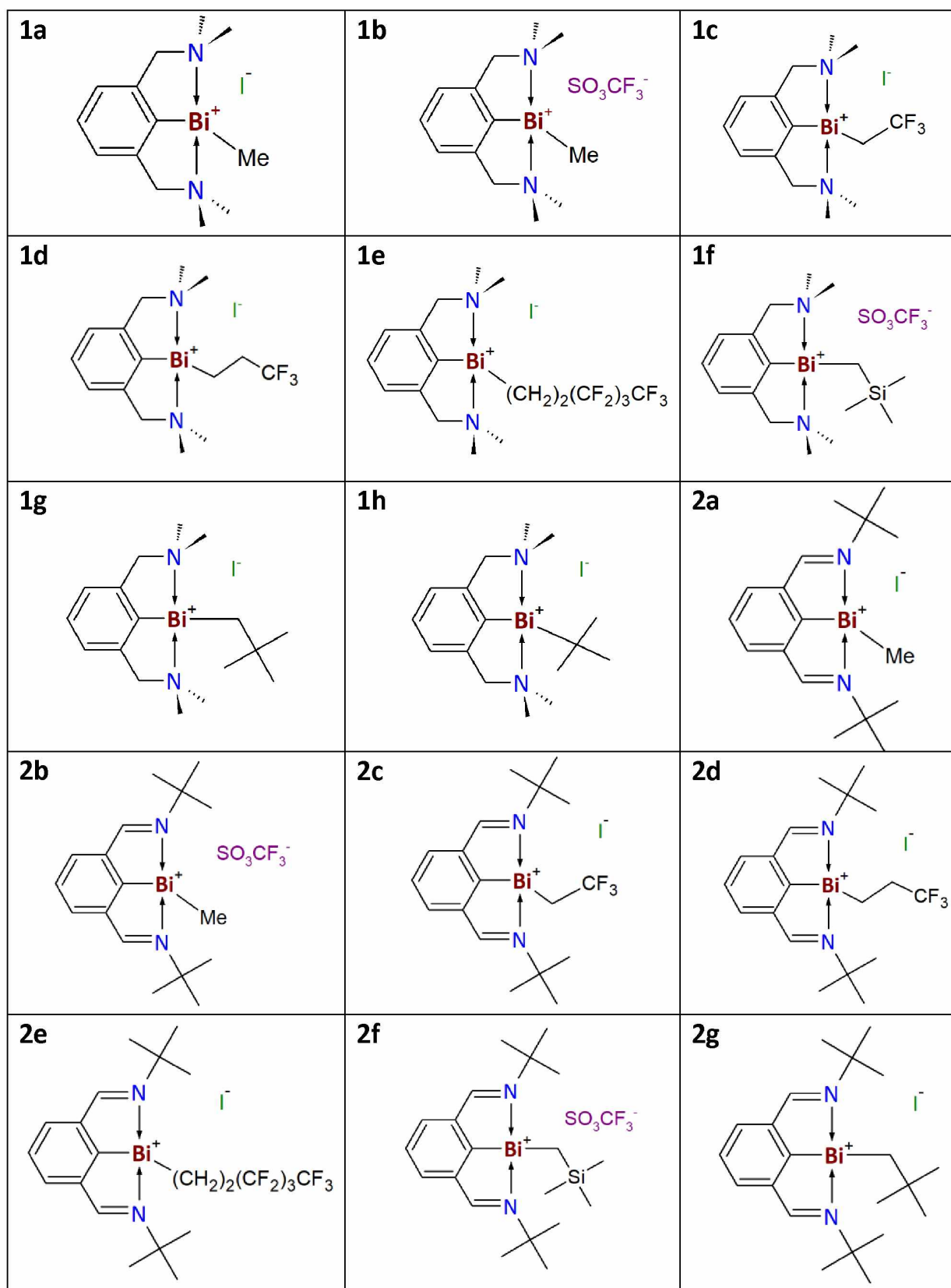
<sup>a)</sup>R<sub>int</sub> =  $\sum |F_{o2} - F_{o,mean2}| / \sum F_{o2}$ ; <sup>b)</sup>S =  $[\sum(w(F_{o2} - F_{c2})^2) / (N_{diff.} - N_{param.})]^{1/2}$ ; <sup>c)</sup>Váhové schéma :  $w = [\sigma^2(F_{o2}) + (w_1P)^2 + w_2P]^{-1}$ , kde  $P = [\max(F_{o2}) + 2F_{c2}]$ ,  $R(F) = \sum ||F_o|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

**Tabulka 3:** Vybraná krystalografická data pro studované sloučeniny

Parametr	2d	2f
Sumární vzorec	C <sub>19</sub> H <sub>27</sub> BiF <sub>3</sub> IN <sub>2</sub>	C <sub>25</sub> H <sub>42</sub> BiF <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> SSi
Krystalový systém	monoklinický	orthorhombický
Prostorová grupa	<i>P2<sub>1</sub>/n</i>	<i>Pca2<sub>1</sub></i>
a [Å]	10.1675(4)	18.2488(10)
b [Å]	16.7465(5)	10.8220(5)
c [Å]	13.4297(5)	15.7321(9)
α [°]	90	90
β [°]	97.668(2)	90
γ [°]	90	90
Počet vzorcových jednotek v mřížce, Z	4	4
Objem el. buňky [Å <sup>3</sup> ]	2265.92(14)	3106.9(3)
μ [mm <sup>-1</sup> ]	9.172	5.830
Vypočtená hustota [g.cm <sup>-3</sup> ]	1.982	1.626
Velikost krystalu [mm]	0,22x0,17x0,17	0,44x0,29x0,13
Tvar krystalu	kvádr	kvádr
Barva krystalu	žlutá	bezbarvá
F (000)	976	1512
Θ <sub>min</sub> – θ <sub>max</sub> [°]	1-27,5	2.24 to 30.07
Teplota měření [K]	150(1)	150(2)
Počet reflexí	38886	26740
- nezávislých (R <sub>int</sub> ) <sup>a)</sup>	5239 (0,038)	7303 (0,087)
- pozorovaných (I>2σ(I))	4509	5571
Počet upřesňovaných	241	344
S <sup>b)</sup>	1,239	1,046
R <sup>c)</sup> /wR <sup>c)</sup>	0,046/0,086	0,044/0,088
max/min Δρ [e Å <sup>-3</sup> ]	1,531/-2,842	9,639/-9,111

<sup>a)</sup>R<sub>int</sub> =  $\sum |F_{o2} - F_{o,mean2}| / \sum F_{o2}$ ; <sup>b)</sup>S =  $[\sum(w(F_{o2} - F_{c2})^2) / (N_{diff.} - N_{param.})]^{1/2}$ ; <sup>c)</sup>Váhové schéma :  $w = [\sigma_2(F_{o2}) + (w_1P)_2 + w_2P]^{-1}$ , kde  $P = [\max(F_{o2}) + 2F_{c2}]$ ,  $R(F) = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$ ,  $wR(F_2) = [\sum(w(F_{o2} - F_{c2})^2) / (\sum w(F_{o2})^2)]$

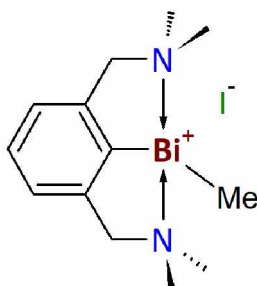
## 2.4 Přehled připravených sloučenin



## 2.5 Obecná příprava roztoku [2,6-(Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>]Bi (1)

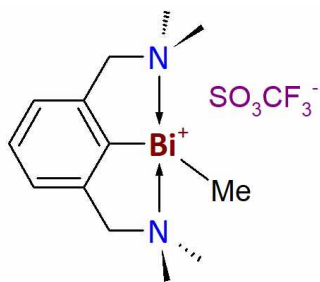
Do Schlenkovy baňky bylo předloženo potřebné množství [2,6-(Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>]BiCl<sub>2</sub>, byl přidán THF nebo toluen v závislosti na přípravě konkrétní sloučeniny (30 ml) a výsledná suspenze byla ochlazena na -78 °C. Při této teplotě byl přidán 1M roztok K[BEt<sub>3</sub>H] v THF (2 ekv.). Výsledná reakční směs byla postupně zahřívána na -30 °C v průběhu cca 1 hodiny a během této doby roztok změnil barvu na fialovou a byl pozorován únik plynného vodíku. Tento fialový roztok byl použit pro další reakci bez další izolace. Vystavení tohoto roztoku teplotě nad cca -20 °C má za následek postupný rozklad sloučeniny **1** vedoucí k tvorbě elementárního bismutu.

### 2.5.1 Příprava {[2,6-(Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>]Bi(Me)}<sup>+</sup>[I]<sup>-</sup> (**1a**)



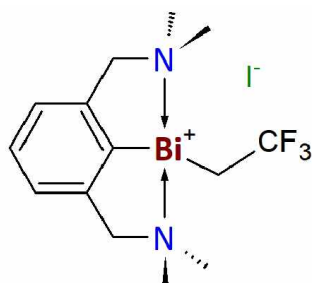
K THF roztoku [2,6-(Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>]Bi připraveného výše uvedeným způsobem z [2,6-(Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>]BiCl<sub>2</sub> (440 mg, 0,93 mmol) a K[BEt<sub>3</sub>H] 1,9 ml (1M roztok v THF, 1,9 mmol), byl přidán MeI 58 μl (0,93 mmol) při teplotě -30 °C. Reakční směs se okamžitě začala odbarvovat za vzniku bílé suspenze. Směs byla míchána při laboratorní teplotě po dobu 1 hodiny a potom byla odpařena ve vakuu. Následně byla směs promyta hexanem (10 ml) a nerozpustný zbytek byl extrahován acetonitrilem (25 ml). Tento extrakt byl zahuštěn na cca 3 ml a skladován několik dní při teplotě 4 °C. Během této doby vznikly bezbarvé krystaly sloučeniny **1a**. Výtěžek produktu činil 375 mg, (74 %). B.t. 236–237 °C. Monokrystaly vhodné pro rentgenovou difrakční analýzu byly získány z nasyceného roztoku v acetonitrilu. <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CD<sub>3</sub>CN) δ (ppm): 1,47 [3H, s, (CH<sub>3</sub>)Bi]; 2,70 [12H, s(roz.), (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N]; 3,97 a 4,08 [4H, AB systém, <sup>2</sup>J(<sup>1</sup>H,<sup>1</sup>H) = 14,8 Hz, (CH<sub>2</sub>)N]; 7,50 [3H, m, Ar-H3,4,5]. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (125,76 MHz, CD<sub>3</sub>CN) δ (ppm): 36,7 [(CH<sub>3</sub>)Bi]; 47,5 [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N]; 48,2 [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N]; 69,1 [(CH<sub>2</sub>)N]; 128,5 [Ar-C3,5]; 130,1 [Ar-C4]; 150,6 [Ar-C2,6]; 181,3 [Ar-C1]. **Pozitivní mód ESI-MS:** m/z 415,1584 [ArBiCH<sub>3</sub>]<sup>+</sup> (100%). **Negativní mód ESI-MS:** m/z 126,9052 [I]<sup>-</sup> (100%).

### 2.5.2 Příprava {[2,6-(Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>]Bi(Me)}<sup>+</sup>[CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]<sup>-</sup> (**1b**)



K THF roztoku [2,6-(Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>]Bi připraveného výše uvedeným způsobem z [2,6-(Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>]BiCl<sub>2</sub> (415 mg, 0,88 mmol) a K[BET<sub>3</sub>H] 1,8 ml (1M roztok v THF, 1,8 mmol), byl přidán MeSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub> 100 μl (0,88 mmol) při teplotě -30 °C. Reakční směs se okamžitě začala odbarvovat za vzniku bílé suspenze. Směs byla míchána při laboratorní teplotě po dobu 1 hodiny a potom byla odpařena ve vakuu. Následně byla směs promyta hexanem (10 ml) a nerozpustný zbytek byl extrahován acetonitrilem (25 ml). Tento extrakt byl odpařen na cca 3 ml a skladován několik dní při teplotě 4 °C. Během této doby byly obdrženy bezbarvé krystaly sloučeniny **1b**. Výtěžek produktu činil 362 mg, (73 %). B.t. 206–216 °C. Monokrystaly vhodné pro rentgenovou difrakční analýzu byly získány z nasyceného roztoku v acetonitrilu. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>CN) δ (ppm): 1,47 [3H, s, CH<sub>3</sub>Bi]; 2,64 [6H, s, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N]; 2,71 [6H, s, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N]; 3,97 a 4,04 [4H, AB systém, <sup>2</sup>J(<sup>1</sup>H,<sup>1</sup>H) = 14,8 Hz, (CH<sub>2</sub>)N]; 7,51 [3H, m, Ar-H3,4,5]. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (100,61 MHz, CD<sub>3</sub>CN) δ (ppm): 36,3 [CH<sub>3</sub>Bi]; 47,4 [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N]; 48,2 [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N]; 69,1 [(CH<sub>2</sub>)N]; 122,2 [q, <sup>1</sup>J(<sup>19</sup>F,<sup>13</sup>C) = 320 Hz, CF<sub>3</sub>]; 128,6 [Ar-C3,5]; 130,2 [Ar-C4]; 150,8 [Ar-C2,6]; [Ar-C1] nedetekován. <sup>19</sup>F{<sup>1</sup>H} NMR (376,5 MHz, CD<sub>3</sub>CN) δ (ppm): -79,3 [s, CF<sub>3</sub>]. **Pozitivní mód ESI-MS:** m/z 415,1593 [ArBiCH<sub>3</sub>]<sup>+</sup> (100%). **Negativní mód ESI-MS:** m/z 148,9522 [CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]<sup>-</sup> (100%).

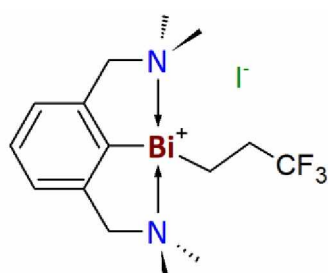
### 2.5.3 Příprava {[2,6-(Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>]Bi(CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sup>+</sup>][I]<sup>-</sup> (**1c**)



K toluenovému roztoku [2,6-(Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>]Bi připraveného výše uvedeným způsobem z [2,6-(Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>]BiCl<sub>2</sub> (787 mg, 1,67 mmol) a K[BET<sub>3</sub>H] 3,3 ml (1M roztok v THF, 3,3 mmol), byl přidán CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>I 165 μl (1,67 mmol) při teplotě -30 °C. Po přidání CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>I se reakční směs pomalu odbarvovala. Směs byla míchána při laboratorní teplotě po dobu 1 hodiny a pak byla odpařena ve vakuu. Následně byla směs promyta hexanem (10 ml) a nerozpustný zbytek byl extrahován acetonitrilem (15 ml). Nažloutlý extrakt byl odpařen cca na 3-4 ml a uložen několik dní při teplotě 4 °C za vzniku bílé mikrokrytalické pevné látky **1c**. Ta byla následně dekantována a promyta hexanem (5 ml). Výtěžek produktu činil 652 mg, (64 %). B.t. 166–168 °C. **UPOZORNĚNÍ:** Ve vzácných případech byla detekována tvorba velmi malého množství jasně nažloutlých

krystalů v produktu (ve skutečnosti nedetekovatelné množství pomocí NMR analýzy), ty byly charakterizovány jako  $[2,6-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3]\text{BiI}_2$  pomocí NMR a rentgenové studie. Tyto krystalky lze snadno odstranit opětovným rozpouštěním celého vzorku v minimálním množství acetonitrilu (5 ml) a filtrací, jelikož  $[2,6-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3]\text{BiI}_2$  je prakticky nerozpustný. Monokrystaly sloučeniny **1c** vhodné pro rentgenovou difrakční analýzu byly získány z nasyceného roztoku v acetonitrilu.  $^1\text{H NMR}$  (500 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ )  $\delta$  (ppm): 2,43 [2H, q,  $^3J(^{19}\text{F}, ^1\text{H}) = 15,2$  Hz,  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{Bi}$ ]; 2,80 [12H, s(br),  $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ ]; 4,07 a 4,46 [4H, AB systém,  $^2J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 15,1$  Hz,  $(\text{CH}_2)\text{N}$ ]; 7,57-7,62 [1H, m, Ar-H3,4,5].  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (125,67 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ )  $\delta$  (ppm): 48,3 [ $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ ]; 48,6 [ $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ ]; 54,0 [q,  $^2J(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C}) = 29,5$  Hz,  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{Bi}$ ]; 69,2 [ $(\text{CH}_2)\text{N}$ ]; 128,5 [q,  $^1J(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C}) = 275$  Hz,  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{Bi}$ ]; 129,0 [Ar-C3,5]; 130,7 [Ar-C4]; 152,3 [Ar-C2,6]; 183,1 [Ar-C1].  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  NMR (376,5 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ )  $\delta$  (ppm): -52,0 [s,  $\text{CF}_3$ ]. **Pozitivní mód ESI-MS:** m/z 483,1449 [ $\text{ArBi}(\text{CH}_2\text{CF}_3)^+$ ] (100%). **Negativní mód ESI-MS:** m/z 126,9048 [ $\text{I}^-$ ] (100%).

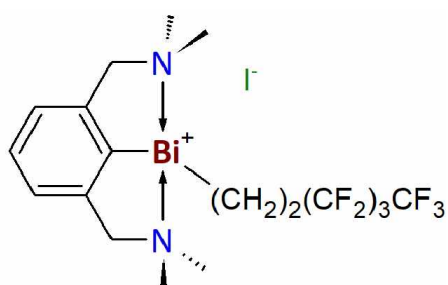
#### 2.5.4 Příprava $\{[2,6-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3]\text{Bi}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3)^+[\text{I}]^-\}$ (**1d**)



K toluenovému roztoku  $[2,6-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3]\text{Bi}$  připraveného výše uvedeným způsobem z  $[2,6-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3]\text{BiCl}_2$  (641 mg, 1,36 mmol) a  $\text{K}[\text{BEt}_3\text{H}]$  2,7 ml (1M roztok v THF, 2,7 mmol), byl přidán  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$  160  $\mu\text{l}$  (1,36 mmol) při teplotě  $-30$   $^\circ\text{C}$ . Po přidání  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$  se reakční směs pomalu odbarvovala. Směs byla míchána při laboratorní teplotě po dobu 1 hodiny a pak byla odpařena ve vakuu. Následně byl nerozpustný zbytek dvakrát promyt hexanem (2x15 ml) a poté extrahován acetonitrilem (15 ml). Tento extrakt byl odpařen a pevný zbytek byl promyt hexanem (10 ml) a  $\text{Et}_2\text{O}$  (5 ml) za získání bílého prášku sloučeniny **1d**, který byl vysušen ve vakuu. Výtěžek produktu činil 557 mg, (66 %). B.t.  $173-181$   $^\circ\text{C}$ .  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ )  $\delta$  (ppm): 2,09 [2H, m,  $\text{CH}_2\text{Bi}$ ]; 2,76 [12H, s(br),  $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ ]; 3,43 [2H, m,  $\text{CF}_3\text{CH}_2$ ]; 4,02 a 4,15 [4H, AB systém,  $^2J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 15,1$  Hz,  $(\text{CH}_2)\text{N}$ ]; 7,53 [1H, m, Ar-H3,4,5].  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (125,67 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ )  $\delta$  (ppm): 30,6 [q,  $^2J(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C}) = 29,1$  Hz  $\text{CF}_3\text{CH}_2$ ]; 48,3 [ $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ ]; 48,6 [ $\text{CH}_2\text{Bi}$ ]; 69,4 [ $(\text{CH}_2)\text{N}$ ]; 128,7 [Ar-C3,5]; 130,2 [Ar-C4]; 133,9 [q,  $^1J(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C}) = 276$  Hz,  $\text{CF}_3\text{CH}_2$ ]; 151,3 [Ar-C2,6]; 184,3 [Ar-C1].  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  NMR (376,5 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ )  $\delta$  (ppm): -68,2 [s,  $\text{CF}_3$ ]. **Pozitivní mód ESI-MS:** m/z 497,1610 [ $\text{ArBi}((\text{CH}_2)_2\text{CF}_3)^+$ ] (100%). **Negativní mód ESI-MS:** m/z 126,9049 [ $\text{I}^-$ ] (100%).

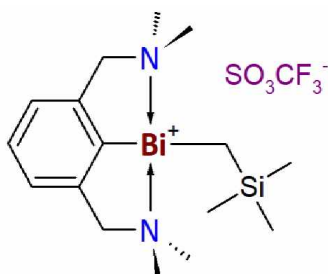


### 2.5.5 Příprava {[2,6-(Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>]Bi(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>]<sup>+</sup>[I]<sup>-</sup> (1e)



K THF roztoku [2,6-(Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>]Bi připraveného výše uvedeným způsobem z [2,6-(Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>]BiCl<sub>2</sub> (641 mg, 1,36 mmol) a K[BET<sub>3</sub>H] 2,7 ml (1M roztok v THF, 2,7 mmol), byl přidán CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>I 160 μl (1,36 mmol) při teplotě -30 °C. Po přidání CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>I se reakční směs pomalu odbarvovala. Směs byla míchána při laboratorní teplotě, po dobu 1 hodiny a pak byla odpařena do sucha ve vakuu. Následně byl nerozpustný zbytek dvakrát promyt hexanem (2x15 ml) a poté extrahován acetonitrilem (15 ml). Tento extrakt byl odpařen a pevný zbytek byl promyt hexanem (10 ml) a Et<sub>2</sub>O (5 ml) za získání bílého prášku sloučeniny **1e**, který byl vysušen ve vakuu. Výtěžek produktu činil 557 mg, (66 %). B.t. 173–181 °C. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>CN) δ (ppm): 2,09 [2H, m, CH<sub>2</sub>Bi]; 2,76 [12H, s(br), (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N]; 3,43 [2H, m, (CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)]; 4,02 a 4,15 [4H, AB systém, <sup>2</sup>J(<sup>1</sup>H,<sup>1</sup>H) = 15,1 Hz, (CH<sub>2</sub>)N]; 7,53 [1H, m, Ar-H3,4,5]. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (125,67 MHz, CD<sub>3</sub>CN) δ (ppm): 30,6 [q, <sup>2</sup>J(<sup>19</sup>F,<sup>13</sup>C) = 29,1 Hz CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>]; 48,3 [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N]; 48,6 [CH<sub>2</sub>Bi]; 69,4 [(CH<sub>2</sub>)N]; 128,7 [Ar-C3,5]; 130,2 [Ar-C4]; 151,3 [Ar-C2,6]; 184,3 [Ar-C1]; signály prefluorovaného řetězce nebyly nalezeny vzhledem ke komplikované spinové interakci několika jádry <sup>19</sup>F. <sup>19</sup>F{<sup>1</sup>H} NMR (376,5 MHz, CD<sub>3</sub>CN) δ (ppm): -126,6, -124,5, -116,1 and -81,8 [CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]. **Pozitivní mód ESI-MS:** m/z 647,1524 [ArBi((CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>)<sup>+</sup> (100%). **Negativní mód ESI-MS:** m/z 126,9055 [I]<sup>-</sup> (100%).

### 2.5.6 Příprava {[2,6-(Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>]Bi(CH<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sup>+</sup>[CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]<sup>-</sup> (1f)

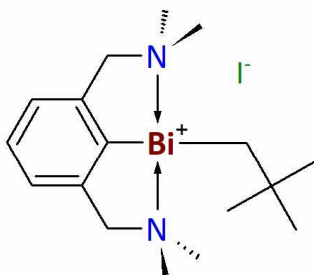


K toluenovému roztoku [2,6-(Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>]Bi připraveného výše uvedeným způsobem z [2,6-(Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>]BiCl<sub>2</sub> (703 mg, 1,55 mmol) a K[BET<sub>3</sub>H] 3,1 ml (1M roztok v THF, 3,1 mmol), byl přidán (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiCH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub> 310 μl (1,55 mmol) při teplotě -30 °C. Po přidání (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiCH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub> se reakční směs pomalu odbarvovala. Směs byla míchána při laboratorní teplotě po dobu 1 hodiny a pak byla odpařena ve vakuu na objem cca 5 ml. Směs byla zfiltrována a nerozpustný zbytek byl promyt hexanem (5 ml) a poté extrahován acetonitrilem (15 ml). Tento extrakt byl odpařen a pevný zbytek byl dvakrát promyt hexanem (2x2 ml). Byl získán produkt sloučeniny

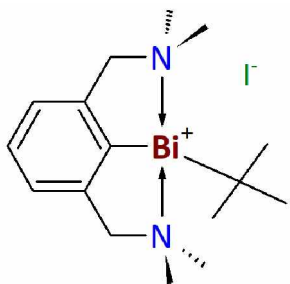
**1f** ve formě bílého prášku. Výtěžek produktu činil 848 mg, (67 %). B.t. 119–124 °C.  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ )  $\delta$  (ppm): 0,22 [9H, s,  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ ]; 1,27 [2H, s,  $\text{CH}_2\text{Bi}$ ]; 2,67 [6H, s,  $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ ]; 2,71 [6H, s,  $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ ]; 4,00 a 4,07 [4H, AB systém,  $^2J(^1\text{H},^1\text{H}) = 14,9$  Hz,  $(\text{CH}_2)\text{N}$ ]; 7,52 [3H, m, Ar-*H*3,4,5].  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (100,61 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ )  $\delta$  (ppm): 1,8 [ $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ ]; 36,8 [ $\text{CH}_2\text{Bi}$ ]; 48,0 [ $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ ]; 48,2 [ $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ ]; 68,7 [ $(\text{CH}_2)\text{N}$ ]; 122,1 [q,  $^1J(^{19}\text{F},^{13}\text{C}) = 321$  Hz,  $\text{CF}_3$ ]; 128,9 [Ar-C3,5]; 130,4 [Ar-C4]; 150,8 [Ar-C2,6]; 180,5 [Ar-C1].  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  NMR (376,5 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ )  $\delta$  (ppm): -79,3 [s,  $\text{CF}_3$ ]. **Pozitivní mód ESI-MS:** m/z 487,1984 [ $\text{ArBi}(\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3)^+$ ] (100%). **Negativní mód ESI-MS:** m/z 148,9529 [ $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ] (100%).

### 2.5.7 Příprava $\{[2,6-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3]\text{Bi}(\text{CH}_2\text{tBu})\}^+[\text{I}]^-$ (**1g**)

K toluenovému roztoku  $[2,6-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3]\text{Bi}$  připraveného výše uvedeným způsobem z  $[2,6-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3]\text{BiCl}_2$  (710 mg, 1,51 mmol) a  $\text{K}[\text{BEt}_3\text{H}]$  3,0 ml (1M roztok v THF, 3,0 mmol), byl přidán  $\text{tBuCH}_2\text{I}$  200  $\mu\text{l}$  (1,51 mmol) při teplotě -30 °C. Po přidání  $\text{tBuCH}_2\text{I}$  se reakční směs pomalu odbarvovala. Směs byla míchána při laboratorní teplotě po dobu 1 hodiny a pak byla zahuštěna ve vakuu na cca 5 ml. Následně byla směs zfiltrována a nerozpustný zbytek byl promyt hexanem (5 ml) a poté extrahován acetonitrilem (15 ml). Tento extrakt byl odpařen a pevný zbytek byl dvakrát promyt hexanem (2x2 ml). Byl získán produkt sloučeniny **1g** ve formě bílého prášku. Výtěžek produktu činil 653 mg, (73 %). B.t. 108–112 °C. Monokrystaly vhodné pro rentgenovou difrakční analýzu byly získány z nasyceného roztoku v acetonitrilu.  $^1\text{H NMR}$  (500 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ )  $\delta$  (ppm): 1,22 [9H, s,  $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ ]; 2,70 [2H, s,  $\text{CH}_2\text{Bi}$ ]; 2,73 [12H, s,  $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ ]; 3,98 a 4,05 [4H, AB systém,  $^2J(^1\text{H},^1\text{H}) = 14,5$  Hz,  $(\text{CH}_2)\text{N}$ ]; 7,52 [3H, m, Ar-*H*3,4,5].  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (125,76 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ )  $\delta$  (ppm): 30,2 [ $\text{CH}_2\text{Bi}$ ]; 34,9 [ $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ ]; 48,3 [ $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ ]; 68,9 [ $(\text{CH}_2)\text{N}$ ]; 73,5 [ $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ ]; 128,9 [Ar-C3,5]; 130,4 [Ar-C4]; 150,9 [Ar-C2,6]; [Ar-C1] nebyl pozorován. **Pozitivní mód ESI-MS:** m/z 471,2219 [ $\text{ArBi}(\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3)^+$ ] (100%). **Negativní mód ESI-MS:** m/z 126,9047 [ $\text{I}^-$ ] (100%).



## 2.5.8 Příprava $\{[2,6-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3]\text{Bi}(\text{tBu})\}^+[\text{I}]^-$ (**1h**)



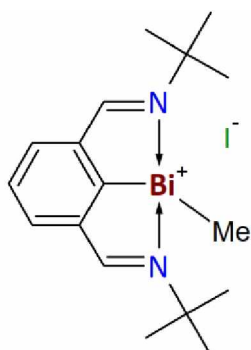
K THF roztoku  $[2,6-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3]\text{Bi}$  připraveného výše uvedeným způsobem z  $[2,6-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3]\text{BiCl}_2$  (802 mg, 1,7 mmol) a  $\text{K}[\text{BEt}_3\text{H}]$  3,5 ml (1M roztok v THF, 3,5 mmol), byl přidán *t*BuI 210  $\mu\text{l}$  (1,7 mmol) při teplotě  $-30^\circ\text{C}$ . Reakční směs se postupně začala odbarvovat za vzniku bílé suspenze. Směs byla míchána při laboratorní teplotě po dobu 1 hodiny a potom byla odpařena ve vakuu. Následně byla směs promyta hexanem (10 ml) a nerozpustný zbytek byl extrahován acetonitrilem (15 ml). Tento extrakt byl odpařen na objem cca 3 ml a skladován několik dní při teplotě  $4^\circ\text{C}$  za získání polykrystalického produktu sloučeniny **1h**. Výtěžek produktu činil 380 mg, (67 %). B.t.  $144\text{--}146^\circ\text{C}$ . Monokrystaly vhodné pro rentgenovou difrakční analýzu byly pěstovány z nasyceného roztoku acetonitrilu.  $^1\text{H NMR}$  (500 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ )  $\delta$  (ppm): 2,72 [12H, s,  $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ ]; 2,78 [9H, s,  $(\text{CH}_3)_3\text{CBI}$ ]; 3,89 a 3,92 [4H, AB systém,  $^2J(^1\text{H},^1\text{H}) = 15,6$  Hz,  $(\text{CH}_2)\text{N}$ ]; 7,55 [3H, m, Ar-H3,4,5].  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (100,61 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ )  $\delta$  (ppm): 31,0 [ $(\text{CH}_3)_3\text{CBI}$ ]; 48,3 [ $(\text{CH}_2)_2\text{N}$ ]; 68,7 [ $(\text{CH}_2)\text{N}$ ]; 87,9 [ $(\text{CH}_3)_3\text{CBI}$ ]; 129,3 [Ar-C3,5]; 129,8 [Ar-C4]; 151,4 [Ar-C2,6]; 189,5 [Ar-C1]. **Pozitivní mód ESI-MS:**  $m/z$  457,2041 [ $\text{ArBi}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)^+$ ] (100%). **Negativní mód ESI-MS:**  $m/z$  126,9055 [ $\text{I}^-$ ] (100%).

## 2.6 Obecná příprava roztoku $[2,6-(\text{tBuNCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3]\text{Bi}$ (**2**)

Příprava roztoku  $[2,6-(\text{tBuNCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3]\text{Bi}$  „*in situ*“, který je dále používá v **Metodě B**. Do Schlenkovy baňky bylo předloženo potřebné množství  $[2,6-(\text{tBuNCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3]\text{BiCl}_2$ , byl přidán THF (20 ml) a výsledná suspenze byla ochlazena na  $0^\circ\text{C}$ . Při této teplotě byl přidán 1M roztok  $\text{K}[\text{BEt}_3\text{H}]$  v THF (2 ekv.). Výsledná reakční směs byla postupně zahřívána na laboratorní teplotu a cca 1 hodinu míchána. Během této doby reakční roztok změnil barvu na tmavě modrou a byl pozorován únik plynného vodíku. Tento modrý roztok byl použit pro další reakci bez další izolace (**Metoda B**).

## 2.6.1 Příprava {[2,6-(tBuNCH)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>]Bi(Me)}<sup>+</sup>[I]<sup>-</sup> (**2a**)

### 2.6.1.1 Metoda A z izolovaného [2,6-(tBuNCH)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>]Bi



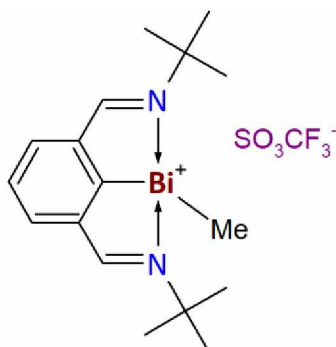
K roztoku [2,6-(tBuNCH)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>]Bi 308 mg (0,68 mmol) v hexanu (20 ml) byl při laboratorní teplotě přidán MeI 42  $\mu$ l (0,68 mmol). Reakční směs byla míchána po dobu 1 hodiny a poté byla zahuštěna na přibližně 5 ml. Vzniklá nažloutlá sraženina byla izolována filtrací. Sraženina byla následně promyta hexanem (2 ml) a vysušena ve vakuu. Výtěžek sloučeniny **2a** činil 331 mg, (82%). B.t. 131–134 °C. <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CD<sub>3</sub>CN)  $\delta$  (ppm): 1,30 [3H, s, (CH<sub>3</sub>)Bi]; 1,46 [18H, s, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C]; 7,93 [1H, t, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H,<sup>1</sup>H) = 7,6 Hz, Ar-H4]; 8,20 [2H, d, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H,<sup>1</sup>H) = 7,6 Hz, Ar-H3,5]; 9,64 [2H, s, CH=N]. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (125,76 MHz, CD<sub>3</sub>CN)  $\delta$  (ppm): 30,9 [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C]; 31,3 [(CH<sub>3</sub>)Bi]; 62,2 [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C]; 130,8 [Ar-C4]; 136,8 [Ar-C3,5]; 149,2 [Ar-C2,6]; 168,8 [CH=N]; 184,6 [Ar-C1]. **Pozitivní mód ESI-MS:** m/z 467,1895 [ArBiCH<sub>3</sub>]<sup>+</sup> (100%). **Negativní mód ESI-MS:** m/z 126,9051 [I]<sup>-</sup> (100%).

### 2.6.1.2 Metoda B [2,6-(tBuNCH)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>]Bi „in situ“

K THF roztoku [2,6-(tBuNCH)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>]Bi připraveného výše uvedeným způsobem z [2,6-(tBuNCH)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>]BiCl<sub>2</sub> (485 mg, 0,93 mmol) a K[BEt<sub>3</sub>H] 1,9 ml (1M roztok v THF, 1,9 mmol), byl přidán MeI 58  $\mu$ l (0,93 mmol). Po přidání MeI byla reakční směs míchána dalších 10 minut a během této doby se směs odbarví. Reakční směs byla odpařena a promyta benzenem (5ml) a hexanem (15 ml). Nerozpustný zbytek byl extrahován acetonitrilem (20 ml). Tento extrakt byl odpařen, přičemž byla získána sloučenina **2a**. Výtěžek produktu činil 424 mg, (77 %). Experimentální data jsou stejná jako u výše uvedené sloučeniny.

## 2.6.2 Příprava {[2,6-(tBuNCH)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>]Bi(Me)}<sup>+</sup>[CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]<sup>-</sup> (**2b**)

### 2.6.2.1 Metoda A z izolovaného [2,6-(tBuNCH)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>]Bi

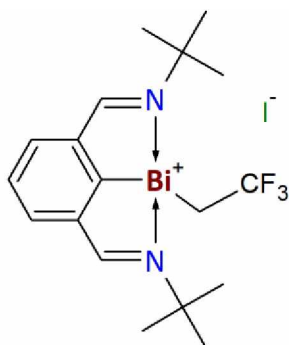


K roztoku [2,6-(tBuNCH)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>]Bi 325 mg (0,72 mmol) v toluenu (10 ml) bylo při laboratorní teplotě přidáno MeCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> 80  $\mu$ l (0,72 mmol). Reakční směs byla míchána po dobu 1 hodiny a během této doby se vytvoří olejovitý nerozpustný zbytek. Roztok byl odstraněn dekantací a olej byl vysušen ve vakuu. K oleji byl následně přidán hexan (5 ml), což vedlo ke vzniku bílé sraženiny. Tato látka byla odfiltrována, promyta hexanem (2 ml) a vysušena ve vakuu. Výtěžek sloučeniny **2b** činil 380 mg, (86%). B.t. 160–165 °C. <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CD<sub>3</sub>CN)  $\delta$  (ppm): 1,29 [3H, s, (CH<sub>3</sub>)Bi]; 1,45 [18H, s, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C]; 7,94 [1H, t, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H,<sup>1</sup>H) = 7,7 Hz, Ar-H4]; 8,19 [2H, d, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H,<sup>1</sup>H) = 7,7 Hz, Ar-H3,5]; 9,62 [2H, s, CH=N]. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (125,76 MHz, CD<sub>3</sub>CN)  $\delta$  (ppm): 30,9 [(CH<sub>3</sub>)Bi]; 30,9 [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C]; 62,2 [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C]; 122,2 [q, <sup>1</sup>J(<sup>19</sup>F,<sup>13</sup>C) = 322 Hz, CF<sub>3</sub>]; 130,9 [Ar-C4]; 136,9 [Ar-C3,5]; 149,2 [Ar-C2,6]; 168,8 [CH=N]; 184,2 [Ar-C1]. <sup>19</sup>F{<sup>1</sup>H} NMR (376,5 MHz, CD<sub>3</sub>CN)  $\delta$  (ppm): -79,3 [s, CF<sub>3</sub>]. **Pozitivní mód ESI-MS:** m/z 467,1896 [ArBiCH<sub>3</sub>]<sup>+</sup> (100%). **Negativní mód ESI-MS:** m/z 148,9526 [CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]<sup>-</sup> (100%).

### 2.6.2.2 Metoda B [2,6-(tBuNCH)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>]Bi „in situ“

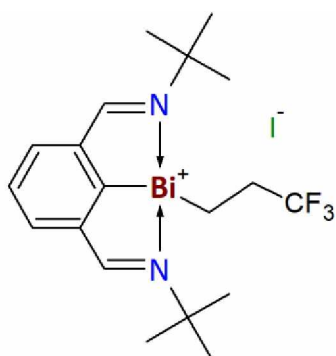
K THF roztoku [2,6-(tBuNCH)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>]Bi připraveného výše uvedeným způsobem z [2,6-(tBuNCH)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>]BiCl<sub>2</sub> (435 mg, 0,83 mmol) a K[BET<sub>3</sub>H] 1,7 ml (1M roztok v THF, 1,7 mmol), byl přidán MeSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub> 94  $\mu$ l (0,83 mmol). Po přidání MeSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub> byla reakční směs dalších 10 minut míchána a během této doby se směs odbarvila. Reakční směs byla odpařena a promyta hexanem (15 ml). Nerozpustný zbytek byl extrahován acetonitrilem (20 ml). Bezbarvý extrakt byl odpařen, čímž byla získána sloučenina **2b**. Výtěžek produktu činil 403 mg, (79 %). Experimentální data jsou stejná jako u výše uvedené sloučeniny.

### 2.6.3 Příprava {[2,6-(*t*BuNCH)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>]Bi(CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sup>+</sup>}[I]<sup>-</sup> (**2c**) – Metoda B



K THF roztoku [2,6-(*t*BuNCH)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>]Bi připraveného výše uvedeným způsobem z [2,6-(*t*BuNCH)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>]BiCl<sub>2</sub> (393 mg, 0,75 mmol) a K[BET<sub>3</sub>H] 1,5 ml (1M roztok v THF, 1,5 mmol), byl přidán CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>I 73 μl (0,75 mmol). Po přidání CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>I byla reakční směs míchána další 1 hodinu a během této doby se směs odbarvila. Reakční směs byla odpařena a promyta hexanem (10 ml). Nerozpustný zbytek byl extrahován acetonitrilem (20 ml). Nažloutlý extrakt byl odpařen na množství, než se začaly tvořit první krystalky. Tato směs byla následně skladována přes noc při laboratorní teplotě za získání monokrystalů sloučeniny **2c**. Z matečného louhu lze získat druhý podíl. Celkový výtěžek produktu **2c** činil 321 mg, (65 %). B.t. 236–237 °C. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>CN) δ (ppm): 1,51 [18H, s, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C]; 2,02 [2H, q, <sup>3</sup>J(<sup>19</sup>F, <sup>1</sup>H) = 14,6 Hz, CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>Bi]; 7,97 [1H, t, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H, <sup>1</sup>H) = 7,6 Hz, Ar-H4]; 8,26 [2H, d, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H, <sup>1</sup>H) = 7,6 Hz, Ar-H3,5]; 9,77 [2H, s, CH=N]. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (100,61 MHz, CD<sub>3</sub>CN) δ (ppm): 31,2 [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C]; 54,3 [q, <sup>2</sup>J(<sup>19</sup>F, <sup>13</sup>C) = 29,5 Hz, CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>Bi]; 62,2 [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C]; 129,1 [q, <sup>1</sup>J(<sup>19</sup>F, <sup>13</sup>C) = 273 Hz, CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>Bi]; 131,0 [Ar-C4]; 137,3 [Ar-C3,5]; 150,0 [Ar-C2,6]; 170,3 [CH=N]; 187,9 [Ar-C1]. <sup>19</sup>F{<sup>1</sup>H} NMR (376,5 MHz, CD<sub>3</sub>CN) δ (ppm): -51,8 [s, CF<sub>3</sub>]. **Pozitivní mód ESI-MS:** m/z 535,1760 [ArBi(CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sup>+</sup>] (100%). **Negativní mód ESI-MS:** m/z 126,9048 [I]<sup>-</sup> (100%).

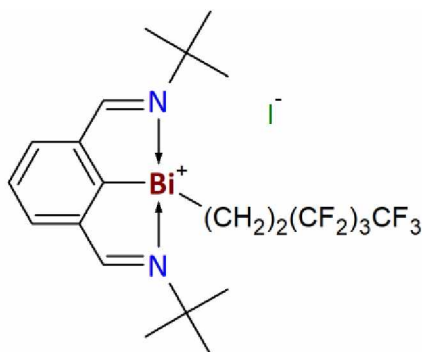
### 2.6.4 Příprava {[2,6-(*t*BuNCH)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>]Bi(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sup>+</sup>}[I]<sup>-</sup> (**2d**) – Metoda B



K THF roztoku [2,6-(*t*BuNCH)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>]Bi připraveného výše uvedeným způsobem z [2,6-(*t*BuNCH)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>]BiCl<sub>2</sub> (436 mg, 0,86 mmol) a K[BET<sub>3</sub>H] 1,5 ml (1M roztok v THF, 1,7 mmol), byl přidán CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>I 98 μl (0,83 mmol). Po přidání CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>I byla reakční směs míchána další 2 hodiny a během této doby se směs odbarvila. Reakční směs byla odpařena a promyta hexanem (15 ml). Nerozpustný zbytek byl extrahován acetonitrilem (20 ml) a extrakt byl odpařen, čímž byla získána sloučenina **2d**. Výtěžek činil 463 mg, (83 %). B.t. 183–185 °C. Monokrystaly sloučeniny **2d** byly získány z nasyceného roztoku acetonitrilu při 4 °C. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>CN) δ (ppm): 1,49 [18H, s, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C]; 1,79 [2H, m, CH<sub>2</sub>Bi]; 2,42 [2H, m, CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>]; 7,97 [1H, t, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H, <sup>1</sup>H) = 7,6 Hz, Ar-H4]; 8,25 [2H, d, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H, <sup>1</sup>H) = 7,6 Hz, Ar-H3,5]; 9,75 [2H, s, CH=N]. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (101,61 MHz,

CD<sub>3</sub>CN)  $\delta$  (ppm): 31,0 [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C]; 33,0 [q,  $^2J(^{19}\text{F},^{13}\text{C}) = 29,8$  Hz CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>]; 44,5 [CH<sub>2</sub>Bi]; 62,4 [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C]; 131,1 [Ar-C4]; 137,4 [Ar-C3,5]; 149,3 [Ar-C2,6]; 169,7 [CH=N]; [Ar-C1] a [CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>] nedetekován.  **$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  NMR** (376,5 MHz, CD<sub>3</sub>CN)  $\delta$  (ppm): -68,8 [s, CF<sub>3</sub>]. **Pozitivní mód ESI-MS:** m/z 549,1930 [ArBi((CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sup>+</sup>] (100%). **Negativní mód ESI-MS:** m/z 126,9052 [I]<sup>-</sup> (100%)

### 2.6.5 Příprava {[2,6-(tBuNCH)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>]Bi((CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>)<sup>+</sup>][I]<sup>-</sup>} (2e) – Metoda A

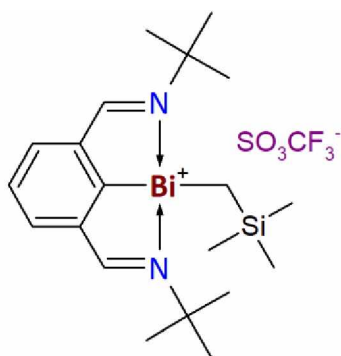


K roztoku [2,6-(tBuNCH)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>]Bi 229 mg (0,51 mmol) v THF (5 ml) bylo při laboratorní teplotě přidáno CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>I 98  $\mu$ l (0,51 mmol). Modrá reakční směs se změnila na žlutou a vytvořil se olejovitý zbytek. Olejovitý zbytek byl dvakrát promyt hexanem (5 ml) a následně by vysušen se ve vakuu, čímž byla získána sloučenina **2e**.

Výtěžek sloučeniny **2e** činil 213 mg, (51 %). B.t. 105–107 °C.  **$^1\text{H}$  NMR** (500 MHz, CD<sub>3</sub>CN)  $\delta$  (ppm): 1,50 [18H, s, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C]; 1,84 [2H, m, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>]; 2,48 [2H, m, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>]; 7,97 [1H, t,  $^3J(^1\text{H},^1\text{H}) = 7,6$  Hz, Ar-H4]; 8,26 [2H, d,  $^3J(^1\text{H},^1\text{H}) = 7,6$  Hz, Ar-H3,5]; 9,77 [2H, s, CH=N].  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR** (125,76 MHz, CD<sub>3</sub>CN)  $\delta$  (ppm): 30,8 [t,  $^2J(^{19}\text{F},^{13}\text{C}) = 23,1$  Hz, CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>]; 31,0 [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C]; 43,1 [CH<sub>2</sub>Bi]; 62,3 [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C]; 130,9 [Ar-C4]; 137,2 [Ar-C3,5]; 149,3 [Ar-C2,6]; 169,5 [CH=N]; 189,2 [Ar-C1]; signály prefluorovaného řetězce nebyly nalezeny vzhledem k spinové interakci s několika jádry <sup>19</sup>F.  **$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  NMR** (376,5 MHz, CD<sub>3</sub>CN)  $\delta$  (ppm): -126,8, -124,8, -116,2 a -81,9 [CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]. **Pozitivní mód ESI-MS:** m/z 699,1814 [ArBi((CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>)<sup>+</sup>] (100%). **Negativní mód ESI-MS:** m/z 126,9051 [I]<sup>-</sup> (100%).

### 2.6.6 Příprava {[2,6-(tBuNCH)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>]Bi(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sup>+</sup>}[CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]<sup>-</sup>} (2f)

#### 2.6.6.1 Metoda A z izolovaného [2,6-(tBuNCH)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>]Bi



K roztoku [2,6-(tBuNCH)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>]Bi 325 mg (0,72 mmol) v toluenu (10 ml) byl při laboratorní teplotě přidán (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiCH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub> 145  $\mu$ l (0,72 mmol). Reakční směs byla míchána po dobu 1 hodiny a během této doby se vytvořil olejovitý nerozpustný zbytek. Roztok byl odstraněn dekantací a olej byl vysušen ve vakuu. K oleji byl následně přidán hexan

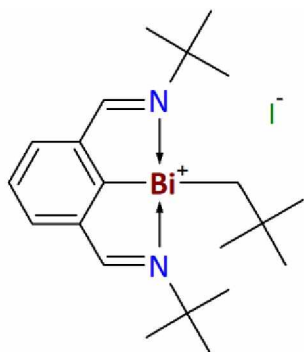
(5 ml), což vedlo ke vzniku bílé sraženiny. Ta byla odfiltrována, promyta hexanem (2x5 ml) a vysušena ve vakuu za vzniku sloučeniny **2f**. Výtěžek produktu činil 380 mg, (86%). B.t. 164–166 °C. Monokrystaly **2f**.(THF) vhodné pro rentgenovou difrakční analýzu byly získány z THF roztoku.  $^1\text{H NMR}$  (500 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ )  $\delta$  (ppm): 0,30 [9H, s,  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ ]; 0,84 [2H, s,  $\text{CH}_2\text{Bi}$ ]; 1,49 [18H, s,  $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ ]; 7,98 [1H, t,  $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7,6$  Hz, Ar-H4]; 8,24 [2H, d,  $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7,6$  Hz, Ar-H3,5]; 9,66 [2H, s,  $\text{CH}=\text{N}$ ].  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (125,76 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ )  $\delta$  (ppm): 2,7 [ $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ ]; 31,3 [ $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ ]; 31,7 [ $\text{CH}_2\text{Bi}$ ]; 62,4 [ $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ ]; 122,2 [q,  $^1J(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C}) = 321$  Hz,  $\text{CF}_3$ ]; 131,3 [Ar-C4]; 137,1 [Ar-C3,5]; 150,0 [Ar-C2,6]; 169,9 [ $\text{CH}=\text{N}$ ]; 184,5 [Ar-C1].  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  NMR (376,5 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ )  $\delta$  (ppm): -79,3 [s,  $\text{CF}_3$ ]. NMR data pro monokrystaly **2f**.(THF):  $^1\text{H NMR}$  (500 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ )  $\delta$  (ppm): 0,30 [9H, s,  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ ]; 0,84 [2H, s,  $\text{CH}_2\text{Bi}$ ]; 1,49 [18H, s,  $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ ]; 1,80 [4H, s,  $\text{CH}_2\text{-THF}$ ]; 3,63 [4H, s,  $\text{CH}_2\text{-THF}$ ]; 7,98 [1H, t,  $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7,5$  Hz, Ar-H4]; 8,24 [2H, d,  $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7,5$  Hz, Ar-H3,5]; 9,68 [2H, s,  $\text{CH}=\text{N}$ ].  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (125,76 MHz, MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ )  $\delta$  (ppm): 2,7 [ $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ ]; 26,3 [ $\text{CH}_2\text{-THF}$ ]; 31,3 [ $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ ]; 31,6 [ $\text{CH}_2\text{Bi}$ ]; 62,4 [ $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ ]; 68,3 [ $\text{CH}_2\text{-THF}$ ]; 122,2 [q,  $^1J(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C}) = 321$  Hz,  $\text{CF}_3$ ]; 131,3 [Ar-C4]; 137,1 [Ar-C3,5]; 150,0 [Ar-C2,6]; 169,9 [ $\text{CH}=\text{N}$ ]; 184,5 [Ar-C1].  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  NMR (376,5 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ )  $\delta$  (ppm): -79,3 [s,  $\text{CF}_3$ ]. **Pozitivní mód ESI-MS:** m/z 539,2294 [ $\text{ArBi}(\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3)^+$ ] (100%). **Negativní mód ESI-MS:** m/z 148,9524 [ $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ] (100%)

#### 2.6.6.2 Metoda B [2,6-(tBuNCH)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>]Bi „in situ“

K THF roztoku [2,6-(tBuNCH)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>]Bi připraveného výše uvedeným způsobem z [2,6-(tBuNCH)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>]BiCl<sub>2</sub> (452 mg, 0,86 mmol) a K[BET<sub>3</sub>H] 1,7 ml (1M roztok v THF, 1,7 mmol), byl přidán  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{SO}_3\text{CF}_3$  173  $\mu\text{l}$  (0,86 mmol). Po přidání  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{SO}_3\text{CF}_3$  byla reakční směs dalších 10 minut míchána a během této doby se směs odbarví. Reakční směs byla odpařena a promyta hexanem (15 ml). Nerozpustný zbytek byl extrahován acetonitrilem (20 ml). Bezbarvý extrakt byl odpařen, čímž byl získán olejovitý zbytek. Přidáním Et<sub>2</sub>O (5 ml) k tomuto zbytku vedlo k vysrážení sloučeniny **2f** ve formě bílého prášku. Výtěžek produktu činil 490 mg, (82 %). Experimentální data jsou stejná jako u výše uvedené sloučeniny.



## 2.6.7 Příprava $\{[2,6-(t\text{BuNCH})_2\text{C}_6\text{H}_3]\text{Bi}(\text{CH}_2t\text{Bu})\}^+[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$ (**2g**) – Metoda A

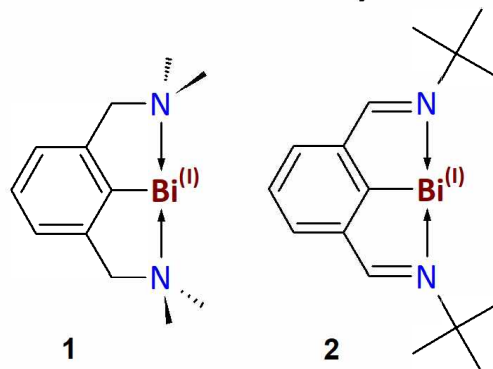


K roztoku  $[2,6-(t\text{BuNCH})_2\text{C}_6\text{H}_3]\text{Bi}$  897 mg (1,98 mmol) v THF (20 ml) bylo při laboratorní teplotě přidán čistý vzorek  $t\text{BuCH}_2\text{I}$  263  $\mu\text{l}$  (1,98 mmol). Tmavě zelená reakční směs se po 5 dnech míchání změnila na světle zelenou suspenzi. Směs byla odpařena ve vakuu za vzniku zeleného lepivého zbytku, který byl postupně promyt 30 ml horkého hexanu, 30 ml horkého toluenu, a nakonec byl promyt hexanem. Vše bylo provedeno za intenzivního míchání a následnou filtrací pro zbavení hlavních nečistot. Získaný oranžový prášek byl extrahován 5 ml acetonitrilu a skladován při teplotě  $-30\text{ }^\circ\text{C}$ . Následně bylo odfiltrováno malé množství žlutých polykrystalů jako vedlejší produkt (převážně jako  $[2,6-(t\text{BuNCH})_2\text{C}_6\text{H}_3]\text{BiI}_2$ ). K získanému nasycenému roztoku acetonitrilu se přidalo několik kapek hexanu za vysrážení žluté polykrystalické látky **2g**. Výtěžek sloučeniny **2g** činil 877 mg, (68 %). B.t.  $118\text{--}120\text{ }^\circ\text{C}$ .  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ )  $\delta$  (ppm): 0,89 [9H, s,  $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ ]; 1,51 [18H, s,  $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ ]; 2,34 [2H, s,  $\text{CH}_2\text{Bi}$ ]; 7,96 [1H, t,  $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7,6\text{ Hz}$ , Ar-*H4*]; 8,29 [2H, d,  $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7,6\text{ Hz}$ , Ar-*H3,5*]; 9,78 [2H, s,  $\text{CH}=\text{N}$ ].  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{NMR}$  (125,76 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ )  $\delta$  (ppm): 31,6 [ $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ ]; 34,1 [ $\text{CH}_2\text{Bi}$ ]; 35,1 [ $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ ]; 62,3 [ $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ ]; 78,0 [ $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ ]; 130,7 [Ar-*C4*]; 137,5 [Ar-*C3,5*]; 149,7 [Ar-*C2,6*]; 170,3 [ $\text{CH}=\text{N}$ ]; 186,5 [Ar-*C1*]. **Pozitivní mód ESI-MS:**  $m/z$  523,2510 [ $\text{ArBi}(\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3)^+$ ] (100%). **Negativní mód ESI-MS:**  $m/z$  126,9054 [ $\text{I}^-$ ] (100%).

### 3 VÝSLEDKY A DISKUZE

Tato kapitola bude věnována podrobnějšímu popisu výsledků a jejich následné diskuzi v rámci této diplomové práce. Diskuze je rozdělena na tři části. První část pojednává o reaktivitě organobismutných sloučenin **1** a **2** vůči různým organickým halogenidům a triflátům s cílem přípravy organobismutitých sloučenin pomocí oxidativní adice. Druhá část je zaměřena

na popis struktury v pevné fázi získané pomocí rentgenové difrakční analýzy a v poslední kapitole je diskutována struktura v roztoku na základě NMR spektroskopie. Na **Obr. 6** jsou vyobrazeny dvě organobismutné sloučeniny, které byly studovány v této diplomové práci. Jedná se o N,C,N-chelatované sloučeniny, které obsahují dvě



**Obrázek 6:** sloučenina 1 a 2

donorové skupiny, schopné tvořit intramolekulární vazbu N→Bi. Ty se od sebe ovšem liší svojí stabilitou. Zatímco sloučeninu **1** je třeba používat za nízkých teplot *in situ*, sloučenina **2** je v inertních podmínkách stabilní i při laboratorní teplotě.

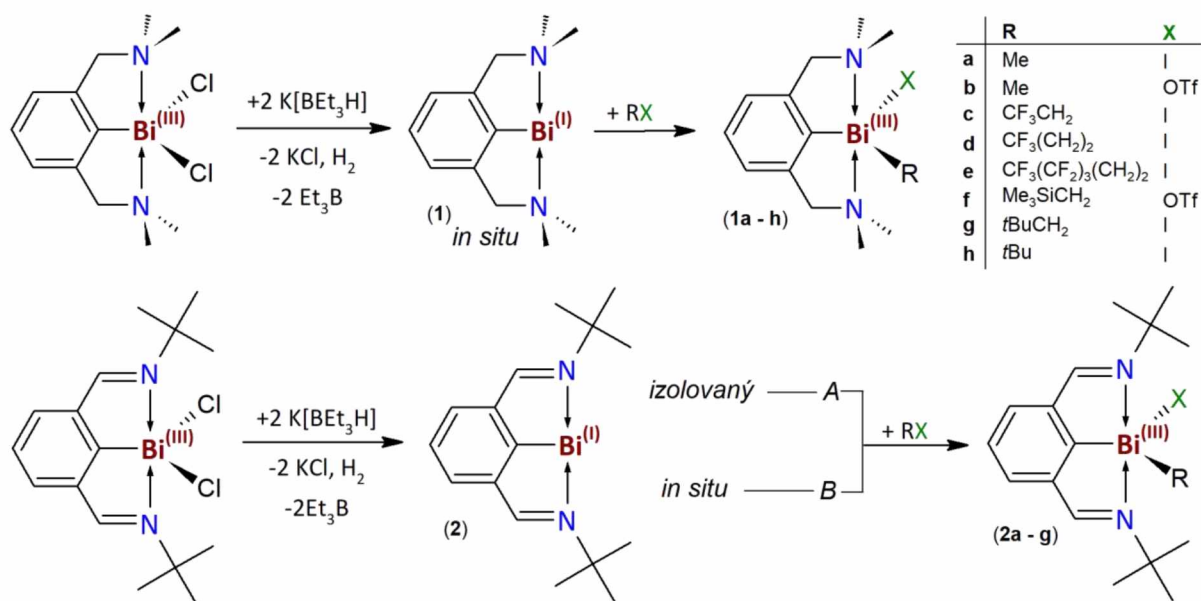
#### 3.1 Reaktivita sloučenin 1 a 2

Pro první pokusy reaktivity sloučenin **1** a **2** byly vybrány reaktivní molekuly MeX (X= I, OTf). Oba tyto substráty snadno reagovaly jednak s *in situ* připraveným fialovým THF roztokem sloučeniny **1**, ale i s modrým toluenovým roztokem izolované sloučeniny **2** (**Metoda A**) (**Schéma 10**). Průběh reakce byl snadno rozpoznán pomocí poměrně rychle se odbarvující konkrétní reakční směsi. Jak bylo očekáváno u centrální atomu bismutu s oxidačním číslem +I ve výchozích sloučeninách **1** a **2** se oxidovalo ve všech případech, přičemž byly izolovány sloučeniny [2,6-(Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>]Bi(Me)X (X= I **1a**, OTf **1b**) a [2,6-(tBuNCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>]Bi(Me)X (X= I **2a**, OTf **2b**) a to v přijatelných výtěžcích (73- 86%). Stejně jako sloučenina **1** může být podobně *in situ* připravena i sloučenina **2**. Při tomto postupu (**Metoda B**, **Schéma 10**) se vychází z [2,6-(tBuNCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>]BiCl<sub>2</sub>, který reaguje s 2 ekvivalenty K[BET<sub>3</sub>H] v THF a výsledný modrý roztok se použije hned pro další reakci. Při použití **Metody B** se výtěžky téměř shodují s výtěžky při použití **Metody A**, ovšem postup *in situ* je jednoznačně příznivý s ohledem na potřebný čas a postrádá nutnost izolace sloučeniny **2**.

Stejně jako jednoduché methyl deriváty byly použity delší alkylové řetězce (až šest atomů uhlíku), které navíc obsahují fluorované části (**Schéma 10**). Reakcí organobismutné sloučeniny **1** a **2** s těmito substráty byly získány sloučeniny [2,6-(Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>]Bi(R)I (R = CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub> **1c**, CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> **1d**, CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> **1e**) a [2,6-(*t*BuNCH)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>]Bi(R)I (R = CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub> **2c**, CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> **2d**, CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> **2e**) ve velmi dobrých výtěžcích (64–83%). V případě přípravy sloučenin **2c** a **2d** bylo možné opět využít **Metodu B**, ovšem v případě nejdelšího řetězce (tj. u sloučeniny **2e**) probíhala reakce pomalu a z tohoto důvodu bylo výhodnější použít izolovanou sloučeninu **2** tedy **Metodu A**.

Dále bylo prokázáno, že reakce využívající více rozvětvené substráty jsou náročnější na zvládnutí než u alkylů uvedených výše. Zatímco sloučenina **1** reaguje s Me<sub>3</sub>SiCH<sub>2</sub>OTf, *t*BuI a *t*BuCH<sub>2</sub>I hladce za vzniku sloučenin, [2,6-(Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>]Bi(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)OTf **1f**, [2,6-(Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>]Bi(CH<sub>2</sub>*t*Bu)I **1g**, a [2,6-(Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>]Bi(*t*Bu)I **1h** a to opět v přijatelných výtěžcích (67–73 %). Ukázalo se, že sloučenina **2** je v těchto reakcích výrazně méně reaktivní a je tedy schopna reagovat pouze s Me<sub>3</sub>SiCH<sub>2</sub>OTf bez ohledu na to, zda je použita sloučenina jako izolovaný vzorek (**Metoda A**) nebo připraven *in situ* (**Metoda B**) za vzniku [2,6-(*t*BuNCH)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>]Bi(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)OTf **2f**. Naopak reakce s jodidem *t*BuCH<sub>2</sub>I probíhala pomaleji a i po několika dnech modro-zelené zbarvení reakční směsi indikovalo stále přítomnost výchozí sloučeniny **2**. Nicméně po odpaření této směsi bylo možné sloučeninu [2,6-(*t*BuNCH)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>]Bi(CH<sub>2</sub>*t*Bu)I **2g** izolovat. Naopak reakce izolované sloučeniny **2** s *t*BuI již nevedlo k přípravě cílené sloučeniny **2h**, ale ke vzniku komplikované směsi produktů.

Bohužel obdobně neúspěšné byly zatím i pokusy o oxidativní adici do vazeb obsahující C(sp<sup>2</sup>) uhlík a to při použití substrátů PhI, nebo PhOTf. V obou případech tzn. u sloučeniny **1** i **2** byly obdrženy komplikované směsi produktů (dle <sup>1</sup>H NMR), které nebyly dále zpracovávány.



**Schéma 10**

Složení všech výše uvedených komplexů bylo potvrzeno pomocí hmotnostní spektrometrie s vysokým rozlišením při využití elektrosprejové ionizace (ESI-MS) a to s přesností s chybou hmotnosti pod 3 ppm. Všechny sloučeniny obsahující polární vazbu Bi-X (X = I nebo OTf), které po ionizaci poskytují relativně jednoduchá spektra se dvěma ionty. V negativním módu spekter byly detekovány hmoty odpovídající jodidu [I]<sup>-</sup> nebo triflátovému aniontu [OTf]<sup>-</sup>. V pozitivním módu pak byly detekovány odpovídající kationty [2,6-(Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>BiR]<sup>+</sup> respektive [2,6-(*t*BuNCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>BiR]<sup>+</sup>. Odpovídající data jsou shrnuta v Tabulce 4.

**Tabulka 4:** ESI-MS data pro studované sloučeniny

sloučenina	Pozitivní mód (m/z)*	Negativní mód (m/z)
<b>1a</b>	415,1584 (100 %) [ArBiCH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>	126,9052 (100 %) [I] <sup>-</sup>
<b>1b</b>	415,1593 (100 %) [ArBiCH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>	148,9522 (100 %) [CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>
<b>1c</b>	483,1449 (100 %) [ArBi(CH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> )] <sup>+</sup>	126,9048 (100 %) [I] <sup>-</sup>
<b>1d</b>	497,1610 (100 %) [ArBi((CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> )] <sup>+</sup>	126,9049(100 %) [I] <sup>-</sup>
<b>1e</b>	647,1524 (100 %) [ArBi((CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CF <sub>3</sub> )] <sup>+</sup>	126,9055 (100 %) [I] <sup>-</sup>
<b>1f</b>	487,1984 (100 %) [ArBi(CH <sub>2</sub> Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> )] <sup>+</sup>	148,9529 (100 %) [CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>
<b>1g</b>	471,2219 (100 %) [ArBi(CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> )] <sup>+</sup>	126,9047 (100 %) [I] <sup>-</sup>
<b>1h</b>	457,2041 (100 %) [ArBi(C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> )] <sup>+</sup>	126,9055 (100 %) [I] <sup>-</sup>

\*Ar= 2,6-(Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> (pro sloučeniny **1a–1h**)

**Tabulka 4 (pokračování):** ESI-MS data pro studované sloučeniny

sloučenina	Pozitivní mód (m/z)*	Negativní mód (m/z)
<b>2a</b>	467,1895 (100 %) [ArBiCH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>	126,9051 (100 %) [I] <sup>-</sup>
<b>2b</b>	467,1896 (100 %) [ArBiCH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>	148,9526 (100 %) [CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>
<b>2c</b>	535,1760 (100 %) [ArBi(CH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> ) <sup>+</sup>	126,9048 (100 %) [I] <sup>-</sup>
<b>2d</b>	549,1930 (100 %) [ArBi((CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> ) <sup>+</sup>	126,9052 (100 %) [I] <sup>-</sup>
<b>2e</b>	699,1814 (100 %) [ArBi((CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CF <sub>3</sub> ) <sup>+</sup>	126,9051 (100 %) [I] <sup>-</sup>
<b>2f</b>	539,2294 (100 %) [ArBi(CH <sub>2</sub> Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) <sup>+</sup>	148,9524 (100 %) [CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>
<b>2g</b>	523,2510 (100%) [ArBi(CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) <sup>+</sup>	126,9054 (100%) [I] <sup>-</sup>

\*Ar= 2,6-(tBuNCH)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> (pro sloučeniny **2a–2g**)

### 3.2 Molekulová struktura připravených sloučenin

Využitím rentgenové difrakční analýzy byly popsány struktury sloučenin v pevné fázi u sloučenin, od kterých se podařilo připravit monokrystalický materiál. Krystalografická data a detaily měření jsou uvedeny v experimentální části a **Tabulkách 1-3**. Zatímco relevantní strukturální parametry jsou shrnuty v **Tabulce 5**.

**Tabulka 5:** Vybrané strukturální parametry studovaných sloučenin

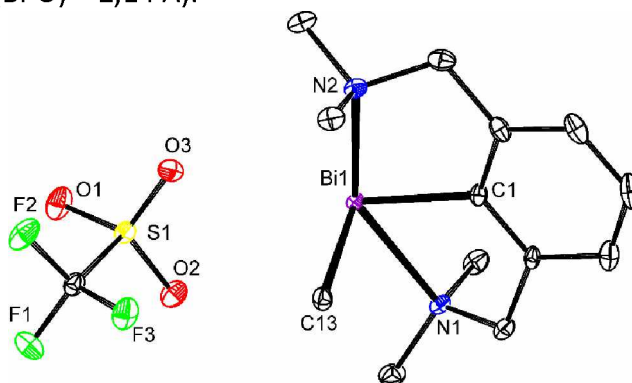
sloučenina	Bi(1)–C(1) [Å]	Bi(1)–N(1) [Å]	Bi(1)–N(2) [Å]	Bi(1)–C <sup>(a)</sup> [Å]	Bi–X <sup>(b)</sup> [Å]
<b>1a</b>	2,220(9)	2,562(8)	2,525(6)	2,252(9)	3,915(6)
<b>1b</b>	2,211(4)	2,509(4)	2,553(4)	2,247(5)	3,170(4)
<b>1c<sup>c)</sup></b>	2,188(12)	2,528(11)	2,549(10)	2,290(12)	3,890(10)
<b>1g</b>	2,202(4)	2,586(4)	2,490(3)	2,270(5)	4,0864(4)
<b>1h</b>	2,223(9)	2,528(8)	2,593(8)	2,325(8)	3,8652(7)
<b>2c</b>	2,202(7)	2,477(7)	2,491(6)	2,333(7)	3,484(7)
<b>2d</b>	2,212(8)	2,472(7)	2,506(6)	2,258(8)	3,707(7)
<b>2f</b>	2,198(9)	2,517(8)	2,495(8)	2,267(11)	3,083(12)

<sup>a)</sup> 13 pro **1a**, **1b**, **1c**, **1g**, **1h** a 17 pro **2c**, **2d**, **2f**

<sup>b)</sup> nejbližší atom tj. I(1), nebo jeden z kyslíků O(3) skupiny OTf pro **1b** či O(1) v THF pro **2f**

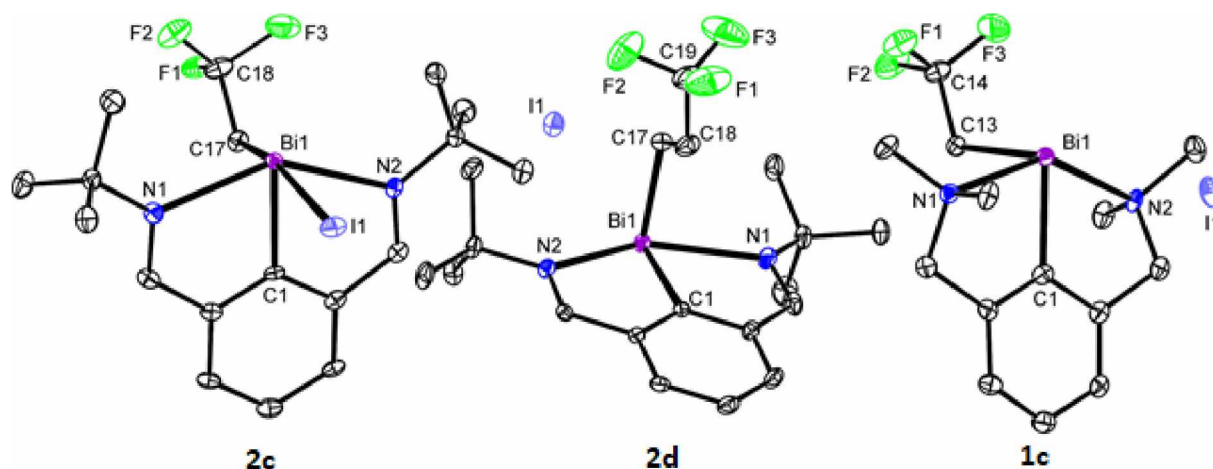
<sup>c)</sup> data jen pro jednu ze dvou nezávislých molekul v elementární buňce

Molekulová struktura sloučeniny **1a** byla stanovena a získaná data plně odpovídají těm již dříve publikovaným.<sup>20</sup> Struktura sloučeniny **1b** je uvedena na **Obr. 7** a tvoří iontový pár, kde methylová skupina je připojena k atomu bismutu. Atom bismut je koordinován atomy N(1), N(2), C(1) a C(13). Vazebná vzdálenosti Bi(1)–C(1) 2,211(4) Å respektive Bi(1)–C(13) 2,247(5) Å dobře odpovídají součtu kovalentních poloměrů  $\Sigma_{\text{kov}}(\text{Bi}, \text{C}) = 2,26$  Å. Triflátový aniont se nachází mimo koordinační sféru centrálního atomu bismutu (nejbližší kontakt Bi(1)...O(3) je 3,170(4) Å, viz  $\Sigma_{\text{kov}}(\text{Bi-O}) = 2,14$  Å).<sup>21</sup>



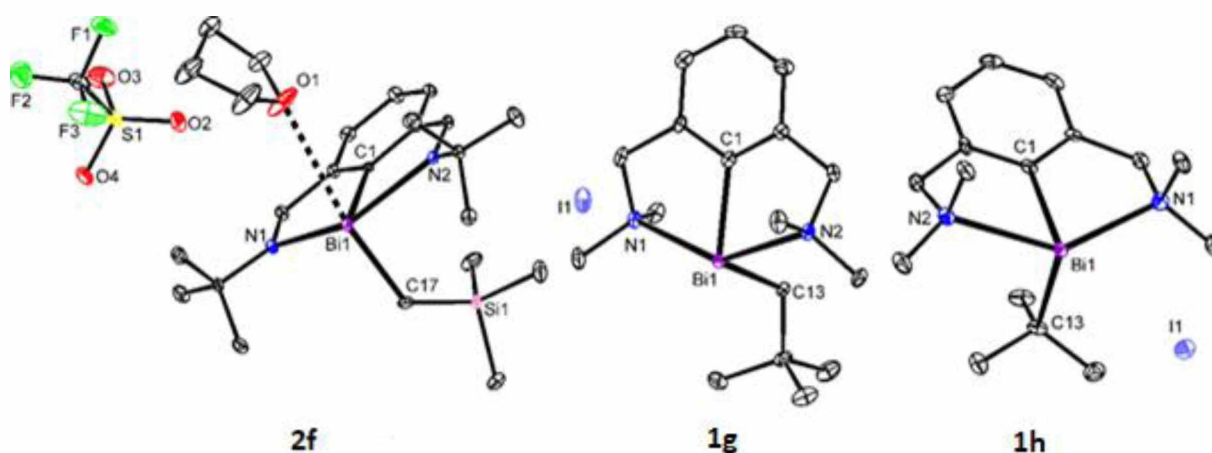
**Obrázek 7:** Molekulová struktura sloučeniny **1b**

Molekulové struktury **1c**, **2c** a **2d** byly obdobně stanoveny rentgenovou difrakční analýzou (**Obr. 8**). Odpovídající alkylové skupiny jsou opět připojeny k atomům bismutu pomocí kovalentních vazeb Bi(1)–C(13) 2,290(12) Å v **1c**, Bi(1)–C(17) 2,333(7) Å v **2c** a Bi(1)–C(17) 2,258(8) Å v **2d** získané hodnoty tak odpovídají součtu kovalentních poloměrů  $\Sigma_{\text{kov}}(\text{C}, \text{Bi}) = 2,26$  Å. Tyto struktury se ale od sebe vzájemně liší vzdáleností mezi atomem bismutu a jodu. Zatím co v případě **1c** a **2d** je atom I(1) umístěn mimo primární koordinační sféru (3,7074(7) Å a 3,8896(10) Å), tak v případě **2c** zůstává, i když jen slabě koordinován směrem k atomu bismutu (3,4837(7) Å,  $\Sigma_{\text{kov}}(\text{Bi-I}) = 2,84$  Å).<sup>21</sup>



**Obrázek 8:** Molekulové struktury sloučeniny **2c**, **2d** a **1c**

Konečně i u sloučenin obsahující rozvětvené alkylové skupiny byly v některých případech stanoveny jejich molekulové struktury a to pro deriváty **1g**, **1h** a **2f**.(THF), které jsou znázorněny na **Obr. 9**. Rozmezí jejich vazebných délek Bi–C 2,267(11) – 2,325(8) Å odpovídá opět součtu kovalentních poloměrů  $\Sigma_{\text{kov}}(\text{C}, \text{Bi}) = 2,26 \text{ Å}$  a alkylové zbytky jsou tak spojeny s atomem bismutu kovalentní vazbou. Všechny tři sloučeniny tvoří iontové páry. V případě **1g** a **1h** jako anionty vystupují atomy jodu (nejbližší kontakt) 3,8652(7) Å a 4,0864(4) Å) a ve **2f** jako aniontový zbytek funguje triflátová skupina (nejbližší kontakt Bi...O je 3,191(7) Å), tyto anionty zůstávají umístěny mimo primární koordinaci atomu Bi(1). V případě sloučeniny **2f** je atom Bi(1) dále slabě koordinován molekulou THF (Bi(1)-O(4) 3,083(12) Å).



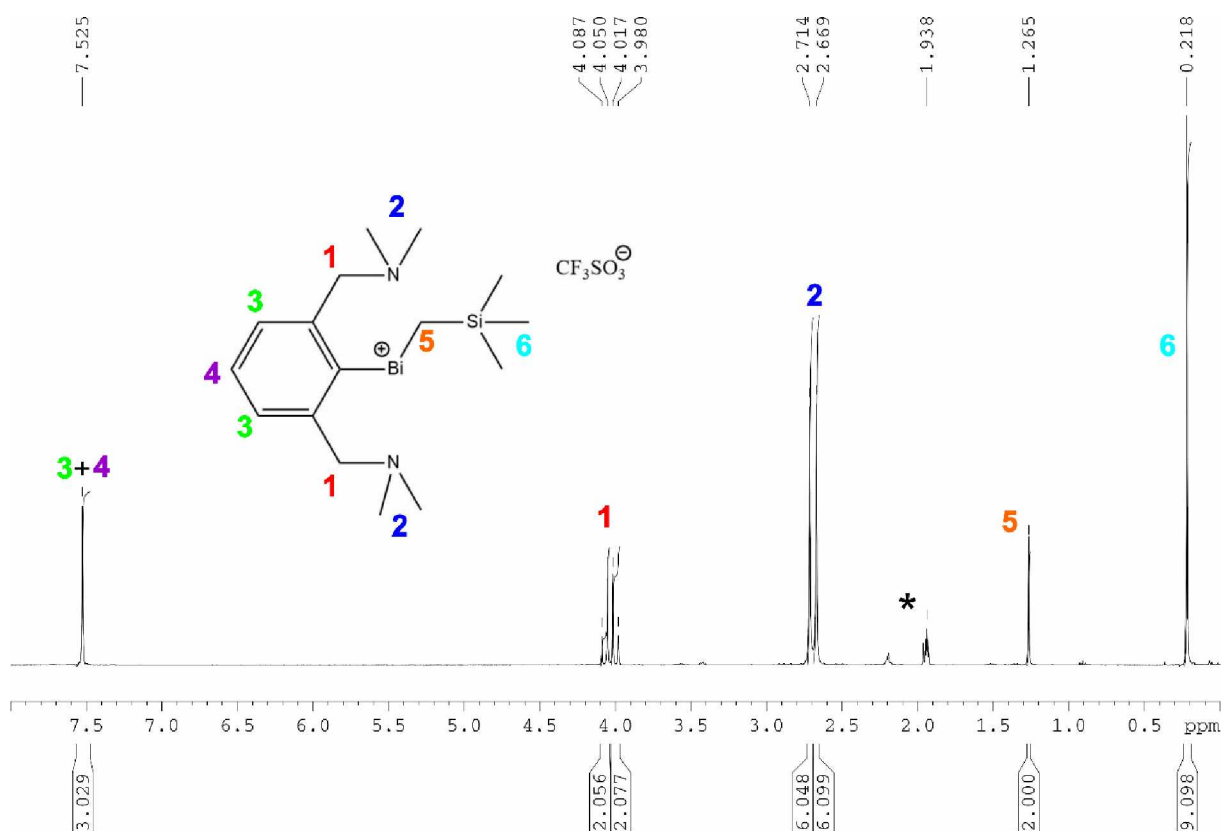
**Obrázek 9:** Molekulové struktury sloučeniny **2f**.(THF), **1g** a **1h**

### 3.3 Struktura připravených sloučenin v roztoku

Jako běžně používané metody charakterizace sloučenin je využívána NMR spektroskopie, také i v této práci byla využita k charakterizaci jak reakčních směsí, tak i nově připravených sloučenin. Všechny nově připravené sloučeniny byly charakterizovány pomocí  $^1\text{H}$  a  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR spekter a důležitá data jsou shrnuta v **Tabulkách 6** a **7**. Sloučeniny byly dobře rozpustné v  $\text{CDCl}_3$  anebo v  $\text{CD}_3\text{CN}$ . V případě sloučenin obsahující atom fluoru byly také změřeny  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  NMR spektra.

Studované sloučeniny jsou si strukturně velmi podobné a analogická jsou tedy i jejich NMR spektra. Pro sloučeniny odvozené od **1** obsahující ligand  $[2,6-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3]^-$  tak  $^1\text{H}$  a  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR spektra obsahovala signály charakteristické pro  $(\text{CH}_3)_2\text{N}$  a  $\text{CH}_2\text{N}$  skupiny, přičemž posledně jmenované byly v důsledku nesymetrické substituce na centrálním atomu obdrženy jako AB spinové systémy (**Obr. 10**). Všechny relevantní chemické posuny jsou pro sloučeniny

odvozené od **1** uvedeny v **Tabulce 6**. Pro skupinu  $CH_2N$  se hodnoty chemického posunu pohybují v rozmezí 3,92 – 4,46 ppm v případě  $\delta(^1H)$  a v rozmezí 68,7 – 69,4 ppm v případě  $\delta(^{13}C)$ , pro  $(CH_3)_2N$  skupinu činí rozmezí 2,64 – 2,80 ppm respektive 47,2 – 48,6 ppm. Centrální aromatický skelet je pro všechny sloučeniny **1a** – **1h** stejný, pro tento aromatický kruh jsou vždy charakteristické signály odpovídající  $CH$  skupinám s integrální intenzitou 3 v  $^1H$  NMR spektru a šest signálů pro benzenové jádro v  $^{13}C\{^1H\}$  NMR spektrech. Další signály jsou potom obdrženy pro danou skupinu R (viz **Tabulka 6**). Například methylové skupiny, které jsou připojeny k centrálnímu atomu bismutu byly prokázány přítomností typických singletů s odpovídající relativní integrální konstantou. V případě sloučeniny **1a**  $\delta(^1H)$  je 1,47 ppm a v  $\delta(^{13}C)$  36,7 ppm a sloučeniny **1b**  $\delta(^1H)$  je 1,47 ppm a v  $\delta(^{13}C)$  36,3 ppm. Přítomnost triflátového aniontu v sloučenině **1b** byla potvrzena pozorováním kvartetu pro skupinu  $CF_3$  v  $^{13}C\{^1H\}$  NMR spektrech a singletu v  $^{19}F\{^1H\}$  NMR spektrech. Další data je možné nalézt v **Tabulce 6** a experimentální části.



**Obrázek 10:**  $^1H$  NMR spektrum sloučeniny **1f** v  $CD_3CN$ (\*)



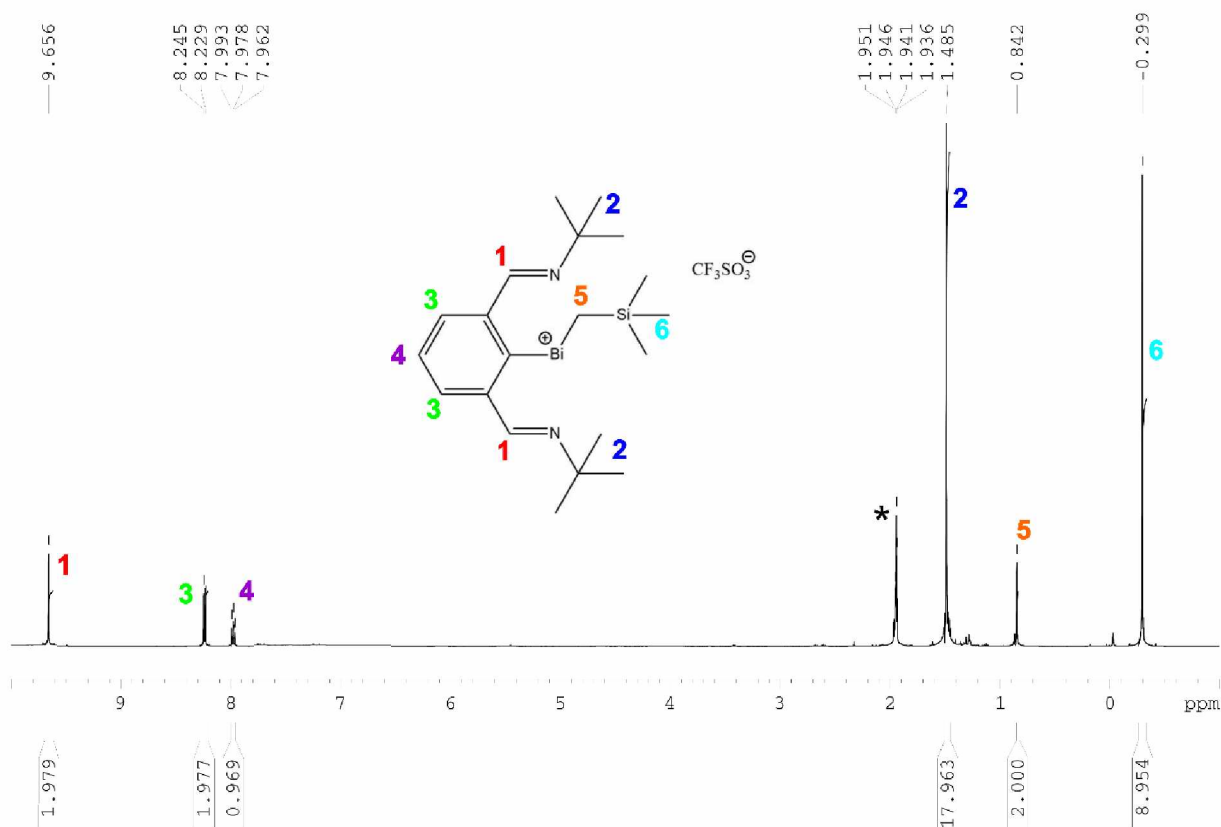
Tabulka 6: Vybrané NMR parametry studovaných sloučenin

	$\{[2,6-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3]\text{Bi}(\text{R})\}^+ [\text{X}]^-$		$\text{CH}_2\text{N}^a)$		$(\text{CH}_3)_2\text{N}$		Bi—R		$\delta(^{19}\text{F})$
	R	X	$\delta(^1\text{H})$	$\delta(^{13}\text{C})$	$\delta(^1\text{H})$	$\delta(^{13}\text{C})$	$\delta(^1\text{H})$	$\delta(^{13}\text{C})$	
<b>1a</b>	CH <sub>3</sub>	I <sup>-</sup>	3,97 4,08	69,1	2,70	47,5 47,2	1,47(s)	36,7	—
<b>1b</b>	CH <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	3,97 4,04	69,1	2,71 2,64	47,4 48,2	1,47(s)	36,3 122,2 (q)	-79,3
<b>1c</b>	CH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	I <sup>-</sup>	4,07 4,46	69,2	2,80	48,3 48,6	2,43(q)	54,0 (q) 128,5 (q)	-52,0
<b>1d</b>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	I <sup>-</sup>	4,02 4,15	69,4	2,76	48,3	2,09 (m) 3,43 (m)	48,6 30,6 (q) 133,9 (q)	-68,2
<b>1e</b>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CF <sub>3</sub>	I <sup>-</sup>	4,02 4,15	69,4	2,76	48,3	2,09 3,43 (m)	48,6 30,6 (q)	-126,6 -124,5 -116,1 -81,8
<b>1f</b>	CH <sub>2</sub> Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	4,00 4,07	68,7	2,67 2,71	48,0 48,2	1,27 (s) 0,22 (s)	36,8 122,1 (q)	-79,3
<b>1g</b>	CH <sub>2</sub> tBu	I <sup>-</sup>	3,98 4,05	68,9	2,73	48,3	2,70 (s) 1,22 (s)	30,2 34,9 73,5	—
<b>1h</b>	tBu	I <sup>-</sup>	3,89 3,92	68,7	2,72	48,3 31,0	2,78(s)	31,0 87,9	—

<sup>a)</sup> AB spinový systém s  $^2J(^1\text{H}, ^1\text{H}) \sim 14,5\text{--}15,5$  Hz

Obdobně sloučeniny odvozené od **2** vykazovaly ve svých  $^1\text{H}$  a  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR spektrech signály typické pro iminovou funkci  $\text{CH}=\text{N}$  a signály pro tBuN skupinu ligandu  $[2,6-(\text{tBuNCH})_2\text{C}_6\text{H}_3]^-$  (Obr. 11). Všechny chemické posuny jako  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  a  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  NMR spekter jsou pro sloučeniny odvozené od **2** uvedeny v Tabulce 7. Pro charakteristickou iminovou skupinu  $\text{CH}=\text{N}$  byly detekovány signály s hodnotami pohybující se v rozmezí 9,62 – 9,77 ppm v případě  $\delta(^1\text{H})$  a v rozmezí 168,8 – 170,3 ppm v případě  $\delta(^{13}\text{C})$ . Dále jsou uvedeny hodnoty pro tBuN skupinu v rozmezí 1,45 – 1,51 ppm v případě  $\delta(^1\text{H})$  a v rozmezí 30,9 – 31,3 a 62,2 – 62,4 ppm (pro kvartérní uhlíky) v případě  $\delta(^{13}\text{C})$ . Centrální aromatický skelet je pro všechny sloučeniny **2a** – **2g** stejný, pro tento aromatický kruh jsou vždy charakteristické signály odpovídající CH skupiny v  $^1\text{H}$  NMR spektru (dublet a triplet). Šest signálů bylo vždy obdrženo i v  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR spektru. Obdobně jak bylo uvedeno výše i zde byly detekovány signály odpovídající skupinám R vázaným na bismut. Například methylové skupiny, vykazovaly typické singlety s odpovídající relativní integrální konstantou. V případě sloučeniny **2a**  $\delta(^1\text{H})$  je 1,30 ppm a v  $\delta(^{13}\text{C})$  31,3 ppm

a u sloučeniny **2b**  $\delta(^1\text{H})$  je 1,29 ppm a v  $\delta(^{13}\text{C})$  30,9 ppm. Přítomnost triflátového aniontu v sloučenině **2b** byla potvrzena pozorováním kvartetu pro skupinu  $\text{CF}_3$  v  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR spektrech a singletu v  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  NMR spektrech.



**Obrázek 11:**  $^1\text{H}$  NMR spektrum sloučeniny **2g** v  $\text{CD}_3\text{CN}^*$

Tabulka 7: Vybrané NMR parametry studovaných sloučenin

$\{[2,6-(t\text{BuNCH})_2\text{C}_6\text{H}_3]\text{Bi}(\text{R})\}^+ [\text{X}]^-$			$\text{CH}=\text{N}$		$t\text{BuN}$		$\text{Bi}-\text{R}$		
	R	X	$\delta(^1\text{H})$	$\delta(^{13}\text{C})$	$\delta(^1\text{H})$	$\delta(^{13}\text{C})$	$\delta(^1\text{H})$	$\delta(^{13}\text{C})$	$\delta(^{19}\text{F})$
<b>2a</b>	CH <sub>3</sub>	I <sup>-</sup>	9,64	168,8	1,46	30,9 62,2	1,30	31,3	—
<b>2b</b>	CH <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	9,62	168,8	1,45	30,9 62,2	1,29	30,9 122,2 (q)	-79,3
<b>2c</b>	CH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	I <sup>-</sup>	9,77	170,3	1,51	31,2 62,2	2,02	54,3 129,1	-51,8
<b>2d</b>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	I <sup>-</sup>	9,75	169,7	1,49	31,0 62,4	1,79 (m) 2,42 (m)	44,5 33,0 (q)	-68,8
<b>2e</b>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CF <sub>3</sub>	I <sup>-</sup>	9,77	169,5	1,50	31,0 62,3	1,84 (m) 2,48 (m)	43,1 23,1	-126,8 -124,8 -116,2 -81,9
<b>2f</b>	CH <sub>2</sub> Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>a)</sup>	CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	9,66	169,9	1,49	31,3 62,4	0,84 0,30	31,7 2,7 122,2 (q)	-79,3
<b>2f</b>	CH <sub>2</sub> Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>b)</sup>	CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	9,68	169,9	1,49	31,3 62,4	0,84 0,30	31,6 2,7 122,2 (q)	-79,3
<b>2g</b>	CH <sub>2</sub> tBu	I <sup>-</sup>	9,78	170,3	0,89 1,51	31,6 35,1 62,3 78,0	2,34	34,1	—

<sup>a)</sup> NMR data pro sloučeninu **2f**

<sup>b)</sup> NMR data pro monokrystaly sloučeniny **2f**.(THF)

## 4 ZÁVĚR

Diplomová práce byla zaměřena na studium reaktivity organických halogenidů a triflátů s organobismutnými sloučeninami stabilizovanými buď N,C,N pincerovým ligandem nesoucím amino-donorové skupiny [2,6-(Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>]Bi (**1**) nebo jeho analogem obsahující aldimino-skupiny [2,6-(*t*BuNCH)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>]Bi (**2**). U obou organobismutných sloučenin byla odhalena pozoruhodná reaktivita vůči vazbám C(sp<sup>3</sup>)-X. V případě, že se jednalo o nerozvětvené řetězce, docházelo k oxidativní adici a tvorbě odpovídajících organobismutitých sloučenin [2,6-(Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>]Bi(R)X respektive [2,6-(*t*BuNCH)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>]Bi(R)X (X = I, OTf) a to pro R = Me, CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>, CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> až po delší řetězce např. alkyl obsahující až šest uhlíků jako byl CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>I. Všechny připravené sloučeniny byly charakterizovány pomocí <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} a <sup>19</sup>F{<sup>1</sup>H} NMR spektroskopie, ESI-MS a ve vybraných případech byly struktury potvrzeny pomocí rentgenové difrakční analýzy. Naproti tomu využití více rozvětvených substrátů odhalilo odlišnou reaktivitu mezi sloučeninami **1** a **2**. Obě tyto sloučeniny jsou schopny reagovat s Me<sub>3</sub>SiCH<sub>2</sub>OTf a *t*BuCH<sub>2</sub>I za vzniku sloučenin [2,6-(Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>]Bi(R)X a [2,6-(*t*BuNCH)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>]Bi(R)X (R = Me<sub>3</sub>SiCH<sub>2</sub>, *t*BuCH<sub>2</sub> a X = I, OTf), i když v případě sloučeniny **2** byla patrná potřeba delší reakční doby zejména v případě substrátu *t*BuCH<sub>2</sub>I. Avšak v případě nejvíce rozvětveného systému použitého v této práci (tj. *t*BuI) docházelo k úspěšné reakci pouze se sloučeninou **1** a byl izolován očekávaný produkt [2,6-(Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>]Bi(*t*Bu)I. Naopak v případě sloučeniny **2** byly pokusy o oxidativní adici *t*BuI neúspěšné. Získané deriváty byly opět charakterizovány výše uvedenými technikami.

Bohužel neúspěšné byly i pokusy o oxidativní adice sloučenin **1** a **2** do vazeb C(sp<sup>2</sup>)-X ve vybraných substrátech PhI a PhOTf. Všechny reakce vždy vedly pouze ke vzniku směsí produktů. V budoucnu bude patrně nutné najít jiné organické substráty pro tento typ reakcí.

Nicméně i přes jistá omezení uvedená výše, zde popsany postup oxidativní adice umožňuje poměrně přímou cestu k připojení různých alkylů k centrálnímu atomu bismutu, což vede k nesympetricky substituovaným sloučeninám bismutitým RR'BiX. Jejich syntéza je většinou problematická při použití standardního přístupu spoléhajícího na organokovové reagenty jako jsou organolithná či Grignardova činidla. Samotné tyto bismutité sloučeniny mohou být také použity pro další studium.

Kromě toho zde studovaný syntetický přístup může představovat, počáteční krok do oblasti aktivace obdobných organických substrátů sloučeninami **1** a **2** nebo jejich analogy známé z literatury, které jsou uvedeny v úvodu této práce.

## 5 POUŽITÁ LITERATURA

- [1] Krüger, J.; Winkler, P.; Lüderitz, E.; Lück, M.; Wolf, H. U.: "Bismuth, Bismuth Alloys, and Bismuth Compounds". Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Wiley-VCH, Weinheim. pp. 171–189, 2003. doi:10.1002/14356007.a04\_171. ISBN 978-3527306732.
- [2] Univerzita Pardubice, fakulta chemicko-technologická, katedra obecné a anorganické chemie: soubory ke stažení, přípravný kurz-část 3. [cit. 28.06.2020] Dostupné z: [https://www.upce.cz/sites/default/binary\\_www\\_old/fcht/koanch/dokumenty-ke-stazeni/pripravny-kurs-skriptum/blok3.pdf](https://www.upce.cz/sites/default/binary_www_old/fcht/koanch/dokumenty-ke-stazeni/pripravny-kurs-skriptum/blok3.pdf)
- [3] Klikorka, J. a Holeček, J.: Obecná a anorganická chemie: určeno pro posl. Vys. školy chemicko-technologické v Pardubicích. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1971.
- [4] Pyykkó, P.: Relativistic Effects in Structural Chemistry. *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 563-594.
- [5] Dostál, L.: *Coord. Chem. Rev.* **2017**, *353*, 142-158.
- [6] Liu, L.; Ruiz, D. A.; Munz, D.; Bertrand, G.: *Chem* **2016**, *1*, 147-153.
- [7] Nguyen, M.T., Keer, A. V., a Vanquickenborne, L.G.: *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 7077–7084.
- [8] Tokitoh, N. Arai, Y. Okazaki, R. Nagase, S.: *Science* **1997**, *277*, 78–80.
- [9] B. Twamley, C. D. Sofield, M. M. Olmstead, P. P. Power, J. Am.: *Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3357–3367.
- [10] Šimon, P.; De Proft, F.; Jambor, R.; Růžička, A.; Dostál, L *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 5468-5471.
- [11] Vránová, I.; Alonso, M.; Lo, R.; Sedlák, R.; Jambor, R.; Růžička, A.; De Proft, F.; Hobza, P.; Dostál, L.: *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 16917-16928.

- [12] Vránová, I.; Alonso, M.; Lo, R.; Sedlák, R.; Jambor, R.; Růžička, A.; De Proft, F.; Hobza, P.; Dostál, L.: *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 16917-16928.
- [13] Chu, T.; Nikonov, G.I.: *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 3608-3680.
- [14] Wang, G.; Freeman, L. A.; Dickie, D. A.; Mokrai, R.; Bönke, Z.; Gilliard, R. J.: *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 4335-4339.
- [15] a) P. L. Floch, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 627–681; b) T. Krachko, M. Bispinghoff, A. M. Tondreau, D. Stein, M. Baker, A. W. Ehlers, J. C. Sloopweg, H. Gretzmacher, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 7948–7951; *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 8056–8059; c) L. Dostál, *Coord. Chem. Rev.* **2017**, *353*, 142–158; d) M. Balmer, H. Gottschling, C. von H-nisch, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 2659–2661; e) S. Kundu, S. Sinhababu, A. V. Luebben, T. Mondal, D. Koley, B. Dittrich, H. W. Roesky, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 151–154.
- [16] Wang, G.; Freeman, L. A.; Dickie, D. A.; Mokrai, R.; Bönke, Z.; Gilliard, R. J.: *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 4335-4339.
- [17] Kindervater, M. B.; Marczenko, K. M.; Werner-Zwanyiger, U.; Chitnis, S. S.: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 7850-7855.
- [18] Atwood, D. A.; Cowley, A. H.; Ruiz, J.: *Inorg. Chim. Acta* **1992**, *198-200*, 271-274.
- [19] Vránová, I.; Jambor, R.; Růžička, A.; Jirásko, R.; Dostál, L.: *Organometallics* **2015**, *34*, 534-541.
- [20] Soran, A.P.; Silvestru, C.; Breunig, H.J.; Balázs, G.; Green, J.C.: *Organometallics* **2007**, *26*, 1196-1203.
- [21] Pyykkö, P.; Atsumi, M.: *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 186-197.