

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická

Příprava heterobimetalických sloučenin
Bakalářská práce

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2021/2022

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Vít Procházka**
Osobní číslo: **C19086**
Studijní program: **B2802 Chemie a technická chemie**
Studijní obor: **Chemie a technická chemie**
Téma práce: **Příprava heterobimetalických sloučenin**
Téma práce anglicky: **Synthesis of heterobimetalic compounds**
Zadávající katedra: **Katedra obecné a anorganické chemie**

Zásady pro vypracování

1. Literární rešerše zaměřená na využití heterobimetalických sloučenin.
2. Syntéza vybraných heterobimetalických sloučenin.

Rozsah pracovní zprávy:
Rozsah grafických prací:
Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**

Seznam doporučené literatury:

Davies, A.G: Comprehensive Organometallic Chemistry II

Vedoucí bakalářské práce: **prof. Ing. Roman Jambor, Ph.D.**
Katedra obecné a anorganické chemie

Datum zadání bakalářské práce: **22. února 2022**
Termín odevzdání bakalářské práce: **1. července 2022**

prof. Ing. Petr Kalenda, CSc. v.r.
děkan

L.S.

prof. Ing. Zdeněk Černošek, CSc. v.r.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 22. února 2022

Prohlašuji:

Práci s názvem Příprava heterobimetalických sloučenin jsem vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury. Byl jsem seznámen s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon), ve znění pozdějších předpisů, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Beru na vědomí, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, a směrnicí Univerzity Pardubice č. 7/2019 Pravidla pro odevzdávání, zveřejňování a formální úpravu závěrečných prací, ve znění pozdějších dodatků, bude práce zveřejněna prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne

Vít Procházka v. r.

Děkuji prof. Ing. Romanu Jamborovi, Ph.D., za vedení této práce. Za rady při práci na experimentální části dále děkuji Ing. Yaraslavě Milasheuské, Ing. Dominiku Vítkoví a Ing. Michalu Amanovi, Ph.D.

ANOTACE

Teoretická část této práce uvádí příklady tetrylenových ligandů a jejich komplexů s přechodnými kovy a popisuje možnosti jejich syntézy. Dále se zabývá katalytickými aplikacemi uvedených komplexů a srovnáním jejich katalytických vlastností s komplexy obsahujícími ligandy na bázi karbenů nebo fosfinů. Experimentální část je věnována přípravě nového stanylenového ligandu a příbuzné organoaluminové sloučeniny.

KLÍČOVÁ SLOVA

prvky 14. skupiny, těžší analogy karbenu, homogenní katalýza

TITLE

Synthesis of heterobimetallic compounds

ANNOTATION

The theoretical part of this thesis presents examples of tetrylene ligands and their complexes with transition metals and describes methods of their synthesis. Furthermore, it focuses on catalytic applications of these complexes and compares their catalytic properties with complexes containing ligands based on carbenes or phosphines. In the experimental part, a new stanylene ligand and a related organoaluminum compound were prepared.

KEYWORDS

group 14 elements, heavier carbene analogues, homogeneous catalysis

Obsah

ÚVOD.....	10
1. TEORETICKÁ ČÁST.....	11
1.1 Příprava monodentátních ligandů	11
1.2 Příprava bidentátních a tridentátních ligandů.....	15
1.3 Příprava heterobimetalických sloučenin s tetrylenovými ligandy.....	16
1.4 Využití heterobimetalických komplexů s tetrylenovými ligandy ke katalýze	25
1.4.1 Cross-coupling	25
1.4.2 Cykloadice.....	29
1.4.3 Hydroformylace	29
1.4.4 Deuterace.....	31
1.4.5 Borylace	32
1.4.6 Hydroborace	34
1.4.7 Kyanosilylace	35
1.4.8 Hydrosilylace.....	36
1.4.9 Hydrogenace.....	40
2 CÍLE A ZÁMĚRY	43
3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	45
3.1 Seznam použitých chemikálií.....	45
3.2 Přehled připravených sloučenin.....	46
3.2.1 Příprava sloučeniny I	47
3.2.2 Pokus o přípravu sloučeniny <i>n</i> -Bu ₂ II.....	47
3.2.3 Pokus o přípravu sloučeniny II.....	48
3.2.4 Příprava sloučeniny II	48
3.2.5 Příprava sloučeniny III.....	49
3.2.6 Příprava sloučeniny IV.....	50
3.2.7 Pokus o přípravu sloučeniny <i>n</i> -Bu ₂ V.....	50

3.2.8 Příprava sloučeniny V	50
3.2.9 Příprava sloučeniny VI.....	51
4. DISKUSE A ZÁVĚR	52
5 POUŽITÁ LITERATURA A ZDROJE	57

Seznam použitých zkratek

Me – methyl

Et – ethyl

iPr – isopropyl

n-Bu – *n*-butyl

t-Bu – *tert*-butyl

Cy – cyklohexyl

Cyp – cyklopentyl

Ph – fenyl

Ar – (2,6-diisopropyl)fenyl

cod – cyklooktadien

coe – cyklookten

dme – 1,2-dimethoxyethan

dmpe – 1,2-bis(dimethylfosfino)ethan

dmap – N,N-dimethyl-4-aminopyridin

dvtns – divinyltetramethyldisiloxan

HBpin – pinakolboran

TMSCN – trimethylsilylkyanid

THF – tetrahydrofuran

OTf – trifluormethansulfonát (triflát)

NMR – nukleární magnetická rezonance

HPLC – vysokoúčinná kapalinová chromatografie

APT – attached proton test

ÚVOD

Prvky 14. skupiny jsou nekovový uhlík, polokovy křemík a germanium a kovy cín a olovo. Elektronová konfigurace jejich valenční vrstvy je ns^2np^2 , do konfigurace vzácného plynu jim chybí i přebývají čtyři elektrony, takže jsou typicky čtyřvazné a jejich nejstabilnější oxidační číslo je IV. Stabilita oxidačního stavu II roste směrem dolů, u olova jde dokonce o nejstabilnější oxidační stav. U všech těchto prvků jsou ale známy sloučeniny, kde je jejich atom pouze dvojnásobný a nese volný elektronový pár. Takovéto sloučeniny nazýváme tetryleny (podle IV. hlavní skupiny). Tetryleny postrádají elektronový oktet a jsou vysoce reaktivní. Aby bylo možné takovou molekulu izolovat, musí být tetrylen vhodně stabilizován elektrondonorními atomy. Nejtypičtější je případ, kdy se atom prvku 14. skupiny s volným elektronovým párem váže na dva atomy dusíku, které jsou součástí téže molekuly (N-heterocyklický tetrylen). Funkci elektrondonorních atomů může mít ale například i kyslík nebo fosfor. Kromě dvojnásobného tetrylenu můžeme připravit i od něj odvozený anion, který je trojnásobný a opět nese volný elektronový pár.

Tetryleny jsou podle Lewisovy teorie současně kyselinami a bázemi. Do volného p-orbitálu mohou přijmout elektronový pár, jsou tedy π -akceptorní. Zároveň jsou i σ -donorní, neboť mohou sdílet svůj volný elektronový pár. Tyto vlastnosti můžeme ovlivnit volbou substituentů, silně σ -donorní jsou typicky tetryleny se substituenty založenými na dusíku nebo kyslíku.

Nejprobádanější skupinou tetrylenů jsou karbeny, zejména N-heterocyklické karbeny (NHC), které jsou úspěšně používány v homogenní katalýze mnoha reakcí v organické chemii. V poslední době jsou zkoumány i těžší analogy karbenu, které nesou některý z dalších prvků 14. skupiny s volným elektronovým párem. Tyto tetryleny se podle použitého prvku nazývají silyleny, germyleny, stanyleny a plumbyleny. Tetryleny mohou být katalyticky aktivní samy o sobě, častěji se však používají jako ligandy koordinované přes volný elektronový pár prvku 14. skupiny na přechodný kov. V teoretické části této práce budou shrnuty metody přípravy heterobimetalických komplexů s ligandy na bázi těžších analogů karbenu, jejich katalytické aplikace a srovnání s jinými, častěji používanými ligandy, typicky na bázi NHC nebo fosfinů.

1. TEORETICKÁ ČÁST

1.1 Příprava monodentátních ligandů

Prekurzorem pro N-heterocyklický silylenový ligand je například $(\text{CH}_2\text{N}t\text{-Bu})_2\text{SiCl}_3$ (**1**), který lze připravit z N,N'-di-*tert*-butyl-1,2-diiminoethanu (viz Schéma 1: Příprava silylenu **2**). První možnost je nejprve redukce lithiem a následně přidavek chloridu křemičitého. Další varianta, která funguje i za mírných podmínek, je reakce téhož substrátu s trichlorsilanem za přítomnosti 1,4-diazabicyklo[2,2,2]oktanu (DABCO) jako báze. (Karsch a Schlüter, 1997). Sloučeninu **1** lze převést na silylen **2** redukcí kovovým draslíkem (Denk et al., 1994) nebo KC_8 (Füstner et al., 2001) (viz Schéma 1: Příprava silylenu **2**). I přes přítomnost křemíku v oxidačním stavu II je tento silylen málo reaktivní, vydrží dlouhodobé zahřívání na $150\text{ }^\circ\text{C}$, nereaguje s pyridinem, trimethylfosfinem, triethylaminem ani tetrahydrofuranem. Reaguje ale se vzduchem. S $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ reaguje za vzniku komplexů typu $[\text{Ni}(\text{CO})_2(\mathbf{2})_2]$, obdobně reaguje i s dalšími karbonyly kovů. Je možné, že k jeho stabilitě přispívá aromaticita, tedy delokalizace π -elektronů ze dvojné vazby a z volných elektronových párů na atomech dusíku. K ověření této teorie byla provedena hydrogenace dvou dalších silylenů: **3** (má podobnou elektronovou strukturu jako silylen **2**, lze rovněž předpokládat aromaticitu) a **4** (má pouze 4 π -elektrony, takže aromatický není) elementárním vodíkem (viz Schéma 2: Hydrogenace silylenů **3** a **4**). Hydrogenací sloučeniny **3** se uvolnila reakční energie 1,75 kcal/mol, v případě sloučeniny **4** pak 15,67 kcal/mol. Hydrogenace sloučeniny **3** je tedy energeticky méně výhodná, což podporuje předpoklad aromatické stabilizace (Denk et al., 1994).

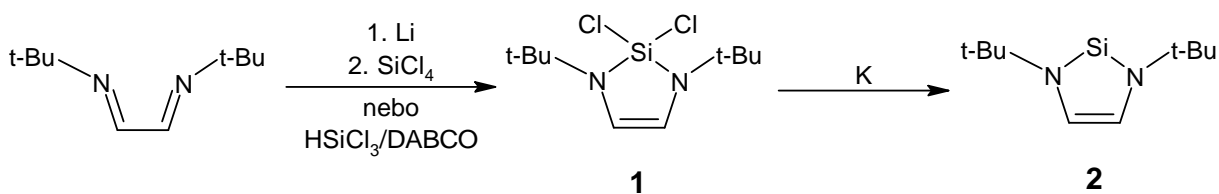


Schéma 1: Příprava silylenu **2**

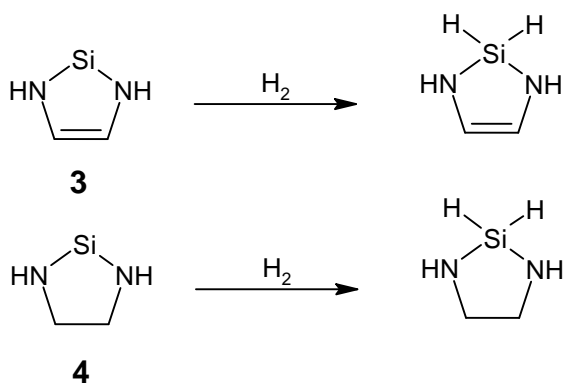


Schéma 2: Hydrogenace silylenů **3** a **4**

Sloučenina **5** byla připravena z di-*tert*-butylmethandiimidu reakcí nejprve s fenyllithiem a poté s chloridem křemičitým. Z tohoto prekursoru byl redukcí draslíkem získán příslušný chlorosilylen **6**, opět s volným elektronovým párem na křemíku (viz Schéma 3; So et al., 2006).

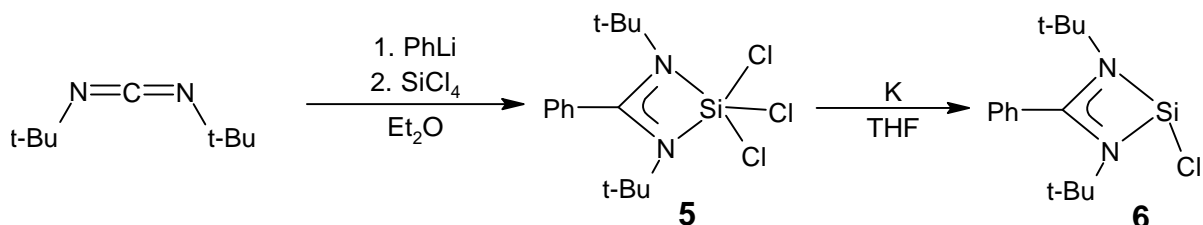


Schéma 3: Příprava sloučeniny **6**

Azhakar et al. (2012) připravili řadu derivátů sloučeniny **6** substitucí za atom chloru (viz Schéma 4). Všechny reakce probíhaly kvantitativně v toluenu jako rozpouštědle. R=Ph, Cy, *i*Pr, Me, SiMe₃. V případě R=SiMe₃ byla příprava úspěšná i při použití KN(SiMe₃)₂ jako činidla.

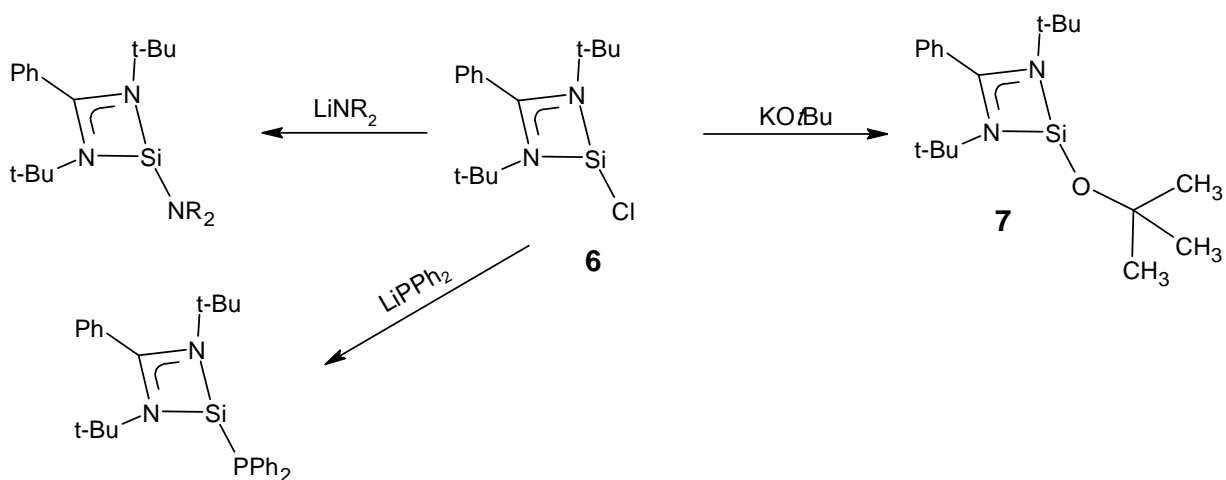


Schéma 4: Příprava derivátů sloučeniny **6**

Cabeza et al. (2017) připravili mesitylovaný derivát **8** reakcí chlorosilylenu **6** s mesityllithiem (viz Schéma 5).

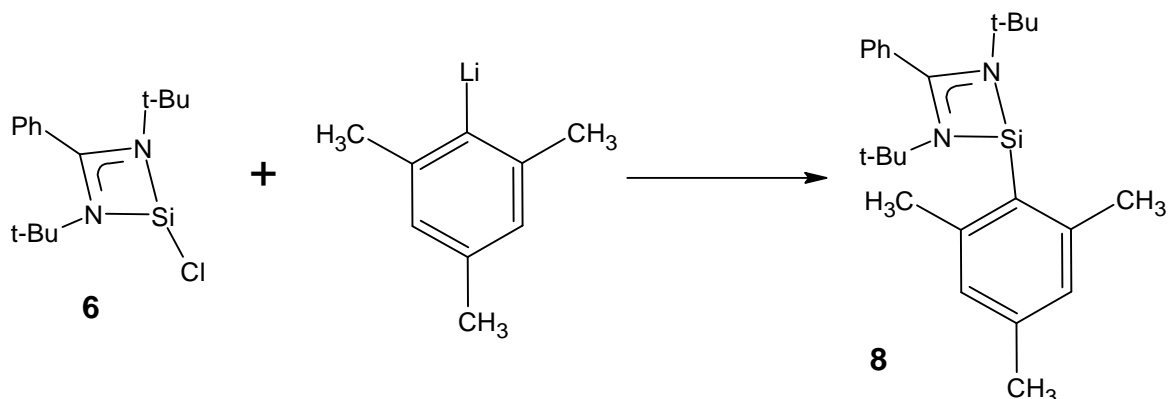


Schéma 5: Příprava sloučeniny **8**

Nagendran et al. (2008) připravili chlorogermylen **9** analogický chlorosilylenu **6**. Výchozí látkou byl opět di-*tert*-butylmethanimid, v tomto případě však stačily dva kroky: nejprve bylo opět použito fenyllithium, poté byl přidán GeCl_2 ve formě aduktu s 1,4-dioxanem (GeCl_2 :diox). Vzniklý chlorogermylen dále reagoval s 1,5 ekvivalentem draslíku za vzniku jeho dimeru **10** s germaniem v oxidačním stavu I (viz Schéma 6). Pomocí rentgenové krystalografie **10** byla určena délka vazby Ge-Ge 2,570 Å, což je bližší jednoduché interakci (2,61 Å) než délce dvojné vazby Ge=Ge u známých sloučenin (2,21-2,51 Å).

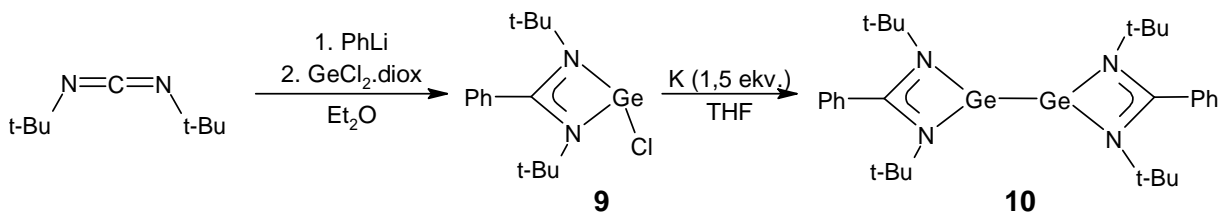


Schéma 6: Příprava chlorogermylenu **9** a jeho dimeru **10**

Sen et al. (2010) připravili chlorostanylen **11** analogický sloučeninám **6** a **9** podobným způsobem, jakým byl připraven chlorogermylen, tedy reakcí di-*tert*-butylmethanimidu nejprve s fenyllithiem a poté s SnCl_2 . Ze sloučeniny **11** byly připraveny další deriváty substitucí za atom chloru (viz Schéma 7). Reakcí s triflátem stříbrným vznikal triflát příslušného stanylenu, dále byl připraven bis(trimethylsilyl)amid pomocí $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$. Reakcí sloučeniny **11** s L-selektridem (tri-*sek*-butylhydridoboritanem lithným) vznikla molekula, ve které je atom cínu součástí dvou heterocyklů. Dále byla studována reakce sloučeniny **11** s nonakarbonylem diželeza, při které odstoupil pentakarbonyl železa a na centrální atom vzniklého tetrakarbonylu železa se koordinovala sloučenina **11** přes atom cínu.

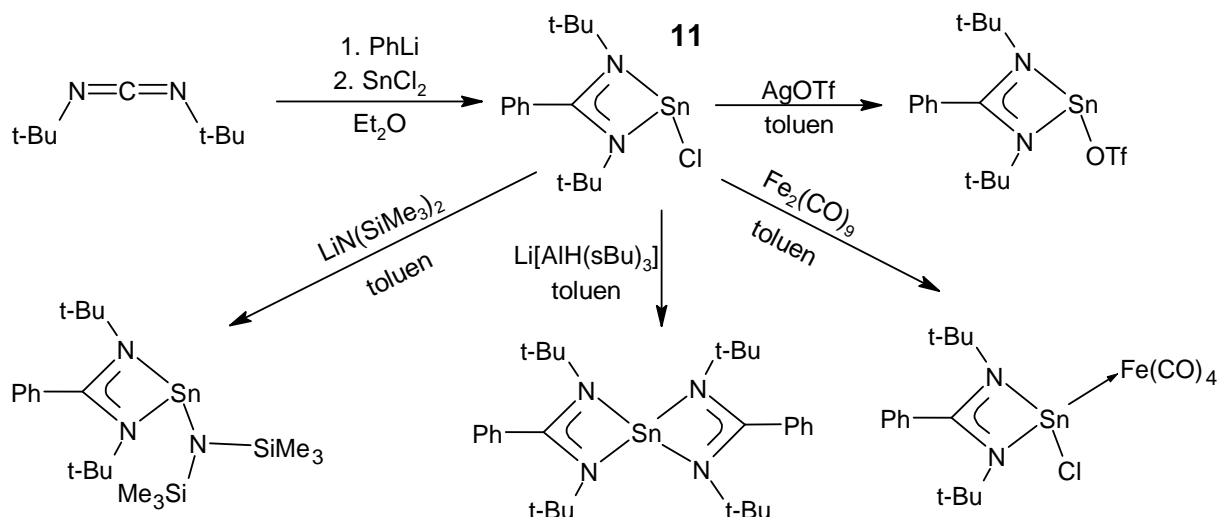


Schéma 7: Příprava chlorostanylenů **11** a jeho derivátů

Sinhababu et al. (2012) připravili chlorogermýlen s intramolekulární koordinací **12** z příslušného aminu, který byl nejprve deprotonován pomocí *n*-BuLi v THF a poté reagoval s $\text{GeCl}_2 \cdot \text{diox}$. Sinhababu et al. (2016) provedli reakci sloučeniny **12** a Grignardovy sloučeniny (isopropylmagnesiumbromidu) za vzniku isopropylovaného germýlenů **13** (viz Schéma 8).

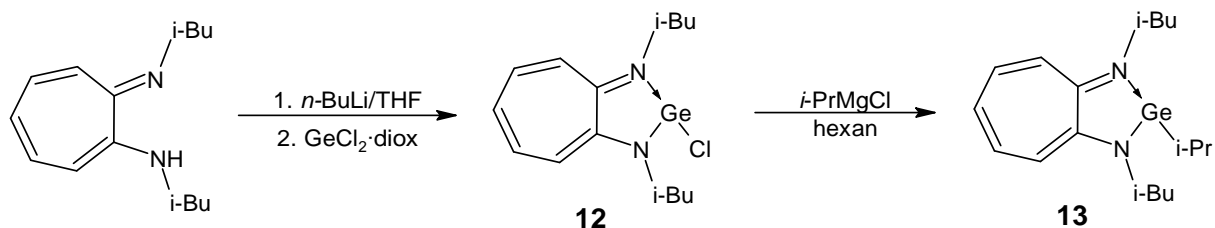


Schéma 8: Příprava sloučenin **12** a **13**

Harris a Lappert (1974) připravili skupinu sloučenin typu $\text{E}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ a $\text{E}[\text{N}(\text{SiMe}_3)(\text{CMe}_3)]_2$ ($\text{E} = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$) reakcí příslušného amidu lithného, tedy $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ nebo $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)(\text{CMe}_3)$, s $\text{GeCl}_2 \cdot \text{diox}$, SnCl_2 nebo PbCl_2 . Jako rozpouštědlo byl použit diethylether. Tyto přípravy probíhaly kvantitativně. Uvedené sloučeniny jsou velmi reaktivní. $\text{Sn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ (**14**, viz Schéma 9) reaguje například s dalším ekvivalentem SnCl_2 za vzniku $\text{ClSnN}(\text{SiMe}_3)_2$ nebo s $\text{LiCH}(\text{SiMe}_3)_2$ za vzniku $\text{Sn}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_2$.

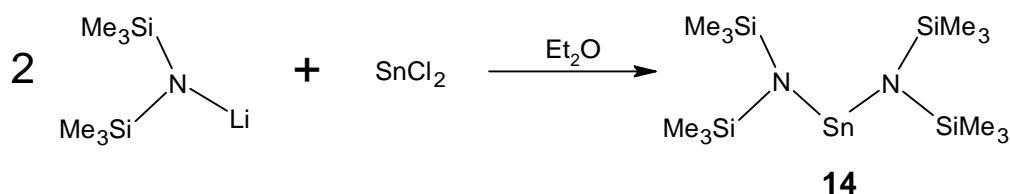


Schéma 9: Příprava sloučeniny **14**

Yang et al. (2012) připravili skupinu tetrylenových ligandů **15**, **16** a **17** (viz Schéma 10). Germylen **15** byl z výchozího diaminosilanu připraven ve dvou krocích: nejprve deprotonací pomocí *n*-BuLi, poté reakcí s GeCl₂·diox. Stanylen **16** a plumbylen **17** byly připraveny jednak toutéž cestou za použití chloridů příslušných prvků, jednak reakcí výchozího diaminosilanu s bis(trimethylsilyl)amidem příslušného prvku. Analogický germylen a plumbylen byly úspěšně připraveny i z výchozí látky obsahující na atomu křemíku fenylové zbytky místo methylových. Jako rozpouštědlo byl u všech reakcí použit hexan.

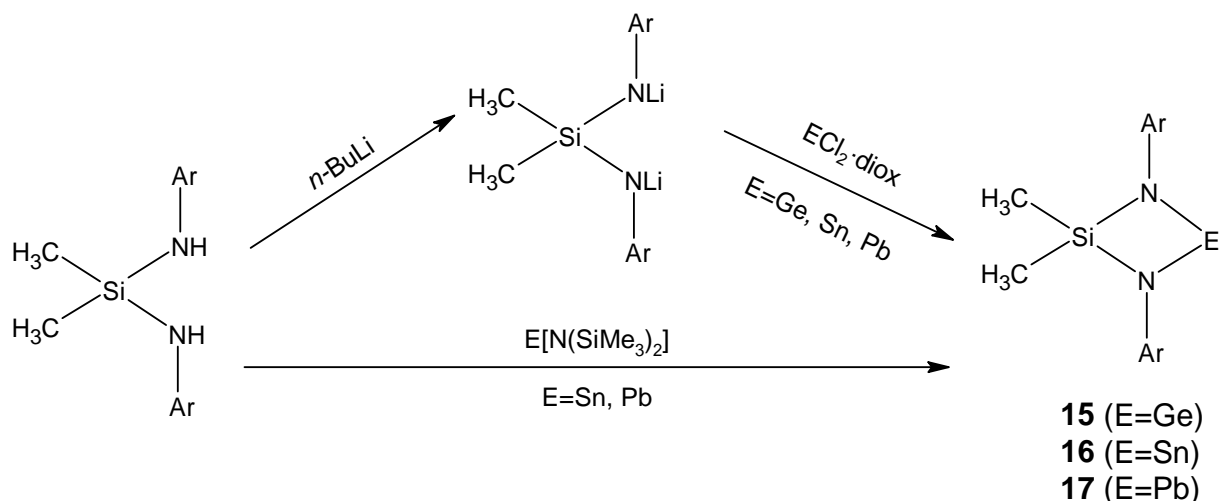


Schéma 10: Možnosti přípravy sloučenin **15**, **16** a **17**

1.2 Příprava bidentátních a tridentátních ligandů

Kromě monodentátních ligandů, koordinujících se přes jeden volný elektronový pár na atomu prvku 14. skupiny, lze připravit i bidentátní a tridentátní ligandy. Bidentátní ligandy nesou buď dva tetrylenové atomy, nebo pouze jeden, ale zároveň se koordinují ještě přes další elektrondonorní atom. Tridentátní ligandy se vážou na centrální atom přes tři své atomy. Tridentátní ligandy se dvěma tetrylenovými atomy a jedním dalším elektrondonorním atomem mezi nimi se někdy nazývají jako klešťovitě („pincer-type“; Zhou a Driess, 2019).

Wang et al. (2012b) připravili bis(silylenyl) a bis(germylenyl)ferrocen **18** a **19** jakožto nové bidentátní tetrylenové ligandy (viz Schéma 11). Ferrocen reagoval nejprve s *n*-BuLi, poté byl přidán chlorid příslušného tetrylenu (**6** nebo **9**).

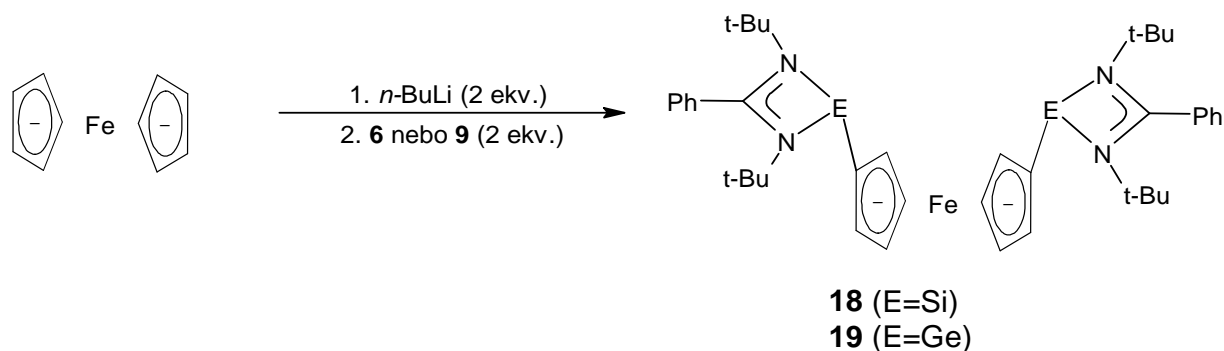


Schéma 11: Příprava ligandů **18** a **19**

Klešovitý silylenový ligand **20** byl připraven reakcí 4,6-di-*tert*-butylresorcinolu nejprve s *n*-BuLi a poté se sloučeninou **6**. (Wang et al., 2012a) Analogickým způsobem byl připraven i takovýto germylen **21** (Brück et al., 2012; viz Schéma 12).

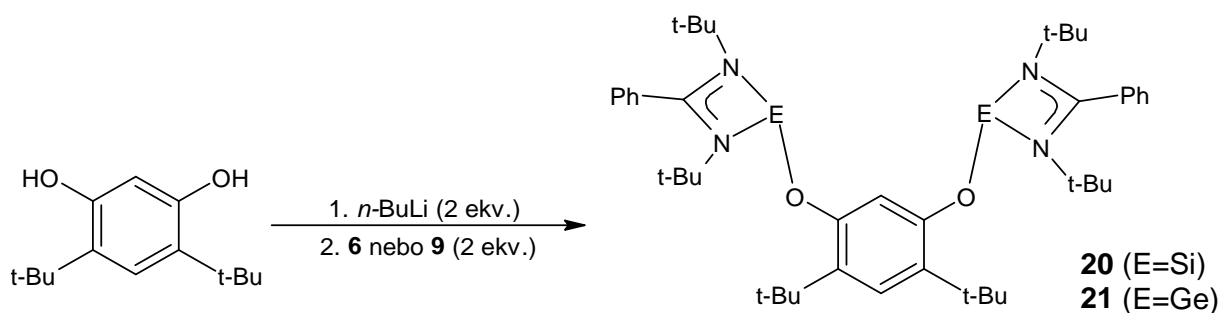


Schéma 12: Příprava ligandů **20** a **21**

Qi et al. (2019) připravili N-heterocyklický silylenový ligand **22** reakcí N-methyl-2-pyridinaminu nejprve s *n*-BuLi a poté se sloučeninou **6** (viz Schéma 13). Vzniklý ligand je bidentátní, koordinuje se přes volné elektronové páry na křemíku a na pyridinovém dusíku.

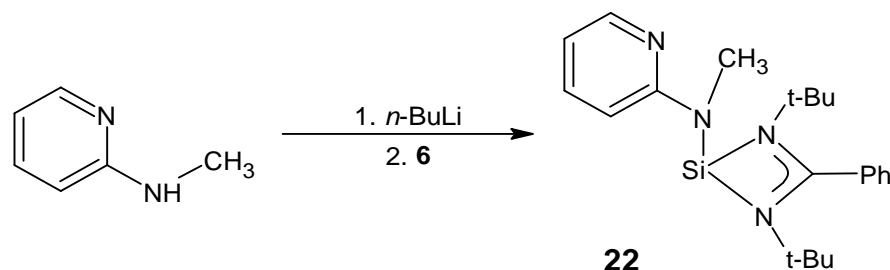


Schéma 13: Příprava ligandu **22**

1.3 Příprava heterobimetalických sloučenin s tetrylenovými ligandy

Fürstner et al. (2001) připravili komplex **23** reakcí silylenu **2** s [Pd(PPh₃)₄]. Týž ligand **2** reagoval s [(η³-C₃H₅)PdCl]₂ za vzniku komplexu **24** (viz Schéma 14; Zhang et al., 2008).

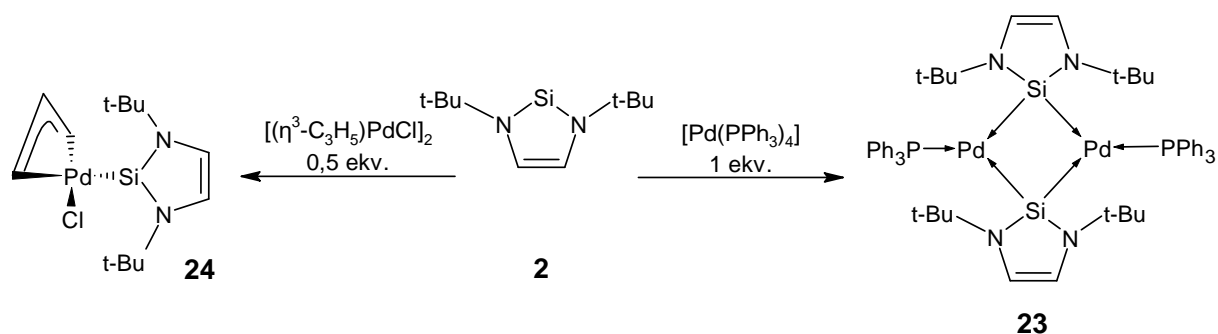


Schéma 14: Příprava komplexů **23** a **24**

Byla provedena reakce ligandů **18** a **19** s cyklopentadienidem sodným, CoBr_2 a KC_8 za vzniku komplexů **25** a **26** (viz Schéma 15). Reakci ligandu **18** se dvěma ekvivalenty $[\text{CpCo}(\text{CO})_2]$ vznikl komplex **27**, ve kterém se každý atom křemíku koordinuje na jiný atom kobaltu (Wang et al., 2012b).

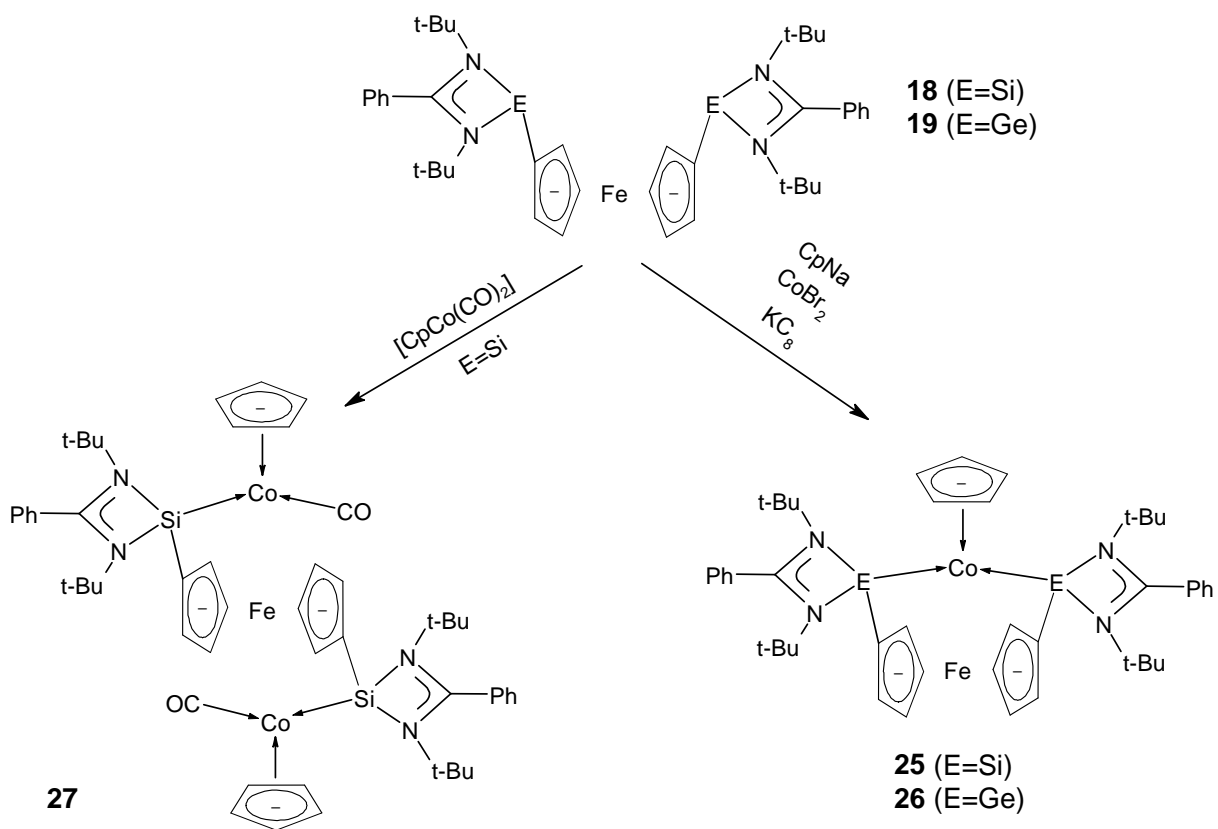


Schéma 15: Příprava tetraenových komplexů kobaltu: **25**, **26** a **27**

Brück et al. (2012) připravili komplexy ligandů **20** a **21** s iridiem v oxidačním stavu III (viz Schéma 16). Došlo k cyklometalaci, což je reakce, při které vzniká kovalentní vazba uhlík-kov (v případě této studie iridium), jež je součástí nově vytvořeného cyklu; při vzniku této vazby z ligandu odstupoval vodík. Reakcí obou ligandů s $[\{\text{IrCl}(\text{coe})_2\}_2]$ vznikly komplexy **28** a **29**.

Reakcí ligandu **20** s $[\text{IrH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ za zvýšené teploty vznikl komplex, posléze identifikovaný jako $[(\mathbf{20})\text{IrH}_2(\text{CO})]$ (**32**). Analogický komplex s ligandem **21** se připravit nepodařilo, pravděpodobně kvůli slabším elektrondonorním vlastnostem tohoto ligandu. Gallego et al. (2013) připravili další intramolekulární komplexy klešťovitého typu **30** a **31** reakcí ligandu **20**, resp. **21**, s $[\text{NiBr}_2(\text{dme})]$ za přídavku 10 ekvivalentů triethylaminu (viz Schéma 16). Pro přípravu komplexu **31** byl možným zdrojem niklu i bis(cyklooktadien)nikl.

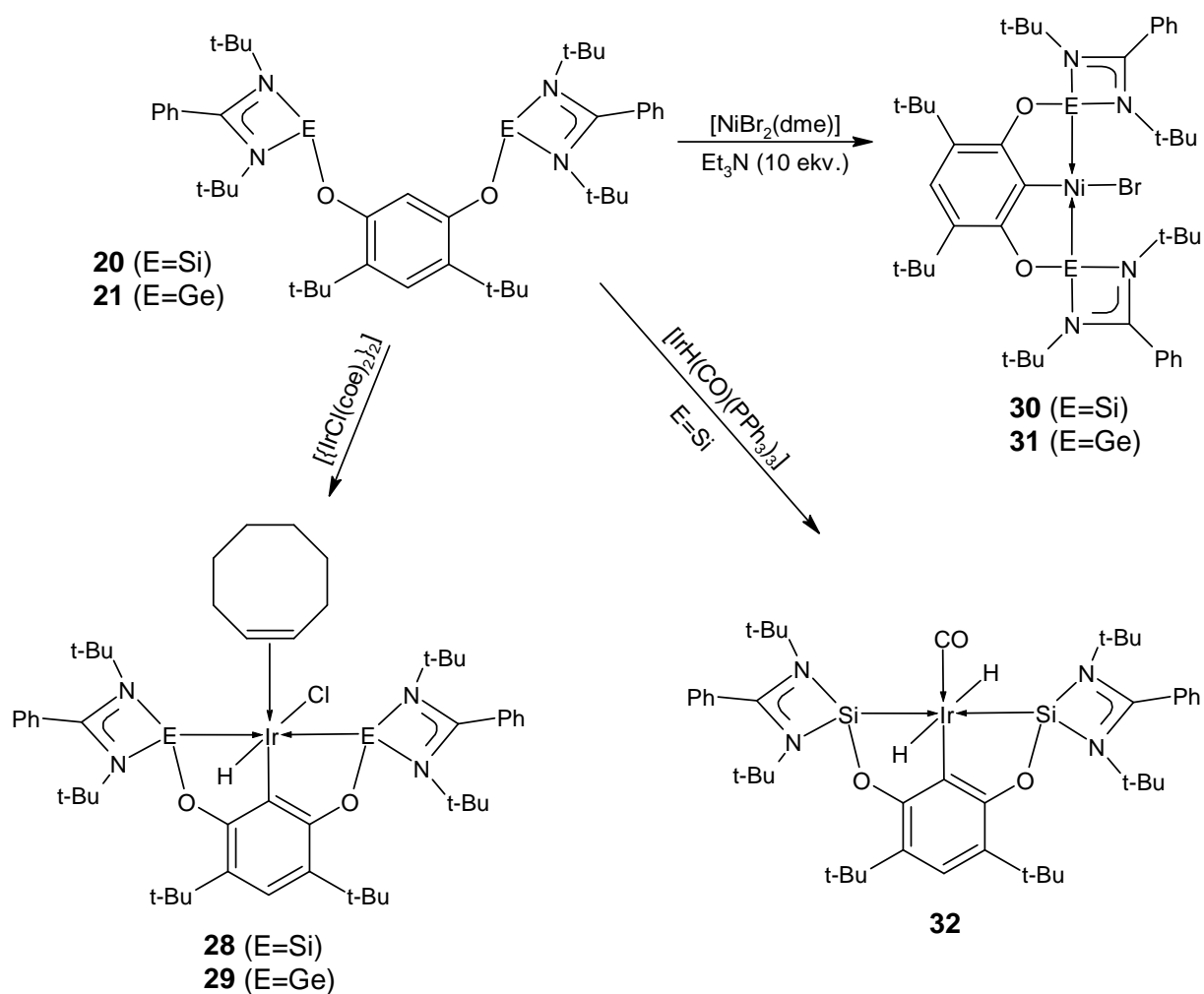


Schéma 16: Příprava komplexů obsahujících ligandy **20** a **21**

Cabeza et al. (2017) připravili první cyklometalované komplexy monodentátního silylenu, konkrétně silylenu **8**. Komplexy **33**, **34** a **35** byly připraveny podle Schéma 17, všechny reakce byly provedeny v toluenu. Iridium je u komplexů **33** a **34** v oxidačním čísle III, u komplexu **35** v méně obvyklém oxidačním čísle V. Komplex **35** vykazoval nízkou stabilitu.

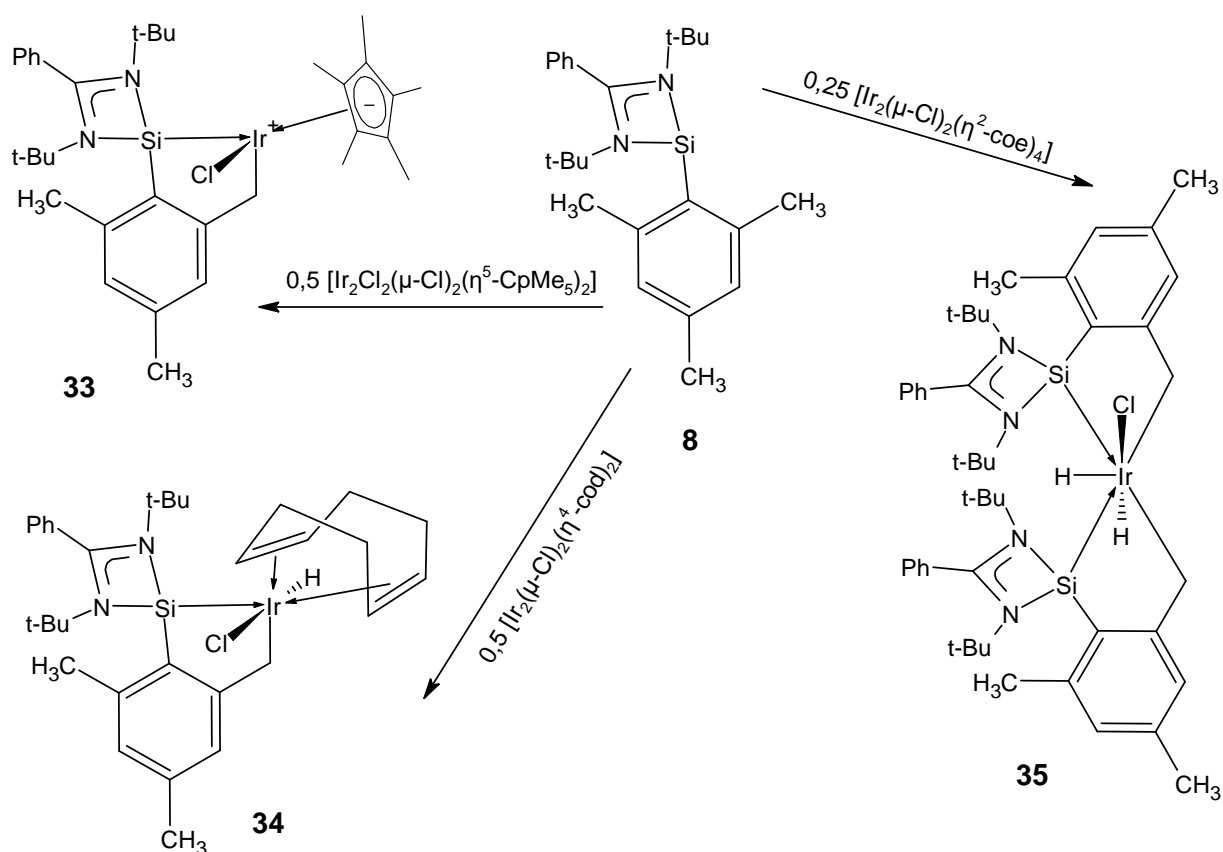


Schéma 17: Příprava komplexů iridia s ligandem **8**

Ligand **22** reagoval podle Schéma 18 s tris(trimethylfosfin)železem za vzniku komplexu $[\text{Fe}(\mathbf{22})_2(\text{PMe}_3)\text{H}]$ (**36**) (Qi et al., 2019).

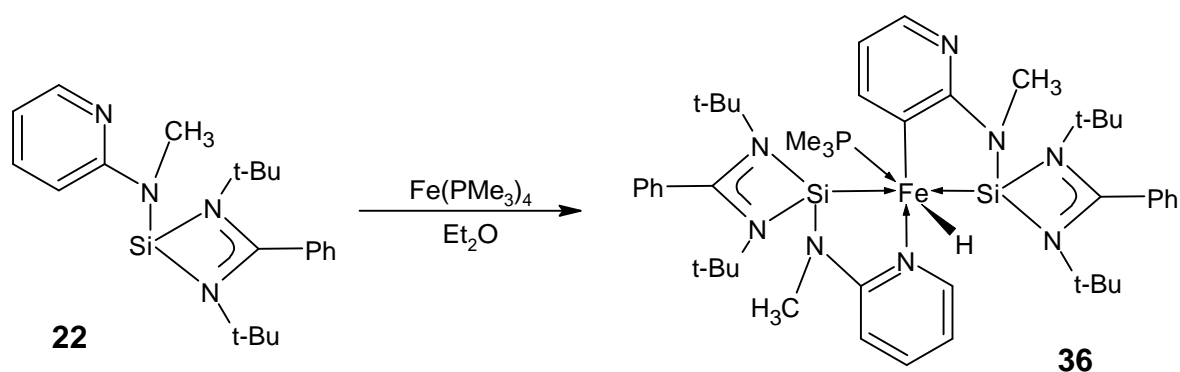


Schéma 18: Příprava komplexu **36**

Blom et al. (2013) připravili elektronově bohatý komplex s hydridem N-heterocyklického silylenu koordinovaným na železo v oxidačním stavu 0 (viz Schéma 19). Nejprve byl připraven komplex $[(\text{dmpe})_2\text{Fe}(\text{PMe}_3)]$. Do tohoto komplexu byl následně zaveden ligand **6** za současného odstoupení trimethylfosfinu. Nakonec byl chlorid redukován na hydrid pomocí

triethyl-hydridoboritanu lithného. Vzniklý produkt (**37**) je prvním případem hydridu silylenu koordinovaného na železo, který lze izolovat, hydridy silylenů jsou obecně velmi reaktivní.

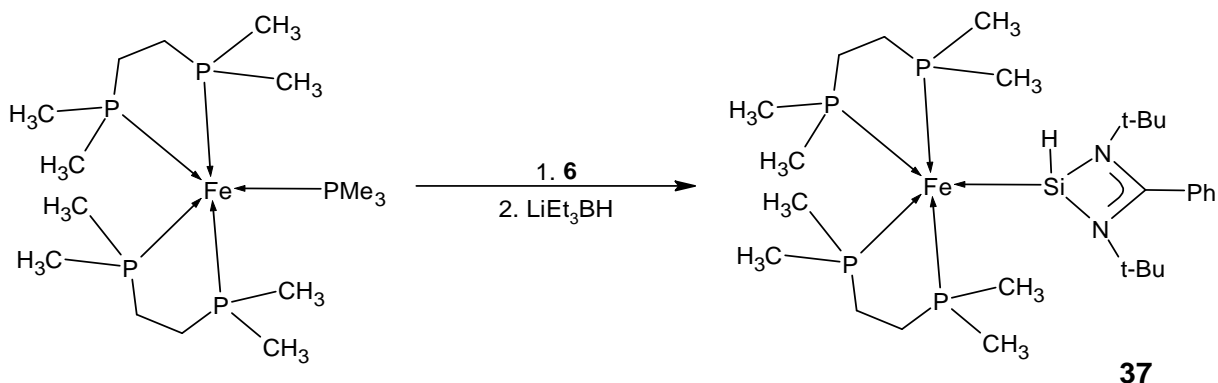


Schéma 19: Příprava komplexu **37**

Železnatý komplex **38** byl připraven reakcí *tert*-butoxysilylenu **7** s $[\text{Fe}(\text{PMe}_3)_4]$ (viz Schéma 20). Předpokládá se, že nejprve došlo k substituci ligandu a poté k aktivaci vazby $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-H}$ (Du et al., 2021).

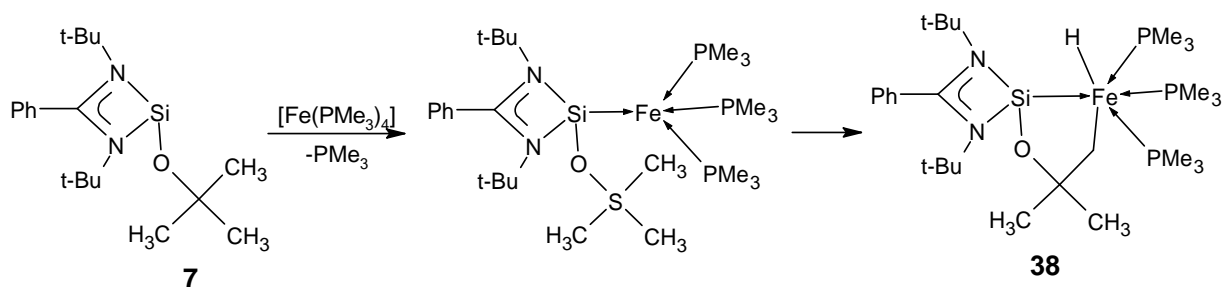


Schéma 20: Mechanismus přípravy komplexu **38**

Schmidt et al. (2017) studovali reakce $[\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ s různými tetraalenovými ligandy. Reakcí $[\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ s monodentátními N-heterocyklickými silylenovými ligandy **2** a $[\{\text{PhC}(\text{N}t\text{-Bu})_2\}(\text{NMe}_2)\text{Si:}]$ (**6a**, příprava podle Azhakar et al., 2012) vznikly komplexy **39** a **40** (viz Schéma 21), přičemž nebylo možné zachytit mono- a disubstituované meziproducty. Bidentátní ligandy **18** a **19** reagovaly s $[\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ za vzniku komplexů **41** a **42** (viz Schéma 22).

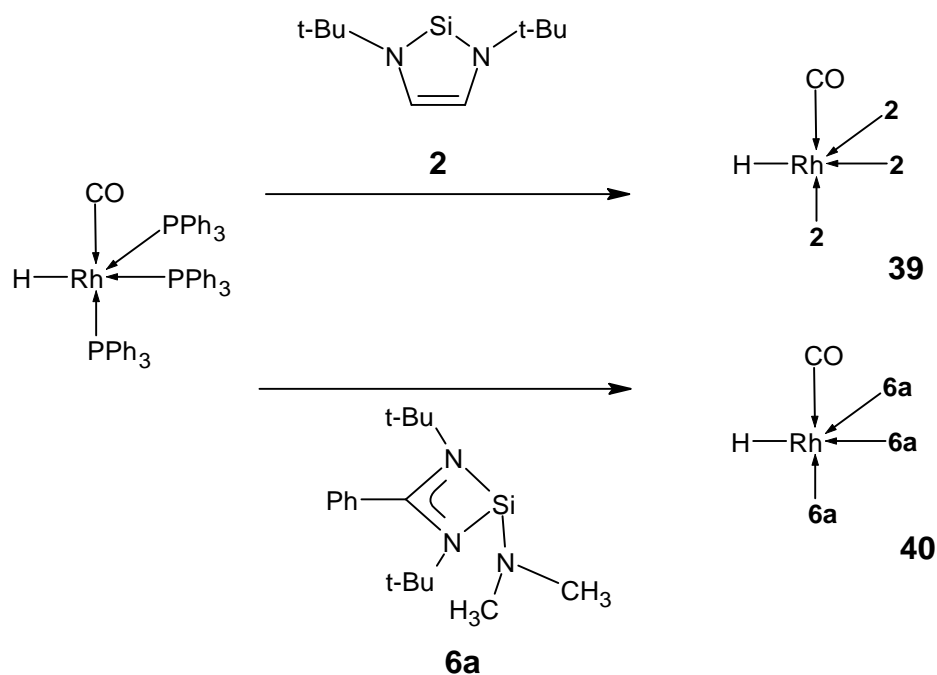


Schéma 21: Příprava komplexů **39** a **40**

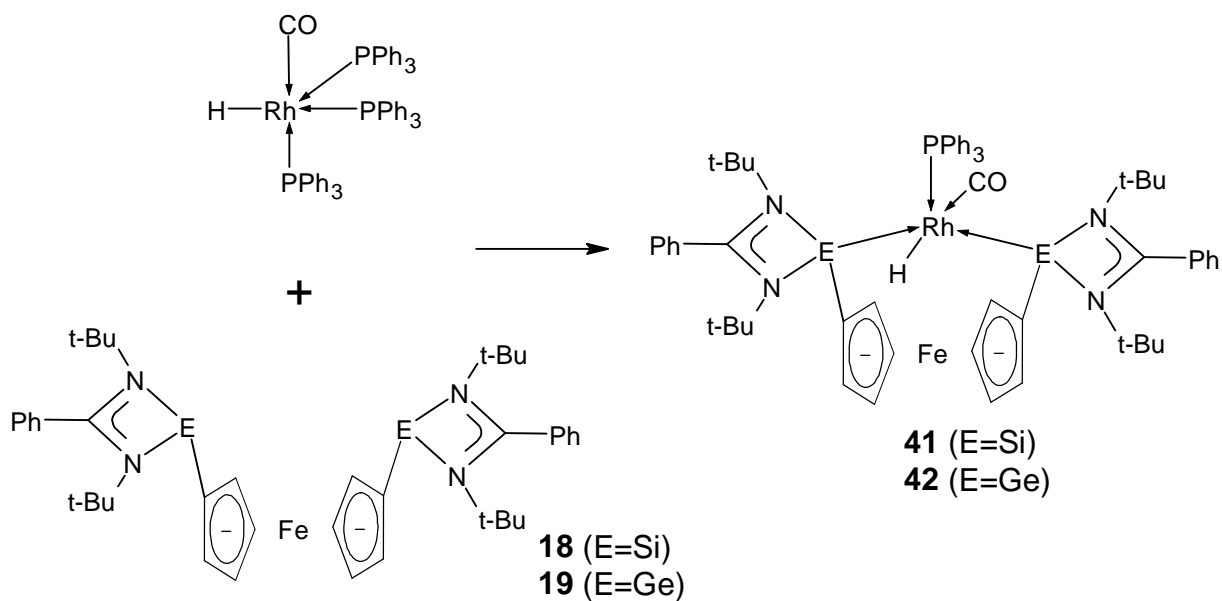


Schéma 22: Příprava komplexů **41** a **42**

Day et al. (2012) studovali koordinaci stanylenu **16** na centrální atom platiny v oxidačním stavu II. Po přidání **16** k $[\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ se molekula **16** koordinovala na platínu namísto jednoho z chloridových iontů a tento ion se navázal na atomy cínu, takže vznikl komplex **43**. Podobná reakce probíhala s komplexem $[\text{PtCl}(\mu\text{-Cl})(\text{PET}_3)_2]$ (na obou volných chloridech) a $[\text{PtCl}_2(\text{cod})_2]$. Reakcí stanylenu s PtCl_2 vznikl komplex **44** (viz Schéma 23).

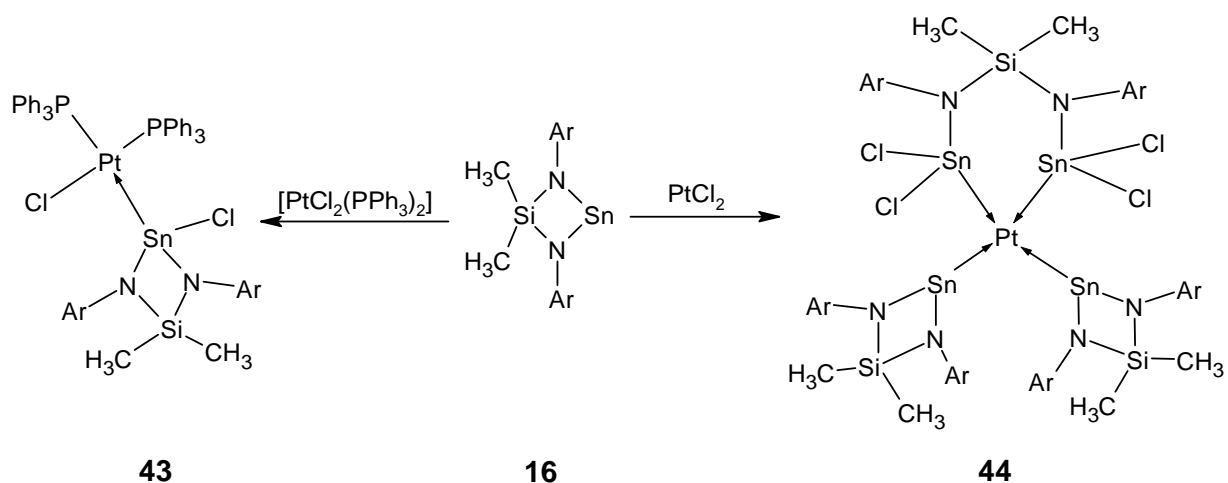
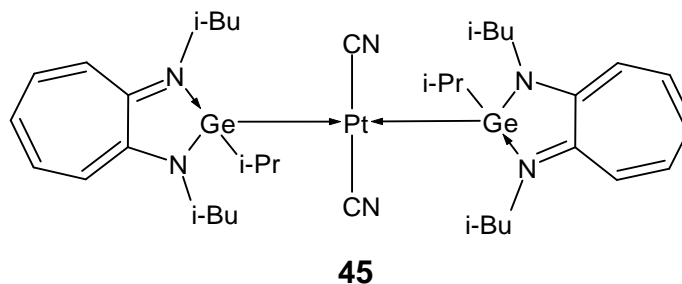


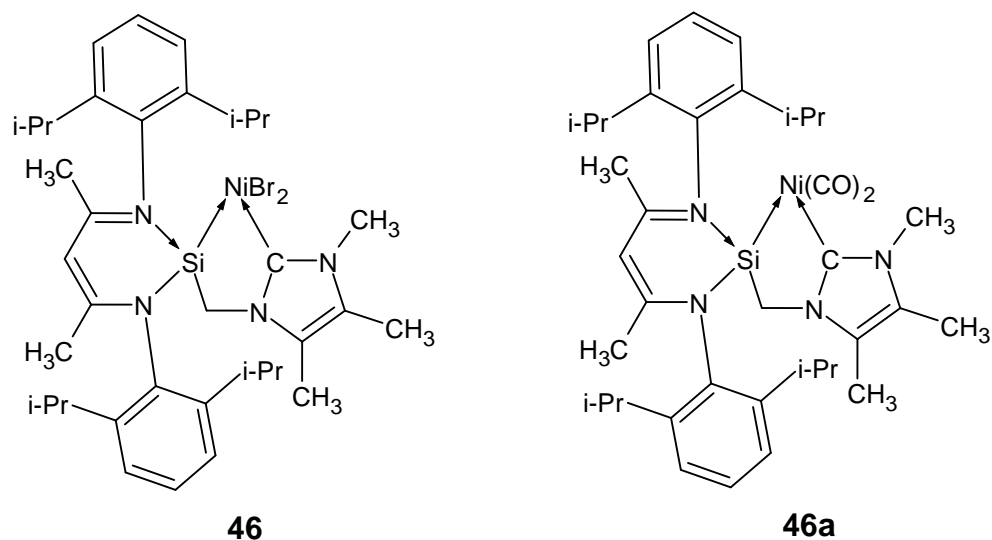
Schéma 23: Příprava komplexů **43** a **44**

Monodentátní germylen s intramolekulární koordinací **13** reagoval s $[\text{Pt}(\text{cod})\text{Cl}_2]$ za vzniku *cis*- $[\text{Pt}(\mathbf{13})_2\text{Cl}_2]$, tento komplex dále reagoval s TMSCN za vzniku *trans*- $[\text{Pt}(\mathbf{13})_2(\text{CN})_2]$ (**45**, viz Obrázek 1). Z *cis*- $[\text{Pt}(\mathbf{13})_2\text{Cl}_2]$ byly připraveny i další platnaté komplexy: *cis*- $[\text{Pt}(\mathbf{13})_2(\text{N}_3)_2]$, $[(\text{Pt}(\mathbf{13})_2\text{Cl})_2](\text{OTf})_2$ a *cis*- $[\text{Pt}(\mathbf{13})_2(\text{dmap})\text{Cl}]\text{OTf}$. (Sharma et al., 2018)



Obrázek 1: Struktura komplexu **45**

Komplex **46** (viz Obrázek 2) byl připraven z příslušného silylen-karbenového ligandu a $[\text{NiBr}_2(\text{dme})]$ za současného odstoupení 1,2-dimethoxyethanu. Z komplexu **46** byl dále připraven komplex **46a** reakcí s CO a KBHET_3 . Při infračervené spektroskopii komplexu **46a** byly pozorovány valenční vibrace ligandů CO při vlnočtech $\nu=1952$ a 1887 cm^{-1} . Pro srovnání, fosfinový komplex $[\{(\text{dmpm})\text{Ni}(\text{CO})_2\}_2]$ ($\text{dmpm}=\text{bis}(\text{dimethylfosfino})\text{methan}$) vykazoval hodnoty $\nu=1991$ a 1927 cm^{-1} , karbenový komplex $[\{(\text{CHNMe}_3)_2\text{C}\}_2\text{Ni}(\text{CO})_2]$ ($\text{Me}=\text{mesityl}$) pak $\nu=2050$ a 1877 cm^{-1} . Komplex **46a** má tyto hodnoty nízké, což poukazuje na jeho silné σ -donorní vlastnosti. (Tan et al., 2015).



Obrázek 2: Struktura komplexů **46** a **46a**

Troadeč et al. (2016) připravili komplex **48** (viz Schéma 24) reakcí příslušného silacyklopropylidenu a Karstedtova komplexu $[\text{Pt}_2(\text{dvmts})_3]$ (**47**).

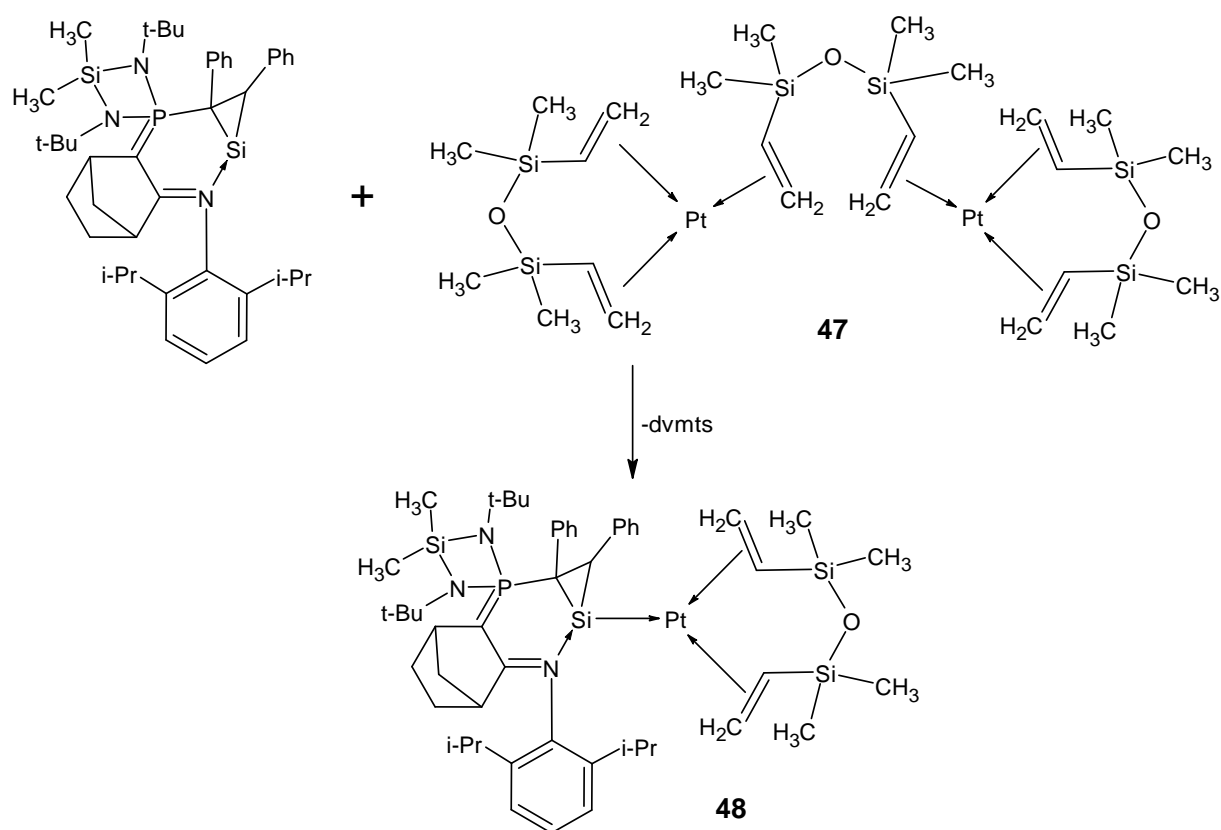
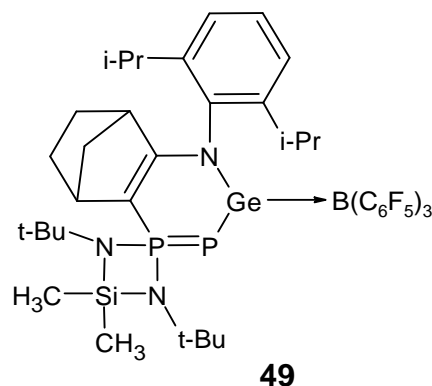


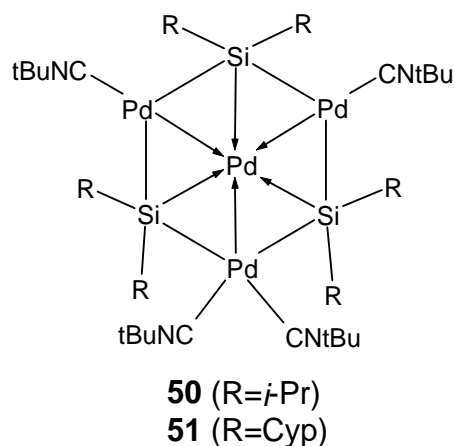
Schéma 24: Karstedtův komplex **47** a příprava jeho silylenového derivátu **48**

N,P-heterocyklický germylen reaguje s tris(pentafluorfenyl)boranem a koordinuje se přes volný elektronový pár germania na atom boru za vzniku komplexu **49** (viz Obrázek 3; Del Rio et al., 2017).



Obrázek 3: Struktura komplexu **49**

Yanagisawa et al. (2021) zkoumali tetranukleární komplexy typu $[\text{Pd}_4(\text{SiR}_2)_3(\text{CN-}t\text{-Bu})_4]$ (viz Obrázek 4), připravené reakcí cyklotetrasilanu $(\text{SR}_2)_4$ s komplexem $[\text{Pd}_3(\text{CN-}t\text{-Bu})_6]$, a jejich potenciální využití v katalýze hydrogenace různých alkenů a alkynů. Uhlovodíkový zbytek R byl vždy v celé molekule buď isopropyl (**50**), nebo cyklopentyl (**51**). Isopropylovaný cyklotetrasilan reagoval kvůli sterickému bránění až při teplotě 65 °C, zatímco jeho cyklopentylovaný analog již při laboratorní teplotě; tento byl připraven redukcí $(\text{Cyp})_2\text{SiCl}_2$ lithiem.



Obrázek 4: Struktura komplexů **50** a **51**

1.4 Využití heterobimetalických komplexů s tetraenovými ligandy ke katalýze

1.4.1 Cross-coupling

Cross-coupling neboli propojování organických molekul vazbami uhlík-uhlík je nejdůležitějším typem reakce v organické syntéze, neboť rozšiřuje uhlíkatý skelet. Komplexy s ligandy na bázi těžších analogů karbenu mohou být použity pro katalýzu mnoha různých cross-couplingových reakcí.

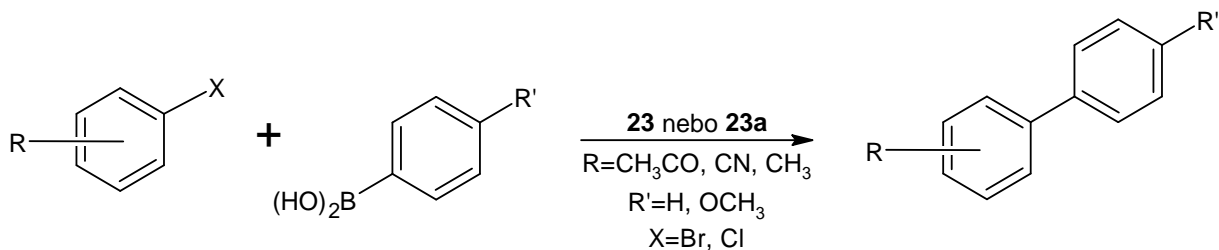
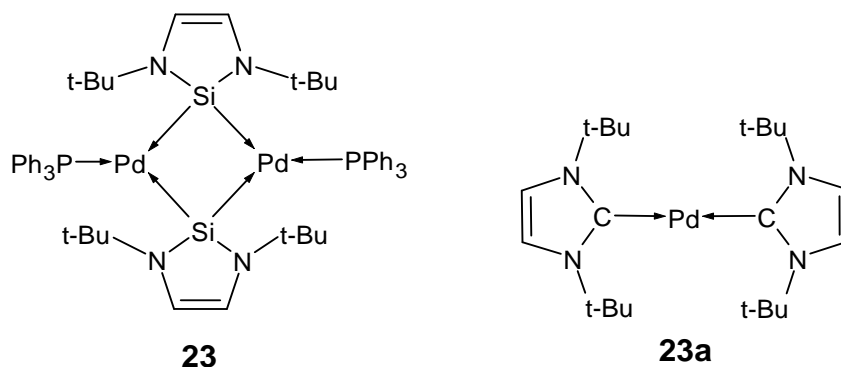


Schéma 25: Suzukiho reakce



Obrázek 5: Struktura komplexů **23** a **23a**

Studována byla například Suzukiho (někdy též Suzukiho-Mijaurova) reakce organického halogenidu s boronovou kyselinou (viz Schéma 25). Jako první zmiňují využití silylenového komplexu (**23**) při katalýze Suzukiho reakce Fürstner et al. (2001). Reakce *o*-bromacetofenonu s kyselinou fenylboronovou měla při této katalýze konverzi 88 %, reakce *p*-brombenzonitrilu a kyseliny *p*-methoxyfenylboronové pak 66 %. Pro srovnání, analogický karbenový ligand tvoří po přidání Pd[P(*o*-tolyl)₃]₂ odlišný komplex (**23a**, viz Obrázek 5), u něhož byla potvrzena katalytická aktivita pro Suzukiho reakci kyseliny fenylboronové a *p*-chlortolueny s výtěžkem 68 % (Böhm et al., 2000).

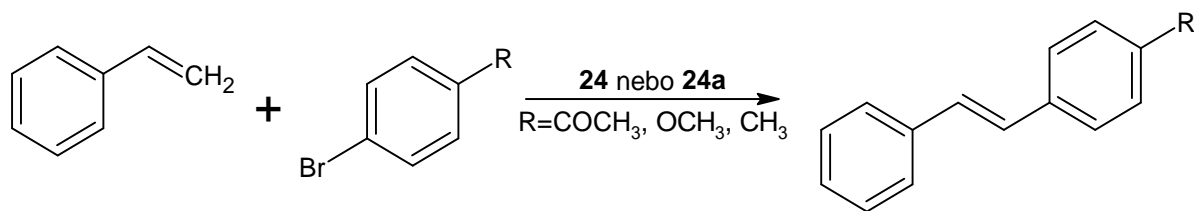
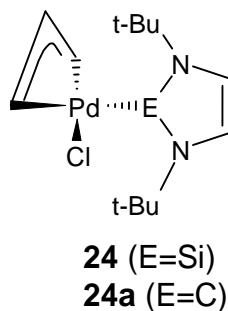


Schéma 26: Heckova reakce styrenu s arylbromidem



Obrázek 6: Struktura komplexů **24** a **24a**

Zhang et al. (2008) zkoumali komplex **24** jako katalyzátor pro Heckovu reakci derivátů brombenzenu se styrenem (viz Schéma 26). Za katalýzy tímto komplexem probíhala Heckova reakce se všemi testovanými substráty: *p*-bromacetofenonem, *p*-bromanisolem i *p*-bromtoluenem. Nejvyšší výtěžek (blízký 100 %) měla reakce s *p*-bromacetofenonem. U ní bylo zároveň provedeno srovnání s analogickým katalyzátorem nesoucím karbenový ligand (**24a**, viz Obrázek 6), potom vykazovala reakce cca o 10 % nižší výtěžek. U reakce *p*-bromacetofenonu se styrenem za použití silylenového katalyzátoru byl studován vliv reakční doby a teploty. Při 80 °C byly výtěžky nízké, při 140 °C a reakční době alespoň 4 h se výtěžek blížil 100 %.

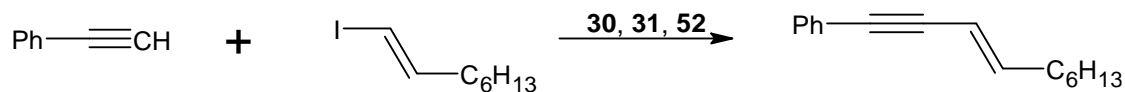
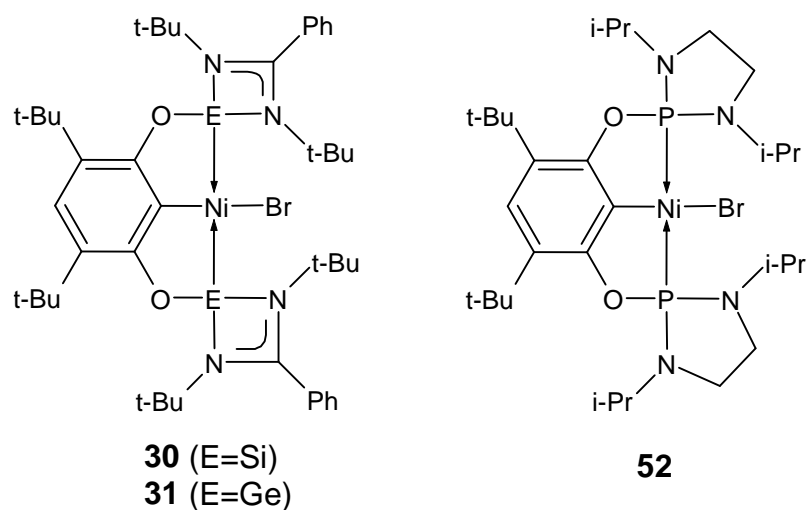


Schéma 27: Sonogashirova reakce fenylethynu s 1-jodokt-1-enem



Obrázek 7: Katalyzátory pro Sonogashirovu reakci

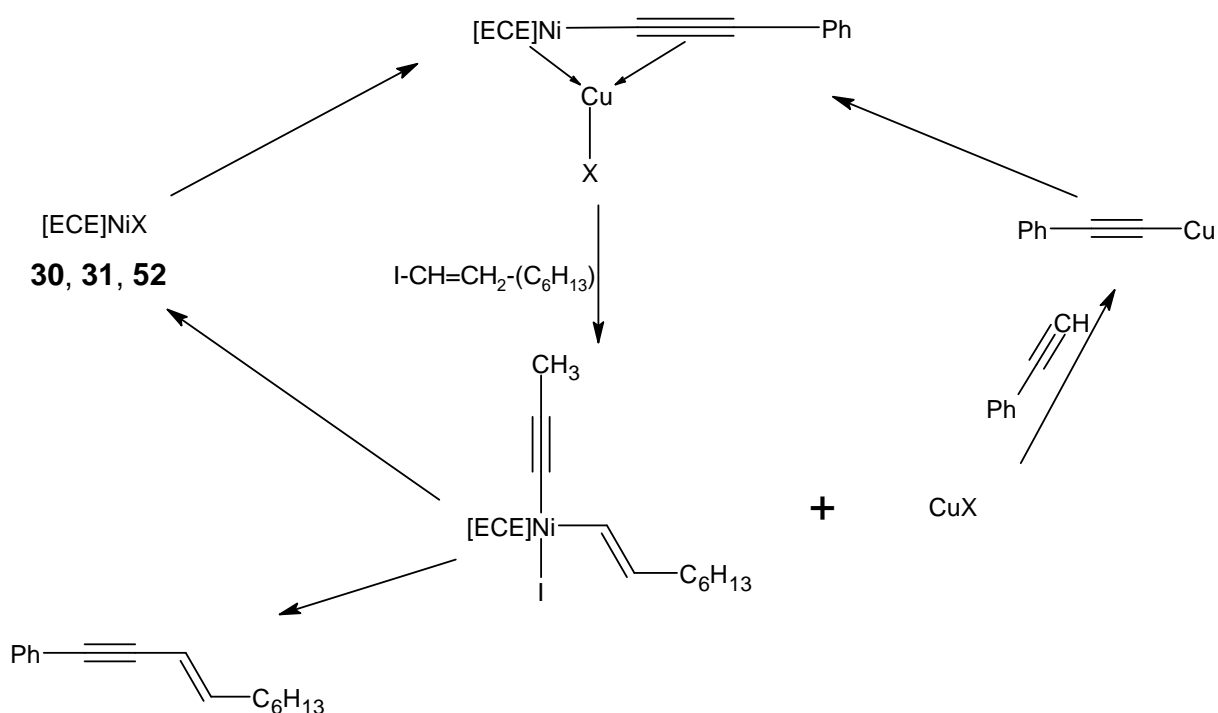


Schéma 28: Mechanismus Sonogashirovy reakce katalyzované komplexy typu $[ECE]NiX$; E=Si, Ge, P; X=Br, I

Připravené komplexy **30**, **31** a podobný fosfinový komplex niklu **52** (viz Obrázek 7) byly testovány jako katalyzátory Sonogashirovy reakce (*E*)-1-jodokt-1-enu a fenylacetyleny (viz Schéma 27). Reakční směs ve všech případech zčernala, katalyzátor se zřejmě rozkládal za vzniku elementárního niklu. Dalšími pokusy bylo zjištěno, že katalýza funguje po přidávku jodidu měďného a uhličitanu cesného. Navržen byl následující mechanismus (viz Schéma 28): nejprve se váže měďný ion na fenylacetylen za vzniku fenylacetylidu měďného. Ten reaguje s katalyzátory **30** nebo **31**, které lze popsat ve tvaru $[ECE]NiBr$ (E=Si, Ge), popřípadě s analogickými jodidy za vzniku $[ECE]NiCCPh$ a halogenidu měďného, přičemž měďný ion

interaguje s komplexem, přitahuje volný elektronový pár tetrylenu a také trojnou vazbu. K tomuto intermediátu přistupuje (*E*)-1-jodokt-1-en, halogenid měďný odstupuje a vzniká komplex [ECE]NiI(CCPh)(CH=CH-C₆H₁₃). Posledním krokem je odstoupení produktu, 1-fenyldec-1-yn-3-enu, a regenerace katalyzátoru [ECE]NiBr. Uvedený mechanismus neplatí pro komplex **52**. Ten se jako katalyzátor příliš neosvědčil, vykazuje nízkou konverzi, nejspíše proto, že je stabilnější a méně ochotně tak vstupuje do reakce. V případě komplexu **52** navíc nebyl pozorován adukt bromidu měďného (Gallego et al., 2013).

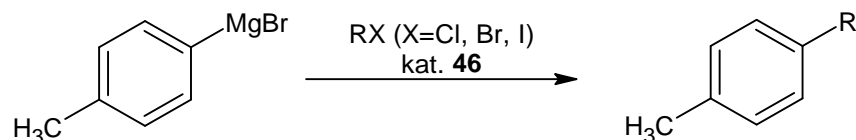
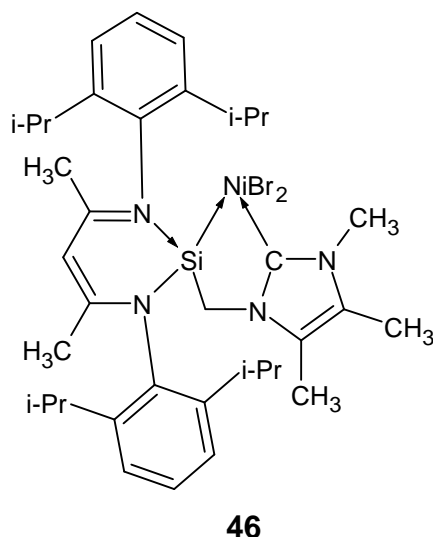


Schéma 29: Kumadovo párování



Obrázek 8: Katalyzátor pro Kumadovo párování

Další reakcí, kterou lze katalyzovat pomocí komplexů s tetrylenovými ligandy, je Kumadovo párování, tedy reakce organochořnatých sloučenin s organickými halogenidy (viz Schéma 29). Komplex **46** (viz Obrázek 8) byl testován jako katalyzátor Kumadova párování. Při použití *p*-tolylmagnesiumbromidu a aromatických bromderivátů probíhala reakce s výtěžkem přesahujícím 99 %, s výjimkou *p*-brombenzonitrilu, kde byl výtěžek zanedbatelný, a brommesitylenu, kde byl výtěžek jen 29 %, pravděpodobně kvůli sterickému bránění. U *p*-halogenderivátů anisolu byl studován vliv odstupujícího halogenu; reakce probíhala kvantitativně s chlor-, brom- i jodderivátem. Dalšími úspěšně použitými substráty byly 2-brompyridin, 3-bromthiofen a 1-bromoktan (Tan et al., 2015).

1.4.2 Cykloadice

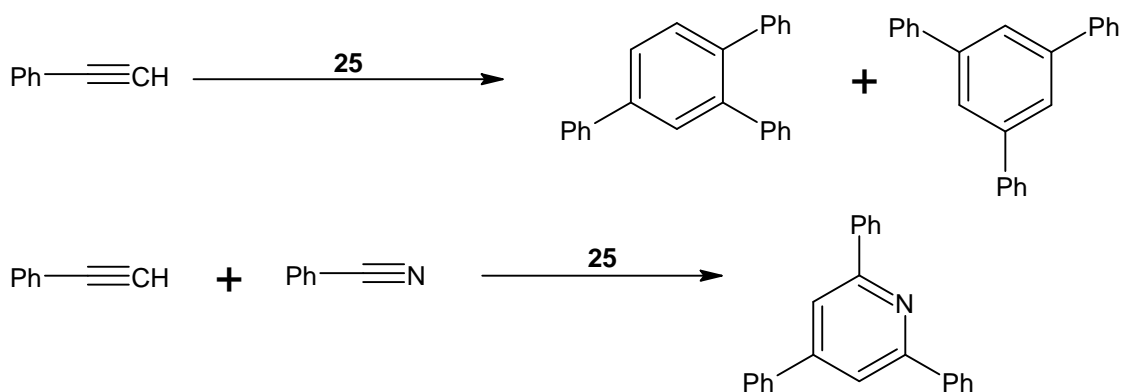
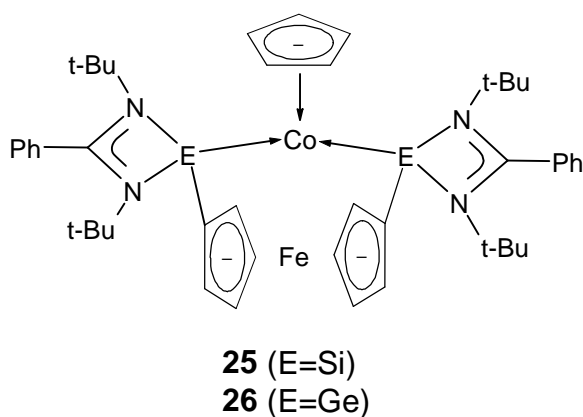


Schéma 30: Cykloadiční reakce katalyzované komplexem **25**



Obrázek 9: Struktura komplexů **25** a **26**

Komplexy **25** a **26** (viz Obrázek 9) byly studovány jako katalyzátory [2+2+2] cykloadičních reakcí. Komplex **25** byl úspěšně použit ke katalýze trimerizace fenylacetyleny (viz Schéma 30), která proběhla kvantitativně, majoritním produktem (72 %) byl 1,2,4-trifenylbenzen, zbytek substrátu zreagoval na 1,3,5-trifenylbenzen. V dalším pokusu byl substrátem opět fenylacetylen, avšak byl přidán nadbytek acetonitrilu. Za katalýzy silylenovým komplexem pak vznikaly deriváty pyridinu, nejvíce 2,4,6-trifenylpyridin (39 %); tato reakce neprobíhala kvantitativně. Komplex **26** nevykazoval žádnou katalytickou aktivitu, pravděpodobně v důsledku silné koordinaci germania na kobalt, která znemožnila vznik aktivního místa (Wang et al., 2012b).

1.4.3 Hydroformylace

Hydroformylace je reakce alkeny s oxidem uhelnatým a vodíkem za vzniku lineárního či větveného aldehydu (viz Schéma 31).

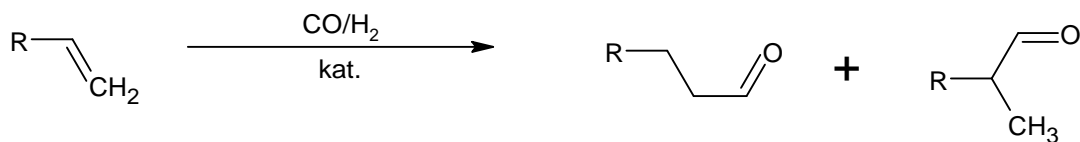
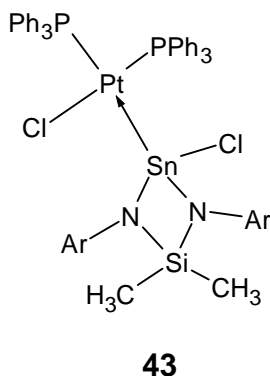
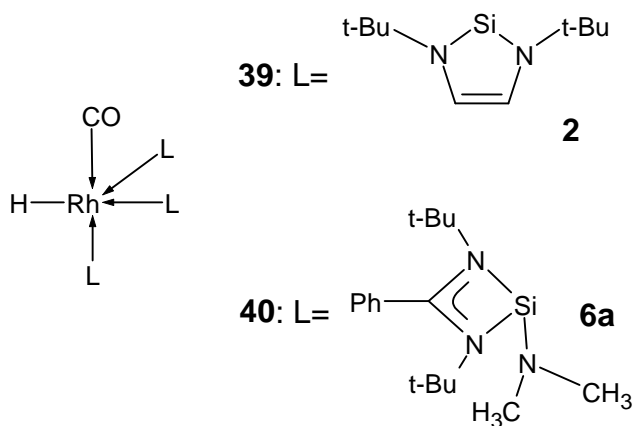


Schéma 31: Obecné schéma hydroformylace terminálního alkenů za vzniku lineárního a větveného produktu



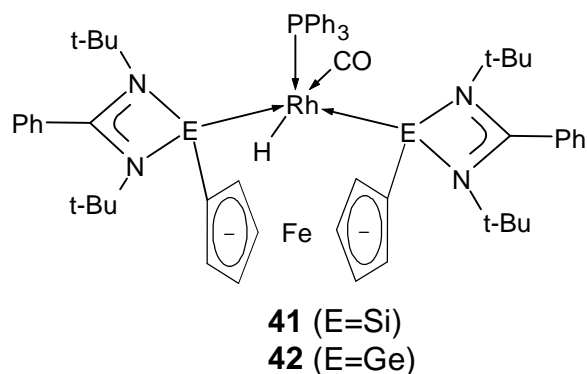
Obrázek 10: Struktura komplexu **43**

Komplex **43** (viz Obrázek 10) byl studován jako možný katalyzátor hydroformylace 1-hexenu (viz Schéma 31). Do reakční směsi byl přidán PtCl_2 , což vedlo ke vzniku komplexu *in situ* (viz obr.). Konverze ovšem nepřesáhla 4 %, zatímco v případě použití $[\text{PtCl}(\text{SnCl}_3)(\text{PPh}_3)_2]$ dosahovala až 51 %. Pro katalýzu hydroformylace se tedy tento komplex ukázal být nevhodný (Day et al., 2012).

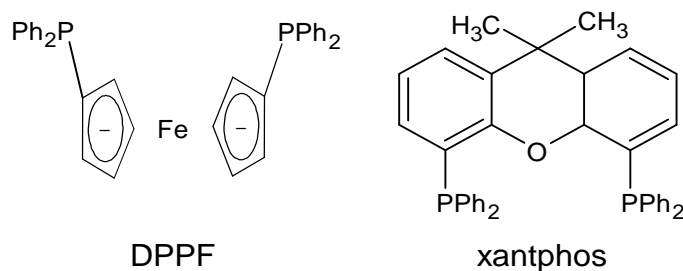


Obrázek 11: Struktura komplexů **39** a **40**

Silylenové komplexy **39**, **40** (viz Obrázek 11) a výchozí trifenylofosfinový komplex $[\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ byly testovány jako katalyzátory hydroformylace styrenu (viz Schéma 31). Konverze byla v případě silylenových komplexů malá, zatímco při použití výchozího trifenylofosfinového komplexu proběhla reakce kvantitativně. Selektivita všech katalyzátorů byla podobná, vznikalo přibližně 90 % větveného produktu (Schmidt et al., 2017).



Obrázek 12: Struktura komplexů **41** a **42**



Obrázek 13: Konvenční fosfinové ligandy pro komplexy katalyzující hydroformylaci styrenu

Dále byly pro katalýzu hydroformylace styrenu studovány komplexy s bidentátními ligandy: **41**, **42** (viz Obrázek 12) a dva jejich fosfinové analogy typu $[\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{L}]$, kde L jsou bidentátní fosfinové ligandy běžně používané v praxi, DPPF a xantphos (viz Obrázek 13). Při použití silylenového komplexu **41** jako katalyzátoru hydroformylace styrenu a za teploty nejméně 80 °C probíhala reakce prakticky kvantitativně. Komplexy s fosfinovými ligandy vykazovaly výrazně nižší konverzi, komplex **42** pak téměř zanedbatelnou. Zajímavé je i to, v jakém poměru vznikal lineární a větvený produkt hydroformylace: v případě komplexu DPPF byl tento poměr přibližně 1:2, v případě komplexu xantphosu 1:1 a v případě komplexu **41** 1:3. Poslední jmenovaný ligand tedy zajišťuje mírně vyšší selektivitu (Schmidt et al., 2017).

1.4.4 Deuterace

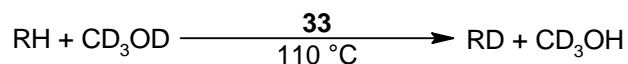
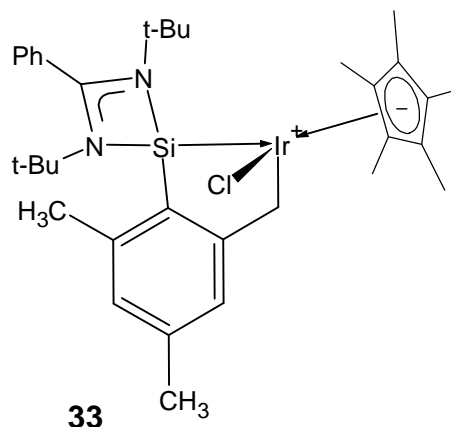


Schéma 32: Obecné schéma deuterace deuterovaným methanolem



Obrázek 14: Struktura komplexu **33**

Komplex **33** (viz Obrázek 14) byl studován jako katalyzátor deuterace styrenu a 1,3,5-trimethoxybenzenu za použití deuterovaného methanolu (CD_3OD) jako činidla (viz Schéma 32). Reakce proběhla u obou substrátů úspěšně, podobně jako při použití dvou dříve studovaných katalyzátorů na bázi N-heterocyklických karbenů; tyto však vyžadovaly aktivaci pomocí AgOTf, kdežto silylenový komplex **33** katalyzoval reakci i bez něj a přírůstek AgOTf měl na průběh reakce zanedbatelný vliv (Cabeza et al., 2017).

1.4.5 Borylace

Borylace je substituční reakcí, při které namísto vazby C-H vzniká vazba C-B (viz Schéma 33). Jako činidlo se nejčastěji používá HBpin.

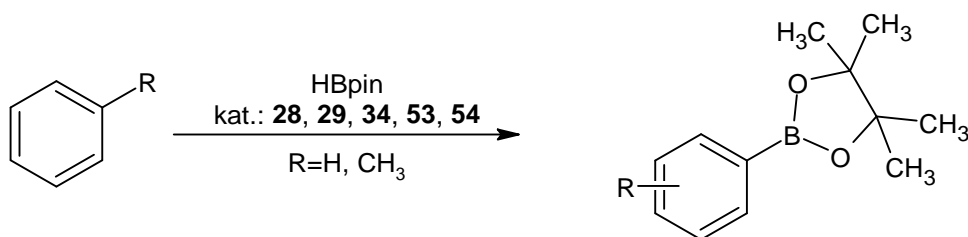
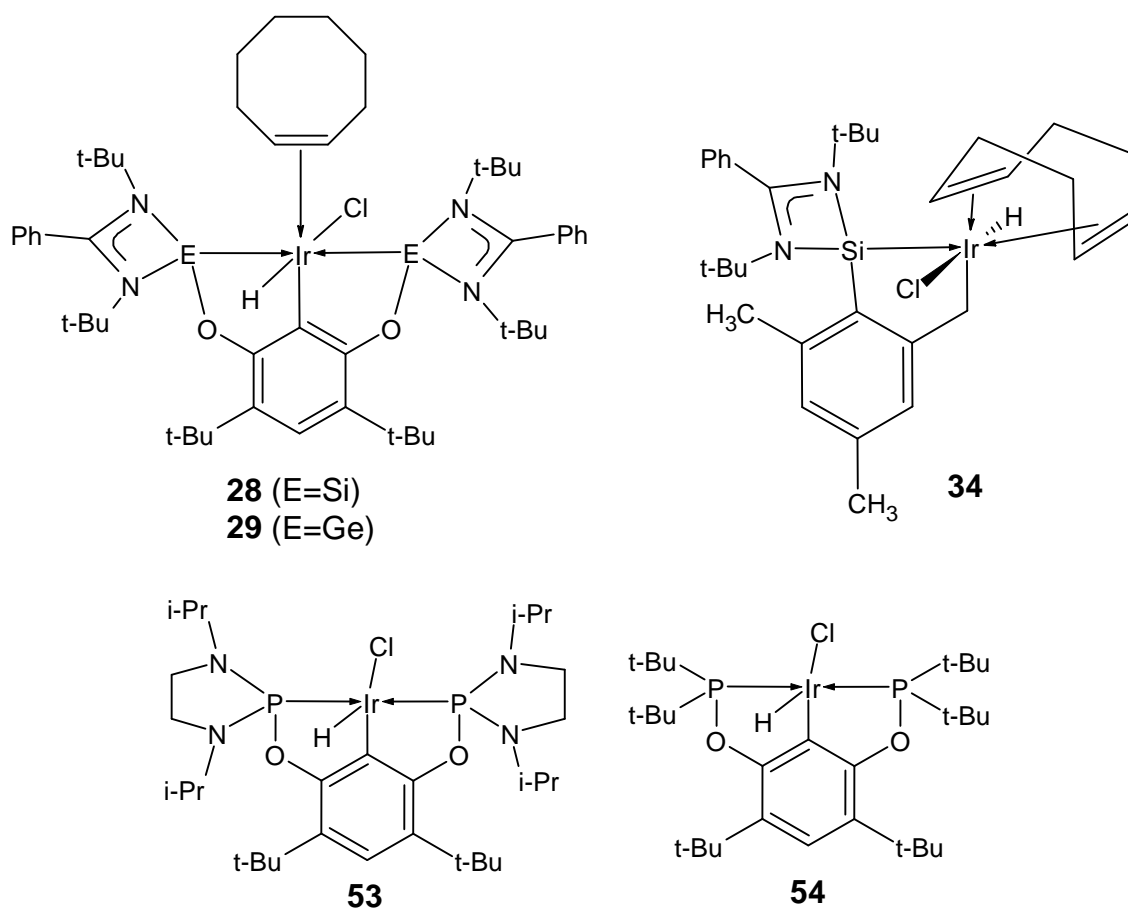


Schéma 33: Borylace arenů pinakolboranem



Obrázek 15: Katalyzátory borylace arenů pinakolboranem

Komplexy **28** a **29** (viz Obrázek 15), generované *in situ*, byly studovány jako katalyzátory dehydrogenativní borylace benzenu pinakolboranem při sledování průběhu reakce pomocí NMR spektroskopie. Pro srovnání s lépe známými ligandy na bázi fosfinu byly připraveny dva podobné komplexy **53** a **54** (viz Obrázek 15) a studovány jako katalyzátory téže reakce. Katalyzátory **28** a **29** vykazovaly výtěžek okolo 50 %, po přidavku 1 ekvivalentu cyklooktenu vzrostl výtěžek na 90 % (**28**), resp. 80 % (**29**), za současného vzniku cyklooktanu. V případě komplexu **54** byl vliv přidavku cyklooktenu mizivý, výtěžek poté vzrostl ze 60 % na 64 %. U komplexu **53** přidavek cyklooktenu naopak snížil výtěžek reakce z 55 % na 21 %, neboť docházelo k přednostní hydrogenaci cyklooktenu. Další substráty byly studovány pouze s přidavkem cyklooktenu. Při použití toluenu jako substrátu a **28** jako katalyzátoru reakce opět probíhala dobře, v případě katalýzy pomocí **29** byl výtěžek nižší (39 %), v obou případech vznikal meta a para produkt v poměru přibližně 1,5:1. Borylace *o*- a *m*-xylynu naproti tomu nepřesáhla výtěžek 15 %, pravděpodobně kvůli sterické objemnosti kleš'ovitého ligandu. Ze stejného důvodu zřejmě byly výtěžky nižší než při použití bidentátních ligandů (Brück et al., 2012).

Komplex **34** (viz Obrázek 15) byl studován jako katalyzátor borylace benzenu a toluenu pinakolboranem, výtěžek byl stanoven pomocí ^1H NMR spektroskopie. Ve srovnání s dříve studovaným komplexem **28** (Brück et al., 2012) bylo dosaženo nižších výtěžků (max. 81 % u benzenu a 52 % u toluenu), selektivita byla ale mírně vyšší: *m*- a *p*-tolylpinakolboran vznikaly v poměru 1,8:1, zatímco Brück et al. (2012) dosáhli s komplexem **28** poměru nejvýše 1,6:1. I v této studii byl zkoumán vliv přídavku cyklooktenu jako abstraktoru vodíku; přítomnost cyklooktenu hydroboraci výrazně zrychlila, ale i bez něj bylo možné dosáhnout dobrých výtěžků (Cabeza et al., 2017).

1.4.6 Hydroborace

Hydroborace se provádí adicí boranu, jeho mono- či disubstituovaného derivátu na násobnou vazbu (viz např. Schéma 34). Typickým činidlem je opět HBpin.

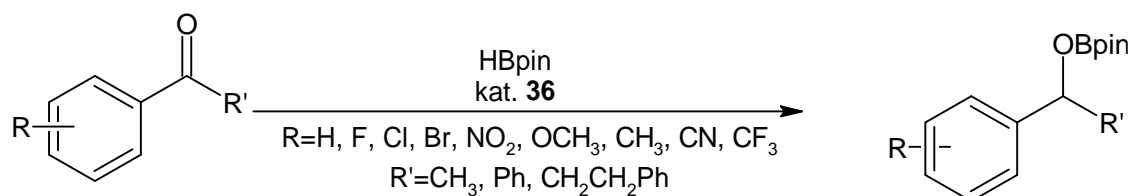
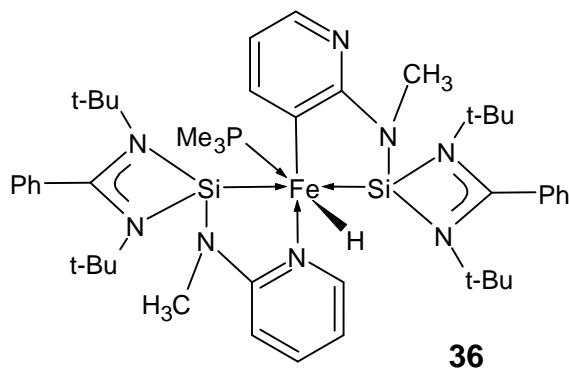


Schéma 34: Hydroborace aromatických ketonů pinakolboranem



Obrázek 16: Struktura komplexu **36**

Komplex **36** (viz Obrázek 16) byl testován jako katalyzátor hydroborace acetofenonu pinakolboranem. Testováno bylo několik rozpouštědel, nejlépe reakce probíhala v tetrahydrofuranu: po šesti hodinách bylo dosaženo výtěžku 99 %. Dále byl sledován vliv času, koncentrace katalyzátoru a v neposlední řadě substituentů na acetofenonu. Se všemi testovanými substituenty reakce probíhala, nejvyšších výtěžků bylo dosaženo u elektronakceptorních substituentů v *p*-poloze (F, Cl, Br, NO₂, CF₃) a u methoxyskupiny v *p*-

nebo *m*-poloze. Reakce byla úspěšná i s dalšími substráty: pyridin-2-ylethanonem, benzofenonem a chalkonem (Qi et al., 2019).

1.4.7 Kyanosilylace

Podobně jako hydroborace, i kyanosilylace je adiční reakcí a nejčastěji se provádí na aldehydickou skupinu. Činidlem je TMSCN, na atom kyslíku přistupuje trimethylsilyl, na karbonylový uhlík pak kyanoskupina (viz Schéma 35).

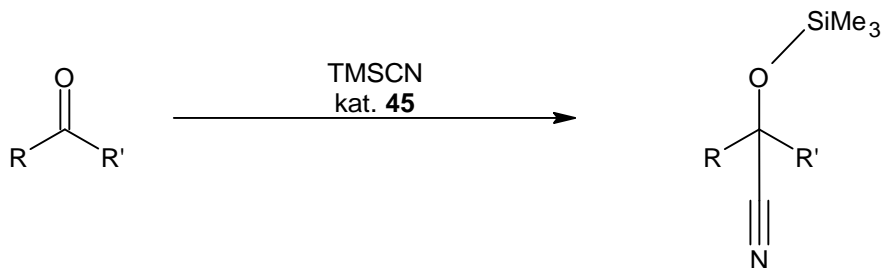
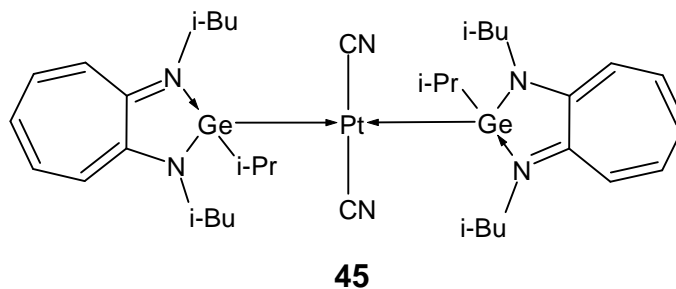


Schéma 35: Kyanosilylace aldehydů a ketonů katalyzovaná komplexem **45**



Obrázek 17: Struktura komplexu **45**

Komplexy *cis*-[Pt(**13**)₂Cl₂], *trans*-[Pt(**13**)₂(CN)₂] (**45**, viz Obrázek 17), *cis*-[Pt(**13**)₂(N₃)₂], [(Pt(**13**)₂Cl)₂](OTf)₂ a *cis*-[Pt(**13**)₂(dmap)Cl]OTf byly testovány jako katalyzátory kyanosilylace benzaldehydu. Reakce bez katalyzátoru ani se samotným ligandem neprobíhala. Všechny pět komplexů bylo katalyticky účinných s výtěžkem přes 95 %. Během reakce ovšem všechny přecházely na jeden z nich: **45**. Tento komplex byl dále studován jako katalyzátor kyanosilylace 21 dalších aldehydů a ketonů. Ve většině případů (aldehydů i ketonů) byl výtěžek alespoň 90 %, neprobíhala pouze kyanosilylace aromatických ketonů: acetofenonu, 4-bromacetofenonu a 4-nitroacetofenonu. U 4-acetylbenzaldehydu docházelo k selektivní reakci na aldehydické skupině, nikoli na ketonové. Toto chování je pravděpodobně důsledkem sterického bránění. Uvedený komplex je pravděpodobně prvním katalyzátorem pro kyanosilylaci na bázi platiny (Sharma et al., 2018).

1.4.8 Hydrosilylace

Hydrosilylace je adiční reakcí vazby Si-H na násobnou vazbu (viz Schéma 36). Činidly mohou být různé deriváty silanu, např. triethoxysilan.

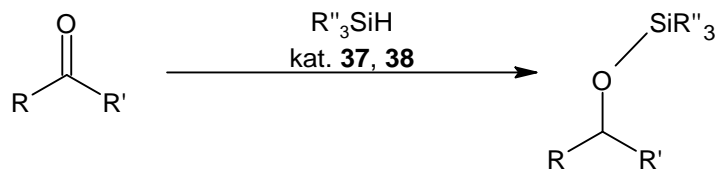


Schéma 36: Hydrosilylace karbonylových sloučenin

Komplex **37** (viz Schéma 37) byl studován jako katalyzátor hydrosilylace sedmi vybraných ketonů, činidlem byl triethoxysilan. Ve všech případech reakce probíhala při 70 °C s dobrými výtěžky, v případě 3',4',5'-trimethoxyacetofenonu probíhala i při laboratorní teplotě, a to kvantitativně. Při studiu mechanismu se nepodařilo izolovat adukt ketonu s katalyzátorem. Na základě monitorování reakce pomocí ¹H a ³¹P NMR spektroskopie byl navržen následující mechanismus (viz Schéma 37): karbonylový kyslík substrátu se nejprve koordinuje na silylenový křemík, poté migruje hydridový anion ze silylenového křemíku na centrální atom železa. V dalším kroku pravděpodobně přistupuje triethoxysilan na karbonylový kyslík substrátu, vzniklá molekula odstupuje a katalyzátor se regeneruje (Blom et al., 2013).

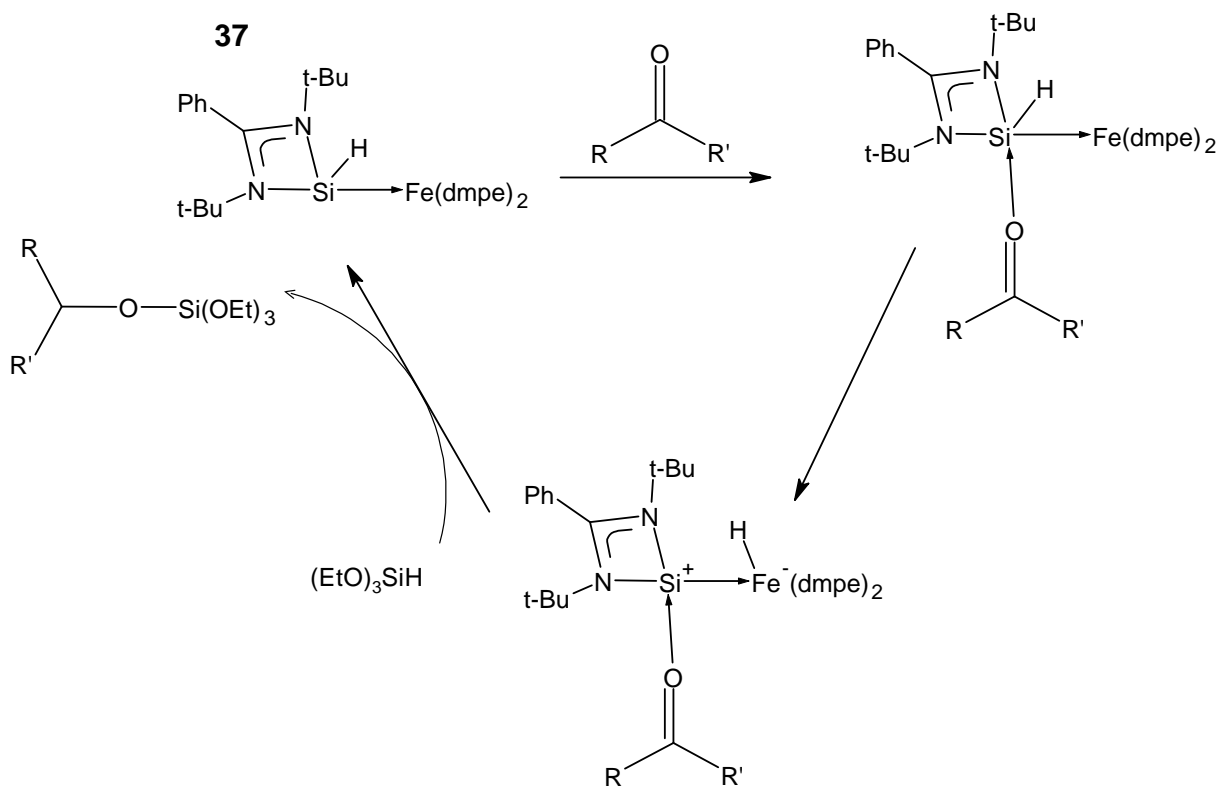


Schéma 37: Mechanismus hydrosilylace ketonů za katalýzy komplexem **37**

Komplex **38** (viz Schéma 38) byl testován pro katalýzu hydrosilylace aldehydů a ketonů. Hydrosilylace benzaldehydu probíhala s dobrými výtěžky, nejvhodnějším činidlem byl triethoxysilan, dále byly s různými výsledky testovány: diethoxy-methylsilan, fenylsilan, difenylsilan, trifenylsilan a triethylsilan (u toho byl výtěžek naopak zanedbatelný). Nejvhodnějším rozpouštědlem byl tetrahydrofuran. Bez přídavku katalyzátoru reakce vůbec neprobíhala. Hydrosilylace dalších sedmi aromatických aldehydů triethoxysilanem proběhla úspěšně, stejně jako v případě α -methyl- a α -hexylcinamaldehydu, u nichž byla selektivně redukována dvojná vazba na kyslík, nikoli dvojná vazba uhlík-uhlík. Dále byla studována katalytická aktivita téhož komplexu (**38**) pro hydrosilylaci ketonů. Ketony je obecně těžší aktivovat než aldehydy, nicméně hydrosilylace acetofenonu probíhala nejlépe při stejných podmínkách jako v případě benzaldehydu. Reakce probíhala i s dvanácti dalšími ketony jako substráty. V neposlední řadě byla studována chemoselektivita katalyzátoru. Byly vybrány tři substráty: benzaldehyd, acetofenon a 3-(4-chlorfenyl)akrylaldehyd jakožto α,β -nenasycený aldehyd. Pro každou dvojici těchto substrátů byla provedena hydrosilylace jejich ekvimolární směsi za optimálních podmínek a bylo vyhodnoceno zastoupení jednotlivých produktů. Jednoznačně nejlépe reagoval α,β -nenasycený aldehyd. V systému benzaldehyd-acetofenon vykazoval vyšší konverzi benzaldehyd, po zdvojnásobení množství katalyzátoru byla konverze u obou srovnatelná. Benzaldehyd tedy reagoval o něco lépe než acetofenon. Mechanismus hydrosilylace 2-acetonaftonu s uvedeným katalyzátorem byl studován pomocí *in situ* infračervené spektroskopie a výpočetními metodami. Předpokládá se, že nejprve se koordinuje dvojná vazba karbonylové skupiny na železo a odstupuje trimethylfosfin. Poté se tato dvojná vazba redukuje hydridem z katalyzátoru, substrát se na železo váže přes kyslík a trimethylfosfin se koordinuje zpět. V dalším kroku přistupuje triethoxysilan, opět se koordinuje na železo za dočasného odstoupení trimethylfosfinu a vzniká intermediát se čtyřčlenným cyklem. Nakonec se váže hydrid na atom železa, čímž se obnovuje katalyzátor, a triethoxysilyl na kyslík redukovaného substrátu, který následně odstupuje (Du et al., 2021).

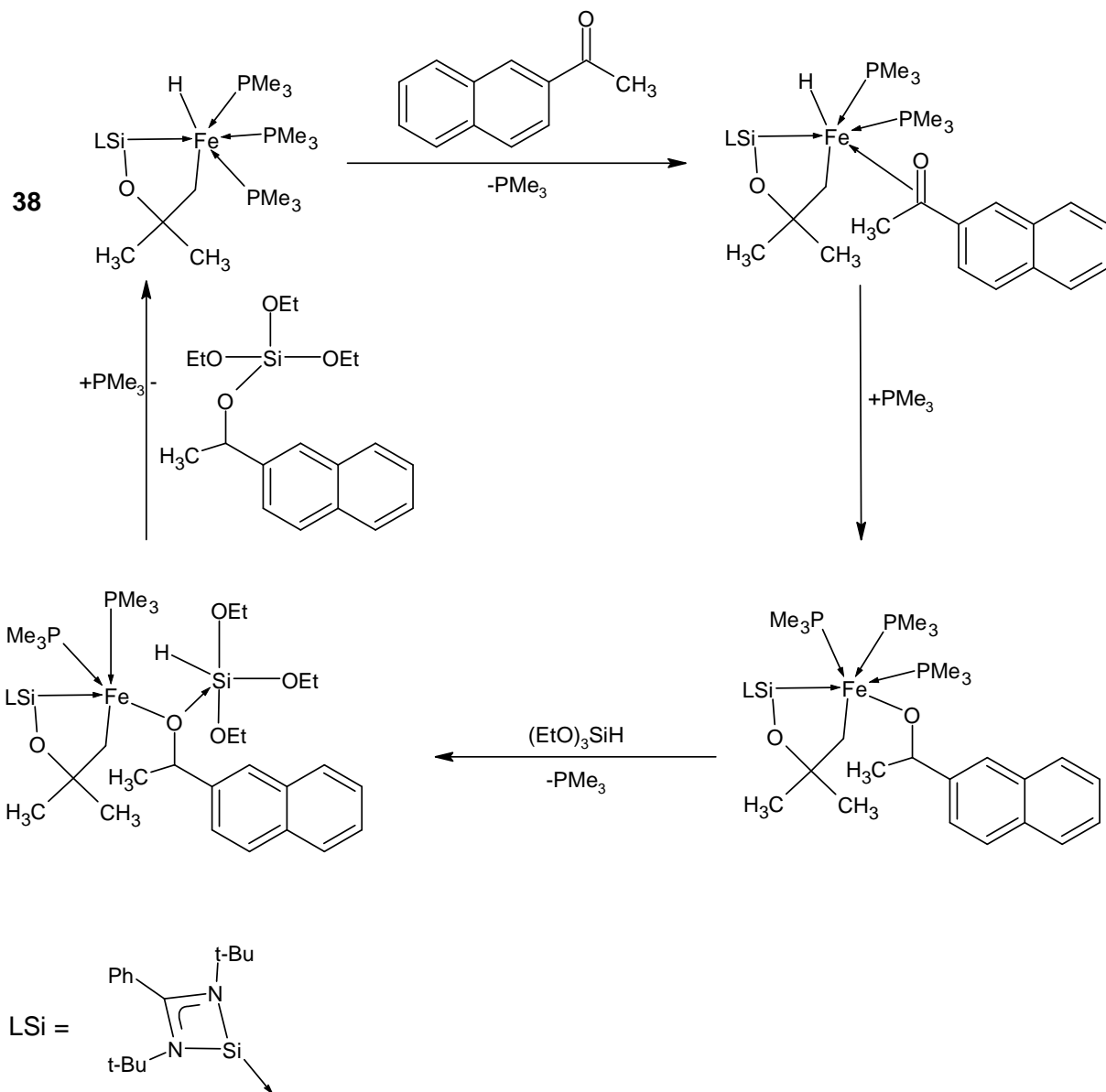


Schéma 38: Mechanismus hydrosilylace 2-acetonafyonu triethoxysilanem za katalýzy komplexem **38**

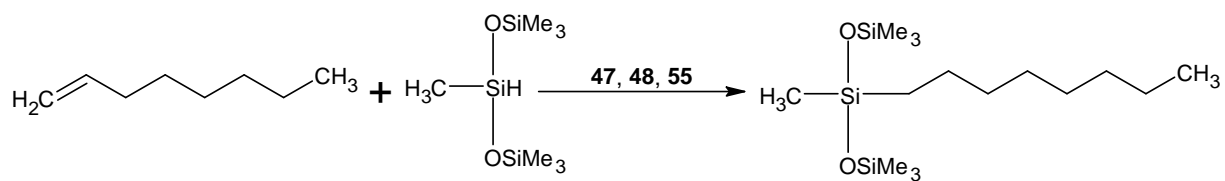
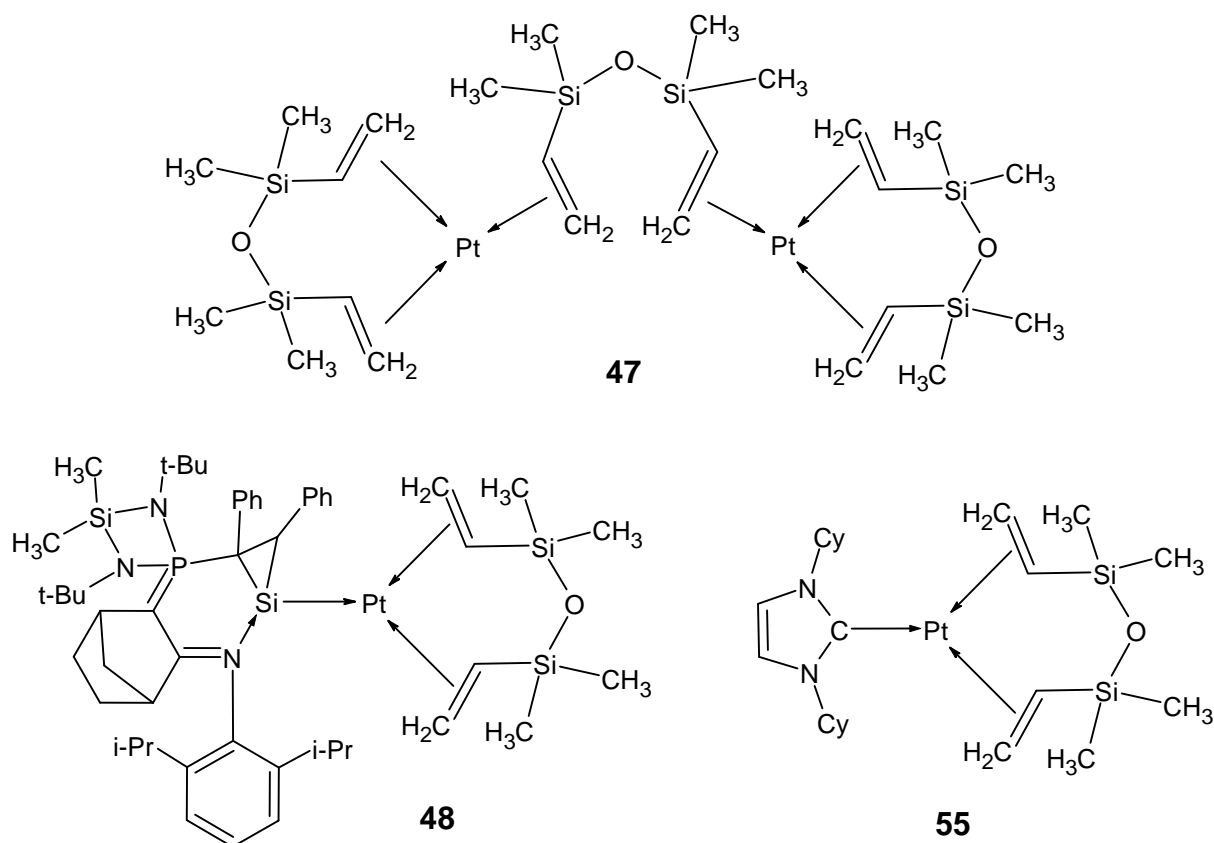


Schéma 39: Katalycká hydrosilylace okt-1-enu



Obrázek 18: Katalyzátory pro hydrosilylaci okt-1-enu

Zkoumána byla také hydrosilylace okt-1-enu (viz Schéma 39) za použití bis(trimethylsilyloxy)-methylsilanu jako činidla, katalyzátorem byl buď Karstedtův komplex **47**, připravený silacyklopropylidenový komplex **48**, nebo podobný komplex s N-heterocyklickým karbenem **55** (viz Obrázek 18). Již dříve bylo pozorováno, že derivát **55** je selektivnější a méně náchylný k degradaci, zatímco při používání katalyzátoru **47** vzniká koloidní platina (Markó et al., 2002). Komplex **55** se ovšem v rámci této studie ukázal být nejméně katalyticky aktivní, dokonce méně než **47**. Naproti tomu komplex **48** vykazoval zvýšenou aktivitu, stabilitu i selektivitu. Navíc ho k tomu, aby byl katalyticky účinný, stačilo mimořádně malé množství: při koncentraci 3×10^{-5} mol. % byl výtěžek reakce vyšší než při použití komplexu **47** ve $100 \times$ vyšší koncentraci (Troader et al., 2016).

Bylo předpokládáno, že komplex **49** (viz Schéma 40) bude aktivovat molekulární vodík, reakcí s molekulárním vodíkem ovšem vznikla složitá směs produktů. Lze ho ovšem využít k aktivaci triethylsilanu při redukci oxidu uhličitého: triethylsilylový kation přistupuje na atom germania nebo sousední atom fosforu, tris(pentafluorfenyl)boran váže hydridový anion a odstupuje jako $[\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$. Tento anion je donorem hydridu pro redukci oxidu uhličitého. Byly navrženy dva mechanismy: na atom germania se koordinuje buď volný elektronový pár na atomu kyslíku

oxidu uhličitého, nebo hydridu v $[\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$. Tím dojde k aktivaci příslušné vazby (C=O, resp. H-B), může přistoupit druhá z molekul a proběhnout redukce CO_2 na $\text{Et}_3\text{SiO-CHO}$, který odstoupí a regeneruje se katalyzátor **49**. K aduktu Et_3SiH na komplex **49** může přistupovat i vzniklý $\text{Et}_3\text{SiO-CHO}$ za vzniku finálního produktu, bis(triethylsilylacetalu) $\text{H}_2\text{C}(\text{OSiEt}_3)_2$. Reakce je selektivní, pomocí NMR spektroskopie byl detekován pouze $\text{H}_2\text{C}(\text{OSiEt}_3)_2$, nikoli mono-hydrosilylovaný produkt $\text{Et}_3\text{SiO-CHO}$ ani redukovanejší produkty jako methan nebo methoxysilan (Del Rio et al., 2017).

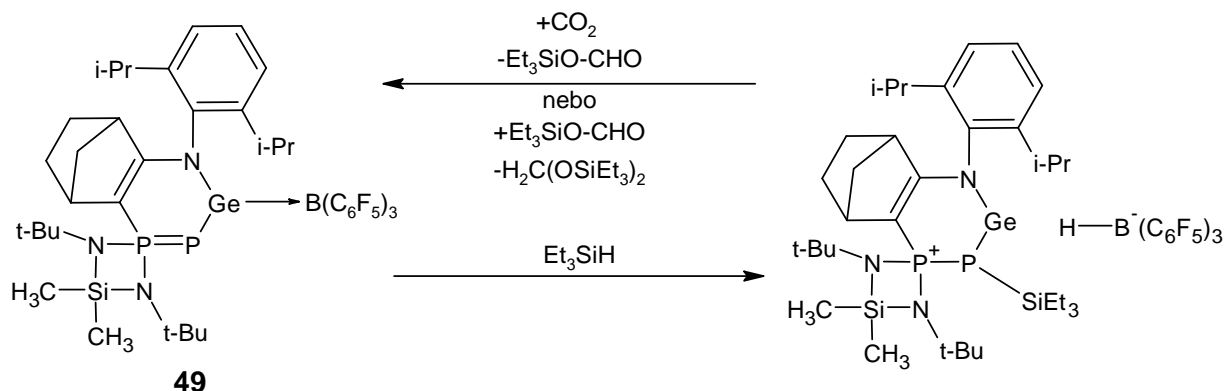


Schéma 40: Katalytický cyklus hydrosilylace oxidu uhličitého triethylsilanem za katalýzy komplexem **49**

1.4.9 Hydrogenace

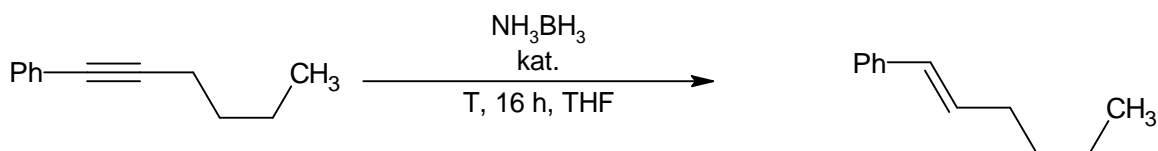
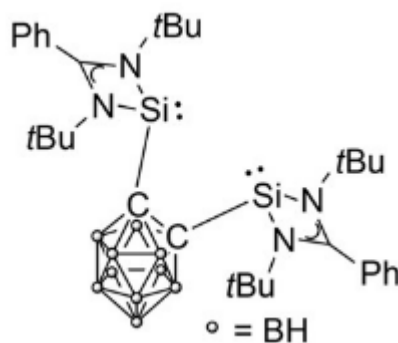
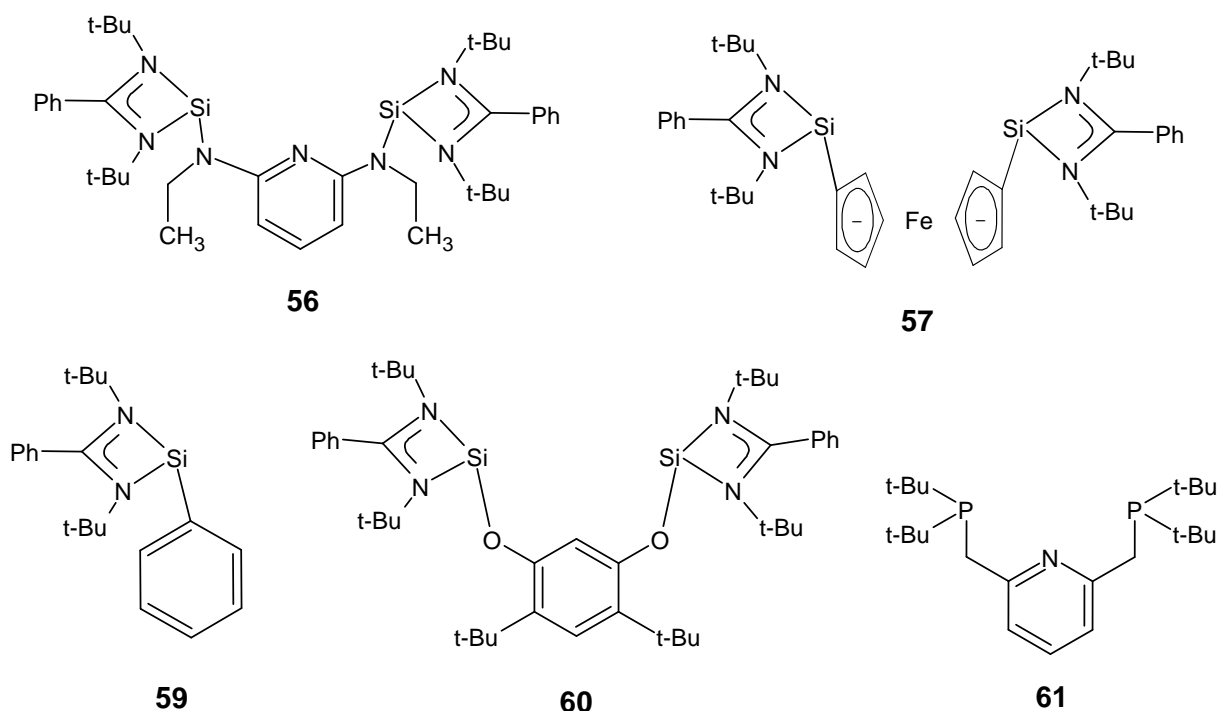


Schéma 41: Parciální hydrogenace 1-fenylhex-1-ynu



Obrázek 19: Ligand **59** (Zhou et al., 2018)



Obrázek 20: Ligandy pro katalýzu parciální hydrogenace 1-fenylhex-1-ynu

N-heterocyklické silylenové ligandy **56**, **57** a **58** (viz Obrázek 20) reagovaly s MnCl_2 za vzniku komplexů $[\text{MnCl}_2(\mathbf{56})]$, $[\text{MnCl}_2(\mathbf{57})]$ a $[\text{MnCl}_2(\mathbf{58})_2]$. Tyto komplexy byly studovány jako katalyzátory parciální hydrogenace alkyňů na alkeny, nejprve s 1-fenylhex-1-ynem jako substrátem (viz Schéma 41). Kromě těchto komplexů byly použity ještě tři další ligandy **59**, **60** a **61** (viz Obrázek 19, Obrázek 20), každý ve směsi s chloridem manganatým; jejich komplexy s manganem se nepodařilo izolovat, ale vznikaly *in situ*. Zdrojem vodíku byl borazan. Byla sledována stereoselektivita: obvyklé katalyzátory (např. Lindlarův) poskytují preferenčně *Z*-izomer, ovšem pro syntézu mnoha látek, například biologicky aktivních, je třeba *E*-izomer. U ligandu **56** byly testovány i jiné zdroje manganu než chlorid manganatý ($[\text{MnBr}(\text{CO})_5]$, $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$) a jiné zdroje vodíku než borazan (H_2 , NaBH_4 , NMe_2HBH_3 , NMe_3BH_3). Testován byl i přírůdek rtuti a přírůdek 2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yl)oxyly (TEMPO), ani jedna z těchto látek neovlivnila průběh reakce. Nejlepšího výsledku ze všech testovaných podmínek bylo dosaženo s ligandem **56**, s chloridem manganatým jako zdrojem manganu a borazanem jako zdrojem vodíku: konverze přesahovala 99 % a produktem byl z 90 % *E*-izomer. Tato varianta reakce byla nakonec testována s dalšími čtrnácti alkyňy jako substráty. Se všemi bylo dosaženo obstojných výtěžků a vyjma *n*-dodeka-6-ynu vznikal preferenčně *E*-izomer (Zhou et al., 2018).

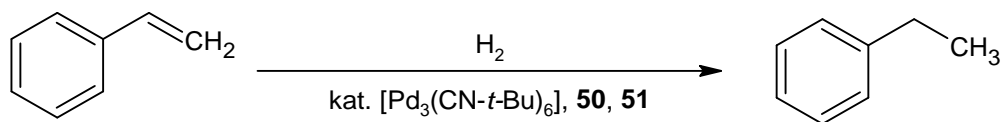
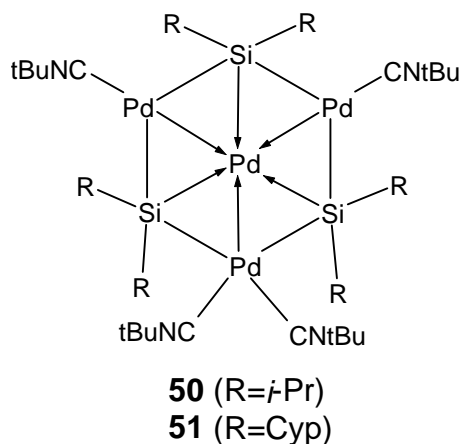


Schéma 42: Hydrogenace styrenu



Obrázek 21: Katalyzátory hydrogenace styrenu

Komplexy **50** a **51** (viz Obrázek 21) byly srovnávány s výchozí látkou $[\text{Pd}_3(\text{CN-}t\text{-Bu})_6]$ jako katalyzátory hydrogenace styrenu (viz Schéma 42). Výchozí komplex vykazoval výtěžek 23 %, oba tetranukleární komplexy **50** i **51** více než 99 %. Další podobný komplex, *cis*- $[\text{Pd}(\text{SiMePh}_2)_2(\text{CN-}t\text{-Bu})_2]$, vykazoval zanedbatelnou katalytickou aktivitu. Komplex **51** byl využit k několika dalším pokusům. Hydrogenaci styrenu katalyzoval s výtěžkem přesahujícím 99 % i ve stonásobně snížené koncentraci (0,02 mol. %). Dále byl testován jako katalyzátor hydrogenace několika dalších alkenů. Ve všech případech reakce probíhala, většinou s výtěžkem přesahujícím 99 %. Pouze ve třech případech byl výtěžek nižší, nejméně účinná (17 %) byla hydrogenace 2,3-dimethylbut-2-enu. V neposlední řadě byl testován jako katalyzátor hydrogenace 1-fenylpropynu a difenylethynu. V obou případech došlo k redukci až na jednoduchou vazbu s výtěžkem přesahujícím 99 %. Při redukci difenylethynu bylo možné po zkrácení reakčního času získat meziprodukt stilben s výtěžkem 66 %, přičemž vznikal selektivně *cis*-izomer (Yanagisawa et al., 2021).

2 CÍLE A ZÁMĚRY

V teoretické části bylo ukázáno, že heterobimetalické sloučeniny s ligandy na bázi tetrylenů mohou katalyzovat širokou škálu reakcí v organické chemii. Některé z nich jsou výhodnější než doposud používané katalyzátory s karbenovými či fosfinovými ligandy, ať už z hlediska výtěžku reakce nebo její selektivity. Většina zdrojů, které se komplexům s tetrylenovými ligandy věnuje, se soustředí především na silyleny. O germylenech, stanylenech a plumbylenech je známo méně. Z těchto důvodů je vhodné pokračovat ve výzkumu přípravy těchto těžších tetrylenových ligandů, přípravy jejich komplexů a možností jejich katalytických aplikací. Tato práce se bude soustředit na první z uvedených bodů, konkrétně přípravu stanylenového ligandu.

Jako výchozí organická látka pro přípravu ligandu byla zvolena sloučenina **I**. Tato Schiffova báze byla v minulosti připravena reakcí ethylendiaminu se 2 ekvivalenty pyridin-2-karboxaldehydu v ethanolu jako rozpouštědle pod refluxem po dobu 24 hodin (El-Qisairi et al., 2014). Obsahuje čtyři elektrondonorní atomy dusíku, mezi něž se může vázat kation kovu (např. Cu^+ , Fe^{2+}); sloučenina **I** může být ligandem buď bidentátním, nebo tetradentátním (viz Schéma 43; Das et al., 2022).

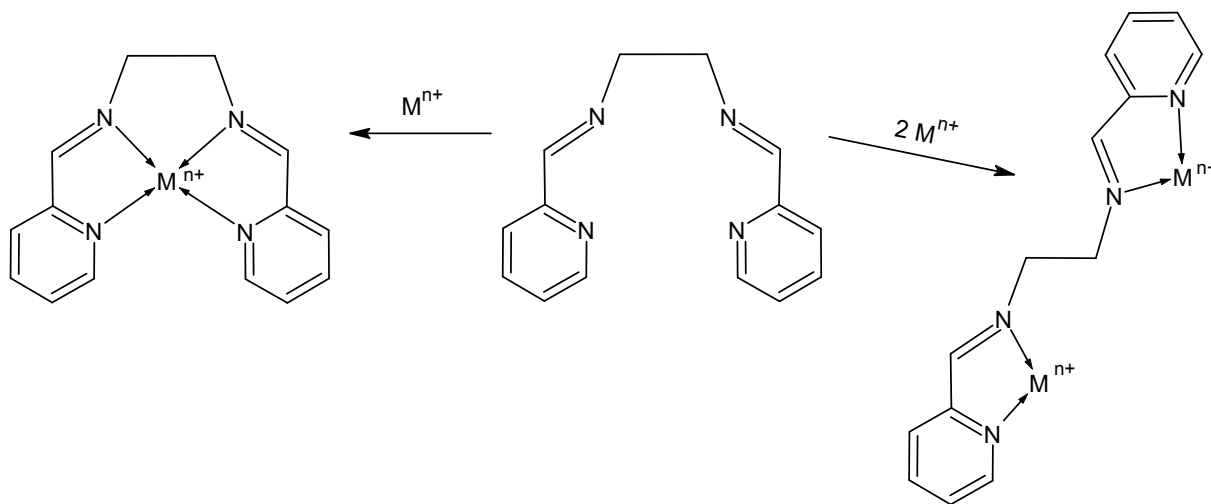
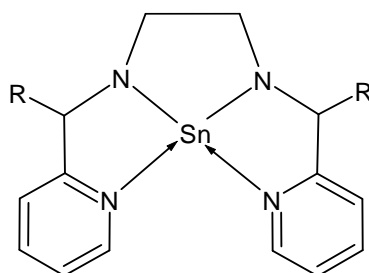


Schéma 43: Koordinace iontu kovu a sloučeniny **I**

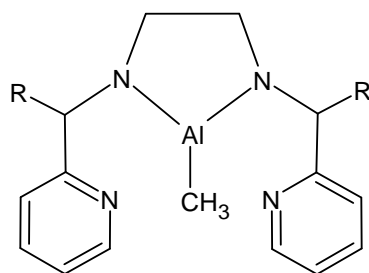
Cílem této práce je připravit N-heterocyklický stanylenový ligand, vycházející ze sloučeniny **I** (viz Obrázek 22). Atom dvojvazného cínu by se měl kovalentně vázat na atomy dusíku pocházející z ethylendiaminu a molekula by měla být stabilizována intramolekulární koordinací pyridinových atomů dusíku na atom cínu. První pokus o přípravu takového stanylenu bude založen na reakci dilithné soli odvozené od sloučeniny **I** se SnCl_2 . Dilithná sůl

může být připravena adicí *n*-BuLi na dvojně vazby sloučeniny **I** nebo deprotonací aminu získaného redukcí sloučeniny **I**. Další možná metoda přípravy stanyleny, která bude studována, je založena na použití $\text{Sn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ (v teoretické části **14**) jako zdroje cínu. $\text{Sn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ bude připraven podle literatury (Harris a Lappert, 1974) reakcí SnCl_2 se 2 ekvivalenty $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$. Následně bude studována reakce $\text{Sn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ s aminem odvozeným od sloučeniny **I**. Pokus o přípravu takového aminu bude založen na redukcí sloučeniny **I** pomocí *n*-BuLi (s následnou hydrolyzou dilithné soli) nebo pomocí NaBH_4 . Druhou jmenovanou cestu již zkoumali Dowlati a Othman (2013), ovšem nezabývali se přečišťováním vzniklého aminu. V rámci této práce bude tedy také ověřena čistota produktu.



Obrázek 22: Hledaný stanylen; R=H, *n*-Bu

V neposlední řadě bude proveden pokus o přípravu organohlinité sloučeniny analogické uvedenému stanylenu (viz Obrázek 23) reakcí aminu odvozeného od sloučeniny **I** s trimethylhlíníkem.



Obrázek 23: Hledaná organohlinitá sloučenina; R=H, *n*-Bu

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Pokus o přípravu sloučenin *n*-Bu₂II a *n*-Bu₂II a příprava sloučenin III-VI probíhaly ve Schlenkových baňkách pod inertní atmosférou argonu (Linde, 99,999%) s využitím sept a kanyl. Rozpouštědla pro práci bez přístupu vzduchu byla zbavena stop kyslíku a vody probubláváním argonem. Vzorky pro NMR byly připraveny v C₆D₆, který byl zbaven stop kyslíku a vody varem s LiAlH₄ a následnou destilací.

Vzorky pro NMR látek stálých na vzduchu byly připraveny v CDCl₃.

3.1 Seznam použitých chemikálií

hexan (p. a., Lach-Ner)

tetrahydrofuran (p. a., Lach-Ner)

diethylether (p. a., Lach-Ner)

dichlormethan (p. a., Lach-Ner)

acetonitril (p. a., Lach-Ner)

methanol (p. a., Lach-Ner)

toluen (p. a., Lach-Ner)

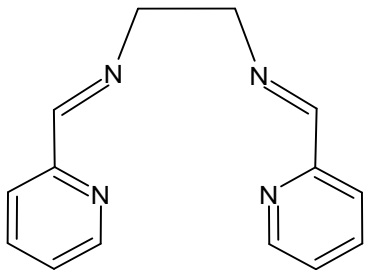
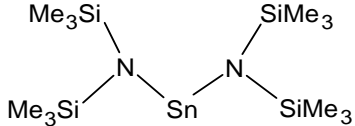
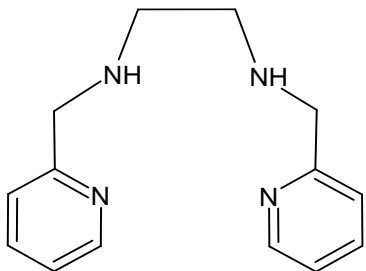
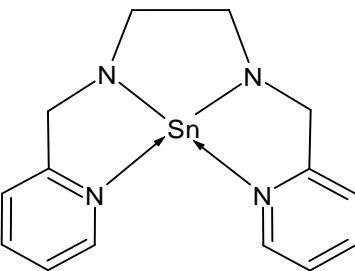
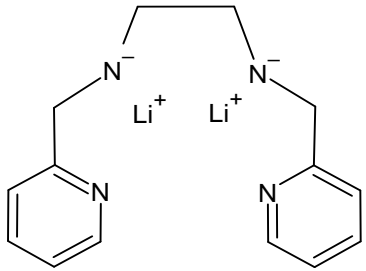
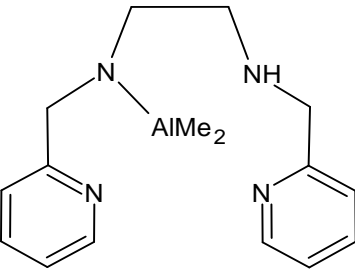
hydroxid draselný (p. a., Lach-Ner)

kyselina chlorovodíková (35% p. a., Penta)

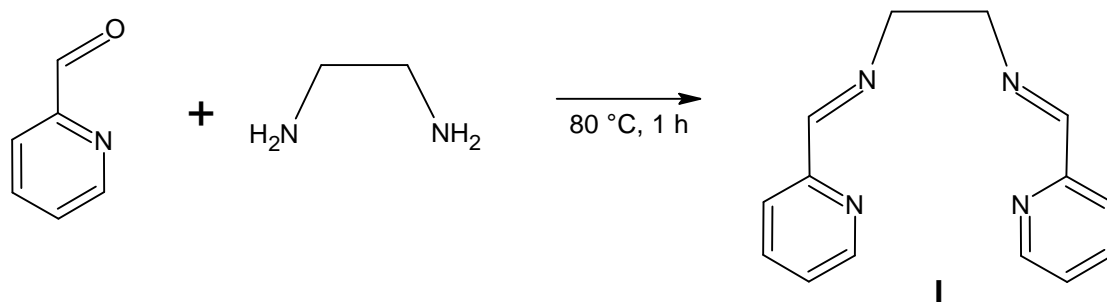
pyridin-2-karboxaldehyd, ethylendiamin, *n*-butyllithium, tetrahydridoboritan sodný, bis(trimethylsilyl)amid lithný, trimethylhliník: od společnosti Sigma-Aldrich

chlorid cínatý: ze zásob katedry

3.2 Přehled připravených sloučenin

Sloučenina	Vzorec	Sloučenina	Vzorec
I		IV	
II		V	
III		VI	

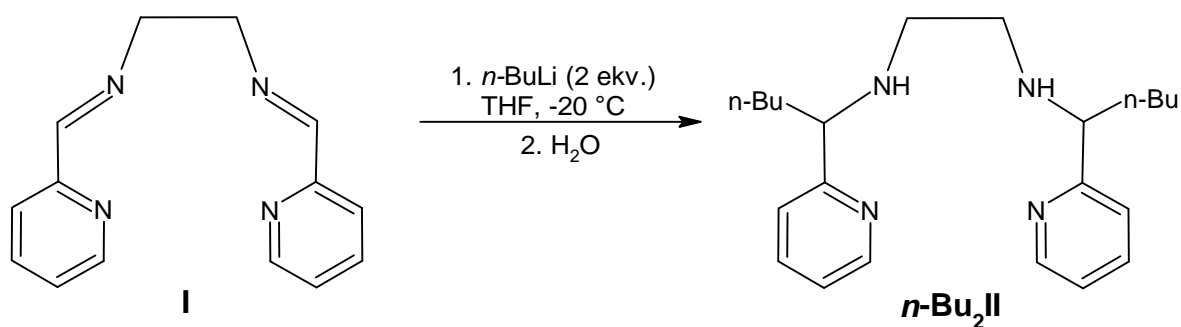
3.2.1 Příprava sloučeniny I



Do baňky bylo vloženo 6,2 ml (65,18 mmol) pyridin-2-karboxaldehydu a 2,18 ml (32,65 mmol) ethylendiaminu. Směs byla míchána 1 hodinu při teplotě 80 °C. Po ochladnutí na laboratorní teplotu byla reakční směs převrstvena malým množstvím hexanu, přičemž vznikly drobné, světle oranžové krystaly. Suspenze byla převedena na nuč se skleněnou fritou, kapalná fáze byla ostře odsáta a krystaly znovu promyty malým množstvím hexanu, dosušeny pod vakuem a charakterizovány pomocí ¹H NMR spektroskopie jako sloučenina I.

Charakterizace: ¹H NMR v souladu s literaturou (El-Qisairi et al., 2014).

3.2.2 Pokus o přípravu sloučeniny n-Bu₂II

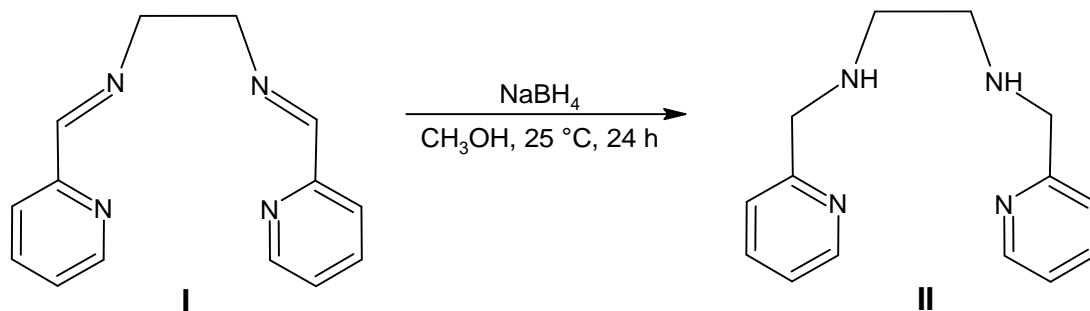


0,1973 g (0,828 mmol) sloučeniny I bylo pod inertní atmosférou rozpuštěno v THF a ochlazeno na -20 °C. Za míchání a po kapkách bylo přidáno 1,04 ml n-BuLi (1,6M roztok v hexanu) za vzniku temně modrého roztoku. Ten byl po 30 minutách ohřát na laboratorní teplotu a bylo přidáno 6 kapek vody za vzniku čirého červeného roztoku. Rozpouštědlo bylo vakuově odpařeno. Pevný podíl byl na vzduchu extrahován do Et₂O, extrakt byl v dělicí nálevce protřepán s vodným roztokem KOH a organická fáze odpařena na vakuové rotační odparce za vzniku červenooranžové olejovité kapaliny.

Produkt byl rozpuštěn ve 2 ml CH₂Cl₂ a proběhl pokus o jeho přečištění pomocí HPLC na koloně s oxidem křemičitým (40 μm) v systému CH₃CN-CH₂Cl₂. Kolona byla nejprve promývána 2 minuty čistým CH₃CN, poté obsah CH₃CN v systému 8 minut lineárně klesal, až

dokud nebyla kolona promývána čistým CH₂Cl₂. Jednotlivé frakce byly automaticky jímány do zkumavek na základě detekce pomocí UV absorpance a detekce elektrolytické konduktivity (ELCD). Každá frakce byla odpařena na rotační vakuové odparce a charakterizována pomocí ¹H NMR spektroskopie. V žádné z frakcí nebyla potvrzena přítomnost látky *n*-Bu₂II.

3.2.3 Pokus o přípravu sloučeniny II



0,3082 g (1,293 mmol) sloučeniny **I** a 0,2075 g (5,485 mmol) tetrahydridoboritanu sodného bylo v kulaté baňce rozpuštěno v tetrahydrofuranu za laboratorní teploty. Ve světle oranžovém roztoku se ihned začala tvořit světlá sraženina. Po 1 h bylo přidáno přibližně 100 ml methanolu a sraženina se rychle rozpustila. Tato směs se nechala za míchání proreagovat do druhého dne. Rozpouštědlo bylo odpařeno na rotační vakuové odparce a zbytek byl extrahován do diethyletheru, přičemž v baňce zůstala bílá sraženina. Roztok byl v dělicí nálevce protřepán s vodným roztokem KOH a organická fáze odpařena na vakuové rotační odparce za vzniku oranžové olejovité kapaliny. Produkt byl zpracován pomocí HPLC stejným způsobem, jako v případě pokusu o přípravu *n*-Bu₂II. ¹H NMR spektroskopie potvrdila přítomnost malého množství látky **II** v jedné z frakcí, odpovídajících vysokému obsahu CH₃CN. Na základě tohoto výsledku byla pro další pokus o přípravu vybrána sloučenina **II**.

Po zopakování reakce **I** s NaBH₄ za stejných podmínek byl produkt extrahován do CH₂Cl₂, protřepán z KOH, organická fáze byla odpařena a produkt charakterizován pomocí ¹H NMR spektroskopie. Byla potvrzena přítomnost sloučeniny **II**, ale i dalších nečistot.

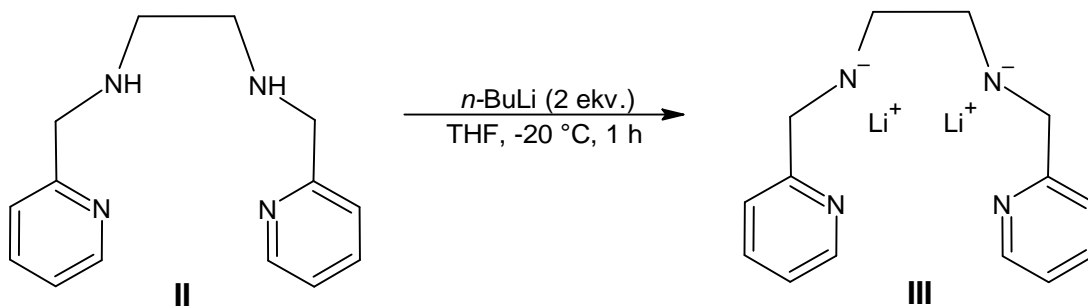
3.2.4 Příprava sloučeniny II

Reakce sloučeniny **I** (1,7134 g; 7,191 mmol) a NaBH₄ (1,2047 g; 31,85 mmol) byla opakována za stejných podmínek v methanolu jako rozpouštědlo, přičemž se netvořila žádná sraženina. Po dokončení reakce bylo odpařeno rozpouštědlo a zbytek extrahován do diethyletheru. Takto vzniklý roztok byl v dělicí nálevce protřepán s roztokem HCl, přičemž žlutooranžové zbarvení přešlo do vodné fáze a organická fáze zůstala kalně bílá. K vodné fázi byl přidáván roztok KOH

do silně alkalické reakce. Takto upravená vodná fáze byla v dělicí nálevce protřepána nejprve s diethyletherem, přičemž se obě fáze zbarvily do oranžova. Vodná fáze byla poté v dělicí nálevce protřepána s dichlormethanem, přičemž většina zbarvení přešla do organické fáze. Takto byly tedy získány dva roztoky, jeden v Et₂O a jeden v CH₂Cl₂. Oba roztoky byly odpařeny na rotační vakuové odparce a produkty charakterizovány pomocí ¹H NMR spektroskopie. Spektrum dichlormethanové frakce odpovídalo přečištěné sloučenině **II**. Spektrum diethyletherové frakce odpovídalo směsi různých látek; tato frakce byla opětovně extrahována do HCl, vodná fáze byla zalkalizována KOH, extrahována do CH₂Cl₂, odpařena na rotační vakuové odparce a charakterizována pomocí ¹H NMR spektroskopie. Spektrum tohoto vzorku opět odpovídalo směsi různých látek. Pro další práci byla tedy použita původní dichlormethanová frakce, která byla dále charakterizována pomocí ¹³C NMR, APT a 2D (¹H-¹⁵N) NMR spektroskopie.

Charakterizace: MW = 242,326 g/mol. ¹H NMR δ (ppm): 1,64 (2H, NH); 2,08 (4H, CH₂); 3,19 (4H, CH₂); 6,36 (2H, pyridin); 6,60 (2H, pyridin); 6,85 (2H, pyridin); 7,81 (2H, pyridin). ¹³C NMR v souladu s literaturou (Dowlati a Othman, 2013).

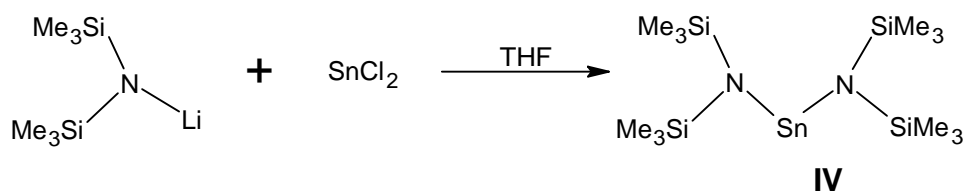
3.2.5 Příprava sloučeniny III



Do Schlenkovy baňky bylo naváženo 0,4363 g (1,8 mmol) sloučeniny **II** a pod inertní atmosférou rozpuštěno v tetrahydrofuranu. Roztok byl ochlazen na -20 °C. Za míchání a po kapkách bylo přidáno 2,25 ml 1,6M roztoku *n*-BuLi v hexanu. Směs byla dále míchána 1 h. Poté byla směs ohřívána na laboratorní teplotu, rozpouštědlo odpařeno a zbytek resuspendován v hexanu. Světle žlutý hexanový roztok byl odfiltrován. Tmavočervený pevný podíl byl dosušen pod vakuem a charakterizován pomocí ¹H NMR spektroskopie jako sloučenina **III**.

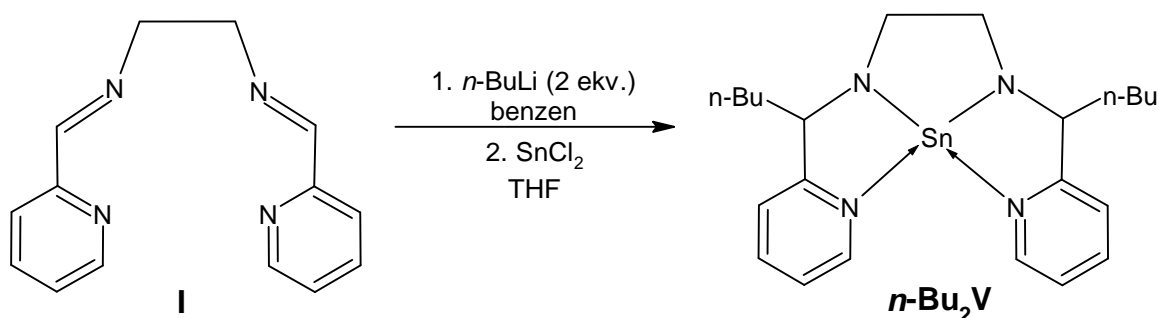
Charakterizace: MW = 254,192 g/mol. ¹H NMR δ (ppm): 0,87 (4H, CH₂), 1,22 (4H, CH₂), 6,57 (4H, pyridin), 6,95 (4H, pyridin).

3.2.6 Příprava sloučeniny IV



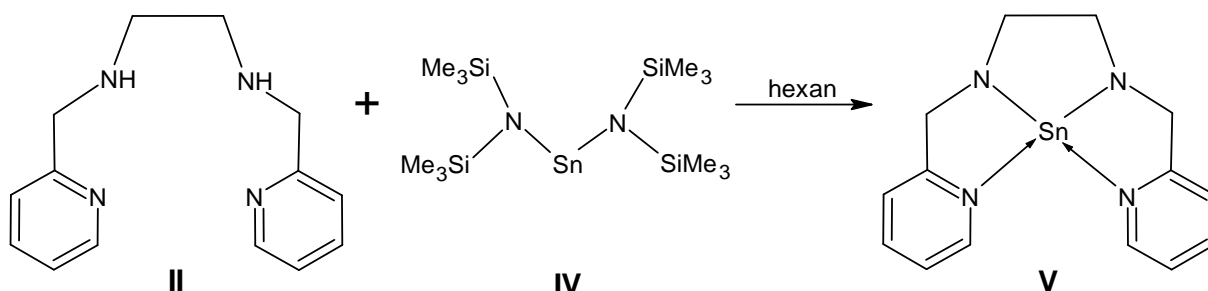
0,493 g (2,6 mmol) chloridu cínatého bylo pod inertní atmosférou rozpuštěno v THF. Následně bylo přidáno 5,2 ml $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ (1M roztok v hexanu). Směs byla za laboratorní teploty míchána do druhého dne. Poté bylo odpařeno rozpouštědlo, zbytek byl extrahován hexanem. Vzniklý oranžový roztok byl zfiltrován a použit pro přípravu sloučeniny V. Za předpokladu kvantitativního průběhu reakce bylo připraveno 2,6 mmol sloučeniny IV.

3.2.7 Pokus o přípravu sloučeniny $n\text{-Bu}_2\text{V}$



Do Schlenkovy baňky bylo naváženo 0,153 g (0,6421 mmol) sloučeniny I a pod inertní atmosférou rozpuštěno v benzenu. Za míchání a po kapkách bylo přidáno 0,8 ml $n\text{-BuLi}$ (1,6M roztok v hexanu) a směs byla promíchávána 1 hodinu. Ve druhé Schlenkové baňce bylo pod inertní atmosférou rozpuštěno 0,124 g (0,654 mmol) chloridu cínatého v tetrahydrofuranu. Tento roztok byl přidán k předchozí reakční směsi. Vzniklá směs byla za laboratorní teploty promíchávána do druhého dne, poté byla vakuově odpařena, produkt extrahován do deuterovaného THF a charakterizován pomocí ^1H NMR spektroskopie, která ukazovala na vznik směsi produktů.

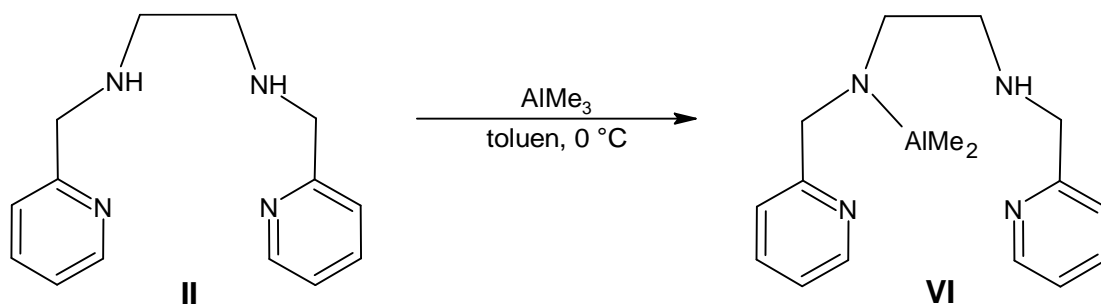
3.2.8 Příprava sloučeniny V



Do Schlenkovy baňky bylo předloženo 0,63 g (2,6 mmol) sloučeniny **II** pod inertní atmosférou, následně byl přidán připravený hexanový roztok sloučeniny **IV** ($n=2,6$ mmol). Okamžitě po smísení vznikl červený roztok a hnědá sraženina. Směs se za míchání a laboratorní teploty nechala proreagovat do příštího týdne. Poté byl roztok odfiltrován do čisté Schlenkovy baňky a rozpouštědlo vakuově odpařeno. Produktem byla vínově červená olejovitá kapalina, která byla následně charakterizována pomocí ^1H a ^{119}Sn NMR spektroskopie jako sloučenina **V**.

Charakterizace: $MW = 359,02$ g/mol. ^1H NMR δ (ppm): 2,62 (4H, CH_2); 3,86 (4H, CH_2); 6,66 (2H, pyridin); 7,11 (2H, pyridin); 7,12 (2H, pyridin); 8,48 (2H, pyridin). ^{119}Sn NMR δ (ppm): 421,59.

3.2.9 Příprava sloučeniny **VI**



Navážka 2,7697 g (11,43 mmol) sloučeniny **II** byla pod inertní atmosférou rozpuštěna v toluenu a ochlazena na 0 °C. Poté bylo za míchání po kapkách přidáno 5,8 ml AlMe_3 (2M roztok v hexanu). Roztok brzy získal jasně zelenou barvu, na stěnách vzniklo malé množství oranžové usazeniny. Po 3 hodinách byla směs postupně ohřáta na laboratorní teplotu a míchána do dalšího týdne. Vzniklý khaki zelený roztok byl vakuově odpařen za vzniku velmi viskózní kapaliny. Během manipulace se pozvolna začala zbarvovat do červena. Po přidavku hexanu se červená látka vyextrahovala do hexanu, zatímco původní khaki zelený produkt v něm byl nerozpustný. Po odsátí hexanového roztoku byl přečištěný produkt charakterizován pomocí ^1H NMR spektroskopie jako sloučenina **VI**.

Charakterizace: $MW = 298,37$ g/mol. ^1H NMR δ (ppm): -0,35 (6H, Me); 2,61 (1H, NH); 2,81 (2H, CH_2); 3,17 (2H, CH_2); 3,85 (2H, CH_2); 4,30 (2H, CH_2); 6,50 (1H, pyridin); 6,58 (3H, pyridin); 6,86 (1H, pyridin); 7,00 (1H, pyridin); 8,31 (1H, pyridin); 8,36 (1H, pyridin).

4. DISKUSE A ZÁVĚR

Heterobimetalické sloučeniny s ligandy na bázi těžších analogů karbenu mohou být využity při katalýze mnoha organických reakcí. Bylo dohledáno jejich úspěšné použití pro katalýzu různých variant cross-couplingu, dále cykloadice, hydroformylace, borylace, hydroborace, kyanosilylace, hydrosilylace a hydrogenace. Některé z těchto katalyzátorů představují zlepšení oproti rozšířenějším a lépe prozkoumaným katalyzátorům s ligandy na bázi N-heterocyklických karbenů a fosfinů, ať už z hlediska aktivity, stability či selektivity. Stále se ale jedná o málo probádanou oblast; většina zdrojů se věnuje především silylenům, o dalších tetrylenech je známo méně.

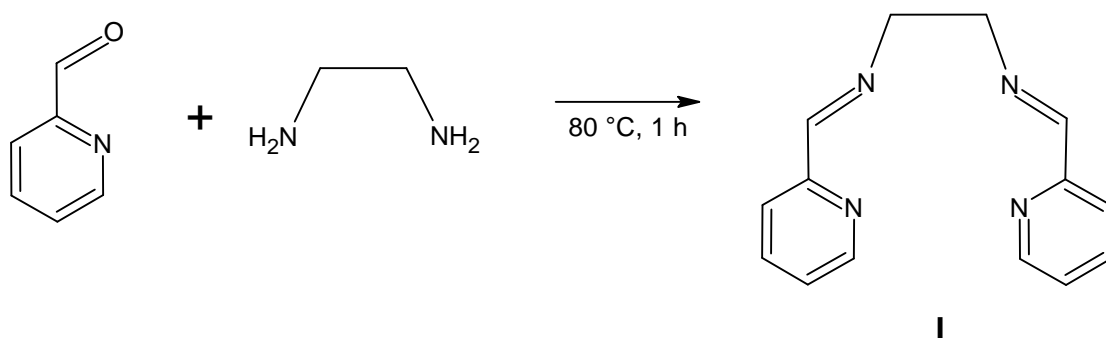


Schéma 44: Příprava sloučeniny I

Sloučenina I byla úspěšně připravena reakcí pyridin-2-karboxaldehydu (2 ekv.) a ethylendiaminu (viz Schéma 44). Při opakování její přípravy byla reakční směs silně znečištěna hnědočervenými produkty rozkladu pyridin-2-karboxaldehydu a po převrstvení hexanem vznikl místo krystalů hustý gel. Tento gel byl převeden na fritu a promyt 500 ml hexanu; byl odsát světležlutý roztok, z nějž krystalizovala pevná látka. Po odpaření tohoto roztoku na rotační vakuové odparce a dosušení na vakuu byly získány velké, světle žluté krystaly velmi čisté sloučeniny I. Zbylý pevný podíl byl rekrystalizován ze směsi pentanu a benzenu (9:1). Po odpaření byly rovněž získány velké krystaly velmi čisté sloučeniny I. Uvedené znečištění reakční směsi bylo pravděpodobně důsledkem přítomnosti mírného nadbytku pyridin-2-karboxaldehydu. Při přípravě sloučeniny I je tedy vhodné použít mírný nadbytek ethylendiaminu; potom je produkt sice stále lehce zbarven produkty rozkladu pyridin-2-karboxaldehydu, ale ¹H NMR spektrum ukazuje, že pro další použití je dostatečně čistý. Potřebujeme-li produkt přečistit, vhodnější ze zkoumaných metod je rekrystalizace. Extrakce do hexanu je též možná, ale vzhledem k nízké rozpustnosti se při ní spotřebuje neúměrné množství hexanu. Při převrstvování zreagované směsi hexanem pro zahájení krystalizace

a odmytí zbytků ethylendiaminu je ovšem vhodné použít pouze malý objem hexanu, aby se odplavilo co nejméně připravené sloučeniny **I**.

Oproti postupu uvedenému v literatuře (El-Qisairi et al., 2014) byla sloučenina **I** připravena bez rozpouštědla a díky zahřevu i v kratším čase.

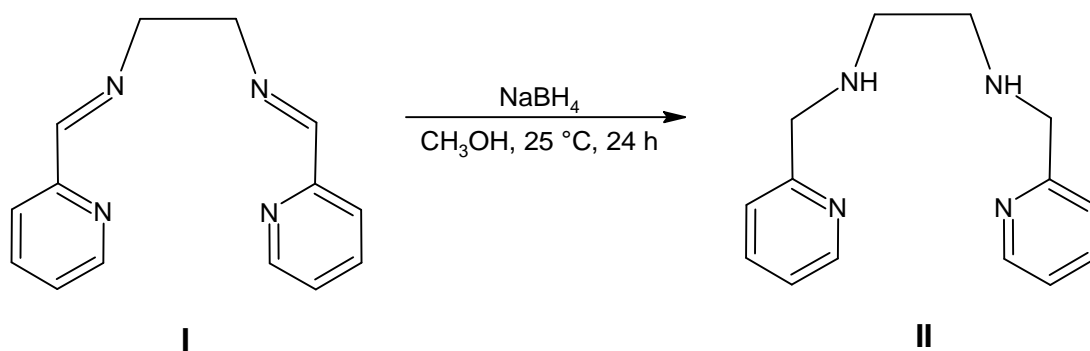


Schéma 45: Příprava sloučeniny **II**

Z iminu **I** byl redukcí pomocí NaBH₄ připraven příslušný amin, sloučenina **II** (viz Schéma 45). Sloučenina **II** ochotně přecházela z organického rozpouštědla (Et₂O) do okyselené vodné fáze, zřejmě docházelo k její protonaci na dusíku a tím ke zvýšení polarity. I neutrální forma sloučeniny **II**, získaná po následném zalkalizování, je ve vodné fázi dobře rozpustná. Bylo zjištěno, že z alkalické vodné fáze do Et₂O se extrahují především nečistoty a jen malé množství sloučeniny **II**. Sloučeninu **II** lze z alkalické vodné fáze extrahovat do CH₂Cl₂, pro maximalizaci výtěžku je vhodné extrakci provést přibližně třemi podíly CH₂Cl₂. Takto lze sloučeninu **II** dobře přechistit. Naproti tomu HPLC na koloně s SiO₂ v systému CH₃CN-CH₂Cl₂ se ukázala jako nevhodná metoda separace sloučeniny **II**. V žádné z frakcí nebylo zjištěno významné množství sloučeniny **II** a na použité koloně byl oranžový pruh, zřejmě naadsorbovaná a nevymytá sloučenina **II**. Je pravděpodobné, že volba odlišných rozpouštědel pro HPLC by neměla vliv, neboť sloučenina **II** se z kolony nevymyla ani čistým CH₂Cl₂, ve kterém je jinak dobře rozpustná.

Sloučenina **II** byla podrobně charakterizována pomocí NMR spektroskopie. Výsledky ¹H a ¹³C NMR, uvedené v experimentální části, odpovídají sloučenině **II**. ¹³C NMR byla provedena i v uspořádání APT, které obsahovalo 5 signálů pyridinových uhlíků (4 s jedním vodíkem, 1 bez vodíku) a 2 signály uhlíků -CH₂- skupin. V neposlední řadě byl proveden 2D NMR experiment (¹H-¹⁵N), jehož výsledkem byly dva signály. Signál s chemickým posunem v ¹⁵N spektru δ=-347 ppm odpovídá NH skupině, jež interaguje se dvěma -CH₂- skupinami. Signál

s $\delta = -71$ ppm odpovídá pyridinovému dusíku, který interaguje s pyridinovými uhlíky (CH) a jednou $-\text{CH}_2-$ skupinou.

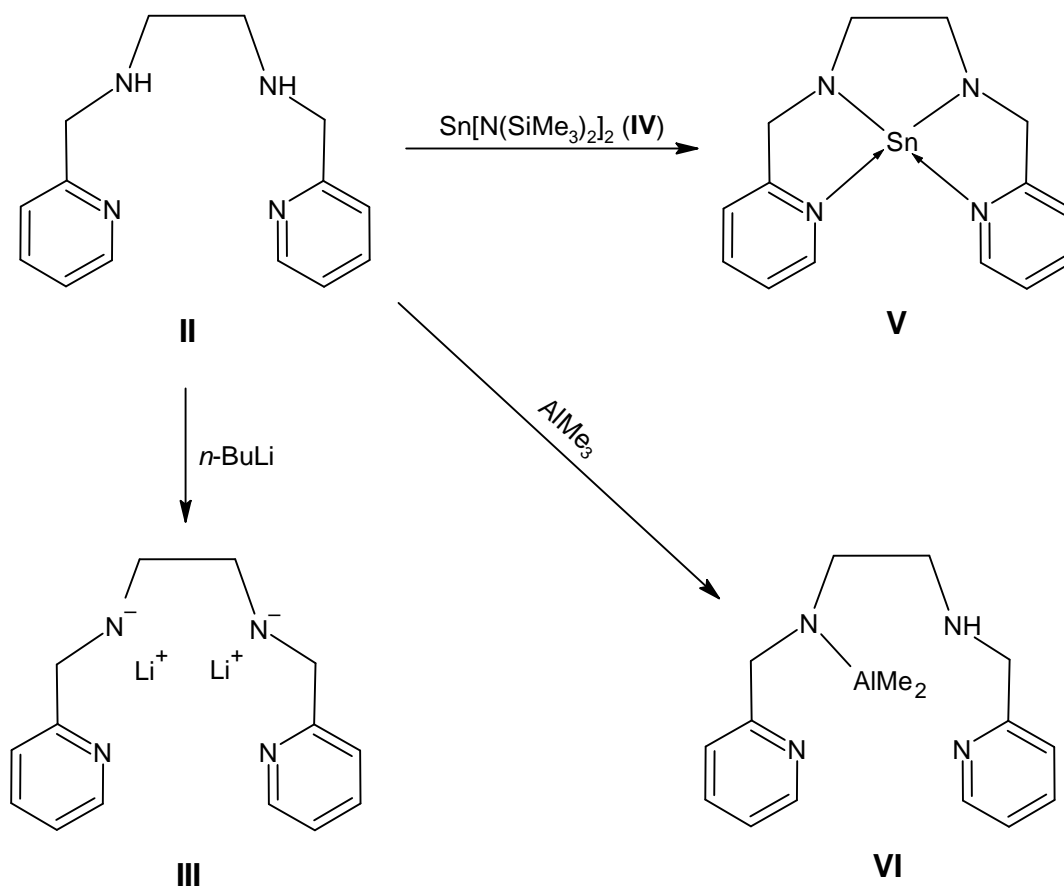


Schéma 46: Sloučeniny připravené ze sloučeniny **II**

Sloučenina **II** byla úspěšně deprotonována butyllithiem za vzniku sloučeniny **III** (viz Schéma 46). Při pokusech o přípravu látek $(n\text{-Bu})_2\text{II}$ a $(n\text{-Bu})_2\text{V}$ pravděpodobně v prvním kroku vznikal podobný amid $(n\text{-Bu})_2\text{III}$, který ovšem v rámci této práce nebyl izolován a charakterizován.

Sloučenina **IV** byla připravena dle literatury (Harris a Lappert, 1974).

Reakcí sloučeniny **II** se sloučeninou **IV** byl úspěšně připraven N-heterocyklický stanylen **V** (viz Schéma 46). V ^1H NMR spektru je, na rozdíl od předchozích látek, patrná mírná neekvivalence obou $-\text{CH}_2-$ skupin na jedné a druhé straně molekuly, pravděpodobně je to způsobeno změnou sterické konformace po navázání atomu cínu. Pro získání bližší představy o konformaci molekuly a předpokládané koordinaci pyridinových dusíků na cín by bylo možné použít rentgenovou krystalografii.

Byla provedena reakce sloučeniny **I** s trimethylhliníkem (viz Schéma 46). Předpoklad, že se atom hliníku naváže na oba aminové atomy dusíku sloučeniny **I** za odstoupení 2 ekvivalentů methanu, se nepotvrdil. Uvedenou reakcí vznikla sloučenina **VI**, ve které se hliník váže pouze na jeden aminový dusík, druhý dusík zůstává ve formě sekundární aminoskupiny a na atom hliníku zůstávají navázány dvě methylové skupiny.

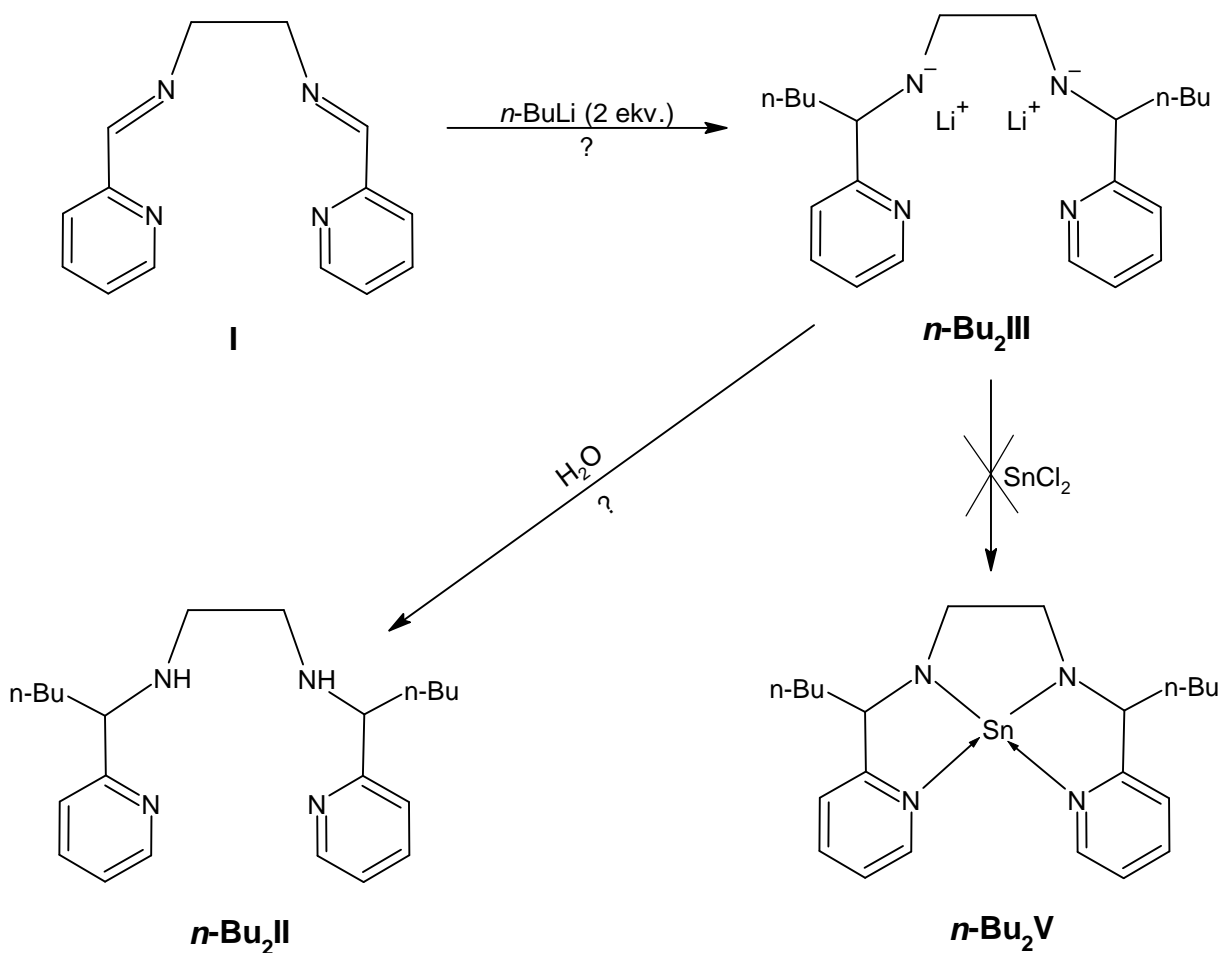


Schéma 47: Neúspěšné pokusy o přípravu sloučenin $n\text{-Bu}_2\text{II}$, $n\text{-Bu}_2\text{III}$ a $n\text{-Bu}_2\text{V}$

Byly provedeny pokusy o přípravu nových sloučenin vycházející z adice $n\text{-BuLi}$ na sloučeninu **I** (viz Schéma 47), ale u žádného z nich nebyl potvrzen vznik očekávaného produktu. Ze zjištěných výsledků nelze jednoznačně určit, zda se podařilo připravit sloučeniny $(n\text{-Bu})_2\text{III}$ a $(n\text{-Bu})_2\text{II}$. Produkt reakce sloučeniny **I** s $n\text{-BuLi}$ byl po hydrolýze zpracován pomocí HPLC stejně jako sloučenina **II** a vykazoval podobné výsledky, rovněž se nevymyl z kolony. Je možné, že kdyby byl extrakt reakční směsi analyzován pomocí NMR spektroskopie, byla by potvrzena přítomnost $(n\text{-Bu})_2\text{II}$. Pokus o přípravu $(n\text{-Bu})_2\text{II}$ ovšem nebyl opakován, pro další práci byla zvolena sloučenina **II** díky přítomnosti jejích stop v jedné z frakcí po HPLC.

Pokus o přípravu stanyleny (**n-Bu**)₂**V** ze SnCl₂ a reakční směsi pravděpodobně obsahující sloučeninu (**n-Bu**)₂**III** (viz Schéma 47) byl neúspěšný, vznikla směs různých produktů. Pokud byla příprava sloučeniny (**n-Bu**)₂**III** úspěšná, tak byl tento neúspěch nejspíše způsoben přílišnou reaktivitou. Na základě tohoto výsledku lze uvažovat, že podobně neúspěšný by byl i pokus o přípravu stanyleny ze SnCl₂ a sloučeniny **III**.

V rámci experimentální části této práce byly tedy z komerčně dostupných látek připraveny dvě nové organokovové sloučeniny, **V** a **VI**. Byla optimalizována syntéza již známých meziproductů **I** a **II** a jejich přečištění. Jako nejvhodnější způsob přípravy sloučeniny **V** byl vyhodnocen následující postup: příprava sloučeniny **I** z pyridin-2-karboxaldehydu a ethylendiaminu, redukce sloučeniny **I** pomocí NaBH₄ na sloučeninu **II** a reakce vzniklé sloučeniny **II** se sloučeninou **IV**. Připravená sloučenina **V** může být dále studována jako ligand pro přechodné kovy, podobně jako další tetrylenové ligandy zmíněné v teoretické části.

5 POUŽITÁ LITERATURA A ZDROJE

AZHAKAR, Ramachandran, Rajendra S. GHADWAL, Herbert W. ROESKY, Hilke WOLF a Dietmar STALKE, 2012. Facile Access to the Functionalized N-Donor Stabilized Silylenes $\text{PhC}(\text{N}t\text{Bu})_2\text{SiX}$ ($\text{X} = \text{PPh}_2, \text{NPh}_2, \text{NCy}_2, \text{NiPr}_2, \text{NMe}_2, \text{N}(\text{SiMe}_3)_2, \text{OtBu}$). *Organometallics* [online]. **31**(12), 4588–4592. ISSN 0276-7333. Dostupné z: doi:[10.1021/om3003762](https://doi.org/10.1021/om3003762)

BLOM, Burgert, Stephan ENTHALER, Shigeyoshi INOUE, Elisabeth IRRAN a Matthias DRIESS, 2013. Electron-Rich N-Heterocyclic Silylene (NHSi)–Iron Complexes: Synthesis, Structures, and Catalytic Ability of an Isolable Hydridosilylene–Iron Complex. *Journal of the American Chemical Society* [online]. **135**(17), 6703–6713. ISSN 0002-7863. Dostupné z: doi:[10.1021/ja402480v](https://doi.org/10.1021/ja402480v)

BÖHM, Volker P. W., Christian W. K. GSTÖTTMAYR, Thomas WESKAMP a Wolfgang A. HERRMANN, 2000. N-Heterocyclic carbenes: Part 26. N-Heterocyclic carbene complexes of palladium(0): synthesis and application in the Suzuki cross-coupling reaction. *Journal of Organometallic Chemistry* [online]. **595**(2), 186–190. ISSN 0022-328X. Dostupné z: doi:[10.1016/S0022-328X\(99\)00590-2](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(99)00590-2)

BRÜCK, Andreas, Daniel GALLEGO, Wenyuan WANG, Elisabeth IRRAN, Matthias DRIESS a John F. HARTWIG, 2012. Pushing the σ -Donor Strength in Iridium Pincer Complexes: Bis(silylene) and Bis(germylene) Ligands Are Stronger Donors than Bis(phosphorus(III)) Ligands. *Angewandte Chemie International Edition* [online]. **51**(46), 11478–11482. ISSN 1521-3773. Dostupné z: doi:[10.1002/anie.201205570](https://doi.org/10.1002/anie.201205570)

CABEZA, Javier A., Pablo GARCÍA-ÁLVAREZ a Laura GONZÁLEZ-ÁLVAREZ, 2017. Facile cyclometallation of a mesitylsilylene: synthesis and preliminary catalytic activity of iridium(III) and iridium(V) iridasilacyclopentenes. *Chemical Communications* [online]. **53**(74), 10275–10278. ISSN 1364-548X. Dostupné z: doi:[10.1039/C7CC04832G](https://doi.org/10.1039/C7CC04832G)

DAS, Moyna, Vimal KUMAR MADDULURI, Vishakha JASWAL a Madhushree SARKAR, 2022. Bis(2-pyridyl)diimine as a naked eye colorimetric fluorescence turn off probe selectively for Fe(II) ions as a consequence of energy changes in the electronic states upon complexation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* [online]. **429**, 113896. ISSN 1010-6030. Dostupné z: doi:[10.1016/j.jphotochem.2022.113896](https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2022.113896)

DAY, Benjamin M., Philip W. DYER a Martyn P. COLES, 2012. Hydroformylation by Pt–Sn compounds from N-heterocyclic stannylenes. *Dalton Transactions* [online]. **41**(25), 7457–7460. ISSN 1477-9234. Dostupné z: doi:[10.1039/C2DT30988B](https://doi.org/10.1039/C2DT30988B)

DEL RIO, Natalia, Morelia LOPEZ-REYES, Antoine BACEIREDO, Nathalie SAFFON-MERCERON, Dennis LUTTERS, Thomas MÜLLER a Tsuyoshi KATO, 2017. N,P-Heterocyclic Germylene/B(C₆F₅)₃ Adducts: A Lewis Pair with Multi-reactive Sites. *Angewandte Chemie International Edition* [online]. **56**(5), 1365–1370. ISSN 1521-3773. Dostupné z: doi:[10.1002/anie.201610455](https://doi.org/10.1002/anie.201610455)

DENK, Michael, Robert LENNON, Randy HAYASHI, Robert WEST, Alexander V. BELYAKOV, Hans P. VERNE, Arne HAALAND, Matthias WAGNER a Nils METZLER, 1994. Synthesis and Structure of a Stable Silylene. *Journal of the American Chemical Society* [online]. **116**(6), 2691–2692. ISSN 0002-7863. Dostupné z: doi:[10.1021/ja00085a088](https://doi.org/10.1021/ja00085a088)

DOWLATI, Bahram a Mohamed Rozali OTHMAN, 2013. An electrochemical procedure coupled with a Schiff base method; application to electroorganic synthesis of new nitrogen-containing heterocycles. In: *The 2013 UKM FST Postgraduate Colloquium*. AIP Publishing [online], s. 795–800. Dostupné z: doi:[10.1063/1.4858752](https://doi.org/10.1063/1.4858752)

DU, Xinyu, Xinghao QI, Kai LI, Xiaoyan LI, Hongjian SUN, Olaf FUHR a Dieter FENSKE, 2021. Synthesis and catalytic activity of N-heterocyclic silylene (NHSi) iron (II) hydride for hydrosilylation of aldehydes and ketones. *Applied Organometallic Chemistry* [online]. **35**(8). ISSN 1099-0739. Dostupné z: doi:[10.1002/aoc.6286](https://doi.org/10.1002/aoc.6286)

EL-QISAIRI, Arab K., Hanan A. QASEER, Solhe F. ALSHAHATEET, M. K. Hasan QASEER, Mukarram H. ZAGHAL, Wa'el AL-BTOUSH a Louise N. DAWE, 2014. Supramolecular Interactions Involved in the Solid State Structure of N,N'-[bis(pyridin-2-yl)formylidene]ethane-1,2-diamine. *Croatica Chemica Acta* [online]. **87**(2), 123–128. ISSN 0011-1643. Dostupné z: doi:[10.5562/cca2289](https://doi.org/10.5562/cca2289)

FÜRSTNER, Alois, Helga KRAUSE a Christian W. LEHMANN, 2001. Preparation, structure and catalytic properties of a binuclear Pd(0) complex with bridging silylene ligands. *Chemical Communications* [online]. (22), 2372–2373. ISSN 1364-548X. Dostupné z: doi:[10.1039/B108132B](https://doi.org/10.1039/B108132B)

GALLEGO, Daniel, Andreas BRÜCK, Elisabeth IRRAN, Florian MEIER, Martin KAUPP, Matthias DRIESS a John F. HARTWIG, 2013. From Bis(silylene) and Bis(germylene) Pincer-

Type Nickel(II) Complexes to Isolable Intermediates of the Nickel-Catalyzed Sonogashira Cross-Coupling Reaction. *Journal of the American Chemical Society* [online]. **135**(41), 15617–15626. ISSN 0002-7863. Dostupné z: doi:[10.1021/ja408137t](https://doi.org/10.1021/ja408137t)

HARRIS, David H. a Michael F. LAPPERT, 1974. Monomeric, volatile bivalent amides of group IV_B elements, M(NR¹)₂ and M(NR¹R²)₂ (M=Ge, Sn, or Pb; R¹=Me₃Si, R²=Me₃C). *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* [online]. (21), 895–896. ISSN 0022-4936. Dostupné z: doi:[10.1039/C39740000895](https://doi.org/10.1039/C39740000895)

HOECHST, AG. *Verfahren zur Herstellung von Silaheterocyklen, neuartige Silaheterocyklen, deren Verwendung zur Herstellung von Silylenverbindungen sowie daraus erhaltene Silylenverbindungen*. Původci: KARSCH, Hans-Heinz a Peter SCHLÜTER. Bundesrepublik Deutschland. C 07 F 7/02. Patent, 196 12 496.4. Přihl.: 1997-03-18.

MARKÓ, István E., Sébastien STÉRIN, Olivier BUISINE, Gérard MIGNANI, Paul BRANLARD, Bernard TINANT a Jean-Paul DECLERCQ, 2002. Selective and Efficient Platinum(0)-Carbene Complexes As Hydrosilylation Catalysts. *Science* [online]. **298**(5591), 204–206. Dostupné z: doi:[10.1126/science.1073338](https://doi.org/10.1126/science.1073338)

NAGENDRAN, Selvarajan, Sakya S. SEN, Herbert W. ROESKY, Debasis KOLEY, Helmut GRUBMÜLLER, Aritra PAL a Regine HERBST-IRMER, 2008. RGe(I)Ge(I)R Compound (R = PhC(NtBu)₂) with a Ge–Ge Single Bond and a Comparison with the Gauche Conformation of Hydrazine. *Organometallics* [online]. **27**(21), 5459–5463. ISSN 0276-7333. Dostupné z: doi:[10.1021/om800714f](https://doi.org/10.1021/om800714f)

QI, Xinghao, Tingting ZHENG, Junhao ZHOU, Yanhong DONG, Xia ZUO, Xiaoyan LI, Hongjian SUN, Olaf FUHR a Dieter FENSKE, 2019. Synthesis and Catalytic Activity of Iron Hydride Ligated with Bidentate N-Heterocyclic Silylenes for Hydroboration of Carbonyl Compounds. *Organometallics* [online]. **38**(2), 268–277. ISSN 0276-7333. Dostupné z: doi:[10.1021/acs.organomet.8b00700](https://doi.org/10.1021/acs.organomet.8b00700)

SEN, Sakya S., Malte P. KRITZLER-KOSCH, Selvarajan NAGENDRAN, Herbert W. ROESKY, Tobias BECK, Aritra PAL a Regine HERBST-IRMER, 2010. Synthesis of Monomeric Divalent Tin(II) Compounds with Terminal Chloride, Amide, and Triflate Substituents. *European Journal of Inorganic Chemistry* [online]. **2010**(33), 5304–5311. ISSN 1099-0682. Dostupné z: doi:[10.1002/ejic.201000803](https://doi.org/10.1002/ejic.201000803)

SHARMA, Mahendra Kumar, Dharmendra SINGH, Pritam MAHAWAR, Ravi YADAV a Selvarajan NAGENDRAN, 2018. Catalytic cyanosilylation using germylene stabilized platinum(II) dicyanide. *Dalton Transactions* [online]. **47**(17), 5943–5947. ISSN 1477-9234. Dostupné z: doi:[10.1039/C8DT00043C](https://doi.org/10.1039/C8DT00043C)

SCHMIDT, Marcel, Burgert BLOM, Tibor SZILVÁSI, Reinhard SCHOMÄCKER a Matthias DRIESS, 2017. Improving the Catalytic Activity in the Rhodium-Mediated Hydroformylation of Styrene by a Bis(N-heterocyclic silylene) Ligand. *European Journal of Inorganic Chemistry* [online]. **2017**(9), 1284–1291. ISSN 1099-0682. Dostupné z: doi:[10.1002/ejic.201700148](https://doi.org/10.1002/ejic.201700148)

SINHABABU, Soumen, Rahul Kumar SIWATCH, Goutam MUKHERJEE, Gopalan RAJARAMAN a Selvarajan NAGENDRAN, 2012. Aminotroponiminatogermaacid Halides with a Ge(E)X Moiety (E = S, Se; X = F, Cl). *Inorganic Chemistry* [online]. **51**(17), 9240–9248. ISSN 0020-1669. Dostupné z: doi:[10.1021/ic300715y](https://doi.org/10.1021/ic300715y)

SINHABABU, Soumen, Dharendra YADAV, Surendar KARWASARA, Mahendra Kumar SHARMA, Goutam MUKHERJEE, Gopalan RAJARAMAN a Selvarajan NAGENDRAN, 2016. The Preparation of Complexes of Germanone from a Germanium μ -Oxo Dimer. *Angewandte Chemie International Edition* [online]. **55**(27), 7742–7746. ISSN 1521-3773. Dostupné z: doi:[10.1002/anie.201601445](https://doi.org/10.1002/anie.201601445)

SO, Cheuk-Wai, Herbert W. ROESKY, Jörg MAGULL a Rainer B. OSWALD, 2006. Synthesis and Characterization of $[\text{PhC}(\text{NtBu})_2]\text{SiCl}$: A Stable Monomeric Chlorosilylene. *Angewandte Chemie International Edition* [online]. **45**(24), 3948–3950. ISSN 1521-3773. Dostupné z: doi:[10.1002/anie.200600647](https://doi.org/10.1002/anie.200600647)

TAN, Gengwen, Stephan ENTHALER, Shigeyoshi INOUE, Burgert BLOM a Matthias DRIESS, 2015. Synthesis of Mixed Silylene–Carbene Chelate Ligands from N-Heterocyclic Silylcarbenes Mediated by Nickel. *Angewandte Chemie International Edition* [online]. **54**(7), 2214–2218. ISSN 1521-3773. Dostupné z: doi:[10.1002/anie.201409739](https://doi.org/10.1002/anie.201409739)

TROADEC, Thibault, Amparo PRADES, Ricardo RODRIGUEZ, Raphael MIRGALET, Antoine BACEIREDO, Nathalie SAFFON-MERCERON, Vicenç BRANCHADELL a Tsuyoshi KATO, 2016. Silacyclopropylideneplatinum(0) Complex as a Robust and Efficient Hydrosilylation Catalyst. *Inorganic Chemistry* [online]. **55**(16), 8234–8240. ISSN 0020-1669. Dostupné z: doi:[10.1021/acs.inorgchem.6b01505](https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b01505)

WANG, Wenyuan, Shigeyoshi INOUE, Elisabeth IRRAN a Matthias DRIESS, 2012a. Synthesis and Unexpected Coordination of a Silicon(II)-Based SiCSi Pincerlike Arene to Palladium. *Angewandte Chemie* [online]. **124**(15), 3751–3754. ISSN 1521-3757. Dostupné z: doi:[10.1002/ange.201200632](https://doi.org/10.1002/ange.201200632)

WANG, Wenyuan, Shigeyoshi INOUE, Stephan ENTHALER a Matthias DRIESS, 2012b. Bis(silylenyl)- and Bis(germylenyl)-Substituted Ferrocenes: Synthesis, Structure, and Catalytic Applications of Bidentate Silicon(II)–Cobalt Complexes. *Angewandte Chemie International Edition* [online]. **51**(25), 6167–6171. ISSN 1521-3773. Dostupné z: doi:[10.1002/anie.201202175](https://doi.org/10.1002/anie.201202175)

YANAGISAWA, Chikako, Seiji YAMAZOE a Yusuke SUNADA, 2021. Silylene-Bridged Tetranuclear Palladium Cluster as a Catalyst for Hydrogenation of Alkenes and Alkynes. *ChemCatChem* [online]. **13**(1), 169–173. ISSN 1867-3899. Dostupné z: doi:[10.1002/cctc.202001387](https://doi.org/10.1002/cctc.202001387)

YANG, Dongming, Jianmei GUO, Haishun WU, Yuqiang DING a Wenjun ZHENG, 2012. Synthesis and structural characterization of two-coordinate low-valent 14-group metal complexes bearing bulky bis(amido)silane ligands. *Dalton Transactions* [online]. **41**(7), 2187–2194. ISSN 1477-9234. Dostupné z: doi:[10.1039/C1DT11774B](https://doi.org/10.1039/C1DT11774B)

ZHANG, Ming, Xiaoli LIU, Chaojun SHI, Chunxia REN, Yuqiang DING a Herbert W. ROESKY, 2008. The Synthesis of $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{PdSi}[\text{N}(\text{tBu})\text{CH}]_2\text{Cl}$ and the Catalytic Property for Heck Reaction. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* [online]. **634**(10), 1755–1758. ISSN 1521-3749. Dostupné z: doi:[10.1002/zaac.200800131](https://doi.org/10.1002/zaac.200800131)

ZHOU, Yu-Peng a Matthias DRIESS, 2019. Isolable Silylene Ligands Can Boost Efficiencies and Selectivities in Metal-Mediated Catalysis. *Angewandte Chemie International Edition* [online]. **58**(12), 3715–3728. ISSN 1521-3773. Dostupné z: doi:[10.1002/anie.201811088](https://doi.org/10.1002/anie.201811088)

ZHOU, Yu-Peng, Zhenbo MO, Marcel-Philip LUECKE a Matthias DRIESS, 2018. Stereoselective Transfer Semi-Hydrogenation of Alkynes to E-Olefins with N-Heterocyclic Silylene–Manganese Catalysts. *Chemistry – A European Journal* [online]. **24**(19), 4780–4784. ISSN 1521-3765. Dostupné z: doi:[10.1002/chem.201705745](https://doi.org/10.1002/chem.201705745)