

UNIVERZITA PARDUBICE  
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ  
Katedra obecné a anorganické chemie

**Adiční a redoxní děje na intramolekulárně  
N-koordinovaných boranech: cesta k novým  
B-N a N-B-N heterocyklickým systémům**

*Disertační práce*

2017

*Autor:* Ing. Martin Hejda

*Školitel:* doc. Ing. Libor Dostál, Ph.D.

UNIVERSITY OF PARDUBICE  
FACULTY OF CHEMICAL TECHNOLOGY  
Department of General and Inorganic Chemistry

**Addition and Redox Processes at Intramolecularly  
N-Coordinated Boranes: a Route to Hitherto Unknown  
B-N and N-B-N Heterocyclic Systems**

*Doctoral Thesis*

2017

*Author:* Ing. Martin Hejda

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

Prohlašuji:

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

V Pardubicích dne 2. 7. 2017

Martin Hejda

## Poděkování

Na tomto místě bych chtěl poděkovat celému kolektivu Katedry obecné a anorganické chemie, především však mému vedoucímu práce doc. Ing. Liboru Dostálovi, Ph.D. za dennodenní měření NMR vzorků, jeho lidský přístup, neomezenou důvěru a volnost, kterou mi dal v ohledu směřování tématu této disertační práce. Stejně tak si vážím i jeho cenných rad, které mi dával při jejím sepisování. Dále bych chtěl jmenovitě poděkovat: prof. Ing. Antonínu Lyčkovi, DrSc. za úžasnou spolupráci a ochotu měřit pro mne i poměrně nestandardní a časově náročné NMR experimenty; prof. Ing. Aleši Růžičkovi, Ph.D. a jeho ženě Ing. Zdeňce Růžičkové, Ph.D. za měření nepostradatelných krystalových struktur; doc. Ing. Milanu Erbenovi, Ph.D. za jeho trvalou ochotu a cenné rady; prof. Ing. Jaromíru Vinklárkovi, Dr. za měření EPR spektroskopie a simulaci EPR spekter; Ing. Ondřeji Mrózkovi za dopočítání NICS parametrů pomocí DFT výpočtů; Ing. Tomáši Mikyskovi, Ph.D. z Katedry analytické chemie za jeho pomoc a nenahraditelnou roli při měření a vyhodnocení výsledků cyklické voltametrie a samozřejmě i prof. Jensu Beckmannovi za vřelé přijetí a možnost pracovat čtyři měsíce v jeho skupině na Universität Bremen v SRN. Rovněž bych chtěl poděkovat Katedře obecné a anorganické chemie Fakulty chemicko-technologické Univerzity Pardubice a Grantové agentuře České Republiky (projekt P207/12/0223 a 17-10377S) za poskytnutí materiálních a finančních prostředků, bez kterých by tato práce nemohla vzniknout. Na závěr bych také rád vyjádřil velké poděkování mé rodině a partnerce Monice za veškerou jejich podporu a toleranci upřednostnění chemie před jimi samotnými po dobu psaní této práce.

## ANOTACE

Tato disertační práce je zaměřena na studium přípravy a popis struktury a reaktivity dosud neznámých neutrálních či anionických systémů obsahujících fragment B-N či N-B-N uvnitř k benzenu či pyrrolu annulovaného pětičlenného kruhu, tj. deriváty 1*H*-2,1-benzazaborolu a 1*H*-pyrrolo[1,2-*c*][1,3,2]diazaborolidinu. Pro jejich přípravu byl kromě jiného využit již dříve popsáný mechanismus adice silných nukleofilů na donorovou imino C=N vazbu výchozích intramolekulárně *N*-koordinovaných chloroboranů. Vedle toho byl objeven postup využívající redoxního děje na donorové imino C=N vazbě těchto redoxně-aktivních ligandů, jenž vede k dimerním produktům spojených prostřednictvím C(sp<sup>3</sup>)-C(sp<sup>3</sup>) vazby, která vykazuje značně bráněnou rotaci a ojedinělou chemickou reaktivitu. Mechanistickou studií, vycházející z identifikace vzniklých produktů s využitím <sup>1</sup>H, <sup>11</sup>B, <sup>13</sup>C a <sup>15</sup>N NMR spektroskopie, EPR spektroskopie a cyklické voltametrie, bylo prokázáno, že tuto v zásadě nepolarizovanou C(sp<sup>3</sup>)-C(sp<sup>3</sup>) vazbu lze překvapivě štěpit všemi třemi uvažovatelnými způsoby: homolyticky, mesolyticky i heterolyticky. Při těchto dějích dochází ke vzniku B-N heterocyklických delokalizovaných neutrálních radikálových částic, 10π-aromatických aniontů a/nebo alkylborátových komplexů. Právě vznik vysoce reaktivních 10π-aromatických 1*H*-2,1-benzazaborolylových aniontů po mesolytickém štěpení se v kontextu ostatních zjištění jeví jako pravděpodobně jediný možný způsob jejich přípravy ve formě chemických individuí. Pro většinu připravených stabilních sloučenin se rovněž podařilo určit jejich strukturu v pevném stavu pomocí rentgenostrukturní analýzy monokrystalického materiálu.

## KLÍČOVÁ SLOVA

aromaticita, atropoizomerie, borany, B-N heterocykly, chelatující ligandy, radikály, redoxně-aktivní ligandy, štěpení C-C vazby

## ANNOTATION

This doctoral thesis deals with preparation and description of molecular structures and reactivity of yet unknown neutral and anionic heterocyclic systems containing B-N or N-B-N moiety within to benzene or pyrrole annulated five-membered ring, i.e. derivatives of 1*H*-2,1-benzazaborole and 1*H*-pyrrolo[1,2-*c*][1,3,2] diazaborolidine. Among other mechanisms a previously described nucleophilic addition of strong nucleophiles to the activated imino C=N bond in the structure of starting intramolecularly *N*-coordinated chloroboranes was utilized. Furthermore, a new synthetic route utilizing redox reaction of used redox non-innocent ligands has been found. This process leads in the first step to dimeric structures in which the central C(sp<sup>3</sup>)-C(sp<sup>3</sup>) bond at the junction of both heterocyclic units shows greatly restricted rotation and displays a unique reactivity. A mechanistic study based on the identification of resulting products utilizing <sup>1</sup>H, <sup>11</sup>B, <sup>13</sup>C a <sup>15</sup>N NMR spectroscopy, EPR spectroscopy and cyclic voltammetry proved that this essentially non-polarized C(sp<sup>3</sup>)-C(sp<sup>3</sup>) bond can be easily cleaved in every conceivable way: homolytically, mesolytically and even heterolytically. Consequently, B-N heterocyclic delocalized neutral radical species, 10π-aromatic anions and/or alkylborate complexes are formed. In the context of the other findings a formation of highly reactive 10π-aromatic 1*H*-2,1-benzazaborolyl anions during mesolytic cleavage appears to be the only route for their preparation. Most of prepared stable compounds were also characterized in solid state by single crystal X-ray diffraction analysis.

## KEYWORDS

aromaticity, atropisomerism, boranes, B-N heterocycles, chelating ligands, radicals, redox-active ligands, C-C bond cleavage

## Seznam použitých zkratek a pojmů

AO	– atomový orbital
Ar	– obecně aryl
a.u.	– arbitrární jednotky
Bab	– 1 <i>H</i> -2,1-benzazaborol
Bdpm <sub>t</sub>	– 2,6-bis(difenylmethyl)- <i>p</i> -tolyl
Bn	– benzyl
br	– široký signál
CCDC	– Cambridge Crystallographic Data Centre
COSY	– korelovaná spektroskopie (COrrrelated SpectroscopY)
Cp*	– pentamethylcyklopentadienyl
CV	– cyklická voltametrie
Cy	– cyklohexyl
DFT	– přístup ke kvantově-chemickým výpočtům metodou funkcionálu hustoty (Density Functional Theory)
Dipp	– 2,6-diisopropylfenyl
DME	– 1,2-dimethoxyethan
Dmp	– 2,6-dimethylfenyl
ekv.	– ekvivalent
EPR	– elektronová paramagnetická rezonance
Et	– ethyl
Et <sub>2</sub> O	– diethylether
HMBC	– Heteronuclear Multiple Bond Correlation
HMQC	– Heteronuclear Multiple Quantum Correlation
hod.	– hodina
HOMO	– nejvyšší obsazený molekulový orbital (Highest Occupied Molecular Orbital)
<i>i</i> Pr	– isopropyl
<i>kvant.</i>	– kvantitativní
lab. tep.	– laboratorní teplota
LDA	– diisopropylamid lithný
LUMO	– nejnižší neobsazený molekulový orbital (Lowest Unoccupied Molecular Orbital)

M	– nepřechodný kov
Me	– methyl
NICS	– Nucleus-Independent Chemical Shift
MO	– molekulový orbital
N/A	– není dostupné (Not Available)
<i>n</i> Bu	– <i>n</i> -butyl
NMR	– nukleární magnetická rezonance
N.O.	– signál nepozorován (Not Observed)
NOE	– nukleární Overhauserův efekt
NOESY	– spektroskopie nukleárního Overhauserova efektu (Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy)
Ph	– fenyl
Pydab	– 1 <i>H</i> -pyrrolo[1,2- <i>c</i> ][1,3,2]diazaborolidin
R	– obecně alkyl či aryl skupina
SKE	– saturovaná kalomelová elektroda
SOMO	– nepárovým elektronem obsazený molekulový orbital (Singly Occupied Molecular Orbital)
<i>t</i> Bu	– <i>terc</i> -butyl
TEMPO	– 2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl
TD-DFT	– časově závislá (Time Dependent) DFT metoda (viz význam zkratky DFT)
THF	– tetrahydrofuran
TM	– přechodný kov
TMEDA	– <i>N,N,N',N'</i> -tetramethylethyldiamin
TOCSY	– totálně korelovaná spektroskopie (TOtal Correlated Spectroscopy)
vbr	– velmi široký signál
VE	– valenční elektrony
VT-NMR	– teplotně závislá NMR spektroskopie
$\Delta\nu^{1/2}$	– šířka v polovině maximální intenzity signálu, tzv. pološířka signálu
$\Sigma_{\text{kov.}}(\text{X-Y})$	– součet kovaletních poloměrů vazebných partnerů X a Y vzájemně vázaných jednoduchou vazbou
$\Sigma_{\text{kov.}}(\text{X=Y})$	– součet kovaletních poloměrů vazebných partnerů X a Y vzájemně vázaných dvojnou vazbou



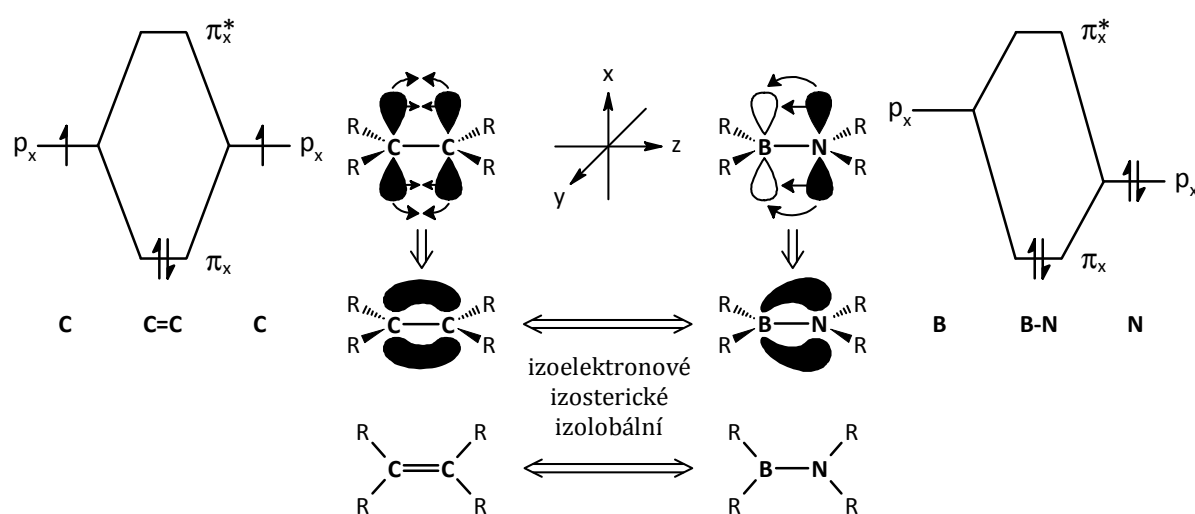
# Obsah

<b>Úvod k rozsáhlé rodině heterocyklů obsahujících vazbu B-N (<math>sp^2-sp^2</math>).....</b>	<b>11</b>
<b>1. Teoretická část.....</b>	<b>14</b>
1.1. Obecně o běžných typech vazby B-N.....	14
1.2. Detailní popis vazby B-N ( $sp^2-sp^2$ ).....	15
1.3. Vybrané heterocykly s pětičlenným kruhem $C_3BN$ .....	19
1.3.1. 1H-1,2-azaboroly a jejich příprava .....	19
1.3.2. 1H-1,2-azaborolylové anionty ( $Ab^-$ ) a jejich příprava.....	22
1.3.3. Obecně k reaktivitě 1,2-azaborolylových aniontů .....	27
1.3.4. Reaktivita 1,2-azaborolylových aniontů se sloučeninami nepřechodných prvků.....	29
1.3.5. Vznik 1,2-azaborolylových komplexů přechodných kovů.....	35
1.4. Benzannulovaný pětičlenný kruh $C_3BN$ .....	38
1.4.1. 1H-1,2-benzazaboroly, 1H-2,1-benzazaboroly a odvozené anionty .....	38
1.4.2. Příprava 1H-1,2-benzazaborolů a reaktivita odvozených aniontů .....	40
1.4.3. Příprava 1H-2,1-benzazaborolů a jejich využití.....	42
1.5. Vybrané heterocykly s pětičlenným kruhem $C_2BN_2$ .....	45
<b>2. Dovětek k teoretické části a definování záměrů disertační práce .....</b>	<b>50</b>
<b>3. Diskuze výsledků .....</b>	<b>55</b>
3.1. Poznámka k označování a číslování připravených sloučenin.....	55
3.2. Příprava alkyl/aryl- derivátů 1H-2,1-benzazaborolu nukleofilní adicí .....	57
3.3. Příprava nového N-B-N heterocyklického systému využitím diskutovaného adičního mechanismu.....	64
3.3.1. NMR interpretace distribuce elektronové hustoty na uhlíkových atomech 1H-2,1-benzazaborolového a 1H-pyrrolo[1,2-c][1,3,2]diazaborolidinového kruhu.....	74
3.4. Redoxní děje na intramolekulárně N-koordinovaných boranech.....	78
3.4.1. Redukce C,N-chelatovaného fenylboranu .....	78
3.4.2. Následná redukce bis(1H-2,1-benzazaborolů) za vzniku alkalických solí ( $Bab-R^-$ ) .....	91
3.4.3. Mechanismus vzniku alkalických solí ( $Bab-R^-$ ) a výchozích bis(1H-2,1-benzazaborolů) .....	97
3.4.4. Pokusy o stabilizaci ( $Bab-R^-$ )• radikálu použitím objemnějšího N-substituentu .....	103
3.4.5. Příprava nesymetricky substituovaných bis(1H-2,1-benzazaborolů).....	118
3.5. Další reaktivita centrální C( $sp^3$ )-C( $sp^3$ ) vazby v bis(1H-2,1-benzazaborolech).....	124
3.5.1. Homolytické štěpení C( $sp^3$ )-C( $sp^3$ ) vazby bis(1H-2,1-benzazaborolů).....	124
3.5.2. Heterolytické štěpení centrální C( $sp^3$ )-C( $sp^3$ ) vazby bis(1H-2,1-benzazaborolů).....	136
3.6. Studium dalších možností přípravy 1H-2,1-benzazaborolylového aniontu ( $Bab-tBu^-$ ) .....	143
3.7. Reaktivita alkalických solí ( $Bab-R^-$ ) s halogenidy přechodných a nepřechodných kovů a ostatními elektrofilními činidly .....	150
<b>4. Závěr .....</b>	<b>162</b>
<b>5. Experimentální část .....</b>	<b>168</b>
5.1. Použitá technika.....	168
5.2. Použitá rozpouštědla pro syntézy a měření .....	168
5.3. Použité výchozí sloučeniny.....	169
5.4. Použité experimentální techniky.....	171
5.4.1. NMR spektroskopie .....	171

5.4.2. Rentgenostrukturní analýza .....	172
5.4.3. UV/Vis spektroskopie .....	173
5.4.4. EPR spektroskopie .....	173
5.4.5. UV ozařovací experimenty .....	174
5.4.6. Reakce za zvýšené teploty .....	174
5.4.7. Cyklická voltametrie (CV) .....	174
5.4.8. Elementární analýza .....	175
5.4.9. Bod tání .....	175
5.4.10. Kvantově chemické výpočty .....	175
5.5. Příprava sloučenin .....	176
5.6. Krystalografická data .....	200
<b>6. Použitá literatura .....</b>	<b>202</b>
<b>7. Přílohy .....</b>	<b>209</b>

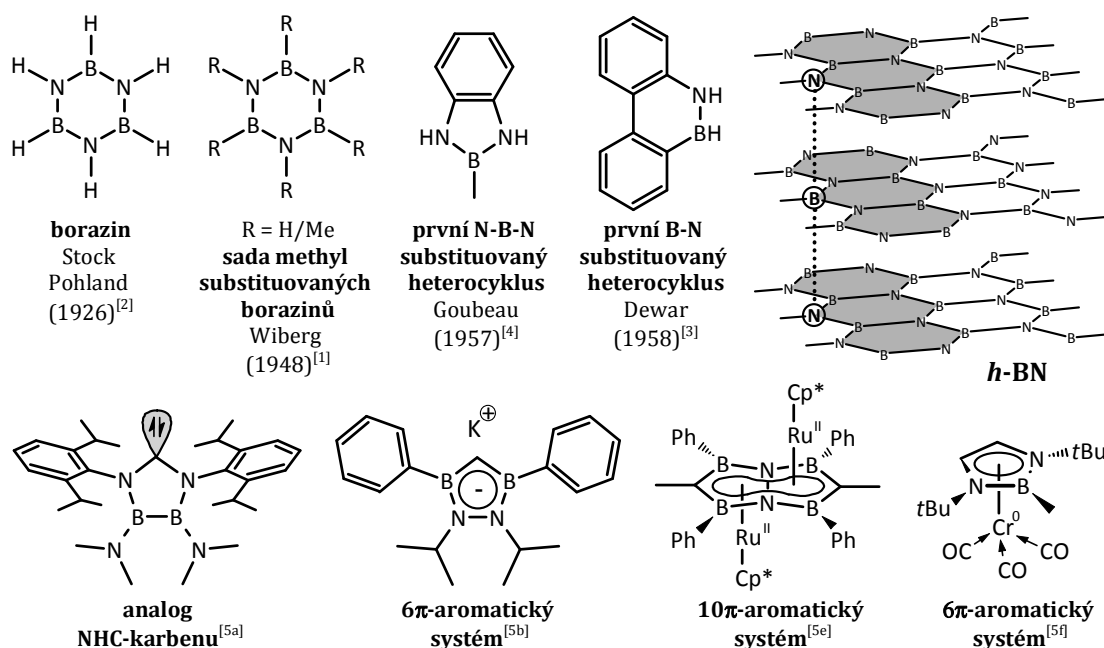
# Úvod k rozsáhlé rodině heterocyklů obsahujících vazbu B-N ( $sp^2$ - $sp^2$ )

Náhrada dvojné vazby C=C v cyklických uhlovodících izoelektronovou, izosterickou a současně izolobální vazbou B-N, kdy oba vazební partneři mají trigonálně planární koordinační okolí, formálně popsatelné hybridizací  $sp^2$  (**OBRÁZEK 1**, další typy vazeb bor-dusík budou diskutovány v kapitole následující), je strategií pro přípravu nových heterocyklických sloučenin známou již od roku 1948. Toho času byla prof. Wibergem publikována příprava sady methylderivátů borazinu,<sup>[1]</sup> jehož výchozí skelet, tj. nesubstituovaný derivát (**OBRÁZEK 2**), byl znám již od roku 1926 díky přelomové práci publikované prof. Alfredem Stockem a Dr. Erichem Pohlandem.<sup>[2]</sup> Tyto výsledky byly zhmotněním jednoduché, přesto však geniální úvahy: Tak jako vede triviální součet počtu valenčních elektronů (VE) boru a dusíku (3 + 5) ke stejné hodnotě součtu VE jako u vazby C=C (kde každý atom uhlíku přispívá 4 VE), je současně k tomu hodnota Paulingovy elektronegativity uhlíku v podstatě průměrem (2,55) elektronegativit boru (2,04) a dusíku (3,04). V neposlední řadě je bor stejně jako dusík schopen tvořit s uhlíkem pevné kovalentní vazby a tyto vazby mají vzájemně srovnatelnou meziatomovou vzdálenost (bude diskutováno později). Všechny tyto skutečnosti musí nevyhnutelně vést k širokému využití strategie substituce vazby C=C vazbou B-N ( $sp^2$ - $sp^2$ ), a to nejen v arenech.



**OBRÁZEK 1** Schematizované MO diagramy vazeb C=C a B-N ( $sp^2$ - $sp^2$ ) srovnávající charakter  $p\pi$ - $p\pi$  příspěvků mezi atomy B a N v B-N vazbě a mezi dvěma atomy C ve vazbě C=C.

Myšlenka formálně nahradit v arenech jednu vazbu C=C vazbou B-N ( $sp^2-sp^2$ ) byla poprvé realizována ve vlivném díle skupiny prof. Dewara (**OBRÁZEK 2**) z roku 1948.<sup>[3]</sup> Jen pár měsíců předtím však publikovala skupina prof. Goubeaua benzannulovanou heterocyklickou sloučeninu s endocyklickým fragmentem N-B-N.<sup>[4]</sup> Inspirováni těmito pracemi, připravili jejich následovníci značné množství i poměrně exotických heterocyklických sloučenin s vazbou B-N ( $sp^2-sp^2$ ), jak lze vidět na příkladech uvedených níže (**OBRÁZEK 2**).<sup>[5]</sup> Nicméně, skutečně obrovský rozmach na tomto poli probíhá až právě v posledních dvou desetiletích.

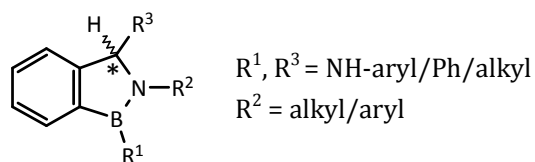


**OBRÁZEK 2** Ukázka různorodosti B-N a N-B-N substituovaných heterocyklických systémů obsahujících vazbu B-N ( $sp^2-sp^2$ ) a struktura hexagonálního nitridu boritého (*h*-BN) vykazující jistou podobnost se strukturou grafitu,<sup>[6]</sup> jakožto extrémního příkladu v tomto pojetí.

Nalézt odpověď na otázku proč je tomu tak a proč se to děje právě nyní lze poměrně snadno. Objev nových a efektivnějších postupů přípravy těchto sloučenin otevřel zcela nové možnosti studia jejich vlastností, struktury a reaktivity. Právě i díky tomu se například podařilo experimentálně ověřit, že mnoho z B-N heterocyklických sloučenin je schopno plnit stejnou roli jakou zastávají jejich plně uhlíkaté analogy, tedy sloužit jako ligandy v komplexech přechodných i nepřechodných kovů. Není však překvapující, že vůči plně uhlíkatým analogům jsou zde nalezené interakce s kovovým centrem často odlišné. Jako další důvod lze uvést, že nahrazením vazby C=C vazbou B-N ( $sp^2-sp^2$ ) je do molekuly vnesen dipólový moment a rovněž touto formální substitucí

dochází k velkým změnám ve tvaru a energii hraničních orbitalů. Takto významné změny se tedy jednoznačně musí projevit ve změně optických a elektrochemických vlastností. Příímý důsledek této formální substituce je takový, že velká část popisovaných sloučenin vykazuje unikátní chemické, strukturní, elektronické a z toho vyplývající jedinečné fotofyzikální vlastnosti. Patrně nejzářnějším příkladem toho je v aplikacích dnes velmi žádaná fotoluminiscence s vysokým kvantovým výtěžkem,<sup>[7]</sup> či možnost reverzibilně vázat molekulární vodík, což je tak činí nesmírně zajímavými z pohledu efektivního a bezpečného skladování vodíku pro energetické účely.<sup>[8]</sup>

I naše skupina přispěla do této široké oblasti chemie, když jsme před nedávnem ukázali,<sup>[9]</sup> jak snadno a jednoduše lze připravit objemnými skupinami 1,2,3-trisubstituované 1*H*-2,1-benzazaboroly (**OBRÁZEK 3**), což bylo do té doby známými reakcemi prakticky neproveditelné.



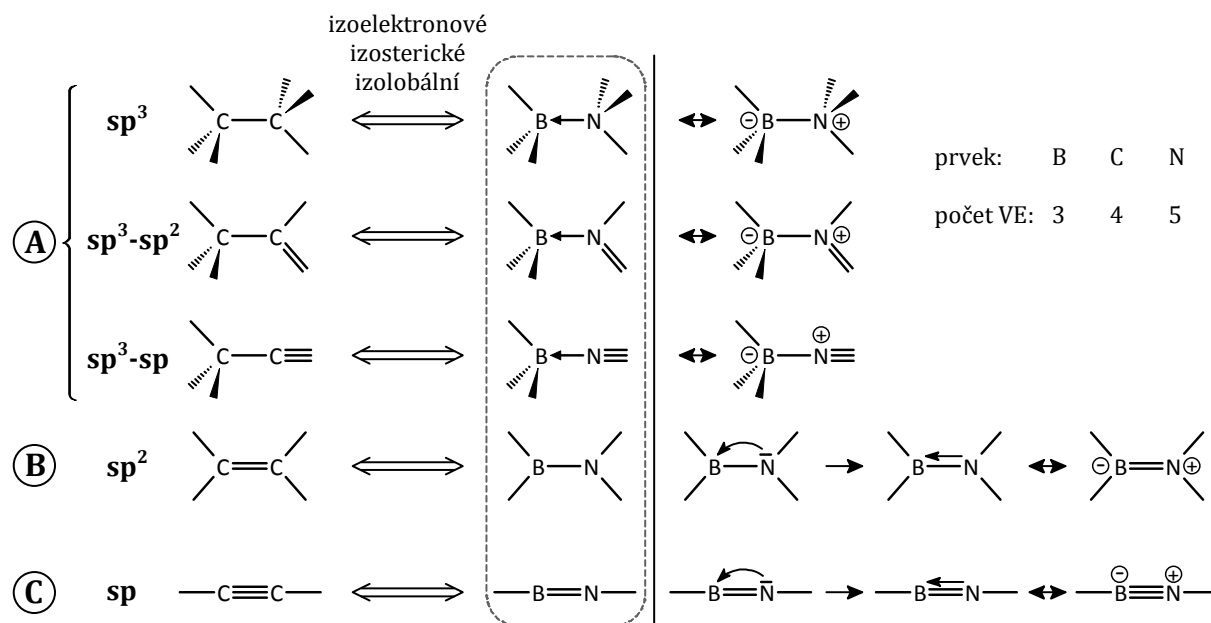
**OBRÁZEK 3** Obecný vzorec derivátů 1*H*-2,1-benzazaborolu.<sup>[9]</sup>

Tato disertační práce přímo navazuje na výše uvedené výsledky. Před definováním jejího záměru je však nejprve předržena *Teoretická část*. Její text by měl logicky pojednávat o pětičlenných kruzích obsahujících fragment B-N či N-B-N, ve kterých je mezi vazebnými partnery přítomna kovalentní vazba, neboť právě jejich přípravou se *Experimentální část* disertační práce zabývá. Nicméně jak již bylo v úvodním odstavci podotknuto, v současné době je známo takovýchto heterocyklických systémů vskutku enormní množství. Potenciální variabilita umístění fragmentů B-N či N-B-N, vedoucí často k izomerii, a vedle toho možnost anulace k dalším kruhům dohromady vytváří takovou situaci, že i jen samotný prostý výčet chemických struktur by naplnil rozsah kladený na celou disertační práci. Z těchto důvodů si autor nekladl za cíl vyčerpávajícím způsobem obsáhnout veškeré známé pětičlenné kruhy obsahující fragment B-N nebo N-B-N, ale jeho cílem bylo přiblížit čtenáři to nejzajímavější, co je z této oblasti chemie známé, s relevancí k praktické části disertační práce.

# 1. Teoretická část

## 1.1. Obecně o běžných typech vazby B-N

Snaha po zaplnění vakantního orbitalu atomu boru nebo alespoň snaha o částečný přesun elektronové hustoty jeho směrem, tj. Lewisovská kyselost, je dominantní vlastnost ve všech možných tvarech koordinačního polyedru tohoto prvku, což vede ke vzniku několika vazebných uspořádání (**OBRÁZEK 4**). Tímto byl v zásadě popsán i důvod, proč se kombinace bor-dusík jako vazebných partnerů cíleně využívá.



**OBRÁZEK 4** Diskutované CC a BN fragmenty s možnými rezonančními strukturami.

*Notace ohraničená rámečkem s přerušovanou čarou je používána v této disertační práci.*

Vedle vazby B-N ( $sp^2-sp^2$ ) (**OBRÁZEK 4B**) zmiňované již v úvodní kapitole, jež bude podrobněji rozebrána později, je velmi rozšířený typ vazby, ve které má atom boru tetraedrické uspořádání koordinačního polyedru dané formální hybridizací  $sp^3$ , zatímco atom dusíku zaujímá buď tetraedrické ( $sp^3$  – amin), trigonálně planární ( $sp^2$  – imin) nebo lineární ( $sp$  – nitril) uspořádání. Zmiňovaný typ kovalentní interakce  $B(sp^3)\leftarrow N(sp/sp^2/sp^3)$  má charakter čistě donor-akceptorový (**OBRÁZEK 4A**) a je izoelektronový a izostrukturální s jednoduchou vazbou C-C v alkanovém fragmentu. V posledním typu zde diskutovaných vazeb (**OBRÁZEK 4C**), ve kterém mají oba vazební partneři lineární tvar koordinačního polyedru daný hybridizací  $sp$ , jsou přítomné dvě kovalentní vazby a jedna donor-akceptorová. Za této situace tak lze hovořit o formálně

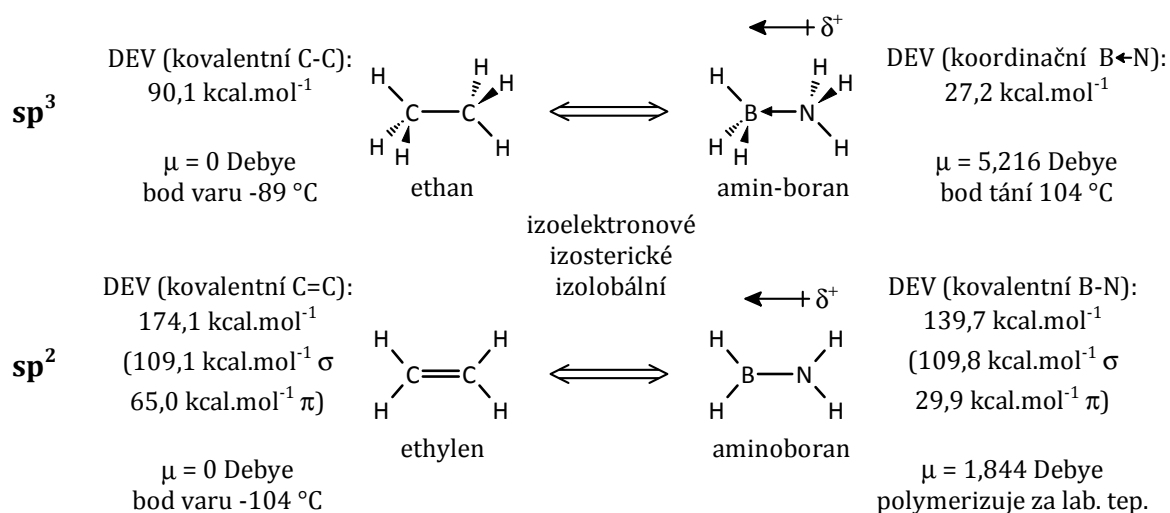
trojné vazbě. Tento poslední typ vazby je však zdaleka nejméně rozšířen, neboť sloučeniny ji obsahující musí nést velice objemné substituenty (kinetické bránění), které zabraňují velice snadné oligomeraci až polymeraci.<sup>[10]</sup> Tento typ vazby nebude více diskutován.

V následující podkapitole bude podrobněji probrána topologie a elektronová situace vazby B-N ( $sp^2$ - $sp^2$ ) (**OBRÁZEK 4B**), neboť daný typ vazby je přítomen v B-N a N-B-N heterocyklických sloučeninách, kterým bude věnována většina pozornosti, a je neméně podstatný i pro diskuzi výsledků disertační práce.

## 1.2. Detailní popis vazby B-N ( $sp^2$ - $sp^2$ )

Pokud má koordinační polyedr v okolí obou atomů trigonálně planární uspořádání a vazby vycházející z obou atomů jsou v ideálním případě přísně koplanární, dochází tak, vedle již existující kovalentní  $\sigma$ -vazby, rovněž i k přenosu elektronové hustoty z nevázebného  $p_x$  elektronového páru atomu dusíku do vakantního  $p_x$  orbitalu atomu boru (donor-akceptorová  $p\pi$ - $p\pi$  interakce), což se projeví zkrácením vzdálenosti mezi oběma atomy vůči jednoduché vazbě B-N [ $\Sigma_{\text{kov.}}(\text{B-N}) = 1,56 \text{ \AA}$ ].<sup>[11]</sup> Za takovýchto podmínek lze pak vazbu B-N ( $sp^2$ - $sp^2$ ) formálně považovat za dvojnou [ $\Sigma_{\text{kov.}}(\text{B=N}) = 1,38 \text{ \AA}$ ].<sup>[12]</sup> Jak již bylo v úvodu řečeno, je tato vazba izoelektronová, izosterická a izolobální s dvojnou vazbou C=C. Platnost tohoto tvrzení lze dobře demonstrovat na nejjednodušším možném reálném příkladu, acyklickém aminoboranu (**OBRÁZEK 5**). Částečně násobný příspěvek vazby B-N ( $sp^2$ - $sp^2$ ) byl v této molekule dokázán pomocí teplotně závislé NMR spektroskopie (VT-NMR). Bylo zjištěno, že zde skutečně existuje rotační bariéra o velikosti  $29,9 \text{ kcal.mol}^{-1}$ .<sup>[8a, 13]</sup> Pro porovnání je vhodné uvést, že rotační bariéra dvojně vazby C=C v ethylenu je  $65 \text{ kcal.mol}^{-1}$ .<sup>[8a, 14]</sup> Srovnáním těchto hodnot lze vyvodit, že  $\pi$ -interakce ve vazbě B-N ( $sp^2$ - $sp^2$ ) má menší míru než je tomu u vazby C=C. Důsledkem toho se náhradou vazby C=C v konjugovaném systému vazbou B-N ( $sp^2$ - $sp^2$ ) sníží míra  $\pi$ -konjugace v celém systému, tzn. popřípadě i míra jeho aromaticity. To je nejvíce znatelné zejména v molekulách, kde je takovýchto vazeb B-N přítomno větší množství. Vhodným příkladem ilustraci tohoto fenoménu je molekula borazinu –  $D_{3h}$  cyklo- $B_3N_3H_6$  (**OBRÁZEK 2** na str. 12). Tento izoelektronový systém s molekulou benzenu, v jehož šestičlenném kruhu jsou formálně nahrazeny všechny C=C vazby

vazbami B-N,<sup>[2]</sup> se shodným počtem  $6\pi$  elektronů, formálně rovněž splňuje Hückelovu podmínku aromaticity  $(4n+2)\pi$  elektronů. Analogicky jako je tomu u vazeb mezi atomy uhlíku v benzenu, i v borazinu mají všechny B-N vazby ekvivalentní délku (1,436 Å) a jsou tedy kratší, než činí vzdálenost jednoduché vazby B-N [ $\Sigma_{\text{kov.}}(\text{N-B}) = 1,56$  Å],<sup>[11]</sup> ale současně jsou delší, než činí vzdálenost dvojně vazby B-N [ $\Sigma_{\text{kov.}}(\text{N=B}) = 1,38$  Å].<sup>[12]</sup> Jelikož borazin vykazuje některé podobné chemické a fyzikální vlastnosti, jaké má benzen, není divu, že to mnohé autory vedlo k přesvědčení, že i borazin je aromatickou molekulou. Právě proto jej nazvali „anorganickým benzenem“. Nicméně z důvodů výše uvedených je dnes již dobře známo, že tato molekula má ve srovnání s benzenem pouze zanedbatelný aromatický charakter (avšak i přesto je aromaticita této molekuly ještě stále předmětem kontroverzí<sup>[15]</sup>).

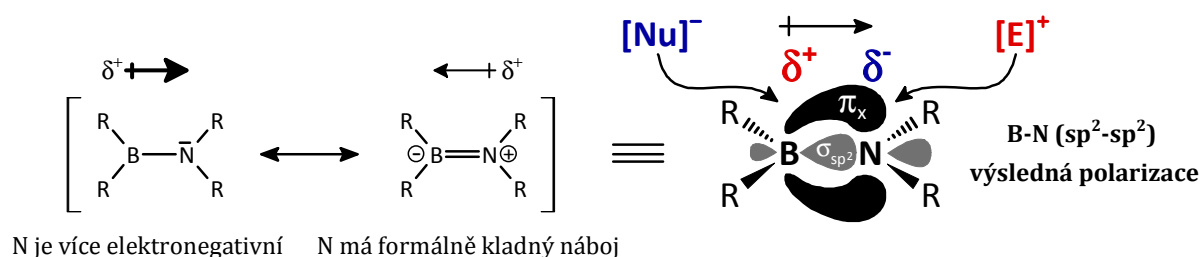


**OBRÁZEK 5** Termodynamické údaje diskutovaných analogů ve vztahu k dipólovému momentu. DEV = disociační energie vazby.<sup>[8a]</sup>

Přestože má tedy daný typ vazby B-N ( $sp^2$ - $sp^2$ ) stejný součet VE jako dvojná vazba C=C (3 + 5 pro B-N a 4 + 4 pro C=C jednotku), je zcela zřejmé, že nelze očekávat stejné chemické vlastnosti obou izoelektronových typů vazeb. Přítomnost vazby B-N ( $sp^2$ - $sp^2$ ) ovlivňuje vlastnosti takto formálně substituovaných uhlovodíků zejména díky faktu, že  $\sigma$ - i  $\pi$ -příspěvek B-N vazby je na rozdíl od C=C vazby značně polarizovaný. Celá situace je navíc komplikovaná skutečností, že přestože oba příspěvky míří proti sobě (bude za nedlouho upřesněno), tak se navzájem plně nevykompenzují (**SCHEMA 1**). Tento fakt je způsoben jednak rozdílnými elektronegativitami (2,04 pro bor a 3,04 pro dusík na Paulingově škále), ale samozřejmě také již zmíněnou skutečností, že bor má v takto situované B-N vazbě díky elektronově deficitní konfiguraci  $1s^2 2s^2 2p^1$  vakantní



$p_x$  orbital, do kterého je díky vhodné symetrii přenesena elektronová hustota z ne vazebného  $p_x$  elektronového páru přímo vázaného atomu dusíku (zmíněná donor-akceptorová  $p\pi$ - $p\pi$  interakce). Kovalentní  $\sigma$ -vazba je tedy polarizována směrem k atomu dusíku (tak jak je tomu vždy u vazby mezi dvěma vazebnými partnery s rozdílnou elektronegativitou) a samotná tato  $\sigma$ -interakce je původcem parciálního záporného náboje na atomu dusíku (**SCHÉMA 1**). Naproti tomu přenesení elektronové hustoty donor-akceptorovou  $p\pi$ - $p\pi$  interakcí, formálně vytvářející další řád vazby, vyvolává formální záporný náboj na atomu boru a formální kladný na atomu dusíku, tedy přesně v souladu s rezonanční strukturou uvedenou na **OBRAZKU 4B** na str. 14 zcela vpravo a ve **SCHÉMATU 1**. Nicméně, ve skutečnosti ani elektronová hustota  $p\pi$ - $p\pi$  interakce není rozložena rovnoměrně, neboť z důvodu větší elektronegativity dusíku je vazebný  $\pi$  MO (stejně jako  $\sigma$  MO) více lokalizovaný na atomu dusíku, zatímco protivazebný  $\pi^*$  MO není rozprostřen rovnoměrně mezi oběma vazebnými partnery, ale je více lokalizovaný u původního vakantního  $p_x$  orbitalu atomu boru (viz **OBRAZEK 1**, tj. MO diagram, a dále **SCHÉMA 1** níže).<sup>[16]</sup> Směry obou protichůdných příspěvků v  $\sigma$ - i  $\pi$ -interakci tedy po vzájemném působení vedou k převládajícímu parciálnímu kladnému náboji na atomu boru a parciálnímu zápornému náboji na atomu dusíku.<sup>[17]</sup> V důsledku výše uvedeného vede formální substituce vazby C=C za B-N ( $sp^2$ - $sp^2$ ) k zásadnímu ovlivnění molekulových orbitalů diskutovaných sloučenin a posunům na hladinách HOMO a LUMO celé molekuly. V případě vazby C=C však naopak dochází k rovnoměrnému zapojení obou přispívajících  $p_x$  orbitalů do vazebného orbitalu obou atomů uhlíku, díky čemuž se jedná o ideální (nepolární) dvojnou vazbu.



**SCHÉMA 1** Schematické znázornění klíčových vazebných orbitalů vazby B-N ( $sp^2$ - $sp^2$ ) využívající představy hybridizace AO. Protichůdné směry  $\sigma$ - a  $\pi$ -příspěvků majících vliv na celkový směr polarizace této vazby.<sup>†</sup>

<sup>†</sup> Zde uvedená polarizace vazby B-N ( $sp^2$ - $sp^2$ ) má v zásadě obecnou platnost. Tento na první pohled jeví se nesoulad s uvedeným směrem dipólového momentu molekuly aminoboranu (**OBRAZEK 5** – v molekule je  $\delta^+$  na straně atomu dusíku) je způsoben tím, že u této sloučeniny dochází k indukované opačné polarizaci terminálně vázaných atomů H k fragmentu B-N. Ve výsledku má pak dipólový moment této molekuly obrácený směr než jaký má samotná vazba B-N ( $sp^2$ - $sp^2$ ).

Shrnutím předchozího lze dospět k závěru, že nahrazení vazby C=C vazbou B-N ( $sp^2-sp^2$ ) může mít zásadní vliv na dipólový moment molekuly, což by se mělo odrážet v termodynamických údajích jako je teplota varu. Tak tomu skutečně je (viz **OBRÁZEK 5**). Dalším důsledkem je změna reaktivity daným způsobem formálně substituovaných sloučenin, kdy atom boru v této vazbě, jakožto více elektron-akceptorní partner, snadno podléhá ataku nukleofilu **[Nu]**<sup>-</sup>, zatímco atom dusíku podléhá ataku elektrofilu **[E]**<sup>+</sup> (**SCHEMA 1**). Tento fakt vysvětluje skutečnost, proč je vazba B-N ( $sp^2-sp^2$ ) v těchto sloučeninách poměrně snadno hydrolyzovatelná, což může být na překážku pro aplikační využití. Nicméně v případě, že je tato vazba uvnitř většího anulovaného systému (na spojnici dvou a více kruhů), je pak její odolnost vůči hydrolyze naopak velmi vysoká.<sup>[8a]</sup>

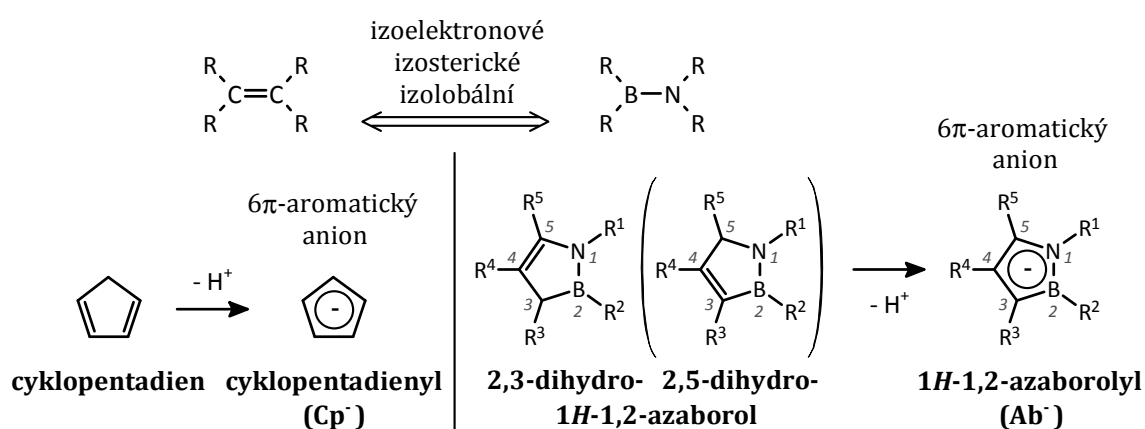
Co se týče notace vazby B-N ( $sp^2-sp^2$ ) ve vzorcích, lze k ní přistupovat několika způsoby (**OBRÁZEK 4B** na str. 14). Mnoha autory často používaná notace s vyznačením nábojů obou partnerů B(-)=N(+), vyplývající z jedné z možných rezonančních struktur splňujících oktetové pravidlo (**OBRÁZEK 4B**: zcela vpravo), je však zavádějící a dokonce nesprávná. Jak bylo popsáno v předchozích odstavcích, je ve skutečnosti nábojové rozložení přesně obrácené – parciální záporný náboj je na atomu dusíku, převážně díky jeho větší elektronegativitě.<sup>[6, 17]</sup> Z těchto důvodů je v celé této disertační práci využívána notace „B-N“ (**OBRÁZEK 4**: notace v rámečku s přerušovanou čarou), tzn. znázorňující pouze kovalentní  $\sigma$ -vazbu, a to i přesto, že explicitně nevyjadřuje její částečně násobný charakter ( $p\pi-p\pi$  interakci).<sup>‡</sup> Autorův argument opravňující tento způsob je takový, že zmiňovaná  $p\pi-p\pi$  interakce může mít v každém jednotlivém případě rozdílnou míru. Právě tento jev se vyskytuje ve sloučeninách připravených autorem této práce.

<sup>‡</sup> Někdy je u tohoto typu vazby v literatuře rovněž používána notace „B=N“ kombinující způsob zde kritizovaný a způsob používaný autorem, tj. znázorňující mezi atomy boru a dusíku dvojnou vazbu, avšak bez uvedení nábojů na jednotlivých atomech. Tento způsob je již více oprávněný, přesto však je autorem tohoto textu používána notace „B-N“, tedy znázorňující pouze  $\sigma$ -vazbu bez donor-akceptorové  $p\pi-p\pi$  interakce, neboť ta, na rozdíl od notace „B=N“, neporušuje oktetové pravidlo. Jediná výjimka z tohoto pravidla nastane pouze při uvádění tabelované hodnoty kovalentní vazebné vzdálenosti B-N vazby s donor-akceptorovou  $p\pi-p\pi$  interakcí (formálně dvojnou vazbu), jenž bude uváděna pod označením „ $\Sigma_{kov.}(B=N)$ “. Naproti tomu pod označením „ $\Sigma_{kov.}(B-N)$ “ bude myšlena kovalentní vazebná vzdálenost jednoduché B-N vazby bez donor-akceptorové  $p\pi-p\pi$  interakce.

## 1.3. Vybrané heterocykly s pětičlenným kruhem C<sub>3</sub>BN

### 1.3.1. 1*H*-1,2-azaboroly a jejich příprava

Mezi nejvíce relevantní B-N (sp<sup>2</sup>-sp<sup>2</sup>) heterocykly vztahující se k disertační práci patří nenasycené 1*H*-1,2-azaboroly (a ještě více jejich benzannulované deriváty, které budou diskutovány později), proto jim je zde také věnován největší prostor. Chemie konkrétně tohoto pětičlenného heterocyklu je prozkoumána již velmi podrobně, zvláště z hlediska možnosti jeho snadné deprotonace za vzniku odpovídajícího 6π-aromatického aniontu a jeho použití jako ligandu v organokovové chemii (viz dále).

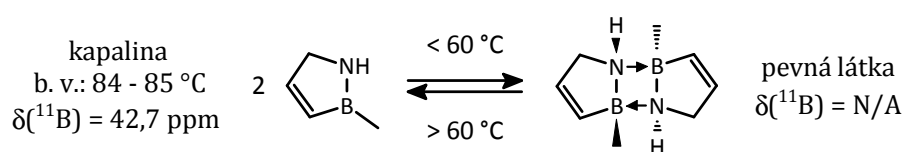


**SCHÉMA 2** 1*H*-1,2-azaborol jakožto B-N analog cyklopentadienu a číslování jeho pozic dle pravidel organizace IUPAC. Substituenty R<sup>1</sup> až R<sup>5</sup> viz **SCHÉMA 4** na str. 21 popisující přípravu neutrálních 1*H*-1,2-azaborolů.

Neutrální 1*H*-1,2-azaborol je izoelektronový s cyklopentadienem, avšak situace je mírně komplikována tím, že existuje ve formě dvou polohových izomerů (2,3-dihydro- a 2,5-dihydro-), což je dáno umístěním dvojné vazby C=C v pětičlenném kruhu C<sub>3</sub>BN (**SCHÉMA 2**). Pětičlenný kruh C<sub>3</sub>BN je v těchto molekulách zcela rovinný. Vazebná vzdálenost B-N je ve všech případech oproti jednoduché vazbě B-N [ $\Sigma_{\text{kov.}}(\text{B-N}) = 1,56 \text{ \AA}^{[11]}$ ] zkrácená na  $\sim 1,4 \text{ \AA}$ , což odpovídá silné pπ-pπ interakci mezi oběma vazebnými partnery, která současně s geometrií molekuly zajišťuje trigonálně planární uspořádání na vazbě B-N (sp<sup>2</sup>-sp<sup>2</sup>). Tomu odpovídají i chemické posuny v <sup>11</sup>B NMR spektrech, které se nalézají v rozmezí 40 – 54 ppm (v závislosti na R).<sup>[16]</sup>

Většina 1*H*-1,2-azaborolů jsou kapaliny s bodem varu do 160 °C. Tato tepelná stálost je známkou jejich termodynamické stability. V případě, že jsou tyto

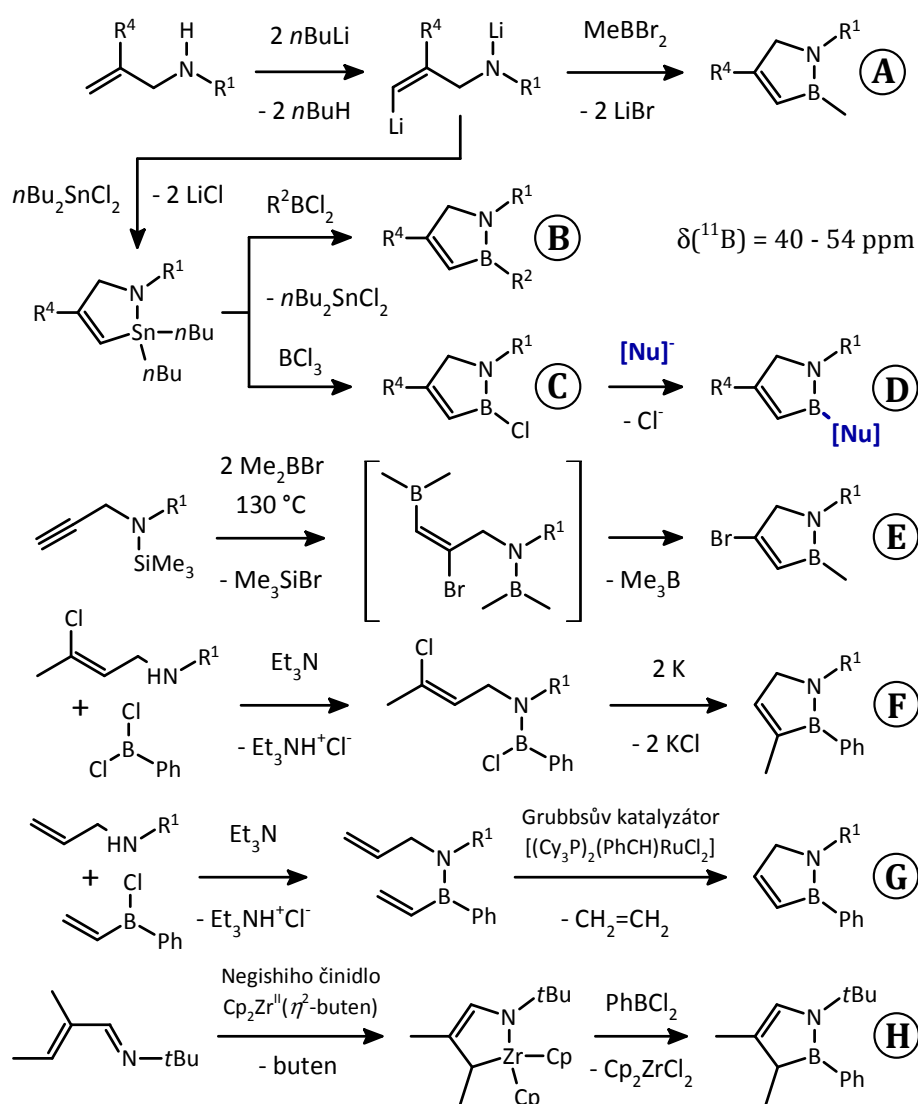
heterocyklické sloučeniny substituovány stericky málo náročnými substituenty, a to současně na atomu boru a dusíku, vytváří pak stálé dimery, které jsou pevnými látkami. Při této dimerizaci, k níž dochází prostřednictvím oboustranné donor-akceptorové interakce za vzniku čtyřčlenného kruhu B<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (**SCHEMA 3**), pak vazby B-N obou 1*H*-1,2-azaborolových kruhů snižují svůj řád z formálního řádu dva na jedna, což se projeví tím, že se tyto obě B-N vazby prodlouží. V důsledku toho mají všechny délky B-N vazeb, jež v tomto dimeru nalézáme, tedy jak kovalentní v rámci 1*H*-1,2-azaborolových kruhů, tak dativní mezi oběma kruhy, takřka shodnou hodnotu ~ 1,62 Å [ $\Sigma_{\text{kov.}}(\text{B-N}) = 1,56 \text{ Å}^{[11]}$ ].<sup>[18]</sup>



**SCHEMA 3** Dimerizace neutrálních 1*H*-1,2-azaborolů nastávající u derivátů s málo objemnými *N*- či *B*-substituenty.<sup>[18]</sup>

První zprávy o přípravě 1*H*-1,2-azaborolů se datují do 80. let 20. století, kdy byla kolektivem prof. Schmida popsána jejich příprava založená na reakci dilithiovaných *N*-(trimethylsilyl)- a *N*-(*terc*-butyl)allylaminů s methyldibromoboranem, což vede k 2,5-dihydro- izomerům tohoto heterocyklického systému (**SCHEMA 4A**).<sup>[18-19]</sup> Později byl tento původní postup jinými autory modifikován (byl přidán jeden reakční krok, **SCHEMA 4B**).<sup>[20]</sup> Upravený postup uvedený ve **SCHEMA 4** jako varianta **C** s výhodou ponechává atom chloru na atomu boru ve vzniklém 1*H*-1,2-azaborolu, čímž umožňuje provést nukleofilní substituci atomu chloru za danou nukleofilní skupinu [**Nu**], a umožňuje tedy přípravu různě *B*-substituovaných derivátů (**SCHEMA 4D**).<sup>[20]</sup> Tímto způsobem tak lze dosáhnout ladění elektronických vlastností odpovídajícího 1*H*-1,2-azaborolylového aniontu získaného deprotonací takto připravené formálně konjugované kyseliny (bude ještě později diskutováno). Skupina prof. Mellera rovněž v 80. letech 20. století publikovala přípravu 3-bromo- substituovaného 1*H*-1,2-azaborolu halogenoborací trojné vazby C≡C v *N*-organyl-*N*-(trimethylsilyl)propargylaminu, kdy se 1*H*-1,2-azaborolový kruh uzavírá po eliminaci trimethylboranu z nestálého reakčního intermediátu (**SCHEMA 4E**).<sup>[21]</sup> Další postup přípravy 1*H*-1,2-azaborolů je možný dehalogenací chloroallylaminoorganochloroboranů alkalickými kovy (**SCHEMA 4F**).<sup>[19]</sup> Moderní a vysoce efektivní způsob přípravy je založen na metathesi

*B*-vinyl-*N*-allyl substituovaných aminoboranů za uzavření pětičlenného 1*H*-1,2-azaborolového kruhu využitím Grubbsova katalyzátoru (SCHÉMA 4G).<sup>[22]</sup> Další moderní postup přípravy 1*H*-1,2-azaborolů vychází z reakce 1-azadienů s Negishiho činidlem [Cp<sub>2</sub>Zr<sup>II</sup>( $\eta^2$ -buten)], připravený *in situ* reakcí Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> se dvěma ekvivalenty *n*-butyllithia za eliminace butanu] za uzavření kruhu obsahující kovalentní vazbu dusík-zirkonium. Tato sloučenina následně transmetalační Zr/B reakcí s fenyldichloroboranem poskytuje 2,3-dihydro-derivát 1*H*-1,2-azaborolu (SCHÉMA 4H).<sup>[23]</sup>



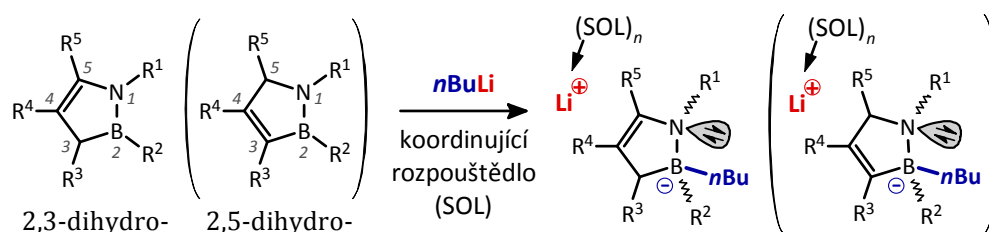
**SCHÉMA 4** Známé reakce vedoucí k přípravě 1*H*-1,2-azaborolů.

R<sup>1</sup> = Me/Et/*n*Pr/*t*Bu/SiMe<sub>3</sub>/Ph/Bn, R<sup>2</sup> = Me/Ph, R<sup>4</sup> = H/Me/Ph/NiPr<sub>2</sub>,  
[Nu] = H/Me/OMe/O*t*Bu/C≡CPh/*n*Bu/NMe<sub>2</sub>/NiPr<sub>2</sub>/PPh<sub>2</sub>/SBn/F/allyl.

### 1.3.2. 1*H*-1,2-azaborolylové anionty<sup>§</sup> (Ab<sup>-</sup>) a jejich příprava

Jako první popsal přípravu 6π-aromatického Ab<sup>-</sup> aniontu prof. Schmid s jeho kolektivem v 80. letech 20. století. Jestliže lze prof. Dewara považovat za otce B-N substituovaných arenů,<sup>[3]</sup> jistě tak lze prof. Schmidu nazvat otcem chemie 1*H*-1,2-azaborolu i odpovídajícího 1*H*-1,2-azaborolylového aniontu. Od doby přípravy prvního zástupce Ab<sup>-</sup> aniontu se jeho vědecká skupina až do 90. let 20. století velice extenzivně (takřka tři desítky publikovaných příspěvků na tomto poli) a v podstatě systematicky věnovala zkoumání reaktivity tohoto systému – přípravě sandwichových, polosandwichových, ale i σ-vázaných komplexů prvků napříč celou periodickou tabulkou prvků (s výjimkou *f*-prvků, jejichž zástupce byl jinou skupinou připraven až v nedávné době, viz dále).

Příprava Ab<sup>-</sup> aniontů (ať už substituovaných či ne) je ve většině případů analogií přípravy Cp<sup>-</sup> aniontu. Až na výjimky, které budou diskutovány později, jich lze docílit deprotonací neutrálních 1*H*-1,2-azaborolů jakožto formálně konjugovaných C-kyselin (lze využít oba polohové izomery 2,3-dihydro- i 2,5-dihydro- se stejným výsledkem) silnou nenukleofilní bází, jako jsou diisopropylamid lithný (LDA), 2,2,6,6-tetramethylpiperidid lithný (LiTMP), bis(trimethylsilyl)amid draselný [KN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], nebo redukčními činidly, jako jsou alkalické kovy. Požadavek na nenukleofilní bázi je oproti izoelektronovému cyklopentadienu zcela zásadní podmínkou. Například velmi silnou bázi, avšak zároveň rovněž i silně nukleofilní činidlo, jako je *n*-butyllithium, pro tyto účely použít nelze, neboť namísto deprotonace dochází ke vzniku odpovídajícího borátového komplexu (SCHÉMA 5).<sup>[16]</sup>



**SCHÉMA 5** Nukleofilní báze (*n*BuLi) vede namísto k deprotonaci ke vzniku borátových komplexů. R<sup>1</sup> až R<sup>5</sup> viz SCHÉMA 4 na str. 21 popisující přípravu neutrálních 1*H*-1,2-azaborolů.

<sup>§</sup> V případě iontových sloučenin (alkalické soli) by se z názvoslovného hlediska mělo jednat spíše o „1*H*-1,2-azaborolid“, nicméně v tomto textu bude pro zkratku Ab<sup>-</sup> používán název 1*H*-1,2-azaborolyl nezohledňující iontový charakter alkalických solí.

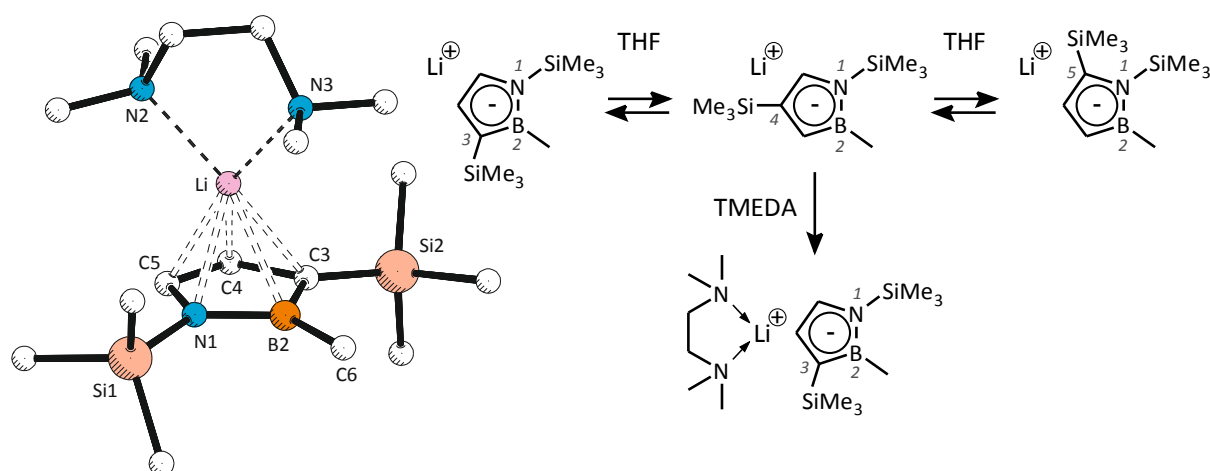
Přestože je  $\pi$ -delokalizace v pětičlenném  $C_3BN$  kruhu  $Ab^-$  aniontu do jisté míry narušena přítomností B-N vazby [ $\pi$ -příspěvek B-N vazby není rovnoměrně rozložen mezi oběma atomy, viz kapitola *Detailní popis vazby B-N ( $sp^2-sp^2$ )* na str. 15], je  $Ab^-$  anion stejně jako  $Cp^-$  anion aromatický. Tomu odpovídají například tato spektroskopická data:  $^1H$  i  $^{13}C$  NMR chemické posuny methinových CH skupin na pozicích C-3 až C-5  $C_3BN$  kruhu  $Ab^-$  aniontu jsou posunuty do oblasti typické pro aromatické systémy, tzn.  $\delta(^1H) \sim 6$  ppm,  $\delta(^{13}C) \sim 110 - 115$  ppm.<sup>[24]</sup> Aromatický charakter rovněž potvrzují i vypočítané hodnoty NICS,<sup>[25]\*\*</sup> které jsou pro nesubstituovaný  $Ab^-$  anion (kde substituenty  $R^1$  až  $R^5$  jsou atomy vodíku) následující: NICS(0) = -10,1 ppm, NICS(1.0) = -7,3 ppm, zatímco pro  $Cp^-$  anion byly získány hodnoty NICS(0) = -12,5 ppm a NICS(1.0) = -9,5 ppm.<sup>[26]</sup>

Jedna ze dvou dosud strukturně charakterizovaných alkalických  $Ab^-$  solí je 2-methyl-1,3-bis-(trimethylsilyl)-1*H*-1,2-azaborolylová lithná sůl s koordinovanou molekulou TMEDA (**SCHÉMA 6**), jež byla publikována roku 1988 skupinou prof. Schmid.<sup>[27]</sup> Příprava této lithné soli byla provedena deprotonací neutrálního 1*H*-1,2-azaborolu pomocí LDA. Ještě do roku 2014 to byla jediná strukturně charakterizovaná alkalická sůl  $Ab^-$  aniontu. V této sloučenině je lithný kation  $\eta^5$ -koordinovaný k  $Ab^-$  kruhu a díky koordinované molekule TMEDA se jedná o molekulární (a tedy ne polymerní) strukturu. Vazebná vzdálenost B2-N1 má hodnotu 1,503(6) Å. Je tedy menší, než odpovídá jednoduché vazbě B-N [ $\Sigma_{kov.}(B-N) = 1,56$  Å<sup>[11]</sup>], ale současně větší, než jakou lze obecně nalézt v neutrálních 1*H*-1,2-azaborolech před deprotonací ( $\sim 1,4$  Å).<sup>[16]</sup> Tato skutečnost odpovídá tomu, že B-N vazba je zahrnuta v delokalizaci  $\pi$ -elektronů, a je rovněž v souladu s představou, že v  $Ab^-$  kruhu je delokalizovaný elektron vytvářející záporný náboj umístěn v protivazebném MO. Zajímavostí je, že bez koordinované molekuly TMEDA vykazuje tato lithná sůl v roztoku teplotně závislé dynamické chování, kdy při -100 °C lze v NMR spektrech pozorovat tři

---

\*\* Zkratka angl. výrazu Nucleus-Independent Chemical Shift. V současnosti hojně využívané kritérium pro hodnocení aromaticity systému, získané kvantově-chemickými výpočty, vyjadřující míru absolutního magnetického stínění v bodě umístěném nejčastěji v centru kruhu. Získané hodnoty jsou uváděny s obráceným znaménkem, aby byly v souladu se zavedenou konvencí v NMR spektroskopii týkající se stínění konstanty  $\sigma$ . Číslo v závorce bezprostředně za zkratkou NICS označuje hodnotu vypočítanou uprostřed v rovině kruhu (0) a (1.0) hodnotu vypočítanou 1 Å nad rovinou kruhu. Hodnota (v jednotkách ppm) a znaménko jsou obrazem existence a míry aromaticity: záporné hodnoty značí aromaticitu, kladné antiaromaticitu, hodnota 0 náleží nearomatickému systému. Např. hodnota NICS(0) benzenu je -9,7 ppm a NICS(1.0) je -10,2 ppm, hodnota NICS(0) cyklobutadienu je 27,6 ppm. Tato data odpovídají aromatické molekule v prvním případě dle Hückelova pravidla  $(4n+2)\pi$ -elektronů, potažmo antiaromatické v případě druhém dle pravidla  $(4n)\pi$ -elektronů.

geometrické izomery u kterých je  $C$ -vázaná  $-SiMe_3$  skupina fixována buď na uhlíku v pozici  $C$ -3,  $C$ -4 nebo  $C$ -5 (SCHÉMA 6).



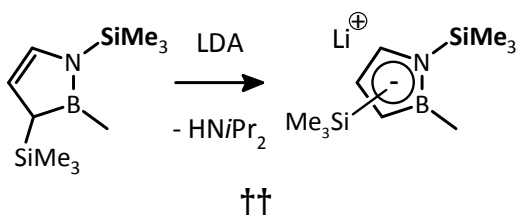
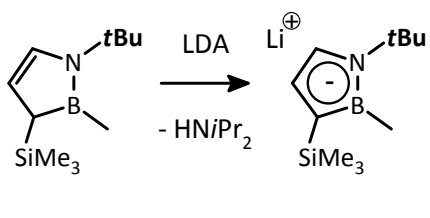
**SCHÉMA 6** Dynamické chování  $C$ - $SiMe_3$  skupiny v roztoku  $THF-d_8$  diskutované  $Ab^-$  lithné soli a PLUTON zobrazení molekulové struktury této lithné soli s koordinovanou molekulou TMEDA<sup>[27]</sup> v pevné fázi určené pomocí rentgenostrukturní analýzy a použité krystalografické číslování atomů. Vodíkové atomy jsou pro přehlednost vynechány.

Izomer, který má  $-SiMe_3$  skupinu vázanou k uhlíku  $C$ -3 – vedle atomu boru, je však v roztoku nejvíce zastoupený a rovněž při následných reakcích s elektrofilními činidly  $[E]X$  (kde  $E$  je elektrofil,  $X$  je halogen) reaguje ve všech studovaných případech tato lithná sůl jako by byla tvořena pouze tímto izomerem. Výsledkem jsou tedy  $(C$ -3)- $[E],SiMe_3$ -disubstituované deriváty, tzn. že  $-SiMe_3$  skupina stejně jako  $[E]$  skupina obsazují pozici  $C$ -3. Existují však výjimky, kdy vznikají deriváty  $[E]$ -substituované do jiné  $C$ -pozice, avšak ty samovolně přechází na  $(C$ -3)- $[E],SiMe_3$ -disubstituované (bude podrobněji diskutováno v následující kapitole). Toto chování je v souladu s předpokladem, že atom  $C$ -3 je nejvíce nukleofilním atomem ze tří atomů uhlíku pětičlenného  $C_3BN$  kruhu, neboť sousedí s elektro pozitivním atomem boru.  $^{11}B$  NMR chemický posun této lithné soli (bez koordinované TMEDA) měřený za normální teploty je 35,1 ppm ( $THF-d_8$ ). Tato hodnota je tak dle očekávání posunuta k vyššímu poli vůči výchozímu prekursoru – neutrálnímu 2-methyl-1,3-bis(trimethylsilyl)-2,3-dihydro-1 $H$ -1,2-azaborolu – s  $\delta(^{11}B)$  NMR = 53,4 ppm (toluen- $d_8$ ), což je v souladu s představou vyšší  $\pi$ -elektronové hustoty na atomu boru v případě aniontu (stejně jako na ostatních atomech pětičlenného  $C_3BN$  kruhu). Na srovnání  $^{11}B$  NMR chemického posunu tohoto  $N$ - $SiMe_3$ -substituovaného  $Ab^-$  aniontu s jeho  $N$ - $tBu$ -substituovaným analogem lze velice názorně ilustrovat vliv přítomnosti elektron-akceptorní  $-SiMe_3$  skupiny snižující



elektronovou hustotu na atomu dusíku (a současně snižující elektronovou hustotu na atomu boru, viz **TABULKA 1**). Tento efekt, zprostředkovaný N-Si  $\pi$ - $d\pi$  interakcí, odstiňuje v  $^{11}\text{B}$  NMR spektrech sousední atom boru, který je součástí  $\text{C}_3\text{BN}$  kruhu, neboť analogický *N-tBu* systém (a to jak neutrální, tak anionický) vykazuje odpovídající chemické posuny v  $^{11}\text{B}$  NMR spektrech systematicky posunuté k vyššímu poli (**TABULKA 1**).

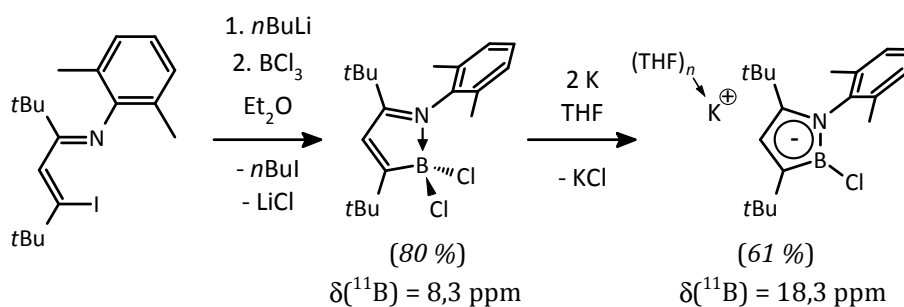
**TABULKA 1** Vliv přítomnosti/nepřítomnosti N-Si  $\pi$ - $d\pi$  interakce na  $\delta(^{11}\text{B})$  NMR neutrálního 1*H*-1,2-azaborolu a jeho odpovídajícího aniontu.<sup>[27]</sup>

				
$\delta(^{11}\text{B})$ NMR [ppm] 293 K	53,4 (toluen- <i>d</i> <sub>8</sub> )	35,1 (THF- <i>d</i> <sub>8</sub> )	48,1 (C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )	31,9 (THF- <i>d</i> <sub>8</sub> )

Existence této N-Si  $\pi$ - $d\pi$  interakce výrazně ovlivňuje  $\sigma$ -donační schopnosti takto substituovaného  $\text{Ab}^-$  ligandu v metallocenech typu  $\text{Ab}_2\text{TM}^{\text{II}}$  (kde TM je přechodný kov, o těchto sloučeninách bude ještě dále řeč). V tomto případě zvyšuje oxidační potenciály centrálního atomu. Tato elektronická komunikace mezi kruhem  $\text{Ab}^-$  ligandu a *N-SiMe<sub>3</sub>* skupinou hraje rovněž důležitou roli ve snížené odolnosti vůči substituci exocyklického -SiMe<sub>3</sub> *N*-substituentu v odpovídajících kationtech metallocenů typu  $[\text{Ab}_2\text{TM}^{\text{III}}]^+$ , neboť v kationtové částici je zmíněná N-Si  $\pi$ - $d\pi$  interakce výrazně oslabená.<sup>[28]</sup>

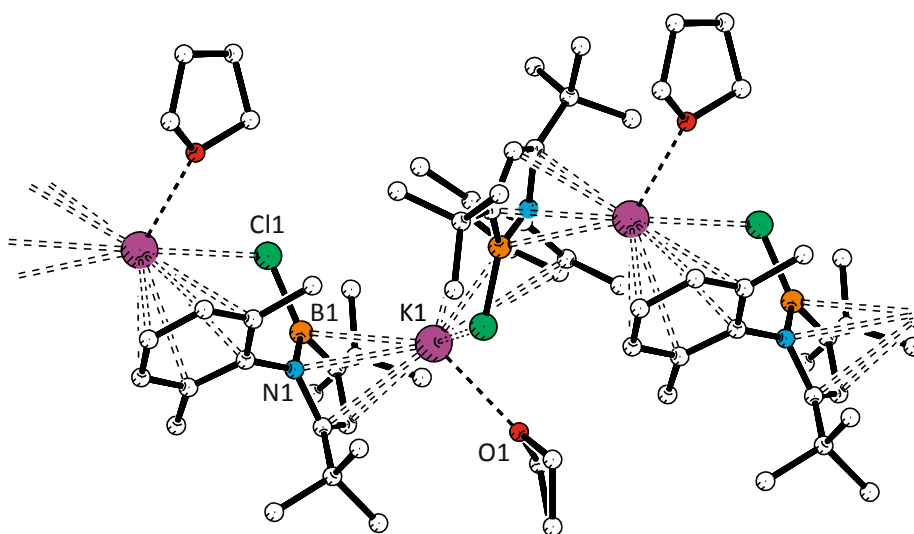
V roce 2014 publikovala skupina pod vedením prof. Cuie přípravu draselné soli *B*-chlor derivátu  $\text{Ab}^-$ . Do té doby se nikomu nepodařilo *B*-halogenovaný derivát alkalické soli  $\text{Ab}^-$  připravit, neboť k jeho přípravě nelze přistupovat stejně jako k přípravě *B*-alkyl/aryl substituovaných alkalickým solí. Deprotonace výchozího *B*-halogenovaného neutrálního 1*H*-1,2-azaborolu silnou bází jako je LDA či *n*BuLi totiž nevede ke vzniku aniontu, místo toho dochází k nukleofilní substituci na atomu boru, viz **SCHÉMA 4** na str. 21. Skupina prof. Cuie byla v tomto ohledu úspěšná, neboť využila jiného přístupu – intramolekulárně  $\text{B} \leftarrow \text{N}$  koordinovaný halogenoboran, s redoxně aktivním organickým spojovacím článkem, byl redukován pomocí alkalického kovu (**SCHÉMA 7**).<sup>[29]</sup>

<sup>††</sup> *C-SiMe<sub>3</sub>* skupina s fluxionálním chováním obsazující pozice *C-3* až *C-5*, viz **SCHÉMA 6** na str. 24.



**SCHEMA 7** Příprava *B*-chloro-derivátu Ab<sup>-</sup> draselné soli.<sup>[29]</sup>

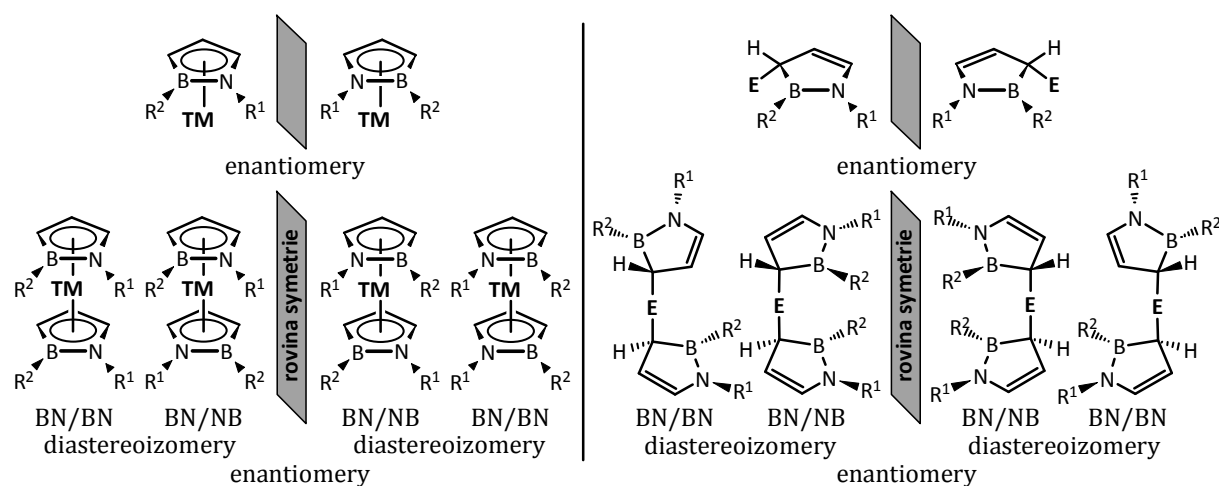
Autorům dané práce se podařilo určit strukturu tetrahydrofuranátu zmiňované draselné soli v pevné fázi pomocí rentgenostrukturní analýzy (**OBRÁZEK 6**). Jedná se o supramolekulární strukturu, v níž je draselný kation  $\eta^5$ -koordinován k pětičlennému C<sub>3</sub>BN kruhu Ab<sup>-</sup> ligandu, k jedné molekule THF a současně i k další molekule prostřednictvím  $\eta^6$ -interakce s benzenovým kruhem *N*-vázané 2,6-dimethylfenyl skupiny a  $\sigma$ -interakce s atomem chloru. Vazebná vzdálenost B1-N1 je 1,4709(16) Å a je znatelně kratší než odpovídající délka vazby B-N v případě *B*-methyl-*N*-SiMe<sub>3</sub>-substituované lithné soli [**SCHEMA 6** na str. 24, 1,503(6) Å], což je v souladu s větší Lewisovskou kyselostí atomu boru, a tedy silnější  $\pi\pi$ - $\pi\pi$  interakcí na vazbě B-N ( $sp^2$ - $sp^2$ ) v případě *B*-chloro-derivátu. Násobnější charakter vazby B-N se pochopitelně rovněž odráží i v <sup>11</sup>B NMR chemickém posunu, kdy je signál nalezený při 18,3 ppm posunut směrem k vyššímu poli vůči již diskutované *B*-methyl-*N*-SiMe<sub>3</sub>-substituované lithné soli s  $\delta(^{11}\text{B}) = 35,1 \text{ ppm}$ .



**OBRÁZEK 6** PLUTON zobrazení supramolekulární struktury monotetrahydrofuranátu polymerního *B*-chloro-derivátu Ab<sup>-</sup> draselné soli<sup>[29]</sup> v pevné fázi určené pomocí rentgenostrukturní analýzy a použité krystalografické číslování atomů. Vodíkové atomy jsou pro přehlednost vynechány.

### 1.3.3. Obecně k reaktivitě 1,2-azaborolylových aniontů

Reaktivita  $Ab^-$  aniontu (ligandu) s halogenidy (X) přechodných kovů (TM) či nepřechodných kovů a ostatních elektrofilních činidel [E] je ve srovnání s reaktivitou  $Cp^-$  aniontu rozmanitější, a to i přes jejich vzájemný izoelektronový vztah. Již na první pohled zřejmým důvodem je fakt, že oproti  $Cp^-$  je i nejjednodušší (nesubstituovaný)  $Ab^-$  ligand prochirální – právě díky přítomnosti vazby B-N (**OBRÁZEK 7**). V důsledku toho komplexy s ligandy vázanými nespécifickou  $\eta$ -vazbou (komplexy TM) vždy vykazují planární chiralitu, popřípadě komplexy s ligandy vázanými  $\sigma$ -vazbou vykazují chiralitu danou přítomností stereogenního centra, což je nejčastěji uhlíkový atom C-3. Z tohoto důvodu tak komplexy s jedním vázaným  $Ab^-$  ligandem vznikají jako směsi enantiomerů, zatímco komplexy se dvěma (a potenciálně více) vázanými  $Ab^-$  ligandy vznikají jako směsi diastereoizomerů, což zvláště v druhém případě vede k nutnosti jejich náročné separace (**OBRÁZEK 7**). U sandwichových komplexů se pro označování jednotlivých diastereoizomerů někdy setkáváme s používáním stereodeskriptorů „BN/BN“ a „BN/NB“ (namísto systematických *meso*- a *rac*-), vyplývající ze vzájemné orientace vazby B-N při pohledu skrze osu procházející oběma kruhy  $C_3BN$  (což je někdy nutné spojeno s myšlenkovým otočením do vhodné konformace).



**OBRÁZEK 7** Vznik enantiomerů, resp. diastereoizomerů díky planární chiralitě kruhu  $C_3BN$  či chiralitě danou přítomností stereogenního centra C-3.

Podobnost  $Ab^-$  komplexů TM s těmi obsahujícími  $Cp^-$  ligand nalzáme v různorodosti interakce  $Ab^-$  ligandů nespécificky vázaných k TM v závislosti na elektronové povaze konkrétního kovového centra. To je zvláště patrné u komplexů, které nemohou dosáhnout formálního počtu 18 VE. Některé elektronově bohaté TM

[např. Ni<sup>II</sup> (d<sup>8</sup>), **OBRÁZEK 10** na str. 38] jsou blíže koordinované k allylové C<sub>3</sub> jednotce ( $\eta^3$ -interakce), kdy v tomto případě vazba B-N slouží jen jako spojnice této allylové skupiny. Zatímco například atom železa preferuje v sandwichovém komplexu typu Ab<sub>2</sub>Fe<sup>II</sup> (**OBRÁZEK 10** na str. 38) ekvivalentní interakci ke všem pěti atomům kruhu C<sub>3</sub>BN ( $\eta^5$ -interakce), a dosahuje tak součtu VE = 18, tj. stejně jako u izoelektronového ferrocenu. V závislosti na elektronové situaci na centrálním atomu, na substituentech pětičlenného C<sub>3</sub>BN kruhu a na exocyklických substituentech na vazbě B-N nalzáme hodnoty vazebné vzdálenosti B-N v rozmezí 1,43 – 1,51 Å. Vzhledem k velké rozmanitosti substituce na Ab<sup>-</sup> kruzích v připravených komplexech je však velmi obtížné formulovat nějaké empirické pravidlo, kterým by bylo možné rozdíly v těchto vazebných vzdálenostech vysvětlit.

Jako velice užitečné (a zároveň pohodlné) se však ukázalo použití <sup>11</sup>B NMR spektroskopie. Na základě chemického posunu  $\delta(^{11}\text{B})$  lze usuzovat na kovaletní nebo iontový charakter interakce mezi Ab<sup>-</sup> ligandem a centrálním kovem, na hapticitu vazby a celkově na ráz a míru elektronické interakce koordinovaného Ab<sup>-</sup> ligandu k centrálnímu kovu či elektronické interakce exocyklických substituentů vázaných k Ab<sup>-</sup> ligandu. Z dostupných dat se dá vyvodit, že <sup>11</sup>B NMR chemický posun je oproti vazebným vzdálenostem B-N na hapticitě vazby značně závislý a rovněž je i velmi citlivý na zpětný  $\pi$ -akceptorový příspěvek do protivazebného MO pětičlenného kruhu C<sub>3</sub>BN Ab<sup>-</sup> ligandu. Například pro *B*-alkyl-*N*-alkyl substituované Ab<sup>-</sup> kruhy nacházíme následující vývoj:

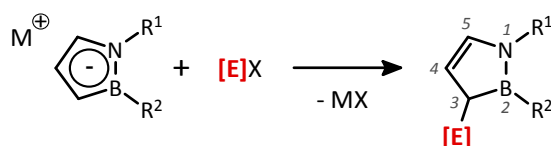
$\delta(^{11}\text{B})$  komplexů typu Ab<sub>2</sub>TM, kde TM je elektronově bohatý kov s  $\eta^5$ -vázanými Ab<sup>-</sup> ligandy, nalzáme přibližně v rozmezí 12 – 15 ppm, zatímco v případě elektronově chudých kovů v rozmezí 30 - 36 ppm. Vedle toho typický elektronově bohatý kov jako je Ni<sup>II</sup> (d<sup>8</sup>) v komplexu Ab<sub>2</sub>Ni<sup>II</sup>, popsáný v předchozím odstavci, nicméně s  $\eta^3$ -vázanými Ab<sup>-</sup> ligandy (**OBRÁZEK 10** na str. 38) vykazuje hodnotu  $\delta(^{11}\text{B}) = 27,0$  ppm.<sup>[30]</sup> Nakonec Ab<sup>-</sup> ligandy  $\sigma$ -(*C*-3)-vázané k nepřechodnému prvku (a obecně neutrální 1*H*-1,2-azaboroly – tedy prekurzory Ab<sup>-</sup> ligandů) vykazují  $\delta(^{11}\text{B})$  v rozmezí 40 – 54 ppm.<sup>[16]</sup> Podobně velké rozdíly v  $\delta(^{11}\text{B})$  nalzáme i u komplexů s *N*-SiMe<sub>3</sub> substituovanými Ab<sup>-</sup> kruhy, ovšem s tím rozdílem, že tyto chemické posuny jsou systematicky posunuté o ~ 9 ppm směrem k nižšímu poli vlivem přítomné N-Si  $\pi$ - $d\pi$  interakce.

Snadnou možnost výrazného ovlivnění elektronických vlastností Ab<sup>-</sup> ligandu oproti Cp<sup>-</sup> ligandu pomocí volby exocyklického *B*- či *N*-substituentu lze rovněž

považovat za velkou výhodou (na což bylo již poukázáno při diskuzi *N*-SiMe<sub>3</sub>-substituované Ab<sup>-</sup> lithné soli, viz **TABULKA 1** na str. 25). Tímto způsobem lze potenciálně dosáhnout elektronického vyladění Ab<sup>-</sup> ligandu pro žádanou aplikaci. Změna donorových vlastností Ab<sup>-</sup> ligandu v závislosti na typu *B*-exocyklického substituentu byla například v praxi sledována u sandwichových heteroleptických komplexů typu Ab-Fe<sup>II</sup>-Cp pomocí cyklické voltametrie (měřením oxidačního potenciálu centrálního atomu Fe<sup>II</sup>), což bylo umožněno tím, že tyto sloučeniny podléhají dobře definovanému reverzibilnímu redoxnímu ději (stejně jako ferrocen Cp<sub>2</sub>Fe). Z měření oxidačních potenciálů sady sloučenin s *B*-exocyklickými substituenty, jako jsou -NMe<sub>2</sub>, -OMe, -*n*Bu, -*S*-benzyl, -F, allyl, -H a -PPh<sub>2</sub>, jednoznačně vyplývá, že Ab<sup>-</sup> ligand je ve srovnání s Cp<sup>-</sup> ligandem obecně silnějším donorem, avšak slabším π-akceptorem.<sup>[20b]</sup> Stejný závěr vyplývá i z DFT výpočtů.<sup>[31]</sup>

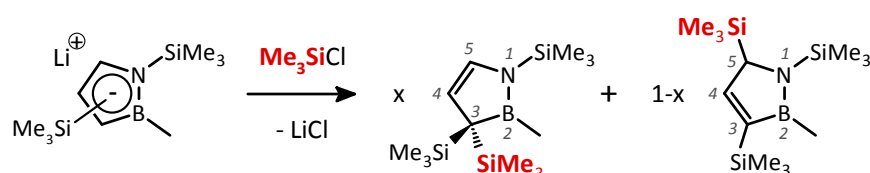
#### 1.3.4. Reaktivita 1,2-azaborolylových aniontů se sloučeninami nepřechodných prvků

Reakcemi různě substituovaných lithných solí 1*H*-1,2-azaborolylového (Ab<sup>-</sup>) aniontu (převážně *N*-SiMe<sub>3</sub>- nebo *N*-*t*Bu- substituovaných) s elektrofilními činidly jako jsou chlorovodík, organické halogenidy nebo organokovové halogenidy 13. až 15. skupiny periodické soustavy prvků [E]X (kde X = Cl/Br, [E] = -B(Cl)NMe<sub>2</sub>, -B(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>,<sup>[32]</sup> -Me,<sup>[16]</sup> -pent-4-enyl,<sup>[33]</sup> -SiMe<sub>3</sub>, -Si(Cl)Me<sub>2</sub>, -GeMe<sub>3</sub>, -SnMe<sub>3</sub>, -PbMe<sub>3</sub><sup>[27]</sup> a -PPh<sub>2</sub><sup>[34]</sup>) byly připraveny [E]-substituované neutrální 1*H*-1,2-azaboroly. Bylo zjištěno, že tyto reakce přednostně poskytují (*C*-3)-[E]-substituovaný produkt, tzn. že [E]-skupina obsazuje v pětičlenném C<sub>3</sub>BN kruhu 1*H*-1,2-azaborolu pozici na uhlíku *C*-3, tedy vedle atomu boru. Vzniklé 1*H*-1,2-azaboroly jsou tedy izomery 2,3-dihydro-3-[E]-substituované (**SCHÉMA 8**). Izolovaný výtěžek těchto reakcí je vždy poměrně vysoký (70 až 80 %).



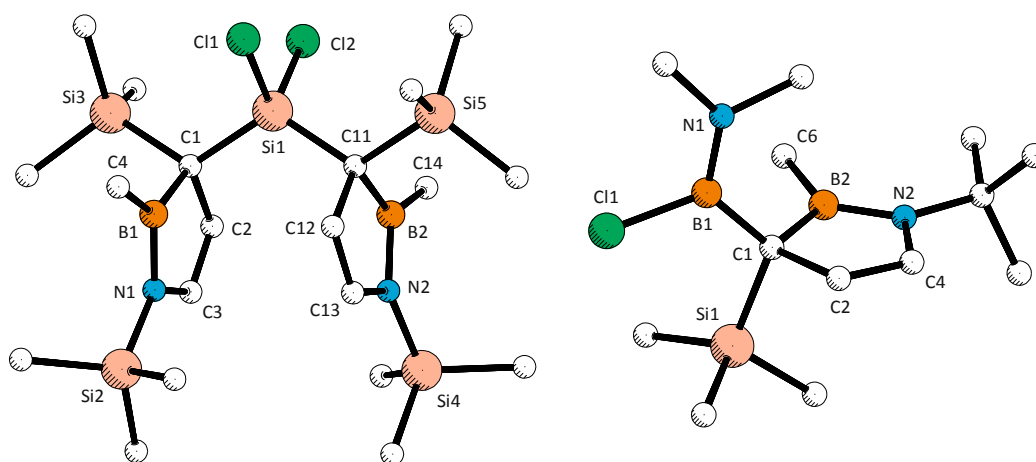
**SCHÉMA 8** Obecná reaktivita Ab<sup>-</sup> aniontů s elektrofilními činidly [E]X. Vznik neutrálních 2,3-dihydro-3-[E]-substituovaných 1*H*-1,2-azaborolů. M = alkalický kov, X = halogen.

V některých případech (v závislosti na substituci  $Ab^-$  aniontu, typicky  $N$ - a  $C$ -vázanou  $-SiMe_3$  skupinou) bylo pozorováno vedle vzniku 2,3-dihydro-3-[E]-substituovaného produktu i vznik 2,5-dihydro-5-[E]-substituovaného izomeru. Příslušné dynamické chování bylo již diskutováno u příslušné lithné soli (SCHÉMA 6 na str. 24), proto v tomto ohledu nepřekvapí její reaktivita s trimethylsilylchloridem uvedená níže (SCHÉMA 9).



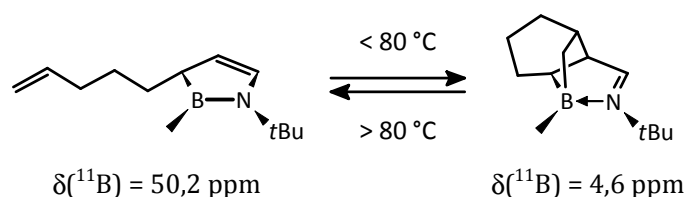
**SCHÉMA 9** V některých případech doprovází vznik ( $C$ -3)-[E]-substituovaného derivátu 1*H*-1,2-azaborolu i ( $C$ -5)-[E]-substituovaný.<sup>[27]</sup>

Tyto ( $C$ -5)-[E]-substituované deriváty však samovolně (většinou během 24 hodin) přecházejí prostřednictvím [5,3]-sigmatropního přesmyku na ( $C$ -3)-[E]-substituovaný derivát. Toto chování jen dokazuje, že ( $C$ -3)-[E]-substituované deriváty jsou termodynamicky nejstabilnějšími. Struktury několika sloučenin získaných popisovanými reakcemi byly určeny v pevné fázi rentgenostrukturní analýzou monokrystalického materiálu, dva vybrané příklady jsou zobrazeny níže (OBRÁZEK 8).



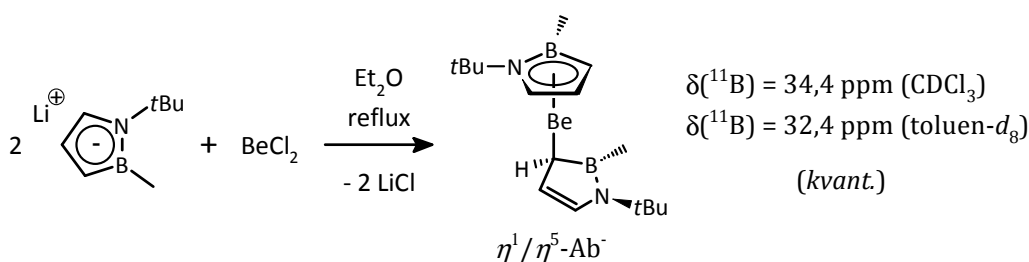
**OBRÁZEK 8** PLUTON zobrazení vybraných molekulových struktur v pevné fázi neutrálních ( $C$ -3)-[E]-disubstituovaných 1*H*-1,2-azaborolů, vzniklých reakcemi  $Ab^-$  alkalických solí s elektrofilními činidly  $[E]^+$ , určených rentgenostrukturní analýzou a použitá krystalografická číslování atomů. Vodíkové atomy jsou pro přehlednost vynechány.<sup>[32, 34]</sup>

Pozoruhodné chování zasluhující podrobnější popis vykazuje 1*H*-1,2-azaborol substituovaný v pozici *C*-3 pent-4-enylovou skupinou (**SCHEMA 10**), připravený reakcí příslušné  $\text{Ab}^-$  lithné soli s pent-4-enylbromidem. U této sloučeniny dochází k reverzibilnímu spojení vazby mezi borem  $\text{C}_3\text{BN}$  kruhu a uhlíkem násobné vazby  $\text{C}=\text{C}$  pent-4-enylové skupiny za redistribuce násobných vazeb, přechodu od kovalentní vazby  $\text{B}-\text{N}$  ( $\text{sp}^2\text{-sp}^2$ ) k donor-akceptorové vazbě  $\text{B}(\text{sp}^3)\leftarrow\text{N}(\text{imin-sp}^2)$  a vzniku tricyklické sloučeniny.<sup>[33]</sup>



**SCHEMA 10** Reverzibilní přeměna 3-(pent-4-enyl)-1*H*-1,2-azaborolu.<sup>[33]</sup>

Dosud byly uvedeny ukázky reaktivity  $\text{Ab}^-$  ligandu s typickými zástupci reaktantů nepřechodných prvků. Vzniklé produkty těchto reakcí jsou neutrální 1*H*-1,2-azaboroly se  $\sigma$ -vázanou elektrofilní skupinou v pozici *C*-3  $\text{C}_3\text{BN}$  kruhu (až na poslední uvedený příklad). Dvě následující sloučeniny však díky své struktuře stojí na pomezí sloučenin přechodných a nepřechodných prvků. První z nich je komplex  $\text{Ab}_2\text{Be}^{\text{II}}$ , tedy analog berylocenu, který byl získán reakcí 1-*tert*-butyl-2-methyl-1*H*-1,2-azaboroly ( $\text{Ab}^-$ ) lithné soli s chloridem beryllnatým za eliminace chloridu lithného (**SCHEMA 11**).<sup>[35]</sup>

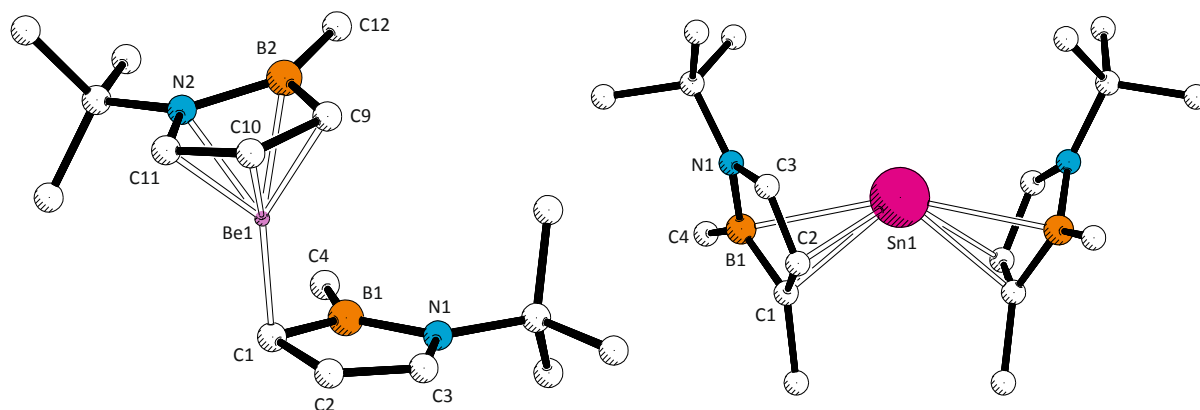


**SCHEMA 11** Příprava berylocenu  $\text{Ab}_2\text{Be}$ .<sup>[35]</sup>

Autorům této práce (opět skupina prof. Schmidy) se podařilo určit strukturu komplexu v pevné fázi pomocí rentgenostrukturní analýzy (**OBRÁZEK 9** na str. 32). Z té vyplývá, že molekula  $\text{Ab}_2\text{Be}$  má v pevné fázi jeden z  $\text{Ab}^-$  kruhů  $\eta^5$ -koordinovaný, zatímco druhý z kruhů je  $\eta^1$ -koordinovaný k uhlíku *C*-3 (k uhlíkovému atomu sousedícímu s atomem boru), ve výsledku je tato struktura tedy analogická se

strukturou beryllocenu  $\text{Cp}_2\text{Be}$  v pevné fázi, avšak na rozdíl od něho není u  $\text{Ab}_2\text{Be}$  atom beryllia disorderován.<sup>[35-36]</sup> Vazebná vzdálenost vazby B-N v  $\eta^1$ -vázaném  $\text{Ab}^-$  kruhu je kratší [délka vazby B1-N1 je 1,452(4) Å] než v  $\eta^5$ -vázaném  $\text{Ab}^-$  kruhu [délka vazby B2-N2 je 1,507(3) Å], což je přesně v souladu s tím, že  $\eta^1$ -vázaný  $\text{Ab}^-$  kruh má charakter neutrálního 1*H*-1,2-azaborolu a rovněž s představou, že v  $\eta^5$ -vázaném  $\text{Ab}^-$  kruhu je delokalizovaný elektron vytvářející záporný náboj umístěn v protivazebném MO.

Roztoková  $^{11}\text{B}$  NMR spektra obou diastereoizomerů (BN/BN a BN/NB)  $\text{Ab}_2\text{Be}$  měřená za laboratorní teploty ukazují pouze jeden široký singlet při 34,2 ppm v  $\text{CDCl}_3$ , popř. 32,4 ppm v toluenu- $d_8$ , což indikuje fluxionální strukturu dané sloučeniny v roztoku. Hodnota  $^{11}\text{B}$  NMR chemického posunu, jak již bylo řečeno, může sloužit pro objasnění struktury komplexu  $\text{Ab}_2\text{Be}$  v roztoku, a dokazuje tak v tomto případě  $\eta^1/\eta^5$ -vázaný  $\text{Ab}^-$  ligand, neboť tato naměřená hodnota je takřka průměrem chemického posunu pro iontově vázané  $\text{Ab}^-$  ligandy a neutrální 1*H*-1,2-azaboroly (viz předchozí kapitola). NMR měření tedy potvrzuje stejnou strukturu v roztoku se strukturou určenou v pevné fázi rentgenostrukturní analýzou. Iontový charakter  $\eta^5$ -vázaného  $\text{Ab}^-$  ligandu byl autory práce prokázán pozorováním přechodu jednoho diastereoizomeru na druhý, a to právě prostřednictvím disociace  $\eta^5$ -vázaného kruhu.<sup>[35]</sup>



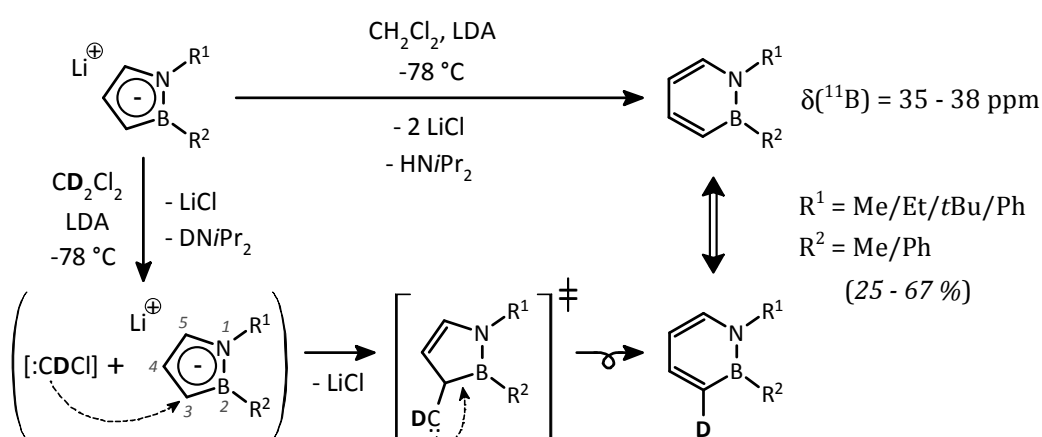
**OBRÁZEK 9** PLUTON zobrazení molekulových struktur diastereoizomeru BN/NB beryllocenu  $\text{Ab}_2\text{Be}$ <sup>[35]</sup> (vlevo) a distereoizomeru BN/NB stannocenu  $\text{Ab}_2\text{Sn}$ <sup>[37]</sup> (vpravo) v pevné fázi určených rentgenostrukturní analýzou a použitá krystalografická číslování atomů. Vodíkové atomy jsou pro přehlednost vynechány.

## Dle této primární literatury není z uvedeného důvodu popis struktury  $\text{Cp}_2\text{Be}$  oproti  $\text{Ab}_2\text{Be}$  zcela jednoznačný.



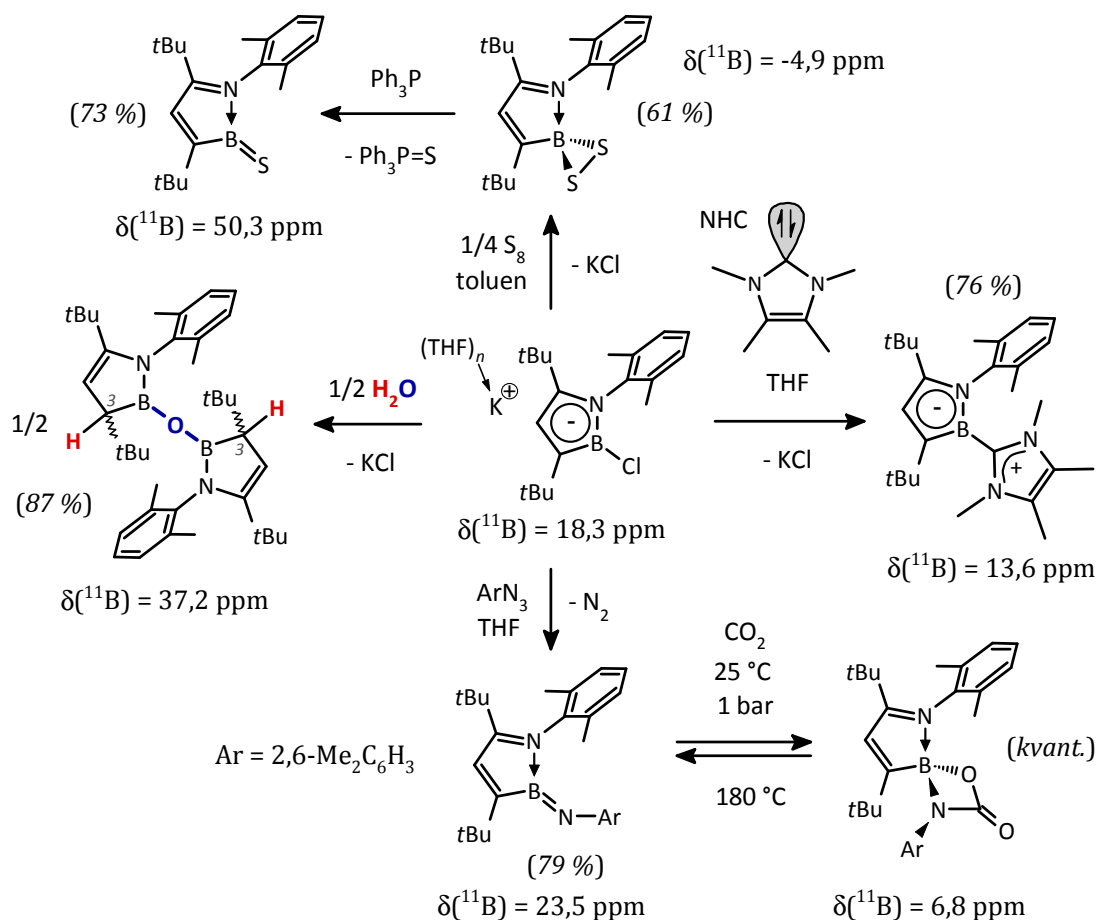
Druhou sloučeninou, jejíž struktura stojí na pomezí sloučenin přechodných a nepřechodných kovů, je „stannocen“  $\text{Ab}_2\text{Sn}$  (**OBRÁZEK 9**). Na tomto velkém úspěchu v organokovové chemii měla opět zásluhu skupina prof. Schmida. Tato sloučenina byla připravena reakcí  $\text{Ab}^-$  lithné soli s chloridem cínatým za eliminace chloridu lithného.<sup>[37]</sup> Vzniklý  $\text{Ab}_2\text{Sn}$  vykazuje v pevné fázi lomenou strukturu, stejně jako jeho Cp analog ( $\text{Cp}_2\text{Sn}$ ), což je v souladu s přítomností ne vazebného elektronového páru na atomu cínu v oxidačním stavu +II. Atom  $\text{Sn}^{\text{II}}$  je v této sloučenině víceméně  $\eta^3$ -koodinován na  $\text{C}_2\text{B}$  jednotky obou  $\text{C}_3\text{BN}$  kruhů, chemický posun  $\delta(^{11}\text{B})$  činí 31,5 ppm. Tato sloučenina je stabilní pod  $-20^\circ\text{C}$ , nad tuto teplotu se rozkládá za eliminace elementárního cínu.

Vedle těchto výše uvedených reakcí vedoucích k [E]-substituovaným neutrálním 1*H*-1,2-azaborolům bylo také zjištěno, že alkalické soli 1*H*-1,2-azaborolyly jsou rovněž vhodné pro přípravu vícečlenných heterocyklických kruhů s vazbou B-N ( $\text{sp}^2$ - $\text{sp}^2$ ). O tom se lze přesvědčit reakcí lithné soli 1*H*-1,2-azaborolyly s chlorkarbenem generovaným *in situ* reakcí dichlormethanu s diisopropylamidem lithným (LDA), která vede k rozšíření původně pětičlenného  $\text{C}_3\text{BN}$  kruhu na šestičlenný aromatický  $\text{C}_4\text{BN}$  kruh (tzv. Katzeho reakce<sup>[38]</sup>), a je tak velmi efektivní cestou získání neutrálního 1,2-azaborinu, jinak také nazývaného 1,2-azaboratabenzen (**SCHEMA 12**).<sup>[22, 39]</sup> Použitím deuterovaného dichlormethanu byl určen počáteční atak vzniklého chlorkarbenu, který nastává opět na uhlíkovém atomu C-3 a následná inserce (C-3)-vázaného deuterokarbenu do vazby (C-3)-B vede ke vzniku konečného produktu.



**SCHEMA 12** Rozšíření pětičlenného 1*H*-1,2-azaborolylového kruhu na neutrální šestičlenný kruh 1,2-azaborinu prostřednictvím Katzeho reakce.<sup>[22, 38-39]</sup>

Zcela samostatná kapitola v reaktivitě  $\text{Ab}^-$  ligandů by mohla být věnována popisu reaktivity již zmíněné *B*-chloro-substituované draselné soli  $\text{Ab}^-$  aniontu (**SCHEMA 7** na str. 26 a **OBRÁZEK 6** na str. 26), a to z důvodu toho, že autoři prozkoumali její reaktivitu s jinými než obvykle používanými reaktanty, tj. zmíněnými elektrofilními činidly, organokovovými halogenidy a halogenidy kovů. Autoři této nové práce si vzali za cíl zjistit reaktivitu jimi připravené *B*-chloro-substituované draselné soli  $\text{Ab}^-$  aniontu s *N*-heterocyklickým karbenem (NHC), s vodou, s organickým azidem a s elementární sírou. Všechny tyto reakce shrnuté ve **SCHEMATU 13** poukázaly na fascinující reaktivitu tohoto systému.<sup>[29, 40]</sup> Reakcí *B*-chloro-substituované draselné soli  $\text{Ab}^-$  aniontu s NHC došlo k abstrakci chloridu draselného za vzniku zwitteriontu planárního 1*H*-1,2-azaborolylového aniontu s formálně dvoukoordinovaným atomem boru [ $\delta(^{11}\text{B}) = 13,6$  ppm] tvořícího komplex s molekulou NHC jakožto silným  $\sigma$ -donorem. Při reakci draselné soli  $\text{Ab}^-$  aniontu s vodou došlo rovněž k abstrakci chloridu draselného a vzniku dimerního 1,2-azaborolu s můstkovou vazbou B-O-B s  $\delta(^{11}\text{B}) = 32,7$  ppm. U tohoto *oxo*-můstkového produktu je vidět, že protony jakožto elektrofilní částice pocházející z použité vody opět obsazují pozice C-3. Reakcí organického azidu s touto draselnou solí  $\text{Ab}^-$  došlo ke zpětné oxidaci  $\text{Ab}^-$  kruhu na *N,N*-koordinovaný boran [ $\delta(^{11}\text{B})$  NMR = 23,5 ppm] za eliminace molekuly dusíku. Bylo zjištěno, že tento *N,N*-koordinovaný boran je schopný reverzibilně vázat oxid uhličitý pomocí [2+2] cykloadice.<sup>[40b]</sup> Reakcí draselné soli  $\text{Ab}^-$  s elementární sírou byly (v závislosti na stechiometrii) připraveny organoboritě di- až poly- sulfidy, z nichž patrně nejzajímavější je vzácný příklad stabilního cyklického disulfidu ( $\eta^2\text{-S}_2$ ) organoboritěho vytvářejícího tříčlenný  $\text{BS}_2$  kruh [ $\delta(^{11}\text{B})$  NMR = -4,9 ppm]. Z těchto cyklických sulfidů lze trifenylofosfinem abstrahovat potřebný počet atomů síry za vzniku sulfidu s terminální dvojnou vazbou mezi atomem boru a síry [ $\delta(^{11}\text{B})$  NMR = 50,3 ppm].<sup>[40]</sup>

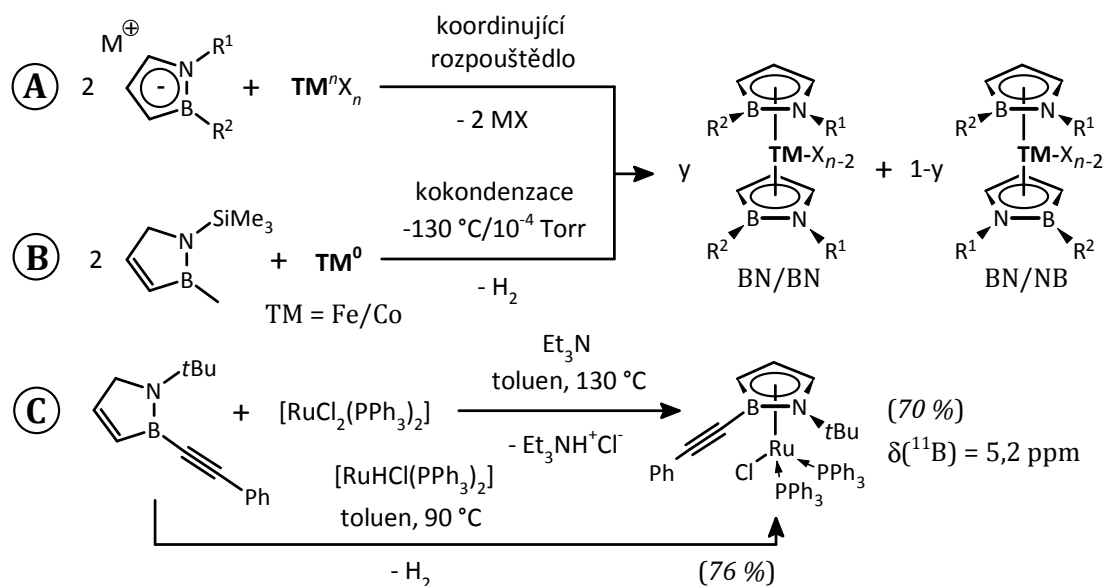


**SCHEMA 13** Reaktivita *B*-chloro-derivátu  $\text{Ab}^-$  draselné soli s vybranými reaktanty. V případě produktů reakce se sírou, *N*-heterocyklickým karbenem a organickým azidem jsou zobrazeny pouze jedny kanonické formy z mnoha možných.<sup>[29, 40]</sup>

### 1.3.5. Vznik 1,2-azaborolylových komplexů přechodných kovů

Vzhledem k tomu, že  $\text{Ab}^-$  anion nemá pozorovatelné redukční účinky, podařilo se skupině prof. Schmida ještě v 80. letech 20. století připravit několik (viz dále) sandwichových komplexů přechodných kovů (TM) reakcí různě substituovaných lithných solí  $\text{Ab}^-$  aniontu s halogenidy TM za eliminace halogenidů lithných (**SCHEMA 14A**).<sup>[16, 24, 28, 30, 32, 41]</sup> Některé sandwichové komplexy typu  $\text{Ab}_2\text{TM}$  byly rovněž připraveny kokondenzací neutrálního 1*H*-1,2-azaborolu s elementárním kovem (**SCHEMA 14B**). Druhým jmenovaným postupem byly připraveny analoga ferrocenu  $\text{Ab}_2\text{Fe}^{\text{II}}$  (diamagnetické komplexy) a kobaltocenu  $\text{Ab}_2\text{Co}^{\text{II}}$  (paramagnetické komplexy).<sup>[42]</sup> V roce 2013 skupina prof. Wena publikovala nový postup založený na přímé aktivaci vodíku vázaného na atom *C*-5 neutrálního 2,5-dihydro-1*H*-1,2-azaborolu, a to reakcí

s komplexem chloridu ruthenatého a trifenylofosfinu za eliminace chlorovodíku, popřípadě využitím komplexu hydrido-chloridu ruthenatého a trifenylofosfinu za eliminace vodíku (**SCHEMA 14C**).<sup>[43]</sup>



**SCHEMA 14** Dosud známé postupy příprav Ab<sup>-</sup> komplexů přechodných kovů (TM). Změnou stechiometrie v postupu A lze připravit i polosandwichové komplexy.

R<sub>1</sub> = Me/tBu/SiMe<sub>3</sub>, R<sub>2</sub> = Me/Ph.<sup>[16, 24, 28, 30, 32, 41-43]</sup>

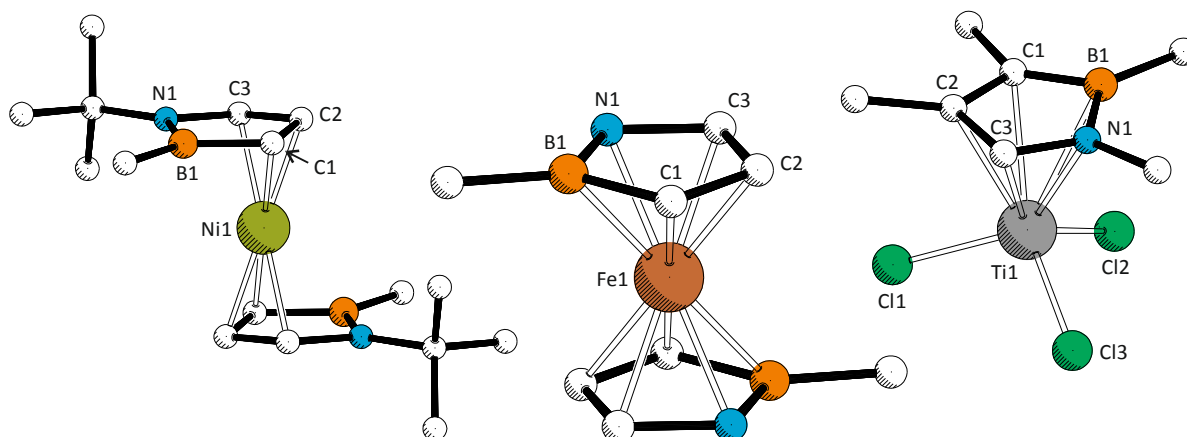
Přestože skupina prof. Schmida, stojící na počátku této oblasti výzkumu, odvedla obrovské množství práce a připravila řadu sandwichových i polosandwichových komplexů TM, je společným znamením těchto komplexů použití převážně *N*-SiMe<sub>3</sub>- či *N*-*t*Bu- a *B*-methyl- či *B*-fenyl- substituovaných Ab<sup>-</sup> kruhů. Později toto pole nesmírně obohatily další skupiny pod vedením prof. Fu a prof. Fanga, a to např. možností substituce exocyklického substituentu na atomu boru v již připravených komplexech přechodných kovů.<sup>[20b]</sup> Dnes jsou tak známy komplexy s různě substituovanými Ab<sup>-</sup> kruhy koordinovanými k těmto kovům z přechodné i vnitřně přechodné části periodické tabulky: Sc<sup>III</sup>,<sup>[44]</sup> Y<sup>III</sup>,<sup>[45]</sup> Ti<sup>IV</sup>,<sup>[41, 46]</sup> Zr<sup>IV</sup>,<sup>[20, 47]</sup> Hf<sup>IV</sup>,<sup>[23]</sup> V<sup>II/VIII</sup>,<sup>[41]</sup> Cr<sup>0</sup>,<sup>[20, 41o]</sup> Mo<sup>0/MoII</sup>,<sup>[41o, q]</sup> W<sup>0</sup>,<sup>[41o]</sup> Mn<sup>I</sup>,<sup>[41q]</sup> Fe<sup>II/FeIII</sup>,<sup>[18-19, 20b, 28, 32, 41c, i, l, p, 48]</sup> Ru<sup>II</sup>,<sup>[43]</sup> Co<sup>II/CoIII</sup>,<sup>[28, 41c, g, h, j, l]</sup> Rh<sup>I</sup>,<sup>[41r]</sup> Ni<sup>II</sup>,<sup>[30]</sup> a Lu<sup>III</sup>.<sup>[44]</sup> Pro velkou část těchto komplexů jsou známy molekulové struktury v pevné fázi získané pomocí rentgenostrukturní analýzy, příklady tří ikonických zástupců těchto struktur jsou zobrazeny níže (**OBRÁZEK 10** na str. 38).

Druh koordinace centrálního kovu k Ab<sup>-</sup> ligandu v sandwichových komplexech typu Ab<sub>2</sub>TM, v závislosti na postavení kovu v periodické tabulce prvků a odlišnosti

od koordinačních motivů izoelektronových Cp<sup>-</sup> komplexů, byl již diskutován v úvodu k této kapitole. Stejně tak bylo v dané části již zmíněno, že prochiralita Ab<sup>-</sup> kruhu vede k planární chiralitě na Ab<sup>-</sup> kruzích. Přítomnost potenciálně Lewisovsky kyselého centra lokalizovaného na atomu boru v těchto chirálních sloučeninách vedla vědeckou skupinu prof. Fu k myšlence využít tuto vlastnost pro následné asymetrické reakce. Využitím termodynamicky stabilních a kineticky velmi inertních komplexů  $\eta^5$ -Ab<sup>-</sup> železnatých se autorům podařila stereoselektivní katalýza Mukaiyamovy aldolové reakce za vzniku  $\beta$ -hydroxyesterů<sup>[48-49]</sup> či stereoselektivní alkylace iminů.<sup>[48c]</sup> Směr, kam dále směřuje výzkum na tomto poli, je poměrně nasnadě – potenciální využití Ab<sup>-</sup> ligandu místo izoelektronového analogu Cp<sup>-</sup> pro přípravu katalyticky aktivních komplexů.

O Cp<sup>-</sup> ligandu se dá říci, že je v organokovových katalyzátorech takřka všudypřítomným. S ohledem na izoelektronový vztah Cp<sup>-</sup> a Ab<sup>-</sup> ligandu byla tedy jen otázka času, kdy se někdo pokusí nahradit Cp<sup>-</sup> ligand v nějakém v praxi zavedeném katalyzátoru polymerace Ab<sup>-</sup> ligandem a provede jejich srovnání. Oproti Cp<sup>-</sup> ligandu je Ab<sup>-</sup> ligand silnějším donorem (viz dřívější diskuze), a je tak potenciálně schopen efektivněji (vůči Cp<sup>-</sup>) stabilizovat odpovídající aktivní kationtovou částici. To by mělo vést ke zvýšení jejího poločasu života a následně i ke zvýšené aktivitě katalyzátoru obsahující Ab<sup>-</sup> ligand místo Cp<sup>-</sup> ligandu. Tento předpoklad byl v několika následujících citovaných studiích potvrzen.

První náznaky možného katalytického využití Ab<sup>-</sup> komplexů TM byly již získány v počátečním primárním výzkumu (80. léta 20. století), kdy bylo zjištěno, že  $\eta^5$ -Ab<sup>-</sup>-kobaltné komplexy s  $\eta^2$ -vázanými dienovými ligandy podléhají s různě substituovanými alkyny cyklooligomerizačním reakcím za vzniku  $\eta^4$ -cyklobutadien- či  $\eta^4$ -cyklohexadien- $\eta^5$ -Ab<sup>-</sup>-kobaltných komplexů.<sup>[41j, k, m]</sup> V posledních deseti letech se objevily vědecké práce zabývající se katalytickou aktivitou komplexů skanditých,<sup>[44]</sup> yttritých,<sup>[45]</sup> titaničitých<sup>[46]</sup> a zirkoničitých<sup>[47]</sup> v polymeraci olefinů. U mnoha těchto komplexů byla prokázána vysoká katalytická účinnost v Ziegler-Nattově procesu polymerace ethylenu či styrenu (skandité, titaničité a zirkoničité komplexy), zatímco další z nich byly použity jako iniciátory živé polymerace methylmetakrylátu (yttritité komplexy).

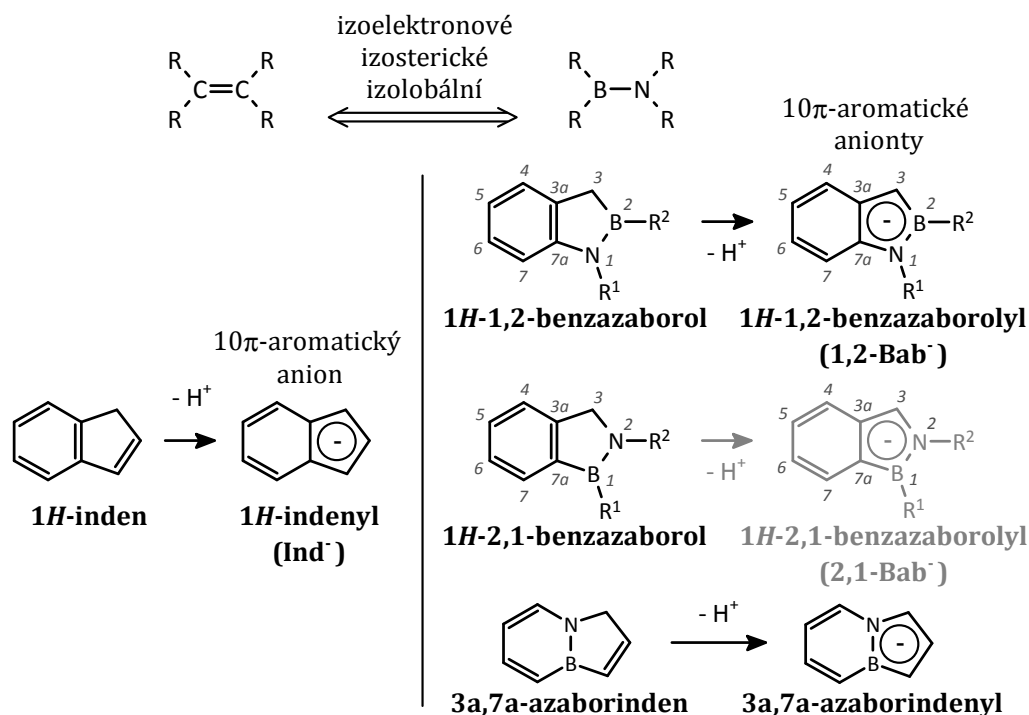


**OBRÁZEK 10** PLUTON zobrazení molekulových struktur diskutovaných (polo)sandwichových komplexů obsahujících  $Ab^-$  ligandy v pevné fázi určených rentgenostrukturní analýzou a použitá krystalografická číslování atomů.<sup>[30, 41p, 46]</sup> Vodíkové atomy jsou pro přehlednost vynechány.

## 1.4. Benzannulovaný pětičlenný kruh $C_3BN$

### 1.4.1. $1H$ -1,2-benzazaboroly, $1H$ -2,1-benzazaboroly a odvozené anionty

Tak jako jednoduché  $1H$ -1,2-azaboroly existují ve formě dvou izomerů, což je dáno pozicí dvojně vazby  $C=C$  v kruhu  $C_3BN$ , existují jejich benzannulované deriváty jako dva polohové izomery, což je dáno dvěma neekvivalentními možnostmi benzannulace k tomuto kruhu. Známe proto dvojici izomerů benzazaborolu:  $1H$ -1,2-benzazaborol a  $1H$ -2,1-benzazaborol (**SCHÉMA 15**). Právě studium chemie druhého z uvedených izomerů –  $1H$ -2,1-benzazaborolu – spadá mezi primární cíle této disertační práce a proto jim také bude v jedné z následujících podkapitol věnována patřičná pozornost.



**SCHÉMA 15** V současnosti známé B-N analogy 1H-indenu a 1H-indenylového aniontu a číslování jejich pozic dle pravidel organizace IUPAC.

*Šedě zobrazený 1H-2,1-benzazaborolylový anion dosud nebyl znám.*

Vedle těchto dvou izomerů benzazaborolu existuje ještě třetí polohový izomer spadající mezi B-N analogy uhlovodíku 1H-indenu, a to 3a,7a-azaborinden (jinak také 3H-[1,2]azaborolo[1,2-a][1,2]azaborin), jenž formálně vzniká náhradou C=C vazby na spojnici pětičlenného a šestičlenného kruhu v 1H-indenu vazbou B-N (sp<sup>2</sup>-sp<sup>2</sup>) (SCHÉMA 15). Vzhledem k tomu, že 3a,7a-azaborinden a jeho odvozený aromatický anion jsou již poměrně vzdálené od systémů, jejichž přípravou se disertační práce zabývá, nebude zde jejich příprava a reaktivita více rozebírána (zájemce lze odkázat na práce skupiny prof. Ashe III.<sup>[24, 41b]</sup>).

Jak již bylo naznačeno, stejně jako je tomu u neutrálních 1H-1,2-azaborolů, je potenciálně možné všechny tyto tři izomery deprotonovat za vzniku 10π-elektronových aromatických aniontů, jejichž součástí je 6π-elektronový pětičlenný C<sub>3</sub>BN kruh. Tento fakt byl potvrzen u několika derivátů 1H-1,2-benzazaborolu a nesubstituovaného 3a,7a-azaborindenu, poskytujících tak substituované 1H-1,2-benzazaborolylové anionty (viz následující podkapitola), resp. 3a,7a-azaborindenylový anion.<sup>[24, 41b]</sup> Nicméně v literatuře se dosud neobjevily informace o reálně připraveném 1H-2,1-

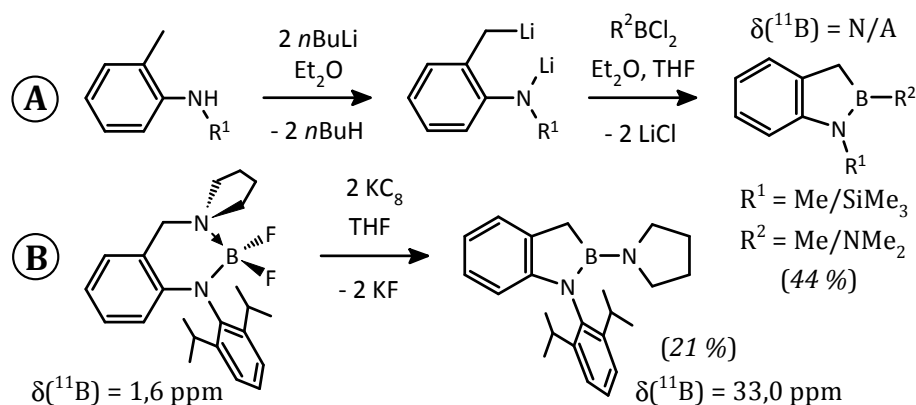
benzazaborolylovém aniontu. Jak se ale v rámci *Diskuze výsledků* této disertační práce ukáže, není její experimentální izolace triviální.

U několika málo zástupců těchto B-N analogů 1*H*-indenu, které se podařilo strukturně charakterizovat, se potvrdilo, že stejně jako 1*H*-1,2-azaboroly jsou i tyto odvozené benzannulované deriváty planárními molekulami. Co se týče našich znalostí o reaktivitě, jsou tyto sloučeniny včetně jejich odvozených aniontů v této oblasti oproti 1*H*-1,2-azaborolům podstatně méně prostudované.

#### 1.4.2. Příprava 1*H*-1,2-benzazaborolů a reaktivita odvozených aniontů

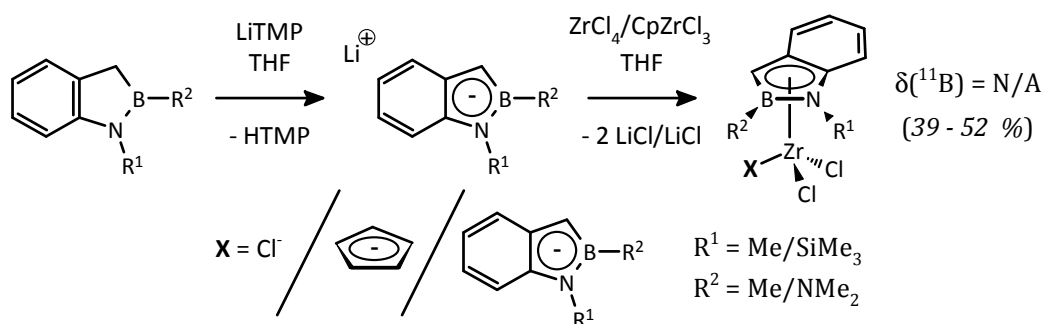
První 1*H*-1,2-benzazaboroly byly připraveny zcela nezáměrně při ne zcela laboratorně přívětivých podmínkách, a to termolýzou vhodně substituovaných fenylaminoboranů v plynné fázi při teplotě 650 °C.<sup>[50]</sup> Vedle této náhodné přípravy byly později vyvinuté méně drastické postupy, vedoucí k jejich cílené přípravě (**SCHÉMA 16A**), jež jsou fakticky analogií přípravy 1*H*-1,2-azaborolů dle **SCHÉMATU 4A** na str. 21.<sup>[47c]</sup> Nejnověji (náhodně) objevený postup využívá redukce intramolekulárně *N*-koordinovaného difluoroboranu interkalátem KC<sub>8</sub> v THF. Tato reakce, u které dochází k redistribuci vazeb uhlík-dusík a bor-dusík, vede ke vzniku derivátu s *B*-exocyklickým *N*-substituentem, tedy obsahujícím fragment N-B-N, jenž je koplanární s celým 1*H*-1,2-benzazaborolovým kruhem (**SCHÉMA 16B**).<sup>[51]</sup> Přítomnost druhého atomu dusíku s hybridizací sp<sup>2</sup> vázaného na atom boru se zřetelně projevuje v δ(<sup>11</sup>B) NMR, který je s hodnotou 33,0 ppm, vlivem zvýšené elektronové hustoty na atomu boru, posunut o ~ 8 ppm k vyššímu poli, než jaký vykazují deriváty bez tohoto *B*-exocyklického *N*-substituentu.





**SCHEMA 16** Laboratorně snadno proveditelné reakce vedoucí k přípravě 1*H*-1,2-benzazaborolů.<sup>[47c, 51]</sup>

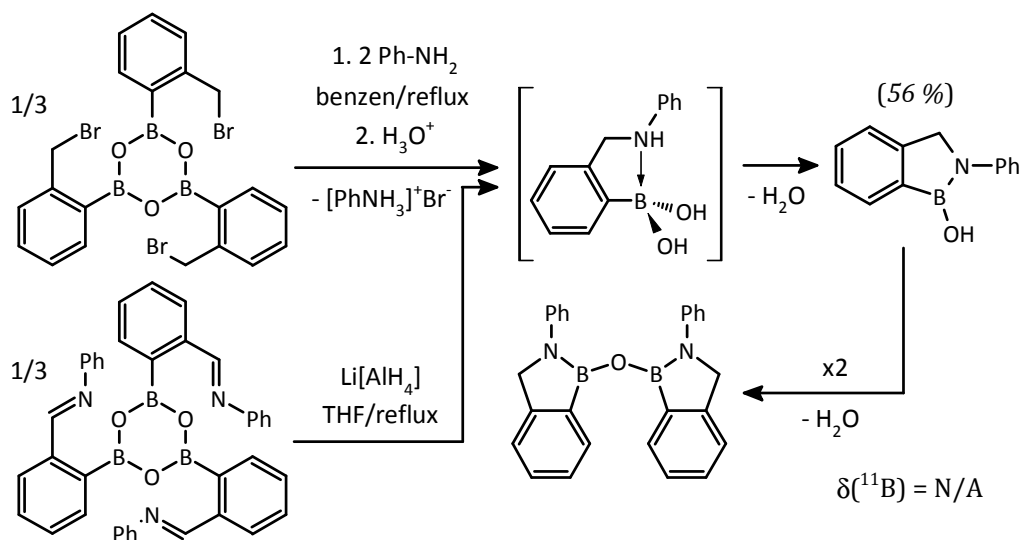
1*H*-1,2-benzazaboroly připravené dle **SCHEMATU 16A** je podle patentové literatury možné deprotonovat využitím 2,2,6,6-tetramethylpiperididu lithného (LiTMP) v THF za vzniku odpovídajících 1*H*-1,2-benzazaborolylových (1,2-Bab<sup>-</sup>) lithných solí. V patentové literatuře je popsána reakce těchto solí s chloridem zirkoničitým či trichloro( $\eta^5$ -cyklopentadienyl)zirkoničitým komplexem. Tímto způsobem bylo připraveno několik sandwichových i polosandwichových zirkoničitých komplexů (**SCHEMA 17**), jež vykazují katalytickou aktivitu v Ziegler-Nattově procesu polymerace ethyleny a but-1-enu. Dle autorů je v tomto ohledu zvláště heteroleptický komplex s Cp<sup>-</sup> ligandem a 1,2-Bab<sup>-</sup> ligandem, kde exocyklickým *B*-substituentem ( $\text{R}^2$ ) je  $\text{-NMe}_2$  skupina, vysoce aktivní. Nicméně za katalýzy tímto komplexem vzniká polymer s extrémně širokou distribucí molárních hmotností.<sup>[24, 47c]</sup> Žádný z těchto komplexů však nebyl strukturně charakterizován v pevné fázi.



**SCHEMA 17** Příprava 1*H*-1,2-benzazaborolylových (1,2-Bab<sup>-</sup>) solí a jejich TM komplexů z patentové literatury.<sup>[24, 47c]</sup>

### 1.4.3. Příprava 1*H*-2,1-benzazaborolů a jejich využití

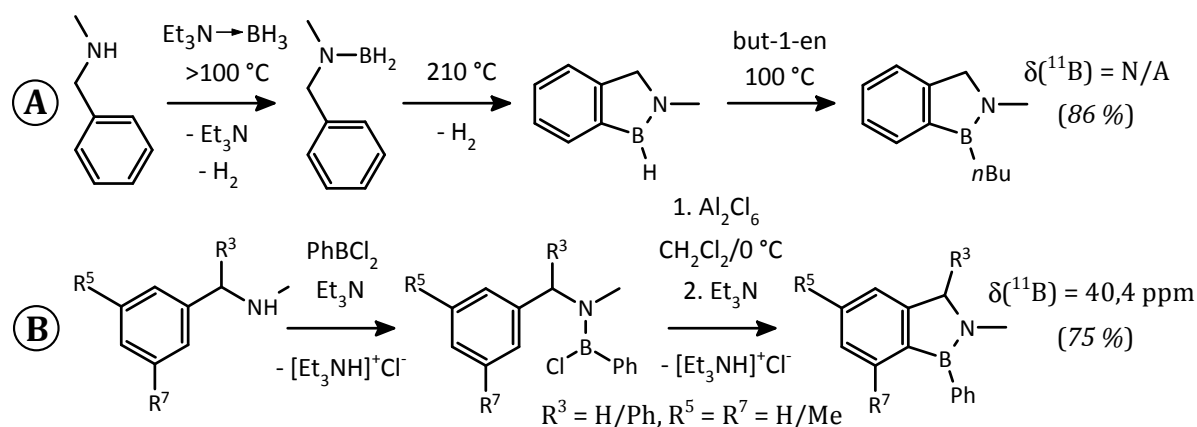
Dosud známé přípravy 1*H*-2,1-benzazaborolů lze rozdělit do několika tříd reakcí. Mezi kondenzační reakce by bylo možné zařadit první použitý postup, jenž v 70. letech 20. století přinesl první zástupce 1,2-disubstituovaných 1*H*-2,1-benzazaborolů. Konkrétně se jednalo o intramolekulární kondenzaci 2-(aminomethyl)fenylboronových kyselin, které přechodně vznikají po hydrolyze produktů reakce tris[2-(bromomethyl)fenyl]boroxinu s primárními aminy či po redukcí tris[2-(iminomethyl)fenyl]boroxinů tetrahydridohlinitanem lithným (**SCHEMA 18**).<sup>[52]</sup> Při tomto postupu vznikají deriváty 1*H*-2,1-benzazaborolu s fragmentem B-OH, jež samovolně přecházejí následnou intermolekulární kondenzací na dimerní 1*H*-2,1-benzazaboroly s můstkovým fragmentem B-O-B.



**SCHEMA 18** Příprava 1*H*-2,1-benzazaborolů intramolekulární kondenzací.<sup>[52]</sup>

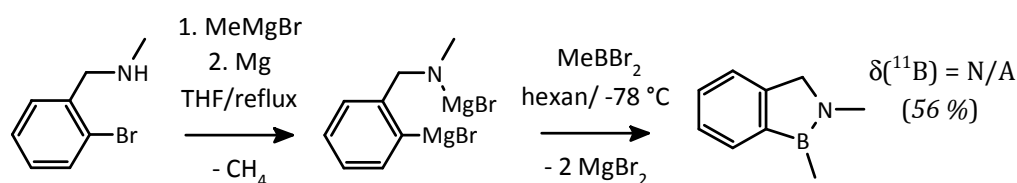
Další třídu reakcí lze označit jako intramolekulárně C-H borylační. Tento mechanismus je základem reakce probíhající při termolýze substituovaného benzylaminoboranu při 210 °C za eliminace vodíku (**SCHEMA 19A**). V závislosti na podmínkách reakce však vzniká směs produktů v různém zastoupení.<sup>[53]</sup> Autoři nicméně v dané práci uvedli, že dělení této směsi pomocí destilace je bohužel nedokonalé. 1,2-dialkyl disubstituované deriváty lze připravit hydroborací alkenů. Takto byl připraven 1-butyl derivát reakcí 1-hydrido-1*H*-2,1-benzazaborolu s but-1-enem (**SCHEMA 19A**).

V roce 2000 byl publikován synteticky velmi atraktivní postup probíhající za mírných podmínek, využívající analogického mechanismu, avšak vyžadující přítomnost silné Lewisovy kyseliny (chlorid hlinitý), tj. intramolekulární Friedel-Craftsova haloborace (**SCHEMA 19B**). Výchozí benzylamino(fenylchloro)borany jsou snadno dostupné reakcí fenyldichloroboranu se substituovaným benzylaminem.  $\delta(^{11}\text{B})$  těchto *B*-fenyl substituovaných 1*H*-2,1-benzazaborolů je přibližně 40 ppm.<sup>[54]</sup>



**SCHEMA 19** Příprava 1*H*-2,1-benzazaborolů intramolekulární C-H borylací či intramolekulární Friedel-Craftsovou haloborací.<sup>[53-54]</sup>

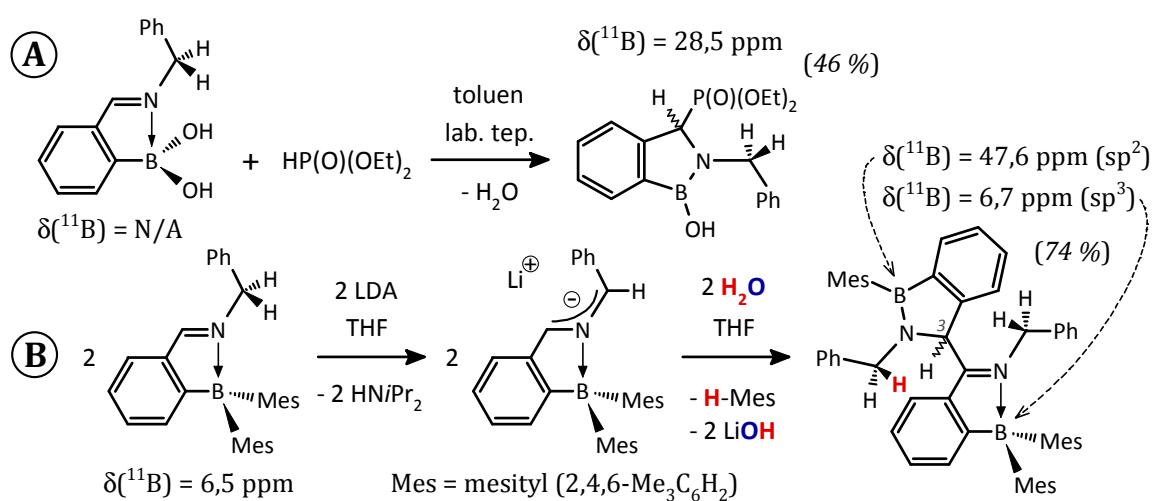
Další třída reakcí je opět analogií přípravy 1*H*-1,2-azaborolů a vychází z reakce vhodně substituovaných dilithiovaných (*ortho*- a *N*-lithiace), vhodně substituovaných benzylaminů<sup>[55]</sup> či analogických di-Grignardových činidel<sup>[47c]</sup> s organohalogenidy boritými (**SCHEMA 20**).



**SCHEMA 20** Příprava 1*H*-2,1-benzazaborolů pomocí di-Grignardových činidel.<sup>[47c]</sup>

Nejnovější třída postupů, v podstatě nevědomě objevená nezávisle na sobě třemi vědeckými skupinami (a to včetně té naší, viz závěr *Teoretické části* na str. 52), se dá popsat jako adice silného nukleofilu na aktivovanou imino C=N vazbu ve skeletu intramolekulárně imino-*N*-koordinovaného boranu. Takto byl například v roce 2009 připraven 1,2,3-trisubstituovaný 1*H*-2,1-benzazaborol jako nečekaný produkt reakce (**SCHEMA 21A**).<sup>[56]</sup> Díky určené molekulové struktuře v pevné fázi je známa

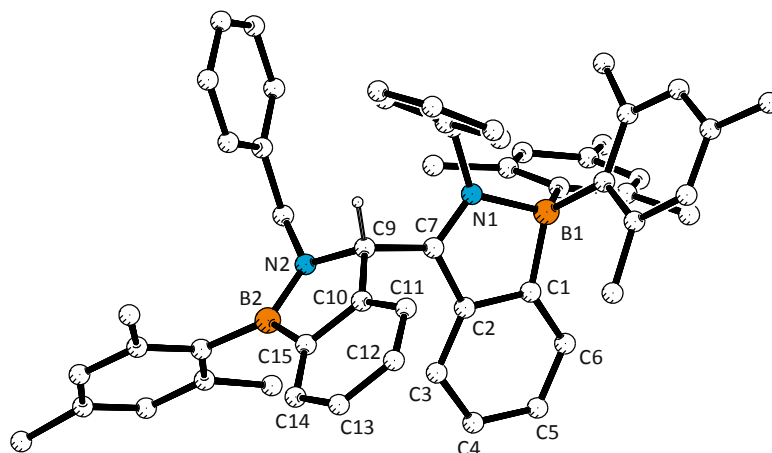
i vazebná vzdálenost vzniklé kovalentní vazby B-N, jež s hodnotou 1,427(2) Å dokazuje její částečně násobný charakter. Chemický posun  $\delta(^{11}\text{B})$  NMR s hodnotou 28,5 ppm je však o  $\sim 11$  ppm posunut směrem k vyššímu poli oproti *B*-fenyl substituovanému derivátu (**SCHEMA 19** na str. 43), což je zjevně způsobené přítomností dalšího přímo vázaného substituentu obsahujícího nevázané elektronové páry (-OH), dodávajícího další elektronovou hustotu do vakantního  $p_x$  orbitalu atomu boru. Zajímavostí je, že takto substituované 1*H*-2,1-benzazaboroly by mohly nalézt i aplikační využití v oblasti analytické chemie, neboť u nich byla prokázána schopnost fungovat jako vysoce selektivní fluorescenční senzory jodidového aniontu.<sup>[56c]</sup>



**SCHEMA 21** Příprava 1,2,3-trisubstituovaných 1*H*-2,1-benzazaborolů diskutovaným adičním mechanismem.<sup>[56-57]</sup>

Druhý z příkladů byl popsán v roce 2013, kdy byl (opět) náhodně připraven další derivát 1*H*-2,1-benzazaborolu, tentokrát substituovaný v pozici *C*-3 intramolekulárně koordinovaným triorganoboranem s imino donorovou skupinou. Reakce probíhající přes několik nezobrazených elementárních kroků je ve **SCHEMATU 21B** popsána sumární rovnicí.<sup>[57]</sup> V tomto produktu je vzhledem k přítomnosti dvou odlišných vazebných uspořádání na vazbě B-N (viz kapitola *Obecně o běžných typech vazby B-N* na str. 14) výhodné ilustrovat projevy této situace. Jedním z nich je například délka vazby B-N ( $\text{sp}^2\text{-sp}^2$ ) 1*H*-2,1-benzazaborolového kruhu (viz B2-N2, **OBRÁZEK 11**) s hodnotou 1,408(2) Å, opět prokazující její částečně násobný charakter [ $\Sigma_{\text{kov.}}(\text{B}=\text{N}) = 1,38 \text{ Å}$ ].<sup>[12]</sup> Naproti tomu vazebná délka donor-akceptorové  $\text{B}(\text{sp}^3)\leftarrow\text{N}(\text{sp}^2\text{-imino})$  vazby (viz B1-N1, **OBRÁZEK 11**) druhé části molekuly s hodnotou 1,673(2) Å dokládá její jednoduchý charakter [ $\Sigma_{\text{kov.}}(\text{B}-\text{N}) = 1,56 \text{ Å}$ ].<sup>[11]</sup> Rovněž v  $^{11}\text{B}$  NMR spektru jsou přítomné dva signály,

objevující se v typických hodnotách pro vazbu B-N ( $sp^2-sp^2$ ) [ $\delta(^{11}B) = 47,6$  ppm] i vazbu typu B( $sp^3$ ) $\leftarrow$ N [ $\delta(^{11}B) = 6,7$  ppm].<sup>[16, 24]</sup>



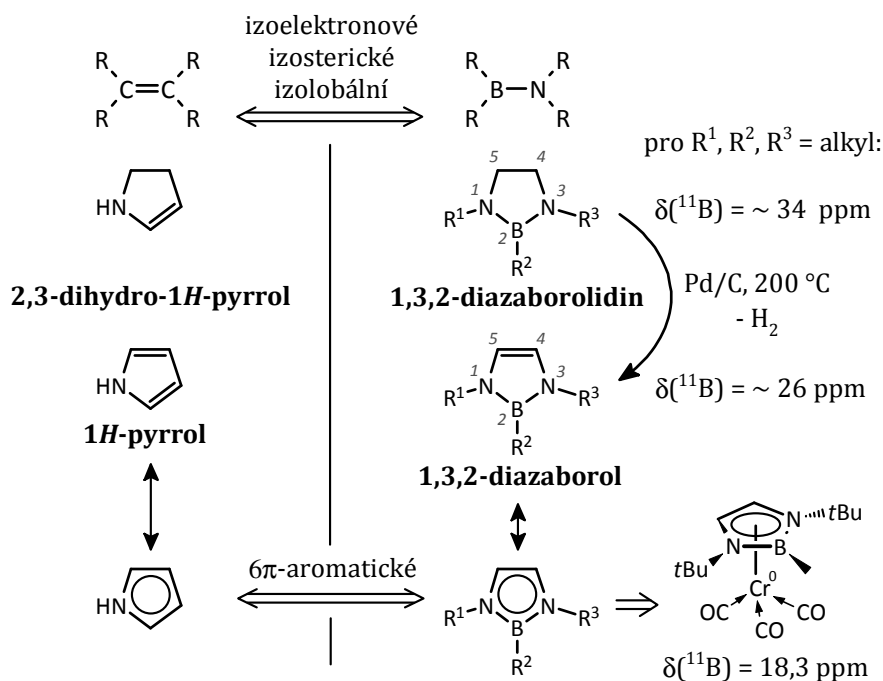
**OBRÁZEK 11** PLUTON zobrazení molekulové struktury diskutovaného derivátu 1*H*-2,1-benzazaborolu (viz **SCHÉMA 21**) v pevné fázi určené rentgenostrukturní analýzy a použité krystalografické číslování atomů. Vodíkové atomy, kromě methinového (C9)H benzazaborolového kruhu, jsou pro přehlednost vynechány.

Na závěr ještě krátká poznámka k chemii 1*H*-2,1-benzazaborolů. U dvou jeho derivátů byly (dle patentové literatury) prokázány zajímavé biologické účinky. Jeden z nich byl popsán jako silné antivirotikum,<sup>[58]</sup> zatímco druhý vykazuje fungicidní účinky.<sup>[59]</sup>

## 1.5. Vybrané heterocykly s pětičlenným kruhem C<sub>2</sub>BN<sub>2</sub>

Formální náhradou C=C vazby v 2,3-dihydro-1*H*-pyrrolu nebo v 1*H*-pyrrolu získáme dva systémy s pětičlenným kruhem C<sub>2</sub>BN<sub>2</sub> obsahujícím fragment N-B-N, tj. nasycený 1,3,2-diazaborolidin v případě prvním nebo 6π-aromatický 1,3,2-diazaborol v případě druhém (**SCHÉMA 22**). Oba tyto heterocyklické systémy jsou planární, což je důsledek částečně násobného charakteru jejich vazeb B-N. Vazebné vzdálenosti pro dané vazby, jež nacházíme v rozsahu hodnot 1,41 – 1,43 Å,<sup>[60]</sup> jsou toho dokladem [ $\Sigma_{\text{kov.}}(\text{B}=\text{N}) = 1,38$  Å;  $\Sigma_{\text{kov.}}(\text{B}-\text{N}) = 1,56$  Å].<sup>[11-12]</sup> Signály v <sup>11</sup>B NMR spektrech nasycených 1,3,2-diazaborolidinů s *N*-alkyl-*B*-alkyl- substituenty nalézáme při hodnotách  $\delta(^{11}B) \sim 34$  ppm, tedy o  $\sim 6$  ppm posunuté k vyššímu poli vůči 1,2-azaborolům či benzazaborolům (o kterých pojednávaly předchozí kapitoly). Naproti tomu vlivem delokalizace  $\pi$ -elektronové hustoty jsou signály v <sup>11</sup>B NMR spektrech aromatických

1,3,2-diazaborolů posunuty směrem k vyššímu poli ( $\Delta\delta \sim 7$  ppm) vůči nasyceným 1,3,2-diazaborolidinům.<sup>[60]</sup> Aromatický charakter 1,3,2-diazaborolů byl kromě jiného prokázán i experimentálně, když se již v počátcích výzkumu na tomto poli chemie podařilo izolovat komplex karbonylu nulmocného chromu s  $\eta^5$ -vázaným pětičlenným kruhem  $C_2BN_2$  substituovaného 1,3,2-diazaborolu (**SCHEMA 22**).<sup>[5f]</sup>

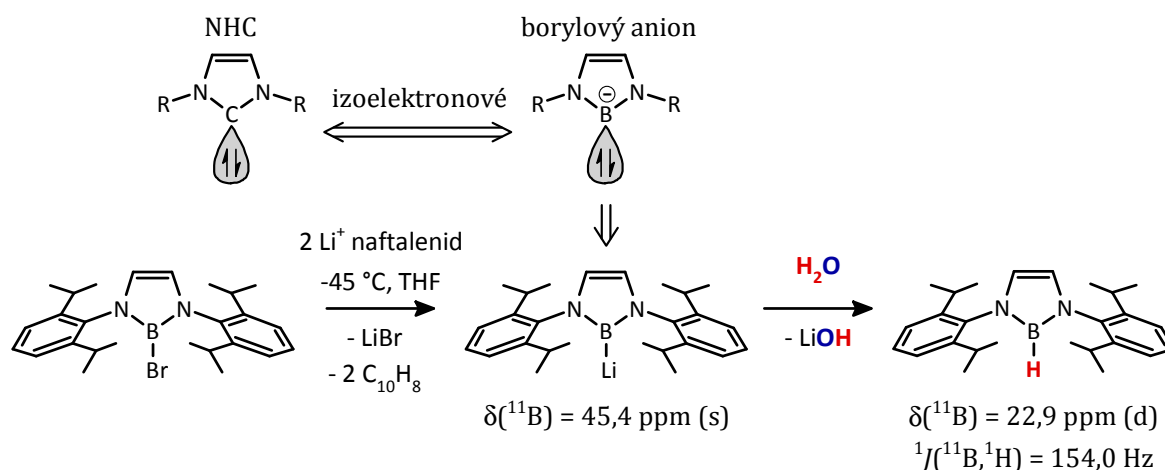


**SCHEMA 22** Diskutované B-N analogy 1H-pyrrolu a 2,3-dihydro-1H-pyrrolu obsahující fragment N-B-N, číslování jejich pozic dle pravidel organizace IUPAC a schopnost 1,3,2-diazaborolu vystupovat jako  $\eta^5$ -ligand v  $\text{Cr}^0$  komplexu.<sup>[5f]</sup> Substituenty  $R^1$  až  $R^3$  viz souhrn [60] a zde citovaná literatura.

Od doby první přípravy těchto heterocyklických sloučenin (prof. Niedenzu et al., 1973)<sup>[61]</sup> byla v průběhu let vypracována řada postupů jejich přípravy, jež lze nalézt v několika dostupných souhrnech odborných prací.<sup>[60]</sup> Obecně lze říci, že existuje snadná možnost přeměny nasycených 1,3,2-diazaborolidinů na aromatické 1,3,2-diazaboroly prostřednictvím katalytické dehydrogenace (Pd na grafitu) v plynné fázi (**SCHEMA 22**).

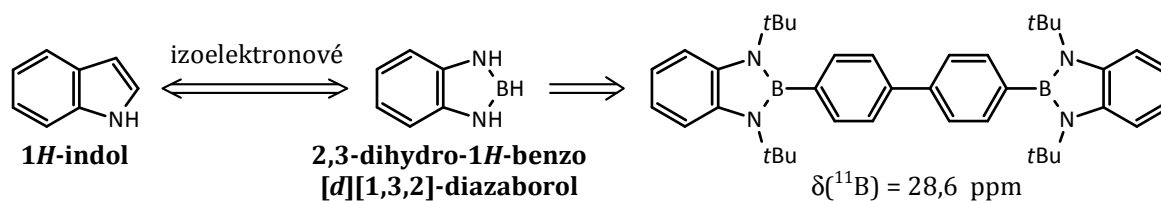
V roce 2006 skupina prof. Nozaki dosáhla patrně nejvýraznějšího pokroku v této oblasti chemie a současně i zcela zásadního objevu v oblasti znalosti vazebných možností boru, když publikovala přípravu a charakterizaci odvozeného borylového aniontu [ $\delta(^{11}\text{B}) = 45,4$  ppm], tj. izoelektronového analogu neutrálního perzistentního N-heterocyklického karbenu (NHC), ve kterém má atom boru nevazebný elektronový pár, a slouží tak, pro bor zcela netypicky, jako Lewisova báze (**SCHEMA 23**). Tato

elektronová situace na atomu boru není za normálních okolností stabilní, nicméně v tomto případě je stabilizována existujícím aromatickým charakterem kruhu  $C_2BN_2$  a přítomností objemných 2,6-diisopropylfenyl (Dipp) substituentů na atomech dusíku.<sup>[62]</sup> Takto stabilizovaný borylový anion byl již úspěšně využit jako ligand v komplexech nepřechodných i přechodných kovů.<sup>[63]</sup>



**SCHÉMA 23** Příprava borylového aniontového systému a jeho reaktivita jako Lewisova báze.<sup>[62]</sup>

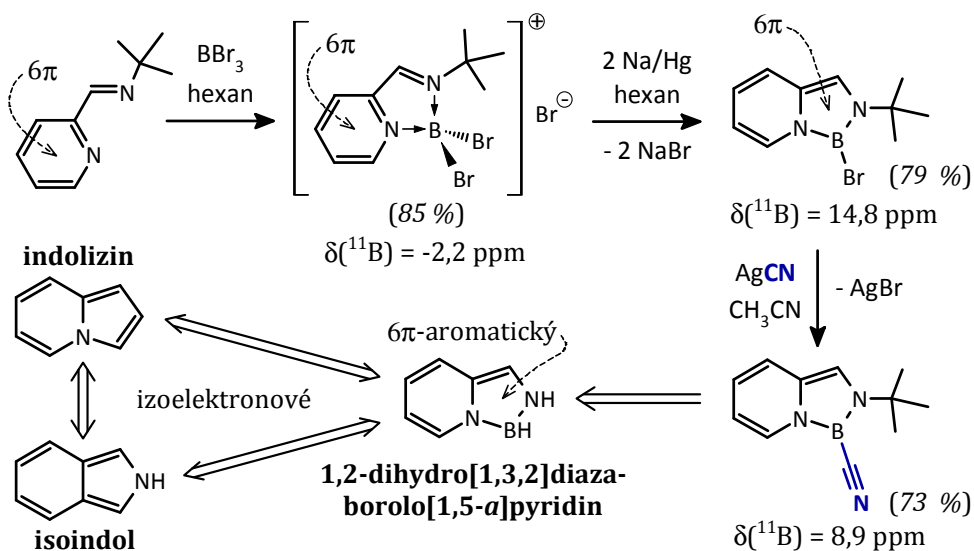
Mnohem více než dosud zmiňované monocyklické systémy jsou však studovány benzannulované 1,3,2-diazaboroly, což jsou v podstatě B-N analogy 1*H*-indolu (**SCHÉMA 24**). Zejména alkynyl- či aryl- můstkované benzannulované bis-1,3,2-diazaboroly jsou hojně studovány pro svoje excelentní fotofyzikální vlastnosti. Např. při fluorescenci ve viditelné oblasti vykazují velké hodnoty Stokesova posunu (bifenyl můstkovaný příklad zobrazený níže má Stokesův posun 123 nm<sup>[64]</sup>).<sup>[41a]</sup>



**SCHÉMA 24** B-N analog 1*H*-indolu a diskutovaný plně konjugovaný derivát benzannulovaného bis-1,3,2-diazaborolu s vynikajícími fotofyzikálními vlastnostmi.<sup>[64]</sup>

Mezi vybrané příklady nejvíce relevantní k tématu disertační práce však spadají bicyklické systémy obsahující jeden z dusíkových atomů fragmentu N-B-N na spojnici obou annulovaných kruhů. Tematicky nejbližšími jsou dva příklady uvedené níže.

Kolektiv prof. Webera v roce 2001 publikoval výsledek redukce pyridinkarbaldimínem-*N,N*-chelátovaného boreniového kationtu [ $\delta(^{11}\text{B}) = -2,2$  ppm] amalgámem sodným, v jejímž důsledku dochází k migraci násobných vazeb C=C, dearomatizaci původního šestičlenného  $\text{C}_5\text{N}$   $6\pi$ -aromatického pyridinového kruhu a současně k uzavření dvou B-N ( $\text{sp}^2$ - $\text{sp}^2$ ) kovalentních vazeb za vzniku anulovaného  $6\pi$ -aromatického pětičlenného  $\text{C}_2\text{BN}_2$  kruhu.<sup>[65]</sup> Produktem této reakce je tedy *B*-bromo-derivát 1,2-dihydro[1,3,2]diazaborolo[1,5-*a*]pyridinu obsahující fragment N-B-N, který je formálně izoelektronovým B-N analogem  $10\pi$ -aromatického indolizinu (**SCHEMA 25**). Popsaný stav, kdy je tento vzniklý heterobicyklus pouze  $6\pi$ -aromatický, je poměrně zajímavý, neboť daný systém by formálně mohl být až  $10\pi$ -aromatický, jak vyplývá z podobnosti s indolizinem.



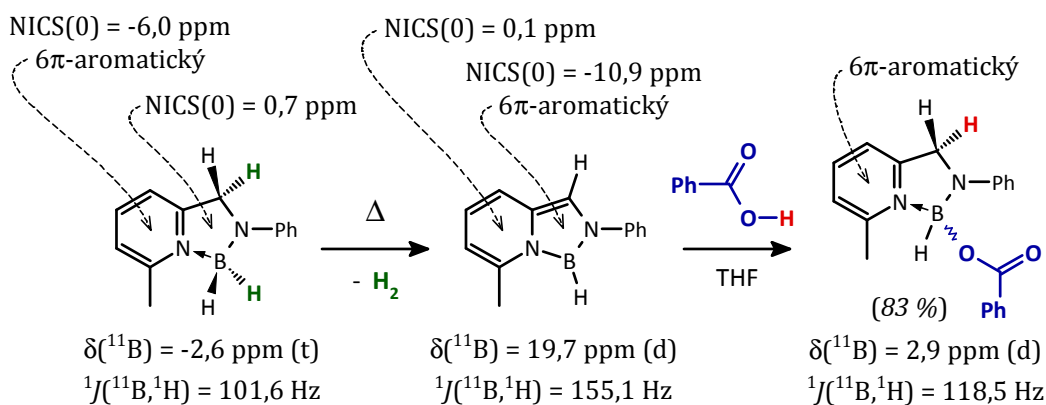
**SCHEMA 25** Vznik diskutovaného N-B-N systému doprovázeného dearomatizací šestičlenného kruhu  $\text{C}_5\text{N}$  a současně aromatizací pětičlenného kruhu  $\text{C}_2\text{BN}_2$  a následná nukleofilní substituce na atomu boru.<sup>[65]</sup>

V popisovaném případě zůstává přítomen atom bromu jako *B*-exocyklický substituent. Díky tomu lze následnou nukleofilní substitucí daný atom nahradit za jinou funkční skupinu. Vedle dalších připravených derivátů se takto získaný *B*-kyano-derivát podařilo strukturně charakterizovat. Struktura v pevné fázi potvrzuje planaritu tohoto heterobicyklu, a to opět díky částečně násobnému charakteru obou vazeb B-N projevující se vazebnou délkou  $\sim 1,42$  Å [ $\Sigma_{\text{kov.}}(\text{B}=\text{N}) = 1,38$  Å].<sup>[12]</sup> Naproti tomu vazby uhlík-uhlík v šestičlenném  $\text{C}_5\text{N}$  kruhu nemají stejnou vazebnou vzdálenost, jak by odpovídalo delokalizaci  $\pi$ -elektronové hustoty, ale naopak jejich vazebné vzdálenosti



alternují jako spíše jednoduché a dvojné vazby, což jen dokládá, že daný šestičlenný kruh  $C_5N$  již není dále aromatický.<sup>[65]</sup>

Ještě dál se v této oblasti chemie dostala letošního roku (2017) skupina prof. Milsteina.<sup>[66]</sup> Ta popsala, že po záhřevu intramolekulárně pyridinkarbaldiminem-*N,N*-chelatovaného aminodihydroboranu (**SCHÉMA 26**) opět dochází k dearomatizaci původního šestičlenného  $C_5N$  pyridinového kruhu doprovázené aromatizací pětičlenného  $C_2BN_2$  kruhu a vzniku stejného heterobicyklického systému jako je tomu v předchozím případě (tj. 1,2-dihydro[1,3,2]diazaborolo[1,5-*a*]pyridin). Přidaná hodnota této práce spočívá ve výsledku následné reakce s Brønstedovou kyselinou (kyselina benzoová), kdy dochází k ataku nukleofilní částice (**Ph-COO<sup>-</sup>**) na atom boru heterobicyklického systému za dearomatizace pětičlenného  $C_2BN_2$  kruhu, ovšem současně i za zpětné aromatizace šestičlenného  $C_5N$  pyridinového kruhu. V tomto případě byly přechody mezi aromatizací a dearomatizací v daných krocích kromě experimentálních důkazů (vazebné vzdálenosti C-C a B-N) podloženy i teoreticky – vypočítanými hodnotami NICS (viz poznámka pod čarou na str. 23) pro oba annulované kruhy (**SCHÉMA 26**).

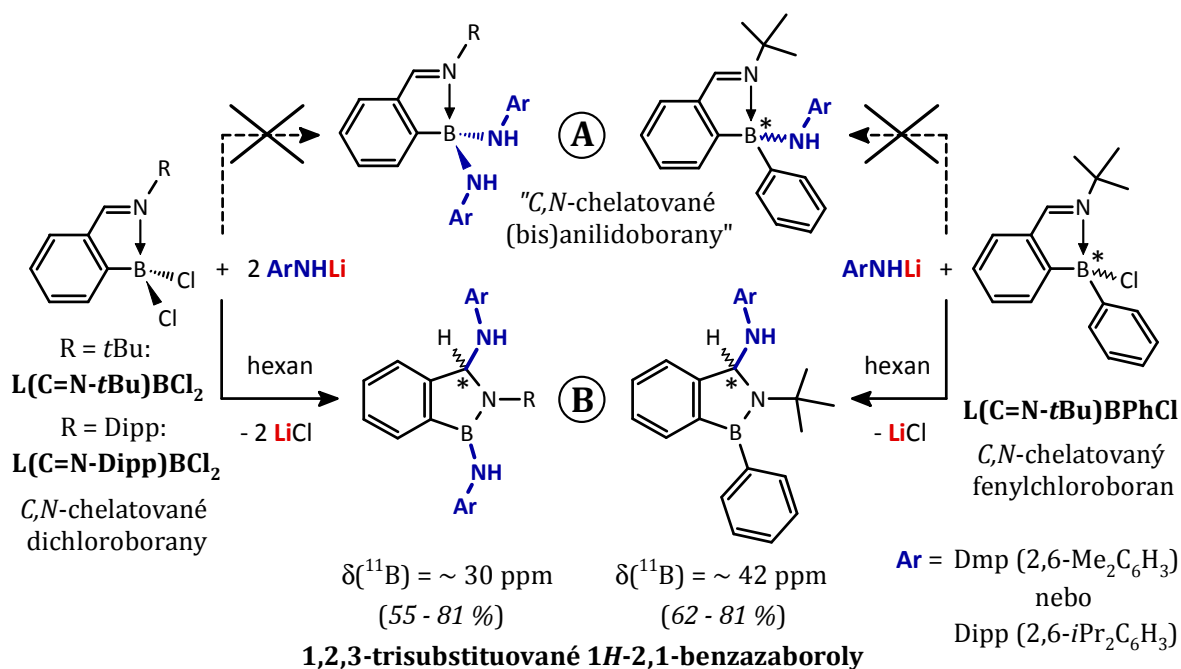


**SCHÉMA 26** Diskutovaná aromatizace a zpětná dearomatizace pětičlenného kruhu  $C_2BN_2$  a obrácený děj probíhající současně k tomu u šestičlenného kruhu  $C_5N$ .<sup>[66]</sup>

## 2. *Dovětek k teoretické části a definování záměrů disertační práce*

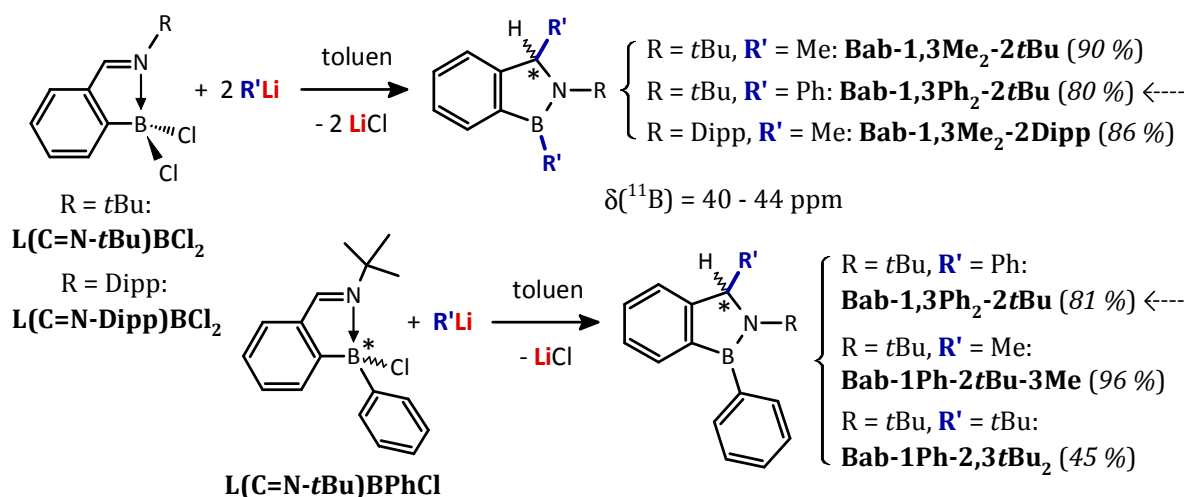
Jak z předchozích řádků vyplývá, v dnešní době jsou možnosti přípravy a reaktivita nejjednoduššího nenasyceného B-N heterocyklického systému obsahujícího pětičlenný  $C_3BN$  kruh (1*H*-1,2-azaborol), a zvláště pak jeho odvozeného  $6\pi$ -aromatického aniontu (1*H*-1,2-azaborolylyl), již poměrně dobře prostudované. To samé se však nedá říci o jeho benzannulovaných derivátech – benzazaborolech. Přestože několik zástupců neutrálních derivátů obou polohových izomerů benzazaborolu již bylo připraveno, nelze hovořit o obecné metodě vedoucí k libovolně substituovanému derivátu, a to zejména s ohledem na volbu exocyklických substituentů na obou přítomných heteroatomech. Kromě toho byla jejich reaktivita dosud popsána velmi povrchně a zejména jejich  $10\pi$ -aromatické anionty – potenciálně nejvíce zajímavé odvozené systémy – byly buďto studovány pouze okrajově (1*H*-1,2-benzazaborolylyl) nebo dokonce nejsou ani známy – jako je tomu v případě 1*H*-2,1-benzazaborolylového aniontu. Vedle toho už jen na základě příkladů heterocyklických systémů s endocyklickým fragmentem N-B-N uvedených v *Teoretické části* lze pokládat za velmi pravděpodobné, že pokračující a prohlubující studium sloučenin tohoto typu by mohlo vést k objevu dalších velice zajímavých výsledků.

Již v úvodu disertační práce bylo krátce zmíněno, že naše skupina relativně nedávno (2013) vstoupila do oblasti základního výzkumu 1*H*-2,1-benzazaborolů, když publikovala přípravu a množství strukturních a spektroskopických dat sady dosud neznámých 1,2,3-trisubstituovaných derivátů s objemnými exocyklickými anilidovými substituenty **ArNH-** (kde Ar = Dmp nebo Dipp) (**SCHEMA 27B**).<sup>[9]</sup> Příprava těchto sloučenin však nebyla původním záměrem. Původní myšlenkou byla příprava B←N intramolekulárně koordinovaných (bis)anilidoboranů, a to prostřednictvím očekávané nukleofilní substituce atomů chloru v tzv. *C,N*-chelatovaných (di)chloroboranech [**L(C=N-*t*Bu)BCl<sub>2</sub>**, **L(C=N-Dipp)BCl<sub>2</sub>** a **L(C=N-*t*Bu)BPhCl**] za anilidové skupiny **ArNH-** (**SCHEMA 27A**). Výsledkem této jednokrokové reakce však překvapivě byly právě zmiňované sloučeniny, a to v poměrně dobrém izolovaném výtěžku (55 - 81 %), s důrazem na fakt, že vznikaly jako jediné izolovatelné produkty.



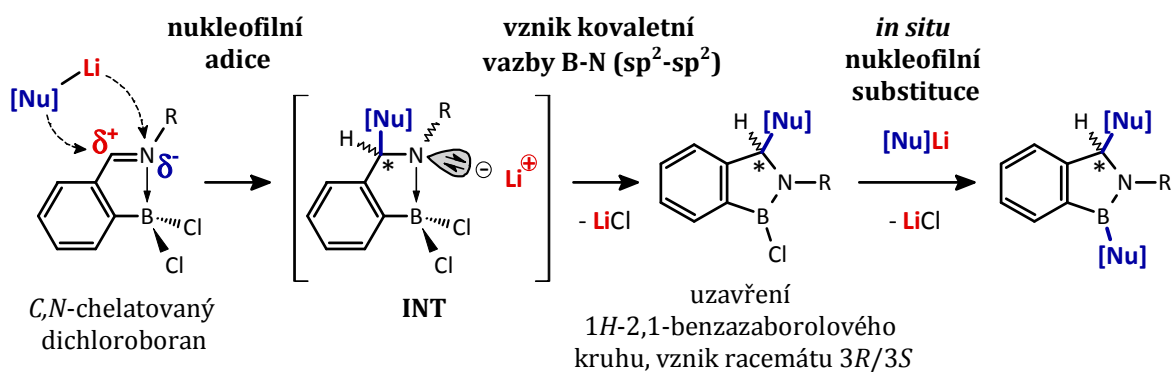
**SCHÉMA 27** Pro nás překvapivý vznik 1,2,3-trisubstituovaných derivátů 1H-2,1-benzazaborolu místo očekávané nukleofilní substituce.<sup>[9, 67]</sup>

Předběžné výsledky rovněž následně potvrdily, že analogicky jako použité objemné anilidy lithné reagují i další silná nukleofilní činidla, a to vybrané karbanionty, jejichž zdrojem jsou alkyl/aryl- lithia (organolithné sloučeniny: MeLi, *t*BuLi a PhLi). Takto byla připravena další, avšak neúplná kombinační sada derivátů, tentokrát s exocyklickými alkyl/aryl- substituenty (**SCHÉMA 28**).



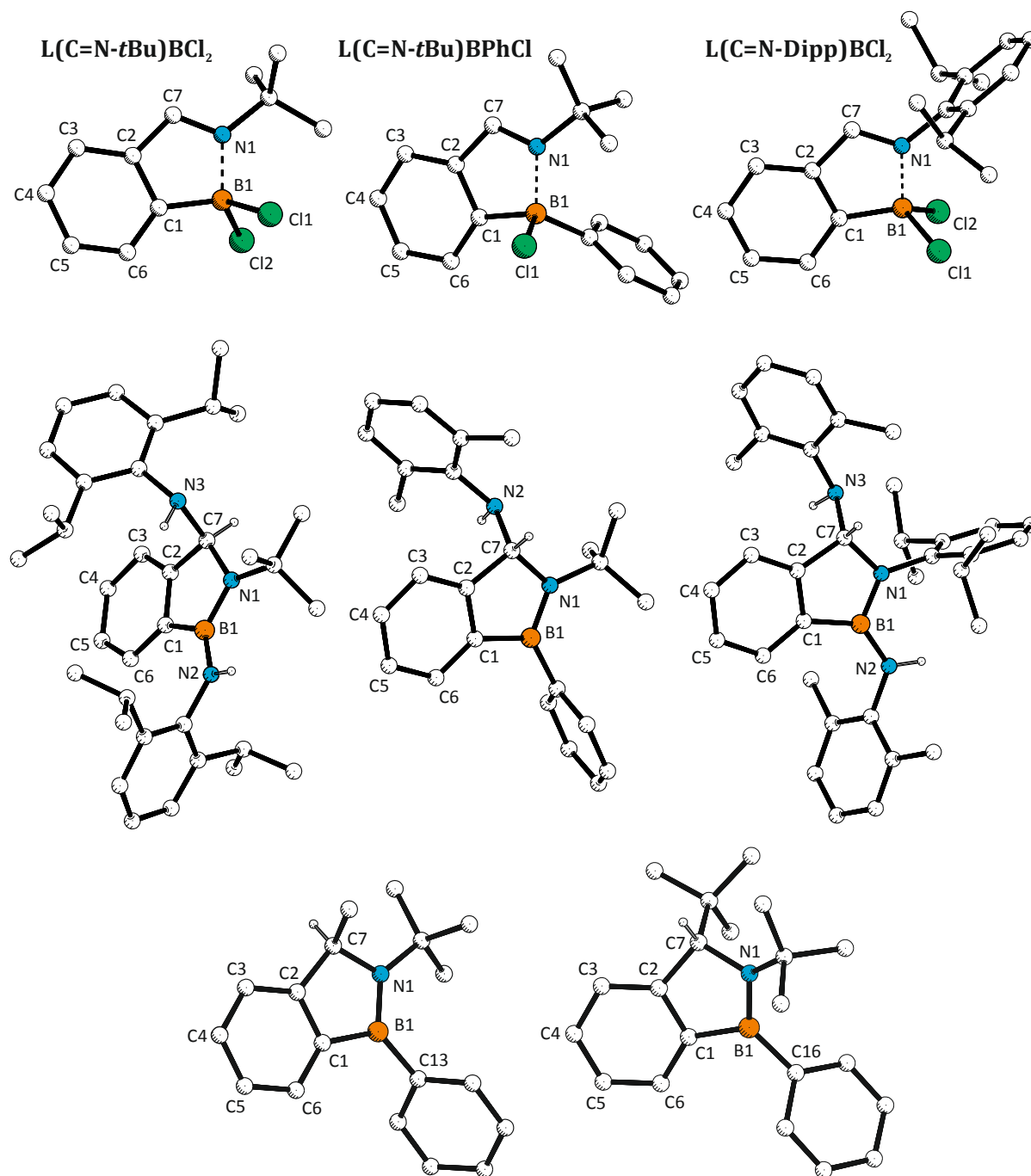
**SCHÉMA 28** Předběžné výsledky potvrzující vznik dalších derivátů 1H-2,1-benzazaborolu, tentokrát alkyl/aryl- 1,2,3-trisubstituovaných.<sup>[67]</sup>

Na základě získaných molekulových struktur (příklady viz **OBRÁZEK 12**) byl navržen probíhající mechanismus. V něm jakožto prvotní elementární krok vystupuje nukleofilní adice silného nukleofilu (objemných anilidů lithných či organolithných činidel) na aktivovanou imino vazbu C=N prostřednictvím intramolekulární B←N koordinace v *C,N*-chelatovaných boranech (**SCHÉMA 29**). Po vzniku nezachytitelného intermediátu **INT** následuje eliminace chloridu lithného a uzavření kovalentní vazby B-N ( $sp^2$ - $sp^2$ ), tzn. vzniká 1*H*-2,1-benzazaborolový kruh. V případě použití *C,N*-chelatovaného dichloroboranu a dvou ekvivalentů daného nukleofilního činidla ještě dochází k následné *in situ* nukleofilní substituci atomu chloru v nezachytitelném *B*-chloro derivátu právě vzniklého 1*H*-2,1-benzazaborolovém kruhu za eliminace druhého ekvivalentu chloridu lithného.



**SCHÉMA 29** Navržený mechanismus popisované reakce.<sup>[9, 67]</sup>  
Substituenty **[Nu]** a **R** viz **SCHÉMA 27** a **SCHÉMA 28**.

Jak se po následné rešerši ukázalo, není tento mechanismus, resp. jeho prvotní elementární krok – atak silného nukleofilu na aktivovanou imino vazbu C=N, zcela originální<sup>[56]</sup> (tato informace byla již v příslušné podkapitole *Teoretické části* zmíněna, viz str. 44). Kromě toho se díky uchopení problematiky z jiného konce (ale i shodou okolností) teprve v našem případě podařilo naplno využít skrytého potenciálu tohoto nukleofilního ataku a připravit tak řadu dosud neznámých derivátů (**OBRÁZEK 12**). Právě na základě plného pochopení tohoto mechanismu se naší skupině krátce na to podařilo jej aplikovat i na systémy obsahující jiný centrální atom, než je atom boru. Touto cestou se tak podařilo připravit např. analogické heterocyklické sloučeniny obsahující atom antimonu v oxidačním stavu +III, tj. substituované 1*H*-2,1-benzaza- $\lambda^3$ -stiboly.<sup>[68]</sup>



**OBRÁZEK 12** PLUTON zobrazení molekulových struktur *C,N*-chelatovaných (di)chloroboranů (první řádek nahoře) a vybraných derivátů 1*H*-2,1-benzazaborolu v pevné fázi určených rentgenostrukturní analýzou (připravených v rámci předchozí studie<sup>[9, 67]</sup> dle obecného **SCHÉMA 27**) a použitá krystalografická číslování atomů. Vodíkové atomy, kromě methinového (*C7*)*H* benzazaborolového kruhu a exocyklických amino (*N2*/*N3*)*H*, jsou pro přehlednost vynechány.

Nyní, na závěr tohoto dovětku k *Teoretické části*, jehož přítomnost byla nutná pro pochopení naší motivace k další práci na tématu B-N heterocyklických sloučenin, přišel čas k definování konkrétních záměrů této disertační práce. Ty byly na základě předcházející literární rešerše a poznatků uvedených v této kapitole formulovány jako následující body:

- Připravit a charakterizovat další 1,2,3-trisubstituované deriváty 1*H*-2,1-benzazaborolů výše popisovaným mechanismem s cílem získání širší kombinační řady derivátů pro případné definování obecnějších pravidel možností a limitů substituce 1*H*-2,1-benzazaborolového kruhu.
- Pokusit se využít tento objevený adiční mechanismus pro přípravu nových, dosud zcela neznámých, B-N heterocyklických sloučenin s endocyklickým fragmentem N-B-N.
- Prozkoumat reaktivitu připravených intramolekulárně *N*-koordinovaných chloroboranů s alkalickými kovy.
- Prozkoumat možnosti přípravy dosud neznámých, potenciálně 10π-aromatických, 1*H*-2,1-benzazaborolylových aniontů.
- Prozkoumat možnosti přípravy 1*H*-2,1-benzazaborolylových komplexů přechodných i nepřechodných kovů.
- Charakterizovat připravené sloučeniny pomocí multinukleární NMR spektroskopie, elementární analýzy a bodu tání.
- Studovat struktury připravených sloučenin jak v roztoku, a to zejména pomocí multinukleárních NMR parametrů, tak i v pevné fázi pomocí rentgenostrukturní analýzy, v případě, že se podaří připravit monokrystalický materiál.

## 5. Experimentální část

### 5.1. Použitá technika

Všechny operace popsané v experimentální části byly provedeny, pokud není uvedeno jinak, v přísně inertní atmosféře argonu (99,999%; Linde technoplyn a.s., Praha). Syntézy byly provedeny technikou Schlenkových nádobek, předem ve vakuu důkladně vyžíhaných, s využitím sept a kanyl, připojených k lince s rozvodem vakuum/argon. Filtrace byly prováděny pomocí předem vysušených (při 130 °C) nerez-ocelových filtračních kanyl opatřených filtračním papírem ze skelných vláken.

### 5.2. Použitá rozpouštědla pro syntézy a měření

Všechna rozpouštědla použitá pro syntézy, měření UV/Vis spektroskopie i cyklickou voltametrii byla zbavena vlhkosti a kyslíku pomocí zařízení PureSolv MD 7 od firmy Innovative Technology pro sušení rozpouštědel pod atmosférou argonu a pracující na bázi průtočných kolon s molekulovými sítí. Tetrahydrofuran (THF) byl však navíc pod argonem refluxován a následně vždy těsně před použitím oddestilován ze systému benzofenon/sodík.

Deuterovaná rozpouštědla pro NMR spektroskopii byla sušena a zbavena kyslíku následujícím způsobem: Deuterovaný benzen ( $C_6D_6$ ; 99,6% obsah atomů D, Sigma-Aldrich) byl nalit na předem vysušená (zahříváním na 400 °C ve vakuu po dobu 3 hod.) molekulová síta (3 Å) ve formě kuliček. Po 48 hod. stání byl degasován trojnásobným opakováním cyklu: zmrazení v kapalném dusíku → 5 minut vakuum → roztátí. Vše nakonec následováno vyplněním nádoby argonem. Deuterovaný tetrahydrofuran (THF- $d_8$ ; 99,5% obsah atomů D, Sigma-Aldrich) byl v atmosféře argonu refluxován po dobu několika hodin s draslíkem v přítomnosti benzofenonu a těsně před použitím oddestilován.

### 5.3. Použité výchozí sloučeniny

2-[[[(2,6-diisopropylfenyl)imino- $\kappa$ N]methyl]fenyl]dichloroboran – <b>L(C=N-Dipp)BCl<sub>2</sub></b>	připraven dle literatury <sup>[67]</sup>
<i>rac</i> -( <i>R/S</i> )-[2-[[( <i>terc</i> -butyl)imino- $\kappa$ N]methyl]fenyl]fenyl(chloro)boran – <b>L(C=N-<i>t</i>Bu)BPhCl</b>	připraven dle literatury <sup>[67]</sup>
1-fenyl-2,3-dihydro-2- <i>terc</i> -butyl-1 <i>H</i> -2,1-benzazaborol – <b>Bab-1Ph-2<i>t</i>Bu</b>	připraven dle literatury <sup>[96]</sup>
<i>rac</i> -( <i>R/S</i> )-1-fenyl-2,3-dihydro-2- <i>terc</i> -butyl-3-methyl-1 <i>H</i> -2,1-benzazaborol – <b>Bab-1Ph-2<i>t</i>Bu-3Me</b>	připraven dle literatury <sup>[67]</sup>
2-[[[(2,6-diisopropylfenyl)imino]methyl]brombenzen – <b>L(C=N-Dipp)Br</b>	připraven dle literatury <sup>[103]</sup>
2-[[[( <i>terc</i> -butyl)imino]methyl]pyrrol – <b>Pyr(C=N-<i>t</i>Bu)H</b>	připraven dle literatury <sup>[104]</sup>
2-[[[(2,6-diisopropylfenyl)imino]methyl]pyrrol – <b>Pyr(C=N-Dipp)H</b>	připraven dle literatury <sup>[104]</sup>
2,6-bis(difenylmethyl)- <i>p</i> -toluidin – <b>BdpmtNH<sub>2</sub></b>	připraven dle literatury <sup>[92]</sup>
2-brombenzaldehyd – 2-Br-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CHO	Sigma-Aldrich; 98%
2,3-dimethyl-1,3-butadien – CH <sub>2</sub> =(CH <sub>3</sub> )C-C(CH <sub>3</sub> )=CH <sub>2</sub>	Sigma-Aldrich; 98%
benzofenon – Ph-CO-Ph	Sigma-Aldrich; 99%
benzoylperoxid – Ph-C(O)O-O(O)C-Ph	ze zásob katedry
draslík	Sigma-Aldrich; 99,5%
sodík	ze zásob katedry
lithium	ze zásob katedry
hydrid sodný – NaH	Sigma-Aldrich; 60% disperze v minerálním oleji
hydrid draselný – KH	Sigma-Aldrich; 30% disperze v minerálním oleji
tetrahydridohlinitan lithný – Li[AlH <sub>4</sub> ]	Sigma-Aldrich; 2M roztok v THF
triethylborohydrid lithný (tzv. Superhydrid) – Li[BH(Et) <sub>3</sub> ]	Sigma-Aldrich; 1M roztok v THF
bis(trimethylsilyl)amid draselný – KN(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Sigma-Aldrich; 1M roztok v THF



2,2,6,6-tetramethylpiperidid lithný – LiTMP	Sigma-Aldrich; 97%
2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl – TEMPO	Sigma-Aldrich; 98%
chlorid titaničitý – TiCl <sub>4</sub>	Fluka AG; >99%
trichlorocyklopentadienyltitaničitý komplex – CpTiCl <sub>3</sub>	ze zásob katedry
bromid železnatý – FeBr <sub>2</sub>	Sigma-Aldrich; 98%
hexafluorofosforečnan $\eta^6$ -(toluen)- cyklopentadienylželeznatý – [CpFe( $\eta^6$ -(toluen))] + PF <sub>6</sub> <sup>-</sup>	ze zásob katedry
dekakarbonyldimanganu – Mn <sub>2</sub> (CO) <sub>10</sub>	Sigma-Aldrich; 98%
bromid pentakarbonylmanganný – Mn(CO) <sub>5</sub> Br	Sigma-Aldrich; 98%
hexafenylstannan – Ph <sub>3</sub> Sn-SnPh <sub>3</sub>	Sigma-Aldrich; 97%
difenylsulfid – Ph-S-S-Ph	Sigma-Aldrich; 99%
difenylselenid – Ph-Se-Se-Ph	Sigma-Aldrich; 98%
methyllithium – MeLi	Sigma-Aldrich; 1,6M roztok v Et <sub>2</sub> O
<i>n</i> -butyllithium – <i>n</i> BuLi	Sigma-Aldrich; 1,6M roztok v hexanu
<i>tert</i> -butyllithium – <i>t</i> BuLi	Sigma-Aldrich; 1,7M roztoku v pentanu
fenyllithium – PhLi	Sigma-Aldrich; 1,8M roztok v <i>n</i> Bu <sub>2</sub> O
chlorid boritý – BCl <sub>3</sub>	Sigma-Aldrich; 1M roztok v hexanu
fenyldichloroboran – PhBCl <sub>2</sub>	Sigma-Aldrich; 97%
chlorovodík – HCl	Sigma-Aldrich; 1M roztok v Et <sub>2</sub> O
dicyklohexylchloroboran – Cy <sub>2</sub> BCl	Sigma-Aldrich; 1M roztok v hexanu
jodmethan – MeI	Sigma-Aldrich; 99,5%, obsahující Cu jako stabilizátor
trimethylsilylchlorid – Me <sub>3</sub> SiCl	Sigma-Aldrich; 99%

trifenylstannylchlorid – Ph<sub>3</sub>SnCl

ze zásob katedry

Celite – křemelina

Sigma-Aldrich

## 5.4. Použité experimentální techniky

### 5.4.1. NMR spektroskopie

Roztoková <sup>1</sup>H, <sup>7</sup>Li, <sup>11</sup>B, <sup>13</sup>C a <sup>15</sup>N, <sup>29</sup>Si, <sup>119</sup>Sn NMR spektra byla měřena na přístrojích Bruker Avance 500 MHz nebo Bruker Avance III 400 MHz, vybavených buďto širokopásmovou laditelnou sondou s chlazenými RF cívkami (CryoProbe Prodigy) nebo standardní širokopásmovou laditelnou sondou, a to ve standardních 5 mm uzavíratelných kyvetách plněných pod atmosférou argonu. Z důvodu značné citlivosti alkalických solí 1*H*-2,1-benzazaborolylu, produktů heterolytického štěpení C(sp<sup>3</sup>)-C(sp<sup>3</sup>) vazby v bis(1*H*-2,1-benzazaborolech) a rovněž i produktů reakcí neutrálních 1*H*-2,1-benzazaborolů s draslíkem byly jejich vzorky plněny v argonové atmosféře do, ve vakuu vyžíhaných, NMR kyvet opatřených buďto teflonovým vzduchotěsným šroubovacím uzávěrem (tzv. Youngův uzávěr), nebo byly použity standardní NMR kyvety, jež byly za nízkého tlaku zataveny.

U většiny sloučenin byla měřena NMR spektra všech měřitelných jader (přesněji jednoho izotopu pro každý z přítomných prvků) přítomných v molekule a rovněž se u většiny sloučenin podařilo totálně přiřadit signály přítomné v těchto NMR spektrech, a to dle potřeby za využití různých 1D a 2D homo- i heteronukleárních technik, zahrnujících <sup>1</sup>H, <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H COSY, <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H TOCSY, <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H NOESY, <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}, <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} APT, <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C HMQC nebo <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C HSQC, <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C HSQC-TOCSY a <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C HMBC. <sup>15</sup>N NMR chemické posuny byly získány technikou <sup>1</sup>H-<sup>15</sup>N HMBC s nastavením long-range interakční konstanty „cnst13“ = 4 až 6 Hz.

Chemické posuny v <sup>1</sup>H a <sup>13</sup>C NMR spektrech byly kalibrovány na reziduální signál rozpouštědel [C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>: δ(<sup>1</sup>H) = 7,16 ppm a δ(<sup>13</sup>C) = 128,39 ppm; THF-*d*<sub>8</sub>: δ(<sup>1</sup>H) = 3,58 ppm a δ(<sup>13</sup>C) = 67,57 ppm]. <sup>7</sup>Li NMR spektra byla kalibrována na 1M roztok LiCl v D<sub>2</sub>O (externí standard) [δ(<sup>7</sup>Li) = 0,0 ppm], <sup>11</sup>B NMR spektra byla kalibrována na sekundární standard: B(OMe)<sub>3</sub> (externí standard) [δ(<sup>11</sup>B) = 18,1 ppm], <sup>15</sup>N NMR spektra byla

kalibrována na  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  (externí standard) [ $\delta(^{15}\text{N}) = 0,0$  ppm],  $^{29}\text{Si}$  NMR spektra byla kalibrována na  $\text{Me}_4\text{Si}$  (externí standard) [ $\delta(^{29}\text{Si}) = 0,0$  ppm] a  $^{119}\text{Sn}$  NMR spektra byla kalibrována na  $\text{Me}_4\text{Sn}$  v  $\text{CDCl}_3$  (externí standard) [ $\delta(^{119}\text{Sn}) = 0,0$  ppm].

Tvary signálů v NMR spektrech (multiplicita) jsou v této práci označovány následujícími zkratkami: s = singlet, d = dublet, t = triplet, q = kvartet, dd = dublet dubletů, ddd = dublet dubletu dubletů, dt = dublet tripletů, dq = dublet kvartetů, td = triplet dubletů, tt = triplet tripletů, qd = kvartet dubletů, hep = heptet, m = multiplet. Singletový tvar signálů je v případě potřeby dále upřesněn: br = široký, vbr = velmi široký (typicky vlivem kvadrupólové relaxace měřeného nebo sousedícího jádra).  $\Delta\nu_{1/2}$  = šířka v polovině maximální intenzity signálu, tzv. pološířka signálu.

Dynamické simulace VT-NMR spekter byly provedeny pomocí modulu DNMR3, jenž je součástí softwaru SpinWorks 4.2 (autor Dr. Kirk Marat, University of Manitoba, Canada).

Přiřazené signály jsou k nalezení v *Diskuzi výsledků* v **TABULKÁCH 2 – 5, 7 a 8**, jež shrnují NMR data centrálních kruhů připravených sloučenin. Kompletně přiřazená NMR data jsou graficky zpracována v kapitole *Příprava sloučenin* na str. 176, kde jsou uvedeny v následujícím formátu:

$$\begin{array}{c} \delta(^1\text{H}) \text{ (multiplicita)} \\ (\delta(^{13}\text{C})) \\ \delta(^{15}\text{N}) \\ \delta(^{11}\text{B}) \end{array}$$

Pokud jsou  $^{11}\text{B}$ ,  $^{13}\text{C}$  a  $^{15}\text{N}$  NMR chemické posuny uvedeny bez multiplicity, mají tyto signály multiplicitu rovnu jedné (tj. singlet).

#### 5.4.2. Rentgenostrukturní analýza

Vhodné monokrystaly byly přichyceny na skleněném vlákne pomocí inertního oleje a měřeny na čtyřkruhovém difraktometru Nonius KappaCCD s CCD plošným detektorem monochromatizovaným  $\text{MoK}/\alpha$  zářením ( $\lambda = 0,71073$  Å) za teploty 150(1) K. Korekce na absorpci záření byly provedeny za použití Gaussovské integrace z tvaru krystalu.<sup>[105]</sup> Struktury byly vyřešeny přímou metodou (SIR92)<sup>[106]</sup> a upřesněny pomocí softwaru SHELXL97<sup>[107]</sup> (metodou nejmenších čtverců  $F^2$ ) za použití všech

reflexí. Vodíkové atomy byly většinou lokalizovány na diferenční Fourierově mapě, avšak pro přesné vyřešení krystalové struktury byly všechny vodíkové atomy přepočítány do ideálních pozic (riding model) podle přiřazených teplotních faktorů. Těžké atomy byly upřesněny anizotropicky.

V **TABULCE 9** na str. 200 lze pro publikované sloučeniny nalézt odpovídající pořadová čísla, pod kterými jsou uloženy do krystalografické databáze (CCDC). Detaily měření dosud nepublikovaných struktur jsou uvedeny v **TABULCE 10** na str. 200.

### 5.4.3. UV/Vis spektroskopie

Elektronová absorpční spektra byla měřena na přístroji BLACK-Comet C-SR vybaveným konkávní holografickou mřížkou s CCD detektorem umožňujícím měření v rozsahu vlnových délek 200 - 1080 nm. Použitá rozpouštědla byla sušena a zbavena kyslíku dle kapitoly *Použitá rozpouštědla pro syntézy a měření* na str. 168. Způsob měření závisel na stabilitě měřeného vzorku: V případech, kdy stabilita vzorku umožňovala krátkodobou manipulaci na vzduchu (*C,N*-chelátované chloroborany, neutrální 1*H*-2,1-benzazaboroly a 1*H*-pyrrolo[1,2-*c*][1,3,2]diazaborolidiny), probíhalo měření na vzduchu v křemenných kyvetách (optická dráha 1 cm). U vzorků značně citlivých na stopy vlhkosti a kyslíku byla měření uskutečněna ponořením, optickým kabelem připojené, ponorné sondy (s optickou drahou 1 mm) přímo do Schlenkovy nádoby (připojené k rozvodu argonu) s roztokem vzorku. Vhodná koncentrace byla dosažena postupným přilitím (čerstvě destilovaného) rozpouštědla, z tohoto důvodu nebylo v těchto případech možné určit extinkční koeficienty absorpčních pásů. Zápis absorpčních maxim  $\lambda_{\max}$  UV/Vis spekter je tedy v těchto případech uveden alespoň s využitím symbolu „>“ (větší než), vyjadřující poměr mezi intenzitami jednotlivých pásů. Pás tvaru shoulderu je označen zkratkou „sh“.

### 5.4.4. EPR spektroskopie

EPR spektra byla měřena na přístroji Miniscope MS 300 v mikrovlnné oblasti X-pásma (9,427 GHz). Aparatura byla kalibrována na 2,2-difenyl-1-pikrylhydrazyl

(DPPH) ( $g = 2,0036 \pm 2$ ). EPR měření byla prováděna na zředěných degasovaných THF roztocích sloučenin ve 3mm křemenných vzduchotěsně uzavíratelných kyvetách, ozářených při 253,7 nm (viz níže kapitola *UV ozařovací experimenty*) mimo EPR spektrometr po dobu jedné hodiny, a poté co nejrychleji umístěných do rezonátoru přístroje. Simulace EPR spekter byla provedena pomocí softwaru SimFonia ve verzi 1.2, Bruker.

#### 5.4.5. UV ozařovací experimenty

Pro ozařování bis(1*H*-2,1-benzazaborolů) byl použit UV reaktor Rayonet RMR-600 vybavený sadou osmi 4W (celkem 32 W) 253,7 nm UV výbojek (nizkotlaké rtuťové výbojky) s délkou doutnavého výboje 7,5 cm. Výbojky jsou v tomto reaktoru symetricky umístěny u stěn válcové komory o rozměrech 23 cm (v) x 18 cm (d). Teplota uvnitř reaktoru byla prouděním vzduchu udržována na 28 °C. Sloučeniny byly ozařovány v křemenných Schlenkových nádobkách průměru 1 cm pod atmosférou argonu rozpuštěné v THF zbaveném vlhkosti a kyslíku (viz kapitola *Použitá rozpouštědla pro syntézy a měření* na str. 168). Všechny reakce byly prováděny z navážky 100 mg daného bis(1*H*-2,1-benzazaborolu) a jeho rozpuštěním v 5 ml THF.

#### 5.4.6. Reakce za zvýšené teploty

Sloučeniny byly zahřívány v roztocích sušeného a degasovaného toluenu ve vysokých Schlenkových nádobkách, jejichž stěny sloužily jako vzdušný chladič, pod přetlakem argonu. Všechny reakce byly prováděny z navážky 100 mg daného bis(1*H*-2,1-benzazaborolu) a jeho rozpuštěním v 10 ml toluenu.

#### 5.4.7. Cyklická voltametrie (CV)

Elektrochemická měření byla provedena pod inertní atmosférou argonu v THF (viz kapitola *Použitá rozpouštědla pro syntézy a měření* na str. 168) obsahujícím  $n\text{Bu}_4\text{N}^+\text{PF}_6^-$  v koncentraci 0,1M jako pomocný elektrolyt a se třemi elektrodami v uzavřené elektrochemické cele metodou cyklické voltametrie. Jako pracovní elektroda sloužila elektroda ze skelného uhlíku (GC, glassy carbon) nebo platiny o průměru disku

2 mm. Jako referenční elektroda byla použita nasycená kalomelová elektroda (SKE) oddělená solným můstkem obsahujícím rovněž 0,1M  $n\text{Bu}_4\text{N}^+\text{PF}_6^-$  v THF. Pomocnou elektrodu tvořil platinový plíšek. Všechny potenciály jsou uvedeny vs. SKE (tzn. +241 mV vs. standardní vodíková elektroda). Voltametrická měření bis(1*H*-2,1-benzazaborolů) vyžadovala nezvykle vysokou koncentraci vzorku (100 mg a více/10 ml THF), neboť standardní koncentrace dávaly pouze nepatrné proudové odezvy. Koncentrace *C,N*-chelatovaných chloroboranů postačovala standardní (5 mg/10 ml THF). Voltametrická měření byla uskutečněna s využitím potenciostatu PGSTAT 128N (AUTOLAB, Metrohm Autolab B.V., Utrecht, Nizozemsko) obsluhovaném pomocí softwaru NOVA 1.10.

#### 5.4.8. Elementární analýza

Elementární analýza byla provedena na přístroji LECO-CHNS-932.

#### 5.4.9. Bod tání

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

#### 5.4.10. Kvantově chemické výpočty

DFT výpočty byly provedeny pomocí softwaru Gaussian 09 (Revision D.01) použitím v textu uvedených funkcionálů a bází.

## 6. Použitá literatura

- [1] E. Wiberg, *Naturwissenschaften* **1948**, *35*, 182-188.
- [2] a) A. Stock, E. Pohland, *Chem. Ber.*, **1926**, *59*, 2210-2215; b) A. Stock, E. Pohland, *Chem. Ber.*, **1926**, *59*, 2215-2223.
- [3] M. J. S. Dewar, V. P. Kubba, R. Pettit, *J. Chem. Soc.*, **1958**, 3073-3076.
- [4] D. Ulmschneider, J. Goubeau, *Chem. Ber.*, **1957**, *90*, 2733-2738.
- [5] a) K. E. Krahulic, G. D. Enright, M. Parvez, R. Roesler, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 4142-4143; b) H. V. Ly, T. D. Forster, A. M. Corrente, D. J. Eisler, J. Konu, M. Parvez, R. Roesler, *Organometallics*, **2007**, *26*, 1750-1756; c) H. V. Ly, T. D. Forster, D. Maley, M. Parvez, R. Roesler, *Chem. Commun.*, **2005**, 4468-4470; d) H. V. Ly, J. Moilanen, H. M. Tuononen, M. Parvez, R. Roesler, *Chem. Commun.*, **2011**, *47*, 8391-8393; e) H. V. Ly, H. M. Tuononen, M. Parvez, R. Roesler, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, *47*, 361-364; f) G. Schmid, J. Schulze, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1977**, *16*, 249-249.
- [6] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Pergamon press Plc., ISBN: 0-08-022057-6, **1984**.
- [7] a) M. Hölttä-Vuori, R.-L. Uronen, J. Repakova, E. Salonen, I. Vattulainen, P. Panula, Z. Li, R. Bittman, E. Ikonen, *Traffic*, **2008**, *9*, 1839-1849; b) R. P. Haugland, *Handbook of Fluorescent Probes and Research Products* Molecular Probes, Inc., ISBN: 978-0971063600, **2002**.
- [8] a) P. G. Campbell, A. J. V. Marwitz, S.-Y. Liu, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, *51*, 6074-6092; b) P. G. Campbell, L. N. Zakharov, D. J. Grant, D. A. Dixon, S.-Y. Liu, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 3289-3291; c) W. Luo, P. G. Campbell, L. N. Zakharov, S.-Y. Liu, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 19326-19329.
- [9] M. Hejda, A. Lyčka, R. Jambor, A. Růžička, L. Dostál, *Dalton Trans.*, **2013**, *42*, 6417-6428.
- [10] H. Nöth, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1988**, *27*, 1603-1623.
- [11] P. Pyykkö, M. Atsumi, *Chem. Eur. J.*, **2009**, *15*, 186-197.
- [12] P. Pyykkö, M. Atsumi, *Chem. Eur. J.*, **2009**, *15*, 12770-12779.
- [13] D. Imbery, A. Jaeschke, H. Friebolin, *Org. Magn. Resonance*, **1970**, *2*, 271-281.
- [14] D. J. G. Speight, *Lange's Handbook of Chemistry*, McGraw-Hill Education, ISBN: 9780071432207, **2005**.
- [15] a) R. Islas, E. Chamorro, J. Robles, T. Heine, J. C. Santos, G. Merino, *Struct. Chem.*, **2007**, *18*, 833-839; b) D. E. Bean, P. W. Fowler, *J. Phys. Chem. A*, **2011**, *115*, 13649-13656; c) P. W. Fowler, D. E. Bean, M. Seed, *J. Phys. Chem. A*, **2010**, *114*, 10742-10749;

- d) A. Soncini, C. Domene, J. J. Engelberts, P. W. Fowler, A. Rassat, J. H. van Lenthe, R. W. A. Havenith, L. W. Jenneskens, *Chem. Eur. J.*, **2005**, *11*, 1257-1266.
- [16] G. Schmid, v knize *Comprehensive Heterocyclic Chemistry II: 3.17 - Two Adjacent Heteroatoms with at least One Boron*, ISBN: 978-0-08-096518-5, (A. R. Katritzky, C. W. Rees, E. F. V. Scriven), Pergamon, Oxford, **1996**, 739-766.
- [17] M. Sugie, H. Takeo, C. Matsumura, *Chem. Phys. Lett.*, **1979**, *64*, 573-575.
- [18] J. Schulze, R. Boese, G. Schmid, *Chem. Ber.*, **1981**, *114*, 1297-1305.
- [19] J. Schulze, G. Schmid, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1980**, *19*, 54-55.
- [20] a) S.-Y. Liu, I. D. Hills, G. C. Fu, *Organometallics*, **2002**, *21*, 4323-4325; b) S.-Y. Liu, M. M. C. Lo, G. C. Fu, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, *41*, 174-176.
- [21] A. Meller, F. J. Hirninger, M. Noltemeyer, W. Maringgele, *Chem. Ber.*, **1981**, *114*, 2519-2535.
- [22] A. J. Ashe III, Fang, *Org. Lett.*, **2000**, *2*, 2089-2091.
- [23] X. Fang, J. Assoud, *Organometallics*, **2008**, *27*, 2408-2410.
- [24] A. J. Ashe III, v knize *Comprehensive Heterocyclic Chemistry III: 4.17 - Five-membered Rings with Two Adjacent Heteroatoms with at least One Boron*, ISBN: 978-0-08-044992-0, (A. R. Katritzky, C. A. Ramsden, E. F. V. Scriven, R. J. K. Taylor), Elsevier, Oxford, **2008**, 1189-1224.
- [25] Z. Chen, C. S. Wannere, C. Corminboeuf, R. Puchta, P. v. R. Schleyer, *Chem. Rev.*, **2005**, *105*, 3842-3888.
- [26] B. Su, Y. Li, R. Ganguly, J. Lim, R. Kinjo, *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, *137*, 11274-11277.
- [27] G. Schmid, D. Zaika, J. Lehr, N. Augart, R. Boese, *Chem. Ber.*, **1988**, *121*, 1873-1880.
- [28] J. G. M. Van Der Linder, C. A. M. Schrauwen, J. E. J. Schmitz, G. Schmid, U. Höhner, D. Kampmann, *Inorg. Chim. Acta*, **1984**, *81*, 137-142.
- [29] L. Xie, J. Zhang, C. Cui, *Chem. Eur. J.*, **2014**, *20*, 9500-9503.
- [30] G. Schmid, D. Kampmann, U. Höhner, D. Bläser, R. Boese, *Chem. Ber.*, **1984**, *117*, 1052-1060.
- [31] L. Orian, *Rev. Roum. Chim.*, **2007**, *52*, 551-558.
- [32] G. Schmid, S. Haske, D. Zaika, R. Boese, D. Bläser, *Chem. Ber.*, **1994**, *127*, 73-80.
- [33] G. Schmid, W. Meyer-Zaika, R. Boese, N. Augart, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1988**, *27*, 952-953.
- [34] G. Schmid, J. Reschke, R. Boese, *Chem. Ber.*, **1994**, *127*, 1891-1894.



- [35] G. Schmid, O. Boltsch, R. Boese, *Organometallics*, **1987**, *6*, 435-439.
- [36] a) K. Nugent, J. Beattie, T. Hambley, M. Snow, *Aust. J. Chem.*, **1984**, *37*, 1601-1606; b) C.-H. Wong, T.-Y. Lee, K.-J. Chao, S. Lee, *Acta Cryst. B*, **1972**, *28*, 1662-1665.
- [37] G. Schmid, D. Zaika, R. Boese, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1985**, *24*, 602-604.
- [38] a) T. J. Katz, R. J. Roth, N. Acton, E. J. Carnahan, *J. Org. Chem.*, **1999**, *64*, 7663-7664; b) T. J. Katz, E. J. Wang, N. Acton, *J. Am. Chem. Soc.*, **1971**, *93*, 3782-3783.
- [39] A. J. Ashe, X. Fang, X. Fang, J. W. Kampf, *Organometallics*, **2001**, *20*, 5413-5418.
- [40] a) P. Chen, C. Cui, *Chem. Eur. J.*, **2016**, *22*, 2902-2905; b) L. Xie, J. Zhang, H. Hu, C. Cui, *Organometallics*, **2013**, *32*, 6875-6878.
- [41] a) M. J. D. Bosdet, W. E. Piers, *Can. J. Chem.*, **2009**, *87*, 8-29; b) A. J. Ashe III, *Organometallics*, **2009**, *28*, 4236-4248; c) G. Schmid, U. Höhner, D. Kampmann, *Z. Naturforsch.*, **1983**, *38b*, 1094-1097; d) S. Amirkhalili, R. Boese, U. Höhner, D. Kampmann, G. Schmid, P. Rademacher, *Chem. Ber.*, **1982**, *115*, 732-737; e) G. Schmid, U. Höhner, D. Kampmann, D. Zaika, R. Boese, *J. Organomet. Chem.*, **1983**, *256*, 225-234; f) G. Schmid, G. Barbenheim, *Chem. Ber.*, **1987**, *120*, 401-404; g) G. Schmid, F. Schmidt, *Chem. Ber.*, **1986**, *119*, 1766-1771; h) G. Schmid, B. Kilanowski, R. Boese, D. Bläser, *Chem. Ber.*, **1993**, *126*, 899-906; i) J. Schulze, R. Boese, G. Schmid, *Chem. Ber.*, **1980**, *113*, 2348-2357; j) G. Schmid, M. Schuetz, *Organometallics*, **1992**, *11*, 1789-1792; k) G. Schmid, M. Schütz, *J. Organomet. Chem.*, **1995**, *492*, 185-189; l) G. Schmid, S. Amirkhalili, U. Höhner, D. Kampmann, R. Boese, *Chem. Ber.*, **1982**, *115*, 3830-3841; m) G. Schmid, A. K. Boutrid, E.-M. Kreuzer, *Z. Naturforsch.*, **1990**, *45b*, 1235-1242; n) G. Schmid, D. Kampmann, W. Meyer, R. Boese, P. Paetzold, K. Delpy, *Chem. Ber.*, **1985**, *118*, 2418-2428; o) G. Schmid, F. Schmidt, R. Boese, *Chem. Ber.*, **1985**, *118*, 1949-1958; p) G. Schmid, U. Höhner, D. Kampmann, D. Zaika, R. Boese, *Chem. Ber.*, **1983**, *116*, 951-959; q) G. Schmid, U. Höhner, D. Kampmann, F. Schmidt, D. Bläser, R. Boese, *Chem. Ber.*, **1984**, *117*, 672-681; r) G. Schmid, W. Meyer-Zaika, *Z. Naturforsch.*, **1992**, *47b*, 635-639.
- [42] S. Amirkhalili, U. Höhner, G. Schmid, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1982**, *21*, 68-68.
- [43] Z. Liu, J. Xu, W. Ruan, C. Fu, H.-J. Zhang, T.-B. Wen, *Dalton Trans.*, **2013**, *42*, 11976-11980.
- [44] X. Fang, X. Li, Z. Hou, J. Assoud, R. Zhao, *Organometallics*, **2009**, *28*, 517-522.
- [45] X. Fang, Y. Deng, Q. Xie, F. Moingeon, *Organometallics*, **2008**, *27*, 2892-2895.
- [46] Y. Chen, X. Fang, W. Dan, *Organometallics*, **2016**, *35*, 15-19.
- [47] a) A. J. A. III, H. Yang, F. J. Timmers, *U.S. Patent 6,228,959*, **2001**; b) S. Nagy, R. Krishnamatti, B. Etherton, *U.S. Patent 6,228,959*, **2001**; c) Q. Wang, P. Zoricak, X. Gao, *Can. Patent Appl. 2,225,014*, **1999**.
- [48] a) G. C. Fu, *J. Org. Chem.*, **2004**, *69*, 3245-3249; b) S.-Y. Liu, I. D. Hills, G. C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 15352-15353; c) S.-Y. Liu, M. M. C. Lo, G. C. Fu, *Tetrahedron*, **2006**, *62*, 11343-11349.

- [49] a) M. C. Amendola, K. E. Stockman, D. A. Hoic, W. M. Davis, G. C. Fu, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1997**, *36*, 267-269; b) J. Tweddell, D. A. Hoic, G. C. Fu, *J. Org. Chem.*, **1997**, *62*, 8286-8287.
- [50] P. Paetzold, A. Richter, T. Thijssen, S. Würtenberg, *Chem. Ber.*, **1979**, *112*, 3811-3827.
- [51] M. Yamashita, Y. Aramaki, K. Nozaki, *New J. Chem.*, **2010**, *34*, 1774-1782.
- [52] a) R. T. Hawkins, H. R. Snyder, *J. Am. Chem. Soc.*, **1960**, *82*, 3863-3866; b) R. T. Hawkins, A. U. Blackham, *J. Org. Chem.*, **1967**, *32*, 597-600; c) H. E. Dunn, J. C. Catlin, H. R. Snyder, *J. Org. Chem.*, **1968**, *33*, 4483-4486.
- [53] R. Köster, K. Iwasaki, S. Hattori, Y. Morita, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **1968**, *720*, 23-31.
- [54] A. M. Genaev, S. M. Nagy, G. E. Salnikov, V. G. Shubin, *Chem. Commun.*, **2000**, 1587-1588.
- [55] M. Lauer, G. Wulff, *J. Organomet. Chem.*, **1983**, *256*, 1-9.
- [56] a) P. Młynarz, A. Rydzewska, Z. Pokładek, *J. Organomet. Chem.*, **2011**, *696*, 457-460; b) A. Rydzewska, K. Ślepokura, T. Lis, P. Kafarski, P. Młynarz, *Tetrahedron Lett.*, **2009**, *50*, 132-134; c) R. Zhang, Y.-D. Zhang, L.-X. Wang, C.-H. Ge, Z.-Y. Ma, J.-P. Miao, X.-D. Zhang, *Inorg. Chem. Commun.*, **2016**, *74*, 52-57.
- [57] B. Neue, A. Wakamiya, R. Fröhlich, B. Wibbeling, S. Yamaguchi, E.-U. Würthwein, *J. Org. Chem.*, **2013**, *78*, 11747-11755.
- [58] V. Lee, *US Patent 8,106,031*, **2012**.
- [59] D. S. Braccolino, *EU Patent 0,538,231*, **1992**.
- [60] a) L. Weber, *Coord. Chem. Rev.*, **2008**, *252*, 1-31; b) L. Weber, *Coord. Chem. Rev.*, **2001**, *215*, 39-77.
- [61] J. S. Merriam, K. Niedenzu, *J. Organomet. Chem.*, **1973**, *51*, C1-C2.
- [62] Y. Segawa, M. Yamashita, K. Nozaki, *Science*, **2006**, *314*, 113-115.
- [63] a) T. Terabayashi, T. Kajiwara, M. Yamashita, K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 14162-14163; b) N. Dettenrieder, C. Schadle, C. Maichle-Mössmer, R. Anwender, *Dalton Trans.*, **2014**, *43*, 15760-15770; c) N. Dettenrieder, C. Schadle, C. Maichle-Mössmer, P. Sirsch, R. Anwender, *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, *136*, 886-889.
- [64] L. Weber, V. Werner, I. Domke, H.-G. Stämmler, B. Neumann, *Dalton Trans.*, **2006**, 3777-3784.
- [65] L. Weber, M. Schnieder, R. Boese, D. Blaser, *Dalton Trans.*, **2001**, 378-382.
- [66] U. Gellrich, Y. Diskin-Posner, L. J. W. Shimon, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, *138*, 13307-13313.

- [67] M. Hejda, *Diplomová práce: Reaktivita intramolekulárně koordinovaných chloroboranů s vybranými nukleofily - vznik substituovaných 1H-2,1-benzazaborolů*, Univerzita Pardubice, **2013**.
- [68] I. Vránová, R. Jambor, A. Růžička, R. Jirásko, L. Dostál, *Organometallics*, **2015**, *34*, 534-541.
- [69] a) T. Shinji, I. Fumiko, N. Naoya, H. Tomohiro, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2004**, *77*, 2081-2088; b) T. Shinji, I. Fumiko, Y. Toshiyuki, A. Haruo, I. Tetsuo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2006**, *79*, 796-798.
- [70] a) W. H. Okamura, T. J. Katz, *Tetrahedron*, **1967**, *23*, 2941-2957; b) U. Burger, F. Dreier, *Helv. Chim. Acta*, **1979**, *62*, 540-545; c) D. A. Kissounko, N. y. S. Kissounko, D. P. Krut'ko, G. P. Brusova, D. A. Lemenovskii, N. M. Boag, *J. Organomet. Chem.*, **1998**, *556*, 145-149.
- [71] O. T. Summerscales, F. G. N. Cloke, *Coord. Chem. Rev.*, **2006**, *250*, 1122-1140.
- [72] a) H. Hao, S. Bhandari, Y. Ding, Herbert W. Roesky, J. Magull, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, C. Cui, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2002**, *2002*, 1060-1065; b) L.-C. Liang, C.-W. Yang, M. Y. Chiang, C.-H. Hung, P.-Y. Lee, *J. Organomet. Chem.*, **2003**, *679*, 135-142.
- [73] J. J. Klappa, S. A. Geers, S. J. Schmidtke, L. A. MacManus-Spencer, K. McNeill, *Dalton Trans.*, **2004**, 883-891.
- [74] B. Wrackmeyer, B. Schwarze, *J. Organomet. Chem.*, **1997**, *534*, 181-186.
- [75] M. Kruszyk, M. Jessing, J. L. Kristensen, M. Jørgensen, *J. Org. Chem.*, **2016**, *81*, 5128-5134.
- [76] M. d'Ischia, A. Napolitano, A. Pezzella, v knize *Comprehensive Heterocyclic Chemistry III: 3.01 - Pyrroles and their Benzo Derivatives*, ISBN: 978-0-08-044992-0, (A. R. Katritzky, C. A. Ramsden, E. F. V. Scriven, R. J. K. Taylor), Elsevier, Oxford, **2008**, 1-43.
- [77] A. Thompson, S. Gao, G. Modzelewska, D. S. Hughes, B. Patrick, D. Dolphin, *Org. Lett.*, **2000**, *2*, 3587-3590.
- [78] a) W. Kaim, B. Schwederski, *Coord. Chem. Rev.*, **2010**, *254*, 1580-1588; b) O. R. Luca, R. H. Crabtree, *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, *42*, 1440-1459; c) V. Lyaskovskyy, B. de Bruin, *ACS Catal.*, **2012**, *2*, 270-279.
- [79] T. W. Myers, N. Kazem, S. Stoll, R. D. Britt, M. Shanmugam, L. A. Berben, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 8662-8672.
- [80] a) T. W. Myers, L. A. Berben, *Chem. Commun.*, **2013**, *49*, 4175-4177; b) T. W. Myers, G. M. Yee, L. A. Berben, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2013**, *2013*, 3831-3835.
- [81] a) M. Karplus, *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, *85*, 2870-2871; b) L. M. Jackman, S. Sternhell, v knize *Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry: 4-2 - VICINAL INTERPROTON COUPLING*, ISBN: 978-0-08-012542-8, Pergamon, **1969**, 280-304.

- [82] a) G. Ercolani, *J. Chem. Educ.*, **2005**, *82*, 1703; b) E. V. Anslyn, D. A. Dougherty, v knize *Modern Physical Organic Chemistry: Chapter 2 - Strain and Stability*, ISBN: 978-1-891389-31-3, University Science Books Sausalito California USA, **2005**, 93.
- [83] Y. Zhao, D. G. Truhlar, *Theor. Chem. Acc.*, **2008**, *120*, 215-241.
- [84] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2005**, *7*, 3297-3305.
- [85] V. Jordan, U. Behrens, F. Olbrich, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.*, **1996**, *517*, 81-88.
- [86] I. Aprahamian, D. Eisenberg, R. E. Hoffman, T. Sternfeld, Y. Matsuo, E. A. Jackson, E. Nakamura, L. T. Scott, T. Sheradsky, M. Rabinovitz, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 9581-9587.
- [87] J. Heinze, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1984**, *23*, 831-847.
- [88] a) P. Maslak, J. N. Narvaez, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1990**, *29*, 283-285; b) P. Maslak, T. M. Vallombroso, W. H. Chapman, J. N. Narvaez, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1994**, *33*, 73-75.
- [89] G. Bringmann, A. J. Price Mortimer, P. A. Keller, M. J. Gresser, J. Garner, M. Breuning, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, *44*, 5384-5427.
- [90] B. Testa, *Helv. Chim. Acta*, **2013**, *96*, 351-374.
- [91] I. Starý, I. G. Stará, *Chem. Listy*, **2014**, *108*, 293-300.
- [92] G. Berthon-Gelloz, M. A. Siegler, A. L. Spek, B. Tinant, J. N. H. Reek, I. E. Marko, *Dalton Trans.*, **2010**, *39*, 1444-1446.
- [93] M. Mantina, A. C. Chamberlin, R. Valero, C. J. Cramer, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A*, **2009**, *113*, 5806-5812.
- [94] a) I. L. Fedushkin, O. V. Markina, A. N. Lukoyanov, A. G. Morozov, E. V. Baranov, M. O. Maslov, S. Y. Ketkov, *Dalton Trans.*, **2013**, *42*, 7952-7961; b) J. F. Araneda, W. E. Piers, M. J. Sgro, M. Parvez, *Chem. Sci.*, **2014**, *5*, 3189-3196; c) H. Braunschweig, F. Breher, C.-W. Chiu, D. Gamon, D. Nied, K. Radacki, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, *49*, 8975-8978.
- [95] Y. Aramaki, H. Omiya, M. Yamashita, K. Nakabayashi, S.-i. Ohkoshi, K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, 19989-19992.
- [96] K. Drábková, *Bakalářská práce: Intramolekulární hydroborační reakce u C,N- a N,N-chelatovaných boranů*, Univerzita Pardubice, **2016**.
- [97] M. Zanger, G. Moyna, *J. Chem. Educ.*, **2005**, *82*, 1390.
- [98] a) S. Heřmánek, *Chem. Rev.*, **1992**, *92*, 325-362; b) G. R. Eaton, *J. Chem. Educ.*, **1969**, *46*, 547.
- [99] H. Marsmann, v knize *NMR Basic Principles and Progress: 29Si-NMR Spectroscopic Results*, ISBN: 978-3-642-87762-9, Springer Berlin Heidelberg, **1981**, 65-235.

- [100] J. Holeček, M. Nádvorník, K. Handlíř, A. Lyčka, *J. Organomet. Chem.*, **1983**, *241*, 177-184.
- [101] D. S. Marlin, M. M. Olmstead, P. K. Mascharak, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, *40*, 4752-4754.
- [102] C. Seow, H.-W. Xi, Y. Li, C.-W. So, *Organometallics*, **2016**, *35*, 1060-1063.
- [103] D. Zhao, W. Gao, Y. Mu, L. Ye, *Chem. Eur. J.*, **2010**, *16*, 4394-4401.
- [104] Y. Yang, B. Liu, K. Lv, W. Gao, D. Cui, X. Chen, X. Jing, *Organometallics*, **2007**, *26*, 4575-4584.
- [105] P. Coppens, v knize *Crystallographic Computing*, (e. F. R. Ahmed), Copenhagen, Munksgaard, **1970**, 255.
- [106] A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, *J. Appl. Cryst.*, **1994**, *27*, 1045-1050.
- [107] G. M. Sheldrick, *SHELXL-97, A Program for Crystal Structure Refinement*, University of Göttingen, Germany, **1997**.

## 7. Přílohy

Seznam publikací souvisejících s náplní disertační práce, publikovaných během doktorského studia:

**(1):** *From C,N- and N,N-chelated chloroboranes to substituted 1H-2,1-benzazaboroles and 1H-pyrrolo-[1,2-c][1,3,2]diazaborolidines: a straightforward route to five-membered rings containing the B-N or N-B-N moiety;* M. Hejda, A. Lyčka, R. Jambor, A. Růžička, L. Dostál, *Dalton Trans.*, **2014**, 43, 12678–12688. DOI: **10.1039/c4dt01445f**

<http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2014/dt/c4dt01445f#!divAbstract>

**(2):** *Reduction of C,N-chelated chloroborane: straightforward formation of the unprecedented 1H-2,1-benzazaborolyl potassium salt;* M. Hejda, R. Jambor, A. Růžička, A. Lyčka, L. Dostál, *Dalton Trans.*, **2014**, 43, 9012–9015. DOI: **10.1039/c4dt00812j**

<http://pubs.rsc.org/en/Content/ArticleLanding/2014/DT/c4dt00812j#!divAbstract>

**(3):** *Homolytic, Heterolytic, Mesolytic - As You Like It: Steering the Cleavage of a HC(sp<sup>3</sup>)-C(sp<sup>3</sup>)H Bond in Bis(1H-2,1-benzazaborole) Derivatives;* M. Hejda, A. Lyčka, T. Mikysek, R. Jambor, A. Růžička, J. Vinklárek, C. Wilfer, A. Hoffmann, S. Herres-Pawlis, L. Dostál, *Chem. Eur. J.*, **2016**, 22, 15340–15349. DOI: **10.1002/chem.201602698**

<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/chem.201602698/abstract>